

수소연료 중의 메탄에 의한 고분자전해질 연료전지 성능변화 연구

서중근*, 권준택*, 김준범*[†], 정종태**, 김우식**

*울산대학교 화학공학부, **한국가스공사 연구개발원

The Effect of Methane in Hydrogen on the Performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cell

JungGeun Seo*, JunTaek Kwon*, Junbum Kim*[†], Jong Tae Chung**, Woo Sik Kim**

**Dept. of Chem. Eng., Ulsan Univ., San 29 Mugeo-dong Nam-gu Ulsan 680-749, Korea*

***Div. of Hydrogen & Fuel Cell R&D, Research and Development Center of Korea Gas Corporation, 638-1 Il-dong Sangnok-gu Ansan-si Gyeonggi-do 425-790, Korea*

ABSTRACT

The reforming process for hydrogen production generates some impurities. Impurities in hydrogen such as CO₂, CO, H₂S, NH₃ affect fuel cell performance. It is well known that CO generated by the reforming process may negatively affect performance of cell, cause damage on catalysts resulting performance degradation. Hydrogen produced by reforming process includes about 2% methane. The presence of methane up to 10% is reported negligible degradation in cell performance. However, methane more than 10% in hydrogen stream had not been researched. The concentration of impurity supplied to the fuel cell was verified by gas chromatography(GC). In this study, the influence of CH₄ on performance of PEM fuel cell was investigated by means of current vs. potential experiment, long run(10 hr) test and electrochemical impedance measurement when the concentrations of impurities were 10%, 20% and 30%.

KEY WORDS : PEM Fuel Cell(고분자전해질 연료전지), methane(메탄), contamination(오염), impedance(임피던스), fuel impurity(연료 불순물)

1. 서 론

최근 유가가 천정부지로 솟아오르고 있고, 지구 온난화 문제가 가속화되는 시점에서 연료전지는 다른 발전시스템에 비하여 매우 높은 효율을 가지고 있고 공해배출 요인이 적으므로 특히 자동차와

가 정용 에너지원으로서 관심이 높아지고 있다^{1,2)}.

수소 연료전지가 알려진 이후 지난 반세기 동안의 끊임없는 기술개발로 우주선, 자동차, 정치형 등의 다양한 분야의 용도로 개발되었다. 연료를 전기로 전환한다는 의미로 볼 때 연료전지는 기존의 발전시스템보다 효율이 높아 저위발열량 기준으로 50 ~ 70%를 달성할 수 있다³⁾.

기존의 발전시스템은 Carnot cycle 한계로 인하

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

여 효율의 손실이 발생되는데 이는 시스템에서의 열역학적, 기계적인 한계가 있기 때문이다. 연료전지의 효율은 거의 일정하게 유지할 수 있으며 시스템의 크기와 부하에 관계없이 고효율을 실현할 수 있다. 연료전지는 anode와 cathode로 분리 구성되어 있으며 요구되는 부하가 변동되는 조건에서도 고효율의 전력을 바로 생산할 수 있다는 장점이 있다. 최근 연료전지의 상용화 기술을 위한 연구개발에 힘입어 우주선, 산업용, 의료용, 자동차, 비상전원 등의 다양한 분야에서 적용 사례가 점차 증가하는 추세에 있다. 이에 따라 연료전지의 소재 제작 및 제어기술도 많은 성장을 보이고 있으나 주변기기나 수명에 대한 더 많은 연구가 이루어져야 될 것이다. 현재 연료전지에 공급되는 연료의 표준화가 이루어지고는 있으나 초기 단계이므로 연구되어야 할 분야가 많이 있는 실정이다⁴⁾.

표준화의 관점에서 볼 때 우리나라가 소극적으로 대처할 경우에는 향후에 선진국이 표준 및 이에 따른 기술을 선점하여 석권하게 됨으로서 시장 진출에 어려움을 겪을 수도 있다. 따라서 연료의 표준화를 위한 연구를 통하여 세계적 표준화에 적극적으로 대처하여야 할 필요성이 있다.

