

일차계 모델을 이용한 고분자전해질 연료전지 스택의 CO Poisoning 및 Air Bleeding 효과 분석

한인수[†] · 신현길

GS칼텍스 기술연구소
305-380 대전광역시 유성구 엑스포로 359
(2013년 2월 28일 접수, 2013년 4월 12일 채택)

Analysis of the Effects of CO Poisoning and Air Bleeding on the Performance of a PEM Fuel Cell Stack using First-Order System Model

In-Su Han[†] and Hyun Khil Shin

Research & Development Center, GS Caltex Corp., 359 Expo-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea
(Received 28 February 2013; accepted 12 April 2013)

요 약

상업용 막전극접합체를 사용하여 제작한 고분자전해질 연료전지의 CO poisoning 및 air bleeding 효과가 스택의 셀 전압 성능에 미치는 영향을 분석하였다. 실험을 통해 확보한 동적 응답 데이터에 일차 미분방정식으로 표현되는 일차계 모델을 적용하여 정상상태 이득과 시간상수를 계산하는 방법으로 스택 셀전압의 응답 특성을 정량화하였다. 연료전지 개질기로부터 공급되는 개질 가스에 포함된 CO 농도가 1 ppm 증가할 때마다 셀전압은 1.3~1.6 mV 저하되고, CO 농도의 변화폭이 클수록 정상상태에 도달하기까지 걸리는 시간이 점점 짧아지는 것으로 분석되었다. CO poisoning에 의해 저하된 스택 성능을 회복시키기 위해 air bleeding을 수행할 경우, 주입하는 공기의 농도를 증가시킬수록 셀전압 상승폭(정상상태 이득)이 커지고 회복시간(시간상수)은 짧아지나, 1% 수준의 air bleeding만으로도 CO poisoning이 일어나기 전 셀전압의 87%~96%를 1~30 min 이내에 회복시킬 수 있는 것으로 분석되었다.

Abstract – We analyze the effects of CO poisoning and air bleeding on the performance of a PEM (polymer electrolyte membrane) fuel cell stack fabricated using commercial MEA (membrane electrode assembly). Dynamic response data from the experiments on the performance of a stack are identified by obtaining steady-state gains and time-constants of the first-order system model expressed as a first-order differential equation. It is found that the cell voltage of the stack decreases by 1.3-1.6 mV as the CO concentration rises by 1 ppm. The time elapsed to reach a new steady state after a change in the CO concentration is shortened as the magnitude of the change in the CO concentration increases. In general, the steady-state gain becomes bigger and the time-constant gets smaller with increasing the air concentration (air-bleeding level) in the reformat gas to restore the cell voltage. However, it is possible to recover 87%-96% of the original cell voltages, which are measured with free of CO, within 1-30 min by introducing the bleed air as much as 1% of the reformat gas into the stack.

Key words: PEMFC, CO Poisoning, Air Bleeding, First-Order System Model

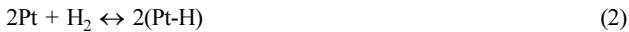
1. 서 론

고분자전해질 연료전지(PEMFC: Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)는 높은 효율, 빠른 기동성, 높은 출력밀도, 친환경 성을 갖춘 장점으로 인해 자동차를 비롯한 주요 수송 수단에 사용되는 내연기관을 대체하기 위한 미래 주동력원으로 연구되고 있을 뿐 아니라, 주거용 및 상업용 건물의 전원을 공급하기 위한 분산발전 시스템으로도 활발히 연구개발 되고 있다[1]. 최근, 고분자전해질 연료전지 시

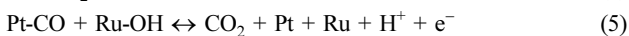
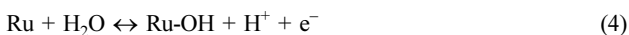
스템의 제조 기술 수준이 상당히 향상되어 한국, 일본, 일부 유럽국가들을 주축으로 실증 및 일반 보급이 활발히 진행되고 있다. 주거용 및 상업용 건물의 전원 공급을 위한 고분자전해질 연료전지 시스템은 수소 공급원으로 액화천연가스(LNG), 액화석유가스(LPG), 등유 등을 개질 하는 방식을 일반적으로 채택하고 있는데, 개질기의 성능에 따라 다소 차이가 있지만, 생산되는 개질 가스 중에 부산물로 5~50 ppm 수준의 일산화탄소(CO)를 필연적으로 포함하게 된다. 이때 연료전지로 공급되는 개질 가스 중에 포함된 CO는 막전극접합체(MEA: Membrane Electrode Assembly)의 백금 촉매 표면에 식 (1)과 같이 흡착됨으로써 수소의 흡착 및 산화반응(식 (2) 및 (3))을 방

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ishan1969@gscalex.com

해하여 연료전지 스택의 셀전압을 급격히 저하시킨다[2].



이와 같은 촉매 피독(poisoning)에 의한 스택의 성능 저하는 가역 과정(reversible process)으로 스택에 공급되는 수소 중의 CO가 즉시 제거될 경우, 성능이 수분에서 수시간 내에 대부분 회복된다[3,4]. 일반적으로 루테튬(Ru)을 합금한 Pt-Ru 계열의 촉매를 사용하여 식 (4)와 (5)의 메커니즘에 의하여 수산화물 생성을 촉진시키고 CO가 산화되기 위한 양극(anode) 과전압을 낮춤으로써 성능 저하 폭을 어느 정도 줄일 수 있으나, 셀 전압 저하를 완벽히 차단하기에는 한계가 있다[5-7].



