

캐소드 루테늄 촉매의 전기화학적 환원 처리가 고분자 전해질 연료전지 성능에 미치는 영향

최종호*

경일대학교 신재생에너지학과

(2011년 5월 20일 접수 : 2011년 5월 27일 채택)

Effect of Electrochemical Reduction of Ruthenium Black Cathode Catalyst on the Performance of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

Jong-Ho Choi*

Dept. of New and Renewable Energy, Kyungil University,
33 Buho-ri, Hayang-eup, Gyeongsan-si, 712-701, Gyeongsangbuk-do, Korea

(Received May 20, 2011 : Accepted May 27, 2011)

초 록

Ru black을 고분자 전해질 연료전지용 cathode 촉매로 사용했을 때 초기에는 연료전지 성능이 낮게 나타났으나, 일련의 실험을 거치는 동안 연료전지 성능이 점차 증가되는 것이 관찰되었다. 이는 Ru black의 전기화학적 환원으로 인한 것으로 판단되는데, Ru black 촉매에 외부에서 가해지는 전압과 그 전압을 가하는 시간을 변화시켜 본 결과 0.1V를 30분 이상 가하게 되면 Ru black의 성능 향상이 극대화 되었다. 성능 향상 원인을 확인해 보기 위해 수소 분위기 하에서 환원된 Ru black과 XRD patterns을 비교한 결과, Ru black 촉매가 전기화학적 환원처리를 통해 완전히 metallic Ru으로 전환되었다고 판단하기는 어려웠다. 또한 Ru black을 이용해 전기화학적 환원 처리 전후의 CO stripping voltammetry를 비교해 본 결과, Ru black 중에 일부는 metallic Ru으로 환원되었지만, 일부의 Ru이 반대편 전극으로 제거됨을 확인할 수 있었다. 이 과정 중에 제거된 Ru이 연료전지 성능에 나쁜 영향을 미칠 수 있을 것이라 생각된다. 따라서, 본 연구에서 제시된 Ru black의 전기화학적 처리 과정을 통해서 일부의 Ru은 반대쪽 전극으로 제거되고, 산화된 상태로 존재하는 일부의 Ru이 metallic Ru으로 변화됨으로서 연료전지 성능이 향상된 것으로 사료된다.

Abstract : Ru black was used for cathode catalyst in polymer electrolyte membrane fuel cell which showed low performance at the initial test. However, it was observed that the performance of Ru black cathode was dramatically enhanced after certain kind of experiment compared with initial one. It might be due to an electrochemical treatment in which a voltage was applied to the Ru cathode for constant period time. When a constant potential of 0.1 V was applied to Ru cathode for 30 min, the fuel cell performance of Ru cathode showed the best results. In order to investigate the effect of electrochemical treatment on the performance enhancement, the characteristics of electrochemically treated Ru black was compared with that of Ru black which was reduced under H₂ atmosphere. From XRD results, it was turned out that Ru black was not completely converted to metallic Ru by electrochemical treatment, but it is sufficient to be one

*E-mail: jchoi@kiu.ac.kr

of reasons for the performance enhancement. According to the results of CO stripping voltammetry, it was observed that some Ru was removed from Ru electrode by electrochemical treatment which might have a bad effect on the fuel cell performance. The removal of some Ru from as-received Ru black by electrochemical treatment is also another reason for the enhancement of fuel cell performance.

Keywords : Ruthenium black, Oxygen reduction reaction, Electrochemical reduction, Fuel cell

고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 수송용, 휴대용, 건물용 전원 공급 장치로서 최근 많은 각광을 받고 있다. 하지만 이러한 PEMFC가 상용화 되기 위해서는 여러 가지 문제점들이 해결되어야 하지만 그 중에서도 연료전지의 가격과 내구성 문제의 해결이 가장 중요하게 대두되고 있다. 가격 저감 문제는 수송용이나 건물용 전원 공급장치로서의 고출력 연료전지 발전 시스템의 개발과 연결되지만 내구성 문제는 휴대용을 포함한 모든 연료전지의 상용화 성공 여부와 밀접하게 연관되어 있다. 이러한 응용 분야에 이용될 수 있는 PEMFC에서는 전극 촉매로 사용되는 백금의 가격이 높은 연료전지 가격 형성의 주된 원인으로 작용하고 있다. 따라서 백금과 같은 귀금속 촉매가 아니면서도 촉매의 활성이 좋고 비교적 가격이 싼 촉매의 개발이 절실히 요구되는 상황이다.¹⁻⁴⁾

