

PEMFC에서 전극 열화가 전해질 막 열화에 미치는 영향

송진훈 · 김세훈* · 안병기* · 고재준* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
540-742 전남 순천시 매곡동 315
*현대자동차 환경기술연구소
446-912 경기도 용인시 기흥구 마북동 104
(2012년 9월 22일 접수, 2012년 10월 16일 채택)

Effect of Electrode Degradation on the Membrane Degradation in PEMFC

Jinhoon Song, Saeheon Kim*, Byungki Ahn*, Jaijoon Ko* and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon-si, Jeonnam 540-742, Korea
*HMC Eco Technology Research Institute, 104 Mabuk-dong, Giheung-gu, Youngin-si, Gyeonggi 446-912, Korea
(Received 22 September 2012; accepted 16 October 2012)

요 약

최근까지 대부분의 PEMFC MEA(Membrane and Electrode Assembly) 열화 연구는 전극과 전해질 막 각각 분리되어 연구되었다. 그런데 실제 PEMFC 운전조건에서는 전극과 전해질 막은 동시에 열화된다. 동시열화과정에서 전극열화와 전해질 막 열화는 상호 작용한다. 본 연구에서는 전극열화가 전해질 막 열화에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 전극 열화 후 전해질 막을 열화시켜 전극 열화없이 전해질 막을 열화시켰을 때와 비교하였다. 열화전후의 I-V 성능, 수소투과전류, 불소이온 유출 속도(FER), 순환 전압측정(CV), 임피던스, TEM 등을 측정하였다. 전극열화에 의해 백금 촉매 활성 면적이 감소하고, 이에 따라 백금 상에서 라디칼/과산화수소 발생속도가 감소함으로써 막 열화속도가 감소함을 보였다.

Abstract – Until a recent day, degradation of PEMFC MEA (membrane and electrode assembly) has been studied, separated with membrane degradation and electrode degradation, respectively. But membrane and electrode were degraded coincidentally at real PEMFC operation condition. During simultaneous degradation, there was interaction between membrane degradation and electrode degradation. The effect of electrode degradation on membrane degradation was studied in this work. We compared membrane degradation after electrode degradation and membrane degradation without electrode degradation. I-V performance, hydrogen crossover current, fluoride emission rate (FER), impedance and TEM were measured after and before degradation of MEA. Electrode degradation reduced active area of Pt catalyst, and then radical/H₂O₂ evolution rate decreased on Pt. Decrease of radical/H₂O₂ reduced the velocity of membrane degradation.

Key words: PEMFC, Degradation, Membrane, Electrode, Active Area of Pt Catalyst

1. 서 론

낮은 온도에서 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜 높은 에너지 전환 효율을 갖으며, 환경 친화적이기 때문에 다양한 분야에서 전력 공급원으로 각광받고 있는 고분자 전해질 연료전지는 짧은 수명, 높은 가격 때문에 상업화가 지연되고 있다[1-2]. 적용 분야에 따라 5,000에서 40,000시간 정도의 수명을 요하는 고분자 전해질 연료전지는[3] 장시간 운전하는 동안 MEA(Membrane and Electrode Assembly)를 구성하는 요소들이 열화 되어 이 같은 수명 목표를 충족시키지 못하고 있다[4-9].

전해질 막의 열화는 화학적/전기화학적 열화, 기계적(mechanical) 열화로 크게 분류된다. 화학적/전기화학적 열화는 셀 내에서 발생한 라디칼/과산화수소가 고분자막을 공격해 막이 열화되는 것을 말한다[3]. 라디칼과 과산화수소는 전극의 백금 촉매 상에서 수소와 산소가 만나 발생한다. 전극의 화학적/전기화학적 열화는 전극 촉매 Pt의 입자 크기가 커져 활성면적이 감소하는 것이다. 촉매입자의 크기 성장에 대한 메커니즘은 1) 작은 백금입자가 이오노머 상에서 용해되어 큰 입자위에 석출되어 입자가 성장한다는 Ostwald ripening 메커니즘[10], 2) 카본 지지체 상에서 random cluster-cluster 충돌에 의해 백금 입자의 덩어리(agglomeration)가 발생한다는 메커니즘[11], 3) cluster의 Gibbs 자유 에너지를 최소화하기 위해 백금입자가 성장한다는 메커니즘[12]이 있다. 전극입자 성장은 상대습도가

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

높고 전압변화(부하 변화)가 있는 조건에서 잘 일어난다.

