

PtCo/C 촉매를 사용한 PEMFC MEA의 활성화 프로토콜 비교

이기성 · 정현승 · 현진호 · 박찬호[†]

광주과학기술원 융합기술원 에너지융합대학원

The Comparison of Activation Protocols for PEMFC MEA with PtCo/C Catalyst

GISEONG LEE, HYEON SEUNG JUNG, JINHO HYUN, CHANHO PAK[†]

Graduate School of Energy Convergence, Institute of Integrated Technology, Gwangju Institute of Science and Technology, 123 Cheomdangwagi-ro, Buk-gu, Gwangju 61005, Korea

[†]Corresponding author :
chanho.pak@gist.ac.kr

Received 28 December, 2022
Revised 2 March, 2023
Accepted 5 April, 2023

Abstract >> Three activation methods (constant voltage, current cycling, and hydrogen pumping) were applied to investigate the effects on the performance of the membrane electrode assembly (MEA) loaded with PtCo/C catalyst. The current cycling protocol took the shortest time to activate the MEA, while the performance after activation was the worst among the all activation methods. The constant voltage method took a moderate activation time and exhibited the best performance after activation. The hydrogen pumping protocol took the longest time to activate the MEA with moderate performance after activation. According to the distribution of relaxation time analysis, the improved performance after the activation mainly comes from the decrease of charge transfer resistance rather than the ionic resistance in the cathode catalyst layer, which suggests that the existence of water on the electrode is the key factor for activation.

Key words : Polymer electrolyte membrane fuel cell(고분자 전해질막 연료전지), Activation process(활성화 과정), Electrochemical impedance spectroscopy(전기화학 임피던스 분광법), Distribution of relaxation time(이완 시간 분포), Charge transfer resistance(전하 전달 저항)

1. 서론

환경 문제가 대두되면서 친환경적인 기술 개발의 중요성이 커지고 있는데, 연료전지는 이산화탄소 배출 없이 수소와 산소만으로 전기를 생산한다는 점에서 주목받고 있다. 그중에서 고분자 전해질막 연료전

지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 빠른 시동 시간과 높은 출력 밀도를 가진다는 장점 덕분에 여러 분야에서 상용화가 진행되고 있다¹⁻³⁾.

새로 제작된 막전극 접합체(membrane electrode assembly, MEA)의 초기 성능은 최고 성능과 비교하면 훨씬 밀도는 모습을 보이는데 이러한 문제를 해

결하기 위해서 사용하기 전에 활성화(activation) 과정이 필수적으로 요구된다⁴⁾. PEMFC MEA의 활성화 메커니즘에 대해서 많은 설명이 존재하는데, 그중 하나는 전해질 막과 전극의 수화(hydration)이다. PEMFC의 전해질 막과 전극 내 이오노머는 주로 Nafion[®]이라고 알려진 과불소화 고분자로 이루어져 있는데 이것은 건조 상태보다 습윤 상태에서 수소 이온의 전도성이 훨씬 높아지는 특성을 가진다⁵⁾. 이러한 성질을 이용해 활성화 과정 중에 일어나는 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR)으로 생성되는 수분과 반응 기체에 포함된 수분으로 PEMFC MEA를 습윤 상태로 만들어 더 높은 성능을 얻을 수 있다⁶⁾. 또한, 수분은 제조 과정 중에 전해질 막에 섞여 있는 금속 양이온과 잔여 용매와 같은 불순물을 제거하는 역할도 수행한다⁷⁾.

활성화 과정은 전극 내 기공을 개방하여 성능을 향상시킬 수 있다. 전극 내에 존재하는 무수히 많은 기공은 반응 기체, 수분, 수소 이온의 이동 통로 역할을 하는데 일부 기공들은 Pt 촉매 입자나 이오노머에 의해 막혀 있어 제 기능을 하지 못한다⁸⁾. 따라서 활성화 과정을 통해 기공을 막는 불순물을 제거하면 더 많은 촉매가 반응할 수 있도록 도움을 주어 MEA의 성능을 높일 수 있다⁹⁾. Zhiani 등¹⁰⁾은 PEMFC MEA의 활성화 과정을 통해 촉매층의 불순물을 제거하여 물질 전달 저항을 낮출 수 있다고 설명하였다. 이와 같은 메커니즘을 통해 촉매층에는 더 많은 삼상계면이 형성될 수 있다. 반응 기체, 촉매, 이오노머가 만나는 삼상계면은 수소 산화 반응(hydrogen oxidation reaction, HOR)과 ORR이 일어나는 핵심 부분이기 때문에 활성화 과정은 연료전지의 성능 향상과 안정화를 위해 필수적이다¹¹⁾.

