

## 서로 다른 GDL을 이용한 고분자전해질 막 연료전지의 황불순물 복합피독에 의한 성능 저하

†이수 · 김재현 · 진석환

창원대학교 공과대학 화공시스템공학과  
(2013년 2월 26일 접수; 2013년 3월 21일 수정; 2013년 3월 22일 채택)

### The Performance Degradation of PEMFCs Fabricated with Different GDLs During Exposure to Simultaneous Sulfur Impurity Poisoning Condition

Soo Lee<sup>†</sup> · Jae-Hyun Kim · Seok-Hwan Jin

<sup>†</sup>Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Korea  
(Received February 26, 2013 ; Revised March 21, 2013 ; Accepted March 22, 2013)

**요약** : 본 연구에서는 연료극 또는 공기극에 함유된 불순물인 황화합물의 도입을 차단할 수 있는 GDL을 제조하여, 이를 평가용 단위전지에 체결하여 H<sub>2</sub>S와 SO<sub>2</sub>를 연료극과 공기극에 각각 동시에 공급하여 PEMFC의 성능 저하 및 회복에 관한 연구를 수행하였다. 그 결과 H<sub>2</sub>S와 SO<sub>2</sub>의 농도가 증가함에 따라 전지의 성능이 감소하며 특히 10 ppm 이상의 농도에서는 10분 이내에 약 10-15% 정도 성능이 감소하였다. 특히 GDL 표면의 기공이 없는 CN-2 GDL을 체결한 단위전지의 경우 피독에 의한 성능 감소 속도가 더 빠른 것을 확인하였다. 그리고 단위전지 피독 후 황화합물이 혼합되지 않은 순수 가스를 1시간 이상 공급하였을 때 전지의 성능이 GDL의 종류에 따라 90%에서 95% 이상 회복되며 CN-1 GDL의 경우가 가장 회복이 우수하였다.

주제어 ; 고분자전해질 막 연료전지, 가스 확산층, 이산화황, 황화수소, 전류-전압 곡선

**Abstract** : This paper reveals the performance decrease and recovery of PEMFC when the contaminated fuel gas and air source with sulfur impurities such as hydrogen sulfide and sulfur dioxide were simultaneously introduced to anode and cathode, respectively. Three different GDLs were fabricated with different carbon black and activated carbon to prevent an introduction of sulfur compound impurities into MEA, components. The severity of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S poisoning was depended on concentrations(3 ppm - 10 ppm) of sulfur impurities. Especially, cell performance degradation rate was rapid when MEA fabricated with CN-2 GDL because it had little porosity on GDL surface. Moreover, the cell performance can be recovered up to 90%-95% only with neat hydrogen and fresh air feeding.. Conclusively, MEA fabricated with porous CN-1 GDL showed the best cell performance and recovery efficiency during exposure to poisoning condition by simultaneous sulfur impurities.

*Keywords ; polymer electrolyte membrane fuel cell, gas diffusion layer, sulfur dioxide, hydrogen sulfide, I-V curve*

†주저자 (E-mail: slee@changwon.ac.kr)

## 1. 서론

고분자 전해질 막 연료전지(PEMFC; Polymer electrolyte membrane fuel cell)는 분리판(bipolar plate)과 가스 확산층(GDL; Gas diffusion layer), MEA (Membrane electrode assembly), 그리고 가스켓(Gasket) 등으로 구성되어 수소와 산소를 이용하여 전력을 생산하는 시스템이다. 그 중 다공성 구조물인 GDL의 내부에는 10~100  $\mu\text{m}$ 의 크기를 가지는 기공이 존재하며, 이 기공들을 통해 반응가스가 내부로 유입되게 되고, 단위전지 구동중 생성되는 물은 다시 이 기공들을 통해 분리판으로 배출되게 된다[1,2].

