

연료전지 전극막 제조를 위한 백금나노입자의 기체확산층 직접 전기증착에 관한 연구

김현중[†] · 안지은 · 손성호 · 이흥기 · 한명근 · 이관주* · 주영환*
한국생산기술연구원, *상지대학교
([†]hjkim23@kitech.re.kr)

Electrodeposition of Nanostructured Platinum Cluster on Gas Diffusion Layer (GDL) for Polymer Electrode Membrane Fuel Cell (PEMFC)

Hyun-Jong Kima · Jieun Ahna · Seong-Ho Sona · Hong Kee Leea
M. K. Hana · Kwan Ju Leeb* · Young Hwan Chub*
Korea Institute of Industrial Technology, *Sangji University
([†]hjkim23@kitech.re.kr)

Abstract

The pulse electro-deposition processes created the nanostructured Pt cluster directly on the surface of gas diffusion layer (GDL). By localizing platinum on the surface of a gas diffusion layer (GDL), it is possible to decrease the thickness of the catalyst layer and increase the efficiency of platinum usage. The Pt cluster was well dispersed in GDL and composed of Pt nanosheet. The growth mechanism was carefully monitored. By increasing the current density for pulse electrodeposition, the size of Pt cluster was decreased, result in the enhancement of ESA.

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 낮은 무게, 높은 에너지 효율 및 전류밀도를 가지고 있어 자동차 및 가정용 전원으로 제공되고 있다. 최근에 다양한 분야에서 연료전지 시스템이 사용되고 있으나 비용을 절감하기 위해 낮은 Pt 촉매 로딩과 촉매 활성을 향상시키는 연구가 많이 진행되고 있다. 일반적으로 사용되고 있는 고분자 전해질 연료전지의 전극에는 고표면적의 Pt/C 분말을 전해질막 또는 기체 확산층 위에 분산시키거나 코팅하여 사용하고 있다. 그러나, 기체확산층의 표면이 탄소 분말로 이루어져있음을 감안할 때, 여기에 백금 나노입자를 전기화학적으로 증착할 수 있다면 보다 효율적으로 백금 촉매를 활용할 수 있을 것이다. 특히, 전극 두께가 최소화되어 전류의 흐름이 용이해지고, 전해질과 접촉하는 부위에만 촉매 입자가 형성되어 효율을 극대화시킬 수 있다. 이러한 효율 향상은 백금의 사용량을 최소화할 수 있으며, 탄소지지체도 사용하지 않기 때문에 연료전지 스택의 가격을 낮추는데 큰 역할을 할 수 있을 것이다. 현재 사용되고 있는 연료전지용 기체 확산층은 모두 표면에 백금을 증착하기에 좋지 않은 표면을 가지고 있다.

본 연구에서는 전기환원법을 이용하여 계면의 접촉성질이 우수하고 촉매이용률이 높은 작은 입자 크기의 Pt 촉매를 제조하여 연료전지 성능을 향상시키고자 하였다. SEM과 Pt scanning을 통하여 전극 구조를 분석하였고, CV 분석을 통해 Pt 입자의 표면적을 확인하였다. 또한 전기환원법의 제조변수에 따른 MEA의 성능 및 내구성에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험

기체확산층(GDL)을 작업전극으로 사용하여 백금을 표면에 도금하는 실험을 수행하였다. 도금 용액은 0.5 M H₂SO₄에 H₂PtCl₆를 2 mM 농도로 용해시켜 사용하였으며, 기준전극은 Ag/AgCl, 상대전극은 백금판을 사용하였다. 도금 공정에서는 펄스 형태의 전류를 흘려주었으며, 공정 변수로서 전체 전하량, 전류밀도, Duty, 그리고 t_{on}을 조절하여 백금의 표면적을 극대화할 수 있도록 최적화하였다. XRD를 통해 백금의 입자크기 및 구조를 확인하였으며, CV를 통해 백금의 전기 활성을 측정하였다. 마지막으로 Anode에는 수소를 Cathode에는 공기를 사용하여 연료전지의 성능을 측정하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1은 백금을 탄소 지지체 없이 기체확산층(GDL) 표면에 직접 전기 도금하여 표면적을 비교한 결과이다. 펄스가 아닌 정전류로 백금을 도금했을 경우 백금의 활성표면적이 1.07 m²/g까지 떨어지게 되며, 펄스 도금으로 13.17 m²/g까지 향상되는 것을 확인하였다.

