

연료중의 이산화탄소 불순물에 의한 연료전지 성능변화 연구

서 중근¹⁾, 권 준택²⁾, 김 준범³⁾

Effect of Carbon dioxide in Fuel on the Performance of PEM Fuel Cell

Junggeun Seo, Juntaek Kwon, Junbom Kim

Key words : PEM fuel cell(고분자전해질 연료전지), CO₂(이산화탄소), Contaminant(오염물), Impurity(불순물), Impedance(임피던스)

Abstract : Hydrogen could be produced from any substance containing hydrogen atoms, such as water, hydrocarbon (HC) fuels, acids or bases. Hydrocarbon fuels could be converted to hydrogen-rich gas through reforming process for hydrogen production. Even though fuel cell have high efficiency with pure hydrogen from gas tank, 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 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. Most impurities are removed using pressure swing adsorption (PSA) process to get high purity hydrogen. However, high purity hydrogen production requires high operation cost of reforming process. The effect of carbon dioxide on fuel cell performance was investigated in this experiment.

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).

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 전혀 없다는 장점으로 인하여 기존의 발전방식을 대체하기 위한 연구가 수송용, 가정용 등의 다양한 분야에서 이루어지고 있다. 이에 따라 연료전지의 소재 제작 및 제어기술도 많은 성장을 보이고 있지만 주변기기나 수명에 대한 더 많은 연구가 이루어져

야 될 것이다. 현재 연료전지에 공급되는 연료의 표준화가 이루어지고는 있으나 초기 단계이므로 연구되어야 할 분야가 많이 있는 실정이다.^{1,2)} 수소는 자연계에서는 거의 존재하지 않기 때

1) 울산대학교 생명화학공학부
E-mail : 95036@kdgas.co.kr
Tel : (052)259-1510

2) 울산대학교 생명화학공학부
E-mail : muse81@nate.com
Tel : (052)259-1510

3) 울산대학교 생명화학공학부
E-mail : jbkim@mail.ulsan.ac.kr
Tel : (052)259-2833 Fax : (052)259-1698

문에 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. 탄화수소를 개질하여 수소를 생산할 경우 개질 반응 과정에서 필연적으로 일산화탄소, 황화수소, 암모니아, 메탄 등의 부산물이 포함되게 되고, 이러한 부산물 중 일부는 연료전지에 악영향을 미치는 불순물로 작용할 수 있다. 불순물이 포함된 수소연료가 PEM fuel cell의 anode에 공급되면 전극이나 MEA에 손상을 주거나 성능저하를 발생시킬 수 있다. 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 연료전지에서 연료극을 피독시키는 촉매 독으로 작용한다고 보고되고 있으며, 일산화탄소와 이산화탄소의 anode측 영향에 대한 연구는 많이 진행되었으나 메탄에 대한 연구는 약 20% 까지, 이산화탄소의 경우는 10%까지는 영향이 없는 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서는 개질기의 성능이 악화될 경우에 수소로 미 전환된 이산화탄소가 anode측에 공급될 경우에 대한 연구를 수행하였다. 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 관찰하였다. 이 결과는 각종 연료개질기의 설계 및 연료의 기준 정립에 도움을 줌으로서 불순물이 연료전지에 미치는 영향을 최소화할 수 있을 것으로 기대된다.^{3,4)}

2. 실험장치 및 방법

불순물 농도에 따른 고분자 전해질형 연료전지의 성능 데이터를 얻기 위해 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/cm²가 함침된 전극을 사용하였다. 반응가스는 MFC(mass flow controller)를 이용하여 anode측 수소양론비 1.5, cathode측 공기양론비 2.0으로 공급하였고, 실험 온도는 anode, cell, cathode 모두 65°C로 일정하게 유지하였다. 이산화탄소 농도가 10%, 20%, 30%인 경우에 current vs. potential curve로 성능을 측정하였고, 1000 mA/cm²의 일정 전류밀도 조건하에서 10 시간 동안 이산화탄소 농도에 따른 성능을 관찰하였다.

