

시동/정지반복에 의한 공랭식 고분자연료전지 스택 내구성 평가

유동근 · 김현석 · 오소형 · 박권필[†]

순천대학교 화학공학과

Durability Evaluation of Air-Cooled Proton Exchange Membrane Fuel Cells Stacks by Repeated Start-Up/Shut-Down

DONGGEUN YOO, HYEONSUCK KIM, SOHYEONG OH, KWON-PIL PARK[†]

Department of Chemical Engineering, Sunchon National University, 255 Jungang-ro, Suncheon 57922, Korea

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

Received 3 September, 2021

Revised 11 October, 2021

Accepted 18 October, 2021

Abstract >> The air-cooled proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) stacks, which is widely used in small-sized PEMFC, have a problem in that durability is weaker than that of the water-cooled type. Because the cathode is open to the atmosphere and the structural problem of the air-cooled stack, which is difficult to maintain airtightness, is highly likely to form a hydrogen/air boundary during start-up/shut-down (SU/SD). Through the accelerated durability evaluation of the 20 W air-cooled PEMFC stack, the purpose of this study was to find out the cause of the degradation of the stack and to contribute to the improvement of the durability of the air-cooled PEMFC stack. In this study, it was possible to evaluate durability in a relatively short time by reducing 20-30% of initial performance by repeating SU/SD 1,000 to 1,200 times on an air-cooled PEMFC stack. After disassembling the stack, each cell was divided into two and the performance analysis showed that the electrode degradation was more severe in the anode outlet membrane electrode assembly (MEA), which facilitates air inflow as a whole, than in the inlet MEA. It was shown that the cathode Pt was dissolved/precipitated to deteriorate the polymer ionomer inside the membrane.

Key words : PEMFC(고분자 연료전지), Cathode open stack(공기극 개방형 스택), Air cooled PEMFC(공랭식 고분자 연료전지), Start-up/Shut-down(시동/정지), Accelerated stress test(가속내구평가)

1. 서 론

친환경적이고 고효율의 장점을 갖는 연료전지의 또 하나의 장점은 다양한 종류와 다양한 용도를 갖

는 점이다. 2차 전지는 회분식 반응기형태로 최대 100 kW (전기자동차) 정도가 가능하지만 연료전지 는 연속 반응기형태로 mW 용량에서 MW 급의 발전 소용까지 가능하다¹⁾.

연료전지는 인산형(phosphoric acid fuel cell), 알칼리형(alkaline fuel cell), 고분자전해질형(polymer electrolyte membrane fuel cell), 직접메탄올형(direct methanol fuel cell), 고체산화물형(solid oxide fuel cell) 등 다양한 종류가 있는데, 이 중에서 PEMFC가 비교적 저온에서 고체 고분자를 사용하면서도 성능이 높아 제일 다양한 용도로 연구 개발되고 있다²⁾. 고분자전해질 연료전지의 용도는 크게 이송용, 차량용, 가정용 및 건물용인 정치용(stationary)으로 분류될 수 있다²⁾.

이송용 PEMFC는 약 1 kW 내외의 소형 스택을 사용하므로 냉각을 수랭이 아닌 공랭으로 가능하다. 공랭식 스택을 cathode 개방형(cathode open type) 또는 passive type 스택이라고도 하는데, cathode가 대기애 개방되어 있고, cathode 측에 부착된 fan이 공기를 공급하기 때문이다. 대기애 개방된 cathode는 외부 공기로부터 쉽게 오염이 될 수 있다. 그리고 구조적으로 스택 체결을 강하게 할 수 없어서 완벽한 기밀(sealing)이 어려운 단점으로 인해 시동/정지(start-up/shut-down, SU/SD)시 anode 내부로 공기가 쉽게 유입될 수 있다. 유입된 공기는 anode 쪽에 수소/공기 계면을 형성하고, 높은 cathode 전위를 상승시켜 전극과 전해질막 열화를 진행 시킬 수 있다³⁾.

공랭식 PEMFC 스택에 대한 연구가 많이 보고되지 않았고⁴⁾, 특히 내구성에 대해서 자세히 보고된 내용은 거의 없다고 할 수 있는 상황이다^{8,9)}. 소형 무인항공기나 드론에 적용이 많이 되는 공랭식 PEMFC 스택의 내구성은 수냉식 스택보다 약해서 내구성을 향상시키기 위해서는 먼저 가속 내구성 평가법 개발이 선행되어야 한다. 수랭식 차량용 membrane electrode assembly (MEA) 내구성 평가에 대해서는 미국 department of energy (DOE) 나 일본의 new energy and industrial technology development organization (NEDO) 프로토콜이 있으나 공랭식 PEMFC 스택에 대해서는 아직 없는 실정이다. 그래서 본 연구에서는 공랭식 PEMFC 스택의 내구성을 짧은 시간에 평가할 수 있는 가속 내구성 평가 프로토콜을 만들기 위한 기초 연구를 수행하고자 하였다.