이와 함께, 수소가 가지는 저장 및 이송의 불편을 해소하기 위해 액체인 메탄올을 연료로 사용하는 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)도 끊임없는 연구와 개발이 진행되어 왔다.⁵⁻⁷⁾ DMFC는 소형화가 가능하기 때문에 노트북 컴퓨터나 휴대폰과 같은 휴대용 전자기기의 전원, 전기 자전거나 스쿠터, 군사용 전원으로서의 사용 가능성이 아주 높을 것으로 예상되고 있다. 이러한 DMFC도 환원극(cathode)에서 일어나는 산소 환원 반응(Oxygen Reduction Reaction, ORR) 촉매로 백금을 사용하고 있는데, 이 경우는 촉매의 가격적인 문제 외에 고려되어야 할 사항이 하나 더 있다. DMFC에 사용된 고분자 전해질은 액체인 메탄올이 전혀 통과할 수 없는 물질이 아니기 때문에 산화극(anode)에서 산화되어야 할 메탄올이 고분자 전해질을 통해 cathode로 넘어오는 메탄올 크로스오버(methanol crossover) 현상이 발생하게 된다. 메탄올 크로스오버 현상이 발생하게 되면 cathode 촉매로 사용된 백금이 메탄올을 산화시키기 때문에 혼합전위(mixed potential)가 발생하여 연료전지 성능과 효율을 낮추게 된다.⁸⁻¹³⁾ 따라서 DMFC에서는 백금과는 달리 메탄올에 대한 활성이 전혀 없거나 활성이 아주 낮은 대체 ORR 촉매의 개발이 필요하다. 현재까지 개발된 비백금계 ORR 촉매는 크게 금속산화물, 전이금속 칼코겐 화합물, 전이금속과 고분자의 복합체 등이 있다.¹⁴⁻¹⁹⁾ 페롭스카이트 형태의 금속산화물이 ORR 촉매로

많이 연구된 바 있으나 Pt 촉매에 비해 성능이 너무 낮다는 단점이 있으며,¹⁴⁾ 전이금속과 고분자의 복합체 연구는 R. Bashyam *et al.*에 보도된 바 있는데 코발트-폴리피롤-탄소의 복합체(Co-PPy-C)를 합성했을 때 Pt 보다는 연료전지 성능이 많이 낮지만 전이금속 촉매를 사용하였음에도 불구하고 높은 안정성을 가진다고 보고하였다.¹⁵⁾ Ru chalcogenide는 전이금속 칼코겐 화합물의 대표적인 예로서, N. Alonso-Vante *et al.*에 의해 처음 ORR 반응에 대한 활성이 있다고 보고된 이후로 많은 연구가 진행되었음에도 불구하고 아직 납득할만한 수준의 연료전지 성능을 보인 연구가 없었으나 C. M. Johnston *et al.*에 의해 수용액 상태에서 셀레늄(Se)으로 표면 처리된 Ru 촉매가 Pt 촉매의 40% 정도의 성능을 나타내는 것으로 보고된 바 있다.¹⁶⁻¹⁹⁾ 본 연구 역시 전이금속 칼코겐 화합물을 이용한 촉매 개발을 연구하기 위해 루테늄 블랙(Ruthenium black) 촉매와 셀레늄(Selenium)을 사용하여 새로운 물질을 합성하던 중에 Ru black을 환원시키는 방법을 찾다가 나온 결과로부터 시작된 연구이다.

또한 백금-루테늄 블랙(Pt-Ru black)은 메탄올 산화 반응에 대한 활성이 아주 우수하기 때문에 DMFC anode 촉매로 가장 널리 사용되고 있다. 하지만 Pt-Ru black 역시 메탄올 크로스오버 현상과 마찬가지로 연료전지 운전 을 하게 되면 Pt-Ru 중에서 일부 Ru이 녹아 나와 고분자 전해질을 통해 넘어와서 cathode 촉매로 사용된 Pt 표면에 흡착되는 Ru crossover 현상이 보고된 바 있다.²⁰⁻²²⁾ 이러한 현상이 발생하면 cathode 촉매인 Pt가 부분적으로 Ru으로 덮히게 되어 ORR에 대한 활성이 떨어져 궁극적으로 연료전지 성능이 감소되기 때문에 이러한 Ru crossover 현상은 완전히 방지되거나 적어도 최소화해야만 한다. 이를 방지하기 위한 방법으로 Pt-Ru black 촉매를 이용하여 MEA로 제조할 때, 제조 전이나 후에 황산을 이용한 산처리를 하거나 고온에서 열처리하는 등의 방법을 통해 crossover될 가능성이 있는 Ru를 미리 제거하기 위한 시도가 보고된 바 있으나 그 효과가 미비하거나 혹은 재현성이 부족하였다. 이에 반해 Ru crossover 현상을 효과적으로 제거하기 위한 방법으로 전기화학적 환원처리 방법이 보고된 바 있다.²³⁻²⁶⁾

따라서 본 연구에서는 Pt을 대신할 ORR 촉매를 찾기

위한 연구의 일환으로 Ru black을 사용했을 때 초기에는 연료전지 성능이 비교적 낮았으나, 시간이 지남에 따라 연료전지 성능이 향상된 것을 발견하였다. 이러한 성능 향상의 원인이 전기화학적 환원 처리 때문일 것이라 판단하고, Ru black을 수소 분위기 하에서 환원 처리된 것과 비교하면서 전기화학적 환원 처리가 연료전지 성능에 미치는 영향이 무엇인지 확인하려고 한다.

