

NaCl 수용액 가습으로 인한 PEMFC 전기화학적 특성 연구

Effects of NaCl Solution Humidification on Electrochemical Characteristics of PEMFCs

유호준¹, 노혜강¹, 장계은¹, 이영조¹, 송동근¹, 조구영^{1, #}
Ho Jun Yoo¹, Hye Gang Noh¹, Gye Eun Jang¹, Young Jo Lee¹, Dong Kun Song¹, and Gu Young Cho^{1, #}

¹ 단국대학교 기계공학과 (Department of Mechanical Engineering, Dankook University)
Corresponding Author / E-mail: guyoungcho@dankook.ac.kr, TEL: +82-31-8005-3520
ORCID: 0000-0002-7263-8172

KEYWORDS: Polymer electrolyte membrane fuel cell (고분자 전해질 막 연료전지), NaCl (염화나트륨), Cathode (공극극), Degradation (성능 저하), Electrochemical impedance spectroscopy (전기화학 임피던스 분광법)

In this study, polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) were humidified with NaCl solutions. NaCl solutions were provided to the cathode side of fuel cells by bubbling. De-ionized water, 3.5 wt% NaCl solution, and 20 wt% NaCl solution were used to evaluate the effects of NaCl. Current density-voltage curves and electrochemical impedance spectroscopies (EIS) of fuel cells were measured. Additionally, the constant-voltage mode long-term stability of PEMFCs humidified with NaCl solution were investigated. Constant-voltage measurements and EIS results imply that the degradation of fuel cells is clearly related with the concentration of NaCl solutions.

Manuscript received: March 15, 2022 / Revised: April 19, 2022 / Accepted: May 2, 2022

1. 서론

차세대 동력 장치로 떠오르는 연료전지(Fuel Cell)는 화학에너지를 전기에너지로 전환시키는 전기화학적 반응을 통해 전기를 생산해낸다. 이러한 이유로 연료전지는 내연기관에 비해 친환경, 저소음 그리고 고효율의 장점을 가지고 있다[1].

그 중에서도 고분자 전해질 막 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 낮은 작동온도와 높은 에너지 밀도로 인해 설치형 연료전지[2-4]와 자동차 및 드론 등과 같은 운송형 연료전지[5-8] 등 다양한 분야에 쓰이고 있으며, 최근에는 엄격해진 질소산화물 규제에 선박 분야에서의 적용이 주목되고 있다[9]. 하지만 해양 환경에서의 운전은 염화나트륨을 포함한 불순물의 영향으로 셀에 오염을 발생[10-13]시키고, 연료전지의 성능 저하로 나타난다[14]. NaCl은 일반적으로 공기극측 기체 흐름을 타고 셀에 침투하게 되고, NaCl으로부터 나온 염소이온(Cl⁻)이 백금 촉매의 유효 표면적 즉, 삼상계면(Triple

Phase Boundary, TPB)을 감소시켜 활성화 손실을 야기하고 연료전지 성능 저하로 이어졌을 것이라 보고되었다[9-14]. 게다가 이 영향은 연료극보다 공기극에서 더 크다[14]. 또한 Mikkola, et al.의 연구에서는 염소원소로 인한 연료전지의 성능 저하는 미미하고, Na⁺이 이온노머 안에서 H⁺을 대체하여 양성자 전도성을 감소시킨 결과라고 설명된다[11]. Sasank, et al.의 연구 역시 염소원소의 영향으로 인한 활성화 손실의 증가는 분명 존재하지만 연료전지 성능 저하의 원인을 바닷물의 여러 이온들이 전극 표면을 막아 양성자의 이동을 방해하여 양성자 전도성을 감소시켜 이온 손실의 결과라고 설명한다[14]. Mikkola, et al.과 Sasank, et al.은 염소이온의 효과를 명백히 관측한 것은 아니지만 성능 저하를 일으키는 중요한 요소라 인정한다[14,15]. 그리고 그 효과는 단기운전보다 장기운전에서 더 크다고 보고되었다[14].

