

연료전지의 CO 피독 및 회복에 관한 연구

김 희수¹⁾, 김 동찬²⁾, 한 지희³⁾, 이 호준⁴⁾

Study of performance of a stack in the presence of CO and air

Heesu Kim, Dongchan Kim, Jihee Han, Hojun Lee

Key words : PEMFC(고분자 전해질형 연료전지), CO(일산화탄소), Air-bleeding(공기 주입)

Abstract :CO in the reformed gas for proton exchange membrane fuel cell(PEMFC) has a strong tendency to adsorb on the surface of the catalyst and thus to block the sites that hydrogen needs for reactions. Even part per million levels of CO can cause serious poisoning. This CO poisoning can overcome to bleed trace amounts of air into the anode. In this study, we indicated the alteration of stack performance in various CO concentration and then bled a small amount of air. The performance of stack was reduced by increasing CO amount, and recovered by air bleeding. But the air-bleeding have an impact on performance of anode should be further explored.

Nomenclature

V : stack voltage, volt.

V₀ : initial voltage, volt.

subscrip

TDC : thermal conductivity detector

FID : flame ionization detector

GC : gas chromatography

CC : constant current

1. 서론

최근 친환경 정책이 전 세계적으로 큰 관심을 모으며 펼쳐지고 있는 상황에서 연료전지는 높은 에너지 효율과 낮은 온실가스 배출량 등으로 인해 이러한 정책에 근본적으로 부합하는 청정 기술로 부상하고 있다. 연료전지는 전해질의 종류에 따라 알칼리형연료전지(AFC), 용융탄산염연료전지(MCFC), 고체산화물연료전지(SOFC), 고분자 전해질형연료전지(PEMFC)로 분류되는데, 특히 고분자 전해질형 연료전지는 다른 연료전지에 비하여 출력밀도가 높고 작동온도가 낮으며(~80℃), 빠른 시동 및 응답 특성을 가지고 있어서 소형전

원에서부터 분산용 전원에 이르기까지 넓은 범위에서 응용이 가능하다는 장점을 가지고 있다.¹⁾ 고분자전해질 연료전지는 수소를 원료로 하여 작동하게 되는데, 순수 수소는 저장과 운반이 어렵기 때문에 일반 가정에서 사용하는 분산전원용 시스템에는 가정에 공급되고 있는 도시가스를 개질하여 수소를 다량 함유한 혼합가스를 생산하고, 이 혼합가스를 연료전지에 공급하여 연료로 사용하는 방식을 택하는 것이 알맞다. 이러한 개질 반응에 의해 생성된 혼합 연료가스 내에는 미량의 일산화탄소가 포함되어 있다.^{2,3)} 고온에서 운전되는 고체산화물형 연료전지 등과는 달리 고분자 전해질형 연료전지의 경우는 저온 운전시스템이기 때문에 개질가스 중 일산화탄소가 연료전지 Anode 극의 백금 촉매의 활성표면에 흡착하여 전극 반응에 필요한 수소의 산화반응을 저해하는

1) (주) 효성중공업 중공업연구소 분산전원 시스템팀
E-mail : heesukim@hyosung.com
Tel : (02)707-4309 Fax : (02)707-4399

2) (주) 효성중공업 중공업연구소 분산전원 시스템팀
E-mail : asas95@hyosung.com
Tel : (02)707-4361 Fax : (02)707-4399

3) (주) 효성중공업 중공업연구소 분산전원 시스템팀
E-mail : hanjh@hyosung.com
Tel : (02)707-4308 Fax : (02)707-4399

4) (주) 효성중공업 중공업연구소 분산전원 시스템팀
E-mail : gomax@hyosung.com
Tel : (02)707-4377 Fax : (02)707-4399

촉매 피독으로 작용해 연료전지의 성능에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.^{4,5)} 따라서 연료가스 중의 일산화탄소 농도에 따른 연료전지의 거동 특성을 파악하고, 일산화탄소에 의한 촉매 피독 시의 성능 회복 방안을 찾는 연구가 필요하다. 본 연구에서는 연료가스의 CO 농도 변화에 따른 고분자 연료전지의 성능 변화를 알아보았고, CO 피독이 일어난 상태에서 Air-bleeding 방식을 이용해 연료전지의 성능이 어느 정도 회복할 수 있는지에 대한 결과를 도출하였다.

