

초음파 진동자를 이용한 NaCl 수용액 안개로 가습된 PEMFC의 전기화학적 거동분석

Analysis of Electrochemical Behavior of PEMFC Humidified with NaCl Solution Mist Using an Ultrasonic Vibrator

유호준¹, 장계은¹, 이영조¹, 송동근¹, 이희윤^{1, #}, 조구영^{1, #}
Ho Jun Yoo¹, Gye Eun Jang¹, Young Jo Lee¹, Dong Kun Song¹, Heeyun Lee^{1, #}, and Gu Young Cho^{1, #}

¹ 단국대학교 기계공학과 (Department of Mechanical Engineering, Dankook University)
Corresponding Authors / E-mail: heeyunlee@dankook.ac.kr, TEL: +82-31-8005-3526, ORCID: 0000-0003-1737-962X
E-mail: guyoungcho@dankook.ac.kr, TEL: +82-31-8005-3520, ORCID: 0000-0002-7263-8172

KEYWORDS: Marine environment (해양환경), Polymer electrolyte membrane fuel cells (고분자 전해질 막 연료전지), Degradation (열화), Electrochemical impedance spectroscopy (전기화학 임피던스 분광법), Chlorine (염소), Natrium (나트륨)

Durability evaluations were conducted using polymer electrolyte membrane fuel cells in a marine environment. Deionised water and 3.5 wt% of NaCl solution were supplied to the cathode using an ultrasonic vibrator. Performance and electrochemical impedance spectroscopy of fuel cells were measured to evaluate the electrochemical behaviors. Additionally, long-term stability evaluations of PEMFCs were carried out at 0.65 V for 20 h. Following the experiments, scanning electron microscope analysis was conducted to confirm the presence of NaCl on membrane electrode assembly and micro porous layer of fuel cells.

Manuscript received: August 3, 2022 / Revised: October 24, 2022 / Accepted: November 10, 2022

1. 서론

신재생에너지 활용에 관한 관심으로 인해 연료의 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 연료전지에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그중 저온에서 작동하며 정숙성을 가지고 있는 고분자 전해질막 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 자동차, 선박 그리고 드론 등[1,2] 다양한 운송수단의 에너지원으로 사용되고 있다. 그러나 일반적인 작동조건이나 순수한 수소로 작동하는 조건하에서도 수명이 존재한다는 점은 연료전지가 해결해야 하는 과제로 여겨진다.

자동차를 비롯한 다양한 분야에서 PEMFC가 사용됨에 따라 연료전지는 극심한 환경조건에 노출된다. 따라서 연료전지가 작동될 환경을 예상하여 발생할 수 있는 문제를 해결하는데 노력을 기울여야 한다. 산소 실린더를 사용하지 않는 이상 연료전지의 산소는 블로워를 이용해 공급하기 때문에 대기의 불순물은

연료전지의 성능 저하를 일으킨다. 도심에서 대기 오염을 일으키는 내연자동차의 배출가스가 연료전지 성능에 끼치는 연구가 이루어졌다[3]. 내연자동차의 연소 과정에서 발생하는 일산화탄소(CO), 질소 산화물(NOx), 그리고 황 산화물(SOx)은 연료전지 촉매독을 발생시킨다[3]. Pt 표면에 흡착된 황 화합물은 높은 전위에서 산화되어 산소환원반응(ORR)을 담당하는 Pt 반응면적을 감소시키고, 이는 화합물 중 가장 높은 성능 손실 나타냈다[4]. 배기가스로 인한 성능 저하는 공기극에 높은 습도로 공기를 흘려 줌으로써 연료전지 성능이 회복되는 가역적인 반응으로 나타났다.

최근에는 질소산화물 배출에 관한 규제가 해양 운송수단에도 적용됨에 따라, 디젤엔진이 아닌 새로운 동력원에 관한 개발이 이루어지고 있다. 해양 운송수단은 육지로부터 멀리 떨어진 바다에서 작동하기 때문에 수리와 유지보수가 어렵다. 따라서 장시간동안 중단되지 않는 전력 공급이 필요하다. 배터리는 중량과

용량이 종속적이기 때문에 잦은 충전을 요구하며, 선박과 같은 고출력을 요구하는 운송수단에는 적합하지 않다. 따라서 낮은 비에너지를 가지고 있는 연료전지의 적용이 주목받고 있다. 또한, 해군 선박이나 잠수함 등은 연안 지역에서 작전을 수행함에 따라 은밀하고 긴 수중 지구력이 요구된다[5,6]. 기존 잠수함에 사용되는 AIP 동력원 중 스팀링 엔진과 디젤 발전기는 낮은 연비를 가지고 있으며, 움직이는 부품을 사용하기에 소음이 발생한다. 소음이 발생하지 않고 높은 에너지 효율을 가지는 연료전지를 동력원으로 사용하려는 연구가 진행되고 있다[5].

선박용 연료전지의 공기공급은 선박의 중량, 부피 그리고 비용 등의 제약을 줄이기 위해 블로워를 사용한 방식이 선택된다. 그러나 해상의 표면 안개로 인해 육지에서의 대기환경과 다른 환경에 노출된다. 해수는 일반적으로 Cl⁻, Na⁺, SO₄²⁻, Mg²⁺ 등의 이온으로 구성되어 있다. 바닷물에서의 평균 이온 함량은 염도 35%에서 염화물 55 mol%, 나트륨 30.8 mol%이다. Veleva, et al.의 연구에 따르면 해양 대기의 1년 동안 노출된 구리시편은 황 산화물에 의한 영향보다 염화물(Cl)에 의한 영향이 지배적이라는 것을 밝혀냈다[7]. 이를 통해 해양환경에서 연료전지의 성능저하를 일으킬 수 있는 요소는 황 산화물이 아닌 염화물임을 알 수 있다[8].

