

## 저전류/저가습 조건에서 고분자 전해질 막 열화

김태희\*, 이정훈\*\*, 이호\*, 임태원\*\*\*, 박권필†

\*순천대학교 화학공학과, \*\*한국에너지기술연구원 고분자연료전지 연구단,  
\*\*\*현대자동차 환경기술연구소

## Degradation of Polymer Electrolyte Membrane under Low Current/Low Humidity Conditions

Taehee Kim\*, Junghun Lee\*\*, Ho Lee\*, Tae Won Lim\*\*\* and Kwopil Park†

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

\*\*Polymer Electrolyte & Fuel Cell Research Group, Korea Institute of Energy Research  
71-2 Jang-Dong Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

\*\*\*HMC Eco Technology Research Institute,  
104 Mabuk-dong Giheung-gu Yongin-si Gyeonggi-do 446-912, Korea

### ABSTRACT

During PEMFC operation, low current and low humidity conditions accelerate the degradation of perfluorosulfonic acid membrane. But, there have been no studies that clearly explain why these conditions accelerate the membrane degradation. In this study, the hydrogen permeability through the membrane, I-V polarization of MEA, fluoride emission rate(FER) in effluent water were measured during cell operation under low current densities and low relative humidity(RH). The experimental results were evaluated with oxygen radical mechanism the most commonly known for membrane degradation. It seems that low RH of anode is a good condition for  $H\cdot$  radical formation on the Pt catalyst and the low current condition accelerates the  $H\cdot$  to form  $HO_2\cdot$  radical attacking the polymer membrane.

**KEY WORDS** : PEMFC(고분자 전해질 연료전지), membrane degradation(막 열화), radical(라디칼), low current(저전류), low humidity(저가습)

### 1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)에 대해 수소 경제에 대비하고 있는 세계 각국이 관심을 집중하

고 있다. PEMFC는 정치용이나 운송용, 휴대용으로  
로서 상업화 가능성이 다른 연료전지에 비해 높다.  
가격과 수소 저장 및 공급 그리고 내구성, 신뢰성  
등이 PEMFC의 상용화단계에서 넘어야 할 장애물  
이다. 가격은 대량생산하면 하락할 것으로 예상할  
수 있는데 Rittmar 등<sup>1)</sup>은 자동차용으로 100만대일

†Corresponding author : parkkp@sunchon.ac.kr

때 목표치인 \$50/kW에 도달할 수 있다고 하였다. 수소저장 및 공급도 많은 진척이 있어 국내에서는 2006년에 수송용 연료전지 모니터링사업이 시작돼 3년 내에 수소충전소를 10군데 설치하기로 하였다.

정치용 PEMFC의 목표 수명은 40,000시간이고 승용차는 5,000시간, 버스는 20,000시간이나 아직 여기에 많이 미치지 못한 상태다. PEMFC의 내구성에 대해서는 2,000년 초까지는 연구결과들이 많이 보고 되지 않았으나 근래에 상용화를 위한 연구단계에서 수명연장을 위한 연구가 활발해지고 있다<sup>2-4)</sup>.

PEMFC의 핵심요소인 전극과 고분자 막의 열화가 PEMFC 단수명의 주요 원인이다. 고분자 막 열화를 발생시키는 원인은 불순물오염, 열, 전기화학적 열화, 압력 등을 들 수 있는데 다른 원인들은 그 메카니즘이 많이 밝혀졌으나 전기화학적 원인에 의해 고분자 사슬이 끊어지는 막 열화 현상에 대해서는 연구해야 할 것들이 아직 많이 남아있다.

