

고분자 전해질 연료전지의 활성화과정에서 전압 범위 및 활성화 횟수의 영향

유동근 · 오소형 · 정성기* · 정지홍* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
57922 전남 순천시 매곡동 315
*㈜상아프론테크
21629 인천광역시 남동구 남동대로 369번길 18
(2022년 9월 27일 접수, 2022년 10월 24일 수정본 접수, 2022년 10월 31일 채택)

Effect of Voltage Range and Number of Activation Cycles in the Activation Process of a Polymer Electrolyte Fuel Cell

Donggeun Yoo, Sohyeong Oh, Sunggi Jung*, Jihong Jeong* and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea
*SANG-A FRONTEC CO.Ltd, 369 Route 18, Namdong-ro, Namdong-gu, Incheon, 21629, Korea
(Received 27 September 2022; Received in revised from 24 October 2022; Accepted 31 October 2022)

요 약

PEMFC(Proton Exchange Membrane Fuel Cells)는 초기 성능향상을 위해 활성화(Activation) 과정이 필수적이다. 제일 많이 사용되는 활성화 방법은 전압변화(부하변화) 방법으로 과잉으로 진행될 경우 전극 촉매 열화를 동반할 수 있다. 많은 활성화 과정에서 전압변화 범위를 0.4 V에서 OCV 까지 넓은 범위에서 활성화를 진행시키는데 전극 촉매 열화 방지와 활성화 시간을 단축시키기 위해 전압변화 범위를 감소시키는 연구가 필요하다. 그래서 본 연구에서는 활성화 전압범위를 0.4-0.6 V, 0.4-0.8 V, 0.4-OCV로 했을 때 성능과 전극, 고분자막의 특성 변화를 분석해 효과적인 활성화 방법을 연구개발하고자 하였다. 0.4 V에서 제일 높은 OCV 까지 전압 범위를 넓은 활성화에서 성능 향상도 제일 낮고 56 사이클 활성화 했을 때 활성화 전보다 오히려 성능이 10% 감소했다. 0.4-0.6 V 활성화 사이클에 의해 성능이 최고 20%까지 제일 높게 향상되고 과잉 활성화에 의한 성능 감소도 제일 작아서 최적임을 보였다.

Abstract – The activation process is essential for PEMFC to improve initial performance. The most commonly used activation method is a voltage change (load change) method, which may accompany degradation of the electrode catalyst if excessively performed. In many activation processes, the voltage change range is activated in a wide range from 0.4 V to OCV, and research is needed to reduce the voltage change range in order to prevent electrode catalyst degradation and shorten the activation time. Therefore, in this study, when the activation voltage range was 0.4-0.6 V, 0.4-0.8 V, and 0.4-OCV, we tried to research and develop an effective activation method by analyzing the performance and characteristics of the electrode and polymer membrane. The performance improvement was the lowest in the activation with a wide voltage range from 0.4 V to the highest OCV, and the performance decreased by 10% when activated for 56 cycles. The 0.4-0.6 V activation cycle showed the highest performance improvement up to 20% and the smallest decrease in performance due to overactivation, indicating that it is optimal method.

Key words: PEMFC, Activation, Voltage Change, Electrode degradation, Voltage Range

1. 서 론

PEMFC의 초기 성능향상을 위해 활성화(Activation) 과정이 필수적이다. 활성화는 전극 촉매 Pt의 산화막을 제거하고 고분자 막의

가습으로 이온전도성을 증가시킨다. 활성화는 Break-in, Conditioning 등 다양한 용어로 불리며[1], 부하변화(전압 및 전류의 스텝사이클링 변화)[2,3], 공기 차단(Air braking)[4], 수소 펌핑[5], 이들을 혼합한 방법[6,7] 등 다양한 방법들이 있다. 제일 많이 사용되는 방법은 전압 변화(부하 변화) 방법인데 활성화가 과잉으로 진행될 경우 전압 변화 사이클에 의한 전극 촉매 열화를 동반할 수 있다[8]. 0.85 V 이상의 높은 전압에서 Pt가 용해되고 낮은 전압에서 고분자막 내부에 석출되어 Pt의 손실과 활성화 면적 감소에 따른 전극 과전압을 향상시킨다. 전극 촉매의 내구성을 평가하는 DOE(Department of