2. 실험

2.1 스택 및 단위전지 실험

본 실험에서 내구성 평가에 사용한 스택은 Fig. 1과 같이 13개의 셀로 이루어진 공랭식 스택(A사 12 W 스택)을 사용하였고 25°C에서 구동하였다. 스택은 anode에 수소기체를 유입시키면 스택에서 발생한 전력을 이용해 fan이 작동하여 cathode 쪽에 air가 유입되는 구조이다. anode 쪽에 사용된 수소기체는 가습을 시키지 않은 상온의 가스를 사용하였다.

내구 평가 후 스택을 해체하고 셀별 성능평가는 MEA를 각각 유입구 및 유출구 MEA로 나눠 전극면적 2.36 cm² 크기로 MEA를 체결하여 진행하였다. 성능 및 전기화학적 특성은 스테이션 (CNL Energy, Seoul, Korea)에서 셀 온도, 습도, 유량을 제어하여 70°C, RH 100%에서 측정하였다.

2.2 내구성 평가

스택 초기성능의 안정화를 위해 정전류 평가를 먼저 진행하였다. 정전류 평가 조건은 25°C, anode-H₂ 300 mL/min, 정전류 1.5 A에서 진행하였다. 정전류 평가 과정에서 I-V 및 impedance를 측정하여 안정화

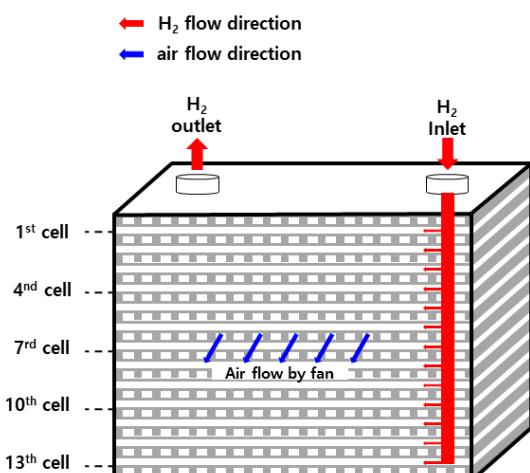


Fig. 1. Schematic diagram of cathode-open stack

된 후 내구성 평가로 SU/SD를 반복하였다.

SU/SD 평가 조건은 25°C, anode-H₂ 300 mL/min이고, SU/SD 단계는 SU (OCV, 30 s), operation (constant current, 270 s), SD (OCV, 300 s) 총 3단계로 구분하였다(Fig. 2). SU/SD 평가는 200 cycle 간격으로 진행하였고, 200 cycle마다 성능변화를 측정하였다.

2.3 특성 분석

본 실험에서는 스택상태에서 SU/SD 방법으로 내구 평가를 진행한 뒤 셀을 분해하여 각 셀별 성능을 측정하였다. 스택상태에서의 내구평가 과정에서는 I-V, impedance를 측정하여 성능변화를 관찰하였고, 각 셀별 성능평가에서는 I-V, impedance, cyclic voltammetry (CV), linear sweep voltammetry (LSV)를 측정하여 성능 및 열화 정도를 비교하였다. 이후 MEA의 단면을 scanning electron microscope/energy dispersive x-ray spectroscopy (SEM-EDS) 분석을 통해 전극 및 막 두께를 확인하여 셀별 MEA 열화를 비교하였다.

I-V 곡선은 고정유량으로 측정하였다. 스택의 경우는 anode에 H₂-400 mL/min을 공급하여 측정하였고, 스택 해체 후 단일 셀의 경우에는 anode에 H₂-93 mL/min, cathode에 air-296 mL/min을 공급하여 측정하였다.

전해질 저항(high frequency resistance, HFR) 및

전하전달 저항(charge transfer resistance, CTR)은 임피던스 측정을 통해 확인하였다. 임피던스는 impedance analyser (Solantron, SI 1287)를 이용해 측정하였다. 스택에서의 측정은 anode에 H₂-300 mL/min를 공급하고, direct current (DC) current -0.2 A, AC (alternating current) amplitude 20 mA, frequency 100,000-0.01 Hz 범위에서 측정하였다. 스택 해체 후 단일 셀의 임피던스 측정은 anode, cathode에 각각 H₂-93 mL/min, air-296 mL/min를 공급하고, DC current -1 A, AC amplitude 100 mA, frequency 100,000-0.01 Hz 범위에서 측정하였다.

수소투과전류밀도(hydrogen crossover current density, HCCD)와 단락저항(short resistance, SR)은 Potentiostat (Solantron, SI 1287)을 이용해 LSV를 측정하여 확인하였다. 측정방법은 anode와 cathode에 각각 H₂-40 mL/min, Ar-200 mL/min을 공급하고 scan rate 1 mV/s로 0-0.5 V 범위에서 전압을 상승시켜 전류를 측정하였다. HCCD는 anode에서 cathode로 투과된 수소가 cathode에서 산화될 때 생기는 산화전류이고, 0.3-0.35 V 범위에서 한계 전류밀도에 도달한다¹⁰⁾. 따라서 HCCD 값은 0.3 V의 전류밀도 값을 택하였다. SR은 한계전류밀도 구간 이후의 0.4-0.5 V 구간에서 음의 법칙을 이용해 계산하였다.

