

고분자 전해질 연료전지 연료극의 일산화탄소 및 황화수소 농도에 따른 불순물영향에 관한 연구

이은경 · 백재훈 · 이정운[†] · 이승국 · 이연재
한국가스안전공사 가스안전연구원

A Study on Hydrogen Impurity Effect in Anode of Proton Exchange Membrane Fuel Cell on Various Concentration of CO and H₂S

EUN-KYUNG LEE, JAE-HOON BAEK, JUNG-WOON LEE[†], SEUNG-KUK LEE, YEON-JAE LEE

Institute of Gas Safety R&D, Korea Gas Safety Corporation 1390 Wonjung-ro,
Maengdong-myeon, Eumseong-gun, Chungcheongbuk-do, Korea

Abstract >> Hydrogen town in Republic of Korea was established in 2013. Hydrogen as a byproduct produced by various processes of factories is used in hydrogen town facilities. As cell performance is affected by contaminations in fuel gas, various standards about impurities of fuel have been determined by many countries. This study shows performance degradation of single cell with impurities concentrations. Traces of carbon monoxide (CO) and hydrogen sulfide (H₂S) can cause considerable cell performance losses. For comparing the performances by poisoning of CO, acceleration test, I-V curve, constant current are performed. Both the CO and H₂S poisoning rate are a function of their concentration. With the higher concentrations the higher poisoning rates are observed. And, it was confirmed that, oxidation behavior and side reaction generation are not affected. Under the lower H₂S concentration condition, the poisoning rate is much higher than that of CO because of its different adsorption intensity. It can be possible that the result of this study can be used for enacting regulation as a baseline data.

Key words : Proton Exchange Membrane Fuel Cell(고분자 전해질 연료전지), Unit Cell(단위셀), Hydrogen Impurity(수소 불순물), Acceleration Test(가속실험), Constant Current Test (정전류인가실험)

1. 서 론

최근 에너지 패러다임 변화에 따른 환경정책의 강화에 따라 이산화탄소 저감기술 및 신재생에너지 기술개발이 활발하게 이루어지고 있다¹⁾. 특히, 2013년

7월 세계 최대 규모의 수소타운이 울산에 완공되면서 수소 에너지 인프라 및 수소관련 산업들을 다양한 분야로 적용 가능하도록 기술개발이 요구되고 있다. 현재 수소 에너지를 전기 및 열에너지로 변환시키는 수소·연료전지를 적용하는 연구가 각광받고 있는데, 여러 형태의 연료전지 중 기술개발 성숙도가 가장 높은 고분자 전해질 연료전지는 촉매 상에서 전기화학반응이 진행되므로 연료인 수소의 품질이

[†] Corresponding author : wooni@kgs.or.kr

Received : 2016.**.** in revised form : 2016.**.** Accepted : 2016.**.**

Copyright © 2016 KHNES

Table 1 Comparative table of hydrogen quality standards

Impurity	Unit	Hydrogen town detection limit	CGA G-5.3					
			ISO 14687-2	ISO 14687-3	Type 1			
					General industrial applications	Fuel, hydrogenation, and water chemistry application	Analytical instrumentation, propellant application, and fuel cell	Semiconductor, analytical, speciality application and fuelcell
H ₂	% (mol/mol)	99.90 <	99.97	99.90	99.95	99.99	99.995	99.999
Water	μmol-mol	Non-condensing	5	Non-condensing	-	-	-	-
Total hydrocarbons	μmol-mol	Non-condensing	2	2	10	5	0.5	1
O ₂	μmol-mol	100 >	5	50	10	5	1	1
He	μmol-mol	-	300	1000	-	-	-	-
N ₂	μmol-mol	400 >	100	1000	400	25	2	2
Ar	μmol-mol	-	100	1000	-	-	-	-
HCHO	μmol-mol	-	0.01	0.01	-	-	-	-
CO ₂	μmol-mol	1 >	2	2	10	0.6	-	2
CO	μmol-mol		0.2	0.2	10	0	-	2
Total sulfur compounds	μmol-mol	0.1 >	0.004	0.004	-	-	-	-
HCOOH	μmol-mol	-	0.2	0.2	-	-	-	-
NH ₃	μmol-mol	-	0.1	0.1	-	-	-	-
Halogen compounds	μmol-mol	-	0.05	0.05	-	-	-	-

