

전기화학적 분석을 통한 연료 전지용 촉매의 성능 저하 요인의 평가

홍 윤기¹⁾, 오 종길¹⁾, 오 형석¹⁾, 김 한성¹⁾

Investigation of Fuel Cell Catalyst Degradation using Electrochemical analysis

Yoonki Hong, Jonggil Oh, Hyungseok Oh, Hansung Kim

Key words : Fuel cell, Catalyst durability, Platinum, Active surface area

Abstract : Polymer Electrolyte Membrane fuel cell(PEMFC)의 촉매로는 주로 carbon을 지지체로 사용한 Pt/C 혹은 Pt alloy/C을 사용하게 된다. 이때 PEMFC의 상용화에 있어 촉매의 안정성은 상용화 실현에 있어 중요한 요인으로 인식되고 있다. 촉매의 성능 저하는 Pt의 활성 면적(Active surface area)의 감소가 원인으로 제기되어 지고 있으며 이는 지지체로 사용한 탄소에 나노 크기로 분산되어 있던 Pt입자가 커지면서 활성 면적이 감소되어 지기 때문이다. 이번 연구에서는 상용 Pt/C를 사용하여 Cyclic Voltammetry(CV)의 장기간 운전 및 다양한 조건 변화를 통하여 Pt입자의 크기 증가에 미치는 요인에 대한 연구를 진행하였다. 이와 더불어 Linear Sweep Voltammetry(LSV), TEM, 등을 통한 분석이 진행되었다.

Nomenclature

S_{Pt} : active surface area of platinum in hydrogen desorption region

Pt/C: carbon supported nanometer sized Pt

subscrip

PEMFC: proton exchange membrane fuel cell

CV: cyclic voltammetry

1. 서론

PEMFC(Proton exchange fuel cell)은 최근 대체 에너지로써 각광 받고 있으며 많은 발전을 이루어져 왔다. 하지만 실제적으로 연료 전지의 상용화에 있어서는 극복되어야 할 많은 문제점들이 존재하고 있는 것도 사실이다. 그 중 촉매의 내구성(durability)문제가 PEMFC의 상용화를 위해 해결해야 할 문제 중 하나로 꼽히고 있다.

PEMFC의 경우 일반적으로 탄소 지지체에 나노크기로 담지되어 있는 Pt나 Pt alloy가 촉매로써

사용되고 있다. 연료 전지의 운전 중에 있어 나노 크기로 담지 되어 있던 Pt 입자의 크기가 커지면서 Pt의 활성 면적이 줄어드는 것이 Pt의 내구성을 떨어트리는 주요 원인으로 알려져 있다.^{(1),(2)} Pt 활성 면적의 감소 메카니즘으로는 growth of Pt particle⁽¹⁾, Pt dissolution⁽³⁾, Carbon corrosion⁽⁴⁾이 제기되고 있다.

이번 연구에서는 Cyclic Voltammetry의 장기간 반복 수행을 통해 Pt/C에서 Pt의 활성 면적(S_{Pt})을 측정하고자 한다. 이 때 CV 수행 중에 있어 다양한 조건 변화를 통해 Pt 활성 면적의 변화를 관찰하고 이를 통해 Pt/C의 내구성 실험 및 촉매 활성 면적의 감소 메카니즘에 대해 연구해 보고자 한다. 그리고 CV의 반복 수행을 통해 얻은 결과의 더 나은 이해를 위해 LSV, TEM 등의 분석 실험이 행해졌다.

1) 연세대학교 화학공학과

E-mail : kidgi@yonsei.ac.kr

Tel : (02)2123-7789

2. 실험

2.1 전극 준비

촉매로는 Johnson Matthey에서 구입한 40wt% Pt/C를 선택하였으며 전극으로는 Glassy Carbon Rotating Disk Electrode(GCRDE)를 사용하였다.

촉매 5mg을 70 μ l의 Nafion Solution(5wt% , Aldrich)과 0.5ml Isopropanol, 1.5ml 초순수와 섞은 뒤 Ultrabath에서 20분간 교반함으로 잉크를 제조하였다. 만들어진 잉크 16 μ l를 GCRDE에 떨어트린 뒤 건조함으로 실험을 위한 전극을 제조하였다.

