

## 정차용 PEMFC MEA의 OCV 유지 방법에 의한 내구 평가

오소형 · 이미화 · 윤재원 · 이학주\* · 김옥원\* · 나일채\*\* · 박권필†

순천대학교 화학공학과  
57922 전남 순천시 매곡동 315  
\*한국전력연구원  
34056 대전광역시 유성구 문지로 105  
\*\*(주)CNL Energy  
57922 전남 순천시 매곡동 315  
(2019년 1월 31일 접수, 2019년 3월 23일 수정본 접수, 2019년 3월 26일 채택)

## Durability Evaluation of Stationary PEMFC MEA by OCV Holding Method

So-Hydong Oh, Mihwa Lee, Jeawon Yun, Hakju Lee\*, Wookwon Kim\*, Il-Chai Na\*\* and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315, Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea  
\*KEPCO, 105, Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34056, Korea  
\*\*CNL Energy Co, 315, Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 57922, Korea  
(Received 31 January 2019; Received in revised form 23 March 2019; accepted 26 March 2019)

### 요 약

연구개발한 고분자전해질연료전지(PEMFC)의 막과 전극합체(MEA)의 상용화를 위해서는 내구성 확보가 매우 중요하다. 정차용 PEMFC MEA의 내구평가는 정전류 조건에서 전압변화 속도를 1000시간이상 장시간 측정해야하는 문제점이 있다. 본 연구에서는 내구평가시간을 단축시키기 위해 차량용 MEA에 적용하고 있는 고분자막의 전기화학적 내구 평가 프로토콜(OCV 유지법)을 정차용 MEA 내구 평가에 적용하였다. OCV, cathode 산소, 90 °C, 상대습도 30% 조건에서 정차용과 차량용 MEA를 각각 168시간 구동 후에 I-V, LSV, CV, 임피던스, FER 등을 측정해서 비교하였다. 열화 후 전해질 막의 내구성을 나타내는 수소투과도, OCV 변화, 이온전도도, 불소유출량 등을 모두 검토했을 때 정차용이 차량용보다 내구성이 더 좋음을 보였다. 그리고 전극열화도 정차용 MEA가 작아서 정차용 MEA가 고분자막과 전극 모두 차량용보다 내구성이 우수함을 차량용 프로토콜에 의해 짧은 시간에 평가할 수 있었다.

**Abstract** – Durability is very important for the commercialization of membranes and electrode assemblies (MEA) developed for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). Durability evaluation of stationary PEMFC MEA has a problem that the voltage change rate should be measured for a long time over 1000 hours under constant current conditions. In this study, the electrochemical durability evaluation protocol of membranes (OCV holding method) using to vehicle MEAs was applied to the stationary MEA for the purpose of shortening the durability evaluation time. After operation of the stationary and automobile MEA for 168 hours under conditions of OCV, cathode oxygen, 90 °C and relative humidity of 30%, I-V, LSV, CV, impedance and FER were measured and compared. When the hydrogen permeability, OCV change, ionic conductivity, and fluorine flow rate, which represent the durability of the membrane after degradation, were all examined, it was shown that durability of stationary MEA membrane was better than that of vehicles MEA membrane. In addition, the electrode degradation of stationary MEA was smaller than that of vehicles MEA after degradation operation. It was possible to evaluate in a short time using automotive protocol that the durability of stationary MEA was superior that of vehicle MEA in terms of membrane and the electrode.

Key words: PEMFC, Durability, Membrane, Stationary MEA, OCV Holding

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

### 1. 서 론

친환경적이고 고효율의 장점을 갖는 연료전지의 또 하나의 장점은 다양한 종류와 다양한 용도에 적용 가능하다는 것이다. 1,2차 전지는 회분식 반응기형태로 최대 100 kW(전기자동차) 정도가 가능하지만 연료전지는 연속반응기 형태로 mW용량에서 메가와트 급의 발전소용까지 가능하다[1].

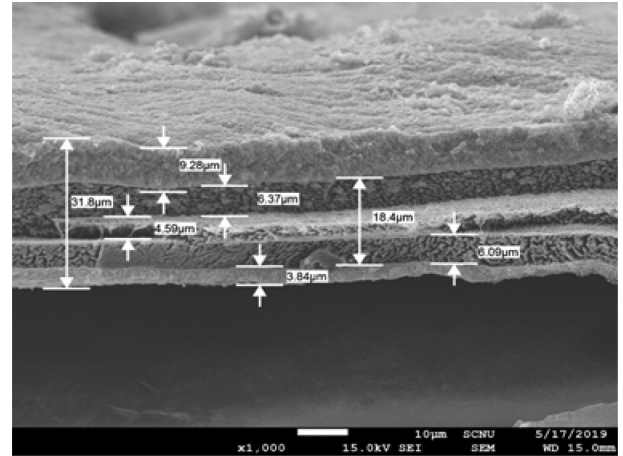
연료전지는 인산형(PAFC), 알칼리형(AFC), 고분자전해질형(PEMFC), 직접메탄올(DMFC), 고체산화물(SOFC) 등 다양한 종류가 있는데 이중에서 PEMFC가 비교적 저온에서 고체 고분자를 사용하면 서도 성능이 높아 제일 다양한 용도로 개발되고 있다[2]. PEMFC의 용도는 크게 차량용, 이송용, 가정 및 건물용인 정차용(Stationary)으로 분류될 수 있다[2]. 정차용의 수소는 일반적으로 천연가스의 개질에 의해서 공급받는다. 개질기에서 나온 가스 중에는 CO가 존재해 anode의 백금 촉매를 피독하므로 CO에 강한 Ru이 첨가된 전극이 사용되는 것이 차량용이나 이송용 PEMFC와 다르다[3].