2. 실험

개질 반응에 의해 생성된 혼합 연료가스를 모사하는 장치와 생성된 가스의 유량과 성분을 확인하기 위한 가스분석장치, Stack을 운전하기 위한 평가 장치로 총 세부분으로 나뉜다.

2.1 연료가스 모사 장치

개질 반응에 의해 생성된 가스는 크게 H₂, CO₂, CO, CH₄, N₂ 총 5가지로 나뉜다. 각각의 기체는 순도 99.99% 이상을 사용하였으며 유량은 질량 유속제어기(Model:Brooks 5850E)를 사용하여 조절하였다. 별도의 Chamber를 제작하여 각각의 기체가 잘 혼합되게 하였다.

피독된 CO를 제거하기 위해 공급되는 Air의 경우 또한 Chamber 안으로 공급되게 되며 Air의 유량은 연료 가스의 유량과는 별도로 계산되었다.

2.2 가스분석 장치

모사 장치에서 공급되는 gas와 Stack이 반응하고 배출되는 가스의 유량을 분석하기 위해 습식 가스 유량계(모델:Sinagawa, W-NK-5A)를 사용하였다.

가스 성분 분석의 경우, 분석되어야 할 가스가 수분이 많이 포함된 상태임으로 냉각기를 통해 가스의 온도를 4°C로 저하시키고 수분을 제거한 후 공급하였다. 열전도 검출기(TCD), 불꽃 이온 검출기(FID)가 부착된 Gas Chromatography(Acme 6000)을 사용하였고, Porapak N(H₂, CH₄, CO)과 Washed Molecular Sieve 5A(CO₂, 탄화수소류) 칼럼을 통하여 분석하였다.

