

공기 중 SO₂에 의한 고분자 전해질 연료전지의 성능 감소

이 호 · 송진훈 · 김기중 · 김세훈* · 인병기* · 임태원* · 박권필†

순천대학교 화학공학과
540-742 전남 순천시 매곡동 315
*현대자동차 환경기술연구소
446-912 경기도 용인시 기흥구 마북동 104
(2010년 1월 5일 접수, 2010년 1월 27일 채택)

Decrease of PEMFC Performance by SO₂ in Air

Ho Lee, Jinhoon Song, Kijoong Kim, Saehoon Kim*, Byungki Ahn*, Taewon Lim* and Kwonpil Park†

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon-si, Jeonnam 540-742, Korea

*HMC Eco Technology Research Institute, 104 Mabuk-Dong, Giheung-Gu, Youngin-Si, Gyunggi-Do 446-912, Korea

(Received 5 January 2010; accepted 27 January 2010)

요 약

공기 오염에 의해 SO₂가 포함된 공기가 PEMFC cathode에 유입되어 전극 성능에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 오염된 공기 접촉 후 저하된 성능회복을 위해 청정공기 유입, 순환전압측정법(cycle voltammetry, CV), 고전압 체류법(high voltage holding)을 사용하였다. 공기에 혼합된 SO₂농도 범위는 20 ppb~1.3 ppm이었다. 성능 감소 및 회복 측정은 일정전류에서 전압변화를 측정하는 방법, I-V 분극곡선 측정법, 임피던스측정법을 이용하였다. 20 ppb 농도로 SO₂를 200시간 주입 후 전지 전압은 주입 전보다 17 mV 감소하였다. 청정공기 주입, CV, 고전압체류방법에 의해 S가 Pt로부터 탈착되어 전지성능은 일부 회복되었다.

Abstract – The effects of SO₂ on the performance of proton exchange membrane(PEMFC) were investigated by introduction of air containing SO₂ into cathode inlet of PEMFC. And the recovery of the cell performance by applying clean air, cycle voltammetry(CV) and high voltage holding following exposure contaminated air was studied. The SO₂ concentration range used in the experiments was from 20 ppb to 1.3 ppm. The performance degradation and recovery were measured by constant-current discharging, I-V polarization and electrochemical impedance spectroscopy(EIS). The cell voltage gradually decayed with time and decreased by 17 mV after 200 hours of 20 ppb SO₂ injection. The cell performance can be recovered partially by clean air flushing, CV and high voltage holding due to desorption of S from Pt catalyst.

Key words: PEMFC, SO₂, Contamination, Degradation, Adsorption, Performance Recovery

1. 서 론

상용화에 근접해 있는 고분자 전해질 연료전지는 목표 수명 시간까지 실제 운전조건에서 제 성능을 유지할 수 있는 신뢰성(reliability) 확보가 중요하다. PEMFC cathode의 산소 공급원인 공기 중에 SO_x, NO_x, VOC 등이 존재하면 cathode의 Pt/C 촉매의 기능을 저하시켜 PEMFC 스택 성능을 감소시킨다. 공기 중의 이들 오염물질들이 보통의 공기 오염정도에서는 PEMFC 운전에서 별 문제가 되지 않지만 환기가 잘 되지 않고 차량 운행량이 많은 터널, 지하주차장 등 오염도가 높은 곳에서는 PEMFC 스택 성능이 감소될 수 있다.

한국의 대기환경기준에 의하면 SO₂ 최대허용 농도는 평균 20 ppb/year, 50 ppb/day, 150 ppb/hour로 다른 나라와 비슷한 수준이다. 대

기오염 규제의 강화로 공기 오염도가 많이 낮아졌고 대부분 최대허용 농도보다 훨씬 작은 값을 유지하나, 대형차들의 운행이 잦은 터널의 대기오염도는 높은 편이다. 우리나라에서는 컨테이너터미널 통행량이 많은 부산지역 터널의 대기오염도가 대표적으로 높은데, 이 지역에서 NO_x는 수백 ppb 범위이고, SO₂ 농도는 보통 20 ppb 이하이지만 30~40 ppb의 농도가 보고되기도 했다[1].