NaCl의 두 원소는 연료전지 성능을 감소시키는 원인으로 알려져 있다. Mikkola, et al.의 연구에 따르면 소듐이온(Na⁺)은 이오노머에서 양성자(H⁺)를 대체할 수 있으며, 이는 양성자 전도성의 감소를 나타낸다[9]. 그리고 염화 이온(Cl⁻)은 Pt 촉매의 안정성을 저하시킨다. 탄소 지지체에 나노미터 크기로 분산된 Pt 촉매 입자는 높은 표면적으로 인해 응집력이 강하다. Pt 나노입자가 더 큰 입자로 응집되면 Pt 촉매의 삼상계면(Triple Phase Boundary, TPB)가 감소하여 연료전지 성능이 저하된다[10,11]. 연료전지의 성능저하에 기여하는 주요 원인은 염화 이온의 백금 흡착이 될 수 있다. 또한, 염화물은 GDL 등 PEMFC 구성품에도 영향을 끼친다[12-14].

위 연구는 Pt/C 전극에 NaCl을 함침하는 방법을 통해 Na⁺와 Cl⁻의 영향을 밝혀냈다. 하지만 실제 해양환경에서는 NaCl이 포화된 공기가 연료전지에 공급되어 성능저하가 발생한다. Sasank, et al.은 실제 해수를 튜브에 담아 램프와 팬을 이용하여 NaCl이 포화된 공기를 Open Cathode 방식의 PEMFC 스택에 공급하였다[15].

본 연구에서는 NaCl 수용액 안개로 가습된 PEMFC의 전기화학적 거동을 분석하는 연구를 수행하였다. 실제 해양환경에서 에너지원으로 사용되는 연료전지는 대기에서 필요한 산소를 충당한다. 하지만 해양환경의 대기속에는 NaCl이 포화되어있다[7]. 이러한 해양환경을 조성하기 위해 Pt/C 전극에 NaCl을 함침한 방식이 아닌 NaCl 수용액이 포화된 공기를 PEMFC에 공급하였다[8,9]. 수용성 물질인 NaCl을 탈이온수(Deionized Water, DI Water)에 포화시켜 NaCl 수용액을 제작하였다. 제작된 NaCl 수용액의 농도는 해수의 농도인 3.5 wt%이다. NaCl 수용액을 초음파 진동 가습기에 넣어 공기에 포화시켜 PEMFC

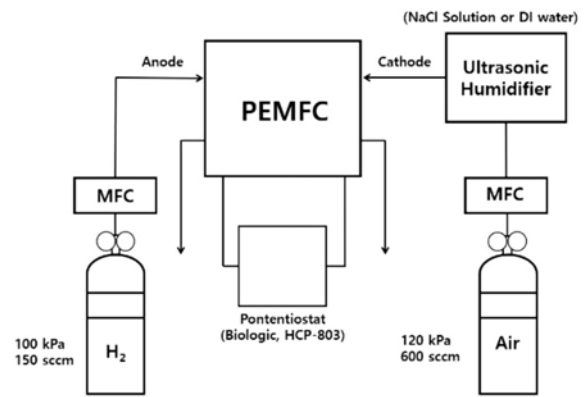


Fig. 1 Experimental setup



Fig. 2 Ultrasonic humidifier

공기극에 공급하였다. 연료전지 성능 변동에 관해 조사되었으며 장시간 운전 시와 비교 및 분석하여 연구하였다. NaCl 입자가 MEA와 GDL에 끼치는 영향도 보고되었다.

2. 실험

본 연구에서는 수용성 물질인 NaCl이 PEMFC의 전기화학적 거동에 끼치는 영향을 연구하였다. 이를 수행하기 위해 DI Water를 공기극 측에 공급한 실험과 해수의 농도인 NaCl 수용액 3.5 wt%를 공급한 실험을 비교하였다. 연구에 사용된 가습기는 Fig. 2에 나타난 초음파 가습기를 사용하였다. 기준이 되는 실험은 DI Water를 공급한 실험이다.

초기 염화나트륨의 전기화학적 영향을 평가하기 위해 j-V-P 곡선과 EIS를 측정하였다. 각각 Figs. 3(a)와 4(a)에 나타나 있다. 초기 성능 평가 이후 정전압 모드를 통해 0.65 V에서 전류의 변화를 측정하였다. 측정된 전류값은 Fig. 5에 나타나 있다. 정전압 모드 20시간 이후에 다시 j-V-P 곡선과 EIS를 측정하여 염화나트륨의 장기적인 영향을 분석하였다. 이는 각각 Figs. 3(b)와 4(b)에 나타나 있다.

염화나트륨이 PEMFC에 끼치는 영향을 확인하기 위해 전계방출형

주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM)과 에너지분산형 분광분석법(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)을 통해 분석하였으며, 이는 Figs. 6과 7에 나타나 있으며 Table 1에 정리되어 있다.

2.1 PEMFC Setup

본 연구의 공정배관계장도(Piping and Instrumentation Drawing, PNID)를 Fig. 1에 나타낸다. PEMFC의 전기화학특성을 평가하기 위해 연료극 측에는 Dry한 수소를 150 sccm, 100 kPa로 공급하였고, 공기극 측에는 Wet한 공기를 600 sccm, 120 kPa로 공급하였다. 초음파 진동자를 이용한 분무를 통해 연료전지를 가습하였다.

