스퍼터링 방법을 이용한 직접메탄올 연료전지용 Nafion 막의 개질 및 Anode 촉매의 loading

Nafion Modification and Anode Catalyst Loading using the Sputtering Method for Direct Methanol Fuel Cell

황기호, 조원일*, 윤성렬**, 하흥용**, 오인환**, 김광범
연세대학교 금속시스템공학과, *한국과학기술 연구원 나노환경연구센터,
**한국과학기술연구원 연료전지 연구센터

1. 서 론

직접메탄올 연료전지(DMFC, direct methanol fuel cell)는 다른 형태의 연료전지에 비해 취급이 용이하고, 운전온도가 낮으며, 장치가 간단하여 소형화 할 수 있다는 장점으로 인하여 휴대용 전원으로 사용하기 위한 개발이 많이 진행되고 있다[1,2]. 현재 높은 촉매 활성도, 전극, 고체전해질, membrane & electrode assemblies(MEA), 그리고 단위전지의 적층 등 많은 분야에 걸친 개발이 활발히 진행되어지고 있으나, 낮은 촉매 활성도, 고체전해질을 통한 methanol의 높은 투과도, 낮은 전극 성능 등과 같은 문제점으로 인해 동력원으로서 DMFC를 상용화하지는 못하고 있는 실정이다.

DMFC가 소형의 이동용 전원으로서 상용화되기 위해 해결해야할 문제 중 하나는 연료극 쪽의 methanol이 고분자전해질 막을 투과하여 공기극 쪽으로 넘어가는 methanol crossover이다. Methanol crossover는 공기극 쪽의 전위를 감소시키고 산소의 환원반응을 저해함으로써 결과적으로 DMFC의 성능을 저해시키는 주원인이 되고 있다[3]. 고분자 고체전해질을 통한 methanol의 투과를 막거나 감소시키기 위해 여러 방법들이 시도되고 있다. 첫 번째 방법은 methanol의 투과를 감소시킬 수 있는 polybenzimidazole(PBI)와 같은 새로운 고분자전해질을 개발하는 것이다[4]. 두 번째 방법은 상용의 고체전해질을 filler등을 이용하여 개질하는 방법인데, Jia 등은 in-situ polymerization에 의해 poly(1-methylpyrrole)를 Nafion 막에 스며들게 하여 Nafion막의 methanol 투과도를 90 % 이상 감소시켰으나, 이온이동에 대한 저항이 매우 커 전체적인 셀의 성능은 감소한다고 보고하였다[5]. 또 다른 방법은 proton에 대해 투과성을 갖는 Pallidium 금속을 이용하여 methanol의 투과를 막는 것이다. Pu 등은 Pallidium foil(25 ㎛ 두께)을 상용 고체전해질 Nafion 115 막 사이에 삽입한 형태의 복합전해질 막을 연구한 결과 proton 전도도가 뛰어나고, methanol crossover 또한 감소하였으나 이 복합전해질 막을 갖는 PEMFC의 셀 성능이 떨어지는 것으로 나타났다[6]. 또, 최근에 Choi 등은 sputtering 방법으로 Pallidium-layered Nafion 막을 형성하여 개질 전보다 좀 더 향상된 셀 성능을 얻었다고 보고하였다[7].

그리고 spraying printing 등과 같은 기존의 촉매 loading 방법을 이용할 경우 너무 많은 귀금속 촉매가 요구되어지므로 DMFC의 anode 촉매로 사용되는 Pt-Ru의 사용량을 감소시키기 위해 unsupported catalyst loading, sputtering 증착 등의 몇몇 시도가 행하여지고 있다

[8,9].

본 연구에서는 DMFC에 사용되는 고분자 전해질의 methanol crossover의 억제를 위하여 귀금속 박막을 Nafion 115 및 Nafion 117 막 위에 DC sputtering 방법으로 증착한 다음 그 효과를 알아보았다. 다양한 조건으로 귀금속 박막을 증착하였으며 methanol crossover 방지 효과를 알아보기 위해 Impedance Spectroscopy를 이용하여 proton 전도도를 측정하였고, 자체 제작된 투과도 측정 장치를 이용하여 methanol 투과도를 측정했으며, MEA를 구성하여 각각의 단위전지 성능을 측정하였다. 또한 Field Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM)을 이용하여 증착된 Pd의 단면 및 표면을 관찰하였다. 또한 sputtering 방법으로 anode 촉매를 loading하였으며, 촉매 loading량과 sputtering 작업압력에 따른 단위전지의 성능을 측정하였다.

