

황화수소 피독이 고분자전해질 연료전지에 미치는 영향과 회복기법

천병도 · 김준범[†]

울산대학교 화학공학부
44610 울산광역시 남구 대학로 93
(2016년 11월 28일 접수, 2017년 1월 17일 수정본 접수, 2017년 1월 19일 채택)

H₂S Poisoning Effect and Recovery Methods of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

Byungdo Chun and Junbom Kim[†]

School of Chemical Engineering, University of Ulsan, 93, Daehak-ro, Nam-gu, Ulsan, 44610, Korea
(Received 28 November 2016; Received in revised form 17 January 2017; accepted 19 January 2017)

요 약

고분자전해질 연료전지(PEMFC: polymer electrolyte membrane fuel cell)는 일산화탄소(CO)나 황화수소(H₂S)가 포함된 연료가 주입될 경우 성능이 저하된다. 일반적으로 열교환 계열의 부취제가 첨가된 탄화수소를 개질하여 생성된 수소에는 미량의 황화수소가 포함되어 있다. 본 연구에서는 황화수소를 수소에 첨가하여 anode에 주입하였을 경우에 연료전지 성능에 미치는 영향을 파악하고, 3가지 다른 회복방법인 순수 수소 주입법, 전위 순환법과 물 순환법을 적용한 경우의 회복률을 비교하여 보았다. PEMFC의 성능은 전기화학적 방법인 polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy (EIS)와 cyclic voltammetry (CV)를 사용하여 분석하였다. 피독에 대한 회복방법인 순수 수소 주입법과 전위 순환법을 사용한 경우에는 회복률이 적었고, 물 순환법을 사용한 경우에는 초기에 대비하여 약 95% 이상 성능이 회복된 것을 확인하였다. 직접적으로 피독에 노출된 anode에 물을 흘린 경우의 성능회복률이 높았으며, cathode에 흘린 경우에도 물의 crossover에 의한 효과로 전위 순환법보다 우수한 회복률을 보였다. 이러한 연구결과로부터 황화수소 피독에 대한 회복기법을 구축함으로써 연료전지의 내구성을 향상시킬 수 있고, 불순물이 미량 함유된 저가 수소의 사용을 가능하게 함으로써 연료전지 보급에도 기여할 수 있을 것이다.

Abstract – The performance of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) could be deteriorated when fuel contains contaminants such as carbon monoxide (CO) or hydrogen sulfide (H₂S). Generally, H₂S is introduced in hydrogen by steam reforming of hydrocarbon which has mercaptan as odorant. H₂S poisoning effect on PEMFC performance was examined on this study. Pure hydrogen injection, voltage cycling and water circulation methods were compared as performance recovery methods. The PEMFC performance was analyzed using electrochemical methods such as polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltammetry (CV). Pure hydrogen injection and voltage cycling methods showed low recovery ratio, however, water circulation method showed high recovery ratio over 95%. Because anode was directly poisoned by H₂S, anode water circulation showed higher recovery ratio compared to the other methods. Water circulation method was developed to recover PEMFC performance from H₂S poisoning. This method could contribute to PEMFC durability and commercialization.

Key words: Polymer electrolyte membrane fuel cell, Hydrogen sulfide, Poisoning, Recovery

1. 서 론

화석연료 사용의 지속적인 증가로 인하여 대기오염, 지구온난화와 같은 환경적인 문제가 야기되고 있으며, 화석연료를 대체할 에너지 원인 신재생에너지의 중요성이 대두되고 있다. 연료전지는 신재생

에너지의 하나로 수소와 산소를 사용하는 친환경적인 발전시스템이며, 다른 에너지원에 비하여 높은 효율을 보유하고 있고 오염물질을 배출하지 않는다는 장점을 가지고 있다[1,2]. 태양광이나 풍력 등의 신재생에너지와 달리 날씨와 같은 외부 환경에 영향을 받지 않으며, 작동 중에 소음의 발생도 거의 없다. 연료전지는 이러한 장점으로 인하여 지속적으로 연구되고 있으며, 현재 가정용, 수송용, 발전용 등의 광범위한 영역으로 적용분야를 넓혀가고 있다. 여러 종류의 연료전지 중에 고분자전해질 연료전지는 다른 타입의 인산형 연료전지, 용융탄산염 연료전지, 고체산화물 연료전지보다 작동온

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jbkim@ulsan.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

도(60~80 °C)가 낮고 부하 반응속도가 빠르기 때문에 가정용과 수송용으로 사용되고 있다[3-9]. 고분자전해질 연료전지를 다양한 분야에 적용하기 위하여 운전 변수와 조건에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[10,11]. 고분자전해질 연료전지 성능저하의 주요 원인 중 하나인 수소에 포함된 불순물에 대한 영향도 활발히 연구되고 있다. 연료로 사용되는 수소는 주로 개질 공정을 통하여 생산되는데, 이 과정에서 CO, CO₂, H₂S, NH₃, HC 화합물 등이 불순물로 포함될 수 있으며, 대기중의 NO_x, SO_x, 등의 불순물도 공기에 포함되어 연료전지의 cathode에 주입될 수 있다. 이러한 물질들은 촉매에 흡착되어 연료전지 성능을 감소시키는 요인으로 작용할 수 있다[12-15].

