

## 탄화수소계 고분자-실리카 복합막이 적용된 연료전지 스택 성능평가

강 현 우\* · 황 두 성\*\* · 박 치 훈\*,† · 이 영 무\*\*

\*경상국립대학교 에너지공학과, \*\*한양대학교 에너지공학과  
(2023년 6월 19일 접수, 2023년 6월 23일 수정, 2023년 6월 23일 채택)

### Characterization of Fuel Cell Stack Using Hydrocarbon Polymer-Silica Composite Membranes

Hyun Woo Kang\*, Doo Sung Hwang\*\*, Chi Hoon Park\*,†, and Young Moo Lee\*\*

\*Department of Energy Engineering, Gyeongsang National University, Gyeongnam 52828, Republic of Korea

\*\*Department of Energy Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Republic Of Korea

(Received June 19, 2023, Revised June 23, 2023, Accepted June 23, 2023)

**요 약:** 본 연구에서는 실리카 복합막 기반 고분자 전해질막을 5단 연료전지 스택에 적용하여 성능 평가를 수행하였다. 이를 통하여, 개별 구성 요소의 성능도 중요하지만, 전체적인 관점에서 공급되는 연료의 유량이 스택 성능에 중요한 역할을 하며, 특히 수소의 유량에 크게 의존한다는 사실이 확인하였다. 산소의 유량을 증가시켜도 성능의 변화는 미미한 반면, 수소의 유량을 증가시키면 성능이 향상되는 것을 확인하였다. 그러나 수소의 유량 증가는 수소와 산소 유량 비율의 불균형을 초래하여 장기적으로는 스택 성능과 내구성을 저하시키는 문제가 관찰되었다. 이러한 현상을 스택 구성 요소 및 개별 단위 셀에서도 관찰할 수 있었으며, 따라서 스택 운전 시 각 구성 요소의 성능을 최적화하는 것 외에도 균일한 유량 제어를 위해 유로 설계 및 운전 조건을 최적화하는 것이 중요하다는 것을 알 수 있었다. 마지막으로 실리카 복합막은 최대 출력 기준 25 W 이상의 성능을 나타내어 실제 연료전지 시스템에 적용하기에 충분한 성능을 갖춘 것으로 판단된다.

**Abstract:** In this study, the electrochemical performance of a 5-layer fuel cell stack using silica composite membranes as polymer electrolyte membranes was evaluated. It was observed that the flow rate of the fuel gases plays a crucial role in stack performance, particularly being mainly dependent on the flow rate of hydrogen. Increasing the flow rate of oxygen resulted in negligible changes in performance, whereas an increase in the flow rate of hydrogen demonstrated performance improvements. However, this led to an imbalance in the ratio of hydrogen to oxygen flow rates, causing significant degradation in stack performance and durability. A decline in stack performance was also observed over time due to the degradation of stack components. This phenomenon was consistently observed in individual unit cells. Based on these findings, it was emphasized that, in addition to optimizing the performance of each component during stack operation, it is important to optimize design and operating conditions for uniform flow rate control. Lastly, the developed silica composite membrane was assessed to have sufficient performance for application in actual fuel cell systems, exhibiting a performance of over 25 W based on maximum power.

**Keywords:** fuel cell, polymer electrolyte membrane, stack, operation condition

#### 1. 서 론

연료전지는 공급된 수소와 산소를 전기 화학적으로 반응시켜서, 화학 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 무공해 전원으로, 큰 기대를 받고 있다[1-3]. 그러나, 연

료전지 반응은 수소와 산소의 산화/환원 전위를 통해 계산했을 때, 이론상으로 가능한 최대 전압이 약 1.23 V 정도로서, 실제 전원 장치를 구동하기에는 너무 낮은 전압을 가지고 있다[4]. 따라서, 이동용 전자 장치의 전원이나, 자동차 엔진 및 가정용 전원 장치와 같은 실생

†Corresponding author(e-mail: [chp@gnu.ac.kr](mailto:chp@gnu.ac.kr); <http://orcid.org/0000-0002-5601-065X>)

활에 적용하기 위해서는 하나의 MEA (membrane electrode assembly)로 구성된 단위전지(single cell)를 직렬로 연결하여, 각 기기에서 요구하는 만큼 전압을 높여 사용하여야 한다. 이러한 연료전지의 집합체를 스택(stack)이라고 부른다. 이러한, 스택을 다시 실제 시스템에 적용하기 위해서는, 스택 자체 이외에도 다양한 부가 장비들이 필요하게 된다. 이를, BOP (balance of plant)라고 부르며, 연료 공급장치(가스/무가스), 온도 조절장치, 정류 장치 및 기타 다양한 기기 등이 포함되어 있다. 스택과 이러한 BOP들이 모여서, 최종적인 하나의 연료전지 발전 시스템을 구성하게 된다[5]. 가장 중요한 부품인 스택에서는, 위에서 설명한 바와 같이, 연료를 공급받아 전기를 생산하고 동시에 반응의 부산물로 물이 생성되며, 이때 열도 발생한다. 발생하는 열의 경우, 단위전지에서는 발열량이 작으므로, 온도를 유지하기 위해 외부 히터를 사용하게 되지만, 스택에서는 동시에 많은 양의 열이 발생하기 때문에 온도 유지를 위해 오히려 냉각 장치를 사용하게 된다[6,7]. 반응 부산물로 생성되는 물의 경우, 연료전지 내부에서의 그 처리 문제가 매우 심각한 이슈가 되고 있다. 그 이유는, 전해질막이 수소이온을 전달하기 위해서는 반드시 수분을 필요로 하지만, 생성된 수분이 잘 제거되지 않으면, 너무 많은 수분이 연료의 공급을 막게 되어 성능이 급격하게 떨어지는 flooding 현상이 발생하게 된다[8,9]. 또한, 스택 시스템에서는 내구성 및 부피 문제로 인하여, 구성품 중에 금속 재질이 들어가게 되는데, 이러한 재질이 연료전지 내부의 물 및 강한 산성 조건으로 인하여, 산화하게 되는 문제가 발생한다[5].

