New & Renewable Energy 2021. 6 Vol. 17, No. 2
ISSN 1738-3935 (Print)
ISSN 2713-9999 (Online)
https://doi.org/10.7849//ksnre.2021.0007

Check for updates

[2021-6-FC-006]

대면적 분리판의 운전 환경 불균일성을 고려한 MEA 성능최적화 방법

김성민[1),2)] · 손영준[3)] · 우승희[4)] · 박석희[3)] · 정남기[5)*] · 임성대[3)*]

Optimization Method for MEA Performance Considering the Non-Uniformity of Operating Condition in a Large-area Bipolar Plate

Sungmin Kim[1),2)] · Young-Jun Sohn[3)] · Seunghee Woo[4)] · Seok-Hee Park[3)] · Namgee Jung[5)*] · Sung-Dae Yim[3)*]

Received 7 April 2021 **Revised** 22 April 2021 **Accepted** 22 April 2021 **Published online** 26 May 2021

ABSTRACT We proposed an MEA development methodology that accurately measures intrinsic MEA performance while considering the uneven reaction environments formed inside a large-area BP. To facilitate measurement of the inherent MEA performance, we miniaturized the active area of the MEA to 3 cm^2, and prepared two MEAs with different ionomer contents of 0.65 and 0.80 (I/C). By simulating the operating conditions of a 100 cm^2 BP at the inlet (I), center (C), and outlet (O), the oxygen concentration and relative humidity were determined to be 20.7, 13.8, 11.7%, and 50, 66.1, and 70.1% respectively. We measured the performance and electrochemical analysis of the prepared MEAs under the three simulated conditions. Based on the results of statistical analysis of the evaluated MEA performance data, I/C 0.65 MEA had a higher average performance and lower performance deviation than I/C 0.80 MEA. Hence, it can be concluded that an I/C 0.65 MEA is a more effective MEA for large-area BP. Based on the above research process, we confirmed the effectiveness of the proposed MEA development methodology.

Key words Polymer electrolyte membrane fuel cell(고분자전해질연료전지), Bipolar plate(분리판), Membrane electrode assembly (막전극접합체), Ionomer to carbon ratio(이오노머 대 카본 비율), Oxygen concentration(산소 농도), Relative humidity (상대습도)

1) Student Researcher, Fuel Cell Laboratory, Korea Institute of Energy Research
2) Master Course, Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University
3) Principal Researcher, Fuel Cell Laboratory, Korea Institute of Energy Research
4) Senior Research Engineer, Fuel Cell Laboratory, Korea Institute of Energy Research
5) Associate Professor, Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University
***Corresponding author:**
(SDY) E-mail: jimmyim@kier.re.kr Tel: +82-42-860-3548
(NGJ) E-mail: njung@cnu.ac.kr Tel: +82-42-821-8609
Fax: +82-42-860-3104

1. 서 론

고분자전해질연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 수소의 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜 효율이 높고 공해가 없어 친환경의 발전장치로서 수소차를 비롯하여 가정.건물용 전원으로 적용되면서 관련 시장이 확대되고 있다.[1~5] 막전극접합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)는 PEMFC의 성능, 내구성, 가격 등에 지대한 영향을 주는 핵심 부품으로서 이러한 물성 개선을 위한 연구 개발이 활발하다. 그 과정에서 MEA

Copyright ⓒ 2021 by the New & Renewable Energy
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.

의 성능을 정확하게 평가하기 위하여 목적 지향적으로 보다 섬세한 방법론이 필요해 보이지만 현재까지는 단위 전지의 특정 운전조건에서 I-V 전기화학특성을 평가하는 방식이 대부분 사용되고 있다. MEA 자체의 고유 특성을 살펴보기 위해서는 전기화학 반응기의 역할을 하는 분리판에서 발생될 수 있는 산소농도, 상대습도, 압력 등의 운전 조건의 불균일성을 줄이는 것이 중요하여 'differential cell(미분셀)'이라는 개념이 도입되어 MEA 성능을 평가한다.[6,7] 미분셀에서는 MEA의 면적을 극소화한 소형 단위전지에서 과량의 기체 유량을 흘리면서 MEA 성능을 평가하는 방식으로서 정해진 운전조건에서 MEA의 고유 성능을 살펴보기에 매우 효과적인 방법이다. 하지만, 이 과정을 거쳐 개발한 MEA를 단순 확대하여 바로 대면적 분리판에 적용하게 되면 미분셀에서 도출된 성능과는 크게 다른 성능 및 전기화학 거동을 보이게 된다. MEA를 대면적화하여 평가하게 되는 대면적 분리판은 각 위치별로 불균일한 운전 조건(산소농도, 상대습도, 압력 등)을 형성할 수밖에 없다. 공기가 분리판에 주입되어 입구에서 출구로 나아가면서 산소환원반응(ORR)이 일어나면 산소의 농도는 점차 감소하고 대신에 그 결과 발생되는 물과 열로 인하여 상대습도와 온도는 증가하게 된다. 그로 인하여 각 위치에서 MEA가 경험하게 되는 반응조건과 MEA가 도출하는 성능도 분리판 위치에 따라서 달라지면서 분리판 내 상이한 MEA 성능 분포가 형성된다. 최종적으로 우리가 측정하는 MEA 성능값은 이 모든 사항이 반영된 평균값이 된다. 따라서, MEA 개발관점에서 대면적 분리판에서 형성되는 다양한 운전조건에 대한 고려 없이는 MEA 연구 효율성이 낮아질 수밖에 없다.