고분자전해질 연료전지는 다른 연료전지에 비하여 상대적으로 낮은 온도에서 운전되기 때문에 CO와 H₂S 등의 불순물이 촉매에 쉽게 흡착될 수 있다. 이렇게 촉매가 비활성화되는 것을 피독이라 부르는데, 불순물이 촉매의 활성점에 강하게 흡착하여 주변을 방해하기 때문에 급격한 성능 저하와 내구성 손실을 야기하는 원인이 된다[16,17]. 미국의 에너지성에서는 연료전지 피독에 의한 성능저하를 경감시키기 위하여 연료로 사용되는 수소에 CO 50 ppm, H₂S 1 ppm 이하로 포함시킬 것을 권장하고 있다[18]. 최근에 황화수소 피독과 회복에 관하여 많은 연구가 진행되고 있으며, Loučka는 1971년 백금촉매에 흡착되는 황화수소의 흡착속도에 대한 연구를 수행하였다[19]. Contractor는 황이 화학적 흡착할 때 두 가지 형태로 흡착되기 때문에 1.07 V와 1.2 V에서 황의 산화피크를 확인할 수 있다고 설명하였다[20]. 피독시 황화수소의 농도, 온도와 같은 운전 변수에 대한 실험을 통해 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 온도 조건을 50, 70, 90 °C로 선정하고 실험하여 Pt-S형성 속도의 차이를 확인하였으며, 90 °C의 높은 온도에서 황의 흡착속도가 가장 빠르지만 흡착된 세기는 50 °C보다 약하다는 것을 보여주었다. 그리고 황화수소 농도가 높거나 주입시간이 길어질수록 연료전지 성능에 악영향을 미치는 것을 보여주었다[21,22]. Shi는 CO와 H₂S의 피독 영향을 동일 농도에서 비교하였는데, H₂S가 피독 속도도 빠르고 성능에도 큰 영향을 보였다. CO에 피독된 고분자전해질 연료전지는 수소에 의한 회복을 보임으로서 흡착력이 황보다 약한 것을 확인하였다[23]. Knights는 CO와 H₂S 불순물이 연료에 포함되어 있을 경우의 empirical polarization mode를 제시하였다[24]. Shah는 황화수소 피독의 kinetic mechanism model에 관한 연구를 진행하였는데, 이는 water activity와 온도변수에 연관이 있다고 기술하였다[25]. 일반적으로 백금촉매를 불순물로부터 보호하는 방법은 크게 3가지로 나뉜다. 첫째, 개질기를 사용한 경우에 불순물을 제거하여 수소 연료를 정화하는 방법이다. 둘째, 백금촉매와 합금을 사용하여 불순물로부터 강한 내성을 갖도록 하는 방법이다. 마지막으로 백금촉매에 흡착된 불순물을 운전에 의해 제거하는 방법이 있다. Li는 ZnO를 개질기의 흡착제로 사용하여 황화수소를 제거할 수 있다고 기술하였다[26]. ZnO를 사용한 개질기를 거친 수소는 100 ppb 이하의 황화수소를 포함하여 연료전지 성능을 불순물로부터 보호할 수 있다. 합금촉매의 경우 Pt₃Ni (111)는 에너지 장벽을 낮춰 황의 흡착을 막고, 백금에 흡착된 황이 황화수소로 제거되는 것을 밝혔다[27]. Pt-Ru촉매는 CO 피독에 강한 내성을 갖지만 황화수소에는 효과가 거의 없었다[28,29]. 운전 방법 중에는 대표적으로 cyclic voltammetry를 실시하여 백금에 흡착된 황을 SO₃ 또는 SO₄²⁻의 형태로 제거하는 방법이 있다. 0 V에서 1.4 V 사이에서 전압을 순환시키면 고전압에서

황이 산화되어 제거된다. 반복 횟수를 증가할수록 전기화학적으로 전극의 불순물이 제거된다[19,28,30]. Kakati는 황을 제거하기 위해 오존(O₃)을 사용하였다. 피독된 전극에 오존을 사용하였더니 약 720초만에 황이 완전히 제거되었다. 이 방법은 황의 전기화학적 산화뿐만 아니라 화학적 산화도 포함되어 흡착된 황을 제거할 수 있었다[31]. 본 연구에서는 황화수소로 피독되기 전과 후의 연료전지 성능을 비교 평가하고, 피독된 연료전지를 순수 수소 주입법, 전위 순환법, 물 순환법의 회복방법을 적용하여 성능에 미치는 영향과 회복률을 파악하는 실험을 수행하였다.

2. 실험

2-1. 연료전지 셀과 시스템의 구성

연료전지 전극에 이용되는 촉매 슬러리는 상용 Pt/C (Johnson Matthey 40 wt% Pt/C), Nafion (Sigma Aldrich 5 wt%)과 증류수를 혼합하여 제조하였다. 초음파 진동과 자석교반기 500 rpm으로 각각 30분간 실시하여 혼합하였고, polyamideimide (PAI) 막에 3 mm/s 속도로 코팅한 후에 24시간 동안 건조시켰다. 막전극 집합체를 만들기 위해 0.45 mg/cm²의 백금이 함침된 cathode와 0.15 mg/cm²의 백금이 함침된 anode와 Nafion-211 전해질막을 130 °C, 10 MPa에서 4 분간 열압착을 수행하였다. 막전극집합체에 기체확산층(SGL GDL 10BC)과 가스킷을 조립하고, 100 kg·m⁻²의 체결압을 사용하여 25 cm² 면적의 FCT cell에 조립하였다. Anode의 연료로는 고순도 수소(99.999%)를 사용하였고, cathode에는 대기 중의 공기를 주입하였으며, 황화수소는 고순도수소에 50 ppm의 황화수소가 섞인 것을 사용하였다. 황화수소가 포함된 수소와 순수 수소를 각각의 mass flow controller (MFC, Kofloc 3660)를 사용하여 적절히 조합함으로써 목표한 농도로 제어하였고, 전류밀도에 따라 필요한 유량의 anode에는 1.5배, cathode에는 2배 과량으로 공급하였다. 수소와 공기의 온도는 65 °C, 상대습도 100%가 되도록 가습기를 통하여 연료전지 셀에 공급하였고, 연료전지의 작동온도도 기체 온도와 동일하게 65 °C로 유지하였다. 시스템의 대략적인 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 황화수소가 물에 용해되는 것과 가습기 표면 금속에 흡

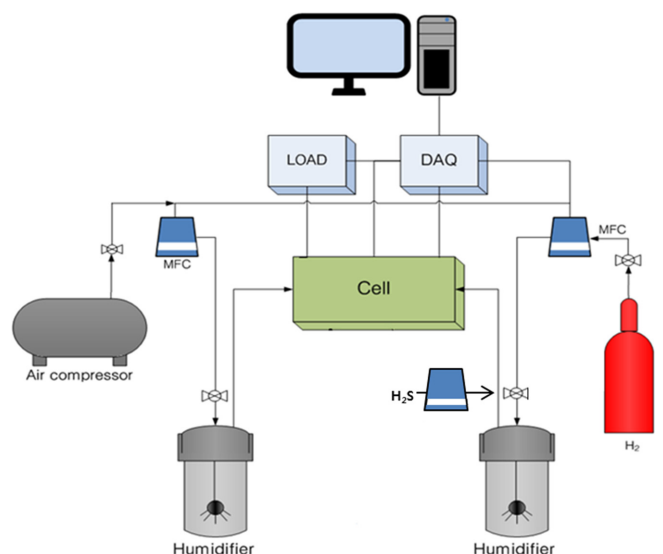


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental system.

착되는 것을 방지하기 위하여, 가슴기를 거친 수소에 황화수소를 혼합한 후 anode에 공급하여 셀을 피독시켰다.

2-2. 셀의 전기화학적 측정법

고분자전해질 연료전지 셀의 초기성능을 파악하기 위해서 polarization curve (Prodigit 3311d), EIS (Biologic VMP 3B-20 and PC14)와 CV (WonAtech GWPG 100HP) 등의 실험을 수행하였다. EIS는 ohmic과 charge transfer 저항을 측정하기 위하여 0.1 Hz~10 kHz 사이의 주파수 범위와 600 mA/cm² 전류밀도에서 실험을 수행하였다. 전극의 전기화학적 활성면적(ECSA)과 불순물 산화피크를 확인하기 위하여 anode에 100 sccm의 수소와 cathode에 500 sccm의 질소를 공급하면서 50 mV/s의 scan rate로 CV 실험을 수행하였다. 피독과 회복을 실시한 이후에 동일한 전기화학분석을 수행하여 황화수소 피독 전과 후의 성능을 비교하였다.

