

조립 반복과 활성화 추가의 PEMFC 전기화학적 특성 영향 연구

A Study of Effects of the Repetition of Assembly and the Addition of Activation on Electrochemical Characteristics of PEMFCs

전지웅¹, 장계은¹, 이영조¹, 송동근¹, 유호준¹, 홍승혁¹, 김정수¹, 권예림¹, 금다혜¹, 조구영^{1,#}
Ji Woong Jeon¹, Gye Eun Jang¹, Young Jo Lee¹, Dong Kun Song¹, Ho Jun Yoo¹, Seung Hyeok Hong¹,
Jung Soo Kim¹, Ye Rim Kwon¹, Da Hye Geum¹, and Gu Young Cho^{1,#}

¹ 단국대학교 기계공학과 (Department of Mechanical Engineering, Dankook University)
Corresponding Author / E-mail: gyoungcho@dankook.ac.kr TEL: +82-31-8005-3520
ORCID: 0000-0000-7263-8172

KEYWORDS : Polymer electrolyte membrane fuel cell (고분자 전해질 연료전지), Assembly (조립), Activation (활성화), Membrane-electrode assembly (막-전극 조립체)

In this study, the effects of repetition of assembly and disassembly of polymer electrolyte membrane fuel cells on electrochemical performance were systematically investigated. Additionally, the effects of additional activation on polymer electrolyte membrane fuel cells were evaluated. All fuel cells were measured every three days. For the disassembled polymer electrolyte membrane fuel cells, membrane electrode assemblies were stored in a vacuum desiccator. For the maintained assembly, fuel cells were stored at room temperature. The performance and electrochemical characteristics of the fuel cell were analyzed by electrochemical impedance spectroscopy. As a result, the addition of activation to maintained assembly fuel cells showed the best performance among fuel cells with other assembly and activation conditions. Repetition of assembly and disassembly, as well as insufficient activation, caused degradation of the performance of fuel cells.

Manuscript received: March 7, 2023 / Revised: June 28, 2023 / Accepted: August 7, 2023

1. 서론

최근 기후변화로 인하여 사회 전반에 친환경과 지속 가능한 발전이 강조되고 있다. 따라서, 기존 내연기관을 대체할 친환경 동력원으로 연료전지가 주목받고 있다. 특히 연료전지 중 PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, 고분자 전해질 연료전지)는 이온 전도성 고분자 전해질 막을 사용하는 연료 전지다[1-5]. PEMFC는 비교적 간단한 구조와 낮은 온도(100°C 이하)에서 높은 성능을 제공하는 특징을 가지고 있다.

PEMFC에서 전기화학반응이 일어나는 MEA (Membrane Electrode Assembly, 막 전극 조립체)는 저온에서 전기화학반응을 활발하게 일으키기 위해 Pt(백금) 촉매가 사용된다. 또한, PEMFC의 성능을 극대화하기 위해 활성화(Activation) 과정으로 전해질의 충분한 수화 과정을 거쳐 이온 전도도를 극대화한다[6]. 한편, Feng et al.은 산 처리 접근법을 통해 MEA의 핵심

물질을 재활용하여 자원 소비와 환경 오염을 줄일 수 있다고 보고하였다[7]. 또한, Laetitia et al.은 연료전지의 스택 해체 및 재조립이 Ohmic Loss와 대량의 Mass Transport Loss로 인하여 셀 전압 저하를 야기한다는 것을 확인하였고, 이는 곧 PEMFC의 성능 저하로 이어진다[8]. 선행 연구는 MEA의 재활용과 작동 조건에 따른 PEMFC 성능에 미치는 영향을 평가하였다.

그러나 반복적인 PEMFC의 조립상태와 활성화 추가에 따른 성능 평가는 아직 진행되지 않았다. 본 연구의 목적은 PEMFC의 1) 조립 및 해체의 반복과 2) 활성화 과정의 추가가 연료전지의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 분석하는 것이다.

