

## PEMFC에서 전극의 CO 내성 및 막 내구성에 미치는 Ru/C 촉매의 영향

심우종 · 김동환 · 최서희 · 김기중 · 안호근 · 정민철 · 박권필<sup>†</sup>

순천대학교 화학공학과  
540-742 전남 순천시 매곡동 315  
(2007년 10월 2일 접수, 2007년 10월 29일 채택)

### Effects of Ru/C Catalyst on the CO Tolerance of Anode and Durability of Membrane in PEMFC

Woo-jong Sim, Dong-whan Kim, Seo-hee Choi, Ki-joong Kim, Ho-Geun Ahn, Min-chul Jung and Kwopil Park<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 315 Maegok-dong, Suncheon, Jeonnam 540-742, Korea  
(Received 2 October 2007; accepted 29 October 2007)

#### 요 약

고분자전해질 연료전지는 60~80 °C 운전 온도에서 개질 가스에 약간의 일산화탄소만 있어도 백금 표면에 CO가 강하게 흡착하여 촉매기능을 방해한다. 본 연구에서는 일산화탄소를 산화시키기 위해 Ru/C 층(CO 필터)을 Pt/C 층과 가스 확산층(GDL) 사이에 위치 시켰다. Ru/C 필터는 PEMFC anode가 좋은 CO 내성을 갖게 했으나 Ru/C 필터 두께로 인한 물질전달 저항과 전하 전달 저항증가에 의한 단위전지 성능저하가 0.6 V에서 약 10% 있었다. 고분자막의 열화는 PEMFC 수명을 단축시키는 주요 원인이 되고 있다. 막 내구성은 전극의 촉매 종류에 영향을 받을 수 있다. 가속시험결과 Ru/C 촉매가 불소유출 속도를 향상시킴을 보임으로써 Ru/C 촉매 첨가가 PEMFC 수명을 단축시킬 수 있음을 보였다.

**Abstract** – Small amounts of CO in reformat fuel gas effectively block platinum catalysts by strong adsorption on the platinum surface at the operation temperature of 60~80 °C in PEMFC. To oxidate CO, Ru/C layer (CO filter) was placed between Pt/C layer and GDL (gas diffusion layer) in this study. Ru/C filter provided good CO-tolerant PEMFC anode, but decreased the performance of unit cell about 10% at 0.6 V due to mass transfer resistance from Ru/C filter thickness and increase of charge transfer resistance. Membrane degradation is one of the most important factors limiting the lifetime of PEMFCs. Membrane durability would be dependent on the electrode catalyst type. It seemed that Ru catalyst layer would shorten the life time of PEMFC as enhanced the fluoride emission rate of membrane in acceleration test.

Key words: PEMFC, CO Tolerance, Ru/C Catalyst, Durability, Membrane

#### 1. 서 론

백금은 고분자전해질 연료전지(PEMFC)의 수소산화 및 산소환원의 표준 촉매로 쓰이고 있다. 특히 산성 조건에서 백금의 높은 안정성과 낮은 활성화 과전압으로 인해 anode 전극 촉매로서 백금을 대체할 만한 다른 촉매가 아직 없다. 정치용 PEMFC를 위한 수소는 천연가스, 메탄올, 가솔린 등의 개질반응으로부터 공급 받는데 개질 반응 후 얻은 수소 가스에 CO가 포함된다. 10 ppm 이하의 작은 양의 CO도 PEMFC 운전온도인 60~90 °C에서 백금 촉매에 흡착되어 촉매 활성을 방해한다[1]. 1960년대에 수소산화촉매로써 Pt/Ru 촉매가 CO 촉매독에 내성이 있다는 기초적인 연구가 있었는데[2], CO 산화 과전압이 Pt에 비해 Pt/Ru 상에서 낮아지는 것과 관련 있는 것

