Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 36, No. 5, 2025, pp. 458~476
DOI: https://doi.org/10.7316/JHNE.2025.36.5.458

JHNE
pISSN 1738-7264 • eISSN 2288-7407

수소 모빌리티 활용 고분자 전해질 연료전지의 열화 및 성능 회복 기법에 관한 고찰

정현성[1,2] · 함성현[1] · 임성대[1,2] · 김민진[1,2†]

[1]한국에너지기술연구원 연료전지 연구실, [2]과학기술연합대학원대학교 수소에너지공학

Review of Degradation and Performance Recovery Methods for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells in Hydrogen Mobility Applications

HYEONSEONG JEONG[1,2], SEONGHYEON HAM[1], SUNG-DAE YIM[1,2], MINJIN KIM[1,2†]

[1]Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea
[2]Hydrogen Energy Engineering, University of Science and Technology, 217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34113, Korea

[†]Corresponding author :
minjin@kier.re.kr

Received 12 August, 2025
Revised 3 September, 2025
Accepted 3 September, 2025

Abstract >> Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) are a promising clean energy technology for reducing carbon emissions in transportation. Despite recent commercialization progress, long-term performance degradation remains a key challenge. Once thought irreversible, degradation has been found to include a reversible component, as shown by voltage recovery during start-up and shutdown events. This finding has inspired the development of various recovery strategies. This paper reviews major PEMFC degradation mechanisms and recovery methods, emphasizing those suited to vehicle systems. Each approach is evaluated for operational feasibility, system compatibility, and underlying mechanisms. Future directions for practical, system-level recovery implementation are also discussed.

Key words : Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell(고분자 전해질 연료전지), Reversible degradation(가역 열화), Performance Recovery(성능 회복), Fuel Cell Electric Vehicle(연료전지 전기차), Driving Cycle(운전 사이클)

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 탄소 중립 실현을 위한 차세대 에너지원으로 주목받고 있으며, 이에 따라 성능, 내구성, 비용 측면의 기술적 개선을 중심으로 다양한 연구가 진행되고 있다[1,2]. 특히 고분자 전해질 연료전지는 낮은 작동 온도에서의 우수한 시동성과 높은 동력 밀도를 바탕으로, 운송 분야에 적용하기 적합한 기술적 이점을 기반으로 차량을 포함한 다양한 모빌리티 응용 분야에서 상업적 도입이 이루어지고 있다[3,4].

반면 고분자 전해질 연료전지는 짧은 수명으로 인해 상용화 확대의 핵심 요건인 내구성 확보에 한계를 보이는 중이다. 현재 요구되는 수명 기준에 비해 상대적으로 낮은 내구성은, 기존 내연기관 시스템이나 타 에너지 변환 기술 대비 경쟁력 확보에 있어 주요 제약 요인으로 작용하고 있다. 이에 따라 성능 저하의 원인을 규명하고 이를 억제 또는 회복하기 위한 다양한 접근이 시도되고 있다[5-11].

선행 연구에 따르면, 연료전지의 성능 저하는 주로 스택 구성 요소의 열화에 기인한다. 대표적인 원인으로는 1) 백금(Pt) 촉매의 용해, 응집, 탈락에 따른 전기화학적 활성 표면적(Electrochemical Surface Area, ECSA) 감소, 2) 백금 산화로 인한 촉매 활성 저하, 3) 이오노머 및 전해질막의 화학적, 기계적 손상, 4) 라디칼에 의해 생성된 설폰산기(-SO_3H)의 촉매 흡착, 5) 탄소 지지체의 부식(산화)으로 인한 전극 구조 붕괴 및 물질 전달 저항 증가 등이 있다[12]. 이러한 열화는 활성화 과전압, 저항 과전압, 농도 과전압에 영향을 미치며, 결과적으로 스택 전압의 점진적인 저하를 초래한다.

기존에는 이러한 열화 현상이 대부분 비가역적인 것으로 간주하였으나, 시동-정지 사이클 이후 성능이 일정 수준까지 회복되는 현상이 관찰되면서, 일부 열화가 가역적인 특성을 가질 수 있음이 보고되었다[13]. 이후 열화는 회복 가능 여부에 따라 ‘가역 열화’와 ‘비가역 열화’로 구분되며, 이에 대한 성능 회복 연구가 다수 수행되고 있다[14]. 하지만 실제 연료전지 운전 환경에서는 두 열화 유형 간의 경계가 명확하지 않다. 일반적으로는 초기 열화는 가역적인 특성을 보이다가 장기간 지속되면 비가역적으로 고착화되는 경향이 있다. 본 논문에서는 이러한 특성을 고려하여 열화가 비가역적으로 전환되기 이전, 일정한 처리를 통해 성능 회복이 가능한 상태를 ‘가역 열화’라 판단하기로 한다.

현재까지의 사전 연구를 정리해 보면 다양한 회복 절차가 제안됐으나 대부분은 조건과 환경이 제어된 실험실에서 수행되었으며 연구의 범위 또한 소재 수준에서의 회복 특성에 국한된 경우가 많다[15]. 반면, 실제 차량 운전 환경에서의 적용 가능성을 고려한 연구는 상대적으로 드물며 운전 사이클 내 회복 절차를 통합하는 실용적 방법론 또한 명확히 정립되지 않은 실정이다.

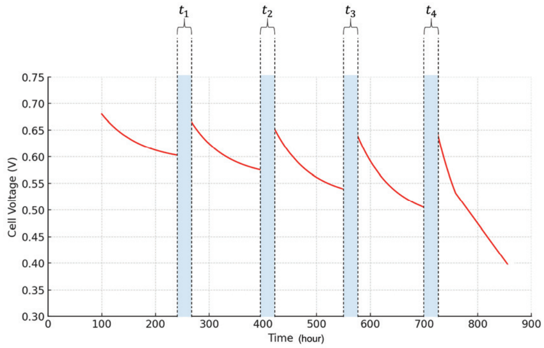


Fig. 1. Cell voltage behavior under repeated load operation and recovery procedures. Each ti period indicates a 12-hour shutdown-based recovery applied after 144 hours of operation. Voltage before shutdown and after restart following thermal stabilization was compared to assess reversible and irreversible degradation

Fig. 1은 반복적인 부하 운전과 회복 절차 적용에 따른 셀 전압의 변화를 나타내는 예시이다[16]. 각 사이클에서 정지 직전과 재시동 이후 안정화된 전압을 비교함으로써 열화 특성에 대해 정성적 분석을 할 수 있다. 한편, 재시동 직후에는 셀 내부가 열평형에 도달하지 않아 전해질 및 이오노머의 수분 상태, 가스 공급 조건 등이 불안정할 수 있으므로 회복 조건의 효과가 안정적으로 반영되는 시점의 전압을 기준으로 비교한다. 정지 직전 전압은 가역 열화와 비가역 열화가 모두 반영된 상태이며 재시동 이후 전압은 가역 열화가 회복된 상태로 비가역 열화만 존재한다고 간주된다.

이를 통해 재시동 이후 전압 간의 감소는 비가역 열화의 진행을, 회복 절차 적용 전의 정지 전압과 그 이후 재시동 시점의 전압 간의 차이는 가역 열화 회복 범위를 나타낸다. 반복적인 회복 절차 적용 시 일정 수준의 전압 복원이 지속적으로 관찰된다면 이는 회복 절차가 가역 열화를 효과적으로 회복시킨다고 판단할 수 있다[16].

일반적으로 가역 열화는 회복 또는 재시동 직후 초기 운전 구간에서 관찰되는 급격한 비선형적 성능 저하로 특징지어지며, 적절한 회복 절차를 통해 일정 수준까지 복원될 수 있다[17]. 반면, 비가역 열화는 상대적으로 느리게 진행되며 복구되지 않는 영구적인 성능 저하를 유발하고, 주로 소재의 구조적 손상과 관련이 있다. 이러한 열화는 소재의 내구성 향상 및 설계 개선, 그리고 적절한 제어를 통해 사전 방지할 수 있는 것으로 보고되고 있다[18,19].

본 논문의 목적은 현재까지 제안된 다양한 가역 열화 회복 절차에 관한 연구 들을 종합 정리하고 실제 연료전지 전기차(Fuel Cell Electric Vehicle, FCEV)의 운전 환경에 적용할 수 있는 성능 회복 방법을 선별하여 향후 적용 방향을 제시하는 것이다. 이를 위해, 연료전지 전기차에 적용되고 있는 고분자 전해질 연료전지 스택의 구성 요소 및 대표적인 차량 운전 사이클을 고찰하고, 각 운전 사이클에서 나타나는 열화 특성과 이에 대응할 수 있는 회복 절차를 정리하는 방식으로 논문을 구성하였다. 참고로 연료전지 전기차는 연료 개질기를 포함하지 않으므로, 개질 가스로 인한 피독 현상은 논외로 한다.

2. FCEV의 구성과 열화

2.1 연료전지 차량의 구성

실제 스택의 출력 전압은 각 셀 전압의 합으로 나타나며, 셀 전압은 이론적인 전위에서 각 셀 내에서 발생하는 과전압을 차감한 값이다. 이러한 과전압은 촉매층, 전해질막, 기체확산층(Gas Diffusion Layer, GDL) 등 전극 구성 요소에서 발생하는 물리화학적 저항에 기인한다. 각 구성 요소의 열화는 저항 증가를 유발하여 전압 손실로 이어진다[20]. 이에 스택 전압의 변화는 연료전지 내부 구성 요소의 열화 상태를 반영하는 대표적 지표로 활용되고 있다.

고분자 전해질 연료전지는 전해질막을 중심으로 양옆에 각각 백금 촉매를 포함한 연료극와 공기극 전극 층이 배치된 형태로 구성된다. 각 전극 층의 외부에는 기체확산층이 접합되어 있고 이것을 막전극 접합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)라 한다. 차량용 연료전지 시스템에서는 막전극 접합체를 금속 분리판과 함께 직렬로 적층하여 스택을 형성하며 이를 통해 개별 셀의 저전압을 보완하고 시스템 전체에서 요구되는 고전압을 구현할 수 있다.

한편, 스택 내 수소와 산소, 냉각수 등의 유체 흐름은 주로 병렬 구조로 설계된다. 이러한 병렬 설계는 셀 간 반응물 농도, 온도, 수분 상태의 불균일성을 유발할 수 있으며, 특정 셀에서 반응물 부족, 온도 편차, 물 관리 문제 등이 발생하면 국부적인 열화의 원인이 될 수 있다.

