

연료중의 이산화탄소 불순물에 의한 고분자전해질연료전지의 성능변화 연구

서중근 · 권준택 · 김준범*

울산대학교 화학공학부 연료전지연구실

(2007년 12월 6일 접수 : 2007년 12월 13일 채택)

Effect of Carbon Dioxide in Fuel on the Performance of PEMFC

Junggeun Seo, Juntaek Kwon, and Junbom Kim*

Department of Chemical Engineering, University of Ulsan San 29, Mugeodong, Ulsan 680-749, Korea

(Received December 6, 2007 : Accepted December 13, 2007)

초 록

연료전지는 수소를 직접 사용하는 것이 가장 효율이 높지만 가정이나 사무실에서는 수소 저장탱크를 사용하기 보다는 도시가스(메탄가스)를 연료 source로 하여 수소를 생산하는 것이 유리하다. 연료전지에 사용하는 수소는 천연가스나 바이오가스, 탄화수소계열의 연료를 개질하여 생산하며 개질반응과정에서 필연적으로 여러 성분의 불순물이 포함되어 있다. CO, CO₂, H₂S, NH₃, CH₄ 등의 불순물이 포함된 수소연료가 PEM fuel cell에 공급되면 연료전지 성능에 영향을 준다고 보고되어 있다. 이러한 영향에는 전극 촉매의 피독에 의한 kinetic losses, 전해질막과 촉매이온층의 양이온 전도성 감소에 의한 ohmic losses 그리고 촉매층의 구조나 소수성 감소에 의한 mass transport losses가 있다. 개질기에서 생산된 수소연료는 약 73%의 H₂와 20% 이하의 CO₂, 5.8% 이하의 N₂, 2% 이하의 CH₄, 10 ppm 이하의 CO로 최종 공급된다. 본 연구에서는 연료 중에 CO₂가 고분자전해질 연료전지 anode측 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 실험은 연료전지에 공급되는 연료중에 CO₂ 농도를 10%, 20%, 30%로 전류와 전압의 성능곡선과 장시간(10시간) 실험 그리고 임피던스를 측정하였다. 또한 가스크로마토그래피를 이용하여 순수한 수소와 CO₂가 함유된 수소의 혼합을 통해 나온 연료전지 inlet에서의 불순물의 농도를 검증하였다.

Abstract : Even though fuel cell have high efficiency when pure hydrogen from gas tank is used as a fuel source, it is more beneficial to generate hydrogen from city gas(mainly methane) in residential application such as domestic or office environments. Thus hydrogen is generated by reforming process using hydrocarbon. Unfortunately, the reforming process for hydrogen production is accompanied with unavoidable impurities. Impurities such as CO, CO₂, H₂S, NH₃, and CH₄ in hydrogen could cause negative effects on fuel cell performance. Those effects are kinetic losses due to poisoning of the electrode catalysts, ohmic losses due to proton conductivity reduction including membrane and catalyst ionomer layers, and mass transport losses due to degrading catalyst layer structure and hydrophobic property. Hydrogen produced from reformer eventually contains around 73% of H₂, 20% or less of CO₂, 5.8% of less of N₂, or 2% less of CH₄, and 10ppm or less of CO. This study is aimed at investigating the effect of carbon dioxide on fuel cell performance. The performance of PEM fuel cell was investigated using current vs. potential experiment, long run(10 hr) test, and electrochemical impedance measurement when the concentrations of carbon dioxide were 10%, 20% and 30%. Also, the concentration of impurity supplied to the fuel cell was verified by gas chromatography(GC).

Keywords : PEM Fuel cell, Carbon dioxide, Contamination, Impedance, Fuel impurity.

1. 서 론

최근 국제 유가가 가파르게 상승하는 추세에 있고, 화석에너지의 사용량이 급격히 증가하면서 지구온난화에 따른 기후변화가 심각한 문제로 대두되고 있다. 수소를 연료로 사용하는 연료전지는 반응성이 뛰어나고, 산소와 반응한 후 물을 생성하기 때문에 공해물질의 배출이 없어서 특히 자동차분야와 분산형 전

원으로서 가정용 및 소규모 발전용으로 관심이 높아지고 있다. 이에 따라 연료전지의 소재 제작 및 제어기술도 많은 성장을 보이고 있지만 주변기구나 수명에 대한 더 많은 연구가 이루어져야 될 것이다. 현재 연료전지에 공급되는 연료의 표준화가 이루어지고는 있으나 초기 단계이므로 연구되어야 할 분야가 많이 있는 실정이다.¹⁾