고분자전해질 연료전지의 시장 확장을 위해서는 저가의 전극막 합체(MEA) 개발과 장시간 운전에 대한 내구성 확보가 중요하다. 수명이 4~5만 시간 요구되는 정차용 MEA의 내구성을 평가하기 위해서는 오랜 기간이 요구되며, 미국 DOE(Department of Energy)나 일본 NEDO(New Energy and Industrial Technology Development Organization)에서는 차량용 PEMFC MEA에 대해서 가속 내구 평가 프로토콜을 통하여 내구성을 평가하고 있다[4,5]. 그러나 정차용 PEMFC MEA의 일반적인 가속 내구평가 프로토콜이 아직 없어서 장시간 일정전류 조건에서 전압 강하 속도를 측정해 내구성 평가를 하고 있는 실정이다[6]. Liu 등[7]이 일정 전류법을 순환전압 사이클 방법으로 대신하고자 했는데, 순환전압 사이클이 복잡하고 전극과 고분자막의 열화가 구분이 안 되는 문제점이 있었다.

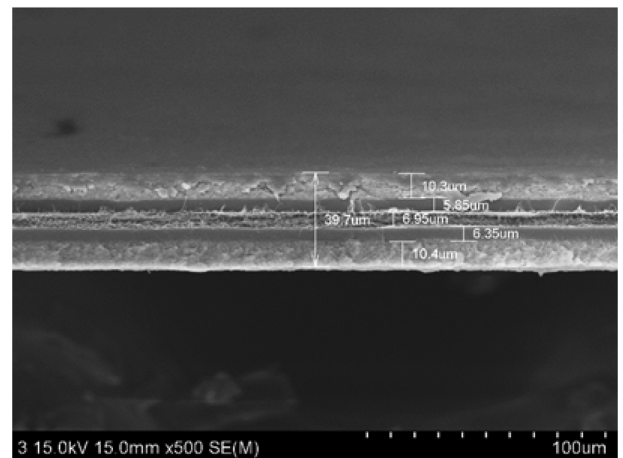
정차용 MEA 개발을 위해서는 내구성 평가가 필수적인데 내구 평가 시간이 많이 소요돼 신속한 MEA 개발에 지장을 주고 있다. 따라서 기존의 차량용 MEA 내구 평가 프로토콜을 정차용 MEA 내구 평가 기법에 적용해 빠른 시간에 정차용 MEA의 내구성을 평가하는 방법을 개발하고자 하였다. 차량용 MEA고분자 막의 전기 화학적 내구를 평가하는데 DOE와 NEDO 방법 모두 500시간의 장시간이 소요된다. 그래서 본 연구에서는 평가시간을 단축시키기 위해 공기대신 산소를 유입하는 방법으로 하고 이외 모든 조건은 NEDO 프로토콜 적용했다. DOE 목표 5,000시간을 달성하기 위해 필요한 가속열화 500시간의 내구를 갖는 것으로 알려진 차량용 MEA와 정차용 MEA를 비교해 168시간의 짧은 시간에 정차용 MEA의 전기 화학적 내구성을 평가하였다.

### 2. 실 험

가속내구 평가 시험은 전기화학적 열화 방법인 개회로 전압 유지(OCV Holding) 방법으로 90 °C, RH 30% 조건에서 anode와 cathode에 각각 수소와 산소를 공급하여 168시간 동안 구동하였다. 평가시간을 단축시키기 위해 공기대신 산소를 유입한 방법 이외의 모든 조건은 NEDO 프로토콜과 동일하다. 실험에 사용된 막전극합체(MEA)는 Fig. 1에 나타냈는데 불소계 막으로 상업용 제품인 차량용과 정차용 MEA를 사용하였다. 차량용과 정차용 막 두께는 각각 18.4, 19.2 μm이고 전극 두께는 13.1, 20.6 μm로 정차용이 차량용



(a)



(b)

Fig. 1. SEM image of cross section (a) automobile MEA (b) stationary MEA.

보다 전극과 막 모두 두꺼웠다. 전극면적이 25 cm<sup>2</sup>인 MEA를 셀에 체결하고 스테이션(CNL Energy, Korea)으로 온도, 유량, 습도 등을 제어하여 단위 전지 온도 70 °C, RH 100%에서 MEA의 성능 및 전기 화학적 특성을 측정하였다[9,10].

I-V 분극 곡선은 anode와 cathode에 각각 수소(1.5 Stoi.)와 공기(2.0 Stoi.)를 공급하고, 전류 변화에 따른 전압을 loader로 측정하였다.

임피던스는 anode와 cathode에 각각 수소(93 mL/min)와 공기(296 mL/min)를 공급하고 Impedance analyser(Solatron, SI 1260)를 이용하여 DC current 1 A, AC amplitude 100 mA, frequency 100,000 ~0.1 Hz 범위에서 측정하여 HFR(High frequency resistance) 및 CTR(Charge transfer resistance)을 분석했다.

CV(Cyclic voltammetry)는 anode와 cathode에 각각 수소(40 mL/min)와 질소(200 mL/min)를 공급하였고, Potentiostat(Solatron, SI 1287)을 이용하여 scan rate 30 mV/sec로 0.05~1.2 V 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다. 14 cycle 후 측정값을 선택한 후 ECSA(Electrochemical surface area)를 구하였다.