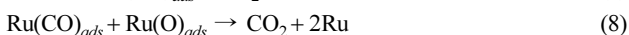
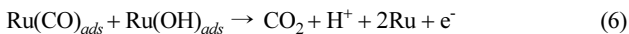
으로 보고되었다[3]. Ru는 수소 산화 촉매 역할을 하지 않고 0.45V 전위에서 금속 표면에 산화물 및 수산화물을 형성하는 것으로 밝혀졌다[4]. Pt/Ru 촉매는 Pt 촉매에 비해 CO가 존재할 때 같은 전류 밀도에서 수소 산화 속도를 증가시키는 효과가 있었는데, Friedrich[5] 등이 이 효과에 대한 메커니즘으로 생각하는 것은 CO가 흡착된 Pt site( $Pt(CO)_{ads}$ )와 이웃한 OH 흡착된 Ru site( $Ru(OH)_{ads}$ )의 반응에 근거한다. 낮은 anode 과전압에서 아래 식 (1)에 나타난 것처럼 Pt 상에 흡착된 CO가 Ru 상에 흡착된 OH와 반응해  $CO_2$ 와  $H^+$  전자를 생산하는 반응을 하게 돼 CO는 없어지고 전류량을 증가시키게 된다.



물 존재 하에서 Ru이 oxide나 hydroxide를 형성하는 것이 순수

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: parkkp@sunchon.ac.kr

Pt보다 약 0.4V 아래에서 가능해 Pt/Ru 촉매가 CO를 산화시켜 내성을 갖는데 유리하다. 이 반응은 Pt와 Ru가 인접해 있을 때 가능하나 Ru만 단독으로 있을 때도 Ru가 CO를 아래와 같은 반응들에 의해 산화시켜 Pt에 촉매독을 방지할 수 있다. 충분히 가습된 산소, 수소, 일산화탄소 흐름에서 Ru 상에서 다음과 같은 메카니즘에 의해 CO가 산화된다고 보고되었다[6].



Cooper[7] 등은 또 Pt/Ru 촉매의 CO 내성에 대해 전기적인 효과라고 주장 했는데, 즉 Pt/Ru 상에서 CO의 흡착력이 감소하기 때문이라는 것이다. 두 메카니즘이 CO 내성에 대해 다 작용할 수 있지만 CO 산화 메카니즘이 더 큰 역할을 하는 것으로 생각되고 있다.

CO 촉매독을 방지하는 방법으로 공기를 anode에 0.5~4 vol% 정도 흘려보내는 air bleeding 방법이 있다. 흡착된 CO가 산소에 의해 산화돼 없어지는 것이다. 그러나 이 방법은 CO 촉매독 제거에는 효과적이지만 수소를 소모하기 때문에 시스템 효율을 저하시키는 문제점이 있다.

최근에 고분자막의 열화는 고분자 막 자체와 운전 조건 등에 의한 것보다 촉매에서 발생시키는 열화물질이 더 중요하다는 연구자들이 있어[8] 전극의 촉매가 변했을 때 막 열화에 미치는 영향도 파악되어야한다. 따라서 본 논문에서는 Ru/C 촉매 도입에 따른 CO 제거 효과뿐만 아니라 Pt/Ru 촉매가 고분자 전해질 막 열화(degradation)에는 얼마나 영향을 주는 지 알아보려고 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. Ru/C 촉매 및 MEA 제조

루테늄 전구체로는 ruthenium chloride( $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Kojima)를 사용하였고 촉매담지체로서 사용된 카본블랙은 질산(5M)으로 표면처리하였다. 계면활성제는 이온성 계면활성제로 polyvinyl pyrrolidone(PVP, Acros)를, 환원제로는 ammonium hydrogen carbonate ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , 95%, Junsei)를 사용하였다. Ru/C 촉매제조순서는 루테늄 전구체와 계면활성제를 각각 증류수에 넣고 상온에서 180 min 교반한 후, NaOH 용액을 이용해 pH 7로 적정하였다. 환원제와 카본블랙을 증류수에 투입하고 상온에서 60 min 교반 후, 제조된 Ru 수용액을 이 카본블랙 수용액과 혼합하였다. 에탄올을 천천히 첨가함으로써 Ru 수용액을 불안정하게 하여 Ru 입자가 카본블랙 위에 고루 분산되게 하였다. 이후 여과·세척과정을 거친 후 오븐(100 °C)에서 12 h 건조하고 촉매에 포함되어 있는 계면활성제의 제거와 담체와 금속간의 결합력 강화를 위해 300 °C 공기분위기에서 4 h 소성하였다.

