

고분자 전해질 연료전지 스택에서 전해질막의 열화 가속시험

정재진 · 이세훈 · 이혜리 · 김세훈* · 안병기* · 고재준* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
57922 전남 순천시 중앙로 235
*현대자동차 환경기술연구소
16891 경기도 용인시 기흥구 마북동 104
(2015년 6월 2일 접수, 2015년 7월 14일 수정본 접수, 2015년 7월 15일 채택)

Accelerated Degradation Test of Electrolyte Membrane in PEMFC Stack

Jaemin Jeong, Sehoon Lee, Hyeri Lee, Saehoon Kim*, Byungki Ahn*, Jaijoon Ko* and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 235, Jungang-ro, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea
*HMC Eco Technology Research Institute, 104, Mabuk-dong, Giheung-gu, Youngin, Gyunggi, 16891, Korea
(Received 2 June 2015; Received in revised form 14 July 2015; accepted 15 July 2015)

요 약

최근까지 고분자전해질 연료전지(PEMFC)의 열화연구는 대부분 단위전지에서 연구되었다. 그런데 실제 PEMFC의 구동과 열화는 PEMFC 스택에서 이루어진다. 그래서 본 연구에서는 스택에서 열화가속 시험을 진행하여 단위전지의 결과와 비교하였다. 여러 종류의 열화 가속 시험 중에서 전기화학적 열화와 기계적 열화를 반복해 고분자전해질 막을 열화시키는 방법을 사용했다. 312시간 동안 전해질막을 열화시킨 후 0.6V에서 전류밀도는 스택과 단위전지에서 각각 28.4%, 27.8% 감소했다. 수소 투과 전류밀도는 스택은 16.8% 단위전지는 15.2% 증가했다. 스택과 단위전지에서의 열화 가속 시험 결과가 비슷해 단위전지의 가속 시험 방법을 스택에 적용해도 됨을 확인하였다.

Abstract – Until a recent day, degradation of PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells) has been mainly studied in unit cell. But operation and degradation of real PEMFC going along in stack instead of unit cell. Therefore in this work, ADT (Accelerated Degradation Test) of PEMFC was done in stack and the result from stack's test was compared with that of unit cell. The polymer electrolyte membrane was degraded by repeated electrochemical and mechanical degradation method among several ADT methods. Current densities of MEA at 0.6V decreased in stack and unit cell, 28.4% and 27.8% respectively after ADT for 312 hours. Hydrogen crossover current densities of membrane increased in stack and unit cell, 16.8% and 15.2% respectively after ADT for 312 hours. The result of ADT in stack was similar that of ADT in unit cell, which showed that ADT method of unit cell was available to the stack.

Key words: PEMFC, Accelerated Degradation Test, Stack, Membrane

1. 서 론

2013년에 현대자동차에서 세계최초로 연료전지차를 양산하고 일본에서는 연료전지차를 2015년에 시판함으로써 PEMFC 상용화가 본격적으로 시작되었다고 할 수 있다. 그러나 기존의 내연기관, 하이브리드, 전기차와 비교해 연료전지차가 경쟁우위를 차지하기 위해서는 가격 저감, 내구성 향상, 신뢰성 향상 등에 관한 연구개발이 계속 진행되어야 한다. 이중에서 PEMFC 내구성은 수명 그 자체뿐

만 아니라 가격, 신뢰성에 영향을 미치기 때문에 연료전지차의 시장 확대를 위해 특히 중요한 요소라고 할 수 있다.

승용차용 PEMFC의 수명목표는 운전시간 5,000시간이다[1]. PEMFC의 MEA (Membrane and Electrode Assembly) 내구성을 평가하는데 5,000시간은 너무 길므로 열화 가속시험 방법을 이용한다[2]. 지금까지 PEMFC 가속시험은 단위전지에서 주로 이루어졌다[3-5]. 상용화 시 PEMFC는 높은 출력을 내기 위해 단위전지보다 스택을 사용하므로 스택에서의 실제 내구성 평가가 이루어져야 하는데 그렇지 못했다. 스택에서의 MEA 열화 및 내구성은 가속시험방법보다는 정상 운전 후 수명이 다 했을 때 분석 평가하는 방법을 사용해 많은 비용과 시간이 소모되었다[6,7]. 그러므로 지금까지 MEA의 열화 및 가속시험 방법에 대해 단위전지에서 얻은 방법을 스택에 적용해 같은 결과가 나오는지 검토해야 할 필

†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.

