EO1-14

Ru/C를 이용한 PEMFC용 anode에서의 산소 cross-over에 의한 H_2O_2 생성량 감소

정운호, 박기태, 최동웅, 이향미, 김성현
고려대학교 화공생명공학과

Reduction of the H_2O_2 production by O_2 cross-over in the anode for PEMFC using Ru/C

Un Ho Jung, Ki Tae Park, Dong Woong Choi, Hyang Mee Lee, Sung Hyun Kim
Dept. of Chemical and Biological Engineering, Korea University

1. 서론

PEMFC는 최근 자동차용 및 주거용으로 상용화하기 위하여 많은 연구가 이루어지고 있으며 특히 장기운전에 따른 안정성을 확보하기 위한 연구가 진행중이다. PEMFC의 성능을 저하시키는 요인으로는 촉매의 비활성화, 외부로부터의 오염, 구성요소의 열화 등이 있으며 특히 부산물인 H_2O_2에 의한 구성요소의 열화가 확인되고 있다. H_2O_2는 PEMFC의 운전 또는 정지중에 발생하여 MEA구성요소들을 열화 시키며 특히 고분자 전해질을 분해하여 물성을 저하시키는 것으로 알려져 있다[1-4].

본 연구에서는 반쪽전지를 구성하여 전지내부에서 생성되는 H_2O_2의 농도를 예측하였으며 cathode의 전위가 H_2O_2 농도에 영향을 크게 받음을 확인하였다. Cathode로부터 cross-over된 O_2는 anode 전극표면에서 H_2와 반응하여 H_2O_2를 생성시키며 상대적으로 H_2O_2생성량이 낮은 Ru 촉매를 이용하여 전지 내부의 H_2O_2 농도를 줄일 수 있음을 확인하였다. Ru 촉매는 Ru/C의 형태로 전해질과 anode 촉매층 사이에 삽입되어 cross-over된 O_2와 H_2의 반응을 통해 보다 적은 양의 H_2O_2를 생성시키며 이러한 현상은 OCV변화를 통해 확인되었다.

2. 실험

2.1 전극제조

Pt/C(40wt%), Nafion ionomer 그리고 isopropyl alcohol을 혼합한 후 초음파 분산을 통하여 균일하게 혼합하였다. 제조된 촉매잉크를 스프레이 방법으로 Nafion 112 전해질막에 분사하며 anode와 cathode의 촉매량이 각각 0.4mg Pt/cm^{2}이 되도록 조절하였으며 제조된 전극은 50°C에서 4시간동안 건조되었다. Ru/C 첨가 전극의 경우 Pt/C의 경우와 동일한 방법으로 촉매잉크를 제조한 후 anode에 먼저 분사한 후 Pt/C를 분사한다. 제조된 전극의 구조는 그림 1에 나타내었으며 첨가된 Ru/C의 양은 0.05, 0.1mg Ru/cm^{2}로 조절하였다.

2.2 반쪽전지 구성

Anode와 cathode의 H_2O_2농도에 대한 영향을 알아보기 위하여 그림 2과 같이 반쪽전지를 구성한다. 작업전극은 전지성능 측정용 전극과 동일한 Pt/C이며 기준전극은 Ag/AgCl 그리고 상대전극은 glassy carbon전극을 사용하였다. 전해질로는 1.0 M H2SO4용액을 사용하였으며 측정은 상온에서 수행하였다. 반쪽전지는 H_2와 O_2를 공급하여 anode와 cathode반쪽전지를 형성하며 H_2O_2의 농도 변화에 따라 각각의 전위를 측정하였다.

