

고분자 전해질 연료전지에서 Pinhole 있는 막의 열화

김태희*, 이 호*, 임태원**, 박권필*[†]

*순천대학교 대학원, **현대자동차환경기술연구소

Degradation of Membrane with Pinholes in PEMFC

Taehee Kim*, Ho Lee*, Tae Won Lim**, Kwonpil Park*[†]

*Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315
Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea

**HMC Eco Technology Research Institute, 104 Mabuk-Dong, Giheung-Gu, Youngin-Si,
Gyeonggi-Do 446-912, Korea

ABSTRACT

The most failure mode of PEM fuel cell is gas crossover caused by pinhole formation in MEAs. The degradation phenomena of MEA with pinholes were evaluated in various accelerated operation condition, such as OCV, low humidity and high partial pressure of oxygen. The performances of MEA with pinholes were almost same before and after normal 144 hours operation(70°C, 640mA/cm², 65%RH H₂/air). The results of accelerated operation showed that OCV and low humidity condition more deteriorated MEA than gas crossover owing to pinholes. When oxygen was used as cathode gas, the pinholes of MEA were enlarged due to heat of combustion reaction on Pt catalyst of electrodes. This combustion reaction occurred at pinholes near gas inlet and resulted in local MEA failure.

KEY WORDS : PEMFC(고분자전해질 연료전지), membrane(막), pinhole(핀홀), platinum(백금), degradation(열화)

1. 서 론

고분자전해질 연료전지(PEMFC)의 주요 요소인 고분자막은 고체 상태이면서 비교적 저온에서 높은 이온전도도를 갖고 있어 다른 연료전지보다 많은 연구개발이 집중되고 있다. 고분자 전해질막

의 역할은 본래의 이온을 전달하는 것 뿐 만 아니라 수소와 산소 두 가스가 만나지 못하게 하는 벽(wall) 역할도 중요하다. 그러나 운전 중에 고분자 막에 작은 구멍인 핀홀(pinholes)이 발생하면 전해질막이 장벽역할을 못해 전지 성능이 감소하고 결국에는 운전을 정지해야 한다. 핀홀이 발생하는 이유는 제조과정에 불순물 유입이나 보관상 부주의

[†]Corresponding author : parkkp@sunchon.ac.kr

에 의한 것 또는 스택(stack)내에서 국부적인 압력이나 열에 의한 원인을 쉽게 생각할 수 있다. 그리고 전기화학적 열화에 의한 핀홀 발생을 들 수 있는데 전기화학적 열화는 복잡해서 아직도 많은 연구가 진행되고 있는 상황이다. 전기화학적 고분자 막 열화 연구 동향을 살펴보면 다음과 같다.

1960년대 말에 미국 GE사에서 과산화수소와 라디칼에 의해 전기화학적으로 PEMFC의 고분자 전해질 막이 열화된다는 메카니즘을 보고하였다. 그 이래 이 메카니즘이 중심이 되어 전기화학적 막 열화가 거론이 되었지만 아직 GE 메카니즘에 대해서도 논란이 많다. GE 메카니즘은 산소가 고분자막을 통해 anode Pt 상의 수소와 만나 $\text{HO}_2 \cdot$ 라디칼을 만들고 이 라디칼이 과산화수소를 형성하고 이 과산화수소가 Fenton 반응에 의해 $\cdot\text{OH}$ 라디칼을 생성해 고분자막을 공격한다는 것이 주요 내용이다¹⁾. 이 메카니즘에 의하면 막을 통한 가스 crossover, 백금 촉매상태, 수소와 산소 분압 등이 막 열화의 주요 인자가 된다.