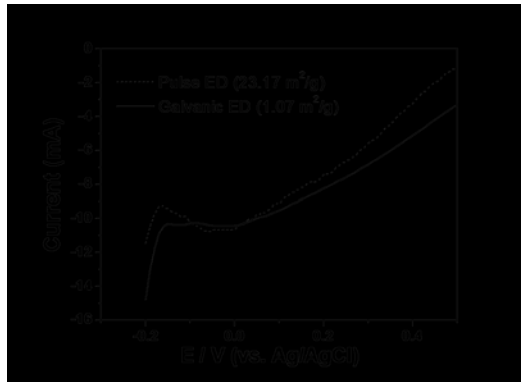


Fig. 1. 정전류(Galvanic ED) 및 펄스 도금(Pulse ED)으로 제조된 Pt-GDL 전극의 CV 결과 및 표면적.

Fig. 2는 펄스도금 공정 중 전류밀도의 영향을 보기 위해 전류밀도를 5 mA/cm²에서 450 mA/cm²까지 변화시켜 백금을 기체확산층(GDL) 위에 도금한 결과이다. 이 때의 전하량은 13.3 C/cm², Duty를 30%에 t_{on}을 30 ms로 고정하였다. 그래프에서 보는바와 같이 약 130 mA/cm²까지는 백금의 표면적이 증가하였으나, 이후로는 점차 감소하는 것을 알 수 있다. 130 mA/cm² 이상의 전류밀도에서는 수소발생 반응 및 기체확산층의 산화가 빨라지고, 이 때문에 전극 표면이 파괴되어 표면적이 감소하는 것으로 판단된다.

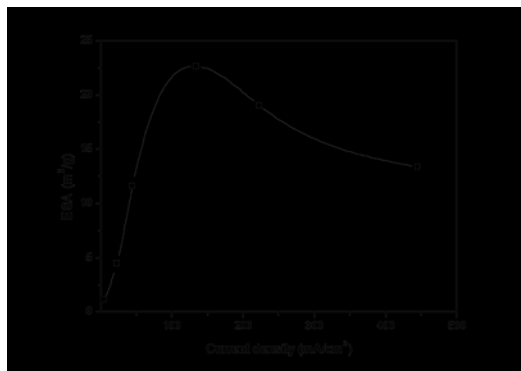


Fig. 2. 백금의 펄스도금 공정 중 전류밀도 변화에 따른 백금의 활성표면적.

Fig. 3은 20 mA/cm^2 에서 450 mA/cm^2 까지의 전류밀도에서 제조된 Pt-GDL 전극의 SEM 결과이다. 전체적으로 판상의 백금 결정들이 입자의 형태로 응집되어 있는 것을 확인할 수 있다. 특히, 전류밀도가 증가하면서 백금판의 크기가 작아지고, 이 때문에 백금판 응집체의 크기도 점차 작아지는 것을 볼 수 있다. 130 mA/cm^2 까지의 백금 활성 표면적 증가는 이와 같은 백금판 및 응집체의 크기가 작아지는 것에서 기인한다고 할 수 있다.