요가 있다.

PEMFC MEA의 열화는 크게 전해질 막의 열화와 전극 열화로 분류된다. 또 전해질 막의 열화는 전기화학적 열화, 기계적(mechanical) 열화로 나뉜다. 전기화학적 열화는 셀 내에서 발생한 라디칼/과산화수소가 고분자막을 공격해 막이 열화되는 것을 말한다[8]. 기계적 열화는 수축/팽창에 의해 막에 핀홀이나 크랙이 발생하는 것이다[9]. 전극 열화는 백금 촉매 열화와 탄소지지체의 열화로 나뉜다. 백금 촉매 열화는 백금 촉매의 입자가 용해되고, 성장해 촉매 활성면적이 감소하는 현상이고[10,11] 탄소지지체 열화는 카본블랙이 높은 전압에서 산화되어 이산화탄소로 없어지는 현상이다[12]. PEMFC 구성요소의 열화 현상이 잘 발생하는 조건에 따라 가속시험 방법도 정해진다. 4종류의 열화 현상이 MEA에서 발생하므로 4종류의 가속 시험 방법이 있다고 할 수 있다[2]. 실제 PEMFC 구동 과정에서 열화는 한 종류에 의해서만 진행되는 것이 아니라 복합적으로 진행된다. 그래서 본 연구에서는 전해질막 열화가 전기화학적 열화와 기계적 열화가 반복해 일어나는 가속 시험 방법을 스택에 적용해 단위전지 결과와 비교하고자 하였다.

2. 실험

전극면적이 25 cm^2 인 HMC MEA를 사용하였고, 5개의 MEA를 적층한 스택의 온도, 유량, 상대습도(RH) 등 cell 운전조건을 station (CNL Energy Co, Korea)으로 제어하였다. 수냉식 방법에 의해 스택의 온도를 제어하였다.

전해질 막 가속 열화 방법은 전기화학적 열화와 기계적 열화를 반복하였다. 전기화학적 열화 방법은 OCV, 90°C , anode : H_2 300 ml/min, RH 10%, cathode : O_2 300 ml/min, RH 65% 조건으로 총 268시간 구동하였다. 기계적 열화는 가습/건조에 의한 전해질 막 팽창/수축을 반복하였는데 가습은 80°C , anode : N_2 1,000 ml/min, RH 100%, cathode : N_2 1,000 ml/min, RH 100% 조건을 10분간 유지하였고 건조는 80°C , anode : N_2 1,000 ml/min, RH 0%, cathode : N_2 1,000 ml/min, RH 0% 조건을 20분간 유지하여 가습/건조 열화는 총 44시간 반복하였다.

열화 후 전기화학적 방법에 의해 측정된 MEA의 특성은 전기화학적 표면적(Electrochemical surface area, ECSA), 임피던스에 의한 막 저항 및 부하전달 저항(Charge transfer resistance, CTR) 측정 등이었다.

ECSA는 Potentiostat를 이용한 Cyclo voltammetry (CV)로 측정하였다. CV는 anode와 cathode에 각각 수소(40 ml/min)와 질소(200 ml/min)를 공급하고, 셀 온도 70°C , 상대습도 100%에서 scan rate 30 mV/sec로 전압을 변화시키면서 전류를 측정하는데, 16cycle 후 측정된 값을 택했다.

