PEMFC의 연료부족에 의한 역전압에서 탄소나노튜브 담지체의 부식 저항성

김세훈, 정동원, 정주해, 하기훈, 김준범*
울산대학교 생명화학공학부
(jbkim@mail.ulsan.ac.kr*)

Corrosion resistance of the carbon nanotubes support at reverse potential generated by fuel starvation of polymer electrolyte membrane fuel cell

Kim se hoon, Jung dong won, Jung ju hae, Ha ki hun, Kim jun bom*
School of Chemical Engineering and Bioengineering, University of ulsan
(jbkim@mail.ulsan.ac.kr*)

서 론

고분자 전해질 연료전지 (polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)의 상용화를 위해서 제조비용 절감과 내구성 향상에 관한 연구에 관심이 집중되고 있다. 특히, 촉매 담지체의 부식은 촉매층 내부의 전기저항을 증가시키고 Pt 촉매의 용해, 응집을 유발하여 Pt촉매 활성면적을 감소시키기 때문에 PEMFC 성능감소의 주요 원인이 된다. 카본블랙 (Carbon black, CB)은 비표면적이 크고 전기전도도가 높기 때문에 PEMFC의 촉매 담지체로 가장 많이 사용되고 있다[1]. 하지만 장시간 사용과 PEMFC의 운전환경에서 전기화학적 부식이 발생하는 문제점이 있다[2-3]. 탄소 담지체의 부식은 PEMFC의 정상운전조건에서는 그 반응속도가 매우 느리기 때문에 문제가 되지 않지만, 잦은 ON/OFF상황 또는 연료부족에 의한 역전위 조건이 형성되면 부식속도가 가속된다[3-4]. 탄소 담지체의 부식은 Pt 촉매의 입자성장, 담지체에서 Pt 입자의 분리, 그리고 촉매층 내에서 전기적 단락에 의한 저항증가 등의 문제점을 발생시켜 PEMFC의 성능을 감소시킨다[5-6]. 최근 이러한 CB의 단점을 방지하기 위하여 탄소나노튜브 (carbon nanotubes, CNTs)를 PEMFC의 촉매 담지체로 사용하는 연구가 많이 보고되고 있다[7-9]. CNTs는 우수한 전기·열전도도, 전기화학적 내구성과 큰 비표면적 등의 특성으로 PEMFC의 촉매 담지체로서 우수한 특성을 가지고 있다[10-11]. 본 연구에서는 PEMFC의 운전 중에 연료부족에 의한 역전위가 발생했을 때, 성능과 내구성에 미치는 영향을 실험하였다. 그리고 역전위 조건에서 촉매 담지체로 사용된 carbon nanotubes (CNTs)의 부식 내구성을 실험하였다.

실험방법

다중벽 탄소나노튜브 (multi-walled carbon nanotubes)를 사용하여 이전에 연구 방법으로 40 wt% Pt/CNTs 촉매를 제조하였다[12]. 그리고 46 wt% Pt/C (Tanaka co.)상용촉매를 사용하여 성능비교를 하였다. 막전극 접합체 (membrane electrode assembly, MEA)를 제조하기 위해서 촉매와 IPA, 5 wt% Nafion ionomer (Dupont co.)를 혼합하여 슬러리를 제조한 다음, 고분자 전해질막 (Nafion-212 membrane, Dupont co.)에 스프레이를 사용하여 Pt가 0.4 mg/cm^{2}되도록 코팅하였다. 실험을 위해 3 종류의 MEA를 제조하였으며, 각각의 MEA에 대한 제조조건은 Table 1에 나타냈다. 그리고 Fig. 1은 MEA-c의 cathode측 전극형상을 나타낸다. 역전위 가속화 실험은 이전의 연구방법으로 500 cycle을 수행하였다[13]. 역전위 실험 전·후에는 Polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV) 등의 전기화학적 분석을 실시하였으며 Pt/CNTs (또는 Pt/C)촉매의 morphology와 Pt 입자의 크기는 TEM을 사용하여 확인하였다.