이후 1990년대 말까지 고분자막 열화에 대해 많은 연구가 없었지만 전기화학적 막 열화와 관련된 주요한 내용을 열거하면, 1977년에 Laconti 등이 SEM/EDX로 분석해 Anode 쪽 막 열화가 잘 됨을 보고하였으나²⁾ 조건에 따라서 cathode 쪽이 열화가 많이 되었다는 보고도 있다³⁾. 1990년에 Scherer 등⁴⁾이 PEMFC 응축수에서 GE 메카니즘에 나타나는 과산화수소를 분석하여 GE 메카니즘에 대해 입증하였고, Baldwin⁵⁾ 등은 수 만 시간의 실험결과 불소손실속도와 cell 수명간의 관계를 얻었다. 2004년에 Endoh 등⁶⁾이 PEMFC 운전 조건에서 탄소라디칼을 분석함으로써 산소라디칼이 발생함을 간접적으로 확인하였으며, 2005년에 Liu⁷⁾ 등이 과산화수소를 거치지 않고 직접 Pt 상에서 라디칼 생성 가능성을 보고하여 전기화학적 막 열화에 대하여 GE 메카니즘과 다른 견해를 나타냈다. 2006년에 Mittal⁸⁾ 등은 과산화수소를 직접 셀에 투입한 것이 수소/산소를 공급한 셀보다 막 열화가 덜 됨을 보여 과산화수소가 막 열화에 주요원인이 아니라고 하였다. 2007년에 Ohma⁹⁾ 등은 cathode에

서 Pt가 용해되고 수소와 만나 환원된 막 중의 Pt 입자가 막을 열화시킨다고 보고하였다.

전기화학적 반응에 의해 발생한 라디칼 등은 고분자 사슬을 끊고 약해진 부위에서 결합이 커지면서 핀홀로 발전한다. 핀홀이 발생하면 가스 crossover 속도 증가에 의한 과산화수소나 라디칼 발생속도가 증가하는 것을 생각할 수 있지만 수소와 산소가 백금촉매 상에서 만나 연소반응을 하는 것도 생각해야 한다. 만약 연소반응이 일어나면 온도가 급격히 상승해 폭발할 수도 있기 때문에 위험하다. 그래서 핀홀 발생과정을 이해하는 것도 중요하지만 핀홀 발생 이후에 연료전지가 어떤 거동을 할지 파악하는 것도 중요하다. 본 연구에서는 핀홀이 발생된 이후에 고분자막 열화가 전지 운전 조건에 따라 어떻게 진행되는지 검토하였다.

2. 실험

전극 크기 25cm^2 셀에 HMC MEA(현대자동차 제공)와 테플론 개스킷을 넣고 100토크로 체결하였다. Pinhole 실험시에 MEA의 cathode, anode의 inlet, outlet 부분에 각각 5개씩 총 20개의 pinhole($50\sim 70\mu\text{m}$)을 뚫어 체결하였다. 초기 MEA 특성들을 측정하고 정상 및 가속운전 144시간 후 MEA 특성들을 측정해 비교하였다. 셀은 $70\sim 80^\circ\text{C}$, anode와 cathode 상대습도는 실험조건에 따라 다양하게 변화시키면서 실험하였다. I-V 분극 곡선의 측정은 일정전류에서 24시간 활성화 시킨 후 측정하였다. 고분자 막의 열화 정도는 수소투과도 측정과 응축수에서의 FER(Fluoride Emission Rate) 측정, I-V 분극 곡선을 통해 확인하였다. 열화 막의 수소투과도의 측정은 전기화학적 방법으로 potentiostat (Solatron)을 사용해 측정하였다.

FER(Fluoride Emission Rate)은 셀 운전 중 배출되는 응축수를 각각 anode와 cathode로 구분하여 이 응축수 내에 존재하는, 고분자로부터 떨어져 나온 불소이온농도를 불소 ISE Meter(Ion Selective Electrode Meter, PH-250L, ISTEK, Inc.)를 이용해 측정하였다.

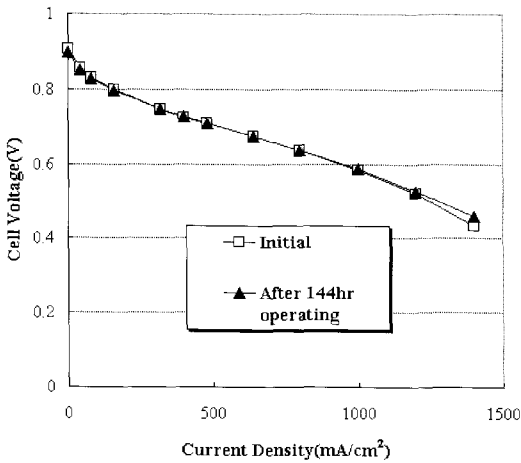


Fig. 1 Performances of MEAs with pinholes before and after operation at 640mA/cm²

