

자동차용 PEMFC 전극 촉매의 열화 원인에 대한 연구

정 종식¹⁾, 정 철구²⁾, 김 림³⁾, 성 용욱⁴⁾

Study on a Long Term Deactivation of Electro-catalysts in PEMFC for Automobile

Jong Shik Chung, Chul Goo Chung, Lim Kim, YongWook Sung

Key words : PEMFC, 비활성화, 전극, 백금 열화, 백금 용해
PEMFC, Deactivation, Electrode, Pt sintering, Pt dissolution

Abstract : A long term deactivation study was carried out with commercial MEA provided by Hyundai Motor Co. The deactivation phenomena were observed only at high voltage region where there is no diffusion-limited reaction. A rapid deactivation was observed up to 40 h owing to the sintering of Pt particles. This was followed a gradual increase in the activity up to 300 h, which is probably caused by improvement in the electrode properties in the presence of current during the reaction. After 300 h, monotonic decrease in the activity was observed owing to dissolution of Pt particles especially in the cathode. The presence of oxygen is the cause of oxidation and dissolution of Pt. The dissolution rate can be somewhat retarded by generation of current, which reduces Pt ion back to Pt in the cathode.

subscrip

PEMFC: polymer electrolyte membrane fuel cell
SR: stoichiometry ratio of hydrogen and air
OCV : open circuit voltage

1. 서론

연료전지는 청정에너지를 만들어 낼 수 있는 수단으로써 수소가 가지고 있는 화학에너지를 전기에너지로 변환시켜주는 장치이다. 최근까지 연료전지와 관련하여 많은 연구가 이루어지고 있는데 특히 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 저온에서 작동되는 고효율 연료전지로 휴대용 또는 자동차 구동용 등으로 응용이 가능하다.

PEMFC의 상용화에 가장 걸림돌이 되고 있는 요소로는 값비싼 백금의 이용 그리고 장시운전에 따른 성능감소 등이 있다. 지금까지의 연구는 백금 또는 백금합금 촉매의 효율적 이용이나 PEMFC 셀 성능향상 등에 초점이 맞추어져 있었다. 그러나 최근에 와서 셀의 장기운전에 있어서 운전조

건에 따른 성능감소의 원인을 밝히고자 하는 노력들이 이루어지고 있다.¹⁻³⁾

이번 연구에서는 이온화된 백금의 용해 및 재결정과 관련 있을 것으로 생각되는 셀 성능저하의 메커니즘을 밝혀내어 장기적으로 셀의 성능을 유지시키는 것이 목표이다.

-
- 1) 포항공과대학교 화학공학과
E-mail : jsc@postech.ac.kr
Tel : (054)279-8273 Fax : (054)279-8453
 - 2) 포항공과대학교 화학공학과
E-mail : jikfe@postech.ac.kr
Tel : (054)279-8273 Fax : (054)279-8453
 - 3) 포항공과대학교 화학공학과
E-mail : hanr78@postech.ac.kr
Tel : (054)279-8273 Fax : (054)279-8453
 - 4) 포항공과대학교 화학공학과
E-mail : lens@postech.ac.kr
Tel : (054)279-8273 Fax : (054)279-8453

2. 실험

2.1 셀의 장기운전과 백금 촉매의 입자 크기 변화

PEMFC용 백금 전극의 성능 감소 메커니즘을 밝혀내기 위하여 먼저 셀(25cm²)을 각각 정전류(2A, 운전온도:70℃, 상대습도:100%, SR조건: 1.5/2.0) 방법으로 약 1500시간 동안 가동시킨 후 XRD 결과를 살펴보면 백금 촉매의 입자가 시간이 지남에 따라 커지는데 이것은 일반적으로 알려진 결과와 일치한다.²⁾ 그러나 시험 결과로부터 초기 40 시간 동안 백금 촉매 크기가 급격하게 증가했으며 그 이후에는 거의 변화가 없다는 사실을 XRD를 통하여 확인할 수 있었다.

