

수소연료 중 일산화탄소의 고분자 전해질 연료전지에 대한 영향

권준택*, 김준범*[†]

*울산대학교 화학공학부

Effect of CO in Anode Fuel on the Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

JUNTAEK KWON*, JUNBUM KIM*[†]

*School of Chemical Engineering, Ulsan Univ.
San 29 Mugeo-dong Nam-gu Ulsan 680-749, Korea

ABSTRACT

Carbon monoxide(CO) is one of the contamination source in reformed hydrogen fuel with an influence on performance of polymer electrolyte membrane fuel cell(PEMFC). The studies of CO injection presented here give information about poisoning and recovery processes. The aim of this research is to investigate cell performance decline due to carbon monoxide impurity in hydrogen. Performance of PEM fuel cell was investigated using current vs. potential experiment, long time(10 hours) test, cyclic feeding test and electrochemical impedance spectra. The concentrations of carbon monoxide were changed up to 10 ppm. Performance degradation due to carbon monoxide contamination in anode fuel was observed at high concentration of carbon monoxide. The CO gas showed influence on the charge transfer reaction. The performance recovery was confirmed in long time test when pure hydrogen was provided for 1 hour after carbon monoxide had been supplied. The result of this study could be used as a basis of various reformation process design and fuel quality determination.

KEY WORDS : PEM fuel cell(고분자 전해질 연료전지), carbon monoxide(일산화탄소), contamination(오염), impedance(임피던스), fuel impurity(연료 불순물)

Subscripts

ads : adsorption
stray : stray inductance

1. 서 론

자동차와 화력 발전소의 화석 에너지 사용에 의한 대기 오염과 지구 온난화 문제가 심각해지고 있다. 유가 상승 등과 같은 석유 기반 에너지 문제가 심각해지고 있으며, 그 해답으로 청정 에너지원인 수소를 이용한 연료전지가 기대를 받기 시작했다

[†]Corresponding author : jbkim@mail.ulsan.ac.kr

다. 최근에는 연료전지에 관련된 연구, 개발 및 상업화를 위한 연구가 전 세계적으로 활발히 이루어지고 있다¹⁾.

고분자전해질 연료전지는 작동 온도가 낮고 시동과 부하 반응시간이 빠르다는 장점이 있다. 수소를 연료로 사용하고 공기를 산화제로 사용하면 배기가스 방출이 없고, 운전시 소음이 없기 때문에 자동차용으로 많이 개발되고 있다. 그리고 높은 전력을 필요로 하는 주거용이나 독립된 공간에서도 높은 에너지 밀도와 효율을 가진 고분자전해질 연료전지가 각광받고 있다²⁾. 그러나 연료인 수소와 공기에 들어있는 불순물들은 연료전지의 구성 요소인 전극(electrode), 전해질막(membrane), 그리고 촉매(catalyst)에 영향을 미치고 결과적으로 연료전지의 성능을 떨어뜨려 연료전지 상용화에 걸림돌로 작용하고 있다. 불순물이 연료전지 성능에 미치는 영향을 고찰하는 것은 연료전지 운전뿐만 아니라 상업화에 있어서도 매우 중요하다. Table 1에 연료전지 운전에 영향을 주는 불순물을 나타내었다³⁾.

연료인 수소는 주로 천연가스인 메탄이나 바이오매스(biomass)와 같은 탄화수소 등으로부터 개질(reformation)을 통해서 생산되고 있다. 개질기(reformer)에서 발생하는 개질가스(reformate gas)의 조성은 약 73%의 H₂와 20% 이하의 CO₂, 2% 이하의 CH₄, 10 ppm 이하의 CO로 최종 공급된다⁴⁾. 메탄이 원료에 불순물로서 공급되었을 경우 메탄 농도 20%까지는 연료전지 성능에 영향을 주지 않으며, 30%는 수소 연료의 회색효과를 일으켜 연료전지 성능에 영향을 주지만, 전극과 MEA에 주는 영향은 없기 때문에 질소와 같은 불활성 기체로 간주된다고 알려져 있다^{5,6)}. 이산화탄소가 공급되었을 경우 농도가 10%일 때는 약 6%, 20%일 때는 약 10%, 30%일 때는 약 12%의 성능이 감소되고, 이는 reverse water-gas shift 반응으로부터 생성된 일산화탄소에 의한 백금 촉매표면의 피독(poisoning) 때문으로 알려져 있다⁷⁻⁹⁾.