1970년대 초 미국의 GE에서 발표한 PEMFC 운전조건에서 발생한 과산화수소가 금속이온들과 만나 라디칼을 형성하고 이 과산화수소와 라디칼에 의해 막이 열화 된다는 메카니즘이 지금까지 주로 받아들여져 왔으나<sup>5)</sup> 이 메카니즘이 다 맞지는 않다고 주장하는 연구자들이 있다<sup>6,7)</sup>. 이들은 과산화수소나 라디칼 외에 막을 열화시키는 다른 물질이 백금 촉매 상에서 O<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>가 만나 발생하고 있다고 추측하였지만 아직 이를 입증하지 못하였다. 내구성 실험은 장시간이 요구돼 실제 짧은 시간 내 그 결과를 알아볼 수 있는 가속실험이 이용되었다. Ex situ 조건으로 Fenton 용액에서 실험하는 방법과 in situ 조건으로 막이 열화가 잘 되는 OCV와 저가습 조건에서 막 열화실험을 많이 하였다. 그러나 왜 OCV와 저가습 조건에서 막 훼손이 잘 되는지는 명확하게 설명되지 않고 있다. 저전류는 전극의 전압과 전극 반응정도를 고려하면 OCV의 연장선상에서 있다고 생각할 수 있다. OCV는 한 점이나 저전류는 여러 점이므로 저전류 영역에서 전류값 변화에 따른 경향성을 볼 수 있고 이 경향성 있는 저전류 실험 결과로 메카니즘을 검토해 볼 수 있다.

본 연구에서는 저전류/저가습 조건에서 몇 가지 실험을 통해 나온 결과를 기존의 과산화수소와 라디칼에 의한 막 열화 메카니즘에 의해 설명할 수 있는지 검토해 보았다.

## 2. 실험

전극 크기 25 cm<sup>2</sup> 셀에 MEA와 테플론 개스킷을 넣고 100토크로 체결하였다. 셀은 70°C, anode와 cathode 가습수의 온도는 70°C로 하고, cathode에는 공기(292 ml/min)를 anode에는 수소(92 ml/min)를 각각 상압에서 공급하였다. 일정전류에서 24시간 활성화 시킨 후 I-V 성능 측정을 하였다. 저전류 (10, 40, 80 mA/cm<sup>2</sup>)에서 열화과정은 cell 온도를 80°C로 anode는 무가습으로, cathode 가습수의 온도는 70°C(RH : 65%), 유량은 정상 운전 조건과 동일하게 하였다. 144시간 동안의 열화 운전이 끝나면 다시 정상상태로 활성화 하고 I-V를 측정해 초기 I-V와 비교하였다.

고분자 막의 열화 정도는 수소투과도(permeability) 측정과 응축수에서의 FER(Fluoride Emission Rate) 측정을 통해 확인하였다.

열화 막의 수소 투과도는 전기화학적 방법으로 측정 가능하다. anode와 cathode에 각각 수소와 질소를 공급하고, 수소 crossover에 의해 나타나는 전류 값을 측정하였다. Potentiostat(Solatron, SI 1287)로 전압을 걸어주면 crossover된 수소는 cathode 쪽에서 산화 반응하여 전자를 내놓게 되는데 이 전자의 양을 측정하면 막을 통과한 수소 양을 알 수 있다. 한계전류밀도가 나타나는 전압까지 전압을 증가시키면서 수소 crossover 전류값을 측정하여 정상적인 막과 열화 된 막을 비교하였다.

FER은 셀 운전 중 배출 되는 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.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 저전류(10 mA/cm<sup>2</sup>), anode 무가습에 의한 고분자 막 열화

저전류 조건에서 짧은 시간(200시간) 동안에 고분자막을 열화 시켜 그 변화를 측정할 수 있는 가습조건으로 다음 세 경우를 고려할 수 있다. a) anode 무가습/cathode 무가습, b) anode 가습/cathode 무가습, c) anode 무가습/cathode 가습. a)의 경우는 막 자체가 건조해서 막을 통한 가스 확산이 느리고 그 결과 산소 수소반응에 의한 라디칼 형성이 잘 안 돼 막 열화 속도가 느릴 수 있고, 또 응축수가 작아 FER측정이 어려운 문제점이 있다. b)의 경우 cathode를 무가습 하더라도 전극 반응에 의해 발생하는 물이 있어 무가습 효과가 약하다. 그래서 막 열화를 제일 가속화 시킬 수 있는 가습 조건으로 c)를 택하였다. 정상적인 조건 하에서 MEA를 활성화 시킨 후 I-V 분극곡선을 측정하고 cathode에 3시간 동안 질소를 공급한 후 수소 투과도를 측정하였다.