공급되는 연료의 표준화 연구가 일본과 미국을 중심으로 활발하게 진행되고 있다. 일본은 JARI연구소에서 자동차용 연료

*E-mail:jbkim@mail.ulsan.ac.kr

전지의 연료중 불순물에 대한 성능 연구를 진행하고 있으며, 자동차용 수소연료에 대한 기준설정을 위하여 연구에 박차를 가하고 있다. 이러한 시점에서 표준화에 대하여 우리나라가 소극적으로 대처할 경우에는 향후 자동차나 정지형 연료전지 시장에서 일본이나 선진국의 기술표준에 구속되는 상황에 이르게 될 수 있어 상당한 어려움을 겪을 수 있다. 따라서 연료전지에 공급되는 수소연료의 표준화 연구에 박차를 가하여 세계적 표준화에 적극적으로 대응할 필요성이 있다.²⁾

수소는 자연계에서 거의 존재하지 않기 때문에 다른 연료원으로부터 생산해야만 한다. 연료전지는 수소를 직접 사용하는 것이 가장 효율이 높지만 가정이나 사무실에서는 수소저장탱크를 사용하기 보다는 도시가스(천연가스)를 연료 source로 하여 수소를 생산하는 것이 유리하다.³⁾ 탄화수소를 개질하여 수소를 생산할 경우 개질 반응 과정에서 필연적으로 일산화탄소, 황화수소, 암모니아, 메탄 등의 부산물이 포함되고, 이러한 부산물 중 일부는 연료전지에 불순물로 작용할 수 있다.⁴⁾ Table 1은 불순물이 연료전지 성능에 미치는 영향을 분류하여 나타내었다. 불순물이 포함된 수소연료가 PEMFC의 anode에 공급되면 전극이나 MEA에 손상을 주거나 성능저하가 발생할 수 있다.^{5,6)} 개질기에서 생산된 수소연료는 약 73%의 수소와 20% 이하의 이산화탄소, 5.8% 이하의 질소, 2% 이하의 메탄, 10 ppm 이하의 일산화탄소로 최종 공급된다. 일산화탄소는 저온형 연료전지에서는 연료극을 피독시키는 촉매독으로 작용한다고 보고되고 있으며, 일산화탄소와 이산화탄소의 anode측 영향에 대한 연구는 많이 진행되었으나 메탄에 대한 연구는 약 20% 까지, 이산화탄

소의 경우는 10%까지는 영향이 없는 것으로 보고되고 있고, 따라서 본 연구에서는 개질기의 성능이 악화될 경우에 다량의 이산화탄소가 anode측에 공급될 경우에 대한 연구를 수행하였다.^{7,8)} 이는 개질기의 성능악화로 이산화탄소가 고농도로 공급될 경우에 대한 영향을 예측하고 향후 연료의 규격을 정하는데 표준이 될 수 있을 것이다. 본 연구에서는 이산화탄소 농도가 10%, 20%, 30% 함유된 수소를 연료전지에 공급한 경우에 성능변화에 대한 영향을 실험하였다. 이와 같은 결과는 각종 연료개질기의 설계 및 연료기준 정립에 기여할 수 있을 것이며 불순물이 연료전지에 미치는 영향을 최소화할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험

2.1 시스템 구성

불순물 농도에 따른 고분자전해질 연료전지의 성능 데이터를 얻기 위해 National Instrument사의 Compact DAQ(cDAQ)를 이용한 연료전지 자동제어 시스템을 Fig. 1과 같이 구성하여 이산화탄소 농도에 따른 성능 변화에 대한 실험을 수행하였다. 단위전지의 면적은 25 cm²이고 백금 촉매량은 anode와 cathode에 각각 0.4 mg/cm²의 Pt가 함침된 전극을 사용하였다. 반응가스는 MFC (Kofloc, 3660)를 이용하여 anode측 수소양론비 1.5, cathode측 공기양론비 2.0으로 공급하였고, 실험 온도는 anode, cell, cathode 모두 65°C로 일정하게 유지하였다. 연료전지와 외부가습 장비인 humidifier에는 RTD 온도 센서가 부착되어 temperature controller(한영전자, NX4)를 이용한 PID 제어 방식을 사용하였고, 전자부하장치(DC Electronic load)는 Prodigit사 3311D (60V/60A, 300W)를 사용하였다. 또한 불순물의 분석은 헬륨을 운반기체로 가스크로마토그래피(영린기기, ACME 6000GC)를 이용하여 분석하였다.

