

CO 기체가 상용막/전극 어셈블리의 성능에 미치는 영향 평가

“유영우”, 주영환, 이상수, 설용건, 김창수*,
연세대학교 화학공학과, 한국에너지기술연구소*

Evaluation of CO poisoning effect on the performance of commercial MEA(membrane electrode assembly)

“Y.W. Ruy”, Y.H. Chu, S.S Lee, Y.G. Shul and C.S. Kim*
Dept. of Chem. Eng. Yonsei University,
KIER, P.O.Box 5, Taedeok Science Town, Taejon, Korea*

1. 서론

연료전지는 연료가 갖고 있는 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환장치로서 기존 발전방식의 발전효율(석유 34~40%, 석탄 30~36%, 원자력 30~35%)보다 우수한 효율을 갖는 발전방식이다. 일반전지와는 달리 연료의 연속적인 공급이 가능하며, 단위면적 및 단위 무게당 높은 출력을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. 연료전지는 다양한 연료(천연가스, 석탄가스, 석유 및 알코올)를 사용할 수 있으므로 연료 수요 및 공급의 선택 폭이 넓을 뿐만 아니라 다양한 규모로 제작이 가능하고, 소음 및 공해 배출이 매우 적은 이점이 있다.[1-3].

고분자 전해질형 연료전지는 다른 형태의 연료전지에 비하여 전류밀도가 크고 구조가 간단하며 전해질의 누출이나 손실의 염려가 없어 수송용 무공해 차량의 동력원으로서 아주 적합한 시스템이다. 또한 빠른 시동과 응답특성, 우수한 내구성을 가지고 있고 연료로 수소 이외에도 메탄올이나 천연가스를 개질하여 사용할 수 있다는 장점이 있다. 고분자 전해질형 연료전지의 저공해성 및 높은 에너지출력특성으로 인해 환경오염의 주된 원인중의 하나인 자동차 공해문제를 해결할 수 있는 자동차 대체 에너지원으로서의 응용에 관심이 집중되고 있다. 현재 사용되고 있는 자동차의 대부분은 내연기관을 에너지원으로 사용하고 있으며 이 경우 환경 오염물질(NOx, SOx, CO₂, dust...)로 인해서 스모그 현상 및 온실효과와 같은 많은 환경문제를 야기시키는 주원인이 되고 있다. 자동차에 대해서도 미국의 경우 캘리포니아 주정부에서는 2003년까지 생산되는 자동차의 10%이상을 ZEV(zero-emission vehicle)로 대체할 것을 법적으로 명시해 놓고 있다. 그로 인해 선진국들의 경우 연료전지의 상용화 단계에 이르러서 다가올 환경규제에 대비하고 있는 상태이다[4]. 앞으로 이러한 PEMFC system의 자동차 동력원으로 사용되기 위해서 고분자 전해질형 연료전지의 개발은 고성능 전극개발, 전극과 전해질 막의 접합(MEA) 기술 및 고효율, 장수명 합금 촉매 개발 등이 주로 이루어지고 있다. 고성능 전극의 경우 저담지 백금촉매를 이용한 전극개발과 고효율의 전극개발에 대한 연구가 진행중이며, 합금 촉매의 연구는 연료 가스 중에 포함된 CO의 피독을 줄이며 수명연장을 목표로 하고 있다. 본 연구에서는 CO 기체가 상용막 전극 어셈블리의 성능에 미치는 영향을 평가하기 위하여 단위전지 운전 온도 및 CO의 농도를 변화시켜 연료전지의 성능을 평가하였다.

2. 실험

본 연구에서는 M사 막전극 어셈블리(MEA)를 이용하여 연료전지의 성능을 평가하였다. 상용 막/전극 어셈블리는 구입당시 건조된 상태로 보관되어 있었다. 이 상용막 전극 어셈블리를 2X2의(4cm²)로 절단하여 실험에 사용하였다.

단위전지의 성능 실험은 반응기체의 유량은 수소, CO/수소, 산소 모두 200ml/min으로 고정하였고, 작동압력은 상압으로 유지하였으며 단위전지의 온도는 40℃, 60℃로 변화 시켰다. CO/H₂의 농도는 30ppm, 50ppm, 100ppm로 변화 시켰다. 단위전지에서 발생하는 전류와 전

압특성은 DC electronic load (HP-6060B, Hewlett Packard Co.)를 이용하여 측정하였으며, computer에 연결하여 연료전지 성능을 자동으로 측정하였다.

