

Pt/Ru 촉매의 CO 내구성 향상 및 고분자 막 내구성에 미치는 영향

심우중, 김동환, 최서희, 김기중, 안호근, 정민철, 박권필*
 순천대학교 공과대학 화학공학과
 (parkkp@sunchon.ac.kr*)

Effect of Pt/Ru Catalyst on CO Tolerance and Membrane degradation

Woo-jong Sim, Dong-whan Kim, Seo-hee Choi, Ki-joong Kim, Ho-Geun Ahn, Min-chul Jung,
 Kwonpil Park*
 Dept. of Chemical Engineering, Sunchon National University
 (parkkp@sunchon.ac.kr*)

서론

백금은 고분자 전해질 연료전지의 수소산화 및 산소환원의 표준 촉매로 쓰이고 있다. 특히 산성 조건에서 높은 안정성과 낮은 활성화 과전압으로 인해 PEMFC anode 촉매로서 그 위치는 독보적이다. 한편 PEMFC용 수소는 탄화수소 화합물 즉 천연가스, 메탄올, 가솔린의 개질반응으로부터 공급 받는데 개질 반응 후에 개질 가스에 CO가 약간 포함된다. 그러나 몇ppm의 작은 양의 CO라도 PEMFC 운전온도인 60-90℃에서 백금 촉매에 강하게 흡착되어 촉매 활성을 방해한다¹⁾. Ru은 수소 산화 촉매 역할을 하지 않고 0.45V 전위에서 금속 표면에 산화물 및 수산화물을 형성하는 것으로 밝혀졌다. 1960년대에 Pt/Ru 촉매가 수소 산화에 있어서 CO 촉매독에 내성이 있다는 기초적인 연구가 있었는데²⁾, CO 산화 과전압이 Pt에 비해 Pt/Ru상에서 낮아지는 것과 관련 있는 것으로 보고되었다³⁾. Iwase 등에 의해 다른 2금속 촉매 전극들과 비교해 Pt/Ru 합금이 CO 내성이 뛰어나다고 발표하였다⁴⁾. CO가 anode에 유입되면 농도와 온도에 따라 촉매 표면에 흡착되어 활성표면을 막는다. 그 결과 수소 산화반응(HOR)속도가 낮아지고 HOR이 연료전지의 율속반응이 되어 성능을 감소시킨다. 성능 감소를 막기 위해 CO에 내성(tolerance)을 갖는 촉매가 필요하다. Pt/Ru촉매는 Pt 촉매에 비해 CO가 존재할 때 같은 전류밀도에서 수소 산화 속도를 증가시키는 효과가 있었다. Friedrich등이 이 효과에 대한 메카니즘으로 생각하는 것은 오염된 Pt/CO site와 이웃한 Ru-OH site의 반응에 근거한다⁵⁾. 낮은 anode 과전압에서 Pt상의 CO가 Ru상의 OH와 반응해 CO₂ 와 H⁺ 전자를 생산하는 반응을 하게 돼 CO는 없어지고 전류량을 증가시키게 된다. 물 존재하에서 Ru가 oxide나 hydroxide를 형성하는 것이 순수 Pt보다 약 0.4V 아래에서 가능해 Pt/Ru 촉매가 CO를 산화시켜 내성을 갖는데 유리하다. Giorggi등은 Pt/Ru촉매의 CO내성에 대해 전기적인 효과라고 본다고 했는데 즉 Pt/Ru 상에서 CO의 흡착력이 감소하기 때문이라는 것이다⁶⁾. Pt/Ru 촉매가 CO에 내성이 있으나 원래 Ru가 수소 산화능력이 없어 Ru 첨가에 의해anode의 수소산화 능력을 감소시키는 문제가 있다. 최근에 고분자막의 열화는 고분자 막 자체와 운전 조건 등에 의한 것보다 촉매에서 발생시키는 열화물질이 더 중요하다는 연구자들이 있어⁷⁾ 전극의 촉매가 변했을 때 막 열화에 미치는 영향도 파악되어야 한다. 그래서 이 Pt/Ru 촉매가 고분자 전해질막 열화에는 얼마나 영향을 줄 지 알아보려고 하였다.