따라서, 이러한 문제인식을 기반으로 본 연구에서는 MEA 고유물성을 정확하게 파악하면서 동시에 최종 적용될 대면적 분리판의 다양한 환경을 반영할 수 있는 MEA 개발 방법론을 제안하고자 한다. MEA 고유 물성을 효과적으로 측정하기 위하여 3 cm^2의 유효면적을 지니는 소형 단위전지를 고안하였으며, 대면적 분리판의 반응 환경을 파악하고 반영하기 위하여 100 cm^2의 사형채널 분리판에서 형성되는 각 위치별 운전조건을 모사하여 이 조건에서 소면적 MEA의 성능을 평가하고 상호 비교하는 방법론을 고안하여 그 효용성을 평가해 보았다. 이오노머 함량이 다른 두 종류의 소형 MEA를 산소농도와 상대습도가 다른 세 종류의 운전조건에서 평가하였으며, 이를 바탕으로 높은 평균 성능과 낮은 성능 편차를 지니는 MEA를 최적 MEA로 선정하여 본 연구의 효용성 및 활용성을 살펴보았다.

2. 실 험

2.1 촉매 슬러리 제조

공기극 촉매층 제조를 위하여 촉매로는 백금 함량이 46.9 wt.%인 상용 Pt/C(TEC10F50E, Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.)를 사용하였으며, 이오노머로는 short side chain 구조를 지니는 과불소계 술폰산(Perfluorosulfonic acid, PFSA) 상용 이오노머 현탁액(Aquivion D72-25BS, Sigma Aldrich)을 사용하여 이오노머/탄소 비율(I/C)이 각각 0.65, 0.80이 되도록 슬러리를 준비하였다. 연료극으로는 백금 함량이 46.4 wt.%인 상용 Pt/C(TEC10E50E, Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.)와 공기극과 동일한 상용 이오노머 현탁액을 사용하여 I/C를 0.8이 되도록 슬러리를 준비하였다. 슬러리 제조를 위한 용매로는 초순수(Direct-Q 3UV, Merck Millipore)와 1-propanol(Propyl alcohol 99.5%, Junsei)을 1:1 무게비율로 하여 초음파 스프레이 공정에 적합한 약 2.7 wt.%의 고체함량으로 슬러리 농도를 조절하였다. 혼합된 촉매 슬러리를 분산시키기 위해 초음파 분산(Powersonic 410, Hwashin Tech) 10분, Paste Mixer(PDM-300V, Daewha tech)에서 교반 2시간, Three-roll-mills(50I, EXAKT)에서 분쇄 작업을 거친 후 다시 Paste mixer에서 4시간 교반 후 최종 슬러리 제조를 마쳤다.

2.2 MEA 제조

준비된 촉매 슬러리를 초음파 스프레이 공정을 통하여 25

Table 1. Ionomer to carbon weight ratio (I/C) and Pt loading of prepared MEAs

	Cathode		Anode	
	I/C	Pt loading ($mg \cdot cm^{-2}$)	I/C	Pt loading ($mg \cdot cm^{-2}$)
I/C_0.65	0.65	0.2	0.8	0.2
I/C_0.80	0.8	0.2	0.8	0.2

μm 두께의 고분자 전해질 막(Nafion NRE-211, Chemours)에 직접 분사하여 제조하였으며 이때 MEA의 유효면적은 3 cm^2로 제어하였다. 스프레이 코팅 시 기판 온도는 90℃, 주사기 펌프(Syringe pump, KDS 100, Kd scientific)를 사용한 촉매 슬러리의 유량은 0.1 mL/min로 조절하였다. 초음파 스프레이 플랫폼(ALIGN, Sono-tek.)을 사용하여 120 kHz의 초음파 노즐(AccuMist, Sono-tek.)을 사용하였다. 촉매 슬러리를 전해질 막 위에 균일하게 코팅하기 위해 1.5 bar의 압력으로 제어된 가이드 질소를 사용하였다. 촉매층이 코팅된 MEA는 120℃에서 20분 동안 열처리 후 사용하였다.

2.3 MEA 전기화학특성평가

제조된 MEA의 성능 및 전기화학 평가는 단위전지 형태로 연료전지 평가장치(Scitech Korea Inc.)에서 수행하였다. 단위전지에 사용된 기체확산층은 SGL사의 Sigracet 39BB였다. 셀 온도 80℃와 상압에서 상대습도가 제어된 기체를 MFC로 유량을 제어하면서 단위전지 운전을 수행하였다. I-V 분극곡선과 셀 저항을 측정할 때는 단위전지 내에서의 농도 구배를 최소화하기 위하여 과량(Stoichiometry ratio = 5)을 공급하였다. 순환전압전류법(Cyclic voltammetry, CV)과 수소이온 전달저항은 측정하기에 앞서 공기극 내부의 잔여 산소를 충분히 제거하기 위해 공기극에 질소를 흘려주면서 셀 전압이 0.14 V 이하로 낮아지는 것을 확인 후 측정을 진행하였다.