전기화학적 표면적(electrochemical surface area, ECSA)은 Potentiostat (Solantron, SI 1287)을 이용해 CV를 측정하여 구하였다. 측정방법은 anode와 cathode에 각각 H₂-40 mL/min, Ar-200 mL/min을 공급하고 scan rate 30 mV/s로 0.05-1.2 V 범위에서 전압을 순환시켜 15 cycle 측정하였다. ESCA는 15번째 사이클의 0-0.4 V 수소탈착 영역의 전류밀도를 0.4-0.6 V 전기이중층 영역을 추세선을 그려 뺀 면적으로 계산하였다.

수소 입구 및 출구 MEA 단면의 전극두께 및 성분 분석은 SEM-EDS (JSM-7100F, JEOL Ltd., Tokyo, Japan)를 통해 관찰하였다. Au 코팅으로 15 mA에서 120 s 진행하였으며, beam 전위는 5-15 kV 범위에서 관찰하였다.

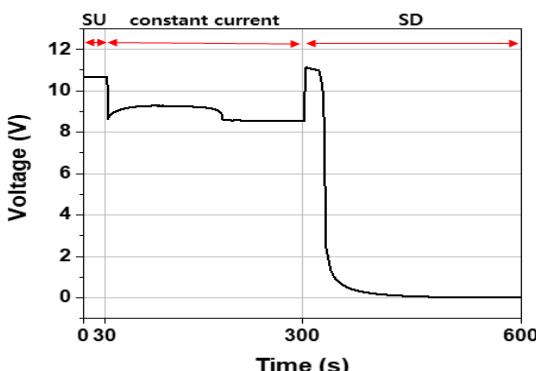


Fig. 2. Start-up/shut-down (SU/SD) protocol

3. 결과 및 고찰

3.1 시동/정지 반복 과정에서 성능 변화

초기 안정화 과정과 SU/SD 과정에서 스택의 I-V 성능변화를 Fig. 3에 나타냈다. 초기성능보다 SU/SD 200 cycle 후 I-V 성능이 향상된 것은 안정화 과정과 200 cycle SU/SD 과정에서 활성화 효과로 성능이 향상된 것이다. 장기 보관과정에서 고분자 막의 건조와 Pt 촉매의 산화에 따른 성능감소를 정전류 구동과정과 OCV에서 0 V까지 전압변화가 성능을 활성화 시킨 결과라고 본다. SU/SD가 400 cycle 이상되면서 I-V 성능이 계속 감소하였다. I-V 곡선 저전류 영역에서 전극 열화에 따른 성능감소와 중간 전류영역에서 기울기 증가가 고분자막의 열화를 보여주고 있다. 출력밀도 변화를 나타낸 Fig. 4를 보면 안정화 과정과 SU/SD 200 cycle 과정에서 출력이 향상되었고 SU/SD 200 cycle 이후 출력이 감소함을 나타냈다. 최고출력밀도 2,800 mW/cm²에서 36% 감소한 1,800 mW/cm²까지 감소는 1,200 cycle (166시간) 만의 짧은 시간에 도달하여 가속내구 평가 프로토콜로 적합함을 보였다. 1,000 cycle 이후 성능이 급속히 감소해 1,400 cycle에서 40% 감소했고 1,800 cycle에는 58% 감소해서 내구 평가를 종료했다. 연료전지 스택의 수명을 보통 성능감소 20-30% 감소한 시점으로 보기

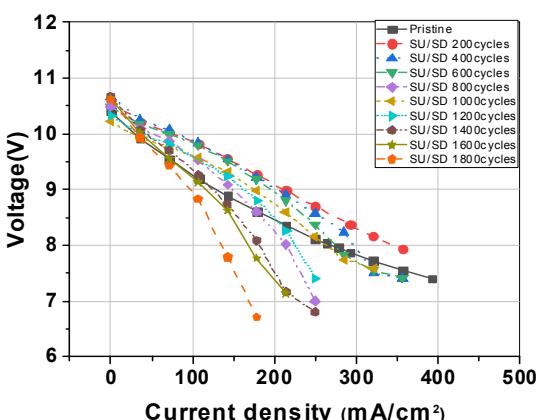
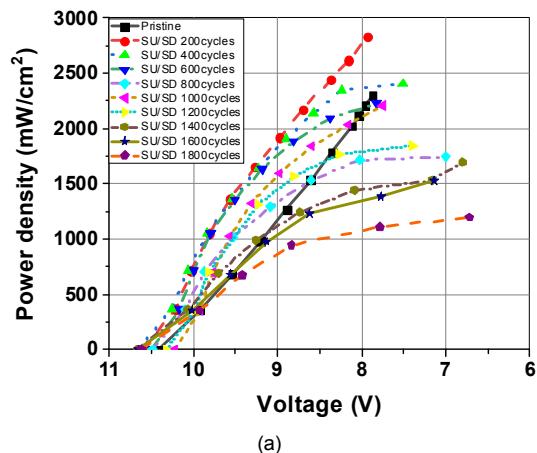
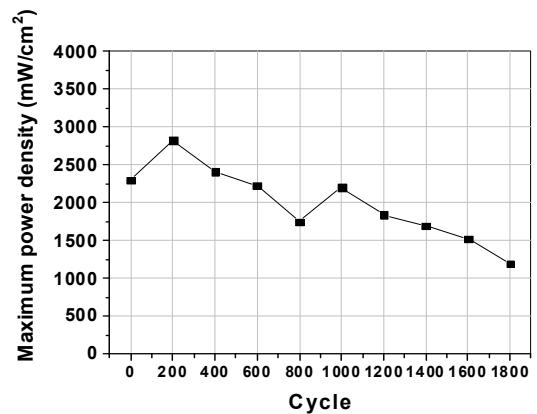