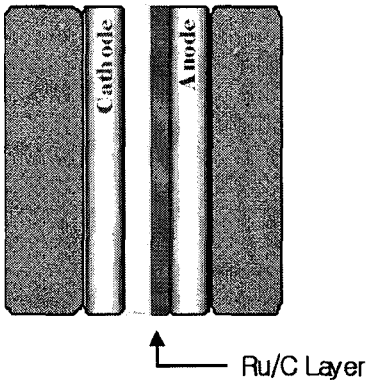

그림 1. Ru/C 첨가전극의 구조

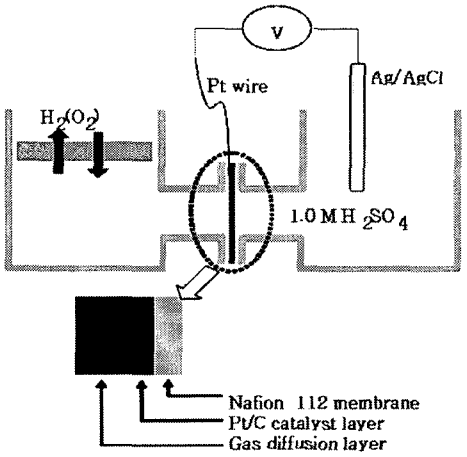

그림 2. PEMFC 반쪽전지의 구조

3. 결과 및 고찰

3.1 무부하 상태에서의 OCV변화

OCV 변화를 측정하기 전 각각의 전지는 1A/cm^{2}의 전류밀도로 24시간동안 안정화 되었으며 무부하 상태로 10시간 유지하며 전지의 OCV를 측정하였다. 전지의 OCV는 무부하 시간이 경과할수록 감소하는 경향을 나타내며 그림 3에 나타낸 바와 같다. 일반적으로 PEMFC의 OCV는 H_2 cross-over의 영향으로 이론전위보다 낮은 값을 나타낸다. Cross-over된 H_2가 cathode에서 산화되며 내부전류가 흘러 cathode의 전위를 낮추게 된다. 따라서 무부하 시간이 경과함에 따라 H_2의 cross-over양의 변화가 일어나는지를 확인하였다. 그림 4에 나타낸 바와 같이 무부하 10시간 이후에도 H_2의 cross over양은 일정하게 유지되었다.

무부하 상태에서 O_2의 cross-over로 인해 생성된 H_2O_2는 전해질막과 anode 표면에서 생성되어 전해질막을 통해 cathode로 이동 가능하다. 일단 cathode와 접촉된 H_2O_2는 아래과 같은 반응을 통해 산화되며 H_2와 동일하게 내부전류를 유발한다. 따라서 무부하 상태가 유지될수록 전지 내부의 H_2O_2 농도가 높아지며 이로 인해 전지의 OCV가 영향을 받게 된다.

$$H_2O_2 = O_2 + 2H^+ + e^-$$

$$O_2 + 4H^+ + e^- = 2H_2O$$

무부하 상태에서 전지 내부의 H_2O_2의 생성 및 이동은 그림 5에 나타낸 바와 같다.