MEA의 활성화는 셀 전압을 0.8, 0.6, 0.4 V로 변화시키고 각 전압에서 2분씩 유지하는 방식으로 총 3시간 동안 진행하였다. 활성화 과정을 거친 후 단위 전지 성능은 I-V 분극곡선을 통해 평가되었으며 개방회로전압(Open circuit voltage, OCV)부터 0.3 V까지 주사 속도 10 mV/s로 측정하여 얻어진 전류 밀도를 사용하였다. 이 때 연료극/공기극에 수소와 공기를 각각 0.19 L/min, 0.47 L/min으로 공급하였다. I-V 분극곡선 측정 후 동일한 유량으로 전류밀도에 따른 전기화학임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)을 활용하여 5×10^{-1}~10^6 Hz 범위의 주파수에서 고주파저항(HFR)을 얻었다. EIS 측정 후 공기극에 질소를 공급하여 단위 전지의 전압이 0.14 V 이하로 떨어진 후에 CV를 0.05~1.2 V 범위에서 주사 속도 50 mV/s로 측정하여 전기화학활성면적(Electrochemically active surface area, ECSA)을 계산하였다. 연료극/공기극에 수소와 질소를 각각 0.1 L/min, 0.3 L/min의 유량으로 공급하였다. CV 측정 후 동일한 유량의 수소/질소 조건하에 1.0~2×10^4 Hz 범위의 주파수에서 EIS 분석을 수행하여 수소이온 전달저항을 측정하였다.

2.4 분리판 위치별 운전환경 모사

대면적 분리판은 10개의 채널이 한 묶음으로 되어 있는 사행형 채널이며 반응 면적 100 cm^2에 종횡비가 약 2.5 인 것을 기준으로 하였다. 분리판의 입구, 중간 및 출구 부분에서의 산소농도 및 상대습도 값의 변화를 계산하기 위하여 연료전지 운전 조건에서 공기 이용률(stoichiometric ratio)은 2.0, 전류밀도 300 mA/cm^2, 상대습도 50%로 정하였다. 주어진 운전 조건을 분리판 입구 조건으로 간주하고 반응 면적의 모든 부분에서 주어진 전류밀도에 해당하는 산소를 소비하면서 그에 상응하는 물이 발생하여 채널 방향으로 기체의 흐름에 따라 출구로 누적되는 형태로 계산하였다. 이러한 방법을 통해 입구 조건에 대비하여 출구로 갈수록 공기 중의 산소 농도는 감소하고 누적되는 수분으로 인해 상대습도가 증가하는 관계를 가진 출구 및 중앙 부분에서의 산소농도 및 상대습도의 상관성을 반영한 운전 조건을 유추하여 Table 2에 나타내었다.

공기극의 이오노머 함량을 조절하여 제조된 MEA로 대면적에서의 구간별 성능과 편차를 확인하기 위해 연료전지 평가장치의 가습기를 온도 조절을 통해 상대습도를 제어하고 Inlet(20.7% O_2)은 건조 공기를 사용하였고 Center (13.8% O_2)와 Outlet(11.7% O_2)은 질소 기반 혼합가스를 사용하였다. 3가지 반응모사조건은 산소 농도와 상대습도가 서로 달라 잔여 유량을 제거하고 MEA의 가습 정도를 제어하기 위해 각 조건 별로 약 30분 이상 질소기체 퍼지를 진행하였다. 구간별 모사조건은 Table 2에서와 같다.

Table 2. Simulated oxygen mole fraction and relative humidity at each position of large-area bipolar plate

	Inlet (I)	Center (C)	Outlet (O)
Oxygen mole fraction (%, dry basis)	20.7	13.8	11.7
Relative humidity (%)	50.0	66.1	70.1

3. 결과 및 고찰

3.1 이오노머 함량이 다른 두 MEA의 전기화학 특성

본 연구에서는 서론에서 이미 밝혔듯이 대면적 분리판이 지니는 위치에 따른 반응 환경의 불균일성에 문제의식을 지니고 이를 고려한 MEA의 성능 거동을 이오노머 함량이 다른 두 종류의 MEA에 대하여 각각 살펴보고 이를 기반으로 대면적 MEA의 개발 방법론을 제시하고자 한다. Table 1에서와 같이 수소극 촉매층은 이오노머 대 탄소 비율(I/C)을 0.8로 고정하고 공기극 촉매층의 I/C를 0.65와 0.80로 달리하면서 백금 담지량을 양쪽 극 모두 0.2 mg/cm^{2}로 제어한 두 종류의 MEA를 제조하고 이들 MEA의 기본적인 I-V 거동 및 다양한 전기화학 특성을 먼저 살펴보았다. 이 때 반응 조건은 셀 온도 80℃, 산소 농도 20.7%, 상대습도 100%로 제어하며 진행하였다.

Fig. 1(a)에서와 같이 I/C 함량에 따라서 두 MEA의 I-V 성능은 저전류 영역에서는 유사한 성능을 보이지만 고전류 영역으로 갈수록 이오노머 함량이 상대적으로 낮은 I/C 0.65에서 보다 높은 성능을 보인다. 임피던스 분석으로 측정된 HFR값은 두 MEA 모두 약 50 mΩ·cm^{2}의 유사한 값을 보인다. 이는 두 MEA 모두 25 μm 두께의 Nafion 전해질막을 동일하게 사용하고 있고 촉매층에서의 이오노머 함량 차이가 그리 크지 않은 점을 고려하면 타당한 결과인 것으로 판단된다. 두 MEA의 상이한 성능 거동을 이해하기 위하여 Fig. 1(b)에서와 같이 Tafel 곡선의 형태로 표현하여 비교해 보면, 두 MEA의 Tafel 기울기는 모두 60 mV/decade 인근의 값들을 보이면서 기존 문헌 값에 잘 부합되어[6~8] 본 연구의 MEA 제조 및 단위전지 실험 결과의 신뢰성을 확인할 수 있다. Tafel 곡선에서 확인되는 두 MEA의 고전압 성능은 매우 근소하지만 I/C 0.80에서 다소 높은 값을 보이며, 이는 Fig. 1(c)의 CV 결과에서 계산되는 전기화학활성면적(ECSA)값의 비교에서 I/C 0.80이