MEA 열화실험 전후의 막 저항 및 부하전달저항 (charge transfer resistance)의 변화를 Impedance analyzer(Solatron)로 측정하였다. Pinhole있는 MEA의 온도를 열화상 카메라로 측정시 sample은 Nafion 112막을 H₂O₂ 30%, Fe²⁺ 4ppm용액에 18시간 침지한 막을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 일정전류(640mA/cm²)조건에서 열화

핀홀이 있는 MEA를 사용해 70℃, 상대습도 65%, cathode air 조건에서 일정전류로 144시간 운전했을 때 Fig.1처럼 성능변화가 없었다. 수소 투과도는 핀홀이 있음으로써 약간 증가(0.02 A) 하였으나 FER은 anode에서 0.0005 μmol/hcm² cathode에서는 0.001-0.0015 μmol/hcm² 로 핀홀이 없는 정상적인 막과 거의 같아서, 144시간 운전 중에 핀홀이 막 열화속도를 증가시키지는 않았다. 수소투과도가 증가하면 아래 반응식들에 나타난 것처럼 산소가 막을 통과해 수소 라디칼과 반응하고 HO₂·라디칼을 생성함으로써 막을 공격할 수 있다.

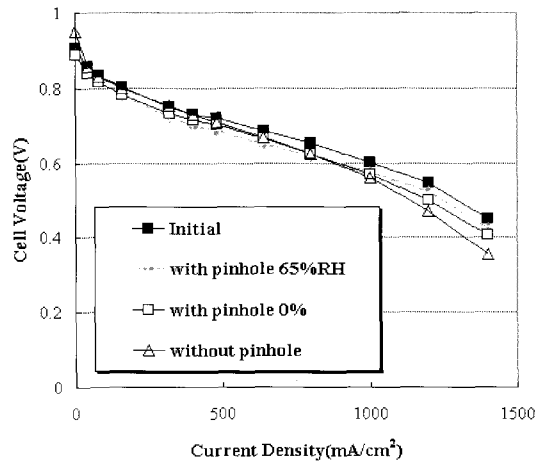
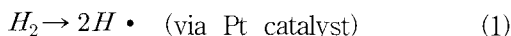
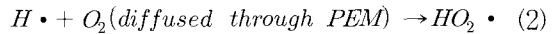


Fig. 2 I-V polarization curves of MEAs with and without pinholes after operation under OCV and air supplied condition



이 반응들은 Pt 촉매 상에서 일어나는 데 핀홀이 있는 부분은 막과 전극이 없는 빈 공간이므로 수소나 산소가 잘 통과했다하더라도 Pt가 없어 막을 공격할 라디칼을 형성하지 못해 막 열화속도를 증가시키지 못했다고 본다.

3.2 OCV, air 공급조건에서 열화

짧은 시간 내에 열화현상을 발생시키기 위해 가속 실험조건으로 OCV조건을 택해 실험하였다. OCV 조건에서 막 열화가 잘 되는 이유는 두 가지로 첫째, Pt 촉매에 수소원자가 결합된 상태의 수소라디칼이 OCV 조건에서 H⁺로 가지 않고 과산화수소와 산소라디칼로 특히 산소라디칼로 갈 수 있는 조건이 되기 때문이다¹⁰⁾. 둘째, cathode에서 용해돼 막 안에서 석출된 백금 상에서 라디칼이 형성돼 막을 열화시키는 데⁹⁾, 높은 cathode 전압에서 백금의 용해 속도가 높기 때문에 OCV에서 열화가 잘 된다고 본다. OCV, air 공급조건에서 핀홀이 있는 MEA와 없는 MEA의 I-V성능곡선을 비교한 결과가 Fig.2-6에 있다. cathode는 모두