2. 실험

각 경우에 따른 PEMFC의 성능 변화를 분석하기 위하여,

Table 1 Experimental variable settings

Case 1	Maintenance of cell assembly, no addition of activation
Case 2	Maintenance of cell assembly, addition of activation
Case 3	Repetition of cell disassembly and assembly, no addition of activation
Case 4	Repetition of cell disassembly and assembly, addition of activation

모든 경우의 첫 번째 측정에 대하여 공통적으로 활성화 과정을 추가하였다. 매번 PEMFC를 분해하는 경우 다음 성능을 측정하기 전까지 분리한 MEA를 감압 데시케이터(Vacuum Desiccator, i-Nexus, Korea)에 보관하였다. 반면에, 분해하지 않는 경우는 상온에서 조립 상태를 유지하였다. 그리고 활성화를 반복하는 경우에 첫 측정과 동일한 활성화를 진행하였다.

PEMFC는 End-plate와 집전판, 가스켓, Bipolar Plate, GDL (Gas Diffusion Layer, 기체확산층), 그리고 반응면적이 5 cm²인 상용 MEA (CNL MEA C Type)로 구성되었다. MEA의 Pt Loading은 Anode와 Cathode 모두 0.4 mg/cm²이다. PEMFC는 1.02 kgf·m의 체결압으로 조립하였으며, 모든 실험은 70°C에서 진행하였다. H₂와 Air 모두 1.2 bar에서 70°C의 온도로 공급하였다. H₂ 100 sccm, Air는 500 sccm의 유량으로 공급하였고, Air는 상대습도 100%의 가습 조건으로 진행하였다. 그리고 PEMFC의 Anode와 Cathode에 공급되는 기체(H₂, Air)는 MFC가 내장된 Fuel Cell Test Station (CNL Energy, Korea)으로 공급하였다.

PEMFC 조립을 유지하는 경우와 Cell 분해 후 재조립하는 경우, 활성화 반복 유무를 4가지 경우로 구성하였다. 또한, 모든 경우에 대하여 3일 주기로 측정하였다. 각 경우의 첫 번째 실험에서 OCV를 측정하고 전압을 변화시키면서 활성화를 진행하였다. PEMFC의 성능은 활성화 이후 측정하였다. 또한, 두 번째 측정부터 활성화를 추가하는 경우에는 첫 번째 실험과 동일하게 진행하였다. 또한, 활성화를 추가하지 않는 경우에는 OCV 측정 직후 성능을 측정하였다. 또한, 성능을 측정한 후 0.5 V에서 EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy, 전기화학 임피던스 분광법) 측정을 통해 전기화학적 특성을 분석하였다[9]. PEMFC의 전기화학적 측정은 포텐시오스탯(Potentiostat, HCP-803, Biologic, France)으로 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 각 Case에 따른 성능 변화

Fig. 1은 각 경우의 전류밀도, 전압, 그리고 전력 밀도를 나타내주는 J-V-P 그래프다. Fig. 1(a)는 매 측정마다 PEMFC를 조립을 유지하되 활성화를 추가하지 않는 Case 1이다. Case 1에서 2회차의 Maximum Power Density가 소폭 증가하다가 이후 감소하였다. 5번째 측정에서의 Maximum Power Density는 432 mW/cm²로 최대값인 2번째 측정한 성능(508 mW/cm²)보다