지금까지 PEMFC 각 요소들의 열화는 분리되어서 따로 따로 연구되어 왔다. 그러나 전극과 고분자전해질 막은 접해 있고, 물질들이 상호 전달되기 때문에 상호 열화에 영향을 줄 수 있으므로 함께 연구되어야 할 부분이 있다. 예를 들면 전극에서 발생한 라디칼은 전해질 막을 열화 시키고, 전해질 막 열화에 의해 막을 통과한 수소는 백금 입자를 석출시켜 백금 입자성장에 영향을 준다. 전극 상에서 발생한 라디칼과 과산화수소가 전해질 막 열화의 주요 원인이기 때문에 전극열화 즉 전극열화에 의해 전해질 막 열화에 많은 영향을 줄 수 있다. 전극 열화에 의해 전극활성면적이 감소하면 라디칼과 산화수소 발생속도가 감소해 막 열화 속도도 감소할 수 있기 때문이다. 그러나 아직 이와 같은 연구가 진행 되지 않아서 본 연구에서 이를 확인하고자 하였다.

본 연구에서는 전극 열화 가속운전에 의해 전극 활성 면적을 감소시킨 후 전해질 막 열화 가속 운전을 했을 경우와 전극 열화 없이 전해질 막 열화 가속 운전했을 경우에 전해질 막의 열화 정도를 비교함으로써, 전극 열화가 전해질 막 열화에 미치는 영향을 확인하는 연구를 했다.

2. 실험 장치 및 방법

전극면적이 25 cm²인 HMC MEA를 사용하였고, station (CNL Energy Co, Korea)으로 온도, 유량, RH 등 cell 운전조건을 맞췄다.

고분자 막을 열화시키기 위해 OCV, 80 °C, anode RH 0%, cathode RH 65% 조건에서 144시간 운전하였다. 전극의 열화 가속 운전은 전지 온도 80 °C, anode RH 100%, cathode RH 100%에서 0.9~0.6V를 6,000 cycle 반복하였다. 전압변화는 계단(step)식으로 주었고 0.9, 0.6 V 각 전압에서 체류시간은 30초였다.

고분자 전해질 막의 열화는 OCV 변화, 수소투과도, FER 그리고 Impedance 측정을 통해 확인하였다. 수소투과도는 전기화학적 방법을 이용했는데, anode와 cathode에 각각 수소와 질소를 공급하고, 수소 crossover에 의해 나타나는 전류 값을 측정한 것이다. Potentiostat (Solatron, SI 1287)로 전압을 걸어주면 crossover된 수소는 cathode 쪽에서 산화 반응하여 전자를 내놓게 되는데, 이 전자의 양을 측정하면 막을 통과한 수소 양을 알 수 있다. 0.5 V까지 전압을 증가시키면서 수소 crossover 전류 값을 측정하여 정상적인 막과 열화된 막을 비교하였다. FER (Fluoride Emission Rate)은 셀 운전 중 배출 되는 cathode 응축수내에 존재하는, 고분자로부터 떨어져 나온 불소이온농도를 불소 ISE Meter (Ion Selective Electrode Meter, PH-250L, ISTEK, Inc.)를 이용해 측정하였다.

MEA 열화실험 전후 전극 활성면적 변화를 CV (Cyclic voltammetry)로 측정하였다. CV는 Potentiostat (Solatron, SI 1287)로 0.1~1.2 V 구간에서 30 mV/sec 속도로 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였는데, 16 cycle 후 측정된 값을 택했다. 전극의 Pt 입자 변화는 transmission electron microscope (TEM, JEM-2100F (200 kV), JEOL)을 통해 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. I-V 성능 변화

Fig. 1에 전극열화 후 전해질 막 열화 조건에서 144시간 운전한

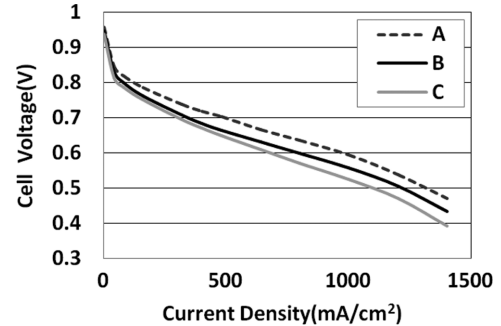


Fig. 1. I-V curves A) before degradation B) after electrode degradation C) after electrode degradation followed by membrane degradation.