2-3. 황화수소 피독과 회복방법

연료전지를 600 mA/cm²의 정전류 조건에서 20분간 성능을 안

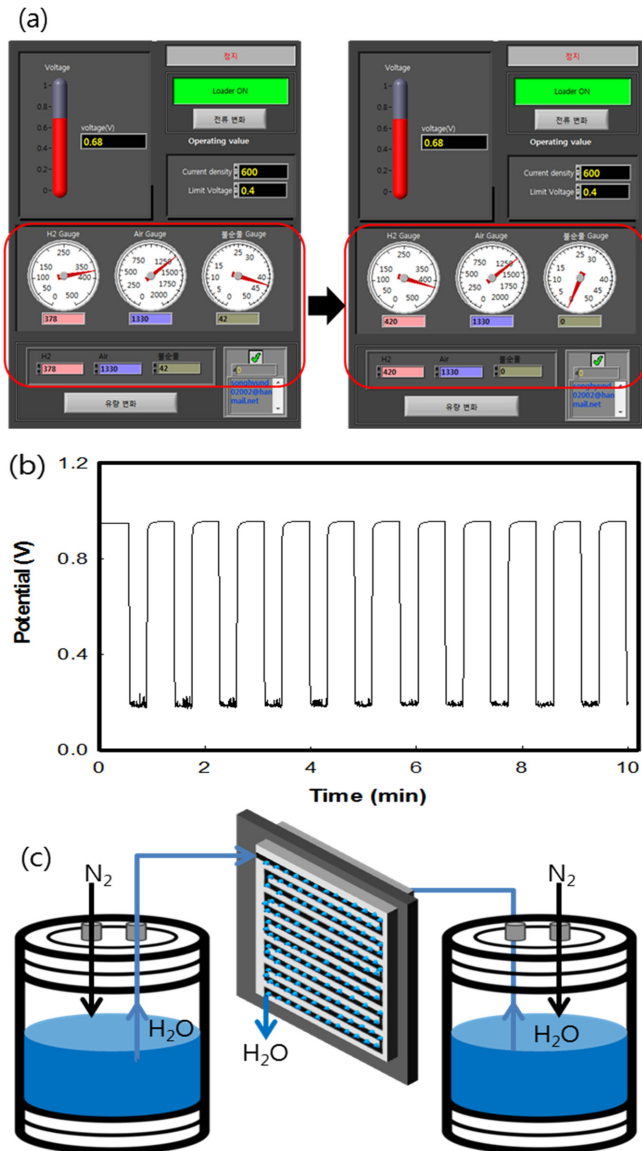


Fig. 2. Recovery methods (a) pure H₂ recovery at 600 mA/cm², (b) voltage cycling recovery and (c) water circulation recovery.

정화시킨 후에 피독에 대한 실험을 수행하였다. 가슴기를 거친 수소에 50 ppm H₂S/H₂를 혼합하여 5 ppm으로 희석시킨 후에 anode에 주입하였다. 시간이 지날수록 셀의 전압이 감소하였으므로, 초기 전압과 대비하여 성능이 20% 강하가 발생하는 지점까지 불순물 주입을 실시하였다. 황화수소에 의해 연료전지의 성능이 20% 저하된 이후에 순수 수소 주입법, 전위 순환법과 물 순환법을 적용하여 회복을 시도하였다. 순수 수소 주입법은 피독 후 정전류 상태에서 불순물 공급을 멈추고 1시간 동안 순수한 수소(99.999%)를 공급하였다. 전위 순환법은 open circuit voltage (OCV)로 30초 유지하고 0.2 V로 20초간 유지하는 것을 1주기로 구성하고 이것을 100번 반복하여 실시하였다. 물 순환법에서는 65 °C 물을 100 ml/min의 속도로 15분 동안 anode와 cathode 유로에 흘려주었다. Cathode에 흘려준 물이 crossover에 의하여 anode에 피독된 황을 제거할 수 있는지 여부를 파악하기 위하여 anode와 cathode 각각에 물을 흘려 성능회복 여부를 비교하였다. Fig. 2(a)의 왼쪽 그림에는 600 mA/cm²의 정전류 조건에서 수소 378 sccm과 H₂S를 포함한 수소 42 sccm을 혼합하여 5 ppm H₂S가 함유된 수소를 주입하는 제어 패널을 나타내었고, 오른쪽에는 피독 이후 순수 수소를 주입하는 제어 패널을 나타내었다. Fig 2(b)에는 전위 순환법, Fig 2(c)에는 물 순환에 의한 회복 방법을 나타내었다. 회복여부를 파악하기 위하여 회복방법 후 성능을 다시 측정하였으며, CV를 수행할 때 전압 변화에 의해 회복되는 것을 최소화하기 위하여 CV 실험을 마지막에 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 황화수소 피독의 영향

수소 연료에 포함된 황화수소는 백금촉매를 피독시켜 연료전지 성능에 심각한 악영향을 미친다. 그 영향을 파악하기 위하여 600 mA/cm²의 전류밀도를 부하하는 조건에서 전압이 안정화된 후에 5 ppm의 황화수소를 anode에 주입하였다. 순수한 수소가 20분간 들어가 연료전지 성능이 안정화된 후에, 황화수소 5 ppm이 섞인 수소를 주입하여 피독시키고, 다시 순수한 수소를 공급한 경우의 전압 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 초기 전압인 0.68 V에서 0.54 V까지 20%의 전압 강하가 발생할 때까지 45분 동안 피독을 실시하였다. 황화수소를 주입한 이후 20분간은 전압강하가 미미하였지만 이후에 가파르게 전압이 강하하였다. 이후 순수한 수소를 60분 동안 주입하여도 연료전지의 성능은 회복되지 않았다. 일산화탄소의 경우와는

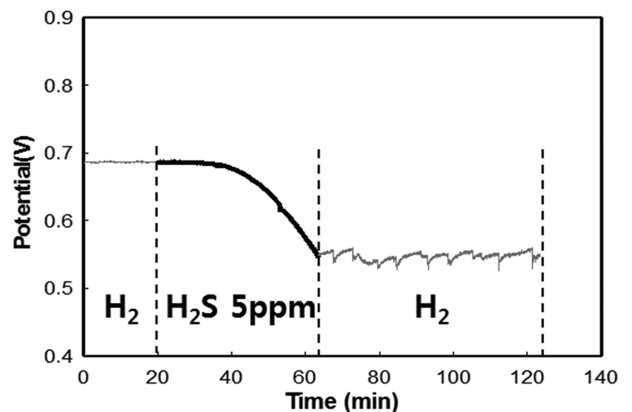


Fig. 3. Voltage profile of H₂S poisoning and pure H₂ recovery at 600 mA/cm².