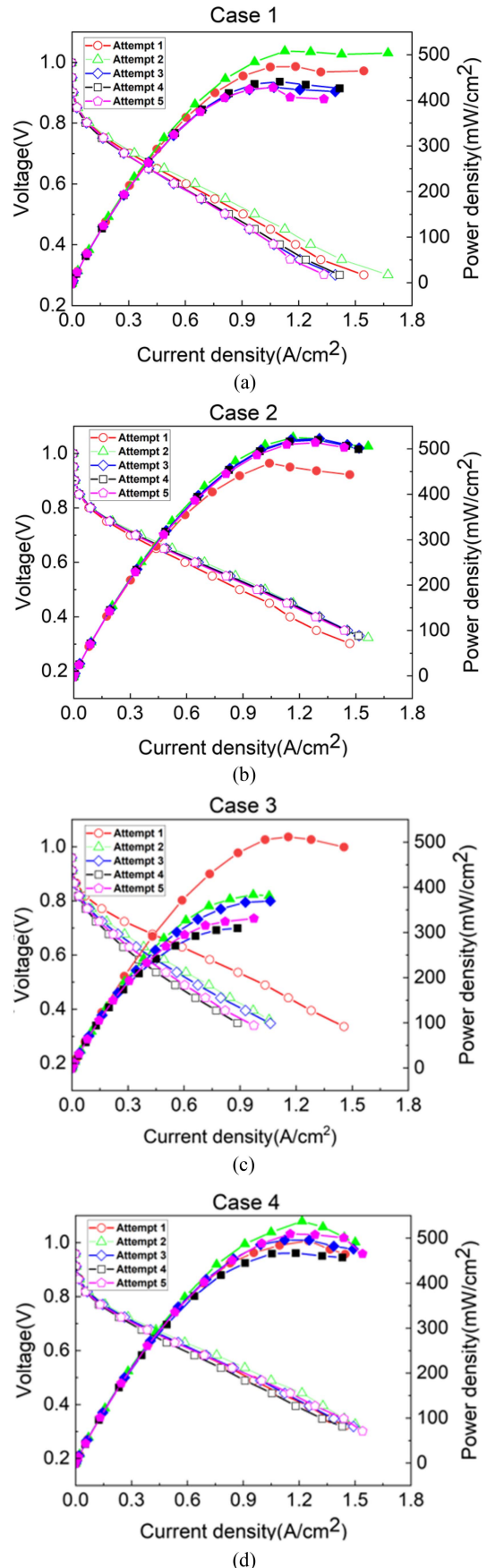


Fig. 1 J-V-P graph (a) Case 1 (b) Case 2 (c) Case 3 (d) Case 4

15.3% 감소하였다. Case 1은 PEMFC를 작동시키지 않는 시간 동안 대기에 노출된 Pt/C 촉매가 열화되어 성능이 저하된 것으로 추정된다[1].

Fig. 1(b)는 PEMFC 조립 상태를 유지하며 매 측정마다 활성화를 추가하는 경우이다. 2번째 측정에서 526 mW/cm²로, 이는 첫 번째 측정값인 470 mW/cm²보다 약 10% 증가하였다. 그리고 2번째 측정 이후에는 성능이 감소하였다. 또한, 5번째 측정에서 Maximum Power Density는 515 mW/cm²로 최대 성능을 보인 2회차보다 2.1% 감소하였다. 매 450회의 활성화가 진행되어 같은 Cell 조립 상태를 유지한 Case 1보다 성능 감소폭이 적다. 이는 PEMFC의 활성화가 충분하지 않은 것이 원인이다.

Fig. 1(c)는 PEMFC를 매 측정마다 분해-조립을 반복하며 활성화 추가를 하지 않은 Case 3이다. Case 3의 경우, 모든 경우에서 가장 큰 성능 저하를 보였다. Case 3에서 가장 낮은 성능을 보인 4회차의 성능은 310 mW/cm²로, 첫 번째 측정값인 516 mW/cm²보다 39.8% 감소하였다. PEMFC를 분해하여 MEA를 데시케이터에 별도로 보관할 경우 감압에 의해 건조가 되는데, 이는 수화된 MEA의 Nafion이 탈수되어 Case 1(활성화 추가 없음) 대비 성능 감소가 컸다고 추정하였다[1,9].

매 측정마다 PEMFC의 해체와 조립을 반복하며, 450회의 활성화 추가를 하는 Case 4의 경우, 2회차에서 최대 538 mW/cm² 성능을 보인 후 4회차에서 가장 성능이 낮은 470 mW/cm²로 약 12.5%의 차이를 보였다. 다만, 5회차에서 4회차 대비 7.83% 증가하였다. Cell을 매번 동일하게 분해하는 Case 3 대비 성능이 높는데, 이는 Cell의 조립 상태보다 활성화 유무가 PEMFC의 성능에 더 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다.