Fig. 3. I-V of cathode-open stack during SU/SD



(a)



(b)

Fig. 4. Power change of cathode-open stack (a) V-P (b) Maximum power density

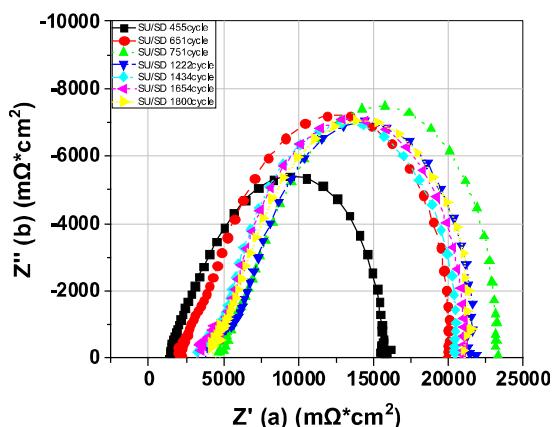


Fig. 5. Impedance of cathode-open stack during SU/SD

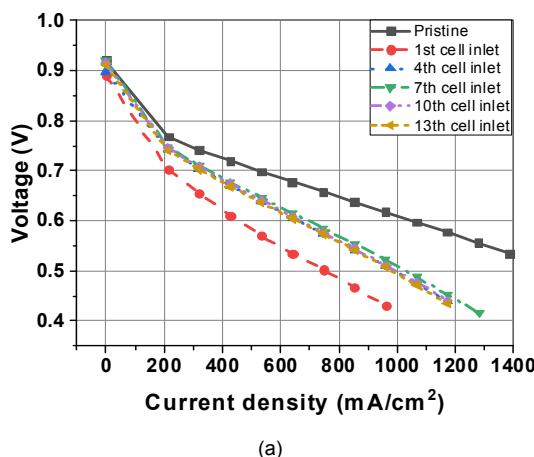
때문에 1,000-1,200 cycle에 수명이 다한 것이라고 할 수 있다. 만약 이 스택을 평균 2시간 구동 후 정지한다고 하면 구동시간에 의한 수명은 2,000-2,400시간이라고 할 수 있다.

SU/SD 과정 중간 중간에 스택 전체의 임피던스를 측정할 수 있어서 스택 MEA 열화 원인을 임피던스로 파악하였다. Fig. 5의 임피던스 데이터에서 전체적으로 HFR과 CTR이 증가해 전극과 막이 열화된 것을 볼 수 있고, 전극의 CTR 변화 폭이 조금 더 커서 전극 열화가 스택 열화에 더 많은 영향을 미침을 알 수 있다. HFR의 증가는 고분자 막의 오염에 의한 이온전도도의 감소라고 생각한다. 필터 없이 공기 중

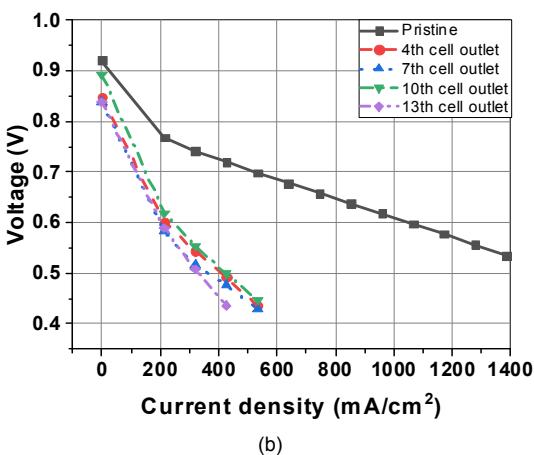
에 개방된 cathode 때문에 공기 중 불순물이 전해질 막까지 침투해 슬픈산기에 이온교환되어 수소 이온 전도도를 감소시킨 것이다. 전극 CTR의 증가는 SU/SD 반복에 따른 전극 Pt 촉매의 용해/석출/성장에 따른 활성면적 감소 때문에 나타난 현상이라 본다¹¹⁾.