SO_x, NO_x, VOC 등에 의한 PEMFC 영향에 대해 아직 광범위하게 연구되지 않았다. 주로 1.0 ppm 이상의 농도에서 연구되어 현재 오염농도에 적용하기 힘들다. SO₂에 의한 cathode 성능저하에 대해서도 연구들[2-7]이 진행되었으나 연구된 최소 농도는 50 ppb[3]이고 주로 0.5~5.0 ppm 범위에서 연구되었다. 그리고 저 농도(1.0 ppm 이하)에서 PEMFC 성능에 미치는 영향에 대해서 의견이 다른데, Mohtadi 등[2]은 저 농도에서 오랫동안 접촉하면 성능에 영향을 준다고 하였으나 Moore 등[3]은 500 ppb SO₂와 400 ppb NO₂는 전지

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

성능에 별 영향을 주지 않았다고 하였다.

한국의 실제 터널이나 지하 주차장의 오염농도인 SO₂ 30 ppb 이하 농도에서 실험된 결과들은 보고되지 않았으므로 본 연구에서는 낮은 농도 범위까지 SO₂에 의한 PEMFC cathode 성능저하에 대해서 그리고 성능회복 방법에 대해서 연구하였다. 그리고 SO₂ 농도에 따른 성능감소 속도, 성능 감소 후 일정 성능에 도달하는 시간에 대한 연구 등을 수행해 실차 운전 시 적용할 수 있게 하였다.

2. 실험

PEMFC 셀에 SO₂ 함유 공기를 Fig. 1 처럼 공급하면서 셀의 성능 변화를 측정하였다. 전극크기 25 cm² 셀에 막과 전극합체(MEA, HMC)와 테플론 Gasket을 넣고 100토크로 체결하여 실험하였다. 셀 온도는 70 °C, anode와 cathode의 상대습도는 50%, H₂ 117 ml/min, Air 370 ml/min을 각각 상압에서 공급하였다. 10A의 일정 전류에서 SO₂ 유입에 따른 전압 변화를 측정하거나 SO₂ 유입 전후의 I-V 분극 곡선 측정 및 임피던스 분석에 의해 전기 성능 변화를 측정하였다. 전기화학적 측정은 Electronic loader(Unicorn, SL-300)와 임피던스 분석기(Solatron, SI 1287)를 사용하였다.

SO₂ 농도 20 ppb~1 ppm의 공기를 cathode에 유입하였는데, 가스 농도는 구입한 SO₂ 통(11 ppm SO₂, He base)의 가스를 공기와 혼합해 희석하여 조절하였다. SO₂ 통으로부터 MFC(KOFLOC, 8300 series)를 거친 SO₂ 가스가 가습기를 통과한 공기와 mixer에서 혼합되어 cathode에 공급되었다. SO₂ 가스는 가습기를 통과하지 않게 하여 가습기에서 SO₂ 잔류에 의한 농도감소를 방지하고자 하였다. 그래서 cathode의 상대습도는 가습기를 통과한 공기에 의해서만 조절되었는데 공기의 유량이 SO₂ 가스 유량의 10~55배여서 가습기를 통과하지 않은 SO₂ 가스에 의한 상대습도의 차이는 작았다.

그리고 대기 오염도가 높은 지역의 SO₂의 농도를 측정하였는데, SO₂ 분석기(dasibi 4108 analyzer)를 차량에 탑재하여 오염지역을 이동하면서 SO₂ 농도를 실시간으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 공기 오염도 측정

공기오염도가 심한 지역에서 2009년 현재 국내 SO₂ 농도는 어느 정도인지 확인하기 위해 SO₂ 분석기를 차량에 탑재하여 부산의 터널 지역과 여수 산업단지의 SO₂ 농도를 측정하였다. 부산의 터널 지역을 택한 이유는 부산 컨테이너 부두로 통하는 터널(백양터널, 수정

