

다공성 Pt-Au 전극을 이용한 초소형 메탄올 센서

김정두, 이이재, 박재영

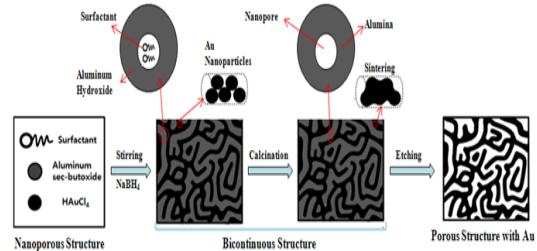
마이크로/나노 소자 및 패키징 연구실, 전자공학과, 광운대학교, 서울

Miniaturized Methanol Sensor with Porous Pt-Au Electrode

Jung-Doo Kim, Yi-Jae Lee and Jae-yeong Park

Micro/Nano Devices & Packaging Lab, Department of Electronic Engineering, Kwangwoon University, Seoul

Abstract - 본 논문에서는 Porous Au-Pt 전극을 기반으로 연료전극과 공기전극으로 구성된 초소형 메탄올 센서를 설계 및 제작하고 그 특성을 분석해 보았다. 제안된 Porous Au-Pt 전극은 Porous 구조의 금속을 만드는 방법 중 하나인 Templating 기법을 적용하여 수백나노 크기의 Pore들을 가진 Porous Au 전극을 제작하였고 그 위에 수 나노 크기의 Pt particles를 전해 도금하여 제작되었다. 고분자 전해질막 층으로서 Nafion film은 전해 도금한 Porous Au-Pt 전극 사이에 삽입하고 hot Pressing 통하여 센서를 구성하였다. Porous Au-Pt 전극을 기반으로 한 전기화학 메탄올 센서는 0.25 cm²의 작은 전극 면적에도 불구하고 넓은 온도 범위 (20 °C-100 °C)에서 온도에 따른 뛰어난 선형성 (Correlation coefficient = 0.986)을 보였으며, 특히, 일정한 온도 (60 °C)에서 메탄올 농도 0 M에서 2 M까지의 전류응답 특성을 측정, 분석 결과 메탄올 농도에 따른 9.6 mA/mM·cm²의 민감도 및 10 초 이내의 응답시간 특성을 보였다.



(a) Porous Au 제작 방법

1. 서 론

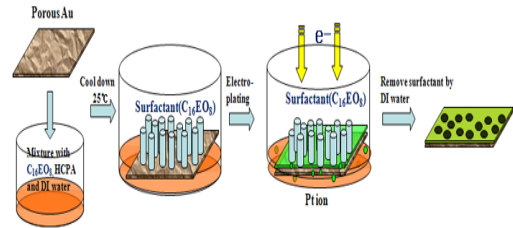
연료전지는 인산형, 알칼리형, 고분자전해질형, 용융탄산염형, 고체산화물형, 직접 메탄올 연료 전지 등이 있으며, 이 중 직접 메탄올 연료 전지는 물과 혼합된 메탄올 액체를 연료로 사용되기 때문에 취급이 용이하고 운전온도가 낮기 때문에 소형화가 가능하다 [1]. 이와 같은 장점으로 인해 휴대용 전자기, 휴대용 노트북 등 여러 분야의 대체 연료로서 많이 사용되고 있다. 직접 메탄올 연료 전지는 연료전극, 공기전극, 고분자 전해질막 층으로 이루어져 있고 작동온도는 상온에서부터 높은 경우 100 °C 이상에서 작동이 된다. 그러나 직접 메탄올 연료전지는 메탄올 농도가 너무 높거나 낮은 경우에는 연료 전지의 효율을 감소시키는 메탄올 크로스오버 문제가 있다 [2]. 따라서 메탄올과 물의 혼합물로 구성된 연료를 면밀히 관찰하기 위하여 직접 메탄올 전지 시스템에 메탄올 센서를 설치할 필요가 있다. 따라서 직접 메탄올 연료 전지에 적용하기 위해 메탄올 센서의 연구가 진행되고 있는데 일반적인 메탄올 농도 측정 방법에는 전기화학, 광도계, 열량측정, 또는 기계적으로 발달되고 있는 여러 화학 센서들 중에 전위차 또는 암페어계 원리에 따라 작용하는 전기화학 센서들이 많이 연구되고 있다 [3].

본 논문에서는 초소형 메탄올 센서를 Porous Au-Pt 전극을 기반으로 하여 설계 및 제작하였고 전기화학적 방법을 사용하여 센서의 특성을 측정 및 분석하였다. 수백나노 크기의 Pore들을 가지고 있는 Porous Au를 연료 전극과 공기전극으로 사용하고 그전극위에 나노크기의 Pt입자를 전해 도금하여 센서를 제작하였다.

