

PEMFC 고분자 막의 전기화학적 열화에 미치는 온도의 영향

이 호 · 김태희 · 손익제* · 이종현* · 임태원* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
540-742 전남 순천시 매곡동 315
*현대자동차 환경기술연구소
446-912 경기도 용인시 기흥구 마북동 104
(2009년 6월 4일 접수, 2009년 6월 22일 채택)

Effect of Temperature on Electrochemical Degradation of Membrane in PEMFC

Ho Lee, Taehee Kim, Ik Jae Son*, Jong Hyun Lee*, Tae Won Lim* 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 4 June 2009; accepted 22 June 2009)

요 약

고분자전해질 막의 전기화학적 열화에 미치는 온도의 영향에 대해 연구하였다. 가속 열화 조건(OCV, anode 무가습, cathode 65% RH)에서 셀 온도를 변화시켜 144시간 운전한 후 셀 성능은 12에서 35%까지 감소하였다. 이러한 성능 감소는 FER(Fluoride Emission Rate) 측정에서 알 수 있듯이 과산화수소 혹은 산소라디칼($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$)의 공격에 의한 막의 열화에 따른 것으로 라디칼 형성을 위한 가스 crossover의 증가를 가져왔다. 전극에서의 라디칼 생성은 ESR로 확인하였다. 고분자막 열화의 온도 의존성을 나타내는 Arrhenius plot에 얻어진 활성화 에너지 값은 66.2 kJ/mol이었다. 셀 작동온도 증가는 라디칼 형성속도와 라디칼이 막을 공격하는 반응 속도뿐 아니라 가스 crossover 속도도 증가시켜 막 열화를 가속화시켰다.

Abstract – Effect of temperature on membrane degradation in PEMFCs was studied. After cell operation at different temperatures(60–90 °C) under accelerating degradation conditions(OCV, anode dry, cathode RH 65%) for 144 h, cell performance decreased from 12 to 35%. The results of FER in effluent water showed that this decrease in cell performance was caused by membrane degradation by the attack of H_2O_2 or oxygen radicals($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$) and that resulted in increase in gas crossover for radical formation. Radical formation on the electrode was confirmed by ESR. Activation energy of 66.2 kJ/mol was obtained by Arrhenius plot used to analyze the effect of temperature on membrane degradation. Increase of cell temperature enhanced gas crossover rate, radical formation rate and membrane degradation rate.

Key words: PEMFC, Membrane Degradation, Radicals, FER, ESR

1. 서 론

낮은 온도에서 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜 높은 에너지 전환 효율을 갖고 환경 친화적이기 때문에 다양한 분야에서 전력 공급원으로 각광받고 있는 고분자 전해질 연료전지는 짧은 수명, 높은 가격 등의 이유로 상업화가 지연되고 있다[1,2]. 응용 분야에 따라 5,000에서 40,000시간 정도의 수명을 요하는 고분자 전해질 연료전지는[3] 장시간 운전하는 동안 MEA(Membrane and Electrode Assembly)를 구성하는 요소들이 열화되어 이 같은 수명 요건을 충족시키지 못하고 있다[4-9]. MEA 구성 요소 중 가장 핵심이 되는 것은 고분자 전해질 막으로 내구성 확보를 위해서는 핵심이 되는

고분자 막의 열화를 이해하는 것이 중요하다.

고분자전해질 막의 열화는 크게 물리적(mechanical), 열적, 화학적/전기화학적 열화로 나눌 수 있고[10,11], 셀 작동 전압, 온도, 습도 등과 같은 운전 조건이 막 열화 속도를 좌우한다. PEMFC는 주로 60에서 70 °C 온도 범위에서 운전되는데 이는 높은 성능과 내구성을 얻기에 적합한 온도이기 때문이다. PEMFC가 높은 온도에서 운전되면 수분 함량 감소로 proton 전도도가 감소한다[12]. 현재 가장 널리 사용되는 Nafion과 같은 PFSA(perfluorosulfonic acid) 막은 강력한 C-F 결합과 전기적으로 음성을 띠는 불소 원자들의 shielding effect 때문에 150 °C까지는 열적으로 안정하고[13], 150 °C 이상의 온도에서 열화되기 시작해 280 °C 이상의 고온에서 side chain 인술폰산기가 떨어져 나간다[14]. 고분자 전해질 막의 전기화학적 열화는 막을 통과한 수소와 산소가 백금 촉매 상에서 만나 형성된 과