3. 실험결과

본 실험에서는 M사의 상용 MEA를 4cm^2 의 크기로 만들어 사용하여 longrun을 실행하면서 CO poisoning에 대한 성능을 평가하였다. 본 실험에서는 cathod에는 산소를, anode에는 수소와 CO/수소를 주입하였으며 단위 전지의 온도는 40°C , 60°C , CO의 농도는 30ppm, 50ppm 그리고 100ppm에서 그 성능을 평가하였다. 그림 1에서 보는 것과 같이 전지 온도 40°C 에서 수소를 주입하였을 때 0.7V에서 $0.416\text{A}/\text{cm}^2$, 0.6V에서 $0.6933\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내고 있다. 그 후 30ppm의 CO/수소 주입을 한 후 30분이 경과하였을 때 성능은 0.7V에서 $0.1767\text{A}/\text{cm}^2$, 0.6V에서 $0.2567\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내고 있다. CO 흡착 후 성능은 0.7V에서 $0.1333\text{A}/\text{cm}^2$, 0.6V에서 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ 를 보이고 있다. CO 주입 후 순수 수소를 주입하여 성능회복을 본 결과 0.7V에서 $0.4033\text{A}/\text{cm}^2$, 0.6V에서 $0.6633\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내고 있다. 이 결과를 이용하여 운전 온도 60°C CO 농도 30ppm에서는 CO 흡착 후 다시 순수 수소를 주입할 경우 성능이 회복됨을 확인할 수 있었고 CO를 주입 한 뒤 30분 후와 흡착 후 성능과 순수 수소 주입 시와의 성능을 비교하여 보면 0.85V보다 낮은 전압에서는 전류 밀도가 급격히 떨어지는 현상을 볼 수 있으며, 30분 후 주입과 흡착 후 성능을 보면 성능변화가 크게 나타나지 않음을 확인할 수 있다. 이는 CO 주입 후 30분 경과 시 전극의 Pt 촉매에 CO 흡착이 완전하게 이루어져 나타나는 현상으로 사료된다. 그림 2에서는 CO 농도 30ppm에서 전지 온도 60°C 일 때 성능 곡선을 나타내고 있다. 순수 수소를 주입하였을 때 0.7V에서 $0.41\text{A}/\text{cm}^2$, 0.6V에서 $0.6867\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내고 있다. 그 후 30ppm의 CO/수소 주입을 한 후 30분 경과 시 성능은 0.7V에서 $0.23\text{A}/\text{cm}^2$, 0.6V에서 $0.31\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내고 있다. 흡착 후 성능은 0.7V에서 $0.1567\text{A}/\text{cm}^2$, 0.6V에서 $0.2033\text{A}/\text{cm}^2$ 를 보이고 있다. CO 주입 후 순수 수소를 주입하여 성능회복을 본 결과 0.7V에서 $0.4133\text{A}/\text{cm}^2$, 0.6V에서 $0.69\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내고 있다. 이 결과를 통해 운전 온도 60°C , CO 농도 30ppm에서도 마찬가지로 성능이 회복됨을 알 수 있었다. 40°C 일 때와 마찬가지로 0.8V이하의 전압 부위에서 30분 후와 흡착후의 성능에는 큰 차이가 없음을 확인할 수 있다. 그림 1과 2에서 CO의 주입 후 성능을 비교하여 보면 60°C 의 경우 40°C 경우보다 성능이 더 높게 나타나고 있음을 확인할 수 있다. 이는 단위전지의 운전온도가 증가할수록 CO 피독 효과를 감소시킬 수 있음을 나타내는 결과이다. 그림 3과 4는 CO의 농도가 50ppm일 때의 성능 곡선이다. 그림 3에서 보면 순수 수소를 주입하였을 때 0.7V에서 $0.2057\text{A}/\text{cm}^2$, 0.6V에서 $0.4047\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내고 있다. 그 후 50ppm의 CO/수소 주입을 한 후 30분 경과 시 성능은 0.7V에서 $0.2003\text{A}/\text{cm}^2$, 0.6V에서 $0.3827\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내고 있으며, 흡착 후 성능은 0.7V에서 $0.018\text{A}/\text{cm}^2$, 0.6V에서 $0.029\text{A}/\text{cm}^2$ 를 보이고 있다. CO 주입 후 순수 수소를 주입하여 성능회복을 본 결과 0.7V에서 $0.239\text{A}/\text{cm}^2$, 0.6V에서 $0.427\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내고 있다. 이 결과를 통해 운전 온도 40°C , CO농도 50ppm에서는 성능이 회복되지 않음을 확인할 수 있었다. 그림 4를 보면 순수 수소를 주입하였을 때 0.7V에서 $0.3383\text{A}/\text{cm}^2$, 0.6V에서 $0.615\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내고 있다. 그 후 50ppm의 CO/수소 주입을 한 후 30분 경과 시 성능은 0.7V에서 $0.217\text{A}/\text{cm}^2$, 0.6V에서 $0.333\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내고 있다. 흡착 후 성능은 0.7V에서 $0.178\text{A}/\text{cm}^2$, 0.6V에서 $0.2997\text{A}/\text{cm}^2$ 를 보이고 있다. CO 주입 후 순수 수소를 주입하여 성능회복을 본 결과 0.7V에서 $0.3497\text{A}/\text{cm}^2$, 0.6V에서 $0.6313\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내고 있다. 이는 운전 온도 40°C , CO 농도 50ppm에서와는 달리 CO 주입 후 0.6V이하의 전압에서부터 전류 밀도가 감소하는 모습을 볼 수 있다. 성능 회복의 경우 부분적으로 성능이 회복되기는 하나 완전한 성능회복은 이루어지지 않음을 나타내고 있다. 그림 5와 6은 CO의 농도가 100ppm일 때의 성능 곡선이다. 그림 3에서 보면 순수 수소를 주입하였을 때 0.7V에서 $0.1507\text{A}/\text{cm}^2$, 0.6V에서 $0.239\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내고 있다. 그 후 100ppm의 CO/수소 주입을 한 후 30분 경과 시 성능은 0.7V에서 $0.0677\text{A}/\text{cm}^2$, 0.6V에서 $0.0897\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내고 있으며, 1시간 경과 시 성능은 0.7V에서 $0.029\text{A}/\text{cm}^2$, 0.6V에서 $0.04\text{A}/\text{cm}^2$ 를 보이고 있다. CO 주입 후 순수 수소를 주입하여 성능회복을 본 결과 0.7V에서 $0.0677\text{A}/\text{cm}^2$, 0.6V에서