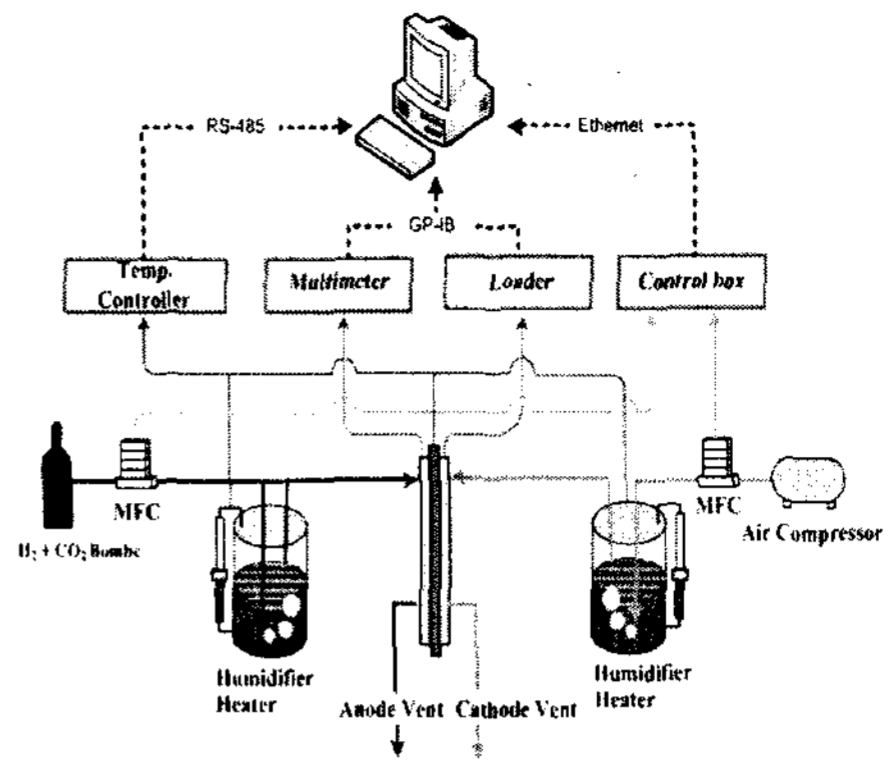


Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

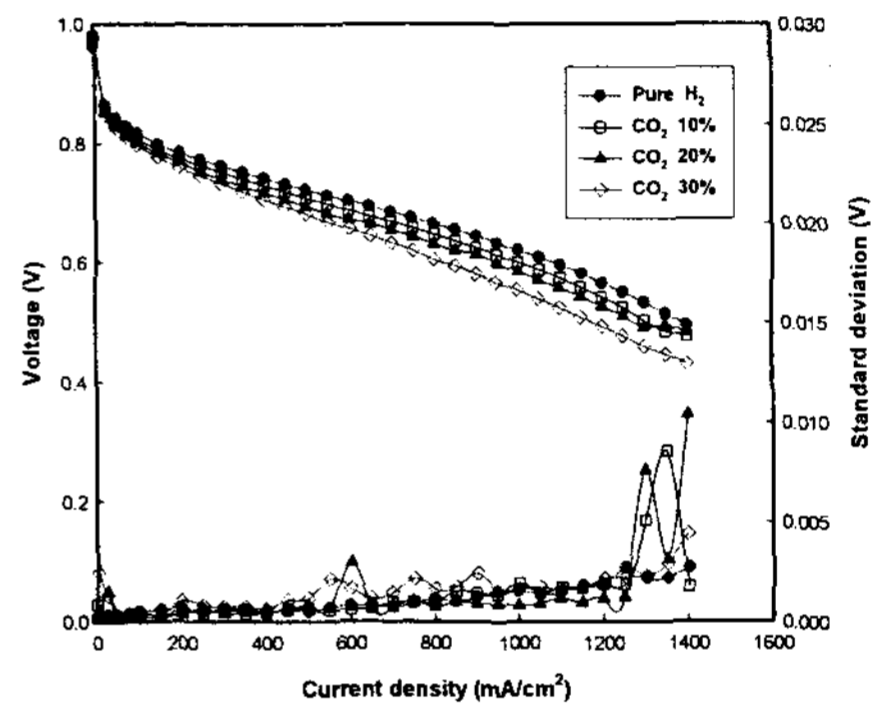
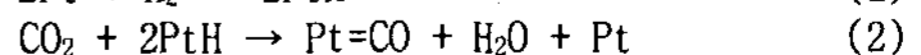