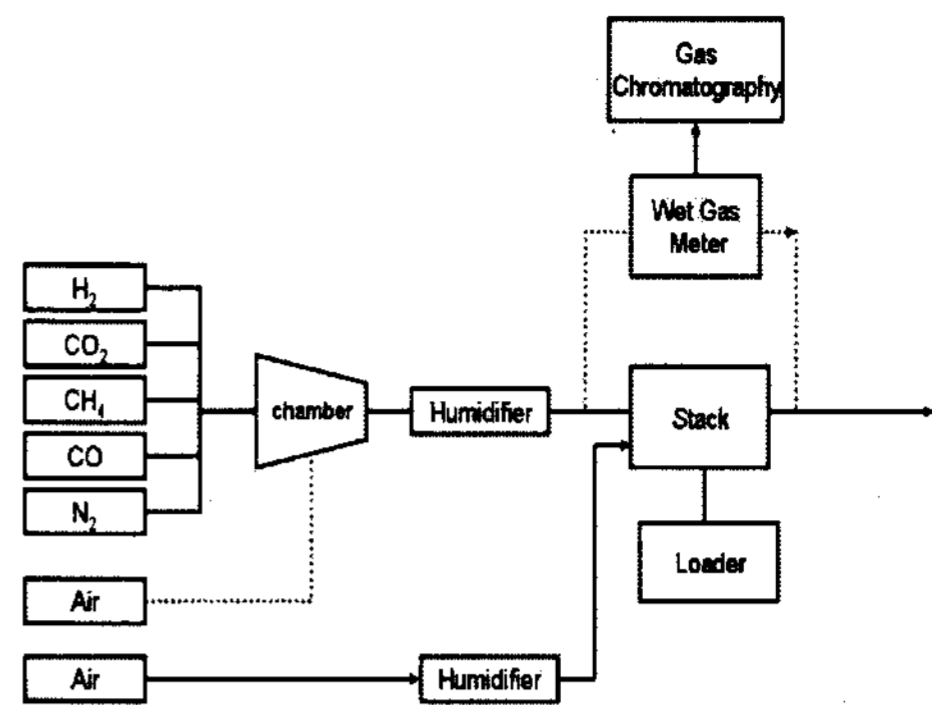


Fig. 1 Schematic of stack test device

Table 1 Stack test conditions

Constants	Condition
Pressure	Ambient
Operating Temperature	55 °C
Stoichiometric ratio	1.33 Anode(Hydrogen) 2.0 Cathode (Air)
Feedstreams	Anode: Hydrogen, Reformate Reformate + Air bleed Cathode: Air
Dry reformate composition	75% H ₂ 20% CO ₂ 2% CH ₄ Balance N ₂
Humidification	Complete humidification of anode and cathode gas stream
Variable	
Air bleed	0.5,1.0,1.5,2.0,2.5,3.0% Air (in relative to the volumetric flow of reformate gas)
CO amount	10, 20, 30 ppm

2.3 Stack 평가 장치

연료가스와 공기(산소)를 Stack에 주입 운전하기 위해선 일정량의 수분이 필요하므로 버블 타입의 수분 공급 장치를 구성하였다. 또한 공급되는 수분이 응축이 되지 않도록 별도의 라인 히터를 설치하여 안정적으로 가스들이 공급될 수 있게 하였다.

Stack의 부하를 조절하기 위해 Electric loader를 사용하였고 Cell voltage monitoring

장치를 사용 각 Stack의 각 부분의 Cell들의 전압을 측정하였다.

2.4 실험 조건

실험에 쓰인 조건을 Table 1에 표기하였다. 운전 압력은 Anode 및 Cathode 출구 기준이며 초기화 실험과 CO피독 및 회복 실험은 각각 일정한 부하(Constant current mode, CC)에서 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

개질가스 성분 중 일산화탄소(CO)가 스택 성능에 미치는 영향과 개질가스에 포함시킨 Air에 의한 성능회복 정도, 그리고 회복되는 시간에 대한 실험 결과를 알아보았다.

3.1 스택 성능 초기화

Fig. 1에 스택 초기화 실험의 결과를 도시하였다. 본 절차는 모든 실험 전 수행되었으며 순수한 수소를 사용유체로 하여 고 부하 조건에서 약 30분간 유지를 하였다. 실험 후 스택의 성능은 오차범위 $\pm 200\text{mV}$ 이내의 값을 만족시켰다.

3.2 CO 영향

Fig. 2에 CO(일산화탄소)에 의한 스택성능의 추이를 도시하였다. V_0 는 Reset 후 초기 성능값을 의미하며 CO가 10ppm일 경우는 CO가 없는 경우와 성능의 큰 차이를 보이지 않았다. CO가 20ppm일 때와 30ppm일 때 600s를 경과 후 급격히 스택 성능이 낮아졌음을 확인 할 수 있다.