일산화탄소는 고분자전해질 연료전지에 사용되

Table 1 Major contaminants in the operation of PEM cells

Impurity	Typical contaminant
Air	N ₂ , NO _x (NO, NO ₂), NH ₃ , O ₃ , SO _x (SO ₂ , SO ₃)
Reformate hydrogen	CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ S, NH ₃ , CH ₄
Bipolar metal plates(end plate)	Fe ³⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Cr ³⁺
Membranes (Nafion)	Na ⁺ , Ca ²⁺
Sealing gasket	Si
Coolants, DI water	Si, Al, S, K, Fe, Cu, Cl, V, Cr
Battlefield pollutants	SO ₂ , NO ₂ , CO, propane, benzene, Oils

는 촉매인 백금과 잘 결합하는 특성을 가지고 있다. 일산화탄소는 수소가 흡착되어 산화가 일어나야 하는 촉매의 활성을 감소시킨다. 일산화탄소의 농도, 노출 시간 및 연료전지의 작동 온도와 사용되는 촉매의 종류에 따라 영향을 받는다고 알려져 있다¹⁰⁻¹²⁾.

본 연구에서는 일산화탄소 농도가 10 ppm까지 함유된 수소를 연료전지에 공급한 경우에 성능변화에 대한 영향을 실험하였다. 이러한 연구결과는 향후 연료전지 자동차와 가정용연료전지의 상용화에 있어서 설계 및 개선에 중요한 기초자료로 활용될 수 있을 것이다. 그리고 국제적인 연료규격 기준 정립 및 대응에 기초가 될 것으로 기대된다¹³⁾.

2. 실험장치

불순물 농도에 대한 고분자전해질 연료전지의 성능 데이터를 얻기 위하여 compact DAQ(data acquisition)를 이용한 연료전지 자동제어 시스템을 Fig. 1과 같이 구성하였고, 농도에 따른 성능 변화에 대한 실험을 수행하였다. 단위전지의 활성