결과 및 고찰

역전위 가속화 실험 전·후, MEA의 성능을 분석하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타냈다. CB를 촉매로 사용한 MEA-a (Fig. 2a)보다 CNTs를 사용한 MEA-b (Fig. 2b)와 MEA-c (Fig. 2c)의 경우, 역전위에 의한 성능감소가 작았다. MEA-a (Fig. 2a)는 0.6 V에서 약 47%의 성능이 감소한 반면, MEA-b (Fig. 2b)와 MEA-c (Fig. 2c)는 각각 약 13%, 10%정도만 감소하였다. 역전위 cycle에 의한 carbon corrosion과 관련된 MEA의 저항변화를 알아보기 위하여 EIS 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다. EIS 분석은 0.1 Hz -10 kHz의 주파수 범위에서 200 mA/cm^{2}의 전류밀도로 실시하였다. MEA-a (Fig. 3a)는 200 cycle의 역전위 가속화 실험 후, polarization 및 charge transfer 저항이 급격하게 증가하였다. 그러나 MEA-b (Fig. 3b)와 MEA-c (Fig. 3c)는 500 cycle을 실험하였지만 MEA-a에 비해서 저항 증가폭은 크지 않았다. 이러한 결과는 carbon corrosion에 의한 전기적 단락으로 전극 내부저항이 증가하였기 때문으로 판단된다. 역전위에 의한 Pt 촉매 활성면적의 변화를 알아보기 위해 실험 전·후에 CV 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타냈다. MEA-a (Fig. 4a)의 경우, 역전위 가속화 실험 전에 Pt 촉매활성면적은 약 47.9 m^2/g이었지만 200 cycle 후, 12.1 m^2/g으로 약 75%가 감소하였다. 그러나 MEA-b (Fig. 4b)와 MEA-c (Fig. 4c)는 각각 약 25%, 22%정도만 감소한 것으로 나타났다. 이 결과에 따르면 CB가 CNTs에 비해서 더 쉽게 부식이 되었으며 그 결과, 담지체에서 Pt 입자의 탈착과 Ostwald ripening에 의한 입자성장이 발생하여 Pt 촉매활성면적이 감소한 것으로 판단된다. 그러나 CNTs는 전기화학적 내구성이 우수하기 때문에 담지된 Pt입자는 Ostwald ripening과 입자이동(migration) 등이 적은 것으로 판단된다. 역전위 가속화 실험 후, MEA에서 촉매층을 분리한 다음 Pt 입자의 크기 변화를 TEM으로 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 5c는 200 cycle의 역전위 후, MEA-a의 cathode측 Pt/C 촉매를 나타낸 것이다. 역전위에 의한 담지체 부식 때문에 Pt입자의 크기가 초기(Fig. 5a)에 비해 상당히 성장된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 담지체로 CNTs를 사용한 MEA-b (Fig. 5d), MEA-c (Fig. 5e)의 경우, MEA-a (Fig. 5c) 보다 Pt 입자크기의 성장이 적은 것으로 나타났다. 그리고 MEA-c (Fig. 5f)의 경우, cathode의 일부분에 Pt/C를 사용했음에도 불구하고 MEA-a (Fig. 5c)보다 더 적은 열화 현상을 보였다. A. Taniguchi 등의 연구결과에 의하면 PEMFC에서 연료부족에 의한 역전위가 발생되었을 때 산소 outlet 부분에서 Pt 손실이 가장 크다고 하였다[14-15]. 즉, 산소 outlet 부분에서 역전위에 의한 촉매층의 손실이 가장 크고 Pt의 agglomeration이 가장 크게 나타난다[16-17]. 본 실험에 사용한 fuel cell technologies 사의 단위전지는 수소와 산소(공기)가 같은 방향으로 흐르게 유로가 형성되어 있기 때문에 산소 outlet이 수소 outlet 부분과 일치한다. 따라서 수소가 상대적으로 부족한 outlet 부분에 CNTs를 사용한 MEA-c의 경우, CNTs의 내구성에 의해서 Pt/C를 사용한 부분의 열화도 억제시킨 것으로 판단된다. 이 실험에서는 CNTs를 촉매 담지체로 사용함으로써 역전위에 의한 담지체의 corrosion이 감소하였고, 그 영향으로 Pt입자의 sintering이나 agglomeration이 억제되어 MEA 내구성이 증가하였다.

결론

이 연구에서는 역전위 가속화 실험을 이용하여 PEMFC의 연료부족에 의해서 발생되는 역전위 조건에서 Pt/CNTs와 Pt/C 촉매로 제조한 MEA의 부식 내구성을 비교하였다. 그 결과 Pt/C 촉매로 제조한 MEA-a의 경우, 200 cycle의 역전위 실험으로 0.6 V에서 성능의 47%가 감소한 반면, Pt/CNTs 촉매로 제조한 MEA-b, c는 500 cycle의 역전위 실험 후에도 10-13 % 정도만 감소하였다. 또한 Pt 촉매활성면적 감소 및 저항증가에 대한 내구성도 Pt/C 촉매에 비하여 우수한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 CNTs에 의해서 담지체의 부식을 억제하였기 때문에 Pt 입자의 열화가 감소된 것으로 판단된다. 또한, 수소연료의 부족이 많은 cathode의 일부만 CNTs를 사용했을 때도 내구성이 향상된 효과를 확인할 수

있었다. 따라서 PEMFC의 촉매 담지체로 CNTs를 사용하면 역전위에 의한 촉매층의 열화를 억제할 수 있으며 PEMFC의 내구성이 향상될 것으로 판단된다.