3.2 스택 해체 후 각 셀 성능 비교

스택에서 셀을 분리하여 I-V 성능 분석한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 실험에서 언급했듯이 MEA를 2등분하여 수소 입구 MEA와 수소 출구 MEA를 각각 측정했다. 전체적으로 유입부 MEA보다 유출부 MEA

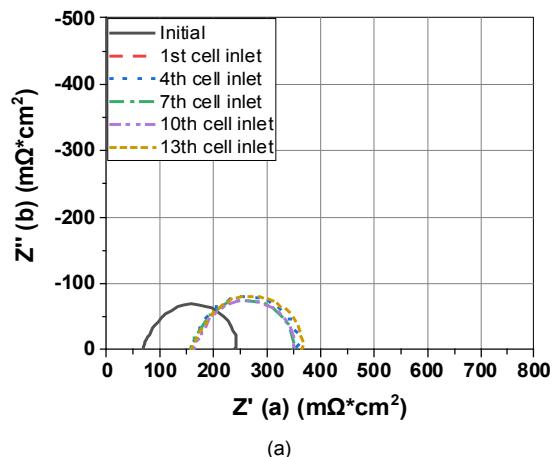


(a)

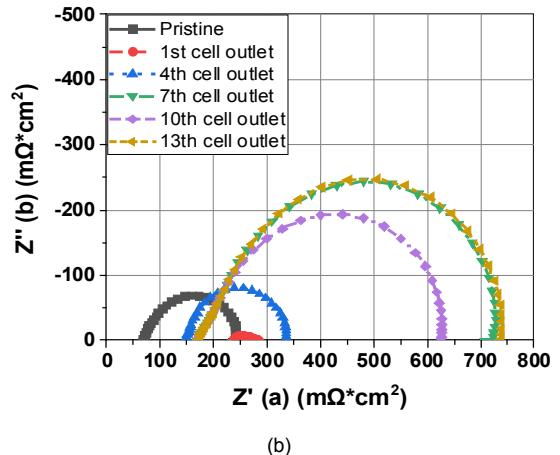


(b)

Fig. 6. Comparison of I-V curves of each cell after stack dismantling (a) inlet MEA (b) outlet MEA



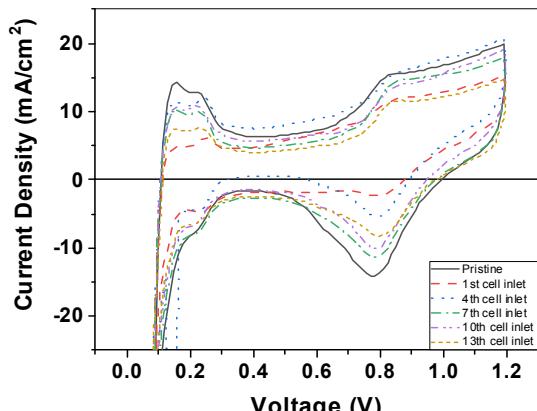
(a)



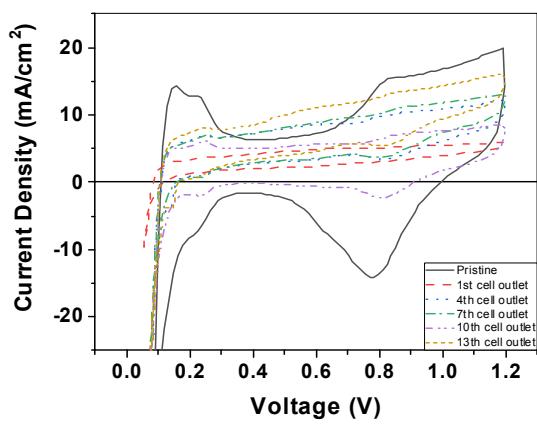
(b)

Fig. 7. Comparison of impedance of each cell after stack dismantling (a) inlet MEA (b) outlet MEA

의 열화가 더 되어 성능감소가 더 심함을 볼 수 있다. 유출 부위가 SD 후 anode로 공기가 유입되어 공기/



(a)



(b)