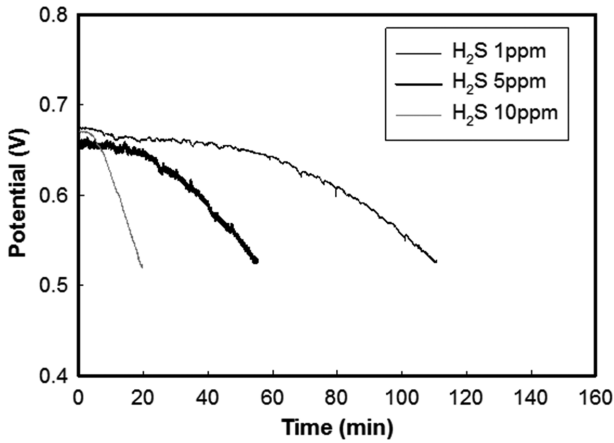


Fig. 4. H₂S poisoning at different concentration of 1, 5, and 10 ppm.

다르게 황화수소로 피독된 연료전지는 수소를 흘려주는 방법으로는 회복할 수 없다는 것을 확인하였다. 황화수소 농도에 따른 피독 속도에 대한 실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 황화수소의 농도를 각각 1, 5, 10 ppm으로 사용하여 피독시켰을때, 초기에 대비하여 전압이 20% 강하되는데 황화수소농도 1 ppm은 110분, 5 ppm은 54분, 10 ppm은 20분이 소요되었다. 황화수소의 농도가 높을수록 동일 시간에 백금의 촉매 활성점을 많이 덮어서 수소반응을 방해하여 연료전지의 성능이 저하되는 것으로 해석할 수 있을 것이다.

황화수소로 피독하기 전과 피독 직후의 polarization curve를 Fig.

5(a)에 나타내었다. 피독 전과 후의 OCV의 차이는 적었지만, 0.6 V 기준의 전류밀도에서는 954.1에서 620.5 mA/cm²로 연료전지 성능이 35% 정도 감소하였다. 이는 황화수소가 백금촉매에 강하게 흡착하여 수소산화반응이 일어날 수 있는 촉매의 활성면적이 줄어들었기 때문으로 생각할 수 있다. 따라서 높은 전류영역으로 갈수록 활성면적 감소로 인한 전압강하가 증가하는 것을 파악할 수 있었다. 전류밀도 600 mA/cm² 조건에서 피독 전과 후의 임피던스 측정결과를 Fig. 5(b)에 나타내었다. Nyquist plots에서 ohmic 저항은 연료전지 셀에 흐르는 전자와 관련된 electric 저항, 전해질막의 proton 흐름과 관련된 ionic 저항, 셀 구성간 접촉 저항을 포함하는 내부 저항을 의미한다. 피독 전과 후의 ohmic 저항의 결과를 보면 4.88×10^{-3} 과 $5.41 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ 로 비슷한 경향을 보였다. Nyquist plots의 지름에 해당하는 charge transfer 저항은 전기화학반응이 일어나는 전극의 활성면적과 연관되어 있다[22]. Charge transfer 저항은 9.82×10^{-3} 에서 $12.80 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ 으로 피독 후 30% 정도 증가한 것을 알 수 있었다. 이는 피독으로 인한 활성면적 감소가 수소의 전기화학반응을 방해하는 것으로 설명할 수 있을 것이다. 황화수소 피독으로 인하여 charge transfer 저항은 증가하였지만, 내부저항과 관련이 있는 ionic 저항의 변화는 미미하게 관찰되었다. CV 실험을 사용하여 각 전극의 전기화학적 활성면적을 분석하고 불순물의 산화피크를 확인하였다. 0~0.5 V의 전압영역에서는 수소의 산화반응으로 인한 피크가 보였으며, 이는 전극의 촉매활성면적과 연관이 있다. Anode와 cathode의 피독 전과 후의 CV 결과를 Fig. 5(c)와 5(d)에 나타내었다. Cathode의 경우 피독 전과 후의 전기화학적 활성면적의 차이가

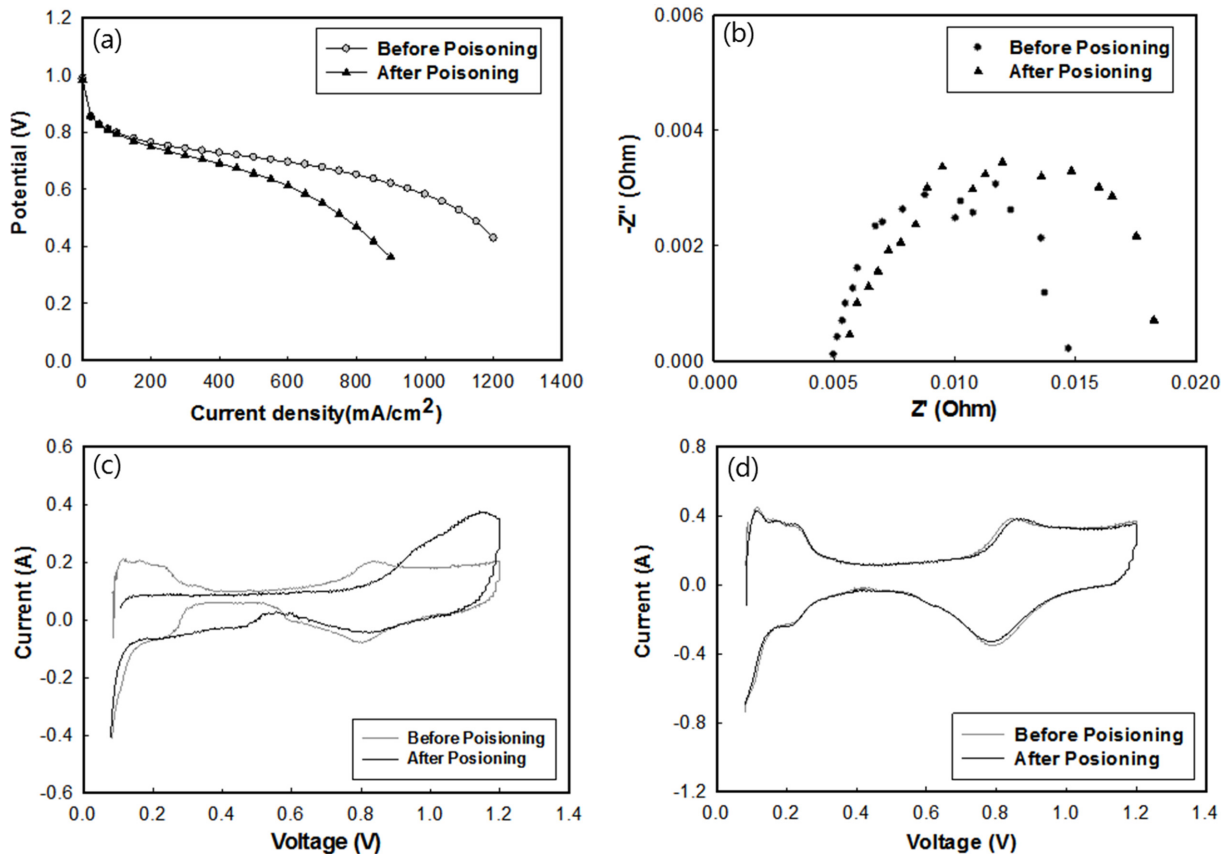


Fig. 5. Before and after H₂S poisoning (a) polarization curve, (b) electrochemical impedance spectroscopy at 600 mA/cm², (c) cyclic voltammogram at the anode and (d) at the cathode.