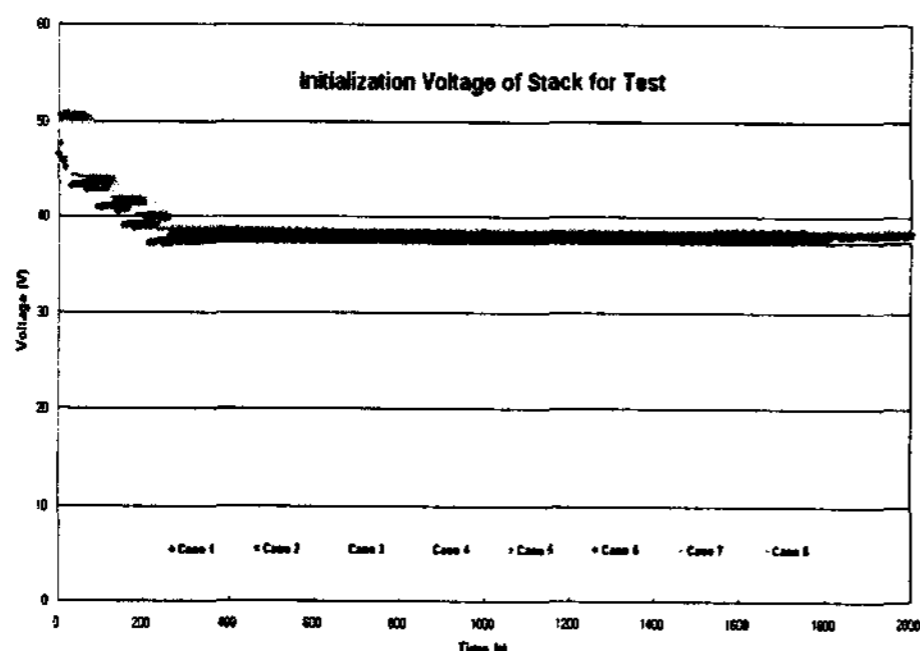


Fig. 1 Initialization stack performance

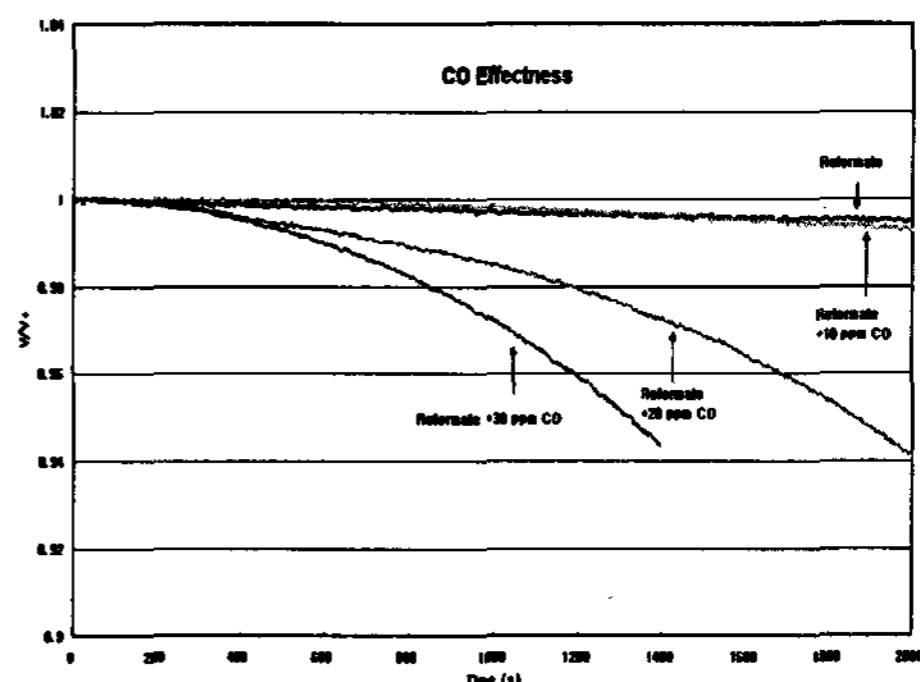


Fig. 2 Traesient of stack performance in the present CO (0,10,20,30ppm)