막 저항 및 부하전달 저항은 Impedance Analyser (Solatron, SI 1287)를 이용해 측정하였다. 임피던스 측정은 anode와 cathode에 각각 수소(93 ml/min)와 공기(296 ml/min)를 공급하고, 셀 온도 70°C , 상대습도 100%, DC current 1A, AC amplitude 100 mA, Frequency 10,000 Hz-0.1 Hz 범위에서 측정하였다. 막을 통한 수소 투과도 측정을 위한 LSV 측정은 anode와 cathode에 각각 수소(40 ml/min)와 질소(200 ml/min)를 공급하고, 셀 온도 70°C , 상대습도 100%에서 scan rate 1 mV/sec로 0~0.5 V 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 스택에서 전해질 막 가속 시험

스택에서 전해질 막 열화 가속 시험 312 시간 후 각 셀 MEA의 I-V 성능을 측정해 Fig. 1과 Table 1에 나타냈다. OCV는 초기 0.987 V에서 0.961 V(5번 셀)까지 감소하였으며 0.6 V에서 전류 밀도도 $1,200 \text{ mA/cm}^2$ 에서 600 mA/cm^2 (3번 셀)까지 감소했다. 각 셀의 MEA는 모두 같은 제품으로 내구성도 같지만 셀의 위치에 따라 성능 감소가 많은 차이(12.5~50%)를 보이고 있다. 이것은 셀 위치에 따라 온도, 가스 조성, 상대습도, 전압, 압력 등의 조건이 차이가 발생했기 때문이다. 그러므로 MEA 열화는 MEA 구성 요소들의 내구성도 중요하지만 연료전지 구동 조건이 매우 중요함을 확인한 것이다.

스택에서 전해질 막 열화 가속 시험 312시간 후 각 셀의 임피던스를 측정해 Fig. 2에 나타냈다. 막 저항과 접촉저항을 나타내는 H.F.R (High Frequency Resistance)은 초기 $39.3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 에서 $73.6 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (3번 셀)까지 증가하였으며 전극 활성 면적을 나타내는 C.T.R 초기 값이 $1,024 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 에서 $1,177 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (3번 셀)까지 증가하였다. Fig. 1의 I-V 성능이 3번 셀에서 제일 낮았는데 이와 같은 3번 셀의 성능 감소가 C.T.R과 H.F.R이 제일 큰 것으로 설명이 된다.

수소투과전류밀도가 초기에 1.55 mA/cm^2 에서 가속운전 후 2.3 mA/cm^2 (2번 셀) 까지 증가하였다. 전체적으로 I-V 성능 감소에 비해 수소 투과 전류밀도 증가폭이 작다. 이것은 임피던스와 Fig. 4의 CV 그래프에서 나타난 전극 열화의 영향 때문이다. 막 열화 과정에서 Pt 촉매 활성 면적이 감소해 LSV 측정 과정 중 투과된 수소가 산화되지 않고 통과한 것이 원인이다[4]. 2번 셀이 수소 투과도가 제일 크지만 I-V 성능 감소는 작아 수소투과전류밀도가 전체 성능에 미

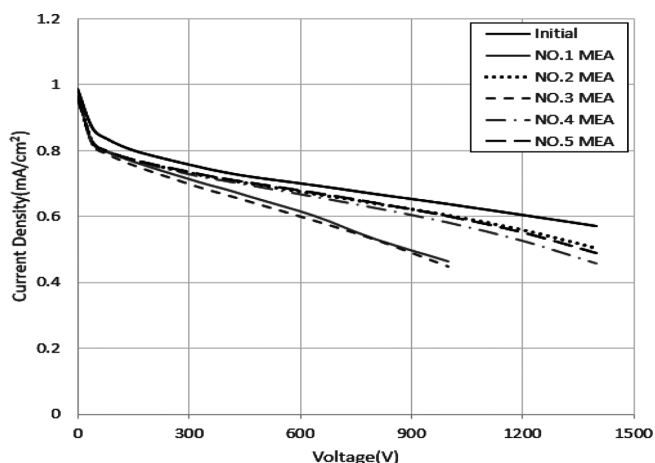


Fig. 1. I-V curves of MEAs in 5 cell stack after accelerated degradation test of electrolyte membrane for 312 hours.