거의 없었지만, anode 경우에는 0~0.5 V 범위에서 명확히 보였던 피크가 없어지고 0.89 V 이상에서도 산화피크가 발견되었다. 이는 황화수소가 anode 전극에 흡착되어 수소산화반응을 일으킬 수 있는 활성면적을 줄인 것으로 설명할 수 있다. 황의 산화피크가 발생하는 0.89 V 이상에서 흡착된 황은 산화반응을 통해 제거되는 것을 알 수 있었다.

3.2. 황화수소로 피독된 연료전지의 회복기법

백금촉매에 흡착된 황을 제거하여 연료전지 성능을 피독 이전 수준으로 회복시키기 위하여 순수 수소 주입법, 전위 순환법과 물 순환법을 사용한 경우의 비교 실험을 수행하였다. 일산화탄소에 피독된 셀은 순수한 수소에 의해서도 성능이 일부 회복되었기 때문에 황화수소로 피독된 셀에 순수 수소 주입법을 적용하여 성능 회복 여부를 확인하였다. 황화수소로 피독 이후 불순물이 없는 순수한 수소로 1시간 동안 공급한 경우의 연료전지 성능을 Fig. 6(a)에 나타내었다. 넓은 범위의 전류밀도 영역에서 감소된 전압이 다시 회복되지 못하였으며, 이는 Pt-S의 흡착력이 수소보다 강하기 때문에 수소로 황화수소를 떼어내기 어렵다는 것을 확인할 수 있었다. 다음의 회복방법으로 전위 순환법을 적용하였으며, 이는 황화수소 회복으로 알려진 CV가 0.9 V 보다 높은 전압에서 탈착하는 점과 맥동현상을 이용한 것을 참고하였다. 황의 탈착을 위하여 OCV 30초와 0.2 V 20초를 1회로 총 100회 반복 실시하면서 황의 탈착 여부를 확인하였다. Fig. 6(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 수소 주입법에 비하여 상당 부분 성능이 회복된 것을 확인할 수 있었으므로, 황화수소로 피독된 연료전지를 전위 순환법을 사용하여 일정 부분 회복시킬 수 있을 것이다. 황화수소의 물에 대한 용해도가 높은 점을 이용한 물 순환법으로 피독에 대한 회복실험을 수행하였다. 물을 연료전지 유로에 흘려주면 기체 확산층을 거쳐 전극에 도달하고, 흡착된 황이 SO_3 또는 SO_4^{2-} 의 형태로 물에 용해되어 제거되는 것을 기대하였다. Fig. 6(c)에서 볼 수 있는 바와 같이 황화수소에 피독된 셀이 물의 순환에 의하여 피독 전과 비슷하게 성능이 회복된 것을 확인할 수 있었다. Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이 황화수소 피독 이후 3가지 방법을 사용한 회복 실험에서 OCV는 큰 차이를 보이지 않았지만, 0.6 V 기준 전류밀도는 순수 수소 주입법이 29.2%, 전위 순환법이 13.5%, 물 순환법의 경우 4.2% 감소한 것을 확인할 수 있었다. 순수 수소 주입법을 사용한 셀은 피독된 셀(35% 감소)과 비슷하게 성능이 감소한 것으로 보아 거의 회복되지 못한 것으로 생각된다. 전위 순환법을 사용한 경우 저전류 영역에서는 성능 차이가 적었지만, 고전류 영역으로 갈수록 전압 차이가 크게 발생하였다. 이는 일부 회복된 촉매로 인하여 저전류 영역에서는 차이가 적었지만, 많은 활성점을 필요로 하는 고전류 영역에서는 활성점이 부족하여 성능 감소가 나타났다고 할 수 있을 것이다. Fig. 6(c)는 물 순환법을 적용한 polarization curve로 고전류 영역까지 그래프 형태가 거의 유사하게 보여진다. 이는 황이 물에 용해되어 제거되었고, 촉매의 활성면적이 다시 회복된 것으로 해석할 수 있을 것이다. Polarization curve 측정 결과 물에 의한 회복방법이 다른 방법보다 효과적인 것을 확인할 수 있었다.

전류밀도 600 mA/cm² 조건하에서 셀의 임피던스를 측정된 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 각각의 회복 방법에 따른 ohmic과 charge transfer 저항의 크기를 확인할 수 있었다. 순수 수소 주입법과 전위 순환법의 경우 ohmic 저항이 미세하게 증가하였으나 물 순환법의

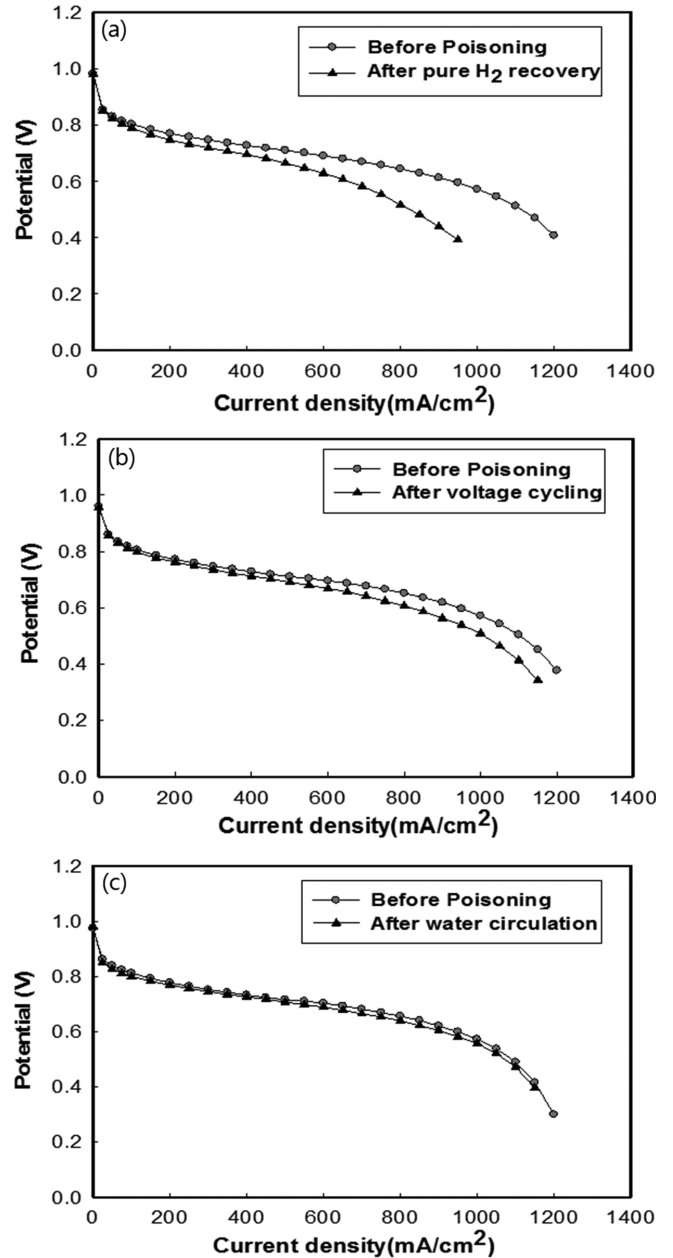


Fig. 6. Polarization curves (a) pure H₂ recovery, (b) voltage cycling recovery and (c) water circulation recovery.