2. 실험방법

2.1. MEA 제조 및 연료전지 테스트

Membrane-electrode assembly(MEA)는 Nafion® 1135 전해질 막에 한 쪽에 상용 Pt black 촉매(anode)를 직접 코팅하고 다른 한 쪽에 상용 Pt black 또는 상용 Ru black 촉매(cathode)를 직접 코팅하여 제조하였다. 촉매 잉크는 증류수에 일정량의 Pt black 또는 Ru black과 5% Nafion®을 첨가하여 90초 동안 초음파 분쇄기를 이용하여 분산시킨 후 hand-painting을 통해 직접 전해질 막에 코팅하였다. 사용된 MEA의 활성면적은 5 cm^2 이었으며, 각각의 촉매 사용량은 5 mg cm^{-2} 로 통일하였다. 제조된 MEA를 기체 확산층과 함께 연료전지 측정 셀에 체결한 후 연료전지 성능 평가 및 CO stripping voltammetry를 측정하였다.

본 연구의 연료전지 성능평가에 사용된 MEA는 anode 촉매로는 Pt black이 사용되었고, cathode 촉매는 Ru black이 사용되었다. 연료전지 성능 곡선은 연료전지 평가 장치를 이용해 기록되었으며 수소와 공기의 유량은 각각 300 sccm (sccm = standard cubic centimeter per minute), 466 sccm이었고, 수소와 공기는 모두 충분히 가습된 상태로 공급되었다. 연료전지 장기 성능 측정의 경우 0.4 V를 가해면서 시간에 따른 전류의 변화를 측정하였다.

2.2. Ru black 촉매의 전기화학적 환원 처리 및 수소 분위기 하에서의 환원 처리

Ru black 촉매의 전기화학적 환원처리를 위해서는 Pt black을 anode 촉매로 사용하고 Ru black를 cathode 촉매로 사용한 MEA를 장착한 연료전지를 대상으로, anode에 수소 300 sccm, cathode에 질소 466 sccm를 상압, 상온에서 흘려 주었다. 30분 이상 경과 후 cathode에 가해 주는 전압(0.1 V, 0.2 V, 0.3 V, 0.4 V)과 시간(10초, 50초, 200초, 600초, 1800초)을 변화시키며 Ru black의 환원 정도를 다르게 조절해 보았으며 그에 따른 연료전지 성능을 비교해 보았다. 전기화학적 환원 처리된 Ru black (potential-treated Ru)과의 비교를 위해서, 또다른 Ru black 촉매를 250도 수소 분위기 하에서 2시간 동안 환원 시킨 후 (H_2 -reduced Ru) 동일한 제조 방법에 따라 MEA를 제조한 후 연료전지 성능을 평가해 보았다.

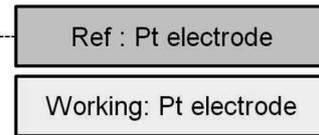
2.3. CO stripping voltammetry

전기화학적 환원 처리방법을 통한 Ru black 촉매의 변화를 관찰해 보기 위해 Fig. 1에 나타난 것처럼 전극을 준비하여, 서로 다른 2개의 Pt electrode의 CO stripping voltammetry를 측정해 보았다. Reference Pt electrode의 경우 Nafion® 1135 한 쪽 면에만 Pt black이 코팅된 반쪽 MEA 2개를 제조한 후 연료전지 셀에 장착하는 힘에 의해 접합하여 한 쪽 Pt electrode의 CO stripping voltammetry를 측정한다(1st CO stripping voltammetry). 이에 반해 test Pt electrode의 경우 reference Pt electrode에서 CO stripping voltammetry 측정에 사용된 Pt electrode를 갖는 반쪽 MEA에 Ru black이 한 쪽 면에 코팅된 반쪽 MEA와 결합하고, Ru black electrode에 전압을 가하여 전기화학적 환원처리가 수행 하였다. 그 후 연료전지를 다시 분해하여 Pt electrode를 갖는 반쪽 MEA(test Pt electrode)만을 취하였다. Test Pt electrode를 갖는 이 반쪽 MEA를 또 다른 Pt electrode를 갖는 반쪽 MEA와 결합한 후 test Pt electrode 쪽의 CO stripping voltammetry를 측정하였다(2nd CO stripping voltammetry).

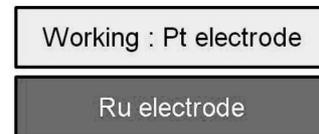
3. 결과 및 고찰

본 연구에 사용된 Ru black을 cathode 촉매로 사용한 MEA의 연료전지 성능평가 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 우선, 아무 처리하지 않은 Ru black을 촉매로 사용한

1) 1st CO stripping voltammetry



2) Potential treatment of Ru electrode



3) 2st CO stripping voltammetry

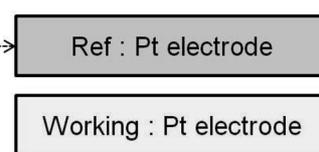


Fig. 1. Experimental procedure for CO stripping voltammetry.

