

황화수소 피독이 고분자전해질 막 연료전지의 성능에 미치는 영향

이 수[†], 진석환 · 김상명

창원대학교 공과대학 화공시스템공학과
(2011년 2월 14일 접수 ; 2011년 3월 10일 채택)

The performance of PEMFC after hydrogen sulfide poisoning under various operating conditions

[†]Soo Lee · Seok-Hwan Jin · Sang-Myoung Kim

Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Korea
(Received February 14, 2011 ; Accepted March 10, 2011)

Abstract : Polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) performance degrades when hydrogen sulfide (H_2S) is present in the fuel hydrogen gas; this is referred to as H_2S poisoning. This paper reveals H_2S poisoning on PEMFC by measuring electrical performance of single cell FC under various operating conditions. The severity of H_2S poisoning depended on H_2S concentration under best operating conditions ($65^\circ C$ of cell temperature and 100% of anode humidification). H_2S adsorption occurred on the surface of catalyst layer on MEA, but not on the gas diffusion layer (GDL) by analyzing SEM/EDX data. In addition, MEA poisoning by H_2S was cumulative but reversible. After poisoning for less than 150 min, performance of PEMFC was recovered up to 80% by just inert nitrogen gas purging.

Keywords : PEMFC, H_2S , poisoning, Gore MEA, GDL

1. 서론

고분자전해질막 연료전지(PEMFC)는 보통 액상의 전해질이 사용되는 다른 연료전지와 구별되어 전해질로서 고체인 고분자막을 사용하기 때문에 전해질에 의한 부식이나 증발의 위험이 없으며 단위 면적당, 단위 무게당 높은 전류밀도를 얻을 수 있고, 낮은 온도에서 작동하며, 스택 디자인의 간편성, 긴 수명 등의 장점을 갖고 있다[1].

이러한 고분자 전해질 막 연료전지의 성능은 고순도의 수소연료와 공기의 이용 가능성에 의존한다. 그러나 미량의 불순물도 연료전지의 성능에 치명적이다. 이러한 불순물로는 CO_2 , N_2 , CO , NH_3 , HCN , SO_2 및 H_2S 를 들 수 있다. 이러한 불순물이 연료전지의 성능에 미치는 영향에 관한 연구는 주로 CO 피독에 집중되어 왔다 [2-5].

그러나, 무색의 기체로서 계란 썩는 냄새가 나는 대표적인 악취 유독성 가스로 산소 중에서 푸른 불꽃을 내며 타서 이산화황을 생성하며, 산소가 부족할 경우 황을 생성하며, 알칼리금속

[†]주저자 (E-mail : slee@changwon.ac.kr)

과 반응하여 수소황화물과 황화물과 같은 염을 생성하며, PEMFC의 Pt 촉매에 치명적인 H₂S 피독에 관한 연구는 극히 제한적으로 이루어졌다[6].

지금까지 발표된 H₂S 피독 관련 기존 연구 결과를 살펴 보면, 초기에는 MEA의 Pt 촉매의 H₂S 피독에 대한 연구는 주로 수분을 포함한 용매계에서 이루어 졌다[7-9]. Loucka는 H₂S 흡착의 반응속도와 Pt 전극의 산화에 대해 연구하여, H₂S가 흡착되면 수소가 탈리되어 양전압에서 산화된다는 것을 밝혔다[7-8]. Contractor와 Lal는 80°C에서 화학 흡착된 S의 두 형태가 존재한다는 것을 입증하였다. 즉, 0.97V에서 산화 피크를 선형 결합된 S의 산화의 결과로, 1.1V에서 산화 피크는 다리 결합된 S의 산화의 결과로 설명하였다[10].

최근에야 PEMFC와 인산형 연료전지에서 H₂S의 영향에 대한 연구가 시작되었다. 10 ppb의 H₂S도 1000시간 사용시에는 상당한 성능 손실이 야기된다고 하였다[11-15]. 그러나 가습온도가 매우 높은 경우 즉 상대 습도가 높은 경우에는 H₂S에 의한 성능 저하에는 별 영향이 없다고 하였다. 즉, 가습온도 105°C에서는 연료 흐름 내에 상대적으로 높은 수분량이 더 많은 H₂S를 용해하여 촉매층으로부터 쉽게 제거하기 때문에 설명하였다[11]. Uribe 등은 H₂S 피독이 비가역적이고, 수소전극에 비하여 0에서 1.4 V사이에서 cyclic voltammetry scan을 통해 부분적으로 성능 회복이 가능하다는 것을 알아냈다[12-13]. Mogtadi 등은 Pt anode에서 H₂S의 흡착속도에 대한 온도 영향을 연구하여 50°C에서 Pt-S 형성 속도는 90°C에서 보다 69% 낮다는 것을 알아냈다[14-15]. 결과적으로 연료에 함유된 불순물에 의한 일반적인 연료전지 성능에 미치는 인자는 불순물의 농도, 접촉 시간 등으로 설명되어진다.