연료전지 MEA를 활성화하는 대표적인 방법으로는 전류 제어 혹은 전압 제어 방식이 있다. 전류 제어 방식은 연료전지의 전류를 일정하게 유지하거나 단계적으로 변화시키며 HOR과 ORR을 유도하는 것이다¹²⁾. 전압 제어 방식은 전압을 조절한다는 점에서 전류 제어 방식과 크게 다르지 않으나 특정 전압 구간에서 일부 금속 산화물이 환원된다는 점에서 전류

제어 방식보다 이점을 가지고 있다¹³⁾. 이외에도 cathode에 산소 대신 질소를 넣어 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction, HER)을 유도하는 수소 펌핑(hydrogen pumping) 방식이나¹⁴⁾ cathode에 들어가는 반응 기체를 조절하여 연료 결핍(starvation)을 유도하는 등의 새로운 활성화 방식이 연구되고 있다¹⁵⁾. 그러나 MEA 활성화에 대한 연구는 대부분 Pt 촉매를 사용한 MEA를 기준으로 진행되었지만 최근 수송에 사용되는 Pt 합금 촉매가 적용된 MEA의 활성화 과정에 대한 연구는 부족한 실정이다.

본 논문에서는 PtCo/C 촉매를 사용하여 MEA를 제작하고, 이를 정전압 방식, 순환 전류 방식, 수소 펌핑 방식을 사용하여 MEA의 활성화 가능 여부에 대해 평가하였다. 또한 활성화 방식 간의 성능 차이를 분석하여 최적의 활성화 방식을 조사하고 MEA의 성능 향상 원인을 최근에 알려진 이완 시간 분포(distribution of relaxation time, DRT)를 적용하여 저항 성분별 변화를 분석하여 PtCo/C 촉매에 적합한 활성화 방법을 찾고 그 이유를 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1 전극 슬러리 제조 및 MEA 제작

Anode 전극 슬러리는 Pt/C (50wt.%; Korens RTX, Gyeryong, Korea) 촉매와 Nafion[®] (D1021, EW1100; Chemours, Wilmington, DE, USA) 이오노머를 사용하였고 cathode 극에는 PtCo/C (52wt.%; TKK, Tokyo, Japan) 촉매와 Aquivion[®] (D79-25BS, EW790; Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) 이오노머를 사용하였다. 이오노머의 양은 I/C 비율이 1이 되게끔 하였다. 제작된 슬러리는 볼밀을 통해 3시간 섞은 후, 바코팅(bar coating) 기법을 통해 불소 수자폴리이미드(fluororesin laminated polyimide) 필름 위에 코팅하였다. 전극을 80°C 오븐에서 12시간 이상 건조한 후, 2 MPa, 135°C 조건에서 고온 압착(hot pressing)하여 MEA를 제작하였다. Anode와 cathode의 Pt 로딩량은 각각 0.2 mg/cm²와 0.45 mg/cm²였다. Fig. 1에 MEA를 제작하

는 과정을 그림으로 나타내었다.

2.2 활성화 프로토콜

본 실험에서는 정전압 방식(constant voltage), 순환 전류 방식(current cycling), 수소 펌핑 방식(hydrogen pumping)의 활성화 프로토콜을 사용하였다. 활성화는 80°C, 상대습도(relative humidity, RH) 100% 조건에서 진행하였다. 활성화를 시작하기 전과 활성화 프로토콜 시작 후 1시간, 2시간, 3시간, 5시간이 지날 때마다 분극 곡선을 측정하였다. 이때 분극 곡선에서 0.6 V에 해당하는 전류 밀도 값의 변화량이 5% 이내 일 경우 활성화가 완료되었다고 판단하여 활성화를 중단하였다. Table 1은 활성화 프로토콜의 세부 사항을 나타낸 표이다.

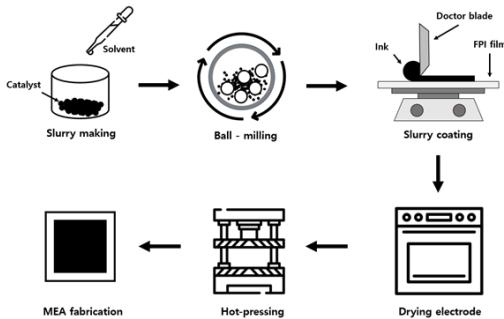


Fig. 1. Schematic diagram of the MEA fabrication

Table 1. Specifications of the activation protocols

Protocol	Anode inlet gas (flow rate)	Cathode inlet gas (flow rate)	Details
Constant voltage	Hydrogen (300 sccm)	Air (900 sccm)	Keeping 0.6 V
Current cycling	Hydrogen (300 sccm)	Air (900 sccm)	Cycling 0-1 A/cm ²
Hydrogen pumping	Hydrogen (300 sccm)	Nitrogen (900 sccm)	Keeping 0.2 A/cm ²

2.3 전기화학적 평가 방법

활성화 이후의 모든 전기화학적 평가는 80°C, RH 100%에서 진행되었다. 분극 곡선 측정 시, 전류 밀도를 0-360 mA/cm² 범위에서는 120초당 30 mA/cm²씩 증가시키며 측정하고, 그 이후로는 160 mA/cm²씩 증가시키며 측정하였다. 이때 cut off voltage는 0.3 V로 설정하였다. 반응 기체는 anode에 수소, cathode에 공기를 주입하였고 유량은 각각 stoichiometry 1.5, 2.0으로 설정하였다.