그리고 PEMFC의 성능은 반응가스의 순환 및 물의 배출, 반응가스의 순도에 큰 영향을 받게 된다. 반응가스의 순도에 영향을 미치는 불순물로는  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  등이 있으며, 이와 같은 불순물은 미량이 존재하더라도 연료전지의 성능이 크게 감소된다[3,4]. 이러한 이유로 ISO 14687-2에서는 연료전지에 사용되는 수소에 포함된 각종 불순물의 농도를 제한하고 있으며, 특히 황화합물의 경우 최고 0.004 ppm으로 제한하고 있다[5,6].

연료로 사용되는 수소 중의 불순물로는 석유의 개질 과정에서 석유에 포함되어 있는 황화합물이 잔류하여 생성될 수 있으며, 공기 중의 불순물의 경우에는 화석연료 사용 시 원유에 함유되어 있는 황이 산화되어  $\text{SO}_2$ 가 발생될 수 있다[7].

이러한 이유로 석유화학공업에서 부생되는  $\text{H}_2\text{S}$ 와 같은 황화합물이 혼합된 수소를 PEMFC의 연료로 사용할 때와 공기중에 존재하는  $\text{SO}_2$ 가 단위전지의 성능 변화에 미치는 영향을 조사한 선행 연구에서 각각의 황화합물의 농도 및 피독 시간이 증가함에 따라 단위전지의 성능이 감소하는 경향을 보고하였다 [8-11].

연료극과 공기극에 혼입되는 황불순물을 제거하기 위한 방법으로는 PEMFC 주입 전에 고분자 막 혹은 담체를 이용하거나, 미생물 또는 zeolite 등의 광물질을 이용하는 방법 등이 알려져 있으나 ppm 단위의 황불순물의 제거에는 효과가 의문시 되고 있다[12-15].

이러한 이유로 본 연구에서는 황화합물이 연료전지의 연료극과 공기극에 공급될 때 MEA에 직접 전달되지 못하게 차단하기 위하여, 다른 특성을 지닌 카본을 이용하여 3종의 GDL을 제조하고, 이를 단위전지 체결하여 황불순물 함유 가스

를 양쪽극에 동시에 공급하여 단위전지의 성능 저하 및 회복에 관한 연구를 수행하였다.

## 2. 실험

본 연구에서는 전지 성능 조사를 위해 Fig. 1에 나타난 것과 같은 단위전지를 사용하였으며, 단위전지 내부는 MEA와 GDL, Teflon 가스켓을 결합한 형태로 외부에는 1 mm 폭의 유로가 형성된 흑연 분리판으로 구성되어 있다. 그리고 MEA의 경우 membrane 두께가 15  $\mu\text{m}$ 인 Gore사의 M815 이동형 MEA로 연료극(anode)과 공기극(cathode)에 각각 0.1  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , 0.4  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 백금 촉매가 함침되어 있는 것을 사용하였다.

MEA의 촉매 활성면적은 25  $\text{cm}^2$ 이며, 분극화 곡선은 cell 온도 65 $^{\circ}\text{C}$ , 상대습도 100%를 유지하여 수소 및 공기를 각각 500 sccm (standard cubic centimeter per minute)과 1600 sccm 유량으로 공급하여 전류밀도 0.0  $\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 1.2  $\text{A}/\text{cm}^2$ 까지 측정하였다.

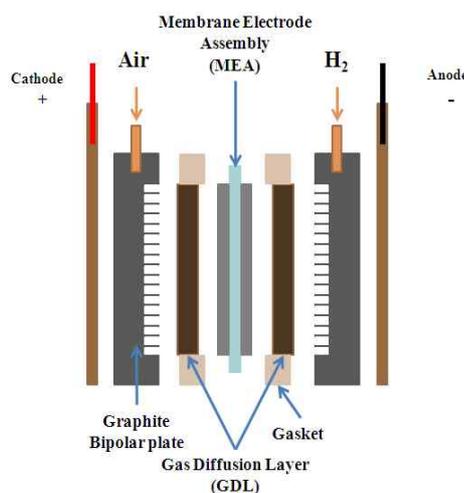


Fig. 1. Schematic cross-section of a PEM single cell.