3.2 각 Case에 따른 EIS 변화

Ohmic Resistance는 PEMFC의 전기화학 반응에서 이온과 전자로 인한 저항을 말한다. Fig. 2에 나타난 EIS 그래프에서 고주파수 영역에서의 x절편이 Ohmic Resistance이다. 또한, 그래프에서 반원 곡선은 Anode와 Cathode의 Activation Resistance를 나타낸다[1,10]. 이상적인 경우, Anode보다 Cathode에서 활성화 손실이 더 크기 때문에 반원 크기 차이가 존재한다.

Fig. 2는 모든 Case에 대하여 0.5 V에서 EIS 결과를 나타낸 것이다. Case 1에서, 초기 0.15 Ω·cm²였던 Ohmic Resistance의 크기가 5번째 측정에서 0.16 Ω·cm²로 6.25% 증가하였다. 한편, Case 2에서 0.14 Ω·cm²였던 Ohmic Resistance는 5번째 측정에서 0.12 Ω·cm²로 14.3% 감소하였다. Cell 조립 상태를 유지한 두 조건에서, 활성화를 추가하면 Ohmic Resistance가 감소한다. 즉, 활성화 과정이 증가할수록 PEMFC의 충분한 수화 과정을 거치기 때문에 Ohmic Resistance가 감소한다는 Valter et al.의 선행 연구 결과와 일치한다[11].

Case 3의 Ohmic Resistance는 초기 0.14 Ω·cm²에서 0.17 Ω·cm²까지 17.6%가 증가하였다. Cell을 분해하여 MEA를 감압 데시케이터에 반복적으로 보관한 결과, MEA가 건조해져 Ohmic Resistance가 증가하였다. 이는 Zawodzinski의 선행 연

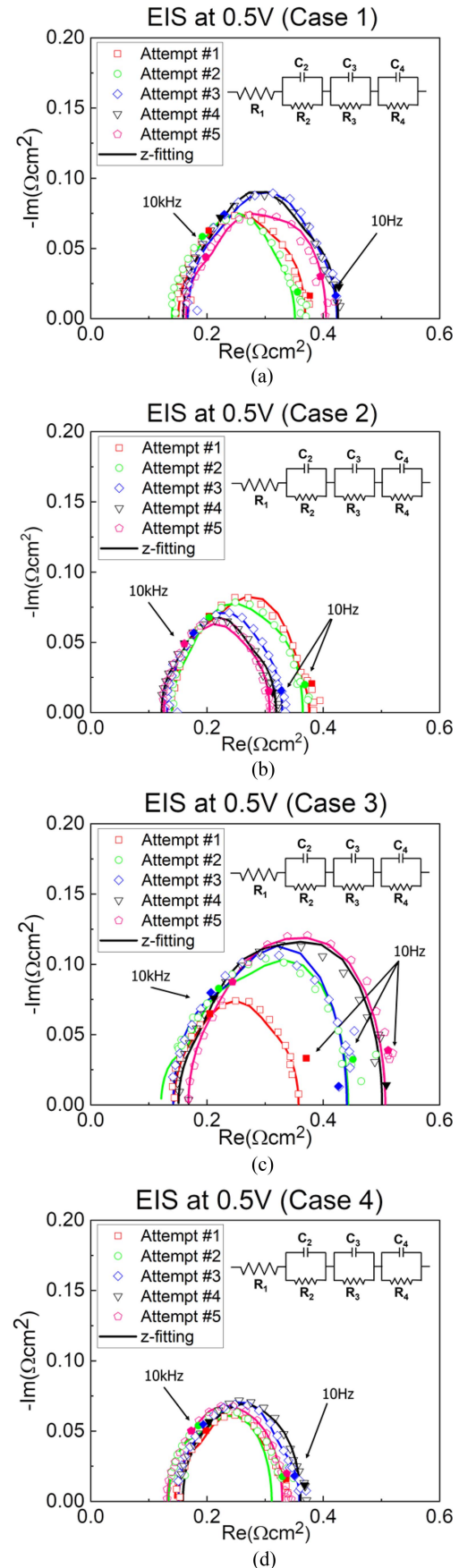


Fig. 2 EIS results at 0.5V (a) Case 1 (b) Case 2 (c) Case 3 (d) Case 4

구와 같이 MEA가 탈수되어 양성자 수송이 현저하게 느려져서 계면 양성자 교환을 수반하는 산소 환원 반응에 영향을 미친다[12].