전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)은 분극 곡선을 측정할 때마다 potentiostatic 모드로 0.8 V에서 측정하였다. amplitude는 5 mV로 설정하였고 측정 주파수 범위는 10 kHz부터 30 mHz까지로 설정하였다. Anode에는 수소를 500 sccm, cathode에는 공기를 3,500 sccm 주입하였다. EIS 측정을 통해 얻은 Nyquist plot을 DRT 기법을 사용하여 저항 성분을 분석하였다^{16,17}. DRT 함수와 임피던스의 관계는 식 (1)과 같다.

$$Z(\omega) = HFR + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\ln\tau \quad (1)$$

$Z(\omega)$ 는 주파수에 따른 임피던스 값을 나타내고 τ 는 시간상수로 $\tau=2\pi f^{-1}$ 에 해당한다¹⁸.

순환 전압 전류법(cyclic voltammetry, CV)은 활성화 이전과 이후 두 차례 측정하였다. 전압 범위는 0.05 V에서 1.20 V까지 설정하였고 주사 속도는 50 mV/s로 측정하였다. Anode에는 수소를, cathode에는 질소를 130 sccm씩 주입하였다. 이때 얻은 CV 그래프의 수소 탈착 피크에서 전기화학적 활성 표면적(electrochemical active surface area, ECSA)을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 활성화 프로토콜 간의 MEA 성능 비교

활성화 시간에 따른 0.6 V에서의 전류 밀도 값과 증가율을 Fig. 2와 Table 2에 나타내었다. 모든 활성화 프로토콜에서 활성화 시간이 지남에 따라 성능이 점차 향상되고 활성화가 완료되는 것을 확인할 수

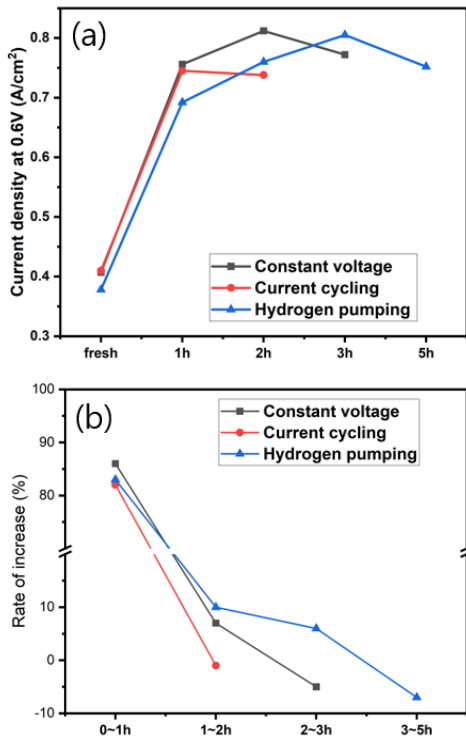


Fig. 2. The current density at 0.6 V for different activation protocols (a) and the increase rate (b)

Table 2. The current density at 0.6 V and increase rate for different activation protocols

Protocol	0 h	1 h	2 h	3 h	5 h
Constant voltage	0.407	0.756 (86%)	0.812 (7%)	0.772 (-5%)	
Current cycling	0.410	0.745 (82%)	0.738 (-1%)		
Hydrogen pumping	0.378	0.692 (83%)	0.760 (10%)	0.805 (6%)	0.752 (-7%)

있다. 성능 증가율은 점차 시간이 지날수록 낮아졌는데, 활성화 시간이 1시간 지났을 때와 마지막 활성화 시간에서의 성능 증가율은 정전압, 순환 전류, 수소 펌핑 방식 모두 각각 86%, 82%, 83%에서 -5%, -1%, -7%로 감소하였다. 이를 통해 정전압 방식, 순환 전류 방식, 수소 펌핑 방식 모두 PtCo/C 촉매를 사용한 MEA를 충분히 활성화할 수 있음을 알 수 있다. 또한 정전압 방식과 수소 펌핑 방식의 경우, 마지막 활성화 시간에서 성능이 오히려 감소하는데, 이는 오랜 활성화 시간에 의해 수분이 과하게 생성되고 이로 인한 플러딩 현상 때문에 성능 저하가 나타나기 때문으로 추측된다¹⁹⁻²¹⁾. 수소 펌핑 방식은 MEA를 완전히 활성화할 때까지 가장 긴 5시간이 소요되었다. 전류 순환 방식의 경우 2시간 만에 활성화가 완전히 완료되었으나 다른 두 방식에 비해 활성화 후 성능이 가장 낮았으며, 정전압 방식의 경우 활성화하는데 3시간이 소요되었고 가장 높은 성능을 보였다. 따라서 PtCo/C 촉매가 사용된 MEA를 활성화하기 위해서는 정전압 방식이 가장 적절함을 알 수 있다.

정전압 방식으로 Pt/C 촉매가 사용된 MEA를 활성화한 선행연구의 경우²²⁻²⁴⁾, 활성화 시간이 6-12시간 정도 소요되었으나, PtCo/C 촉매를 사용한 본 실험에서는 2시간 만에 MEA가 최고 성능을 나타내었다. 이는 PtCo/C 촉매가 Pt/C보다 더 높은 촉매 활성도와 빠른 ORR 속도를 가지기 때문에 단시간 내에 더 많은 수분을 생성하여 활성화가 더 빨리 일어난 것으로 추정된다²⁵⁾.

