

순환전류 전압법을 이용한 이산화황 피독 PEMFC 단위전지의 성능 회복

이 수[†] · 진석환

창원대학교 공과대학 화공시스템공학과
(2011년 12월 5일 접수 ; 2011년 12월 23일 채택)

Single Cell Performance Recovery of SO₂ Poisoned PEMFC using Cyclic Voltametry

Soo Lee[†] · Seok-Hwan Jin

*Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Korea
(Received December 5, 2011 ; Accepted December 23, 2011)*

Abstract : Polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) performance degrade when sulfur dioxide is present in the fuel hydrogen gas; this is referred as SO₂ poisoning. This paper reveals SO₂ poisoning on PEMFC cathode part by measuring electrical performance of single cell under 1 ppm and 5 ppm on SO₂ gas operating. The security of SO₂ poisoning depended on SO₂ concentration under the best operating conditions(65°C of cell temperature and 100% of relative humidity between anode and cathode). SO₂ adsorption occurred on the surface of catalyst layer on membrane electrode assembly (MEA), In addition, MEA poisoning by SO₂ was cumulative but reversible. After poisoning within 5 ppm SO₂ for 1hr, the electrical performance of PEMFC was found to recover up to about 93% by cyclic voltametry scan.

Keywords ; Polymer electrolyte membrane fuel cell, SO₂, poisoning, membrane electrode assembly, Cyclic voltametry scan

1. 서론

고분자 전해질 막 연료전지(PEMFC)는 전해질로 고분자 막이 사용되어, 액상의 전해질이 사용되는 다른 연료전지와 구별되며, 전해질에 의한 부식이나 증발의 위험이 적고 수명, 적층 구조 디자인의 간편성, 단위 면적 및 무게당 높은 전류밀도를 얻을 수 있으며, 낮은 온도에서

작동할 수 있다는 등의 장점을 갖고 있다[1-2].

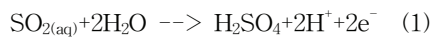
이러한 고분자 전해질 막 연료전지의 성능은 고순도의 수소연료와 공기의 이용 가능성에 의해 나타나기 때문에 미량의 불순물도 연료전지의 성능에 치명적인 영향을 미치게 된다. 여기서, 불순물로는 H₂S, CO₂, N₂, CO, NH₃, HCN, SO₂ 등이 있다.[3-4]

그러나 석유를 정제하거나 가솔린이나 중유가 연소할 때 원유에 함유되어 있는 황이 산화되므로 인하여 방출되며, 자극성 있는 냄새가 나는 무색 기체로 인체의 점막을 침해하는 독성

[†]주저자 (E-mail : slee@changwon.ac.kr)

을 가지는 이산화황의 경우 최대 허용농도는 평균 20 ppb/y, 50 ppb/d, 150 ppb/h로 규제하고 있으며, 국내 부산지역의 터널 내 SO₂ 농도는 최고 30~40 ppb까지 측정된 바 있다[5].

이와 같은 특성을 가지는 이산화황은 불순물로써 PEMFC의 공기극에 유입될 때 공기극의 백금촉매에 흡착되어 Pt-S를 형성하거나 연료전지 구동 시 생성되는 수분과 반응하여 아래 (1)식 과 같이 H₂SO₄를 형성하게 되어 연료전지와 기계장치에 치명적인 손상을 미치게 된다.



SO₂에 의한 연료전지에서 공기의 성능저하에 대한 연구는 현재도 많은 연구가 진행되고 있으며, Uribe 등은 30 시간동안 1 ppm의 SO₂를 가하였을 때 63.6%의 성능감소가 일어난다고 밝혔으며[6,7], Jing 등은 1 ppm의 SO₂/Air 가스를 공기에 공급하였을 때 100시간 후 65%의 성능저하를 확인하였다[8,9]. 또, Contractor와 Lal는 80°C에서 화학반응으로 흡착된 황이 0.97V에서 산화 피크를 선형 결합된 황의 산화의 결과 1.1V에서 산화 피크는 다리 결합된 S의 산화의 결과로 두 형태가 존재한다는 것을 입증하였다[10-12].

Nagahara 등은 SO₂가 연료전지의 백금 촉매에 피독된 후 cyclic voltametry(CV) scan을 이용하여 0.9 V이상에서 백금 표면에 흡착되어 있던 황이 산화되어 연료전지의 성능 회복이 가능한 것으로 밝혔으며[13-15], Lee 등은 CV와 고전압채류방법을 통한 S의 탈착을 유도하여 전지의 성능을 일부 회복시킬 수 있다고 밝혔다[1].