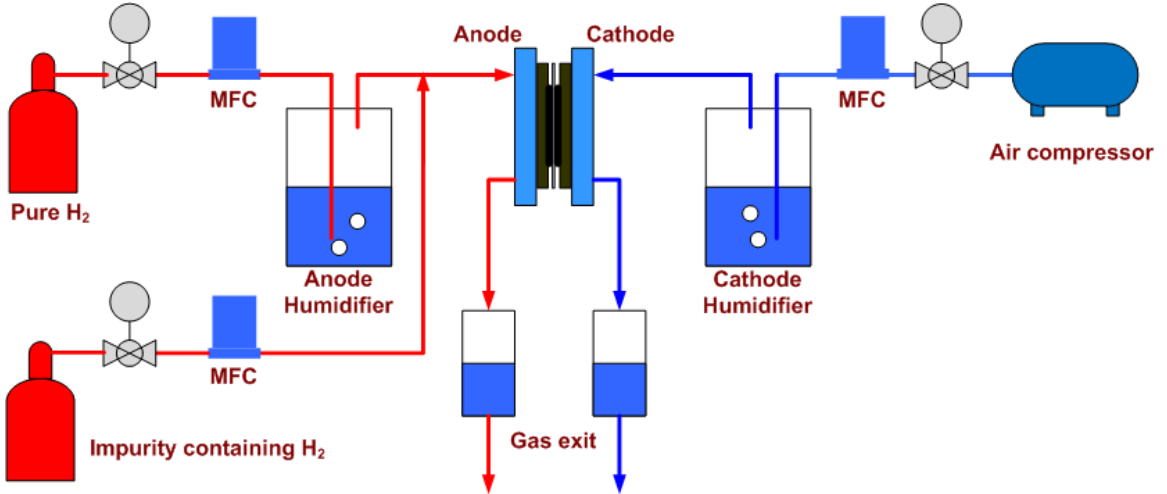


Fig. 1 Schematic representation of single cell test station

면적은 25cm^2 이고, 백금 촉매량은 anode와 cathode에 각각 0.4 mg/cm^2 의 Pt가 함침된 전극을 사용하였다. 전자부하장치(DC electronic load)는 Prodigit사의 3311D(60V/60A, 300W)를 사용하였다. 반응가스는 MFC(mass flow controller, Kofloc, 3660)을 이용하여 상압 조건에서 anode측에 수소 양론비 1.5, cathode측에 공기 양론비 2.0으로 공급하였고, 실험 온도는 anode, cell, cathode 모두 65°C 로 일정하게 유지하였다. anode와 cathode측 가습은 외부가습장비(humidifier, bubble type)를 사용하여 상대습도 100%인 반응가스를 연료전지에 공급하였다. 일산화탄소의 공급은 MFC를 2개 사용하여 순수한 수소와 일산화탄소가 포함된 수소를 혼합하는 방법으로 농도를 제어하면서 anode측으로 공급하였다. 일산화탄소 농도 1 ~ 10 ppm 인 경우에 current density vs. potential curve로 성능을 측정하였고, 1000 mA/cm^2 의 일정 전류밀도 조건하에서 10시간 동안 일산화탄소 농도에 따른 성능을 관찰하였다.

연료전지에서 일어나는 공정(process)의 특성을 분석하기 위해서 전기화학적 분석 장비인 EIS(electrochemical impedance spectra, gamry framework FC-350)를 사용하여 전해질 저항(ohmic resistance), 전하 전달 저항(charge

transfer resistance)을 측정하여 셀(cell)의 성능을 분석하였다.

EIS는 0.1 Hz에서 10000 Hz사이에서 측정하였으며, 교류신호(AC signal)는 직류신호(DC signal)의 10%를 진폭으로 제어하였고, 데이터(data)는 10 points/decade를 주어 부드러운 스펙트라(spectra)를 얻을 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Polarization curve measurement

연료전지의 성능 평가에서 기본적인 실험 결과인 일산화탄소 농도에 따른 polarization curve를 나타내었다. 이 실험은 수소와 공기를 양론비로 공급하고 이때 농도에 따라 계산한 일산화탄소 불순물을 anode측에 공급하면서 polarization curve를 측정하였다. 각 전류에서 1분간 안정화를 가진 후 0.5초 간격으로 100개의 데이터를 측정하고 이에 대한 평균값과 표준편차를 수집하였다. 현재 상용화된 개질기에서 발생하는 일산화탄소의 농도는 약 10 ppm으로 알려져 있기 때문에 일산화탄소 1 ~ 10 ppm 농도에 대한 연료전지의 polarization curve를 Fig. 2에 나타내었다. 전류밀도가 1200

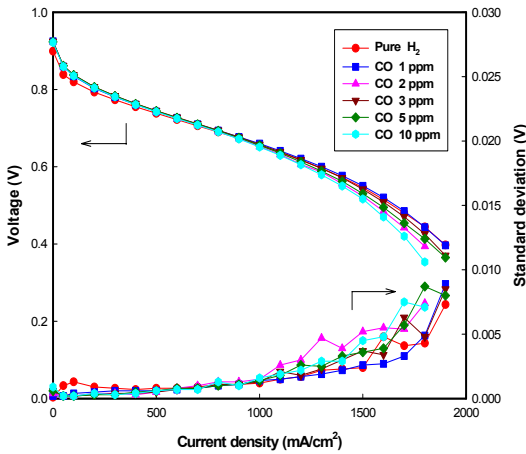


Fig. 2 Polarization curve of fuel cell at CO 1 ~ 10 ppm

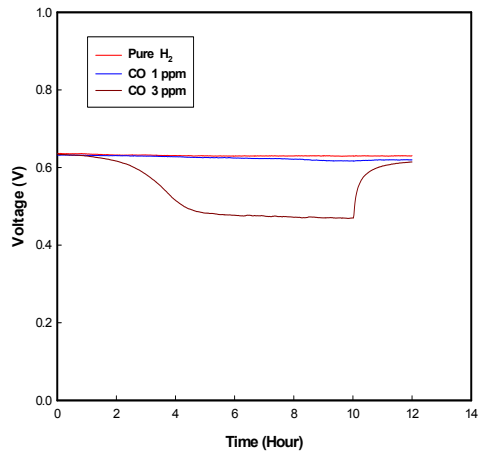


Fig. 3 Comparison of performance for 1 ppm and 3 ppm CO concentration at 1000 mA/cm²