2. 실 험

개질 고분자 전해질 막의 제조

상용 Nafion 115 및 117 막의 한쪽면 위에 Pd 박막을 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 상온에서 증착하였다. 증착에는 순도 99.9 %와 4인치의 크기를 갖는 Pd target을 사용하여, rotary pump와 turbomolecular pump를 가동시켜 초기 진공도가 6.0 $\times 10^{-6}$ torr 이하로 유지되도록 하였다. 증착 전 target 표면의 산화층 형성에 의한 재현성저하를 막기 위하여 99.999 %의 Ar 가스를 도입하여 8.0 $\times 10^{-3}$ torr의 진공에서 DC power 60 W로 10분 동안 target 표면을 pre-sputtering 한 후 귀금속 박막을 증착 하였으며, 이 때 귀금속 박막의 증착 두께는 10~100 nm로 하였다. 각각의 물성 측정에 앞서 Pd 박막이 증착된 Nafion 고분자 전해질 막을 초순수에 보관하였다.

Proton 전도도 및 methanol 투과도 측정

Proton 전도도를 측정하기 위한 셀을 자체적으로 제작하였다. Nafion 막을 중심으로 양쪽에 전극으로 Pt mesh를 사용하였고, 확산층으로 탄소종이를 사용하였으며, 용액이 새지 않도록 실리콘 rubber를 이용하여 밀폐시켰다. 이들을 잡아주는 역할을 하면서 연료 및 물이 들어갈 양쪽의 블럭은 아크릴을 이용하여 제작하였는데, 아크릴 블럭 위쪽에는 연료를 주입할 수 있는 주입구를 설계하였으며, 반응 전극의 면적은 1 cm^2로 하였다. Impedance analyzer(Zhaner, IM6)를 이용하여 위에서 제작된 셀에서 측정 주파수 범위 10 Hz에서 3 MHz로 하고, 전압진폭은 10 mV 로 하여 2전극 system으로 proton 전도도를 측정하였다.

Methanol 투과도는 자체 제작된 투과도 측정 장치를 이용하여 25 ℃에서 측정되었다. 전체적인 외형은 아크릴을 이용하여 내부가 보일 수 있도록 하였으며, 양쪽 공간 사이에 Nafion을 고정할 수 있게 하였고, 각각의 공간에는 stirrer bar를 장착하여 셀 외부에서 회전하는 자석과의 인력에 의해 회전하여, 양쪽 각각의 용액이 균일하게 잘 혼합될 수 있도록 하였다. 한쪽에는 일정한 methanol 농도를 갖도록 초순수와 혼합된 2 M 혹은 임의의 농도를 갖는 methanol 용액이 중력에 의해 공급되며 계속해서 빠져나가도록 하였고, 다른 부분에는 초기에 초순수를 채운 다음 RI detector에 연결하여 투과되어 축적된 methanol이 느

린 속도로 순환하여 그 양을 시그널을 통해 알 수 있도록 하였다. 측정된 시그널은 다음 식에 의해 methanol 투과도로 나타나게 된다. 투과도 P는,

$$P=\frac{dC_B}{dt}\frac{V_B}{C_A}\frac{L}{A}$$

$\frac{dC_B}{dt}$: slope of RI Calibration
C : methanol concentration
V : volume of subscript compartment
A : Nafion membrane area
L : membrane thickness in wetted state

로 나타나게 된다.

단위전지 성능시험

단위전지의 성능은 음극촉매인 Pt black(촉매 담지량 = 3 mg/cm^2), 양극촉매인 Pt-Ru black(촉매 담지량 = 3 mg/cm^2)과 Nafion 막을 MEA로 구성하여 측정하였다. 음극 및 양극에 촉매로 사용된 Pt, Ru 는 Johnson Mattew, Inc. 제품을 사용하였으며, Teflonized 탄소종이(Toray)를 확산층으로 사용하였다. 모든 실험은 28 cm^2 전극 면적을 갖는 소형의 DMFC를 이용하여 실시하였고, 셀은 flow channel을 갖는 정사각형의 graphite 판 사이에 MEA를 샌드위치 구조로 구성하였다.

단위전지의 성능 측정을 위해, 먼저 MEA를 구성하여 단위전지를 조합한 후, DMFC 단위전지 station에 장착하였으며, 내부 가습과 동시에 연료극 쪽에는 1 M methanol을 공기극 쪽에는 대기압의 산소 가스를 90 ℃에서 12 시간동안 주입하며 작동하여 steady-state를 유지하였다. 그런 후 electronic loader를 이용하여 전류를 단계별로 증가시키며, 2 M methanol 연료를 흘려주며 전류-전압 및 전력 밀도 곡선을 얻었다.