3.3 Air bleed 양에 의한 영향

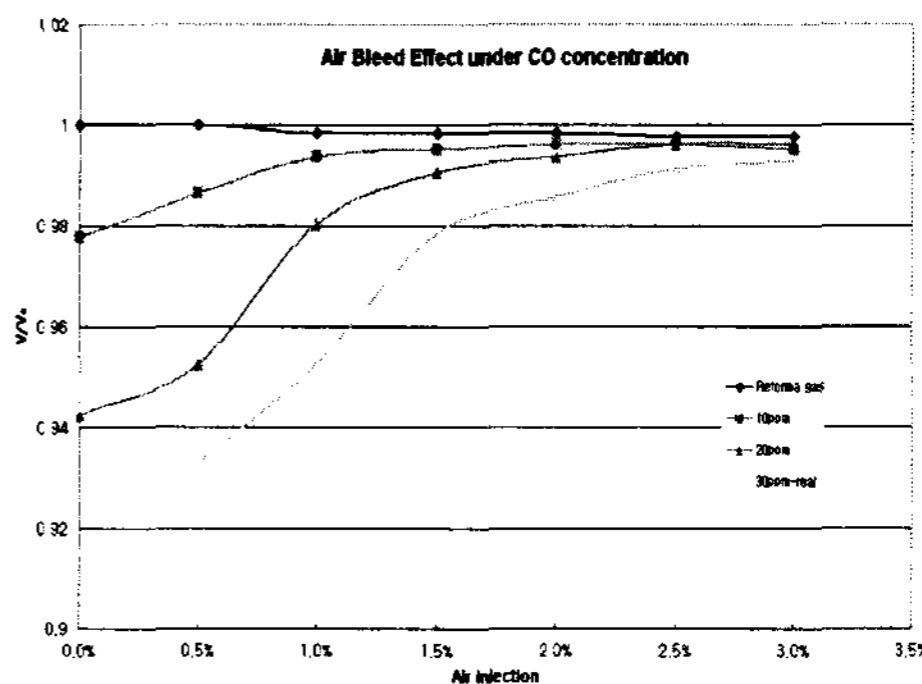


Fig. 3 Effect air bleed in the present CO concentration

Air bleed 양에 따른 스택 성능을 Fig. 3에 도시하였다. 동일 Air bleed양에서 CO의 양이 커짐에 따라 스택 성능은 낮았으며 Air bleed양이 커짐에 따라 CO의 양에 의한 영향은 감소함을 알 수 있다. 또한 CO가 포함되지 않은 Reformed gas의 성능이 Air bleed 값이 커짐에 따라 약간 감소함을 알 수 있는데 이러한 현상은 Air 양이 CO에 의한 촉매 피독을 감소시키는 것 이외의 스택 성능에 좋지 못한 현상을 초래함을 의미한다. 향후 Air bleed 3%이상의 조건에서의 실험이 요구되며 Anode극에서 Air bleed에 의한 반응 현상과 반응 열 및 가스 흐름등과 연계한 분석이 필요하다.

3.4 회복 시간

Fig 4에 Air의 양에 따른 스택 성능 추이를 도시하였다. 실험은 CO를 30ppm 주입 후 스택 전압이 감소하여 일정 전압에 달했을 때 Air를 공급하였고 동시에 CO공급을 중단 하였다. 또한 초기전압 회복 후

References

- [1] R.Lemons, J.Power Sources 29 (1990) 251
- [2] A.Pozio, L.Giorgi, E.Passalacqua, Electr ochim.Acta 46 (2000) 555
- [3] T.J Schmidt, U.Stimming, F.Trila, J.Elect rochem.Soc 146 (1999) 1296
- [4] H.A. Gasteger, N. Markovic, P.N.Ross, E. J.Carins, J.Phys.Chem. 98 (1994) 617
- [5] J.S.Gottesfeld, J.pafford, J.Electroche m.Soc. 135 (10) (1998) 2651-2652

