

공기극과 연료극의 복합 황불순물에 의한 고분자 전해질막 연료전지의 성능에 미치는 영향

이수[†] · 진석환

[†]창원대학교 공과대학 화공시스템공학과
(2012년 11월 30일 접수 ; 2012년 12월 14일 수정 ; 2012년 12월 16일 채택)

The performance of PEMFC during exposure to simultaneous sulfur impurity poisoning on cathode and anode

Soo Lee[†] · Seok-Hwan Jin

[†]Department of Chemical Engineering, Changwon National University 641-773, Korea
(Received November 30, 2012 ; Revised December 14, 2012 ; Accepted December 16, 2012)

요약 : 고분자 전해질막 연료전지는 연료극의 연료와 공기극의 공기에 각각 H₂S와 SO₂이 포함되어 있을 때 그 성능이 심각하게 감소한다. 본 연구는 고분자전해질막 연료전지의 공기극과 연료극에 1 ppm에서 10 ppm의 불순물 가스를 공급하여 전기적 성능측정을 통해 복합적인 황불순물이 단위전지에 미치는 영향을 확인하였다. 최적의 운전조건에서 불순물가스를 피독하였을 때 SO₂와 H₂S의 농도가 증가할수록 성능이 급격히 감소하였다(단위전지 온도 65 °C, 상대습도 100 %). 그리고 황의 흡착은 MEA의 백금 촉매층 표면에 일어나며, 불순물 가스가 MEA에 누적되는 것을 확인하였다. 1, 3, 5, 및 10 ppm 4회의 연속적인 피독 후 연료전지의 성능이 0.71 V에서 0.54 V(76 %)로 감소하였다.

주제어 : 고분자 전해질 막 연료전지, 이산화황, 황화수소, 복합피독, 전류-전압 곡선.

Abstract : Polymer electrolyte membrane fuel cell(PEMFC) performance degrades seriously when sulfur dioxide and hydrogen sulfide are contaminated in the fuel gas at anode and air source at cathode, respectively. This paper reveals the effect of the combined sulfur impurity poisoning on both PEMFC cathode and anode parts through measuring electrical performance on single FC operated under 1 ppm to 10 ppm impurity gases. The severity of SO₂ and H₂S poisoning depended on concentrations of impurity gases under optimum operating conditions(65 °C of cell temperature and 100 % relative humidity). Sulfur adsorption occurred on the surface of Pt catalyst layer on MEA. In addition, MEA poisoning by impurity gases were cumulative. After four consecutive poisonings with 1, 3, 5 to 10 ppm, the fuel cell performance of PEMFC was decrease upto 0.54 V(76 %) from 0.71 V.

Keywords ; polymer electrolyte membrane fuel cell, sulfur dioxide, hydrogen sulfide, simultaneous poisoning, I-V curve.

[†]주저자 (E-mail : slee@changwon.ac.kr)

1. 서론

전해질로 고분자 막을 사용하는 고분자 전해질 막 연료전지(Polymer electrolyte membrane fuel cell)는 전해질의 증발로 인한 전지 수명 단축이 적으며, 간편한 스택 디자인, 단위 면적당, 단위 무게 당 높은 전류밀도 등의 장점을 가지고 있다[1-2].

이러한 고분자 전해질 막 연료전지의 성능은 고순도의 수소연료와 공기의 순도에 큰 영향을 받기 때문에 미량의 불순물에 의해 연료전지의 성능이 크게 감소할 수 있으며, 이러한 불순물로는 H₂S, SO₂, CO₂, N₂, CO 등이 있다.[3-4]

그리고 위와 같은 불순물은 연료전지의 연료로 사용되는 수소의 제조 과정에서 석유의 개질시 석유에 포함되어 있는 황화합물이 잔류하여 생성될 수 있으며, 공기의 경우 화석연료 사용 시 원유에 함유되어 있는 황이 산화되어 SO₂가 발생될 수 있다[5].