mA/cm²까지는 농도가 증가하더라도 성능의 저하는 보이지 않았다. 고전류밀도 영역인 1800 mA/cm²에서는 순수한 수소에 비하여 일산화탄소가 3 ppm일 경우 약 4%, 5 ppm일 경우 7%, 10 ppm일 경우 약 20%의 성능저하가 관찰되었다. Fig. 2의 표준편차를 통해 고전류 영역에서 운전될 경우 물질 전달 저항(mass transfer resistance)으로 인한 전압의 떨림(fluctuation)의 정도를 알 수 있으며, 표준편차의 차이는 거의 없으므로 고전류영역에서의 물질 전달 저항 증가에 의한 성능저하의 가능성은 적어 보이고, 일산화탄소가 백금 촉매를 피독시켜 촉매활성면적을 감소시킨 영향으로 사료된다. 각 전류밀도에서 2분 동안 유지되었기 때문에 전류밀도가 높아질수록 일산화탄소에 노출된 시간이 길어져서 성능이 저하될 수도 있기 때문에 일산화탄소에 대한 장시간 실험을 수행하였다.

3.2 Long time test

Polarization curve를 통해서 짧은 시간에서 일산화탄소가 연료전지 성능에 미치는 영향을 확인하였다. 실제 운전시 일산화탄소가 연료전지 성능에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 1000 mA/cm²

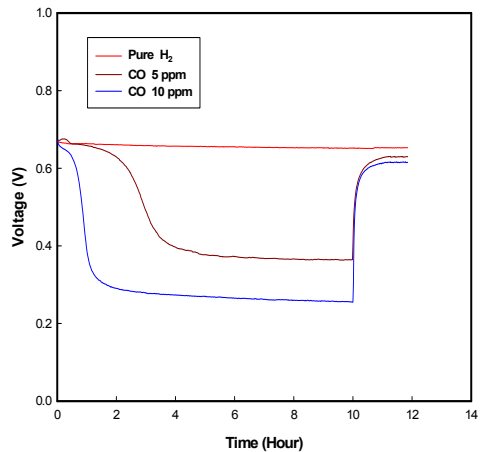


Fig. 4 Comparison of performance for 5 ppm and 10 ppm CO concentration at 1000 mA/cm²

의 일정 전류밀도 조건하에 anode측에 10시간 동안 일산화탄소를 수소에 혼합하여 공급하면서 성능을 측정하였다. 성능 회복을 관찰하기 위하여 10시간 실험 이후에 순수 수소를 1시간 동안 공급하였다. Fig. 3과 Fig. 4에 일산화탄소 농도에 대한 연료전지 성능을 비교하였다. Fig. 3에서 일산화탄소 1 ppm을 공급하였을 때 전압이 0.6171 V(2%

감소)로 낮아졌고, 일산화탄소 3 ppm을 공급하였을 경우에는 전압이 0.4697 V(25.4% 감소)로 낮아졌고, 순수한 수소를 1시간 동안 공급한 후에 0.6194 V까지 성능이 회복되었다. Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 일산화탄소 5 ppm과 10 ppm을 10시간 동안 공급한 경우에 전압이 0.4022 V(39.3% 감소), 0.2549 V(61.9%감소)까지 낮아졌고, 순수한 수소를 1시간 공급한 후에는 각각 0.6296 V, 0.6148 V까지 회복되었다. 일산화탄소의 농도가 높아질수록 성능 감소율도 높아졌고, 전압이 떨어지는 시간도 빨라지는 것이 관찰되었다. 이는 일산화탄소 농도에 의한 피독율이 높아진 것으로 사료되어진다. 본 실험을 통하여 일산화탄소에 피독된 연료전지도 순수한 수소를 공급하여 회복이 가능한 것을 알 수 있었다.

3.3 Cyclic feeding test

일산화탄소에 10시간 노출 후 순수 수소를 주입하여 성능 회복이 가능한 것으로 관찰되었지만, 성능 회복 후 다시 일산화탄소에 노출되었을 경우의 연료전지 성능 저하율과 회복율 등에 미치는 영향을 확인하기 위해서 1000 mA/cm²의 일정전류밀도 조건하에서 2시간 동안 일산화탄소를 수소에 혼합하여 공급한 후 30분 동안 순수 수소를 공급하는 사이클 실험을 수행하였다.