Table 3은 활성화 프로토콜 간의 MEA 활성화 전후 ECSA를 나타낸 표이다. 표에서 알 수 있듯이, 활

Table 3. ECSA change of MEAs for different protocols (m²/g)

Protocol	Beginning of test (BOT)	End of test (EOT)
Constant voltage	34.6	33.9
Current cycling	34.0	35.0
Hydrogen pumping	33.0	34.1

성화 프로토콜 전후로 MEA의 ECSA에 큰 차이가

없었다. 이를 통해 활성화 과정에서는 촉매 활성 면적이 크게 변하지 않고 활성화에 따른 MEA의 성능 향상에는 촉매 활성 면적 변화가 큰 영향을 미치지 않았음을 유추할 수 있다.

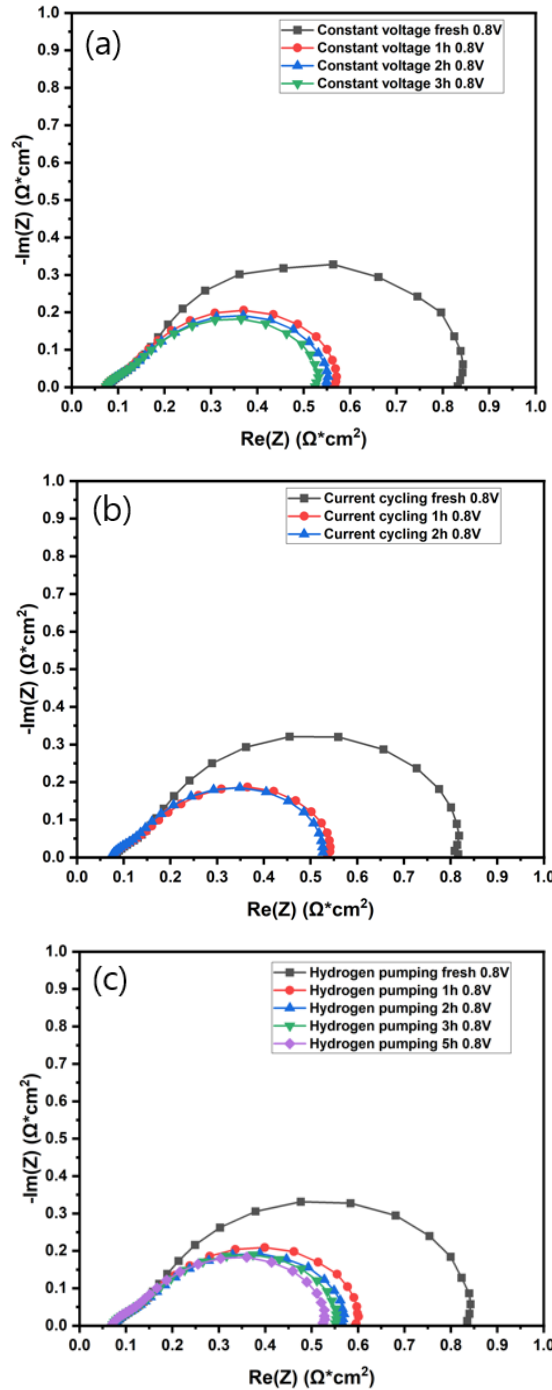


Fig. 3. The Nyquist plots for different activation protocols; constant voltage (a), current cycling (b), and hydrogen pumping (c)

3.2 저항 비교 및 DRT 분석

MEA의 활성화 시간에 따른 Nyquist plot의 개형 변화와 피팅한 저항값을 Fig. 3과 Table 4에 나타내었다. 활성화 시간이 지남에 따라 모든 활성화 방식에서 Nyquist plot 반원의 크기가 점점 작아지며 포화되는 모습을 보이는데, 이는 활성화가 진행되면서 분극 곡선의 변화가 점차 줄어드는 경향성과 유사하다.

High frequency resistance (HFR)의 경우, 활성화 전후로 정전압 방식(0.078 to 0.073), 순환 전류 방식(0.079 to 0.071), 수소 펌핑 방식(0.075 to 0.069) 모두 저항값이 작아졌다. 이는 활성화 과정 중에 ORR 반응으로 생성된 수분 또는 반응 기체와 함께 주입된 수증기가 MEA를 수화시켜 전해질 막의 수소 이온 전도도를 증가시켰기 때문으로 추정된다²⁶⁾. 이온 전달 저항(ionic resistance, R_{ion})도 활성화 시간에 따라 정전압 방식(0.103 to 0.074), 순환 전류 방식(0.105 to 0.076), 수소 펌핑 방식(0.096 to 0.080)에서

Table 4. Fitting value of Nyquist plot at 0.8 V for the different protocols ($\Omega \cdot cm^2$)

Protocols	Time (h)	HFR	R_{ion}	R_{ct}	R_{total}
Constant voltage	0	0.078	0.103	0.666	0.847
	1	0.071	0.076	0.428	0.575
	2	0.073	0.081	0.404	0.557
	3	0.073	0.074	0.390	0.537
Current cycling	0	0.079	0.105	0.638	0.822
	1	0.076	0.087	0.384	0.547
	2	0.071	0.076	0.384	0.532
Hydrogen pumping	0	0.075	0.096	0.681	0.852
	1	0.073	0.078	0.456	0.607
	2	0.073	0.081	0.424	0.578
	3	0.070	0.078	0.414	0.561
	5	0.069	0.080	0.385	0.534