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: parkkp@snu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Energy)와 일본의NEDO(New Energy and Industrial Technology Development Organization) 가속열화 프로토콜은 0.6~0.95 또는 0.6~1.0 V에서 3만 사이클 또는 4만 사이클을 반복시켜 전극 활성 면적(ECSA)을 40% 또는 50% 감소되게 하는 것인데, 이와 같은 전극 촉매 가속내구성 평가법을 보면 전압 변화 사이클이 전극을 가속 열화시킴을 알 수 있다[9,10]. 활성화 반복 횟수는 I-V 성능이 최고에 도달했을 때 종료하는데, 실험 시간을 절약하기 위해서 밤새 활성화를 시켜 놓고 다음날 바로 본 실험으로 들어가는 경우가 있다. 이 때, 과잉 활성화로 인한 전극 촉매 열화를 발생시킬 수 있다.

연료전지 산업계에서는 연료전지 스택을 생산할 때 활성화 시간을 최대한 단축시키는 연구개발이 생산 속도를 향상시키기 위해 필요하다. 많은 활성화 과정에서 전압변화 범위를 0.4 V에서 OCV 까지 넓은 범위에서 활성화를 진행시키는데 전극 촉매 열화 방지와 활성화 시간을 단축시키기 위해 전압변화 범위를 감소시키는 연구가 필요하다. 그래서 본 연구에서는 활성화 전압범위를 0.4~0.6 V, 0.4~0.8 V, 0.4~OCV로 했을 때 성능과 전극, 고분자막의 특성 변화를 분석해 효과적인 활성화 방법을 연구개발하고자 하였다. 그리고 과잉으로 활성화가 진행되었을 때 성능 변화를 측정하고 내구성에 미치는 영향도 검토 하고자 하였다.

2. 실험

본 실험에서는 불소계 막에 Anode에는 Pt-Ru/C 0.2 mg/cm², Cathode에는 Pt-Co/C 0.4 mg/cm²가 접합된 MEA(Membrane and Electrode Assembly)를 25 cm²의 면적으로 셀에 체결하였다. 셀의 온도, 유량, 습도는 스테이션(CNL Energy, Korea)으로 제어하였다.

활성화는 anode와 cathode에 H₂ 500 mL/min, air 2200 ml/min을 공급하고, 70 °C RH 100%에서 loader를 이용해 전압범위에 따라 OCV~0.4 V, 0.8~0.4 V, 0.6~0.4 V의 전압 범위로 구동하여 진행하였다(활성화는 Voltage step 방식으로 전압범위에 따라 OCV, 0.8 V, 0.6 V에서 0.4 V 까지 0.05 V 단위로 변화시켜 각 전압에서 10 초간 유지하였고, 0.4 V에서는 5분간 유지하였다. 이후 전압은 0.4 V에서 0.05 V 단위로 0.6, 0.8, OCV 까지 상승시켰다).

I-V 분극 곡선은 anode와 cathode에 각각 수소(1.5 Stoi.)와 공기(2.0 Stoi.)를 공급하고, 70 °C에서 전류 변화에 따른 전압을 Loader로 측정하였다.

수소투과전류밀도(Hydrogen Crossover Current Density, HCCD)는 Potentiostat (Solatron, SI 1287)을 이용한 DOE의 선형주사전압전류(Linear sweep voltammetry, LSV) 측정 방법으로 측정해 비교하였다. Anode와 cathode에 각각 H₂ (40 mL/min)와 N₂ (200 mL/min)를 공급하고, scan rate 1 mV/sec로 0~0.4 V 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다[17]. HCCD는 한계전류밀도(0.30~0.35 V)에 영향을 받지 않는 0.3 V의 전류밀도 값을 택하였다.

ECSA(Electro-Chemical Surface Area)는 potentiostat을 이용한 순환 전압-전류법(Cyclic voltammetry, CV) 방법으로 측정하였다. CV는 LSV와 동일하게 가스를 주입하고, scan rate 30 mV/s로 전압을 변화시키면서 전류를 측정하는데, 14 사이클 후 정한 값을 택했다.

3. 결과 및 고찰

활성화 전압 범위에 따른 I-V 성능 변화를 Fig. 1에 비교하였다. 전체적으로 활성화 사이클 횟수가 16~24 사이클에서 최고 I-V 성능(0.6 V에서 전류밀도)을 나타냈다. 이후 감소하는 현상을 보이고 있고, 전압 범위가 제일 좁은 0.4~0.6 V 활성화 사이클에 의해 성능이 최고 20%까지 향상되고 과잉 활성화에 의한 성능 감소도 제일 작다. 0.4 V에서 제일 높은 OCV까지 전압 범위를 넓힌 활성화에서 성능 향상도 제일 낮고 56 사이클 활성화 했을 때 활성화 전보다 오히려 성능이 10% 감소했다.