Fig. 5에 일산화탄소 5 ppm과 10 ppm 사이클 실험 결과를 나타내었다. 일산화탄소 농도가 높을수록 성능 저하가 큰 것을 알 수 있었으며, 일산화탄소에 의하여 성능이 저하된 이후 순수 수소를 공급한 경우에 성능은 회복되었다. 2번째 사이클부터 성능이 저하되는 속도가 증가된 것을 볼 수 있으며, 실험이 반복될수록 성능 저하율과 성능 저하 속도가 증가되는 것을 알 수 있었다. 성능이 계속 저하되는 것이 아니라 한계 전압에서 유지되는 것의 한 가지 가능성은 일산화탄소가 이산화탄소로 전환되는 반응이다. 일반적으로 “Water-gas shift reaction”으로 알려진 아래와 같은 반응식(1)에 의하여

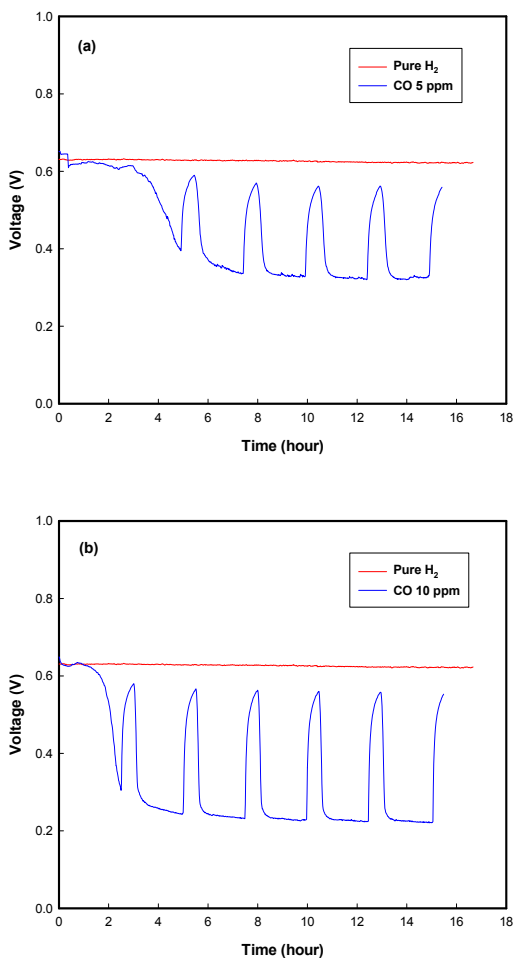
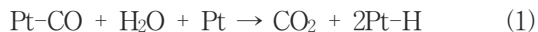


Fig. 5 Cyclic feeding of CO containing hydrogen and pure hydrogen at 1000 mA/cm²: (a) CO 5 ppm, (b) 10 ppm



일산화탄소가 연료전지 내부에 축적되지 않아 성능이 계속 떨어지지 않는 것으로 추측되어진다. 일산화탄소에 의한 성능 감소 이후 순수한 수소를 공급한 경우에 빠른 성능 회복을 보이는 것은 cathode에서 전해질막을 통하여 확산된 미량의 산소에 의한 것으로 사료되며 반응은 아래의 식(2)와 (3)과 같다.

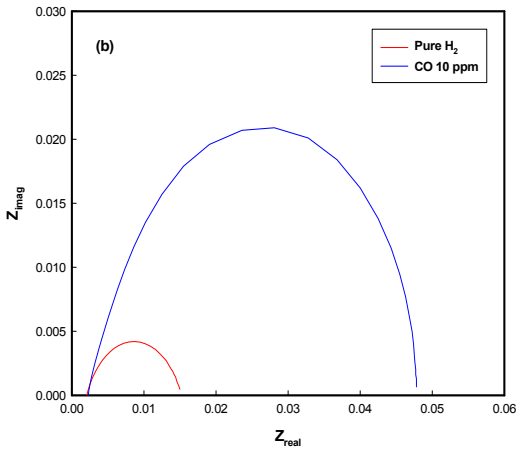
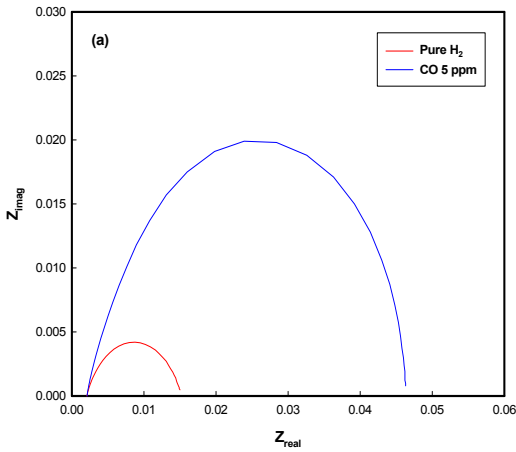
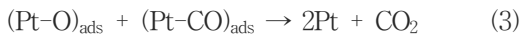