경우 오히려 감소하였다. Ohmic 저항은 ionic, electronic, contact 저항으로 구성되어 있는데, ionic conductor의 charge carrier 수는 electronic conductor에 비해 적기 때문에 ionic 저항이 ohmic 저항에 큰 영향을 미친다. 물 순환법의 경우 흘러준 물에 의해 전해질막이 가습되어 ionic conductor를 늘렸기 때문에 ionic 저항이 감소하였다고 할 수 있을 것이다. Charge transfer 저항에서는 순수 수소 주입법의 경우에는 $1.8 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ 증가하였고, 전위 순환법의 경우에도 $1.24 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ 증가하였지만, 물 순환법을 사용한 경우에는 $0.05 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$ 감소하였다. Charge transfer 저항은 촉매의 활성면적과 직결되는 저항으로 물 순환법의 경우 물에 의해 황이 제거되면서 활성면적이 회복된 것을 입증한다. 이와 같이 EIS 결과로도 물 순환법이 황화수소 피독에 대한 우수한 회복 방법임을 확인할 수 있었다.

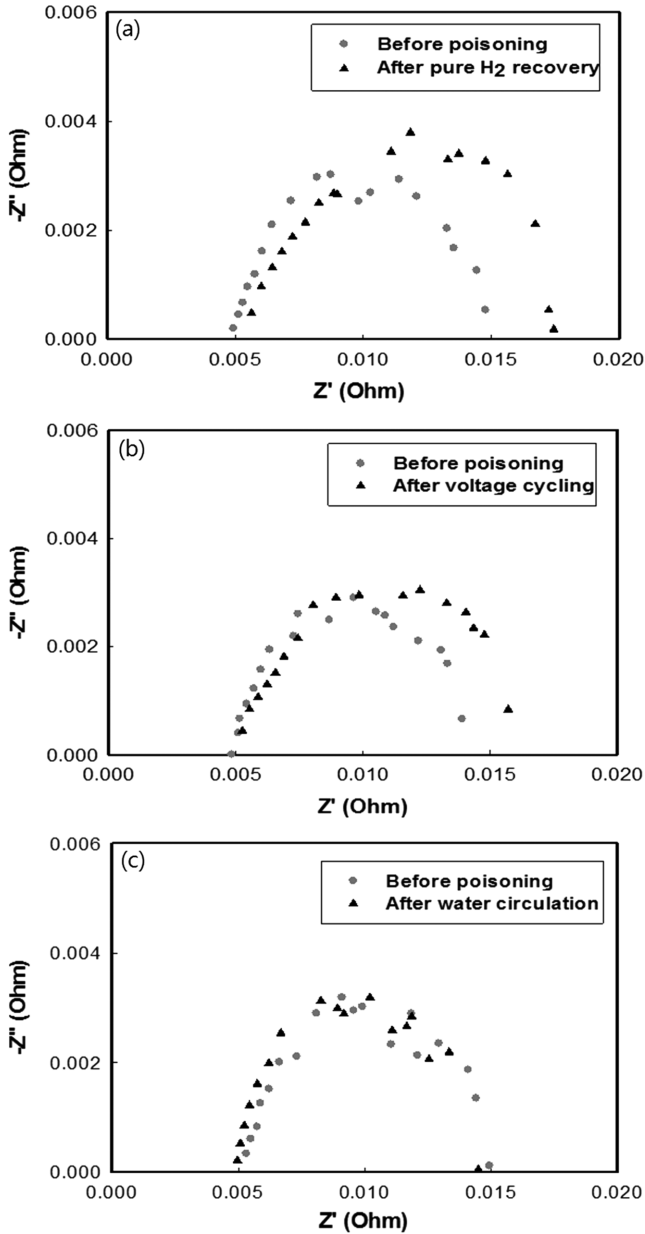


Fig. 7. Electrochemical impedance spectroscopy at 600 mA/cm² (a) pure H₂ recovery, (b) voltage cycling recovery and (c) water circulation recovery.

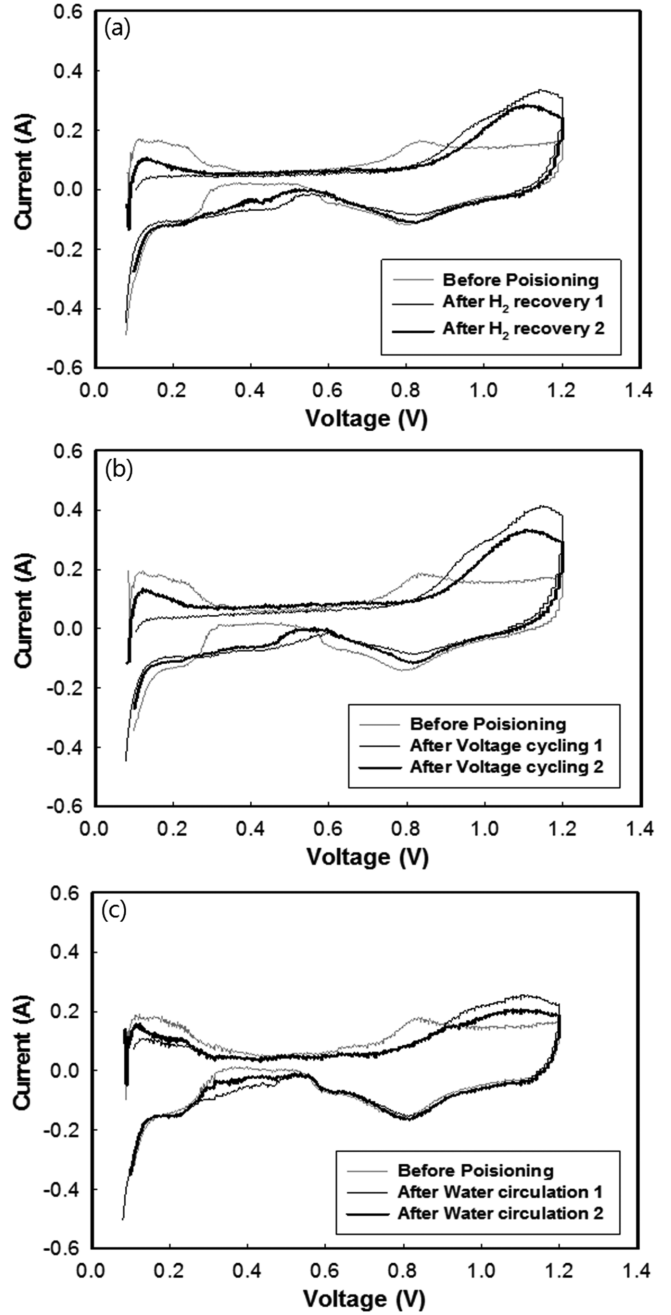


Fig. 8. Cyclic voltammogram at the anode (a) pure H₂ recovery, (b) voltage cycling recovery and (c) water circulation recovery.

