

# 연료전지와 전기화학 2

## 전기화학을 이용한 연료전지 성능 분석

한국과학기술연구원 김수길

### 서론

전편에서 연료전지의 개요 및 성능 결정 요인, 이들의 전기화학적 분석방법 중 임피던스 분석과 순환전위 훔음법에 대해 소개하였다. 임피던스 분석법은 연료전지 각 전극에서의 산화 / 환원 반응의 전자 이동 저항, 전해질막의 저항 및 물질 전달 저항등을 분석하는데 유용하며, 순환전위 훔음법은 촉매의 활성, 전기화학적 면적 등을 결정하는데 응용될 수 있음을 보았다. 본 편에서는 이 외에 회전 원판-링 전극 (rotating ring disc electrode)을 이용한 분석법, 일정속도 전위 훔음법 (linear sweep voltammetry), 및 전기화학적 수정 진동 계량법 (electrochemical quartz crystal microbalance)을 소개한다.

### 회전 원판-링 전극 (rotating ring disc electrode)

그림 1 에 회전 원판-링 전극에 대한 모식도를 나타내었다. 그림에서와 같이 회전하는 원판 전극의 둘레에 원판과 다른 전위를 가지는 고리 전극을 부착

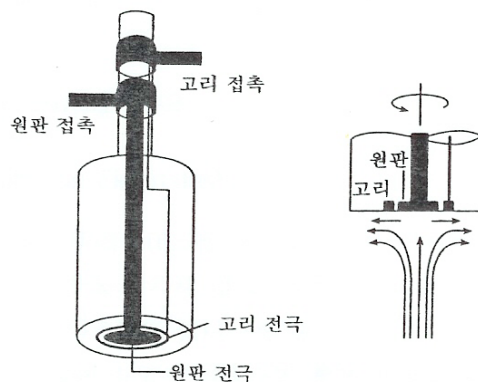


그림 1. 회전 원판-링 전극 모식도 (from Ref. 1)

하고 전극을 회전하게 되면, 원판 전극의 전기화학 반응으로 생성된 부산물이 원심력에 의해 고리 전극에 도달하여 2 차 반응을 일으키게 된다. 2 차 반응에 의한 전극의 전류 또는 전압을 분석하여 원판 전극 반응의 부산물의 종류 및 양 등을 분석할 수 있다. 이러한 회전 원판-링 전극은 연료전지에 있어 아래와 같이 적용될 수 있다. 일반적으로 연료전지 공기극의 산소 환원 반응은 두개의 전자가 관여하는 2 전자 반응과 4 개의 전자가 관여하는 4 전자 반응의 두 가지 반응 경로가 있는 것으로 알려져 있으며, 전극의 전위 및 촉매의 종류 등 여러 변수에 따라 반응 경로가 결정된다. 이 중 2 전자 반응의 경우 반응 부산물로 과산화 수소가 발생되며, 이 과산화 수소는 라디칼을 발생시켜 전해질막을 손상 시키는 주요 요인으로 알려져 있다. 따라서 산소의 환원이 어떤 반응경로를 따르는지 파악하고 2 전자 반응을 억제하는 것이 중요하다. 아래 그림 2 와 같이 원판과 고리 전극에 각기 다른 전위를 인가하고 산소를 환원시킬 경우 원판전극에서의 2 전자 반응의 부산물인 과산화 수소는 고리전극에서 다시 산화된다. 따라서 그림 3 에서와 같이 고리 전극의 전류를 분석함으로써 반응이 어떠한 경로를 통해 이루어지는지를 관찰할 수 있다.