차량용 고분자 전해질 연료전지 스택은 일반적으로 수십에서 수백 개의 단위 전지로 구성되어 있으며, 개별 셀의 성능 저하가 전체 스택의 출력 성능에 직접적인 영향을 미칠 수 있다[21]. 예를 들어, 특정 셀의 MEA에 국부적인 손상이 발생하면 해당 셀의 전압이 급격히 감소하고, 이는 전체 시스템 전력 출력에 영향을 미치며 궁극적으로 스택의 수명 단축으로 이어질 수 있다. 따라서 고분자 전해질 연료전지 스택 내에서 발생하는 열화 현상은 단일 셀 수준을 넘어, 스택 전체의 운전 조건과 구성 요소 간의 상호작용을 함께 고려할 필요가 있다. 이는 실제 차량 시스템 운전 조건을 반영한 열화 및 회복 절차 연구의 중요성을 말해준다.

또한 연료전지와 배터리가 결합한 하이브리드 전원 시스템으로 구성된 경우, 배터리가 차량의 일부부하를 담당함으로써 연료전지 스택에는 열화 회복에 필요한 운전 환경을 제공할 수 있다. 다시 말해 하이브리드 구조는 연료전지의 부하 조건을 조절하거나 일시적인 운전 정지를 구현하는 등, 가역 열화 회복에 필요한 조건을 확보하는데 기여할 수 있다.

2.2 차량의 운전 사이클

차량의 운전 사이클 중 연료전지 성능 저하에 영향을 미치는 주요 운전 형태는 공회전(idling), 부하 변동(Dynamic load), 시동-정지(start-up/shut-down) 세 가지

Table 1. Characteristics and degradation phenomena of major driving modes contributing to PEMFC performance loss

Driving Mode	Characteristics	Observed Degradation	Reversibility
Idling	Approx. 1.0 V cell voltage Low current density(~10 mA/cm^2) Low humidity condition Hydrogen permeation and O_2 crossover prone	Pt oxidation Pt dissolution/agglomeration Sulfonic acid group loss from PFSA membrane Sulfonic acid group adsorption on catalyst layer Carbon corrosion Localized hot spots	O X X O X X
Dynamic load	Voltage cycling between 0.6-1.0 V Repeated low and high humidity conditions Frequent fluctuation in gas demand	Pt oxidation Pt dissolution/agglomeration Pt migration Carbon corrosion Membrane degradation Ionomer redistribution Localized hot spots	O X X X X O X
Start-up/ Shut-down	Air ingress into the anode Formation of air/H_2 interface Cell potential spike up to~1.5 V	Pt dissolution Pt detachment Carbon corrosion Catalyst layer hydrophilization Membrane degradation Ionomer non-uniform distribution	X X X O X X

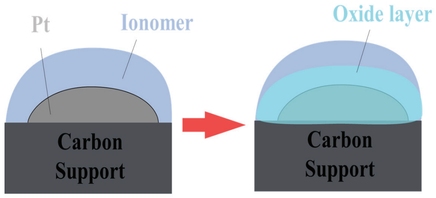
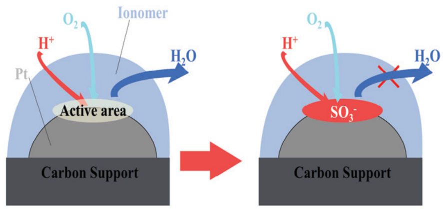
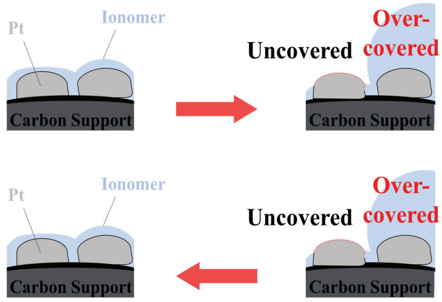
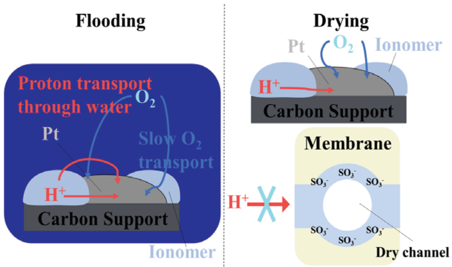
가 대표적이다[22-26]. 이들 운전 형태는 모두 전극 전위, 반응 환경, 수분 상태 등 연료전지 내부 물리화학적 조건에 영향을 미치며 가역 및 비가역적 열화의 원인이 된다. 반면 일정한 출력에서 안정적인 전압이 요구되는 운전 형태에서는 상대적으로 성능 저하가 크게 발생하지 않는다. Table 1에는 각 운전 사이클의 특징 및 관측되는 열화의 종류와 가역성을 나타내었다.

공회전은 차량이 정지 상태에서 연료전지만 작동하고 있는 경우로, 연료전지가 차량의 보조 장치를 작동시키기 위해 최소한의 전력을 제공하거나 배터리가 그 역할을 맡으며 연료전지는 전력을 제공하지 않는 상태이다. 이때, 공기극은 상대적으로 높은 전위를 유지하게 되며, 이는 개방회로 전압(Open Circuit Voltage, OCV)에 근접한 수준까지 상승한다[27]. 또한 전기화학 반응이 거의 일어나지 않아 물 생성량이 매우 적기 때문에, 전해질막이 탈수되기 쉬운 조건이 형성된다. 공회전에서 관찰되는 가역 열화 현상으로는 고전압으로 인한 백금 산화와 전해질막의 PFSA (Perfluorosulfonic Acid)에서 탈락한 설폰산기가 촉매 표면에 흡착하여 활성 저하를 유발하는 현상이 있다[28].

부하 변동은 차량 주행 중 전력 수요의 변화에 따라 연료전지가 지속적으로 출력 전력을 조절해야 하는 운전 형태이다[29]. 이 과정에서는 셀 전위, 공급 가스의 화학 양론비, 전해질막 내 수분 상태, 스택 내부 온도 및 압력이 빠르게 변화한다. 운전 조건의 반복적인 변화는 운전 조건의 안정성을 저해하고, 이는 전극 내 구성 요소에 전기화학적, 물리적 스트레스를 가함으로써 복합적인 열화를 유발한다. 이 운전 형태에서 나타나는 주요 가역 열화로는 습도의 Wet-Dry 사이클에 의한 이오노머의 재분배, Flooding/Drying으로 인한 열화가 있다.

시동-정지 운전은 차량 운행 시작과 종료 시 반복되는 전력 온-오프 상황에서 발생하는 운전 형태이다. 정지 시 잔존 하는 공기극 내 산소나, 연료극 출구로 외부 공기가 역류하면서 수소와 공기 간의 경계면이 형성되고, 이 때문에 시동 직후 공기극 전위가 일시적으로 1.5 V 근처까지 상승할 수 있다[30]. 이때 발생하는 높은 전위차는 공기극 측 촉매층의 탄소 지지체의 비가역적인 전기화학적 부식을 유발하며, 이는 스택 수명 단축의 주요 원인 중 하나로 알려져있다[31,32]. 시동-정지 운전에서 나타나는 높은 전위에 의한 열화는 탄소 부식에 의한 구조적 붕괴로

Table 2. Characteristics and types of reversible degradation phenomena in PEMFCs

Characteristics \ Name	Pt oxidation	Sulfonic acid group adsorption on catalyst
Electrochemical reaction		
	Ionomer redistribution	**Flooding/Drying**
Water management		

인한 비가역적 열화들로 탄소 부식을 예방해야 할 필요가 있다.

2.3 운전 형태별 연료전지 열화 특성

연료전지 운전 중에 발생하는 성능 저하 양상은 운전 형태에 따라 상이하며, 가역 또는 비가역적인 특성을 가질 수 있다. 앞서 설명한 차량의 세 가지 운전 사이클에서 발생하는 가역 열화를 정리하면 Table 2와 같이, 크게 전기화학 반응에 의한 열화와 수분으로 인한 열화로 구분할 수 있다. 주요 전기화학적 열화는 백금 촉매의 산화 또는 설폰산기 흡착으로 정리되며, 이는 오래 방치하면 비가역 열화로 변질되어 초기 성능 회복이 중요하다. 수분으로 인한 열화는 연료전지 내부 수분이 안정적으로 제어되지 못해 일어나는 열화이다. 반복적인 Wet-Dry 사이클링에 의한 이오노머 재분배와 Flooding/Drying에 의한 일시적인 전해질 성능 저하 등이 수분으로 인한 열화의 대표적인 사례이다. 수분으로 인한 열화는 운전 제어로 인한 수분 안전성을 통해 회복이 가능하므로 전기화학적 열화보다 열화 회복 속도가 상대적으로 빠를 수 있다.

Table 3은 주요 열화 운전에서 발생하는 열화의 메커니즘, 관련 과전압 유형, 열화의 정도, 가역성을 보여준다. 열화 정도는 주요 열화 현상의 상대적 기여도를 기준으로 세 단계로 구분하였다 : ◎는 주요 열화를, ○는 부차적이나 명확하게 나타나는 열화를, △는 열화 현상이 일부 관찰되지만, 연료전지 성능에 뚜렷한 영향을 미치지 않는 수준의 경우를 의미한다. 이들 중에서 주요 가역 열화와 예방할 수 있는 열화를 중심으로 구체적인 원인 및 반응 경로 메커니즘을 설명하고자 한다.

2.3.1 공회전 운전에서의 열화

공회전 운전에서 발생하는 고전위 환경은 백금(Pt) 촉매의 열화 반응을 촉진하며, 특히 산화 및 용해 반응을 통해 촉매 입자의 구조와 분포에 영향을 미친다[33].