이러한 이유로 ISO 14687-2에서는 연료전지에 사용되는 수소에 포함된 각종 불순물의 농도를 제한하고 있으며, 특히 황화합물의 경우 최고 0.004 ppm으로 제한하고 있다.

SO₂ 및 H₂S는 불순물로서 PEMFC의 공기극 및 연료극에 유입될 때 MEA에 함침되어있는 Pt촉매에 흡착하여 Pt-S를 형성해 촉매의 활성을 저하 시키거나 연료전지 구동 시 생성되는 수분과 반응하여 H₂SO₄를 형성하게 되어 연료전지와 기계장치에 치명적인 손상을 미치게 된다.

황화합물에 의한 연료전지의 성능저하에 대한 연구는 현재도 많은 연구가 진행되고 있으며, Uribe 등은 공기극에 1 ppm의 SO₂를 30 시간동안 피독하였을 때 63.6 %의 성능감소가 일어난다고 밝혔으며[6], Jing 등은 1 ppm의 SO₂ 가스를 공기극에 100시간 동안 공급하였을 때 성능이 65 %로 저하된다고 밝혔다[7]. H₂S의 의한 단위전지의 성능에 관한 연구의 경우 T. Loučka 등의 연구 결과에 따르면 용매중의 H₂S가 백금 촉매에 흡착된 후 양전압에서 수소가 산화 탈리된다는 것을 밝혔으며[8-9], Contractor는 80℃에서 흡착된 S는 0.97 V에서의 산화 피크를 선형 결합된 S의 산화로 인한 것이며 1.1 V에서 산화 피크는 교차 결합된 S의 산화의 결과로 S의 화학 흡착이 이와 같이 두 형태가 존재한다는 것을 입증하였다[10].

또한, 본 연구실에서 수행한 각각의 황 불순물인 SO₂ 및 H₂S에 의한 단위전지의 성능 변화에 대한 선행연구에서도, SO₂ 혹은 H₂S의 농도 및 피독 시간이 증가함에 따라 단위전지의 성능이 감소하는 것을 확인하였다[11-13].

위와 같이 SO₂와 H₂S의 피독에 관한 많은 연구가 진행되고 있지만 공기극 및 연료극에 동시에 불순물이 피독되었을 때 단위전지의 성능에 관한 연구는 극히 드물다. 이러한 이유로 본 연구에서는 PEMFC 단위 셀을 이용하여 공기극과 연료극 양쪽에 동시에 다양한 농도의 SO₂와 H₂S 불순물이 PEMFC 단위전지의 성능에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험

본 연구에 사용된 연료전지는 Fig. 1과 같이 단위전지를 사용하였으며, 막전극 접합체와 gas diffusion layer(GDL), PTFE-glass gasket, 구불구불한 형태의 유로가 형성된 흑연 분리판(graphite bipolar plate)으로 구성되어 있으며, MEA의 경우 Gore사의 M815 이동형 MEA로 membrane 두께는 15 μm, 연료극(anode)과 공기극(cathode)에 각각 0.1 mg/cm², 0.4 mg/cm²의 백금 촉매가 함침되어 있는 MEA를 사용하였으며, GDL의 경우 독일 SGL carbon 사의 35BC GDL을 사용하였다.

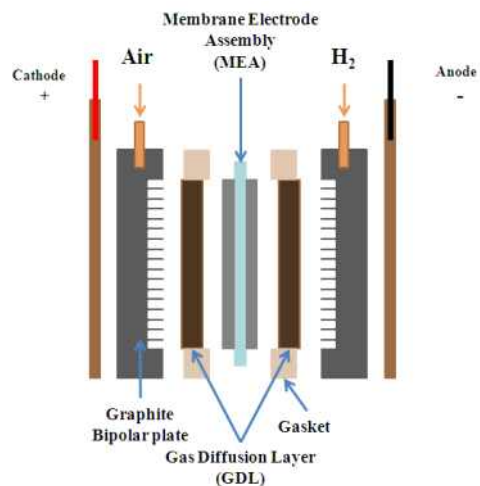


Fig. 1. Schematic cross-section of a PEM single cell.

