

고분자 전해질 연료전지의 성능과 안정성 시험을 위한 단위전지의 시간 경과에 따른 모델링: 일산화탄소 피독현상에 의한 효과

김종식, 김 필[†], 주지봉, 김우영, 이종협*

서울대학교 화학생명공학부
151-744 서울특별시 관악구 신림2동 산56-1번지

[†]전북대학교 환경화학공학부
561-756 전라북도 전주시 덕진구 덕진동 1번지

(2008년 2월 22일 접수; 2008년 3월 13일 채택)

Time-Dependent Modeling of Performance Degradation for PEMFC Single Cell System to Evaluate the Cell Performance and Durability: Effects of CO Poisoning

Jongsik Kim, Pil Kim[†], Ji Bong Joo, Wooyoung Kim, and Jongheop Yi*

School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University
San 56-1, Shilim-dong, Kwanak-gu, Seoul 151-744, Korea

[†]School of Environmental and Chemical Engineering, Chonbuk National University
1 Deokjin-dong, Deokjin-gu, Jeonju, Jeonbuk 561-756, Korea

(Received for review February 22, 2008; Revision accepted March 13, 2008)

요 약

연료전지기술은 환경적으로 유해한 오염물질을 발생시키지 않으며, 높은 에너지 밀도를 가지는 청정에너지기술이다. 특히 고분자 전해질 연료전지(Polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 넓은 응용 분야로 인해 최근 큰 관심을 받고 있으며, 폭넓은 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 단위전지 내 연료극(anode) 및 공기극(cathode) 촉매 층을 대상으로 고분자 전해질 연료전지의 운전시간 경과에 대한 성능변화 및 안정성을 예측하는 모델링을 수행하였다. 촉매층에서 발생하는 단위전지의 주요한 성능감소 원인으로 연료극에서의 일산화탄소 피독 현상을 고려하였다. 전지의 장기간 운전모델링 결과 연료극에 공급되는 기체 내의 일산화탄소 비율이 클수록 단위전지 성능의 안정성이 크게 감소되는 것으로 나타났다. 또한 장기 운전 시 공기극의 느린 산소환원반응과 백금의 용해와 소결에 의해 전지의 성능이 감소되는 것으로 나타났다. 이들을 극복하는 방안으로 연료극에 공급되는 수소의 비율을 높이고 공기극의 촉매층 내에 있는 백금양을 높이는 것을 제안하고자 한다.

주제어 : 연료전지, 모델링, 일산화탄소 피독, 안정성

Abstract : There have been great attentions on polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) due to their advantageous characteristics such as zero emission of hazardous pollutant and high energy density. In this work, we evaluated degradation phenomena and stability of single cell performance via one dimensional single cell modeling. Here, CO poisoning on anode on anode was considered for cell performance degradation. Modeling results showed that the performance and stability were highly degraded with CO concentration in fuel gas. In addition, cell performance was reduced by slow oxygen reduction on cathode in long term operation. In order to overcome, it is required to increase ratio of hydrogen in the fuel gas of anode and high Pt loading contained in the cathodic catalyst layer.

Key words : Fuel cell, Modeling, CO poisoning, Stability

To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jyi@snu.ac.kr

1. 서론

고분자전해질 연료전지(PEMFC: Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)는 환경적으로 유해한 오염물질을 발생시키지 않으며 높은 전력밀도를 가지는 차세대 에너지원으로 각광 받고 있다. 이러한 고분자전해질 연료전지는 휴대용 전자기기, 분산형 소형 가정용 전원과 자동차의 에너지원으로 적합하다고 판단되기 때문에, 연료전지 상용화와 고성능 연료전지 개발에 많은 연구가 진행되고 있다[1,2]. 특히 장기 운전 시 성능 저하와 안정성 유지 문제는 고분자연료전지 상용화의 매우 중요한 전제조건이므로 최근 많은 연구진들에 의해 고분자연료전지의 성능향상과 안정성 증가를 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다[3-8]. 그러나 아직까지 장기 운전에 따른 전지의 성능변화와 그 안정성에 대한 연구결과가 미흡한 상태이므로 장기 운전에 따른 전지내의 변화와 안정성을 예측하기 힘든 실정이다.

이러한 문제를 해결하기 위해 연료전지 모델링 연구분야에서 전지의 성능 및 안정성을 시험하기 위한 다양한 모델들이 제안되어 왔다. 기존의 모델은 물, 열, 물질, 전하 및 에너지 이동 및 전지의 작동온도 등을 주요 변수로 설정하고 성능에 관한 연구를 수행하였다[9-14]. 그러나 위의 변수들을 이용하여 장기간 운전 시의 전지성능변화 및 성능의 안정성을 예측하는 모델들은 전지의 장기간 운전시 나타나는 백금 입자상의 일산화탄소 피독, 백금촉매의 용해 및 소결 현상 등의 다양한 현상들을 설명하기에 적합하지 않다. 따라서 전기화학적 변수들을 사용하여 장기간 운전시의 전지성능 및 안정성에 관한 모델링을 수행하는 연구가 필요하다.

일산화탄소 피독 현상은 연료극의 공급기체 내에 포함된 미량의 일산화탄소가 전극의 전기화학적 활성표면 일부에 강하게 흡착되어 수소가 흡착할 수 있는 전기화학적 활성 표면적의 감소를 야기함으로써 연료 극의 촉매 활성 작용을 방해하는 현상으로, 연료극에서 일어나는 수소산화반응 활성저하의 주된 요인이다. 일산화탄소 피독 현상은 전지의 장기 운전시 필연적으로 나타나며, 전지성능을 감소시키는 주된 원인이므로, 전지의 장기 운전모델링에서 필히 고려해야 할 사항이다.

본 연구에서는 연료전지의 장기 운전시, 일산화탄소 피독 현상이 전지성능에 미치는 영향을 파악하기 위해 모델링을 수행하였다. 연료극에서 나타나는 일산화탄소 피독 현상에 따른 전지성능감소 현상을 설명하기 위해 Janssen이 발전시킨 Springer et al.의 kinetic model을 변형하여 모델링을 수행하였다[3,4]. 또한 장기 운전 시 공기 극의 느린 산소환원반응과 백금의 용해와 소결에 의한 성능저하의 모델링은 1차원의 agglomerate model을 변형하여 모델링을 수행하였다 [6].

2. 모 델

2.1. 연료극의 모델: Kinetic modeling

Table 1은 고분자전해질 연료전지 연료극의 성능모델링을 위하여 사용된 화학반응식 및 각 반응의 반응상수들을 나타

Table 1. A set of reactions and corresponding reaction rate constants used in PEMFC anode modeling

Reaction	Reaction rate constant	
	Forward	Backward
I: $H_2 + 2M \leftrightarrow 2M-H$	K_1	K_2
II: $2M-H \rightarrow 2H^+ + 2e^- + 2M$	K_3	—
III: $CO + M \leftrightarrow CO-M$	K_4	K_5
IV: $M-CO + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^- + M$	K_6	—
V: $Pt \rightarrow Pt^{2+} + 2e^-$	K_7	—

낸다. 일산화탄소 피독 현상 모델링을 위하여 Springer et al.[3]와 Janssen [4]의 kinetic model을 사용하였다.

2.2. 연료극의 모델링의 가정

본 모델링을 위하여 사용된 가정은 다음과 같다.