수소투과도 측정이 끝나면 다시 cathode에 공기를 공급하여 정상적인 가습 조건하에서 3시간 운전한 후 anode를 무가습으로 하고 전류를 10 mA/cm<sup>2</sup>로 고정하고 시간에 따른 전압변화를 측정하였다(Fig. 1).

시간이 경과하면서 전압이 빨리 감소함을 보이

는데, 촉매와 막의 열화에 의한 결과라기보다 anode가 건조되면서 나타난 결과로 보인다. 예를 들면 anode 무가습에 의한 막의 수분함량의 저하로 이온 전도도가 낮아진 것 등이다. 144, 200시간 경과 후 I-V 성능을 초기 성능과 비교해 Fig. 2에 나타내었다. 200시간 경과 후, 전압 0.6V에서 전류가 처음보다 약 35% 감소해 급격한 성능감소를 보였다. 수송용 PEMFC의 운전목표시간은 5,000시간, 정치용 PEMFC의 운전목표시간이 400,000시간이란 점을 생각하면 본 운전조건이 가혹한 조건이란 것을 알 수 있다. 전압의 감소는 gas crossover의 영향으로 보이고 중간영역에서 약간의 기울기 증가 즉 막 전도도 감소에 의한 성능감소도 있었음을 나타내고 있다.

Fig. 3에 gas crossover 측정결과를 나타냈다. 막 열화에 의해 수소 투과도가 증가했다. 이는 Fig. 2의 I-V 성능 감소가 막의 열화에 의한 영향이 큼을 보인 것이다. MEA성능 감소 원인은 전극과 막을 들 수 있는데 전극의 백금촉매는 상대습도가 높은 조건에서 입자성장이나 성능을 감소시킬 수 있지만<sup>8)</sup> 저가습 조건에서는 별 문제가 없어 전극에 의한 영향은 미미하다 할 수 있다.

고분자 막 사슬에서 끊겨져 나온 불소이온의 농도를 cathode condenser의 응축수에서 분석하였다

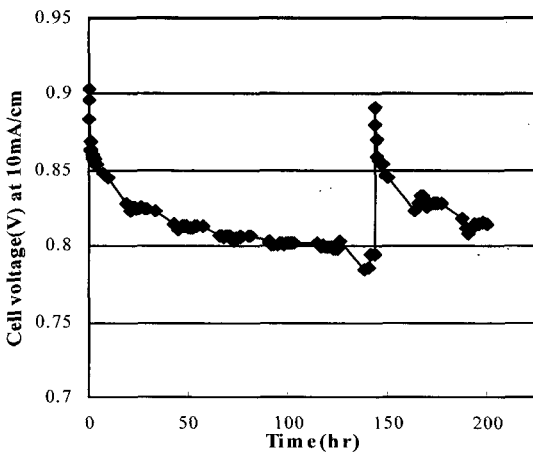


Fig. 1 Cell voltage changes during operation under low current density at 10 mA/cm<sup>2</sup>

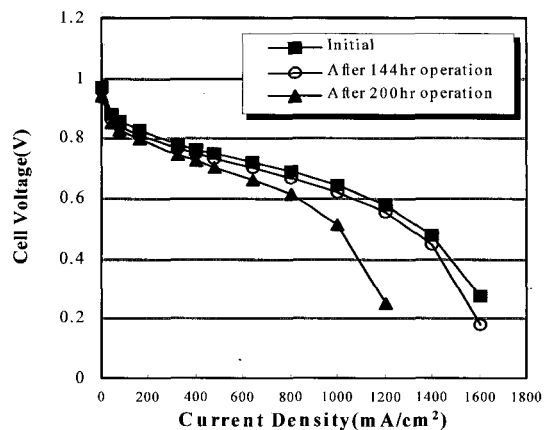


Fig. 2 I-V curves before and after operation under low current density at 10 mA/cm<sup>2</sup>

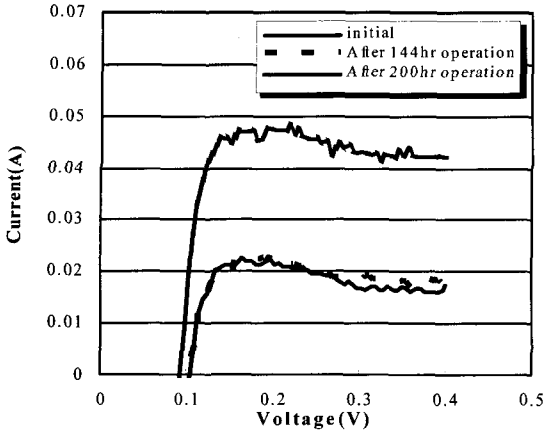


Fig. 3 Hydrogen crossover before and after operation under low current density at 10 mA/cm<sup>2</sup>