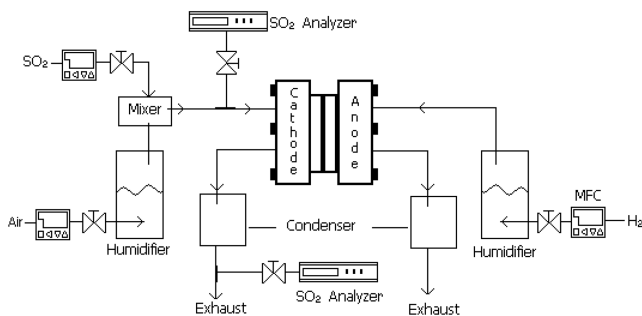


Fig. 1. Experimental apparatus for effect of SO₂ on PEMFC performance.

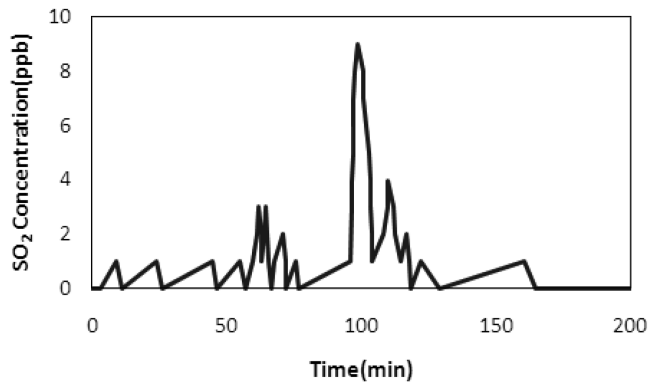


Fig. 2. Concentration profile of SO₂ in the tunnel region of Busan city as a function of travel time.

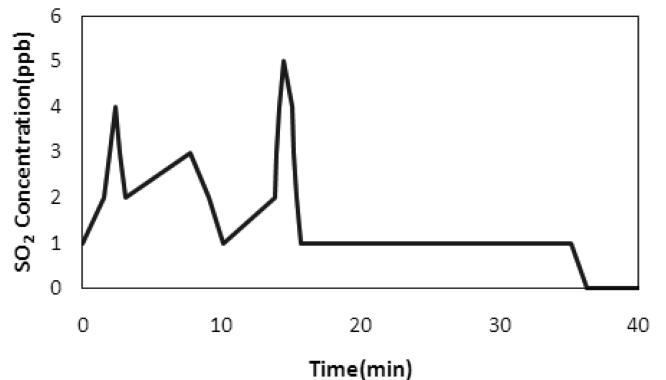


Fig. 3. Concentration profile of SO₂ in Yeosu industrial complex region as a function of travel time.

터널 등)에는 대형 컨테이너 트럭의 통행량이 많기 때문이며, 여수산업단지를 택한 이유는 여수산업단지는 석유화학산업단지로 공기오염이 심한 지역으로 분류되기 때문이다. Fig. 2에 나타냈듯이 백양터널에서 제일 높은 값 9 ppb가 측정되었고 다른 터널에서 2~4 ppb가 그리고 도로의 대형트럭 뒤에서 측정하였을 때 1~2 ppb의 SO₂ 농도를 보였다. 부산시 보건환경연구원의 보고자료[1]에 의하면 2007년 백양 터널의 12월 중에 측정한 SO₂ 최대 농도는 43 ppb였고, 이날 평균 SO₂ 농도는 18 ppb로 9시간 동안 20 ppb 이상의 SO₂ 농도였다. 우리가 측정한 값보다 상당히 높은 값인데, 우리가 측정한 때는 4월 달로 기온이 높은 영향과 측정 시 차량통행량의 차이 및 대기 오염개선 때문이라고 사료된다. 이 보고 자료에 따르면 20 ppb 이상의 SO₂ 농도가 공기오염이 심한 지역에서 기온이 낮을 때 가능하다는 것이다. Fig. 3은 여수산업단지 인접 도로상과 산단 내에서 SO₂ 농도를 2009년 1월에 측정한 것이다. 농도가 3~5 ppb로 높은 값은 대형트럭 뒤 5 m 이내에서 측정된 것이고 실제로 산단 내에서는 0~1 ppb의 낮은 SO₂ 농도를 보였다. 공장 배기가스에 의해서는 크게 문제가 되지 않고 대형 트럭 등의 차량 배기가스가 문제가 될 수 있음을 확인하였다.