LSV(Linear sweep voltammetry)는 anode와 cathode에 각각 수소(200 mL/min)와 질소(200 mL/min)를 공급하고, Potentiostat을 이용하여 scan rate 0.5 mV/sec로 0.2~0.5 V에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다.

불소이온농도는 OCV holding 운전 시 24시간 마다 응축수를 채취하여 TISAB(Total Ionic Strength Adjuster Buffer)용액과 1:1 비율로 혼합한 후 ISE Meter(Ion Selective Electrode Meter, PH-250L, ISTEK, Inc.)로 분석하였다.

OCV holding 전과 후의 MEA 변화는 SEM(Scanning Electron Microscope, JSM-7100F, JEOL)을 이용하여 관찰하였으며 beam의 전위는 15 kV였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 가속 열화과정에서 I-V 성능 곡선 비교

공기대신 산소를 사용하는 것을 제외하고 NEDO 가속열화 프로토콜과 같은 방법으로 정치용과 차량용 MEA를 열화(degradation)시키면서 I-V 곡선을 작성해 내구성을 비교한 그래프를 Fig. 2에 나타냈다. 전체적으로 차량용 MEA의 성능 감소가 정치용에 비해 매우 높음을 볼 수 있다. 정치용은 매우 안정적인데 특히 정치용의 구동 전압인 0.7~0.75 V에서는 거의 성능감소가 없다. 차량용 MEA에서는 낮은 전류밀도와 중간전류밀도에서 성능감소가 커서 전극과 고분자막 열화가 발생했음을 보인다. Fig. 3에 열화 과정 중에 OCV 감소와 0.6 V에서 전류밀도 감소를 비교하였다. 정치용 MEA의

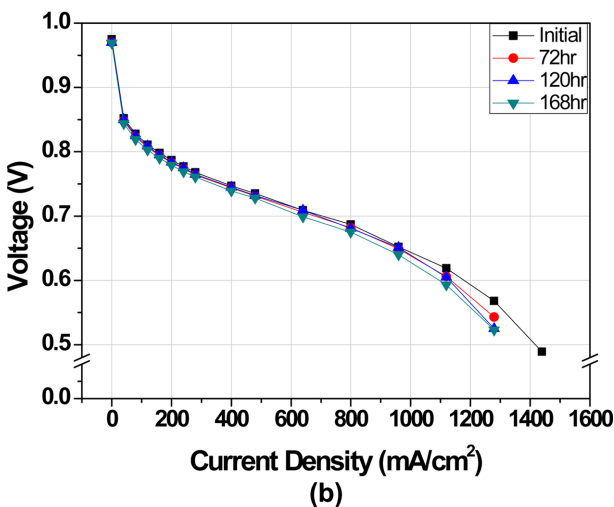
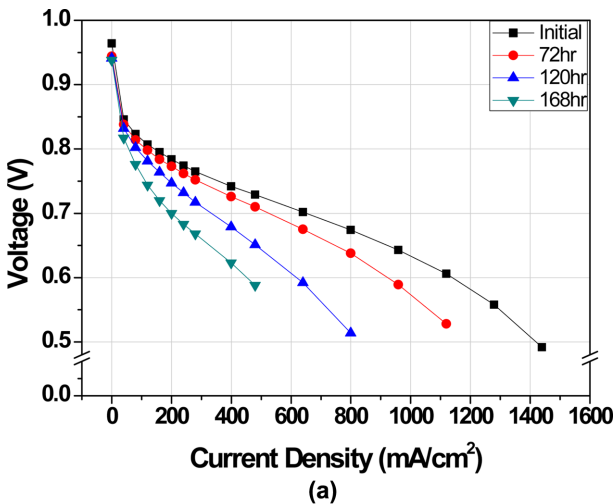


Fig. 2. Change of I-V curves during OCV holding (a) automobile MEA (b) stationary MEA.

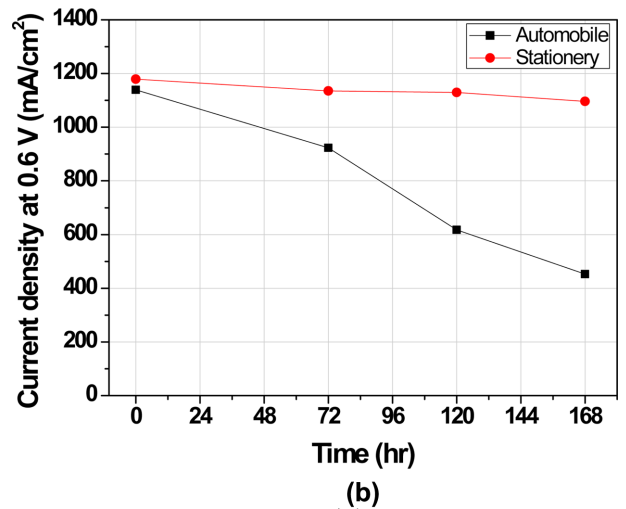
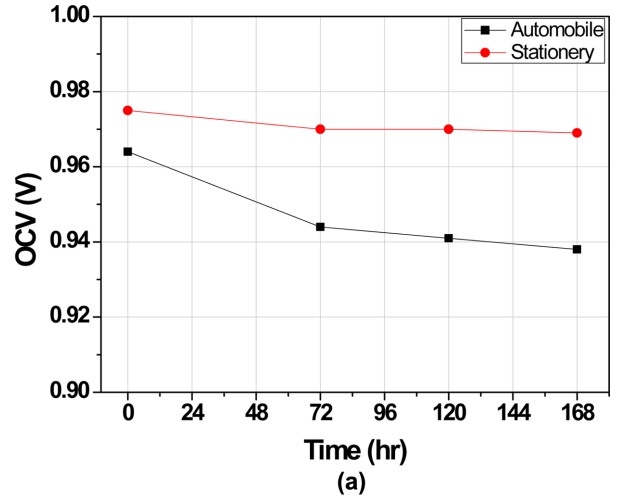


Fig. 3. Performance change of stationary MEA and automobile MEA during OCV holding (a) OCV (b) current densities (@0.6 V).