복합 피독 실험을 위해 공기극과 연료극에 각각 100 ppm으로 희석된  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  실린더와  $\text{SO}_2/\text{Air}$  실린더를 연결하여 기기외부에 부착된 MFC(mass flow controller)를 공급되는  $\text{H}_2\text{S}$ 와  $\text{SO}_2$ 의 농도를 조절하였으며, 단위전지에 공급되는 수소와 공기의 상대습도는 기기 내부의 가습

기를 이용해 100%로 유지시켰고, 단위 셀의 운전 온도의 경우 전류 집전체에 붙어있는 열판으로 조절하였다.

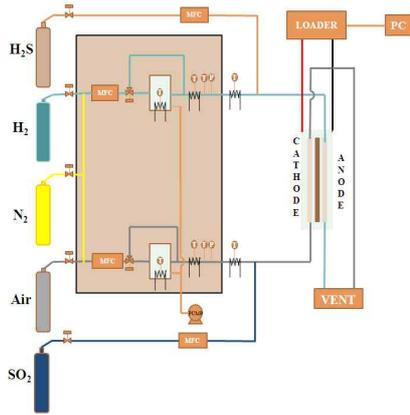


Fig. 2. Schematic diagram of single cell test system.

단위전지 성능은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 반응가스의 유량조절, 상대습도, 각 부분의 온도를 조절할 있는 연료전지 평가장치(SMART II, WonA Tech Corp., Korea)를 사용하여 전류 전압(I-V) 특성 및 시간에 따른 전지의 성능 변화를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 가스확산층의 제조

가스 확산층(GDL) 제조는 카본블랙과 황화합물의 흡착을 용이하게 하기 위해 전자부품용 첨가제로 사용되는 비표면적이 1300 m<sup>2</sup>/g 활성탄을 사용하여, Fig. 3에 나타난 것과 같이 먼저 일정한 두께의 탄소 종이에 carbon black premix를 1차로 함침 시킨 후 건조한 후 다시 2차 함침 시킨 후 800°C에서 소결하여 제조하였다. 이 때 각 GDL의 구조적 차이점을 Table 1에 나타내었고, Fig. 4에 각 GDL 표면의 SEM image를 나타내었다. CN-1과 CN-3 GDL의 경우 GDL 표면에 일정한 폭의 크랙을 확인할 수 있으며 이 기공들을 통해 수소 및 공기의 순환과 연료전지 구동 시 발생하는 물의 배출이 보다 쉬울 것으로 판단되었다.

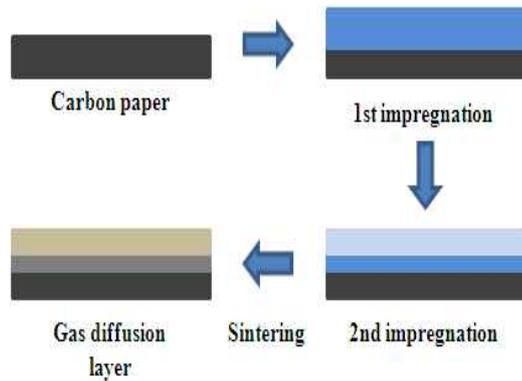


Fig. 3. Scheme of CN GDL preparation process.

Table 1. The compositions of CN GDLs

GDL No.	CN-1	CN-2	CN-3
	2nd layer	2nd layer	2nd layer
1st layer	1st layer	1st layer	1st layer
Carbon paper	Carbon paper	Carbon paper	Carbon paper
1st MPL	CB 1	CB 1 + AC 1 +Additive	CB 1 +Additive
2nd MPL	CB 1	CB 1 +Additive	CB 1

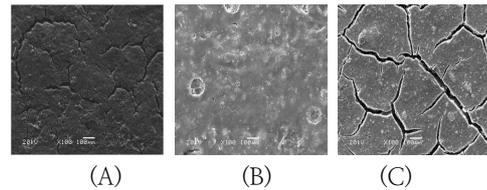


Fig. 4. SEM images of surface of CN GDLs; (A) CN-1, (B) CN-2, and (C) CN-3.