본 연구에서는 연료전지의 공기극에 공급되는 공기를 통해 염화나트륨 수용액이 침투되었을 때 연료전지 성능에 어떠한

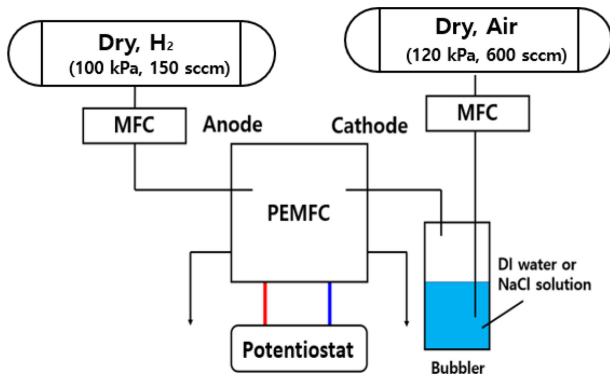


Fig. 1 Experimental setup

영향을 끼치지 연구하였다. 이를 위해 탈이온수(De-Ionized Water)에 염화나트륨을 용해시킨 수용액을 만들고 공기극에 버블링을 통해 염화나트륨 수용액을 공급하였다. 대부분의 선행 연구에서는 펌프를 사용해 염화나트륨 수용액을 주입하는 방식으로 진행되었으며, Uemura, et al.은 초음파 진동기를 사용하여 염화나트륨을 에어로졸 형태로 만들어 공급하였다[14]. 선행 연구에서 사용되었던 이러한 공급 시스템은 부가적인 장치가 필요하며 실험과 장비의 사용, 유지보수가 복잡하다. 하지만 본 연구에서는 고분자 전해질 막 연료전지 실험에서 가장 널리 사용되는 가슴장치인 버블러를 사용하여 염화나트륨 수용액을 공기극에 공급하고, 염화나트륨 수용액을 이용한 PEMFC 가슴의 영향을 평가하였다.

2. 실험

Fig. 1은 본 연구에서 사용한 실험 개략도를 나타내었다. 연료전지의 전기화학적 특성은 상온(25°C)에서 Fig. 1에 나온 연구실에서 자체 제작한 테스트 셋업을 사용하여 측정하였다. 모든 연료전지는 5 cm²의 활성화 면적과 사형 구조의 유로를 갖는 그라파이트 분리판을 사용하였다. 100 kPa, 150 sccm의 가슴되지 않은 H₂와 120 kPa, 600 sccm의 가슴된 공기를 공급하였다. 실험에 사용된 MEA (Membrane Electrode Assembly)와 GDL (Gas Diffusion Layer)은 각각 CNL MEA C Type, SGL GDL 39BB이며, MEA의 Pt Loading은 연료극과 공기극 모두 0.4 mg/cm²이다.

전기화학 특성 분석은 Biologic (France)사의 Current Booster VMP3B-10이 장착된 SP-150을 사용하여 j-V-P(전류밀도-전압-출력밀도) 곡선과 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 정전압(Constant Voltage) 상태에서의 연료전지의 전기화학적 특성 측정을 진행하였다. 염화나트륨 수용액을 공기극에 공급하기 위해 공기를 염화나트륨 수용액이 담긴 버블러에 주입하여 가슴하였다.

본 연구에서는 탈이온수로 버블링한 공기가 공기극에 공급되는 방식을 기준 셀로 설정하였고, 3.5, 20 wt%의 농도를 가진

염화나트륨 수용액으로 버블링하여 염화나트륨 수용액 농도 영향성도 평가하였다. 연료전지의 전압은 열역학적으로 이상적인 경우와 다르게 실제 전압은 내부 손실에 의해 감소되어 나타난다. 이는 j-V-P 곡선을 통해 확인할 수 있으며, 전력밀도곡선은 전류밀도와 이에 해당하는 전압의 곱으로 나타난다. j-V-P 측정은 OCV (Open Circuit Voltage)에서 0.3 V까지 측정하였다. EIS는 0.2 MHz에서 0.01 Hz 주파수에서 OCV와 0.5 V에서 각각 측정하였다. PEMFC의 장기안정성은 정전압 측정 모드를 이용하여 0.65 V에서 20시간 동안 측정하였다. 20시간 정전압 모드 측정 후 j-V-P와 EIS 측정을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PEMFC 전기화학 특성 평가

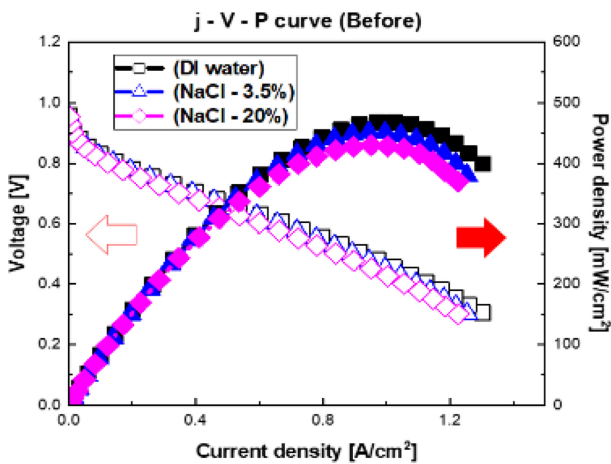
3.1.1 j-V-P at Before & After Constant Voltage