2.2 실험 조건

이산화탄소 농도 10%, 20%, 30% 인 경우에 current vs. potential curve로 성능을 측정하였고, 1000 mA/cm²의 일정 전

Table 1. Impurity effect on fuel cell

Type	Effect on cell
Kinetic effect	Poisoning of the electrode catalysts
Conductivity effect	Increase in solid electrolyte resistance including membrane and catalyst layer ionomer
Mass transfer effect	Catalyst layer structure and hydrophobicity changes causing a mass transfer problem

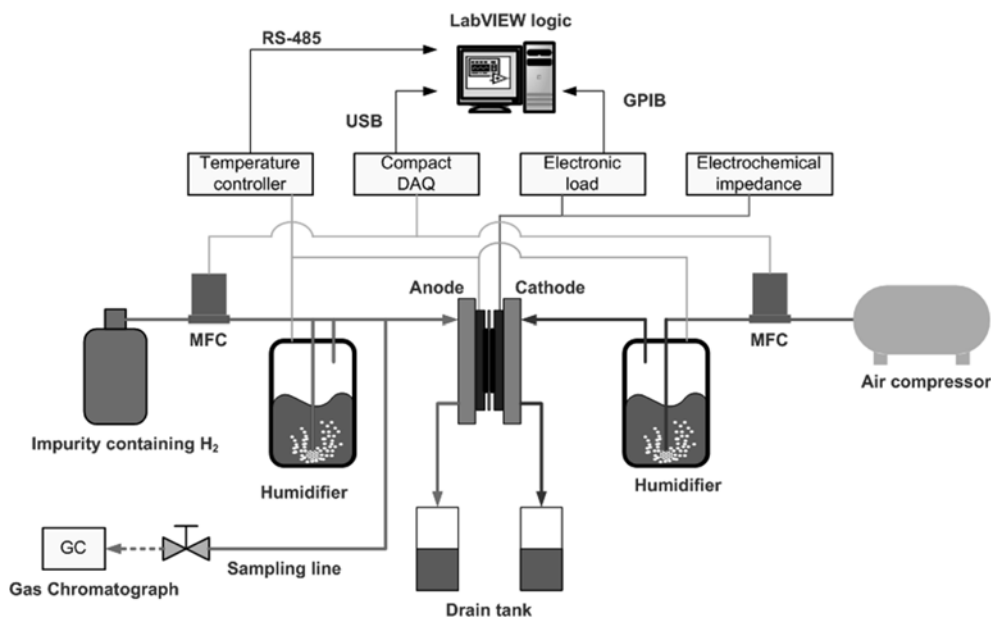


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

류밀도 조건하에서 10시간 동안 이산화탄소 농도에 따른 성능을 관찰하였다.

전해질 저항(electrolyte resistance), 전하 전달 저항(charge transfer resistance), 물질 전달 저항(mass transfer resistance)을 측정하여 연료전지에서 일어나는 반응의 특성을 분석하기 위해서 전기화학적 분석 장비인 Electrochemical impedance measurement(Solatron, SI1280B) 장비를 사용하였고, 10시간 동안 이산화탄소를 공급한 후에 순수 수소를 1시간 동안 공급하여 성능 회복을 관찰하였다. Electrochemical impedance spectra는 0.5A의 교류신호(AC signal)진폭으로 제어하였으며, 0.1 Hz에서 10000 Hz사이에서 측정하였고, data는 10 points/decade를 주어 매끄러운 spectra를 얻을 수 있었다.⁹⁾

혼합된 이산화탄소 농도를 가스 크로마토그래피(ACME, 6000GC)를 이용하여 분석하였고, 헬륨을 운반기체로 사용하고 TCD(thermal conductivity detector) 검출기를 이용하여 분석하였다. 오븐 온도는 초기 40°C에서 2분 유지한 뒤 분당 30°C 속도로 120°C까지 승온하여 2분 동안 유지하였고, 주입온도와 TCD 검출기의 온도는 150°C로 유지하고, TCD 검출기의 감도는 6으로 설정하였다. HP-PLOT/U capillary 칼럼을 사용하였으며, 칼럼유량은 3 ml/min으로 제어하였다. 시료주입량은 0.25 ml/min, 분할비는 5/1로 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Inlet의 이산화탄소의 농도 분석