또 다른 방법으로 연료전지에 공급되는 개질 가스에 미량의 공기 또는 산소를 함께 공급하는 air bleeding 기법에 의하여 식 (6)~(8)로 나타낸 메커니즘에 따라 백금 촉매에 흡착된 CO를 산화시킴으로써 셀 전압 저하를 대부분 방지할 수 있다.



그러나, air bleeding에 의한 anode 내부로 산소의 공급은 과다한 과산화수소(H_2O_2)의 발생을 유도할 수 있어 MEA를 구성하는 막(membrane)의 내구성을 저하시키는 단점이 있다[8,9]. 따라서 air bleeding이 필요한 경우, 개질 가스에 공급하는 공기의 함량(air bleeding 수준)을 가능한 최소화해야 한다.

본 논문에서는 건물용 고분자전해질 연료전지에 공급되는 개질 가스 내에 포함된 CO의 농도가 변화될 때 스택 셀전압의 동적 거동과 CO poisoning에 의하여 저하된 셀전압을 회복시키기 위한 방법으로 air bleeding을 수행했을 때 셀전압 회복 효과를 스택 실험과 일차 미분방정식으로 표현되는 일차계 모델(first-order system model)을 적용하여 정량적으로 분석함으로써 건물용 PEMFC 시스템의 air bleeding 방안을 제시하고자 한다.

2. 실험 방법 및 절차

일반적으로 MEA의 CO 내성은 MEA를 구성하는 촉매의 종류 및 양, membrane 두께 등에 따라 달라지나, 현재, 개질 수소용으로 국내에서 많이 사용되는 Gore사의 PRIMEA 56 Series를 선택하여 스택에 대한 CO poisoning 및 air bleeding 효과를 분석하였다. 먼저, 5 셀로 구성된 150W급 서브스택(sub-stack)을 제작하였다. MEA는 개질 수소용도로 개발된 Gore사의 제품으로 membrane의 두께는 35 μm , anode 촉매함량 및 종류는 0.45 mg cm^{-2} (Pt-Ru), cathode는 0.4 mg cm^{-2} (Pt)이며, 가스확산층(GDL: Gas Diffusion Layer)은 SGL사의 35BCTM를 사용하였다. 분리판은 흑연과 슈퍼엔지니어링 플라스틱을 혼합한 흑연-복합수지 계열의 원판을 기계 가공하여 제작하였다. 제작이 완료된 스택은 질소를 사용하여 초기 가습을 진행한 후 OCV (Open Circuit Voltage)와 0.6 V 사이에서 규칙적으로 반복하여 전류를

변동시키는 cycling 기법을 적용하여, 높은 양론비(anode는 1.5, cathode는 2.5)에서 약 20 h 동안 부하 변동 운전을 진행하여 활성화를 마무리 하였다. 이후 개질 gas와 유사한 성분(H_2 75%, CO_2 20%, N_2 3.5%, CH_4 1.5%)을 갖는 simulated 개질 가스를 스택에 공급하여 시간에 따른 성능 변화가 거의 없을 때까지 45 A에서 정 전류 운전을 진행하여 스택 conditioning을 완료하였다.

스택에 공급되는 simulated 개질 가스에 CO를 부가 및 제거시키며 스택의 동적 성능(평균 셀전압) 변화 실험을 수행하였다. 스택에 공급되는 개질 가스 중의 CO 농도를 각각 5, 10, 20, 50 ppm로 계단형 변화를 시킨 후 시간에 따른 평균 셀전압 변화 데이터를 확보하였다. 또한, 스택에 공급되는 개질 가스의 CO 농도가 각각 5, 15, 30 ppm으로 유지된 상태에서 CO 공급을 중단시켰을 때 시간에 따른 평균 셀전압 변화 데이터도 획득하였다. 이때 스택은 정상부하 운전조건인 45 A로 정 전류 운전을 진행하였으며, 공급되는 연료와 공기의 양론비는 각각 1.1와 2.0를 유지시키고, 상대습도는 모두 100%가 되도록 하였다. 스택 온도는 65 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지하였다. 스택이 CO로 poisoning된 상태에서 air bleeding에 따른 스택 셀전압의 동적 응답 특성을 관찰하기 위해 공급되는 개질 가스의 CO 농도가 각각 5, 10, 20, 50 ppm으로 유지된 상태에서 simulated 개질 가스에 air bleeding을 통해 공기를 공급하였다. 이때, air bleeding을 통해 공급되는 공기의 농도는 각 CO 농도에 대하여 공급되는 개질 가스 유량의 1%, 2%, 3%를 유지하였으며, 기타 실험 조건은 전술한 CO 부가 및 제거 실험과 동일하다.