연료 공급장치는 anode 쪽에 산화 반응의 연료인 수소를 공급하고, cathode 쪽에 환원 반응의 연료인 산소를 공급하는 역할을 한다[10-12]. 이때에, 공급되는 연료의 상태에 따라, 가습 조건과 무가습 조건으로 나뉘게 된다. 가습 조건의 경우, 추가적인 가습장치를 통하여, 수분을 연료에 공급한다. 이렇게 공급된 수분은 전해질막을 수화시켜서, 수소이온이 더 잘 전달될 수 있도록 해주고, 결과적으로 더 높은 연료전지 성능을 가질 수 있게 해 준다[9,13]. 그러나, 추가적인 가습장치가 상당한 부피를 차지하게 되는 단점이 있고, 앞에서 언급했듯이, 지나친 수분의 공급으로 인한 문제도 심각해지게 된다[5]. 하지만, 무가습 조건의 경우 스택 자체의 성능이 매우 낮아지게 될 뿐만 아니라, 스택의 수명 또한 짧아질 수 있다는 문제점이 존재한다[5]. 따라서,

최근에는 가스 공급은 무가습으로 하지만, 부산물로 생성되는 물을 이용하여, MEA를 함습시키려는 방안이 활발하게 연구되고 있다.

온도 조절장치는 앞에서 설명한 바와 같이 스택에서는 가열 및 냉각 두 가지 역할을 모두 수행하게 된다. 일반적인 스택 시스템에서는 주로 냉각에 초점을 맞추어, 연료전지 반응을 통해 생성되는 열로 스택의 온도를 올리며, 지정된 온도에 도달하면, 더 온도가 올라가지 않도록 열교환기 등을 통하여 냉각을 하면서 온도를 유지하게 된다[14]. 이때에, 냉각제로는 공기를 이용하는 공랭식이나 물을 이용하는 수랭식 및 기타 액체 냉각제를 활용하는 등의 방법이 있다. 하지만, 자동차용 연료전지의 경우, 시동 시간이 짧아야 하기 때문에, 자체열만으로 운전 온도에 도달하기를 기다리기에는 무리가 있다. 특히, 겨울철과 같은 낮은 기온에서도 시동이 걸릴 수 있어야 하기 때문에, warm-up을 하기 위한 가열 장치도 따로 설치하는 경우도 있다[14].

이러한 과정을 통하여, 연료전지에서 생성된 전기에너지를 정류 장치를 통하여, 실제 사용할 수 있는 일정한 전압과 전류로 전환되어 사용되게 된다. 연료전지 반응을 통해 생성되는 전류는 전기화학반응을 통하여 생성되므로, 직류 전원이며 분극 현상으로 인하여, 전압 및 전류의 값이 변하기 때문에, 일반적으로 발전소에서 공급되는 교류에 맞춰 설계되었거나, 일정한 정격 전압을 요구하는 전자기기에 바로 이용될 수 없다. 따라서, 실제 응용분야에서는 이러한 정류 장치 대신에 배터리를 사용하는 hybrid type이 주로 사용되고 있다. 즉, 배터리를 연료전지로 충전시키고, 배터리에 일정한 전압을 가지고 저장되어 있는 전기 에너지를 필요시에 사용하는 것이다[15,16]. 이외에도 실제 시스템은 운전을 위한 보조 장치, 안전장치 등 많은 기기들로 이루어져 있으며, 공급되는 연료 상태에 따라 수소 발생 장치가 필요한 경우도 있다. 또한 어떠한 목적으로 사용되느냐에 따라서도, 많은 부가 장비들을 필요로 하는 매우 복잡한 시스템이다.

본 연구에서는 이러한 스택 시스템을 직접 제작하여 운전하여 봄으로서, 개발된 탄화수소계 고분자 전해질막이 적용된 연료전지 시스템의 실용화 가능성을 타진해 보고자 하였다. 또한, 제조된 스택의 운전조건 변화와 그에 따른 성능 변화를 통해, 서로 간의 상호작용을 보고자 했으며, 시간에 따른 성능 감소의 원인을 보고자 하였다. 이를 위하여, 탄화수소계 복합막으로 구성된

5개의 MEA로 5단 스택을 제작하였으며, 공급되는 연료의 유량을 변경하며 실험을 진행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

MEA에 연료로 공급되는 수소와 산소가 서로 섞이게 되는 경우 폭발의 위험성이 있기 때문에, 이러한 연료 가스들이 유출되지 않도록 하는 Gasket이 필요로 하며, 양면에 각각 수소와 산소 공급을 위한 유로가 형성되어 있고, 동시에 전기가 통할 수 있는 재질로 이루어져 있는 bipolar plate가 필요하다. 본 연구에서는 MEA 재료로서 전해질막은 기 개발된 실리카 복합막[17]을 사용하였고, 기체확산층(gas diffusion layer; GDL)로는 microporous layer가 도입된 35BC (SGL, Germany)를 사용하였으며, 촉매로는 20 wt% Pt/C (BASF fuel cells, USA)이 사용되었다. 이때에 바인더로는 5 wt% Nafion solution (DuPont, USA)이 사용되었다. MEA 이외의 스택 재료로는 gasket의 경우 silicon rubber를 사용하였으며, bipolar plate는 탄소 graphite 재질로 된 것을 사용하였다. 탄소 graphite 재질의 bipolar plate는 깨지기 쉽기 때문에 두껍게 만들어야 한다는 단점이 있으나, 전기 전도율이 높아서 정확한 성능 측정이 가능하고, 상대적으로 부식에 강하다는 장점이 있어서, lab-scale에서 널리 사용되어지고 있다[18]. 금속 bipolar plate의 경우 여러 가지 면에서 탄소 재질의 bipolar plate보다 상용화에 용이하지만, 부식에 매우 취약한 단점이 있어서, 현재 이를 극복하기 위한 연구가 매우 활발하게 연구되고 있다. Current collector로는 안정성이 높은 금으로 도금된 것을 사용하였다. 마지막으로 end plate는 강한 압력에 견딜 수 있도록 기계적 물성이 좋은 알루미늄 재질로 된 것을 사용하였다.