3-2. SO₂에 의한 성능 감소

10A 일정 전류에서 전압이 Fig. 4처럼 0.63 V로 일정하게 유지되다 SO₂를 주입함에 따라 약 12시간 후 0.46 V로 감소하였다. 이 때 SO₂ 농도는 1.0 ppm이었고 상대습도는 양극 모두 50%였다. 전압감소가 약 27 % 있음을 보였는데, Jing 등[5]에 의하면 1 ppm의 SO₂

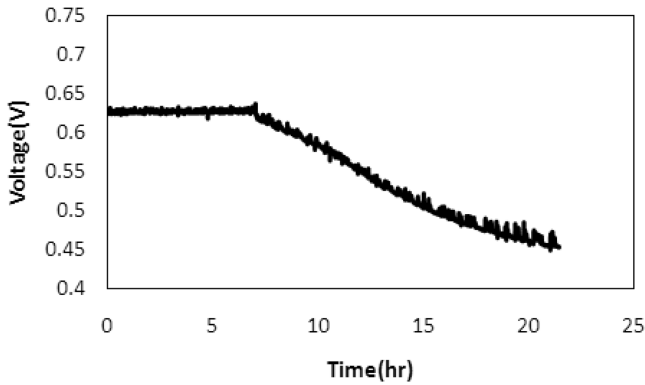


Fig. 4. Change of cell voltage at 10A before and after 1.0 ppm SO₂ injection to cathode.

를 100 시간 주입하였을 때 35%의 전압강하가 있었다. 이들의 실험 결과와 비교하면 본 실험의 전압강하 속도가 13.7 mV/hr로 6.5배 높았고, Jing 등의 결과는 100시간 이후에도 계속 감소하는 추세를 보인 것처럼 본 실험 결과도 12시간 이후 계속 감소 경향을 보이고 있다. Uribe 등[6]의 결과는 1.0 ppm을 30시간 가했을 때 전류가 63.6% 감소한 결과를 보였다. 일정 전압 모드로 측정 방법이 약간 다르지만 성능이 일정 전류까지 감소한 후 더 이상 감소하지 않고 일정하게 유지된 점은 본 실험결과나 Jing 등의 결과와 다르다. SO₂ 농도 차이도 있지만 상대습도나 유량 등 운전 조건의 차이에 의한 것이라 여겨진다. SO₂에 의한 성능저하 연구들[2-7]이 몇 가지 있지만 결과에 있어서 차이가 많아서 일반적인 경향을 논하기가 어려운 상태다. SO₂ 영향에 대한 더 많은 연구를 여러 운전 조건에서 체계적으로 수행하는 것이 필요하다.

SO₂ 유입에 의한 cell 성능감소원인을 파악하기 위해 임피던스 분석을 하였다. SO₂ 1.0 ppm 12시간 주입 후 임피던스 측정된 결과 그림을 Fig. 5에 나타냈다. 전극 부분의 charge transfer 저항이 많이 증가함을 보였다. 아래 식 (1)-(2)와 같이 SO₂의 백금촉매 흡착에 의해 cathode 활성이 감소한 결과[2] charge transfer 저항이 증가한 것이다. 결국 SO₂의 백금촉매 흡착에 의해 cell 성능이 감소한 것이라 할 수 있다.