수소에 포함된 불순물에 대한 표준화는 연료전지의 내구성과 성능향상에 중요한 요소이며 제작 기술 및 비용에 있어서 기본적인 요소로 작용한다. 본 연구에서는 연료전지에 공급되는 수소측 불순물에 의한 연료전지의 성능변화 연구 및 연료 표준화와 이를 검지할 수 있는 측정 방법에 관하여 실험을 수행하고자 한다.

연료전지는 수소를 직접 사용하는 것이 가장 효율이 높지만 가정이나 사무실에서는 수소저장탱크를 사용하기 보다는 도시가스(천연가스)를 연료 source로 하여 수소를 생산하는 것이 유리하다.

일반적으로 탄화수소 개질 반응을 통하여 생산된 수소를 연료전지의 연료로 사용하고 있다⁵⁻⁷⁾. CO, H₂S, NH₃, CH₄ 등의 불순물이 포함된 수소연료가 PEM fuel cell의 anode에 공급되면 Table 1 과 같이 전극이나 MEA에 손상을 주거나 성능저하가 발생할 수 있다⁸⁻¹⁰⁾. 국제표준기구의 기술위

Table 1 Potential degradation factor of fuel cell

원인	현상
촉매활성의 저하	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Sintering (촉매표면적의 저하) ◦ 촉매의 용해, 석출 ◦ 담지체의 부식에 의한 촉매 탈리 ◦ 촉매층 내의 이온막 열화 ◦ Anode 합금 촉매의 열화
막 열화	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 불순물에 의한 막 전도도 저하 ◦ Cross leak 발생 (F⁻ 이온의 방출)
가스확산 저하	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 기관 부식에 따른 발수성의 저하 ◦ 기계적 스트레스에 의한 입경사이즈 저하
기 타	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Sealing의 열화 ◦ 탄소기관의 손상

원회에서는 연료전지에 사용되는 수소 연료에 대한 표준안을 제정하기 위하여 각종 자료에 대한 협의를 진행하고 있다. 연료전지에 사용되는 연료로서의 수소에 대해서는 공급과정의 모니터링 방법에 대한 표준이 확정되고 관리되어야 한다. 불순물이 함유되어 있는 연료로 인한 촉매의 내구성 저하, 연료전지 시스템과 장치의 성능저하 메커니즘 및 영향 파악과 실험, 생산, 현장에 있어서의 측정 및 검지기술, 수소 저장기술, 실증 결과 등으로 이어지는 수소연료의 생산과 연료전지 시스템에 대한 가이드라인 제정을 위한 연구가 진행되고 있다¹¹⁻¹³⁾.

개질기에서 생산된 수소연료는 약 73%의 H₂와 20% 이하의 CO₂, 5.8% 이하의 N₂, 2% 이하의 CH₄, 10 ppm 이하의 CO로 최종 공급된다. CO와 CO₂가 anode측에 미치는 영향에 대한 연구는 많이 진행되었으나 메탄에 대한 연구는 약 10%까지는 영향이 없는 것으로 보고되고 있다^{14,15)}. 따라서 본 연구에서는 개질기의 성능이 악화될 경우에 수소로 미 전환된 메탄이 anode측에 공급될 경우에 대한 연구를 수행하였다. 이는 개질기의 성능악화로 메탄이 고농도로 공급될 경우에 대한 영향을 예측하고 향후 연료의 규격을 정하는데 표준이 될 수 있을 것이다. 본 연구에서는 메탄농도 30%까지 함유된 수소를 연료전지에 공급한 경우에 성능변