위와 같이 국외에서는 SO₂의 피독에 관한 많은 연구가 진행되고 있지만 국내에서는 연구가 활발히 진행되고 있지 않아 본 연구에서는 PEMFC 단위전지를 이용하여 고농도의 이산화황이 PEMFC의 성능에 미치는 영향을 이산화황의 농도와 피독 시간 등의 조건을 달리하여 실험하였으며, 순환전류 전압법을 이용하여 피독된 단위전지의 성능 회복율을 측정하였다.

2. 실험

전지 특성 실험에 사용된 단위전지의 구조는

Fig. 1에 나타낸 것과 같이 gas diffusion layer (GDL)을 포함한 막전극 집합체 (MEA), polytetrafluoroethylene (PTFE)-glass gasket, 구불구불한 형태의 유로가 형성된 흑연 블록 (graphite block), 그리고 전류 집합체(current collector)로 구성되어 있다.

본 연구에 사용된 단위셀의 MEA (Gore5710, MEA, USA)의 막의 두께는 18 μm, 연료극과 공기극에 촉매로 사용된 백금 함유량은 각각 0.4 mg/cm²의 제품을 사용하였으며, GDL(SGL, 35BC, USA)의 자세한 특성을 Table 1에 나타내었다.

MEA의 활용면적은 25 cm²이었으며, 분극화 곡선은 단위전지 온도 65°C, 상대습도 100%에서 연료극과 공기극은 각각 500 sccm과 1600 sccm의 흐름을 기준으로 0 A에서 30 A까지 1회 측정하였다.

Table 1. Characteristics of GDL

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

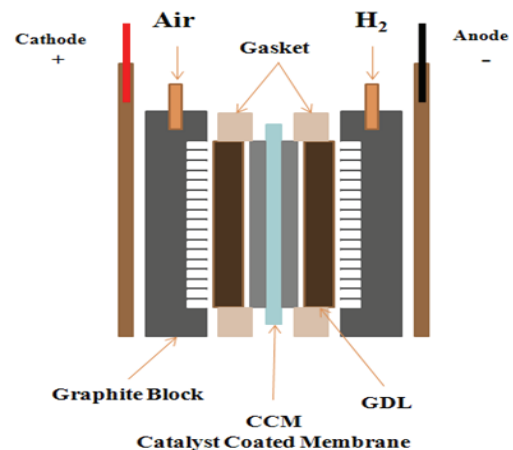


Fig. 1. Schematic cross-section of a PEM single cell.

이산화황 피독 실험은 공기극에 100 ppm으로 희석된 SO₂/Air 혼합기체 실린더를 연결하고, 기기외부에 부착된 MFC를 이용해 공기극으로 공급되는 SO₂의 농도를 조절하였으며, 전지에 공급되는 수소와 공기의 습도는 기기 내부의 가습기에 의해 유지시켰고, 단위 셀의 운전 온도도 전류 집합체에 붙어있는 열선으로 조절하였다.

단위전지 성능평가는 반응가스의 유량조절, 반응가스의 가습조절, 단위셀의 온도를 조절할 있는 연료전지 평가장치(100W, WonA Tech Co., Korea)을 사용하여 전류-전압 특성 및 시간에 따른 전지의 성능 변화를 측정함으로써 평가하였다. 연료전지 평가장치의 개략적인 구조는 Fig. 3에 나타내었다. 그리고 cyclic voltametry scan을 측정하기 위해 potentiostat(WonA tech Co., WPG 100e, Korea)를 사용하였다.

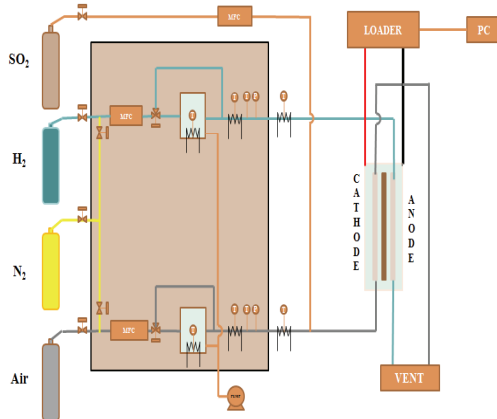


Fig. 3. Schematic diagram of SO₂ poisoning test system.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이산화황의 농도에 따른 연료전지의 성능 비교

(1) 시간에 따른 단위전지의 성능변화

단위전지에 이산화황을 피독 후 성능저하와 CV(cyclic voltametry) scan을 통한 성능 회복 실험에서 먼저 current density를 0.5 A/cm², SO₂를 1 ppm으로 고정하여 3시간 동안 단위전지의 성능변화를 확인한 후 다시 SO₂의 농도를