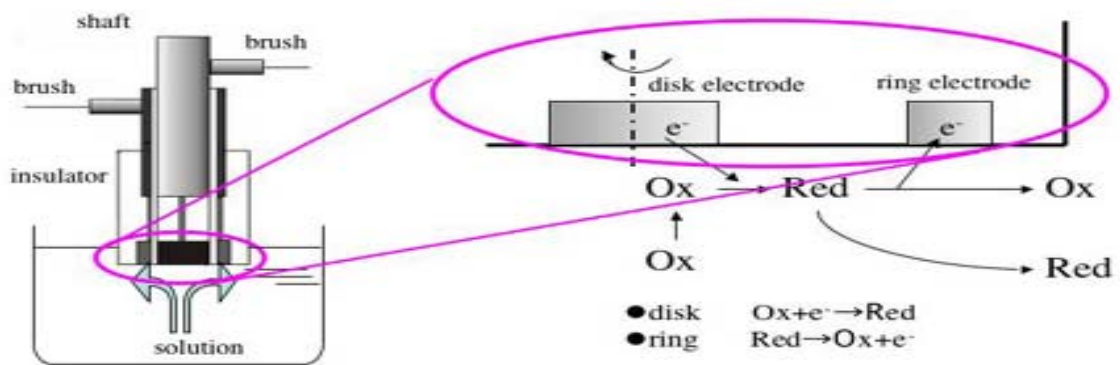


그림 2. 원판 및 고리 전극에서의 각기 다른 반응  
(from [www.mech.titech.ac.jp/~epl/jpg/lchiya-RRDE.jpg](http://www.mech.titech.ac.jp/~epl/jpg/lchiya-RRDE.jpg))

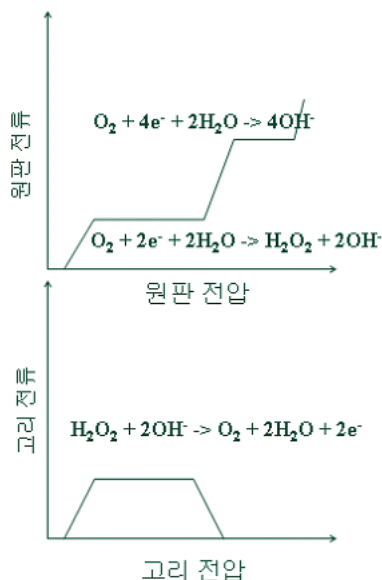


그림 3. 원판 및 고리 전극에서의 반응의 종류 및 발생하는 전류의 모양. 고리전극의 전류를 분석함으로써 산소 환원 반응의 경로를 알 수 있다.

### 일정속도 전위 훑음법 (LSV, linear sweep voltammetry)

그림 4 에 도시한 바와 같이 일정속도 전위 훑음법은 순환 전위 훑음법 (cv)과 비슷하나 전위가 처음 시작 전위로 다시 돌아 오지 않고 주어진 범위 내에서 일정한 속도로 증가 또는 감소하고, 이때 발생하는 전류를 분석하는 방법이다.

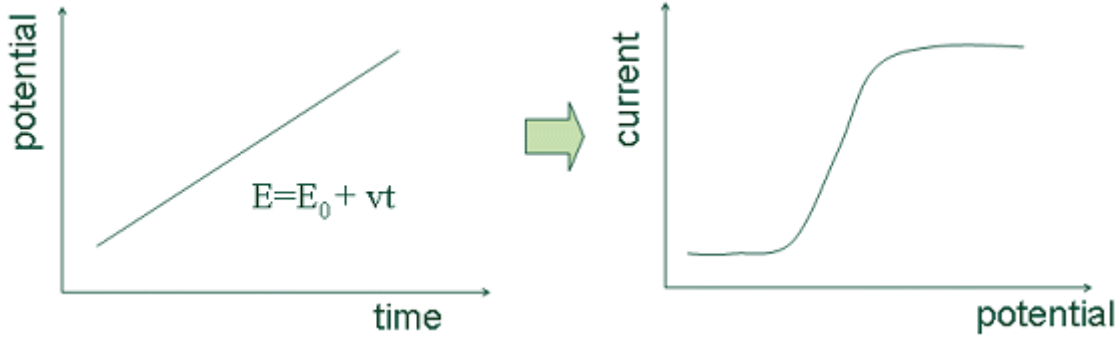


그림 4. 일정 속도 전위 훑음법에 있어서 전위의 인가 방법과 발생 전류의 모식도

LSV 방법은 CV 과 마찬가지로 촉매의 활성을 분석하는데 주로 사용되며, 물질전달에 의한 영향을 배제하기 위해 회전 전극 (rotating disk electrode)와 결합하여 사용하기도 한다. 그림 5 및 6 에 LSV 를 이용해 연료전지 촉매의 특성을 분석한 예를 도시하였다.