저항값이 감소하였다. 이 역시 전해질 막 수화 원리와 마찬가지로 촉매층 내부에 있는 이오노머가 수분을 흡수하고 팽창하면서 이온 전도도가 증가하였기 때문으로 판단된다²⁷⁾. 전하 전달 저항(charge transfer resistance, R_{ct})의 감소율은 활성화 전후로 정전압 방식에서 41%, 순환 전류 방식에서 40%, 수소 펌핑 방식에서 43%로 모든 저항값 중 가장 많이 감소하였다. 활성화에 따른 R_{ct} 의 감소 원인으로는 1) 촉매층 내부의 Pt 촉매 구조 변화, 2) 촉매층의 불순물 제거, 3) 수화로 인한 삼상계면의 증가, 4) 촉매 활성 면적의 증가 등이 제시되었으나⁸⁾, 촉매 활성 면적의 경우 Table 3에서 보았듯이 ECSA의 변화가 매우 적으므로 본 실험의 경우에 촉매 활성 면적의 변화가 R_{ct} 의 감소에는 큰 영향을 주지 못하는 것으로 판단된다.

순환 전류 방식의 경우, 활성화 이후 R_{ct} 의 크기 ($0.390 \Omega \cdot \text{cm}^2$)가 정전압 방식($0.384 \Omega \cdot \text{cm}^2$)과 큰 차이가 없으나 0.6 V에서의 전류밀도 값은 정전압 방식보다 9% 낮았다. 순환 전류 방식의 성능이 낮은 이유를 파악하기 위해 0.6 V에서 같은 조건으로 EIS 분석을 진행하여 물질 전달 저항값을 비교하였다. 그 결과, 순환 전류 방식을 진행한 MEA의 물질 전달 저항($0.390 \Omega \cdot \text{cm}^2$)이 정전압 방식의 물질 전달 저항($0.275 \Omega \cdot \text{cm}^2$)보다 높게 측정되었다. 물질 전달 저항은 전극 내 이오노머의 분포도가 고르지 못하거나 기공의 크기가 작고 수가 적으면 증가하는 경향이 있다^{28,29)}. 따라서 순환 전류 방식은 전극 내 이오노머 분포의 불균일성을 발생시키거나 불순물에 막혀 있는 전극 내 기공을 제대로 개방시키지 못하기 때문에 정전압 방식보다 활성화 이후 성능이 낮은 것으로 추측된다.

수소 펌핑 방식을 사용하였을 경우, MEA의 성능이 완전히 활성화되기까지 가장 긴 시간이 걸렸는데 R_{ct} 역시 포화될 때까지 가장 오랜 시간이 소요되었다. 활성화가 1시간 지났을 때 R_{ct} 감소율을 비교해보면 정전압 방식의 경우 36%, 전류 순환 방식은 40%였으나 수소 펌핑 방식은 이보다 낮은 33%의 감소율을 보였다. 전하 전달 저항의 수치 역시 5시간이 지난 후에 $0.358 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 에 도달하며 다른 활성화 프

로토콜을 사용하였을 때와 비슷한 값에 도달하였다. 이는 수소 펌핑 방식의 경우 cathode 극에서 ORR 반응이 아닌 HER 반응이 발생하기 때문으로 추측된다. 앞에서 언급한 대로 MEA의 활성화에 있어서 수분은 필수적인 요소인데 수소 펌핑 방식의 경우 cathode에 산소가 아닌 질소가 공급되기 때문에 ORR 반응이 아닌 HER 반응이 일어나 수분 공급을 반응 기체의 습도에 의존할 수밖에 없다. 그러나 ORR 반응으로 생성되는 수분은 직접적으로 MEA의 수화를 일으키는 데에 반해, 반응 기체에 포함되어 있는 수증기는 기체 확산층(gas diffusion layer)을 통과하기 때문에 전극 내 ORR에 의한 MEA 수화보다 시간이 더 걸리는 것으로 추정된다.¹³⁾ 따라서 수소 펌핑 방식은 다른 두 방식에 비해 더 긴 시간이 소요된다.

Fig. 4는 Nyquist plot에 DRT 방법을 적용하여 얻어진 그래프이다. 고전압 구간에서는 물질 전달 저항의 영향이 작기 때문에 가장 낮은 주파수 구간(10 Hz 부근)에서 나타나는 피크는 R_{ct} 를 나타내고 100 Hz와 1,000 Hz 부근에서 발생하는 피크는 R_{ion} 을 나타낸다고 보고되어 있다³⁰⁾. 활성화 시간이 지남에 따라 피크 모양 변화가 점점 작아지는데 이는 Nyquist plot의 개형 변화가 점차 줄어들어 가는 것과 같은 경향성을 보인다. 특히 R_{ct} 에 해당하는 피크는 활성화가 진행될수록 피크 높이가 감소하고 피크의 위치가 오른쪽으로 이동하는데 이는 R_{ct} 가 감소하기 때문이다¹⁸⁾.