OCV가 초기에 11 mV 더 높다. 이것은 정치용 MEA의 수소투과도가 낮은 영향이다. 차량용 MEA가 열화되면서 OCV감소가 크게 이것은 고분자막 열화에 의해 수소투과도가 커진 것과 고분자 막의 short 저항이 감소한 것이 원인이라고 본다[10]. 0.6 V는 고출력이 요구되는 차량용의 구동전압 영역인데 정치용의 MEA의 내구성이 0.6 V에서도 차량용보다 더 좋아 정치용을 차량용으로 사용해도 성능과 내구성을 모두 만족시킬 수 있음을 보였다.

#### 3-2. 가속 열화과정에서 임피던스와 C.V. 비교

고분자막 저항과 전극의 부하전달저항(CTR)을 열화과정에서 측정하기 위해 임피던스 분석한 결과를 Fig. 4, 5에 나타냈다. 전체적으로 차량용 MEA가 열화되면서 임피던스 변화가 심함을 볼 수 있다(Fig. 4). 차량용 MEA 고분자막이 초기 HFR이 약간 작지만 열화되면서 2.8배 증가한 반면 정치용 MEA의 HFR은 변화가 없다(Fig. 5(a)). 전극열화를 나타내는 CTR 변화는 차량용은 59.0%가 증가해 전극열화가 진행되었음을 나타냈다(Fig. 5(b)). 정치용은 CTR이 오히려 감소해 임피던스 분석상으로는 전극열화가 진행되지 않았음을 보인다. 보다 정확히 전극열화를 측정할 수 있는 C.V.로 측정된 결과를 Fig. 6, 7에 나타냈다. 차량용 MEA의 전기화학적 활

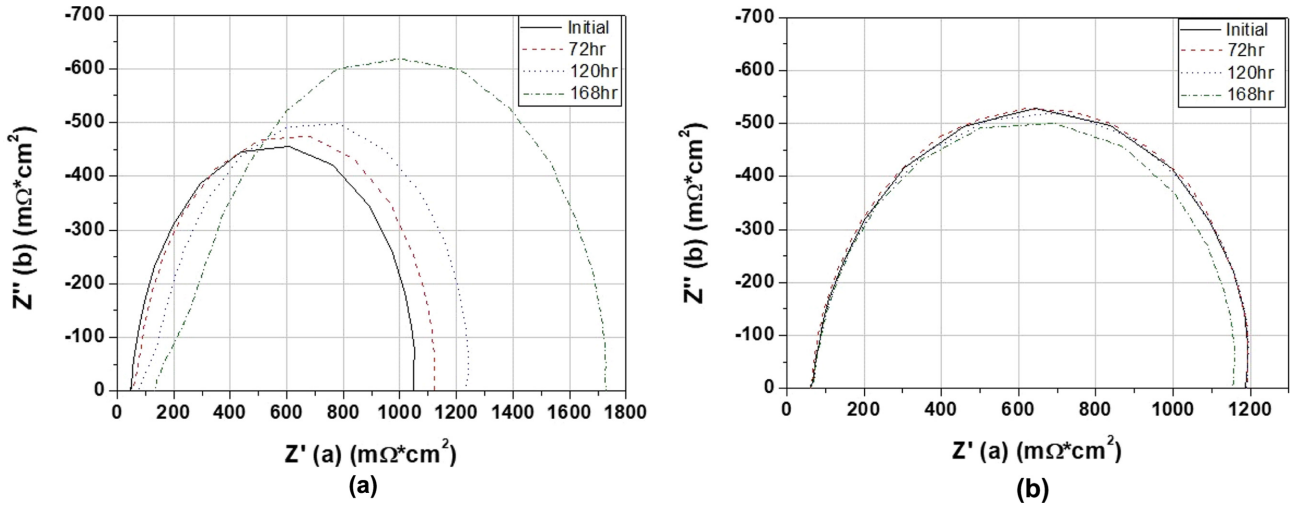


Fig. 4. Change of impedance during OCV holding (a) automobile MEA (b) stationary MEA.