- (1) 백금입자로 이루어진 촉매층의 표면에는 공급기체 성분인 수소, 이산화탄소, 미량의 일산화탄소가 모두 흡착한다.
- (2) 수소의 흡탈착 반응(반응 I) 및 수소산화반응(반응 II)은 Tafel-Volmer 기작을 따른다.
- (3) 일산화탄소의 흡탈착 반응(반응 III)은 Langmuir 메커니즘을 따르고 한 개의 활성점에 하나의 일산화탄소 분자가 흡착한다. 즉, 일산화탄소와 백금은 선형의 결합 형태를 이루고 있다고 가정한다.
- (4) 수소의 흡탈착 반응(반응 I)과 일산화탄소의 흡탈착반응(반응 III)의 반응상수는 일산화탄소의 표면 덮임률에 상관 없이 일정하다.
- (5) 일산화탄소의 탈착반응(반응 IV)은 단일단계 반응(single step)으로 Tafel 기작을 따른다.
- (6) 백금의 용해 결과 생성되는 백금이온의 형태는 $오로지 +2가$ 이고, 소결의 경우 Cheng et al. [7]에서 보고된 소결속도로 일어난다.
- (7) 일산화탄소의 탈착반응(반응 IV)의 역반응은 일어나지 않는다.
- (8) 공급기체 내에 포함되어 있는 이산화탄소와, 일산화탄소의 탈착반응(반응 IV)으로 생성되거나 공급기체 내에 포함되어 있는 이산화탄소는 연료극에서 일어나는 수소산화 반응에 영향을 미치지 않는다.
- (9) 연료극에 공급되는 기체는 포화된 상태인 수증기로 공급되므로 최적의 성능을 구현할 수 있는 가습 상태를 이루고 있다.

각 반응종들의 지배방정식은 다음과 같다. 작동시간에 대한 각 반응종의 표면덮임율을 구하기 위해 MATHEMATICA 소프트웨어를 사용하였다. 식(1)에서 θ_{Pt} 는 연료극 전체의 전기화학적 활성표면적(ECS)를 나타내고 초기치는 1이다. 연료극의 촉매층은 수소, 일산화탄소, 이산화탄소가 흡착된 표면으로 구성되어 있다. 식 (2)와 (3)은 연료극의 전기화학적 표면

적에서 수소와 일산화탄소의 덮임을 변화를 나타낸 식이며, 촉매표면에 흡착하는 수소와 일산화탄소양은 탈착된 양과, 누적된 양으로 표현된다. 정상상태라고 가정하고 제시된 식을 변형할 수 있다[4]. 식(4)는 연료극의 전기화학적 표면적중 순수 백금의 표면 변화율을 나타낸 식이다. 즉 연료극의 작동시간 경과에 대한 백금의 전기화학적 활성표면적 감소를 유도한 식으로 Darling and Meyers[5]에서 제시된 식을 변형하여 사용하였다.

$$\theta_{Pt} = \theta_H + \theta_{CO} + \theta_{CO_2} \quad (1)$$

$$H: F\rho \frac{d\theta_H}{dt} = k_1 p_{H_2} (1 - \theta_H - \theta_{CO})^2 - k_2 \theta_H^2 - 2k_3 \theta_H \text{Sinh}\left(\frac{\eta}{b_H}\right) \quad (2)$$

$$CO: 2F\rho \frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_4 p_{CO} (1 - \theta_H - \theta_{CO}) - k_5 \theta_{CO} - 2k_6 \theta_{CO} \exp\left(\frac{\eta}{b_{CO}}\right) \quad (3)$$

$$Pt: F\rho \frac{d\theta_{Pt}}{dt} = -F \times k_7 \theta_{VAC} \left(\exp\left(\frac{\alpha_{a,1} n_1 F}{RT} (x - U_1)\right) - C_{Pt}^{2+} \exp\left(\frac{-\alpha_{c,1} n_1 F}{RT} (x - U_1)\right) \right) - F \times V_{SINTERING} \times \frac{\rho_{Pt}}{M_{Pt}} \quad (4)$$

각 반응종들의 전기화학적 반응에 의하여 생성되는 전류 밀도들에 관한 식들은 Janssen [4]의 kinetic model에서 제시한 식을 사용하였으며, 식 (5)-(8)에 나타내었다. 여기서 ρ 는 촉매 활성점의 단위면적당 분자 수를 나타내는 것으로 촉매층의 백금 양을 백금의 분자량으로 나누어준 값으로 정의한다.

$$\rho = m_{Pt} \times \frac{1}{M_{Pt}} \quad (5)$$

$$I_H = 2K_3 \theta_H \text{Sinh}\left(\frac{\eta}{b_H}\right) \quad (6)$$

$$I_{CO} = 2K_6 \theta_{CO} \exp\left(\frac{\eta}{b_{CO}}\right) \quad (7)$$

$$I = I_H + I_{CO} \quad (8)$$

2.3. 공기극의 모델: Agglomerate modeling

공기극의 모델링은 agglomerate model[6]를 변형하여 특정 상태(공기극의 백금 촉매 부하량이 0.1 mg/cm²일 때의 기본 상태)의 경우를 적용하였다. 즉, 느린 산소환원반응과 백금

의 용해 및 소결 현상에 의한 전기화학 표면적의 감소를 모두 고려하여 공기극의 작동 시간에 대한 성능을 유도해내고, 이를 연료극의 작동시간에 대한 성능과 결합하여 단위 전지의 작동시간에 대한 성능변화를 구하였다. Table 2에서 고분자 전해질 연료전지의 기본 상태에 관한 모델링을 위하여 사용된 전기화학적 변수 및 상수를 나타내었다.

3. 결과 및 검토

3.1. 연료극의 운전시간 경과에 대한 전지성능 변화

Figure 1은 식(1)-(5) 및 Table 2의 변수들을 사용하여 연료극의 운전시간 경과에 따른 수소와 일산화탄소의 표면덮임을 변화를 모델링한 결과이다. 운전시간이 경과할수록 수소와 일산화탄소로 덮인 표면의 비중이 감소함을 알 수 있다. 최근의 많은 연구결과들이 연료극으로 공급되는 가스 중 일산화탄소가 수십 ppm 정도만 포함이 되어 있어도 백금과 강하게 결합하여 전기화학적 표면적을 감소시킨다고 보고하고 있으며[15], 본 연구에서도 비슷한 경향성을 나타내었다. 모델링 결과 포함된 일산화탄소는 10 ppm의 미세한 양만으로도 연료극의 전기화학적 활성표면에 대부분 흡착되며, 이는 전지의 장기 운전시 연료극의 성능감소를 야기하는 중요한 원인이 될 수 있음을 예상할 수 있다.

Figure 2는 전지의 운전시간 경과에 대한 연료극의 과전압(overpotential) 및 성능감소에 대한 모델링 결과를 나타낸다. Figure 2(a)에서 운전시간이 증가할수록 연료극의 성능이 점차적으로 감소함을 알 수 있다. 이는 백금촉매 입자의 일산화탄소의 피독 현상 및 백금 촉매 입자의 용해 및 소결 현상에 기인한다. 즉, 이와 같은 현상들에 의해 수소의 흡탈착이 일어나는 전기화학적 활성표면적의 감소가 일어나게 되고 결국 연료극의 과전압이 더욱 커지게 된다. Figure 2(b)는 공기극

