

공기에 포함된 불순물에 의한 PEMFC 운전 성능 변화

장 종현¹⁾, 김 이영²⁾, 한 종희³⁾, 이 상엽⁴⁾, 조 은애⁵⁾, 김 형준⁶⁾, 임 태훈⁷⁾

The Effect of Air Impurities on the PEMFC Performances

Jong Hyun Jang, Yi-Young Kim, Jonghee Han, Sang-Yeop Lee,

EunAe Cho, Hyoung-Juhn Kim, Tae-Hoon Lim

Key words : PEMFC (고체고분자형 연료전지), Fuel cell (연료전지), Air impurity (공기 불순물), Fuel cell vehicle (연료전지 자동차), Nitrogen dioxide (이산화질소), Carbon monoxide (일산화탄소)

Abstract : The effect of air impurities on PEMFC performances were studied using electrochemical analysis, such as OCV monitoring, polarization, constant current operation, and electrochemical impedance spectroscopy. The nitrogen dioxide in air lowered the operation voltage at 1 A/cm² by 160 mV (10 ppm) and 227 mV (100 ppm), while the carbon monoxide effect was relatively not significant (30 mV at 100 ppm). For both nitrogen dioxide and carbon monoxide, the performances were largely recovered when pure air was provided again. Further study for additional air impurities and simulated air are under progress to provide fundamental data for the design of fuel cell vehicles.

1. 서론

PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells)는 수소와 공기를 주입시켜 구동시키는 전기화학적 발전장치로, 화석연료를 사용하는 내연기관 및 화력발전 등을 대체할 수 있을 것으로 기대되고 있다. PEMFC의 상용화를 위해서는 가격 경쟁력과 장기안정성을 확보하는 것이 필요한 실정이다. PEMFC의 성능 저하는 다양한 원인에 의해 일어나는 것으로 보고되었는데, 예를 들어 연료로 공급되는 수소에 CO, H₂S, NH₃ 등의 불순물이 포함되는 경우, 전기화학촉매로 사용되는 Pt 표면에 불순물 분자들이 흡착되어 성능을 저하시키게 된다.¹⁾

이러한 PEMFC를 자동차의 구동 장치로 사용하는 경우, 공기극에는 대기 중의 공기를 그대로 사용하는 경우가 일반적이다. 공기중의 불순물과 관련하여, 국내 대기환경기준은 이산화황(SO₂), 일산화탄소(CO), 이산화질소(NO₂)의 허용 농도를 1시간 평균치를 기준으로 각각 0.15 ppm, 25ppm, 0.10 ppm 이하로 규정하고 있다.²⁾ 하지만 자동차 도로에서는 기존의 내연기관 차량의 배출가스로

인해 실제 불순물 농도는 대기환경기준을 크게 상회할 것으로 판단된다. 이러한 대기 중에 포함된 불순물에 의한 PEMFC의 성능 변화에 대한 연구는 충분치 않은 상황이다.³⁾ 본 실험에서는 공기에 포함된 이산화질소 및 일산화탄소 등이 PEMFC 성

1) 한국과학기술연구원

E-mail : jhjang@kist.re.kr

Tel : (02)958-5287 Fax : (02)958-6638

2) 한국과학기술연구원

E-mail : cheeryi@kist.re.kr

Tel : (02)958-6856 Fax : (02)958-6638

3) 한국과학기술연구원

E-mail : jhan@kist.re.kr

Tel : (02)958-5277 Fax : (02)958-6638

4) 한국과학기술연구원

E-mail : sylee@kist.re.kr

Tel : (02)958-6857 Fax : (02)958-5199

5) 한국과학기술연구원

E-mail : eacho@kist.re.kr

Tel : (02)958-5279 Fax : (02)958-6638

6) 한국과학기술연구원

E-mail : hjkim25@kist.re.kr

Tel : (02)958-5299 Fax : (02)958-5199

7) 한국과학기술연구원

E-mail : thlim@kist.re.kr

Tel : (02)958-5273 Fax : (02)958-5199

능에 미치는 영향을 실험적으로 관찰하여 연료전지 자동차 개발에 필요한 기초적인 자료를 제공하고자 하였다.