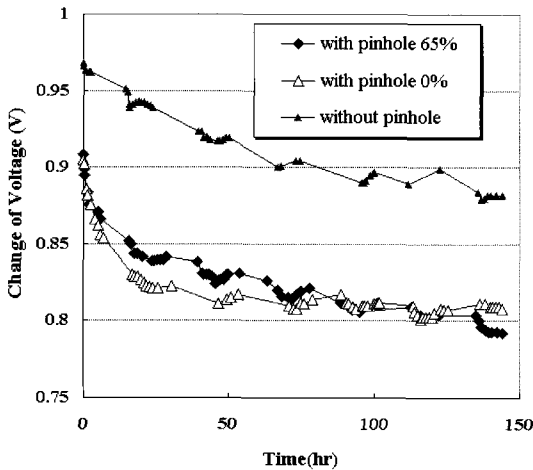


Fig. 3 Cell voltage changes of MEAs with and without pinholes during operation under OCV

65%RH이고 anode가습은 핀홀이 없는 경우 0% 핀홀이 있는 경우는 0%와 65%를 비교하였다. 핀홀이 없어도 열화가 비슷하게 돼 OCV에 의한 열화가 핀홀의 영향보다 큰 것으로 보인다(Fig.2).

Fig. 3에 핀홀이 있음으로서 수소투과도가 커 OCV 저하가 큼을 보이고 있다. 즉 개회로전압 강하는 아래 식으로 나타낼 수 있는데 핀홀에 의해 수소투과 전류가 증가해 ΔV 가 커진 것이다.¹¹⁾

$$\Delta V = \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{i_c}{i_o}\right) \quad (3)$$

여기서 i_c 는 수소 crossover 전류이고 i_o 는 교환전류밀도, α 는 부하전달계수(charge transfer coefficient)다.

핀홀이 있는 막에서 cathode RH 는 65%로 같게 두고 anode의 가습정도에 따른 수소투과도를 Fig.4에 보이고 있다. 핀홀이 없는 막은 수소투과도가 작고 한계전류에 도달한 이후의 거동이 핀홀 있는 막과 다르다. 한계전류 이후 핀홀 없는 막은 수평에 가깝게 일정하나 핀홀 있는 막은 한계전류 이후 일정하지 않고 증가했다. 이것은 핀홀이 있는 부분에서는 수소 공급속도가 크기 때문에 전압

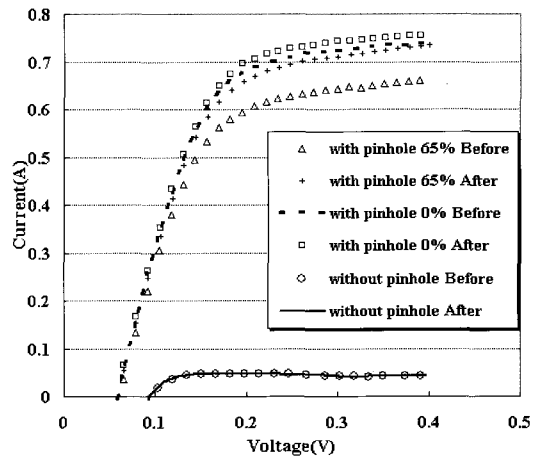


Fig. 4 Hydrogen crossover currents of MEAs with and without pinholes before and after operation under OCV

이 매우 높더라도 충분한 수소 공급이 가능해 전류가 계속 증가한 것이다. 그러나 핀홀이 막 전체에 있는 것이 아니라 일부에 몇 개만 있기 때문에 그 기울기가 한계전류 전보다 감소한 것이라 본다.

핀홀이 있는 막에서 RH 65%막의 초기 수소 투과도 값이 0%막보다 낮은 데 이것은 0% 막이 핀홀이 잘 뚫렸기 때문이라고 본다. 그리고 운전 후 수소 투과도 증가는 65% 막이 큰데 이것은 가습이 잘 된 막의 열화가 더 크다는 것을 말한다. 수소 투과도가 증가한 것은 핀홀의 크기의 영향보다 막 전체의 열화에 의한 것이라고 볼 수 있다. 수분함유량이 높을수록 고분자막의 가스 확산속도는 증가해¹²⁾ 과산화수소와 라디칼을 더 많이 생성시킬 수 있으므로, 65% RH의 막이 가스 확산속도가 높아 막 전체적으로 열화가 일어난 것이 핀홀 부근에서만 열화가 일어난 것보다 영향을 많이 주었다고 본다. 핀홀 부근에서 열화 영향이 더 컸다면 초기 투과도로 보았을 때 핀홀 면적이 더 넓은 0% RH 막이 열화속도가 높아야 하나 그렇지 않은 것으로 설명될 수 있다.