Table 1. OCVs and current densities at 0.6V after accelerated degradation test of electrolyte membrane for 312 hours

	OCV (V)	Current Density@0.6 V (mA/cm^2)
Initial	0.987	1,200
NO.1 MEA	0.972	650
NO.2 MEA	0.967	1,050
NO.3 MEA	0.972	600
NO.4 MEA	0.962	900
NO.5 MEA	0.961	1,050

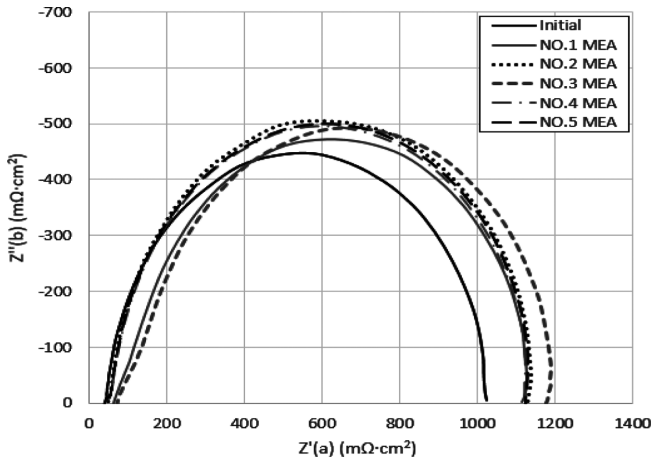


Fig. 2. Impedance curves of MEAs in 5 cell stack after accelerated degradation test of electrolyte membrane for 312 hours.

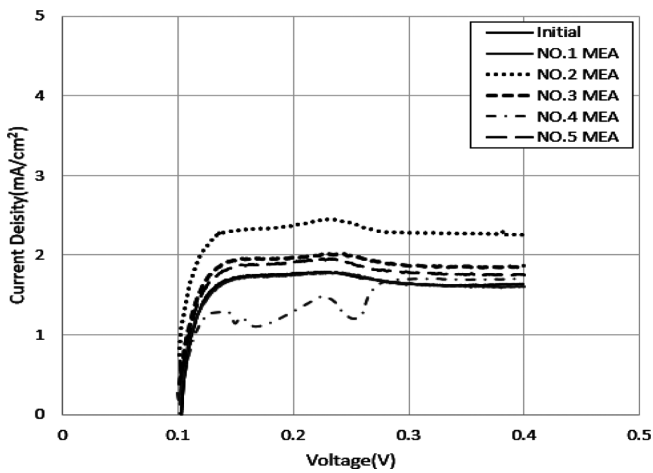


Fig. 3. Hydrogen crossover current densities of MEAs in 5 cell stack after accelerated degradation test of electrolyte membrane for 312 hours.

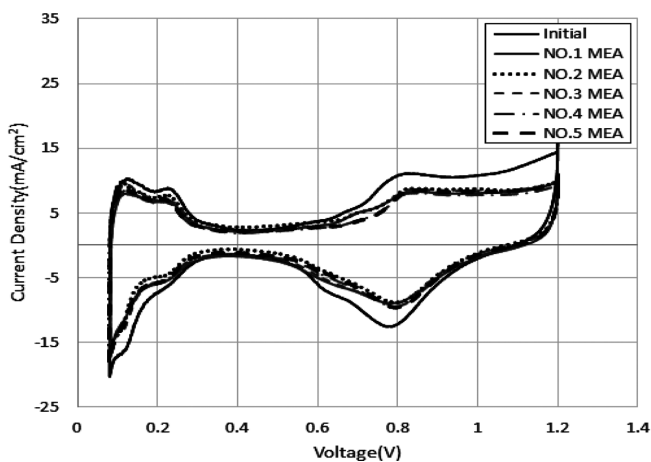


Fig. 4. Cyclic voltammograms of MEAs in 5 cell stack after accelerated degradation test of electrolyte membrane for 312 hours.

치는 영향이 작음을 알 수 있다.