많은 경우 활성화 범위를 0.4 V~OCV와 같이 최대한 높은 전압까지 진행하는데, 성능 향상면에서나 내구성 면에서 0.4 V에서 0.6 V까지만 전압변화 해도 효과적임을 보였다.

MEA 활성화는 전극과 전해질막 모두의 성능을 향상시키기 위한 것이지만 전극의 성능 향상에 더 많은 역할을 한다. 활성화가 전극 촉매 활성면적 변화에 미치는 영향을 파악하기 위해 Fig. 2에 활성화 횟수에 따른 활성면적 변화를 활성화 전압범위 별로 측정해 비교하

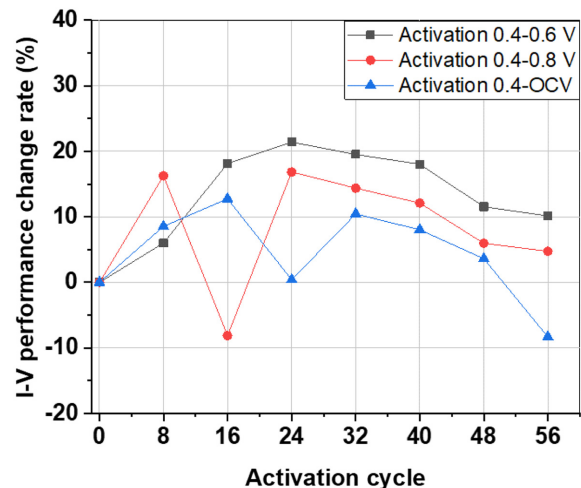


Fig. 1. Variation of I-V performance (current density at 0.6 V) according to number of activation.

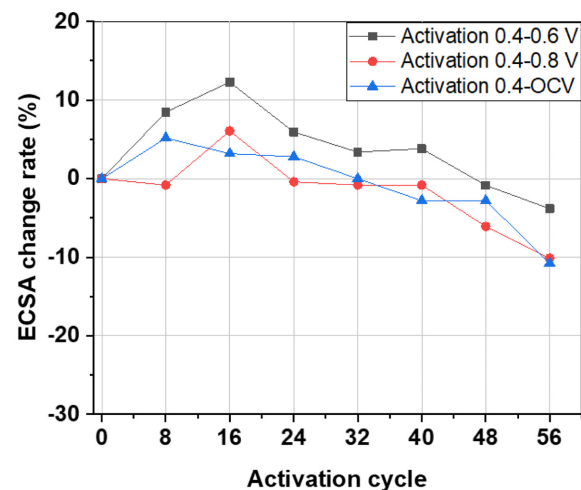


Fig. 2. Variation of electrochemical surface area (ECSA) according to number of activation.

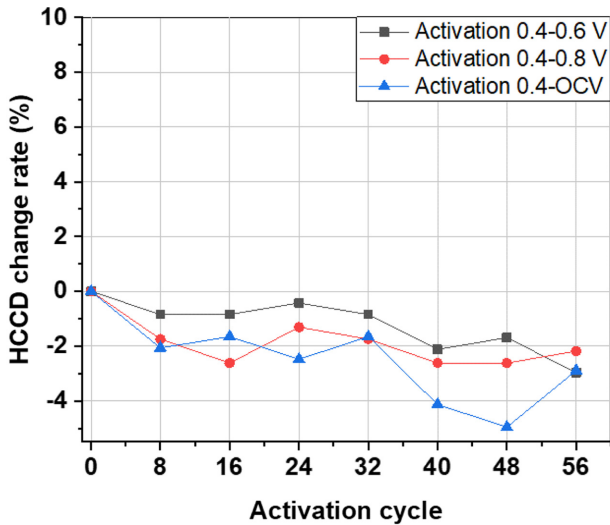


Fig. 3. Change of hydrogen crossover current density (HCCD) during activation process.