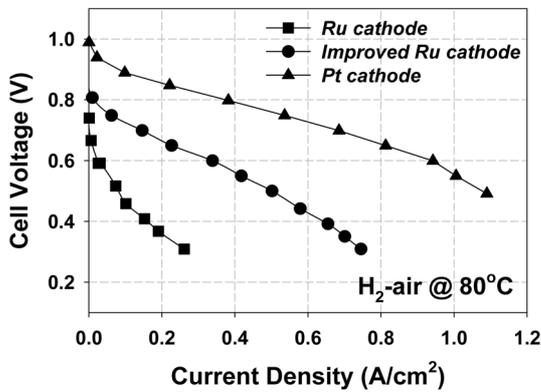


Fig. 2. Polarization curves of MEAs with different cathode catalysts, Ru black cathode and Pt black cathode, respectively. Anode : Pt black, Membrane : Nafion® 1135, Cell temperature : 80°C, H₂ flow : 300 sccm, air flow 466 sccm.

연료전지 성능결과를 살펴보면 그 성능이 Pt black을 cathode 촉매로 사용한 연료전지 성능결과에 비해 현격히 떨어짐을 알 수 있었다. 하지만 Ru black을 사용한 MEA의 경우 며칠 동안 연료전지 성능평가와 cyclic voltammetry를 이용한 촉매 활성 평가를 거치는 동안 연료전지 성능이 눈에 띄게 증가함을 확인할 수 있었다. 특히 Ru black 촉매의 CO 내피독성을 테스트해 보는 CO stripping voltammetry 측정 이후에 연료전지 성능이 크게 증가됨을 확인하였다. 선행 연구에 따르면 DMFC anode 촉매로 사용되는 Pt-Ru black 촉매의 Ru crossover 현상을 줄이기 위한 방법으로 Pt-Ru black 촉매에 일정시간 동안 전압을 가해줌으로 인해 crossover될 가능성이 있는 Ru를 미리 제거할 수 있다고 보고된 바 있다.^{25,26} 따라서, Ru black 촉매의 경우도 CO stripping voltammetry를 측정하는 동안 crossover될 가능성이 있는 Ru이 제거되기 때문에 연료전지 성능증가가 초래될 수도 있다고 생각한다. 또한 상용 Ru black의 경우 금속상태의 Ru만 존재하는 것이 아니라 상당 부분은 산화물 또는 수산화물 형태로 존재하므로, 전기화학적 환원 처리를 통해 이런 산화물 또는 수산화물 상태의 Ru이 metallic 상태로 바뀌면서 연료전지 성능이 크게 증가했다고 볼 수도 있다. 따라서 Ru black 촉매의 연료전지 성능 향상 원인을 찾아보기 위해 다양한 조건으로 Ru black 촉매에 외부 전압을 가해주면서 연료전지 성능이 어떻게 변화하는지 관찰해 보았다.

Fig. 3은 Ru black을 cathode 촉매로 사용한 MEA를 제조한 후, 연료전지 테스트 전에 cathode 연료로 air 대신 질소를 흘려주면서 0.1 V (vs. NHE)부터 0.4 V까지 0.1 V 간격으로 10분 동안 전압을 각각 가한 뒤에 연료전지 성능을 측정된 결과를 나타낸다. 앞서 언급한 대로

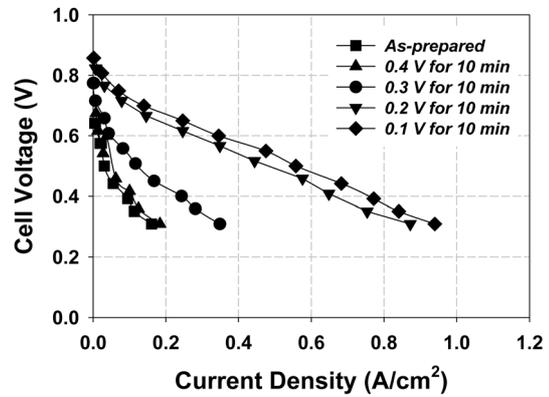


Fig. 3. Polarization curves of Ru cathode catalysts with different electrochemical reduction potential for 10 min. Anode : Pt black, Membrane : Nafion® 1135, Cell temperature : 80°C, H₂ flow : 300 sccm, air flow : 466 sccm.

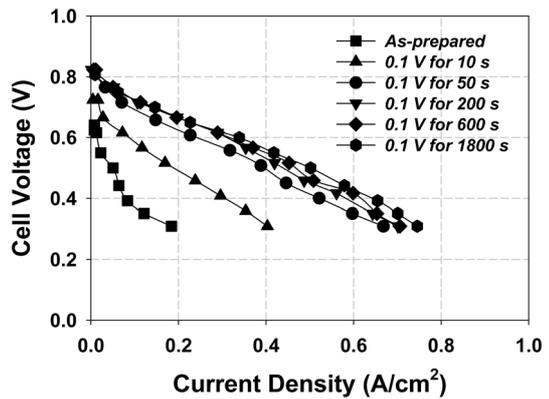


Fig. 4. Polarization curves of Ru cathode catalysts with different electrochemical reduction time at 0.1 V vs. NHE. Anode : Pt black, Membrane : Nafion® 1135, Cell temperature : 80°C, H₂ flow : 300 sccm, air flow : 466 sccm.