스택에서 전해질 막 열화 가속 시험 312시간 후 CV에 의해 전해질 막 열화 전후 ECSA변화를 Fig. 4에 나타냈다. 전반적으로 전해

질 막 열화 후 거의 비슷한 활성면적을 나타냈다. 각 셀의 ECSA를 평균하여 초기값과 비교했을 때 24.6% 감소하였다. 막의 전기화학적 열화나 가습/건조의 기계적 열화는 막 열화 가속 시험 조건인데 전극열화가 발생한 것이다. 이것은 전기화학적 열화 가속 시험 중 cathode의 상대습도가 65%로 높기 때문에 백금 입자가 성장해서 활성 면적이 감소했기 때문이다.

3-2. 단위전지와 스택의 전해질 막 가속 시험 비교

전기화학적 열화와 기계적 열화 과정을 단위전지와 스택에 적용했을 때 차이가 얼마나 있는 지 확인하였다. 가속 열화 가속시험을 주로 단위전지에서 수행하였는데 실제로 연료전지는 스택에서 작동되므로 단위전지에서 연구한 결과가 스택에 적용될 수 있는지 확인하는 것은 중요하다. Fig. 5에 전해질 막 열화 전후의 단위전지와 스택의 I-V 성능 변화를 나타냈다. 단위전지에서 열화 가속 시간은 스택 보다 20시간 긴 332시간 이었다. 스택의 I-V는 5셀의 평균값이다. 0.6V에서 전류값 감소가 단위전지와 스택 각각 28.4%, 27.8%로 비슷한 결과를 나타내 단위전지에 적용한 막 열화 가속 시험 기법이 스택에 적용해도 같은 결과가 도출됨을 확인하였다.

Fig. 6에 전해질 막 열화 전후의 단위전지와 스택의 임피던스 변

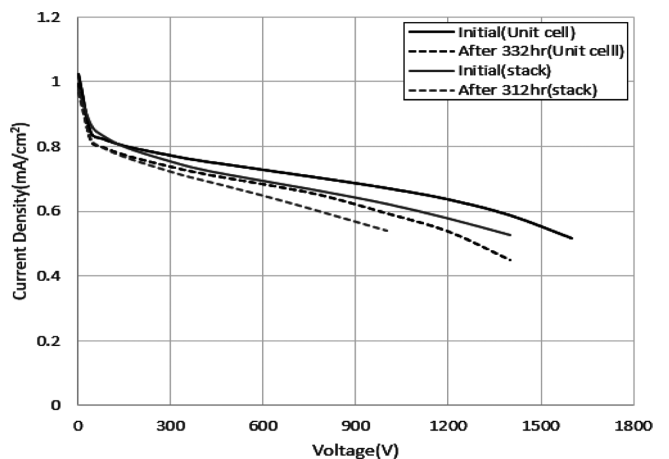


Fig. 5. Comparison of I-V performance between unit cell and stack after accelerated degradation test of electrolyte membrane.