Fig. 6 Nyquist plots of EIS measured at different CO concentrations: (a) 5 ppm, (b) 10 ppm



일산화탄소에 의한 성능 감소의 원인을 알아보기 위해서 임피던스를 측정하였고, 일산화탄소에 2시간 노출 후 30분 동안 순수한 수소를 공급하는 사이클 실험 전후의 임피던스 측정결과를 Fig. 6에 나타내었다. 농도가 높을수록 전하 전달 저항(charge transfer resistance)이 증가하는 하는 것

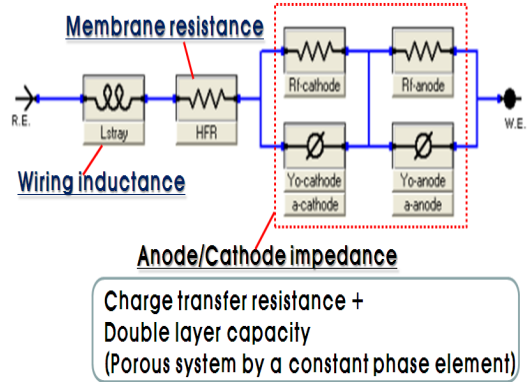


Fig. 7 Equivalent circuit for evaluation of impedance spectra

Table 2 Result of charge transfer resistances

Resistance	Anode	Cathode
Pure H ₂	0.0104	0.0017
CO 3 ppm	0.0133	0.0045
Pure H ₂	0.0174	0.0026
CO 5 ppm	0.0366	0.0077
Pure H ₂	0.0139	0.0021
CO 10 ppm	0.0639	0.0040

을 알 수 있었고, 고주파수(high frequency) 영역에서 시작되는 저항은 일산화탄소의 농도가 증가하더라도 일정하게 측정되었다. 이것은 ohmic conduction process와 연관된 저항으로서 일산화탄소가 전해질막에 손상을 주는 요인은 아닌 것으로 사료된다.

정량적인 분석을 위하여 Fig. 7과 같은 등가회로를 이용하였다. 전해질 저항(electrolyte resistance)을 의미하는 HFR은 막저항(membrane resistance)를 나타내며, 상호유도 효과(mutual induction effect)에 의한 wiring inductance는 Lstray로 나타내었다. 다공성 시스템(porous system)을 포함한 전하이중층(double layer capacity)을 나타내는 CPE(constant phase

element)를 전하 전달 저항(Rf)과 병렬로 연결하여 anode와 cathode의 임피던스(impedance)를 표현하였다. 전하 전달 저항의 결과를 Table 2에 나타내었다. 일산화탄소의 농도가 높을수록 anode의 전하 전달 저항이 증가하는 것을 정량적으로 볼 수 있었으며, cathode의 전하 전달 저항도 증가했지만 절대값의 증가는 anode측 전하 전달 저항과 비교하여 미미하였다. 이와 같은 결과는 촉매 표면에서 수소의 산화반응과 일산화탄소의 산화반응이 경쟁적으로 진행되어 저항이 커진 것으로서 수소가 흡착되어 산화가 일어나야 하는 촉매의 활성면적을 일산화탄소가 감소시킨 것으로 사료된다. 일산화탄소가 백금 촉매에 흡착되어 anode의 전하 전달 저항을 증가시킨 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서 정치형 개질기와 수소충전소에서 천연가스를 개질하여 공급되는 수소 연료에 포함될 수 있는 불순물인 일산화탄소가 연료전지에 공급될 경우의 성능 변화를 관찰하였다. 현재 상용화된 개질기에서 생성되는 일산화탄소의 농도인 10 ppm이하로 공급하면서 성능저하 및 회복에 대한 실험을 수행하였다.

