Au/C 필터의 CO 내구성 향상 및 고분자 막 열화와의 관계

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

Effect of Au/C filter 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 고분자전해질 연료전지(PEMFC)의 수소산화 및 산소환원의 표준 촉매로 쓰이고 있다. 특히 산성 조건에서 높은 안정성과 낮은 활성화 과전압으로 인해 PEMFC Anode촉매로서 그 위치는 독보적이다. 한편 PEMFC용 수소는 탄화수소 화합물 즉 천연가스, 메탄올, 가솔린의 개질반응으로부터 공급 받는데 개질 반응 후에 개질 가스에 CO가 약간 포함된다. Pt전극을 사용하는 PEMFC에서 10ppm정도의 CO로 Pt촉매를 피독하여 성능을 50%로 낮춘다는 연구결과가 있었다.[1,2] CO가 anode에 유입되면 촉매 표면에 흡착되어 활성표면을 막는다. 그 결과 수소산화반응(HOR)속도가 낮아지고 HOR이 연료전지의 율속반응이 되어 성능을 감소시킨다.

연료의 CO농도를 줄이는 방법과 CO내성을 가지는 전기화학적 촉매를 개발하는 것은 PEMFC의 성능을 향상시키는데 중요하다. PEMFC 작동온도 범위에서 가장 일반적으로 사용되는 것은 Pt:Ru 합금인데 100ppm CO농도까지 처리할 수 있다.[1-3] 이는 Ru상에서 H_2O가 OH를 쉽게 형성하여, 이 수산화기가 Pt상의 일산화탄소를 산화반응에 의해 CO_2로 변화시켜 백금에서 탈착시키는 메카니즘이 작용하기 때문으로 받아들여지고 있다. 그런데 Zawodzinsky 등이 밝힌 바와같이, 연료 내 CO농도에 따라 CO산화력이 최고인 Pt:Ru 비가 다른 문제점이 있다.[4] 금속 산화물에 담지된 금 촉매 중에서는 Au/Mn_2O_3[5], Au/Fe_2O_3[6],$Au/MOx/Al_2O_3$[7], Au/CeO_2[8] 등이 CO 산화 활성이 있는 것으로 보고되었다. 금속 산화물에 담지 한 이유는 금을 잘 분산시키고, 소결을 방지하고자 하는 것이다. 그러나 이는 산화물구조라는 특성으로 인하여 전기전도에 미흡한 단점이 있다. 그래서 본 연구에서는 금속산화물 대신 전극재료로 사용되는 카본블랙에 Au를 담지해 CO 산화력이 있으면서도 전지성능도 향상된 촉매를 제조 하고자 하였다. 그리고 고분자막의 열화는 고분자 막 자체와 운전 조건 등에 의한 것보다 촉매에서 발생시키는 열화물질이 더 중요하다는 연구자들이 있어[9] 전극의 촉매가 변했을 때 막 열화에 미치는 영향도 연구하였다.

실험

1. 촉매 및 MEA

촉매담지체로서 사용된 카본블랙은 질산(5M)으로 표면처리한 것을 사용하였고, 금 전구체로는 $HAuCl_4 \cdot 3.6H_2O$(Kojima)를 계면활성제는 Tetrakis(hydroxymeythyl) phosphonium chloride(80%,Aldrich)와 Brij35(Sigma-Aldrich), PVP(Acros)를 각각 사용하였다. 환원제로는 NH_4HCO_3(95%,Junsei)를 사용하였다. 전구체수용액과 계면활성제를 각각 증류수에 첨가하여 3시간 동안 교반한 후, NaOH 0.1M 용액을 이용하여 pH 7로 적정하였다. 증류수에 환원제와 카본블랙을 첨가하여 1시간 동안 교반한 후, 에탄올을 천천히 첨가함으로 금 입자를 담체인 카본블랙 위에 분산하였다. 에탄올로 세척, 여과한 후 오븐(100℃)에서 12시간 건조하였고 300℃(in air), 4시간 소성하였다. 만들어진 촉매와 Pt/C (40wt.%,E-TEK)를 이용하였고 이를 Nafion용액(5wt.%,Fluka)과 IPA(iso-propyl alcohol)와 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 5cm2 셀에 MEA와 테프론 가스켓을 넣고 100torque로 체결하였다. 셀의 온도는 70℃, anode humifier 70℃, cathode humifier 70℃로 하여 수분을 공급하였고, cathode는 공기를 296ml/min로 anode는 수소를 93ml/min으로 상압에서 공급하였다. 일정전류에서 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 불소이온선택성전극(Ion selective electrode meter)을 이용해 FER(Fluor Emission Rate)를 측정하였다.