### 2.2. MEA 제조

전해질 복합막은 MEA 제조 전에 다음과 같은 과정을 거쳐서 산처리 하였다. 우선 1 M 황산 용액에 1시간 동안 끓여서 전해질막의 황산기를 sodium 형태에서 proton 형태로 전환시킨 후에, 다시 끓는 물에서 1시간 동안 담가 두어 여분의 황산을 씻어낸다. 그리고, 진공 오븐에서 완전히 건조한다. 촉매 분산 용액은 5 wt% Nafion 용액과 20 wt% Pt/C를 초순수와 섞은 후 soni-

fication 시켜 제조하였다. 제조된 촉매 분산 용액은 Screen printing법[19]으로 GDL에 코팅되었다. 이를 건조하기 위하여, 60°C oven에 4 hr 이상 건조시켰다. 이렇게 건조된 두 장의 GDL 사이에 제조된 실리카 복합막을 샌드위치 형태로 넣은 후 가열 압착시켜 MEA를 제조하였다.

### 2.3. 스택 조립

Fig. 1은 스택을 조립하는 모습과 완성된 스택을 보여 준다. Fig. 1과 같이, gasket 사이에 MEA를 넣고, 이들을 다시 bipolar plate 사이에 넣어, 서로 샌드위치 형태로 겹쳐 쌓은 후, 양쪽 제일 바깥층에는 전기를 모아 줄 수 있는 current collector를 쌓은 후, 이들을 end

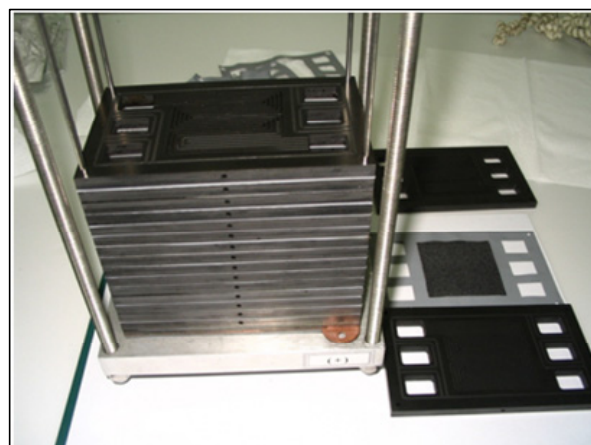


Fig. 1. PEMFC Stack images.

plate로 나사 등을 이용해 꼭 눌러서 스택을 조립하였다. 이때에 실제 성능 평가의 경우 5단의 MEA로 구성된 스택으로 수행하였으며, 스택의 운전 조건은 상압, 400 cc/min으로 연료(수소/산소)를 공급하였다. 유량에 따른 영향을 보기 위하여 산소 유량을 600 및 1000 cc/min로 변동시켰고, 수소의 경우 600 cc/min로 늘렸으나, 성능의 급격한 감소로 더 이상 유지하지 못하였다. 이는 뒤에서 자세히 설명할 것이다. 스택의 온도를 유지하기 위하여, water bath를 이용하였으며, 물의 온도는 70°C로 조절하여, 가열 및 냉각의 역할에 동시에 하였다.

#### 2.4. 스택 평가

스택의 성능은 current-voltage polarization curve를 측정하여 분석하였다. 연료전지 성능 측정 장비(WonaTek, Korea)의 potentiostat을 사용하여 current를 높여가면서, 그에 따른 voltage drop을 측정하였다. 자세한 성능 분석 procedure는 Table 1에 나와 있다. 먼저, (a)는 활성화, 성능 측정 그리고 종료에 이르는 전 과정을 보여주며, (b)는 성능 측정 전에 스택의 활성화 procedure를 나타내고 있으며, (c)는 성능 측정 procedure를 보여주고 있다. 이때에, 시간에 따른 성능 감소를 더 확실하게 비교하기 위하여 impedance 측정법을 사용하였다. Impedance 측정법은 frequency response analyzer (Solatron 1260)와 electrochemical interface (Solatron 1287, UK)가 연결된 시스템을 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1. 전체 스택 성능

Fig. 2(a)는 5단으로 이루어진 전체 스택의 성능을 나타내고 있다. 개회로 전압(open circuit voltage; OCV)은 4.68 V를 나타내고 있으며, 최대 전력은 25.75 W이다. 이때에, 아직 성능이 올라가고 있음에도 불구하고, 전류를 더 올리지 못하고, 12 A 정도에서 멈춘 이유는, 이 이상 전류를 올리게 되면, 공급되는 연료(여기서는 특히 수소)의 양이 전기를 생산하기 위해 소모되는 양을 따라가지 못하여, 연료 부족 현상이 발생하게 되어, 전압이 급격히 떨어지는 현상이 나타났기 때문이다. 일반적으로 스택의 경우, 유로가 상대적으로 짧고, 연료가 과량으로 공급되는 단위셀과는 달리, 너무 많은 양의

**Table 1.** (a) Total Cycle Procedure (b + c). (b) Activation Procedure. (c) I-V Curve Measurement Procedure

No	Step	Load	Time (hr)
1	Rest	OCV	2
2	Activation	Step-V	1
3	Measurement	Step-I	0.5
4	Rest, Cooling	OCV	2

(a)

No.	Step	Load (V)	Range (V)	Time (min)
1	Rest	OCV		10
2	Step-V	-0.05	0.9-0.2	7
3	Rest	OCV		10
4	Step-V	-0.05	0.9-0.2	7
5	Rest	OCV		10