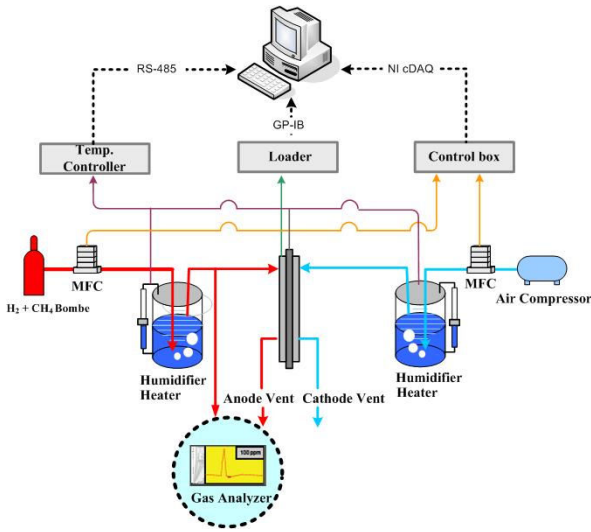


Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

화에 대한 영향을 실험하였다. 이와 같은 결과는 각종 연료개질기의 설계 및 연료기준 정립에 적용할 수 있을 것으로 기대된다^{16,17)}.

2. 실험 장치

Compact DAQ(cDAQ)를 이용한 연료전지 자동 제어 시스템을 Fig. 1과 같이 구성하여 메탄 농도에 따른 성능 변화에 대한 실험을 수행하였다. 단위전지의 면적은 25 cm²이고 백금 촉매량은 anode와 cathode에 각각 0.4 mg/cm²가 함침된 전극을 사용하였다. Mass flow controller(Kofloc, 3660)를 이용하여 anode측 양론비는 1.5, cathode측 양론비는 2.0으로 공급하였고, 실험 온도는 anode, cell, cathode 모두 65°C로 일정하게 유지하였다. Anode와 cathode측 가습은 외부가습 장비인 humidifier를 사용하여 상대습도 100%로 공급하였고, 전자 부하장치(DC electronic load)는 Prodigit사의 3311D(60V/60A, 300W)를 사용하였다. 메탄 농도 10%, 20%, 30%인 경우에 current vs. potential curve로 성능을 측정하였다. 1000 mA/cm²의 일정 전류밀도 조건하에서 10시간 동안 메탄 농도에 따른 성능변화를 관찰하였고, 순수 수소를 공급하였을 경우와 성능을 비교하였다.

연료전지에서 일어나는 반응의 특성을 분석하기

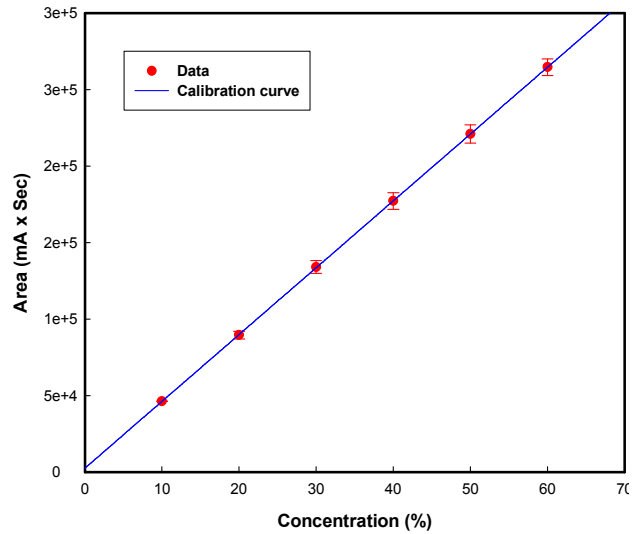


Fig. 2 Calibration curve of CH₄ concentrations

위해서 전기화학적 분석 장비인 EIS(electrochemical impedance measurement, Solatron, SI1280B)를 사용하여 전해질 저항(electrolyte resistance), 전하 전달 저항(charge transfer resistance), 물질 전달 저항(mass transfer resistance)을 측정하여 cell의 성능을 분석하였고, 메탄 공급 후 순수 수소를 1시간 동안 공급하여 성능 회복을 관찰하였다. Electrochemical impedance spectra는 0.1Hz에서 10000Hz 사이에서 측정하였으며, 교류신호(AC signal)는 0.5A의 진폭으로 제어하였고, data는 10 points/decade를 주어 smooth한 spectra를 얻을 수 있었다.