고분자 막 열화정도는 FER을 비교함으로써 알 수 있는데 Fig.5에서 65% RH 막이 FER이 0% RH막보다 더 높아 이것을 확인할 수 있었다.

가습조건이 다른 두 MEA의 임피던스를 Fig. 6

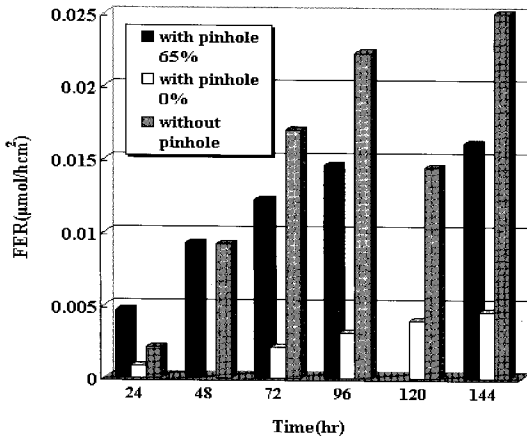


Fig. 5 Comparison of FERs of MEAs with and without pinholes

에 보이고 있는데, 막 저항 값은 거의 변하지 않았으나 0% MEA에서 charge transfer 저항이 증가해 전극부분의 열화가 0% MEA는 65% MEA보다 더 커 결국 Fig. 2와 같이 두 MEA 성능이 비슷하게 나타난 것이라 본다.

3.3 OCV, 산소공급 조건에서 열화

OCV 가속실험 조건보다 더 가혹한 실험조건에서 막 열화에 미치는 핀홀 효과를 확인 해 보기 위해 OCV 조건에 cathode gas로 산소를 공급해 실험했다.

전지의 온도 70°C, anode는 무가습, cathode 65%로 가습한 상태에서 cathode 가스로 공기와 산소를 각각 공급했을 때 성능을 비교하였다 (Fig.7). 이 그래프에서 산소를 공급했을 때 곡선은 운전 17시간 만에 성능이 급감해 17시간까지 운전한 MEA 성능이고, 공기는 144시간까지 운전한 MEA 성능이다. 산소 공급 시 17시간의 짧은 시간에 0.6V에서 전류가 500 mA/cm²이하로 급감한 것은 수소와 산소가 백금 촉매 상에서 만나 연소반응이 진행되었기 때문이라고 본다.

연소반응이 어떻게 일어나는지 보기 위해 핀홀이 있는 MEA에서 수소와 공기가 핀홀을 통해 만나게 하고 MEA 온도 변화를 열화상카메라로 찍

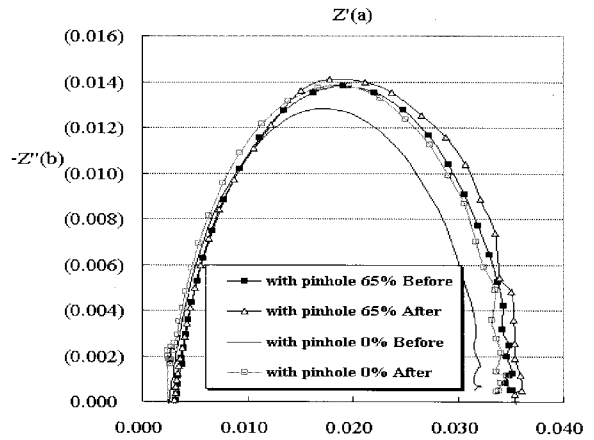


Fig. 6 Comparison of impedance of MEAs with pinholes before and after operations under OCV and air supplied condition

