

## H<sub>2</sub>S 피독 고분자 전해질막 연료전지의 연료극 성능 회복 연구

이 수<sup>†</sup> · 진석환

<sup>†</sup>창원대학교 공과대학 화공시스템공학과  
(2012년 2월 23일 접수 ; 2012년 3월 18일 수정 ; 2012년 3월 20일 채택)

### A Study on the Performance Recovery of H<sub>2</sub>S Poisoned PEMFC

Soo Lee<sup>†</sup> · Seok-Hwan Jin

<sup>†</sup>Department of Chemical Engineering, Changwon National University, 641-773 Korea  
(Received February 23, 2012 ; Revised March 18, 2012 ; Accepted March 20, 2012)

**요약 :** 황화수소가 고분자 전해질막 연료전지의 연료극에 공급되었을 때 전지 성능의 저하와 황화수소 피독 후 순환전류 전압법(CV) 스캔을 통해 전지의 성능 회복에 관한 연구를 수행하였다. 수소에 30 ppm의 황화수소를 희석하여 연료극에 공급하고 전류밀도를 0.5 A/cm<sup>2</sup>로 고정하여 1시간 동안 3차례 피독한 후 CV를 5회 스캔하여 단위전지의 성능회복을 확인한 결과 피독 전 단위전지의 초기 성능은 0.60 V에서 1.16 A/cm<sup>2</sup>였으며, 30 ppm의 황화수소를 한 시간 동안 피독한 결과 0.77 A/cm<sup>2</sup>로 그 성능이 감소하였고, 피독 횟수가 증가함에 따라 성능이 0.57 V까지 감소하였다. 그리고 황화수소 피독 후 각 스텝에서 CV 스캔을 5회 실시하였을 때 단위전지의 성능이 90.3%까지 회복하는 것을 알 수 있었다. 또한, 황화수소 피독 후 단순히 고순도의 수소 가스만 연료극에 주입하여도 약 80% 정도의 성능회복이 가능하였다. 이러한 현상으로 판단할 때 황화수소 가스의 백금 촉매층에 의 흡착은 그리 강하지 않음을 알 수 있었다.

**Abstract :** The recovery of a Pt anode in a PEMFC through 30 ppm H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> exposure was evaluated by using a cyclic voltammetry(CV) scan. First, the PEMFC unit cell performance loss was measured three times under an anode feeding with 30 ppm H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> for 1hr at 0.5 A/cm<sup>2</sup> of current density. The initial cell performance was 1.16 A/cm<sup>2</sup> at 0.6 V without H<sub>2</sub>S poisoning. After first poisoning step for 1hr the cell performance was decrease to 0.77 A/cm<sup>2</sup>, and the further poisoning steps decreased up 0.57 V. Finally, the recovery of the cell performance of H<sub>2</sub>S poisoned PEMFC was achieved up to 90.3% by applying CV scan. Moreover, we also found out that another possible approach for over 80% recovery of the cell performance of H<sub>2</sub>S poisoned anode Pt catalyst layer was to just inject fresh hydrogen into the anode feeding stream.

**Keywords :** Polymer electrolyte membrane fuel cell, Hydrogen sulfide, poisoning,  
Cyclicvoltammetry scan, Recovery.

<sup>†</sup>주저자 (E-mail : slee@changwon.ac.kr)

## 1. 서 론

PEMFC(polymer electrolyte membrane fuel cell)은 전해질로 고분자막을 사용하며, 다른 연료전지와는 다르게 낮은 온도에서 작동이 가능하며, 긴 수명과 스택제작의 간편성 등 많은 장점을 가지고 있다[1].

하지만 연료로 사용되는 수소 중에 포함되어 있는 불순물로 인해 성능의 감소와 사용시간이 짧아질 수 있다는 단점이 있으며, 특히 이 불순물들은 화석연료나 천연가스 혹은 부생수소를 개질하여 수소를 생산할 때 기존에 포함되어 있던 황화합물이나 질소화합물이 잔류하게 되어 미량이 존재하여도 전지의 성능을 감소시킬 수 있다[2-5].

개질수소에 포함되어 있는 불순물은  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{SO}_2$  및  $\text{H}_2\text{S}$  등이 있으며, 이 중 대표적인 유독성 가스인 황화수소는 무색의 기체로서 알칼리금속과 반응 시 수소황화물과 황화합물 등의 염을 생성하며, 연료극에 공급될 시 극히 미량이 존재하더라도 전지의 성능에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있으나 현재 연료전지 분야에서 황화수소 가스가 촉매로 사용되는 백금에의 피독과 관련된 연구는 극히 제한적으로 이루어졌다[6].