가스크로마토그래피(Younglin, ACME 6000GC)의 FID(flame ionization detector)를 이용하여 순수한 수소와 메탄이 함유된 수소의 혼합을 통해 나온 연료전지 inlet에서의 불순물의 농도를 검증하였다. 오븐 온도는 120°C, 주입온도는 150°C로 설정하였으며 FID 검출기의 온도는 200°C로 설정하였다. DB-WAX(J&W SCIENTIFIC, 122-7033) 칼럼을 사용하였으며, 칼럼유량은 1 ml/min으로 제어하였다. 시료주입량은 0.5 ml/min, 분할비는 10/1을 사용하여 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 2 Result of CH₄ concentrations

Controlled Concentration	10%	20%	30%
1	46791	87228	139256
2	46638	91925	132124
3	45634	90895	132016
Average	46355	90016	134466
Measured Concentration	10.01%	20.01%	30.18%

본 연구는 메탄 농도에 따른 연료전지 성능 변화에 대한 실험으로서 실제 혼합된 가스 농도의 검증이 필요하였다. 혼합된 메탄의 농도는 헬륨을 운반기체로 가스크로마토그래피의 FID 검출기를 이용하여 분석하였다. Fig. 2는 메탄 농도에 따른 calibration curve이고, 결과는 식(1)로 표현하였으며, 결정계수(coefficient of determination, R²)는 0.9976이었다.

$$y = (4368.42)x + 2608.34 \quad (1)$$

y : GC에서 측정된 면적
x : 메탄의 농도

메탄 농도의 분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 아래의 결과로부터 순수한 수소와 메탄이 함유된 수소의 혼합이 최대 0.6% 오차 이내로 적절하게 수행된 것으로 판단되었다.

연료전지 성능 평가에서 가장 기본적인 실험 결과인 메탄농도에 따른 polarization curve를 Fig. 3에 나타내었다. 메탄농도 10%, 20%에서는 성능 저하가 관찰되지 않았지만, 30%에서는 1050 mA/cm² 이상의 고전류 영역인 경우에 성능 저하가 관찰되었다. Fig. 4에서 성능 저하 후 순수 수소를 공급하면서 polarization curve를 측정하여 성능이 회복되는지의 여부를 확인하였다. 성능이 회복되는 결과로부터 불순물인 메탄이 전극이나 MEA에 damage를 주는 요인이 아니고 연료 희석

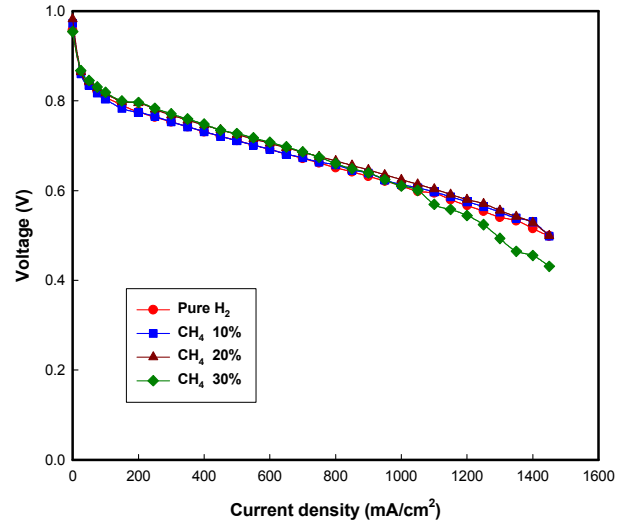


Fig. 3 Polarization curve at various CH₄ concentrations

효과의 영향으로 인하여 고전류에서 성능 저하가 발생하는 것으로 사료된다.