2.2 Cyclic Voltammetry test

전극을 0.5M 황산 수용액에 담근 뒤 질소 가스 분위기에서 실험을 진행하였다. 우선 0~1.2V(vs. NHE) 구간에서 50mV/s의 주사 속도로 30cycle 반복 하여 CV를 수행한다. 이는 Pt 표면에 붙어있는 이물질을 제거하는 과정이다.⁽⁵⁾

이 다음 각 변수에 따라서 CV를 장기간 반복 수행한다. 매 100cycle 마다 0~1.2V(vs. NHE) 구간에서 60mv/s의 주사 속도로 3cycle 씩 CV를 수행하여 Pt의 Active surface area의 변화(S_{Pt})를 관찰하도록 한다.

2.3 CV 이후의 실험

장기간 테스트가 끝나면 GCRDE위에 Pt sample을 회수하여 IPA용액에 보관한다. 보관한 Sample은 TEM을 찍어 Pt의 변화를 관찰한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CV test 이후 S_{Pt} 의 변화 관찰

그림 1에서 보는 바와 같이 반복된 CV의 수행은 수소 흡, 탈착 영역(0~0.3V)에서의 면적의 감소를 보이는데 이는 촉매로 사용된 Pt의 Active surface area의 감소로 인한 것이다. 즉, CV test 이후 S_{Pt} 의 측정을 통해 Pt의 Active surface area 변화 모습을 직접적으로 관찰할 수 있고 이를 통해 연료 전지용 촉매의 성능 저하 요인과 연관 지어 설명할 수 있다.

S_{Pt} 는 다음과 같이 계산되어 질 수 있다.

$$S_{Pt} = \frac{Q}{210\mu C(\text{realcm})^{-2}} \dots\dots\dots(1)$$

이 때 Q는 수소 탈착 영역에서의 total charge이다.

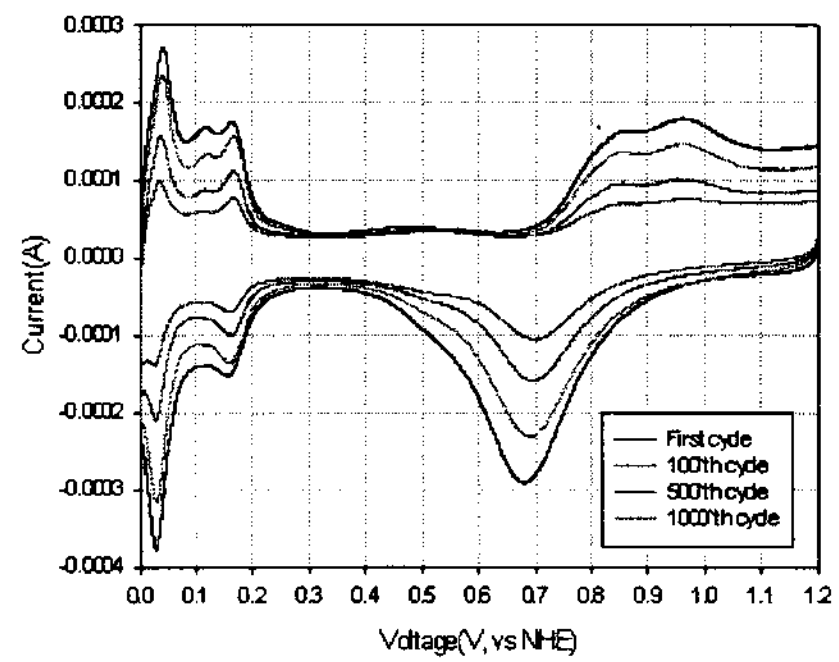


Fig 1. CV의 반복 수행시 나타나는 S_{Pt} 의 감소

3.2 S_{Pt} 의 변화에 미치는 주사 속도의 영향

CV test를 0~1.2V(vs. NHE) 구간에서 주사 속도를 각각 달리하여 1000cycle 씩 수행한 뒤 100cycle마다의 S_{Pt} 를 계산해 보았다. 그림 2에서 보는 것과 같이 주사 속도가 빨라 질수록 시간 당 S_{Pt} 의 감소율이 증가함을 관찰할 수 있다. 이는 주사 속도가 빨라 질수록 탄소 지지체에 충분히 결합되어 있지 않은⁽⁶⁾ Pt들의 dissolution이 빨리 일어나고 dissolution된 Pt들끼리 충돌을 일으키면서 Pt입자의 크기가 커지기 때문인 것으로 생각된다.