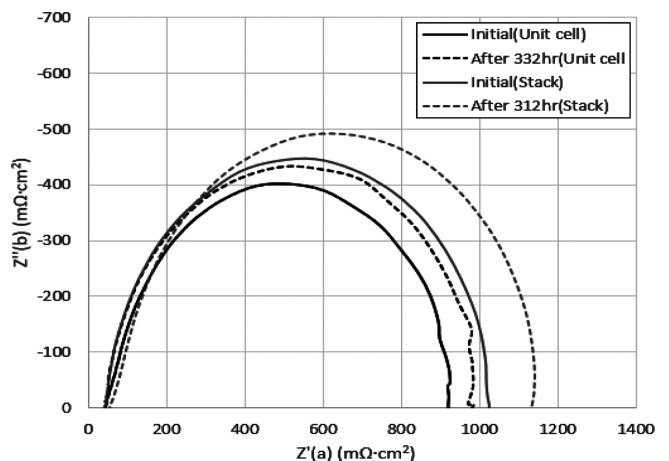


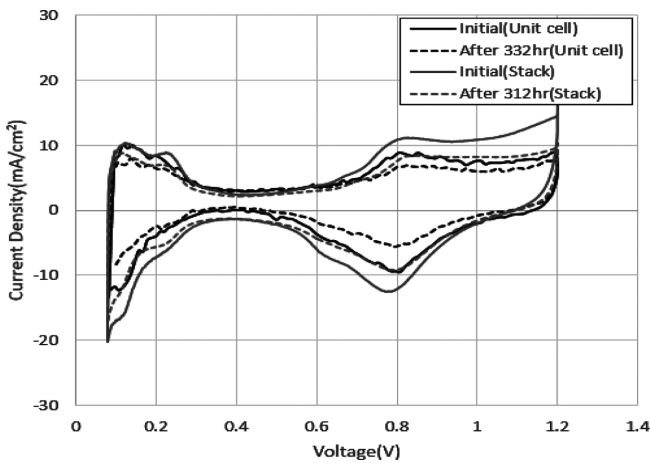
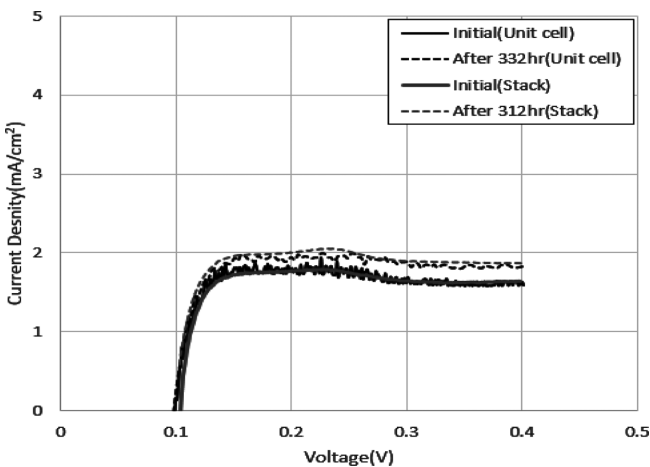
Fig. 6. Comparison of impedance between unit cell and stack after accelerated degradation test of electrolyte membrane.

Table 2. High frequency resistances and charge transfer resistances after accelerated degradation test of electrolyte membrane for 312 hours

	H.F.R. ($m\Omega \cdot cm^2$)	C.T.R. ($m\Omega \cdot cm^2$)
Initial	39.3	1,024.1
NO.1 MEA	61.7	1,106.7
NO.2 MEA	47.4	1,123.2
NO.3 MEA	73.6	1,177.6
NO.4 MEA	50.7	1,118.1
NO.5 MEA	46.9	1,123.4

화를 나타냈다. 접촉저항과 막저항을 나타내는 HFR의 증가가 단위 전지와 스택 각각 43.1%, 41.9% 증가해 비슷하다. 스택에서 HFR이 I-V에 미치는 영향이 매우 컸었는데 단위전지와 스택 HFR 증가 폭이 비슷해 I-V 증가 폭도 비슷한 결과가 나왔다고 본다. CTR은 단위전지와 스택에 차이가 있다. 임피던스에서 CTR은 실험조건에 매우 민감해서 재현성이 작으므로 전극의 성능변화는 CV의 ECSA 값을 참고하는 것이 좋다고 본다.

CV의 ECSA 값의 감소가 단위전지와 스택 각각 25.1%, 24.6%로 비슷한 결과를 나타냈다(Fig. 7). 전해질 막 열화시험이었지만 전극

**Fig. 7. Comparison of cyclic voltammetry between unit cell and stack after accelerated degradation test of electrolyte membrane.****Fig. 8. Comparison of hydrogen crossover current density between unit cell and stack after accelerated degradation test of electrolyte membrane.****Table 3. Comparison of MEA properties between unit cell and stack after accelerated degradation test of electrolyte membrane**

	Current Density @ 0.6 V	H.F.R.	C.T.R.	H.C.C.D	E.C.S.A
Unit cell	-28.4%	43.1%	41.9%	16.8%	-25.1%
Stack	-27.8%	41.9%	10.2%	15.2%	-24.6%

열화도 단위전지와 스택 열화가 동일한 형태로 진행됨을 확인한 것이다.