결과 및 고찰

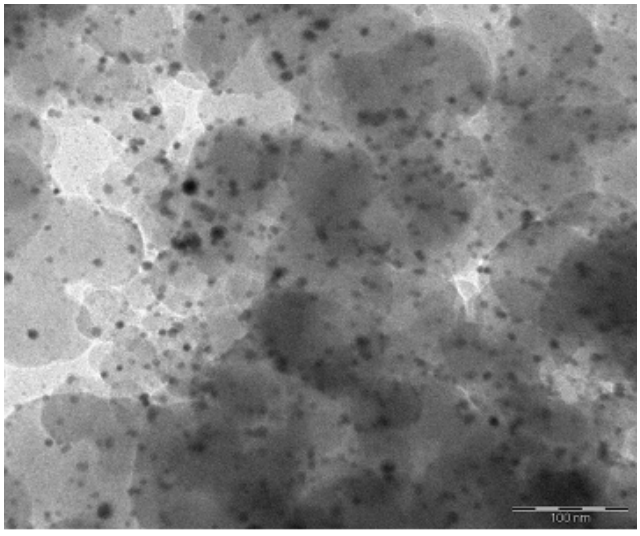

Figure 1. TEM-EDX 5wt% after treatment(Au size:<10nm)

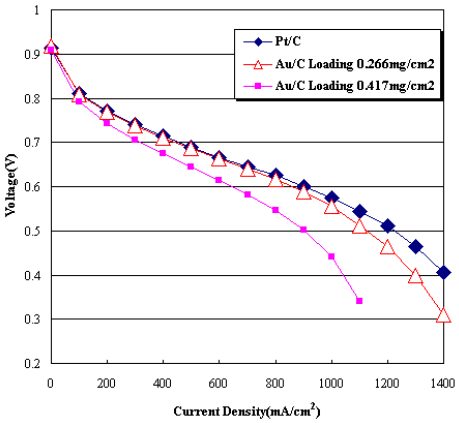

Figure 2. Performance of Pt/C + Au/C catalyst layer

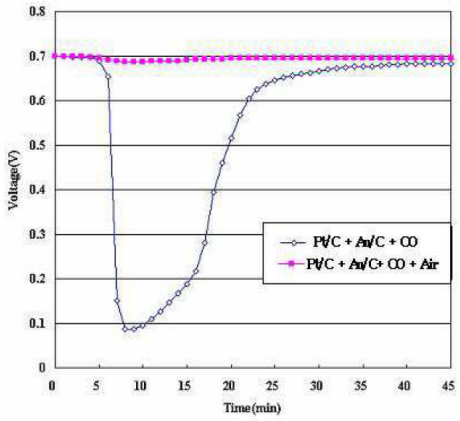

Figure 3. CO tolerance of Pt/C + Au/C catalyst layer

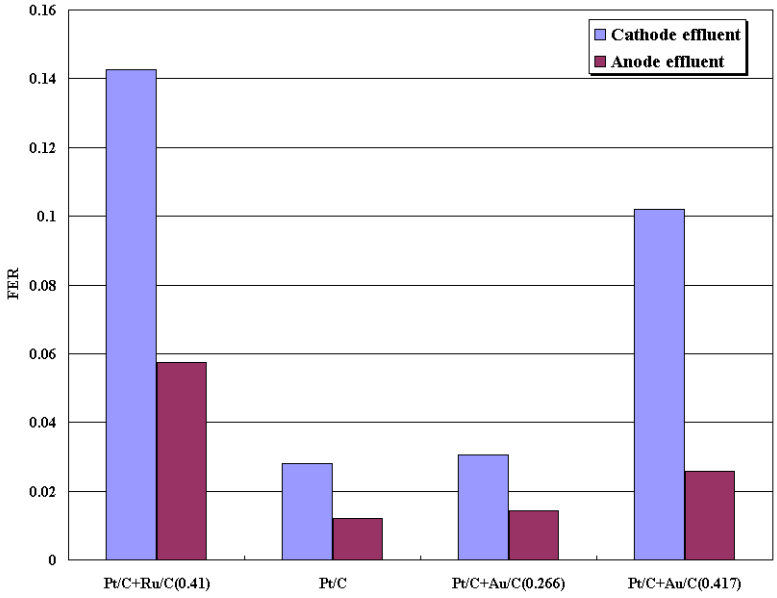

Figure 4. FER of Pt/C + Au/C catalyst layer

그림1에서 카본블랙의 표면을 질산으로 처리한 후 제조한 금 촉매 입자의 크기가 대체적으로 10nm이하의 크기로, 질산처리 하기 전보다 작은 입자로 균일하게 분산됨을 볼 수 있었다. Au/C의 담지량에 따른 I-V 성능곡선을 그림2에 나타내었다. 그림에서 확인할 수 있듯이 Au/C 담지량이 0.266mg/cm^{2}일 때는 Pt/C 만 있을 때와 거의 유사한 값을 보인다. 전류량이 높은 영역에서 전극두께의 증가에 따른 물질전달 저항의 증가 및 전기 저항의 증가로 약간의 성능감소를 보이고 있다. Au/C 담지량이 0.417mg/cm^{2}로 증가하면 성능 감소가 크다. Pt/C촉매 층에 Au/C를 과도하게 스프레이 하는 과정에서 Au/C 가 Pt를 덮는 경우도 있어 Pt의 수소 산화 활성 감소도 보인다. 물론 전류량이 높은 영역에서 전극두께의 증가에 따른 물질전달 저항의 증가 및 전기 저항의 증가가 0.266mg/cm^{2}의 경우보다 상당히 커졌음을 보이고 있다. 즉 CO 산화층을 약 0.2 mg/cm^2 정도의 Au/C로 만들면 적합함을 알 수 있다. Au/C 촉매의 추가 사용에 따른

CO의 내성을 측정하였다. 즉, 300ppm 농도의 CO를 10초간 유입하고, air bleeding을 하지 않은 경우와, air bleeding을 3vol% 한 후에, 이의 결과를 측정하여 그림 4에 나타내었다. Au/C 촉매에서 공기와의 반응에 의하여 CO가 제거된 경우에는 전압 감소가 거의 없음을 확인할 수 있었다. Pt/C+Au/C 촉매 층이 고분자 막 열화에 미치는 영향을 파악하기 위해 전지의 응축수를 받아 불소유출속도(Fluoride Emission Rate, FER)를 측정하였다. 그림 5에서 나타낸 것처럼 Pt/C+Ru/C 촉매는 FER값이 Pt/C에 비해 6배 이상 커 고분자 막 열화 측면에서 문제가 있으나 Pt/C+Au/C촉매는 Pt/C와 FER값이 같아 촉매 변화에 따른 막 열화 문제가 없음을 보였다. I-V성능이나 CO내성 측면 그리고 고분자막 열화 측면에서 모두 Pt/C+Au/C 촉매가 우수함을 알 수 있다.

