

고분자 전해질 연료전지에서 고분자막의 화학적 가속 내구 시간 예측

오소형 · 유동근 · 정성기* · 정지홍* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
57922 전남 순천시 매곡동 315
*주상아프론테크
21629 인천광역시 남동구 남동대로 369번길 18
(2022년 5월 16일 접수, 2022년 7월 4일 수정본 접수, 2022년 7월 14일 채택)

Prediction of Chemical Acceleration Durability Time of Polymer Membrane in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

Sohyeong Oh, Donggeun Yoo, Sunggi Jung*, Jihong Jeong* and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea
*SANG-A FRONTEC CO.Ltd, 369 Route 18, Namdong-ro, Namdong-gu, Incheon, 21629, Korea
(Received 16 May 2022; Received in revised from 4 July 2022; Accepted 14 July 2022)

요 약

고분자 전해질 연료전지(Polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC) 고분자막의 내구성 향상을 위해서 빠른 시간에 내구성을 평가할 수 있는 가속 내구 평가방법들이 연구 개발되었다. 그러나 트럭, 버스 등 대형 상용차용 연료전지 수명은 승용차보다 3배 이상 요구되어 화학적 가속 내구 평가(Accelerated stress test, AST) 시간도 길어져서 1,500 시간 이상이 되었다. 그래서 본 연구에서는 단 시간내에 고분자막의 화학적 내구성을 평가하기 위한 방법으로 막 초기 특성으로 내구성을 예측할 수 있을지 검토하였다. 초기 특성으로 수소투과전류밀도(Hydrogen crossover current density, HCCD)와 단락 저항(Short resistance, SR)을 그리고 3시간의 셀 밖 실험으로 가능한 Fenton 실험을 통해 AST 시간을 예측하였다. HCCD와 불소 이온 유출 농도가 증가하면 AST 시간이 선형적으로 짧아지는 경향을 보였으나 편차가 있었다($R^2=0.65$). SR이 감소하면 AST 시간이 선형적으로 증가하는 상관관계를 보였으며 정확도가 높아($R^2=0.93$) 고분자막 초기 SR로 AST 시간을 예측할 수 있었다.

Abstract – For durability improvement of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) polymer membrane, accelerated durability evaluation methods that can evaluate durability in a short time have been researched and developed. However, the lifespan of fuel cells for large commercial vehicles such as trucks and buses is more than three times that of passenger cars, and the chemical accelerated stress test (AST) time is also longer, reaching 1,500 hours or more. Therefore, in this study, as a method to evaluate the chemical durability of a membrane within a short time, it was examined whether the durability could be predicted by the pristine membrane characteristics. Hydrogen crossover current density (HCCD) and short resistance (SR) were estimated as initial characteristics, and AST time was predicted through the Fenton experiment, which was possible as an out-of-cell experiment for 3 hours. As the HCCD and fluoride ion emission concentration increased, the AST time tended to be linearly shortened, but there was a deviation ($R^2=0.65$). When the SR decreased, the AST time showed a linear increase, and the accuracy was high ($R^2=0.93$), so the AST time could be predicted with the initial SR of the membrane.

Key words: PEMFC, Membrane degradation, AST time, Prediction, Short resistance, Hydrogen crossover

1. 서 론

최근에 국내외에서 수소에너지 시대를 맞이하여 고분자 전해질 연료전지(Polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)의 상용화 및 시장 확대에 박차를 가하고 있다[1-5]. PEMFC 고분자 막의 연구개발 동향은 고분자 막의 두께를 얇게 하고 내구성을 향상시키는 방향으로 진행되고 있다. 승용차용 스택은 5,000시간에서

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: parkkp@snu.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.

정치용 스택은 40,000시간 이상의 수명이 필요한 PEMFC는[6] 장시간 운전하는 동안 막전극집합체(Membrane and Electrode Assembly, MEA)를 구성하는 요소들이 열화되어 이 같은 수명 목표를 충족시키지 못하고 있다[7-12].