이무런 처리를 하지 않은 Ru black 촉매를 사용한 경우 연료전지 성능이 매우 낮게 나타났다. 하지만 전기화학적 환원처리라고 표현할 수 있는 과정을 통해 0.4 V의 전압이 가해진 경우에는 연료전지 성능에 큰 차이가 없지만 0.3 V, 0.2 V, 0.1 V로 전압이 감소함에 따라 연료전지 성능이 차례대로 증가됨을 알 수 있었다. 특히 0.2 V가 가해진 경우 급격한 성능 증가를 보였으며, 0.1 V를 가하면 조금 더 성능이 향상됨을 확인할 수 있었다. 즉, 0.3 V 이하의 전압이 가해지면 Ru black의 구조에 상당한 변화가 발생하기 시작하고, 0.2 V 이하의 전압이 가해지면 그 변화가 더욱 두드러짐을 알 수 있다. 전압 뿐만 아니라 일정 전압 (0.1 V) 하에서 그 전압을 가해 주는 시간을 변화시킨 후 그에 따른 연료전지 성능결과를 Fig. 4에 나타내었는데, 전압의 변화와 마찬가지로 전압을 가해

주는 시간에 따라서도 연료전지 성능이 변화하는 것으로 나타났다. 가해 주는 시간이 10초, 50초, 200초를 증가했을 때 연료전지 성능이 크게 증가했으며, 600초, 1800초로 증가했을 경우 성능 증가 폭이 감소하긴 했으나 여전히 성능이 증가하는 것으로 나타났다. 즉, 0.1 V의 전압이 가해지더라도 Ru black이 상당한 구조적 변화를 보이기 위해서는 1800초 이상의 시간이 필요함을 알 수 있었다.

위의 두 가지 실험을 통해 Ru black을 cathode 측 매로 사용한 경우 연료전지 테스트 하기 전에 0.1 V 근처의 전압을 1800초 이상 가해 주게 되면 연료전지 성능이 크게 향상됨을 확인할 수 있었다. 이는 부분적으로 산화된 Ru 입자를 전기화학적 처리 방법에 의해 환원시킴으로 연료전지 성능이 크게 향상되었다고만 판단할 수도 있다. 하지만 단순히 환원처리 만에 의한 결과인지, 아니면 앞서 제시한대로 일부 Ru이 제거됨에 따른 결과인지를 확인해 보기 위해 몇 가지 분석을 더 실시해 보았다.

Fig. 5는 전기화학적 환원 처리 과정을 거친 Ru black을 cathode 측매로 사용한 MEA와 수소 분위기 하에서 환원 처리된 Ru black을 cathode 측매로 사용한 MEA의 연료전지 성능결과를 나타낸 것이다. 두 가지 방법에 의해 처리된 Ru black의 경우, 아무 처리도 하지 않은 Ru black에 비해 성능이 높게 나타나는 것은 쉽게 확인할 수 있었다. 하지만 두 가지 환원 방법에 따른 성능 차이를 살펴보면, 촉매의 활성 차이에 의한 성능 차이가 확연히 드러나는 저전류밀도 영역에서는 성능의 차이가 크게 나지 않았으나, 연료의 확산에 의해 성능의 차이가 드러나는 고전류밀도 영역에서 약간의 성능 차이가 확인되었다. 위 실험을 통해 Ru black을 전기화학적 환원 처리를 하게 되면 수소 분위기 하에서 환원 처리를 한 Ru black 보다 성능이 훨씬 더 우수하다고 표현할 수는 없지만

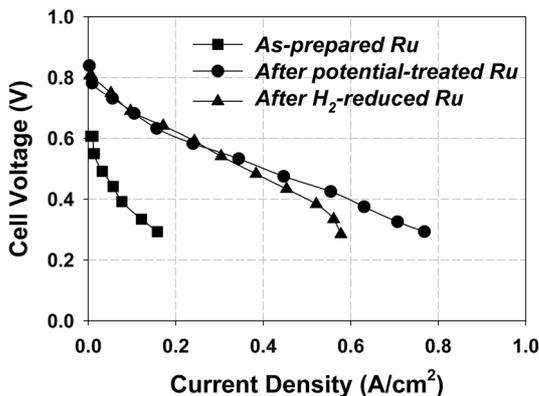


Fig. 5. Polarization curves of potential-treated Ru cathode and H₂-reduced Ru cathode. Anode : Pt black, Membrane : Nafion® 1135, Cell temperature : 80°C, H₂ flow : 300 sccm, air flow : 466 sccm.