였다. 전반적으로 활성화 16 사이클까지 ECSA가 증가한 후 감소하는 경향을 나타냈다. 16 사이클까지 Pt 산화물이 제거되면서 Pt의 수소 흡-탈착 면적(ECSA)이 증가하였으나, 이후 활성화가 계속 반복되면서 전압변화 사이클에 의한 Pt의 용해가 진행되어 Pt 활성면적이 감소한 것이다. 0.8 V와 OCV까지 전압이 높게 올라간 활성화과정에서 ECSA가 초기보다 약 10%까지 감소했다. 0.8 V 이상 전압이 높을 때 Pt용해속도가 높아진 것과 관련이 있다[11]. 그리고 용해된 Pt가 고분자막 내부에서 석출되어 라디칼을 발생시켜 고분자막을 열화시켜 내구성을 감소시키므로 0.8 V와 OCV까지 전압이 높게 올라간 활성화과정에서 과잉으로 활성화할 경우 고분자막 내구성을 약화시킬 것으로 예상된다.

막열화 지표인 수소투과전류밀도(HCCD) 변화를 Fig. 3에 나타냈다. 수소투과도가 감소하고 있는데 이와 같은 현상을 고분자막의 가속 열화과정(OCV Holding) 초기에 나타낸다[12]. 고분자 막이 본격적으로 열화되어 HCCD가 증가하기 전에 이오노머 말단기에서 S-O-S 가교결합(Cross linking)이 발생해 HCCD가 감소하거나 [13], Pt축매가 열화하여 막을 투과한 수소가 Cathode에서 산화되는 활성화 면적이 감소하여 HCCD가 감소한 것이다[14]. 활성화 과정에서 고분자막은 상대습도 100%에서 진행되어 가습 효과에 의한 이온 전도도 상승효과가 활성화 과정 초기(활성화 16사이클 전)의 I-V 성능 향상에 반영되었다고 본다. HCCD 감소는 5% 이하로 미미하지만 OCV의 향상에 기여하였을 것으로 판단한다[15]. 그래서 활성화가 과잉으로 진행되어 I-V 성능이 감소한 것에 고분자막의 영향은 거의 없었다고 생각한다.

활성화 과정에서 CV의 변화를 Fig. 4에 나타냈다. 전압을 상승시킬 때 전류가 증가하는 산화과정에서 전류가 상승하다 감소한 후 약 0.4 V에서 수평이 되는데 이때는 페러데이 전류가 아닌 전기 이중층을 채우는 전류가 흐른다. 전기 이중층 전류에서 수평선을 그어 그 위의 면적이 Pt에 흡착된 수소원자가 탈착되면서 산화되어 즉 전자를 내놓아 발생한 전류로 Pt 전기화학적 면적(ECSA)이다. 산화 과정에서 0.8 V 근처에 또 하나의 피크가 형성되는데 Pt산화물(PtO_x)의 피크다[16]. 활성화는 전극 촉매 Pt의 활성화가 주요하

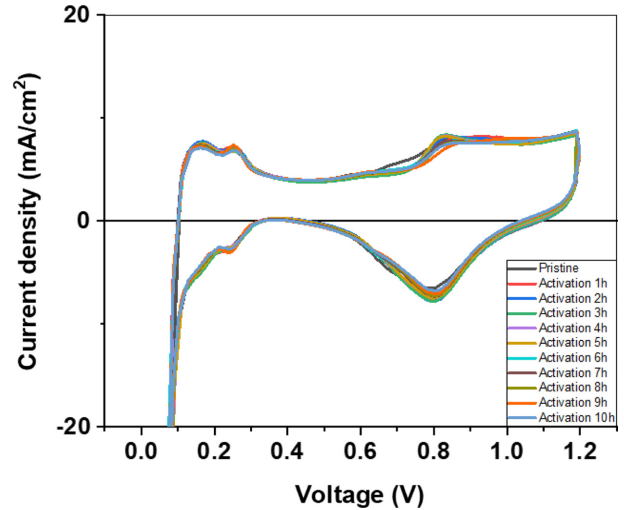


Fig. 4. Change of cyclic voltammetry (CV) during activation process of voltage range 0.4-0.6 V.

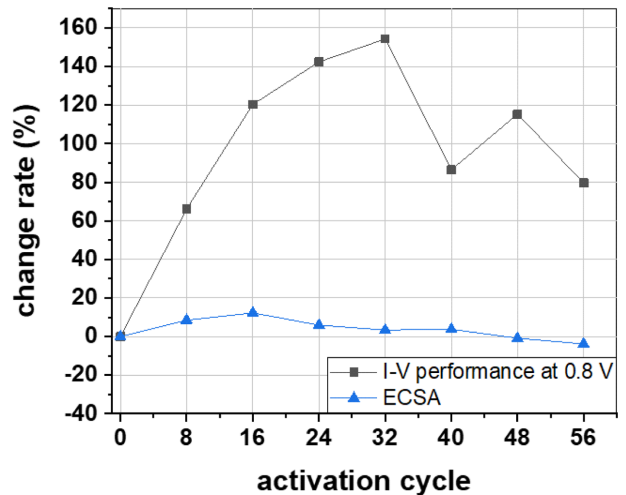


Fig. 5. Comparison of I-V performance (current density at 0.8 V) and ECSA during activation process of voltage range 0.4-0.6 V.