DRT 그래프에 나타난 피크 면적을 Table 5에 표시하였다. 피크의 면적은 각 피크에 해당하는 저항의 크기에 비례함을 알 수 있다¹⁸⁾. 피크의 면적을 통해 계산한 전하 전달 저항은 활성화 전후로 정전압 방식(-46%), 순환 전류 방식(-43%), 수소 펌핑 방식(-46%) 모두 감소하였다. 이는 등가회로를 사용해 피팅하여 계산한 R_{ct} 의 감소율과 유사하다. 그러나 등가회로를 통해 얻은 피팅값에서는 점차 감소했던 경향성과 다르게, DRT 방법을 통해 계산한 R_{ion} 의 변화량은 매우 작았다. EIS에서 등가회로를 사용하여 얻은 피팅값에 오류가 발생할 수 있다는 한계점을 감안하고^{31,32)} DRT 방법의 저항 변화 경향성을 중점적으로 생각할 경우, 본 실험에서 사용한 3가지 활성화

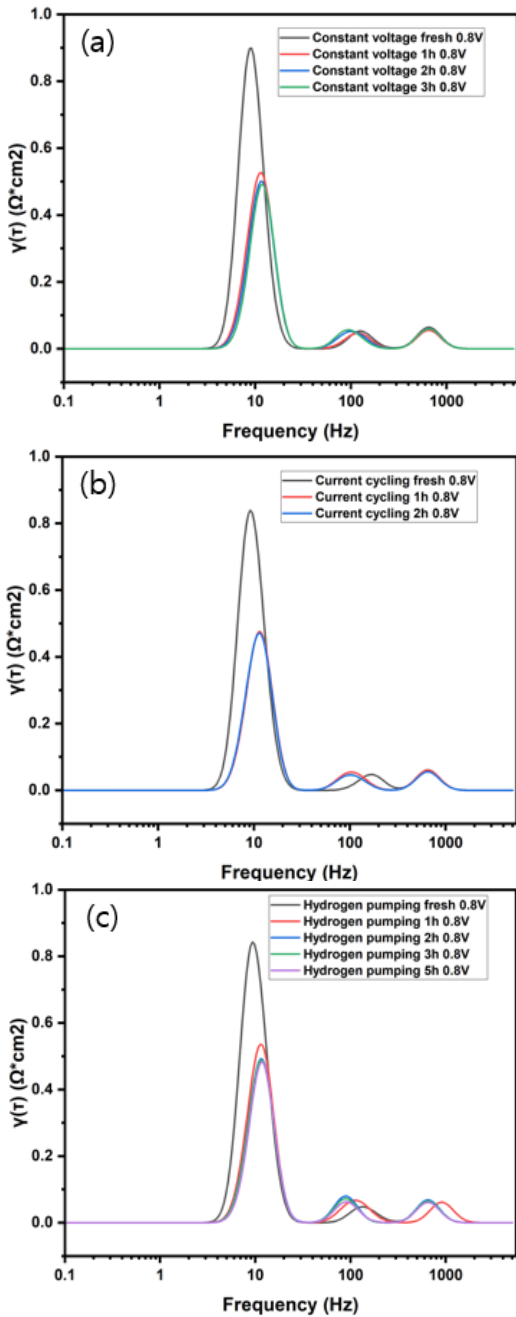


Fig. 4. DRT plots at 0.8 V for the constant voltage protocol (a), current cycling protocol (b), and hydrogen pumping protocol (c)

방식은 PtCo/C를 적용한 MEA의 이온 전달 저항의 변화에 큰 영향을 미치지 않으며 활성화에 따른 성능 향상은 전극 내에서 일어나는 ORR로 생성된 수

Table 5. The areas of DRT peaks for the activation protocols ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

Peak	Protocols	BOT	EOT
R_{ion}	Constant voltage	0.084	0.086
	Current cycling	0.079	0.078
	Hydrogen pumping	0.086	0.089
R_{ct}	Constant voltage	0.679	0.369
	Current cycling	0.660	0.378
	Hydrogen pumping	0.682	0.369

분에 의한 전해질 막과 전극의 수화에 따른 전하 전달 저항의 감소가 주된 원인이라고 추정된다.

4. 결론

PtCo/C 촉매가 적용된 MEA를 기존에 알려진 3가지 활성화 방식을 이용하여 활성화 가능 여부를 확인하고 활성화 방식 간의 성능 차이를 비교하였다. 분극 곡선과 Nyquist plot이 활성화 시간에 따라 변화가 점차 줄어드는 것을 통해 정전압 방식, 순환 전류 방식, 수소 펌핑 방식 모두 PtCo/C 촉매가 적용된 MEA를 활성화할 수 있음을 확인하였다. 특히, 정전압 방식은 순환 전류 방식보다 활성화 후 더 높은 MEA 성능을 보였고, 수소 펌핑 방식보다 짧은 시간에 활성화할 수 있었다. EIS를 통한 저항 분석 결과, 순환 전류 방식을 사용한 MEA는 정전압 방식의 MEA보다 물질 전달 저항이 42% 더 높았기 때문에 순환 전류 방식은 전극 내 기공 개방에 덜 효과적일 수 있다고 추정되었다. 또한 수소 펌핑 방식은 cathode에서의 ORR 부재로 인해 활성화 시간에 따른 전하 전달 저항의 감소율이 낮아 다른 활성화 방식에 비해 활성화 시간이 오래 걸렸다. 추가로 DRT 분석을 통해서 활성화에 따른 성능 향상에는 이온 전달 저항보다 전하 전달 저항의 감소가 더 큰 영향을 미칠 수 있음을 확인하였다. 본 실험을 통해 활성화 과