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

산화수소와 라디칼에 의해 발생하는데[15,16] 이 과산화수소와 라디칼이 고분자 결합을 끊어 셀 성능과 수명을 감소시키는 것이다. 과산화수소와 라디칼이 전기화학적 열화에서 주 원인인데 이 과산화수소와 라디칼이 발생하는 Fenton 용액에서 막 열화에 미치는 온도의 영향을 조사한 결과 activation energy는 18~19 kcal로 온도가 10 °C 증가할 때 열화 속도가 2배 정도 증가하였다[11]. 즉, 온도상승이 막의 전기화학적 열화를 일으키는 라디칼 형성에 큰 영향을 미친 것이다.

OCV, 저가속 운전조건은 고분자막 열화속도를 가속화시키는 데 [17-19], 본 논문에서는 OCV, 저가속의 가속 실험 조건에서 막의 전기화학적 열화에 미치는 셀 작동 온도의 영향에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

전극 크기 25 cm² 셀에 MEA와 테플론 개스킷을 넣고 100 토크로 체결하였다. 일정전류에서 24시간 활성화시킨 후, 70 °C로 가습된 수소와 공기를 이용해 셀 온도 70 °C에서 I-V 성능 측정을 하였다. OCV, anode 무가습, cathode 65%의 가속열화 조건에서 온도를 변화시켜 144시간 운전한 후 셀은 다시 활성화 과정을 거친 뒤 초기 성능 측정 시와 같은 온도 조건에서 측정해 비교하였다.

고분자 전해질 막의 열화는 OCV 변화, 수소투과도, FER 그리고 ESR 측정을 통해 확인하였다. 열화 막의 수소 crossover 정도는 전기화학적 방법을 이용해 측정하였다. Anode와 cathode에 각각 수소와 질소를 공급하고, 수소 crossover에 의해 나타나는 전류 값을 측정하였다. Potentiostat(Solatron, SI 1287)로 전압을 걸어주면 crossover 된 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 배출되는 cathode 응축수 내에 존재하는, 고분자로부터 떨어져 나온 불소이온농도를 불소 ISE Meter(Ion Selective Electrode Meter, PH-250L, ISTEK, Inc.)를 이용해 측정하였다. 전극에서의 라디칼 생성은 ESR spectrophotometer(JEOL, JES-FA200)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

OCV, anode 무가습, cathode 65% RH 조건에서 144시간 가속 운전하는 동안 셀 온도 변화에 따른 OCV 변화를 측정하였다(Fig. 1). 시간에 따라 OCV 값은 감소하였고 셀 온도 90 °C에서는 OCV 감소폭이 70~80 °C에 비해 많이 커졌다. 초기에 OCV 감소폭이 큰 것은 anode 무가습 운전에 의한 막의 수분 함량 저하와 Pt 촉매의 산화물 형성 때문이고, 70시간 이후의 완만한 감소는 막 열화에 따른 수소 투과도 증가에 의한 것으로 보인다.