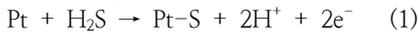
#### 3.2. 복합피독에 의한 단위전지의 성능

##### (1) 시간에 따른 단위전지의 성능

단위전지의 복합피독에 대한 성능저하를 확인하기 위해 먼저 전류밀도를 0.6 A/cm<sup>2</sup>, 각 황화합물 함유 피독가스의 농도를 1 ppm으로 유지하여 10분간 피독 후, 마지막으로 30분간 순수 수소 및 공기를 주입하여 단위전지의 성능회복을 확인한 후, 황화합물 함유 피독가스의 농도를 3

ppm, 5 ppm 및 10 ppm으로 연속적으로 변화시키며 단위전지의 성능 저하를 조사하였다. 그 결과 Fig. 4와 Table 2에 나타난 것과 같이 초기 cell 성능은 GDL의 종류에 상관없이 모두 0.69 V 이상이었으며, 1 ppm의 H<sub>2</sub>S와 SO<sub>2</sub>를 피독하였을 때의 성능 변화는 확인할 수 없었다. 피독가스의 농도를 3 ppm에서 10 ppm까지 증가시키며 따라 심각한 단위전지 성능 저하를 확인하였으며, 10 ppm의 피독가스를 주입하였을 경우 각 단위전지의 성능은 급격히 감소하여 각각 0.610 V, 0.597 V, 0.590 V를 나타내었다. 이는 아래 식 (1)에서 (3)에 각각 나타난 것과 같이 수소와 공기 중에 포함된 황 불순물에 의해 MEA 표면의 백금촉매에 황이 흡착되어 촉매의 활성면적이 줄어들어 전지의 성능이 감소되었기 때문으로 판단된다. 또한, H<sub>2</sub>S와 SO<sub>2</sub>로 최종 피독 후 순수 수소와 공기만을 공급함으로써 전지 성능이 회복되는 것을 확인할 수 있었다.

H<sub>2</sub>S adsorption



SO<sub>2</sub> adsorption

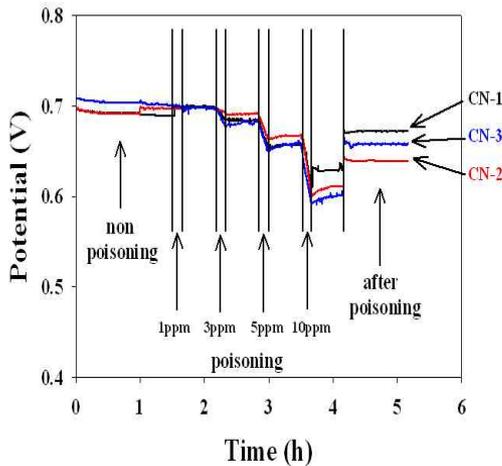


Fig. 4. Cell performance decrease of the PEMFC during exposure to SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S at 65 °C (current density : 0.6 A/cm<sup>2</sup>).

그리고 Table 3에 각각 10 ppm의 H<sub>2</sub>S와 SO<sub>2</sub>를 혼합한 수소와 공기를 주입하였을 때의 시간에 따른 성능저하 속도를 회귀분석 방법을 이용하여 산출한 결과를 나타내었다. 그 결과 CN-2 GDL을 체결한 단위전지의 성능 감소 속도가 더 빠른 것을 볼 수 있다. 이는 Fig. 4의 SEM-image에 나타난 것과 같이 GDL 표면의 기공이 존재하지 않아 연료전지 구동 시 발생하는 물의 배출이 용이하지 않아 flooding 현상이 발생해 전지의 성능이 더욱 저하된 것으로 판단된다[2].