Table 1 시간에 따른 백금 입자의 크기변화

	XRD			
	Particle size [Å]		Metal surface area [m ² /g]	
	Anode	Cathode	Anode	Cathode
Fresh MEA (1% C)	13.52	13.52	206.99	206.99
Activated	13.50	15.59	207.30	179.51
20 hrs ¹⁾	18.69 (25.1%)	16.90 (8.4%)	195.69 (20.1%)	176.01 (1.9%)
40 hrs ¹⁾	37.01 (174.1%)	35.86 (130.0%)	75.62 (63.5%)	78.05 (56.5%)
325 hrs ¹⁾	37.50 (149.7%)	34.61 (122.0%)	86.21 (58.4%)	80.89 (55.0%)
582 hrs ¹⁾	35.21 (160.8%)	37.04 (137.6%)	79.49 (61.7%)	75.55 (57.9%)
1704 hrs ¹⁾	33.51 (148.2%)	37.05 (137.5%)	83.51 (59.7%)	75.54 (57.9%)

2.2 정전류 및 OCV 운전에서의 셀 성능 감소

PEMFC용 셀(25cm²)을 각각 정전류(2A, 운전온도:70℃, 상대습도:100%, SR조건: 1.5/2.0) 조건과 OCV 상태로 하여 약 1500시간 동안 가동시키면서 각 전류에 따른 전압을 측정하였다. 오른쪽의 그림1과 그림2는 일정 전류 별로 운전 시간에 따른 전압 하강 곡선을 나타내었다.

정전류(2A) 및 OCV로 운전시 일정 전류 별로 시간에 따른 전압의 평균 감소 속도는 각각 25mV/1,000hr와 50mV/1,000hr로 나타나 OCV 조건에서 더 빠른 속도의 감소를 보였다. 또한 정전류 모드에서의 운전에서도 산소 농도가 높아지면 전압 감소속도가 더 높게 나타났다. 1,000 시간

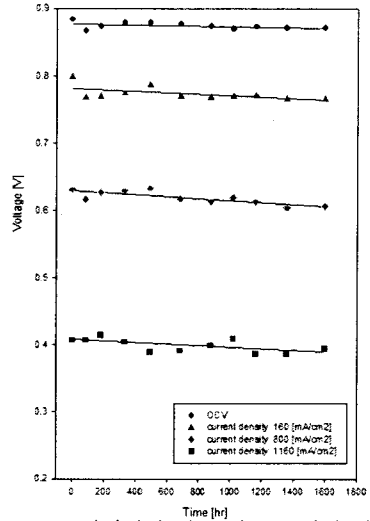


Fig. 1 운전시간에 따른 전류별 전압 하강 곡선(운전조건-2A 정전류)

반응 후 XRD 상으로 분석한 백금 촉매의 Peak 세기는 음극은 별 변화가 없으나 양극은 40% 이상 감소한 것으로 나타나 양극에서의 백금의 손실이 심한 것으로 나타났다. 이는 양극에서 산소와 수소이온이 만나서 물을 생성시키는 주 반응 외에 다음의 부반응이 일어나는 것으로 추측된다.

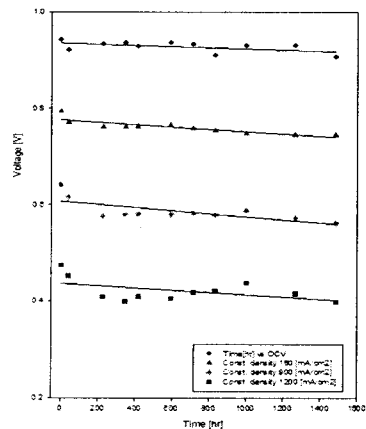
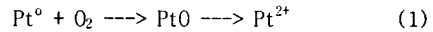
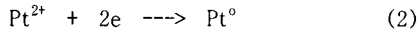


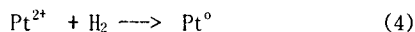
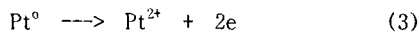
Fig. 2 운전시간에 따른 전류별 전압 하강 곡선(운전조건-OCV)

즉 양극에서의 산소에 의해 백금은 백금산화물로 산화되고 이 백금산화물은 생성된 pH 5.4의 산성 용액의 물에 용해된다. 이렇게 용해된 백금이온이나 백금산화물은 음극에서 전달된 전자를 받아 다시 환원되어 석출되는 부반응도 일어난다.