Fig. 2는 열화 실험 전/후 셀 운전 온도에 따른 I-V 성능을 비교한 것이다. 셀 온도 70과 80 °C에서는 비슷한 OCV 감소를 보였듯이 두 온도 모두 0.6 V에서 약 12%의 전류가 감소해 비슷한 성능 감소를 보였다. 셀 온도 90 °C에서는 약 35% 성능이 감소해 144시간의 짧은 시간에 열화가 심하게 진행되었음을 보인다. I-V 곡선상의 0 mA에서 전압 감소 즉 OCV 감소는 막의 가스 crossover가 증가했음을, 중간 영역에서 기울기의 증가는 막 저항 증가 즉 막 열화

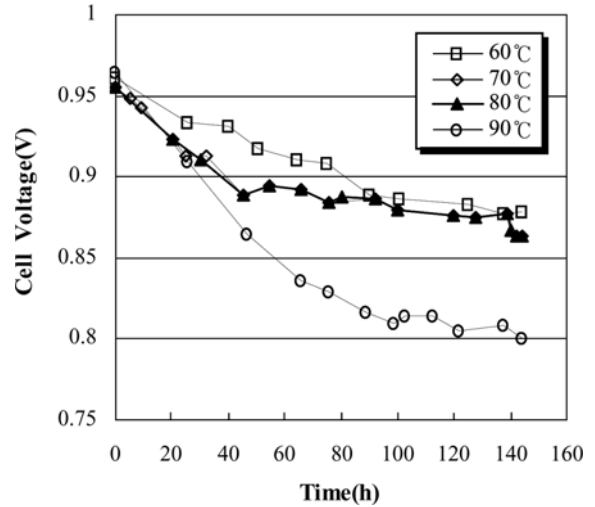


Fig. 1. OCV changes of cells operated at different cell temperatures.

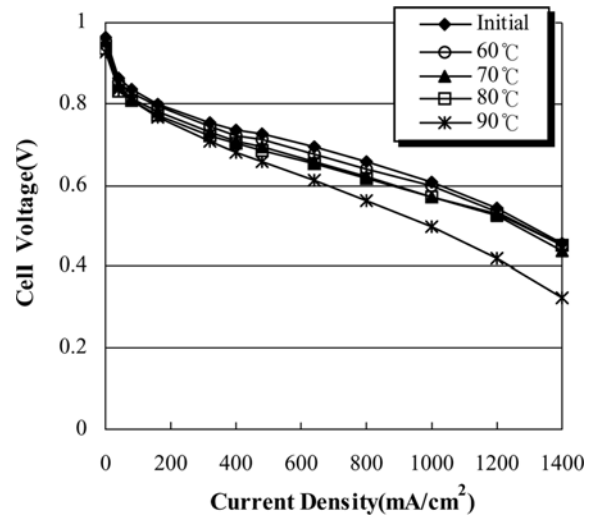
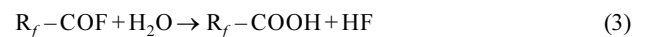
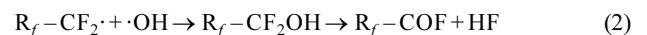
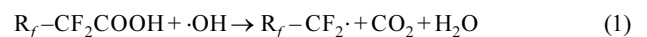


Fig. 2. Comparison of cell performances after cell operation at different cell temperatures.

에 의한 성능감소가 있었음을 나타낸 것이다.

막의 gas crossover 증가는 수소의 막 투과에 의한 전류값(hydrogen crossover current) 측정으로부터 알 수 있는데, 온도 증가에 따라 가스 crossover가 증가했음을 Fig. 3에 보이고 있다. 이러한 가스 crossover의 증가는 본 가속 실험조건에서 전기화학적 열화원인 즉 과산화수소나 라디칼 형성에 의해 고분자 사슬이 끊겨 약해진 부분에서 가스가 잘 통과했기 때문으로 보인다.

라디칼에 의한 고분자 막의 열화는 예를 들어 아래식과 같이 발생하고[9] 그 결과 응축수에서 불소이온이 검출되는데 이 불소이온 농도를 측정하면 전기화학적 열화정도를 알 수 있다.