MEA의 활성면적은 25 cm²이며, 분극화 곡선은 cell 온도 65 °C, 상대습도(relative humidity ; RH) 100 %에서 수소 및 공기를 각각 500 sccm (standard cubic centimeter per minute) 과 1600 sccm의 유량으로 공급하여 전류밀도 0.0 A/cm²에서 1.2 A/cm²까지 1회 측정하였다.

Table1에서 복합 피독 실험을 위해 공기극과 연료극에 각각 100 ppm으로 희석된 SO₂/Air 실린더와 100 ppm으로 희석된 H₂S/H₂를 연결하여 기기외부에 부착된 MFC(mass flow controller)를 이용해 공기극과 연료극에 공급되는 SO₂ 및 H₂S의 농도를 조절하였으며, 전지에 공급되는 수소와 공기의 상대습도는 기기 내부의 가습기에 의해 단위 셀의 온도와 일치시켜 습도를 100 %로 유지시켰고, 단위 셀의 운전 온도의 경우 전류 집전체에 붙어있는 열판으로 조절하였다.

단위전지 성능확인용 반응가스의 유량조절, 반응가스의 상대습도, 단위전지의 온도를 조절할 있는 연료전지 평가장치(SMART II, WonA Tech Corp., Korea)를 사용하여 전류-전압(I-V) 특성 및 시간에 따른 전지의 성능 변화를 측정하였으며, 연료전지 평가장치의 모식도를 Fig. 2에 나타내었다.

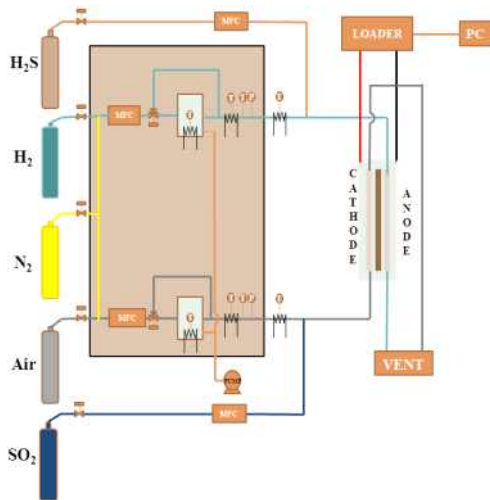


Fig. 2. Schematic diagram of single cell test system.

3. 결과 및 고찰

3.1. 복합피독에 의한 단위전지의 성능 저하

3.1.1. 시간에 따른 단위전지의 성능변화

단위전지의 복합피독에 대한 성능저하를 확인하기 위해 먼저 전류밀도를 0.6 A/cm², SO₂와 H₂S의 농도를 1 ppm, 3 ppm, 5 ppm 및 10 ppm으로 연속적으로 변화시켜 단위전지의 성능 저하를 확인하였으며, 각 농도에 따른 피독을 10분 동안 행한 후 30분 동안 순수한 수소와 공기를 주입하여 전지의 성능 변화를 확인하였다. 그 결과 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 초기 cell 성능은 0.71 V였으며, 1 ppm의 SO₂와 H₂S를 피독 하였을 때의 경우 성능 변화는 확인 할 수 없었다. 이는 SO₂와 H₂S의 농도가 극히 희박하기 때문으로 예상된다. 그리고 피독 가스의 농도를 3 ppm으로 증가시켰을 때 단위 셀의 성능이 0.68 V로 감소하였다. 그리고 5 ppm의 SO₂와 H₂S를 피독하였을 때의 성능은 0.64 V로 저하되는 것을 확인하였고, 마지막으로 피독 가스의 농도를 10 ppm으로 증가하였을 경우 성능이 급격히 감소하여 0.54 V의 성능을 나타내었다.