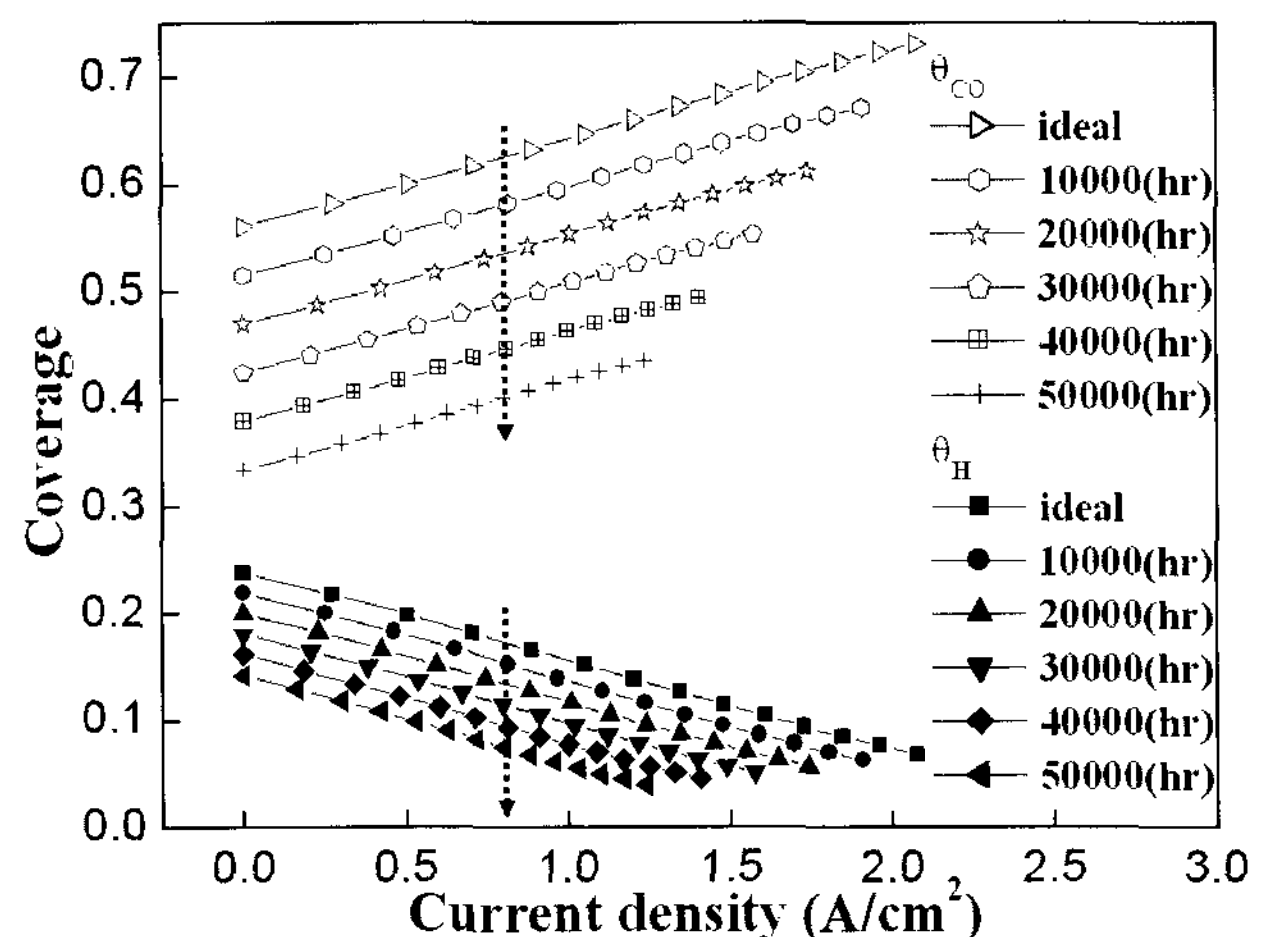


Figure 1. The variation of the fractional coverage of catalytic site of anode by H, CO (θ_H , θ_{CO}) with the cell operating time. The arrows indicate the decrease of θ_H , θ_{CO} due to the increase of the cell operating time.

Table 2. Electrode parameters and thermophysical properties for the base case

Parameters	Value	Units	Sources
Molecular mass of Platinum, M_{Pt}	195.1	g/mol	[3]
Density of platinum, ρ_{Pt}	21.5	g/cm ³	[4]
Rate constant of platinum dissolution rate, k_7	3.4×10^{-13}	mol/cm ² ·s	[3]
mole of electrons transferred in reaction 1, n_1	2	mol	[3]
Faraday constant, F	96485	C/mol	
Fraction of platinum surface not covered by oxides, Θ_{vac}	1	-	assumed
Anodic transfer coefficient of reaction 1, $\alpha_{a,1}$	0.5	-	assumed
Cathodic transfer coefficient of reaction 1, $\alpha_{c,1}$	0.5	-	assumed
Gas constant, R	8.3145	J/k·mol	
Temperature, T	353.15	K	assumed
Equilibrium potential of reaction, U_1	1.14	V	[3]
Standard equilibrium potential of reaction 1, U_1^0	1.18	V	[3]
Reference concentration of platinum ion, $C_{ref}^{Pt^{2+}}$	1	mol/L	assumed
Sintering rate of Pt particle, $V_{SINTERING}$	2.08333×10^{-14}	cm/s	[5]
Platinum loading, m_{Pt}	0.1	mg/cm ²	assumed
H ₂ adsorption rate constant x 2F, K_1	40	A·cm ⁻² ·bar ⁻¹	[6]
H ₂ desorption rate constant x 2F, K_2 (0.5 bar x K_1)	20	A·cm ⁻²	[6]
H pre-exponential electrochemical oxidation rate, K_3	4	A·cm ⁻²	[6]
CO adsorption rate constant x 2F, K_4	20	A·cm ⁻² ·bar ⁻¹	[6]
CO desorption rate constant x 2F, K_5 (3×10^6 bar x K_4)	6×10^5	A·cm ⁻²	[6]
CO pre-exponential electrochemical oxidation rate, K_6	3×10^6	A·cm ⁻²	[6]
Partial pressure of H ₂ gas fed in the anode, P_{H_2}	0.8	bar	[6]
Partial pressure of CO ₂ gas fed in the anode, P_{CO_2}	0.2	bar	[6]
Partial pressure of CO gas fed in the anode, P_{CO}	10	ppm	[6]
Tafel slope of the H electro-oxidation reaction, b_H	0.032	V/decade	[6]
Tafel slope of the CO electro-oxidation reaction, b_{CO}	0.06	V/decade	[6]
Molar area density of catalysts sites, ρ	1.025×10^6	[mol/cm ²]	assumed

에서 생기는 과전압이 없다는 가정 하에 연료극의 성능저하만을 바탕으로 도출된 단위전지의 성능곡선을 나타낸다. 전지의 운전시간이 증가함에 따라 꾸준한 성능감소를 보인다. 그러나 연료극의 과전압 증가로 인한 전지성능 감소는 동일한 전류밀도에서 0.01에서 0.04V 정도이며 이는 이후 설명할 공기극의 성능감소와 연료극에서의 일산화탄소 피독에 의한 성능감소에 비해 상대적으로 작은 값을 알 수 있다.

3.2. 전지성능에 대한 일산화탄소 피독 현상의 영향

Figure 3은 30,000 시간의 작동조건 하에서, 공급 기체 내에 포함되어 있는 일산화탄소의 농도에 대한 과전압의 변화와 표면덮임율의 모델링 결과를 나타낸다. Figure 3(a)에서 10 ppm의 일산화탄소가 포함되어 있는 경우 총 과전압 발생에 대한 일산화탄소 피독 현상의 기여도가 작다. 과전압 발생에 영향을 미치는 일산화탄소 피독 현상은 일산화탄소의 비중이 커질수록 증가하기 시작하여, 50 ppm에서 성능의 급격한 감소가 일어나게 된다. 이러한 현상은 Figure 3(b)에서 제시된 표면덮임율 변화의 모델링을 통해 설명할 수 있다. 공급 기체 내의 일산화탄소 농도가 커질수록, 강하게 결합한 일산화탄소 표면 덮임은 커지는 반면 수소의 표면덮임율은 감소하며, 이는 연료극의 성능감소를 유발한다. 전지성능의 급격

한 감소는 일산화탄소의 농도에 따라 작은 전류밀도에서 촉매 표면이 일산화탄소로 포화되는 현상으로 기인한 것이라 생각 된다.

앞서 설명한 전지성능에 대한 일산화탄소 피독 현상의 영향은 Figure 4의 모델링 결과에서 더욱 명확해진다. Figure 4는 30,000시간의 운전조건 하에서, 공기극에서 일어나는 과전압이 없다는 가정 하에 도출된 단위전지 성능 모델링 결과를 나타낸다. 일산화탄소가 공급기체 내에 존재하지 않을 경우 수소의 비율을 100%에서 80%로 감소시켰을 때 다른 성능감소의 원인 예를 들면 백금의 용해 및 소결 현상이 일어남에도 불구하고 성능곡선에 큰 차이가 나타나지 않는다. 그러나 10 ppm 정도의 소량의 일산화탄소가 공급 기체 내에 포함되어 있는 경우, 상당한 단위전지 성능의 감소 현상이 일어나기 시작하고 50 ppm 이상에서부터는 단위 전지의 급격한 성능 감소가 나타난다. 이는 앞서 설명한 바와 같이, 일산화탄소를 포함하는 기체를 연료로 사용하여 장기 운전시 촉매 표면의 일산화탄소의 포화로 인한 것으로 생각된다. 따라서 성능감소를 최소화하기 위해서는 10 ppm 이하의 일산화탄소가 연료극의 공급 기체 내에 포함되어야 함을 알 수 있다. 실제 연료전지로 공급하는 연료기체를 생산하는 연료 생산공정의 일산화탄소 함유량의 목표치가 10 ppm 임을 생각할 때