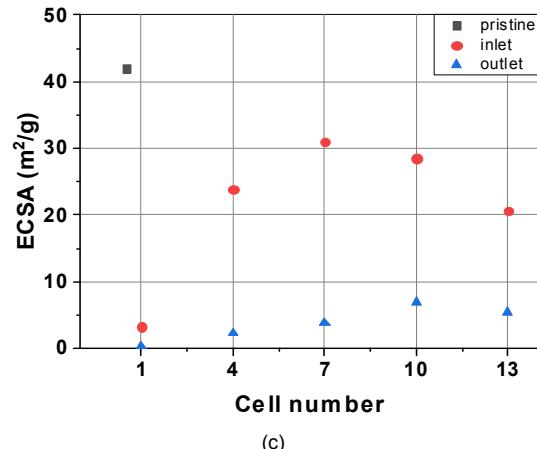
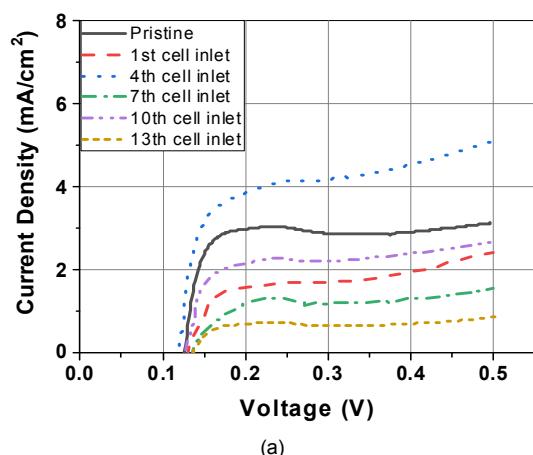
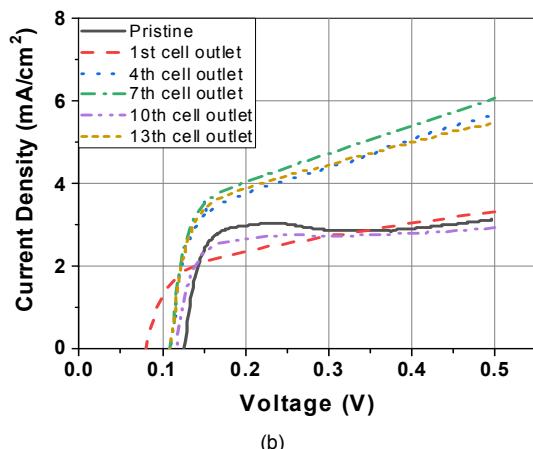


Fig. 8. Comparison of cyclic voltammetry curves of each cell after stack dismantling (a) inlet MEA (b) outlet MEA (c) ECSA

수소 경계를 형성하기 때문이다³⁾. 스택 메니폴드에서 1번 cell이 제일 끝부분에 있어서 수소 유입부 첫째 부분이고 유출부 MEA는 수소 유출부 마지막 부분으로서 공기와 제일 먼저 접촉할 수 있는 MEA다. 유입부 MEA들 중에 1번 cell의 성능이 제일 낮고 1번 cell 유출부 MEA의 I-V 성능은 열화가 심해서 측정되지 않았다. 이와 같은 결과는 1번 cell이 공기와 제일 먼저 접촉할 수 있는 cell이기 때문이다. 이와 같은 결과는 각 셀의 임피던스를 측정한 Fig. 7에서도 알 수 있다. 같은 13번 셀에서 비교해도 유출 MEA의 CTR이 유입 MEA보다 약 2배 이상 커서 전극열화가 유출 MEA에서 더 심하게 발생한 것을 알 수 있다. 13번 cell은 수소 유입 메니폴드의 끝부분으로



(a)

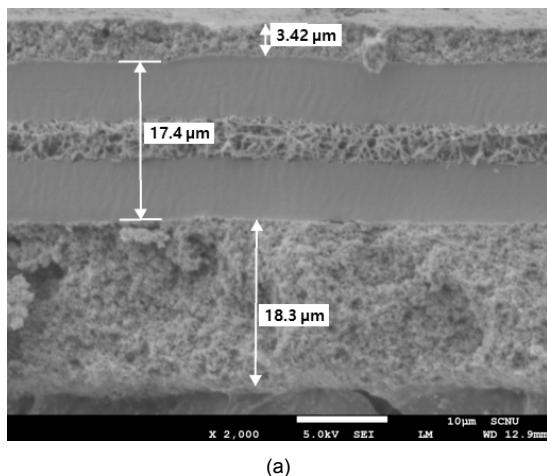


(b)

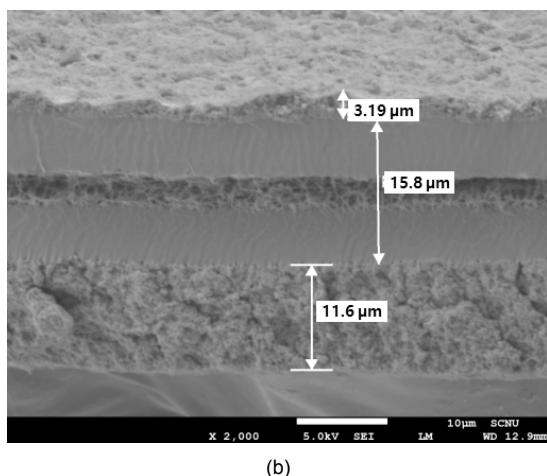
Fig. 9. Comparison of linear sweep voltammetry (LSV) curves of each cell after stack dismantling (a) inlet MEA (b) outlet MEA

수소 유입량이 제일 작은 cell이라고 할 수 있고, 공기 접촉이 제일 나중이어서 연료 결핍에 의한 전극 촉매열화가 성능 감소의 원인이라고 생각한다^{12,13)}. 막 열화를 나타내는 HFR은 유입/유출 MEA가 전체적으로 비슷해 공기/수소 경계와 연료 결핍이 고분자막 열화에 미치는 영향이 전극보다 작음을 알 수 있다.