Fig. 8에 전해질 막 열화 전후의 단위전지와 스택의 수소투과 전류 밀도 변화를 나타냈다. 전해질 막 열화 후 수소투과도 증가가 단위전지와 스택 각각 16.8%, 15.2% 증가하였다. 전해질 막 열화에서 수소투과도는 매우 중요한 인자인데 비슷한 결과를 나타내 단위전지에 적용한 막 열화 가속화 시험 기법이 스택에 적용해도 같은 결과가 도출됨을 확인하였다.

Table 3에 단위전지와 스택에서 가속 시험 후 I-V 성능, 임피던스, 수소투과도, 전극활성면적 변화를 종합해 정리했다. 단위전지 가속 시험 시간이 20시간 스택보다 길어 전반적으로 단위전지가 스택보다 열화가 더 되었음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

전기화학적 열화와 기계적 열화가 반복해 일어나는 전해질막 열화 가속 시험 방법을 5셀 스택에 적용해 실험한 결과를 다음과 같이 정리하였다.

스택에서 각 셀의 MEA는 모두 같은 제품으로 내구성도 같지만 셀의 위치에 따라 온도, 습도, 전압 등 조건이 달라 312시간 열화 후 셀 간에 성능 차이가 있었다. 전해질막의 저항과 접촉 저항을 나타내는 H.F.R 값의 변화가 I-V 성능에 미치는 영향이 컸고, 전해질막의 핀홀과 크랙 발생에 의한 수소투과 전류밀도 증가는 I-V 성능에 미치는 영향이 작았다.

312시간 가속 시험한 5셀 MEA 성능들을 평균해 332시간 가속 시험한 단위전지 MEA 성능과 비교하였다. 전해질막의 주요 특성인 H.F.R.이 스택과 단위 전지 각각 43.1%, 41.9% 증가해 비슷하였고, 수소투과 전류밀도도 스택과 단위전지 각각 16.8%, 15.2% 비슷하게 증가하였다. 전해질 막 열화에서 H.F.R.과 수소투과도는 매우 중요한 인자인데 스택과 단위전지에서 비슷한 결과를 나타내 단위전지에 적용한 막 열화 가속화 시험 기법을 스택에 적용해도 같은 결과가 도출됨을 확인하였다.

감 사

본 연구는 지식경제부 산업융합원천기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. 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).
2. Garche, J. (Ed.), Encyclopedia of Electrochemical Power Sources,

- Vol 2, Life Limiting Consideration, Elsevier, Amsterdam, 848-867(2009).
- 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).
 - Song, J., Kim, S., Ahn, B., Ko, J. and Park, K., "Effect of Electrode Degradation on the Membrane Degradation in PEMFC," *Kor. Chem. Eng. Res.*, **51**, 68-72(2013).
 - Kim, T. H., Lee, J. H., Lim, T. W. and Park, K. P., "Degradation of Polymer Electrolyte Membrane under OCV/Low Humidity Conditions," *HWAHAK KONGHAK*, **45**, 345-350(2007).
 - 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).
 - Bing Li, Drew, C., Higgins, Q., Xiao, D., Yang, C., Zhng, M., Cai, Z. and Chen, J. M., "The Durability of Carbon Supported Pt Nanowire as Novel Cathodecatalyst for a 1.5 kW PEMFC Stack," *Applied Catalysis B: Environmental*, **162**, 133-140(2015).
 - Nagappan, R., Nazih, H. and Sanjeev, M., "Degradation Mechanism Study of Perfluorinated Proton Exchange Membrane Under Fuel Cell Operating Conditions," *Electrochimica Acta*, **53**, 3279-3295(2008).
 - Kang, J. and Kim, J., "Membrane Electrode Assembly Degradation by Dry/wet Gas on a PEM Fuel Cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 13125-13130(2010).
 - 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).
 - Xingwen, Y. and Siyu, Y., "Recent Advances in Activity and Durability Enhancement of Pt/C Catalytic Cathode in PEMFC: Part II: Degradation Mechanism and Durability Enhancement of Carbon Supported Platinum Catalyst," *J. Power Sources*, **172**(1), 145-154 (2007).