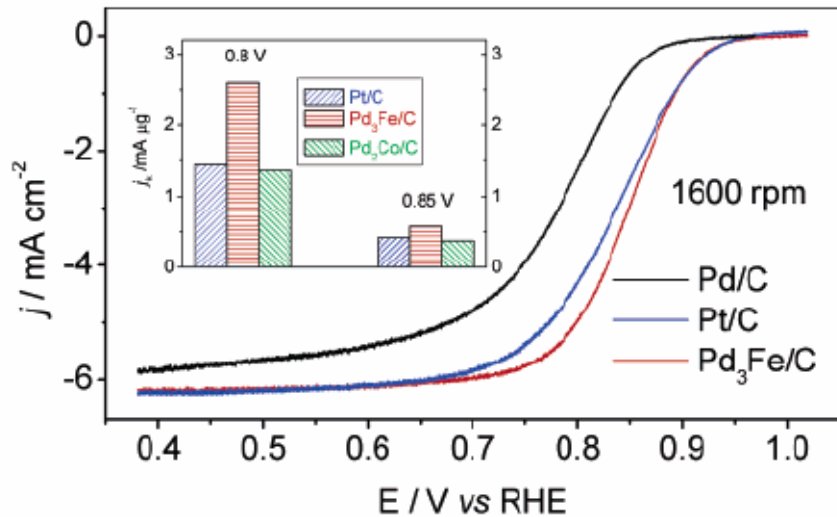


그림 5. Pd/C, Pt/C, Pd<sub>3</sub>Fe/C 나노 입자의 산소 환원 반응에 대한 LSV 분석 결과. 전위 훑음 속도 = 10 mV/s.  
(from Ref. 2)

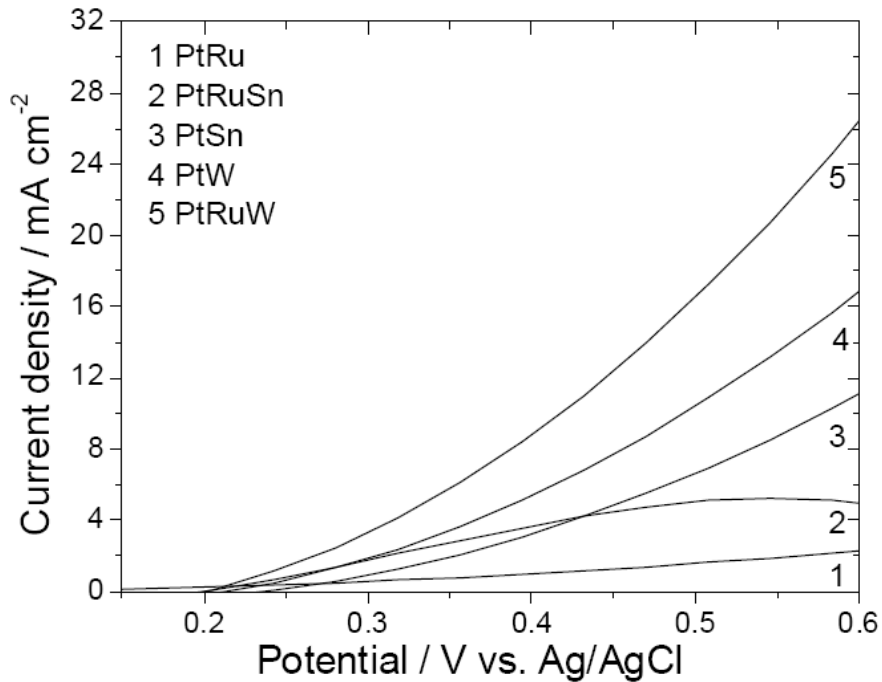


그림 6. Pt-M 합금 촉매의 황산+에탄올 수용액 상에서의 LSV 결과. 전위 흐름 속도 = 10 mV/s. (from Ref. 3)

그림 5에서는 Pd<sub>3</sub>Fe/C가 산소 환원에 있어 가장 활성이 높음을, 그림 6에서는 PtRuW이 에탄올 산화 반응에 있어 가장 활성이 높음을 각각 알 수 있다.