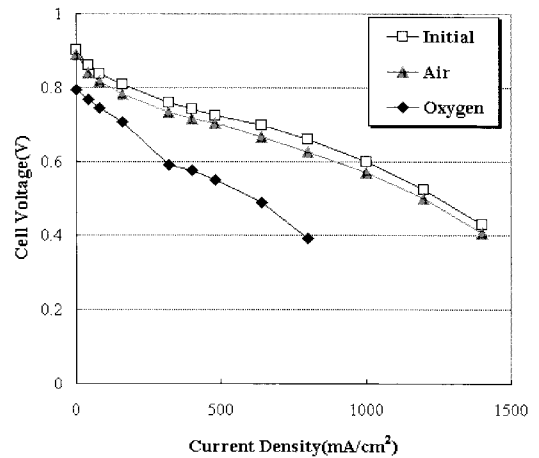


Fig. 7 Comparison of I-V curves of MEAs with pinholes after operation under OCV of air and oxygen gas supplied

은 사진을 Fig.8에서 보이고 있다. 핀홀이 약 500μm로 비교적 큰 편이었지만 상온의 공기와 수소가 대기압에서 반응해 2분 이내의 짧은 시간에 275°C 이상으로 온도가 상승함을 보였다. 이 그림을 통해 봤을 때 cathode에 산소가 공급된 경우에는 산소 분압이 높아 연소반응이 진행되었고, 연소반응의 높은 온도에 의해 핀홀이 커져 MEA 성능이 급감한 것으로 보인다. 이 MEA의 수소투과도를 측정해 Fig. 9에 보인 것처럼 전압이 증가함에 따라 전류가 계속 증가하는 즉 한계전류밀도가 나타나지

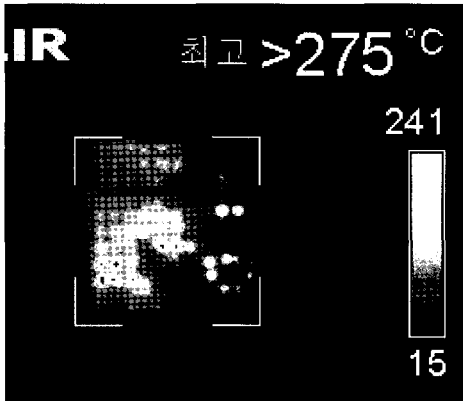


Fig. 8 Thermal image of MEA with about 500µm pinholes during combustion out of cell

않은 형태를 보였다. 이 수소투과도 그림을 통해서 핀홀이 매우 커졌음을 알 수 있고 핀홀이 짧은 시간에 커진 것은 전극과 막의 연소에 의한 것이라 여겨진다.

Fig. 10은 셀 온도를 80°C로 올리고 OCV에서 산소를 cathode에 공급한 실험결과이다. anode를 가습하지 않았을 때는 30분 만에 OCV가 0.4V로 감소해 가속운전을 중단한 것이고 65%상대습도일 때는 12시간 가속운전 후 중단 한 MEA의 성능 곡선이다. 같은 조건에서 OCV가 0.4V로 감소하는데 70°C에서는 17시간 소요됐던 것이 80°C에서는 12시간으로 감소하였다. 온도상승에 따라 막 열화 속도 및 MEA연소속도 증가에 의한 결과다. anode 가습조건에 따른 결과를 비교하면 가습하지 않았을 때가 OCV가 0.4 V로 감소하는데 걸린 시간은 30분으로 더 짧지만 I-V 성능 곡선은 65%RH 경우보다 더 높다. 이것은 anode 무가습 조건에서는 수소 분압이 높아 핀홀을 통과한 산소와 수소가 만나 연소반응하기 쉬워서 핀홀이 있는 부분의 연소가 막 열화에 주요원인이 되었다. 이에 비해 65%RH 조건에서는 핀홀 부근의 연소가 느리게 진행되었고 그 동안에 다른 부위에서도 전체적으로 막 열화가 일어났기 때문에 핀홀 부근의 열화와 다른 부근의 열화를 합한 결과 I-V 성능 곡선은 무가습 경우보다 더 낮은 값을 갖게 되었