참고문헌

[1] A. l. Dicks, J. Power Sources, 156, (2006) 128
[2] Y. Shao, J. Wang, R. Kou, M. Engelhard, J. Li, Y. Wang, Y. Lin, Electrochim Acta, 54, (2009) 3109
[3] Y. Shao, G. Yin, and Y. Gao, j. Power Sources, 171, (2007) 558
[4] J. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, W. Merida, J. Power sources, 184 (2008) 104.
[5] A. V. Virkar and Y. Zhou, J. Electrochem. Soc. 154, (2007) B540
[6] X. Yu, S. Ye, J. Power Sources, 172, (2007) 145
[7] L. Li, Y. Xing, J. Power sources, 178, (2008) 75
[8] J. J. Niu, J. N. Wang, Electrochim. Acta, 53, (2008) 8058
[9] Y. Shi, R. Yang, P. K. Yuet, Carbon, 47, (2009) 1146
[10] T. Belin, F. Epron, Mater. Sci. Eng. B, 119, (2005) 105
[11] C. Yang, X. Hu, D. Wang, C. Dai, L. Zhang, H. Jin, S. Agathpoulos, J. Power Sources, 106, (2006) 187
[12] Dong-Won Jung, Soon Park, Chi-Yeong Ahn, Seong-Ho Choi, Junbom Kim, Korean Journal of Material Research, 19(12), (2009) 668
[13] Jungtak Kang, Dong Won Jung, Soon Park, Jong-Hyun Lee, Jeajoon Ko, Junbom Kim, J. Hydrogen Energy xxx (2010) 1-9
[14] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda, Y. Miyazaki, J. Power Sources 130 (2004) 42.
[15] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda, Y. Miyazaki, Int. J. Hydrogen Energy, 33 (2008) 2323.
[16] J. J. Hwnag, W. R. Chang, R. G. Peng, P. Y. Chen, A. Su, Int. J. Hydrogen Energy, 33(2008) 5718.
[17] D. Liang, Q. Shen, M. Hou, Z. Shao, B. Yi, J. Power Sources, 194 (2009) 847.

Table 1. MEA의 제조조건

Sample	Anode		Cathode	
	Catalyst	Nafion (wt%)	Catalyst	Nafion (wt%)
MEA-a	Pt/C	25	Pt/C	25
MEA-b			Pt/CNTs	20
MEA-c			Pt/(CNTs+C)	25/20

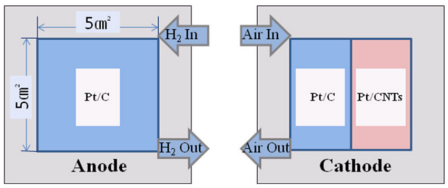


Fig. 1. Pt/C, Pt/CNTs로 제조된 MEA-c의 schematic diagram

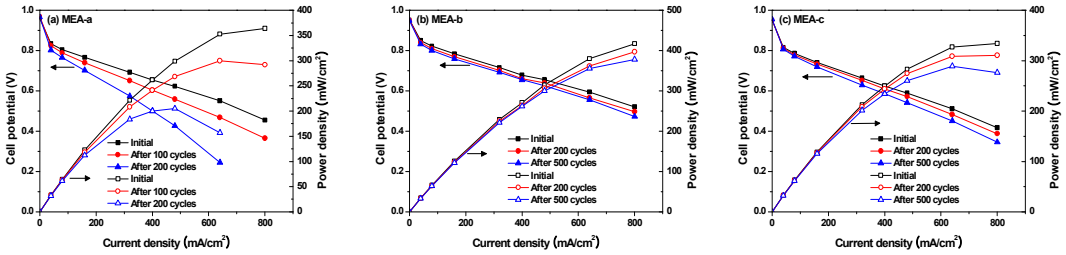


Fig. 2. 역전위 가속화 실험 후, (a)MEA-a, (b)MEA-b, (c)MEA-c의 성능곡선.