Ru/C 필터가 첨가된 MEA는 Fig. 1과 같이 제작하였다. Nafion 112 고분자 막 양쪽에 Pt/C 용액을 spray gun으로 분사하여 촉매 층

을 형성하고, anode 촉매층 위에만 Ru/C 용액을 분사하여 CO를 제거할 수 있는 Ru/C 필터를 만든 후, GDL를 양 쪽에 얹어 셀에 체결하였다. Ru/C 용액은 Ru/C : nafion solution : IPA :  $\text{H}_2\text{O}$  = 1 : 0.3 : 111 : 1.5 무게비로 만들었다.

### 2.2 단위전지 실험 및 분석

전극 크기 5 cm<sup>2</sup> 셀에 MEA와 테프론 가스켓을 넣고 100 torque로 체결하였다. 셀의 온도는 70 °C, anode와 cathode 가습수의 온도도 70 °C로 수분을 공급하였고, cathode는 공기를 286 ml/min로 anode는 수소를 93 ml/min으로 상압에서 공급하였다. 일정전류에서 12 h 활성화 시킨 후 I-V 성능 측정을 하였다. 단위전지 운전 중 임피던스(Solatron, SI 1260) 측정에 의해 MEA의 저항 변화를 분석하였다.

막의 수소 투과도(permeability)는 전기화학적 방법으로, anode와 cathode에 각각 수소와 질소를 공급하고, 수소 cross over에 의해 나타나는 전류 값을 측정하였다. Potentiostat(solatron)로 한계전류밀도가 나타나는 전압까지 전압을 증가시키면서 수소 cross over 전류값을 측정해 비교하였다.

CO의 공급은 가습기 통과 전 수소 공급 라인 중간에 6-port valve를 연결해서 300 ppm을 펄스로 주입하였다. Air bleeding은 anode 유량에 맞춰 2 vol% air가 유입되게 하였다. 일정 전류밀도에서 운전하면서 일산화탄소를 주입하고 측정된 전압 변화로서 셀의 성능 변화를 비교하였다.

고분자 막의 열화 정도를 측정하기 위해 불소 이온 유출속도(FER, fluor emission rate)를 측정하였다. anode와 cathode의 condenser에서 약 20 h 응축수를 받아 이 응축수에 있는, 고분자로부터 떨어져 나온 불소이온농도를 불소 이온 선택성 전극(ion selective electrode meter, ISTEK, PH0250L)을 이용해 측정하였다.

루테늄의 카본 블랙에 담지상태를 TEM(JEOL, 2010F)으로 분석하였고, 루테늄 담지량은 ICP(PerkinElmer, D-Time 3000DC)로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Ru/C filter 첨가에 의한 단위전지 성능변화

일산화탄소를 산화시켜 이산화탄소로 만들기 위한 촉매 Ru를 카본블랙에 담지한 TEM/EDS를 Fig. 2에 나타냈다. Ru 입자의 크기는 10~30 nm로 카본블랙 상에 분산되어 되어 있다. ICP 분석 결과