전해질막의 열화는 화학적(Chemical) 열화, 기계적(Mechanical) 열화로 크게 분류된다[13]. 화학적 열화는 셀 내에서 발생한 라디칼/과산화수소가 고분자막을 공격해 막이 열화되는 것을 말한다[13,14]. 고분자막 내구평가가 시간을 단축시키기 위해 가속 내구 평가(Acceleration Stress Test, AST) 기법이 사용되는데, 전기화학적 AST는 라디칼이 많이 발생하는 개회로전압(Open Circuit Voltage, OCV) 유지(Holding) 방법이, 기계적 AST는 고분자막을 수축/팽창시키는 dry/wet cycle 방법이 일반적으로 사용되고 있다. 미국의 에너지부(Department of Energy, DOE)나 일본의 신에너지산업기술 개발기구(New Energy and Industrial Technology Development Organization, NEDO)에서는 승용차용 PEMFC MEA에 대해서 연구 개발한 AST 프로토콜을 통하여 내구성을 평가하고 있다[15,16].

미세먼지와 부족한 수소 충전소 인프라 때문에 승용차보다 버스나 트럭 등에 연료전지를 적용한 수소전기 대형 상용차 보급 확대가 더 효과적이고 실현 가능하다고 판단되어 수소전기 상용차의 개발 및 생산에 박차를 가하고 있다. 대형 상용차는 주행거리가 70~80만 km 이상이어서 PEMFC 스택 내구가 승용차용보다 5배 이상 되어야 한다. 승용차용 PEMFC 고분자막의 화학적 AST 시간은 DOE와 NEDO 프로토콜 모두 500시간인데, 이 프로토콜을 그대로 대형 상용차용 PEMFC 고분자막에 적용하면 1,500~2,500시간의 내구 평가 시간이 필요한 문제점이 있다.

고분자막의 개발과정에서 신속한 내구성 평가가 필요해 가속 내구 평가에 대해 많은 연구개발이 있었지만, 이보다 더 빠른 방법으로 내구성을 평가하는 것이 가능한지 검토하였다. 그래서 본 연구에서는 고분자막의 초기 특성인 수소 투과전류밀도(Hydrogen Crossover Current Density, HCCD), 단락 저항(Short Resistance, SR), 불소 유출 농도 등으로부터 고분자막의 화학적 가속 내구 평가 시간을 예측하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 실험방법

AST 내구 평가에 사용된 고분자막은 모두 20 μm의 두께이며, 이오노머로만 구성된 비 강화막 4종류(A~D 막)와 이오노머 사이에 e-PtFE가 들어간 강화막 2종류(E, F 막)이다. 사용한 막들의 특성은 Table 1, 2에 나타냈다. 데칼 방법으로 제조한 전극 층(CNL Energy, Korea)을 고분자막에 hot pressing 하여 MEA를 준비하였다. 양쪽 전극 모두 백금 함량은 0.4 mg/cm²이었다. MEA를 셀에 체결하여

Table 1. HCCD and SR of polymer membrane after AST

Sample Membrane	Life time hr	HCCD after AST mA/cm ²	SR after AST kΩ cm ²
A	8	9.03	0.21
B	50	15.53	0.03
C	56	37.68	0.01
D	51	15.07	0.06
E	72	8.20	0.84
F	27	25.89	0.02

Table 2. Initial HCCD, SR and after Fenton reaction fluorine ion concentration

Sample Membrane	Initial HCCD mA/cm ²	Initial SR kΩ·cm ²	F ion concentration μmol/cm ²
A	4.60	0.34	1.64
B	2.09	2.25	1.39
C	2.31	3.07	1.21
D	2.33	2.43	1.44
E	1.86	2.85	0.75
F	3.11	1.26	1.52

스테이션에서 온도와 습도, 가스 유량을 제어해서 내구성 평가 실험을 진행했다. 고분자막의 AST 내구 평가는 전기화학적 열화 방법인 OCV holding으로 진행하였다. OCV holding은 OCV, 90 °C, anode 상대 습도(Relative Humidity, RH) 10%, cathode RH 30%, H₂ 829 mL/min, O₂ 829 mL/min 조건으로 진행하였다. 이때, RH는 DOE와 NEDO에서 제시한 프로토콜에 따르면 30%가 기준이지만, 정상구동시 anode와 cathode의 습도차이가 있고, anode 저습 조건에서 막의 열화가 크게 나타나[17] anode는 RH 10%로 설정하였다. 또한, DOE의 화학적 내구 평가에서 제시한 0.2 A/cm²의 10 stoichiometric 기준[15]과 NEDO에서 제시한 829 mL/min을 기준[16]으로 유량을 설정하였다. AST 평가 시간은 DOE의 화학적 내구 종료 기준인 HCCD ≥ 15 mA/cm² 또는 SR < 1.0 kΩ·cm²에 도달한 시간으로 하였다[15].