S_{Pt} 의 시간의 대한 감소율을 다음과 같은 관계식으로 표현하였다.

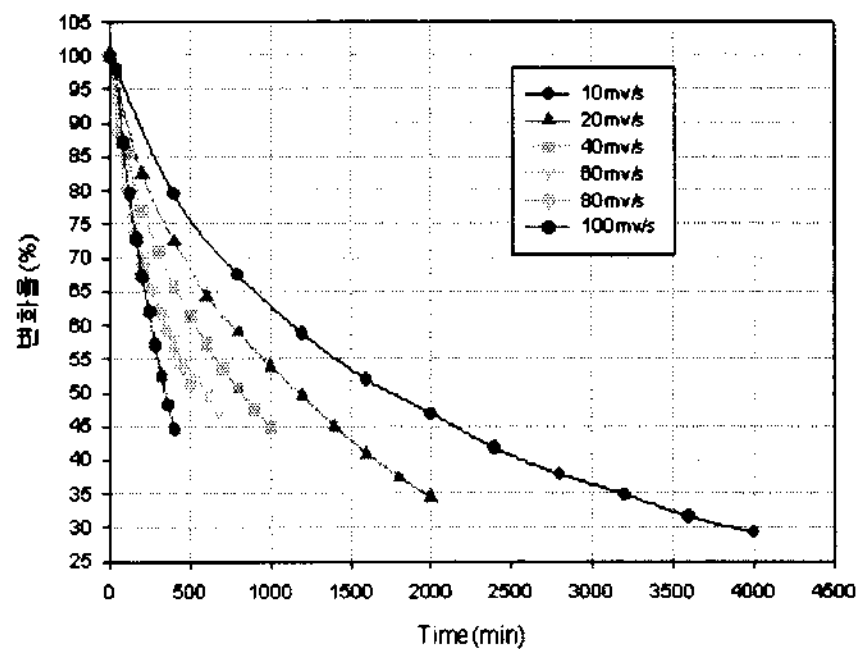


Fig 2 주사 속도에 따른 시간 당 S_{Pt} 의 감소 비율 비교

$$\frac{dS_{Pt}}{dt} = -kS_{Pt}^n$$

k : Active surface area degradation rate constant

이 때 $1/S_{Pt}$ 와 시간 사이에 직선의 관계식이 성립하기 때문에 $n=2$ 로 생각할 수 있으며 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$n = 2 \Rightarrow 1/S_{Pt} = 1/S_{Pt}^{\max} + kt \dots\dots\dots(2)$$

위에 식에 따라 주사 속도에 따른 k값을 계산해 보면 표 1과 같이 계산되어 질 수 있다. 그림 2에서 확인한 바와 같이 주사 속도가 빨라질수록 rate constant(k)값이 커지는 것을 확인할 수 있다.

3.3 S_{Pt}의 변화에 미치는 Potential sweep range의 영향

Potential sweep range가 S_{Pt}의 감소에 미치는 영향을 알아보기 위하여 0~1.2V(vs. NHE)로 설정했던 range를 0~0.5V, 0.5~1.0V, 0.8~1.3V (vs. NHE) 세 구간으로 나눠서 실험을 주사 속도 60mv/s, 6000cycle 반복, 진행하였다. 그리고 매 100cycle마다 0~1.2V(vs. NHE) range에서 60mv 주사 속도로 CV를 수행 S_{Pt}를 측정하였다.

그림 3에서 보는 바와 같이 0.5~1.0V일 때의 시간당 S_{Pt}의 감소율이 제일 크고 그 다음이 0.8~1.3V, 그리고 0~0.5V 구간에서의 시간당 S_{Pt}의 감소율이 제일 작은 것으로 나타났다.