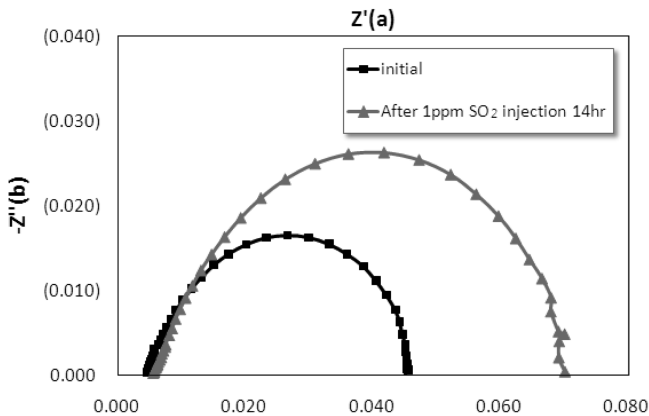
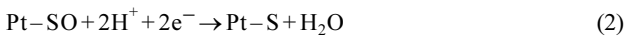
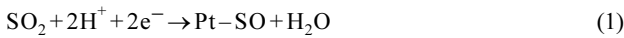
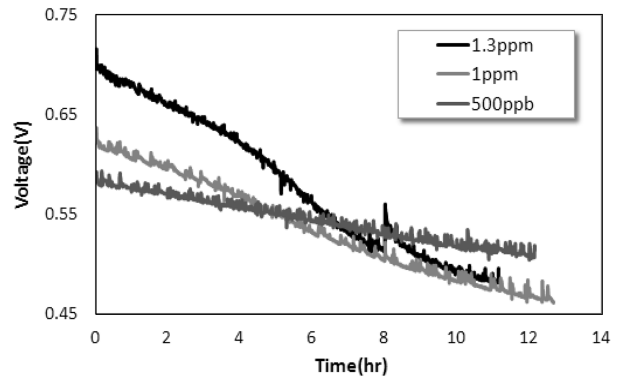
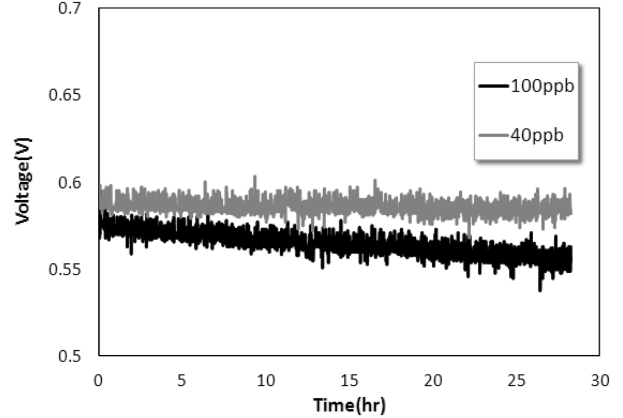


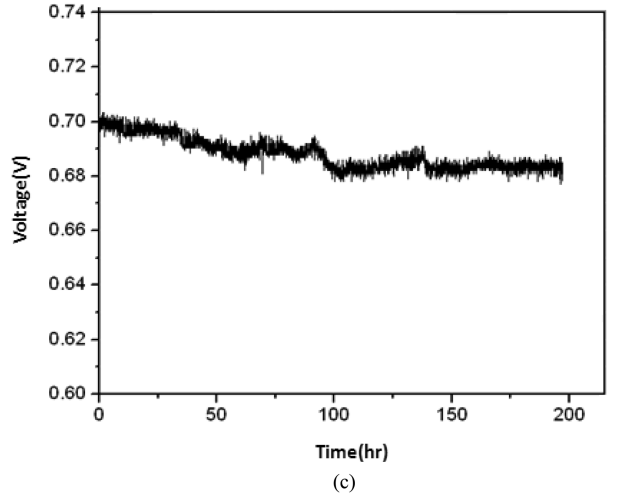
Fig. 5. Nyquist plots measured before and after 1.0 ppm SO₂ injection.



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. Effect of SO₂ with different concentration on the cell potential at 10 A, (a)0.5~1.3 ppm, (b)40 ppb, 100 ppb, (c)20 ppb.