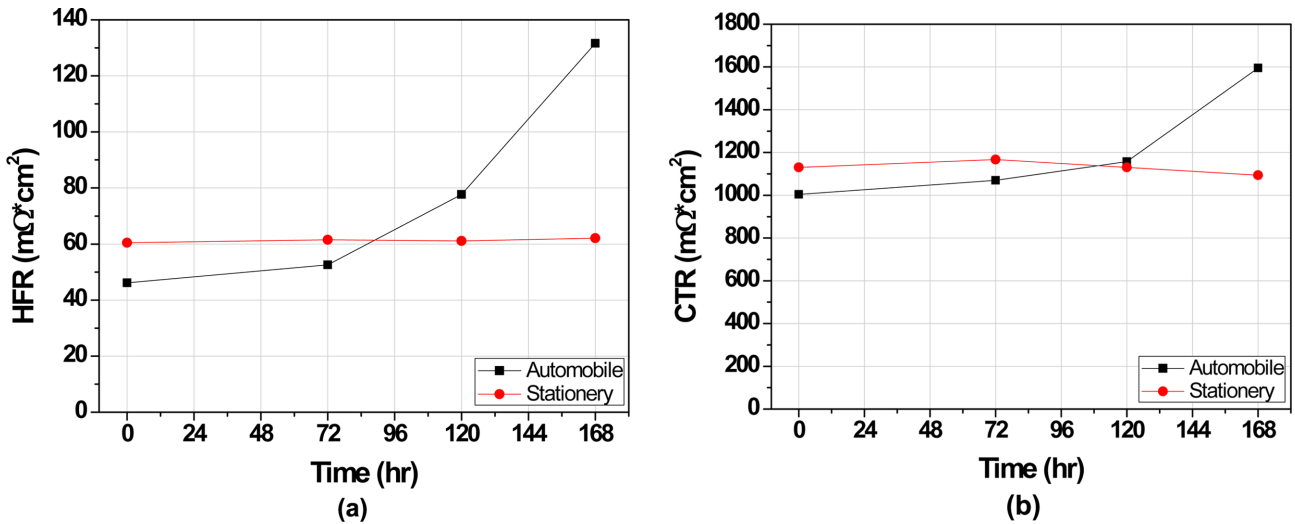


Fig. 5. Impedance change of stationary MEA and automobile MEA during OCV holding (a) HFR (b) CTR.

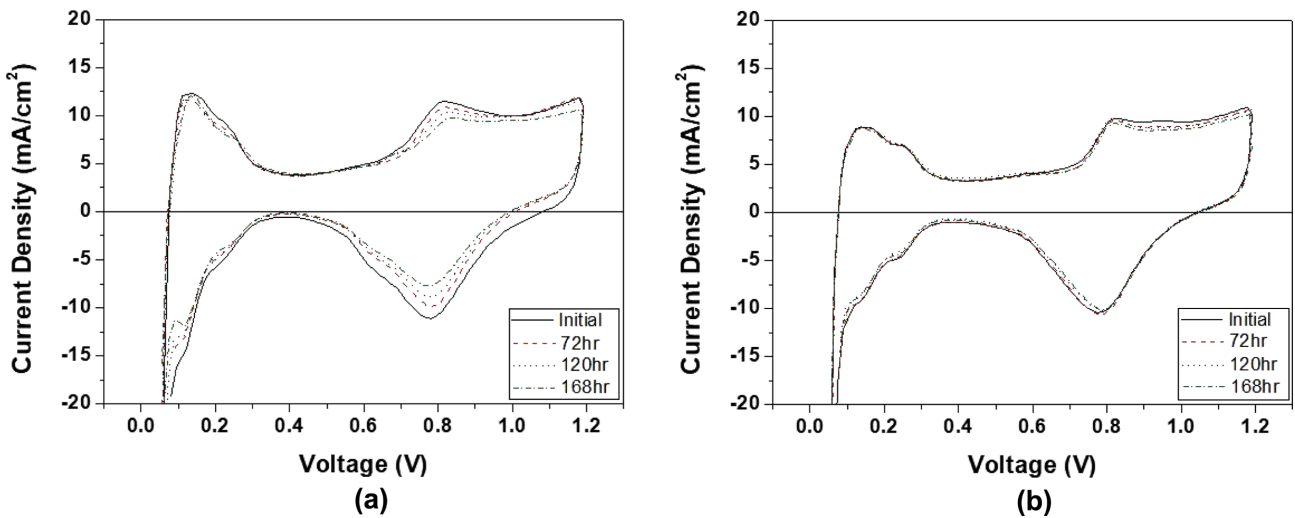


Fig. 6. Variation of cyclic voltammetry during OCV holding (a) automobile MEA (b) stationary MEA.

성면적(ECSA)는 14.3% 감소하였고 정차용 MEA는 4.4% 감소했다(Fig. 7). 차량용 MEA의 전극열화속도가 3.3배 높아 168시간 가

속열화시험에서 차량용 MEA I-V 성능 감소의 한 원인이 되었음을 확인하였다. OCV Holding 조건은 고분자막 열화 조건이지만, 높은

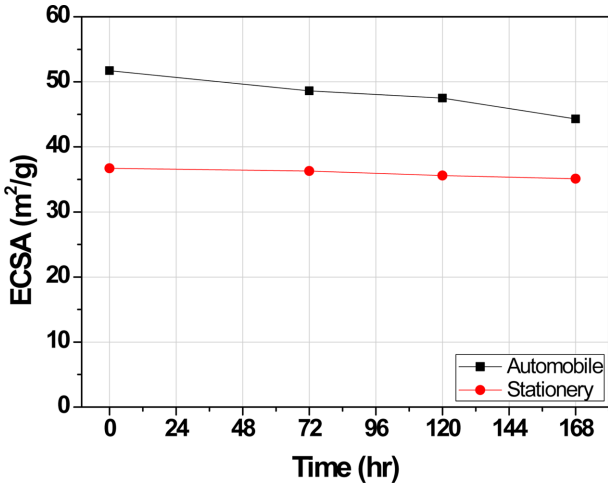


Fig. 7. Comparison of electrochemical surface areas during OCV.