황화수소 피독과 회복 후의 활성면적 변화를 Fig. 8의 CV 결과로 나타내었다. 순수 수소 주입법, 전위 순환법과 물 순환법의 회복 방법을 사용한 경우 모두 초기에 비하여 그래프 형태가 바뀐 것을 확인할 수 있었다. 앞서 언급한 바와 같이 cathode CV 결과는 비슷하였지만, anode의 경우 3가지 회복방법 모두 CV 결과에 차이를 보였다. 첫번째 CV cycle을 수행한 이후에 0~0.5 V에서 수소의 산화 피크가 감소하고, 0.89~1.2 V에서 황의 산화피크가 생긴 것을 확인할 수 있었다. 물 순환법은 다른 회복방법에 비하여 수소의 산화피크가 존재하였고, 황의 산화피크가 적은 것으로 보여진다. 2번째 cycle에서는 다른 회복방법에서도 수소의 산화피크가 생겼으며, 물 순환법의 경우 초기 활성면적에 근접해가는 것을 확인할 수 있었다. 2번째 CV cycle에서 촉매 활성면적을 피독 전과 후로 비교하였을

때 순수 수소 주입법이 35.7%, 전위 순환법이 21%, 물 순환법이 13.1% 줄어든 것을 확인하였다.

3-3. 물 순환법을 사용한 성능회복

피독된 황화수소는 물에 용해되어 연료전지 성능이 회복되는 것을 확인하였다. 연료전지에서 물은 anode에서 cathode 방향으로는 전지반응에 의해, 반대 방향으로는 back diffusion에 의해 이동할 수 있으므로 각 전극에 따로 물을 흘려주면서 성능회복을 비교하여 보았다. Anode 전극에 물을 흘려준 경우의 polarization curve를 Fig. 9(a)에 나타내었고, cathode 전극의 경우를 Fig. 9(b)에 나타내었다. 두 가지 경우 모두 OCV는 비슷하였으며, cathode에 물을 흘린 Fig.

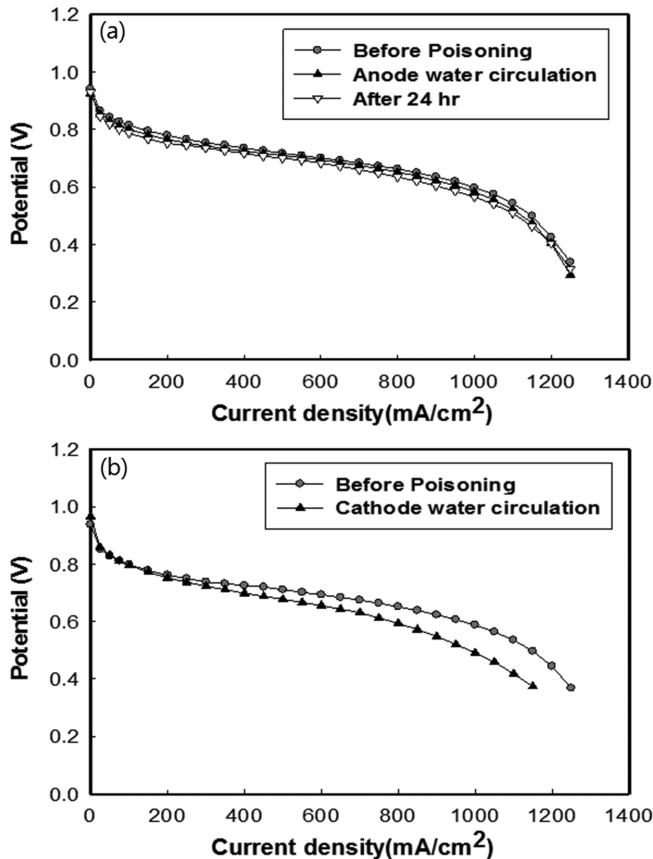


Fig. 9. Polarization curves (a) water circulation at the anode and (b) water circulation at the cathode.

9(b)의 경우 0.6 V 기준으로 비교하였을 때 전류밀도가 961.6에서 783.7 mA/cm²으로 18% 정도 감소하여 앞서 실험한 물 순환법보다 회복 효과가 적었지만 전위 순환법보다는 우수한 결과를 보여주었다. 이와 같은 결과는 cathode에 주입된 물이 전해질막을 통하여 crossover 되어 anode에 흡착되어 있던 황을 일부 용해시켜 제거하였다고 설명할 수 있을 것이다. Anode에 물을 흘린 Fig. 9(a)에서는 cathode의 경우보다 높은 회복능력을 보였으며, 0.6 V 기준으로 비교하였을 때 전류밀도가 994.4에서 964.8 mA/cm²으로 3% 정도만 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이는 수소에 포함된 황화수소가 주로 anode 측에 흡착되기 때문에 cathode의 경우보다 효과적이라 말할 수 있을 것이다. 연료전지에 물을 흘려주었을 경우에 전해질막 수화도 상승으로 인한 일시적인 성능향상인지의 여부를 확인하기 위하여 24시간이 경과한 이후에 성능을 다시 측정하여 Fig. 9(a)에 나타내었으며, 24시간 이후에도 회복 후 성능과 거의 유사한 것으로 보아 일시적인 현상이 아닌 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 연료전지의 anode를 5 ppm의 황화수소로 피독시키고, 순수 수소 주입법, 전위 순환법, 물 순환법을 적용하여 성능 회복 실험을 수행하였다. 전류밀도 600 mA/cm² 조건에서 초기 성능과 비교하여 전압이 20% 강하되는 시간까지 황화수소로 피독을 진행하였다. 황화수소는 촉매의 활성점에 강하게 흡착하여 백금 촉매를 비활성화시켰고 이는 연료전지의 전압 강하로 나타났다. 순수

수소 주입법은 일산화탄소로 피독된 셀에는 회복력을 보였지만, 황화수소로 피독된 셀의 성능회복에는 도움이 되지 못했다. 전위 순환법을 사용한 경우에는 흡착된 황이 일부 제거되어 성능이 다소 회복한 것을 확인할 수 있었다. 물 순환법을 적용한 경우 초기 성능과 비슷한 정도로 성능이 회복되는 우수한 결과를 얻을 수 있어서 가장 효과적인 방법이었으며, 흡착된 황이 물에 용해되어 제거되었다고 사료된다. 수소에 포함된 황화수소는 anode에 공급되므로 anode에 물을 흘리는 것이 효과적인 회복 방법이었지만, cathode에 물을 흘린 경우에도 물이 전해질막을 통하여 crossover되어 anode에 흡착된 황을 제거함으로써 전위 순환법보다 우수하게 성능이 회복되는 것을 확인할 수 있었다. Anode에 물 순환법을 적용한지 24시간 이후에 다시 측정하여도 연료전지의 성능이 유지되었으므로 전해질막 수화로 인한 일시적인 성능향상이 아닌 것을 확인할 수 있었다.