Fig. 2 Polarization curve at various carbon dioxide concentrations

Electrochemical impedance measurement 장비를 사용하여 cell의 성능을 분석하였고, 이산화탄소를 10시간 동안 공급한 후에 순수한 수소를 1시간 동안 공급하면서 성능의 회복 여부를 관찰하였다.⁵⁾

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 이산화탄소 농도에 대한 연료전지의 polarization curve를 나타낸 것이다. 이산화탄소의 농도가 증가할수록 연료전지의 성능이 감소하는 것을 볼 수 있었다. 메탄은 PEM fuel cell에서 불활성기체로 작용하며 연료희석 효과로 성능이 감소되는 것으로 나타났다. 이산화탄소 자체는 메탄과 마찬가지로 불활성기체로 볼 수도 있지만 아래의 식(1)과 (2)와 같이 이산화탄소가 일산화탄소로 전환되는 reverse water-gas shift reaction 반응에 의해 일산화탄소가 미량 생성되어 연료전지의 성능이 감소될 수도 있을 것이다.



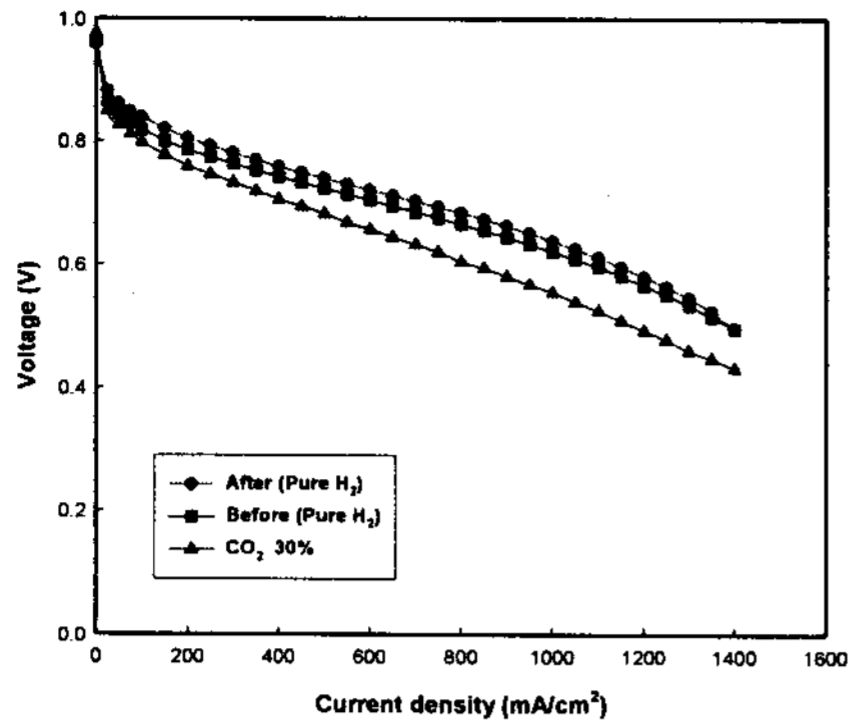


Fig. 3 Polarization curve for verifying performance recovery at carbon dioxide 30%