Table 3. Degradation behavior of PEMFC under various driving cycles: mechanisms, voltage loss factors, and degradation-prone operations

Observed Degradation	Mechanism	Types of overpotential	Degradation - Prone Driving Cycle		
			Idling	Dynamic Load	Start-up/ Shut -down
Pt oxidation	$Pt + H_2O \leftrightarrow Pt–OH + H^+ + e^-$ with E^0 = 0.7 V (vs. SHE) $Pt–OH \leftrightarrow Pt–O + H^+ + e^-$ with E^0 = 0.8 V (vs. SHE) → Reduced reaction rate due to ECSA loss from oxide layer formation	Activation over-potential (Low current density region)	◎	◎	○
	$Pt + O_2 \rightarrow Pt–O_2$ $Pt–O_2 + H^+ + e^- \rightarrow Pt–HO_2$ $Pt–HO_2 + Pt \rightarrow Pt–OH + Pt–O$ → Reduced reaction rate due to ECSA loss from oxide layer formation				
Pt dissolution/ agglomeration	$Pt \rightarrow Pt^{2+} + 2e^-$, E^0 = 1.188 V (vs. SHE) → Reduced reaction rate due to ECSA loss	Activation over-potential (Low current density region)	◎	△	◎
Pt detachment	Carbon support collapse → Reduced reaction rate due to ECSA loss	Activation over-potential (Low current density region)	△	X	◎
Sulfonic acid group loss from PFSA membrane	$–CF_2SO_3H + •OH \rightarrow –CF_2• + SO_3 + H_2O$ → Reduced ionic conductivity due to sulfonic group loss	Ohmic over-potential (Medium current density region)	◎	X	X
Sulfonic acid group adsorption on catalyst layer	Active area blocking and triple-phase boundary disruption due to sulfonic group adsorption on catalyst	Activation over-potential (Low current density region)	◎	△	△
Carbon corrosion	$C + 2H_2O + 4e^- \rightarrow CO_2 + 4H^+$ with E^0 = 0.207 V (vs. SHE) → Decreased electrode conductivity	Ohmic over-potential + Concentration over-potential (Medium, High current density region)	○	X	◎
	→ Enhanced under fuel starvation (up to 1.5 V)		△	◎	△
	→ High potential difference (1.443 V) due to H_2/O_2 coexistence in anode		△	△	◎
	Vacant sites from carbon corrosion filled by lactone/carboxylic groups → Increased mass transport resistance due to hydrophilization		X	X	◎
Localized hot spots	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ + heat → Reduced ionic conductivity due to membrane degradation	Ohmic over-potential (Medium current density region)	◎	◎	X
Membrane Degradation	Swelling/shrinkage by humidity cycling → Cracks and pinholes → Decreased proton conductivity	Ohmic over-potential (Medium current density region)	X	◎	X
Ionomer redistribution	Structural change by excessive water fluctuation (swelling/shrinkage) → Catalyst under-/over-coverage by ionomer → Decreased catalyst activity & Increased mass transport resistance	All over-pontentials	X	◎	X
	Carbon corrosion-induced ionomer non-uniformity → ECSA loss & mass transport resistance		○	X	◎
Flooding	Water accumulation in flow field → Increased mass transport resistance	Concentration over-potential (High current density region)	X	◎	X
Dry	Insufficient sulfonic acid hydration → Decreased proton conductivity	Ohmic over-potential (Medium current density region)	○	◎	X

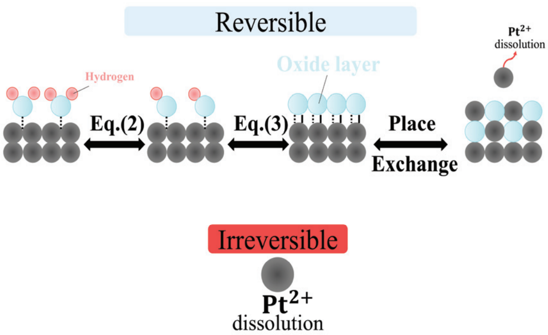


Fig. 2. Reversible and irreversible characteristics of platinum oxidation

$$Pt \rightarrow Pt^{2+} + 2e^{-},\ E^{0} = 1.188\ V \quad (vs.SHE) \quad (1)$$

where, E^0: Standard electrode potential (referenced to SHE, at 25℃), SHE: Standard Hydrogen Electrode (reference electrode at 0 V, pH 0)

백금은 높은 전위에서 식 (1)과 같은 반응을 통해 용해가 진행되는데, 이때 백금이 산화층을 형성하여 용해를 일정 부분 억제한다. 그러나 완전한 산화막이 형성되기 전까지는 백금의 지속적인 용해가 일어나며, 이는 입자 크기의 불균일 화와 그에 따른 백금 응집을 유도한다. 이러한 백금 입자의 응집은 전기화학적 활성 면적 감소로 이어진다[34,35]. 백금 산화막 형성은 반응 경로 및 조건에 따라 그 효과는 제한적일 수 있다[33,36,37].

Fig. 2는 백금 산화 및 용해 과정의 가역적, 비가역적 특성을 도식화한 것으로, 표면 산화막의 형성은 전위 변화에 따라 되돌릴 수 있는 가역적인 반응에 해당하지만, 백금이 이온(Pt^{2+}) 형태로 용출되는 경우는 비가역적인 열화로 간주한다.

백금 산화물 형성에는 두 가지 주요 경로가 존재한다. 첫 번째는 식 (2)와 (3)과 같은 수분이 산화제로 작용하는 전기화학 반응 기반의 산화이며, 두 번째는 식 (4)-(6)과 같이 산소가 산화제로 작용하는 화학 반응과 전기화학 반응의 혼합 반응이다[38-40].

어떤 경로가 우세한지는 공기극 전위 및 연료전지 내 수증기 분압에 따라 결정되며, 수증기 분압이 높고 전위가 0.7V 이상일 때 수분이 산화물 공급원이 되는 환경이 만들어져 가역 산화층을 형성한다[41].

백금 산화는 전압이 증가할수록 심화하므로 낮은 전압을 유지해 주는 것이 좋다.

$$Pt + H_2O \leftrightarrow Pt\text{–}OH + H^{+} + e^{-},\ E^{0} = 0.7\ V \quad (2)$$

$$Pt\text{–}OH \leftrightarrow Pt\text{–}O + H^{+} + e^{-},\ E^{0} = 0.8\ V \quad (3)$$

$$Pt + O_2 \rightarrow Pt\text{–}O_2 \quad (4)$$

$$Pt\text{–}O_2 + H^{+} + e^{-} \rightarrow Pt\text{–}HO_2 \quad (5)$$

$$Pt\text{–}HO_2 + Pt \rightarrow Pt\text{–}OH + Pt\text{–}O \quad (6)$$

특히, 수증기 압력이 증가할수록 수분이 산화반응에 직접적으로 관여하게 되어 백금 가역 산화가 더욱 촉진되는 경향을 보인다[40]. 그러다 1.05 V 이상 고전압 조건에 도달하면 백금 산화 표면에서 자리 교환 반응이 일어나 산소가 백금 입자 내부로 침투한다. 이에 따라 더욱 두꺼운 산화막이 형성되어 촉매 활성 저하를 초래한다.

한편, 공회전 조건에서는 공기극뿐 아니라 연료극 측에서도 열화가 진행될 수 있다. 공회전 시 전해질 막을 통한 기체의 침투(crossover)가 쉬워지는데, 산소가 연료극으로 침투하는 경우, 낮은 전위 조건에서 과산화수소(H_2O_2) 생성 반응이 발생한다. 이는 식 (7)의 과정을 거쳐, 이후 식 (10)-(12)을 따라 라디칼 생성을 유도하는 Fenton 반응으로 이어진다[42,43]. 또한 차량에 사용되는 금속 분리판으로부터 용출되는 자유 금속 이온이 존재할 경우, 이 역시 식 (8)-(12)을 따라 라디칼 생성을 초래한다[44].

$$O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2O_2,\ E^{0} = 0.695\ V\ (75°C) \quad (7)$$

$$M^{2+} + H_2O_2 \rightarrow M^{3+} + \bullet OH + OH^{-}, \quad (8)$$

$$M^{3+} + H_2O_2 \rightarrow M^{2+} + \bullet OOH + H^{+}, \quad (9)$$

$$H_2O_2 + \bullet OH \rightarrow \bullet OOH + H_2O, \quad (10)$$

$$H_2 + \bullet OH \rightarrow \bullet H + H_2O, \quad (11)$$

$$O_2 + \bullet H \rightarrow \bullet OOH \quad (12)$$

이러한 라디칼은 전해질막, 특히 PFSA 계열 막의 안정성을 심각하게 저해한다.

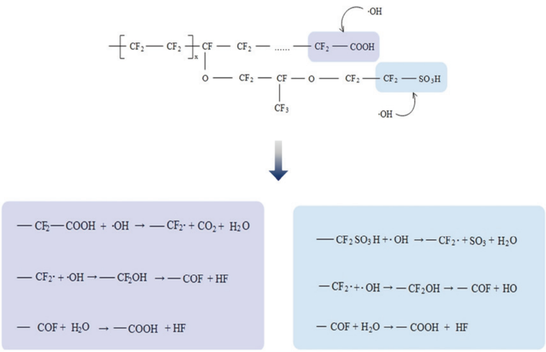


Fig. 3. Degradation mechanism of PFSA membrane by radical

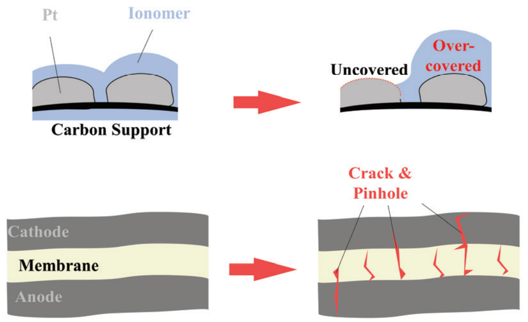


Fig. 4. Schematic illustration of ionomer redistribution and structural damage due to repeated swelling and shrinkage

Fig. 3은 라디칼에 의한 PFSA 막의 열화 메커니즘을 도식화한 것으로, 라디칼은 막의 주 사슬을 절단하고, 곁사슬에 있는 설폰산기를 탈락시켜 이온전도 특성과 구조적 안정성 모두를 저하시킨다[43,45-47]. 탈락한 설폰산기는 저습도 조건에서 촉매 표면에 흡착될 수 있으며, 이에 따라 공기극 내부에 축적되어 전극 활성 감소를 유발하는 것으로 보고되고 있다[48,49].

2.3.2 부하 변동 운전에서의 열화

부하 변동에 의한 주요 열화 현상은 크게 반응물 결핍과 수분 변동 때문에 발생하며 본 절에서는 반응물 결핍에 의한 열섬(hot spot) 및 탄소 부식과 수분 변동에 의한 이오노머 재분배 현상에 대해 고찰한다[50,51].

(1) 반응물 결핍에 의한 열섬 및 탄소 부식

부하 변동 시 발생할 수 있는 반응물 결핍은 셀 내 전위 분포를 불안정하게 만들고 산소 결핍 시 발생하는 열섬에 의한 막 손상과 수소 결핍에 따른 역전류 및 역전압으로 유도되는 탄소 부식과 같은 비가역적인 구조 열화를 초래함으로써 전압 손실 및 내구성 저하의 주요 원인으로 작용한다[52,53]. 부하 변동 시 수소/산소 반응물 결핍은 주로 수소/산소가 전극까지 공급되는 속도가 상대적으로 느려 전기 출력 변화의 빠른 속도를 따라가지 못해서 발생하므로 이를 예방하기 위해서는 전기 출력 상승 전 수소/산소의 충분한 공급이 가능하도록 면밀한 제어가 요구된다. 반응물 결핍에 의한 열화는 시동-정지 운전의 탄소 부식 열화와 거의 동일한 현상이고 탄소 부식은 시동-정지 운전에서의 열화 정도가 더 심각하므로 2.3.3에서 설명한다.