2-2. 특성 분석

수소투과전류밀도(HCCD)는 potentiostat (Solatron, SI 1287)을 이용한 DOE의 선형주사전압전류(Linear Sweep Voltammetry, LSV) 측정 방법으로 측정해 비교하였다. Anode와 cathode에 각각 H₂ (40 mL/min)와 N₂ (200 mL/min)를 공급하고, scan rate 1 mV/sec로 0-0.4 V 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다[17]. HCCD는 한계전류밀도(0.30-0.35 V)에 영향을 받지 않는 0.3 V의 전류밀도 값을 택하였다.

Short 저항(SR)은 potentiostat을 이용하여 NEDO LSV 방법으로 측정해 비교하였다. Anode와 cathode에 각각 H₂ (200 mL/min)와 N₂ (200 mL/min)를 공급하고, scan rate 0.5 mV/sec로 0.2~0.5 V 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다. 이때 SR은 0.4-0.5 V 범위의 값을 외삽하여 그린 추세선의 기울기에 역수를 취하여 산출하였다.

셀 밖에서 고분자막의 화학적 내구성을 측정할 수 있는 Fenton 실험을 진행하였다. 10 ppm Fe²⁺ (in 30% H₂O₂) 용액에 0.49 cm²의 막을 20개를 넣고 70 °C에서 400 rpm으로 교반하면서 3시간 고분자막을 열화시켰다. Fenton 실험 종료 후 용액을 채취하여 TISAB (Total Ionic Strength Adjuster Buffer) 용액과 1:1 비율로 혼합한 후 ISE meter (Ion Selective Electrode Meter, PH-250L, ISTEK, Inc.)로 불소이온의 농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 화학적 가속 내구 평가

OCV holding 가속 내구 평가 과정에서 OCV 변화를 Fig. 1에 나

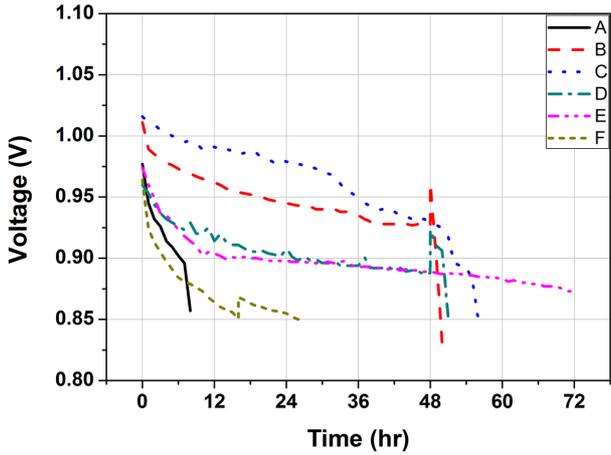


Fig. 1. Change of voltage (OCV) during accelerated stress test of PEMFC membrane.

타냈다. 초기 OCV가 모두 0.95 V 이상이었지만 고분자막이 열화되면서 OCV가 급감해 0.85 V에 근접했다. OCV 감소가 DOE 기준인 20% 이상이 아니었지만, 0.85 V에 근접하면 HCCD DOE 기준인 15 mA/cm² 이상 이거나 SR이 1.0 kΩ·cm² 이하여서 0.85 V를 평가종료 시점으로 정했다(Table 1).

Fig. 2 및 3에는 DOE LSV 측정 그래프와 모든 막의 HCCD 변화를 비교하였다. B 막은 50시간의 짧은 시간에 LSV가 급증해서 0.3 V에서 HCCD가 15 mA/cm² 이상이 된 것을 볼 수 있다. A 막과 E 막을 제외하고 HCCD가 모두 DOE 기준인 15 mA/cm² 이상이 되었으며, A 막과 E 막은 SR이 1.0 kΩ·cm² 이하가 되어 종료하였다(Table 1). SR이 1.0 kΩ·cm² 이하이면 열화속도가 급증해서 평가를 더 진행했으면 단 시간내에 15 mA/cm² 이상이 되었을 것으로 예상된다. 그리고 A 막은 초기부터 HCCD가 5.0 mA/cm² 이어서 라디칼 발생속도가 다른 막에 비해 초기부터 커서 수명이 12시간도 안 되었다. B, D, F 막은 HCCD가 다른 막에 비해 한 순간에 급증

