

Sputter-deposition 을 이용한 백금박막 촉매층의 고분자 전해질 연료전지 적용

Application of platinum thin layer using sputter-deposition for catalyst layer of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC)

*조용훈¹, 유성종¹, 박현서¹, 조윤환¹, 안민제¹, 성영은¹

*Y.-H. Cho, S. J. Yoo, H.-S. Park, Y.-H. Cho, M J Ahn #Y.-E. Sung (ysung@snu.ac.kr)

¹ 서울대학교 화학생물공학부

Key words : Sputter-deposition, Catalyst layer, PEMFC, Gas diffusion layer

1. 서론

화학에너지를 전기에너지로 변환하여 에너지효율을 극대화시키는 고분자 전해질 연료전지는 낮은 온도에서 운전이 가능하며 빠른 출력 응답속도 때문에 차세대 전원으로 주목 받고 있다. 하지만 고분자 전해질 연료전지가 상용화되기 위해서 넘어야 할 장벽이 많이 존재한다. 그 중에서도 고가의 백금촉매를 사용하는 고분자 전해질 연료전지는 촉매의 가격절감이 연료전지의 상용화의 성패를 좌우한다고 해도 과언이 아니다.

고분자 전해질 연료전지에 사용되는 촉매의 가격을 줄이는 방법으로는 새로운 담지체 소재 개발을 통하여 백금의 활성을 극대화하는 연구가 진행되고 있으며[1,2], 백금 이외의 새로운 촉매를 개발하여 값싼 촉매를 연료전지에 사용하려는 연구가 진행되고 있다[3,4]. 또한 백금과 비백금계 또는 백금계의 촉매를 합금하여 고분자 전해질 연료전지용 촉매로 사용하려는 연구가 활발히 진행 중이다[5]. 본 연구에서는 고분자 전해질 위에 스프레이 기술을 이용하여 직접 백금담지 촉매를 촉매잉크로 제조하여 도포하는 CCM(catalyst coated membrane) 방법으로 산화전극과 환원전극에 각각 0.1 mg/cm²씩 도포하여 기본 MEA를 제작하고, GDL층위에 sputter-deposition 기술을 이용하여 백금을 0.01 mg/cm² 얇은 박막형태로 증착하여 촉매층을 두 층으로 형성시켜 MEA를 제작했다. 기본 MEA에 스퍼터링 기술로 증착시킨 백금 촉매층이 고분자 전해질 연료전지 성능에 어떤 작용을 하는지 알아보기 위해 다섯 가지 MEA를 제작하였다.

deposition으로 증착시킨 백금박막 촉매층이 산화전극과 환원전극에 각각 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위해서 기본 MEA의 산화전극 환원전극 각각 한 쪽에만 백금박막 촉매층을 포함시킨 M 3 와 M 4 를 제작하였다. 마지막으로 두 층의 촉매층으로 구성된 MEA의 성능증가를 확인하기 위해 기본 MEA에 사용된 백금담지 촉매량의 두 배 (0.2 mg/cm²)가 적용된 M 5 를 만들어 sputter-deposition을 적용하여 성능감소 없이 백금량을 줄일 수 있는 가능성을 확인해 보았다. 각 MEA구조는 Fig.1과 같다.

2. 실험

2.1. 촉매잉크 제조 및 기본 MEA 제조

촉매 잉크는 Pt/C (40 wt. %, Johnson Matthey) 분말상태의 촉매를 IPA (Isopropyl alcohol)와 D.I. water 를 첨가하고 ultra sonicator 를 이용하여 고르게 분산시킨 후에 nafion solution (5 wt. %, Dupont)을 첨가하여 제조한다. MEA 를 제조하기 전에 Nafion 112 막을 과산화수소 (3 wt. %,) 용액에 넣고 100 ° C 에서 한 시간 동안 끓이고 다시 100 ° C 의 D.I. water 에서 한 시간 동안 씻어준다. 위의 과정을 두 번 반복 한 후 다시 100 ° C 의 황산용액 (0.5 M,) 에서 한 시간 동안 끓여주고, 다시 D.I. water 에 넣고 100 ° C 에 한 시간 동안 끓여준다. Nafion 112 막을 건조하고 스프레이 도포를 위하여 준비된 틀에 끼운다. 위에서 준비한 촉매잉크를 스프레이어를 이용하여 틀에 끼워진 Nafion 112 막의 양면에 각각 분사하여 촉매층을 형성시켜 MEA 를 제작하였다.