Table 2 Comparative table of hydrogen quality standards

Impurity	Unit	Hydrogen town detection limit	Safety management High pressure Gas Detection Limit
H ₂	% (mol/mol)	99.90 <	99.9 <
Water	μmol-mol	Non-condensing	5 >
Total hydrocarbons	μmol-mol	Non-condensing	2 >
O ₂	μmol-mol	100 >	50 >
He	μmol-mol	-	0.1 >
N ₂ /Ar	μmol-mol	400 >	
CO ₂	μmol-mol	1 >	2 >
CO	μmol-mol	0.1 >	0.2 >
Total sulfur compounds	μmol-mol	-	0.004 >
HCOOH	μmol-mol	-	0.2 >
HCHO	μmol-mol	-	0.01 >
NH ₃	μmol-mol	-	0.1 이하
Halogen compounds	μmol-mol	-	0.05 이하
Particle concentration	mg/kg	-	1 이하

성능 및 내구성에 직접적으로 영향을 미쳐 수소 연료안의 CO, SO_x 등 불순물이 연료극 촉매 성능에 영향을 미친다. 따라서 연료극 촉매 성능에 영향을 미치는 CO, SO_x 등의 허용범위 설정이 중요하다.

상기 품질기준의 규격화 기준이 될 수 있는 국내의 주요 수소품질 기준사례를 Table 1에 나타내었다. 현재 국내에서 운영되고 있는 수소타운 안전관리 지침과 CGA (Compressed Gas Association) G-5.3²⁾, ISO (International Organization for Standardization) 14687-2³⁾, ISO 14687-3⁴⁾의 내용을 각각 수소 순도 및 전황량, 산소, 질소, CO 등의 불순물을 바탕으로 기준 현황을 비교하였다. 특히, CGA G-5.3은 응용처의 등급을 나누어 각각의 응용처에서 사용할 수 있는 수소 연료의 품질을 규정하고 있다. 기체 수소 연료로는 B, D, F, L 등급이 있는데 B등급은 일반 산업용도, D등급은 수소화합물을 제조할 경우, F등급은

분석 및 측정용 L등급은 반도체 등 특수목적으로 크게 구분할 수 있다. 특히, 수소타운의 수소 이용기기인 고분자전해질 연료전지는 비교적 고순도의 F등급과 L등급을 사용하도록 규정하고 있다. 국내 수소타운 안전관리 지침의 경우, 수소 순도는 99.90 mol-%로 ISO 14687-3과 같은 기준을 적용하고 있지만 CGA G-5.3의 경우에는 F등급에서 99.995 mol-%, L등급에서 99.999 mol-%를 수소순도 기준으로 정해놓고 운영 중에 있다. 연료전지 스택의 성능에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 판단되는 황과 CO의 경우에는 황이 국내 수소타운 안전관리 지침은 0.1 μmol/mol로 0.004 μmol/mol의 ISO와 CGA보다 완화된 기준을 적용하고 있고, CO/CO₂의 경우에는 1 μmol/mol로 2 μmol/mol의 CGA와 2.2 μmol/mol의 ISO 규정보다 강화된 기준을 적용하고 있다. 전황량과 CO의 경우, 수소를 직접 연료로 이용하는 연료전지 시스템은 기

존의 도시가스를 이용하는 시스템에서 탈황장치와 CO제거기 등 관련 부품을 제외시킬 가능성이 매우 높기 때문에 특히 정확한 품질 기준을 제시할 필요가 있다. 또한 CO와 CO₂의 경우 수소 타운 지침기준이 따로 분리되어야 함에도 함께 관리되고 있어 이를 세분화시킬 필요가 있다.