그리고 현재까지 황화수소가 백금 촉매에 미치는 영향에 관한 연구는 주로 용매중에서 행해졌으며, 특히 T. Loučka 등의 연구 결과에 따르면 용매중의 황화수소가 백금 촉매에 흡착된 후 양전압에서 수소가 산화 탈리 된다는 것을 밝혔으며[7-8], Contractor는 80°C에서 흡착된 S는 0.97 V에서의 산화 피크를 선형 결합된 S의 산화로 그리고 1.1 V에서 산화 피크는 다리 결합된 S의 산화의 결과로 S의 화학 흡착이 이 같이 두 형태가 존재한다는 것을 입증하였으며[9], Mogtadi 등은 전지의 조작온도가 낮거나 전지에 공급되는 가스의 상대습도가 높을 경우 황화수소에 의해 Pt-S의 형성과 피독으로 인한 성능저하는 낮다는 것을 알아냈다[10-12].

그리고 Uribe 등은 저농도의 황화수소를 단위전지에 피독시킨 후 cyclic voltammetry (CV) 스캔을 통해 전지의 성능을 부분적으로 회복할 수 있다고 밝혔다[13-15].

위와 같이 국외에서는 황화수소의 피독에 관한 연구 결과가 일부 발표되었으나, 국내에서는 아직 연구된 바가 없어, 본 연구에서는 PEMFC

단위전지를 이용하여 황화수소가 anode극의 촉매층에 미치는 영향을 조사하고 순수 수소에 의한 펌러싱효과와 순환전류 전압법 스캔을 통해 피독 후 단위전지의 성능 회복에 관한 연구를 수행하였다.

## 2. 실 험

본 연구에 사용된 단위전지는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 GDL을 포함한 막 전극 접합체 (MEA), 가스켓(gasket), 흑연 블록(graphite block) 그리고 전류 접전체(current collector)로 구성되어 있으며, CCM(catalyst coated membrane)은 미국 Gore사의 5710 MEA로 membrane 두께는 18  $\mu\text{m}$ , 활성면적은 25  $\text{cm}^2$ 이고, 백금 촉매 함유량은 연료극(anode)과 공기극(cathode)에 각각 0.4  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 이며, GDL은 미국 SGL carbon사의 35BC를 사용하였다.

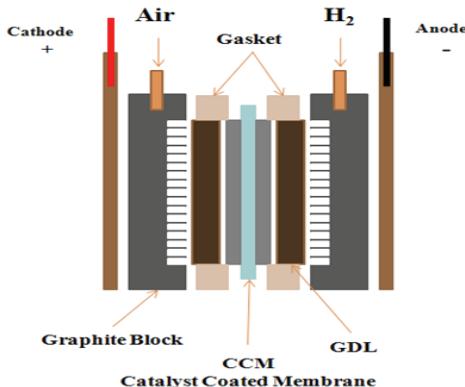


Fig. 1. Schematic cross-section of a PEM single cell.

황화수소 피독을 위해 연료극에 기기 외부의 황화수소 전용 MFC를 통하여 100 ppm으로 희석된  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  실린더를 연결하여 농도를 조절하였다. 그리고 기기 내부의 가습기를 이용하여 수소와 공기의 상대습도를 100%로 유지 하였으며, 단위 셀의 운전 온도는 전류 접전체에 붙어있는 열선으로 조절하였다.

단위전지의 피독 성능평가는 국산 Wona Tech의 SMART2 모델의 단위전지 평가 장치를 사용하여 전류-전압(I-V) 특성과 시간에 따른 전지의 성능변화를 측정함으로써 평가하였

고, Wona Tech의 100W 모델을 이용해 CV를 측정하였다. 단위 전지 평가장치의 개략적인 구조는 Fig. 2에 나타낸바와 같다. 그리고 일본 JEOL사의 주사전자현미경(JSM-5610)을 사용하여 MEA와 GDL의 성분을 분석하여 Fig. 3과 Table 1에 각각 나타내었다.