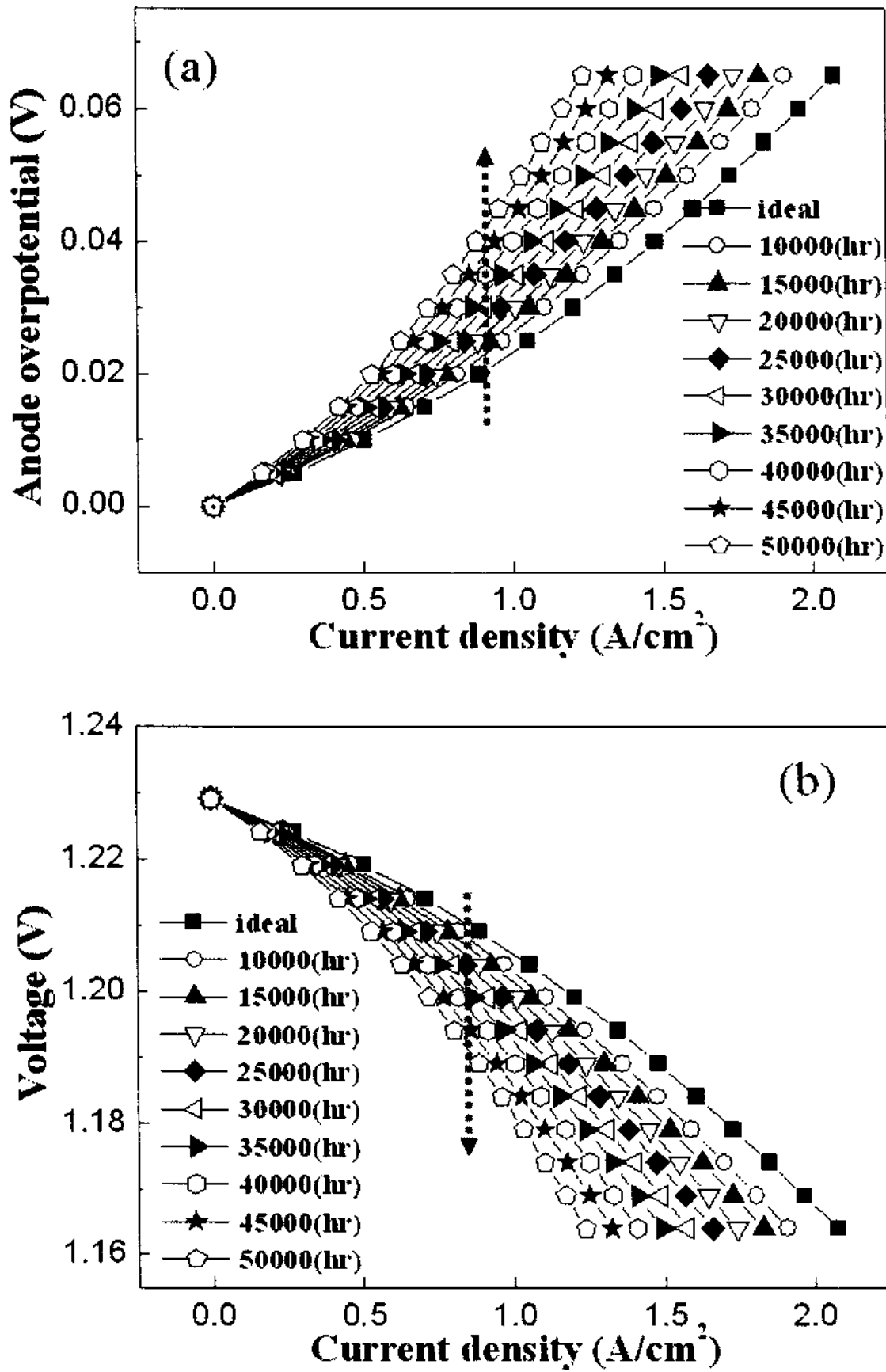


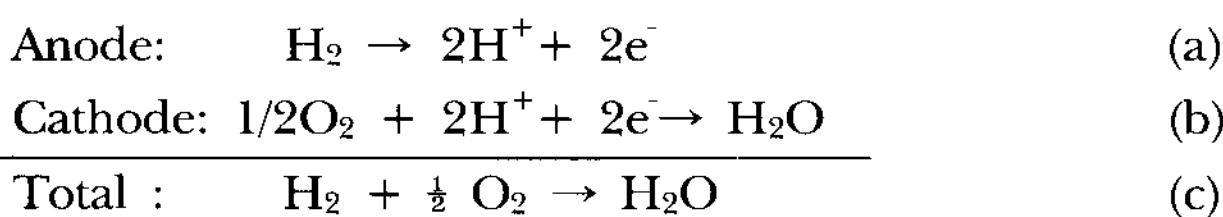
Figure 2. At 30,000 hr cell operating time, the variation of single cell performance with CO concentration (ppm) contained in the anode feeding gas. Results obtained by considering only degradation of anodic performance. OCV=1.229V. The arrow indicates the severe decrease of single cell performance due to increase of the CO concentration (ppm) contained in the anode feeding gas.

타당한 결과를 도출하였다는 것을 알 수 있다.

3.3. 단위전지의 운전시간에 따른 성능 변화

Figure 5는 Agglomerate 모델로 수행한 공기극의 모델링과 연료극 모델링을 결합시켜 기본 조건에서 단위 전지의 성능을 도출하고, 각 전극의 촉매층에서 발생하는 과전압이 전체 성능저하에 미치는 영향에 대한 모델링 결과를 나타낸다. 일반적으로 작동 시간이 경과함에 따라 전지 성능의 감소가 심화됨을 알 수 있다. Figure 5에서 연료극의 과전압은 공기극의 과전압에 비해 그 크기가 매우 작다. 즉, 공기극의 과전압만으로 단위 전지의 성능을 근사하여도 큰 무리가 없다.

아래의 연료전지 반응에서



연료전지 내로 순수한 수소와 산소를 포함한 공기가 공급될 때, 백금촉매 표면에서 일어나는 연료극(Anode) (a)수소산화반응은 공기극(Cathode)의 (b)산소환원반응보다 그 반응속도가 빠르며 잘 일어난다고 알려져 있다. 즉, 반응속도론적 입장에서 공기극의 과전압이 연료극의 과전압보다 훨씬 지배적이므로, 공기극의 과전압만으로 단위전지의 성능을 근사할 수 있다.

그러나 실제 연료전지 내로 공급되는 연료에서는 일산화탄소를 포함하고 있으며, 앞서 모델링한 Figures 1~4의 결과로부터 일산화탄소 피독 현상과 백금입자의 용해 및 소결 현상에 의한 연료극 성능의 꾸준한 감소가 일어남을 알 수 있다. 또한 연료극의 공급 기체 내에 포함된 일산화탄소의 농도가 50 ppm 이상인 경우 매우 큰 과전압이 발생하므로 연료극의 과전압을 무시할 수 없다. 오히려 50 ppm 이상의 일산화탄