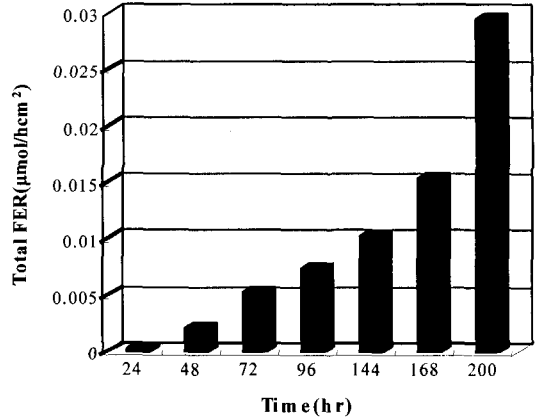
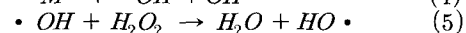
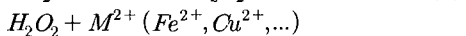
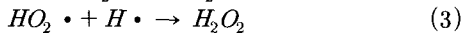
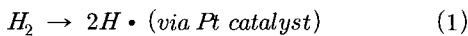


Fig. 4 Total FER during operation under low current density at 10 mA/cm<sup>2</sup>

(Fig. 4). 시간이 경과함에 따라 불소이온 농도가 증가 즉 막 열화속도가 가속화됨을 보인다. 따라서 gas crossover의 증가는 고분자 사슬이 끊어지면서 생긴 공간(pin hole) 때문이라고 생각할 수 있다. 위 세 결과를 종합해보면 저전류/anode무가습 조건에서 고분자 사슬이 끊겨 gas crossover가 발생하고 이로 인해 MEA 성능이 감소했다. 그러면 왜 저전류, 저가습(anode 무가습) 조건에서 막 열화가 잘 되는지 잘 알려진 고분자 막의 열화 메카니즘 즉 과산화수소/라디칼에 의한 막 열화 메카니즘을 토대로 검토해보고자 한다.

### 3.2 메카니즘 검토

전기화학적 고분자막 열화 메카니즘으로 받아들여지고 있는, GE에서 제시한 과산화수소와 라디칼 생성 메카니즘은 다음과 같다<sup>5)</sup>.

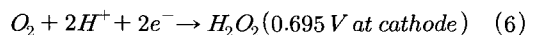


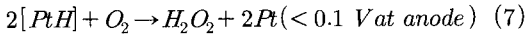
(1)반응에서 수소가 백금에 원자상태로 흡착되

고 막을 통과해 온 산소와 만나 (2)반응에 의해 라디칼을 형성한다. 그리고 이 라디칼이 백금상의 수소와 만나 과산화수소를 형성하고 이 과산화수소가 2가 금속 이온과 OH 라디칼을 형성한다. 과산화수소가 막을 통과해 cathode에서 금속이온과 만나 라디칼을 생성해 cathode 쪽 막도 열화 시킨다.

먼저 저전류 조건에서 막 열화가 잘되는 이유를 검토해 보았다. 저전류 조건에서는 수소와 산소가 작은 양 사용되기 때문에 높은 수소와 산소 분압에 의한 가스의 막 통과가 유리하다. 막을 통과해 수소와 산소가 촉매 상에서 만나야 라디칼이나 과산화수소가 생성되므로 두 기체의 막 통과가 중요한데 기체의 막 투과도는 기체의 분압에 비례하므로 저전류 상태가 전류가 많이 흐를 때보다 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/라디칼 생성에 유리하다. 실제로 Wang등<sup>9)</sup>의 실험에 의하면 전극이 접촉되지 않은, 막과 가스켓이 접촉된 부분에서 막 열화가 많이 일어난 경우가 있다고 보고되었는데 이 부분이 전극이 없어 반응이 일어나지 않아 가스 투과가 잘 되었기 때문이라고 보고 있다.