5 ppm으로 증가하여 1시간 동안 피독하였다. 그 후 단위전지의 성능회복을 확인하기 위해 CV를 5회 scan하였다. Fig. 4와 Table 2에 나타난 것과 같이 초기 성능은 0.67V, 였으며, 1 ppm의 SO₂를 3시간 동안 피독 하였을 때의 경우 0.68V로 1 ppm의 SO₂에서는 성능 저하를 확인 할 수 없었다. 그 후 SO₂의 농도를 5 ppm으로 증가시켜 피독 하였을 때 10분 후 성능이 점차 감소하여 피독 한 시간 후 단위전지의 성능이 0.57V로 감소하였으며, 그 후 CV scan 을 5회 실시하였을 때 0.64V까지 성능이 회복되는 것을 확인 하였다.

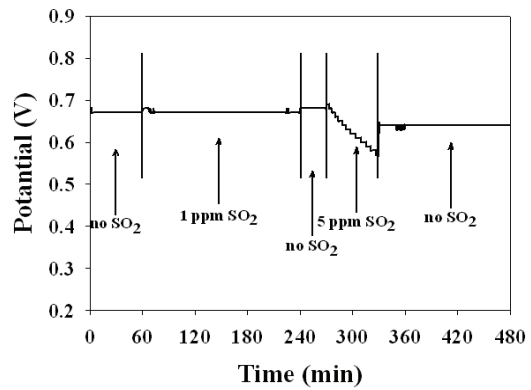


Fig. 4. Potential change of PEMFC with exposure to SO₂/ Air.

Table 2. Cell performance of PEMFC during exposure to SO₂/ Air

	Exposure time (hr)	Potential (V)
Original	-	0.67
1 ppm	3	0.68
5 ppm	1	0.57
CV scan 5 cycle	-	0.64

(2) 전압-전류 곡선을 통한 성능 비교

각 실험 조건에서의 전류밀도-전압 data를 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 1 ppm의 SO₂를 피독 하였을 때 단위전지의 성능 변화를 확인 할 수 없었고, 그 후 SO₂의 농도를 5 ppm으로

증가하여 1시간 동안 피독한 결과 전류밀도 0.6 A/cm²에서의 초기 성능이 0.67V이었으며, 피독 후 0.57V로 성능이 86.36% 까지 감소하였다. 그리고 CV scan 후 단위전지의 성능은 0.62V로 성능이 93.93%로 회복되는 것을 확인 하였다. 이는 SO₂가 피독 된 후 CV scan을 통해 단위전지의 성능 회복이 가능 하다는 것을 말 해준다. 성능회복율은 아래 (2)식과 같이 계산 하였다.

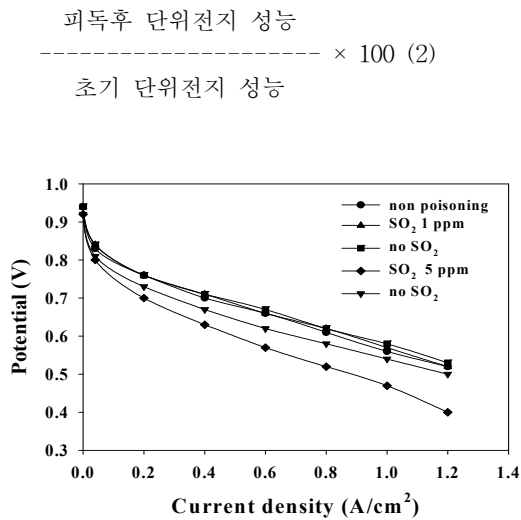


Fig. 5. Polarization curves of PEM FC under SO₂/Air for SGL 35BC (experiments conditions Air: 995.05 sccm, H₂ : 313.44 sccm, T_{cell}: 65°C, RH: 100%).

3.2. Cyclic voltametry를 이용한 단위 전지의 성능 회복

다음으로 CV scan을 통한 단위전지의 성능 회복을 확인하기 위해 potentiostat를 이용해 0.05V-1.4V에서의 공기극의 산화-환원 곡선을 측정하여 Fig. 6에 각각 나타내었다. 이때의 수소와 질소의 유량은 각각 300 sccm, scan rate는 20 mV/s으로 하였다. 그 결과 피독 하지 않았을 경우 0.2V 부근의 수소 산화 peak를 확인 하였으며, 그 물분자에 의한 평탄부, 그리고 0.8V 이상에서 백금의 산화 peak를 확인하였다. 다음으로 피독 후 CV를 측정하였을 때 SO₂가 피독되지 않았을 때의 CV curve와 피독 후 첫 번째 cycle의 curve를 비교하였을 때 1.2V 부근의 S의 산화 peak가 늘어나있는 것을 확인 할

수 있었고 물분자에 의한 평탄부의 전류가 증가하는 bump 현상을 확인 하였다. 그리고 cycle의 횟수가 늘어남에 따라 1.2V 부근의 S의 산화 peak가 점차 줄어드는 것을 확인 할 수 있다. 이는 CV scan을 통해 백금에 흡착된 황의 탈착을 유도하여 단위전지의 성능을 회복 할 수 있다는 것을 보여주는 것이다.