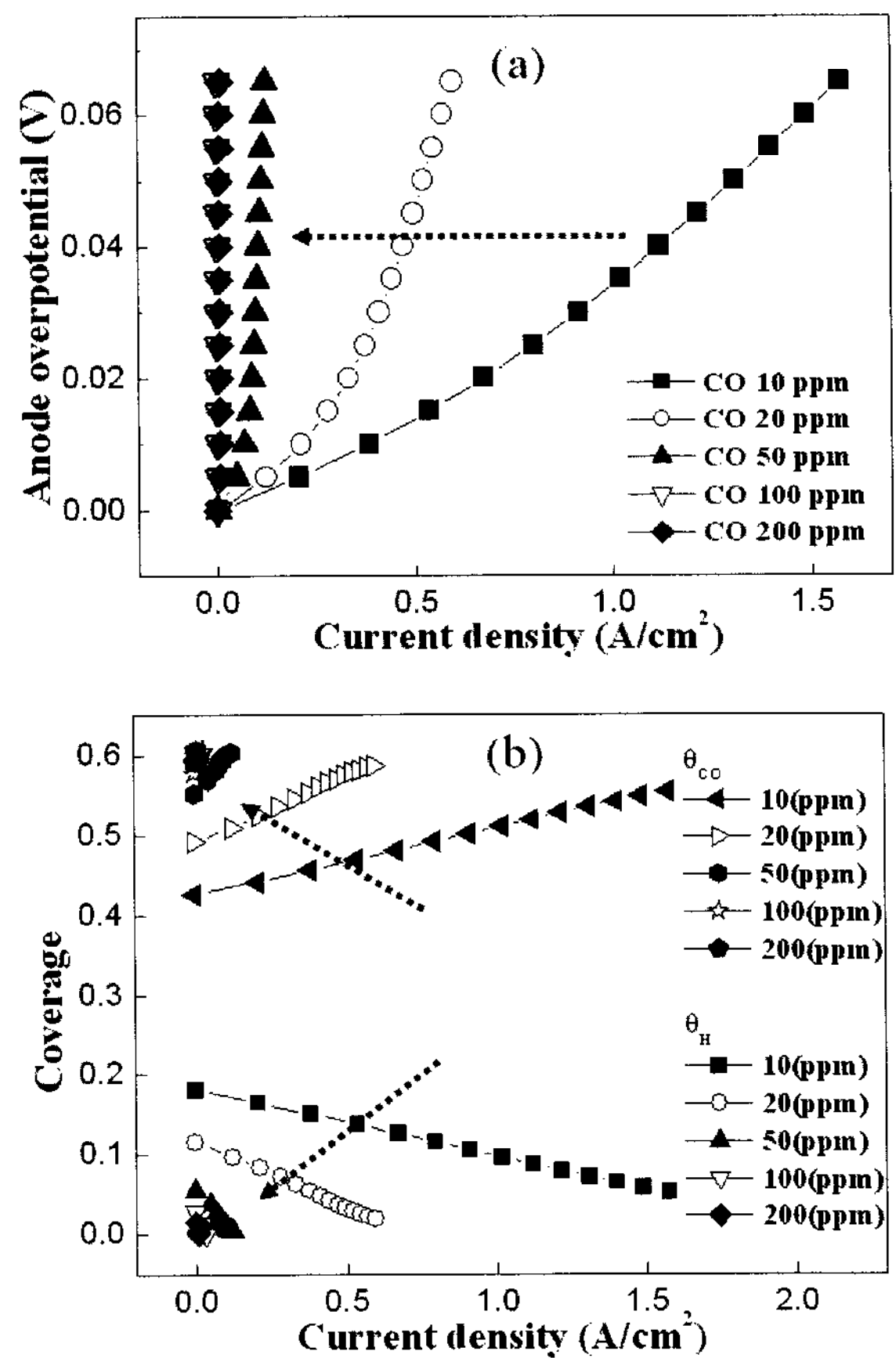


Figure 3. At 30,000 hr cell operating time, the variation of (a) anode overpotential and (b) fractional coverage of catalytic site of anode by H, CO (θ_H , θ_{CO}) with CO concentration (ppm) contained in the anode feeding gas. Results obtained by considering only degradation of anodic performance. OCV=1.229V. The arrows indicate the severe increase of (a) anode overpotential and the severe decrease of (b) coverage θ_H , θ_{CO} due to the increase of CO concentration (ppm) contained in the anode feeding gas.

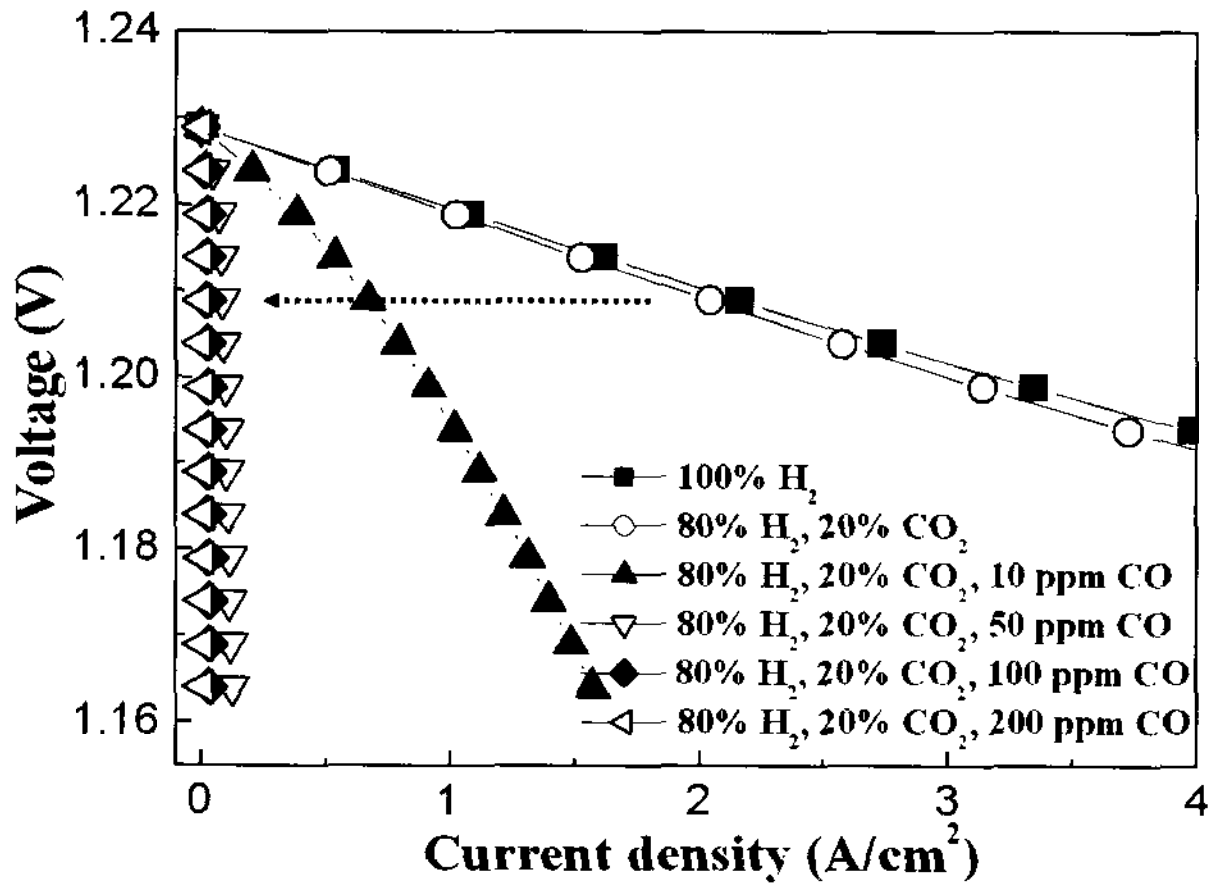


Figure 4. At 30,000 hr cell operating time, the variation of single cell performance with CO concentration (ppm) contained in the anode feeding gas. Results obtained by considering only degradation of anodic performance. OCV=1.229V. The arrow indicates the severe decrease of single cell performance due to increase of the CO concentration (ppm) contained in the anode feeding gas.