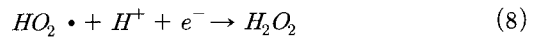
PEMFC 운전 중 과산화수소의 발생 반응은 다음과 같다.





10 mA/cm<sup>2</sup> 상태가 보통 0.9 V 이상이므로 전압으로 보았을 때 (6)의 반응이 잘 진행될 수 있다. 그러나 anode에서 수소 산화 반응속도가 높지 않기 때문에 막을 통해 오는 수소가 이온이 작고 외부 회로에서 전자 공급양도 작기 때문에 이 반응은 잘 일어나지 않는다. (7)의 반응은 10 mA/cm<sup>2</sup>에서 anode의 전압이 0.1 V 이하이므로 전압조건이 맞고, 백금과 결합한 수소가 막을 통해 넘어온 산소와 반응해 과산화수소의 생성이 가능하다. 저전류 상태이므로 산소 분압이 높아 산소가 막을 잘 투과할 수 있고 백금과 결합한 수소는 산화 반응 ( $[PtH] \rightarrow H^+ + e^-$ )으로 많이 가지 않으므로 (7) 반응은 잘 진행될 수 있다. 잘 알려진 고분자막의 열화 메커니즘에서는 Fenton 반응식에 의해 과산화수소 형성 후 라디칼로 간다고 알려져 있으나  $[PtH] + O_2 \rightarrow HO_2 \cdot$  처럼 과산화수소를 거치지 않고 직접 라디칼로 반응이 진행돼 과산화수소보다 강력한 라디칼에 의해 막 열화가 심하게 일어날 수 있다. 고분자막 열화를 시키는 것은 기존 메커니즘에 의하면 과산화수소와 라디칼이지만 직접 과산화수소에 의한 막 열화 정도는 높지 않다고 보고되었다<sup>5,6)</sup>. 그리고 두 산소 라디칼 중에서

• OH 라디칼은 과산화수소와 철, 구리 등 금속 이온과 만나 생성되는데 본 실험에서 응축수를 ICP로 분석한 결과 금속이온들이 검출되지 않아  $HO_2 \cdot$ 에 의한 막 열화에 의한 것으로 보인다. (2)반응에 의해 생성된 라디칼은 (8) 반응처럼 수소 이온과 만나 과산화수소로 갈 수 있으나 저전류 조건에서는 고전류에서 보다 프로톤 생성이 잘 안 되므로 라디칼이 막 열화에 약한 과산화수소로 많이 가지 않고 막을 직접 공격할 가능성이 높다.



이상을 종합해 보면 저전류 조건에서는 수소와 산소의 분압이 높아 가스의 crossover가 증가하고,  $[PtH]$ 가 산소라디칼을 형성하기 유리하며 이 산소라디칼이 과산화수소로 많이 가지 않고 직접 막을 공격할 수 있는 조건이 되어 막 열화가 잘 된다고 볼 수 있다.

다음으로 무가습/저가습에서  $H_2O_2$ /radical 발생이 유리한 점을 검토해보았다. 무가습/저가습 조건에서는 높은 수소 및 산소 분압에 의해 가스 투과가 유리하다. 수소와 공기가 수분을 많이 함유하지 않으면 cell 유입 가스 중 수소와 산소 농도(분압)가 높아지고 따라서 이들 가스의 막 투과도가 높