므로 이 두 피크의 변화가 중요한데, PtO_x 피크 변화가 더 큰 것을 볼 수 있다.

I-V 성능곡선 상에서 전극의 영향은 높은 전압에서 나타나므로 I-V 성능 곡선에서 0.8 V에서 전류밀도 변화를 ECSA 변화와 Fig. 5에서 비교하였다. Fig. 5는 0.4-0.6 V 전압범위 활성화 과정에서 I-V 성능을 측정하는 것이다. PtH의 활성화를 나타내는 ECSA의 변화는 초기에 증가했다 완만히 감소하는 변화를 보이나 0.8 V에서 전류밀도 변화는 변화폭이 150% 이상인 반면에 최고점 이후에는 변화가 심한 경향으로 ECSA 변화 추이와 차이가 있다.

PtO_x 의 면적변화와 0.8 V에서 전류변화를 Fig. 6에 비교하였다. PtO_x 의 변화는 ECSA에 비해 변화폭이 크고 경향도 0.8 V에서 전류변화와 비슷하다. 활성화 과정에서 Pt의 활성을 확인하기 위해서는 현재 많이 사용되는 있는 PtH의 ECSA보다 PtO_x 의 피크 면적을 산출해서 감소하기 전의 최고 피크까지 활성화 사이클을 반복하는 것이 더 좋은 방법임을 제시한다.

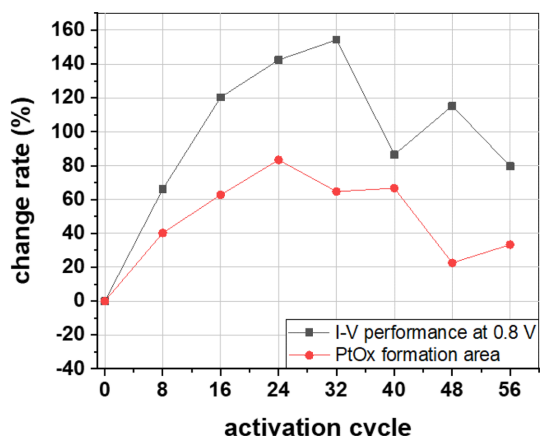


Fig. 6. Comparison of I-V performance (current density at 0.8 V) and area of PtO_x during activation process of voltage range 0.4-0.6 V.

4. 결 론

PEMFC 활성화 과정에서 전압범위와 활성화 횟수가 성능에 미치는 영향에 대해서 실험한 결과를 다음과 같이 정리하였다.

하한 전압은 0.4 V로 고정시키고 상한 전압을 0.6, 0.8, OCV로 변화시키면서 실험했을 때 상한 전압이 높아질수록 성능 향상이 작고 과잉 활성화 시 성능 감소가 컸다. 활성화 과정에서 전압 변화에 의한 전극 촉매 활성 면적 변화가 전체 MEA 성능 변화에 영향을 줄을 보였다. 0.4-0.6 V 활성화 사이클에 의해 성능이 최고 20%까지 제일 높게 향상되고 과잉 활성화에 의한 성능 감소도 제일 작아서 최적임을 보였다.

활성화 16 사이클까지 ECSA가 증가한 후 감소하는 경향을 나타냈다. 0.8 V와 OCV까지 전압이 높게 올라간 활성화과정에서 ECSA가 초기보다 약 10%까지 감소했다. 활성화 과정에서 Pt의 활성을 확인하기 위해서는 현재 많이 사용되는 있는 PtH의 ECSA 보다 PtO_x의 피크 면적을 산출해서 감소하기 전의 최고 피크까지 활성화 사이클을 반복하는 것이 더 좋은 방법임을 제시하였다.

그리고 용해된 Pt가 고분자막 내부에서 석출되 라디칼을 발생시켜 고분자막을 열화시켜 내구성을 감소시키므로, 0.8 V와 OCV까지 전압이 높게 올라간 활성화과정에서 과잉으로 활성화할 경우 고분자막 내구성을 약화시킬 가능성이 높다.