이상과 같이 H₂S의 피독에 관한 연구 결과가 일부 발표되어 있으나, 국내에서는 아직 연구된 바가 없어, 본 연구에서는 PEMFC 단위 셀을 이용하여 최적의 연료전지 성능을 발휘할 수 있는 셀 온도, 가습 온도, 가스량, 전류 밀도를 포함하는 제반조건을 설정하고, 최적 조건에서 H₂S가 PEMFC의 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 또한, H₂S 피독 전 후의 MEA와 GDL의 표면과 성분을 SEM-EDS로 측정하였다.

2. 실험

일반적으로 단위셀은 Fig 1에 나타낸 바와 같이 GDL을 포함한 막 전극 집합체(MEA), 가스켓(gasket), 꾸블꾸블한 형태의 유로가 형성된 흑연 블록(graphite block) 그리고 전류 집전체(current collector)로 구성되어 있다. 본 연구에 사용된 단위셀의 MEA는 Gore사의 5710 MEA로 membrane 두께는 18 μm, 연료극(anode)과 공기극(cathode)에 촉매인 Pt loading량은 각각 0.4 mg/cm²의 제품을 사용하였으며, GDL은 SGL사의 35BC이었으며 자세한 특성은 Table 1에 나타낸 바와 같다.

Table 1. Characteristics of GDL

GDL 35BC	
Manufacturer	SGL Carbon
Thickness (μm)	330
Areal Weight (g/m ²)	115
Substrate	MPL/Paper 23%/5% PTFE

MEA의 사용면적은 25 cm²이었으며, 전극 폭선은 각각 290 sccm과 995 sccm의 연료와 공기 흐름을 기준으로 하여 측정하였다.

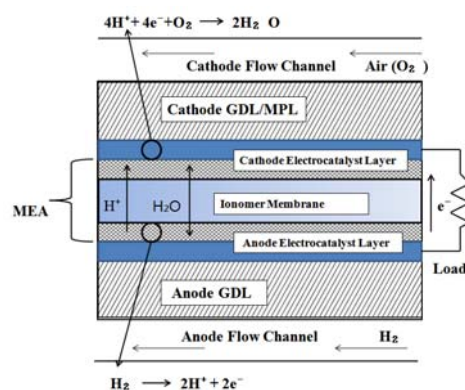


Fig. 1. Schematic cross-section of a PEM single cell.

H₂S 피독 실험을 위하여 수소 연료극 쪽에 1000 ppm의 H₂S/H₂ 실린더를 MFC로 연결하여 농도를 조절하였다. 수소와 공기의 포화온도는

가습기에 의해 유지시켰고, 단위 셀의 운전 온도도 전류 집전체에 붙어있는 열선으로 조절하였다.

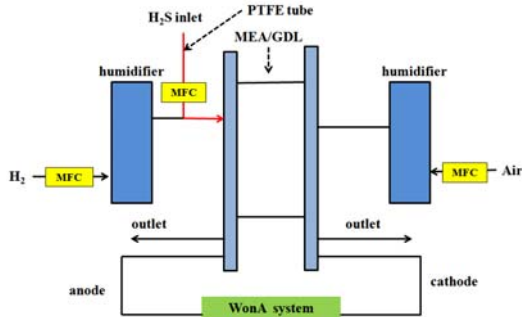


Fig. 2. Schematic diagram of H₂S poisoning in PEMFC.