여러 농도의 SO₂에 의한 성능 감소를 Fig. 6에 나타냈고, 이들 데이터를 정리해 Table 1에 표시했다. SO₂ 농도가 증가할수록 성능 감소 속도와 성능감소율은 높아졌다. 그리고 20 ppb의 저 농도에서도 성능이 감소하였고, SO₂와 접촉시간 200시간이 된 상태에서도 계속 전압이 감소하는 추이를 보이고 있다. Gould 등[7]이 지적한 평형점이 나타나지 않은 것이다. 즉 SO₂ 함유 공기가 전극에 유입되면 SO₂가 활성탄에 흡착하는데 계속 흡착되는 것이 아니라, 흡착되었다 탈착되는 SO₂가 있게 되고 어느 시점에 이르게 되면 흡착되는 양과 탈착되는 양이 같아 더 이상 흡착량이 증가하지 않는 평형점에 도달한다고 하였다. 그러나 본 실험결과는 평형점이 나타나지 않았고 여러

Table 1. The effect of SO₂ concentration on PEMFC performance

SO ₂ Concentration (ppb)	SO ₂ Injection time(hr)	Voltage change(V)	Voltage decrease(%)	Degradation rate(mV/hr)	Degradation rate(%/hr)
1300	11.2	0.700→0.484	30.86	19.30	2.76
1000	12.7	0.635→0.462	27.24	13.65	2.15
500	12.2	0.583→0.506	13.21	6.33	1.09
100	28.2	0.578→0.555	3.98	0.82	0.14
40	28.2	0.590→0.585	0.85	0.18	0.03
20	200	0.700→0.683	2.43	0.085	0.012

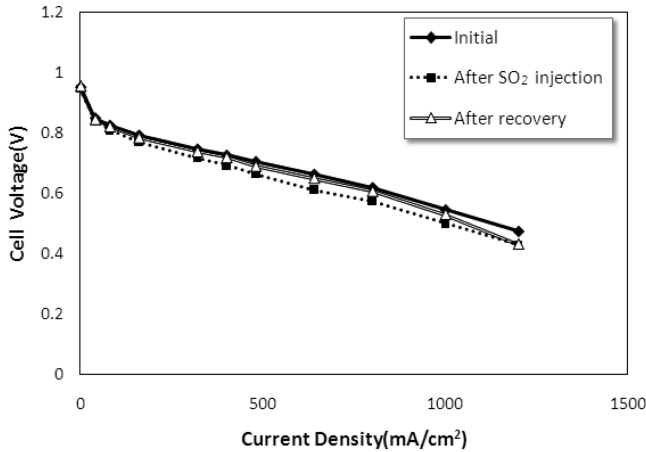


Fig. 7. Polarization curves after 1.0 ppm SO₂ injection and recovery process.

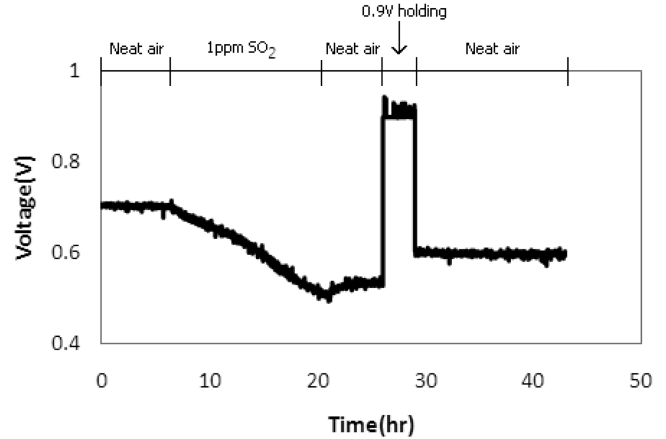


Fig. 8. Voltage change showing the effect of recovery process after SO₂ injection.

다른 실험들[2-5]에서도 평형점이 나타나지 않았으나 Jing 등[6], Gould 등[7]의 연구결과에서만 평형점을 볼 수 있다.