전극 열화가 많이 진행되었고, 유입부 MEA보다 유출부 MEA의 전극열화 정도가 더 심함을 Fig. 8의 CV에서 확인할 수 있다. 열화정도가 작은 유입부의 MEA도 초기 MEA보다 ECSA가 20% 이상 감소했음을 나타냈다. 1번 cell 출구 MEA의 ECSA는 측정할 수 없을 정도로 작고 중앙부위의 7번과 10번 MEA를



(a)



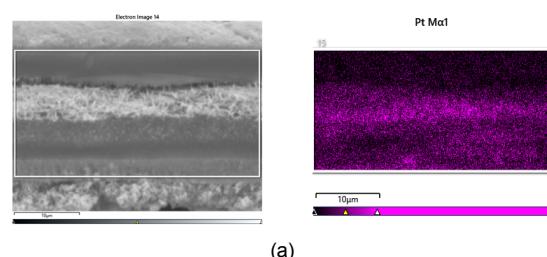
(b)

Fig. 10. SEM image of cross-section of inlet and outlet MEA after SU/SD cycles (a) 7th cell inlet MEA (b) 7th cell outlet MEA

비교하여도 출구가 입구보다 ECSA가 약 1/4 이하로 작음을 볼 수 있다. Anode 출구에서 공기/수소 경계에 의한 열화가 심하게 발생했음을 직접 확인한 것이다. 출구 MEA에서 13번 cell의 ECSA가 $5.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 낮은 것은 연료결핍에 따른 전극열화에 의한 것임을 임피던스와 같이 확인할 수 있다.

막 열화를 나타내는 HCCD도 입구부보다 출구 MEA가 더 큰 것을 Fig. 9에서 알 수 있다. 출구 MEA에서 전극 열화가 더 많이 되어 고분자막 내부에 Pt가 더 많이 석출되어 라디칼을 막 내부에서 더 많이 생성했기 때문이라고 본다¹⁴⁾. SU/SD 후 각 MEA의 단면을 SEM-EDS 분석하여 Figs. 10, 11에 나타냈다. 제일 아래층이 cathode고 중앙이 지지체가 있는 고분자막이다. Figs. 10, 11에서 볼 수 있듯이 막 내부에 Pt 입자들이 많이 분포되어 있고 이 Pt 입자상에서 수소와 산소가 만나 라디칼을 생성해 막을 열화시키고 그에 따라 수소투과도가 상승한 것이다.

SU/SD 후 전체 고분자막 두께는 입구 MEA와 출구 MEA가 큰 차이가 없어 고분자 막 열화는 입구와 출구 MEA에서 비슷하게 진행되었음을 알 수 있다. Cathode 전극 두께는 출구 쪽이 입구 쪽보다 더 얇아졌다. 백금과 탄소지지체가 열화되어 전극 두께가 얇



Element	Wt%	Atomic %
C	38.30	56.36
O	2.33	2.58
F	41.93	39.02
S	1.00	0.55
Pt	16.43	1.49
Total:	100.00	100.00

Fig. 11. SEM-EDS of cross-section of outlet MEA after durability test(SU/SD cycles) of cathode-open stack (a) EDS (b) concentration of element

아진 것이다. Pt의 열화는 용해/석출/성장에 의한 것인데 Pt(보라색)가 열화되어 막 내부에 분포되어 있는 것을 SEM-EDS로 확인하였다(Fig. 11). Pt 입자크기가 약 0.1 μm 정도로 성장해서 TEM(transmission electron microscope) 분석이 아니라 SEM으로도 분석된 것이다. Pt는 cathode에서 용해되어 anode로부터 온 수소에 의해 석출되는데, Pt가 cathode 쪽에 더 많이 분포되어 있음을 볼 수 있다¹⁵⁾.

4. 결 론

공랭식 PEMFC 스택의 내구성을 시동/정지 반복 방법으로 평가한 결과를 다음과 같이 정리할 수 있다.

SU/SD 반복 과정 중 성능을 측정하였을 때 1,000-1,200 cycle 만에 출력이 초기의 20-30%로 감소하여 빠른시간에 내구성을 평가할 수 있는 가속내구성 평가 방법으로 적합함을 보였다. SU/SD 과정 중간 중간에 스택 전체의 I-V 성능과 임피던스를 측정해서 스택 MEA 열화 원인을 분석한 결과 전극과 막이 열화된 것을 볼 수 있었고, 전극의 열화가 더 심한 것을 확인하였다.