본 연구는 개질기에서 생산된 수소중에 함유된 이산화탄소의 농도에 따른 연료전지 성능 변화에 대한 실험으로서 실제 혼합된 가스 농도의 검증이 필요하였다. Fig. 2는 이산화탄소 농도에 따른 calibration curve이고, 결과를 식(1)로 나타내었고, 결정계수(coefficient of determination, R^2)는 0.9992이었다.

$$y = (5.5334)x - 1.1493 \quad (1)$$

y는 GC에서 측정된 면적이며, x는 이산화탄소의 농도이다. 이산화탄소 농도의 분석 결과는 Table 2에 나타내었다. 결과로부터 순수 수소와 이산화탄소가 함유된 수소의 혼합이 최대 0.8% 오차 이내로 적절하게 수행된 것으로 판단되었다.

3.2 이산화탄소 농도에 따른 성능평가

이산화탄소 자체는 메탄과 마찬가지로 불활성기체로 볼 수 있

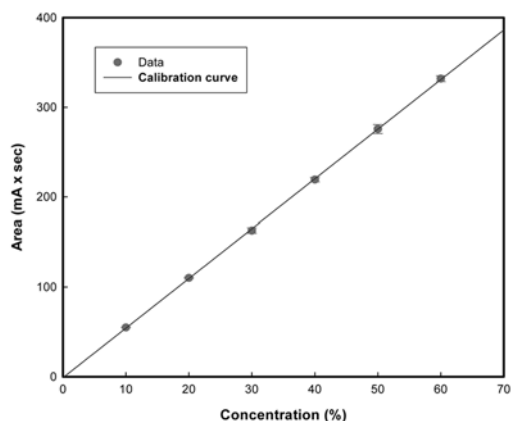


Fig. 2. Calibration curve of CO₂ concentrations.

Table 2. Result of CO₂ concentrations

Controlled Concentration	10%	20%	30%
1	54.0587	108.9884	159.271
2	54.037	105.7995	160.3322
3	53.7734	106.5327	162.7783
Average	53.9564	107.1069	160.7938
Measured Concentration	9.96%	19.56%	29.27%

지만 아래와 같이 이산화탄소가 일산화탄소로 전환되는 reverse water-gas shift 반응에 의해 일산화탄소가 미량 생성되어 연료전지의 성능이 감소될 수도 있다.

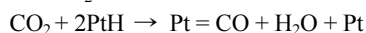
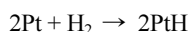


Fig. 3은 이산화탄소 농도에 대한 연료전지의 polarization curve를 나타낸 것이다. 각 전류에서 1분간 안정화를 가진 후 0.5초 간격으로 100개의 데이터를 측정하고 이에 대한 평균값과 표준편차를 수집하였다. 이산화탄소의 농도가 증가할수록 연료전지의 성능이 감소하는 것을 볼 수 있었으며, 이산화탄소의 농도가 10%일 때는 약 3.5%, 현재 상용화된 개질기에서 생산되는 수소에 함유된 이산화탄소의 최대 농도인 20%일 때는 약 6%, 30%일 때는 약 10%의 성능저하를 보였다. 전압의 편차를 나타내는 표준편차는 농도가 증가하여도 변화가 없었다. Fig. 4에서 성능 저하 후 순수 수소를 공급하면서 polarization curve를 측정하여 성능이 회복되는지의 여부를 확인하였다. 이러한 결과로부터 짧은 시간에서는 이산화탄소의 수소 농도 희석에 의한 성능 저하가 일어나 순수한 수소를 공급한 후에는 성능이 회복되는 것으로 사료되어진다. 장기 운전시 이산화탄소가 연료전지 성능에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 1000 mA/cm²의 일정 전류밀도 조건하에 anode측에 10시간 동안 이산화탄소를 수소에 혼합하여 주입하면서 성능을 측정하였다. 성능 회복을 관찰하기 위해 10시간 실험 이후에 순수 수소를 1시간 동안 공급하였다. Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 10시간 동안 이산화탄소를 공급하였을 때 농도가 10%일 때는 약 6%, 20%일 때는 약 10%, 30%일 때는 약 12%의 성능이 감소되었고, 이후 1시간동안 순수수소를 공급하여 이산화탄소의 농도와 상관없이