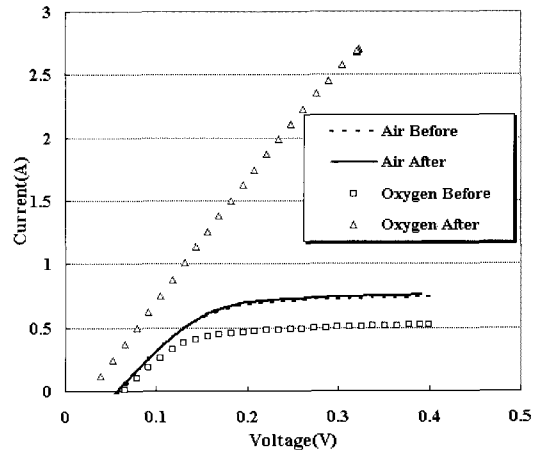


Fig. 9 Comparison of H₂ crossover of MEAs with pinholes after operation under OCV of air and oxygen supplied under OCV

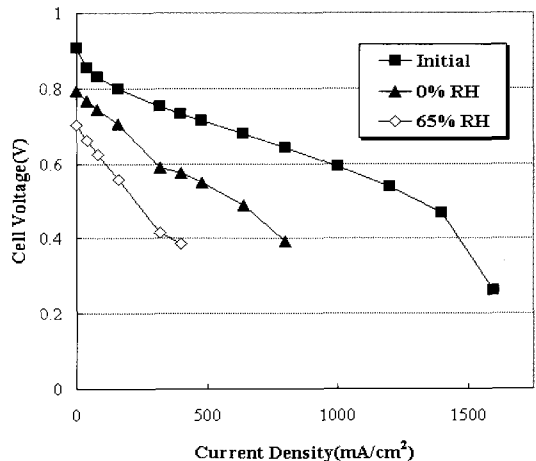


Fig. 10 Comparison of I-V curves of MEAs with pinholes after operation under OCV/oxygen varying RH.

다고 생각한다.

사용 후 MEA를 셀에서 분리해 찍은 사진을 Fig.11에 나타냈다. 이 사진은 Fig.10의 anode 무가습 실험 후 MEA다. 핀홀은 사각형 MEA 네 귀퉁이에 각각 5개씩 만들어 총 20개가 anode와 cathode의 입구와 출구에 있다. 오른쪽 상단의 anode inlet 부분에 큰 구멍이 형성되어 있고 왼쪽 상단의 cathode inlet 부분의 핀홀이 커져 있음을 보인다. 입구 쪽에서 수소와 산소의 분압이 높아

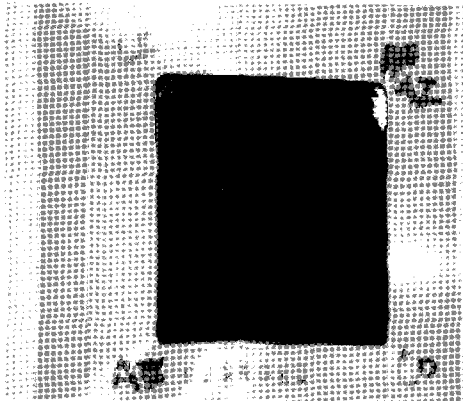


Fig. 11 Photograph of MEA with pinholes after operation under OCV, 90°C, O₂, and 0% RH

연소반응이 빨리 진행되었음을 나타낸 것이다.

약 0.5 cm²의 큰 구멍이 있는 MEA이지만 100%로 가습하고 양쪽 가스를 공급했을 때, 성능은 낮지만 Fig. 10의 I-V 성능곡선을 얻을 수 있었다. 100%RH로 충분히 가습한 조건에서는 수분함량이 많아 연소반응이 급하게 진행되지 않아서인지 I-V 값을 측정할 때 데이터가 많이 흔들리지도 않았다. anode 입구와 cathode 입구 쪽에 구멍이 커져 양 쪽 가스가 유로를 따라 정상적으로 공급되지 않고 반대쪽으로 넘어가 혼합됨으로써 이용률이 낮아 성능이 낮게 나왔을 뿐 핀홀이 없는 부분에서는 전기화학반응이 진행된 것이다.