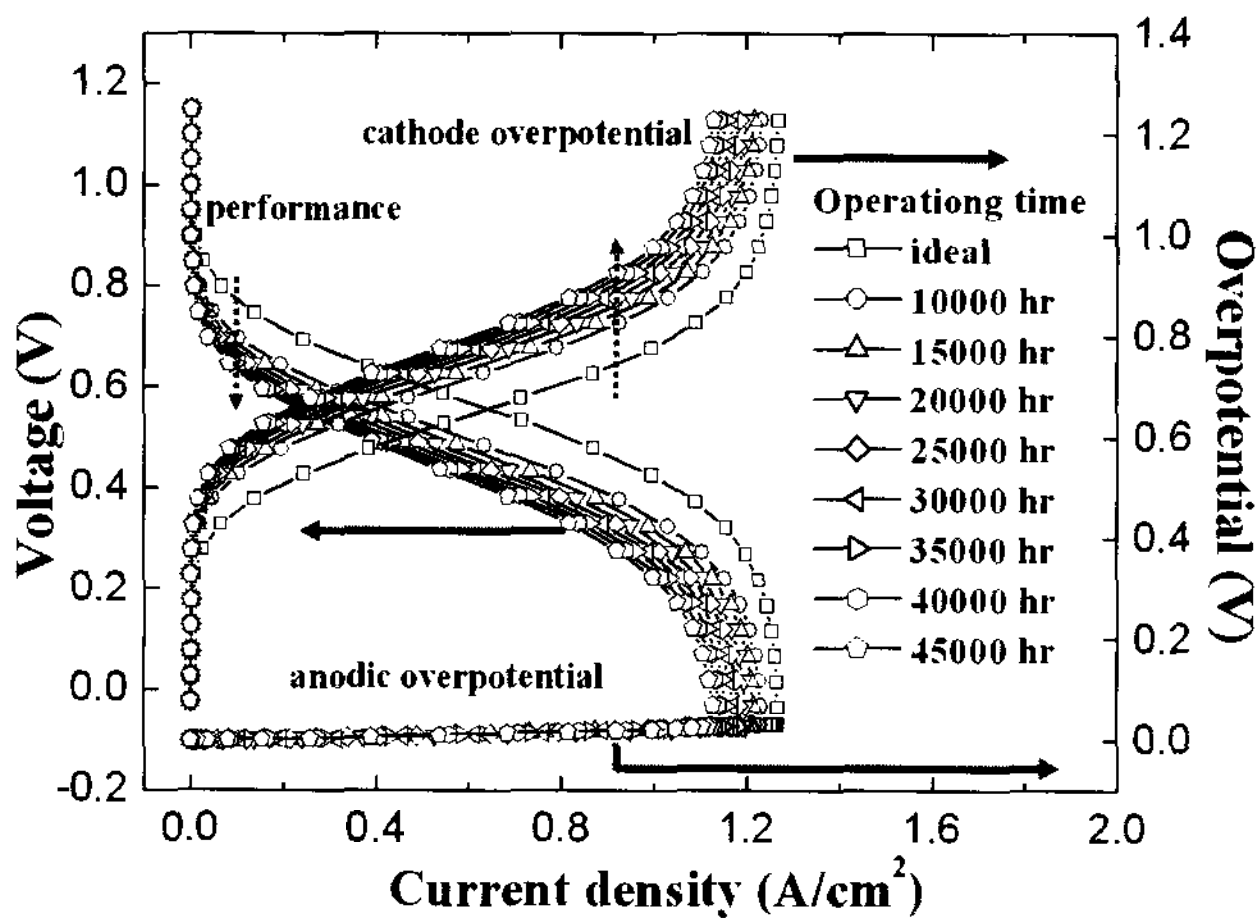


Figure 5. The variation of single cell performance, anode and cathode overpotentials with the cell operating time. The feeding gas of the cathode is air. Results obtained by considering both anodic and cathodic catalyst layer. The arrows indicate the decrease of single cell performance (medium) and the increase of overpotentials in anode and cathode (bottom and top) due to the increase of the cell operating time.

소가 연료극의 공급 기체 내에 포함된 경우 단위전지 성능의 주된 감소 원인이 연료극의 과전압이 되므로 연료극의 과전압은 단위전지 성능 예측에 반드시 포함되어야 한다. 일산화탄소가 포함되었을 경우 일어나는 전지의 장기 운전시 성능 감소와 그 해결방안을 다음 단락에서 설명하겠다.

3.4. 단위전지 성능에 영향을 미치는 공급 기체 성분의 비율

Figure 6은 30,000시간의 운전조건 하에서 연료극에 공급되는 10 ppm의 일산화탄소를 포함하는 수소 기체의 비율 변화에 대한 단위전지의 성능변화 모델링 결과이다. 모델링 결과 연료극 내로 공급되는 기체 내에 포함된 수소분압이 0.4 bar 이상일 경우 성능변화 정도가 미미함을 알 수 있다. 그러나 0.4 bar 이하의 수소 기체가 연료극으로 공급될 때 단위전지의 성능 감소의 정도가 커지므로 공급 기체 내에 포함된 수소 기체의 비율을 0.6 bar 이상으로 유지해야 성능 감소의 정도를 최소화할 수 있다.

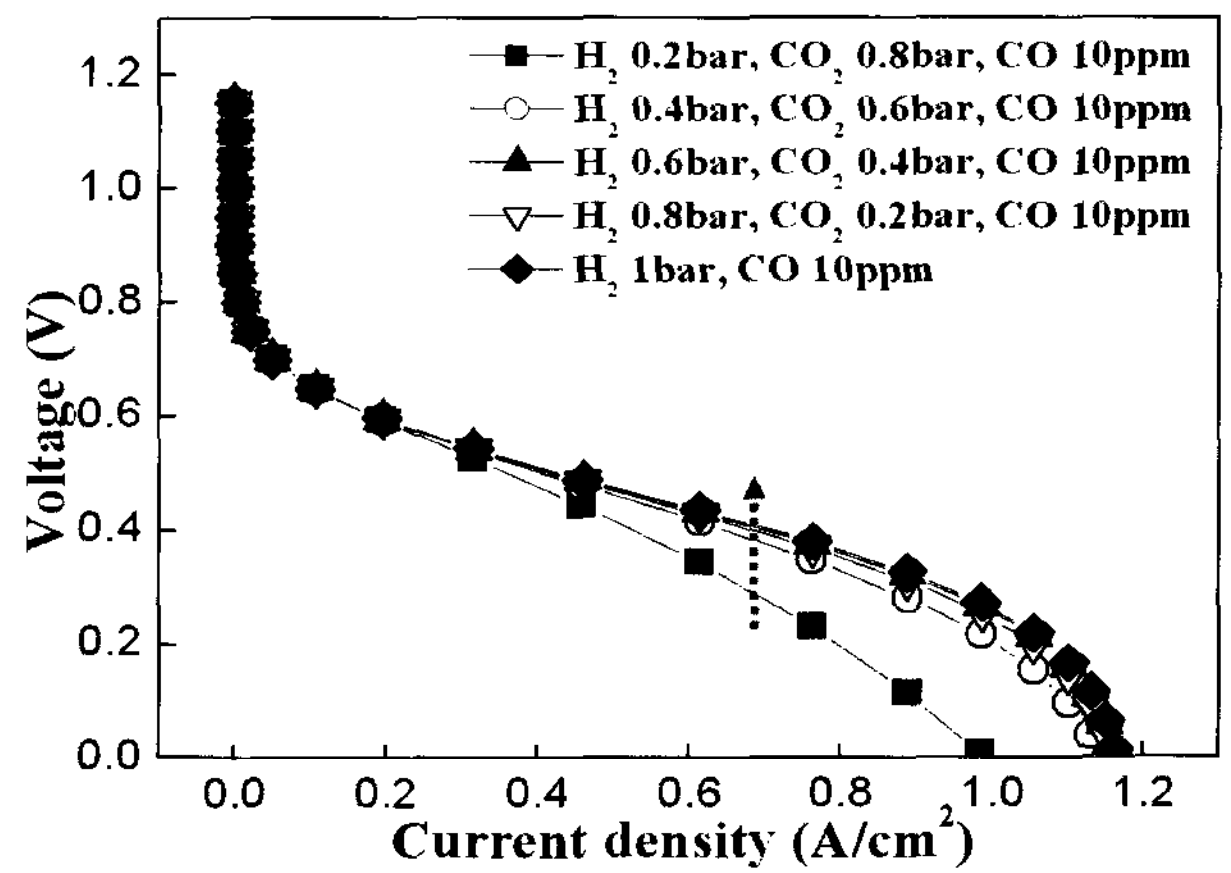


Figure 6. At 30,000 hr cell operating time, the variation of single cell performance with the H₂:CO₂ composition. The feeding gas of the cathode is air. Results obtained by considering both anodic and cathodic catalyst layer. The arrow indicates the increase of single cell performance due to increase of H₂ contained in the anode feeding gas.