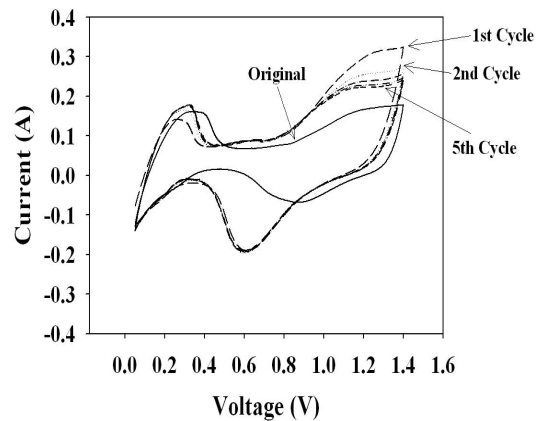


Fig. 6. Cyclic voltograms obtained after poisoning with SO₂ /Air 5 ppm for 1hr at 0.5 A/cm².

4. 결론

본 연구에서는 PEMFC 단위전지를 이용하여 공기극에서 SO₂의 영향 및 CV scan을 통한 성능 회복실험결과 다음과같은 결론을 얻었다. 첫째, 피독 전 단위전지의 성능은 current density 0.5 A/cm²에서 0.67V이었으며, 1 ppm에서의 SO₂ 피독으로 인한 성능저하는 확인 할 수 없었다. 둘째, SO₂의 농도를 5 ppm으로 증가하였을 때 10분 후 성능이 저하되기 시작하였으며 1시간 후 0.57V로 성능이 86.36% 까지 저하되는 것을 확인하였다. 셋째, CV scan을 5회 실시하였을 때 단위전지의 성능이 0.62V(93.9%)까지 회복할 수 있었다.

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 (2009).
2. 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).
 3. T. A. Zawodzinski, C. Karuppaiah, F. A. Uribe, and S. Gottesfeld. In Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage, *The Electrochem. Soc., Pennington*, **77**, 139 (1997).
 4. M. Wilson, C. Derouin, J. Valerio, and S. Gottesfeld. Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, *Atlanta*, **1**, 1203 (1993).
 5. 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).
 6. 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).
 7. B. D. Gould, O. A. Baturina, E. Karen, K. E. S. Lyons, Deactivation of Pt/VC proton exchange membrane fuel cell cathodes by SO₂, H₂S and COS, *J. Power Sources*, **188**(1), 89 (2009).
 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. J. M. Moore, P. L. Adcock, J. B. Lakeman, and G. O. Mepsted, The Effects of Battlefield Contaminants on PEMFC Performance, *J. Power Sources* **85**, 254 (2000)
 10. J. Fu, M. Houa, C. Dua, Z. Shaoa, and B. Yia, Potential Dependence of Sulfur Dioxide Poisoning and Oxidation at the Cathode of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Power Sources*, **187**, 32 (2009).
 11. C. Quijada, A. Rodes, J.L. Vázquez, J.M. Pérez, A. Aldaz, Electrochemical behaviour of aqueous SO₂ at Pt electrodes in acidic medium. A voltammetric and in situ Fourier transform IR study Part I. Oxidation of SO₂ on Pt electrodes with sulphur-oxygen adsorbed species Original Research Article, *J. Electroanal. Chem.*, **394**(1-2), 217(1995).
 12. C. Quijada, J. L. Vázquez, J. M. Pérez, A. Aldaz, Voltammetric behaviour of irreversibly adsorbed SO₂ on a Pt(111) electrode in sulphuric acid medium Original Research Article, *J. Electroanal. Chem.*, **372**(1-2), 243 (1994).
 13. A. Q. Contractor, and H. Lal, Two Forms of Chemisorbed Sulfur on Platinum and Related Studies, *J. Electroanal. Chem.*, **96**, 175 (1979).
 14. Y. Nagahara, S. Sugawara, and K. Shinohara, The Impact of Air Contaminants on PEMFC Performance and Durability, *J. Power Sources*, **182**(2), 422 (2008).
 15. J. Fu, M. Houa, C. Du, Z. Shao, and B. Yi, Potential Dependence of Sulfur Dioxide Poisoning and Oxidation at the Cathode of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Power Sources*, **187**, 32 (2009).