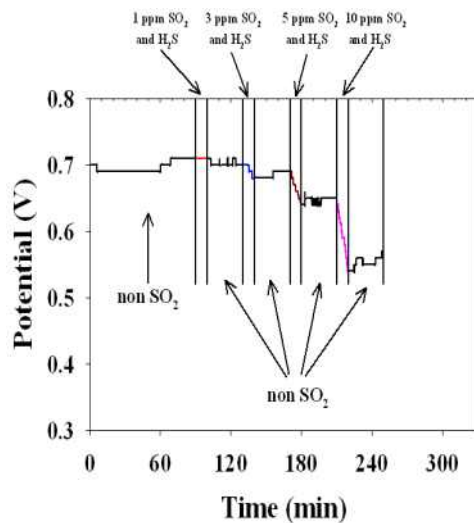
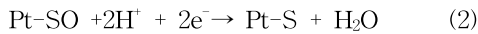
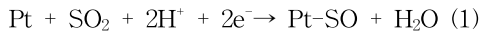


Fig. 3. Cell performance decrease of the PEMFC during exposure to SO₂, H₂S at 65 °C (current density : 0.6 A/cm²).

이는 아래 식 (1)에서 (3)에 각각 나타낸 것과 같이 공기와 수소에 포함된 황 불순물에 의해 MEA 표면의 백금촉매에 황이 흡착하여 촉매의 활성면적이 줄어들어 전지의 성능이 감소되는 것으로 판단된다. 그리고 각 농도의 SO₂와 H₂S를 피독 후 순수 수소와 공기를 공급하였을 때 단위전지의 성능이 회복되는 것은 확인할 수 없었다.

SO₂ adsorption



H₂S adsorption

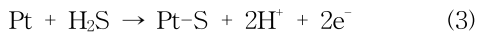


Table 1. Performance of Single Cell during Exposure to SO₂, H₂S at 65°C

| Impurity concentration (ppm) | Potential (V) |
|------------------------------|---------------|
| non | 0.71 |
| 1 ppm | 0.71 |
| 3 ppm | 0.68 |
| 5 ppm | 0.64 |
| 10 ppm | 0.54 |
| neat gas | 0.57 |

3.1.2. 전압-전류 곡선을 통한 성능 확인

피독전 후의 I-V data를 Fig. 4에 나타내었다. 단위 셀의 피독 전 초기 성능은 0.6 V기준으로 1.2 A/cm²으로 매우 우수한 성능을 확인할 수 있었으며, 1-10 ppm의 SO₂와 H₂S를 피독 하였을 때 성능이 급격히 감소하여 0.56 A/cm²로 성능이 50 % 이상 감소하였으며, 마지막으로 순수 수소와 순수 공기를 주입하였을 때 0.68 A/cm²로 성능이 일부 회복되는 것을 확인하였다. 이는 단위 셀의 피독 후 순수한 수소와 공기의 주입만으로 전지의 성능을 일부 회복시킬 수 있다는 것을 말해준다.

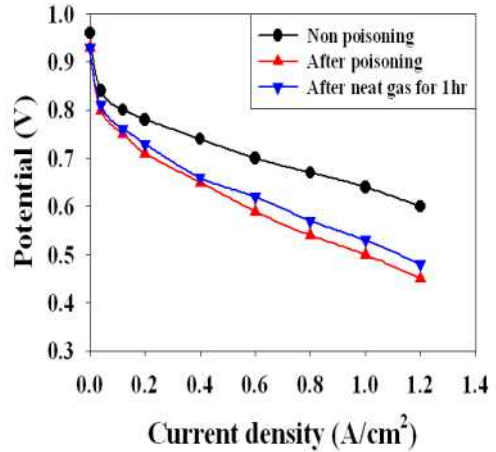


Fig. 4. Polarization curves of PEMFC under SO₂, H₂S at 65 °C (Air: 995.05 sccm, H₂ : 313.44 sccm, RH: 100 %).