이 식에서 볼 수 있듯이 응축수에서 불소이온농도와 수소이온 농도는 같이 움직인다. 여러 실험을 통해 얻어진 응축수에서 FER과

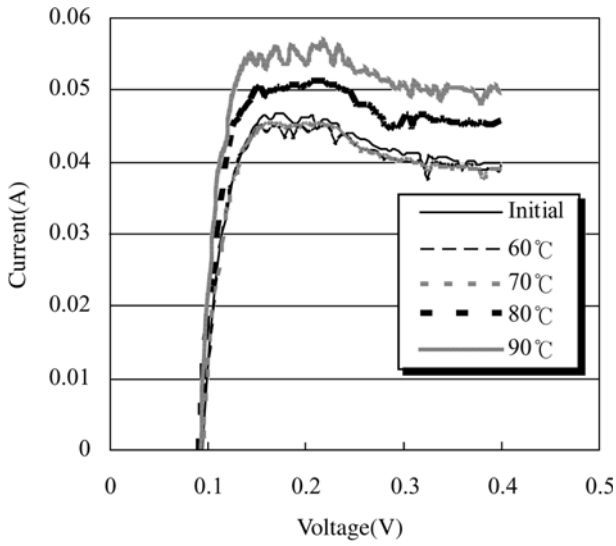


Fig. 3. Comparison of H₂ crossover currents after cell operation at different cell temperatures.

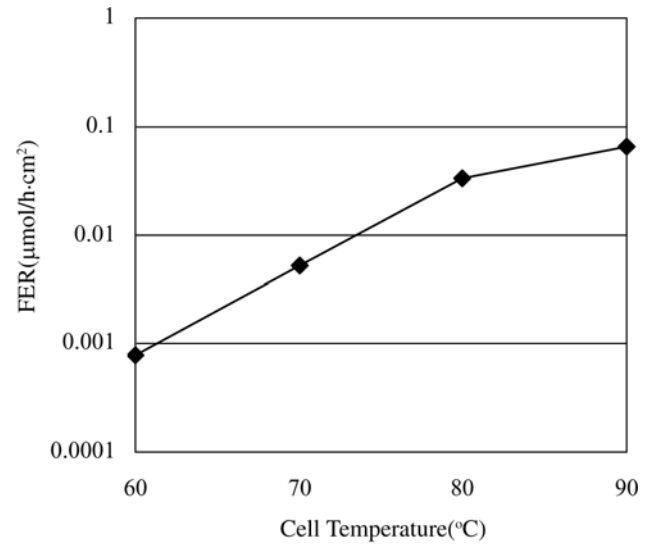


Fig. 5. Comparison of FERs after cell operation at different cell temperatures.

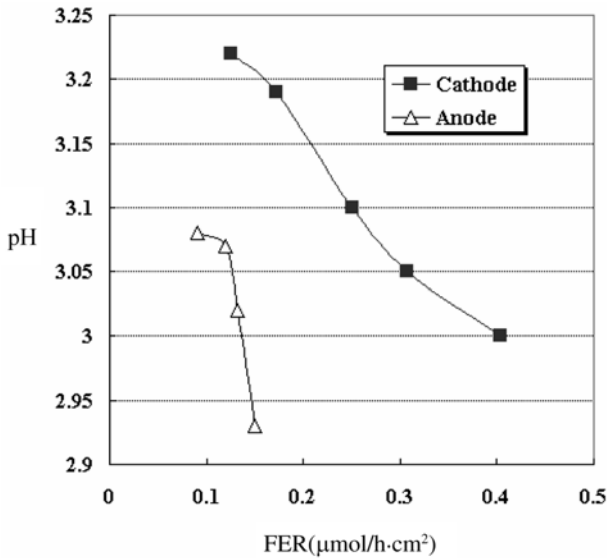


Fig. 4. pH vs FER from cell product water obtained through various experiments.