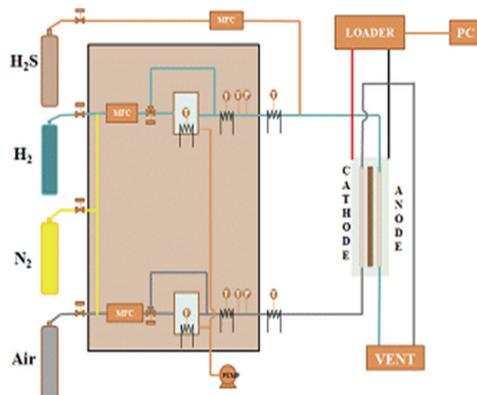


Fig. 2. Schematic diagram of H<sub>2</sub>S poisoning in PEMFC.

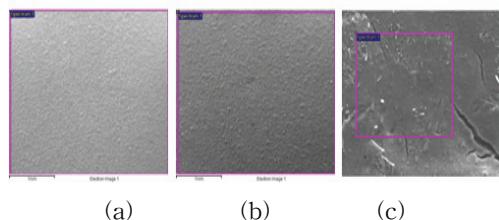


Fig. 3. SEM images of MEA and GDL surface; (a) anode, (b) cathode and (c) GDL.

Table 1. Composition of MEA and GDL Surface before H<sub>2</sub>S Poisoning

Element (wt%)	MEA		GDL
	Anode	Cathode	
C	45.2	44.26	79.05
Pt	29.09	29.88	-
F	18.83	19.11	20.95
O	5.82	5.77	-
S	1.07	0.98	-
Total	100	100	100

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 피독 횟수에 따른 단위전지의 성능변화

먼저 단위전지의 활성화를 위해 순수 수소와 공기를 각각 500 sccm, 1600 sccm을 공급하여, 상대습도 100%에서 I-V를 측정하여 단위전지를 활성화 후 황화수소 피독 전 단위전지의 성능을 측정한 후 30 ppm의 황화수소를 피독하여 피독 전후의 단위전지의 성능을 확인하여 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과 피독 전 단위전지의 초기성능은 0.6 V에서 1.16 A/cm<sup>2</sup>를 나타내었으며, 30 ppm의 황화수소를 피독하였을 때 그 성능이 0.77 A/cm<sup>2</sup>으로 감소하였다. 그 후 CV 스캔을 5회 스캔하여 성능을 회복시킨 결과 0.80 A/cm<sup>2</sup>까지 성능이 회복되었다. 그 후 위 실험을 2회 더 반복하여 단위전지의 성능을 시험한 결과를 Table 2에 나타내었다. 그 결과 황화수소의 피독 횟수가 증가함에 따라 단위전지의 성능이 점차 감소하는 것을 확인하였으며, 피독 후 CV를 스캔 하였을 때 다시 성능이 회복되는 것을 확인하였다.

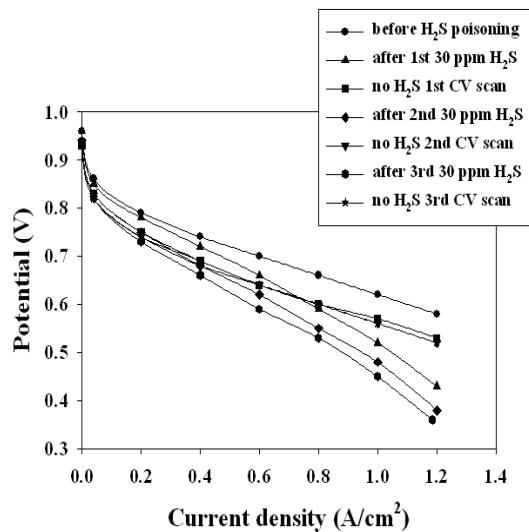


Fig. 4. Polarization curves of single cell after H<sub>2</sub>S poisoning and CV scanning at 65°C(Cell operated at 100% humidity).