(2) 수분 변동에 따른 이오노머 재분포 및 막 손상

부하 변동 운전 형태는 셀 내부의 상대습도 분포를 지속적으로 변화시켜 막전극 접합체 내 수분의 공간적 불균일성을 초래한다. 이에 따라 이오노머는 팽창과 수축을 반복하게 되고, 결과적으로 촉매층 내 이오노머의 분포가 공간적으로 불균일해지며, 이는 산소 환원 반응(Oxygen Reduction Reaction, ORR)이 일어나는 활성 부위와 경로에 변화를 초래한다[54-57]. 그 결과, 이오노머의 과도한 포집으로 인해 산소의 전달 경로가 길어지거나, 일부 영역에서는 이오노머가 백금 표면에서 벗겨져 전기화학적 활성 표면적 감소와 같은 현상이 발생하게 된다[58,59].

또한 막 자체도 수분 변화에 따라 반복적인 팽창, 수축을 겪으면서 기계적 손상(crack, pinhole)이 발생할 수 있으며 이러한 손상은 막을 넘어 전극 내부 구조까지 균열을 확장 시킬 수 있다.

Fig. 4는 수분 변화에 따른 이오노머 재분포와 막의 구조 손상을 도식화한 그림이다.

2.3.3 시동–정지 운전에서의 열화

정지 시 연료극 배출구가 외부 대기에 노출될 경우, 대기압과의 차이로 인해 외부 공기가 연료극 내

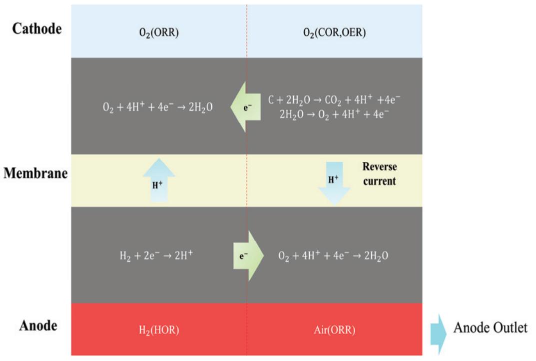


Fig. 5. Gas boundary and region-specific electro-chemical reactions during start-up, showing spatial seperation of HOR, ORR, OER, and COR in the electrode

부로 침투하게 된다. 이후 재시동 시, 연료극의 출입구부터 수소가 공급되며 연료극 배출구 부근 전극층 내부에는 수소와 산소가 공존하는 경계가 형성된다. 수소가 도달한 영역에서는 정상적으로 수소 산화반응(Hydrogen Oxidation Reaction, HOR)이 우세하게 일어나지만, 수소와 잔류 중인 산소의 경계 영역에서는 물 생성 반응이 우세하게 된다. 따라서 연료극 배출구 인근 영역에서는 연료극에서 공기극로 공급해 주는 수소 이온이 제한적이고 공기극 쪽에서는 탄소 지지체와 물이 반응하여 수소 이온을 자체 생성하는 탄소 부식 반응이 유도된다[60].

이 반응은 연료극으로 수소 이온을 이동시키는 역전류를 발생시켜 공기극의 전위를 1.4 V 이상까지 상승시킨다. 결과적으로 공기극 내 탄소 지지체의 열화가 급격히 진행되며 촉매층 구조 안정성이 저해되는 비가역 열화로 이어진다. Fig. 5는 시동-정지 조건에서 연료극 내부에 형성되는 산소-수소 경계와 함께, 각 구역에서 발생하는 수소 산화반응(HOR), 산소 환원 반응(ORR), 산소 발생 반응(Oxygen Evolution Reaction, OER), 탄소 부식 반응(Carbon Oxidation Reaction, COR) 등 다양한 전기화학 반응 경로가 공간적으로 분리되어 나타나는 양상을 도식화한 그림이다.

일반적으로 탄소는 전위가 0.3-0.8 V 범위에서 식 (13)과 같은 반응으로 다양한 산화 종을 형성하며, 1.0 V 이상에서는 부식 반응이 급격히 증가하는 것으로 알려져 있다[61-63].

$$C{=}O\ (s) + H^+ + e^- \rightleftarrows C\text{-}OH\ (s) \tag{13}$$

한편, 공회전이나 부하 변동 조건에서 발생하는 백금 산화층 형성은 촉매의 활성을 낮추는 가역 열화에 해당하나 탄소 부식 측면에서는 오히려 도움이 된다.

백금 산화층은 탄소 표면에 산소의 직접 접근을 억제하여, 탄소 부식의 정도는 상대적으로 완화되는 것으로 보고되어 있다[63].

3. 연료전지 가역 열화 회복 절차

연료전지 운전 중에 발생하는 가역 열화에 대응하기 위해 다양한 회복 절차가 제안됐으며, 각 방법은 열화 유형에 따라 적용 조건과 효과가 상이하다. 본 절에서는 기존에 보고된 대표적인 회복 방법을 소개하고, 실제 연료전지 차량의 운전 사이클 내에서 회복 방법의 활용 가능성을 중심으로 고찰한다.

3.1 회복 절차의 개요 및 적용 조건

지금까지 보고된 연구 중 대표적인 성능 회복 방법은 크게 두 가지로 구분된다. 첫째, 고전위에서 전기화학 반응으로 인해 나타나는 가역 열화를 낮은 전위를 통해 회복하거나, 둘째, 수분으로 인해 일시적으로 나타나는 열화를 습도 조절을 통해 회복하는 방법이다. 세부적으로는 저전위 회복, 수소 펌프 방식이 전기화학 반응에 의한 성능 회복에 해당하고, 가스 퍼지 및 수분 관리가 수분 조절에 의한 성능 회복에 해당한다. 그리고 질소 사용 회복 방법은 이 두 가지 방법을 혼합적으로 활용하기도 한다. 추가로 비가역 열화를 예방하기 위한 운전 제어 방식을 예방적 접근으로 소개한다. 이러한 열화의 회복 또는 예방 방법을 실제 연료전지 시스템에 적용하기 위해서는 다음과 같은 제약 조건을 고려해야 한다[15].

(1) 연료전지 시스템의 실제 운전 조건(온도, 압력,

Table 4. Recovery characteristics of PEMFC under different procedures: targets, methods, mechanisms, applied voltage, and applicable driving cycles

Recovery characteristic	Target	Method	Mechanism	Applied voltage (vs. RHE)	Applicable driving cycle	Ref.
Low-potential	Pt oxidation Sulfonic acid group adsorption on catalyst layer	Pulse voltage recovery High-humidity recovery	$Pt\text{-}O + H^+ + e^- \rightarrow Pt\text{-}OH$ (ads) $Pt\text{-}O_2 + Pt + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2\ Pt\text{-}OH$ (ads) $Pt\text{-}OH$ (ads)$+ H^+ + e^- \rightarrow Pt + H_2O$ $Pt\text{-}RSO_3^-$ (ads) $\rightarrow Pt + RSO_3^-$ $Pt\text{-}SO_4^{2-}$ or $Pt(H)SO_4^- \rightarrow Pt$	<1.145 V <0.68 V <0.65 V <0.2 V ≤0.17 V	Idling or After shut-down	[13,64, 65,66, 68,76, 77,78]
Hydrogen pumping	Pt oxidation	Hydrogen pump recovery	Cathode : $Pt\text{-}O + H^+ + e^- \rightarrow Pt\text{-}OH$ (ads) $Pt\text{-}OH$ (ads) $+ H^+ + e^- \rightarrow Pt + H_2O$	Constant load	After shut-down	[67,69, 70]
Water management	Channel flooding Membrane dehydration	Gas purging High-humidity recovery	Water removal in flow channels Recovery of membrane proton conductivity	X	System	[71,72, 79]
Nitrogen-assisted structural recovery	Ionomer redistribution	Hot dry gas exposure High-humidity recovery	Morphological change	X	After shut-down	[54,55]
Preventive approach	Carbon corrosion	Fuel recirculation loop Variable manifold cross-section Voltage limitation O_2 supply cutoff prior to shutdown Dummy load	Residual hydrogen removal via flow rate increase High voltage avoidance Residual gas removal	X	Design, System	[73,74, 75]

습도) 범위 내에서 수행되어야 한다.

(2) 회복 또는 예방에 사용되는 반응물 및 유틸리티는 시스템 내에서 활용할 수 있는 수소, 공기, 질소 등의 범위 내에서 제한되어야 한다.

(3) 복잡하지 않고 짧은 시간 내 수행 가능한 회복/예방 절차는 운전 중 통합 운전 전략으로 병행될 수 있으며, 보다 장시간이 소요되거나 시스템 조건이 까다로운 절차는 연료전지의 정지 시간을 활용하여 수행하는 것이 바람직하다.

(4) 질소 퍼지 등 외부 장치가 필요한 방식은 정지 이후 외부 시스템을 통해 수행하는 것이 적합하다.

각 성능 회복 절차의 대상, 전압 및 고려되는 운전 형태는 Table 4에 정리되어 있다.

3.2 회복 절차 유형별 사례

3.2.1 저전위 회복 절차

저전위 회복 절차는 백금 산화물 및 흡착 음이온 제거에 효과적인 방식으로 보고되었다[64,66,68]. Zago 등 은 상용화된 막전극 접합체를 대상으로 고전류

밀도 및 저전압 조건에서의 회복 성능을 비교하였다[64]. 3번의 다른 회복 절차를 1개의 막전극 접합체에 적용하였으며 누적된 열화가 포함되어 결과를 보였다. 첫 번째 회복 절차에서는 60시간 동안 0.5 A/cm^2로 운전 후 높은 전류 밀도(1.2 A/cm^2)를 2분 동안 운전시켰을 때, 부분적인 성능 회복만을 관찰할 수 있었다. 두 번째 회복 절차에서는 그 이후 60시간을 더 운전한 후, 산소 공급을 차단하여 공기극의 전위를 0.2 V까지 2분간 낮추고, 그 이후 다시 운전을 재개하였다. 그 결과 첫 번째와 비교하였을 때 더 높은 수준의 성능 회복은 보여주었으나, 완전한 성능 회복은 관찰되지 않았다. 세 번째 성능 회복 절차에서, 정지 후 연료극에 수소 50 mL/min를, 공기극에 액체 물 0.3 mL/min을 공급하며 15시간 동안 유지하였다. 이때 측정된 공기극 전위는 5-10 mV로 전극 내에서 전자가 이동하며 생긴 전위로, 환원 환경을 조성하였다. 이후 다시 0.5 A/cm^2로 운전을 재개한 결과 초기 성능과 유사한 수준의 성능 회복이 관찰되었다. 해당 논문은 본 결과에 대해 다음과 같은 가설적 메커니즘을 제시한다. 액상수 공급에 따른 저전위 조건은 백금 산화물의 전기화학적 환원을 효과적으로 유도하는 동시에 수분을 통한 이오노머 산 잔기 재배치 및 세척 또는 백금 표면의 이오노머 피독 완화에도 기여한 것으로 해석된다는 것이다.