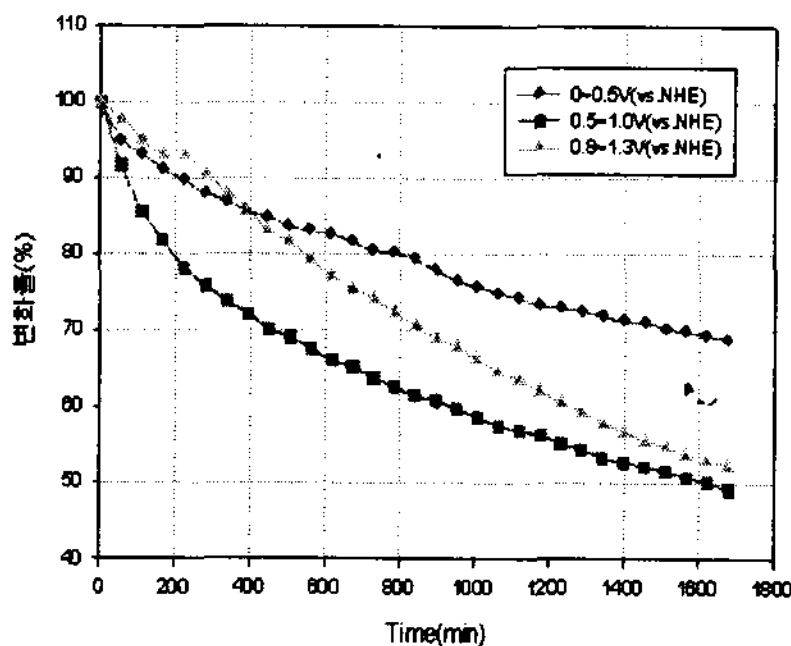


Fig 3. range에 따른 시간 당 S_{Pt}의 감소 비율 비교

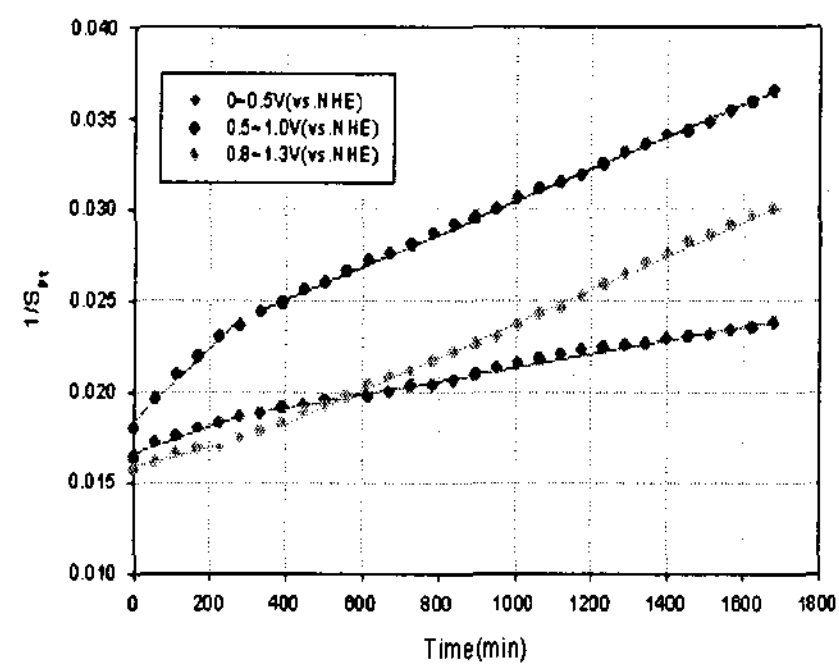
Potential Sweep range가 높을수록 Carbon Corrosion이 활발히 일어나게 된다. Carbon corrosion이 일어나면 Pt 입자끼리의 충돌로 인해 입자의 크기가 커지게 되므로 Carbon corrosion이 활발할수록 Pt 입자의 크기 증가가 빨라져 S_{Pt}의 감소 속도가 빨라지게 되는 것이다.

Potential Sweep range의 해석을 위해 S_{Pt}의 감소를 식 (2)와 같이 2차 반응으로 해석하면 그림 4와 같이 나타나게 된다. 이때 실험 초기(0~300min 사이)에서와 초기 이후에서 기울기의 변화가 관찰되게 된다. 실험 초기에는 0.5~1.0V(vs. NHE)에서 rate constant가 가장 크고 그 다음이 0~0.5V, 그리고 0.8~1.3V 구간에서 가장 작은 rate constant를 가지게 된다. 0.8~1.3V 구간에서는 Pt oxide의 형성으로 인해 0~0.5V 구간에서 보다 Pt dissolution이 덜 일어나게 되어 0~0.5V에서보다 0.8~1.3V 구간에서 S_{Pt}의 감소 속도가 더 작게 나타나는 것으