고분자 전해질 막 연료전지의 공기극 측에 포화된 염화나트륨 수용액의 농도를 변화시키면서 전기화학 특성을 평가하였다. 정전압 모드를 활용한 장기안정성 평가 전 염화나트륨 농도에 따른 고분자 전해질 막 연료전지의 j-V-P 그래프가 Fig. 2(a)에 나타나 있다. Fig. 2(a)에 나타난 그래프를 보면 공기극 측의 가슴을 탈이온수를 사용한 경우와 염화나트륨을 탈이온수에 포화시킨 경우의 차이가 미미한 것을 확인할 수 있다. 이는 장기 성능 평가 전 고분자 전해질 막 연료전지의 작동으로는 염화나트륨이 포화된 탈이온수를 이용한 공기극 가슴의 영향이 연료전지 성능에 영향을 끼치지 짧은 시간이었기 때문이다. 따라서 염화나트륨의 농도의 변화가 고분자 전해질 막 연료전지의 장기 성능에 끼치는 영향을 확인하기 위해 정전압 모드를 이용하여 20시간 동안 장기안정성을 측정하였다. 이후 정전압 모드 평가 후 측정된 연료전지의 j-V-P 그래프가 Fig. 2(b)에 나타나 있다. j-V 관계와 장기 성능 평가 전후를 비교하였을 때 장기 성능 평가 후 염화나트륨의 농도가 커질수록 고분자 전해질 막 연료전지의 성능이 크게 저하된 것을 확인할 수 있다. 탈이온수를 이용하여 가슴한 연료전지의 경우 성능이 424.3 mW/cm²였으나 3.5% 염화나트륨 수용액을 이용해 가슴한 연료전지는 성능이 379.4 mW/cm² (10.6%)으로 감소했으며 20% 염화나트륨 수용액을 가슴한 연료전지는 성능이 329.1 mW/cm² (22.4%) 감소한 것을 확인하였다. j-V-P 그래프에서 확인할 수 있는 것처럼 활성화 손실과 이온 손실이 장기 성능 평가 전보다 장기 성능 평가 후에 증가한 것을 확인할 수 있다.

3.1.2 연료전지의 EIS 측정 결과

탈이온수를 이용한 연료전지의 EIS 측정 그래프를 Fig. 3에 나타내었다. 원점에서부터 EIS 그래프가 시작하는 고주파수 영역의 X축 절편까지가 연료전지 전체의 전기저항(Total Ohmic Resistance)이다[1].

연료전지 전체의 전기저항을 측정하기 위하여 Fig. 3(a)에



(a) j-V-P curves before CV test

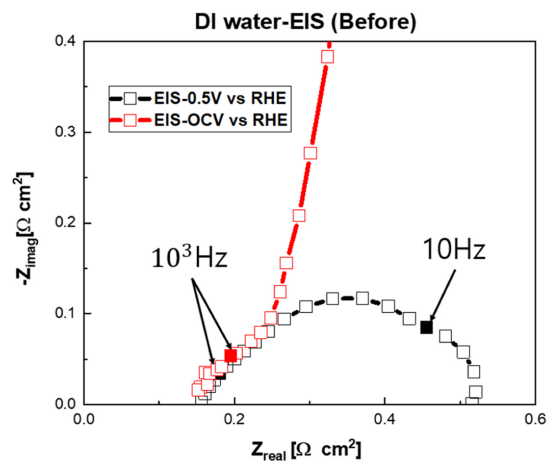


(b) j-V-P curves after CV test

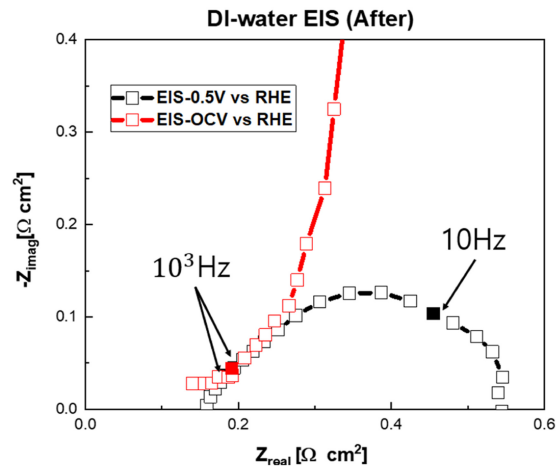
Fig. 2 j-V-P curves of fuel cells humidified with NaCl contained solutions