2.2 PEMFC 구성품

2.2.1 막 전극 접합체(Membrane Electrolyte Assemble, MEA)

CNL Energy사에서 제작한 CNL MEA C Type을 사용하였다. MEA의 Pt Loading은 연료극과 공기극 모두 0.4 mg/cm²이며 총 활성화 면적(Active Area)은 22 × 23 mm²이다.

2.2.2 가스확산층(Gas Diffusion Layer, GDL)

CNL Energy사에서 제작한 SGL GDL 39 BB를 사용하였다. GDL의 활성화 면적은 5 cm²이다.

2.2.3 분리판

사형구조(Serpentine Type)의 유로를 갖는 그래파이트 분리판을 사용하였다. 폭은 1.0 mm, 깊이는 0.8 mm이다.

2.3 Experimental Equipment

2.3.1 가습 장치

버블러를 이용한 가습과 초음파진동자를 이용한 가습은 공급되는 NaCl 양에 차이가 있다. 버블러는 기체를 포화수증기 상태로 만들어 PEMFC에 수분을 공급한다.

버블러를 이용하여 NaCl 수용액을 PEMFC에 공급한 경우, NaCl의 양이 충분하지 않았기에 MEA와 GDL에서 NaCl 입자가 관찰되지 않았다[16]. 이러한 문제를 해결하기 위해 본 연구에서는 NaCl 수용액을 초음파 진동자를 이용하여 공기에 포화시켜 연료전지에 공급하였다. 초음파 가습기는 Fig. 2에 나타나 있다. 초음파 진동자에서 발생한 진동으로 인해 NaCl 수용액 표면에 있던 입자들이 수증기와 같은 형태로 PEMFC에 공급될 수 있었다. 이를 통해 PEMFC에 NaCl이 포화된 환경을 구축하기 용이하였으며, 선박 등 해양환경에서 사용될 연료전지가 노출될 환경과 유사한 환경을 구축할 수 있다.

2.3.2 전기화학적 특성 분석

NaCl 수용액으로 가습된 PEMFC의 전기화학적 특성 분석은 Biologic (France)사의 HCP-803을 사용하여 j-V-P(전류밀도-전압-출력밀도) 곡선과 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical

Impedance Spectroscopy, EIS), 정전압 모드(Constant Voltage)를 측정하였다. j-V-P 곡선은 0.9 V에서 0.3 V까지 측정하였다. EIS는 0.2 MHz부터 0.01 Hz 주파수범위까지 0.8 V와 0.5 V에서 측정하였다. Constant Voltage는 0.65 V에서 측정하였으며, 0.3 A 미만으로 전류가 감소하면 측정을 중단하였다.

2.3.3 표면분석

염화나트륨이 PEMFC 구성품에 끼치는 영향을 확인하기 위해 표면분석을 진행하였다. 표면분석은 FESEM과 EDS를 이용하여 진행하였다. FESEM은 HITACHI사의 S-4700 장비를 사용하였다. MEA와 GDL, 미세다공층(Micro Porous Layer, MPL)을 10 K와 50 K의 배율로 분석하였다. EDS는 HORIBA사의 EX-270을 사용하였다. EDS 분석을 통해 MEA와 GDL, MPL의 구성원소를 확인하였으며, 이를 통해 MEA와 GDL에 존재하는 염화나트륨을 검출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PEMFC 전기화학특성 평가

SOx 등 대기오염에 노출된 PEMFC의 전기화학특성 평가에 관한 연구는 활발히 진행되었지만, NaCl 입자가 포화된 해양환경에서의 PEMFC의 전기화학특성 평가는 연구는 많은 연구가 진행되지 않았다. 0.65 V에서 장기성능 평가 결과 NaCl 수용액의 농도가 커질수록 전류값이 감소하는 것을 확인하였다. 이를 통해 NaCl이 연료전지 성능저하를 유발한다는 것을 알 수 있다.

3.1.1 j-V-P Curve

Fig. 3(a)는 서로 다른 가습조건으로 측정한 PEMFC의 초기 성능이다. DI Water로 가습한 PEMFC의 성능보다 NaCl 수용액으로 가습한 PEMFC의 성능이 저하된 것을 확인할 수 있다. DI Water로 가습한 연료전지의 최대 출력밀도는 약 481.95 mW/cm²이지만 NaCl 수용액으로 가습한 연료전지의 최대 출력밀도는 약 393.5 mW/cm²이다. 가습조건에 따라 최대 출력밀도가 약 88.45 mW/cm²(약 18.4%) 감소하였음을 확인할 수 있다.

Fig. 3(a)의 낮은 전류밀도 구간보다 중간 전류밀도 구간에서 가습조건에 따른 연료전지 성능 차이가 크게 나타났다. 이는 낮은 전류밀도 영역에서의 NaCl 수용액이 끼치는 영향이 크지 않기 때문이다[15]. 낮은 전류밀도구간에서 성능저하가 발생하기 위해서는 Cl 원소가 Pt 촉매에 흡착되어야 한다. 하지만 단시간 동안 흡착된 Cl 원소는 연료전지 성능에 미미한 영향을 끼쳤다.