온도와 높은 전위 조건에서는 Pt 입자가 용해, 석출, 성장이 가능해 전극 활성면적 감소에 의한 전극열화도 발생했다고 보는데, 전극층

이 두꺼운 정치용이 상대적으로 전극활성면적 감소가 작았다(Fig. 1).

3-3. 가속 열화과정에서 수소투과도와 불소유출

고분자 막 열화에 의한 수소투과 변화를 LSV로 측정하여 Fig. 8에 비교하였다. NEDO방법에 의한 LSV를 측정하였고, 수소투과전류 밀도(HCCD) 계산은 0.4~0.5 V사이의 선을 외삽하여 0 V에서 전류밀도 값으로 하였다. LSV 그래프 선에서 보더라도 차량용 MEA의 경우 168시간 LSV 선이 많이 상승했으나 정치용 MEA는 168시간 까지 처음과 큰 차이 없음을 볼 수 있다. 그리고 차량용 MEA 168 시간 LSV는 수평이 아니고 기울어져 shorting 현상을 볼 수 있다. 차량용 MEA의 short 저항 값이 감소해 OCV 감소의 한 원인이 되었고, 열화가 더 진행되면 최종적으로 shorting에 의해 수명이 다할 수 있음을 보이고 있다. Fig. 9에 HCCD와 short 저항을 비교하였는데 차량용은 처음보다 HCCD가 134.7% 증가한 반면에 정치용은 7.4% 밖에 증가하지 않아 정치용 MEA의 고분자막 내구성이 18.2배 높음을 확인하였다. 고분자막 두께가 정치용이 차량용보다 약간 두꺼운 것이 막 열화속도를 감소시키는 데 영향을 줄 수 있으나(Fig. 1), 큰 영향은 전극촉매 차이로부터 오는 것이라고 본다. 고분자막의

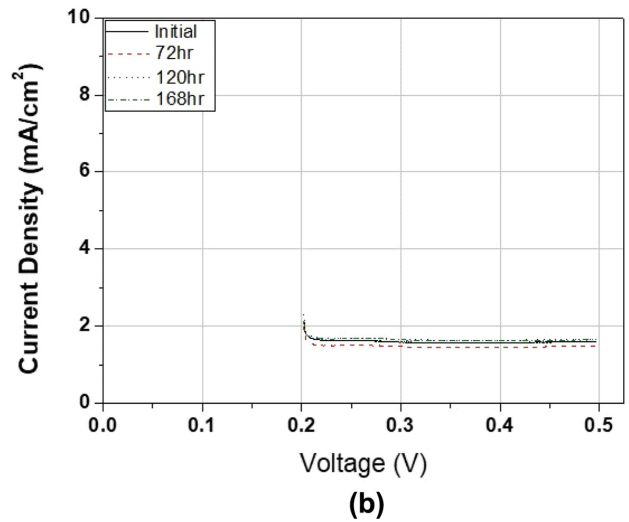
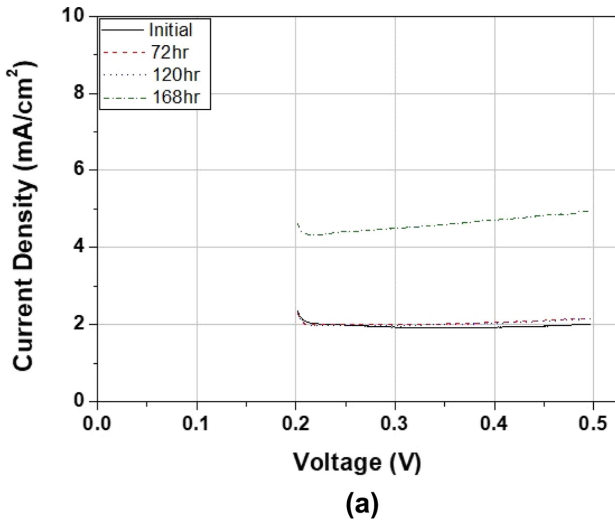


Fig. 8. Variation of linear sweep voltammetry during OCV holding (a) automobile MEA (b) stationery MEA.

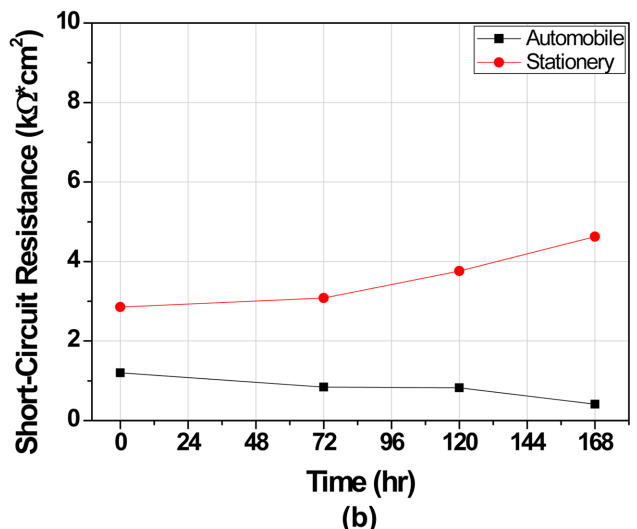
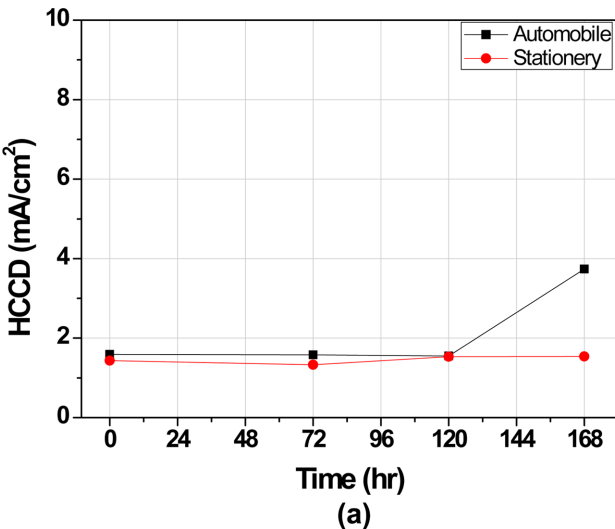


Fig. 9. Comparison of linear sweep voltammetry during OCV holding (a) hydrogen crossover current density (b) short-circuit resistance.