SU/SD 1,800 cycle 반복 후 출력이 58% 감소해 평가를 중단했고, 스택 해체 후 MEA를 2등분해서 I-V 성능 측정했을 때 전체적으로 유입부 MEA보다 유출부 MEA의 열화가 더 심함을 볼 수 있었다. SD 후 공기가 anode 유출 부위로 유입되어 공기/수소 경계를 형성하기 때문이다. 공기/수소 경계를 제일 형성하기 쉬운 1번 cell 출구부 MEA의 ECSA는 측정 할 수 없을 정도로 작아 전극 열화가 제일 심하게 발생한 것을 확인했다. 막 열화를 나타내는 수소투과전류밀도가 입구부보다 출구부 MEA가 더 큰 것을 보였는데, 전극열화가 더 많이 된 출구부 막에 Pt가 더 많이 석출되어 라디칼을 더 생성했기 때문이라고 판단한다.

백금과 탄소지지체가 열화되어 전극 두께가 얇아졌고, cathode 전극 두께는 출구 쪽이 입구 쪽보다 더 얇아졌음을 확인했다.

후 기

이 논문은 순천대학교 교연비 사업에 의하여 연구되었습니다.

References

- W. Vielstich, H. A. Gasteiger, and A. Lamm, "Handbook of fuel cells: fundamentals technology and applications", John Wiley & Sons, Vol. 3, 2003, pp. 611-612, Retrieved from <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/20480552>.
- S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, "Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 35, No. 17, 2010, pp. 9349-9384, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.017>.
- 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>.
- C. Y. Chen, K. P. Huang, W. M. Yan, L. P. Lai, and C. C. Yang, "Development and performance diagnosis of a high power air-cooled PEMFC stack", Inter. J. of Hydrogen Energy, Vol. 41, No. 27, 2016, pp. 11784-11793, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.202>.
- B. S. Kim, Y. T. Lee, A. Y. Woo, and Y. C. Kim, "Effects of cathode channel size and operating conditions on the performance of air-blowing PEMFCs", Applied Energy, Vol. 111, 2013, pp. 441-448, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.091>.
- T. Zeng, C. Zhang, Z. Huang, M. Li, S. H. Chan, Q. Li, and X. Wu, "Experimental investigation on the mechanism of variable fan speed control in Open cathode PEM fuel cell", Inter. J. of Hydrogen Energy, Vol. 44, 2019, pp. 24017-24027, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.119>.
- S. Strahl and R. Costa-Castelló, "Model-based analysis for the thermal management of open-cathode proton exchange membrane fuel cell systems concerning efficiency and stability", Journal of Process Control, Vol. 47, 2016, pp. 201-212, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2016.09.004>.
- S. Strahl, N. Gasamans, J. Llorca, and A. Husar, "Experimental analysis of a degraded open-cathode PEM fuel cell stack", Inter. J. of Hydrogen Energy, Vol. 39, 2014, pp. 5378-5387, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.115>.
- R. A. Silva, T. Hashimoto, G. E. Thompson, and C. M. Rangel, "Characterization of MEA degradation for an open air cathode PEM fuel cell", Inter. J. of Hydrogen Energy, Vol. 37, No. 8, 2012, pp. 7299-7308, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.110>.

10. M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriakie, R. Umebayashi, A. Tasaka, and Z. Ogumi, "Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells", *Electrochimica Acta*, Vol. 51, No. 26, 2006, pp. 5746-5753, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.008>.
11. Y. Yu, H. Li, H. Wang, X. Z. Yuan, G. Wang, and M. Pan, "A review on performance degradation of proton exchange membrane fuel cells during startup and shutdown processes: causes, consequences, and mitigation strategies", *J. of Power Sources*, Vol. 205, 2012, pp. 10-23, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.059>.
12. T. T. Akira, K. Akita, and Y. Y. Miyazak, "Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation", *J. of Power Sources*, Vol. 130, No. 1-2, 2004, pp. 42-49, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.035>.
13. K. H. Lim, W. H. Lee, Y. J. Jeong, and H. S. Kim, "Analysis of carbon corrosion in anode under fuel starvation using on-line mass spectrometry in polymer electrolyte membrane fuel cells", *J. of Electrochem. Soc.*, Vol. 164, No. 14, 2017, pp. F1580-F1586, doi: <https://doi.org/10.1149/2.0731714jes>.
14. D. H. Lim, S. H. Oh, Jung, J. H. Jeong, and K. P. Park, "Durability test of PEMFC membrane by the combination of chemical/mechanical degradation", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 59, No. 3, 2021, pp. 339-344, doi: <https://doi.org/10.9713/kcer.2021.59.3.339>.
15. H. Lee, T. H. Kim, W. J. Sim, S. H. Kim, B. K. Ahn, Y. W. Lim, and K. P. Park, "Pinhole formation in PEMFC membrane after electrochemical degradation and wet/dry cycling test", *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 28, 2011, pp. 487-491, doi: <https://doi.org/10.1007/s11814-010-0381-6>.