OCV에서 측정된 EIS와 0.5 V에서 측정된 EIS를 하나의 그래프로 나타내었다. 접촉저항, 전해질의 이온 전도 저항, 집전 저항 등 연료전지 전체의 전기저항은 EIS를 측정한 전압에 거의 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다. 연료전지의 전체 전기저항(면적-비저항)은 $0.156 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이다. Fig. 3(b)는 20시간 동안 0.65 V에서 정전압 모드로 장기 평가 후 0.5 V에서 측정된 EIS 결과를 같이 표시하였다. 20시간의 0.65 V 실험 후 연료전지 전체 전기저항은 $0.159 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 으로 측정되었다.

탈이온수를 사용한 실험에서는 염화나트륨의 영향이 없기 때문에 연료전지 전체 전기저항의 큰 변화는 관찰되지 않았다. 염화나트륨 농도에 따른 연료전지의 EIS 측정 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 일반적으로 연료전지의 EIS 결과에서 반원의 크기는 연료극과 공기극의 활성화 저항의 합을 의미한다[1]. Fig. 4(a)에서 보이듯이 장기 성능 평가 전에는 연료전지의 가습 조건에 따른 활성화 저항의 차이가 크지 않았다. 하지만 Fig. 4(b)에 나온 것처럼 장기 성능 평가 후 EIS 결과는 염화나트륨 수용액의 농도에 따라서 반원의 크기가 증가한 것을 알 수 있다. 또한, 수용액의 농도가 20%일 때 반원의 크기(활성화 저항)가 가장 크게



(a) EIS results of PEMFC with DI water before CV test



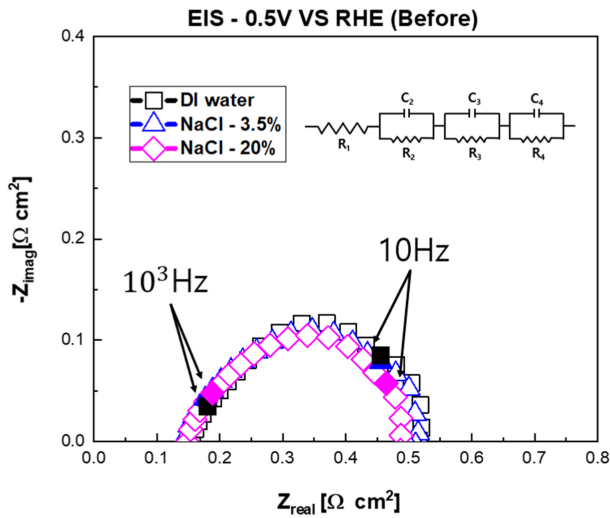
(b) EIS results of PEMFC with DI water after CV test

Fig. 3 EIS results of PEMFC humidified with DI water

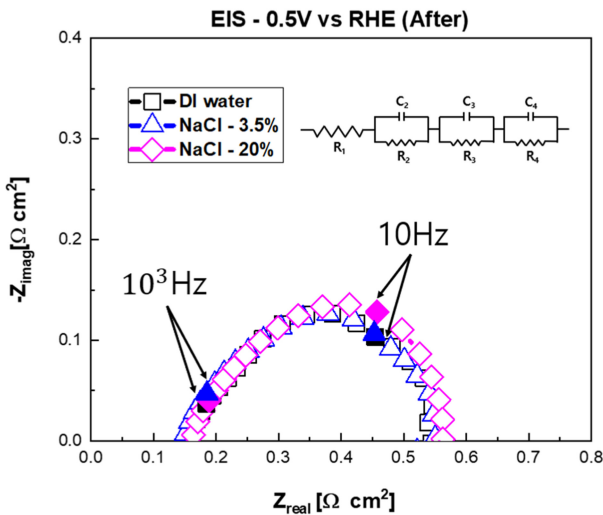
증가한 것을 확인할 수 있다. 탈이온수를 이용한 경우 활성화 저항은 0.156 에서 $0.159 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 으로 1.9% 증가하였고, 3.5 wt% 염화나트륨 수용액을 사용했을 때는 0.146 에서 $0.151 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 으로 3.4%, 20 wt% 염화나트륨 수용액을 사용했을 때는 0.153 에서 $0.171 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 으로 11.8% 증가하였다. 염화나트륨 수용액에서 장기 성능 평가를 했을 때 활성화 손실이 탈이온수 경우보다 증가하였다.