4. 결론

본 연구에서는 PEMFC 단위전지를 이용하여 연료극과 공기극에 공급되는 SO₂와 H₂S가 단위전지의 성능에 미치는 영향을 연구하여 아래와 같은 결론을 도출하였다. 첫째로 연료극과 공기극에 공급되는 SO₂의 H₂S의 농도가 증가함에 따라 단위 셀의 전지성능 감소폭이 급격히 증가하는 것을 확인하였다. 둘째 피독가스에 의한 전지의 성능 감소 후 짧은 시간 동안 순수한 수소와 공기를 주입하였을 때 성능은 더 이상 감소하지 않고 유지되는 것을 확인하였다.

마지막으로 단위전지 피독 후 장시간 동안 순수한 수소와 공기를 주입하였을 때 성능이 일부 회복되는 것을 확인하였다. 결론적으로 단위전지에 유입되는 SO₂와 H₂S의 농도가 증가함에 따라 전지의 성능 감소는 급격해지며, 피독 후 순수한 수소와 공기를 장시간 공급하면 전지의 성능을 회복시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 동남권 광역경제권 연계사업의 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. R. Mohtadi, W. K. Lee, S. Cowan, J. W. Van Zee, and M. Murthy, Effects of Hydrogen Sulfide on the Performance of a PEMFC, *Electrochem. and Solid-State Letters*, **6**, A272 (2003).
2. S. H. Seo and C. S. Lee, "Performance Analysis of Polymer Electrolyte Membrane Fuel cell by AC Impedance Measurement", *Trans. Kor. Hydrogen and New Energy Soc.*, **20**(4), 283(2009).
3. R. Mohtadi, W.-K. Lee, S. Cowan, J. W. Van Zee, and M. Murthy, Effects of Hydrogen Sulfide on the Performance of a PEMFC, *Electrochem. and Solid-State Letters*, **6**, A272 (2003).
4. T. A. Zawodzinski, C. Karuppaiah, F. A. Uribe, and S. Gottesfeld. In Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage; *Proceedings of the Electrochemical Society, 97. The Electrochemical Society, Pennington*, 139 (1997).
5. M. Wilson, C. Derouin, J. Valerio, and S. Gottesfeld. Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, *Atlanta, Georgia*, **1**, 1203 (1993).
6. H. Lee, J. H. Song, K. J. Kim, S. H. Kim, B. K. Ahn, T. W. Lim, and K. P. Park. Decrease of PEMFC Performance by SO₂ in Air, *J. Kor. Chem. Eng. Res.*, **48**(3), 311 (2010).
7. F. Uribe, W. Smith, M. Wilson, J. Valerio, and T. Rockward, Electrodes for Polymer Electrolyte Membrane Operation on Hydrogen/ Air and Reformate/Air, Hydrogen, *Fuel Cells, and Infrastructure Technologies* (2003).
8. F. Jing, M. Hou, W. Shi, J. Fu, H. Yu, P. Ming, and B. Yi, The Effect of Ambient Contamination on PEMFC Performance, *J. Power Sources*, **166**(1), 72(2007).
9. T. Loučka, Adsorption and Oxidation of Sulfur and of Sulfur Dioxide at the Platinum Electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **31**, 319 (1971).
10. T. Loučka, The Adsorption of Sulfur and Simple Organic Substances on Platinum Electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **36**, 369 (1972).
11. A. Q. Contractor, and H. Lal, Two Forms of Chemisorbed Sulfur on Platinum and Related Studies, *J. Electroanal. Chem.*, **96**, 175 (1979).
12. S. Lee, S. H. Jin, Single Cell Performance Recovery of SO₂ Poisoned PEMFC using Cyclic Voltametry, *J. of Kor. Oil Chemists Soc.*, **28**(4), 497 (2011).
13. S. Lee, S. H. Jin, Study on the Performance Recovery of H₂S Poisoned PEMFC, *J. of Kor. Oil Chemists Soc.*, **29**(1), 102 (2012).
14. S. Lee, S. H. Jin, The Performance of PEMFC after Hydrogen Sulfide Poisoning under Various Operating Conditions, *J. of Kor. Oil Chemists Soc.*, **28**(1), 57 (2011).