3. 데이터 분석 방법

실험을 통해 확보한 데이터를 정량적으로 분석하기 위해 식 (9)에 나타낸 일차 미분방정식으로 표현되는 일차계 모델을 이용하여 CO 농도의 계단형 변화에 대한 정상상태 이득(steady-state gain)과 시간상수(time-constant)를 계산하였다[10]. 식 (9)로 나타낸 미분방정식의 해는 식 (10)으로 주어지며, 정상상태 이득이 클수록 CO 농도 변화에 따른 스택의 최종적인 셀전압 변화 폭이 크다는 것을 나타내며, 시간상수가 클수록 CO 농도 변화 이후 새로운 정상상태에 도달하기까지 더 많은 시간이 소요됨을 의미한다. 시간상수는 CO 농도 변화 이후 셀전압이 정상상태까지 변화폭의 63.2%에 도달하기까지 걸린 시간을 의미하며, 시간 상수가 클수록 CO 농도 변화에 대한 응답속도가 느리게 된다[10].

$$\tau \frac{dv}{dt} + v = kC_{CO} \quad (9)$$

$$v(t) = k\Delta C_{CO}[1 - \exp(-t/\tau)] \quad (10)$$

위 식에서 v 는 스택의 평균 셀전압을, C_{CO} 는 simulated 개질 가스에 포함된 CO의 농도(ppm), t 는 시간(s)을 나타낸다. 모델 식의 매개변수인 정상상태 이득(k)과 시간상수(τ)는 다음과 같이 표현되는 목적함수(objective function)를 최소화하는 곡선적합(curve fitting)기법[11]에 의하여 구하였다.

$$\min_{k, \tau} J = \sum_{i=1}^n w_i (\hat{v}_i - v_i)^2 \quad (11)$$

여기서, \hat{v}_i 는 실험으로부터 얻어진 평균 셀전압의 측정값을 의미하며, v_i 는 목적함수 최소화 과정에서 추정된 k 와 τ 값으로부터 식 (10)에

의해 계산된 평균 셀전압을 나타낸다. 또한, w_i 는 각 셀전압의 측정값에 대한 가중치를 나타낸다.

4. 결과 및 토론

Fig. 1은 스택에 공급되는 simulated 개질 가스에 포함된 CO의 농도를 0 ppm에서 5, 10, 20, 50 ppm으로 각각 변화시켰을 때 시간에 따른 스택의 평균 셀 전압 거동을 도시한 그래프이다. 개질 가스에 CO를 부가하지 않은 0 ppm 상태에서 스택의 평균 셀전압은 0.765 V 근방에서 유지되다가 공급되는 CO 농도와 연동하여 대략 10~80 min에 걸쳐 저하되는 현상을 보였다. 이때, 부가되는 CO 농도가 높을수록 평균 셀전압이 정상상태에 도달하기까지 걸린 시간이 짧아졌다. 즉, CO 농도 증가에 따라 시간상수가 커지는데, 개질 가스에 포함된 CO 농도가 높을수록 CO가 빠르게 확산되어 촉매표면에 도달하는 양이 증가함을 의미한다. 특히, CO 농도가 증가할수록 셀전압의 요동 폭 또한 커져 CO 농도가 50 ppm에 이르렀을 때는 셀전압 변동폭이 약 0.02 V 수준을 보였다. 이는 일반적으로 다음에 설명한 바와 같이 촉매 표면에서 CO의 흡착 및 산화가 반복적으로 일어나는 원인으로 볼 수 있다[2,7].

1. 식 (1)에 의하여 CO 흡착량의 증가에 따라 촉매 표면의 CO 점유율이 높아지면, 수소의 흡착 및 산화 반응(식 (2) 및 (3))을 방해하여 anode의 과전압이 점차 증가한다.

2. Anode의 과전압 증가는 CO 흡착 강도를 약화시키고, 식 (4)와 (5)에 의하여 CO의 산화 반응을 점차 증가시킨다.

3. CO의 산화가 증가함에 따라 촉매 표면의 CO 점유율이 줄어들게 되어 anode의 과전압은 다시 감소한다.

4. 이와 같은 CO의 흡착, 산화, 탈착 사이클이 계속 반복적으로 일어나며, 결과적으로 전압의 요동을 유발하게 된다.

Fig. 2는 simulated 개질 가스에 CO를 각각 5, 15, 30 ppm의 농도로 부가하여 셀전압이 정상상태에 도달한 후 CO 공급을 중단했을 때 시간에 따른 스택의 평균 셀전압 상승 경향을 도시한 그래프이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 CO 공급이 중단된 후 셀전압이 빠른 속도로 회복된 후 초기에 부가된 CO 농도와 관계없이 15~30 min에

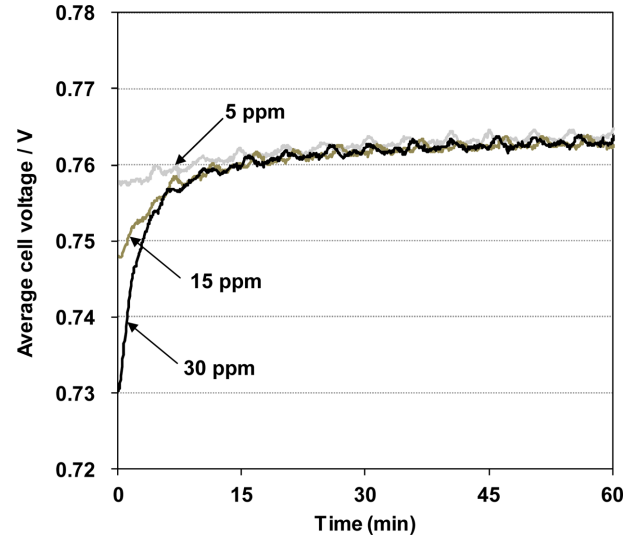


Fig. 2. Dynamic responses of the average cell voltage of the stack when the CO concentration in the simulated reformat-gas was set to 0 ppm.