수소 분위기 하에서 처리된 만큼의 성능 향상 효과는 가져 올 수 있음을 확인하였다. 이러한 결과를 바탕으로 두 Ru black 입자의 구조를 분석해 보기 위해 실시한 XRD 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

앞서 언급한 것과 같이 아무 처리도 하지 않은 Ru black 입자의 경우 metallic Ru과 일부 산화물 형태로 존재하기 때문에 Fig. 6(a)에 나타난 것처럼 metallic Ru의 특성 피크들이 broad하게 나타났지만 Fig. 6(c)의 수소 분위기에서 처리된 Ru black의 경우 metallic Ru의 특성 피크들이 매우 sharp하면서도 명확히 나타났다. 이에 반해 Fig. 6(b)에 해당되는 전기화학적으로 처리된 Ru black의 경우에는 아무 처리하지 않은 Ru black에 비해 좀 더 환원처리가 진행된 거 같아 보이지만, 수소 분위기에서 처리된 Ru black의 경우처럼 metallic Ru의 특성 피크들이 뚜렷하게 나타나지는 않았다. 즉, 전기화학적으로 환원 처리된 Ru black을 사용한 MEA의 성능증가 현상을 전적으로 부분적으로 산화되어 있는 Ru black이 metallic Ru으로 환원되었기 때문에 성능이 향상되었다고 보기에 설명이 불충분해 보인다. 따라서 앞서 성능 향상 요인의 하나 일 것이라고 제시한, 성능에 나쁜 영향을 미칠 수 있는 일부 Ru 성분의 제거에 대한 증거를 찾기 위해 실험을 수행해 보았다.

앞서 제시한 Fig. 1은 일부 Ru이 제거되었을 것이라 가정을 확인하기 위한 실험절차에 대해 나타내었고, 이를 다시 한번 설명하면 다음과 같다. 우선 anode, cathode 모두 Pt black을 Nafion® 1135에 코팅한 후 MEA로 체결하여 working electrode로서 Pt electrode의 1st CO stripping voltammetry를 측정 한 후, MEA를 분리하여 reference electrode로 표시된 Pt electrode 대신에 Ru electrode와 다시 MEA를 제작한다. 그런 다음 그 MEA의 Ru electrode에 전기화학적 환원 처리라고 표현한 방법대

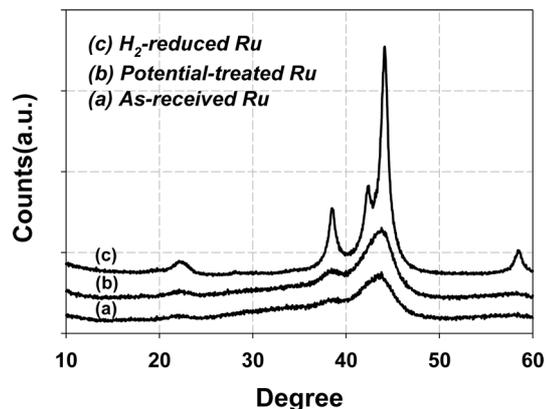


Fig. 6. XRD Patterns of H₂-reduced Ru catalyst, potential-treated Ru catalyst, and as-received Ru catalyst.

로 30분 동안 0.1V를 가하면 이 과정 동안 Ru electrode 중에 일부는 환원이 되고 그 중 일부의 Ru 입자들은 반대쪽 working electrode라고 표시된 Pt electrode로 이동할 것이라고 가정한다. 마지막으로 MEA를 다시 분리해서 Ru electrode를 제거하고 맨 처음 사용했던 reference electrode인 Pt electrode와 결합하여, working electrode인 Pt electrode의 2nd CO stripping voltammetry를 측정하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7의 점선으로 표시된 1st CO stripping 결과는 아무런 조치도 하지 않은 Pt electrode의 CO stripping voltammetry 결과이므로 CO 탈착 피크는 0.7V 이상에서 나타났다. 하지만 Ru electrode와 결합한 후 전기화학적 처리과정을 거친 후 다시 CO stripping voltammetry 측정한 2nd CO stripping 결과를 살펴보면 CO 탈착 곡선이 0.5V 정도에서부터 나타나기 시작하고 최고 피크값 역시 0.6V 근처에서 나타났다. 또한 탈착 곡선의 모양도 sharp한 탈착 곡선이 아니라 broad한 탈착 곡선이 나타남을 알 수 있다. CO stripping voltammetry는 전극의 표면 조성에 아주 민감한 결과를 나타내 주는 것으로, CO 탈착 곡선의 피크값이 어느 전압에서 나타나느냐를 통해 촉매 표면의 Pt와 Ru의 비율을 구할 수 있는 것으로 알려져 있다.^{27,28)} 따라서 Fig. 7의 결과에 따르면 CO의 탈착 곡선이 0.1V 이상 저 전압 영역으로 이동되어 있음을 통해 Pt electrode 표면이 Ru입자에 의해 일부는 덮혀 있음을 알 수 있고, 여기에 있는 Ru은 결국 Ru electrode의 전기화학적 환원 처리 과정 동안 반대편 전극으로 일부 넘어 왔음을 확인할 수 있다.