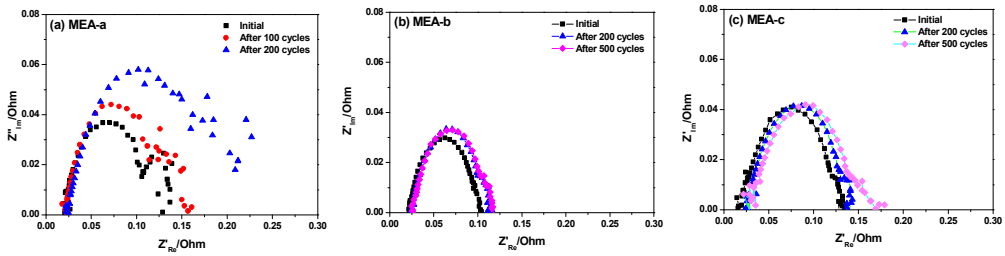


Fig. 3. 역전위 가속화 실험 후, (a)MEA-a, (b)MEA-b, (c)MEA-c의 EIS 분석.

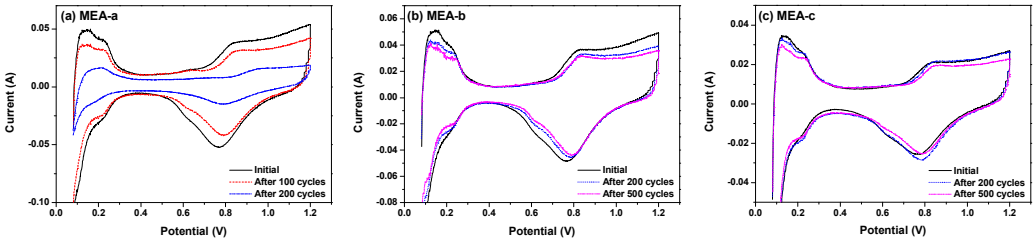
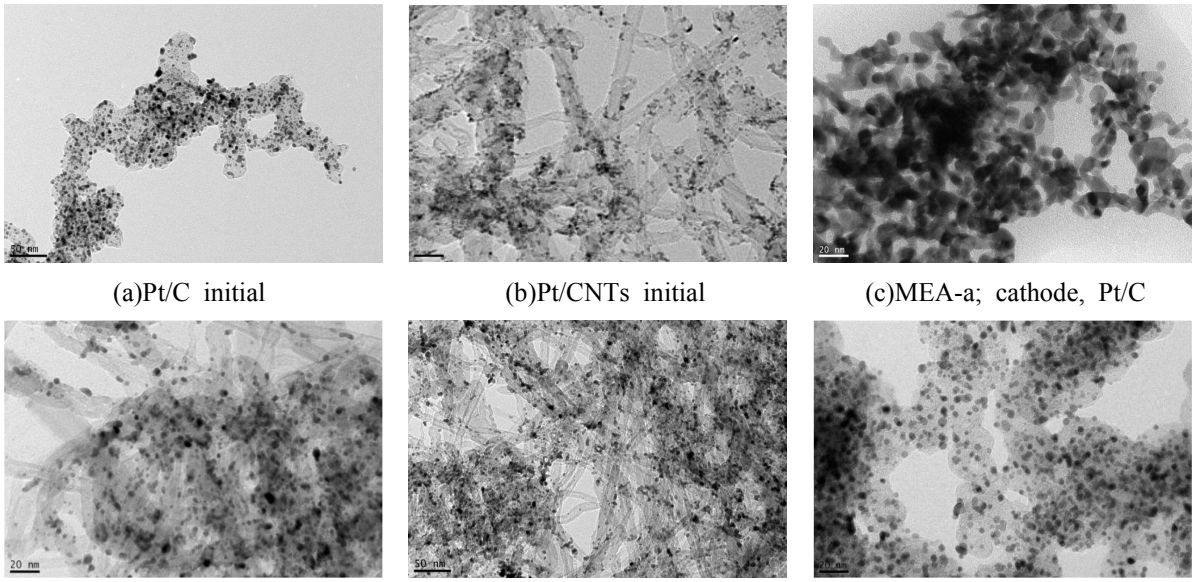


Fig. 4. 역전위 실험 후, (a)MEA-a, (b)MEA-b, (c)MEA-c의 CV 분석.



(a)Pt/C initial (b)Pt/CNTs initial (c)MEA-a; cathode, Pt/C

(d)MEA-b; cathode, Pt/CNTs (e)MEA-c; cathode, Pt/CNTs (f)MEA-c; cathode, Pt/C

Fig. 5. 역전위 가속화 실험 전·후의 TEM이미지.
Scale bar - (a), (e) : 50 nm, (b)~(d), (f) : 20 nm