걸쳐 CO가 부가되기 전의 셀전압(0.762~0.763 V)을 대부분 회복하였다. 이는 수소 흡착을 방해하는 CO가 스택으로 더 이상 공급되지 않으면, 백금 촉매 표면에 흡착된 CO가 대부분 제거되어 셀전압이 원래 성능으로 회복되는 가역적 성능 저하를 나타냄을 의미한다. Fig. 1에 나타난 CO 부가 실험의 경우와 마찬가지로 CO 제거 시에도 개질 가스에 부가한 CO의 농도가 높을수록 셀전압이 회복되는 속도가 빨랐다.

CO 농도 변화에 따른 스택 셀전압의 동적 변화를 정량적으로 분석하기 위해 Fig. 1과 2에 나타난 데이터에 식 (9)~(11)로 표현된 일차계 모델을 적용하여 정상상태 이득과 시간상수를 구하였다. Simulated 개질 가스에 CO를 부가하거나 CO 공급을 중단한 각각의 경우에 대하여, Fig. 3은 CO의 농도 변화에 따른 정상상태 이득을 도시하고 있으며, Fig. 4는 시간상수를 나타내고 있다. 그래프에서 알 수 있는 바와 같이, 개질 가스에 CO가 부가되는 경우(그림의 CO addition),

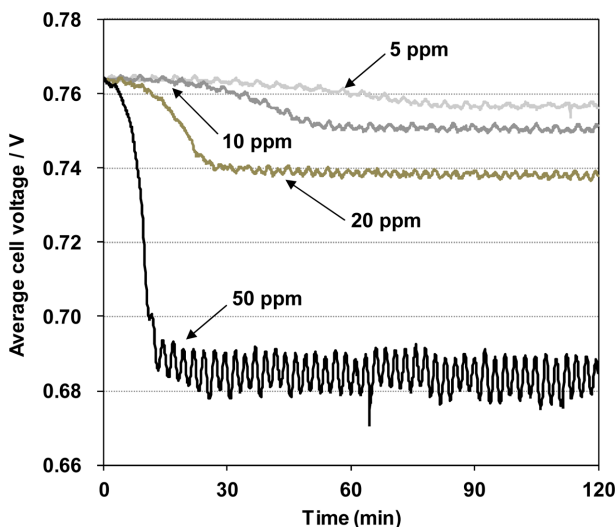


Fig. 1. Dynamic responses of the average cell voltage of the stack when the CO concentration in the simulated reformat-gas was jumped up to 5-50 ppm from 0 ppm.

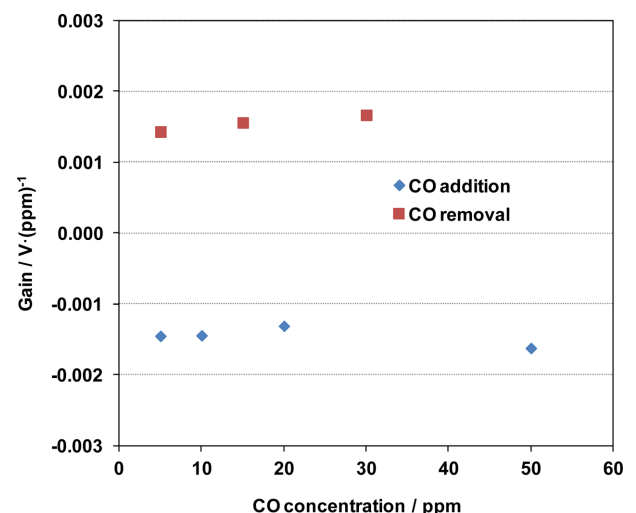


Fig. 3. Steady-state gains of the first-order system model obtained for the data shown in Figs. 1 and 2 with respect to the CO concentration in the reformat gas.

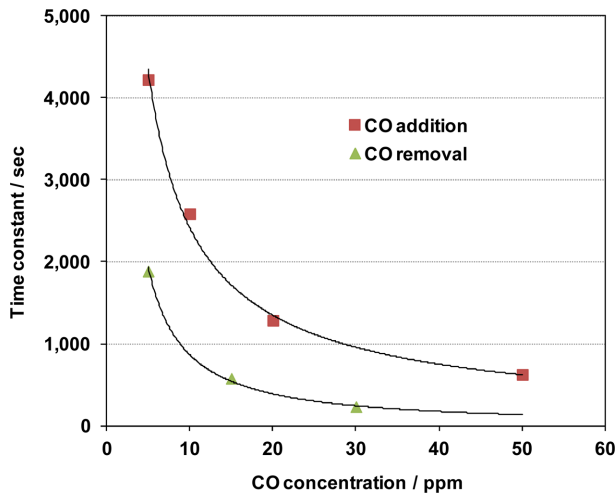


Fig. 4. Time-constants of the first-order system model obtained for the data shown in Figs. 1 and 2 with respect to the CO concentration in the reformat gas.