실험

1. 촉매 및 MEA

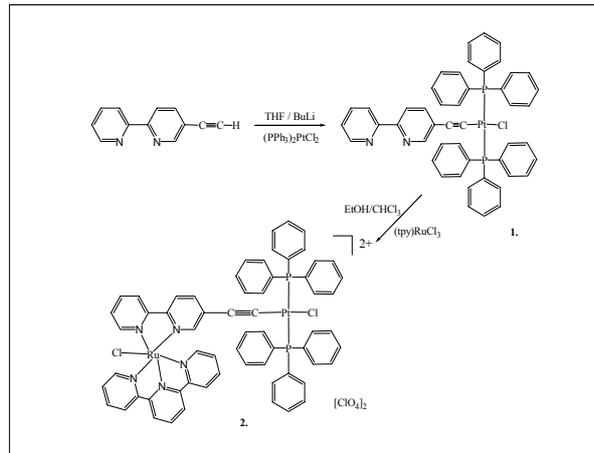


Figure 1. Expect mechanism of reaction

Ru-bpy-Pt-Cl (**2**)를 증류수와 PVP(계면활성제)를 섞은 용액에 NH_4HCO_3 (환원제)를 넣었다. 카본블랙 상용담체인 Vulcan XC-72을 유기용매인 부탄올에 2시간 동안 분산시킨 후 합금 입자를 20°C 에서 2시간 동안 천천히 첨가하여 교반시켰다. 제조된 Pt-Ru/Vulcan XC-72 촉매를 에탄올로 여과□□세척과정을 거친 후, 12시간 진공건조하였고 열처리를 통해 촉매 제조를 완료하였다. 만들어진 촉매와 Pt/Vulcan XC-72 촉매(40 wt.40% E-TEK)를 이용하였고 이를 Nafion용액(5 wt.%, Fluka)과 IPA(iso-propyl alcohol)로 혼합하여 잉크를 만들었다. 5cm^2 Nafion112막에 N_2 gas로 GP-2(Fuso SEIKI)를 사용하여 spray하여 MEA를 만들었다.

2. 단위전지 및 내구성 실험

전극 크기 5cm^2 셀에 MEA와 테프론 가스켓을 넣고 100토오크로 체결하였다. 셀의 온도는 70°C , anode humifier 온도 70°C , cathode humifier 온도 70°C 로 하여 수분을 공급하였고, cathode는 공기를 296ml/min로 anode는 수소를 93ml/min 으로 상압에서 공급하였다. 일정 전류에서 12시간 활성화 시킨 후 I-V 성능 측정을 하였다. CO의 공급은 humidifier 가기 전 수소 공급 라인 중간에 6-port valve를 연결해서 pulse로 주입하였다. 일정 전류밀도에서 운전하면서 CO를 주입하고 측정된 전압 변화로서 셀의 성능변화를 비교하였다. 고분자 막의 열화 정도를 측정하기 위해 FER(Fluor Emission Rate)를 측정하였다. cathode 와 anode의 condenser에서 약 20시간 응축수를 받아 이 응축수에 있는, 고분자로부터 떨어져 나온 불소 이온농도를 불소이온선택성전극(Ion selective electrode meter)을 이용해 측정하였다.

결과 및 고찰

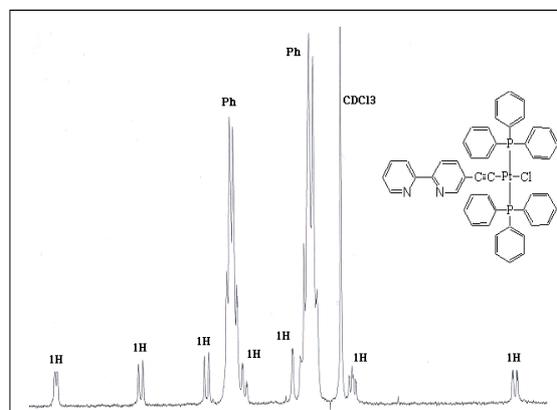


Figure 2. H-NMR data of complex 1.

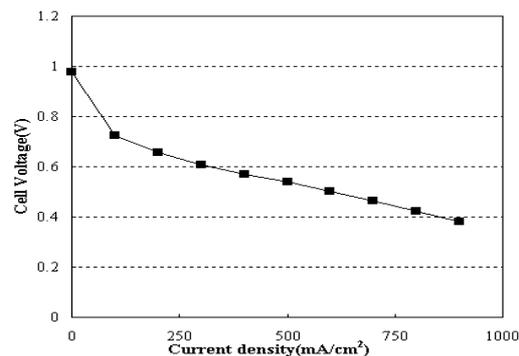


Figure 3. Performance of MEA prepared with spray method using Pt/C particles(Pt 40wt%) and Nafion 112

그림 2는 금속 콜로이드(bimetallic colloids) 방법에 의해 전극 촉매 전구체를 만들기 위한 첫 단계로 complex1의 NMR 분석결과다. 이 방법에 의하면 공정이 복잡하기는 하지만 Pt/Ru 비를 정확히 맞출 수 있으며 열 처리과정에서 입자 성장이 없는 분산이 잘된 작은 합금입자를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 많은 연구그룹에서 Pt/Ru 비가 CO 내성에 미치는 영향에 대해서 연구 하였는데 Pt/Ru 비는 내성에 많은 영향을 주는 것으로 보고되었다. Pt와 Ru가 카본에 담지 시 따로 따로 들어가면 표면에서 그 비를 맞추기가 힘든데 이 금속 콜로이드 방법에 의해 가능하게 되었다. Russell 등⁸⁾은 잘 합금이 된 즉, 균일하게 두 금속이 분포되었을 때 낮은 CO 산화반응 전압이 낮음을 보고하였다. Pt와 Ru가 인접해 있어야 하지만 흡착된 CO그룹의 이동성 때문에 CO의 전기화학 산화반응을 위해서는 Pt와 Ru가 10 nm 정도의 거리에 있어도 된다고 Friedrich 등⁵⁾은 말하였다. 그래서 본 방법이 CO 산화에 유리함을 알 수 있다. 그림 3은 본 실험에서 사용한 spray 방법에 의해 제조한 MEA의 성능을 측정한 결과다. 성능값이 낮는데 CO 내성 및 막 내구성 변화를 측정하는데는 문제가 없어보여 이 MEA를 기준으로 실험하였다. 그림 4는 일정전류조건에서 CO를 주입후 전압 변화를 측정한 것이다. CO를 주입하면 CO가 백금에 흡착되어 수소산화를 방해하므로 성능감소를 보이다가 회복됨을 보이나 CO 주입전보다 약간 낮은 값에 도달하였다. 그림 5는 anode 촉매를 Pt와 Pt/Ru로 했을때 Nafion 막의 불소이온 유출속도로 막 열화 속도를 비교한 것이다. 전극촉매가 막 열화 속도에 영향이 있고, Pt/Ru 촉매가 Pt 촉매보다 Nafion막을 10배 이상 빠른 속도로 열화시킴을 보였다.