이상의 결과를 통해 Ru black을 cathode 촉매로 사용하여 연료전지를 평가했을 때 전기화학적 환원처리법을 거치게 되면 연료전지 성능이 많이 증가함을 확인할 수 있는데 이 때 성능 증가의 요인 중 하나는 부분적으로

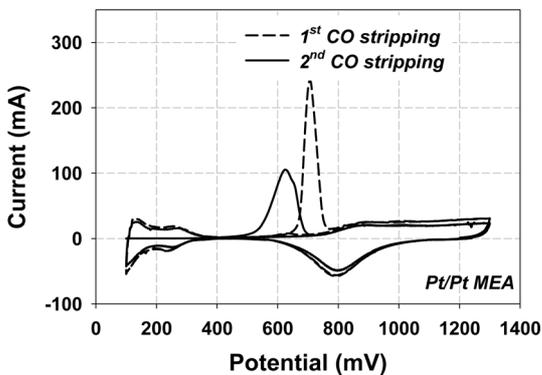


Fig. 7. Carbon monoxide stripping voltammetry from Pt electrode in cells which is counter electrode during the electrochemical reduction of Ru electrode.

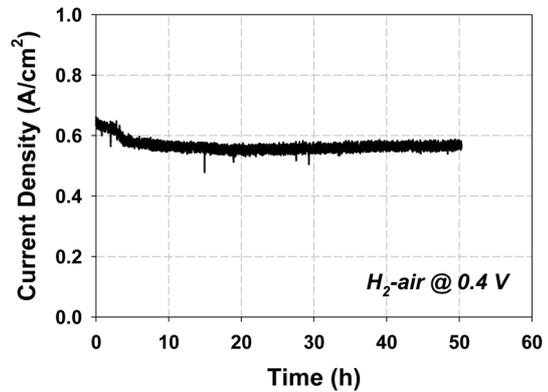


Fig. 8. Long-term performance test of a potential-treated Ru cathode in PEMFC. Cell voltage 0.40 V; cell temperature 80°C; H₂ flow 300 sccm; air flow 466 sccm.

산화된 Ru 입자들이 metallic Ru으로 환원되기 때문이며, 또 다른 하나는 성능에 안 좋은 영향을 미칠 수 있는 일부 Ru 성분들이 제거되기 때문인 것으로 판단된다. 위와 같은 방법으로 전기화학적으로 처리된 Ru black을 cathode 촉매로 사용하게 되면 일시적인 성능 증가 현상이 아니라 그 성능이 비교적 오랜 시간에 걸쳐 유지될 수 있다는 것을 Fig. 8을 통해 알 수 있었다.

4. 결 론

Ru black 입자를 고분자 전해질 연료전지 cathode 촉매로 사용을 하였고, 예상치 않은 성능 증가 현상이 발견되어 그 원인을 찾기 위해 Ru 전극에 다양한 전압과 그 전압이 가해지는 시간을 바꾸어 가며 성능 변화를 관찰해 보았다. Ru black 촉매의 효과적인 처리를 위해서는 0.1V 전압을 30분 동안 가해준 결과 최고의 성능 향상을 보여 주었다. 이러한 성능 향상의 원인을 찾아 보기 위해 수소 분위기 하에서 환원 처리된 Ru black과 연료전지 성능 및 XRD 결과를 분석해 본 결과 일부 Ru의 환원이 확인되기는 했으나 이것이 성능향상 요인의 전부가 아닌 것으로 나타났다. 또한 전기화학적 처리 방법으로 Ru black를 처리하기 전과 후의 CO stripping voltammetry 측정해 봄으로써 전기화학적 처리 과정 동안 Ru electrode에서 반대편 electrode로 일부의 Ru이 이동하였음을 확인하였다. 이러한 결과를 바탕으로 Ru black을 cathode 촉매로 사용하여 비교적 높은 성능을 얻기 위해서는 전기화학적 처리 과정이 필요하며, 그 과정 동안 일부 산화되어 있는 Ru은 metallic Ru으로 환원이 되고, 연료전지 성능에 나쁜 영향을 미칠 수 있는 일부 Ru 성분들은 반대편 전극으로 제거되는 것으로 파악된다. 이를 잘 활용한다면 Pt보다 가격이 저렴한 Ru을