Table 2. The Performance of Single Cell after  $\text{H}_2\text{S}$  Poisoning and CV Scanning at 0.6 V

Step	Current density ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	Performance (%)
Original	1.16	100
1st 30 ppm $\text{H}_2\text{S}$	0.77	66.38
1st CV scan	0.80	68.97
2nd 30 ppm $\text{H}_2\text{S}$	0.66	56.90
2nd CV scan	0.80	68.97
3rd 30 ppm $\text{H}_2\text{S}$	0.57	49.14
3rd CV scan	0.80	68.97

### 3.2. 시간에 따른 단위전지의 성능변화

다음으로 피독 시간에 따른 단위전지의 성능 변화를 확인하기 위해 30 ppm의 황화수소가 혼합된 수소를 313 sccm, 공기를 995 sccm을 공급하여 전류밀도 0.5  $\text{A}/\text{cm}^2$ 에서의 단위전지의 성능을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 피독전 단위전지의 성능은 전류밀도 0.5  $\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 0.72 V로 나타났으며, 30 ppm의 황화수소를 피독하였을 때 피독 시작 15분 뒤부터 점차 성능이 감소하여 1시간 피독 후 그 성능이 0.62 V까지 감소하였다. 이어 CV 스캔을 5회 실시하였을 때 전지 성능이 0.69 V까지 회복되었다.

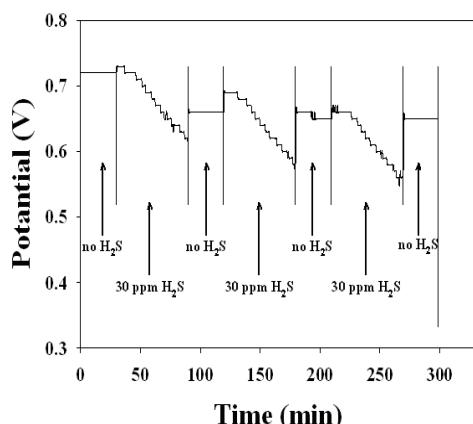


Fig. 5. Potential Change of Single Cell with Exposure to  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  ( $T_{\text{cell}}$  : 65°C, RH : 100%).

복되었다. 그리고 위 시험을 2회 더 반복하여 Table 3에 나타내었다. 그 결과 전류밀도에 대한 전지 성능과 마찬가지로 황화수소의 피독 횟수가 증가함에 따라 전지 성능이 점차 감소하여 3회 피독하였을 때 그 성능이 0.56 V로 초기성능에 비해 약 77.78%가 감소하였으며, CV 스캔을 통한 전지 성능 회복에서는 0.66 V에서 0.65 V로 초기성능에 대해서 약 90.28%까지 회복되는 것을 확인하였다.

Table 3. The Performance of Single Cell after  $\text{H}_2\text{S}$  Poisoning and CV Scanning at 0.5  $\text{A}/\text{cm}^2$

Step	Potential (V)	Performance (%)
Original	0.72	100
1st 30 ppm $\text{H}_2\text{S}$	0.62	86.11
1st CV scan	0.66	91.67
2nd 30 ppm $\text{H}_2\text{S}$	0.57	79.17
2nd CV scan	0.66	91.67
3rd 30 ppm $\text{H}_2\text{S}$	0.56	77.78
3rd CV scan	0.65	90.28

### 3.3. CV 스캔을 통한 전지성능 회복

다음으로 위 실험에서 황화수소 피독 후 단위전지의 성능회복을 위해 연료극과 공극에 수소와 질소의 유량을 각각 300 sccm로 공급하여 0.05V-1.4V에서의 공기극의 산화-환원 곡선을 측정하여 Fig. 6에 각각 나타내었다. 이때 측정 속도는 20 mV/s로 하였다. 그 결과 피독하지 않았을 경우 0.2V 부근의 수소 산화 peak를 확인하였으며, 그 후 물분자에 의한 평탄부, 그리고 1.2 V 부근에서 백금의 산화 peak를 확인하였다.

그리고 Fig. 7에 황화수소 피독 전위의 CV 측정결과를 비교하여 나타내었다. 그 결과 피독 후 CV curve에서 피독 전 1.0 V 이상에서 확인되었던 백금산화 peak가 1.2 V 부근에서 확인되는 것을 확인할 수 있다. 이는 황 피독으로 인해 백금의 산화가 느리게 일어나 더 높은 전위 영역에서 산화가 일어나는 것을 간접적으로 말해준다.