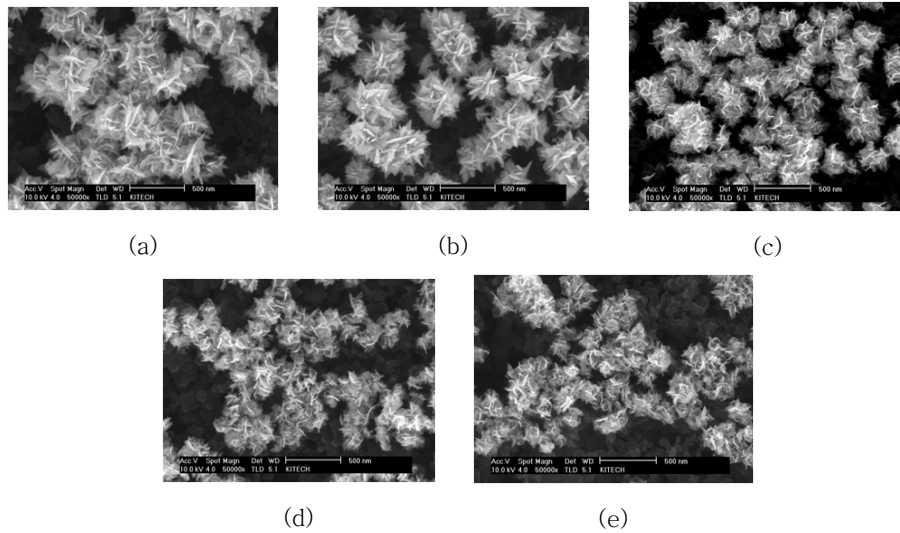


Fig. 3. 백금의 펄스도금 공정 중 전류밀도에 따른 Pt-GDL의 SEM 결과.
(a: 20 mA/cm^2 , b: 45 mA/cm^2 , c: 130 mA/cm^2 , d: 220 mA/cm^2 , e: 450 mA/cm^2)

Fig. 4는 펄스도금법으로 제조한 Pt-GDL을 연료전지 단위셀에 적용하여 측정된 성능이다. 0.6 V 에 약 180 mA/cm^2 의 성능을 보이고 있으며, 상용 Pt/C에 비해 1/4 수준의 성능을 보이고 있다. 그러나, Pt-GDL의 백금 사용량 역시 상용 Pt/C의 1/4 수준임을 감안할 때, 성능이 낮은 것은 아닌 것으로 판단된다.

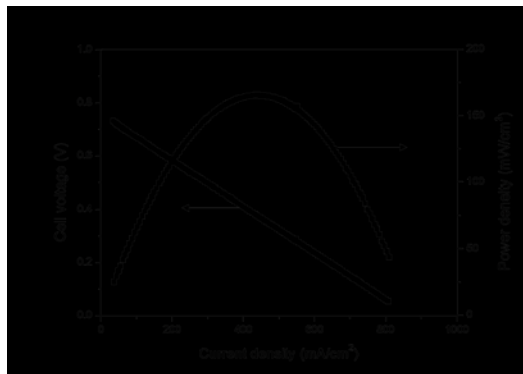


Fig. 4. 펄스도금으로 제조된 Pt-GDL의 연료전지 운전 성능

4. 결 론

본 연구에서는 기체확산층(GDL) 위에 펄스도금법으로 백금을 형성하여 Pt-GDL 전극을 제조하였다.

얇은 판상의 백금이 응집체를 이루는 형태로 제조되었으며, 전류밀도, 전하량, Duty 등의 공정조건에 따른 백금 표면적을 조절할 수 있었다. 상용 Pt/C와 비교하여 백금 담지량 1/4 수준에서 성능 또한 1/4 수준으로 나왔으며, 내구성에 있어서는 월등히 우수한 특성을 보였다.

감 사

이 연구는 지식경제부 국가 플랫폼기술개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. Paoletti *et al.* *J. of powersources* 183, 84 (2008).
2. L. M. Plyasova *et al.* *Electrochimica Acta* 51, 4477 (2006).
3. G. Lu *et al.* *J. Phys. Chem. B* 109, 7998 (2005).