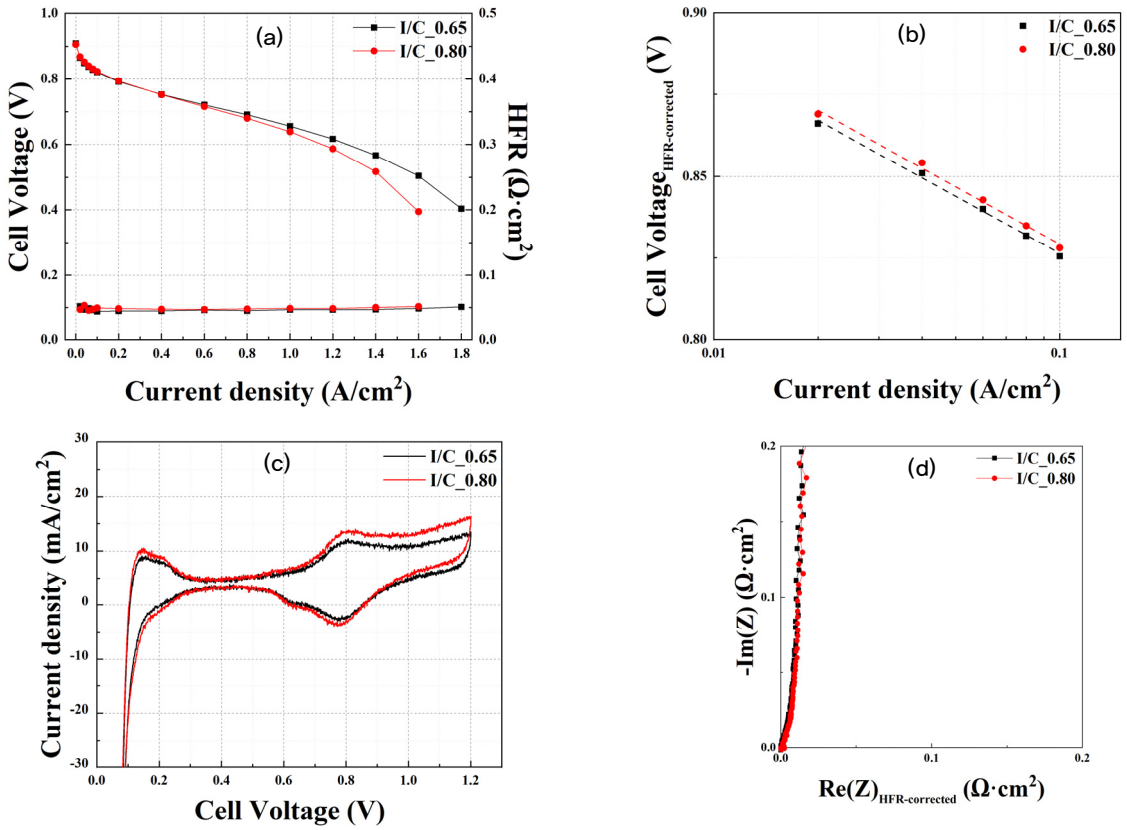

Fig. 1. (a) I-V polarization curves and HFRs, (b) Tafel plots, (c) cyclic voltammograms, and (d) H_2/N_2 impedance for MEAs prepared with different I/C at 80°C, 100% RH

35 m^2/g_{Pt}로서 I/C 0.65의 24 m^2/g_{Pt}에 비하여 다소 높은 값을 보이는 데서 기인하는 것으로 판단된다. 즉, I/C 0.80의 촉매층에 존재하는 상대적으로 많은 양의 이오노머가 백금촉매와의 접촉 면적을 키우면서 보다 넓은 삼상계면을 형성한 것으로 생각된다. MEA의 성능에 영향을 주는 또 다른 변수로서 촉매층에서의 이온전달 특성을 이해하기 위하여 수소/질소 분위기에서 임피던스 분석을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 1(d)에서와 같이 Nyquist plot 형태로 표현하여 비교해보면 두 MEA에서 매우 유사한 결과를 보여주고 있어 본 연구에서 채용한 두 MEA의 공기극 촉매층에서의 이오노머 함량의 차이는 실제로 이온전달 속도에는 큰 차이를 야기하지 않는 것으로 판단된다. 이상의 전기화학 분석 결과를 바탕으로 본 연구에서 준비한 공기극의 이오노머 함량이 다른 두 MEA의 고전류 영역에서의 뚜렷한 I-V 성능 차이의 원인을 추론해 보면 고전류 영역의 성능 차이를 야기할 수 있는 ohmic 저항이나 촉매층의 이온전달 저항에서는 차이가 없는 것으로 보아 산소 확산 저항이 주 원인이 될 수 있을 것으로 추측된다. 공기극 촉매층에서의 상이한 이오노머 함량은 백금촉매와 계면을 형성하는 이오노머 필름 두께의 차이를 야기하여 산소확산에 영향을 줄 수 있다.[8] 이에 대한 보다 명확한 결론을 내리기 위해서는 한계전류 측정법 등을 통한 두 MEA에서의 산소확산 저항값의 도출이 필요하지만 본 연구의 핵심 연구 주제와는 다소 거리가 있어 두 MEA의 전기화학 거동에 대한 연구는 이상의 결과로서 마무리하고자 한다.