- 1) Polarization curve 측정결과 전류밀도가 1200 mA/cm²까지는 일산화탄소의 농도가 증가하더라도 성능의 저하는 보이지 않았지만 고전류 영역인 1800 mA/cm²에서는 순수한 수소의 경우에 비하여 일산화탄소의 농도가 높을수록 성능 저하가 높아지는 것으로 관찰되었다.
- 2) 1000 mA/cm²의 일정한 전류밀도에서 10시간 동안 실험을 수행한 결과 일산화탄소 농도가 높을수록 성능이 저하되었지만 순수한 수소를 1시간 동안 공급한 후에는 약 98%까지 성능이 회복되었다.
- 3) 10시간 동안 일산화탄소가 공급된 후 순수한 수소를 공급한 경우에 성능의 회복은 가능하지만 반복실험을 수행한 경우 2번째 사이클부터

성능의 저하속도가 증가하였으며, 일산화탄소 농도가 낮더라도 일산화탄소에 의한 노출이 반복된다면 성능이 급격이 저하되는 것을 알 수 있었다.

- 4) 전기화학적 분석방법인 임피던스 측정을 수행한 결과 전하 전달 저항이 증가하는 것으로부터 일산화탄소가 촉매활성면적을 감소시켜서 연료전지의 성능을 저하시키는 것을 확인할 수 있었다. 등가회로를 이용하여 일산화탄소 농도에 대한 anode와 cathode의 전하 전달 저항의 증가를 정량적으로 비교할 수 있었다.
- 5) 일산화탄소에 의하여 성능이 계속 저하되지 않고 어느 한계 전압에서 유지되는 것은 water-gas shift reaction에 의한 것으로 추측된다. 순수한 수소에 의하여 연료전지 성능이 회복되는 것은 막을 통해 cathode에서 확산된 산소에 의한 것으로 사료된다.

후 기

이 논문은 2008년 울산대학교 연구비의 지원을 받아 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) 손재익, “수소, 연료전지기술”, 한국화학공학회지, Vol. 42, No. 1, 2004, pp. 1-9.
- 2) F. Jing, M. Hou, W. Shi, J. Fu, H. Yu, P. Ming, B. Yi, “The effect of ambient contamination on PEMFC performance”, Journal of Power Sources, Vol. 166, 2007, pp. 172-176.
- 3) X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z. S. Liu, H. Wang, J. Shen, “A review of PEM hydrogen fuel cell contamination : Impacts, mechanisms, and mitigation”, Journal of Power Sources, Vol. 165, 2007, pp. 739-756.
- 4) A. L. Dicks, “Hydrogen generation from natural

- gas for the fuel cell systems of tomorrow”, *Journal of Power Sources*, Vol. 61, 1996, pp. 113-124.
- 5) B. Ibeh, C. Gardner, M. Ternan, “Separation of hydrogen from a hydrogen/methane mixture using a PEM fuel cell”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, 2007, pp. 908-914.
- 6) 서중근, 권준택, 김준범, 정중태, 김우식, “수소연료 중의 메탄에 의한 고분자전해질 연료전지 성능변화 연구”, *한국수소 및 신에너지학회논문집*, Vol. 18, No. 4, 2007, pp. 432-438.
- 7) F. A. de Bruijin, D. C. Papageorgopoulos, E. F. Sitters, G. J. M. Janssen, “The influence of carbon dioxide on PEM fuel cell anodes”, *Journal of Power Sources*, Vol. 110, 2002, pp. 117-124.
- 8) T. Gu, W. K. Lee, J. W. Van Zee, “Quantifying the reverse water gas shift reaction inside a PEM fuel cell”, *Applied Catalysis B : Environmental*, Vol. 56, 2005, pp. 43-49.
- 9) 서중근, 권준택, 김준범, “연료중의 이산화탄소 불순물에 의한 고분자전해질연료전지의 성능변화 연구”, *Journal of the Korean Electrochemical Society*, Vol. 11, No. 1, 2008, pp. 42-46.
- 10) D. L. Trimm, “Minimization of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 296, 2005, pp. 1-11.
- 11) S. Jimenez, J. Soler, R. X. Valenzuela, L. Daza, “Assessment of the performance of a PEMFC in the presence of CO”, *Journal of Power Sources*, Vol. 151, 2005, pp. 69-73.
- 12) N. Wagner, E. Gulzow, “Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell”, *Journal of Power Sources*, Vol. 127, 2004, pp. 341-347.
- 13) 이택홍, 천영기, “수소품질국제표준화동향 및 대응기술에 관한 연구”, *한국수소 및 신에너지학회논문집*, Vol. 17, No. 4, 2006, pp. 454-460.