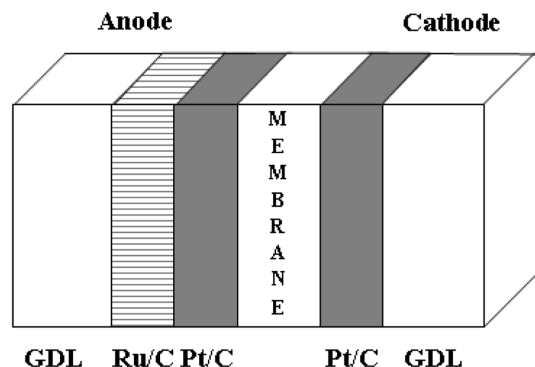
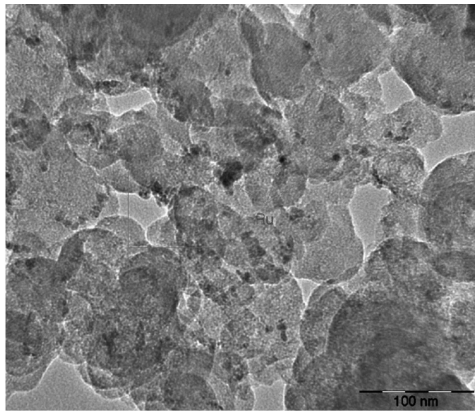
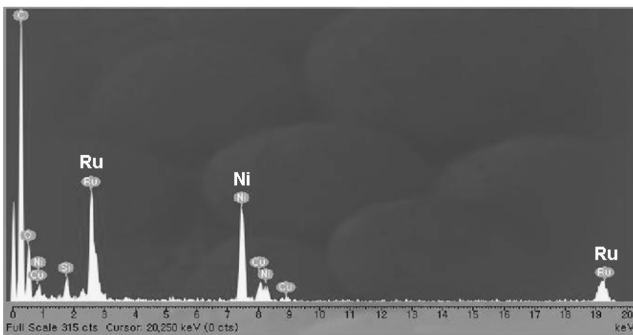


Fig. 1. Schematic diagram of CO-filtered membrane and electrode assembly.



a) TEM



b) EDS

Fig. 2. TEM/EDS images of Ru/C particles. a) TEM b) EDS

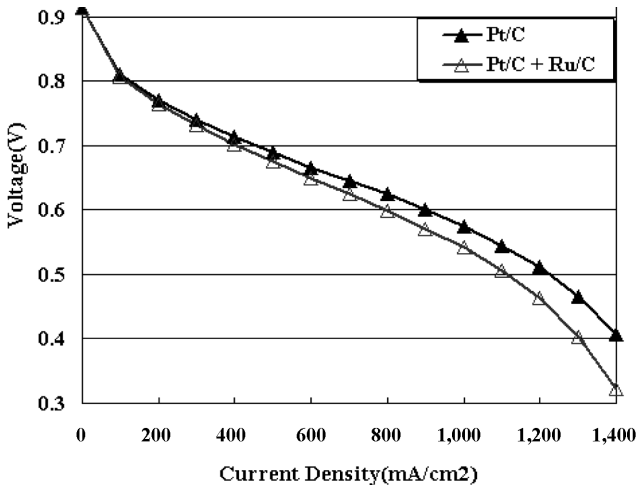


Fig. 3. Polarization curve of CO-filtered MEA in a single cell (70 °C, H<sub>2</sub>/air, 100% RH).

Ru는 카본 상에 약 3 wt% 담지됨을 보였다.

이 Ru/C 입자를 함유한 용액을 anode의 Pt/C 층에 분사하여 Ru filter 층을 Fig. 1에 도시한 것처럼 만들었다. Ru filter 위에 가스 확산층(gas diffusion layer)을 얹고 단위전지를 체결하여 성능을 측정 한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 확인할 수 있듯이 Pt/C 만 있을 때보다 다소 성능 감소가 있음을 보이고 있다. OCV는 변화가 없으나 중간영역의 기울기가 약간 변해 Ru/C 층이 막 저항에도 약간 영향을 주고 있다. 전류량이 높은 물질 전달 영역에서 성능감소가 많은 것은 수소가 Ru/C 필터 층을 통과할 때 받는 물질전달 저항