0.65 V의 일정한 전압으로 장기안전성 평가한 이후 PEMFC의 전기화학적 특성 평가가 다시 수행되었다. Fig. 3(b)는 서로 다른 가습조건으로 장기안전성 평가한 이후의 PEMFC의 성능이다. 20시간 동안 NaCl 수용액으로 가습한 연료전지의 성능은 장기안전성 평가 이전에 비해 매우 크게 저하되었다. DI Water로 가습한 연료전지의 최대 출력밀도는 481.95 mW/cm²에서

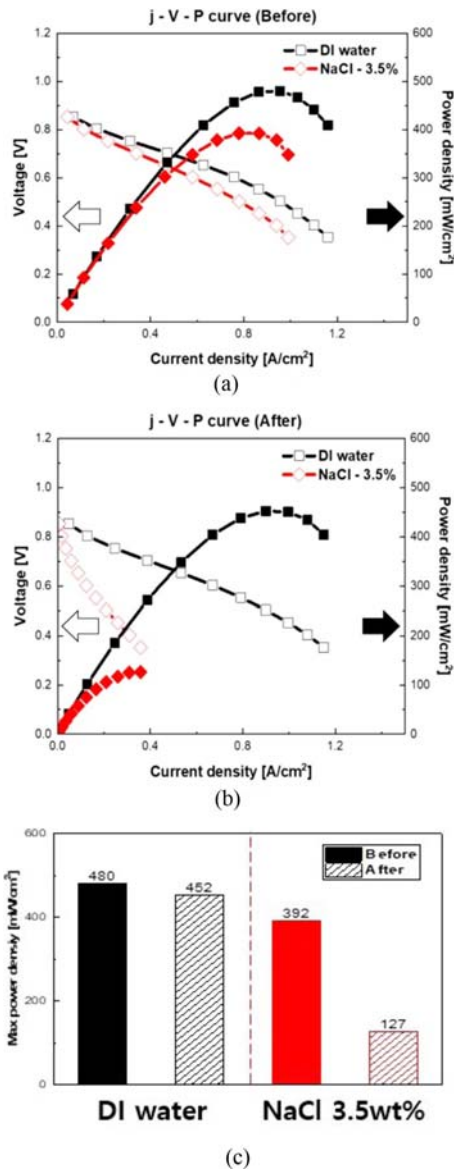


Fig. 3 (a), (b) j-V-P curve before and after constant voltage measurement. (c) Max power density according to NaCl concentration

454.10 mW/cm²으로 감소(-27.85 mW/cm², -5.7%)하였으나, NaCl 수용액으로 가습한 연료전지의 최대 출력밀도는 393.5 mW/cm²에서 127.42 mW/cm²으로 감소(-266.07 mW/cm², -67.6%)하였다. 연료전지의 최대 출력밀도는 Fig. 3(c)에 막대그래프를 통해 나타났다.

장기안전성 평가 이후 낮은 전류밀도 영역에서의 성능감소가 크게 나타난 것을 확인할 수 있다. Cl 원소가 Pt 촉매에 장시간 흡착된다면 TPB의 감소로 인해 성능저하가 나타남을 확인할 수 있다.

3.1.2 EIS 측정결과

연료전지의 상세한 전기화학적 거동을 확인하기 위해 0.5 V에서

EIS를 측정하였다. 원점에서부터 EIS 그래프가 시작하는 지점의 X 절편까지가 Ohmic 저항이다. 그리고 EIS의 원의 직경은 Faradaic 저항이다. Na⁺는 이온노머에서 공기극 측으로 이동해야 하는 양성자(H⁺)를 대체해 이동하여 양성자 전도도 저하를 초래한다[9]. 그리고 Cl⁻는 Pt 촉매에 흡착하여 TPB를 저하시키며 활성화 손실을 야기한다[10]. 따라서 Na⁺의 누적은 Ohmic 저항을 증가시키며, Cl⁻의 누적은 Faradaic 저항을 증가시킨다. Ohmic 저항의 증가는 중간 전류밀도 영역에서의 성능저하를 초래하며 Faradaic 저항의 증가는 낮은 전류밀도 영역에서의 성능저하로 나타난다.

Fig. 4(a)는 서로 다른 가습조건으로 0.5 V에서 초기에 측정한 두 연료전지의 EIS 그래프이다. Ohmic 저항은 DI Water로 가습한 경우 0.107 Ω·cm²을 가지며, NaCl 수용액으로 가습한 경우 0.141 Ω·cm²을 가진다. 하지만 0.5 V에서 측정한 두 연료전지의 Faradaic 저항(DI Water의 경우 0.497 Ω·cm², NaCl 수용액의 경우 0.494 Ω·cm²)은 큰 차이가 없었다. 이는 중간 전류밀도 구간에서의 성능감소가 뚜렷이 나타난 Fig. 3(a)의 경향과 동일하다.

Fig. 4(b)는 서로 다른 가습조건으로 장기안전성 평가를 진행한 이후 0.5 V에서 측정한 두 연료전지의 EIS 그래프이다. Fig. 4(a)에 나타난 EIS 결과와 비교했을 때, NaCl 수용액으로 가습된 연료전지의 반원의 시작점 위치와 직경이 모두 현저하게 증가(Ohmic 저항 0.125 Ω·cm² 증가, Faradaic 저항 0.596 Ω·cm² 증가) 하였다. Fig. 4(b)에 나타난 바와 같이 NaCl 수용액으로 가습한 PEMFC의 Ohmic 저항과 Faradaic 저항은 모두 DI Water로 가습한 연료전지에 비해 20시간 장기안전성 평가 이후 증가하였으며, 특히 Faradic 저항이 크게 증가하였다.

Fig. 4(c)는 DI Water로 가습한 연료전지의 0.5 V와 0.8 V에서 측정한 EIS 그래프이다. Ohmic 저항이 고정된 값이라는 것을 확인할 수 있으며, Faradaic 저항이 변화하는 동안 전압에 따라 독립적으로 적용되는 것을 확인할 수 있다.