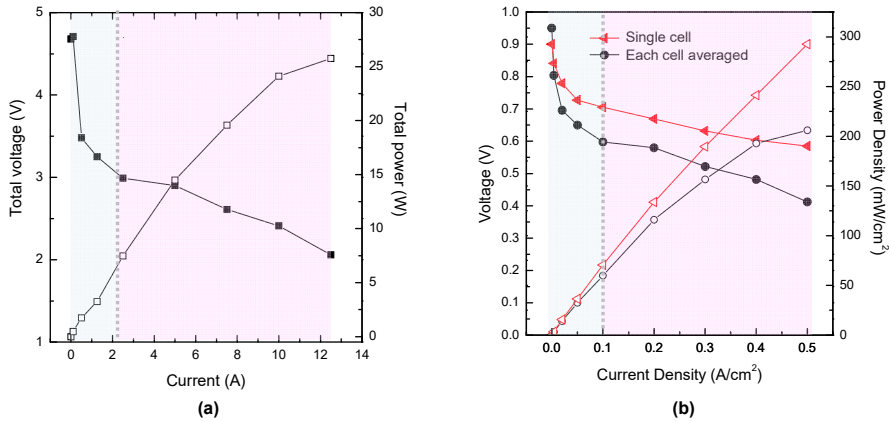
(b)

No.	Step	Load (A)	Range (V)	Time (min)
1	Rest	OCV		10
2	Step-I	0.5	0-5	20
3	Step-I	2.5	5 - 17.5	10
4	Rest	OCV		10

(c)

연료를 공급할 수 없고, 유로가 상대적으로 매우 길며, 생성되는 전류의 양이 많기 때문에, 수소 소모가 많고 발열량이 많아, 높은 전류 밀도 영역에서 운전하기가 어렵다. 따라서, 스택 유로 설계의 최적화가 필요하지만, 본 연구에서는 탄화수소계 전해질막의 스택 적용에 초점을 맞추고, 유로 설계 및 최적화까지는 진행을 하지 못하였기 때문에, 상대적으로 낮은 성능을 보여주고 있음을 고려할 필요가 있다.

Fig. 2(b)는 이러한 스택의 성능을 평균화시켜서, 전체 스택의 전압을 스택의 단수로 나누어 단위전지 스케일로 변환한 후, 기존 측정된 실리카 복합막 단위전지 결과와 비교하여 보았다. 그 결과, 실리카 복합막 스택이 단위전지에 비하여 상대적으로 낮은 성능(최대 전력 밀도기준 71%)을 보이는 것으로 관찰되었다. 이를 좀 더 자세히 분석해 보면, 실리카 복합막의 수소이온 전도도를 포함한 셀 전체의 저항을 나타내는 ohmic resistance 부분에서 스택의 단수 증가에 따른 더 낮은 성능이 관찰되고 있다. 특히, 촉매층의 활성화 및 반응을 나타내는 activation polarization 부분에서는 현저히 낮은 성능을 나타내고 있는데, 이러한 현상의 이유로는 우선적으로 대면적 MEA 제작 과정에서 나타나는 촉매 활

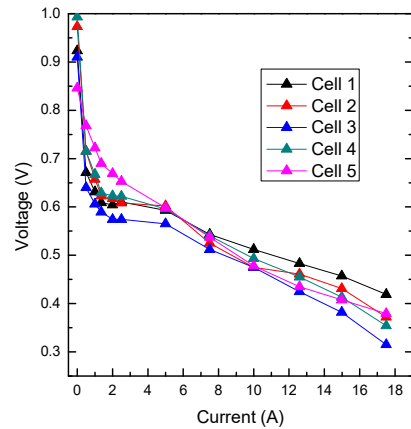


**Fig. 2.** (a) Total stack performance, (b) comparison between stack and single cell performances (average voltage = Total voltage / # of cell). The areas in pale blue color and pale magenta indicate those of activation polarization and ohmic resistance, respectively.

성의 저하를 들 수 있다. 단위전지 실험에서는 하나의 소면적 MEA (면적  $5 \text{ cm}^2$ )만을 이용하여 전기화학적 성능 측정을 수행하였기 때문에, 최적화된 압력, 온도 및 연료 공급을 전체 면적에 걸쳐서 균일하게 조절할 수 있으므로, MEA 자체의 요소 이외의 성능 감소 요인을 최대한 배제할 수 있다. 그러나, 스택의 경우는 대면적의 MEA (면적  $25 \text{ cm}^2$ ) 여러 개를 하나로 조립해서 만들게 되기 때문에, 체결 시에 압력을 고르게 주기가 어렵게 되고, 이는 각 단위전지의 접촉저항을 증가시키는 원인이 된다. 또한, 유효 면적이 넓어지기 때문에, 균일한 면적의 전극층 제작이 상대적으로 어렵게 되고, 연료 공급도 상대적으로 불균일해지면서, 촉매 활성 및 반응에 부정적인 영향을 미치게 되는 것으로 보인다. 그리고, 충분한 냉각 및 가열이 가능한 단위전지와 달리, 시스템도 크고, 발열량도 많은 스택의 경우, 내부의 온도 분포도 불균일해질 수밖에 없고, 이에 따라 온도가 너무 낮은 부분의 경우, 충분한 성능을 낼 수 없고, 온도가 너무 높은 지점의 경우, MEA의 열화 현상이 발생하면서, 역시 성능에 부정적인 영향을 받게 된다. 또한, 본 연구에서 사용한 screen printing법 또한, 대면적 MEA 제조에 있어서 최적화가 되지 않았다는 점도 작용한 것으로 판단된다. 이러한 영향들은 다음 절에서 개개의 단위전지 성능을 분석을 통해 더 확실하게 구분되어질 수 있다.