Uribe 등은 0.8 V의 고전압 운전 중 0.2 V의 전압을 6초 간격으로 주기적으로 인가하는 전압 펄스 방식을 통해 백금 산화물 축적을 억제하였다[68]. 이는 600초의 연속 운전 후 6초간의 회복 절차를 반복하는 방식으로 운전 시간의 1%를 회복에 할당한 형태이다. 0.8 V의 전압을 총 16시간 동안 정전압으로 실험을 진행하며 10분마다 6초간의 펄스를 적용하였을 때 0.8 V에서 0.4 A/cm^2 수준의 전류 밀도를 유지했지만, 펄스를 적용하지 않는 경우 0.8 V에서 0.2 A/cm^2 이하로 저하되는 경향을 보였다. 이후 펄스의 전압 수준과 회복 시간 간의 상관관계를 분석한 결과 0.5 V 이하의 펄스 인가에서 회복 효과가 뚜렷하게 나타나기 시작하였으며, 적용 시간은 회복 성능에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 1초와 24초 사이의 회복 효과 차이가 미미하였으며, 이는 반응으로 인해 생성된 물의 양이 백금 산화물 제거에 직접적으로 기여하지 않았음을 시사한다. 대신, 저전위 조건에서 물의 존재는 전해질막으로부터 탈락한 설폰산기가 용해되어 제거되는 데에 긍정적인 영향을 준 것으로 보인다. 관련 데이터는 참고 문헌의 Fig. 11, 12에 상세히 나타나있다[68].

물의 존재가 설폰산기에 영향을 준 것으로 판단되는 근거는 Zhang 등의 연구 결과에서 확인할 수 있다. 완전 가습 조건에서 연료전지를 부하 없이 OCV로 유지함으로써 전류와 관계없이 생성된 응축수가 촉매층 내 설폰산기 및 음이온을 효과적으로 제거할 수 있음을 보고하였다[66]. 해당 실험에서는 연료전지를 OCV 조건(약 0.98 V)에서 24시간씩 총 3번을 진행하며, 각 구간 사이에 회복 절차를 수행하였다. 열화 조건에서는 연료극에 수소, 공기극에는 공기를 공급하고, 입구 온도 95℃, 상대습도 50%로 주입을 하여 OCV 운전을 수행하였다. 회복 절차는 연료극에 수소, 공기극에 질소를 80℃로 주입하고 셀 온도는 50℃로 설정하여 셀 내부에 물이 응축되는 조건에서 약 2시간 동안 OCV 운전을 수행하였다. 이 회복 절차는 질소를 사용하여 전기화학 반응이 없는 상태에서 수행되었다. 이를 통해 열화 진행 조건에서 온도와 습도를 변경하여 생성된 응축수만의 회복 효과를 확인하고자 하였다. 그 결과, 성능이 초기 수준까지 완전히 복원되었으며, 이는 전해질막에서 탈락한 설폰산기가 식 (14)와 같이 물에 용해되는 형태로 전환되었기 때문으로 해석되고 있지만 현재까지 명확하게 밝혀지진 않았다[55].

$$Pt\text{-}RSO_3^- \text{ (ads)} \rightarrow Pt + RSO_3^-,\ E = 0.2\ V \text{ (vs. RHE)} \quad (14)$$

where, RHE: Reversible Hydrogen Electrode (reference electrode whose potential varies with pH)

또한, 백금 표면에 흡착된 황산염 이온 역시 0.1 V 이하의 조건에서 식 (15)에 따라 제거가 가능한 것으

로 추측된다[67].

$$\text{Pt-SO}_4^{2-} \text{ or } \text{Pt(H)SO}_4^{-} \rightarrow \text{Pt (0.1 V 이하) (vs. RHE)} \quad (15)$$

Zago 등의 실험은 0.7 V 이하에서 진행되었고, Uribe 등의 실험에서는 0.8 V에서 진행되어 회복 대상이 높은 전압(0.9 V 이상)에 장시간 노출되지 않아 두꺼운 백금 산화층이 형성되지 않았기 때문에 회복 효과가 우수하게 나타난 것으로 보인다. 또한, Zhang 등의 경우 질소를 공가극에 주입하여 이후 논의될 수소 펌프 방식과 유사한 조건이 형성되어 설폰산기 제거만이 아니라 백금 산화물의 제거까지 유도되었을 것으로 보인다. 전압 펄스 방식은 매우 짧은 시간 내에 진행되는 회복 절차로 연료전지가 정상적으로 전력을 생산하는 도중에도 사용이 가능하다는 점에서 높은 실용성이 기대된다.

3.2.2 수소 펌핑(H_2 Pumping) 방식

수소 펌핑 기반 회복 방법은 환원 환경을 조성하여 백금 산화물을 제거함으로써 촉매 활성을 회복하는 데 효과적인 기술로 알려져 있다[69]. 기존의 수소 펌핑 방식은 연료극와 공기극 양측에 수소(H_2)를 공급하고 전류를 인가하여, 백금 표면에 형성된 산화층($Pt-O_x$)을 환원시켜 성능 저하를 회복하는 절차로 구성된다. 그러나 공기극 측에 직접 수소를 주입하는 방식은 공기극 측 수소 주입구를 가설하거나 연료전지 스택을 차량에서 탈거해야하는 불편함이 따른다.

이러한 한계를 극복하고자, 현대자동차는 차량 탑재 상태에서도 회복이 가능하도록 유사한 환원 조건을 구현하는 방법을 제안하였다[70]. 공기극의 산소 공급을 차단한 뒤 연료극 측에만 수소를 공급하고, 낮은 수준의 전류를 인가하여 수소가 공기극으로 확산하도록 유도하였다. 초기에는 연료극에서 수소가 산화되어 생성된 수소 이온과 전자가 공기극으로 전달되고, 공기극 내 잔존 산소와 반응하여 정상적인 산소 환원 반응이 진행된다. 시간이 경과하여 공기극 내 산소가 소진되면, 인가된 전류에 의해 백금 표면의 산화물($Pt-O_x$)이 수소 이온 및 전자와 반응하여 식 (16, 17)의 반응을 통해 백금으로 환원된다.

$$\text{Pt-O} + H^+ + e^- \rightarrow \text{Pt-OH(ads)} \quad (16)$$

$$\text{Pt-OH(ads)} + H^+ + e^- \rightarrow \text{Pt} + H_2O \quad (17)$$

본 회복 절차는 회복 1회당 약 1시간이 소요되었고, 3.5-5.5 A의 전류를 이용하여 총 8회 반복 수행되었다. 그 결과 약 43%의 성능 회복률을 보였으며 회복 절차에 사용되는 전류가 커질수록 성능 회복률은 증가하는 것으로 나타났다.

3.2.3 수분 관리 회복 절차

수분 관리 회복 절차는 스택의 Flooding 또는 Drying 등 수분 관리 불균형에 의한 열화에 대응하기 위한 방식으로, 대표적으로 고습 환경을 통한 막의 수화 또는 기체 유량 증가를 통한 물 제거 방식이 있다[71,72]. 고습 조건에서 건조한 상태의 막은 즉시 수화되어 양이온 전도성을 회복하여 전지의 성능을 회복하였다[71]. 관련 데이터는 문헌의 Fig. 5에 상세히 나타내어져 있다[71]. 반대로 가스 퍼지를 통해 유로 내 액체 물을 제거하는 방법 역시 즉각적인 회복 효과를 보였는데, 이는 유로 내 액체가 제거됨으로써 전극으로 이동하는 경로 방해물이 제거되어 유체가 원활한 전달이 된 것으로 보인다[72]. 관련 데이터는 문헌의 Fig. 6에 상세히 나타내어져 있다[72].

3.2.4 질소 사용 회복 절차

질소를 활용한 회복 절차는 이오노머의 구조적 복원을 주요 목적으로 한다. 차량 운전 중 반복되는 온도 및 습도의 변화로 인한 이오노머의 이완 및 수축은 그와 반대되는 환경을 만들어 주어 이를 회복 시킬 수 있다. Langois 등의 연구에서는 고습 환경에서 이완된 이오노머 구조를 90-120°C의 고온 질소 또는 공기를 연료극과 공기극에 주입하여 수분을 제거하고, 이오노머를 복구시키는 방법을 제안하였다[54]. 실험 대상은 0.6-1.0 V를 삼각파 주사(triangle sweep) 방식을 한 사이클당 16초로 설정하여 연료극에는 수

소, 공기극에는 질소를 주입하여 열화를 진행하였다. 회복 절차는 1만 사이클 이후 1번 수행되고, 그 이후 3만 사이클이 되기 전에 주기적으로 수행되었다. 105℃의 건조 질소를 3시간 주입한 회복 절차는 3만 사이클 수준의 셀 수명을 15만 사이클 수준까지 연장했다. 전류 밀도 측면에서는 아무런 회복 절차를 진행하지 않은 막전극 접합체는 3만 사이클 이후 0.3 V 기준 0.63 A/cm^2의 전류 밀도 손실이 발생하였다. 105℃의 질소를 1시간 주입하는 회복 절차의 경우 전류 밀도 손실이 0.32 A/cm^2였으며, 3시간 주입하는 회복 절차는 0.05 A/cm^2로 시간을 길게 가지면 가질수록 회복률이 높았다. 반면 105℃의 공기를 3시간 동안 주입하였을 때 0.35 A/cm^2로 질소가 공기보다 현저히 높은 회복 효과를 보여주었다. 이는 공기 주입 시 Pt 응집 및 산화층 형성이 성능 회복을 방해하는 주요 원인이기 때문이다.