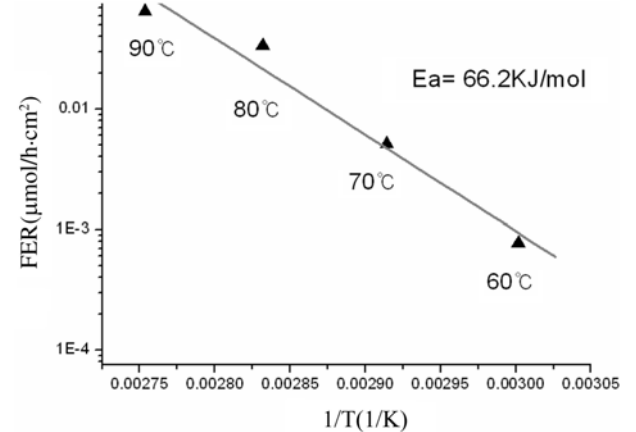


Fig. 6. Effect of cell operating temperature on the rate of chemical degradation of membrane.

pH를 측정하여 정리한 결과 Fig. 4처럼 FER이 증가하면 pH가 감소하는 즉 H⁺ 이온 농도가 증가하는 경향을 나타냈다. 비정상적인 H⁺ 이온의 방출은 음이온 존재하에 중성화를 위한 것으로 F⁻ 이온 농도와 H⁺ 이온 농도간에 선형관계가 성립한다[7]. 그런데, cathode 응축수와 anode 응축수의 FER과 pH 관계가 다르게 나타났다. 같은 FER에서 anode의 응축수가 cathode 응축수에 비해 더 낮은 pH를 보였다. 이것은 cathode에서는 공기가 유입되지만 anode에서는 수소가 유입되기 때문에 더 높은 수소이온농도를 갖기 때문이다.

Fig. 5에 각 온도에서 측정한 FER를 나타냈는데 온도상승에 따라 FER이 증가함을 보이고 있다. Nafion 막의 경우 온도가 10 °C 증가함에 따라 FER이 대략 2배로 증가함을 보였다고 했는데, HMC MEA는 10 °C 증가함에 따라 FER이 평균 4.6배 증가함을 보이고 있다. FER의 온도 의존성은 막의 종류와 막 열화 실험조건에 따라 다를 수 있다고 본다. FER의 온도 의존성을 Fig. 6의 Arrhenius plot에

의해 구하였다. 기울기에 의해 구한 활성화 에너지(Activation energy)는 66.2 kJ/mol이다. Nafion 막의 경우 Fenton 용액에서는 75.2 kJ/mol 이었고 PEMFC 셀 운전 중에는 79.4 kJ/mol의 활성화 에너지를 갖는다고 보고되었다[11]. 같은 막이지만 실험 조건에 따라 활성화 에너지 값이 약간 차이가 있음을 보인 것이다. 그리고 Fenton 용액에서의 고분자 막 열화는 라디칼과 과산화수소에 의한 것인데 Fenton 용액에서 막 열화 활성화 에너지 값이 셀 내에서 값과 거의 같아 셀 내에서 전기화학적 막 열화는 여러 연구자들이 언급하였듯이 과산화수소와 라디칼에 의한 것이라고 유추할 수 있다. HMC MEA와 같은 계통의 GORE MEA의 활성화 에너지 값은 정치용과 수송용 각각 68.1, 59.6 kJ/mol이라고 보고되었다. GORE MEA의 막 열화 실험은 어떤 조건에서 수행하였는지 보고되지 않았는데 본 연구에서 실험한 OCV, anode 무기습, cathode RH 65% 조건과는 차이가 있을 것으로 본다. Nafion 막처럼 실험 조건 차이에 따른 HMC 막과 GORE MEA의 막 열화 활성화 에너지 차이가 약간 있는 것으로 생각된다.

잘 알려진 아래 GE 메카니즘에 의하면 라디칼과 과산화수소가 형성되기 위해서는 막의 산소투과도가 중요하다.