정에서 수분은 중요한 요소이며 PtCo/C 촉매가 로딩된 MEA를 활성화하는 데에 있어서 정전압 방식이 가장 효과적일 수 있음을 제시한다. 추후 활성화 과정 중에 수분이 MEA에 미치는 영향에 대한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

후 기

본 논문은 현대자동차의 연구개발과제에서 일부 지원을 받아 수행된 연구 결과입니다.

References

1. K. M. Kang, D. M. Kim, J. S. Choi, I. S. Cha, and Y. H. Yun, "Surface coating and corrosion characteristics of bipolar plates of PEMFC application", *Journal of Hydrogen and New Energy*, Vol. 22, No. 2, 2011, pp. 199-205, doi: <https://doi.org/10.7316/khnes.2011.22.2.199>.
2. H. Kim, S. Hong, and T. Hur, "Environmental life cycle assessment (LCA) of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) system", *Journal of Hydrogen and New Energy*, Vol. 29, No. 1, 2018, pp. 111-116, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNE.2018.29.1.111>.
3. R. Stropnik, N. Mlakar, A. Lotrič, M. Sekavčnik, and M. Mori, "The influence of degradation effects in proton exchange membrane fuel cells on life cycle assessment modelling and environmental impact indicators", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 47, No. 57, 2022, pp. 24223-24241, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.011>.
4. B. K. Kho, I. H. Oh, S. A. Hong, and H. Y. Ha, "The effect of pretreatment methods on the performance of passive DMFCs", *Electrochimica Acta*, Vol. 50, No. 2-3, 2004, pp. 781-785, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.107>.
5. F. N. Khatib, T. Wilberforce, O. Ijaodola, E. Ogungbemi, Z. El-Hassan, A. Durrant, J. Thompson, and A. G. Olabi, "Material degradation of components in polymer electrolyte membrane (PEM) electrolytic cell and mitigation mechanisms: a review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 111, 2019, pp. 1-14, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.007>.
6. P. Ren, P. Pei, Y. Li, Z. Wu, D. Chen, S. Huang, and X. Jia, "Diagnosis of water failures in proton exchange membrane fuel cell with zero-phase ohmic resistance and fixed-low-frequency impedance", *Applied Energy*, Vol. 239, 2019, pp. 785-792, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.235>.
7. N. Zamel and X. Li "Effect of contaminants on polymer electrolyte membrane fuel cells", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 37, No. 3, 2011, pp. 292-329, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.06.003>.
8. K. Christmann, K. A. Friedrich, and N. Zamel, "Activation mechanisms in the catalyst coated membrane of PEM fuel cells", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 85, 2021, pp. 100924, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100924>.
9. S. Kabir, D. J. Myers, N. Kariuki, J. Park, G. Wang, A. Baker, N. Macauley, R. Mukundan, K. L. More, and K. C. Neyerlin, "Elucidating the dynamic nature of fuel cell electrodes as a function of conditioning: an ex situ material characterization and in situ electrochemical diagnostic study", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 11, No. 48, 2019, pp. 45016-45030, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b11365>.
10. M. Zhiani, I. Mohammadi, and S. Majidi, "Membrane electrode assembly steaming as a novel pre-conditioning procedure in proton exchange membrane fuel cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, No. 7, 2017, pp. 4490-4500, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.103>.
11. N. Zamel, "The catalyst layer and its dimensionality - A look into its ingredients and how to characterize their effects", *Journal of Power Sources*, Vol. 309, 2016, pp. 141-159, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.091>.
12. Z. B. Wang, P. J. Zuo, X. P. Wang, J. Lou, B. Q. Yang, and G. P. Yin, "Studies of performance decay of Pt/C catalysts with working time of proton exchange membrane fuel cell", *Journal of Power Sources*, Vol. 184, No. 1, 2008, pp. 245-250, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.06.037>.
13. P. Pei, X. Fu, Z. Zhu, P. Ren, and D. Chen, "Activation of polymer electrolyte membrane fuel cells: mechanisms, procedures, and evaluation", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 47, No. 59, 2022, pp. 24897-24915, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.228>.
14. S. S. Kocha and B. G. Pollet, "Advances in rapid and effective break-in/conditioning/recovery of automotive PEMFC stacks", *Current Opinion in Electrochemistry*, Vol. 31, 2022, pp. 100843, doi: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100843>.
15. E. Balogun, A. O. Barnett, and S. Holdcroft, "Cathode starvation as an accelerated conditioning procedure for perfluorosulfonic acid ionomer fuel cells", *Journal of Power Sources Advances*, Vol. 3, 2020, pp. 100012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.powera.2020.100012>.
16. G. A. Cohen, D. Gelman, and Y. Tsur, "Development of a typical distribution function of relaxation times model for polymer electrolyte membrane fuel cells and quantifying the resistance to proton conduction within the catalyst layer", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 125, No. 22, 2021,