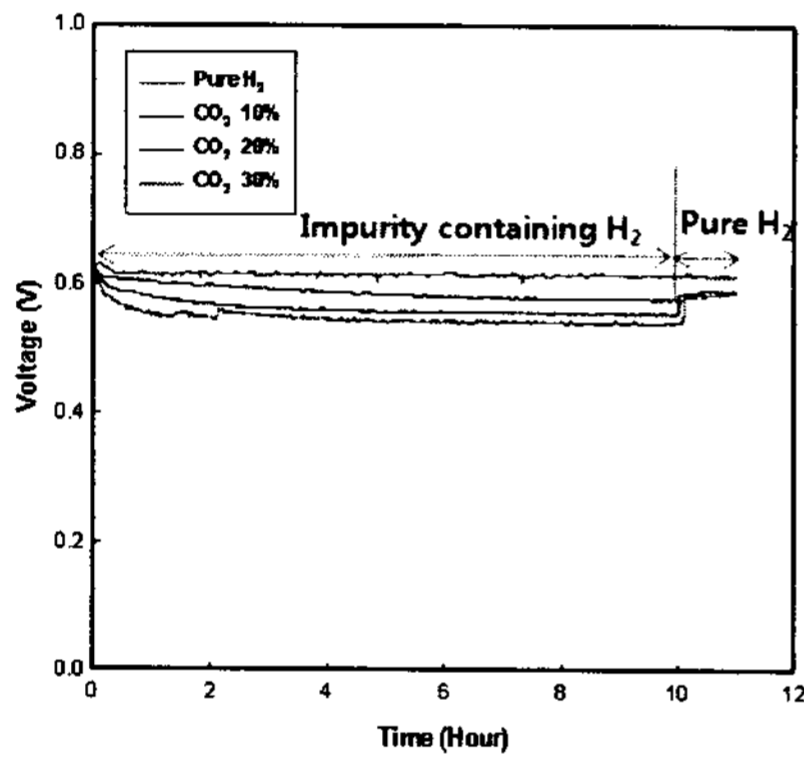


Fig. 4 Effect of concentration at 1000 mA/cm²

이산화탄소에 의한 성능 저하 후 순수 수소를 공급하면서 polarization curve를 측정하여 성능이 회복되는지의 여부를 Fig. 3에 나타내었다. 이러한 결과로부터 짧은 시간에서는 reverse water-gas shift reaction에 의한 일산화탄소의 생성량이 많지 않아 성능이 회복되는 것으로 사료되어진다. 장기 운전시에 이산화탄소가 연료전지 성능에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 1000 mA/cm²의 일정 전류밀도 조건하에서 anode측에 10시간 동안 이산화탄소가 혼합된 수소를 주입하면서 성능을 측정하였다. 성능 회복을 관찰하기 위해 10시간 실험 이후에 순수한 수소를 1시간 동안 공급하였다. Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 농도가 높을수록 성능이 저하되었지만 성능 회복은 농도에 상관없이 일정한 것을 알 수 있었으나 성능이 100% 회복되지는 않았다.

Fig. 5는 1000 mA/cm² 전류밀도 조건하에서 임피던스를 이용하여 분석한 결과이다. 이산화탄소의 농도가 높아져도 anode activation, ohmic resistance는 일정하게 관찰되었고 이산화탄소 농도 20%부터 charge transfer resistance가 증