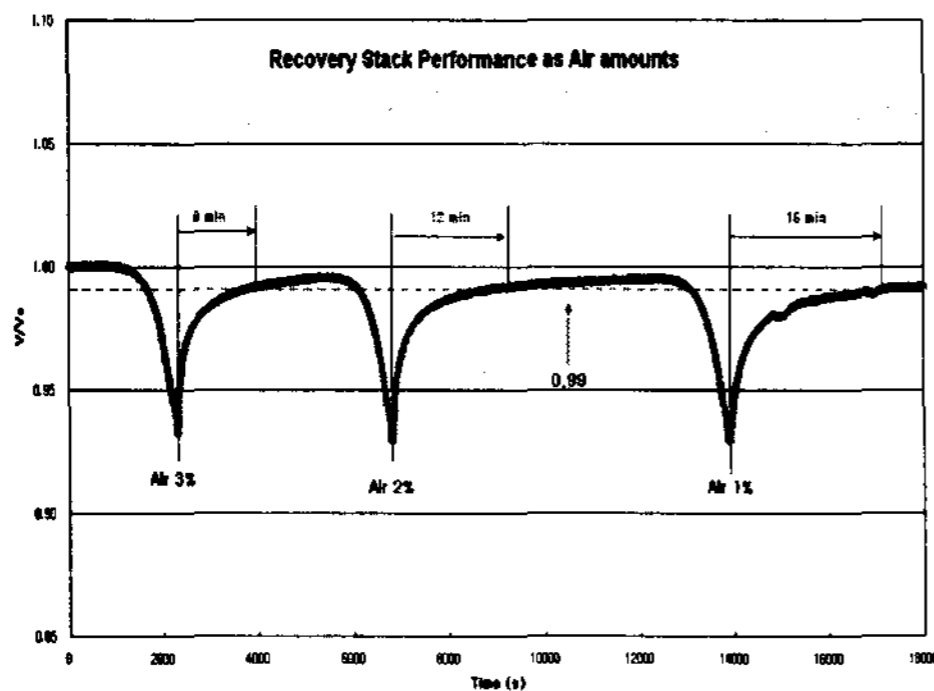


Fig. 4 Recovery stack performance and time in the present of air bleeding

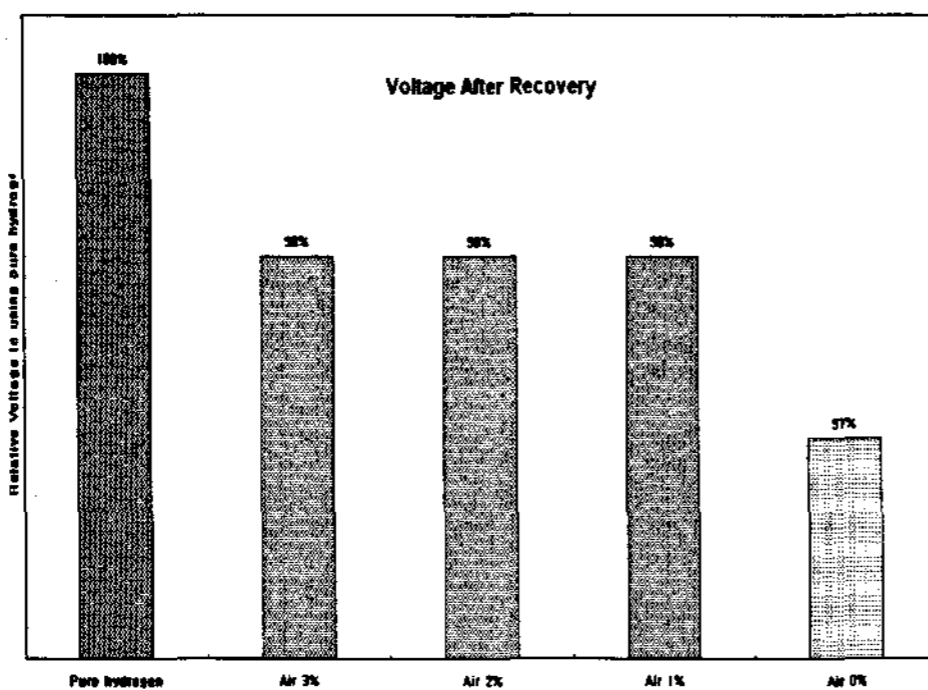


Fig. 5 Recovery stack performance in the present of pure hydrogen and air bleeding

Air 양을 달리하여 실험을 반복하였다. 예상과 같이 Air bleed 양이 많을수록 회복 속도가 빨랐으며 본 실험 영역에서 비례하여 감소함을 알 수 있다. 또한 Fig. 5에 나타난 것과 같이 Air bleed를 하지 않았을 경우 회복 되지 않았으며 Air를 주입 할 때에 비해 2% 낮은 결과를 나타내었다.

5. 결론

본 실험을 통해 개질가스에 포함되어 있는 CO 농도별 스택성능의 감소폭을 알 수 있었고 CO가 10ppm일 경우 최적의 air bleed양은 1.5%이상 필요하다는 결과를 얻었다. 또한 3%이하의 Air 영역에서 Air 양과 스택 성능 회복이 반비례하며 Air를 넣지 않을 경우 전압이 순수 수소에 대해 약 97%수준의 영역까지만 회복됨을 확인함으로써 CO양에 따른 Air bleed양 제어값을 알 수 있었다.