Anode 촉매의 loading

탄소종이에 탄소층을 실크프린팅한 anode 확산층 상에 Pt-Ru anode 촉매를 sputtering 방법으로 증착하였다. 촉매의 loading량을 0.6, 1.2, 1.8 mg/cm^{2}로 다르게 하여 단위전지 성능을 측정하여 그 효과를 보았고, sputtering시 작업압력을 다르게 하여 그 효과를 보았다. 일반적으로 sputtering 작업압력이 낮을 경우 조밀한 막이 형성되며, 작업압력이 높은 경우 다공성의 박막이 형성된다.

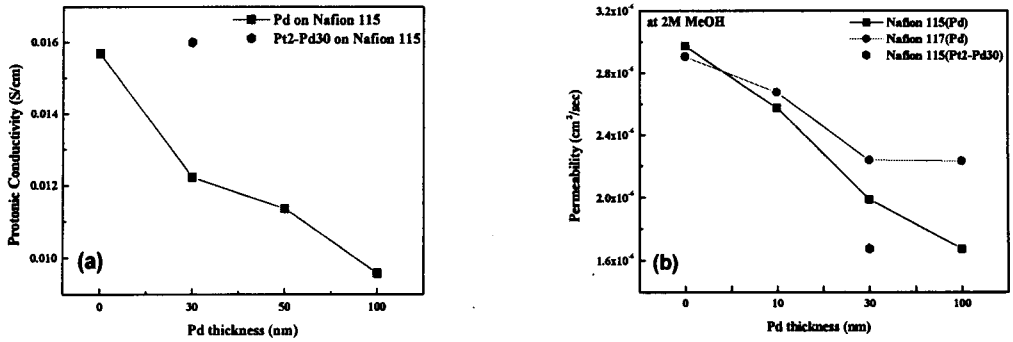

Fig. 1. (a) Protonic conductivities of noble metal layered Nafion 115 membranes, (b) Methanol permeabilities through noble metal layered Nafion membranes.

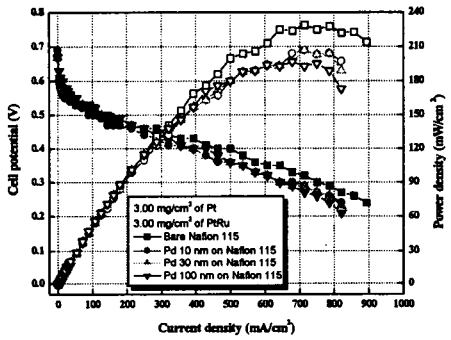

Fig. 2. Performances of Pd-layered Nafion Nafion membranes.

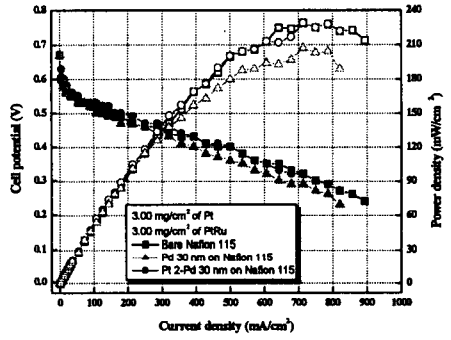

Fig. 3. Performances of the noble metal 115 layed 115 membranes

3. Results and Discussion

Pd 층만 증착한 것과 Pt/Pd 층을 연속적으로 증착한 두 가지 형태의 개질 고분자막을 제조하였다. Pd만을 증착한 막에 있어서 Nafion막상에 증착된 Pd막의 두께가 증가할 수록 methanol 투과도는 감소하였으나, 단위전지 성능에 있어서는 기대했던 것처럼 향상되지 않고, 오히려 약간의 감소가 있었다. 이것은 proton 전도도의 감소 때문인 것으로 여겨진다(fig. 1,2). H^+ 이온이 Pd 박막을 투과할 때에는 H_2 분자를 형성하며 고분자 전해질을 투과할 때에는 H^+ 이온상태로 투과할 것으로 생각되는데, 고분자 전해질을 통과할 때보다 Pd층을 투과하는 속도가 더 느려서 복합전해질 막의 proton 전도도의 감소가 나타난 것으로 생각된다. Pt-Pd 층을 갖는 막의 경우 Pt 금속을 Nafion막상에 약 2 nm 증착한 후 Pd 금속을 30 nm 증착하였다. 이 경우 순수 Nafion에 비해 methanol 투과도가 45 %가량 더 낮게 나타났으며,