장기안전성 평가를 진행하며 누적된 Na⁺와 Cl⁻는 연료전지의 성능을 저하시켰다. 이는 Fig. 4(d)에 막대그래프로 정리하였다. 장기안전성 평가 이후 DI Water로 가습한 PEMFC의 Ohmic 저항은 0.11 Ω·cm²이며, Faradaic 저항은 0.475 Ω·cm²이다. 장기안전성 평가 전후의 Ohmic 저항(+0.003 Ω·cm², +0.6%)과 Faradaic 저항(-0.022 Ω·cm², -4.43%)은 모두 동일하였다. 하지만, NaCl 수용액으로 가습한 PEMFC는 20시간 동안 장기안전성 평가를 하며 누적된 NaCl의 영향으로 Ohmic 저항은 0.235 Ω·cm²(+0.094 Ω·cm², +66.7%), Faradaic 저항은 1.09 Ω·cm²(+0.596 Ω·cm², +120.6%)로 매우 크게 증가하였다. 이를 통해 초기 운전시에는 Ohmic 저항이 증가하지만, 장기운전시에는 Faradaic 저항이 크게 증가함을 확인할 수 있다.

3.1.3 장기안전성 평가

장기안전성 평가를 위한 정전압 모드에서의 전류의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 0.65 V로 20시간 동안 작동한 결과, DI Water의 경우 약 1.74 A에서 시작하여 0.53 A까지 약 1.21 A(69.5%)

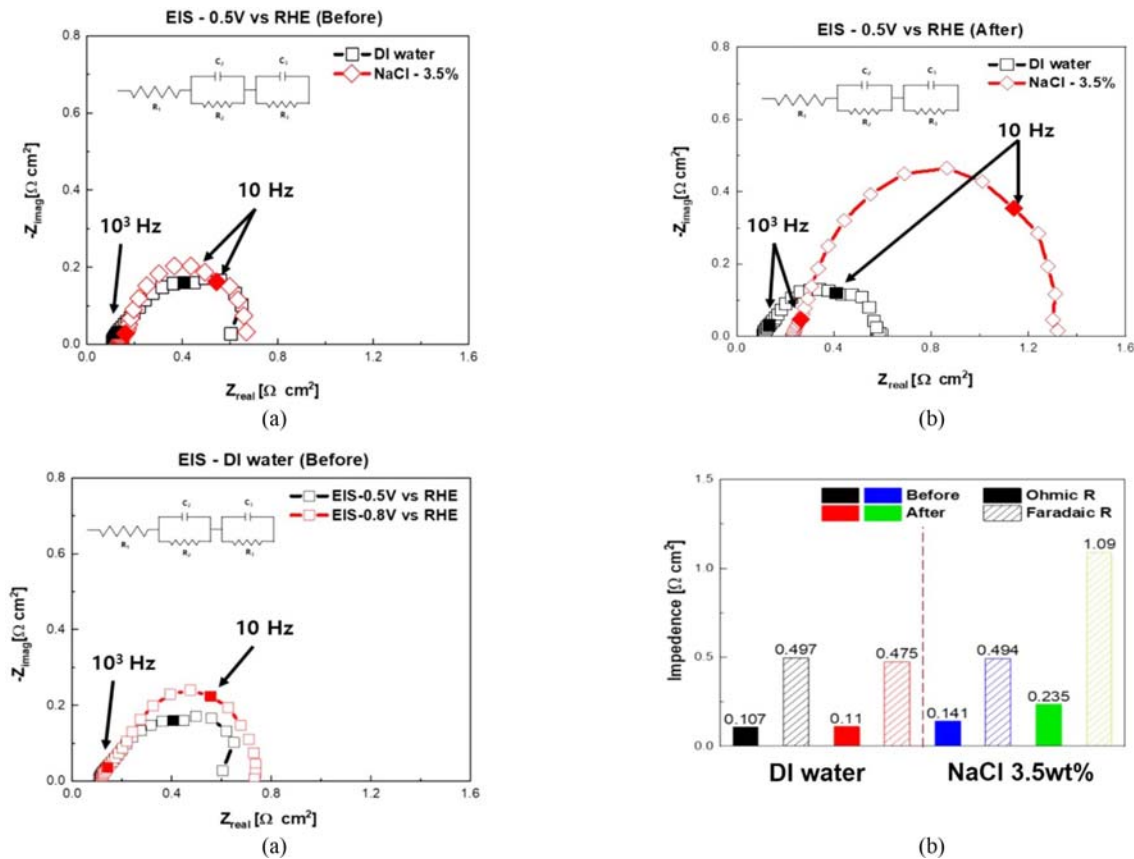


Fig. 4 (a), (b) EIS graph measured at 0.5 V before and after constant voltage measurement. (c) EIS graph measured at 0.5 V & 0.8 V in the DI water humidification. (d) Impedance value according to NaCl concentration