감 사

이 논문은 2014년 울산대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

References

- Vishnyakov, V. M., "Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Vacuum*, **80**(10), 1053-1065(2006).
- Ralph, T. R., "Clean Fuel Cell Energy for Today," *Platinum Met. Rev.*, **43**(1), 14-17(1999).
- Appleby, A. J., "The Electrochemical Engine for Vehicles," *Sci. Am.*, **281**, 74-79(1999).
- A. C. Lloyd, "The Power Plant in Your Basement," *Sci. Am.*, **281**, 80-86(1999).
- C. K. Dyer, "Replacing the Battery in Portable Electronics," *Sci. Am.*, **281**, 88-93(1999).
- Lee, D. Y. and Hwang, S. W., "Effect of Loading and Distributions of Nafion Ionomer in the Catalyst Layer for PEMFCs," *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**(11), 2790-2794(2009).
- Yu, X. and Ye, S., "Recent Advances in Activity and Durability Enhancement of Pt/C Catalytic Cathode in PEMFC: Part II: Degradation Mechanism and Durability Enhancement of Carbon Supported Platinum Catalyst," *J. Power Sources*, **172**, 145-154(2007).
- Knights, S. D., Colbow, K. M., St-Pierre, J. and Wilkinson, D. P., "Aging Mechanisms and Lifetime of PEFC and DMFC," *J. Power Sources*, **127**, 127-134(2004).
- Stevens, D. A. and Dahn, J. R., "Thermal Degradation of the Support in Carbon-supported Platinum Electrocatalysts for PEM Fuel Cells," *Carbon*, **43**, 179-188(2005).
- Jeong, J. H. and Song, M. H., "Performance and Durability of PEMFC MEAs Fabricated by Various Methods," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(5), 558-563(2014).
- Park, S. K. and Popov, B. N., "Effect of Membrane-electrode-assembly Configuration on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance," *Korean J. Chem. Eng.*, **31**(8), 1384-1388(2014).
- Park, S. M. and T. J. O'Brien, "Effects of Several Trace Contaminants on Fuel Cell Performance," Technical Report (# DOE/METC/RI-80/16), Department of Energy, Morgantown, WV, USA, 1979.
- P. R. Hayter, P. Mitchell, R. A. J. Dams, C. Dudfield, and N. Gladding, "The Effect of Contaminants in the Fuel and Air Streams

- on the Performance of a Solid Polymer Fuel Cell,' Contract Report (ETSUF/02/00126/REP), Wellman CJB Limited, Portsmouth, UK, 1997.
14. Lee, H. and Song, J. H., "Decrease of PEMFC Performance by SO₂ in Air," *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(3), 311-315(2010).
 15. Lee, H. and Song, J. H., "Decrease of PEMFC Performance by Toluene in Air," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(1), 15-20(2011).
 16. Murthy, M., Esayian, M., Lee, W. K. and Van Zee J. W., "The Effect of Temperature and Pressure on the Performance of a PEMFC Exposed to Transient CO Concentrations," *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A29-A34(2003).
 17. Giorgi, L., Pozio, A., Bracchini, C., Giorgi, R. and Turtu, S., "H₂ and H₂/CO Oxidation Mechanism on Pt/C, Ru/C and Pt-Ru/C Electrocatalysts," *J. Appl. Electrochem.*, **31**(3) 325-334(2001).
 18. Fuel Cell Handbook, 5th ed. US Department of Energy, West Virginia, 2000.
 19. Loučka, T., "Adsorption and Oxidation of Sulfur and of Sulfur Dioxide at the Platinum Electrode," *J. Electroanal. Chem.*, **31**(2), 319-332(1971).
 20. Contractor, A. Q. and Lal, H., "Two Forms of Chemisorbed Sulfur on Platinum and Related Studies," *J. Electroanal. Chem.*, **96**(2), 175-181(1979).
 21. Mohtadi, R., Lee, W. K. and Van Zee, J. W., "The Effect of Temperature on the Adsorption Rate of Hydrogen Sulfide on Pt Anodes in a PEMFC," *Appl. Catal. B: Environmental*, **56**, 37-42(2005).
 22. Shi, W., Yi, B., Hou, M., Jing, F., Yu, H. and Ming, P., "The Influence of Hydrogen Sulfide on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Anodes," *J. Power Sources*, **164**, 272-277(2007).
 23. Shi, W., Yi, B., Hou, M. and Shao, Z., "The Effect of H₂S and CO Mixtures on PEMFC Performance," *J. Hydrogen Energy*, **32**(17), 4412-4417(2007).
 24. Knight, S., Jia, N., Chuy, C. and Zhang, J., "Fuel Cell Seminar 2005: Fuel Cell Progress," Challenges and Markets, Palm Springs, California (2005).
 25. Shah, A. A. and Walsh, F. C., "A Model for Hydrogen Sulfide Poisoning in Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *J. Power Sources*, **185**(1) 287-301(2008).
 26. Li, L. and King, D. L., "H₂S Removal with ZnO During Fuel Processing for PEM Fuel Cell Applications," *Catalysis Today*, **116**(4), 537-541(2006).
 27. Pillay, D., Johannes, M. D., "Comparison of Sulfur Interaction with Hydrogen on Pt(111), Ni(111) and Pt₃Ni(111) Surfaces: The Effect of Intermetallic Bonding," *Surface Science*, **602**, 2752-2757 (2008).
 28. Mohtadi, R., Lee, W. K. and Murthy, M., "Effects of Hydrogen Sulfide on the Performance of a PEMFC," *Electrochem. Solid-State Letters*, **6**(12) A272-A274(2003).
 29. Sim, W. J. and Kim, D. H., "Effects of Ru/C Catalyst on the CO Tolerance of Anode and Durability of Membrane in PEMFC," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(2), 286-290(2008).
 30. Mohtadi, R. and Van Zee, J. W., "Assessing Durability of Cathodes Exposed to Common Air Impurities," *J. Power Sources*, **138**, 216-225(2004).
 31. Kakati, B. K. and Kucernak, R. J., "Gas Phase Recovery of Hydrogen Sulfide Contaminated Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *J. Power Sources*, **252**, 317-326(2014).