Case 4의 Ohmic Resistance는 초기 $0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 에서 5번째 측정에서 $0.13 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로, 13.3% 감소하였다. Case 3과 동일하게 Cell을 분해하였지만, 활성화를 반복하였다는 점에서 충분한 수화 과정을 거쳤기 때문에 Ohmic Resistance가 감소하였다. 또한, 이번 실험에서는 MEA의 탈수보다 활성화를 추가하는 것이 PEMFC 성능에 더 큰 영향을 미친다고 추정된다.

한편, Activation Resistance는 수소산화반응(Hydrogen Oxidation Reaction)과 산소환원반응(Oxygen Reduction Reaction)의 반응 속도 차이로 인하여 연료극보다 공기극에서 Activation Resistance가 더 크다. Case 1에서 Activation Resistance의 크기는 $0.23 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 에서 $0.26 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 11.5%가 증가하였고, Case 2의 경우 $0.25 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 에서 $0.18 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 28% 감소하였다. Case 1과 Case 2의 Activation Resistance 경향성은 Mohammad et al.의 선행 연구처럼, 활성화 과정으로 인한 MEA의 불순물 제거가 작용하였다[13].

반면, Case 3의 Activation Resistance는 $0.22 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 에서 $0.35 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 37% 증가하였고, Case 4의 경우 $0.19 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 에서 $0.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 5% 증가하였다. 이는 Cell을 분해하는 과정에서 MEA에 불순물이 침투하여 전기화학적 반응 속도를 저하시켰을 것으로 추정한다.

4. 결론

Fig. 3은 모든 경우에 대하여 측정 횟수에 따른 정량적인 성능을, Fig. 4는 Ohmic Resistance, 그리고 Activation Resistance을 나타낸 것이다. Fig. 3을 통해 매 측정마다 전반적으로 성능이 감소하는 경향을 보이지만 일부 향상됨을 확인할 수 있다. Case 1과 Case 2, Case 4의 2회차 측정이 1회차보다 성능이 좋아짐을 확인할 수 있다. Case 2와 Case 4의 경우는 매번 활성화가 진행되었지만, 실험에 사용된 PEMFC의 성능을 최적화하는데 최초의 활성화가 부족하다는 것을 알 수 있다. 그리고 Case 1의 경우 활성화를 추가하지 않았지만, 활성화와 동일한 방법으로 성능을 측정하는 과정이 반영되어 PEMFC의 성능을 소폭 향상시켰을 것이다.

공통적으로 활성화가 추가된 Case 2와 Case 4에서 조립 유지와 분해 및 재조립은 큰 성능 차이를 보이지 않았다. 반면, 매번 활성화가 추가되지 않는 Case 1과 Case 3의 경우, PEMFC의 조립 유지와 분해는 성능에 큰 영향을 미친다는 것으로 추정된다. 이는 PEMFC를 분해하여 MEA를 감압 데시케이터에 보관할 경우 Pucheng et al.의 선행 연구와 같이 Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} 와 같은 양이온과 MEA 막의 오염을 제거해주는 주요 매개체인 물이 중간 보관단계에서 Nafion으로부터 증발했다고 추정된다. 따라서, 선행연구와 비슷하게 PEMFC의 성능 감소가 두드러진 것을 알 수 있다[14].