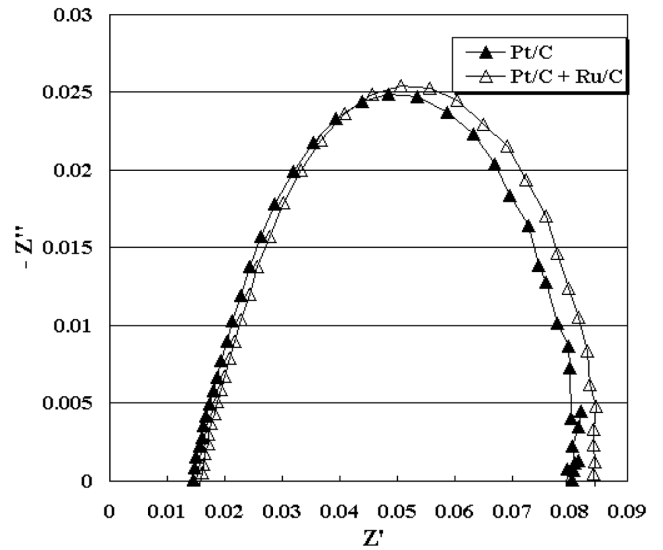


Fig. 4. Nyquist plot comparing CO-filtered MEA and standard MEA at 100mA/cm<sup>2</sup>.

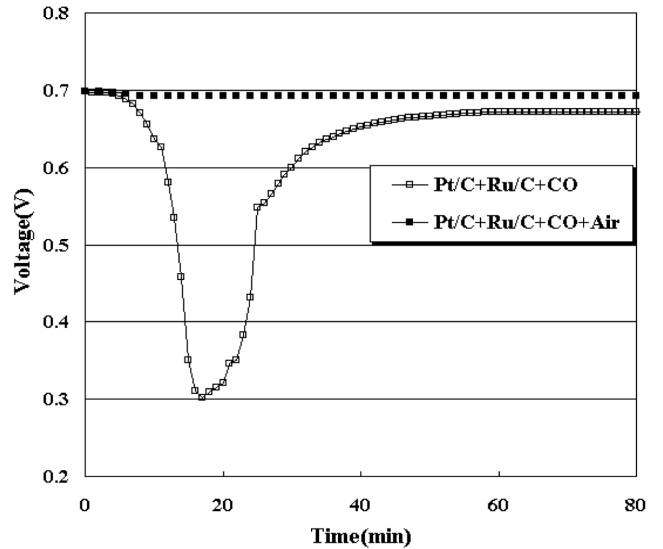


Fig. 5. CO tolerance test of CO-filtered MEA with air bleeding and without air bleeding.

항 영향이 있음을 보인 것이다. Pt 촉매 층에 분사한 Ru/C 입자가 Pt를 덮는 경우도 있어 Pt의 수소 산화 활성 감소도 있을 수 있다. Fig. 4의 임피던스 측정결과 Ru/C filter에 의해 전하전달저항(charge transfer resistance)이 증가한 것을 보임으로써 이것을 확인하였다.

### 3-2. Ru/C filter 첨가에 의한 CO 내성변화

Ru/C filter에 의한 anode 전극의 일산화탄소 내성변화를 Fig. 5로 나타냈다. 이 그림은 300 ppm 농도의 일산화탄소를 10 sec 유입하고 일정전류 400 mA/cm<sup>2</sup>에서 전압변화를 측정 한 것인데, air bleeding을 하지 않은 경우와, air bleeding을 2 vol% 한 경우를 비교하였다. 그림에서 알 수 있듯이 air bleeding을 하지 않은 경우에는 일정 전류에서 전압이 약 0.4 V 감소하여 성능이 약 60% 감소하였고, 이를 다시 회복하지 못하고 약 40 min이 지났을 때 CO 유입전보다 약 4.0% 감소함을 나타냈다. 반면에 air bleeding이 있을 때는 Ru/C 촉매에서 공기와의 반응에 의하여 CO가 제거되어 전압