### 3.2. 개별 단위전지 성능

Fig. 3은 본 연구에서 제작된 5단 스택을 구성하고 있는 개별 단위전지 성능을 나타내고 있다. 이때에, 수소는 1번 단위전지 쪽으로 공급되어, 5번 단위전지 방향으로 배출되며, 산소는 반대 방향으로 공급 및 배출되었다. 각 단위전지의 성능은 저전류 부분과 고전류 부분에서 서로 다른 경향을 나타내었다. 우선, 저전류 영역에서는 5번 단위전지가 가장 높은 성능을 보였고, 3번 단위전지가 가장 낮은 성능을 보였다. 반면에, 고전류 영역에서는 1번 단위전지 성능이 가장 높고, 3번 단위전지의 경우 여전히 낮은 성능을 보이는 것으로 관찰되었는데, 이는 기존 연구결과[20]와 매우 비슷한 경향을 보이고 있다. 다만, 기존 연구결과에서는 이러한 성



**Fig. 3.** I-V performance of each cell in the stack system.

능 차이의 주된 요소로, 스택 내부 온도의 불균일을 들었지만, 본 연구에서는 공랭식이었던 참고문헌[20]과 달리, 수냉식을 사용하여 내부 온도가 큰 차이 없이 일정한 것으로 조사되었기 때문에, 이러한 온도의 효과보다는 공급된 연료의 분배에 따라서 결정되는 것으로 판단된다. 공급되는 연료 중 산소의 경우, 수소에 비하여 이론상 1/2만큼 덜 소모가 되므로, 다음 절에서 제시된 바와 같이 연료 부족 현상이 크게 문제가 되지 않아서, 전체 성능은 수소의 공급에 더 민감하게 반응하는 것으로 조사되었다. 따라서, 주로 수소 공급유량의 분배에 따라 성능이 영향을 받게 되고, 저전류 영역의 경우 상대적으로 수소가 덜 소모됨에 따라 출구 쪽에 많이 분배되므로 5번 단위전지에서 가장 높은 성능을 나타내고, 가운데에 위치하여 가장 수소 분배량이 적은 3번 단위전지가 가장 낮은 성능을 나타내게 된다. 기타 가운데에 위치한 단위전지들은 비슷한 성능을 나타내는 것으로 관찰되었다. 고전류 영역에서도 3번 단위전지의 경우 가장 낮은 성능을 나타내었다. 그러나, 고전류 영

역에서는 수소의 소모량이 전류에 따라 크게 증가하므로, 전체적으로 수소 부족 현상이 발생하게 되고, 이에 따라 상대적으로 수소 공급량이 많은 입구 쪽의 1번 단위전지의 성능이 5번 단위전지 보다도 오히려 높아지는 것으로 보인다. 이러한, 연료 공급량의 불균일은 개별 단위전지의 성능뿐만 아니라, 수명에도 큰 영향을 미치게 된다.

3.3. 연료 공급 유량에 따른 성능 변화

다음으로 앞에서 설명한 산소와 수소의 공급 유량 변화에 따른 성능 변화를 검증하기 위하여, 실제 유량을 변화시켜 가면서 스택의 전기화학적 성능 변화를 측정하였다. 먼저, Fig. 4는 산소의 유량 변화에 따른 스택 전체의 성능 변화 및 개별 단위전지의 성능 변화를 나타내고 있는데, 산소의 경우는 유량을 늘리더라도 성능의 변화가 그렇게 크지 않은 것으로 조사되었다. 이러한 결과는 앞 절에서 설명한 바와 같이 산소의 경우 수소에 비하여 1/2 정도 덜 소모가 되었기 때문에 연료

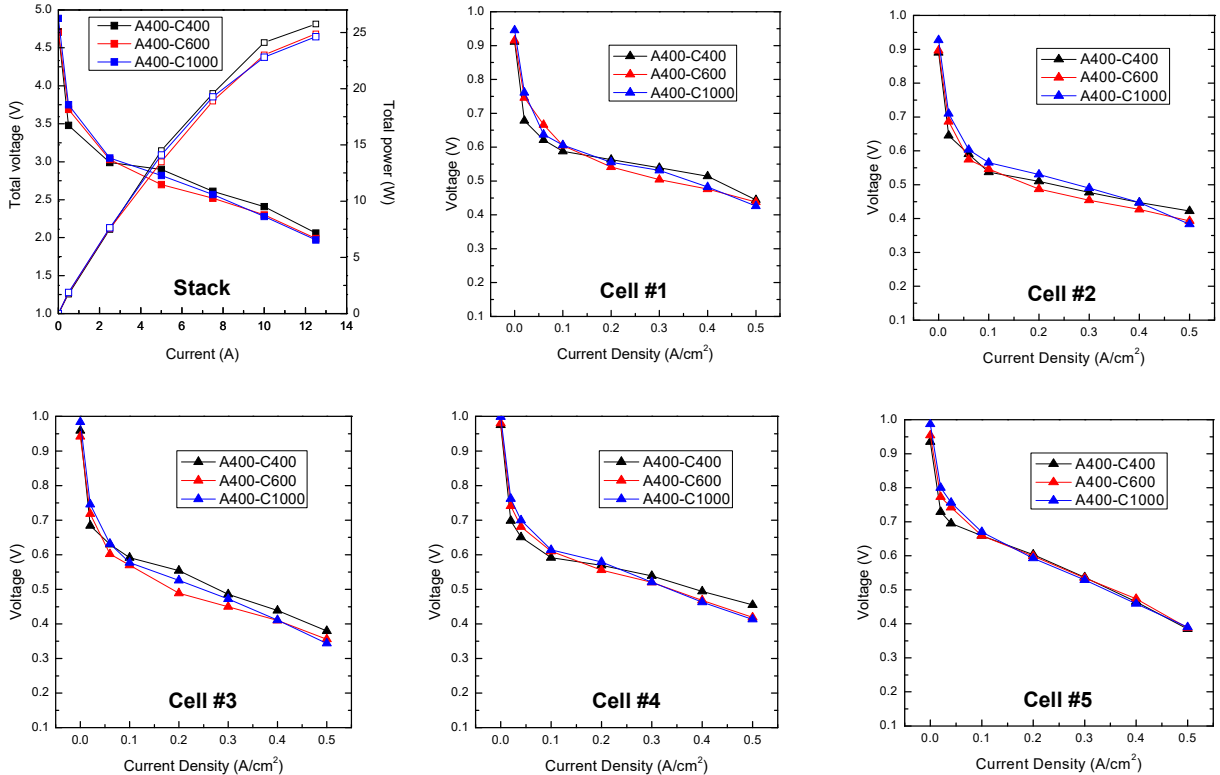


Fig. 4. I-V performance change of stack and each cell with oxygen flow rate. For example, ‘A400-C400’ indicates the flow rates of 400 cc/min for anode and 400 cc/min for cathode, respectively.