0.0843A/cm²를 나타내고 있다. 이 결과를 통해 운전 온도 40℃, CO농도 100ppm에서는 성능이 회복되지 않음을 확인할 수 있었다. 그림 4를 보면 순수 수소를 주입하였을 때 0.7V에서 0.178A/cm², 0.6V에서 0.344A/cm²를 나타내고 있다. 그 후 100ppm의 CO/수소 주입을 한 후 30분 경과 시 성능은 0.7V에서 0.1893A/cm², 0.6V에서 0.2777A/cm²을 나타내고 있다. 1시간 경과 시 성능은 0.7V에서 0.1893A/cm², 0.6V에서 0.2833A/cm²를 보이고 있다. CO 주입 후 순수 수소를 주입하여 성능회복을 본 결과 0.7V에서 0.3053A/cm², 0.6V에서 0.4547A/cm²를 나타내고 있다. 이는 운전 온도40℃, CO 농도 100ppm에서와는 달리 CO 주입 후 0.6V이하의 전압에서부터 전류 밀도가 감소하는 모습을 볼 수 있다. 성능 회복의 경우 부분적으로 성능이 회복되기는 하나 완전한 성능회복은 이루어지지 않음을 나타내고 있다. 또한 성능회복 모습을 보았을 때 60℃에서는 회복 시 0.6V이상에서는 초기의 수소 주입시의 성능보다 회복 시 성능이 상승하였다. 그러나 모든 그림에서 보는 바와 같이 저전압 부위에서의 성능을 보면 순수 수소 주입시 보다 회복 후의 성능이 떨어지고 있는 것을 확인할 수 있다.

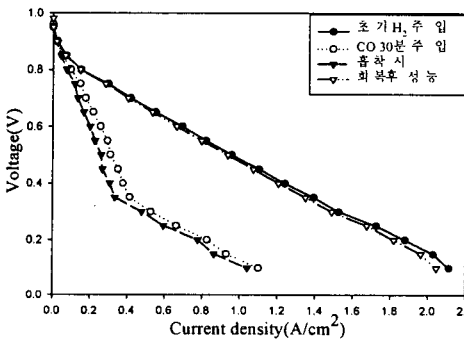


Fig 1. CO 주입 시간에 따른 단위전지의 성능변화(운전온도 : 40℃, CO 농도 : 30ppm)