감소가 거의 없음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 CO가 Ru/C 촉매층에서 산소와 만나 제거되어 백금에 흡착되지 않음을 보여주는 것인데, 서론에서 언급한 반응 메커니즘 식 (6), 식 (8) 반응에 의해 CO가 CO<sub>2</sub>로 산화하였다고 본다. Andrew[6] 등에 따르면 식 (8) 반응은 식 (6) 반응에 비해 CO 산화 기여도가 미미하다고 하였으므로 식 (6) 반응을 주요 반응이라고 보고 본 실험결과를 고찰하고자 한다. 식 (6)에서 필요한 Ru(OH)<sub>ad</sub>가 두 반응 (5)와 (7)에서 올 수 있는데 식 (7)은 H<sub>2</sub>O만 있으면 역반응에 의해 가능하다. (5) 반응은 산소가 있어야 하는 반응이다. 그러므로 본 실험 결과에 의하면 산소가 있을 때 CO 내성이 있었으므로 식 (7)에 의한 것보다 식 (5)에 의한 Ru(OH)<sub>ad</sub> 공급이 용이하다는 것을 보인 것이다. Ru가 Pt 보다 OH를 잘 흡착할 수는 있으나 Ru도 PEMFC anode 전압보다 비교적 높은 0.45 V(vs NHE)에서 OH를 흡착하므로 식 (7)에 의한 anode쪽에서 OH 흡착이 어렵다는 것을 알 수 있다[4]. 식 (6)에 의한 CO의 산화가 이뤄지려면 발생한 수소이온이 이동할 수 있는 전해질이 촉매층과 접해 있어야 한다. 본 연구에서는 Ru/C를 Pt/C 층에 분사할 때 Ru/C 용액에 nafion solution을 포함시켰기 때문에 발생한 수소 이온이 고분자 막까지 전달 될 수 있는 경로를 확보할 수 있었다.

### 3-3. Ru/C filer 첨가에 의한 고분자막 내구성 변화

Ru/C 필터를 첨가하였을 때 전극의 불소이온 유출 속도를 Fig. 6에 나타냈다. Ru/C 필터를 Pt/C에 첨가함에 따라 FER 값이 5~6배 증가하였다. Ru/C 첨가에 의한 FER 증가 원인은 두 가지 측면에서 생각할 수 있다. 1) Ru의 OH 라디칼 형성에 의한 것, 2) Ru의 높은 용해도에 의한 막 침투에 의한 것을 들 수 있다. 먼저 Ru의 OH 라디칼 형성에 대해 살펴보면, 앞의 메커니즘에서 Ru이 OH를 흡착한 것이라고 하였지만 이 상태는 OH가 홀전자(unpaired electron)를 갖고 있는 라디칼상태다. Ru에 흡착된 OH가 모두 흡착된 CO와 반응하면 OH 라디칼이 발생하지 않겠지만 반응하지 않은 OH가 탈착하면 라디칼이 될 수 있다. 이 라디칼이 고분자 막을 공격하여 FER을 증가시킬 수 있다.

고분자막의 전기화학적 열화는 막을 cross over 한 가스가 Pt

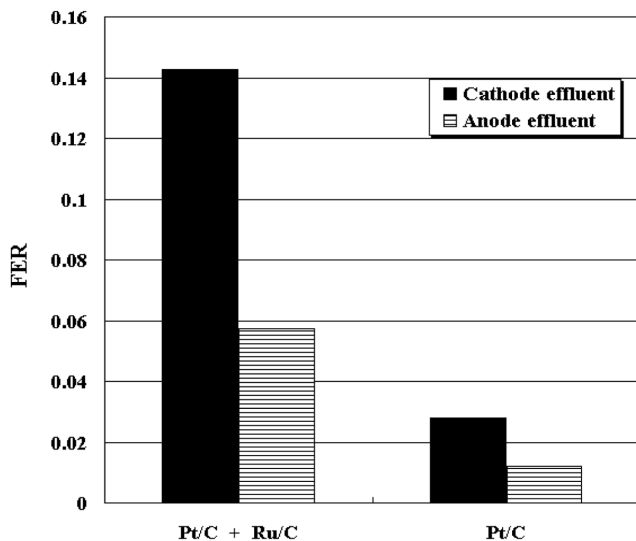


Fig. 6. Comparison of FER between CO-filtered MEA and standard MEA at OCV, cell temperature of 90 °C, RH 30%.