정상상태 이득은 부가된 CO 농도와 의미 있는 상관관계를 갖지 않으며, $-0.0013 \sim -0.0016 \text{ V (ppm)}^{-1}$ 의 범위에서 비교적 일정한 값을 보인다. CO 제거 시(그림의 CO removal)에도 정상상태 이득은 $0.0014 \sim 0.0017 \text{ V (ppm)}^{-1}$ 로 CO 제거 전 개질 가스 중의 CO 농도에 크게 영향을 받지 않고 비교적 일정한 값을 보여, 정상상태 이득 만을 놓고 본다면 CO 농도에 따른 연료전지 스택의 셀전압 변화는 선형적 거동처럼 보인다. 그러나 Fig. 4에 보인 바와 같이 시간상수는 CO 농도에 따라 거듭제곱 함수의 형태로 감소하며 CO 부가의 경우는 $\tau = 16917C_{CO}^{-0.845}$ ($R^2=0.996$)식으로, CO 제거의 경우는 $\tau = 12489C_{CO}^{-1.159}$ ($R^2=0.997$) 식으로 나타낼 수 있다. 여기서, C_{CO} 는 개질 가스에 포함된 CO의 농도(ppm)를 나타낸다. 개질 가스에 CO를 부가하는 경우, 시간상수는 CO 농도가 증가하면 4,223 s ($C_{CO}=5 \text{ ppm}$)에서 625 s ($C_{CO}=50 \text{ ppm}$)로 작아지며, CO를 제거하는 경우는 1,886 s ($C_{CO}=5 \text{ ppm}$)에서 134 s ($C_{CO}=50 \text{ ppm}$)로 감소한다. 시간상수가 CO 농도 변화에 따라 크게 차이가나는 점에 비추어 볼 때 CO 농도에 따른 스택의 셀전압은 전형적인 비선형적 거동을 보임을 알 수 있다. Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이, 시간상수는 CO가 부가되는 경우가 CO가 제거되는 경우보다 CO 농도에 따라 2.2배($C_{CO}=5 \text{ ppm}$)에서 4.6배($C_{CO}=50 \text{ ppm}$) 크게 나타난다. 즉, 개질 가스에 CO가 부가된 이후 셀전압이 정상상태에 도달하기까지 걸린 시간이 CO가 제거된 후 정상상태에 도달하기까지 걸린 시간보다 훨씬 길다. 이와 같은 차이를 보이는 주요 원인은 셀(cell) 내에서 CO의 확산속도가 수소에 비하여 매우 느린 사실로부터 추정할 수 있다. 즉, CO 부가 시에 CO가 촉매 층으로 확산되어 백금 촉매 표면의 수소를 대체함으로써 anode의 과전압을 증가시키는 속도보다 CO가 제거되는 경우 수소가 촉매 표면으로 확산되는 속도가 더 빨라, 촉매 표면의 CO를 빠르게 대체하여 셀전압을 빠르게 회복시키기 때문이다. 또한, Ru 촉매에 의한 수산화물의 생성 및 cathode로부터 membrane을 통해 anode로 투과되는 산소에 의한 internal air-bleeding 효과도 셀전압 회복 속도에 다소 영향을 주는 것으로 판단된다[12].

Fig. 5(a)~(d)는 simulated 개질 가스에 CO를 각각 5, 10, 20, 50 ppm 농도로 지속적으로 공급하면서 셀전압이 정상상태에 도달한 후 개질 가스에 각각 1%, 2%, 3% 농도로 공기를 지속적으로 공급(air

bleeding)한 상태에서 시간에 따른 스택의 평균 셀전압 거동을 도시한 그래프이다. 전반적으로, CO가 poisoning된 상태에서 air bleeding이 시작된 후 셀전압이 10~30 min에 걸쳐 빠르게 회복되었으며, CO 농도가 높을수록 회복 속도가 더 빠르게 나타났다. 즉, CO 농도가 높은 Fig. 5(d), (c), (b), (a) 순으로 셀전압이 빠르게 회복되었다. 또한, 각 CO 농도에서 스택에 공급되는 air bleeding 수준이 높을수록 CO 농도가 낮은 경우와 비교하여 셀전압이 다소 빠르게 회복되었으며, 정상상태에서 측정된 셀전압 상승 폭 또한 air bleeding 수준의 증가에 따라 다소 증가하는 경향을 보였다. 특히, air bleeding 수준이 1%에서 2%로 상승될 경우 셀전압 증가 폭이 조금 더 커지나, 2%에서 3%로 증가시킨 경우에는 추가적인 셀전압 상승 현상을 보이지 않는다. 이는 1% 수준의 air bleeding에서는 CO의 산화에 필요한 산소가 다소 부족하지만 2% 및 3%에서는 충분함을 의미한다.