부족 현상이 크게 나타나지 않았고, 따라서 연료를 추가 공급하더라도 큰 영향을 미치지 않은 것으로 보인다. 이러한 경향은 개별 단위전지의 성능에서도 그대로 나타나서, 산소 유량을 400 cc/min에서 600 cc/min 및 1000 cc/min으로 올려도 그다지 큰 성능의 차이가 나타나진 않았다. 다만, 전반적으로 산소 유량이 높은 경우, 개회로 전압(OCV)이 조금씩 높았고, 저전류 영역에서의 성능도 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 이는 유량을 높일 경우, 특히 1000 cc/min 정도로 높은 유량의 경우, 좁은 유로를 통과하면서, 연료 분압이 높아지게 되고, 결과적으로 다음에 나오는 Nernst equation에 따라, 상대적으로 높은 개회로 전압을 얻게 되는 것으로 판단된다.

$$Nernst\ equation : E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{H_2} \times P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad (1)$$

식 (1)에서, E는 개회로 전압, E°는 표준압력에서의 기 전력, R은 기체상수, T는 온도, F는 Faraday 상수, P<sub>gas</sub>는 각 화학종의 분압을 나타낸다.

Fig. 5는 수소의 유량 변화에 따른 스택의 성능 변화를 나타내고 있다. 이 경우에는 산소 유량 변화 실험 결과에 비해서, 훨씬 큰 성능의 차이를 나타내고 있다. 우선, 수소 유량만 600 cc/min으로 증가시켰을 때에는 약간의 성능 증가 현상이 관찰되었다. 이는 앞서 언급 하였던, 당량비 상 산소에 비하여 수소가 더 부족하기 때문에, 추가적인 수소의 공급이 성능에 긍정적인 효과를 미치는 것으로 볼 수 있다. 그러나, 유량을 계속 증가시키자, 오히려 성능이 측정이 불가능할 정도로 급격히 떨어지는 현상이 관찰되었다. 결국, 측정을 중지하고, 유량비를 맞추기 위하여, 산소 공급량도 늘렸으나, 그래프에서 보이는 바대로, 이미 스택의 성능이 많이 감소하였다. 더구나, 이러한 성능 또한 유지되지 못하고, 이후 구동 시에는 측정이 불가능한 상태가 되어 더 이상의 스택 운전을 멈추었다.

이러한 급격한 성능의 감소는, 수소의 초과 공급에 따른 연료 당량비의 불균형으로 인하여 수소와 산소가 완전히 물로 전환되지 못하고 peroxide 라디칼을 생성하게 되면서, 전해질막을 포함한 스택 부품의 산화 및 분해를 촉진하기 때문으로 판단된다. 이러한 현상은 스택의 수명을 심각하게 감소시킬 수 있기 때문에, 실제

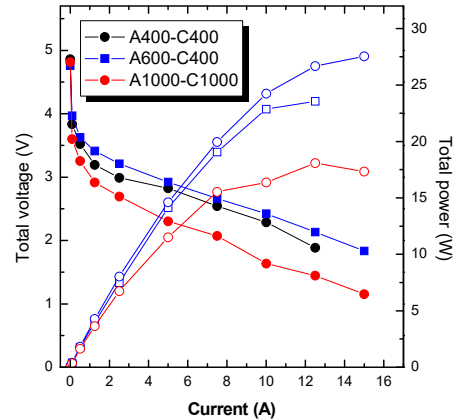


Fig. 5. I-V performance change of stack with hydrogen flow rate. For example, ‘A400-C400’ indicates the flow rates of 400 cc/min for anode and 400 cc/min for cathode, respectively.

운전 시에는 연료의 당량을 유지하는 것이 매우 중요함을 알 수 있었다.

### 3.4. 구동 시간에 따른 성능 감소

Fig. 6은 시간에 따른 스택의 성능 감소를 (a) Current-Voltage curve와 (b) Impedance를 통하여 나타내고 있다. 성능 측정 cycle이 진행되어감에 따라, 지속적으로 성능이 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 좀 더 자세히 살펴보면, 초기에는 저전류 영역에서 더 큰 성능 감소가 나타나지만, 이후에는 큰 감소가 나타나지 않고, 고전류 영역의 경우에는 초기에는 오히려 약간의 성능 증가가 관찰되지만, 이후에는 큰 폭으로 감소하게 된다. 이러한 현상의 원인으로, 촉매 활성의 경우 스택을 구동시키기 시작하면서부터 촉매의 dissolution 및 migration 현상이 나타나게 되면서 성능 감소가 나타나게 되고[21], 어느 정도 진행이 되면, 정상상태에 도달하게 되기 때문으로 보인다. 그러나, MEA 전반적으로 보게 되면, 건조 상태에서 조립된 전해질막 및 바인더 등이 운전을 시작하면서 수화되게 되고, 연료전지 반응을 통해서, 전해질의 내부의 수소이온 전달 채널이 활성화되면서, 많은 수소이온이 발생 및 전달되게 되는 고전류 영역에서는 초기 보다 몇 번의 cycle을 거친 후에 높은 성능이 나타나게 된다. 그러나, cycle이 늘어나게 되면서, 촉매나 전해질막과 같은 스택 부품의 열화가 진행되면서 전체 성능이 감소하게 된다. 이러한 성능 감소 현상은 impedance 결과를 통해서도 확인할 수