3.2 분리판 위치별로 모사된 상이한 반응 환경에서 MEA의 전기화학 특성

대면적 분리판의 입구, 중간부분 및 출구로 감에 따라서 산소 농도는 20.7, 13.8, 11.7%로 감소하고 상대습도는 50, 66.1, 70.1%로 증가하는 세 종류의 모사된 반응환경에서 두 종류 MEA의 I-V 성능 및 전기화학 특성을 관찰하였다. 먼저, I/C 0.65 MEA에 대하여 분리판의 위치별로 모사된 반응조건을 각각 적용하여 단위전지에서 MEA의 I-V

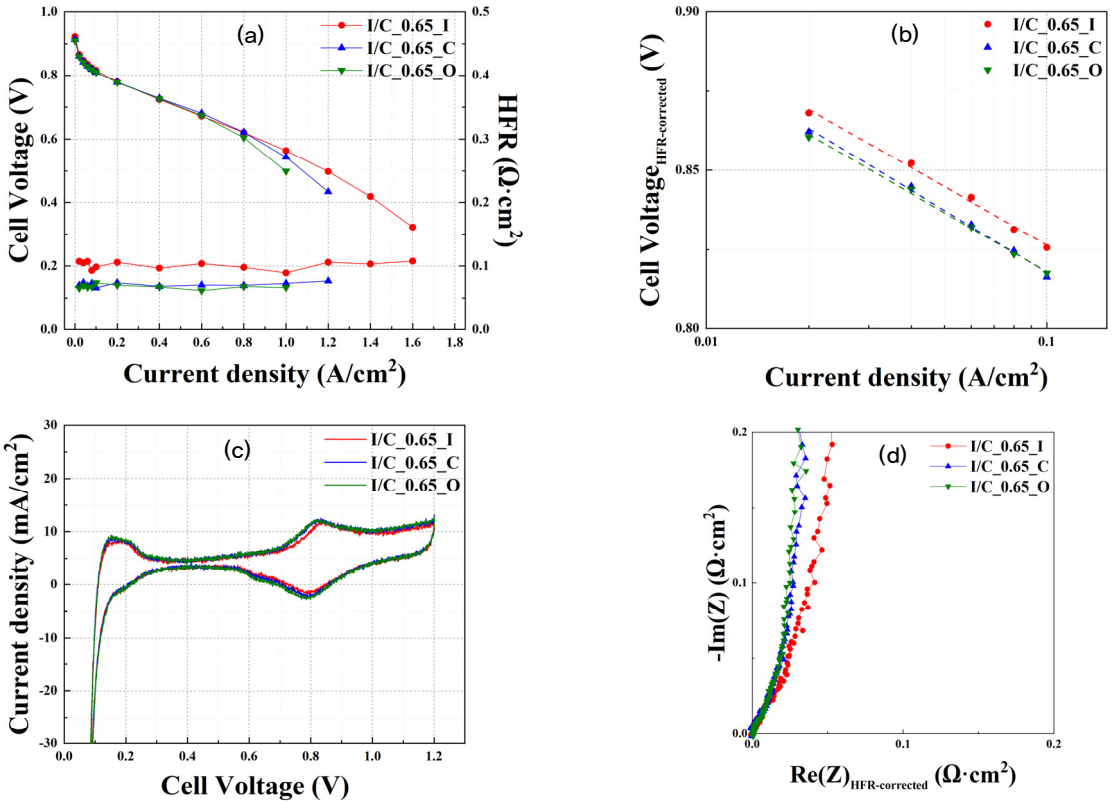

Fig. 2. Comparison of (a) I-V polarization curves and HFRs, (b) Tafel plots, (c) cyclic voltammograms, and (d) H_2/N_2 impedance for I/C 0.65 MEA at the three simulated operating conditions