산소 함유량의 경우도 해외 기준이 국내 기준보다 비교적 엄격한 기준을 제시하고 있다. 또한 수소타운에 설치된 PEMFC 시스템 성능 저하의 주요 요인인 일산화탄소 함유량의 경우, ISO 14687-2와 ISO 14687-3이 0.2 ppm으로 가장 엄격한 기준을 제시하고 있으나 국내 규격과 CGA G-5.3은 1 ~ 2 ppm으로 완화된 기준을 운영하고 있어 수소품질 실증평가 등을 통해 국내 운영 환경에 적합한 기준 제시가 필요하다. 최근 국내에서는 ‘연료전지용으로 사용되는 수소가스 품질기준’에 대한 고압가스 품질기준 및 검사방법이 고시되어 차량용, 건물용, 발전용 등 모든 응용처의 연료전지에 대한 수소품질 방향을 제시하였다⁵⁾. 본 연구를 통해 국내 건물용 고분자 전해질 연료전지의 수소품질실증연구를 통하여 수소 타운 안전관리 지침의 품질검사 기준을 현실에 맞게 합리화 하는 것이 수소타운 보급 확산에 도움이 될 것이다. 본 연구에서는 다채널 단위스택 평가 장치의 단위전지 성능평가를 통하여 연료전지 스택 연료극의 불순물에 의한 영향을 확인함으로써 부생수소의 품질에 따른 고분자 전해질 연료전지의 성능저하 영향을 실증하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 다채널 단위스택평가 장치를 통해 불순물이 포함된 수소표준가스를 사용하여 수소연료의 불순물 농도 및 종류에 따른 고분자 전해질 연료전지 성능저하에 대한 실증시험을 실시하였다. 99.9999% 고순도 수소에 수 ppm의 표준가스로는 CO, H₂S, 등이 각각 포함된 다양한 농도의 표준가스를 사용하였다. 실험은 다채널 단위스택평가장치(WonATech, SMART2

Table 3 Specification of component for the Unit cell

Unit cell specification		
Component		Specification
Anode	Cell size	25 cm ² (5×5)
	Material	Pt/C (0.1 mgPt/cm ²)
	Operation temperature	80°C
Cathode	Cell size	25 cm ² (5×5)
	Material	Pt/C (0.4 mgPt/cm ²)
	Operation temperature	80°C
Operating condition		
Fuel / Oxidation	H ₂ (99.9999%) / Air (99.999%)	
Humidifier	Anode / Cathode = 100 / 100%, 70°C	
Acceleration Test	H ₂ : Air = 2 : 2	
IV curve H ₂ /Air (ccm)	H ₂ : Air = 600 : 2000	

PEM)를 이용하여 실험을 진행하였다. 다채널 단위스택평가장치의 경우 2개의 채널로 구성되어있으며, 표준가스의 ppb단위까지 희석이 가능하도록 설계하였다.

실험에 사용한 unit cell의 정보 및 구동조건은 아래 Table 3에 나타내었다. 단위전지의 성능평가는 크게 Acceleration Test와 Constant Current Test 두 가지 방법으로 측정하였다. 먼저 Acceleration test는 측정 전에 I-V curve를 측정한 후, 순수수소를 사용하여 0A부터 40A까지 1A/min 간격으로 전류증가에 따른 전압을 25회 반복해서 측정한 후 표준가스를 연료로 사용하여 Acceleration Test를 진행하였다. 마지막 Acceleration Test가 진행된 후에 I-V curve를 측정하는 것으로 실험을 반복 실시하였다. Constant Current Test는 전류 10A를 인가한 상태로 유지시켜 전압강하를 확인하였다. 노출시킨 CO의 농도에 따른 변화를 관찰하기 위해 3, 7, 10, 15 ppm 농도에서 실험을 진행하였고, 다른 불순물에 대한 영향도 확인하기 위해 CO만큼 성능저하에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있는 H₂S를 이용하여⁶⁻⁸⁾ 같은 조건으로 실험을 진행하였다. Acceleration Test, Constant current Test에 대한 실험조건(Current, Time, Step 등)을 명