4. 결 론

PEMFC MEA에 핀홀을 만들어 단위전지에 체결해 운전하면서 이 핀홀이 고분자전해질 막열화에 미치는 영향을 실험하였다.

정상적인 운전조건에서는 막에 50~70µm 크기의 핀홀이 존재해도 144시간 운전시간 내에는 핀홀이 막 열화를 가속시키지 않았다. 핀홀이 있는 막에서 가속 운전조건 즉 OCV, anode 무가습으로 144시간 운전했을 때 막 열화가 많이 되었는데 이때의 막 열화는 OCV, anode 무가습에 의한 영향이 크고 핀홀에 의한 영향은 작았다. 그러나

cathode gas를 산소로 했을 때 핀홀이 있으므로써 막 열화는 급속도로 진행되었다. Pt 촉매 상에서 수소와 산소의 연소반응에 의해 고분자 막과 전극이 타 핀홀이 확대되고 이에 따라 전지성능이 급감한 것이다. 핀홀을 통과한 수소나 산소는 과산화수소나 라디칼을 형성해 막을 훼손하기보다 백금 상에서 수소와 산소의 연소반응열에 의해 고분자 막을 열화시킴을 보였다.

후 기

본 연구는 산업자원부의 수소연료전지 사업단 지원을 받아 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) R. B. Hodgdon, J. R. Boyack, and A. B. Raconti, "The Degradation of Polystyrene Sulfonic Acid", General Electric Company, TIS Report 65DE 5, 1966, July 6.
- 2) A.B. Laconti, M. Hamdan and R.C. McDonald (Eds.), "Ch. 49 Mechanism of membrane degradation," Handbook of Fuel Cells Vol. 3, John Wiley & Sons, New York, 2003, pp. 647-662.
- 3) A. Pozio, R. F. Silva, M. De Francesco, and Giorgi, "Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination", Electrochimica Acta, Vol. 48, 2003, pp. 1543-1549.
- 4) G.G. Scherer, Bunsenges Ber., "Polymer Membranes for Fuel Cells", Vol. 94, 1990, pp. 145.
- 5) R. Baldwin, M. Pham, a. Leonida, , J. McElory, and T. Nalette, "Hydrogen- -Oxygen proton-exchange membrane fuel cells and electrolyzers", J. of Power Sources, Vol. 29 (3-4), 1990, pp. 399-412
- 6) E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, and Y. Takimoto, "Degradation Study of MEA for

- PEMFCs under Low Humidity Conditions", *Electrochem. and Solid-State Lett.*, Vol. 7(7), 2004, pp. A209-A211.
- 7) Wen Liu and Zuckerbrod, "In Situ Detection of Hydrogen Peroxide in PEM Fuel Cells", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 152(6), 2005, pp. A1165-A1170.
- 8) V. Mittal, H. R. Kunz and J. M. Fenton, "Effect of Catalyst Properties on Membrane Degradation Rate and Underlying Degradation Mechanism in PEMFCs", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 153(9), 2006, pp. A1755-A1759.
- 9) A. Ohma, S. Suga, S. Yamamoto, and K. Shinohara, "Membrane Degradation Behavior during Open-Circuit Voltage Hold Test", *J. of Electrochem. Soc.*, Vol. 154(8), 2007, pp. B757-B760.
- 10) T. H. Kim, J. H. Lee, H. Lee, T. W. Lim, and K. P. Park, "Degradation of Polymer Electrolyte Membrane under OCV/Low Humidity Conditions", *HWAHAK KONGHAK*, Vol (4), 2007, pp. 345-350.
- 11) Qi Zhigang, "Fundamental Issues of PEM Fuel Cell Durability and Performance", *The Knowledge Foundation's 2nd Annual Conference Fuel Cells Durability&Performance 2006*, Miami Beach FL, 2006, December 7-8.
- 12) T. Sakai, H. Takenaka, N. Wakabayashi, Y. Kawami and E. Torikai, "Gas Permeation Properties of Solid Polymer Electrolyte(SPE) Membranes", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 132(6), 1985, pp. 1328-1332.