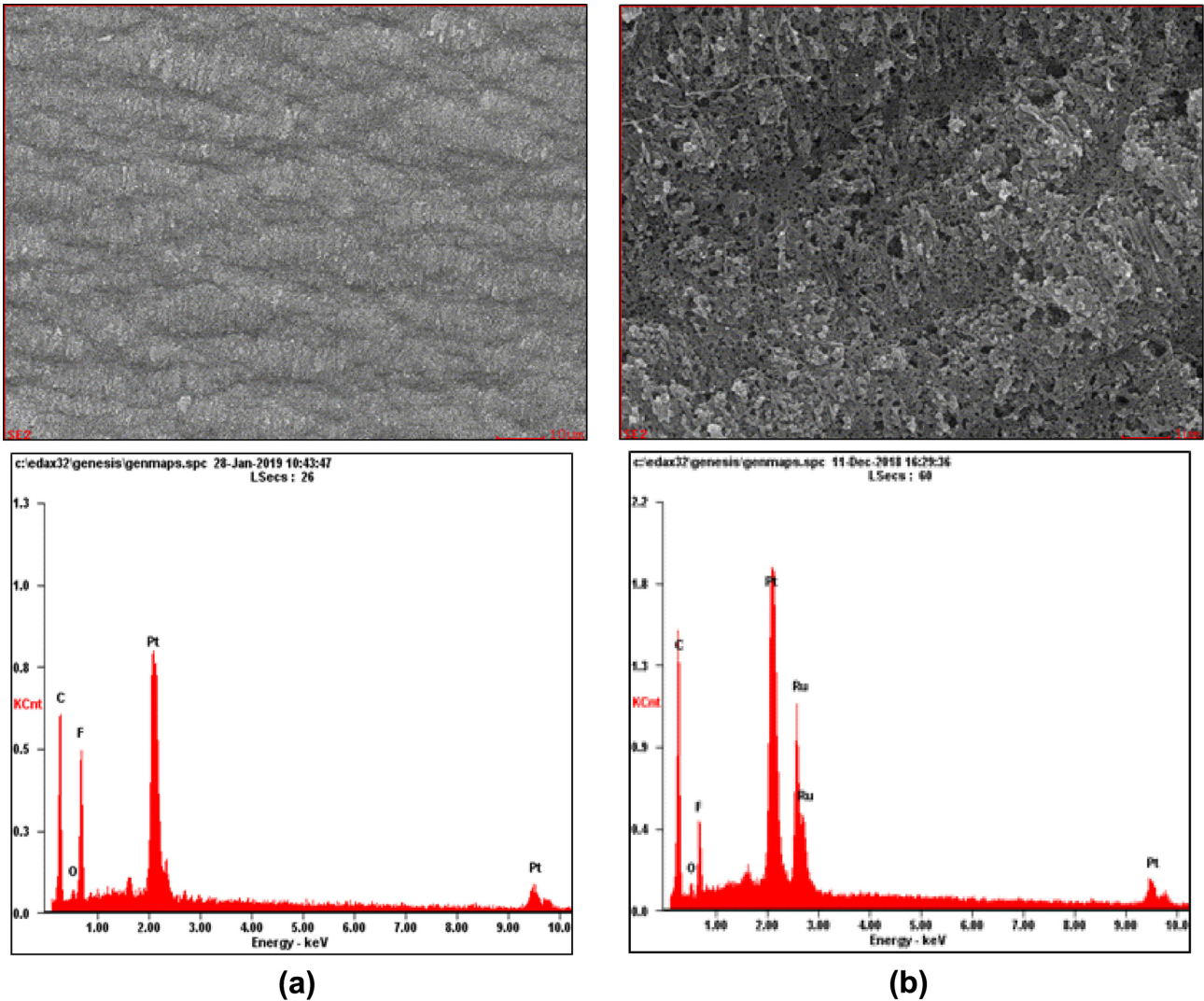


Fig. 10. SEM-EDS image of anode surface (a) automobile MEA (b) stationary MEA.

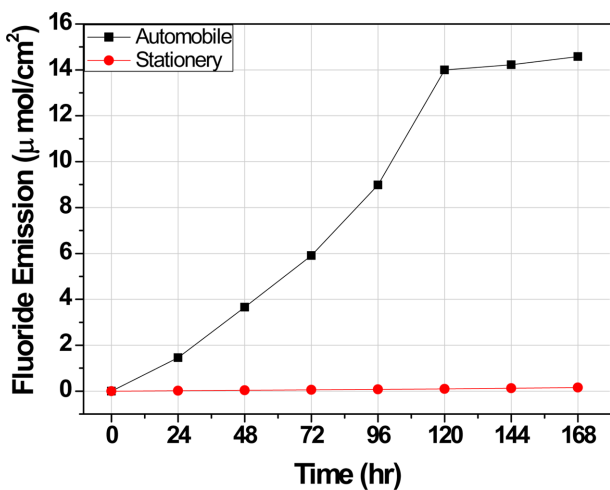


Fig. 11. Comparison of fluoride emission during OCV holding.