성능 및 전기화학 특성을 살펴보았다. Fig. 2(a)에서 I-V 거동을 살펴보면, 고전류 영역에서 I 〉 C 〉 O의 성능 순서를 보이면서 분리판 입구의 운전환경이 출구보다 고전류에서의 MEA 성능 도출에 유리한 것을 보여준다. 분리판 입구에서 출구로 감에 따라서 산소 농도는 감소하는 반면에 상대습도는 증가하는 경향을 고려해볼 때 본 연구에서 제조된 I/C 0.65 MEA는 상대습도보다는 산소농도에 보다 민감하게 영향을 받는 것을 알 수 있다. 이러한 I-V 성능 거동을 보다 자세히 이해하기 위하여 Fig. 2(a)에 같이 도시된 HFR 결과를 살펴보면, HFR값의 대부분은 막의 이온전달 저항을 반영하므로 각 반응조건의 상대습도 차이를 그대로 반영하고 있음을 알 수 있다. 상대습도가 입구, 중간지점, 출구에서 각각 50.0, 66.1, 70.1%로 증가함에 따라서 HFR값도 전류영역에 따라서 다소간의 차이는 있지만 각각 약 101, 71, 67 $m\Omega \cdot cm^2$로 감소하는 결과를 보여준다. 이러한 HFR 결과를 바탕으로 I-V 성능을 다시 해석해 보면 입구 반응 조건에서는 저가습에 따른 가장 높은 HFR 값을 반영함에도 불구하고 가장 높은 I-V 성능을 보이는 것으로 보아 산소농도에 대한 민감성이 훨씬 크게 나타남을 재차 확인할 수 있다. Fig. 2(b)의 Tafel 곡선 또한 I 〉 C 〉 O의 성능 순서를 보이며 이는 ORR 속도가 산소농도의 함수임을 고려해볼 때 합리적인 결과로 판단된다. 상대습도 차이는 이오노머의 함수율 변화와 그로 인한 이오노머의 부피팽창으로 인한 삼상계면에 영향을 주면서 Fig. 2(c)의 CV로부터 도출된 ECSA값에도 영향을 주지만(Table 3) 그 정도가 미미하여 저전류 영역에서의 ORR 속도에까지 영향을 끼치지는 못하는 것 같다. 촉매층에서의 이온전달 저항을 보여주는 임피던스 분석결과(Fig. 2(d))도 상대습도 차이를 그대로 반영하면서 입구에서 출구로 감에 따라 상대습도 증가로 인하여 이온전달 저항이 감소하는 경향을 분명하게 보여준다. 그럼에도 불구하고 상대습도에 따른 촉매층의 이온전달 저항 특성이 I-V 성능에 끼치는 영향은 미미함을 I-V 성능 결과를 통하여 알 수 있다. 이상의 결과들을 종합해 볼 때 I/C 0.65 MEA의 단위전지 성능은 대면적 분리판의 위치에 따라서 모사된 운전조건 변화에서 20.7~11.7% 범위의 산소 농도 변화에 지배적인 영향을 받으며, 50.0~70.1% 범위에서 변화되는 상대습도에는 상대적으로 미미한 영향을 받음을 알 수 있다.

Table 3. ECSA values determined from CV at the three simulated operating conditions

	ECSA (m^2/g_{Pt})	
Simulated operating conditions	I/C_0.65	I/C_0.80
Inlet	22	27
Center	23	29
Outlet	25	33

I/C 0.80 MEA에 대해서도 각 모사반응조건에 대한 MEA의 I-V 성능 및 전기화학 특성을 관찰하였다. Fig. 3(a)에 의하면 I/C 0.65 MEA와 유사하게 반응조건에 따라서 고전류 영역에서 상이한 성능을 보이며 I 〉 C 〉 O의 성능 순서를 보인다. I/C 0.80 MEA는 I/C 0.65 MEA보다 반응환경에 따른 성능 변화의 폭이 보다 큰 경향을 보이지만, 상대습도 보다는 산소 농도의 경향을 따른다는 측면에서는 동일한 결과를 보여준다. Tafel plot, CV, 임피던스(Fig. 3(b~d)) 결과 모두 I/C 0.65에서와 동일한 경향을 보여준다. 특이한 점으로는 Tafel plot에서 계산되는 고전압 영역에서의 셀 성능은 I/C 0.80이 I/C 0.65에 비하여 높은 성능을 보이며, 이는 CV에서 확인할 수 있듯이 상대적으로 높은 ECSA값이 영향을 주는 것으로 판단된다. 또한, 공기극 촉매층에서의 이온전달 저항 거동을 살펴보는 임피던스 결과를 두 MEA에서 비교해보면 I/C 0.80이 I/C 0.65에 비하여 상대습도에 따른 민감도가 상대적으로 작음을 알 수 있으며, 이오노머 함량이 높은 촉매층에서의 낮은 상대습도 민감도는 합리적인 결과로 이해된다. I/C 0.80 MEA의 I-V 거동과 전기화학 특성 분석 결과를 종합해 보면 I/C 0.65 MEA와 동일한 운전조건 의존성을 보이며, 운전조건에 따른 고전류 영역에서의 I-V 성능 차이는 이오노머의 함량 차이에 따른 공기극 촉매층의 미세구조 차이로 인한 산소확산저항 차이 때문인 것으로 추측된다.

3.3 MEA의 이오노머 함량 차이에 따른 모사반응조건에서의 성능 민감도 분석

본 연구의 주목적은 분리판의 위치에 따른 모사반응조건의 차이가 MEA 성능에 어떠한 영향을 주는지를 확인하고 이를 기반으로 대면적 분리판을 겨냥한 MEA 개발의 방법론을 도출하는 것이다. 이를 위한 하나의 예시로서 이오노