장기 운전의 경우에 메탄이 cell 성능에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 anode측을 1000 mA/cm²의 일정 전류밀도 조건으로 유지하면서 10시간 동안 메탄이 함유된 수소를 공급하면서 성능을 측정하였다. 성능 회복 여부를 관찰하기 위하여 10시간 실험 이후에 순수 수소를 1시간 동안 공급하였다. 2Hz의 sampling rate로 입력받은 data의 분당 평균값을 Fig. 5에 나타내었고 standard deviation을

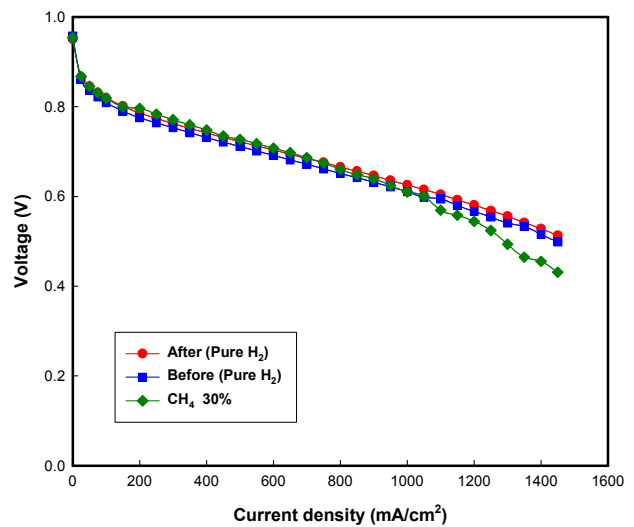


Fig. 4 Polarization curve for verifying performance recovery at CH₄ 30%

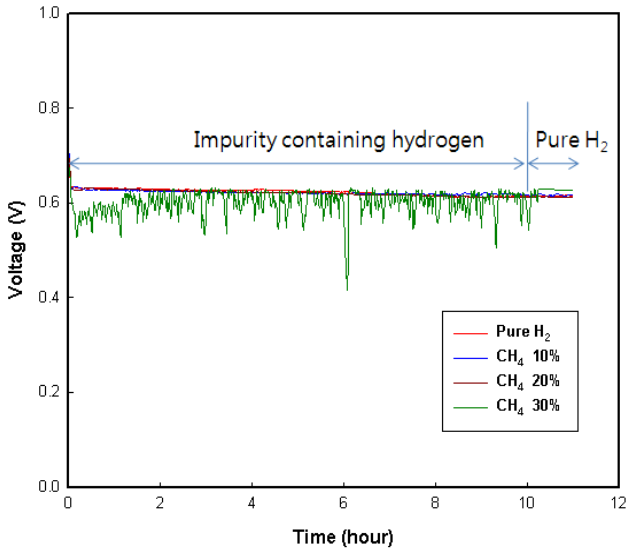


Fig. 5 Effect of CH₄ concentration at 1000 mA/cm²

Fig. 6에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 메탄의 농도가 30%인 경우 성능 fluctuation이 심하게 발생한 것을 알 수 있었다.

이 원인을 알아보기 위하여 1000 mA/cm² 전류 밀도 조건하에서 impedance를 이용하여 분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Impedance 결과를 보면 high frequency 영역에서 시작되는 resistance는 메탄 농도가 증가하더라도 일정하게 측정되었다. 이것은 ohmic conduction process와