열화는 산소 라디칼에 의해 발생하는 것이 주요 원인인데, 차량용 anode에는 없는 Ru 촉매가 정치용 anode에는 있어서 Ru이 Ce, Mn 처럼 라디칼을 제거하는 라디칼 scavenger 역할을 해서[11] 고분자

막의 내구성을 향상시키는 것으로 생각된다(Fig. 10).

출구의 응축수 중 불소 이온 누적 유출량을 Fig. 11에 비교하였다. 168시간 차량용 MEA는 14.58 μmol/cm²인 반면 정치용은 0.15 μmol/cm²으로 불소 유출이 거의 없다. 불소계 고분자막 열화의 대표적인 지표인 수소투과도와 불소유출량이 정치용이 차량용보다 작아 전기화학적 막 내구성이 정치용이 차량용보다 높다는 것을 Fig. 11에서도 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

내구성 평가시간이 장시간 요구되는 정치형 PEMFC MEA의 평가시간을 단축시키기 위해 산소 공급, OCV 조건에서 가속열화시켜 차량용 MEA와 비교한 결과를 정리하면 다음과 같다.

168시간 가속열화 실험 후 차량용보다 정치용이 I-V 성능감소와 OCV감소가 작았다. 열화 전 초기에 정치용 MEA의 수소투과도가 작은 것과 정치용 anode에 만 있는 Ru 촉매의 영향으로 보인다. 낮은 수소투과도는 고분자막 열화 원인인 산소라디칼 생성속도를 감소시키고, Ru는 생성된 라디칼을 제거하는 역할을 하는 것으로 판단된다. OCV holding 조건은 고분자막 열화 조건이지만, 높은 온도와

높은 전위 조건에서는 Pt 입자 활성면적 감소에 따른 전극열화도 발생했는데 정치용의 전극 내구성이 차량용보다 더 높음을 CV와 임피던스 분석을 통해 확인하였다.

고분자막 열화에 의해 수소투과도가 증가했는데 차량용이 정치용보다 18.2배 높은 수소투과전류밀도 증가속도를 나타냈다. 응축수에서 불소유출량이 정치용이 차량용보다 작아 전기화학적인 막 내구성이 정치용이 차량용보다 높다는 것을 불소유출량으로도 확인할 수 있었다.

차량용 가속내구 평가프로토콜에 의해 수소투과도, 불소유출량, HFR 모두에서 정치용 고분자막 내구성이 우수함을, CV와 CTR에서 정치용 전극내구성이 우수함을 보여서 전체적으로 I-V 성능 감소가 정치용이 작은 결과를 나타냈다.

## 감 사

이 논문은 한국전력공사 지원에 의하여 전력연구원의 주관으로 수행된 과제(R16DA11)의 연구 결과입니다.

## References

1. Laconti, A. B., Hamdan, M. and MacDonald, R. C., in: W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.). Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications, Vol. 3, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 611-612(2003).
2. Peighambaroust, S. J., Rowshanzamir, S. and Amjadi, M., "Review of the Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(17), 9349-9384(2010).
3. Venturelli, L., Santangelo, P. E. and Tartarini, P., "Fuel Cell Systems and Traditional Technologies. Part II: Experimental Study on Dynamic Behavior of PEMFC in Stationary Power Generation," *Appl. Therm. Eng.*, **29**(17-18), 3469-3475(2009).
4. [https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/pdfs/component\\_durability\\_profile.pdf](https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/pdfs/component_durability_profile.pdf), "Doe Cell Component Accelerated Stress Test Protocols For Pem Fuel Cells"
5. Daido University, Ritsumeikan Univ., Tokyo Institute of Technology, Japan Automobile Research Ins., "Cell Evaluation and Analysis Protocol Guideline," NEDO, Development of PEFC Technologies for Commercial Promotion-PEFC Evaluation Project, January 30(2014).
6. Kurtz, J., Dinh, H., Saur, G. and Ainscough, C., "Fuel Cell Technology Status: Degradation" DOE 2017 Annual Merit Review, Washington, DC, June 8, 27 page(2017).
7. Liu, D. and Case, S., "Durability Study of Proton Exchange Membrane Fuel Cells Under Dynamic Testing Conditions with Cyclic Current Profile," *J. Power Sources*, **162**(1), 521(2006).
8. Hwang, B. C., Chung, H. B., Lee, M. S., Lee, D. H. and Park, K. P., "Ion Conductivity of Membrane in Proton Exchange Membrane Fuel Cell," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(5), 593-597(2016).
9. Hwang, B. C., Oh, S. H., Lee, M. S., Lee, D. H. and Park, K. P., "Decrease in Hydrogen Crossover through Membrane of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells at the Initial Stages of an Acceleration Stress Test," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(11), 2290-2295(2018).
10. Song, J. H., Kim, S. H., Ahn, B. K., Ko, J. J. and Park, K. P., "Effect of Electrode Degradation on the Membrane Degradation in PEMFC," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(1), 68-72(2013).
11. Andrew, N. R. and Knights, S. D., Ballard Power System Inc., "Reduced Degradation of Ion-exchange Membrane in Electrochemical Fuel Cells," US Patent, 0136308(2005).