Table 2. Performance of single cell during exposure to SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S at 65°C

Impurity conc. (ppm)	Potential (V)		
	CN-1	CN-2	CN-3
non	0.699	0.696	0.699
1 ppm	0.699	0.699	0.698
3 ppm	0.689	0.691	0.677
5 ppm	0.654	0.663	0.650
10 ppm	0.610	0.597	0.590
neat gas	0.672	0.639	0.657

Table 3. Performance decreasing rate performance under 10 ppm SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S

GDL	Decreasing rate (V/h)	r <sup>2</sup>
CN-1	-0.409	0.990
CN-2	-0.505	0.997
CN-3	-0.398	0.995

(2) 전압-전류 곡선을 통한 성능 확인

다음으로 피독 전, 후, 그리고 피독 후 순수한 수소와 공기를 주입한 후의 I-V를 Fig. 5에서 Fig. 7에 각각 나타내었다. 먼저 Fig. 5에서와 같이 모든 경우 피독전 단위전지의 성능은 0.6 V 기준에서 각각 1.1-1.2 A/cm<sup>2</sup>로 매우 우수하였으며, Fig. 6에서 보는 바와 같이 CN-2 GDL을 체결한 단위전지의 경우가 최종 피독 후 성능이 0.75 A/cm<sup>2</sup>로 최대 30% 정도의 성능 저하를 보였다.,

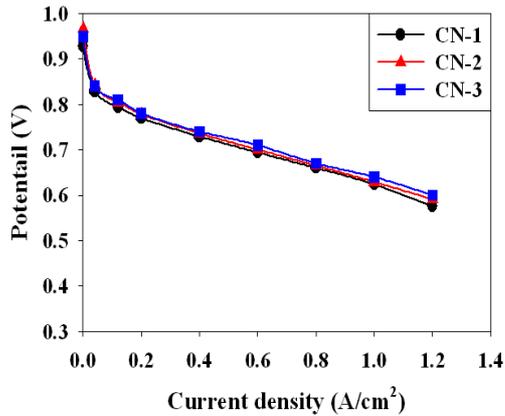


Fig. 5. Polarization curves of PEMFC before impurity gas poisoning at 65°C

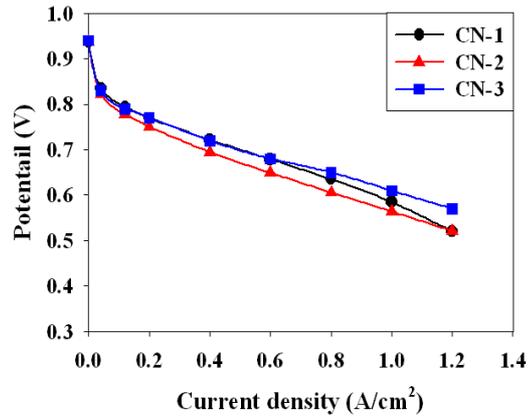


Fig. 7. Polarization curves of PEMFC after neat H<sub>2</sub> and Air supply at 65°C

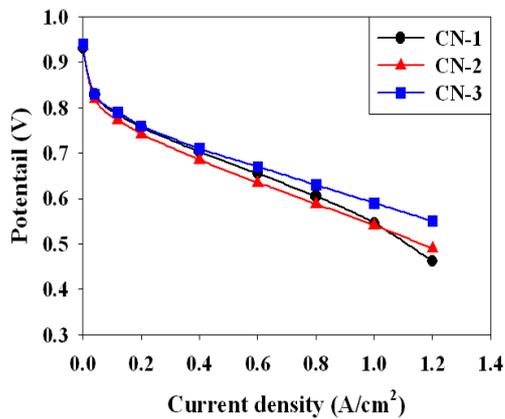


Fig. 6. Polarization curves of PEMFC after H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> poisoning at 65°C