3.1.3 정전압 모드 장기 성능 평가

정전압 모드에서 20시간 평가할 때 전류의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 정전압 평가는 0.65 V에서 수행되었다. 탈이온수로 가습한 경우 20시간 후에는 약 2.56에서 시작하여 1.09 A까지 약 1.47 A, 즉 57.4% 감소하였다. 염화나트륨 농도가 3.5 wt%인 경우에는 2.44에서 시작하여 0.91 A까지 1.53 A, 즉 62.7% 감소하였으며, 20%인 경우 20시간 후 약 2.23에서 시작하여 0.46 A까지 약 1.77 A, 즉 79.4% 감소하였다. 이를 통해 염화나트륨의 농도가 커질수록 연속 운전 시 연료전지의 성능이 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Sasank, et al.이 선행 연구에서 보고



(a) EIS results of fuel cells with different NaCl concentration before CV test



(b) EIS results of fuel cells with different NaCl concentration after CV test

Fig. 4 Results of EIS measurements before and after CV test with different NaCl solution

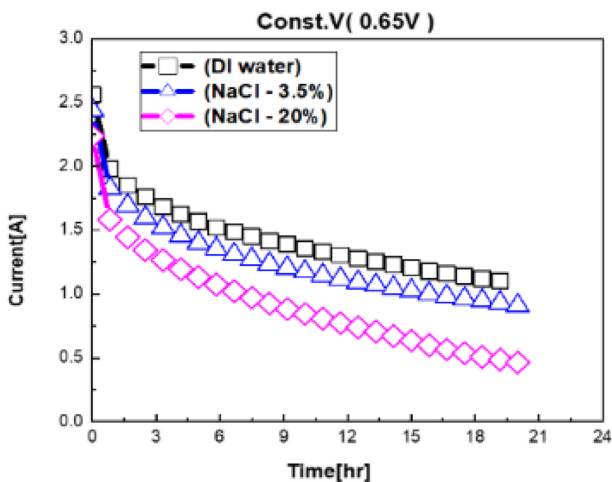


Fig. 5 Results of constant voltage measurement for 20 h

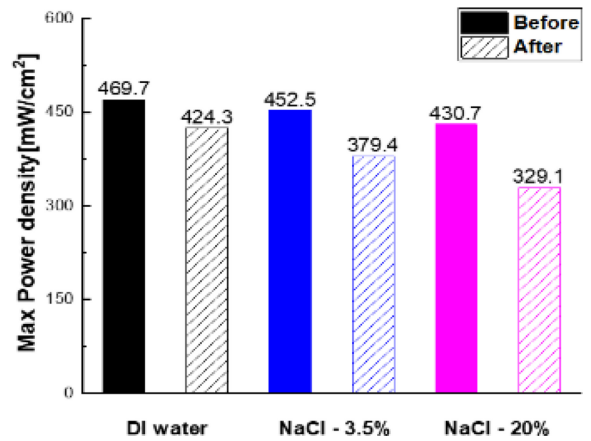


Fig. 6 Summarized results of electrochemical characterization of fuel cells

했던 것처럼 전극에 축적된 염화나트륨이 TPB를 감소시켜 활성화 저항이 커지게 되었거나, Na⁺ 이온이 H⁺ 이온을 대체하여 전도성을 감소시킨 것 역시 원인일 수 있다[15].

4. 결론

공기극에 버블러를 이용하여 가습을 할 때 탈이온수와 염화나트륨 3.5, 20 wt% 혼합한 수용액을 이용한 실험을 수행하였다. 연료전지의 j-V-P, EIS, 정전압 모드를 이용한 장기 성능 평가를 진행하였다. 장기 성능 평가 전후 모두 j-V-P와 EIS를 측정하였다.