Scan rate	k (1/s)
10mv/s	9.32E-06
20mv/s	1.46E-05
40mv/s	2.16E-05
80mv/s	3.64E-05

표 1. 주사 속도에 따른 S_{Pt} degradation rate constane 값의 변화

로 생각된다. 하지만 실험이 300분 이상이 진행되면 Carbon corrosion의 영향이 커지면서 0.8~1.3V 구간에서 실험 초기와는 달리 rate constant가 가장 큰 것을 관찰할 수 있다. 0.8~1.3V(vs. NHE) 구간에서 Carbon corrosion이 가장 활발하고 그 다음이 0.5~1.0V, 0~0.5V(vs. NHE) 구간 순서로 Carbon corrosion이 활발하기 때문에 S_{Pt} degradation rate constant도 0.8~1.3V, 0.5~1.0V, 0~0.5V(vs. NHE) 순서를 가지게 된다.



Range (vs. NHE)	k (1/s) (0~300min, x e-6)	k (1/s) (300min~, x e-6)
0~0.5V	7.4605	3.7624
0.5~1.0V	20.301	8.8452
0.8~1.3V	5.6266	9.2008

Fig 4. Sweep range에 따른 S_{Pt} degradation rate constant의 변화 비교

그림 3에서 보는 바와 같이 6000cycle 진행하던 실험을 10000cycle까지 증가하여 진행한다면 전체 S_{Pt}의 감소율이 0.8~1.3V 구간에서 가장 크게 나타날 것이다. Pt dissolution의 영향보다 Carbon corrosion의 영향에 의해 Pt 입자의 크기 증가할 것으로 예상되기 때문에 0.5~1.0V 구간에서의 전체 S_{Pt} 감소량보다 0.8~1.3V 에서의 전체 S_{Pt} 감소량이 더 많아질 것이다.

4. 결 론

연료 전지용 촉매의 성능 저하 요인으로는 촉매로 사용하는 Pt의 Active surface area의 감소가 한 원인이다. CV의 반복 수행을 통해 Pt의 Active surface area의 변화를 관찰할 수 있고 이를 통해 연료 전지 성능 저하 요인을 유추할 수 있다.

CV에 있어 주사 속도를 증가시키면 S_{Pt} 의 감소 속도 역시 증가한다. 주사 속도가 빨라 질수록 Pt의 dissolution이 빨라지므로 S_{Pt} 의 감소 속도가 증가하는 것이다.

CV의 potential sweep range 역시 S_{Pt} 의 변화에 있어 중요한 요인이다. 0.5~1.0V(vs. NHE)구간에서 가장 큰 S_{Pt} 의 변화를 관찰하였으며 0.8~1.3V, 0~0.5V(vs. NHE) 구간 순서로 S_{Pt} 의 변화가 있었다. 실험 시간을 더욱 증가시키면 Carbon Corrosion의 영향으로 0.8~1.3V(vs. NHE) 구간에서의 S_{Pt} 감소량이 제일 클 것이다.

References

- [1] M.S.Wilson, F.H.Garzon, K.E.Sickafus, S.Gottesfeld, 1993, "Surface Area Loss of Supported Platinum in Polymer Electrolyte Fuel Cells", J. Electrochem. Soc. 140, 10, 2872-2877
- [2] Ascarelli P, Contini V, Giorgi R, 2002, "Formation process of nanocrystalline materials from x-ray diffraction profile analysis: Application to platinum catalysts", J. Appl. Phys. 91, 7, 4556-4561
- [3] R.M.Darling, J.P.Meyers, 2003, "Kinetic model of platinum dissolution in PEMFCs", J. Electrochem. Soc. 150, A1523
- [4] L.M.Roen, C.H.Paik, T.D.Jarvi, 2004, "Extent of PEMFC cathode surface oxidation by oxygen and water measured by CV", Electrochem. Solid-State Lett., 7, A19
- [5] H.R.Colon-Mercado, B.N.Popov, 2006, "Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells", J. Power Sources, 155, 253
- [6] K.L.More, K.S.Reeves, 2005, Microstructural characterization of PEM fuel cell MEAs, DOE Hydrogen Program Review, May 25.