- pp. 11867-11874, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03667>.
17. A. Weiß, S. Schindler, S. Galbiati, M. A. Danzer, and R. Zeis, "Distribution of relaxation times analysis of high-temperature PEM fuel cell impedance spectra", *Electrochimica Acta*, Vol. 230, 2017, pp. 391-398, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.011>.
 18. J. H. Kwon, P. Choi, S. Jo, H. Oh, K. Y. Cho, Y. K. Lee, S. Kim, and K. S. Eom, "Identification of electrode degradation by carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells using the distribution of relaxation time analysis", *Electrochimica Acta*, Vol. 414, 2022, pp. 140219, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140219>.
 19. J. Li, H. Wu, L. Cao, X. He, B. Shi, Y. Li, M. Xu, and Z. Jiang, "Enhanced proton conductivity of sulfonated polysulfone membranes under low humidity via the incorporation of multifunctional graphene oxide", *ACS Applied Nano Materials*, Vol. 2, No. 8, 2019, pp. 4734-4743, doi: <https://doi.org/10.1021/acsnm.9b00446>.
 20. T. J. Peckham, J. Schmeisser, M. Rodgers, and S. Holdcroft, "Main-chain, statistically sulfonated proton exchange membranes: the relationships of acid concentration and proton mobility to water content and their effect upon proton conductivity", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 17, No. 30, 2007, pp. 3255-3268, doi: <https://doi.org/10.1039/B702339A>.
 21. O. S. Ijaodola, Z. El-Hassan, E. Ogungbemi, F. N. Khatib, T. Wilberforce, J. Thompson, and A. G. Olabi, "Energy efficiency improvements by investigating the water flooding management on proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)", *Energy*, Vol. 179, 2019, pp. 246-267, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.04.074>.
 22. M. Zhiani, S. Majidi, and M. M. Taghiabadi, "Comparative study of on-line membrane electrode assembly activation procedures in proton exchange membrane fuel cell", *Fuel Cells*, Vol. 13, No. 5, 2013, pp. 946-955, doi: <https://doi.org/10.1002/fuce.201200139>.
 23. M. Zhiani and S. Majidi, "Effect of MEA conditioning on PEMFC performance and EIS response under steady state condition", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 23, 2013, pp. 9819-9825, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.072>.
 24. M. M. Taghiabadi, M. Zhiani, and V. Silva, "Effect of MEA activation method on the long-term performance of PEM fuel cell", *Applied Energy*, Vol. 242, 2019, pp. 602-611, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.03.157>.
 25. L. Wang, Z. Zeng, C. Ma, Y. Liu, M. Giroux, M. Chi, J. Jin, J. Greeley, and C. Wang, "Plating precious metals on nonprecious metal nanoparticles for sustainable electrocatalysts", *Nano Letters*, Vol. 17, No. 6, 2017, pp. 3391-3395, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00046>.
 26. X. Yang, J. Sun, G. Jiang, S. Sun, Z. Shao, H. Yu, F. Duan, and Y. Yang, "Experimental study on critical membrane water content of proton exchange membrane fuel cells for cold storage at -50 °C", *Energies*, Vol. 14, No. 15, 2021, pp. 4520, doi: <https://doi.org/10.3390/en14154520>.
 27. J. W. Lim, Y. H. Cho, M. Ahn, D. Y. Chung, Y. H. Cho, N. Jung, Y. S. Kang, O. H. Kim, M. J. Lee, M. Kim, and Y. E. Sung, "Ionic resistance of a cathode catalyst layer with various thicknesses by electrochemical impedance spectroscopy for PEMFC", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 159, No. 4, 2021, pp. B378, doi: <https://doi.org/10.1149/2.030204jes>.
 28. S. Guan, F. Zhou, J. Tan, and M. Pan, "Influence of pore size optimization in catalyst layer on the mechanism of oxygen transport resistance in PEMFCs", *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol. 30, No. 6, 2020, pp. 839-845, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.08.017>.
 29. H. Wang, R. Wang, S. Sui, T. Sun, Y. Yan, and S. Du, "Cathode design for proton exchange membrane fuel cells in automotive applications", *Automotive Innovation*, Vol. 4, 2021, pp. 144-164, doi: <https://doi.org/10.1007/s42154-021-00148-y>.
 30. M. Heinzmann, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, "Advanced impedance study of polymer electrolyte membrane single cells by means of distribution of relaxation times", *Journal of Power Sources*, Vol. 402, 2018, pp. 24-33, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.004>.
 31. A. Kulikovskiy, "Characterization of a commercial polymer electrolyte membrane fuel cell stack by means of physics-based modeling and distribution of relaxation times", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 126, No. 5, 2022, pp. 2424-2429, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c10334>.
 32. D. D. Macdonald, "Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta*, Vol. 51, No. 8-9, 2006, pp. 1376-1388, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.107>.