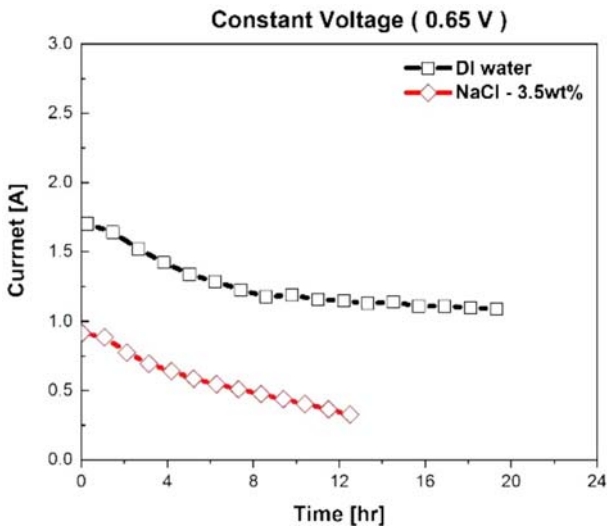


Fig. 5 Results of long-term stability at 0.65 V

감소하였다. 그리고 NaCl 수용액 3.5 wt%인 경우는 약 1.02 A에서 시작하여 0.3 A까지 약 0.72 A(70.6%) 감소하였다. 이를 통해 NaCl 수용액의 농도가 커질수록 장기안정성이 저하되는 것을 확인할 수 있다.

3.2 PEMFC 정밀분석

3.2.1 FESEM

NaCl 수용액으로 PEMFC를 가습한 결과 PEMFC의 성능저하가 나타났다. 이를 통해 NaCl은 연료전지 성능을 저하시키는 요소로 볼 수 있다. 전기화학적 분석보다 자세한 분석을 하기 위해 FESEM과 EDS를 이용하였다. FESEM 결과는 Fig. 6에 나타나 있다. 농도에 따라 가습된 공기가 GDL에서 MEA와 만나는 면인 MPL 측과 MEA의 공기극 측을 10만 배율과 50만 배율로 확인하였다. Figs. 6(c)와 6(d)를 통해 MEA에서 관측된 NaCl 입자의 크기는 약 0.2 μm, MPL에서 관측된 NaCl 입자는 약 0.7 μm까지 확인되었다.

3.2.2 EDS

FESEM에서 확인한 물질이 NaCl임을 확인하기 위해 EDS 분석을 사용하였다. 그 결과는 Fig. 7에 나타나 있다. 이를 통해 검출된 입자가 Na 원소와 Cl 원소임을 확인하였다. MEA와 MPL의 성분표는 Table 1에 나타나 있다. MEA는 Carbon 84.84 at%, Na 0.4 at% 그리고 Cl 2.62 at%로 구성되어 있다는 것을 확인하였다. 또한, MPL은 Carbon 85.22 at%, Na 0.83 at% 그리고 Cl 2.1 at%로 구성되어 있다는 것을 확인하였다. Na 원소보다 Cl 원소가 MEA에서는 약 6.55배, MPL에서는 약 2.53배 더

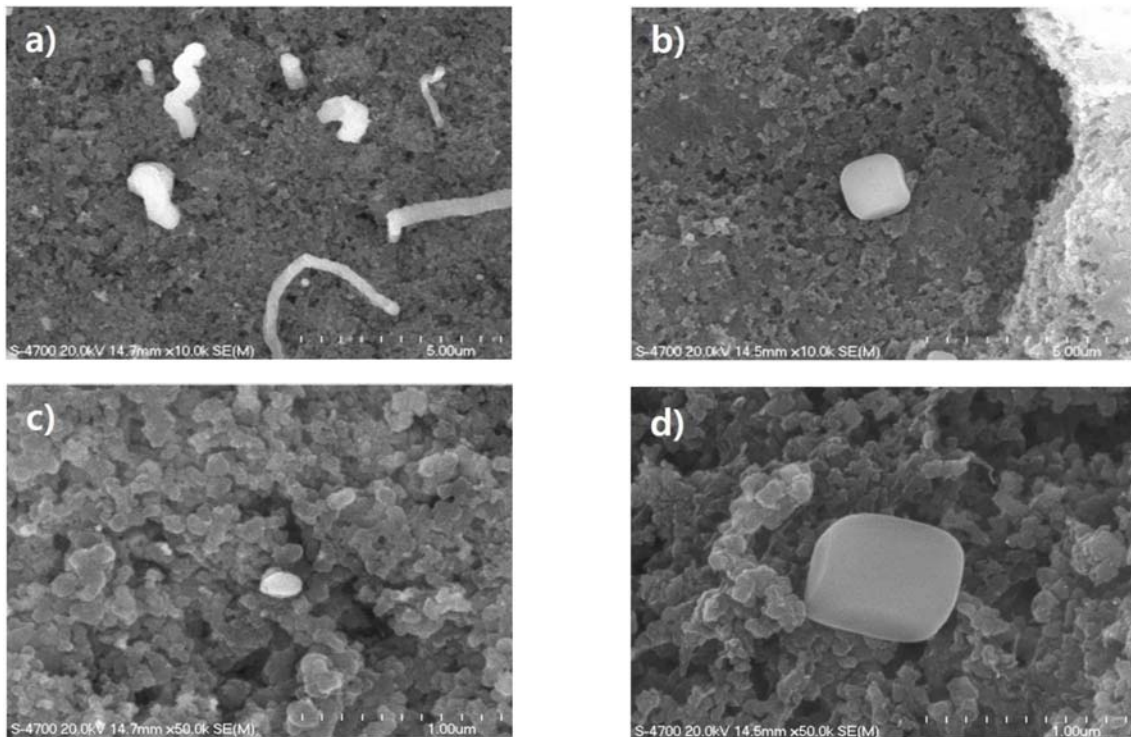


Fig. 6 FESEM images of MEA and MPL (a), (b) 10 K magnification, (c), (d) 50 K magnification