결론

카본블랙 표면을 질산처리하여 Au을 10 nm 이하 크기로 담지시킬 수 있었다.
10nm 이하로 담지된 Au는 CO를 air bleeding한 O_2와 반응시켜 CO_2로 제거함을 보였다. Au/C(20wt%)를 0.266mg/cm^{2}정도 첨가하였을 때 I-V성능감소는 거의 없었고, 또한 Au/C층 있는 Cell 각각에 CO 300ppm을 10초간 가하고 3% air bleeding을 하였을 때 일정전류에서 전압강하가 전혀 없어 Au/C 층이 CO 제거에 효과적임을 보였다. Pt/C + Au/C가 FER이 낮아 고분자막 내구성 측면에서도 우수함을 보였다.

Reference

1. B. N. Grgur, N. M.Markovic, and P. N. Ross, J. Electrochem. Soc., 146, 1613 (1999)

2. R. J. Bellows, E.P. Marucchi-Soos, and D. T. Buckley, Ind. Eng. Chem. Res., 35, 1235(1996)

3. M. Iwase and S. Kawatsu, in Proton-Conduction membrane Fuel Cells, A. R. Landgrebe, S. Gottesfeld, and G. Halpert, Editors, PV 95-23, pp. 12-23, The Electroche mical Society Proceedings Series, Pennington, NJ(1995)

4. T. A. Zawodzinski, C. Karuppaiah, F. Uribe and S. Gottesfeld, Proc.Electrochem. Soc., 97, 139(1997)

5. R.M.T. Sanchez, A. Ueda, K. Tanaka, M. Haruta, J. Catal. 168 (1997)125.

6. A. Luengnaruemitchai, D.T.K. Thoa, S. Osuwan, E. Gulari, Int. J. Hydrogen Energy 30 (2005) 981.

7. R.J.H. Grisel, C.J. Weststrate, A. Goossens, M.W.J. Craje, A.M. van der Kraan, B.E. Nieuwenhuys, Catal. Today 72 (2002) 123.

8. G. Panzera, V. Modafferi, S. Candamano, A. Donato, F. Frusteri, P.L. Antonucci, J. Power Sources 135 (2004) 251.

9. V. O. Russell, S. Maniguet, R. J. Mathew and D. Tompsett, J. Power Sources, 96, 226(2001)