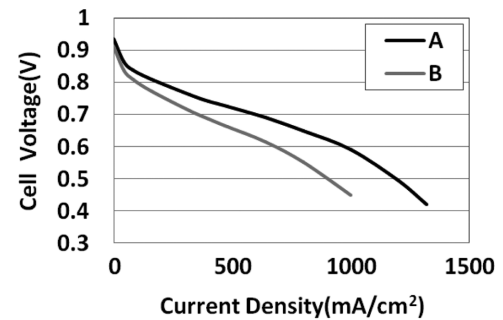


Fig. 2. I-V curves A) before degradation B) after membrane degradation only.

다음 I-V 변화를 나타냈다. 전극열화 후 0.6 V에서 전류 값이 19.7% 감소했고 전극 열화 다음 전해질 막 열화 과정에서 15.2% 감소해 총 34.9% 감소했다. 전극 열화 없이 전해질 막 열화를 같은 조건에서 144시간 운전 후 I-V 변화를 Fig. 2에 보이고 있는데 여기서는 0.6 V에서 막 열화만으로 31.7%가 감소했다. 전해질 막 열화 전에 전극열화 과정이 있음으로써 성능 감소가 약 1/2로 줄었다. 이와 같은 현상은 전극 열화 과정에서 Pt 입자 크기가 커져 전극활성면적이 감소함으로써 라디칼과 과산화 수소발생 속도가 감소했기 때문이라고 사료된다. 고분자 막을 열화시키는 라디칼과 과산화수소는 Pt 촉매 활성면에서 반응물들이 만나 아래 반응처럼 발생하는데 반응면적이 감소해 라디칼과 과산화수소 생성속도가 감소한 것이다[3].



전해질 막 열화에 의해 OCV도 감소하는데, 전극 열화 다음 전해질 막 열화 과정에서 OCV가 0.947 V에서 0.937 V로 감소해 1.2% 감소했고, 전극 열화 없이 전해질 막만 열화했을 때는 0.935 V에서 0.911 V로 2.6% 감소해 2배 이상 감소폭이 크다. 즉 전극 열화 후 전해질 막 열화 속도가 감소함으로써 막에 핀홀 형성이 감소하였고,

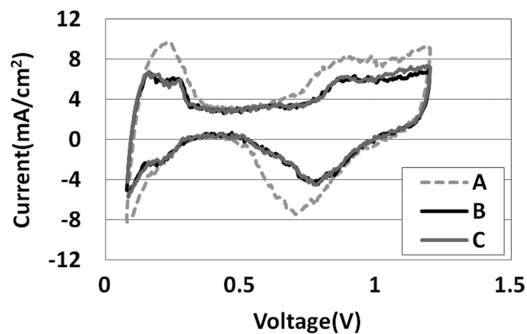


Fig. 3. Cyclo voltammetry A) before degradation B) after electrode degradation C) after electrode degradation followed by membrane degradation.

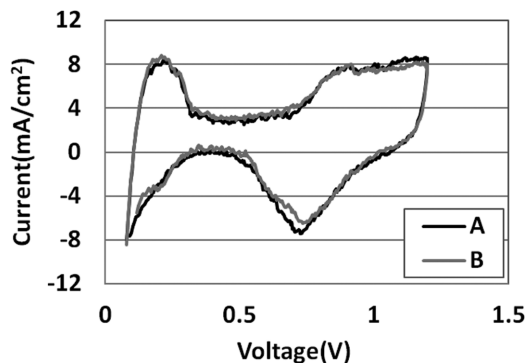


Fig. 4. Cyclo voltammetry A) before degradation B) after membrane degradation only.

그로 인해 막 투과 수소량이 감소함으로써 OCV 감소폭이 줄어들었다[13].