proton 전도도와 DMFC 단위전지 성능은 순수 Nafion의 것과 거의 같게 나타났다(fig. 1, 3). Pd-layer 복합전해질 막이나 Pt-Pd layer 복합전해질 막에서 모두 methanol이 감소하였으나, Pd-Pt layer 복합전해질 막에서는 단위전지성능이 순수 Nafion 막을 사용하였을 경우와 같은 정도로 나타났으나, Pd-layer 복합전해질 막에서는 단위전지 성능이 감소하였다. 이것은 Pd층을 투과한 methanol이 Pt층의 첨가에 의해 Nafion 표면에서 산화되었기 때문으로 여겨진다. 따라서 Pt-Pd layer를 갖는 복합전해질 막을 이용하여 DMFC를 제조할 경우 anode 쪽의 성능감소 없이 methanol crossover를 어느 정도 막을 수 있고, 연료 손실 및 cathode쪽의 depolarization 손실을 감소시킬 수 있어 DMFC의 장기운전시 좋은 효과를 나타낼 것으로 기대된다.

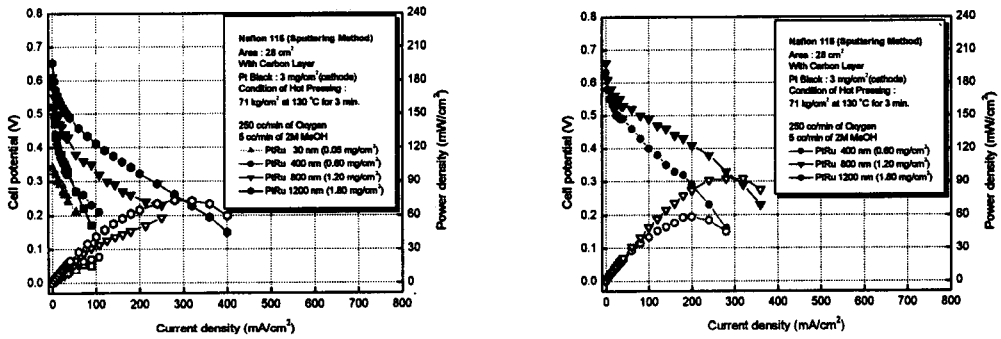

Fig. 4. Performances of Pt-Ru anode catalyst loaded cell using the sputtering method (a) at low working pressure, (b) at high working pressure

Anode 전극 개질 실험에서는 Pt-Ru 촉매를 탄소종이에 탄소층을 실크프린팅한 anode 확산층 상에 sputtering 방법으로 증착하였다. .fig.4(a)는 촉매의 loading량을 0.6, 1.2, 1.8 mg/cm^{2}로 다르게 하여 측정한 단위전지 성능이다. Pt-Ru 촉매의 loading량이 많을수록 단위전지 성능이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 또한 이렇게 제조된 Pt-Ru 촉매의 성능은 기존의 spray 방법으로 제조된 촉매에 비하여 낮은 단위전지 성능을 보여주었다. 이는 Pt-Ru 촉매가 너무 조밀하고 큰 덩어리로 증착되었기 때문으로 생각하였다. 따라서 더 높은 작업 압력에서 Pt-Ru 촉매를 sputtering 증착하여 그 효과를 본 결과, 낮은 작업 압력에서 촉매를 제조한 것에 비하여 더 높은 단위전지 성능을 나타내었다(fig.4(b)). 이러한 점을 더 개선하여 sputtering시의 다른 조건들을 제어함으로써 나노크기의 다공성 촉매를 제조하여 기존 제조 방법에 비하여 적은 촉매량을 이용하여 높은 단위전지 성능을 낼 수 있도록 연구 중에 있다.

REFERENCES

1. J.H. Hirschenhofer, D.B. Stauffer, R.R. Engleman, M.G. Klett, "Fuel Cell Handbook", 6-12, DOE/FETC-99/1076 (1998).
2. Bruce R. Rauhe, Jr., Frank R. McLarmom, and Elton J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1073 (1995).
3. A. Heinzel, V.M. Barragan, *J. Power Sources*, **84**, 70 (1999).
4. J. S. Wainright, J. T. Wang, D. Weng,R. F. Savinell, M. Litt, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L121 (1995).
5. N. Jia, M. C. Lefebvre, J. Halfyard, Z. Qi, P. G. Pickup,*Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 529 (2000).
6. C. Pu, W. Huang, K. L. Ley, S. Smotkin,*J. Electrochem. Soc.*, **142**, L119 (1995).
7. Won Choon Choi, Fu Dam Kim, Seong Ihl Woo, *J. Power Sources*, **96**, 411 (2001).
8. A. S. Arico, A. K. Shukla, K. M. El-Khatib, P. Creti, and V. Antonucci, *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 671 (1999)
9. J. A. Thornton, in *Deposition Technologies for Films and Coatings*, R. R. Bunshah, Editor, p. 170, Noyes Publications, Park Ridge, NJ (1982)