단위셀 성능평가는 반응가스의 유량조절, 반응가스의 가습조절, 단위셀의 온도를 조절할 수 있는 전용 연료전지평가장치(100W, Wona Tech Corp., Korea)을 사용하여 전류-전압(I-V) 특성을 측정함으로써 평가하였다. 연료전지평가장치의 개략적인 구조는 Fig. 2에 나타내었다. 일본 JEOL사의 주사전자현미경(JSM-5610)을 사용하여 MEA와 GDL의 surface morphology를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 최적 조건 설정 연구

3.1.1 셀 온도에 따른 연료 전지 성능

Fig. 3.과 Fig. 4는 여러 단위셀 온도에 따른 I-V 결과로 상대습도 100% 조건에서 Gore사의 MEA와 SGL사의 GDL을 장착한 단위셀에 각각 290 sccm과 995 sccm의 수소와 공기를 흘리며 측정된 결과이다. 결과적으로 단위셀 온도 65°C에서 가장 우수한 연료전지 성능을 나타냄을 확인할 수 있었다.

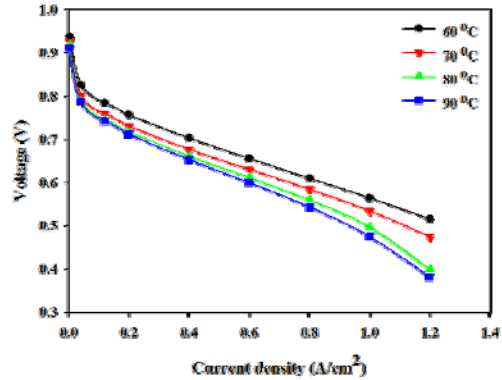


Fig. 3. Cell temperature effect on the performance of the 25 cm² single cell (Cell operated at 100% humidity).

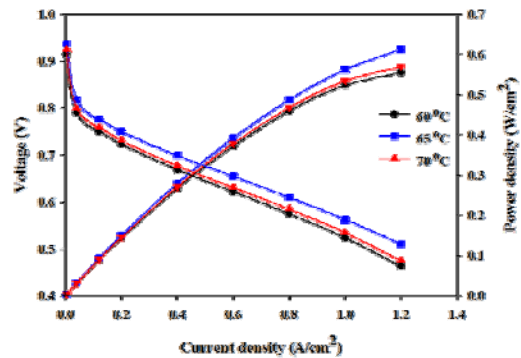


Fig. 4. Cell temperature effect on the performance of the 25 cm² single cell (Cell operated at 100% humidity).

3.1.2 상대 습도에 따른 연료 전지 성능

상대 습도에 따른 단위셀의 성능을 알아보기 위하여 Gore사의 MEA와 SGL사의 GDL을 장착한 단위셀에 각각 290 sccm과 995 sccm의 수소와 공기를 흘리며 셀 온도 65°C에서 상대습도를 조절하여 얻은 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

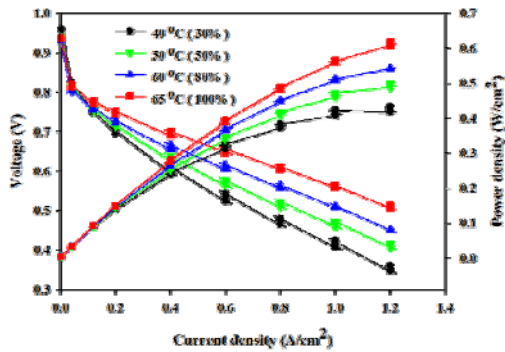


Fig. 5. Humidity temperature effect on the performance of the 25 cm² single cell (Cell operated at 65°C).

즉, 상대습도 100%의 조건에서 전류밀도가 0.6 A/cm²에서도 전압이 70% 이상 유지되어 성능이 가장 우수하였다. 일반적으로 상대 습도가 높을수록 연료 전지 성능이 우수하다는 기존 결과와도 잘 일치하고 있다[11].

3.1.3 재현성 결과

실험의 재현성을 평가하기 위하여 Gore사의 MEA와 SGL사의 GDL을 장착한 단위셀에 각각 290 sccm과 995 sccm의 수소와 공기를 흘리며 셀 온도 65°C, 상대습도 100%의 조건에서 단위셀의 탈착과 조립을 반복한 후 성능을 측정된 결과 Fig. 6에서와 같이 재현성이 매우 우수하였다.