Air bleeding에 의한 스택 셀전압의 동적 성능 변화를 정량적으로 분석하기 위해 Fig. 5에 나타난 데이터에 일차계 모델을 적용하여 정상상태 이득과 시간상수를 추정하였다. Fig. 6과 7은 simulated 개질 가스에 부가된 CO 농도의 크기에 따라 각 air bleeding 수준에 대한 정상상태 이득과 시간상수를 계산한 값을 각각 도시한 그래프이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 정상상태 이득은 모든 air bleeding 수준(1%, 2%, 3%)에 대하여 개질 가스 중의 CO 농도와 특별한 상관관계를 갖지 않는다. 또한, 일정한 CO 농도에서 air bleeding 수준의 증가에 따른 정상상태 이득의 증가 치를 살펴보면, 1% 수준의 air bleeding 만을 수행하더라도 부가된 CO 농도에 따라 $0.00130 \sim 0.00135 \text{ V (ppm)}^{-1}$ 로 급격하게 증가하나, air bleeding 수준을 2%에서 3%까지 더 증가시키더라도 정상상태 이득은 $0.00139 \sim 0.00157 \text{ V (ppm)}^{-1}$ 범위에 머물러 air bleeding 수준에 비례하여 증가하지 않는다. 특히, CO 농도가 가장 높은 50 ppm에서 정상상태 이득은 $0.00132 \text{ V (ppm)}^{-1}$ (1% air bleeding)에서 $0.00139 \text{ V (ppm)}^{-1}$ (2% air bleeding)와 $0.00140 \text{ V (ppm)}^{-1}$ (3% air bleeding)로 증가되어 1% air bleeding 이후 추가적인 air bleeding 수준의 증가에 따른 셀전압 상승 이득은 매우 미미하다. 따라서, 개질 가스 중의 CO 농도가 5~50 ppm 범위에 있을 때, 1% 수준의 air bleeding만으로도 CO poisoning이 되기 전 셀전압의 85%~96%를 대략 1~30 min 이내에 회복시킬 수 있어 CO를 산화시키는 데 필요한 산소를 상당 부분 공급할 수 있는 것으로 판단된다.

시간상수는 air bleeding 없이 CO를 부가하고 제거한 경우(Fig. 4 참고)와 마찬가지로 CO 농도에 따라 거듭제곱의 함수($\tau=9179C_{CO}^{-1.244}$ (1% air bleeding, $R^2=0.987$), $\tau=5110C_{CO}^{-1.192}$ (2% air bleeding, $R^2=0.995$), $\tau=3955C_{CO}^{-1.193}$ (3% air bleeding, $R^2=0.998$))의 형태로 급격하게 작아진다. 또한, 일정한 CO 농도에서는 air bleeding 수준의 증가에 따라 시간상수가 작아지지만 감소폭은 점점 줄어든다. 따라서, 개질 가스에 포함된 CO 농도가 낮은 경우 air bleeding 수준을 증가시킬수록 셀전압을 보다 빠르게 회복시킬 수 있지만, CO 농도가 높은 경우에는 air bleeding 수준의 증가에 따른 셀전압 회복 시간 단축 폭은 크지 않다. 예를 들면, CO 농도 50 ppm에서 시간상수는 air bleeding 수준의 증가에 따라 79 s (1% air bleeding)에서 46 s (2% air bleeding)와 37 s (3% air bleeding)로 줄어든다. 이와 같은 결과로부터 낮은 CO 농도에서는 셀전압의 저하 폭이 크지 않고, 높은 CO 농도에서는 시간상수가 매우 작은 점을 고려했을 때 1% 수준의 air bleeding만으로도 스택 성능을 일정 수준 이상으로 회복시킬 수 있음을 알 수 있다. Air bleeding에 의해 스택에 공급되는 공기의 유량이 증가할수록 MEA 내구성이 짧아지는 사실을 고려했을 때, air