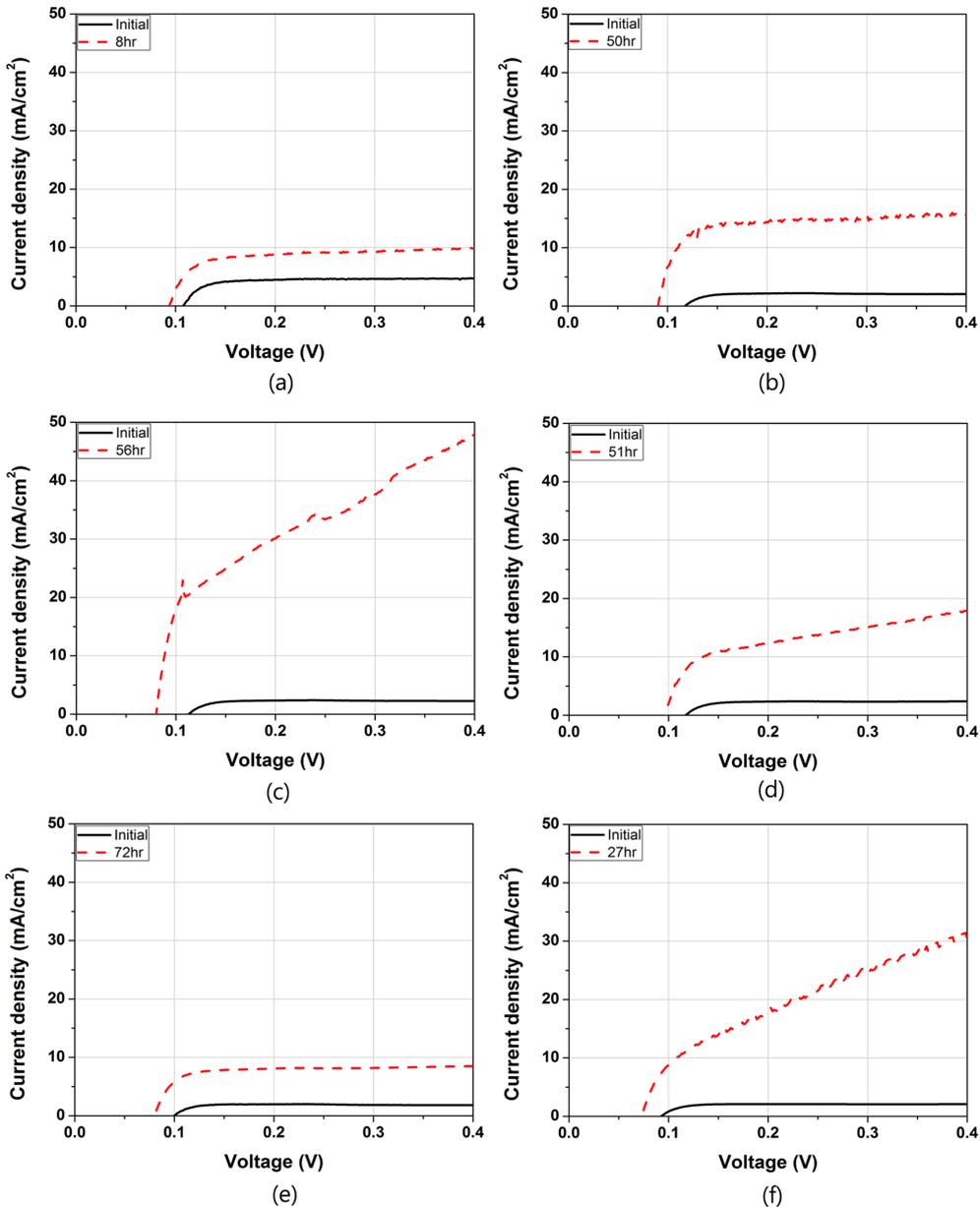


Fig. 2. Variation of DOE LSV during accelerated stress test of PEMFC membrane (a) A, (b) B, (c) C, (d) D, (e) E, (f) F membrane.