3-2. 전극활성 면적 변화

열화 과정에서 전극 활성면적 변화를 확인하기 위해 CV 측정 그래프를 Fig. 3과 4에 나타냈다. 0.2 V 윗부분의 면적이 전극 활성면적을 나타내는데, 전극열화 후 전해질 막 열화 과정(Fig. 3)에서 전극열화 후 전극 활성 면적이 57.1% 감소했다. 그러나 전극 열화 다음에 전해질 막 열화를 시키고 나서 전극활성 면적은 감소하지 않음을 볼 수 있다. 전극 열화 없이 전해질 막을 열화했을 때(Fig. 4) 전극활성 면적 변화가 없음을 보여, Fig. 2에서 성능 감소는 전극열화에 의한 것이 아니고 전해질 막 열화에 의한 것임을 알 수 있다[14]. 그리고 전극열화에 의한 전극 활성 면적 감소는 Fig. 5의 TEM 사진에 보인 것처럼 2~4 nm 크기의 작은 백금 입자들이 8~10 nm 이상의 큰 입자로 성장했기 때문이다.

3-3. 수소투과도 변화

열화 과정에서 전해질 막 열화 정도를 파악하기 위해 수소투과 전류를 측정된 그래프를 Fig. 6과 7에 나타냈다. 전극열화 후 전해질 막 열화 과정의 수소투과 전류를 Fig. 6에 보인 것처럼 전극 열화 후 수소투과 전류가 처음보다 감소한 다음 전해질 막 열화에서는 수소투과전류의 변화가 거의 없다. 수소투과 전류가 감소한 것은 투과한 수소 양이 감소한 것이 아니라 전극 열화에 의해 전극 활성 면적이 감소한 효과 때문이다. 즉 anode에서 수소가 전해질 막

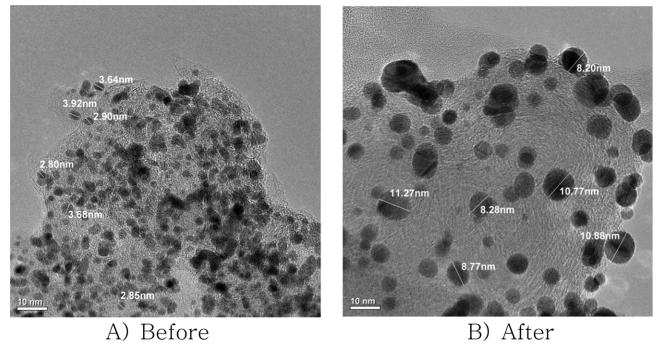


Fig. 5. TEM images before and after electrode degradation.

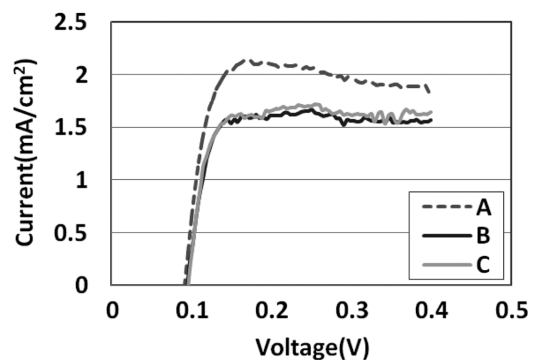


Fig. 6. Hydrogen cross over current A) before degradation B) after electrode degradation C) after electrode degradation followed by membrane degradation.

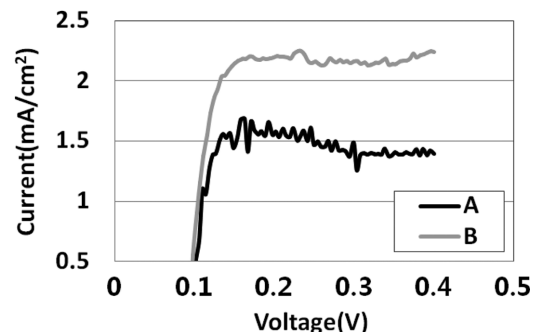


Fig. 7. Hydrogen cross over current A) before degradation B) after membrane degradation only.

을 투과해 cathode Pt 촉매 상에 도달 후 산화하면서 수소투과전류가 발생하는데, Pt 촉매 활성면적이 감소하면서 산화반응을 못하고 지나간 수소가 있어 수소투과 전류가 감소한 것이라 본다[12]. 전극 열화 없이 전해질 막을 열화 시켰을 때(Fig. 7)는 수소투과 전류가 약 0.22 mA/cm² 증가하였다. 그러나 전극열화 다음 전해질 막 열화 후에 수소투과 전류를 측정했을 때 막 열화 전후에 변화가 없는 것은 전극 활성 면적 감소에 따른 라디칼과 과산화수소 발생 속도 감소에 의한 영향이라고 본다.