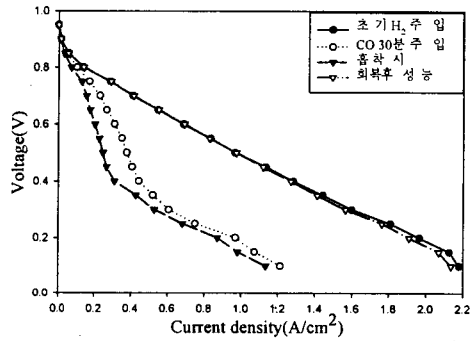


Fig 2. CO 주입 시간에 따른 단위전지의 성능변화(운전온도 : 60℃, CO 농도 : 30ppm)

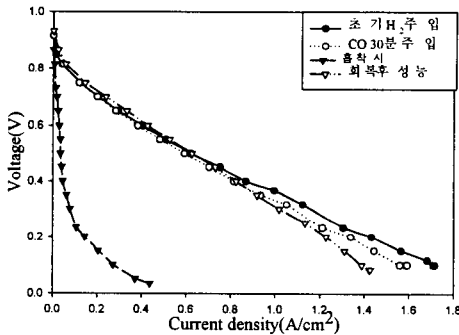


Fig. 3 CO 주입 시간에 따른 단위전지의 성능변화(운전온도 : 40℃, CO 농도 : 50ppm)

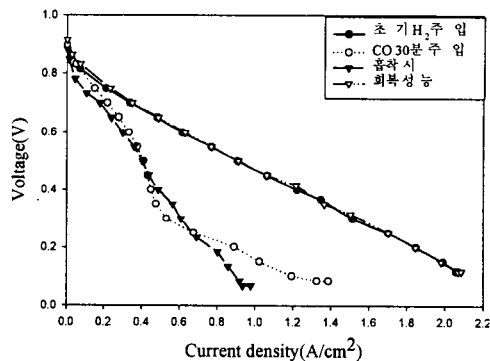


Fig. 4 CO 주입 시간에 따른 단위전지의 성능변화(운전온도 : 60℃, CO 농도 : 50ppm)

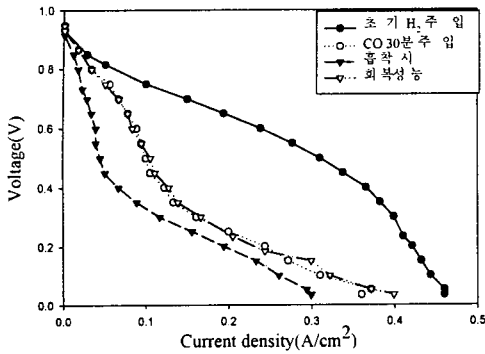


Fig. 5 CO 주입 시간에 따른 단위전지의 성능변화(운전온도 : 40°C, CO 농도 : 100ppm)

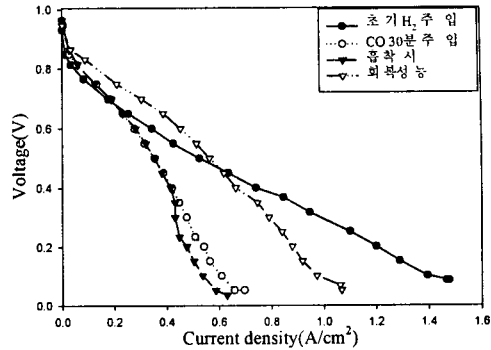


Fig. 6 CO 주입 시간에 따른 단위전지의 성능변화(운전온도 : 60°C, CO 농도 : 100ppm)

4. 결론

1. 단위 전지의 성능은 전지의 작동 온도와 CO의 농도에 의해 영향을 받음을 확인하였다.
2. CO의 피독시 성능의 저하는 0.8V이하의 전압 부위에서 크게 일어나며 그이상의 전압에서는 성능차이가 크지 않음을 확인하였다.
3. 회복시의 성능에 있어서 초기 순수 수소를 주입하였을 때 보다 CO의 농도가 증가 할 수록 저전압부위에서 성능의 저하가 크게 일어나는 것을 확인하였다.

5. 감사의 글

이 논문은 2000년도 두뇌21사업에 의하여 지원되었음

6. 참고 문헌

1. Srinivasan S., Velez O. A., Parthasarathy A., Manko D. J. and Appleby A. J., *J. of Power Sources*, 36, 299 (1991)
2. Fritts S. D. and Gopal R. *J. Electrochem. Soc.*, 140, 3337 (1992)
3. Appleby A. J., *J. of Power Sources*, 37, 223, (1992)
4. Hormandinger G., Nigel J. D. Lucas, *International Journal of energy research*. Vol. 21, 495-526 (1997)