반면, Jomori 등은 건조한 조건에서 조밀해진 이오노머 구조 및 백금 표면에 흡착된 설폰산기의 복원을 위한 회복 절차를 수행하였다[55]. 대상 셀은 약 18시간 동안 0.8 V에 노출되어 열화되었으며, 실험은 RH 20%, 93℃ 조건의 수소/공기 환경에서 진행되었다. 이후, 회복 절차는 수소/질소로 60℃에서 RH 90% 및 170%으로 공급하고, 외부에서 전기를 공급하는 전위차계(potentiostat)을 사용하여 –0.2 V, 0.1 V, 0.95 V의 환경에서 최대 8시간씩 수행되었다. 실험 결과는 전압이 낮을수록 회복 폭이 증가하였으며, 습도의 영향보다 전압의 영향이 더 큰 것으로 나타났다.

이러한 질소 기반 회복 절차는 일반적으로 연료전지 차량에 질소 저장 시스템이 포함되지 않으므로 차량의 정지 후 수행하고, 질소 주입을 위한 외부 장치가 필요하다.

3.2.5 예방적 접근

탄소 부식은 비가역 열화에 해당하나, 전극에 막대한 영향을 미치기에 이를 방지하기 위한 설계 및 제어 변경 접근도 제안되었다. 연료 부족으로 인한 국부적인 탄소 부식을 방지하기 위해, 연료 순환 루프를 사용하여 연료극 배출구에서 배출되는 미반응 수소의 양을 늘리고 이것을 다시 연료극 출입구로 순환시켜, 연료극의 유속을 증가시키는 방법이 제안되었다[73]. 비슷한 원리로 부하변동 조건에서는 수소 및 산소의 순간적 부족(starvation)현상에 의한 탄소 부식을 방지하기 위해, 당량비를 1 이상으로 유지하여 반응물 과잉 상태에서 운전하는 전략도 가능하다.

고전압 조건에서 탄소 부식이 강화되는 특성을 고려하여, 스택의 고전압 제한을 위한 더미 부하 활용 기법도 제안되었다[74]. 이 방식은 연료전지/배터리 하이브리드 시스템에서 더미 부하 대신 배터리 충전을 통해 스택의 저전압 조건을 구현함으로써 유사한 전압 제한 효과를 제공할 수 있다. 특히 공회전 조건에서는 외부 기체 공급 없이 작동되는 환경에서 O_2 crossover에 의해 라디칼이 생성될 수 있으므로, 연료전지가 특정 전력을 생산하여 배터리를 충전시키면 수소와 산소의 전기화학 반응에 의한 셀 내 수분 생성과 함께 O_2 crossover 및 라디칼 생성을 억제하는 효과를 기대할 수 있다. 유사 방법으로 스택 정지 후 연료극으로의 O_2 crossover를 방지하기 위해, 시스템 정지 시 산소 공급을 먼저 중단하고, 더미 부하를 통해 잔존 기체를 제거하는 방식도 효과적인 접근법으로 제시된다[75].

3.3 차량 적용 시 고려 사항

실제 연료전지 차량 시스템에 회복 절차를 통합하기 위해서는 다음과 같은 기술적 고려가 필요하다. 먼저, 저전위 회복 절차는 전위를 0.2 V 이하로 낮추는 방식이 일반적이나, 이 때문에 막전극 접합체 손상이 발생할 수 있다. Zago 등의 연구에 따르면 0.4 V의 전위에서도 백금 산화물이 모두 제거될 수 있음을 관측하였으므로, 스택 구성 요소의 안정성을 고려하여 0.4 V 수준에서 회복 절차를 진행하는 것이 적절할 것으로 판단된다[64].

일반적으로 연료전지 차량은 질소를 탑재하지 않으므로 질소 퍼지 방식은 차량 주차 후 외부 장치를 통해 수행이 가능하며, 운전 중 활용에는 제약이 있다. 일부 회복 방식에서는 질소 대신 공기 퍼지를 통

해 성능 회복 효과를 얻을 수 있으므로, 비용적 측면에서 공기 퍼지가 유리할 수 있다.

고온 기체를 사용하는 방식은 막 및 전극 구조에 대한 열 안정성 평가가 병행되어야 하며, 반복적인 고온 조건 노출 시 발생할 수 있는 장기적인 성능 저하 가능성을 사전에 분석해야 한다.

펄스 회복 방식은 상당히 짧은 시간 내 회복이 가능하므로 공회전 시간 내 회복 이후 전력 생산 운전 시 전압 펄스 방식을 활용하여 발생한 고출력 전력을 하이브리드 시스템의 배터리 충전에 활용하는 방식으로 응용할 수 있다.

마지막으로 회복 절차가 차량 운전 사이클 내에 포함될 경우, 회복 도중 운전이 재개되면서 회복이 중단되는 문제가 발생할 수 있다. 이러한 상황에서는 안정성 저하 또는 회복 불완전성 문제가 나타날 수 있으므로 이를 보완하기 위한 전략이 요구된다.

기존의 회복 절차는 주로 실험실 환경에서 특정 열화 메커니즘에 대한 소재 열화의 회복을 중심으로 개발 되어왔으나 실제 연료전지 차량에 적용하기 위해서는 복합적인 시스템 환경과 제약 조건을 고려한 현실적 접근이 요구된다. 회복 절차의 효과와 안전성을 확보하기 위해서는 소재 단위의 회복 메커니즘뿐만 아니라, 운전 조건, 반응물 활용 가능성, 시간 제약 등 실질적 운용 조건을 반영한 통합적 검토가 필요하다. 특히, 회복이 가능한 열화 유형에 적합한 회복 전략을 선정하고, 이를 운전 사이클 내에 적절히 통합할 수 있는 기술적 방안 마련이 향후 연료전지 차량(FCEV)의 내구성 향상과 상용화 확대에 핵심적 역할을 할 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 논문에서는 고분자 전해질 연료전지의 성능 저하 메커니즘 중 회복이 가능한 가역 열화에 주목하여, 이를 실제 차량 운전 조건 내에서 회복할 수 있는 절차를 중심으로 정리하였다. 연료전지 시스템의 수명을 연장하고 유지 비용을 절감하기 위해서는, 단순히 소재 개선을 넘어 실시간 운전 형태에서 성능을 회복할 수 있는 전략적 접근이 필요하다. 이러한 목적을 달성하기 위해, 기존 문헌에서 제시된 다양한 회복 방법들을 차량 운전 사이클 내에 통합할 가능성에 대한 기술적 검토가 필수적이다.

기존의 열화 대응 전략은 주로 실험실 환경에서의 소재 열화 원인 규명과 억제에 초점을 맞추어 연구됐다. 그러나 실제 연료전지 차량에서는 외부 환경 변화와 다양한 운전 조건이 반복적으로 작용하므로, 이러한 가역 열화에 대해 실시간으로 대응할 수 있는 운전 전략을 포함한 회복 절차의 적용 가능성이 주목받고 있다.

백금 산화물 형성은 고전위 환경에서 백금 용해를 억제하기 위한 보호막으로 작용하지만, 동시에 산소 환원 반응(ORR)을 저해하여 전압 손실을 유발한다. 이때 낮은 전위(0.4 V 이하)를 인가하여 환원 분위기를 조성하면 산화물이 제거되어 전압이 회복된다. 또한, 연료극 내 과산화수소는 라디칼로 전환되어 PFSA 막의 곁사슬 내 설폰산기를 공격하고 탈락시키며, 공기극 촉매층에 흡착되어 활성 표면을 막아 삼상계면을 깨트려 반응하지 못하도록 하고, 부수적으로 친수성을 증가시켜 물질 전달 저항을 증가시킨다. 이 설폰산기는 낮은 전위(0.2 V 이하)에서 물에 용해되는 형태가 되어 백금으로부터 탈착되기 쉽게 변경되기 때문에, 전위를 낮추는 방식으로 제거가 가능하다는 가설과 결과가 존재한다. 다만 실제 시스템에 적용하기 위해서는 이러한 전위 조건이 막전극 접합체 및 시스템 안정성에 미치는 영향을 고려한 설계가 필요하다.

이오노머 구조 변화는 습도 변화에 따라 이완과 수축이 반복되어 발생하며, 건조 혹은 과습 상태(over-humidified)가 장시간 지속되면 구조적 불균일성이 초래된다. 반대 조건을 적용함으로써 불균일성이 완화되고, 이에 따라 성능도 회복되는 경향을 보인다. 수분 관리 실패로 인한 Flooding 또는 Drying 또한 대표적인 가역 열화 메커니즘이다. 탈수된 막은 높은 습도의 기체를 통해 수화되어 전도도가 회복되며, 유로 내 물 축적은 기체 유속 증가나 퍼지 방식으로 제거되어 즉시 성능 회

복이 가능하다. 그러나 과도한 회복 절차 적용은 추가적인 열화를 초래하지만, 실차 적용에 있어 정량적인 평가가 부족하여, 이에 대한 분석 및 전략이 필요하다.

반면에, 탄소 부식은 비가역적인 열화로, 전극의 구조 손상을 유발하며 다양한 형태의 추가 열화를 촉진한다. 특히 시동-정지, 수소 부족 등과 같은 조건에서 국부적인 전위 상승 및 역전류 발생에 의한 탄소 부식이 가속화되며, 이는 전극 구조의 안정성을 심각하게 저해한다. 현재까지 이에 대한 효과적인 회복 방법은 보고되지 않았으며 주로 사전 예방 차원의 설계 및 제어 측면의 접근이 보고되고 있다.

이처럼 다양한 열화 메커니즘에 대응하기 위한 회복 전략이 제안되고 있으며, 기존의 소재 개선 중심 접근에서 나아가 운전 사이클에 회복 절차를 통합하는 방향은 향후 더욱 중요해질 것으로 예상된다. 본 논문에서 제시한 회복 절차들은 각 열화 메커니즘에 적합한 회복 조건을 기반으로 구성되었으며 향후 실차 기반 실증 연구를 통해 최적화가 이루어진다면, 연료전지 시스템의 내구성 향상과 상용화 확대에 크게 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 2025년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제이다(No.RS-2025-02603170).