2. 실험

상용 MEA (전극면적 25 cm²)를 사용하여 65 °C에서 단위전지 실험을 수행하였다. 연료극과 공기극에 각각 수소와 공기를 261 및 870 sccm의 유량으로 공급하였으며, 이는 25 A (1 A/cm²) 기준으로 수소 1.5, 공기 2의 전기화학적 양론비에 해당한다. 이때, 가습기의 온도는 60 °C로 하였다.

불순물에 의한 성능 저하 및 복구를 관찰하기 위하여, 순수한 공기 및 불순물을 포함한 공기를 사용하여 실험을 순차적으로 진행하였다. 먼저, 순수한 공기를 주입하고, 전류를 0에서 1

A/cm²까지 증가시키며 분극(polarization)실험을 수행하고, 1 A/cm²의 정전류로 2시간 동안 운전한 후, 전류를 점차 감소시키면서 분극실험을 다시 수행하였다.(Fig. 1a) 이후, 직류전위를 0.85 V로 하여 10 kHz-10 mHz의 주파수 범위에서 임피던스를 측정하였다.

다음 단계에서는 불순물 기체를 포함한 공기를 주입하고 1 시간 동안 개회로전압 (OCV, Open Circuit Voltage)을 측정 후 임피던스를 측정하였다. 이후, 앞에서와 같이 분극, 정전류, 분극실험을 수행하고, 임피던스를 재측정하였다.(Fig. 1b)

다시 순수한 공기로 바꾼 뒤 5 분 뒤에 임피던스를 측정하고, 동일한 분극, 정전류, 분극실험을 수행하여 성능 회복 정도를 측정하고자 하였다.(Fig. 1c)

3. 결과 및 분석

Fig. 1에 각 단계별로 실험한 결과를 나타내었다. 첫 번째 단계로, 순수한 공기를 주입하며 측정하였을 때 1 A/cm²의 정전류 조건에서 0.638 V 및 0.660 V의 안정한 전위를 나타내었다. 약 22 mV의 전위차가 발생하였는데, 이는 사용된 상용 MEA 및 측정조건의 불균일에 의한 것으로 판단된다. 순수한 공기 상태에서의 전위값을 기준으로 하여 이후 불순물 첨가의 영향을 정량화하였다.

두 번째 단계로, 불순물이 포함된 공기를 공기극에 공급하며 특성을 관찰하였다. 먼저 OCV 변화를 1시간 동안 측정하였는데, 이산화질소를 주입하는 경우, 10 ppm에서 41 mV, 100 ppm에서 82 mV의 OCV 감소를 나타내었다. 반면, 일산화탄소의 경우 10 ppm에서 4 mV, 100 ppm에서 11 mV의 전압 강하만이 관찰되었다. 이러한 OCV의 감소는 불순물이 전기화학촉매인 백금표면에 흡착되기 때문인 것으로 예상되며, 0.9 V 정도의 고전위에서 이산화질소가 일산화탄소보다 강한 흡착력을 갖는 것으로 판단된다. 일산화탄소는 연료극 백금 촉매를 강하게 피독시키는 것으로 알려져 있으나, 0.6 V 이상의 전위에서는 전기화학적 산화반응에 의해 제거되는 것으로 보고되었다.⁴⁾

이후, 전류를 0에서 1 A/cm²까지 서서히 증가시키고, 1 A/cm²에서 2시간 동안 정전류 운전을 수행하였다. 순수한 공기를 사용한 경우와 비교하면, 이산화질소는 10 ppm에서 153 mV, 100 ppm에서 226 mV로 전압을 크게 강하시켰으며, 일산화탄소는 10 ppm에서 11 mV, 100 ppm에서 31 mV의 작은 성능 감소만을 유발하였다. 불순물 상태를 유지하면서, 전류를 0 A/cm²까지 단계적으로 감소시켰다.