Figure 7(a)는 30,000시간의 작동조건 하에서 공기극에 공기가 공급되는 경우 연료극의 공급기체 내에 포함된 일산화탄소의 양에 대한 성능변화 모델링 결과이다. 20 ppm의 일산화탄소가 연료극의 공급기체 내에 포함되어 있는 경우 어느 정도의 성능 감소가 일어난다. 그러나 40 ppm 이상의 일산화탄소가 공급기체 내에 포함되어 있는 경우 성능의 감소가 현저히 일어나고 성능의 안정성이 크게 떨어지게 되며, 공기극에 산소가 공급되는 경우 연료극의 공급기체 내에 포함된 일산화탄소의 양에 대한 성능변화 모델링 결과인 Figure 7(b)와 비슷한 경향성을 나타내었다.

공기극에 순수 산소가 공급될 때의 성능변화곡선은 공기가 공급될 때보다 산소환원 반응에서의 과전압이 적어, 이상적인 경우의 성능변화곡선과 많은 차이를 보였다. 이상적인 성능변화곡선에 대해 소량의 일산화탄소가 포함된 경우들의 (10 ppm 일산화탄소 와 20 ppm 의 일산화탄소 포함된 경우) 성능변화곡선은 이상적인 성능변화곡선과 거의 비슷한 수준을 유지하였다. 그러나 40 ppm 이상의 일산화탄소가 연료극의

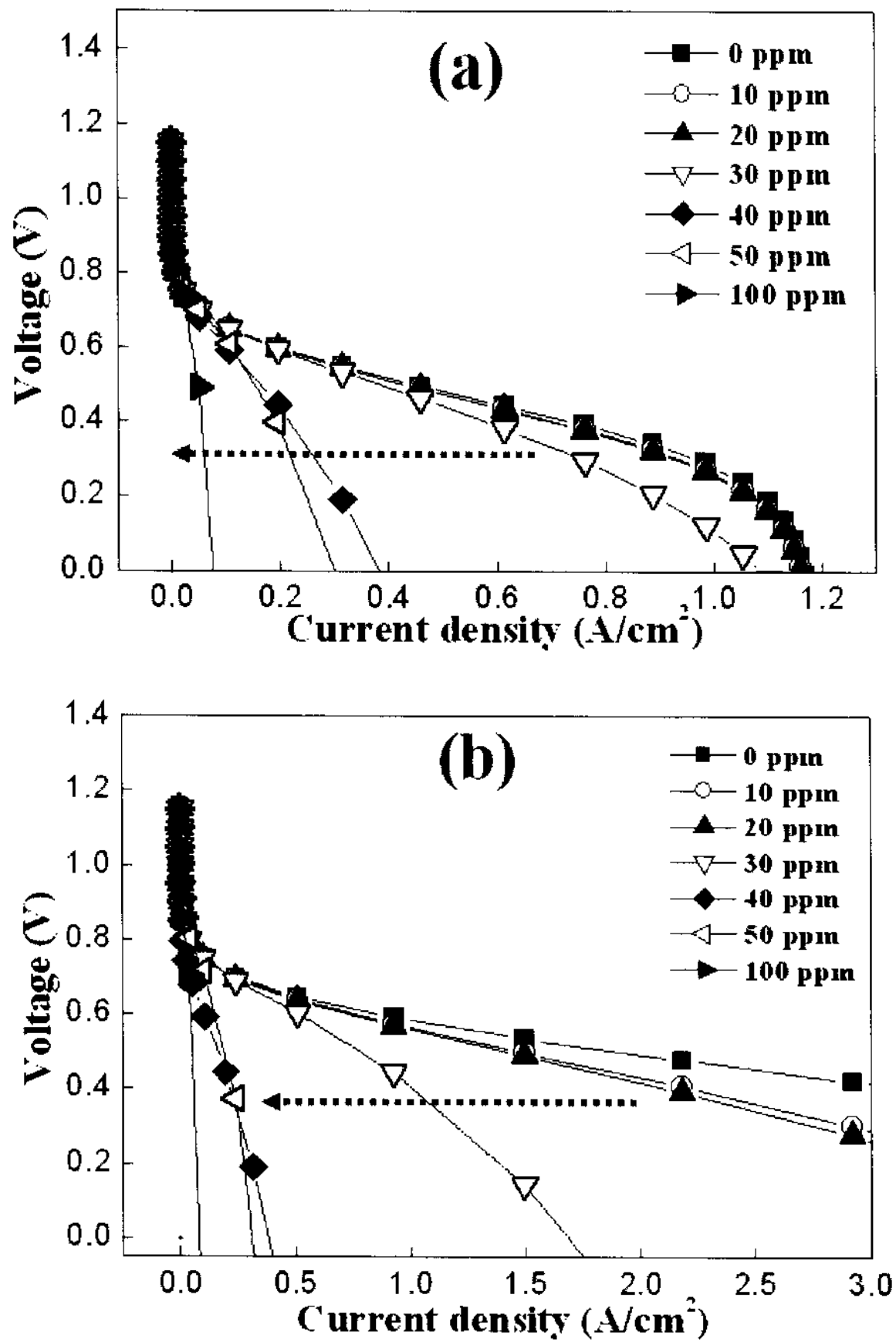


Figure 7. At 30,000 hr cell operating time, the variation of single cell performance with the CO concentration (ppm) contained in the anode feeding gas (0.8 bar H₂, 0.2 bar CO₂). The feeding gases of the cathode (a) air and (b) pure oxygen. Results obtained by considering both anodic and cathodic catalyst layer. The arrow indicates the severe decrease of single cell performance due to increase of the CO concentration (ppm) contained in the anode feeding gas.

공급기체 내에 포함되어 있는 경우 전지성능의 현저한 감소가 일어나게 된다.

3.5. 공기극의 촉매층에 존재하는 백금촉매 양에 따른 전지 성능의 변화

Figure 8은 30,000시간 작동조건 하에서 공기극에 공기가 공급될 때, 공기극의 촉매층에 존재하는 백금 양이 전지성능에 미치는 영향에 대한 모델링 결과를 나타낸다. 촉매층의 백금 양이 클수록 전지성능 감소의 정도가 점차적으로 작아짐을 관찰할 수 있다. 모델링 결과, 촉매층의 백금 양이 0.1 mg/cm²에서 0.4 mg/cm²로 변할 때 전지의 성능이 눈에 띄게 증가하는 것을 알 수 있으나 0.4 mg/cm² 이상에서는 그 증가 정도가 줄어든다. 즉, 많은 양의 백금이 담지될 때 공기극의 산소환원반응이 증가하여 성능은 점차적으로 증가하며, 백금의 가격을 고려할 때 연료전지의 최적성능을 위한 백금촉매의 최적값은