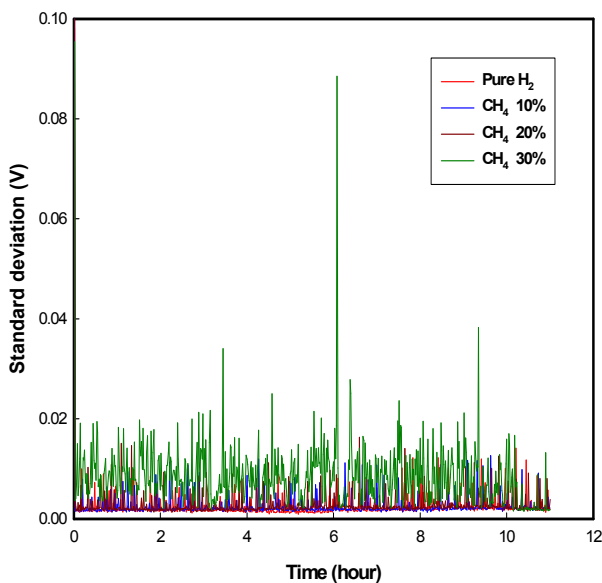


Fig. 6 Standard deviation analysis at 1000 mA/cm²

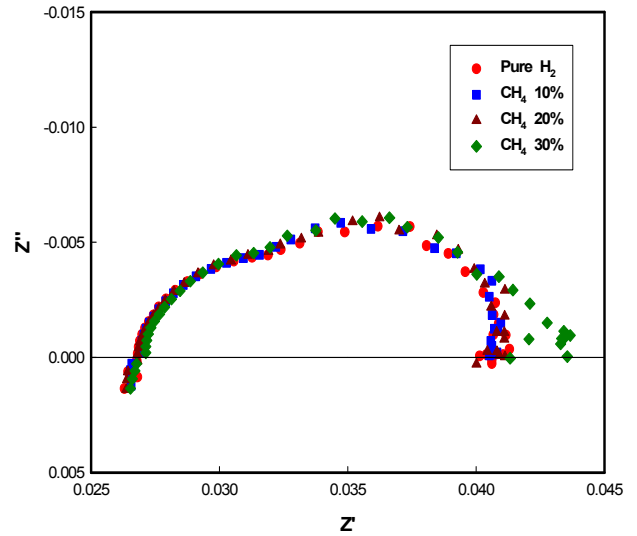


Fig. 7 Impedance analysis at 1000 mA/cm²

연관된 resistance로서 membrane의 ionic resistance를 나타내므로 불순물인 메탄은 membrane에 damage를 주는 요인은 아닌 것으로 사료되며, 또한 medium frequency 영역에서의 resistance는 수소의 electrooxidation kinetics에 기인하므로 불순물인 메탄은 catalyst와 전극표면에 damage를 주는 것은 아닌 것으로 사료된다. 하지만 low frequency 영역에서는 메탄 농도 30%의 경우 cathode activation loss가 커진 것이 관찰되었다. 이는 수소의 희석효과로 인한 수소의 mass transfer limitation 때문인 것으로 사료된다.

이와 같은 실험으로부터 메탄이 원료에 불순물로서 공급되었을 경우 전극과 MEA에 주는 영향은 미미하나 수소 연료의 희석효과를 일으켜 연료 전지 성능에 영향을 주므로 질소와 같은 불활성 기체로 간주할 수 있을 것으로 사료된다. 본 실험의 결과로부터 운전 온도가 낮은 PEM fuel cell에서는 메탄은 반응성이 낮은 inert 기체로 작용하므로, 천연가스를 연료로 하는 경우에는 운전 후 purge가스로 질소를 대체하여 메탄을 사용할 수도 있다는 결론을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 개질기에서 공급되는 수소 연료 중