따라서 정상적인 정전류로 운전 시는 산소에 의한 화학적 산화반응과 전류에 의한 전기화학적 환원반응이 균형을 이루고 있어 비교적 비활성화가 더디게 진행되는 것으로 사료된다. 따라서 산소 농도가 높거나 양극에 전류가 공급되지 못하는 OCV 조건에서는 백금 전극의 비활성화가 빨라지는 것으로 나타난다. 일반적으로 백금의 환원 전극은 1.2V 이고 표준전위가 음극 부근에 놓여 있어서 양극에서의 전위차가 OCV 기준으로 최대 0.9V 밖에 되지 않아 전기화학적인 환원 반응이 일어날 수가 없다. 이러한 결과는 백금 입자가 아주 작아서 bulk 백금이 비해 환원전위가 적거나 또는 국부적으로 전극 내 한시적으로 전극 내 1.2V의 전위차가 생성되는 것으로 여겨진다. 이는 전극내 반응이 아주 dynamic 상태에서 일어난다고 있고, 이러한 연유로 산화-환원을 산소 농도나 전류량을 잘 조절하여 balance 시켜 놓아도 궁극적으로 백금용해를 막을 수는 없을 것으로 사료되며, 더욱이 자동차를 정속으로 운전하지 못하는 dynamic 상태의 운전이나 정지 시동 시 비활성화 속도가 가속될 것으로 사료된다. 용해된 백금은 생성되는 물의 흐름을 따라 일부는 고분자 전해질 근처나 내부로 확산되어 재 석출되고 나머지는 양극의 backing layer 방향으로 이동하여 소실되어 없어지는 것으로 나타났다.

같은 논리로 음극에서는 전기화학적인 백금의 백금이온으로의 산화와 수소에 의한 화학적인 환원반응이 일어나는 것으로 사료된다. 음극에서의 전기화학적 환원반응의 전위차가 아주 낮아서 음극에서의 용해는 양극보다 비교적 느리게 진행되는 것으로 나타났다.



다음 그림 3과 그림4는 정전류 조건에서 전압별로 반응시간에 따른 전류 감소 경향을 그려본 것으로 일반적으로 고전압에 비해 저전압(예로 0.4V)에서는 시간에 따른 전류량의 감소가 보이지 않았다. 이는 고 전압에 비해 저 전압에서는

전류밀도가 높아서 반응물이나 생성물이 원활하게 확산하지 못하는 전형적인 확산반응 유효단계의 상태로 운전되기 때문으로 사료된다. 따라서 백금촉매 입자의 원천적인 비활성화도를 보기 위해서는 확산을 속단계를 피할 수가 있는 고전압(0.8V)에서 관찰하는 것이 필요하다. 비활성화가 관찰되는 높은 전압(0.8V)에서는 초기 40시간 동안 급격한 성능 감소를 보이다가 40-300 시간동안 다시 성능이 증가하기 한 후 다시 서서히 전류량이 감소하는 경향을 보인다. 초기 40시간 동안 성능감소는 Table 1에서의 백금입자의 sintering에 의한 면적 감소치 60% 와 거의 일치한다. 그 이후 성능 증가는 반응 중 전극 내 물리적인 성질의 개선(예로 카본 산화, 친수성, 기공)으로 활성이 부차적으로 증가하는 것으로 보여진다. 따라서 전류가 흐르지 않는 OCV 조건에서는 초기 300 시간 까지 일어나는 이러한 물성 개선효과가 보이지 않는다. 300시간 이후에 백금의 점진적인 용해에 의한 성능감소가 나타난다.