2.2. 스퍼터링 기술을 이용한 백금박막 촉매층 제조

백금박막 촉매층은 RF magnetron sputtering system을 이용하여 GDL위에 형성시켰다. Sputter-deposition 을 수행하기 전에 chamber 내부의 압력을 5.0x10⁻⁶ Torr로 유지하였으며, GDL과 백금 target 과의 거리는 30 cm로 설정하였다. 백금 증착은 상온의 10x10⁻³ Torr 의 진공상태에서 아르곤가스 분위기 50 W의 RF power 로 5 분 동안 수행하였다.

2.3. 단위전지 성능평가

MEA는 home-made 5 cm² 단위전지를 이용하여 성능을 평가하였다. 단위전지는 한 쌍의 금속 판 사이에 serpentine flow-field가 새겨진 흑연 판을 장착한 것을 사용하였다. 흑연판 사이에 그림 1 과 같이 양 옆에 GDL을 접하게 한 MEA를 끼우고 동일한 압력으로 각각 체결하였다. 단위전지를 연료전지 평가 장치에 체결하고 산화극 쪽으로 75 ° C 로 가습 된 수소 가스를 공급하고 환원극 쪽으로 70 ° C 로 가습 된 공기를 양론비 1.5/2 로 공급하였다. 이때 단위전지의 온도는 70 ° C 로 유지하고 압력은 상압으로 운전하였다. 연료전지 평가장치를 이용하여 전류를 일정량씩 증가시키면서 전압변화를 기록하여 I-V곡선을 완성하였다

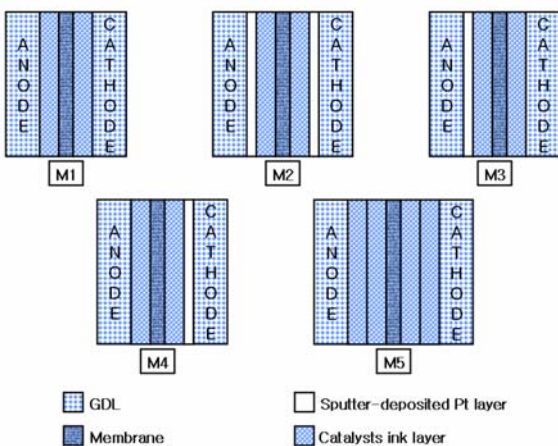


Fig. 1 Schematic of prepared MEAs

M 1 은 백금박막 촉매층이 적용되지 않고 스프레이기술만을 이용하여 백금담지촉매 0.1 mg/cm²를 도포하여 단일 촉매층만을 포함한 기본적인 MEA를 제작하였으며, M 2 는 기본 MEA를 제작하고, GDL층위에 sputter-deposition으로 촉매층을 0.01 mg/cm² 얇은 박막형태로 증착하여 두 층의 촉매층을 포함한 MEA를 제작하였다. 다음은 sputter-

3. 결과

스프레이 기술을 이용하여 촉매잉크를 도포하여 제조한 보통의 MEA에 비하여 MEA에 sputter-deposition을 이용하여 극소량 (0.01 mg/cm²)의 백금을 박막형태로 증착시킨 촉매층이 더하여 질 때의 MEA의 성능증가를 확인 하기 위해서 단위전지 성능평가를 수행 하였다. 그 결과로 Fig.2 에서 보이는 것처럼 I-V 성능곡선을 얻었다.

우선 0.6 V에서의 전류밀도를 확인해 보면, 촉매잉크를 스프레이 기술로 산화전극과 환원전극에 각각 백금 0.1 mg/cm²을 로딩한 M 1 은 500 mA/cm²의 성능으로 제작한 MEA 중 가장 낮은 성능을 보였다. 산화전극과 환원전극 양쪽 모두 백금박막이 증착된 GDL을 적용한 M 2 의 경우 777 mA/cm²의 성능으로 제작된 MEA중에서 가장 좋은 성능을 보였다. 반면에 산화전극과 환원전극에 각각 백금박막 촉매층이 증착된 GDL을 적용한 M 3, M 4 는 산화전극과 환원전극 모두에 백금박막 촉매층이 증착된 GDL을 적용한 M 2 보다 낮은 645 mA/cm², 726 mA/cm²의 성능을 보였다. 하지만 촉매잉크를 스프레이 기술로 백금양 0.2 mg/cm²을 도포하여 촉매층을 형성시킨 보통의CCM 타입의 MEA의 성능 643 mA/cm²보다는 비슷하거나 높은 성능을 보였다. 비교적 높은 전류밀도의 영역인 0.4 V에서의 전류밀도를 확인해 보면, 0.6 V에서와는 다른 성능분포를 보임을 알 수 있다. M 1 의 경우 1015 mA/cm²으로 역시 가장 낮은 출력을 보였고, M 3 와 M 4 가 1196 mA/cm²과 1206 mA/cm²의 전류밀도로 보통의 방법으로 백금촉매를 0.2 mg/cm²로딩한 M 5 의 1571 mA/cm²보다 낮은 성능을 보였다. M 2 의 경우도 M 3 와 M 4 보다는 높은 성능이지만 M 5 보다는 낮은 성능으로 0.4 V에서의 경향과는 많은 차이를 보였다. 높은전류 영역에서의 M 5 의 성능이 매우 높은 것은 다른 것들에 비하여 촉매량이 두 배 로딩되었기 때문에 촉매 무게당 전류밀도의 증가로 인하여 지극히 당연한 일이다. 환원전극에 백금박막 촉매층이 증착된 GDL이 적용된 M 2 와 M 4 의 경우 0.4 V에서 높은전류의 생산에 따른 환원전극 촉매층에서 생산된 많은 양의 물이 백금박막 촉매층 때문에 GDL쪽으로 잘 배출되지 않아 flooding현상이 일어나, mass transfer resistance의 증가로 인하여 급격한 감소가 생긴 것으로 판단된다. 또한 0.4 V와 0.6 V에서의 단위전지 성능을 통하여 백금박막 촉매층은 산화전극과 환원전극에 모두 적용하는 것이 가장 효과적이며 산화전극 보다는 환원전극에 적용되는 것이 보다 효과적임을 확인 할 수 있었다.