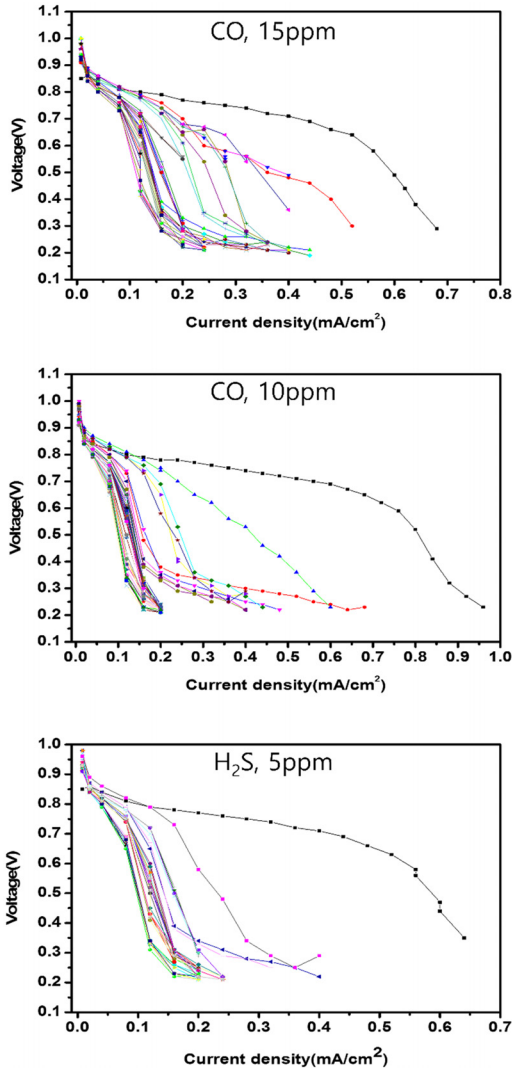


Fig. 1 Comparison the acceleration test results of 10 ppm, 15 ppm CO and 5 ppm H₂S

확하게 확립한 후 실험을 진행해 정량적인 데이터를 얻어 기존 문헌들과 비교하여 열화인자의 영향성 및 경향성을 규정함으로써 신뢰성을 확보하고자 하였다.

3. 실험결과

3.1 Acceleration Test

고분자전해질 연료전지 단위전지의 수소연료극의

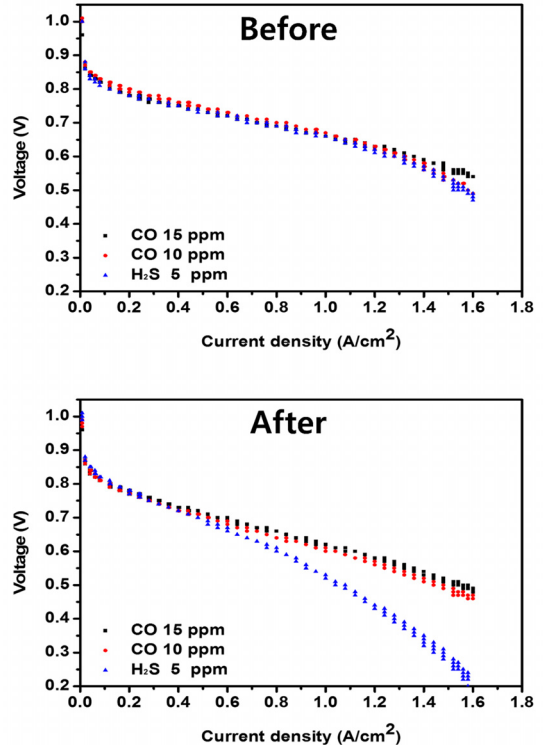


Fig. 2 Comparison the I-V curve results of 10 ppm, 15 ppm CO and 5 ppm H₂S

불순물 영향을 파악하기 위하여 acceleration test를 진행하였고, 한 회당 대략 6시간가량 운전시켜 총 25회를 구동시킨 결과데이터를 Fig. 1에 나타내었다.

10, 15 ppm CO, 5 ppm H₂S 인 경우 모두 두 번째 부터 산화거동이 크게 변하였고, 나머지는 전 구간에서의 산화거동형태는 유사하나 각 구간에서의 전압강하 정도는 조금씩 차이가 나는 것을 확인할 수 있었다. 특히 ohmic loss 구간에서는 일정 횟수가 지나자 회복되지 않고 성능이 계속 감소하였으며, 횟수가 늘어날수록 저항값이 더욱 커져 불안정해진 것으로 보인다⁹⁾. 해외 기준에서 제시된 불순물 기준과 유사하게 본 연구결과에서도 CO 보다는 H₂S의 성능저하가 더욱 큰 것을 확인할 수 있었으며^{6,10)}, 이는 acceleration test 전, 후로 측정된 I-V curve에서 확실히 드러났다.