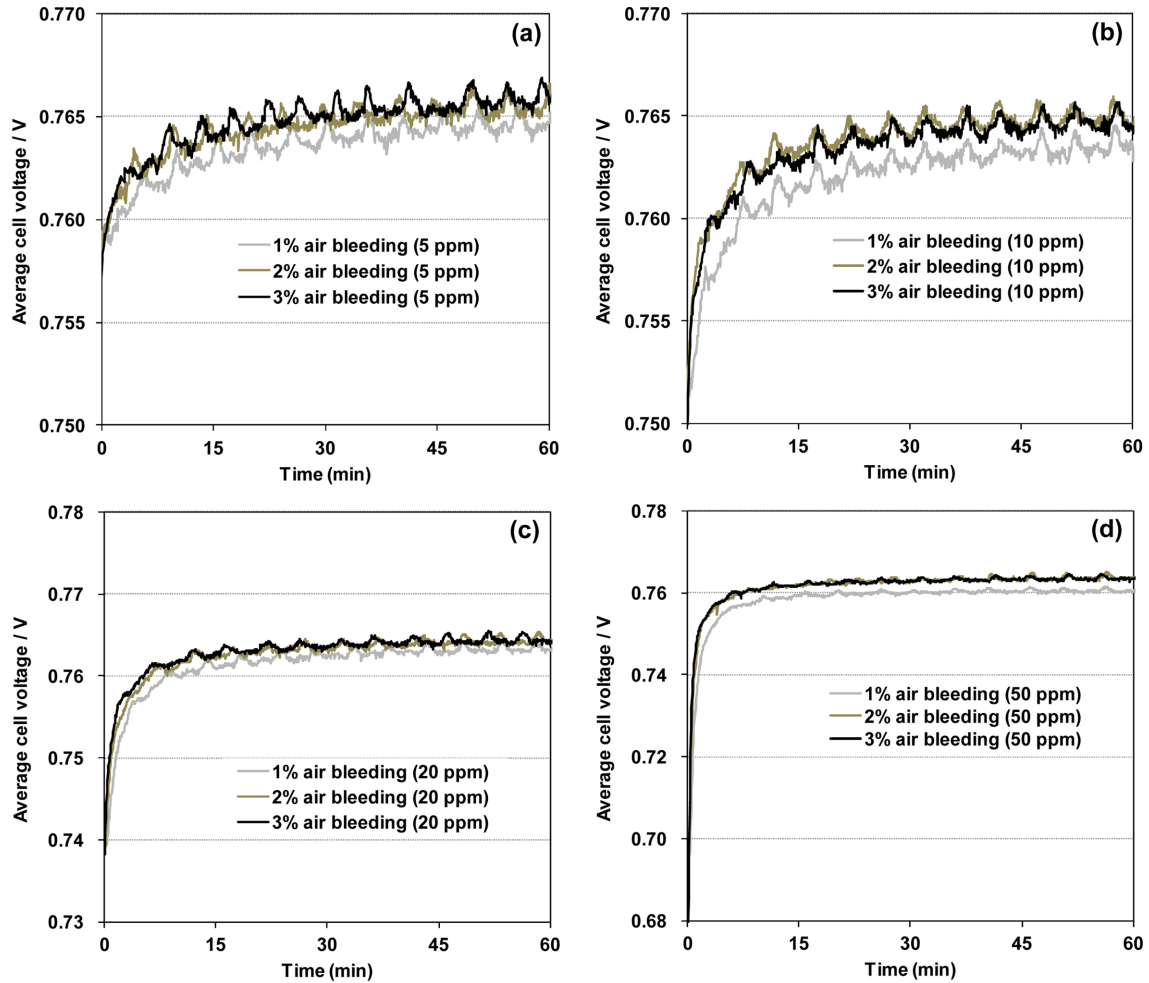


Fig. 5. Effects of air-bleeding levels on the average cell voltage of the stack over time during the CO concentration being maintained at: a) 5-ppm, b) 10-ppm, c) 20-ppm, and d) 50-ppm.

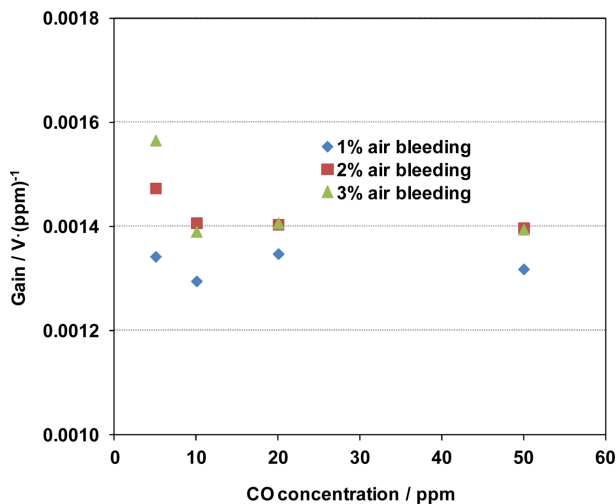


Fig. 6. Steady-state gains of the first-order system model obtained for the data shown in Fig. 5 with respect to the CO concentration in the reformat gas and the air-bleeding level.

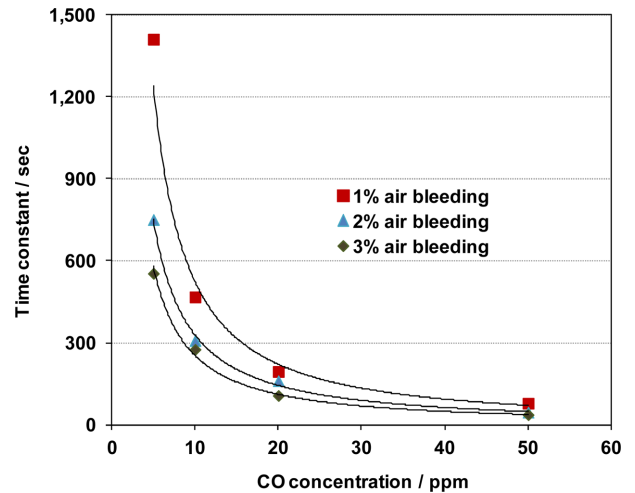


Fig. 7. Time-constants of the first-order system model obtained for the data shown in Fig. 5 with respect to the CO concentration and the air-bleeding level.

bleeding 수준을 가급적 낮추는 것이 바람직하다. 또한, 개질기의 일시적인 성능 변동으로 발생하는 CO peak의 지속 시간이 수분 이내로 짧은 경우 air bleeding을 수행하지 않더라도 셀전압이 완전히 회복되는 시간이 air bleeding (1% 수준)을 수행하는 경우와 비교하여 1~9 min (CO 농도 50~5 ppm에 대응됨) 정도만 늦어지므로 air bleeding 수행이 셀전압 회복 시간을 크게 단축시키지는 못한다.