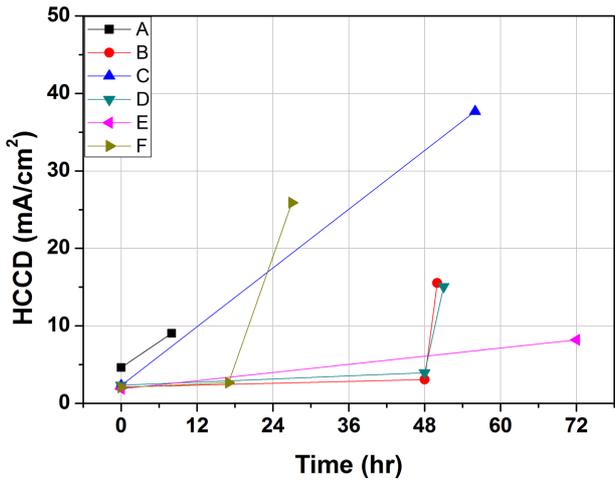


Fig. 3. Comparison of changes in HCCD during accelerated stress testing of PEMFC membranes.

했는데, 이것은 LSV 측정 후 SR의 급감 영향으로 판단된다.

SR을 구하기 위해 NEDO 방법에 의해 B 막의 LSV를 Fig. 4(b)에 나타냈고, NEDO LSV에 의해 구한 각 막의 SR을 Fig. 5에 비교하였다. 모든 막의 SR이 $1.0 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 이하가 되어 DOE 기준에 의해 시험 종료하였다(Table 1). E 막은 $0.84 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 다른 막들에 비해 SR이 높은 편인데 HCCD가 낮은 것과 관련이 있다고 생각된다.

3-2. 고분자막 초기 특성과 AST 시간과의 상관관계

초기 HCCD와 AST 시간 간의 상관관계를 Fig. 6에 나타냈다. HCCD가 높을수록 AST 시간이 감소하는 경향을 보이고 있다. 수소투과도가 높으면 수소와 산소가 Pt 촉매 상에서 반응해 산소라디칼 생성속도가 높아지기 때문이다. 실험식의 예상 정확도가 낮은 편인데($R^2=0.65$) 이는 막 열화 속도가 라디칼을 생성하는 속도에만 의존하지 않고 막의 라디칼 저항 및 막 내부에서 라디칼 제거(Radical scavenger) 능력도 영향을 주기 때문이다[18].