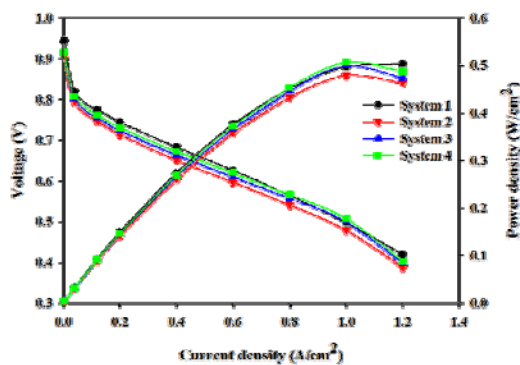


Fig. 6. Performance reproducibility of the 25 cm² single cell.

3.2. 연료극에 함유된 H₂S의 PEMHC의 피독 특성

Fig. 7은 Gore사의 MEA와 SGL사의 GDL을 장착한 단위셀에 총 290 sccm의 H₂S와 수소의 혼합가스와 995 sccm의 공기를 흘리며, 전류밀도 0.02 A/cm²의 조건에서 각각 150분간 피독하지 않은 상태(●)와 1 ppm의 H₂S로 피독하는 조건(▼), 1 ppm의 H₂S로 피독된 단위셀을 30분간 질소 purging 후 다시 5 ppm의 H₂S로 피독하는 조건(▲), 연속해서 1 ppm의 H₂S 피독-30분간 질소 purging-5 ppm의 H₂S로 피독-30분간 질소 purging-10 ppm의 H₂S로 피독하는 조건(■) 및 10 ppm의 H₂S로 피독하는 조건(◆)에서 측정된 전지 성능을 나타낸 것이다.

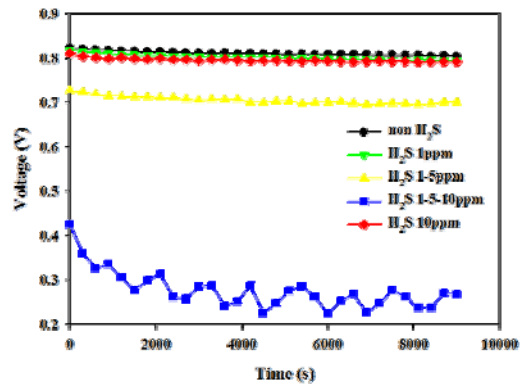


Fig. 7. Performance of the 25 cm² single cell exposed to different concentrations of H₂S for 150 min (Cell operated at 0.02 A/cm² at 65°C).

1 ppm H₂S(▼)와 10 ppm H₂S(◆)로 각각 150분 동안 피독한 경우 전지 성능은 피독되지 않은 상태와 거의 같았으나, 피독가스의 농도는 다르나, 연속적으로 450분 피독한 경우(■)는 전지 성능 저하가 80% 정도로 매우 심각하였다. 이러한 결과는 다음의 Fig. 8에 나타낸 바와 같이 질소 purging이 없는 경우 300분 이내의 피독에서도 일어 나고 있다. 결과적으로 짧은 피독 시간에서는 H₂S의 농도가 전지 성능은 크게 변하지 않았으며, 전지 성능 저하의 주요인은 피독시간으로 판단된다.

Fig. 8은 Gore사의 MEA와 SGL사의 GDL을 장착한 단위셀에 총 290 sccm의 H₂S와 수소의 혼합가스와 995 sccm의 공기를 흘리며, 전류밀

도 0.02 A/cm²의 조건에서 각각 150분간 피독하지 않은 상태(●)와 1 ppm의 H₂S로 피독된 단위셀을 질소 purging을 하지 않고 직접 5 ppm H₂S로 피독하는 조건(▼), 1 ppm의 H₂S로 피독된 단위셀을 30분간 질소 purging 후 다시 5 ppm의 H₂S로 피독하는 조건(■), 연속해서 1 ppm의 H₂S 피독-30분간 질소 purging-5 ppm의 H₂S로 피독-30분간 질소 purging-10 ppm의 H₂S로 피독하는 조건(◆)에서 측정된 전지 성능을 나타낸 것이다.