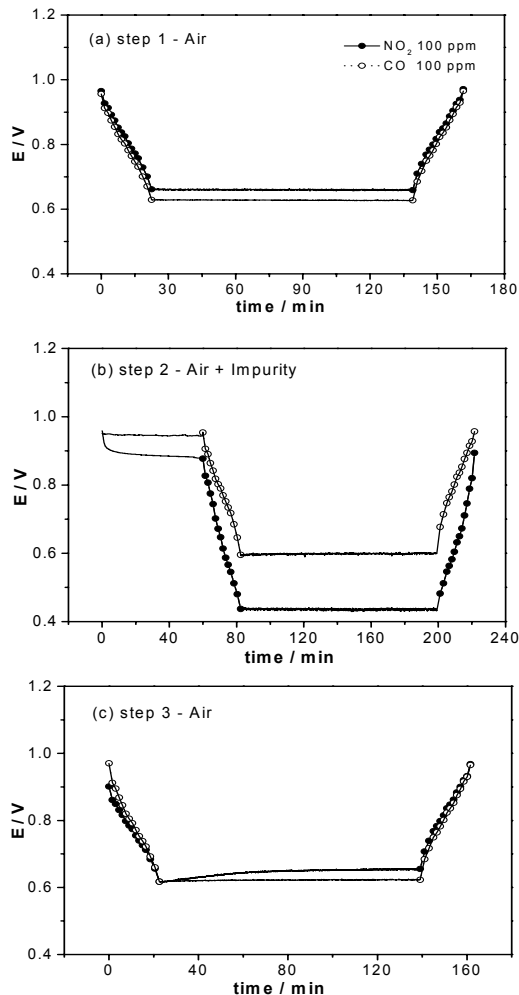


Fig. 1 Voltage variations during a series of OCV, polarization, and constant current experiments with impurities of NO₂ 100 ppm (closed circles) and CO 100 ppm (open circles).

OCV 상태에서, 다시 순수한 공기를 공급하여 전압강하의 회복 정도를 파악하고자 하였다. Fig. 1c에서 나타내었듯이 이산화질소로 오염된 전극은 순수한 공기를 공급한 후 1시간 정도 후에 안정화되었으며, 일산화질소의 경우에는 20분 이내에 안정화되었다. 이산화질소의 경우 정전류 실험에서 전위가 점차 높아지는 것을 확인할 수 있는데, 이것은 촉매표면에 흡착되어 있던 이산화질소가 탈착되어 전극의 성능이 회복되었기 때문으로 판단된다.

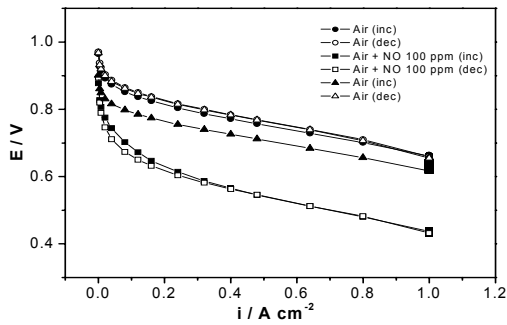


Fig. 2 Polarization curves recorded under pure air, air with NO₂ 100 ppm, and pure air. The closed marks and open marks indicate that the data were obtained with increasing or decreasing currents, respectively.

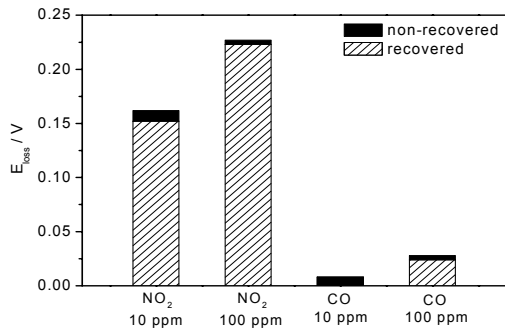


Fig. 3 Voltage losses at 1 A/cm² according to air impurities.

Fig. 2에 이산화질소 100 ppm에 대해 전류에 따른 전압 변화를 도시하였다. 처음, 순수한 공기를 공급한 경우, 전류를 증가시키며 측정하는 경우에 비해 전류를 감소시키는 경우가 약간 높은 전압을 나타냄을 알 수 있다. 이것은 2시간 동안의 정전류 운전 동안의 추가적인 가습에 의한 것으로 설명될 수 있으며,⁵⁾ 실험결과로부터 추가 가습 효과가 크지 않다는 것을 확인할 수 있다.