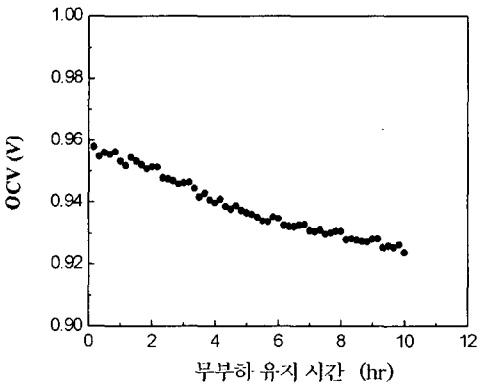

그림 3. 무부하 유지시간에 따른 OCV 변화

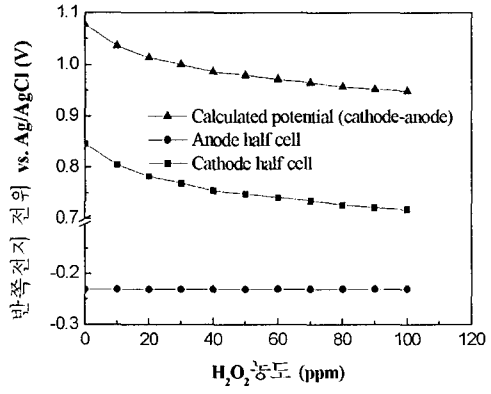

그림 4. H_2O_2 농도에 따른 반쪽전지 전위

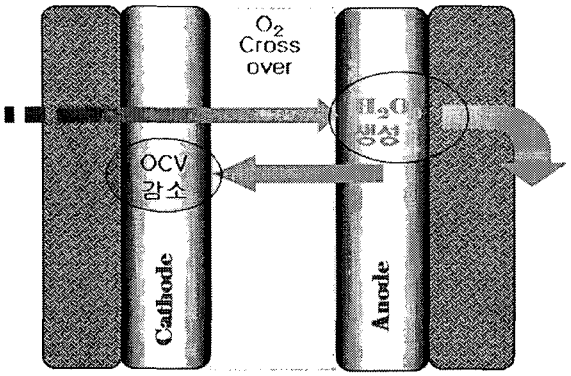

그림 5. 무부하 상태 전극의 H_2O_2 생성 및 이동

3.2 Ru/C 첨가전극의 OCV변화

Ru촉매는 Pt촉매보다 반응활성은 낮지만 PEMFC anode전위 조건에서 H_2O_2의 생성량이 적다[5-6]. 따라서 cathode로부터 cross-over된 O_2가 Pt와 접촉하기 전 Ru와의 접촉을 통하여 환원되며 이때 생성되는 H_2O_2의 양을 줄일 수 있다. H_2O_2생성량은 OCV 변화를 통해 확인되었으며 반쪽전지 실험에서 확인된 바와 같이 전극내부의 H_2O_2농도가 높을수록 전지의 OCV는 감소하게 된다. 그림 6에 나타낸 바와 같이 Ru/C를 첨가한 전극의 경우 무부하 상태에서의 OCV감소 속도가 둔화되며 Ru의 첨가량이 클수록 OCV감소는 줄어든다. 따라서 Ru/C의 첨가를 통해 전극 내부에 축적되는 H_2O_2의 양을 줄일 수 있다. 일반적으로 무부하 상태에서 O_2의 cross-over양이 가장 많지만 운전중일 경우에도 O_2의 cross-over는 지속적으로 일어난다. 따라서 전극 내부에 H_2O_2는 항상 존재하며 장기적인 안정성을 위해서 H_2O_2의 농도를 줄이는 것이 유리하다. 하지만 Pt에 비해 활성이 낮은 Ru가 과량으로 첨가될 경우 전지성능은 낮아지므로 첨가되는 Ru의 양을 조절할 필요가 있다.

무부하 상태에서 생성된 H2O2는 장기적으로 전지의 안정성에 큰 영향을 미친다. 하지만 전지 내부의 H_2O_2는 전지성능의 저하를 유발하여 단기적인 전지성능에 영향을 미치기도 한다. 현재까지 전지 내부의 H_2O_2농도에 따른 전지성능변화에 대해서는 연구된 바가 없으나 무부하 상태 유지후 전지성능 감소현상으로 미루어 일부 영향이 있음을 확인하였다. 또한 이러한 전지성능 저하가 무부하 상태로 인한 전해질막의 건조때문이 아님을 확인하였다. 향후 H_2O_2가 전극반응 및 전지성능에 미치는 영향에 대한 연구가 이루어져야 한다.

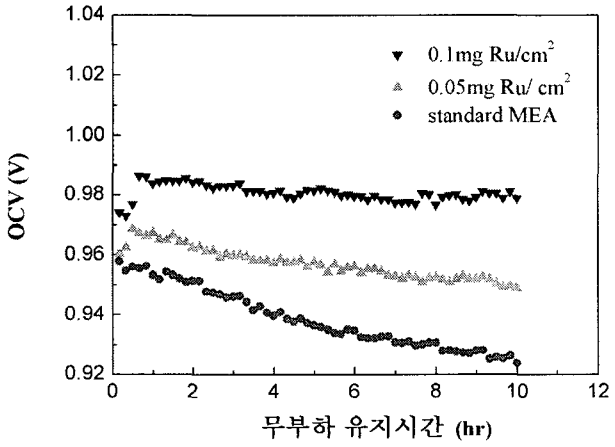

그림 6. Ru 첨가량에 따른 OCV 변화

4. 결론

PEMFC를 무부하 상태로 유지할 경우 OCV감소가 지속적으로 일어나며 H_2O_2의 영향임을 확인하였다. 생성된 H_2O_2는 H_2와 마찬가지로 cathode에서 산화되어 내부전류를 유발하며 cathode 전극전위를 낮추는 역할을 하며 무부하 상태에서 축적된 H_2O_2로 인해 OCV가 지속적으로 감소하였다.

PEMFC의 anode 전위에서 상대적으로 H_2O_2의 생성량이 적은 Ru촉매를 이용하여 전극내부의 H_2O_2농도를 줄일 수 있음을 확인하였다. 무부하 상태에서 Ru가 첨가된 전극의 경우 상대적으로 낮은 OCV감소를 나타내었으며 Ru의 첨가량이 많을수록 OCV감소가 둔화되었다.

5. 참고문헌

[1] D. E. Curtin, R. D. Lousenberg, T. J. Henry, P. C. Tangeman, and M. E. Tisack, J.Power Sources, 2004, 131, 41

[2] M. Pianca, E. Barchiesi, G. Esposto, and S. Radice, J. Fluorine Chem., 1999, 95, 71

[3] S. D. Knights, K. M. Colbow, J. St-Pierre, and D. P. Wilkinson, J. Power Sources, 2004, 127, 127

[4] E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, and Y. Takimoto, Electrochem. Solid-State Lett., 2004, 7, A209

[5] T. J. Schmidt, U. A. Paulus, H. A. Gasteiger, N. Alonso-Vante, and R. J. Behm, J. Electrochem. Soc. 2000, 147, 2620

[6] M. Bron, P. Bogdanoff, S. Fiechter, I. Dorbandt, M. Hilgendorff, H. Schulenburg and H. Tributsch, J. Electroanalytical Chem., 2001, 500, 510