References

1. G. Wang, Y. Li, L. Zhen, M. H. Wang, and L. Ma, "Progress on design and development of polymer electrolyte membrane fuel cell systems for vehicle applications: A review", Fuel Processing Technology, Vol. 179, 2018, pp. 203-228, doi: https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.06.013.
2. C. Kim, G. Kim, and H. Kim, "Analysis of domestic and foreign policy and technology trends for hydrogen industry development", Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 34, No. 2, 2023, pp. 122-131, doi: https://doi.org/10.7316/JHNE.2023.34.2.122.
3. T. da Silva Veras, T. S. Mozer, and A. da Silva César, "Hydrogen: trends, production and characterization of the main process worldwide", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 42, No. 4, 2017, pp. 2018-2033, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.219.
4. Y. Hames, S. Kucukay, and S. Yilmaz, "Analysis of the control strategies for fuel saving in the hydrogen fuel cell vehicles", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 43, No. 23, 2018, pp. 10810-10821, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.150.
5. H. Chen, P. Pei, and M. Song, "Lifetime prediction and the economic lifetime of proton exchange membrane fuel cells", Applied Energy, Vol. 142, 2015, pp. 154-163, doi: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.12.062.
6. U.S. Department of Energy, "Fuel cell technologies office multi-year research, development, and demonstration plan", U.S. Department of Energy, USA, 2017, Retrieved from https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/05/f34/fcto_myrdd_fuel_cells.pdf.
7. J. Wang, "System integration, durability and reliability of fuel cells: Challenges and solutions", Applied Energy, Vol. 189, 2017, pp. 460-479, doi: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.083.
8. M. Smit, "Towards 40,000 hours of operation for Nedstack's FCS XXL PEM fuel cell stacks", Fuel Cells Bulletin, Vol. 2014, No. 8, 2014, pp. 12-15, doi: https://doi.org/10.1016/S1464-2859(14)70238-X.
9. T. Sutharssan, D. Montalvao, Y. K. Chen, W. C. Wang, C. Pisac, and H. Elemara, "A review on prognostics and health monitoring of proton exchange membrane fuel cell", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 75, 2017, pp. 440-450, doi: https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.009.
10. J. Wang, "Barriers of scaling-up fuel cells: cost, durability and reliability", Energy, Vol. 80, 2015, pp. 509-521, doi: https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.12.007.
11. G. Shen, J. Liu, H. B. Wu, P. Xu, F. Liu, C. Tongsh, K. Jiao, J. Li, M. Liu, M. Cai, J. P. Lemmon, G. Soloveichik, H. Li, J. Zhu, and Y. Lu, "Multi-functional anodes boost the transient power and durability of proton exchange membrane fuel cells", Nature Communications, Vol. 11, No. 1, 2020, pp. 1191, doi: https://doi.org/10.1038/s41467-020-14822-y.
12. J. Mitzel, Q. Zhang, P. Gazdzicki, and K. A. Friedrich, "Review on mechanisms and recovery procedures for reversible performance losses in polymer electrolyte membrane fuel cells", Journal of Power Sources, Vol. 488, 2021, pp. 229375, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229375.
13. S. Prass, K. A. Friedrich, and N. Zamel, "Tolerance and recovery of ultralow-loaded platinum anode electrodes upon carbon monoxide and hydrogen sulfide exposure", Molecules, Vol. 24, No. 19, 2019, pp. 3514, doi: https://doi.org/10.3390/mole

cules24193514.

14. J. Mitzel, E. Gülzow, A. Kabza, J. Hunger, S. S. Araya, P. Piela, I. Alecha, and G. Tsotridis, "Identification of critical parameters for PEMFC stack performance characterization and control strategies for reliable and comparable stack benchmarking", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 41, No. 46, 2016, pp. 21415-21426, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.065.
15. B. D. Gould, G. Bender, K. Bethune, S. Dorn, O. A. Baturina, R. Rocheleau, and K. E. Swider-Lyons, "Operational performance recovery of SO_2-contaminated proton exchange membrane fuel cells", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 157, No. 11, 2010, pp. B1569-B1577, doi: https://doi.org/10.1149/1.3483108.
16. S. J. C. Cleghorn, D. K. Mayfield, D. A. Moore, J. C. Moore, G. Rusch, T. W. Sherman, N. T. Sisofo, and U. Beuscher, "A polymer electrolyte fuel cell life test: 3 years of continuous operation", Journal of Power Sources, Vol. 158, No. 1, 2006, pp. 446-454, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.09.062.
17. P. Gazdzicki, J. Mitzel, D. G. Sanchez, M. Schulze, and K. A. Friedrich, "Evaluation of reversible and irreversible degradation rates of polymer electrolyte membrane fuel cells tested in automotive conditions", Journal of Power Sources, Vol. 327, 2016, pp. 86-95, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.049.
18. R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. I. Kimijima, and N. Iwashita, "Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation", Chemical Reviews, Vol. 107, No. 10, 2007, pp. 3904-3951, doi: https://doi.org/10.1021/cr050182l.
19. S. Zhang, X. Z. Yuan, J. N. C. Hin, H. Wang, K. A. Friedrich, and M. Schulze, "A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells", Journal of Power Sources, Vol. 194, No. 2, 2009, pp. 588-600, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.073.
20. M. Jouin, R. Gouriveau, D. Hissel, M. C. Péra, and N. Zerhouni, "Degradations analysis and aging modeling for health assessment and prognostics of PEMFC", Reliability Engineering & System Safety, Vol. 148, 2016, pp. 78-95, doi: https://doi.org/10.1016/j.ress.2015.12.003.
21. D. P. Wilkinson and J. St-Pierre, "Durability", in Handbook of Fuel Cells—Fundamentals, Technology, Applications, Vol. 3, John Wiley & Sons, Ltd., UK, 2003, doi: https://doi.org/10.1002/9780470974001.f303053.
22. X. Z. Yuan, H. Li, S. Zhang, J. Martin, and H. Wang, "A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols", Journal of Power Sources, Vol. 196, No. 22, 2011, pp. 9107-9116, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.082.
23. P. Pei and H. Chen, "Main factors affecting the lifetime of Proton Exchange Membrane fuel cells in vehicle applications: a review", Applied Energy, Vol. 125, 2014, pp. 60-75, doi: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.03.048.
24. T. Zhang, P. Wang, H. Chen, and P. Pei, "A review of automotive proton exchange membrane fuel cell degradation under start-stop operating condition", Applied Energy, Vol. 223, 2018, pp. 249-262, doi: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.04.049.
25. P. Pei, X. Yuan, P. Li, P. Chao, and Q. Chang, "Lifetime evaluating and the effects of operation conditions on automotive fuel cells", Chinese Journal of Mechanical Engineering, Vol. 23, No. 1, 2010, pp. 66-71, doi: https://doi.org/10.3901/CJME.2010.01.066.
26. R. Petrone, D. Hissel, M. C. Péra, D. Chamagne, and R. Gouriveau, "Accelerated stress test procedures for PEM fuel cells under actual load constraints: State-of-art and proposals", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 40, No. 36, 2015, pp. 12489-12505, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.026.
27. A. Ohma, S. Yamamoto, and K. Shinohara, "Membrane degradation mechanism during open-circuit voltage hold test", Journal of Power Sources, Vol. 182, No. 1, 2008, pp. 39-47, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.03.078.
28. M. Zhao, W. Shi, B. Wu, W. Liu, J. Liu, D. Xing, and Z. Zou, "Influence of membrane thickness on membrane degradation and platinum agglomeration under long-term open circuit voltage conditions", Electrochimica Acta, Vol. 153, 2015, pp. 254-262, doi: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.024.
29. Y. Hashimasa and T. Numata, "Comparison of test results on load cycle durability of polymer electrolyte fuel cell cathode catalysts", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 40, No. 35, 2015, pp. 11543-11549, doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.031.
30. G. B. Jung, K. Y. Chuang, T. C. Jao, C. C. Yeh, and C. Y. Lin, "Study of high voltage applied to the membrane electrode assemblies of proton exchange membrane fuel cells as an accelerated degradation technique", Applied Energy, Vol. 100, 2012, pp. 81-86, doi: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.06.046.
31. S. V. Venkatesan, M. Dutta, and E. Kjeang, "Mesoscopic degradation effects of voltage cycled cathode catalyst layers in polymer electrolyte fuel cells", Electrochemistry Communications, Vol. 72, 2016, pp. 15-18, doi: https://doi.org/10.

1016/j.elecom.2016.08.018.

32. J. Speder, A. Zana, I. Spanos, J. J. K. Kirkensgaard, K. Mortensen, M. Hanzlik, and M. Arenz, "Comparative degradation study of carbon supported proton exchange membrane fuel cell electrocatalysts – The influence of the platinum to carbon ratio on the degradation rate", Journal of Power Sources, Vol. 261, 2014, pp. 14-22, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.039.
33. S. S. Kocha, "Electrochemical degradation: electrocatalyst and support durability", in Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation, 1st ed., Elsevier Inc., Netherlands, 2012, pp. 89-214, doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386936-4.10003-X.
34. C. N. R. Rao, A. Müller, and A. K. Cheetham (Eds.), "Nanomaterials chemistry: recent developments and new directions", 1st ed., Wiley-VCH, Germany, 2007, doi: https://doi.org/10.1002/9783527611362.
35. P. Parthasarathy and A. V. Virkar, "Electrochemical Ostwald ripening of Pt and Ag catalysts supported on carbon", Journal of Power Sources, Vol. 234, 2013, pp. 82-90, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.115.
36. B. R. Shrestha, A. P. Yadav, A. Nishikata, and T. Tsuru, "Application of channel flow double electrode to the study on platinum dissolution during potential cycling in sulfuric acid solution", Electrochimica Acta, Vol. 56, No. 27, 2011, pp. 9714-9720, doi: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.056.
37. R. K. Ahluwalia, S. Arisetty, X. Wang, X. Wang, R. Subbaraman, S. C. Ball, S. DeCrane, and D. J. Myers, "Thermodynamics and kinetics of platinum dissolution from carbon-supported electrocatalysts in aqueous media under potentiostatic and potentiodynamic conditions", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 160, No. 4, 2013, pp. F447-F455, doi: https://doi.org/10.1149/2.018306jes.
38. M. Teliska, W. E. O'Grady, and D. E. Ramaker, "Determination of O and OH adsorption sites and coverage in situ on Pt electrodes from Pt L_{23} X-ray absorption spectroscopy", The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 109, No. 16, 2005, pp. 8076-8084, doi: https://doi.org/10.1021/jp0502003.
39. Y. Liu, M. Mathias, and J. Zhang, "Measurement of platinum oxide coverage in a proton exchange membrane fuel cell", Electrochemical and Solid-State Letters, Vol. 13, No. 1, 2010, pp. B1-B4, doi: https://doi.org/10.1149/1.3257595.
40. H. Xu, R. Kunz, and J. M. Fenton, "Investigation of platinum oxidation in PEM fuel cells at various relative humidities", Electrochemical and Solid-State Letters, Vol. 10, No. 1, 2007, pp. B1-B5, doi: https://doi.org/10.1149/1.2372230.
41. C. H. Paik, T. D. Jarvi, and W. E. O'Grady, "Extent of PEMFC cathode surface oxidation by oxygen and water measured by CV", Electrochemical and Solid-State Letters, Vol. 7, No. 4, 2004, pp. A82-A84, doi: https://doi.org/10.1149/1.1649698.
42. J. Péron, Y. Nedellec, D. J. Jones, and J. Rozière, "The effect of dissolution, migration and precipitation of platinum in Nafion®-based membrane electrode assemblies during fuel cell operation at high potential", Journal of Power Sources, Vol. 185, No. 2, 2008, pp. 1209-1217, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.06.098.
43. L. Ghassemzadeh, K. D. Kreuer, J. Maier, and K. Müller, "Chemical degradation of Nafion membranes under mimic fuel cell conditions as investigated by solid-state NMR spectroscopy", The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 114, No. 34, 2010, pp. 14635-14645, doi: https://doi.org/10.1021/jp102533v.
44. E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, and Y. Takimoto, "Degradation study of MEA for PEMFCs under low humidity conditions", Electrochemical and Solid-State Letters, Vol. 7, No. 7, 2004, pp. A209-A211, doi: https://doi.org/10.1149/1.1739314.
45. S. V. Venkatesan, C. Lim, S. Holdcroft, and E. Kjeang, "Progression in the morphology of fuel cell membranes upon conjoint chemical and mechanical degradation", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 163, No. 7, 2016, pp. F637-F643, doi: https://doi.org/10.1149/2.0671607jes.
46. M. Zatoń, J. Rozière, and D. J. Jones, "Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: a review", Sustainable Energy & Fuels, Vol. 1, No. 3, 2017, pp. 409-438, doi: https://doi.org/10.1039/c7se00038c.
47. P. Ren, P. Pei, Y. Li, Z. Wu, D. Chen, and S. Huang, "Degradation mechanisms of proton exchange membrane fuel cell under typical automotive operating conditions", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 80, 2020, pp. 100859, doi: https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100859.
48. J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, M. Brundage, H. Gasteiger, and J. Abbott, "Aspects of the chemical degradation of PFSA ionomers used in PEM fuel cells", Fuel Cells, Vol. 5, No. 2, 2005, pp. 302-308, doi: https://doi.org/10.1002/fuce.200400050.
49. A. Kabasawa, H. Uchida, and M. Watanabe, "Influence of decomposition products from perfluorosulfonic acid membrane on fuel cell performance", Electrochemical and Solid-State Letters, Vol. 11, No. 10, 2008, pp. B190-B192, doi: https://doi.org/10.1149/1.2964924.
50. D. Lee, B. Kim, and S. Lee, "Load variation removal and stack durability experi-ments to improve lifetime of fuel cell stack for hydrogen electric vehicles", Journal of Hydrogen