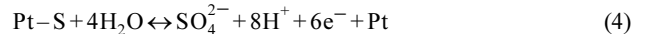
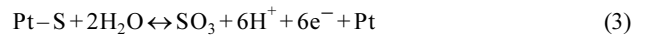
본 실험결과 오염농도가 심한 터널에서 20~40 ppb SO₂ 농도가 가능하다고 하였는데, 이 정도의 오염지역에서 PEMFC 차량을 200시간정도 운행하면 성능이 2.0% 이상 감소할 수 있음을 확인하였다.

3-3. 성능회복

SO₂에 의해 전지 성능이 감소한 후 CV에 의해 성능이 얼마나 회복되나 측정된 그림을 Fig. 7에 나타냈다. SO₂ 1.0 ppm을 13시간 유입한 후 I-V성능을 측정하고, 성능 회복을 위해 0.08 V에서 1.2 V까지 scan rate 30 mV로 15회 CV 반복 후에, 활성화과정을 마치고 I-V 성능을 측정된 결과이다. OCV는 변화가 없고 SO₂ 주입에 의해 0.6 V에서 전류가 약 15% 감소했음을 보였다. CV와 활성화 후 거의 원상태의 값으로 회복되었음을 확인하였다. 최종 값은 CV만의 효과라고 할 수 없고 활성화 과정에서는 순수 공기를 유입했기 때문에 공기에 의한 탈착 효과 영향도 약간 있다고 판단된다. 본 실험에서 활성화방법은 16A, 24A에서 이뤄져 0.8V 이하의 낮은 전압에서 활성화가 진행되었기 때문에, 활성화 과정 중에 높은 전압에서 가능한 산화에 의한 성능 회복은 작다고 할 수 있다.

SO₂에 의해 전지 성능이 감소한 것을 회복시키기 위해 순수 공기 유입 방법과 고 전압에서 황 산화방법을 실험한 결과를 Fig. 8에 나타냈다. 1.0 ppm SO₂를 15시간 유입 후 10A 일정 전류에서 전압이 0.7V에서 0.5V까지 감소하다 SO₂ 유입을 중단해 순수 공기가 들어가기 시작하자 전압이 약간 증가하였다. 더 이상 전압 증가가 보이지 않아 전지의 전압을 0.9V에 3시간 고정시킨 다음 다시 10A 일정 전류에서 전압을 측정했을 때 0.6V로 전압이 상승한 것을 볼 수 있

다. SO₂ 흡착에 의해 전지의 성능이 감소한 후 SO₂가 포함되지 않은 공기를 유입하면 전지 성능이 약간 회복되는 연구결과들[2,4-7]이 보고되었고, 또 CV에 의해 성능회복이 순수 공기보다 더 많이 되는 것 [2,4,5]으로 알려져 있다. CV에 의해 성능이 회복되는 것은 CV 과정에서 아래 식 (3),(4)에 나타난 것처럼 흡착된 황이 SO₃나 SO₄로 산화되어[8] Pt에서 탈착되기 때문이다.



전압이 변하는 CV 과정 중에서도 높은 전압일 때 산화반응이 잘 진행된다는 Nagahara 등[4]의 연구결과가 있어 본 연구에서는 CV

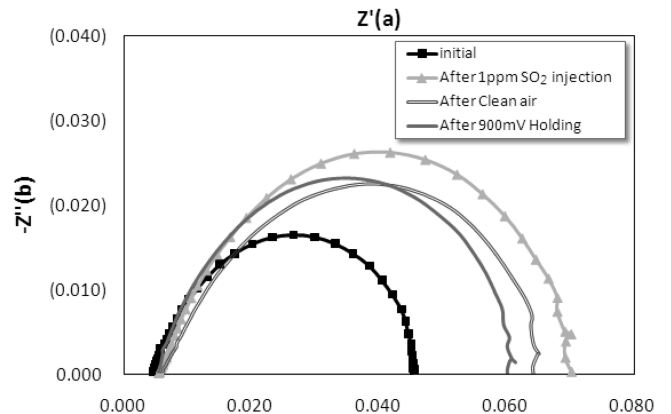


Fig. 9. Nyquist plots showing the effects of SO₂ injection and recovery process.