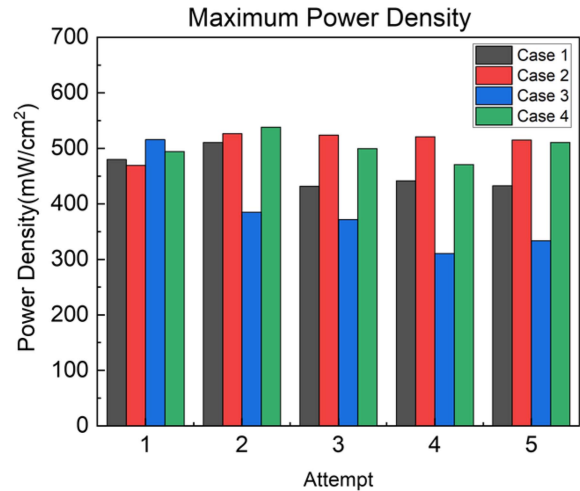


Fig. 3 Performance and resistance variation in each case

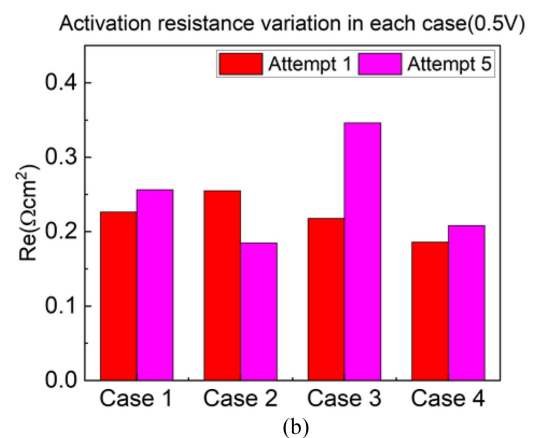
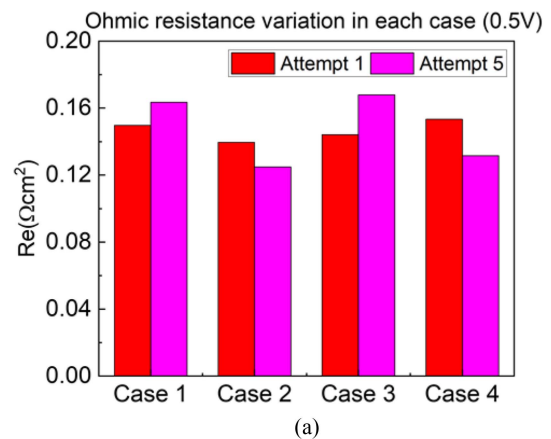


Fig. 4 Ohmic & Faradaic resistance variation at 0.5 V (a) Ohmic resistance variation in each case, (b) Faradaic resistance variation in each case

ACKNOWLEDGEMENT

이 논문은 산업통상자원부 ‘산업전문인력역량강화사업’의 재원으로 한국산업기술진흥원(KIAT)의 지원을 받아 수행된

연구임(2022년 친환경자동차(xEV) 부품개발 R&D 전문인력양성사업, No. P0017120). 또한, 이 논문은 2021년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구임(20213030030260, 항공용 모빌리티를 위한 연료전지 경량화 기술 개발). 또한 이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. RS-2023-00213741).

REFERENCES

1. Ryan, O'H., Cha, S.-W., Colella, W., Prinz, F. B., (2016), Fuel cell fundamentals 3rd edition, WILEY.
2. Yoo, H. J., Cho, G. Y., (2022), Effects of humidification with NaCl solution mist on electrochemical characteristics of polymer electrolyte membrane fuel cells, Sustainability, 14(23), 16242.
3. Jang, G. E., Cho, G. Y., (2022), Effects of Ag current collecting layer fabricated by sputter for 3D-printed polymer bipolar plate of ultra-light polymer electrolyte membrane fuel cells, Sustainability, 14(5), 2997.
4. Yoo, H. J., Jang, G. E., Lee, Y. J., Song, D. K., Lee, H., Cho, G. Y., (2022), Analysis of electrochemical behavior of PEMFC humidified with NaCl solution mist using an ultrasonic vibrator, Journal of the Korean Society for Precision Engineering, 39(12), 939-946.
5. Niya, S. M. R., Hoorfar, M., (2013), Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique—A review, Journal of Power Sources, 240, 281-293.
6. Ko, J.-J., Ko, H.-J., Song, M.-K., Yang, Y.-C., Lee, J.-H., (2005), Activation of polymer electrolyte membrane fuel cells, New & Renewable Energy, 1(2), 34-40.
7. Xu, F., Mu, S., Pan, M., (2010), Recycling of membrane electrode assembly of PEMFC by acid processing, International Journal of Hydrogen Energy, 35(7), 2976-2979.
8. Dubau, L., Durst, J., Maillard, F., Chatenet, M., André, J., Rossinot, E., (2010), Influence of PEMFC operating conditions on the durability of Pt3Co/C Electrocatalysts, ECS Transactions, 33(1), 399.
9. Ciureanu, M., (2004), Effects of Nafion® dehydration in PEM fuel cells, Journal of Applied Electrochemistry, 34, 705-714.
10. Kang, J., Kim, J., (2010), Membrane electrode assembly degradation by dry/wet gas on a PEM fuel cell, International Journal of Hydrogen Energy, 35(23), 13125-13130.
11. Silva, V. B., Rouboa, A., (2012), Hydrogen-fed PEMFC: Overvoltage analysis during an activation procedure, Journal of Electroanalytical Chemistry, 671, 58-66.
12. Zawodzinski Jr, T. A., Springer, T. E., Uribe, F., Gottesfeld, S., (1993), Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications, Solid State Ionics, 60(1-3), 199-211.