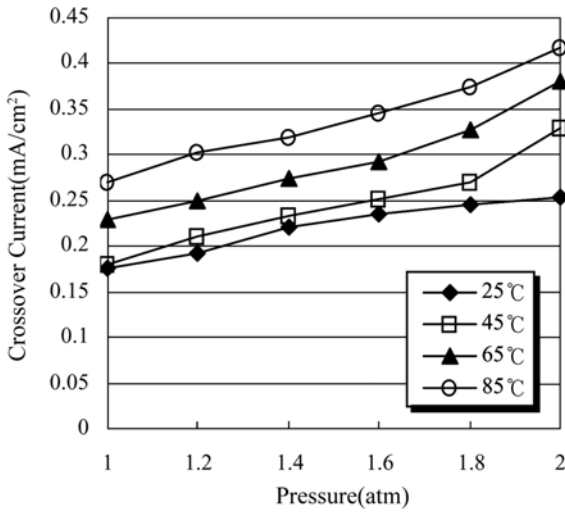
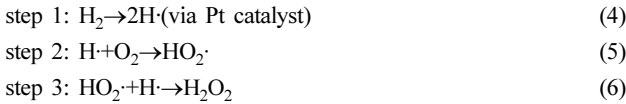


Fig. 7. Hydrogen crossover current depending on cell operating temperature and the supplied hydrogen pressure.



그런데 가스 투과도는 막이 열화되어 막이 얇아지거나 핀홀이 생겼을 때 증가하기도 하지만 정상적인 막의 경우 온도에 따라 투과도가 변한다. Fig. 7은 Nafion 117의 온도와 압력에 따라 수소 투과도를 측정하였다. 온도와 수소압력이 증가함에 따라 수소 투과도가 증가하였다. 온도가 증가함에 따라 라디칼 생성반응 속도와 라디칼이 막을 공격하는 반응속도도 증가하지만 셀 내에서는 온도 증가에 따라 라디칼 형성에 중요한 가스 투과속도가 증가해 막을 열화시키는 속도가 증가된 면도 고려해야 한다. 그런데 앞의 OCV 감소와, 셀 성능 감소 등이 식 (4)-(6)과 같은 반응식에 나타난 것처럼 라디칼에 의한 막 열화가 때문인지를 밝히기 위해서는 라디칼분석이 필요하다. 그러나 $HO_2 \cdot$ 나 $\cdot OH$ 같은 산소 라디칼은 그 존속 시간이 수 나노초에 불과하기 때문에 분석이 매우 힘들다. 그래서 비교적 안정된 탄소라디칼 분석을 통해 간접적으로 산소라디칼이 발

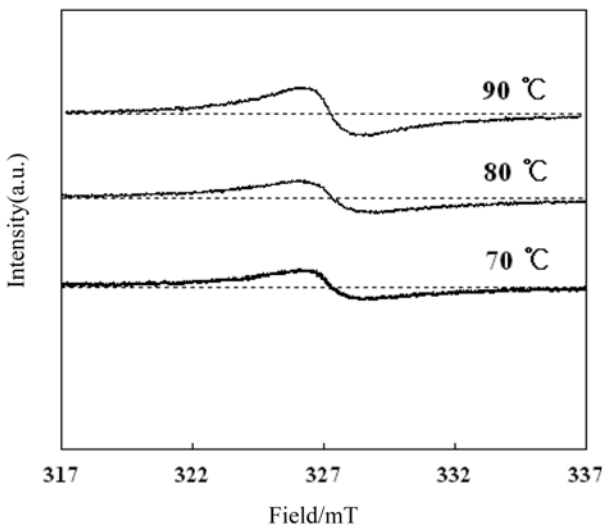


Fig. 8. Comparison of ESR spectra of degraded electrodes at different cell operation temperatures.

생했음을 확인한다. 즉 반응성이 강한 산소라디칼이 전극의 탄소를 공격해 발생한 탄소라디칼을 측정하면 산소라디칼의 양을 측정할 수 있다는 것이다[17].

열화 실험 후 분리한 전극에서 라디칼 발생을 측정하였다(Fig. 8). 사용하지 않은 전극에서는 관찰할 수 없었던 327 mT에서 피크 증가가 관찰되었다. 70과 80 °C에서 운전한 셀에서 분리한 전극의 경우 비슷한 크기의 탄소라디칼 피크가 관찰되었고, 90 °C의 경우 탄소라디칼 피크가 증가한 것을 볼 수 있다. 결국 온도 상승이 라디칼 발생 속도를 상승시켰고 그 결과 막 열화 속도가 증가했음이 확인되었다.