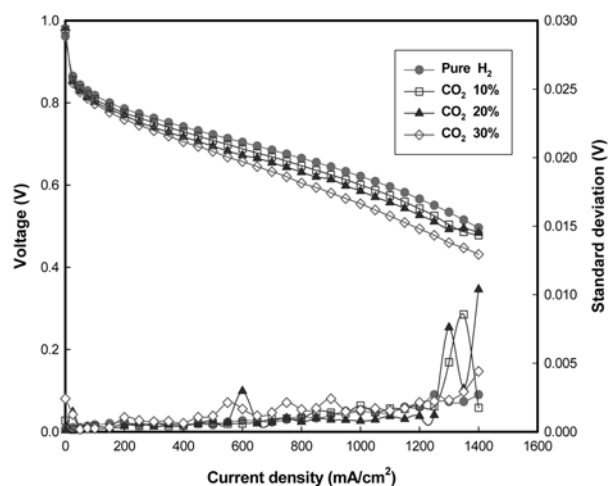


Fig. 3. Polarization curve of fuel cell at various CO₂ concentrations.

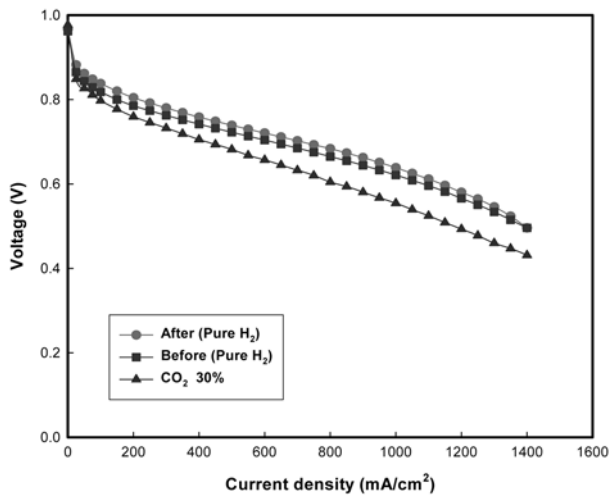


Fig. 4. Polarization curve for verifying performance recovery.

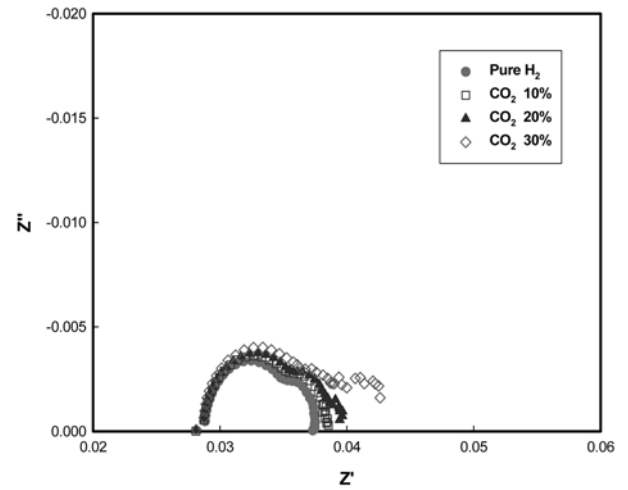


Fig. 6. Impedance analysis at 400 mA/cm².

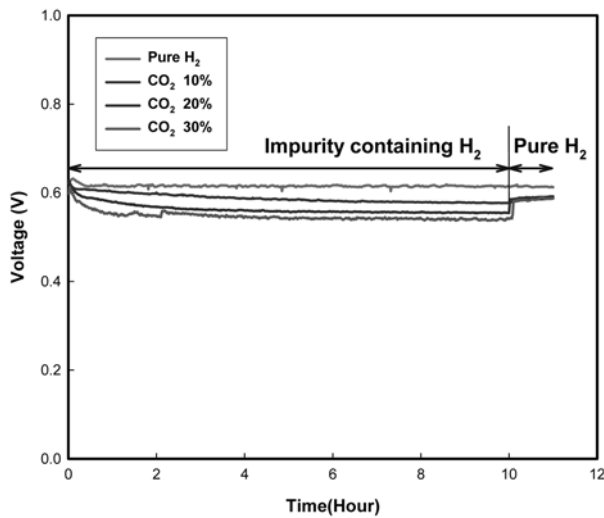


Fig. 5. Effect of CO₂ concentration at 1000 mA/cm².