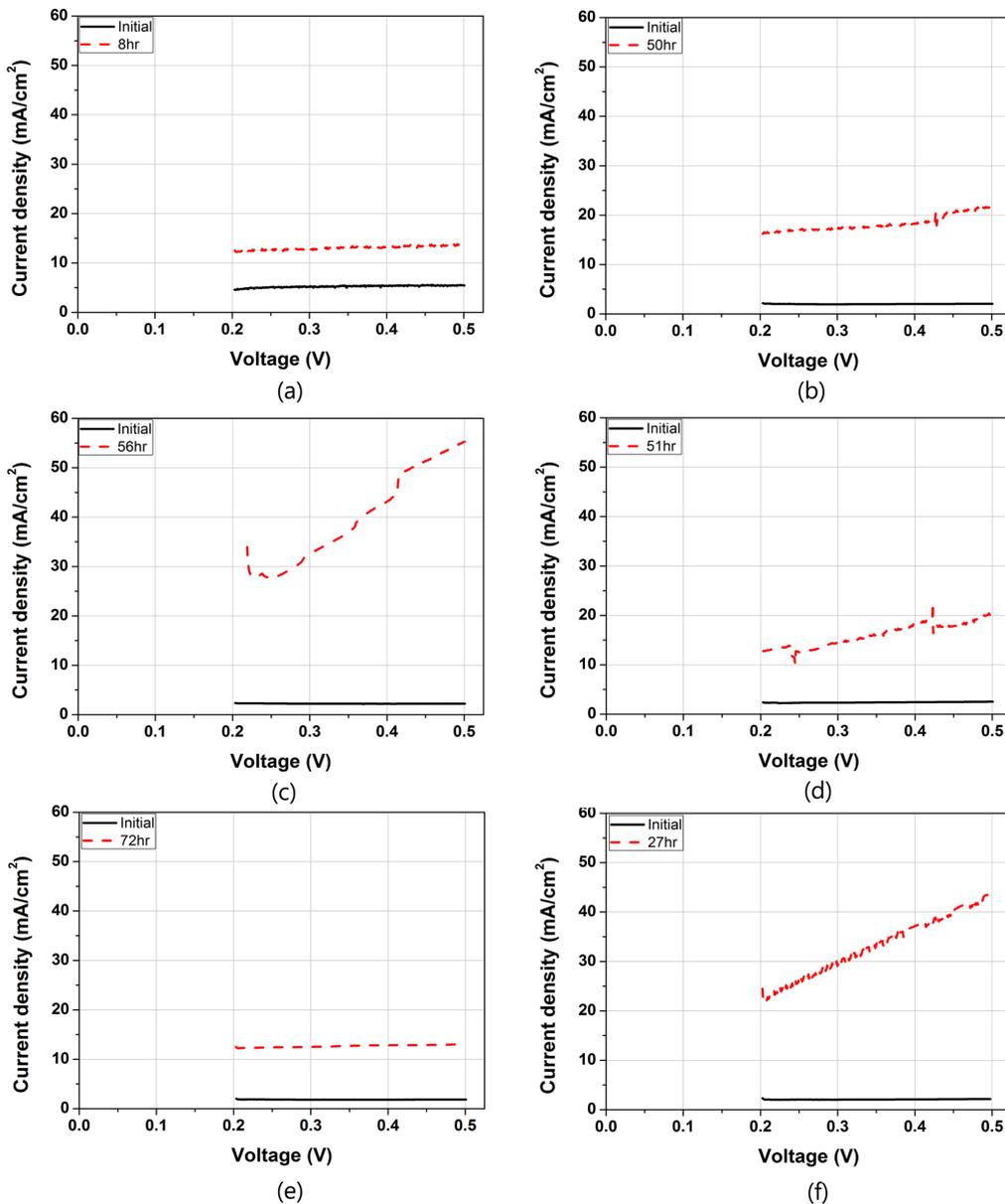


Fig. 4. Variation of NEDO LSV during accelerated stress test of PEMFC membrane (a) A, (b) B, (c) C, (d) D, (e) E, (f) F membrane.

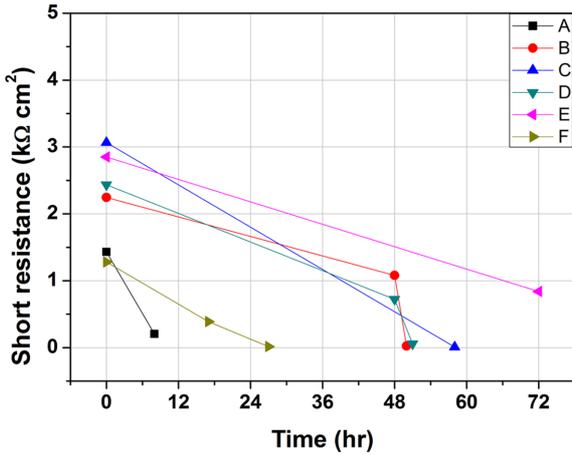


Fig. 5. Comparison of changes in SR during accelerated stress testing of PEMFC membranes.

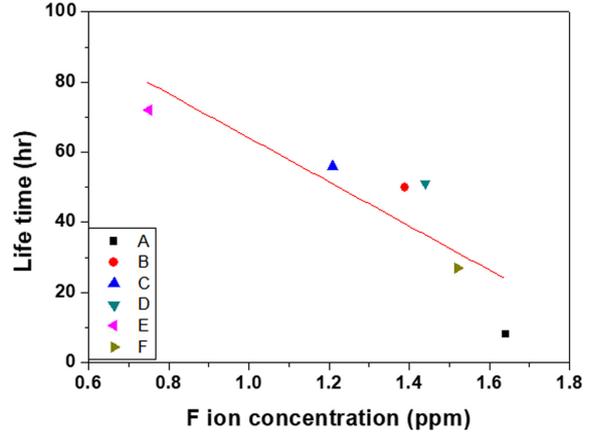


Fig. 8. Correlation between AST time and fluorine ion concentration after Fenton reaction of the initial membrane.