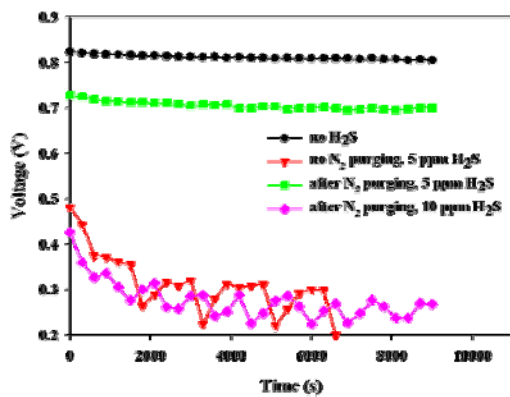


Fig. 8. N₂ purging(30 min) effect on the performance of single cell exposed to H₂S for 150 min(Cell operated at 0.02 A/cm² at 65°C).

질소 purging하지 않은 단위셀의 전지 성능은 기준셀과 비교할 때 전지 성능이 급격히 떨어졌다. 그러나, 질소 purging을 한 경우 성능의 85% 이상 회복됨을 확인할 수 있었다. 그러나, 3시간 이상의 장시간의 피독에서는 비록 질소 purging을 하더라도 성능 회복을 기대하기 어렵다.

3.3. H₂S 피독 후의 MEA 표면 분석

본 연구에서의 최대로 피독된 상태인 150분간 1 ppm의 H₂S 피독-30분간 질소 purging-150분간 5 ppm의 H₂S로 피독-30분간 질소 purging-150분간 10 ppm의 H₂S로 피독한 후 단위셀을 분리하여 피독된 Gore사의 MEA를 SEM-EDS 분석을 통하여 표면의 형태를 연료극과 공기극으로 구별하여 각각 Fig. 9에 나타내었으며, EDS로 분석한 성분을 Table 2와 Table 3에 나타내었다.

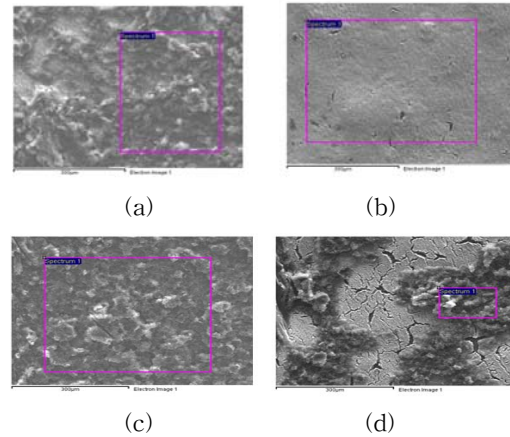


Fig. 9. SEM photographs of MEA (anode:cathode) before (a:c) and after(b:d) H₂S poisoning with 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm H₂S for 150 min each step).

피독 전 후의 표면 형상은 연료극의 경우 차이를 구별하기 어려웠으나, 공기극 쪽에서는 표면이 갈라지는 현상을 볼 수가 있었다. H₂S 피독 전 후의 MEA의 성분은 연료극 부분에서는 황의 함량이 1.19 wt%에서 2.64 wt%로 증가하였으며, Table 3에 나타낸 바와 같이 공기극에서는 0.23 wt%에서 0.39%로 약 50% 정도 황의 함량이 증가하였다. 이는 H₂S의 흡착에 기인한 것으로 판단된다.

Table 2. Compositions of MEA (anode part) before and after H₂S poisoning

Element	Weight %		Atomic %	
	before	after	before	after
C	48.53	44.21	73.06	61.14
Pt	26.14	27.11	2.42	3.01
F	19.26	19.78	18.33	23.15
O	4.88	6.26	5.52	11.98
S	1.19	2.64	0.67	0.72
Total	100	100	100	100

Table 3. Compositions of MEA (cathode part) before and after H₂S poisoning

Element	Weight %		Atomic %	
	before	after	before	after
C	78.56	75.00	85.84	84.28
F	17.41	18.83	12.03	13.38
Pt	1.48	3.49	0.10	0.24
O	2.32	2.29	1.90	1.93
S	0.23	0.39	0.13	0.17
Total	100	100	100	100

3.4. H₂S 피독 후의 GDL 표면 분석

앞의 3.3.에 나타낸 바와 같은 조건에서 최대 피독된 단위셀을 분리하여 피독된 SGL사의 35BC GDL을 SEM 분석을 통하여 표면의 형태를 Fig. 10에 나타내었으며, EDS로 분석한 성분을 Table 4에 나타내었다.

피독 전 후의 표면 형상은 차이를 구별하기 어려웠으며, Table 4에 나타낸 바와 같이 공기극과 연료극 쪽의 GDL 어느쪽에서도 황의 흡착은 나타나지 않았다.