방법을 사용하지 않고 높은 전압에서 일정 시간 체류시키는 방법을 사용한 것이다. 고전압 체류 방법에 의해 Fig. 8에서 보인 것처럼 전압이 상승하였고, 이 전압 상승은 Fig. 9의 임피던스 해석에서 나타난 것처럼 charge transfer 저항의 감소에 의한 것임을 확인하였다. CV 방법은 고가의 potentiostat가 필요하지만 고전압 체류 방법은 정확하게 전압을 고정시킬 필요도 없이 전압을 높은 범위에서 유지해 주면 되므로 간편하고 효과적인 방법이다.

4. 결 론

공기 중 SO₂ 농도 0.02~1.3 ppm 범위에서 전지 성능 저하 실험을 하였는데, 흡착과 탈착속도가 같은 평형점은 본 실험에서 나타나지 않았다. 즉 20 ppb 농도의 공기를 200시간 접촉했을 때도 일정 전압에 도달하지 않고 계속 전압이 감소하는 추세를 나타냈다. SO₂ 농도가 증가할수록 전지 성능 감소폭이 커졌고, 1.0 ppm에서 13.65 mV/hr(2.15%/hr) 속도로 감소하였다. 대형 트럭의 통행량이 많은 터널에서 가능한 SO₂ 20 ppb 농도의 공기를 약 200시간 공급했을 때 전지 성능이 2.0% 이상 감소할 수 있음을 확인하였다.

SO₂ 오염 후 Pt 촉매에 흡착된 S를 탈착하는 방법으로 공기세척, CV와 활성화 방법이 사용되었다. CV와 활성화에 의한 방법은 Pt에 흡착된 황이 산화되면서 탈착되는 것인데 높은 전압에서 황의 산화가 효과적이므로 본 연구에서는 CV 방법 대신 높은 전압(0.9 V)에서 일정시간 유지시키는 방법을 전지 성능회복 방법으로 사용했다. CV나 활성화 방법보다 간단한 고전압 체류방법이 전지 성능회복에 효과적인 방법임을 확인하였다.

감 사

본 연구는 지식경제부 신재생에너지기술개발사업의 일환(2008-NFC12J0233102009)으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Busan City Institute of Health & Env., "Report of Investigation on Air Quality in Tunnel," 2009. 01.
2. Mohtadi, R., Lee, W. K. and Van Zee, J. W., "Assessing Durability of Cathodes Exposed to Common Air Impurities," *J. Power Sources*, **138**, 216-225(2004).
3. Moore, J. M., Adcock, P. L., Lakeman, J. B. and Mepsted, G. O., "The Effects of Battlefield Contaminants on PEMFC Performance," *J. Power Sources*, **85**, 254-260(2000).
4. Nagahara, Y., Sugawara, S. and Shinohara, K., "The Impact of Air Contaminants on PEMFC Performance and Durability," *J. Power Sources*, **182**, 422-428(2008).
5. Jing, F., Hou, M., Shi, W., Fu, J., Yu, H., Ming, P. and Yi, B., "The Effect of Ambient Contamination on PEMFC Performance," *J. Power Sources*, **166**, 172-176(2007).
6. Uribe, F. Smith, W., Wilson, M., Valerio, J., *et al.*, "Electrodes for Polymer Membrane Operation on Hydrogen/Air and Reformate/Air," Hydrogen Fuel Cells and Infrastructure Technologies, FY 2003 Progress Report.
7. Gould, B. D., Baturina, O. A. and Swider-Lyons, K. E., "Deactivation of Pt/VC Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathodes by SO₂, H₂S and COS," *J. Power Sources*, **188**, 89-95 (2009).
8. Louka, T., "Adsorption and Oxidation of Sulphur and of Sulphur Dioxide at the Platinum Electrode," *J. Electroanal. Chem.*, **31**, 319-332(1971).