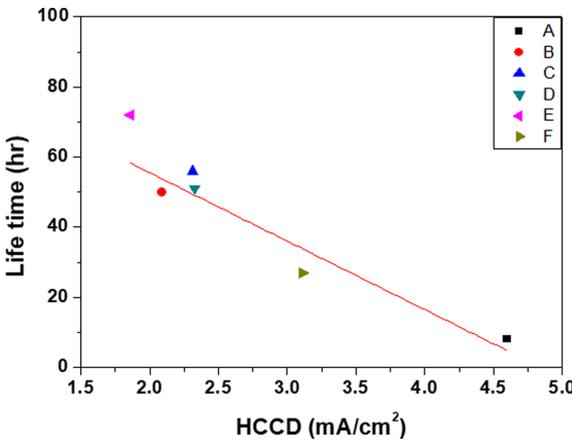


Fig. 6. Correlation between AST time and HCCD of the initial membrane of PEMFC.

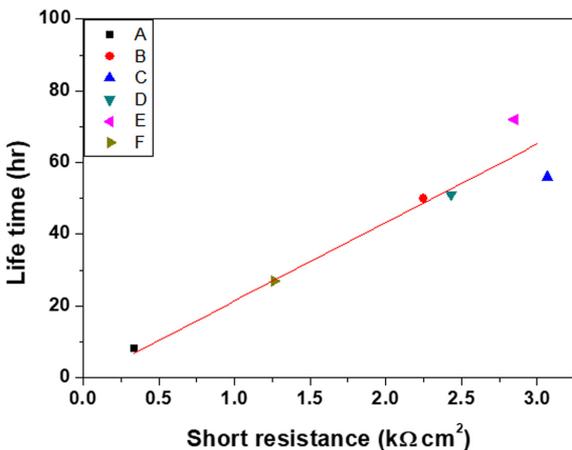


Fig. 7. Correlation between AST time and SR of the initial membrane of PEMFC.

초기 고분자막의 SR과 AST 시간과의 상관관계를 Fig. 7에 도시하였다. SR이 감소할수록 AST 시간이 감소함을 볼 수 있다. R²이 0.93으로 매우 높는데, SR이 3.0 kΩ·cm² 이상인 두 점을 제외하면 R²이 더 상승할 수 있다(Table 2). SR이 3.0 kΩ·cm²인 soft short에

서는 고분자 막의 작은 차이에 의해서도 SR의 변화가 심하므로 이런 결과를 예측할 수 있다[19]. 초기에 SR이 1.0 kΩ·cm² 이하인 hard short 막은 AST 시간이 8.0시간으로 짧아 DOE의 SR 기준이 1.0 kΩ·cm²인 이유를 알 수 있다[15]. 수소투과도가 커지면 SR이 작아지는 경향을 보여 SR이 작으면 라디칼 생성속도가 커지는 경향이 있다고 할 수 있다. 모든 막의 HCCD가 1.86 mA/cm² 이상으로 높아서 충분히 라디칼을 생성하는 조건이라고 할 수 있으므로, 초기 SR 값이 막의 열화 저항성도 반영하여 SR을 독립변수로 한 실험식이 고분자막의 가속내구 평가시간을 더 정확하게 예측한 것이라고 판단한다[20].

셀 밖에서 고분자막의 화학적 내구성을 3.0시간의 단시간에 평가할 수 있는 Fenton 시험 결과와 AST 시간 간의 관계를 Fig. 8에 나타냈다. Fenton 반응 후 불소 이온 농도가 높을수록 AST 시간이 짧아지고 있다. Fenton 실험은 수소 발생 속도가 동일한 조건에서 즉 동일한 산소 라디칼 발생조건에서 막의 열화 속도를 측정할 수 있다. 즉 각 고분자막에서 라디칼 생성에 대한 정보는 없고 라디칼 저항에 대한 정보만 제공해서 R²이 0.67로 낮은 편이다. Fenton 반응은 막 내부에 라디칼 제거제의 존재 유무와 라디칼 제거제의 성능에 많은 영향을 받으므로 라디칼 제거제의 평가 방법으로 적합하다고 할 수 있다.

4. 결 론

PEMFC 고분자막의 화학적 가속 내구 평가 시간을 초기 고분자막의 특성으로부터 예측하는 방법에 대한 연구결과를 종합하면 다음과 같다.