복되는 시간이 air bleeding (1% 수준)을 수행하는 경우와 비교하여 1~9 min (CO 농도 50~5 ppm에 대응됨) 정도만 늦어지므로 air bleeding 수행이 셀전압 회복 시간을 크게 단축시키지는 못한다.

5. 결 론

고분자 전해질 연료전지 스택에 대한 CO poisoning 및 air bleeding 실험을 통해 확보한 동적 응답 데이터에 일차계 모델을 적용하여 정상상태 이득과 시간상수를 계산하는 방법으로 스택 셀전압의 동적 응답 특성을 정량적으로 분석하였다. 스택에 공급되는 개질 가스 내의 CO 농도가 1 ppm 증가할 때마다 셀전압은 1.3~1.6 mV 저하되는 것으로 나타났다. 정상 운전 조건 하에서 1 kW급 건물용 연료전지 시스템의 개질 가스에 포함된 CO의 농도가 10 ppm 이하로 유지되는 점을 감안했을 때 최대 16 mV의 셀 성능 저하를 유발할 수 있으며, 이는 약 2%의 출력 저하를 의미한다. 이 경우 CO poisoning에 의해 저하된 셀전압을 회복시키기 위하여 air bleeding을 수행하면 개질 가스 내에 1%의 공기 공급 만으로도 셀전압을 87%~96% 수준으로 대부분 회복시킬 수 있다. Air bleeding 수준을 증가시킬수록 셀전압이 회복되는 폭(정상상태 이득)과 회복시간(시간상수)이 빨라지나, 2% 이상의 air bleeding은 셀전압 개선에 크게 영향을 주지 못한다. 따라서, 개질기의 본질적인 성능 저하로 인해 10 ppm 이상의 고농도 CO의 유입으로 스택 성능 저하가 지속된다면 air bleeding을 개질 가스 유량의 1% 수준 이하로 최소화하여 MEA의 내구성을 연장시키는 것이 유리할 것으로 판단된다. 또한, 연료전지 시스템의 일시적인 성능 변동에 의해 CO 농도가 수 분 이내에서 증가되더라도 CO 농도가 정상적인 상태로 낮아질 경우 2~30 min의 짧은 시간에 셀전압이 회복되고 air bleeding이 회복 시간을 크게 단축시키지 못하므로 air bleeding을 수행하지 않는 것이 바람직하다.

참고문헌

1. Son, J.-E., "Hydrogen and Fuel Cell Technology," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **42**(1), 1-9(2004).
2. Tingelof, T., Hedstrom, L., Holmstrom, N., Alvfors, P. and Lindbergh, G., "The Influence of CO₂, CO and Air Bleed on the Current Distribution of a Polymer Electrolyte Fuel Cell," *Int. J. Hydrog. Energy*, **33**, 2064-2072(2008).
3. Sung, L.-Y., Hwang, B.-J., Hsueh, K.-L. and Tsau, F.-H., "Effects of Anode Air Bleeding on the Performance of CO-poisoned Proton-Exchange Membrane Fuel Cells," *J. Power Sources*, **195**, 1630-1639(2010).
4. Hedstrom, L., Tingelof, T., Alvfors, P. and Lindbergh, G., "Experimental Results from a 5 kW PEM Fuel Cell Stack Operated on Simulated Reformate from Highly Diluted Hydrogen Fuels: Efficiency, Dilution, Fuel Utilization, CO Poisoning and Design Criteria," *Int. J. Hydrog. Energy*, **34**, 1508-1514(2009).
5. Sim, W., Kim, D., Choi, S., Kim, K., Ahn, H., Jung, M. and Park, K., "Effect of Ru/C Catalyst on the CO Tolerance of Anode and Durability of Membrane in PEMFC," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **46**(2), 286-290(2008).
6. Cho, Y.-H., Yoo, S. J., Cho, Y.-H., Park, H.-S. and Sung, Y.-E., "CO Tolerance Improvement of MEA using Metal Thin Film by Sputtering Method in PEM Fuel Cell," *J. Korean Electrochem. Soc.*, **10**(4), 279-282(2007).
7. Qi, Z., He, C. and Kaufman, A., "Effect of CO in the Anode Fuel on the Performance of PEM Fuel Cell Cathode," *J. Power Sources*, **111**, 239-247(2002).
8. Inaba, M., Sugishita, M., Wada, J., Matsuzawa, K., Yamada, H. and Tasaka, A., "Impacts of Air Bleeding on Membrane Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Power Sources*, **178**, 699-705(2008).
9. Kim, T., Lee, H., Sim, W., Lee, J., Kim, S., Lim, T. and Park, K., "Degradation of Proton Exchange Membrane by Pt Dissolved/deposited in Fuel Cells," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(5), 1265-1271(2009).
10. Bequette, B. W., *Process Dynamics: Modeling, Analysis, and Simulation*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ(1998).
11. Maron, K. J., *Numerical Analysis: A Practical Approach*, Macmillan Publishing, New York, NY(1982).
12. Wang, W., "The Effect of Internal Air Bleed on CO Poisoning in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell," *J. Power Sources*, **191**, 400-406(2009).