3-4. FER 변화

수소투과전류와 마찬가지로 열화 과정에서 막 열화 정도를 파악하기 위해 FER를 측정하였다. Fig. 8에는 전극열화 다음 전해질 막

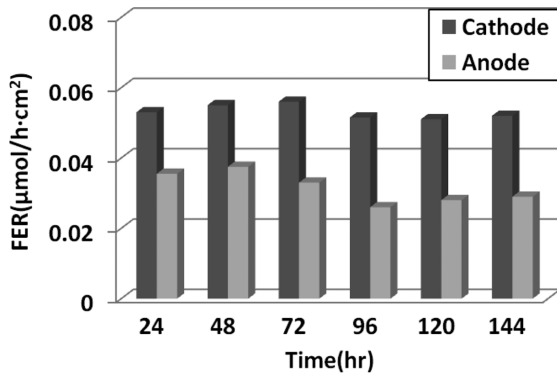


Fig. 8. Fluoride emission rate during membrane degradation.

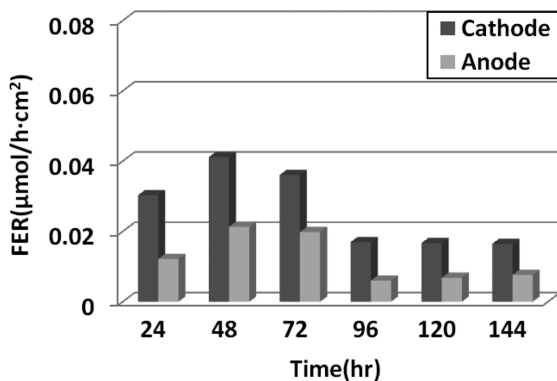


Fig. 9. Fluoride emission rate during membrane degradation after electrode degradation.

열화과정 144시간 동안의 FER를 측정한 결과를, Fig. 9에는 전극 열화 과정없이 처음부터 전해질 막 열화과정을 144시간 운전하는 동안 FER를 측정한 것을 나타냈다. 모두 cathode 쪽이 FER이 더 높아 cathode 쪽 전해질 막이 열화가 더 되었음을 보이고 있다. 그리고 Fig. 8과 9를 비교하면 전극 열화 후 전해질 막 열화과정에서 FER이 전해질 막만 열화한 경우보다 작다. 전극열화 후에 전극 활성표면 감소로 인해 라디칼과 과산화발생속도가 감소해서 막 열화속도가 감소했고, 이에 따라 FER이 감소한 것이다. 전극 열화 후 전해질 막 열화 시 cathode FER의 평균 값이 약 $0.025 \mu\text{mol}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$ 인데 처음부터 막 열화하는 과정의 cathode FER이 약 $0.05 \mu\text{mol}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$ 로 2배의 막 열화 속도를 보였다. 이것은 I-V 성능 비교에서 전해질 막 열화 전에 전극열화 과정이 있음으로써 성능 감소가 약 1/2로 줄었던 것과 잘 일치한다. 전극과 전해질 막 열화과정 중 전해질 막 열화과정에서 I-V 감소는 막의 열화가 거의 대부분을 차지하고 있음을 보인 것이다. 수소투과 전류 측정방법은 전극 입자 크기에 영향을 받음으로 전극 입자크기가 변할 때 수소투과량을 정확하게 측정하지 못해 막 열화정도를 나타내는데 한계가 있었다. 그러나 FER은 응축수 내의 불소이온 농도를 측정함으로써 전극 촉매입자 크기가 변하더라도 영향을 받지 않기 때문에 전극 열화가 있을 때 더 믿을만한 전해질 막 열화 측정 방법임을 확인했다.

4. 결 론

전극열화가 전해질 막 열화에 미치는 영향을 연구한 결과를 간략히

정리하면 다음과 같다. 전극의 열화 가속 운전조건은 전지 온도 80°C , anode RH 100%, cathode RH 100%에서 0.9~0.6 V를 6,000cycle 반복이었고, 전해질 막 열화 가속 조건은 OCV, 80°C , anode RH 0%, cathode RH 65%에서 144시간 운전이었다.