6 종류의 고분자막 MEA의 OCV holding 가속 내구 평가 시간은 초기 고분자막의 HCCD가 증가할수록 감소하였다. 수소투과도는 라디칼 생성에 대한 것으로 라디칼에 대한 저항 및 제거에 대한 고분자막의 영향을 반영하지 못해 AST 시간을 예측하는 정확도가 낮았다.

셀 밖에서 Fenton 실험에 의한 고분자막의 불소 유출 농도가 증가할수록 가속 내구 평가 시간이 감소하는 경향을 보였다. 고분자막의 불소유출 농도는 라디칼에 대한 저항 및 제거에 대한 고분자막의 영향만을 주로 반영한 것으로 라디칼 발생에 대한 영향은 반

영되지 않아서, AST 시간을 예측하는 식의 정확도가 낮았다.

화학적 내구 AST 평가 종료 기준은 OCV 20% 이상 감소, HCCD 15 mA/cm² 이상 증가, SR 1.0 kΩ·cm² 이하인데 모든 시편에서 SR 기준에 의해 평가 종료되었다. 화학적 열화가 진행되어 수명이 다할 때는 대부분 SR 감소가 따르는데, 본 연구에서도 6 종류 막 모두 종료시점에 1.0 kΩ·cm² 이하였다. 초기 SR은 라디칼 생성과 라디칼 저항을 모두 반영함으로써 AST 시간 간의 상관관계식의 편차가 작았다(R²=0.93). 초기 SR에 의해 고분자막의 화학적 열화 속도를 제일 정확히 예측할 수 있었다.

감 사

본 연구는 2021년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구입니다(20017400).

Reference

1. Wang, G., Yu, Y., Liu, H., Gong, C., Wen, S., Wang, X. and Tu, Z., "Progress on Design and Development of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Systems for Vehicle Applications: A Review," *Fuel Processing Technology*, **179**, 203-228(2018).
2. Department of Energy, <https://www.energy.gov>(2016).
3. New Energy and Industrial Technology Development Organization, <http://www.nedo.go.jp/english/index.html>(2016).
4. Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform in the European Union, www.HFPEurope.org(2016).
5. Ministry of Science and Technology of the People's Republic of China, <http://en.most.gov.cn/eng/index.htm>(2016).
6. U. S. DOE Fuel Cell Technologies Office, Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan, Section 3.4 Fuel Cells, p. 1(2016).
7. 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**(10), 2872-2877(1993).
8. 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**(1-2), 127-134(2004).
9. 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. Hydrogen Energy*, **31**(13), 1838-1854(2006).
10. Pozio, A., Silva, R. F., Francesco, M. D. and Giorgi, L., "Nafion Degradation in PEFCs from End Plate Iron Contamination;" *Electrochim. Acta*, **48**(11), 1543-1548(2003).
11. 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**(1), A104-A113(2005).
12. 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. of Power Sources*, **131**(1-2), 41-48(2004).
13. 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).
14. Collier, A., Wang, H., Yaun, X., Zhang, J. and Wilison, D. P., "Degradation of Polymer Electrolyte Membranes;" *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**(13), 1838-1854(2006).
15. https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/pdfs/component_durability_profile.pdf, "Doe Cell Component Accelerated Stress Test Protocols For Pem Fuel Cells."
16. 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).
17. Kim, T. H., Lee, J. H., Lee, H., Lim, T. W. and Park, K. P., "Degradation of Polymer Electrolyte Membrane under OCV/Low Humidity Conditions;" *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(4), 345-350(2007).
18. Oh, S. H., Gwon, J. H., Lim, D. H. and Park, K. P., "Study on the Short Resistance and Shorting of Membrane of PEMFC;" *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(1), 6-10(2021).
19. Mench, M. M., Emin, C. K. and Veziroglu, T. N., *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, Academic Press, Oxford, Waltham, MA, 64-77(2012).
20. 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).

Authors

Sohyeong Oh: Researcher, Fuel Cell Test and Evaluation Center, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; ohso45@naver.com

Donggeun Yoo: Master's course, Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; ehdrms6832@gmail.com

Sunggi Jung: Principal Researcher, SANG-A FRONTEC CO. Ltd, Incheon 21629, Korea; gimi3036@sftc.co.kr

Jihong Jeong: Managing Director, SANG-A FRONTEC CO. Ltd, Incheon 21629, Korea; jihong@sftc.co.kr

Kwonpil Park: Professor, Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; parkkp@scnu.ac.kr