13. Zhiani, M., Majidi, S., (2014), Effect of gas diffusion electrode pre-treatment by ultrasonic bath cleaning technique on proton exchange membrane fuel cell performance, International Journal of Hydrogen Energy, 39(24), 12870-12877.
14. Pei, P., Fu, X., Zhu, Z., Ren, P., Chen, D., (2022), Activation of polymer electrolyte membrane fuel cells: Mechanisms, procedures, and evaluation, International Journal of Hydrogen Energy, 47(59), 24897-24915.



Ji Woong Jeon

B.S. candidate in the Department of Mechanical Engineering, Dankook University. His research interests are fabrication and characterization of polymer electrolyte membrane fuel cells.
E-mail: 32184031@dankook.ac.kr



Gye Eun Jang

M.S. in the Department of Mechanical Engineering, Dankook University. Her research interests are fabrication and characterization of ultra light polymer electrolyte fuel cells.
E-mail: wkdrpdm12@dankook.ac.kr



Young Jo Lee

M.S. candidate in the Department of Mechanical Engineering, Dankook University. His research interests are fabrication and characterization of solid oxide fuel cells.
E-mail: cell_72210559@dankook.ac.kr



Dong Kun Song

M.S. candidate in the Department of Mechanical Engineering, Dankook University. His research interests are fabrication and characterization of polymer electrolyte membrane fuel cells.
E-mail: d72220125@dankook.ac.kr



Ho Jun Yoo

M.S. candidate in the Department of Mechanical Engineering, Dankook University. His research interests are fabrication and characterization of polymer electrolyte membrane fuel cells.
E-mail: dku72220126@dankook.ac.kr

**Seung Hyeok Hong**

M.S. candidate in the Department of Mechanical Engineering, Dankook University. His research interests are fabrication and characterization of polymer electrolyte membrane fuel cells.

E-mail: tmdgur3583@naver.com

**Jung Soo Kim**

M.S. candidate in the Department of Mechanical Engineering, Dankook University. His research interests are fabrication and characterization of polymer electrolyte membrane fuel cells.

E-mail: dexasd916@naver.com

**Ye Rim Kwon**

M.S. candidate in the Department of Mechanical Engineering, Dankook University. Her research interests are fabrication and characterization of solid oxide fuel cells

E-mail: dpfla1262@dankook.ac.kr

**Da Hye Geum**

B.S. candidate in the Department of Mechanical Engineering, Dankook University. Her research interests are fabrication and characterization of polymer electrolyte membrane fuel cells.

Email: 32205079@dankook.ac.kr

**Gu Young Cho**

Assistant Professor in the Department of Mechanical Engineering, Dankook University. He received his Ph.D. in Mechanical and Aerospace Engineering from Seoul National University. His research interest is fuel cells, thin films, and semiconducting processes.

E-mail: guyoungcho@dankook.ac.kr