전극열화에 의해 2~4 nm 크기의 작은 백금 입자들이 8~10 nm 이상의 큰 입자로 성장해 전극 활성 면적이 57.1% 감소했다. 전해질 막을 열화시키는 라디칼과 과산화수소는 Pt 촉매 활성면에서 반응물들이 만나 발생하는데 활성면적이 감소함으로써 라디칼/과산화수소 발생속도가 감소해서 전해질 막 열화 속도가 감소했다. 그래서 전극 열화 후에 전해질 막을 열화시키면 전해질 막만 열화시킨 경우보다 I-V 성능 감소가 1/2로 줄었다. 즉 전극열화가 전해질 막 열화속도를 감소시킨 것이다. 그리고 전극 열화 후에 전해질 막을 열화시키면 전해질 막만 열화시킨 경우보다 FER이 약 1/2로 감소하였는데, 이 결과로부터 전극 열화 후 전해질 막 열화 시켰을 때 I-V 성능감소가 전해질 막 열화에 의한 것임을 확인하였다. 전극 열화 후 전극 활성 면적이 감소한 효과 때문에 수소투과 전류가 처음보다 감소하였다. 그러므로 전극 열화가 있을 때 수소투과 전류 측정에 의해 전해질 막 열화를 정확히 분석할 수 없었다.

감 사

본 연구는 지식경제부 산업융합원천기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Williams, M. C., Strakey, J. P. and Surdoval, W. A., "The U. S. Department of Energy, Office of Fossil Energy Stationary Fuel cell Program," *J. Power Sources*, **143**(1-2), 191-196(2005).
- Perry, M. L. and Fuller, T. F., "A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century," *J. Electrochem. Soc.*, **149**(7), S59-S67(2002).
- Wilkinson, D. P. and St-Pierre, J., in: W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.). *Handbook of Fuel Cell: Fundamentals Technology and Applications*, Vol. 3, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 611-612(2003).
- Wilson, M. S., Garzon, F. H., Sickafus, K. E. and Gottesfeld, S., "Surface Area Loss of Supported Platinum in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2872-2877(1993).
- Knights, S. D., Colbow, K. M., St-Pierre, J. and Wilkinson, D. P., "Aging Mechanism and lifetime of PEFC and DMFC," *J. Power Sources*, **127**, 127-134(2004).
- Luo, Z., Li, D., Tang, H., Pan, M. and Ruan, R., "Degradation Behavior of Membrane-electrode-assembly Materials in 10-cell PEMFC Stack," *Int. J. Hydrog. Energy*, **31**, 1838-1854(2006).
- Pozio, A., Silva R. F., Francesco, M. D. and Giorgi, L., "Nafion Degradation in PEFCs from End Plate Iron Contamination," *Electrochim. Acta*, **48**, 1543-1548(2003).
- Xie, J., Wood III, D. L., Wayne, D. N., Zawodinski, T. A., Atanassov, P. and Borup, R. L., "Durability of PEFCs at High Humidity Conditions," *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A104-A113(2005).
- Curtin, D. E., Lousenberg, R. D., Henry, T. J., Tangeman, P. C. and Tisack, M. E., "Advanced Materials of Improved PEMFC Performance And Life," *J. Power Sources*, **131**, 41-48(2004).

10. Watanabe, M., Tsurumi, K., Mizukami, T., Nakamura, T. and Stonehart, P., "Activity and Stability of Ordered and Disordered Co-Pt Alloys for Phosphoric Acid Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2659-2668(1994).
11. Akita, T., Taniguchi, A., Maekawa, J., Siroma, Z., Tanaka, K., Kohyama, M. and Yasuda, K., "Analytical TEM Study of Pt Particle Deposition in the Proton-exchange Membrane of a Membrane-electrode-Assembly," *J. Power Sources*, **159**, 461-467(2006).
12. Zhai, Y., Zhang, H., Xing, D. and Shao, Z., "The Stability of Pt/C Catalyst in H₃PO₄/PBI PEMFC During High Temperature Life Test," *J. Power Sources*, **164**, 126-133(2006).
13. Lee, H., Kim, T. H., Sim, W. J., Kim, S. H., Ahn, B. K., Lim, T. W. and Park, K. P., "Pinhole Formation in PEMFC Membrane After Electrochemical Degradation and Wet/dry Cycling Test," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 487-491(2011).
14. Kim, T. H., Lee, J. H., Lim, T. W. and Park, K. P., "Degradation of Polymer Electrolyte Membrane under OCV/Low Humidity Conditions," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **45**, 345-350(2007).