이산화질소 100 ppm을 포함한 공기를 공급하면, 2시간의 정전류 운전 이후 전류가 오히려 낮

게 나타났는데, 이것은 촉매 퇴화가 점진적인 일어나며 그 영향이 추가 가습보다 크다는 것을 나타낸다. 마지막으로, 다시 순수한 공기를 공급하고, 전류를 증가시키며 측정된 전압은 중간정도의 값을 보이며 이산화질소가 충분히 탈착되지 않았음을 나타낸다. 2시간 정전류 운전후에 전류를 감소시키며 측정된 전압은 초기 순수한 공기의 경우와 유사한 성능을 나타내었다.

Fig. 3에 1 A/cm²에서 불순물에 의한 전압 강하값을 도표로 나타내었다. 이산화질소의 경우 10 ppm에서 160 mV, 100 ppm에서 227 mV 정도로 전압이 크게 감소하였다. 하지만, 불순물이 제거된 공기를 공급하면 대부분의 성능이 회복됨을 확인할 수 있다. 일산화탄소의 경우 100 ppm에서도 30 mV 정도의 성능 강하만을 유발하였다.

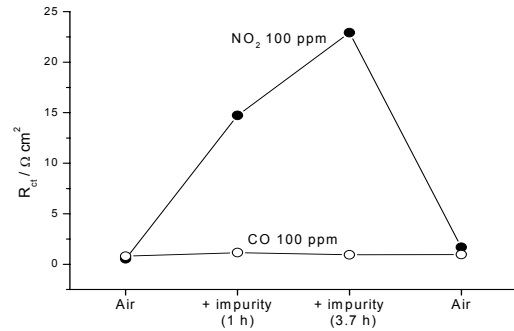


Fig. 4 The variation of charge transfer resistances according to air impurities.

공기에 포함된 불순물에 의한 촉매의 피독을 측정하기 위해 임피던스를 측정하였다. Fig. 4에 Nyquist 도식법에서 반원에 해당하는 전하전달저항 (R_{ct} : charge transfer resistance)를 계산하여 불순물 상태에 대해 도시하였다. 순수한 공기를 공급하는 경우, 0.85 V의 전위에서 측정되는 전하전달저항이 0.7 $\Omega \text{ cm}^2$ 정도였다. 이산화질소 100 ppm을 공기와 함께 공급하는 경우, OCV 상태로 1시간 유지한 후에 14.7, 정전류 실험 후 22.9 $\Omega \text{ cm}^2$ 로 크게 증가하였다. 다시 순수한 공기를 공급하면, 전하전달저항이 1.7 $\Omega \text{ cm}^2$ 정도로 크게 감소하였는데, 이는 앞에서 설명한 연료 전지 성능회복과 일치하는 결과이다. 반면, 일산화탄소를 공기와 함께 공급한 경우에는 전하전달저항값이 1.2 및 0.9 $\Omega \text{ cm}^2$ 정도로 큰 증가를 보이지 않았으며, 이로부터 공기극 조건에서 일산화탄소가 백금 촉매에 심하게 흡착되지 않음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

PEMFC에 공급되는 공기에 이산화질소가 포함된 경우 10 ppm의 농도에서도 전압 강하가 크게 나타났으며, 일산화탄소의 경우 100 ppm의 고농도에서 약간의 성능 저하를 유발하였다. 대표적인 대기 불순물 물질들에 대해 추가적인 실험을 수행하고 있으며, 실제 도로상의 불순물 조건을 적용한 연구를 진행할 계획이다. 이를 바탕으로 연료 전지 자동차의 적절한 운전 조건 및 공기 필터 제작 조건 등을 확립할 수 있을 것으로 기대된다.

References

- [1] J. Zhang et al., 2005, "Model for the contamination of fuel cell anode catalyst in the presence of fuel stream impurities" J. Power Sources, Vol. 147, pp 58-71.
- [2] 대기환경보전법 시행규칙.
- [3] J.M. Moore et al., 2000, "The effects of battlefield contaminants on PEMFC performance" J. Power Sources Vol. 85, pp 254-260.
- [4] M. Watanabe et al., 1986, "Chemisorbed CO on a polycrystalline platinum electrode. The effect of conditioning of the surface and of partial pressure of CO" J. Electroanal. Chem., Vol. 206, pp 197-208.
- [5] D. Chu et al., 1999, "The effect of temperature on the adsorption rate of hydrogen sulfide on Pt anodes in a PEMFC" J. Power Sources, Vol. 83 (1-2), pp 128-133.