연료전지용 촉매로서의 이용을 현실화 할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 경일대학교 신입교원정착연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. S. Arico, S. Srinivasan, and V. Antonucci, 'DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development' *Fuel Cells*, **1**, 133 (2001).
2. K. Kordesch and G. Simader, "Fuel Cells and their Applications" Wiley-VCH, Weinheim (1996).
3. S. Wasmus and A. Kuver, 'Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review' *J. Electroanal. Chem.*, **461**, 14 (1999).
4. M. P. Hogarth and G. A. Hards, 'Direct Methanol Fuel Cells : Technological Advances and Further requirements' *Plat. Met. Rev.*, **40**, 150 (1996).
5. D. Chu and S. Gilman, 'The Influence of Methanol on O₂ Electroreduction at a Rotating Pt Disk Electrode in Acid Electrolyte' *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1770 (1994).
6. P. S. Kauranen and E. Skou, 'Mixed methanol oxidation/oxygen reduction currents on a carbon supported Pt catalyst' *J. Electroanal. Chem.*, **408**, 189 (1996).
7. S. C. Thomas, X. Ren, S. Gottesfeld, and P. Zelenay, 'Direct methanol fuel cells: progress in cell performance and cathode research' *Electrochim. Acta*, **47**, 3741 (2002).
8. B. Wang, 'Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction' *J. Power Sources*, **152**, 1 (2005).
9. L. Zhang, J. Zhang, D. P. Wilkinson, and H. Wang, 'Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions' *J. Power Sources*, **156**, 171 (2006).
10. A. K. Shukla, R. K. Raman, and K. Scott, 'Advances in Mixed-Reactant Fuel Cells' *Fuel Cells*, **5**, 436 (2005).
11. S. C. Barton, T. Pattern, E. Wang, T. F. Fuller, and A. C. West, 'Mixed-Reactant, strip-cell direct methanol fuel cells' *J. Power Sources*, **96**, 329 (2001).
12. R. W. Reeve, P. A. Christensen, A. J. Dickinson, A. Hamnett, and K. Scott, 'Methanol-tolerant oxygen reduction catalysts based on transition metal sulfides and their application to the study of methanol permeation' *Electrochim. Acta*, **45**, 4237 (2000).
13. K. -W. Park, Y. -M. Kim, B. -K. Kwon, J. -H. Choi, I. -S. Park, and Y. -E. Sung, 'Characterization of Methanol Crossover through Nafion Membranes by Direct Cell Performance Measurement' *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **5**, 226 (2002).
14. M. Hayashi, H. Uemura, K. Shimanoe, N. Miura, and N. Yamazoe, 'Reverse Micelle Assisted Dispersion of Lanthanum Manganite on Carbon Support for Oxygen Reduction Cathode' *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A158 (2004).
15. R. Bashyam, P. Zelenay, 'A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells' *Nature*, **443**, 63 (2006).
16. N. AlonsoVante, P. Bogdanoff, and H. Tributsch, 'On the Origin of the Selectivity of Oxygen Reduction of Ruthenium-Containing Electrocatalysts in Methanol-Containing Electrolyte' *J. Cat.*, **190**, 240 (2000).
17. T. J. Schmidt, U. A. Paulus, and H. A. Gasteiger, N. Alonso-Vante, R. J. Behm, 'Oxygen Reduction on Ru_{1.92}Mo_{0.08}SeO₄, Ru/Carbon, and Pt/Carbon in Pure and Methanol-Containing Electrolytes' *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2620 (2000).
18. M. Lefèvre, J. P. Dodelet, and P. Bertrand, 'O₂ Reduction in PEM Fuel Cells: Activity and Active Site Structural Information for Catalysts Obtained by the Pyrolysis at High Temperature of Fe Precursors' *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11238 (2000).
19. M. Johnston, J.-H. Choi, P. K. Babu, A. Wieckowski, and P. Zelenay, 'Performance and Durability of Chalcogen-Modified Ruthenium Catalysts for Oxygen Reduction: Hydrogen-Air MEA and RRDE Studies' *ECS Trans.*, **6**, 117 (2008).
20. K. -H. Choi, K. -S. Lee, T. -Y. Jeon, H. -Y. Park, N. Jung, Y. -H. Chung, and Y. -E. Sung, 'High Alloying Degree of Carbon Supported Pt-Ru Alloy Nanoparticles Applying Anhydrous Ethanol as a Solvent' *J. Electrochem. Sci. Tech.*, **1**, 19 (2010).
21. P. Piela, C. Eikes, E. Brosha, F. Garzon, and P. Zelenay, 'Ruthenium Crossover in Direct Methanol Fuel Cell with Pt-Ru Black Anode' *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A2053 (2004).
22. C. M. Johnston and J. -H. Choi, Yu Seung Kim, P. Zelenay, 'Towards Understanding Ruthenium Crossover Effects: Oxygen Reduction Reaction on Ru-modified Platinum Surfaces' Abstract 1122, 209th Meeting of Electrochemical Society, Denver, CO, May 7-11 (2006).
23. K. -A. Starz, K. Ruth, P. Biberbach, and R. McIntoch, 'Process for preparing an anode catalyst for fuel cells and the anode catalyst prepared therewith' US Patent 6,797,667 (2004).
24. K. Hiroshima, T. Asaoka, Y. Ohya, T. Noritake, H. Kato, and T. Nagami, 'Electrode catalyst for fuel cell and process for producing the same' US Patent 6,911,278 (2005).
25. Y. S. Kim, J. -H. Choi, and P. Zelenay, 'Method of improving fuel cell performance by removing at least one metal oxide contaminant from a fuel cell electrode' US Patent 7,575,824 (2009).
26. J. -H. Choi, Y. S. Kim, R. Bashyam, and P. Zelenay, 'Oxygen Reduction Electrocatalysis at Chalcogen-modified Ruthenium Cathodes' *ECS Trans.*, **1**, 437 (2006).
27. H. A. Gasteiger, N. Markovia, P. N. Ross, and E. J. Cairns Jr., 'Carbon monoxide electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium alloys' *J. Phys. Chem.*, **98**, 617 (1994).
28. H. N. Dinh, X. Ren, F. Garzon, P. Zelenay, and S. Gottesfeld, 'Electrocatalysis in direct methanol fuel cells: in-situ probing of PtRu anode catalyst surfaces' *J. Electroanal. Chem.*, **491**, 222 (2000).