#### 전기화학적 수정 진동 계량법 (electrochemical quartz crystal microbalance)

전기화학적 수정 진동 계량기 (EQCM)은 고유의 진동수를 가지는 수정 압전체를 이용해 전극 표면의 ng 수준의 극미량의 질량 변화를 관찰할 수 있는 장치이다. 전극 표면의 극미량 질량 변화는 물질의 흡착 및 탈착, 금속의 도금, 부식 등 여러 다양한 분야에 있어 척도로 응용될 수 있다. 그림 7에 EQCM을 장착한 전기화학 셀의 모식도를 나타내었다. 전극 표면의 질량의 변화는 아래의 Sauerbrey식에서 계산 할 수 있다. 즉 전극에서의 물질의 흡착은 유효 환산 질량의 증가를 가져오고, 이는 다시 공진 주파수의 감소로 표시되어 주파수 변화를 무게 변화로 환산 하게 된다. 일반적으로 공진 주파수는 압력, 온도, 점도, 무게 등 다양한 요인에 영향을 받으나, 전기화학적 시스템에서는 전극의 무게만이 중요한 인자로 작용하게 된다. 따라서 EQCM을 통해 연료전지 전극 표면에서의 수소의 흡/탈착 및 촉매 표면의 CO 피독 등에 대한 정보를 얻을 수 있다.

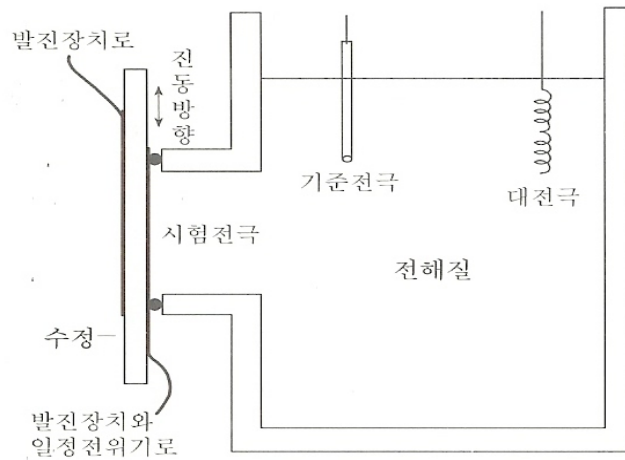


그림 7. EQCM을 장착한 전기화학 셀의 모식도 (from Ref. 4)

$$\Delta f = -2f_0 2\Delta m n / (\mu\rho)^{1/2} = -Cf \times \Delta m$$

( $Cf = 935.7\text{Hz}/\mu\text{g}$ )

$n$  = harmonic number of the oscillations

$\mu$  = the shear modulus of quartz ( $2.947 \times 10^{11}\text{g}/[(\text{cm}) \text{s}^2]$ )

$\rho$  = the density of quartz ( $2.648\text{g}/\text{cm}^3$ )

$f_0 = 9 \text{ MHz}$

#### 참고 문헌 (References)

1. 백운기, 박수문 “계면과 전극과정의 과학·기술 전기화학”, 청문각, p150, 2001.
2. M. -H. Shao, K. Sasaki, and R. R. Adzic, J. Am. Chem. Soc., 128, 3526, 2006.
3. S. Tanaka, M. Umeda, H. Ojima, Y. Usui, O. Kimura, I. Uchida, J. Power Sources, 15, 34, 2005.
4. 백운기, 박수문 “계면과 전극과정의 과학·기술 전기화학”, 청문각, p189, 2001.