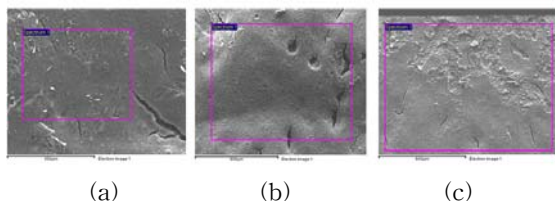


Fig. 10. SEM photographs of surface of GDL before(a) and after(b ; anode, c ; cathode) H₂S poisoning.

Table 4. Compositions of SGL GDL 35BC before and after H₂S poisoning

Element	Weight %		
	before	after	
		anode	cathode
C	79.05	82.80	84.74
F	20.95	17.20	15.26
Total	100	100	100

4. 결론

서로 다른 GDL로 구성된 단위셀 PEMFC를 이용하여 최적 전지 조작 조건을 설정하고, 연료극에서 H₂S의 영향을 연구하였다. H₂S 피독 속도는 H₂S의 농도의 함수로 높은 H₂S 농도에서 피독 속도가 빨랐다. 그러나 H₂S에 의한 PEMFC 성능 저하는 H₂S 농도 보다는 피독시간에 의존하였다. 또한, H₂S 피독은 일반적으로 비가역적으로 알려져 있으나, 본 연구에서와 같은 150분 정도의 피독에서는 질소에 의한 purging 만으로도 최대 성능의 80% 이상 회복됨을 알았다.

SEM-EDS 결과 사용된 MEA는 H₂S 피독 후 약 50% 이상의 황 성분이 증가되는데 이는 Pt 촉매상에 H₂S 또는 S 상태로 흡착되었기 때문으로 판단된다. 그러나 GDL의 경우는 황의 흡착은 발견할 수 없었다.

감사의 글

본 연구는 동남권 광역경제권 연계 사업의 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. 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), 283-290 (2009).
2. 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*, **97-13**. The Electrochemical Society, Pennington, pp.139-146 (1997).
3. M. Wilson, C. Derouin, J. Valerio, and S. Gottesfeld. *Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, Atlanta, Georgia, **1**, 1203-1208 (1993).

4. Q. Yan, Q. Liu, and J. Wu, Modeling CO poisoning and O₂ bleeding in PEM fuel cells, *214th ECS Meeting*, Honolulu, HI, (2008).
5. J. J. Baschuk and Xianguo Li, Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Energy Res.* **25**:695, 7136 (2001).
6. Bela G. Liptak, Environmental Engineers' Handbook, Volume 2, pp.176-181 (1984).
7. T. Loučka, Adsorption and oxidation of sulfur and of sulfur dioxide at the platinum electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **31**, 319-322 (1971).
8. T. Loučka, The adsorption of sulfur and simple organic substances on platinum electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **36**, 369-381 (1972).
9. E. Najdeker, E. Bishop, The formation and behaviour of platinum sulphide on platinum electrodes *Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, **41**, 79-87 (1973).
10. A. Q. Contractor, and H. Lal, Two forms of chemisorbed sulfur on platinum and related studies, *J. Electroanal. Chem.*, **96**, 175-181 (1979).
11. F. H. Garzon, T. Rockward, I. G. Urdampilleta, E. L. Brosha, and F. A. Uribe, The impact of hydrogen fuel contaminants on long-term PMFC performance. *ECS Transactions*, **3**(1), 695-703 (2006).
12. F. A. Uribe, T. A. Zawodzinski Jr., The effects of fuel impurities on PEM Fuel cell performance, *Proceedings of 200th ECS Meeting*, San, Francisco, Abstract 339, (2001).
13. T. Rockward, I. G. Urdampilleta, F. A. Uribe, E. L. Brosha, B. S. Pivovar, and F. H. Garzon, Catalysts as sulfur-tolerant electrocatalysts for PEMFC anodes, *ECS Trans.*, **3**, 471-477 (2006).
14. 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-A274 (2003).
15. R. Mohtadi, W.-K. Lee, and J. W. Van Zee, The effect of temperature on the adsorption rate of hydrogen sulfide on Pt anodes in a PEMFC, *Applied Catalysis B: Environmental*, **56**, 37-42 (2005).