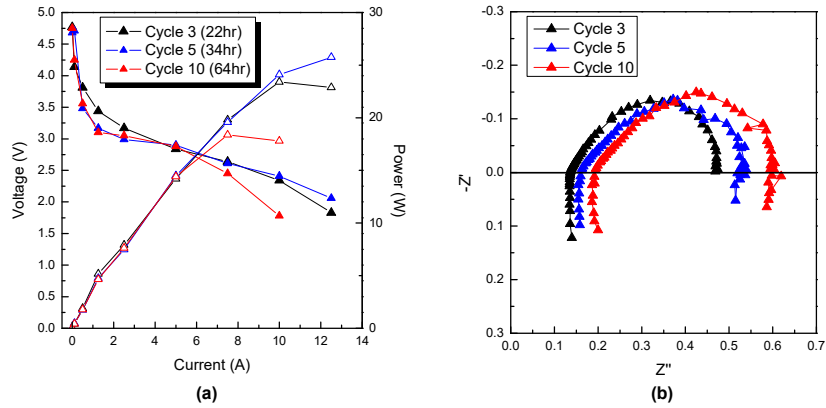


Fig. 6. I-V performance and impedance change of stack with operation time.

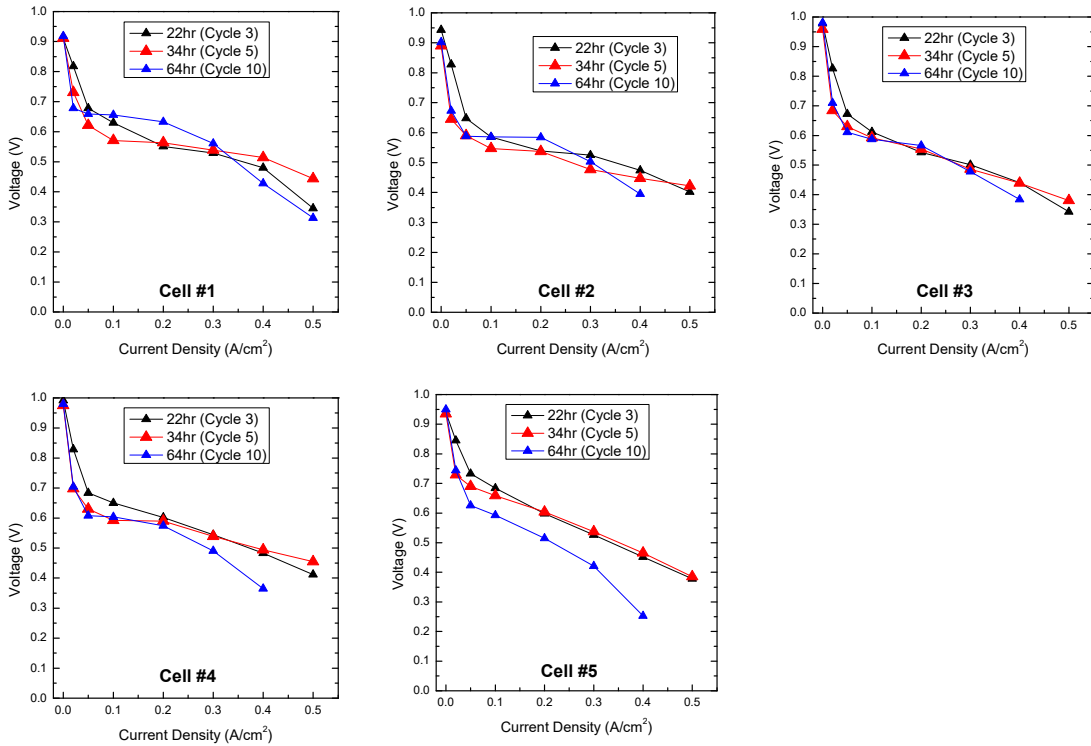


Fig. 7. I-V performance change of each cell with operation time.

있다. 그림에서 확인할 수 있듯이, 스택 부품의 성능 저하가 일어나게 되면, x 절편 값이 오른쪽으로 이동하게 되고, 반원 모양도 점차 커지게 된다. 이때, 왼쪽의 x 절편은 ohmic resistance를 나타내고, 오른쪽의 x 절편은 charge transfer resistance를 나타낸다. 즉, 내부의 저항이 커지면서, 동일한 전류를 생산하더라도, 그만큼 전압강하가 커지게 되는 것이다.

Fig. 7에서는 개별 단위전지 측면에서 이러한 성능

저하 현상을 좀 더 자세히 살펴보았다. 성능 감소 현상은 가운데에 위치한 3번에서 가장 적었고, 양 끝 쪽으로 갈수록 상대적으로 성능 감소가 크게 나타나는 것으로 관찰되었다. 특히, 수소의 유량이 가장 많이 분배되고, 산소의 유량은 가장 적게 분배되는, 5번 단위전지의 성능이 급격하게 감소하는 것으로 관찰되었다. 따라서, 수소의 유량 변동 실험에서도 언급하였듯이, 수소의 공급비가 상대적으로 많아지는 경우에는 성능 면에서는



유리할 수 있으나, 궁극적으로 수명에는 악영향을 미치는 것으로 보인다. 3번 단위전지의 경우, 이러한 수소와 산소의 유량 분배 효과에 더하여, 온도 분포도 가장 고르게 되기 때문에, 성능 면에서는 다른 단위전지에 비해 떨어지지만, 상대적으로 더 긴 수명을 갖게 되는 것으로 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