불순물인 메탄의 농도가 높아졌을 경우 연료전지의 성능 변화를 관찰하는 방법으로 10%, 20%, 30%로 메탄의 농도를 조절하면서 성능을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 가스크로마토그래피를 이용하여 순수한 수소와 메탄이 함유된 수소의 혼합을 통해 나온 연료전지 inlet에서의 불순물의 농도를 검증하였다. 메탄 농도의 분석 결과로부터 순수한 수소와 메탄이 함유된 수소의 혼합이 최대 0.6% 오차 이내로 적절하게 수행된 것으로 판단되었다.
- 2) 연료전지에 공급되는 연료 중에 메탄농도가 10%, 20%인 경우에는 성능에 변화가 없었고, 30%일 경우 polarization curve 측정 시 1050 mA/cm² 이상의 전류밀도에서 성능 저하를 관찰할 수 있었다. 성능 저하 이후 순수 수소를 공급하여 polarization curve를 측정한 결과 성능이 회복되는 것을 확인하였다.
- 3) 1000 mA/cm²의 일정한 전류밀도에서 10시간 동안 실험을 수행한 결과 메탄농도별 standard deviation의 평균이 10%는 0.002616, 20%는 0.002764, 30%는 0.008339로 약 3배정도 성능의 떨림 현상이 커지는 것을 관찰할 수 있었다.
- 4) Impedance 분석 결과 메탄의 농도가 높아져도 anode activation, ohmic resistance의 변화는 관찰되지 않았다. 메탄의 농도가 30%인 경우 저주파영역에서 cathode activation loss가 커진 것이 관찰되었다. 이는 수소의 희석효과에 기인한 수소의 mass transfer limitation 때문으로 사료되어진다.
- 5) 본 실험의 결과로부터 운전 온도가 낮은 PEM fuel cell에서는 메탄이 반응성이 낮은 inert 기체로 작동하므로 천연가스를 연료로 하는 경우에는 운전 후 purge가스로 질소를 대체하여 메탄을 사용할 수도 있다는 결론을 얻을 수 있었다.

후 기

이 논문은 한국가스공사의 대학협력과제로 수

행한 연구로서 한국가스공사의 연구지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 이택홍, 천영기, “수소품질국제표준화동향 및 대응기술에 관한 연구”, 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 17, No. 4, 2006, pp. 454-460.
- 2) 김종원, “수소에너지전망과 국제협력”, 한국화학공학회, NICE, Vol. 22, No. 2, 2004, pp. 112-117.
- 3) 손재익, “수소, 연료전지기술”, 한국화학공학회지, Vol. 42, No. 1, 2004, pp. 1-9.
- 4) 황갑진, 강경석, 한혜정, 김종욱, “특허분석에 의한 수전해 수소제조 기술동향”, 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 18, No. 1, 2007, pp. 95-108.
- 5) 한중희, “연료전지용 연료프로세서”, 고분자과학과 기술, Vol. 15, NO. 1, 2004, pp. 571-577.
- 6) Blessing Ibeh, Chris Gardner, Marten 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.
- 7) Andrew L. Dicks, “Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow”, Journal of Power Sources, Vol. 61, 1996, pp. 113-124.
- 8) 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.
- 9) 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.
- 10) F. A. de Bruijn, 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.
- 11) S. M. Park, T. J. O'Brien, "Effects of several trace contaminants on fuel cell performance", *Technical Report (#DOE/METC/RI-80/16)*, Department of Energy, Morgantown, WV, USA, 1980.
- 12) JiuJun Zhang, Haijiang Wang, David P. Wilkinson, Datong Song, Jun Shen, Zhong-Sheng Liu, "Model for the contamination of fuel cell anode catalyst in the presence of fuel stream impurities", *Journal of Power Sources*, Vol. 147, 2005, pp. 58-71.
- 13) Cunping Huang, Ruichun Jiang, Mohamed Elbaccouch, Nazim Muradov, James M. Fenton, "On-board removal of CO and other impurities in hydrogen for PEM fuel cell applications", *Journal of Power Sources*, Vol. 162, 2006, pp. 563-571.
- 14) 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*, Vol. 56, 2005, pp. 43-49.
- 15) G. J. M. Janssen, "Modelling study of CO₂ poisoning on PEMFC anodes", *Journal of Power Sources*, Vol. 136, 2004, pp. 45-54.
- 16) 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*, Vol. 166, 2007, pp. 172-176.
- 17) D. C. Papageorgopoulos, M. Keijzer, F. A. de Bruijn, "The inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu carbon supported 3 electrocatalysts in the quest for improved CO tolerant PEMFC anodes", *Electrochimica Acta*, Vol. 48, 2002, pp. 197-204.