and New Energy, Vol. 35, No. 4, 2024, pp. 370-376, doi: https://doi.org/10.7316/JHNE.2024.35.4.370.
51. K. Park, J. Oh, S. Park, A. Joo, W. Yang, J. Park, and S. Um, "Thermodynamic approach to optimal water management for fuel cell electric vehicles", Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 36, No. 1, 2025, pp. 18-30, doi: https://doi.org/10.7316/JHNE.2025.36.1.18.
52. H. Chen, X. Zhao, B. Qu, T. Zhang, P. Pei, and C. Li, "An evaluation method of gas distribution quality in dynamic process of proton exchange membrane fuel cell", Applied Energy, Vol. 232, 2018, pp. 26-35, doi: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.031.
53. D. Liang, Q. Shen, M. Hou, Z. Shao, and B. Yi, "Study of the cell reversal process of large area proton exchange membrane fuel cells under fuel starvation", Journal of Power Sources, Vol. 194, No. 2, 2009, pp. 847-853, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.059.
54. D. A. Langlois, A. S. Lee, N. Macauley, S. Maurya, M. E. Hawley, S. D. Yim, and Y. S. Kim, "A rejuvenation process to enhance the durability of low Pt loaded polymer electrolyte membrane fuel cells", Journal of Power Sources, Vol. 396, 2018, pp. 345-354, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.06.013.
55. S. Jomori, K. Komatsubara, N. Nonoyama, M. Kato, and T. Yoshida, "An experimental study of the effects of operational history on activity changes in a PEMFC", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 160, No. 9, 2013, pp. F1067-F1073, doi: https://doi.org/10.1149/2.103309jes.
56. Y. Yin, K. Sasabe, M. Inaba, and A. Tasaka, "Ionomer migration within PEMFC catalyst layers induced by humidity changes", Electrochemistry Communications, Vol. 109, 2019, pp. 106590, doi: https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.106590.
57. H. Yano, M. Watanabe, A. Iiyama, and H. Uchida, "Particle-size effect of Pt cathode catalysts on durability in fuel cells", Nano Energy, Vol. 29, 2016, pp. 323-333, doi: https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.02.016.
58. A. S. Alavijeh, R. M. Khorasany, Z. Nunn, A. Habisch, M. Lauritzen, E. Rogers, and E. Kjeang, "Microstructural and mechanical characterization of catalyst coated membranes subjected to in situ hygrothermal fatigue", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 162, No. 14, 2015, pp. F1461-F1469, doi: https://doi.org/10.1149/2.0471514jes.
59. M. R. Tarasevich, V. A. Bogdanovskaya, and N. M. Zagudaeva, "Redox reactions of quinones on carbon materials", Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Vol. 223, No. 1-2, 1987, pp. 161-169, doi: https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)85257-9.
60. C. A. Reiser, L. Bregoli, T. W. Patterson, S. Y. Jung, J. D. Yang, M. L. Perry, and T. D. Jarvi, "A reverse-current decay mechanism for fuel cells", Electrochemical and Solid-State Letters, Vol. 8, No. 6, 2005, pp. A273-A276, doi: https://doi.org/10.1149/1.1896466.
61. S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, and C. Merten, "Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes", Journal of Power Sources, Vol. 176, No. 2, 2008, pp. 444-451, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.053.
62. Z. Zhao, L. Castanheira, L. Dubau, G. Berthomé, A. Crisci, and F. Maillard, "Carbon corrosion and platinum nanoparticles ripening under open circuit potential conditions", Journal of Power Sources, Vol. 230, 2013, pp. 236-243, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.053.
63. N. Linse, L. Gubler, G. G. Scherer, and A. Wokaun, "The effect of platinum on carbon corrosion behavior in polymer electrolyte fuel cells", Electrochimica Acta, Vol. 56, No. 22, 2011, pp. 7541-7549, doi: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.093.
64. M. Zago, A. Baricci, A. Bisello, T. Jahnke, H. Yu, R. Maric, P. Zelenay, and A. Casalegno, "Experimental analysis of recoverable performance loss induced by platinum oxide formation at the polymer electrolyte membrane fuel cell cathode", Journal of Power Sources, Vol. 455, 2020, pp. 227990, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227990.
65. G. Soubeyran, F. Micoud, B. Morin, M. Reytier, and J. Poirot-Crouvezier, "Improved operating strategies for the optimization of PEMFC system performance", Journal of Power Sources, Vol. 597, 2024, pp. 234089, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.234089.
66. J. Zhang, B. A. Litteer, F. D. Coms, and R. Makharia, "Recoverable performance loss due to membrane chemical degradation in PEM fuel cells", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 159, No. 7, 2012, pp. F287-F293, doi: https://doi.org/10.1149/2.063207jes.
67. H. S. Choo, "Method for recovering performance of fuel cell using extreme substitution", Korean Patent KR20150050289A, May 8, 2015.
68. F. A. Uribe and T. A. Zawodzinski, "A study of polymer electrolyte fuel cell performance at high voltages: Dependence on cathode catalyst layer composition and on voltage conditioning", Electrochimica Acta, Vol. 47, No. 22-23, 2002, pp. 3799-3806, doi: https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00350-X.
69. B. M. Stühmeier, J. Sievers, M. Rabis, T. J. Schmidt, and F. N. Büchi, "Pressure and temperature dependence of the hydrogen oxidation and evolution reaction kinetics on Pt electrocatalysts via PEMFC-based hydrogen-pump measurements", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 168, No. 6, 2021, pp. 064516, doi: https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac099c.
70. H. S. Choo, D. K. Chun, J. H. Lee, H. S. Shin, S. K.

Lee, Y. S. Park, and B. K. Ahn, “performance recovery of fuel cell stack for FCEV”, SAE Technical Paper, No. 2015-01-1171, 2015, pp. 1-5, doi: https://doi.org/10.4271/2015-01-1171.
71. J. Stumper, M. Löhr, and S. Hamada, “Diagnostic tools for liquid water in PEM fuel cells”, Journal of Power Sources, Vol. 143, No. 1-2, 2005, pp. 150-157, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.11.036.
72. J. P. Owejan, T. A. Trabold, J. J. Gagliardo, D. L. Jacobson, R. N. Carter, D. S. Hussey, and M. Arif, “Voltage instability in a simulated fuel cell stack correlated to cathode water accumulation”, Journal of Power Sources, Vol. 171, No. 2, 2007, pp. 626-633, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.174.
73. D. Yang, M. Steinbugler, R. Sawyer, L. Van Dine, and C. Reiser, “Procedure for starting up a fuel cell system using a fuel purge”, U.S. Patent No. 6,887,599, May 3, 2005, Retrieved from https://patents.google.com/patent/US6887599B2/en.
74. M. L. Perry, T. Patterson, and C. Reiser, “Systems strategies to mitigate carbon corrosion in fuel cells”, ECS Transactions, Vol. 3, No. 1, 2006, pp. 783, doi: https://doi.org/10.1149/1.2356198.
75. Y. Takagi and Y. Takakuwa, “Effect of shutoff sequence of hydrogen and air on performance degradation in PEFC”, ECS Transactions, Vol. 3, No. 1, 2006, pp. 855, doi: https://doi.org/10.1149/1.2356203.
76. X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z.-S. Liu, H. Wang, and J. Shen, “A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation”, Journal of Power Sources, Vol. 165, No. 2, 2007, pp. 739-756, doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.012.
77. O. A. Baturina and K. E. Swider-Lyons, “Effect of SO_2 on the performance of the cathode of a PEM fuel cell at 0.5–0.7 V”, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 156, No. 12, 2009, pp. B1423, doi: https://doi.org/10.1149/1.3236650.
78. T. Chu, Z. Li, H. Wang, X. Chen, Y. Liu, and J. Zhang, “Investigation of the reversible performance degradation mechanism of the PEMFC stack during long-term durability test”, Energy, Vol. 258, 2022, pp. 124747, doi: https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124747.
79. T. Ma, C. Li, C. Li, H. Zhao, M. Zeng, and C. Xu, “Recovery characteristics of reversible degradation for proton exchange membrane fuel cell stack under accelerated stress test”, Chemical Engineering Journal, Vol. 493, 2024, pp. 152549, doi: https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152549.