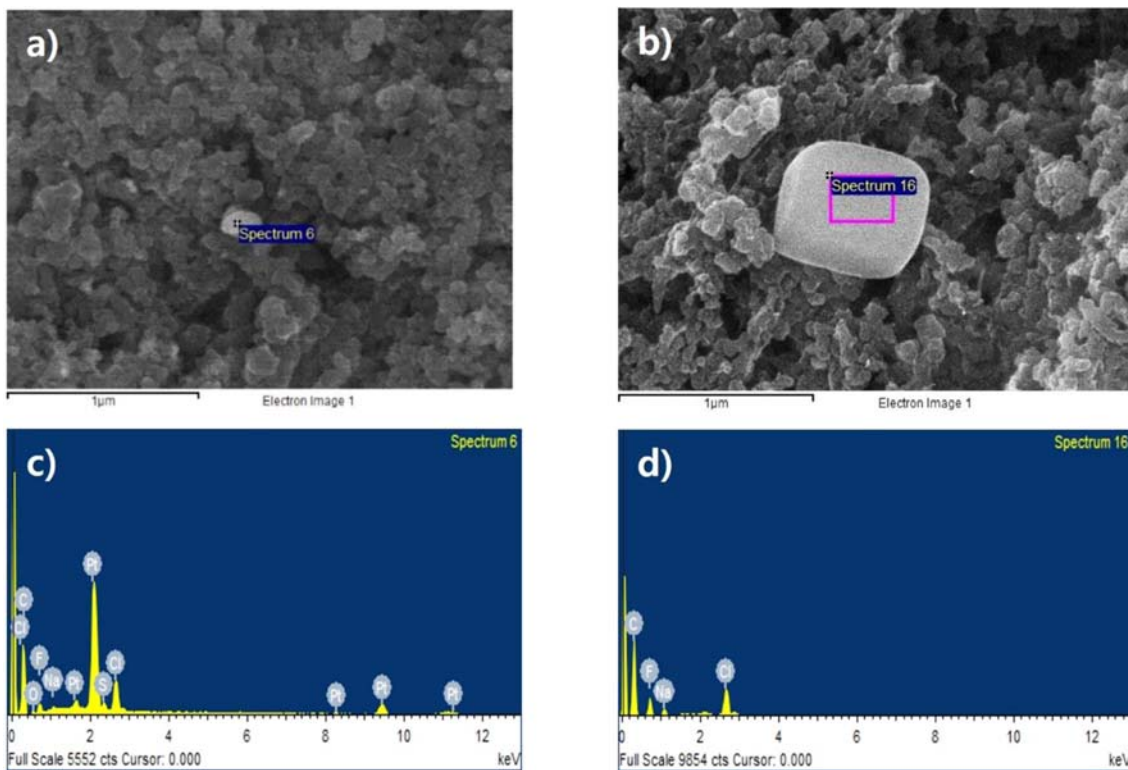


Fig. 7 EDS component analysis results (a), (c) MEA of NaCl solution 3.5 wt%, (b), (d) MPL of NaCl solution 3.5 wt%

많이 검출된 것을 확인하였다.
이는 Cl 원소가 탄소와 Pt 촉매에 흡착된다는 Ali의 연구결과와

일치한다. 따라서 Cl 원소는 MEA와 MPL에 흡착되어 장기적인 성능저하를 나타낸다.

Table 1 Elements of MEA and MPL used NaCl solution 3.5 wt%

Element	<MEA>		<MPL>	
	Weight [%]	Atomic [%]	Weight [%]	Atomic [%]
Carbon	51.28	84.84	76.26	85.22
Sodium	0.47	0.4	1.42	0.83
Chlorine	4.68	2.62	5.54	2.10

4. 결론

해양환경은 NOx나 SOx 등의 환경오염보다 NaCl의 영향이 더 크다. 따라서 해양환경에서는 NaCl이 포화된 공기의 영향이 대기오염의 영향보다 지배적이다. 따라서 연료전지에 NaCl 수용액이 포화된 공기를 공급하였을 때의 연료전지 성능변화를 측정하였다. 공기극 가습은 초음파 진동자를 이용하였다. 가습에 사용된 물질은 DI Water와 NaCl 수용액 3.5 wt%를 사용하였다. j-V-P 곡선과 0.65 V Constant Voltage Mode에서 측정을 통해 NaCl 수용액이 포화된 환경에서의 연료전지의 성능저하가 발생한다는 것을 확인하였다.

NaCl은 Na과 Cl 원소 각각 연료전지 성능에 영향을 끼친다. Na 원소는 수소 양이온은 대신하여 양성자 전도도 저하를 나타내고, Cl 원소는 Pt 촉매에 흡착되어 TPB를 감소시킨다.

Fig. 3에 나타난 j-V-P 그래프를 통해 초기 성능측정 결과 88.45 mW/cm²로 약 18.4% 감소하였다. 측정초기 낮은 전류 영역에서는 NaCl의 영향이 미미하였지만 중간 전류 영역에서는 성능저하가 나타났다.

장기적으로 성능을 측정하였을 때 266.07 mW/cm²로 67.6%의 성능저하가 나타났다. 이전 연구의 결과 NaCl의 영향은 Cl 원소의 영향보다는 Na 원소의 양성자 전도도의 감소의 영향이 더 크다고 보고된다[7]. 하지만 20시간의 장기성능 평가 결과 낮은 전류 영역에서의 성능손실이 크게 나타났으며, 이는 Cl와 Pt 나노 입자의 흡착으로 인한 TPB 감소가 원인이다.