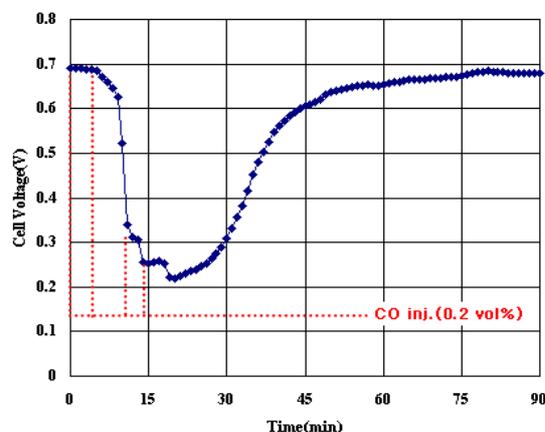


Figure 4. Change of cell voltage by injection of CO(0.2 vol%) in H₂ for 90min at a constant current density of 0.6 Acm⁻². Testing Conditions: Pt/C catalyst cathode and anode, Total loading: 2.18mg Ptcm⁻², Stoich 1.5/2(H₂/air).

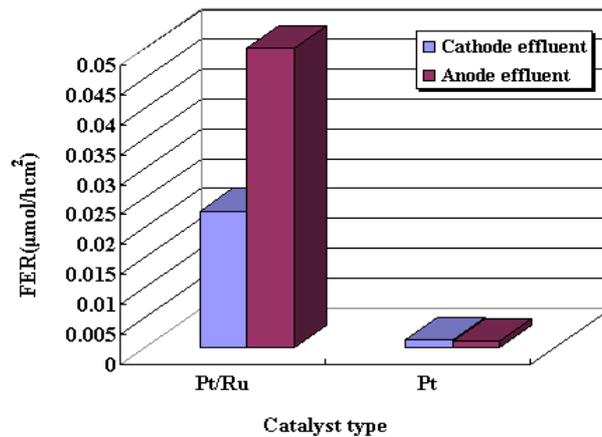


Figure 5. Anode and Cathode FER from a standard cell with Nafion 112 membrane tested at 80°C, 30% RH and different catalyst type

결론

본 실험 결과를 간단히 요약하면, 이 금속 콜로이드 방법에 의해 Pt와 Ru 거리가 일정하고 분산도가 좋은 촉체를 만들 수 있음을 보였다. 그리고 CO에 의해 Pt/C의 성능이 감소하고 Pt/Ru 촉매가 Pt 촉매보다 Nafion막을 더 열화시킴을 보였다.

감사

본 논문은 교육인적자원부·산업자원부의 출연금으로 수행한 순천대학교 산학협력중심대학육성사업의 연구결과입니다.

참고문헌

- 1) U. Stimming, H. F., Oetjen, V. M. Schmidt and F. Trila, J. Electrochem.Soc., 143, 3838(1996).
- 2) L.W.Niedrach,D.W.McKee, J. Paynter and I. F. Danzig, Electrochem. Technol., 5, 318(1967).
- 3) Hubert A. Gasteiger, N. M. Markovic and P. N. Ross, J. Phys. Chem., 99, 8290(1995).
- 4) M. Iwase and S. Kawatsu, EVS-13, International Electric Vehicle Symposium, 13th, Japanese Electric Vehicle Association, Tokyo, Japan, Vol. 1, p. 675(1996).
- 5) K. A. Friedrich, U. Linke and J. Stumper, J. Electroanal. Chem., 402, 123(1996).
- 6) L. Giorgi, A. Pozio, R. Giorgi and S. Turtu, J. Appl. Electrochem., 31, 3225(2001).
- 7) V. O. Mittal, H. R. Kunz and J. M. Fenton, J. Electrochem. Soc., 153(9), A1755-A1759(2006).
- 8) A. T. Russell, S. Maniguet, R. J. Mathew and D. Tompsett, J. Power Sources, 96, 226(2001).