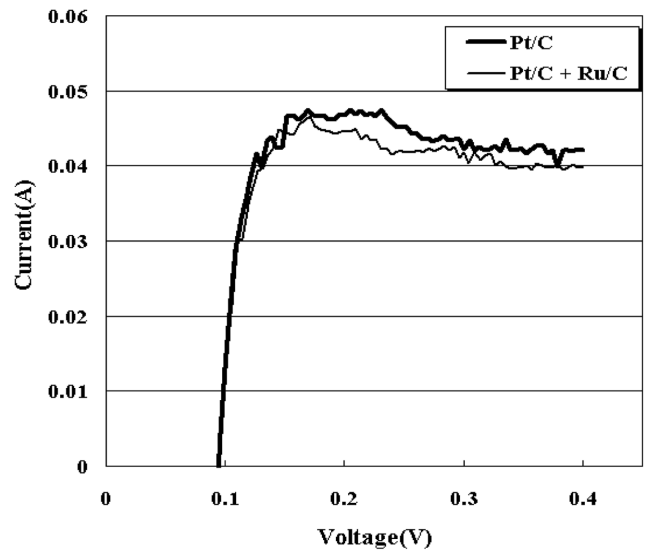


Fig. 7. H<sub>2</sub> crossover current of CO-filtered MEA and standard MEA.

촉매 상에서 과산화수소와 산소 라디칼을 생성해 막 밖으로부터 고분자사슬을 끊는다는 메커니즘이 일반적으로 받아들여져 왔다 [8]. 고분자막의 열화는 고분자 막 자체와 운전 조건 등에 의한 것보다 촉매가 미치는 영향이 더 클 수 있다는 보고[9]가 있었고 최근에는 Pt가 고분자막에 용해되어 막 안에서 촉매작용을 해 막을 열화시킨다는 연구가 발표되었다[10]. 전극 촉매가 막 안에 용해돼 막 안에서 산소 라디칼 등을 생성할 수 있다는 것이다. PEMFC 운전조건에서 2금속 전극(Pt-M/C)의 용해도를 비교한 Garcia 등[11]의 보고에 의하면 Pt-Ru > Pt-Pd > Pt-Rh > Pt-Sn 순으로 Ru이 용해가 잘 되었다. 용해도가 높은 Ru이 막에 용해돼 막내에서 OH 라디칼을 생성해 막 열화를 시킨 결과 FER이 증가한 것으로 보인다.

Anode와 cathode FER 값은 촉매의 위치와 촉매까지 도달하는 반응가스의 확산속도에 의해 비교된다고 할 수 있다. 용해된 Pt와 Ru이 막 전체에 확산되어 고루 분포하게 되어 어느 쪽에서 용해되었는냐는 중요하지 않고 산소가 수소보다 확산속도가 2배 이상 느리기 때문에 산소가 공급되는 cathode의 FER이 Fig. 6처럼 높게 나타난 것이라 판단된다.

고분자막의 pin hole 형성 등에 의한 gas cross over 변화를 측정할 것을 Fig. 7에 나타냈다. Ru/C 첨가에 의해 막으로부터 불소유출속도가 증가한 현상을 Fig. 6에서 보인 것처럼 Ru/C 첨가에 의해 막의 열화가 있었고 그 결과 Fig. 3과 Fig. 4에서 보인 것처럼 막 저항 증가는 약간 있었으나 막의 가스 투과도를 변화시킬 정도의 막 열화는 아님을 Fig. 7을 통해 알 수 있다.