4. 결 론

OCV, anode 무가습, cathode RH 65%의 가속 열화 조건에서 단위전지를 운전하는 동안 고분자 전해질 막의 전기화학적 열화에 미치는 셀 작동 온도의 영향에 대해 연구하였다.

셀을 운전하는 동안 anode 무가습 운전과 Pt 촉매의 산화물 형성, 가스 crossover 증가에 의해 OCV는 감소하였고, 성능은 144시간의 짧은 운전시간에도 불구하고 셀 온도 90 °C에서는 약 35%까지 크게 감소하였다. 이러한 성능 감소는 FER 측정에서 보여주듯이 전극성능 감소보다 막의 열화에 의한 것으로 판단된다. FER의 온도 의존성을 Arrhenius plot에 의해 구한 결과 활성화 에너지(Activation energy)는 66.2 kJ/mol로 셀 온도가 10 °C 증가함에 따라 FER이 평균 4.6배 증가함을 보였다. 온도상승은 과산화수소와 라디칼 형성에 필요한 가스 crossover 속도를 증가시켰다. 그리고 온도가 높으면 산소라디칼 형성이 잘 됨을 보였는데, 온도상승에 따른 가스 crossover 속도가 증가와 라디칼 생성반응속도 증가에 의한 것이다.

전기화학적 고분자막 열화는 과산화수소와 라디칼의 막 공격에 의한 것인데 온도가 상승하면 이 과산화수소와 라디칼 발생 속도가 증가해 막 열화속도가 상승한 것으로 정리할 수 있다.

감 사

본 연구는 산업자원부의 수소연료전지 사업단 지원을 받아 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 Cells: 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).

6. 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**, 1838-1854(2006).
7. 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).
8. 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).
9. 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. Collier, A., Wang, H., Yaun, X., Zhang, J. and Wilson, D. P., "Degradation of Polymer Electrolyte Membranes;" *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**, 1838-1854(2006).
11. 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, Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 647-662(2003).
12. Yang, C., Srinivasan, S., Bocarsly, A. B., Tulyani, S. and Benziger, J. B., "A Comparison of Physical Properties and Fuel Cell Performance of Nafion and Zirconium Phosphate/Nafion Composite Membranes;" *J. Membr. Sci.*, **237**, 145-161(2004).
13. Wilkie, C. A., Thomsen, J. R. and Mittleman, M. L., "Interaction of Poly(methyl methacrylate) and Nafions;" *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**(4), 901-909(1991).
14. Surowiec, J. and Bogoczek, R., "Studies on the Thermal Stability of the Perfluorinated Cation-exchange Membrane Nafion-417;" *J. Therm. Anal. Calorim.*, **33**, 1097-1102(1998).
15. Büchi, F. N., Gupta, B., Haas, O. and Scherer, G. G., "Study of Radiationgrafted FEP-g-Polystyrene Membranes as Polymer Electrolytes in Fuel Cells;" *Electrochim. Acta*, **40**(3), 345-353 (1995).
16. Wang, W. and Capuano, G. A., "Behavior of Raipore Radiation-Graded Polymer Membranes in H₂/O₂ Fuel Cells;" *J. Electrochem. Soc.*, **145**(3), 780-784(1998).
17. Endoh, E., Terazono, S., Widjaja, H. and Takimoto, Y., "Degradation Study of MEA for PEMFCs under Low Humidity Conditions;" *Electrochem, Solid-State Lett.*, **7**, 145-161(2004).
18. Kim, T. H., Lee, J. H., Lim, T. W. and Park, K. P., "Degradation of Polymer Electrolyte Membrane under OCV/Low Humidity Condition;" *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(4), 345-350(2007).
19. Kim, T. H., Lee, J. H., Lee, H., Lim, T. W. and Park, K. P., "Degradation of Polymer Electrolyte Membrane under Low Current/Low Humidity Conditions;" *Trans. of the Korean and New Energy Society*, **18**(2), 157-163(2007).