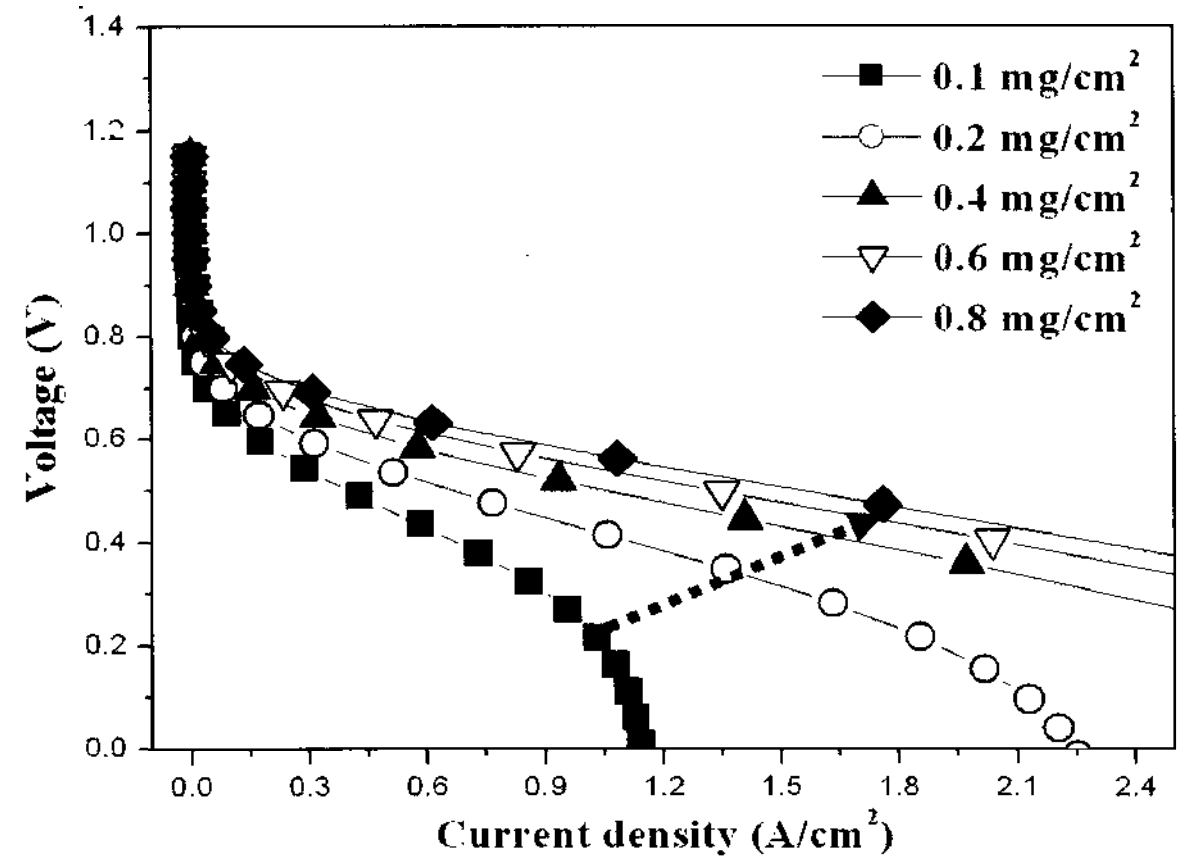


Figure 8. At 30,000 hr cell operating time, the variation of single cell performance with the Pt loading (mg/cm²) of the cathodic catalyst layer. The anode gas is 0.8 bar H₂ and 0.2 bar CO₂ mixture which contained 10 ppm CO. The feeding gas of the cathode is air. Results obtained by considering both anodic and cathodic catalyst layer. The arrow indicates the increase of single cell performance due to increase of the Pt loading (mg/cm²) of the cathodic catalyst layer.

0.4 mg/cm² 정도라 판단된다. 현재 많은 문헌에서 보고된 바와 같이 실험시 최고성능을 얻을 수 있는 최적의 백금의 최소량이 0.2 mg/cm²에서 0.4 mg/cm²라는 점을 생각할 때 얻어진 모델링 결과는 타당하다고 생각된다 [16].

4. 결 론

본 연구에서는 일산화탄소 피독 현상을 바탕으로 고분자전해질 단위전지의 작동시간 경과에 대한 성능의 변화 및 안정성을 예측하였다. 일정 전류밀도에서 연료극의 과전압을 최소화하기 위해서는 수소산화반응의 활성을 증가시켜야 한다. 즉, 연료극의 전기화학적 활성표면적에서 수소로 덮여 있는 표면의 비중을 크게 증가시켜야 하며 이는 연료극의 공급기체 내에 포함된 일산화탄소의 비중을 최소화함으로써 이루어질 수 있다.

연료극에서 발생하는 과전압은 공기극에서 발생하는 과전압에 비해 상대적으로 그 크기가 매우 작다. 20 ppm 이하의 일산화탄소가 연료극의 공급기체 내에 포함되어 있는 경우에는, 전지의 장기 운전시 공기극의 느린 산소환원반응과 공기극 내에 존재하는 백금 촉매 입자의 용해 및 소결 현상들이 단위전지의 성능 저하에 미치는 영향이 상대적으로 매우 크다. 이 경우 작동시간에 대한 단위전지 성능변화는 공기극의 작동시간에 대한 성능변화와 거의 같다고 근사할 수 있다. 그러나 40 ppm 이상의 일산화탄소가 연료극의 공급기체 내에 포함되어 있는 경우 단위전지성능의 안정성이 크게 떨어지게 된다.

단위전지성능의 유지 및 안정성 확보 측면에서 본 모델링

을 통해 다음의 3가지 대안을 도출할 수 있다.

- (1) 연료극에 공급되는 공급기체 내에 포함된 일산화탄소의 양을 20 ppm 이하로 유지한다.
- (2) 연료극에 공급되는 공급기체 내에 포함된 수소의 비율을 60% 이상으로 유지한다.
- (3) 전지의 장기운전 나타나는 공기극 성능저하 현상을 최소화 하기 위하여 촉매층 백금량은 0.4 mg/cm² 이상으로 유지한다.

참고문헌

1. Larminie, J., and Dicks, A., Fuel Cell System Explained, John Wiley & Sons Inc., New York, 2003, pp16-118.
2. Rastler, D., "Challenges for Fuel Cells as Stationary Power Resource in the Evolving Energy Enterprise," *J. Power Sources*, **86**, 34-39 (2000).
3. Springer, T. E., Rockward, T., Zawodzinski T. A., and Gottesfeld, S., "Model for Polymer Electrolyte Fuel Cell Operation on Reformate Feed," *J. Electrochem. Soc.*, **148**(1), A11-A23 (2001).
4. Janssen, G. J. M., "Modeling Study of CO₂ Poisoning on PEMFC Anodes," *J. Power Sources*, **136**(1), 45-54 (2004).
5. Darling, R. M., and Meyers, J. P., "Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs," *J. Electrochem. Soc.*, **150**(11), A1523-A1527 (2003).
6. Yin, K.-M., "Parametric Study of Proton-Exchange-Membrane Fuel Cell Cathode Using an Agglomerate Model," *J. Electrochem. Soc.*, **152**(3), A585-A593 (2005).
7. Cheng, X., Chen, L., Peng, C., Chen, Z., Zhang, Y., and Fan, Q., "Catalyst Microstructure Examination of PEMFC Membrane Electrode Assemblies vs. Time," *J. Electrochem. Soc.*, **151**(1), A48-A52 (2004).
8. Wang, Q., Song, D., Navessin, T., Holdcroft, S., and Liu, Z., "A Mathematical Model and Optimization of the Cathode Catalyst Layer Structure in PEM Fuel Cells," *Electrochim. Acta*, **50**(2-3), 725-730 (2004).
9. Chan, S. H., Goh, S. K., and Jiang, S. P., "A Mathematical Model of Polymer Electrolyte Fuel Cell with CO kinetics," *Electrochim. Acta*, **48**(13), 1905-1919 (2003).
10. Wöhr, M., Holwin, K., Schurnberger, W., Fischer, M., Neubauer, W., and Eigenberger, G., "Dynamic Modeling and Simulation of a Polymer Membrane Fuel Cell Including Mass Transport Limitation," *Int. J. Hydrogen Energy*, **23**(3), 213-218 (1998).
11. Weber, A. Z., and Newman, J., "Modeling Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Chem. Rev.*, **104**(10), 4679-4726 (2004).
12. Wang, C.-Y., "Fundamental Models for Fuel Cell Engineering," *Chem. Rev.*, **104**(10), 4727-4766 (2004).
13. Litster, S., Pharoah, J. G., McLean, G., and Djilali, N., "Computational Analysis of Heat and Mass Transfer in a Micro-structured PEMFC Cathode," *J. Power Sources*, **156**(2), 334-344 (2006).
14. Ramousse, J., Deseure, J., Lottin, O., Didierjean, S., and Maillot, D., "Modeling of Heat, Mass and Charge Transfer in a PEMFC Single Cell," *J. Power Sources*, **145**(2), 416-427 (2005).
15. Russell, A. E., Maniguet, S., Mathew, R. J., Yao, J., Roberts, M. A., and Thompsett, D., "In situ X-ray Absorption Spectroscopy and X-ray Diffraction of Fuel Cell Electrocatalysts," *J. Power Sources*, **96**(1), 226-232 (2001).
16. Gasteiger, H. A., Kocha S. S., Sompalli, B., and Wagner, F. T., "Activity Benchmark and Requirement for Pt, Pt-alloy and Non-Pt Oxygen Reduction Catalyst for PEMFCs," *Appl. Catal. B*, **56**(1-2), 9-35 (2005).