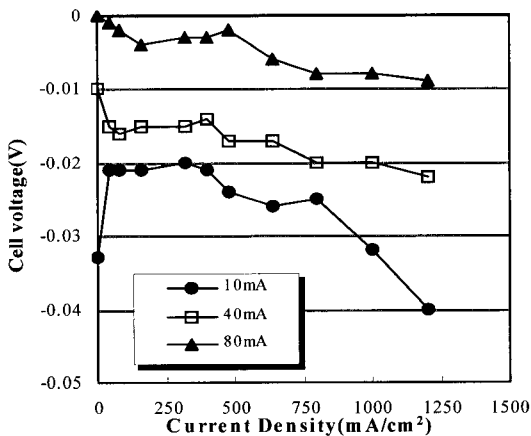


Fig. 5 Comparison of cell voltage drops operated at different current densities

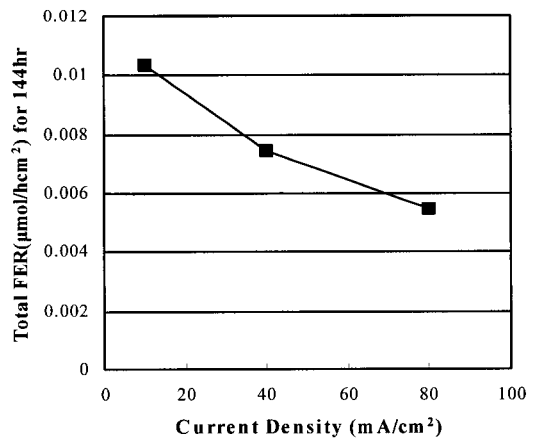


Fig. 6 Comparison of FER after 144hr operation at different current densities

아저  $H_2O_2$ /radical 형성이 잘 되게 된다. 예를 들어  $70^\circ C$ (수증기압 : 31.16 kPa) 가습기를 통과한 산소의 분압은 70.17 kPa이지만 무가습으로 cell에 직접 유입될 경우 101.33 kPa이어서 31.16 kPa만큼 산소분압이 증가하고, 산소 투과도는 분압에 비례하므로 투과도가 약 1.4배 증가하게 된다. 그러나 막 젖음성이 가스 투과도에 미치는 영향은 크다. Sakai 등<sup>10)</sup>에 의하면 물을 50 wt% 함유한 막에 비해 물이 완전히 없는 막의 산소 투과도가 약 10배 낮을 정도로 막 건조 정도가 가스 투과도에 미치는 영향은 크다. 따라서 위 두 가지 영향을 모두 고려할 때 분압보다 막 젖음성이 가스 투과도에 미치는 영향이 더 커 무가습/저가습 조건에서 실제 가스 투과도는 감소했으리라 생각된다. 상대습도의 변화에 의해 촉매표면 상태가 변하고  $H_2O_2$ /radical 발생 속도 변화가능성이 있다. Fenton 등은 Pt/C 촉매와 PtCo/C 촉매의 FER를 30% RH와 100% RH에서 비교하였다<sup>7)</sup>. 30% RH에서 PtCo/C 촉매의 FER값이 Pt/C에 비해 약 1/2이었다. 이것은 막의 열화가 RH에 따른 막의 성질 변화에 의한 것보다 촉매의 영향이라는 것을 보여준 것이다. 그리고 RH에 따른 촉매 표면성질의 변화는 촉매형태에 더 많이 의존하는 것으로 잘 알려져 있다<sup>11)</sup>.

이상을 종합해 해보면 무가습/저가습에서 막 열화가 잘 되는 이유는, 상대습도가 낮으면 촉매 표면 상태가 산소라디칼을 많이 발생시킬 수 있는 조건이 된다고 라디칼 메카니즘으로 설명할 수 있을 것이다. 뿐만 아니라 저가습일 때 막 내에 생성된 라디칼 농도는 막이 정상적으로 가습되었을 때와 비교하면 수분함량의 감소에 의해 상대적으로 높아질 수 있다.

### 3.3 전류 증가가 막 열화에 미치는 영향

전류밀도를 40, 80 mA/cm<sup>2</sup>로 하고 anode 무가습 조건으로 144시간 열화시킨 후 I-V분극곡선을 측정해 열화시험 전과 전압차이를 Fig. 5에 나타냈다. 전류밀도가 증가할수록 전압차가 적어 성능 열화가 작았음을 보이고 있다.

Fig. 6은 각 전류밀도에서 144시간대의 FER값을 비교한 것이다. 전류밀도가 높을수록 FER이 작은 것을 보여 Fig. 5의 성능저하와 비슷한 경향을 보였다. 즉, I-V 곡선에 나타난 MEA의 성능저하는 고분자 막의 열화에 의한 영향이 큼을 보인 것이다.