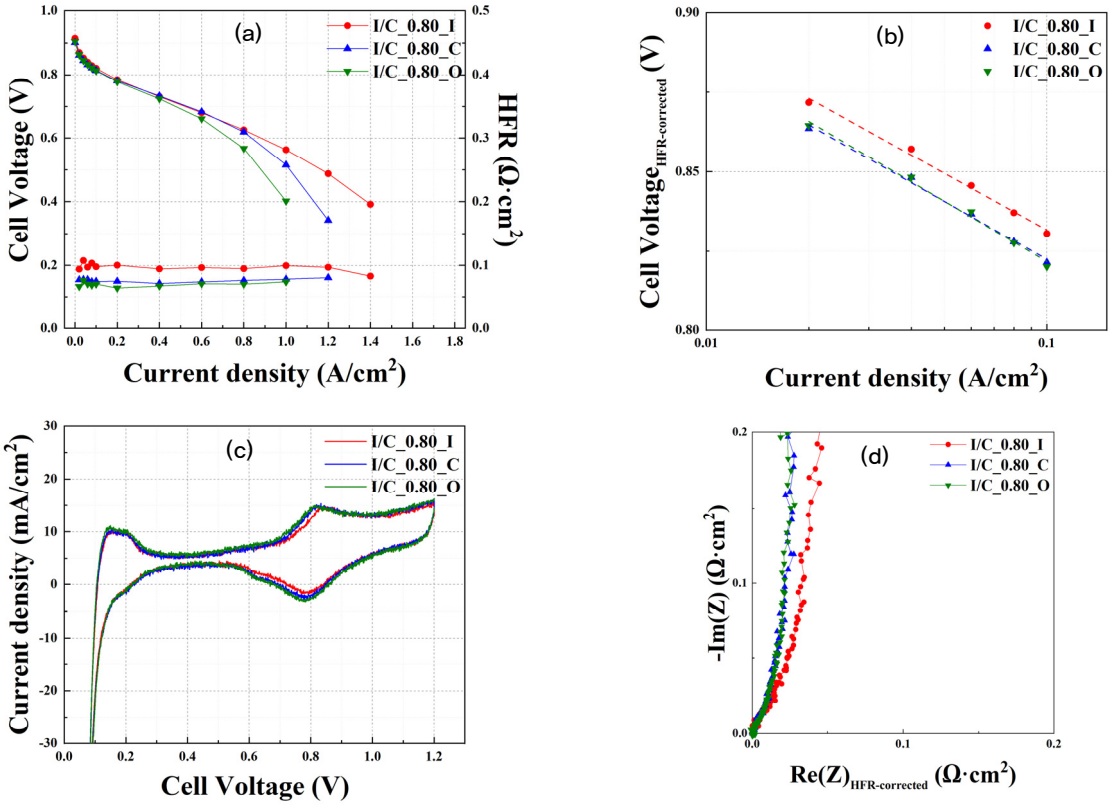

Fig. 3. Comparison of (a) I–V polarization curves and HFRs, (b) Tafel plots, (c) cyclic voltammograms, and (d) H_2/N_2 impedance for I/C 0.80 MEA at the three simulated operating conditions

머 함량을 변수로 하는 두 MEA를 준비하고 분리판의 입구, 중간 및 출구를 대표지점으로 하는 세 종류의 반응조건을 모사하고 그 반응조건에서 각 MEA의 성능거동 및 전기화학 특성을 관찰하고 토의하였다. 이를 기반으로 지금부터는 MEA의 이오노머 함량 변화가 모사반응조건으로 대표되는 상대습도와 산소농도에 대한 민감성에 어떻게 영향을 주고 이러한 결과가 MEA 개발 방법론을 도출하는데 있어서 어떠한 통찰을 줄 수 있는지를 논의하고자 한다. 지금까지 확보한 두 MEA의 세 반응 환경에서의 성능을 각 전압별로 전류밀도값의 평균, 최소, 최대로 정리하여 Fig. 4(a)에 도시하였다. 또한 그 결과를 셀 전압 별로 평균 성능과 성능 편차(최대전류밀도-최소전류밀도)를 Fig. 4(b)에 나타내었다. 이 두 그래프를 통하여 I/C 0.65가 I/C 0.80에 비하여 모든 셀 전압 범위에서 높은 절대 성능과 낮은 성능 편차 (균일한 성능)를 보임을 분명하게 확인할 수 있다. 대면적 분리판 내에서 발생될 수 있는 위치 별 큰 성능 편차는 MEA 장기 내구성 관점에서 바람직하지 않으므로[9] 분리판 지점별 성능 편차는 MEA 설계에서도 중요한 개념이 된다. 즉, 본 연구에서 모사한 대면적 분리판의 운전환경 분포에서는 I/C 0.65가 I/C 0.80에 비하여 보다 효과적임을 본 연구를 통하여 도출할 수 있다. MEA 개발 관점에서 본 연구를 통하여 얻게 되는 통찰 및 활용방법은 다음과 같이 정리될 수 있다. 첫째, MEA 개발과정에서 MEA의 평균 성능뿐만 아니라 MEA의 성능 편차 값 또한 MEA 최적화의 지표가 되며 이 둘을 같이 고려해야 한다. 둘째, MEA 개발을 위해서는 대상 분리판의 구조 및 형상이 먼저 결정되어야 하며 이를 기반으로 분리판에서의 운전 환경 범위(산소 농도 및 상대습도 범위 등)가 계산되고 그 운전 조건에서 최고의 성능과 최소의 성능 편차를 지니는 방향으로 MEA 개발이 진행될 수 있다. 셋째, 본 연구에서는 MEA 최적화 과정에서 이오노머 함량만을 예로 들었지만 촉매 종류, 이오노머 종류, 용매 등 다양한 변수들이 같은 관점에서 MEA 최적 설계 및 개발에 적용될 수 있다. 즉, 분리판 내의 운전환경 변화에 민감도를 최소화할 수 있는 MEA 구성 소재 선