약 96%의 성능 회복되었다. 농도가 높을수록 성능이 저하되었지만 성능 회복은 농도에 상관없이 일정한 것을 알 수 있었고, 100% 회복은 되지 않았다. Reverse water-gas shift 반응으로부터 생성된 일산화탄소에 의하여 일정 부분의 Pt 촉매표면이 피독된 것으로 사료된다.

이 원인을 알아보기 위하여 400, 800, 1000, 1200 mA/cm²의 전류밀도 조건하에서 임피던스를 이용하여 분석한 결과를 Fig. 6~9에 나타내었다. High frequency 영역에서 시작되는 contact resistance는 이산화탄소의 농도가 증가하더라도 일정하게 측정되었다. 이것은 ohmic conduction process와 연관된 resistance로서 membrane의 ionic resistance를 나타내므로 불순물인 이산화탄소는 membrane에 damage를 주는 요인은 아닌 것으로 사료된다. Mass transfer와 관련된 low frequency 영역에서는 이산화탄소의 농도가 높을수록 charge transfer resistance가 증가하는 것이 관찰되었다. 400, 800, 1000 mA/cm²의 낮은 전류밀도에서도 이산화탄소의 농도가 증가할수록 charge transfer resistance가 증가하는 것으로 보아 수소가 반응할 수 있는 촉매의 active site가 감소된 것으로 사료되어진다.

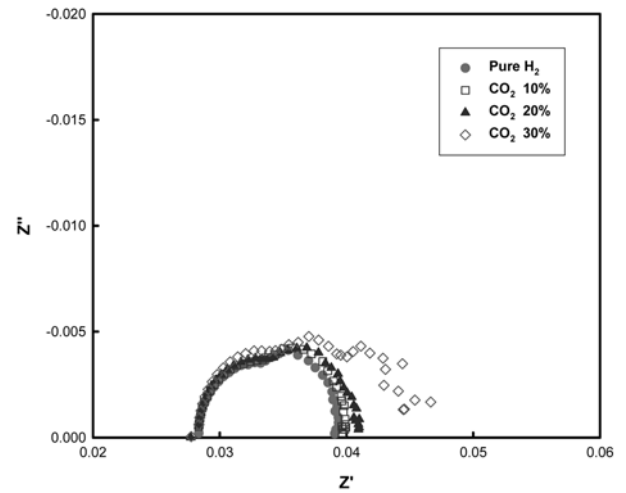


Fig. 7. Impedance analysis at 800 mA/cm².

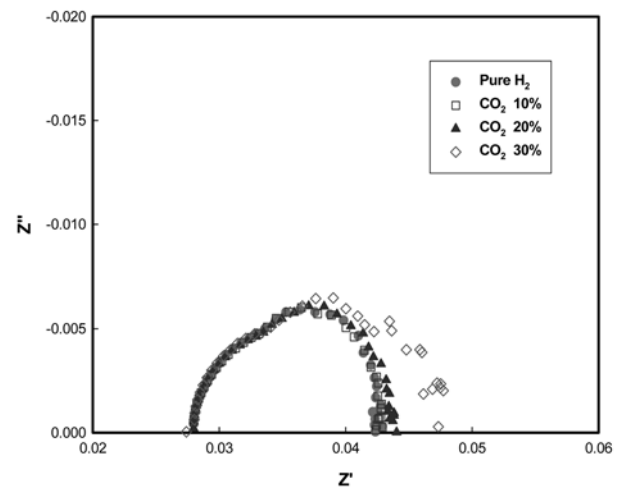


Fig. 8. Impedance analysis at 1000 mA/cm².