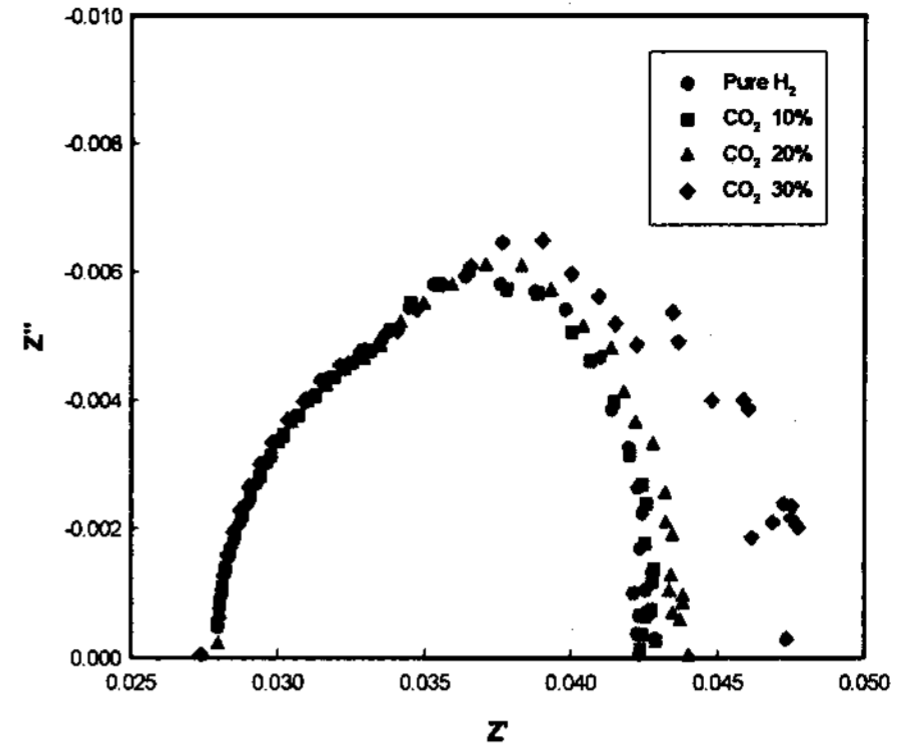


Fig. 5 Impedance analysis of carbon dioxide contaminations at 1000 mA/cm²

가하는 것이 관찰되었다. 이산화탄소의 농도가 30%일 경우에 mass transport effect가 나타나는 것으로 보아 이산화탄소는 원료회석 효과에 더불어 reverse water-gas shift 반응에 의해 발생된 일산화탄소가 백금 촉매에 흡착되어 연료전지 성능이 저하되는 것으로 사료된다. 이와 같은 결과를 통하여 개질기 설계시 일산화탄소와 이산화탄소의 농도 기준도 중요하다는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

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

1) 연료전지에 공급되는 연료 중에 이산화탄소의 농도가 증가할수록 연료전지의 성능이 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이산화탄소 자체는 불활성기체로 볼 수 있지만 이산화탄소가 일산화탄소로 전환되는 reverse water-gas shift reaction 반응에 의해 일산화탄소가 미량 생성되어 연료전지의 성능이 감소된 것으로 사료되어진다. 짧은 시간에서는 reverse water-gas shift reaction으로 인한 일산화탄소의 생성량이 많지 않아 성능이 회복되는 것으로 사료되어진다.

2) 1000 mA/cm²의 일정한 전류밀도에서 10시간 동안 실험을 수행한 결과 이산화탄소 농도가 높을수록 성능이 저하되었지만, 10시간 이후 순수한 수소를 공급한 경우의 성능 회복은 농도에 관계없이 일정한 것을 알 수 있다.

4) Impedance 분석 결과 이산화탄소의 농도가 높아져도 anode activation, ohmic resistance의 변화는 관찰되지 않았다. 이산화탄소 농도가 20%부터 charge transfer resistance가 저주파 영역에서 커진 것이 관찰되었다. 이는 수소의 회석효과에 기인한 수소의 mass transfer limitation 효과에 더불어 reverse water-gas shift 반응에 의해 발생된 일산화탄소 때문으로 사료되어진다.

후 기

본 연구는 현대자동차의 연구과제로 수행한 연구로서 현대자동차의 연구지원에 감사를 드립니다.

References

- [1] 이택홍, 천영기, 2006, “수소품질국제표준화 동향 및 대응기술에 관한 연구”, 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 17, No. 4, pp. 454 -460.
- [2] 한중희, 2004, “연료전지용 연료프로세서”, 고분자과학과 기술, Vol. 15, NO. 1, pp. 571-577.
- [3] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z. S. Liu, H. Wang, J. Shen, 2007, “A review of PEM hydrogen fuel cell contamination : Impacts, mechanisms, and mitigation” Journal of Power Sources 165, pp. 739-756.
- [4] F. A. de Bruijin, 2002, “The influence of carbon dioxide on PEM fuel cell anodes” Journal of Power Sources 110, pp. 117-124.
- [5] Ryan O'hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, Fritz B. Prinz, 2006, “Fuel Cell fundamentals”, pp. 201-226.