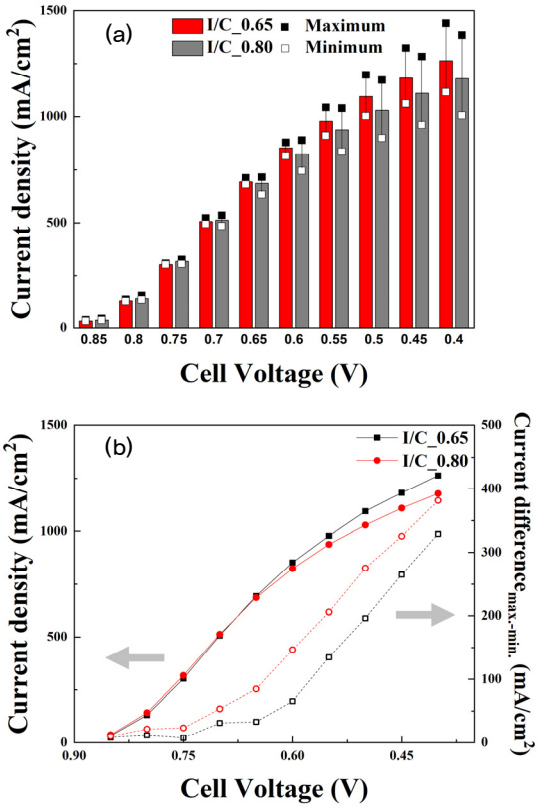

Fig. 4. (a) Comparison of MEA performance at the three different simulated operating conditions. (b) Comparison of average current density and current density difference at the three simulated operating conditions

정 및 조합이 필요하다. 넷째, 본 개념은 MEA 개발 과정에서의 활용뿐만 아니라 분리판 설계 과정에서도 MEA 평균 성능과 성능 편차를 고려하고 평가하면서 최적 분리판 구조를 선정하는 방법론으로 적용할 수 있다.

4. 결 론

대면적 분리판의 입구, 중간 및 출구에서의 상이한 산소 농도 및 상대습도가 반영된 운전환경에서 공기극의 이오노머 함량만을 달리한 두 종류의 MEA를 제조하여 3 cm^2의 소면적 단위전지에서 I-V 거동 및 전기화학특성을 관찰하였다. 입구에서 출구로 감에 따라서 산소 농도는 20.7, 13.8, 11.7%로 감소하고 상대습도는 50, 66.1, 70.1%로 증가하는 세 종류의 운전환경에서 두 종류의 MEA 모두 산소농도에 지배적인 영향을 받으면서 I 〉 C 〉 O의 성능순서를 보였으며, 상대습도가 성능에 미치는 영향은 미미하였다. 세 상이한 운전조건에서 도출된 두 MEA의 성능 결과들을 통계적으로 분석한 결과 I/C 0.65 MEA가 I/C 0.80 MEA에 비하여 높은 평균 성능과 낮은 성능 편차를 보이면서 본 연구에서 적용된 대면적 분리판에 보다 적합한 MEA임을 도출할 수 있었다. 본 연구에서는 대면적 분리판에 적합한 MEA 개발 방법론으로서 소면적 MEA 기반의 접근법을 제시하였으며, 대면적 분리판의 다양한 운전환경에서 최고의 평균 성능을 도출하기 위한 MEA 설계와 더불어 각 환경에서의 성능 편차를 최소화하기 위한 접근도 병행되어야 함을 제안하였다.

감사의 글

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업(C1-2417), 한국연구재단의 방사선고부가신소재개발사업(NRF-2020M2D8A2064728), 기후변화대응기술개발사업(NRF-2020M1A2A2080802)의 지원으로 수행되었습니다.

References

[1] O'hayre, R., Cha, S.W., Colella, W., and Prinz, F.B., 2017, "Fuel cell fundamentals", Hanteemedia., Korea.

[2] Oh, S.M., 2014, "Electrochemistry", Freeacademy, Korea.

[3] Vielstich, W., Lamm, A., and Gasteiger, H., 2003, "Handbook of fuel cells. Fundamentals, technology, applications", John Wiley & Sons., UK.

[4] Yim, S.D., Park, S.H., Yoon, Y.G., Yang, T.H., and Kim, C.S. 2010, "Development of a MEA Made by Decal Method in PEM Fuel Cells", New. Renew. Energy, **6**(1), 46-52.

[5] Lee, W.Y., Kim, M., Sohn, Y.J., and Kim, S.G., 2017, "Analysis of a high temperature polymer electrolyte fuel cell based trigeneration system", New Renew. Energy, **13**(2), 59-68.

[6] Neyerlin, K.C., Gu, W., Jorne, J., Clark Jr, A., and Gasteiger, H.A., 2007, "Cathode catalyst utilization for the ORR in a PEMFC: Analytical model and experi-

mental validation", J. Electrochem. Soc., **154**(2), 279-287.

[7] Neyerlin, K.C., Gasteiger, H.A., Mittelsteadt, C.K., Jorne, J., and Gu, W., 2005, "Effect of relative humidity on oxygen reduction kinetics in a PEMFC", J. Electrochem. Soc., **152**(6), 1073-1080.

[8] Orfanidi, A., Madkikar, P., El-Sayed, H.A., Harzer, G.S., Kratky, T., and Gasteiger, H.A., 2017, "The key to high performance low Pt loaded electrodes", J. Electrochem. Soc., **164**(4), 418-426.

[9] Choi, B., Langlois, D.A., Mack, N., Johnston, C.M., and Kim, Y.S., 2014, "The effect of cathode structures on Nafion membrane durability", J. Electrochem. Soc., **161**(12), 1154-1162.