마지막으로, 성능 회복을 위해 순수한 수소와 공기를 주입하였을 때는 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 CN-2 GDL을 체결한 단위전지의 경우라도 0.84 A/cm<sup>2</sup> 이상으로 성능이 회복되는 것을 확인하였다. 이는 단위 셀의 피독 후 순수한 수소와 공기의 주입만으로 전지의 성능을 80% 이상 회복시킬 수 있었으며, CN-1 또는 CN-3 GDL의 경우 90% 이상 회복되었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 각기 다른 GDL을 제조하여 PEMFC의 연료극과 공기극에 각각 불순물로 유입되는 H<sub>2</sub>S와 SO<sub>2</sub>가 단위전지의 성능에 미치는 영향을 연구하여 아래와 같은 결론을 도출하였다. 첫째, 연료극과 공기극에 공급되는 H<sub>2</sub>S와 SO<sub>2</sub>의 농도가 3 ppm 이상 증가함에 따라 단위 전지 성능 감소폭이 급격히 증가하였다. 둘째, 피독가스에 의한 전지의 성능 감소 후 짧은 시간 동안 순수한 수소와 공기를 주입하였을 때 성능은 80% 정도 회복되었으며 성능이 그대로 유지되는 것을 확인하였으며, 장시간 동안 순수한 수소와 공기 주입만으로도 90%까지 성능을 회복시킬 수 있었다. 또한, 단위전지에 체결되는 GDL의 경우 물 배출과 가스의 공급을 위해 GDL표면에 공극이 많이 존재하는 CN-1 또는 CN-3 GDL을 사용하는 것이 H<sub>2</sub>S와 SO<sub>2</sub> 등의 황화합물에 의한 피독시 성능 저하를 줄일 수 있다고 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 동남권 광역경제권 연계사업의 지원에 의하여 연구되었음.

## 참고문헌

1. H. S. Jeong, J. I. Kim, S. H. Lee, C. H. Lim, B. K. Ahn and C. J. Kim, Analysis of Mass Transport in PEMFC GDL, *The Kor. Soci. of Mechanical Engineers*, **36**(10), 979 (2012)
2. J. H. Nam, K. J. Lee, G. S. Hwang, C. J. Kim, and M. Kaviani, Microporous Layer for Water Morphology Control in PEMFC," *Int. J. Heat Mass Transfer*, **52**, 2779 (2009).
3. J. Zhai, M. Hou, H. Zhang, Z. Zhou, J. Fu, Z. Shao, B. Yi, Study of sulfur dioxide crossover in proton exchange membrane fuel cells, *J. of Power Sources*, **196**, 3172 (2011)
4. W. Shi, B. Yi, M. Hou, Z. Shao, The effect of H<sub>2</sub>S and CO mixtures on PEMFC performance, *Inter. J. of Hydrogen Energy*, **32**, 4412 (2007)
5. 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).
6. 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*, 139 (1997).
7. M. Wilson, C. Derouin, J. Valerio, and S. Gottesfeld, Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, *Atlanta, Georgia*, **1**, 1203 (1993).
8. S. Lee, and S. H. Jin, Single Cell Performance Recovery of SO<sub>2</sub> Poisoned PEMFC using Cyclic Voltammetry, *J. of Kor. Oil Chemists Soc.*, **28**(4), 497 (2011).
9. S. Lee, and S. H. Jin, Study on the Performance Recovery of H<sub>2</sub>S Poisoned PEMFC, *J. of Kor. Oil Chemists Soc.*, **29**(1), 102 (2012).
10. S. Lee, and 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).
11. S. Lee, and S. H. Jin, The performance of PEMFC during exposure to simultaneous sulfur impurity poisoning on cathode and anode, *J. of Kor. Oil Chemists Soc.*, **29**(4), 594 (2012).
12. H. S. Jeon, H. S. Ahn, I. H. Song, H. K. Jeong, Y. T. Lee, and H. K. Lee, Separation of Sulfur Dioxide by Circulatory Porous Polymer Membrane Contactor, *Membrane Journal*, **17**(4), 302 (2007)
13. Y. J. Lee, I. H. Song, H. S. Jeon, H. S. Ahn, Y. T. Lee, and H. K. Lee, Absorptive Separation of Sulfur Dioxide using Flat Membrane Contactor, *Membrane Journal*, **16**(3), 196, (2006)
14. K. H. Kim, and C. S. Shin, Adsorption Characteristics of Impregnated Activated Carbon Fiber for the Removal of Hydrogen Sulfide at the Working Environment, *The Kor. Soci. of Safety*, **14**(3), 127 (1999)
15. H. O. Ryu, N. Y. Lee, K. S. Jo, Removal of High Strength Hydrogen Sulfide Gas using a Bioreactor Immobilized with *Acidithiobacillus ferrooxidans* and a Chemical Absorption Scrubber. *Kor. J. of microbiol. and biotechnol.*, **32**(4) 328 (2004)