전류가 높을수록 cathode 전압은 낮아지고 anode 전압은 높아져 (6)과 (7)반응에 의한 과산화 수소 생성속도가 저하된다. 특히 전류가 높아질수록 [PtH]가 산소와 만나 라디칼을 형성하는 분율이 낮아지고 대신 본래의 전류를 발생하는  $[PtH] \rightarrow H^+ + e^-$  분율이 높아져 막 열화속도가 감소하게 된다.

## 4. 결 론

저전류/저가습 조건에서 고분자막 열화실험을 수행하고 그 결과를 산소라디칼/과산화수소 막 열화 메카니즘에 의해 검토하였다. 200시간 anode 무가습, 10 mA/cm<sup>2</sup> 저전류 조건에서 운전한 결과 0.6 V에서 전류가 처음보다 약 35% 감소함을 보였다. 수소투과도도 증가하고 FER값도 증가하여 성능 감소의 주요원인은 고분자 막의 열화에 의한 것으로 나타났다. 전류밀도가 증가할수록 I-V성능 감소 및 고분자막 열화정도가 감소했다. 저전류/anode 무가습 조건에서 고분자 막 열화가 잘 되는 것은 건조한 anode에서 Pt 촉매에 수소원자가 결합된 상태 즉 [PtH]로의 반응이 잘 일어나고 이 [PtH]가 저전류 조건에서  $H^+$ 로 가지 않고 과산화수소와 산소라디칼로 특히 산소라디칼로 갈 수 있는 조건이 되기 때문으로 사료된다.

## 후 기

본 연구는 산업자원부의 수소·연료전지 사업단 지원을 받아 수행 되었습니다.

## 참 고 문 헌

- 1) R. V. Helmolt, U. Eberle, "Fuel cell vehicles : Status 2007," J. Power Sources, Vol. 165, 2007, pp. 833-843.
- 2) S. J. C. Cleghorn, D. A. Mayfield, J. C. Moore, D. A. Moore, G. Rusch, T. W. Sherman, N. T. Sisofo, U. Beuscher, "A polymer electrolyte fuel cell life test: 3years of continuous operation," J. Power Sources, Vol. 158, No. 1, 2006, pp. 446-454.
- 3) Qiao J., Saito M., Hayamizu K. and Okada T., "Degradation of Perfluorinated Ionomer Membranes for PEM Fuel Cells during Processing with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", J. Electrochem. Soc., Vol. 153, No. 6, 2006, pp. A967-A974.
- 4) L. Zhang, S. Mukerjee, "Investigation of Durability Issues of Selected Nonfluorinated Proton Exchange Membrane for Fuel Cell Application", J. Electrochem. Soc., Vol. 153, No. 6, 2006, pp. A1062-A1072.
- 5) A. B. Laconti, M. Hamdan, 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.
- 6) V. Mittal, H. R. Kunz, J. M. Fenton, "Is H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Involved in the Membrane Degradation Mechanism", Electrochem. and Solid-State Letters, Vol. 9, No. 6, 2006, pp. A299-A302.
- 7) W. Liu, D. Zuckerbrod, "In Situ Detection of Hydrogen Peroxide in PEM Fuel Cells", J. Electrochem. Soc., Vol. 152, No. 6, 2005, pp. A1165-A1170.
- 8) J. Xie, D. L. Wood III, D. M. Wayne, T. A. Zawodzinski, P. Atanassov, R. L. Borup, "Durability of PEFCs at High Humidity Conditions", J. Electrochem. Soc., Vol. 152, No. 1, 2005, pp. A104-A113.
- 9) H. Wang, G. A. Capuano, "Behavior of Raipore Radiation-Grafted Polymer Membranes in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Fuel Cells", J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 3, 1998, pp. 780-784.
- 10) T. Sakai, H. Takenaka, N. Wakabyashi, Y. Kawami, E. Torikai, "Gas Permeation Properties of Solid Polymer Electrolyte (SPE) Membranes", J. Electrochem. Soc., Vol. 132, No. 6, 1985, pp. 1328-1332.
- 11) V. S. Murthi, R. C. Urian, S. Mukerjee, "Oxygen Reduction Kinetics in Low and Medium Temperature Acid Environment: Correlation of Water Activation and Surface Properties in Supported Pt and Pt Alloy Electrocatalysts", J. Phys. Chem. B, Vol. 108, 2004, pp. 11011-11023.