촉매잉크를 스프레이 기술로 도포하여 일반적인 CCM 타입의 MEA 를 제작하고 GDL 위에 스퍼터링 기술로 백금박막 촉매층을 증착시킨 후에 MEA 에 적용하여 multilayer 촉매층 MEA 를 제조하여 단위전지 성능평가를 수행하였다. 백금박막 촉매층은 산화전극과 환원전극 모두에 적용하는 것이 가장 우수한 성능을 보였으며, 산화전극 보다는 환원전극에 적용하는 것이 보다 효과적임을 확인 할 수 있었다.

환원전극에 백금박막 촉매층이 증착된 GDL이 적용된 MEA의 높은전류 영역에서의 급격한 성능감소는 많은 전류의 생산에 따른 환원전극 촉매층에서 생산된 과량의 물이 백금박막 촉매층 때문에 GDL쪽으로 잘 배출되지 않아 flooding현상이 일어나, mass transfer resistance의 증가로 인하여 급격한 감소가 생긴 것으로 판단된다. 하지만 고분자 전해질 연료전지는 0.6 V이상의 높은전압 영역에서의 전류를 이용하기 때문에 sputter-deposition을 이용하여 0.01 mg/cm²의 극소량의 백금으로 많은 성능증가를 보인 백금박막 촉매층을 적용한 MEA는 백금 사용량 저감뿐만 아니라 고분자 전해질 연료전지의 성능증가에도 큰 기여를 할 것으로 기대된다.

후기

본 연구는 산업자원부가 지원하고 있는 차세대 신기술 개발 사업 중 한국기계연구원이 주관하고 있는 고기능 초미세 광열유체 마이크로부품 기술개발 사업의 세부과제로서 수행중이며 이에 관계자 여러분들께 감사의 말씀을 올립니다

참고문헌

[1] Z. Liu, L.M. Gan, L. Hong, W. Chen, J.Y. Lee, J. Power Sources 139 (2005) 73.
 [2] J.B. Joo, P. Kim, W. Kim, J. Kim, J. Yi, Catal. Today 111 (2006) 171.
 [3] H. Zhong, H. Zhang, G. Liu, Y. Liang, J. Hu, B. Yi, Electrochem. Commun. 8 (2006) 707.
 [4] X.G. Yang, C.Y. Wang, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 224104.
 [5] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, Appl. Catal. B: Environ. 59 (2005) 10.

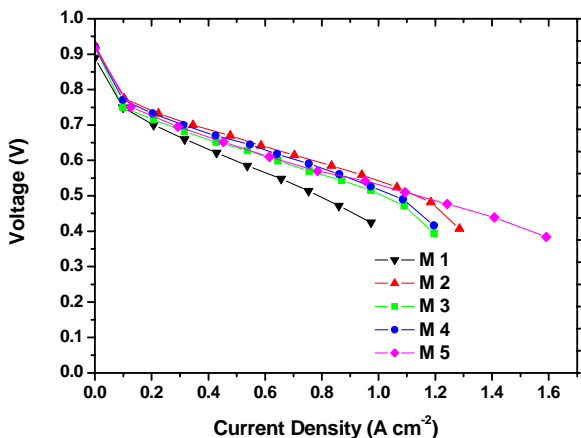


Fig. 2 Comparison of single cell I-V curves of MEAs

4. 결론