## 4. 결 론

PEMFC anode에서 연료 가스 중 CO를 산화시키기 위한 Ru/C filter를 Pt/C 층 과 GDL 사이에 위치시키고 실험한 결과를 다음과 같이 정리할 수 있다.

(1) Ru/C filter는 CO를 제거하는 효과가 있었지만, Ru/C filter 층 추가에 의한 물질 전달 저항의 증가와 전자 전달저항 증가에 따른

단위전지의 0.6 V에서 약 10% 감소하였다.

(2)  $\text{Ru}(\text{CO})_{ad} + \text{Ru}(\text{OH})_{ad} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- + \text{Ru}$  반응식에 의해 주로 CO가 산화 됨을 보였다.

(3) 위 반응에서  $\text{Ru}(\text{CO})_{ad}$ 는 주로 산소에 의해 형성된 것으로 air bleeding 이 필요 함을 보였다.

(4) Ru/C 첨가는 고분자막 열화속도를 증가시켰다.

## 감 사

본 논문은 교육인적자원부 · 산업자원부의 출연금으로 수행한 순천대학교 산학협력중심대학육성사업의 연구결과입니다.

## 참고문헌

1. Stimming, U., Oetjen, H. F., Schmidt, V. M. and Trila, F., "Performance Data of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using  $\text{H}_2/\text{CO}$  as Fuel," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(12), 3838-3842(1996).
2. Niedrach, L. W., McKee, D. W., Paynter, J. and Danzig, I. F., "Electrocatalysts for Hydrogen/Carbon Monoxide Fuel Cell Anodes," *Electrochem. Technol.*, **5**(7-8), 318-322(1967).
3. Hubert, A., Gasteiger, N., Markovic, M. and Ross, P. N., " $\text{H}_2$  and CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt, Ru and Pt-Ru," *J. Phys. Chem.*, **99**(2), 8290-8295(1995).
4. Laconti, A. B., Hamdan, M. and McDonald, R. C.(Eds.), "Development of CO-tolerant catalyst," *Handbook of Fuel Cells vol.3*, John Wiley & Sons, New York, 647-662(2003).
5. Friedrich, K. A., Linke, U. and Stumper, J., "CO Adsorption and Oxidation on a Pt(111) Electrode Modified by Ruthenium Deposition: an IR Spectroscopic Study," *J. Electroanal. Chem.*, **402**(1-2), 123-127(1996).
6. Andrew, T., Haug, R. E., White, J. W. and Huang, W., "Development of a Novel CO Tolerant Proton Exchange Membrane Fuel Cell Anode," *J. Electrochem. Soc.*, **149**(7), A862-A867(2002).
7. Cooper, S. J., Gunner, A. G., Hoogers, G. and Thompsett, D., "New Materials Fuel Cell Modern Battery Systems II," in Proceedings of the 2nd International Symposium on New Materials for Electrochemical Systems, Ecole Polytechnique de Montreal, 286-296(1997).
8. Laconti, A. B., Hamdan, M. and McDonald, R.C.(Eds.), "Mechanism of membrane degradation," *Handbook of Fuel Cells vol.3*, John Wiley & Sons, New York, 489-496(2003).
9. Mittal, V. O., Kunz, H. R. and Fenton, J. M., "Effect of Catalyst Properties on Membrane Degradation Rate and the Underlying Degradation Mechanism in PEMFCs," *J. Electrochem. Soc.*, **153**(9), A1755-A1759(2006).
10. Ohma, A., Suga, S., Yamamoto, S. and Shinohara, K., "Membrane Degradation Behavior during Open-Circuit Voltage Hold Test," *J. Electrochem. Soc.*, **154**(8), B757-B760(2007).
11. Garcia, A., P-Torres, M., D-Crespo, M. A., R-Rodriguez, C. and A-Estrada, E. M., "Electrochemical study of Pt-Pd, Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Sn/C in Acid Media for Hydrogen Adsorption-desorption reaction," *J. Alloys and Compounds*, **434-435**(31), 764-767(2007).