Fig. 4(a)에 나타난 EIS 분석결과 초기 측정 시 가습조건에 따라 Faradaic 저항의 크기는 큰 차이가 없었으며, Ohmic 저항의 크기는 0.034 Ω·cm²(31%) 증가하였다. 하지만 Fig. 4(b)에 나타난 장기안전성 평가 이후 NaCl 수용액으로 가습한 경우는 DI Water로 가습한 경우에 비해 Ohmic 저항과 Faradaic 저항이 모두 증가하였음을 확인할 수 있다. 특히 Faradaic 저항이 1.09 Ω·cm²로 측정 초기에 비해 약 120.6% 증가한 수치이다. 이를 통해 단기운전 시에는 Na⁺로 인한 양성자 전도도 저하의 영향이 크며, 장기운전 시에는 누적된 Cl⁻으로 인한 TPB 감소의 영향이 더 크다는 것을 확인할 수 있다.

Cl 원소를 관측하기 위해 FESEM과 EDS를 통해 공기극측 MEA와 MPL을 분석하였다. Cl 원소가 Na 원소보다 많이 검출되었다. 이는 Cl 원소가 Pt 촉매에 흡착되어 지속적인 영향을 끼친다는 Ali의 연구결과를 뒷받침한다.

Figs. 3과 4를 통해 NaCl의 영향이 단기적으로는 Na 원소의

영향이 지배적이지만 장기적으로는 Cl 원소의 영향이 지배적이라는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 NaCl의 유입은 PEMFC 성능저하에 영향을 끼칠 수 있으며, 이를 해결하기 위해 고성능의 필터를 사용하고 주기적인 필터교체의 필요성이 대두된다.

ACKNOWLEDGEMENT

이 논문은 산업통상자원부 ‘산업전문인력역량강화 사업’의 재원으로 한국산업기술진흥원(KIAT)의 지원을 받아 수행된 연구임(No. P0017120, 2022년 친환경자동차(xEV) 부품개발 R&D 전문인력양성사업). 또한, 이 논문은 2021년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구임(20213030030260, 항공용 모빌리티를 위한 연료전지 경량화 기술 개발).

REFERENCES

- Schröter, J., Graf, T., Frank, D., Bauer, C., Kallo, J., Willich, C., (2021), Influence of pressure losses on compressor performance in a pressurized fuel cell air supply system for airplane applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(40), 21151-21159.
- Kim, D. K., Seo, J. H., Kim, S., Lee, M. K., Nam, K. Y., Song, H. H., Kim, M. S., (2014), Efficiency improvement of a PEMFC system by applying a turbocharger, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(35), 20139-20150.
- Moore, J. M., Adcock, P. L., Lakeman, J. B., Mepsted, G. O., (2000), The effects of battlefield contaminants on PEMFC performance, *Journal of Power Sources*, 85(2), 254-260.
- Nagahara, Y., Sugawara, S., Shinohara, K., (2008), The impact of air contaminants on PEMFC performance and durability, *Journal of Power Sources*, 182(2), 422-428.
- Shih, N.-C., Weng, B.-J., Lee, J.-Y., Hsiao, Y.-C., (2013), Development of a small fuel cell underwater vehicle, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(25), 11138-11143.
- Shih, N.-C., Weng, B.-J., Lee, J.-Y., Hsiao, Y.-C., (2014), Development of a 20 kW generic hybrid fuel cell power system for small ships and underwater vehicles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(25), 13894-13901.
- Veleva, L., Farro, W., (2012), Influence of seawater and its aerosols on copper patina composition, *Applied Surface Science*, 258(24), 10072-10076.
- Finlayson-Pitts, B. J., Hemminger, J. C., (2000), Physical chemistry of airborne sea salt particles and their components, *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(49), 11463-11477.
- 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.

10. Ali, S. T., Li, Q., Pan, C., Jensen, J. O., Nielsen, L. P., Møller, P., (2011), Effect of chloride impurities on the performance and durability of polybenzimidazole-based high temperature proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(2), 1628-1636.
11. Schmidt, T., Paulus, U., Gasteiger, H. A., Behm, R., (2001), The oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst in the presence of chloride anions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 508(1-2), 41-47.
12. Yan, W.-M., Chu, H.-S., Liu, Y.-L., Chen, F., Jang, J.-H., (2011), Effects of chlorides on the performance of proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(9), 5435-5441.
13. Banerjee, S., Curtin, D. E., (2004), Nafion[®] perfluorinated membranes in fuel cells, *Journal of Fluorine Chemistry*, 125(8), 1211-1216.
14. Shinozaki, K., Zack, J. W., Richards, R. M., Pivovar, B. S., Kocha, S. S., (2015), Oxygen reduction reaction measurements on platinum electrocatalysts utilizing rotating disk electrode technique: I. Impact of impurities, measurement protocols and applied corrections, *Journal of The Electrochemical Society*, 162(10), F1144-F1158.
15. 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.
16. Yoo, H. J., Noh, H. G., Jang, G. E., Lee, Y. J., Song, D. K., Cho, G. Y., (2022), Effects of NaCl solution humidification on electrochemical characteristics of PEMFCs, *Journal of the Korean Society for Precision Engineering*, 39(6), 451-456.



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



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



Heeyun Lee

Assistant Professor in the Department of Mechanical Engineering, Dankook University. He received the B.S. degree in Mechanical Engineering from Sungkyunkwan University, South Korea, in 2013, and the Ph.D. degree in Mechanical Engineering from Seoul National University, South Korea, in 2018. His research interests include modeling, simulation, and control of electrified vehicle components and systems.

E-mail: heeyunlee@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 interest is fuel cells, thin films, and semiconducting processes.

E-mail: guyoungcho@dankook.ac.kr