이산화탄소의 농도가 30%일 경우에는 1200 mA/cm²의 높은 전류밀도에서 mass transport effect가 나타나는 것으로 보아 이산

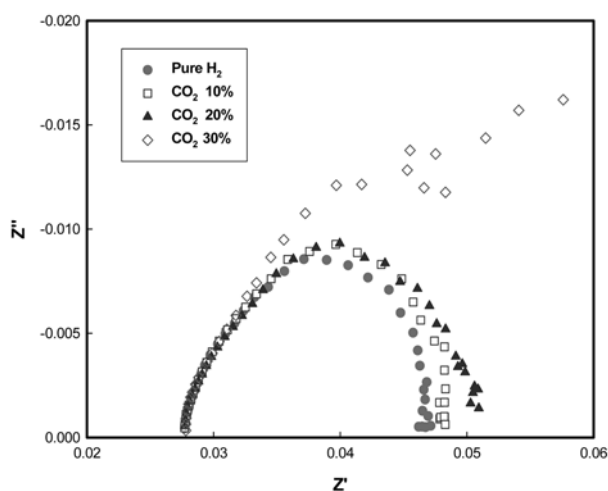


Fig. 9. Impedance analysis at 1200 mA/cm².

화탄소로 인한 연료회식 효과에 더불어 reverse water-gas shift 반응에 의해 발생된 일산화탄소가 Pt 촉매에 흡착되어 수소가 반응할 수 있는 촉매의 active site를 감소시켜 연료전지 성능이 저하되는 것으로 사료된다.^{8,10)} 따라서 고분자 전해질 연료전지에서 이산화탄소에 의한 성능 저하는 mass transfer limitation 때문인 것으로 사료되어진다. 이와 같은 결과로부터 개질기 설계 시 생산된 수소에 불순물인 일산화탄소와 이산화탄소의 농도 기준이 중요하다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 개질기에서 공급되는 수소 연료 중 불순물인 이산화탄소의 농도가 높아졌을 경우 연료전지의 성능 변화를 관찰하는 방법으로 이산화탄소의 농도를 10%, 20%, 30%로 조절하면서 성능을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 연료전지에 공급되는 연료 중에 이산화탄소의 농도가 증가할수록 연료전지의 성능이 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이 후 순수한 수소를 공급한 경우에 polarization curve 상의 결과가 회복되는 것으로 관찰되었다. 상대적으로 짧은 시간 동안 이산화탄소의 농도가 높을 경우 수소의 농도 희석 효과를 유발하여 일시적으로 연료전지의 성능이 저하된 것으로 사료된다.

2) 1000 mA/cm²의 일정한 전류밀도에서 10시간 동안 실험을

수행한 결과 이산화탄소 농도가 높을수록 성능이 저하되었지만, 10시간 이후 순수한 수소를 공급한 경우에 95% 이상 성능이 회복되는 것을 관찰할 수 있었다.

3) Impedance 분석 결과 이산화탄소 농도가 높아져도 anode activation, ohmic resistance의 변화는 관찰되지 않았다. 이산화탄소 농도가 증가할수록 charge transfer resistance가 저주파영역에서 커진 것이 관찰되었다. 이는 수소의 희석효과에 기인한 수소의 mass transfer limitation 효과에 더불어 reverse water-gas shift 반응에 의해 발생된 일산화탄소의 영향으로 사료되어진다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 신재생에너지 프로젝트형 기술개발사업인 “수소연료전지자동차 모니터링 사업”의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 이택홍, 천영기, “수소품질국제표준화동향 및 대응기술에 관한 연구”, 한국수소 및 신에너지학회논문집, **17**(4), 454-460 (2006).
- 김종원, “수소에너지전망과 국제협력”, 한국화학공학회, NICE, **22**(2), 112-117 (2004).
- Andrew L. Dicks, “Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow”, Journal of Power Sources, **61**, 113-124 (1996).
- 한종희, “연료전지용 연료프로세서”, 고분자과학과 기술, **15**(1), 571-577 (2004).
- 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, **165**, 739-756 (2007).
- Fenning Jing, Ming Hou, Weiyu Shi, Jie Fu, Hongmei Yu, Pingwen Ming, Baolian Yi, “The effect of ambient contamination on PEMFC performance”, Journal of Power Sources, **166**, 172-176 (2007).
- 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, **110**, 117-124 (2002).
- G. J. M. Janssen, “Modelling study of CO₂ poisoning on PEMFC anodes”, Journal of Power Sources, **136**, 45-54 (2004).
- Ryan O'hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, Fritz B. Prinz, “Fuel Cell fundamentals”, 201-226, John Wiley & Sons, New York, United States of America (2006).
- Tao Gu, W.-K. Lee, J. W. Van Zee, “Quantifying the ‘reverse water gas shift’ reaction inside a PEM fuel cell”, Applied Catalysis B: Environmental, **56**, 43-49 (2005).