장기 성능 평가 결과 염화나트륨의 농도가 높을수록 고분자 전해질 막 연료전지의 성능이 더 빠르게 저하되는 것을 알 수 있다. 염화나트륨 수용액 농도가 20 wt%인 경우 20시간 동안 79.4% 감소하였다. 또한 연료전지의 j-V-P 측정 결과 염화나트륨 농도가 커질수록 연료전지 성능이 장기 성능 평가 후 더 많이 감소하였음을 알 수 있다. EIS 측정 결과 수용액의 농도가 20 wt%인 경우 활성화 저항의 크기가 11.8% 증가하였다. Fig. 6에 연료전지의 성능을 요약하였다. 장기 성능 평가 전 탈이온수의 전력밀도는 469.7 mW/cm², 염화나트륨 20 wt%의 전력밀도는 430.7 mW/cm²로 나타나 있다. 출력밀도의 차이가 장기 성능 평가 전에는 39 mW/cm²였지만, 장기 성능 평가 후 출력밀도는 95.2 mW/cm²의 차이를 기록하였다. 장기 성능 평가 후 염화나트륨 20 wt% 수용액을 이용한 연료전지의 전력밀도가 약 56.2 mW/cm²만큼 감소하였으며, 염화나트륨 수용액의 농도가 높을수록 성능이 저하되었음을 알 수 있다.

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(No. 20213030030260, 항공용 모빌리티를 위한 연료전지 경량화 기술 개발).

REFERENCES

- O'hayre, R., Cha, S.-W., Colella, W., Prinz, F. B., (2016). Fuel cell fundamentals. John Wiley & Sons.
- Verhage, A. J., Coolegem, J. F., Mulder, M. J., Yildirim, M. H., de Bruijn, F. A., (2013), 30,000 h Operation of a 70 kW stationary PEM fuel cell system using hydrogen from a chlorine factory, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(11), 4714-4724.
- Gencoglu, M. T., Ural, Z., (2009), Design of a PEM fuel cell system for residential application, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(12), 5242-5248.
- Sammes, N., Boersma, R., (2000), Small-Scale fuel cells for residential applications, *Journal of Power Sources*, 86(1-2), 98-110.
- Corbo, P., Corcione, F., Migliardini, F., Veneri, O., (2005), Experimental study of a fuel cell power train for road transport application, *Journal of Power Sources*, 145(2), 610-619.
- Corbo, P., Migliardini, F., Veneri, O., (2008), An experimental study of a PEM fuel cell power train for urban bus application, *Journal of Power Sources*, 181(2), 363-370.
- Barreras, F., Maza, M., Lozano, A., Báscones, S., Roda, V., Barranco, J. E., Cerqueira, M., Vergés, A., (2012), Design and development of a multipurpose utility AWD electric vehicle with a hybrid powertrain based on PEM fuel cells and batteries, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(20), 15367-15379.
- Corbo, P., Migliardini, F., Veneri, O., (2007), Performance investigation of 2.4 kW PEM fuel cell stack in vehicles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(17), 4340-4349.
- Uemura, S., Yamazaki, M., Yoshida, T., Jao, T.-C., Hirai, S., (2017), Performance degradation of PEMFC by sea salt aerosol contamination, *ECS Transactions*, 80(8), 651-655.
- Hayter, P., Mitchell, P., Dams, R. A., Dudfield, C., Gladding, N., (1997), The effect of contaminants in the fuel and air streams on the performance of a solid polymer fuel cell, (Report No. ETSU-F02-00126/REP).
- Pino, L., Recupero, V., Lagana, M., Minutoli, M., (1999), Report: 1998 Fuel cell seminar, *Fuel Cells Bulletin*, 2(4), 16.
- Uribe, F. A., Valerio, J. A., Garzon, F. H., Zawodzinski, T. A., (2004), PEMFC reconfigured anodes for enhancing CO tolerance with air bleed, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(10), A376.
- Mohtadi, R., Lee, W.-K., Van Zee, J., (2004), Assessing durability of cathodes exposed to common air impurities, *Journal of Power Sources*, 138(1-2), 216-225.
- Sasank, B. V., Rajalakshmi, N., Dhathathreyan, K., (2016), Performance analysis of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cell stack operated under marine environmental conditions, *Journal of Marine Science and Technology*, 21(3), 471-478.
- Mikkola, M. S., Rockward, T., Uribe, F. A., Pivovar, B., (2007), The effect of NaCl in the cathode air stream on PEMFC performance, *Fuel Cells*, 7(2), 153-158.



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



Hye Gang Noh

He received a bachelor's degree from Department of Mechanical Engineering, Dankook University. His research interests are fabrication and characterization of fuel cells.

E-mail: hyegang.noh@lgdisplay.com



Gye Eun Jang

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

E-mail: wkdrpms12@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 solid oxide fuel cells.
E-mail: d72220125@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 interests are fuel cells, thin films, and semiconducting processes.
E-mail: guyoungcho@dankook.ac.kr