Fig. 2와 같이 Acceleration Test 전의 curve는 조금

씩의 차이는 있으나 산화거동의 형태는 유사한 경향을 나타내고, 크게 전압강하의 차이가 보이지 않았으나(대략 0.63 V, @1.2 A/cm²) 반복실험 후 그 차이가 뚜렷하였다. 0.8 A/cm²에서 0.66 V (CO, 10 ppm), 0.64 V (CO, 15 ppm), 0.6 V (H₂S, 5 ppm)순으로 측정되었으며, 이보다 고 전류인 1.2A/cm²에서는 0.58 V (CO, 10 ppm), 0.56 V (CO, 15 ppm), 0.43 V (H₂S, 5 ppm)로, 큰 전압강하를 나타내었다. 저전류 영역인 activation loss구간에서는 피독에 의한 영향을 적게 받은 것으로 보이나, 전압이 낮아지는 ohmic loss구간부터 점차 영향을 받아 급격하게 성능이 저하되는 것을 확인할 수 있다. 1.2 V이하의 전압구간에서는 황 탈착 반응이 일어나지 않는 황의 특성 때문인 것으로 보인다. H₂S가 Pt촉매와 반응하면 Pt-S의 형태로 결합하는 것으로 알려져 있다. 그리고 Pt-S로 결합된 황은 삼산화황(sulfur trioxide, SO₃)과 황산이온(sulfate, SO₄²⁻)등의 형태로 탈착되는데, 이 반응은 1.2 V의 높은 전압조건에서 일어나므로 그 이하의 전압조건에서는 황 탈착 반응이 일어나지 않아 성능저하를 유발한 것으로 보인다⁶⁾. 뿐만 아니라 전극층에 노출된 H₂S로 인해 침식되어 전극층 두께가 일부 감소되어 성능저하에 영향을 미쳤을 가능성도 배제할 수 없다.

3.2 Constant Current Test

또한 본 연구에서는 불순물을 장기간 노출 시 전압강하의 변화를 확인하기 위해 constant current test를 실시하였다. 다채널 단위스택평가 장치를 사용하였고, 측정은 전류 10 A를 걸어 준 상태로 유지시켜 전압강하를 측정하고 산화거동형태를 분석하였다. 10, 15 ppm CO balance/수소(99.9999%)표준가스를 주입하고, 전류 10A를 일정하게 유지시켜 constant current mode로 test를 진행하였다. constant current mode로 20회 중 1, 5, 10, 15, 20회에 해당하는 전압강하 curve를 Fig. 3에 나타내었다. 전류 10 A를 걸어준 후 급격하게 성능이 저하되었으며, 일정시간이

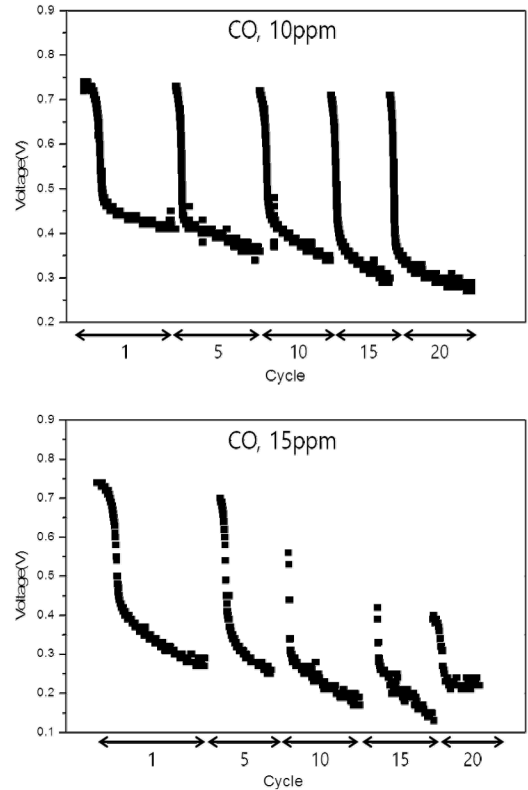


Fig. 3 Comparison between CO concentration (10, 15 ppm) and Constant Current mode