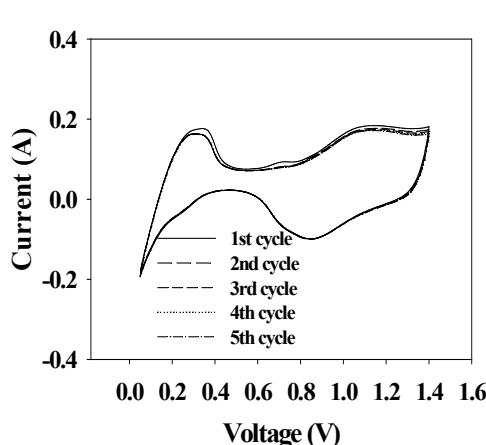


Fig. 6. Cyclic voltamograms of anode part of PEMFC before H<sub>2</sub>S poisoning.

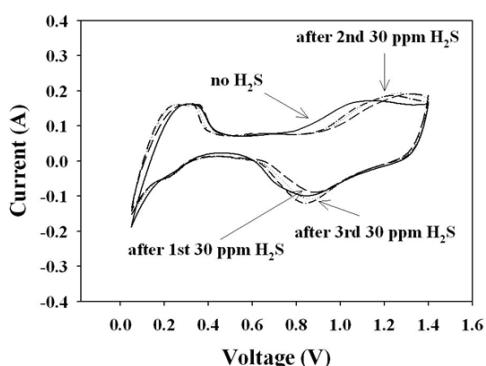


Fig. 7. Cyclic voltamograms of anode part of PEMFC after H<sub>2</sub>S poisoning and 5th CV scanning.

#### 4. 결론

본 연구에서는 연료극에 공급되는 황화수소가 단위전지의 성능에 미치는 영향을 확인한 후 순환전압법을 통해 전지의 성능을 회복한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 첫째, 피독 전 단위전지의 초기 성능은 0.60 V에서 1.16 A/cm<sup>2</sup>이었으며, 30 ppm의 황화수소를 한 시간 동안 피독한 결과 0.77 A/cm<sup>2</sup>로 그 성능이 감소하였다. 둘째, 황화수소 피독 횟수가 증가함에 따라 성능 또한 감소하는 것을 확인하였다. 셋째, 황화수소 피독 후 각 스텝에서 CV 스캔을 5회 실시하였을 때 단위전지의 성능이

초기성능인 0.72 V에 대해 0.65 V (90.28%)까지 회복되는 것을 확인하였다. 이는 1.2 V 이상에서의 전압영역에서 산화되는 것으로 알려진 S가 CV 스캔 측정 범위를 최대 1.4 V까지 측정함으로 인해 백금에 흡착되어있던 S가 산화, 탈착되어 백금의 활성이 다시 회복된 것으로 판단된다.

또한, CV 스캔 뿐만 아니라 피독 후, 단순히 고순도의 수소 가스만 연료극에 주입하여도 약 80% 정도의 성능회복이 가능하였다. 이러한 현상으로 판단할 때 황화수소 가스의 백금 촉매층에의 흡착은 그리 강하지 않음을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 동남권 광역경제권 연계사업의 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 (2009).
2. Q. Yan, Q. Liu, and J. Wu, Modeling CO poisoning and O<sub>2</sub> bleeding in PEM fuel cells, *214th ECS Meeting*, Honolulu, HI, (2008).
3. M. Wilson, C. Derouin, J. Valerio, and S. Gottesfeld. *Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, Atlanta, Georgia, **1**, 1203 (1993).
4. 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*, **13**, 139 (1997).
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. E. Najdeker, E. Bishop, The formation and behaviour of platinum sulphide on platinum electrodes *Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, **41**, 79 (1973).
7. T. Loučka, Adsorption and oxidation of sulfur and of sulfur dioxide at the platinum electrode, *J. Electroanal. Chem.*, **31**, 319 (1971).
8. T. Loučka, The adsorption of sulfur and simple organic substances on platinum electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **36**, 369 (1972).
9. A. Q. Contractor, and H. Lal, Two forms of chemisorbed sulfur on platinum and related studies, *J. Electroanal. Chem.*, **96**, 175 (1979).
10. 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**, 272 (2003).
11. 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 (2005).
12. F. H. Garzon, T. Rockward, I. G. Urdampilleta, E. L. Brosha, and F. A. Uribe, The impact of hydrogen fuel contaminates on long-term PEMFC performance, *ECS Transactions*, **3**(1), 695 (2006).
13. 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).
14. S. Lee, S. H. Jin, Single Cell Performance Recovery of SO<sub>2</sub> Poisioned PEMFC using Cyclic Voltammetry, *J. of Kor. Oil Chemists' Soc.*, **28**(4), 497 (2011).
15. 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 (2006).