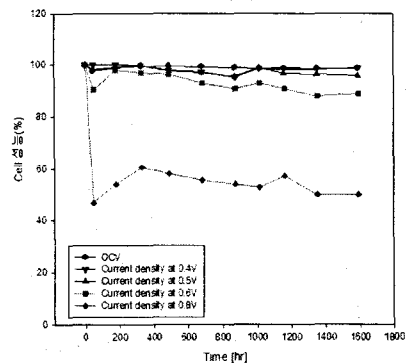


Fig. 3 운전시간에 따른 전압별 전류 하강 곡선(운전조건-2A 정전류)

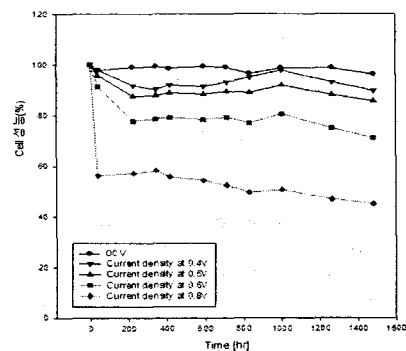


Fig. 4 운전시간에 따른 전압별 전류 하강 곡선(운전조건-OCV)

특이 한 것은 그림4에서 확산율속단계인 저전압 (0.4-0.5)에서 1,000 시간까지 서서히 확산개선효과가 나타난다는 사실이다. OCV 조건에서는 데이터를 취할 때만 IV curve 를 얻기 위해 전류를 흘렸기 때문 그림3에서의 정전류일 때의 결과보다 훨씬 느리게 이 효과가 나타나는 것으로 여겨진다. 그러나 이러한 전극물성 개선에 의한 확산 개선효과도 1,000 이후는 다시 감소하는 것으로 나타났다.

3. 결론

PEMFC용 전극의 비활성화를 관찰하기 위해서는 전류밀도가 비교적 낮은 고전압 영역에서 행해야 하며 저 전압 영역에서는 확산이 반응율속 단계가 되어 시간에 따른 비활성화 현상이 관찰되지 않았다. 장기운전 결과 반응 초기 40 시간 동안 백금 촉매 크기가 급격히 증가하여 60% 정도의 면적감소가 나타났으며 이후에는 백금 입자 크기가 3.5 nm로 일정하게 유지되어 별 변화가 관찰되지 않았다. 그 후에 정전류에서는 300시간 까지 전류에 흐름에 의한 전극물성의 개선효과가 나타나 성능이 증가하였으며 OCV 조건에서는 이러한 증가는 관찰되지 않았다. 이러한 성능증가는 확산계수의 증가 효과를 가져오는 것으로 나타났다. 300 시간 이후의 점진적인 성능 감소는 양극에서의 백금의 용해에 의한 것으로 나타났다. 양극에서의 백금의 용해는 산소에 의한 화학적 산화가 주원인이며, 전기화학적 환원반응이 용해속도를 줄여주는 것으로 나타났다. 따라서 COV 조건이나 고농도 산소를 사용 시 감소속도가 가속화 되었다.

후 기

본 연구는 산업자원부의 수소·연료전지사업단 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- [1] Kazuaki Yasuda, 2005, "Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling," Physical Chemistry Physics, Vol. 8, pp. 746-752, 2005.
- [2] Tomoki Akita, "Analytical TEM study of Pt particle deposition in the proton-exchange membrane of a membrane-electrode-assembly," J. of Power Sources, Article in press, 2006.
- [3] Jian Xie, 2005, "Microstructural Changes of Membrane Electrode Assemblies during PEFC Durability Testing at High Humidity," J. of The Electrochemical Society, Vol. 152, No. 2, pp. A1011-A1020, 2005.