지나자 성능저하 폭이 완화되는 거동을 보였다. 횟수가 반복되면서 전체적으로 성능이 저하되었으며, 15 ppm CO의 경우 15, 20회 부터는 실험값이 불안정한 형태를 보임을 확인할 수 있었다. 10, 15 ppm CO의 경우 모두 전체적인 거동은 유사한 것을 알 수 있으며, constant current test, acceleration test 결과를 미루어 보아 피독 농도가 성능저하에 큰 영향을 미치나, 산화거동 형태에는 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있었다. 피독 농도가 크다고 해서 새로운 부반응이 일어나지는 않는다는 것을 확인하였으나, 다른 피독 농도에서도 역시 같은 거동을 나타내는지 확인하기 위해 다른 농도로 constant current 실험을 진행하였다. Fig. 4에서는 3, 7, 10, 15 ppm CO 등 다양한 농도의 표준가스를 이용하여 각 단위전지의 CO농도에 의한 성능평가 결과를 나타내었고, 대조군으로 순

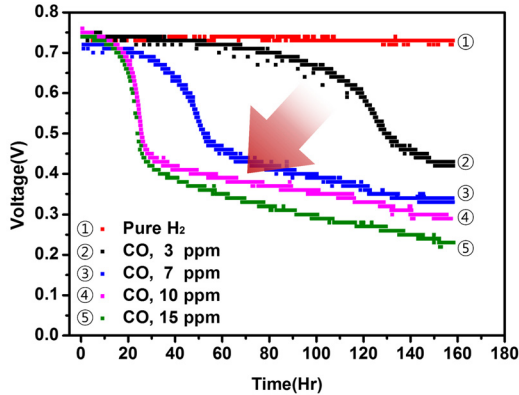


Fig. 4 Curves of Time versus Voltage for CO concentration

수소농도 측정하였다.

순수수소의 경우 전류 10 A를 걸어주어도 성능저하가 일어나는 구간이 보이지 않고 일정하게 유지되었으나, CO가 피독된 셀의 경우 피독량에 따라 전압강하정도가 차이가 나는 것을 확인할 수 있었다. OCV (Open Circuit Voltage) 이후 일정구간에서 성능이 크게 저하하다가 0.4~0.5 V구간에서 성능저하 폭이 완화되는 산화거동을 보였다. 예상대로 CO 피독량이 클수록 성능이 저하되었으나, 그에 따른 부반응 형성 및 산화거동의 변화는 발생하지 않는 것을 확인할 수 있었다. 수소 연료극의 황에 대한 영향을 알아보기 위하여 5 ppm H₂S 역시 같은 조건을 실험하였고, CO피독량과 H₂S 피독량에 따른 constant current test 결과를 Fig. 5에서 나타내었다.

H₂S의 피독량이 CO의 피독량 보다 적음에도 성능에 크게 영향을 받는 이유는 각 물질이 가지는 adsorption intensity의 차이에 기인한다. 본 조건에서 H₂S의 adsorption intensity가 CO의 adsorption intensity보다 낮았기 때문에 성능이 크게 저하한 것으로 보인다^{11,12)}. 본 반응에서는 반응할 수 있는 면적인 Triple phase boundary의 형성이 매우 적게 일어나 반응 면적이 크게 줄어들었기 때문으로 보인다^{6,8)}. 그로 인해 CO불순물 보다 H₂S에 충분한 내성을 갖고 있지 못해 저해 영향을 크게 받은 것으로 확인되었다. 이를

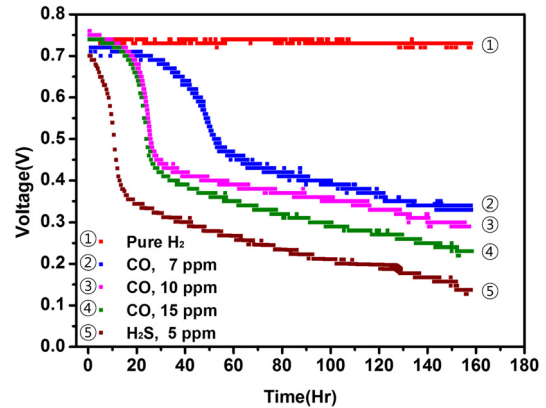


Fig. 5 Curves of Time versus Voltage for all samples

뒷받침하는 문헌으로, H₂S를 1.2 ppm 으로 25시간 노출시키자 100 mA/cm²에서 셀 전압이 300 mV 이상 저하된 연구결과가 보고된 바 있다¹²⁾. H₂S 피독 운전은 운전온도와 부하정도에 따라 민감하게 영향을 받으며, 70°C에서 H₂S를 50 ppm으로 노출시키자 CO를 50 ppm 노출시킨 것보다 성능이 더 크게 저하되는 것으로 밝혀졌다. 이는 연료전지 anode의 Pt촉매는 CO불순물보다 황성분에 충분한 내성을 갖고 있지 못하기 때문으로 밝혀졌다.