감 사

본 연구는 2021년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구입니다(20017400).

Reference

- Shyam, S. Kocha, and Bruno, G. Pollet, "Advances in Rapid and Effective Break-in/conditioning/recovery of Automotive PEMFC Stacks," *Current Opinion in Electrochemistry*, **311**, 1-8(2022).
- USFCC Single Cell Test protocol <http://www.members.fchea.org/core/import/PDFs/Technical%20Resources/MatComp%20Single%20Cell%20Test%20Protocol%202005-014RevB.2%20071306.pdf>.
- Tsotridis, G., Pilenga, A., De Marco, G. and Malkow, T., "EU Harmonised Test Protocols for PEMFC MEA Testing in Single

Cell Configuration for Automotive Applications," JRC Science for Policy report, <https://doi.org/10.2790/54653>. Appendix D2(2015).

- Voss, H. H., Barton, R. H., Sexsmith, M., Turchyn, M. J., "Conditioning and Maintenance Methods for Fuel Cells," Ballard Power Systems Inc.; Canada Patent A2429598A1(2003).
- Zhang, J., Ramaswamy, N. and Kumaraguru, S. P., "Fuel Cell Stack Break-in Procedures and Break-in Conditioning Systems," US Patent 20180261858A1. GM Global Technology Operations LLC(2018).
- Rapaport, P. A., Blowers, A. J., James, L. and Balasubramanian L., "Fast MEA Break-in and Voltage Recovery," US Patent 9099703B2, GM Global Technology Operations LLC(2015).
- Choo, H. S., Hyundai Motor Company, "Method of Accelerating Fuel Cell Activation," US Patent 20170271693A1(2017).
- Serhiy, C., Nadiia, K., Karl, J. and Mayrhofer, J., "Durability of Platinum-based Fuel Cell Electrocatalysts: Dissolution of Bulk and Nanoscale Platinum," *Nano Energy*, **29**, 275-298(2016).
- U.S. DOE Fuel Cell Technologies Office, Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan, Section 3.4 Fuel Cells, p. 1(2016).
- Daido University, Ritsumeikan Univ., Tokyo Institute of Technology, Japan Automobile Research Ins., "Cell Evaluation and Analysis Protocol Guideline," NEDO, Development of PEFC Technologies for Commercial Promotion-PEFC Evaluation Project, January 30(2014).
- Topalov, A. A., Cherevko, S., Zeradjani, A. R., Meier, J. C., Katsounaros, I., Mayrhofer, K. J. J. and Josef, C., "Towards a Comprehensive Understanding of Platinum Dissolution in Acidic Media," *Chem. Sci.*, **5**, 631(2014).
- Oh, S., Lim, D., Lee, D. and Park, K., "Effect of Support on the Performance and Electrochemical Durability of Membrane in PEMFC," *Kor. Chem. Eng. Res.*, **58**(4), 524-529(2020).
- Hwang, B. C., Oh, S. H., Lee, M. S., Lee, D. H. and Park, K. P., "Decrease in Hydrogen Crossover through Membrane of Poly-mer Electrolyte Membrane Fuel Cells at the Initial Stages of an Acceleration Stress Test," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(11), 2290-2295(2018).
- Song, J., Kim, S., Ahn, B., Ko, J. and Park, K., "Effect of Electrode Degradation on the Membrane Degradation in PEMFC," *Kor. Chem. Eng. Res.*, **51**(1), 68-72(2013).
- Jeong, J. J., Jeong, J. H., Kim, S. H., Ahn, B. K., Ko, J. J. and Park, K. P., "Measurement of Hydrogen Crossover During PEMFC Operation," *Kor. Chem. Eng. Res.*, **53**(4), 412-416(2015).
- Cho, H. S., Ohashi, M. and Van Zee, J. W., "The Effect on PEMFC Contamination of Functional Groups of Some Organic Contaminants," *ECS Transactions*, **41**(1) 1487-1499(2011).

Authors

Donggeun Yoo: Master's course, Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; ehdms6832@gmail.com

Sohyeong Oh: Doctor's course, Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; ohso45@naver.com

Sunggi Jung: Principal Researcher, SANG-A FRONTEC CO. Ltd, Incheon 21629, Korea; gim3036@sftc.co.kr

Jihong Jeong: Managing Director, SANG-A FRONTEC CO. Ltd, Incheon 21629, Korea; jihong@sftc.co.kr

Kwonpil Park: Professor, Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea; parkkp@snu.ac.kr