기 개발된 실리카 복합막의 실질적인 연료전지 시스템에의 응용 가능성을 타진하기 위하여, 5단 스택을 조립 성능 평가를 수행하였다. 스택의 경우 균일한 체결 압의 유지, 연료 공급의 균일성, 고른 촉매층 형성 등이 어렵기 때문에, 최적화된 운전조건을 유지할 수 있도록 설계되는 단위전지에 비하여 낮은 성능을 나타내었다. 스택의 성능은 주로 연료 공급 유량의 분포에 의하여 결정되는 것으로 보이는데, 특히 본 실험에서는 수소의 유량에 주로 좌우되는 것을 알 수 있었다. 이를 유량 변화 실험을 통하여 다시 한번 확인하였는데, 산소의 유량을 늘려갈 경우 큰 변화가 관찰되지 않았으나, 수소의 유량을 늘리자 성능이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 이러한 수소 유량의 증가는 수소대 산소의 당량비의 불균형을 초래하여, 심각한 열화 현상을 촉진하는 것으로 나타났다. 이러한, 급격한 성능 감소는 스택의 내구성에 치명적인 감소를 초래하여, 이후 실험 진행이 불가능해졌다. 시간에 따른 성능 감소 현상도 관찰하였는데, 초기에는 어느 정도 시간이 지나는 동안 활성화가 진행되면서, 전체 성능이 다소 개선되는 것으로 나타났다. 하지만, 이후에는 성능 감소가 일어나면서, 운전 cycle이 반복됨에 따라 스택 구성품의 열화가 일어나는 것으로 확인되었다. 이때에도, 개별 단위전지의 결과를 보면, 연료의 유량 분배가 성능 감소에 영향을 미치는 것으로 결론낼 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 스택 운전 시에는 각 구성품의 성능 최적화도 중요하지만, 균일한 연료 공급을 담보할 수 있는 최적화된 설계 및 운전 조건이 중요한 것으로 나타났다. 마지막으로 개발된 실리카 복합막의 경우, 최대 전력 기준으로 25 W 이상의 성능을 발휘, 5단 스택임을 감안한다면, 실제 연료전지 시스템에 적용 가능한 충분한 성능을 갖추고 있는 것으로 판단되었다.

#### Acknowledgements

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2019R1A2C1087209 & 2022M3J1A10853821).

#### Reference

1. A. J. Appleby and F. R. Foules, "Fuel cell handbook", Van Nostrand Reinhold, New York, USA (1989).
2. H. Kang and C. H. Park, "Effect of Nafion® chain length on proton transport as a binder material", *Membr. J.*, **30**, 57 (2020).
3. B. C. Steele and A. Heinzel, "Materials for fuel-cell technologies", *Nature*, **414**, 345 (2001).
4. M. Winter and R. J. Brodd, "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?", *Chem. Rev.*, **104**, 4245 (2004).
5. W. Vielstich, A. Lamm, and H. Gasteiger, "Handbook of fuel cells. Fundamentals, technology, applications", John Wiley & Sons, New York, USA (2003).
6. U. Soupremanien, S. Le Person, M. Favre-Marinet, and Y. Bultel, "Tools for designing the cooling system of a proton exchange membrane fuel cell", *Appl. Therm. Eng.*, **40**, 161 (2012).
7. M. R. Islam, B. Shabani, and G. Rosengarten, "Nanofluids to improve the performance of PEM fuel cell cooling systems: A theoretical approach", *Applied Energy*, **178**, 660 (2016).
8. A. Friedl, S. Fraser, W. R. Baumgartner, and V. Hacker, "Experimental analysis of internal gas flow configurations for a polymer electrolyte membrane fuel cell stack", *J. Power Sources*, **185**, 248 (2008).
9. R. Jinnouchi and K. Okazaki, "Molecular dynamics study of transport phenomena in perfluorosulfonate ionomer membranes for polymer electrolyte fuel cells", *J. Electrochem. Soc.*, **150**, E66 (2002).
10. C. H. Park, S. Y. Nam, and Y. T. Hong,

- “Molecular dynamics (MD) study of proton exchange membranes for fuel cells”, *Membr. J.*, **26**, 329 (2016).
11. H. Kang, M. Cheon, C. H. Lee, T.-H. Kim, Y. T. Hong, S. Y. Nam, and C. H. Park, “Mesoscale simulation based on the dynamic mean-field density functional method on block-copolymeric ionomers for polymer electrolyte membranes”, *Membranes*, **13**, 258 (2023).
  12. K.-D. Kreuer, “Proton conductivity: Materials and applications”, *Chem. Mater.*, **8**, 610 (1996).
  13. M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, and J. E. McGrath, “Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs)”, *Chem. Rev.*, **104**, 4587 (2004).
  14. J. Larminie, A. Dicks, and M. S. McDonald, “Fuel cell systems explained”, Vol. 2, J. Wiley Chichester, UK, 2003.
  15. Y. Wang, S. J. Moura, S. G. Advani, and A. K. Prasad, “Power management system for a fuel cell/battery hybrid vehicle incorporating fuel cell and battery degradation”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 8479 (2019).
  16. S. Ma, M. Lin, T.-E. Lin, T. Lan, X. Liao, F. Maréchal, Y. Yang, C. Dong, and L. Wang, “Fuel cell-battery hybrid systems for mobility and off-grid applications: A review”, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **135**, 110119 (2021).
  17. C. H. Park, H. S. Kim, and Y. M. Lee, “Surface modification of proton exchange membrane by introduction of excessive amount of nanosized silica”, *Membr. J.*, **24**, 301 (2014).
  18. Y.-K. Kwon, J.-K. Lee, D.-J. Ji, and J.-Y. Lee, “Electrochemical characteristics of home-made bipolar plate and its relationship with fuel cell performance”, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **12**, 68 (2009).
  19. D. S. Hwang, C. H. Park, S. C. Yi, and Y. M. Lee, “Optimal catalyst layer structure of polymer electrolyte membrane fuel cell”, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 9876 (2011).
  20. S. Shimpalee, M. Ohashi, J. Van Zee, C. Ziegler, C. Stoockmann, C. Sadeler, and C. Hebling, “Experimental and numerical studies of portable PEMFC stack”, *Electrochim. Acta*, **54**, 2899 (2009).
  21. N. Cheng, S. Mu, M. Pan, and P. P. Edwards, “Improved lifetime of PEM fuel cell catalysts through polymer stabilization”, *Electrochem. Commun.*, **11**, 1610 (2009).