4. 결 론

본 연구에서는 수소타운에 적용되는 건물용 고분자전해질 연료전지의 수소품질 실증 실험을 통하여 단위셀 연료극에 가장 민감하게 성능을 저하시키는 CO 및 H₂S에 의한 영향을 분석하였다. CO의 피독량이 증가함에 따라 전압강하가 커 성능저하에 큰 영향을 미치는 것을 확인하였으며, constant current test, acceleration Test 결과를 미루어 보아 피독 농도가 성능저하에 큰 영향을 미치나, 부반응 생성이나 산화거동형태에는 영향을 미치지 않는다는 것을 확인할 수 있었다. H₂S의 경우 피독량이 CO보다 적음에도 성능저하에 크게 영향을 받았는데, 이는 CO, H₂S 각 물질의 adsorption intensity의 차이에 기인한 것으로, H₂S

의 adsorption intensity가 CO의 adsorption intensity 보다 낮았기 때문에 성능이 크게 저하한 것으로 보인다. 본 실험을 통해 불순물이 연료전지 연료극에 미치는 영향을 확인할 수 있었으며, 본 연구 결과를 토대로 수소타운에 공급되는 연료에 적합한 품질 기준을 합리화하여 수소 이용 기기의 성능과 안전성을 확보하는데 기여하고자 하였다.

후 기

본 연구는 2013년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(No.20132010500010).

References

1. Yeong Su Jeong, Jaeheum Jung, Chonghun Han, "Improvement of Post-combustion CO₂ Capture Process using Mechanical Vapor Recompression", KIGAS, Vol. 20, No. 1, 2016, pp. 1-6.
2. Compressed Gas Association, Commodity specification for hydrogen, CGA-5.3, 2011.
3. International Organization for Standardization, PEM fuel cell applications for road vehicles, ISO 14687-2, 2012.
4. International Organization for Standardization, PEM fuel cell applications for stationary appliances, ISO 14687-3, 2014.
5. Ministry of Trade, Industry and Energy, "Notification on quality standard and quality inspection method, etc. of High-Pressure gas", Notification NO. 2016-2 of MOTIE, 2016.
6. R. Mohtadi, W.-k. Lee, S. Cowan, J. W. Van Zee, M. Murthy, "Effects of hydrogen sulfide on the performance of a PEMFC", Electrochemical and solid-state letters, Vol. 6, 2003, pp. 272-274.
7. H. Li, C. Song, J. L. Zhang, and J. Zhang, "PEM Fuel Cell Electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications", Springer, 2008, pp. 332-336.
8. Vijay A. Sethuraman, John W. Weidner, "Analysis of Sulfur Poisoning on a PEM Fuel Cell Electrode", Electrochimica Acta, Vol. 55, No. 20, 2010, pp. 5683-5694.
9. T. E. Springer, T. Rockward, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, "Model for Polymer Electrolyte Fuel Cell Operation on Reformate Feed: Effects of CO, H₂ Dilution, and High Fuel Utilization", J. Electrochemical Society, Vol. 148, No. 1, 2001, pp. A11-A23.
10. Shi. W, Yi. B, Hou. M, Jing. F, Yu. H, Ming. P, "Hydrogen sulfide poisoning and recovery of PEMFC Pt-anodes", J. Power source, Vol.165, 2007, pp. 814-818.
11. Shi. W, Yi. B and Hou. M, Shao. Z, "The effect of H₂S and CO mixtures on PEMFC performance", J. Hydrogen energy, Vol. 32, 2007, pp. 4412-4417.
12. Shi. W, Yi. B and Hou. M, Jing. F, Yu. H, Ming. P, "The influence of hydrogen sulfide on proton exchange membrane fuel cell anodes", J. power sources, Vol. 164, 2007, pp. 272-277