2. 본 론

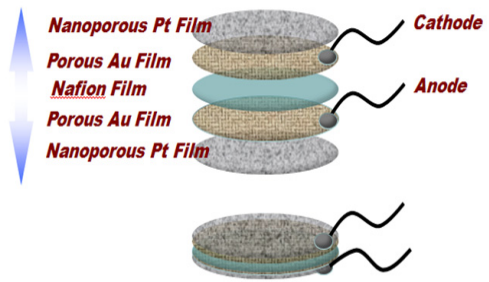
2.1 메탄올 센서 제작

제안된 메탄올 센서는 두 개의 Porous Au-Pt 전극과 Nafion Film을 이용하여 제작되었다. 그림 1 (a)은 Porous Au의 제작 순서를 나타내었다, Porous Au 전극은 Templating 방법을 이용하여 제작되었다 [4]. 우선 Aluminum precursor (aluminum sec-butoxide), 와 Surfactants (stearic acid 와 magnesium stearate)를 sec-butyle alcohol에 넣어 녹인다. Au precursor (HAuCl₄)를 추가로 섞은 후에 용액을 잘 저어주면서 분당 1 mL의 물을 추가로 넣고 환원제인 Sodium tetrahydridoborate (NaBH₄)를 넣어 잘 섞어준다. 이 혼합물을 80 °C에서 말린 후 Surfactant를 제거하기 위해 550 °C에서 소성시킨다. 마지막으로 Acid etchant(mixture of 11.8 M H₃PO₄ 와 0.6 M HNO₃)를 가지고 Aluminum을 Etching하면 마이크로에서 수백나노크기의 Pore들을 갖는 Porous Au 전극이 완성된다. 그림 1 (b)에서는 제작된 Porous Au위에 나노 크기의 Pt입자를 전해 도금하는 순서를 나타내었다 [5]. 우선 42 % (w/w) C₁₆EO₈ (octaethylene glycol monohexadecyl ether, 98 % purity, Fluka), 29 % (w/w) deionized water (18 M-cm), and 29



(b) Porous Au 위에 나노 Pt 입자 전기 도금

<그림 1> 메탄올 센서 전극 제작 및 센서 제작 방법

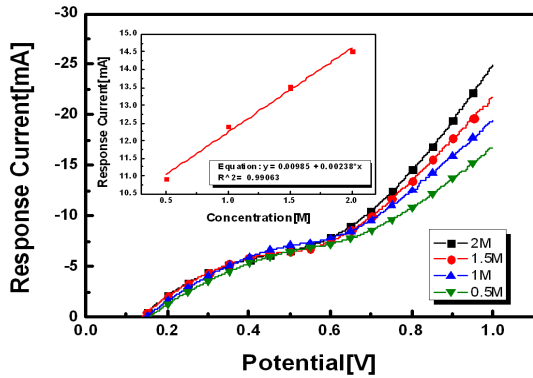


<그림 2> 메탄올 센서 제작 방법

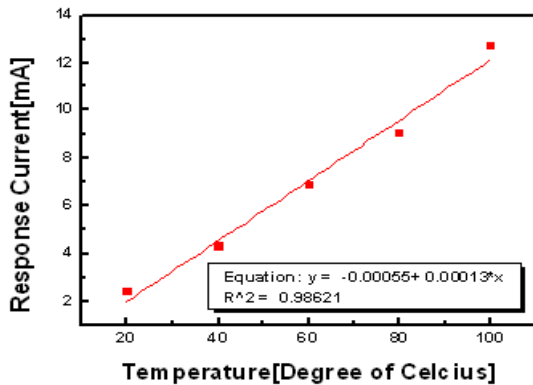
% (w/w) HCPA(hexachloroplatinic acid hydrate, 99.9 % purity, Aldrich)를 혼합하여 전해도금용액을 만든 후 이 용액을 85 °C까지 가열하여 녹인다.

전해 도금용액을 녹인 후 Porous Au 전극을 도금용액 속에 넣은 후 상온까지 온도를 내리면 Porous 전극위에 계면 활성제 성분인 기둥이 형성되고 Porous 전극에 전압을 가해주면 Pt 이온들이 Porous 전극에 붙어 Porous Au-Pt 전극의 틀이 형성된다. 그리고 도금이 끝난 후 마지막으로 도금된 전극을 물속에 넣어 계면활성제 기둥들을 제거하면 Porous Au-Pt 전극이 완성된다.

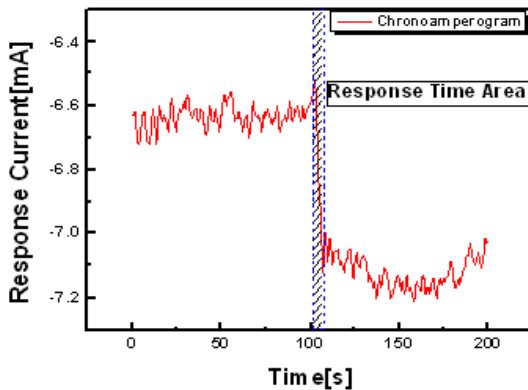
그림 2 는 제작된 Porous Au-Pt 전극을 이용하여 메탄올 센서를 제작하는 방법을 나타내었다. 두 개의 Porous Au-Pt 전극에 Nafion 용액을



〈그림 3〉 Porous Au-Pt전극으로 제작된 메탄올센서의 Cyclic Voltammery 특성 결과



〈그림 4〉 메탄올 용액(1M)에서의 온도에 따른 메탄올 센서의 전류 반응 결과



〈그림 5〉 Chronoamperometry 방법을 사용한 메탄올 센서의 반응 속도

떨어뜨린 후 Nafion film [112]을 두 전극 사이에 넣고 Hot pressing 하여 센서를 제작하였다. 그리고 센서의 특성 측정을 위해 각각의 전극에 전선을 연결하여 센서의 전기화학적 특성을 분석하였다.

2.2 실험 결과

Porous Au-Pt를 사용하여 제작된 메탄올 센서를 전기화학적인 방법인 Cyclic Voltammery 법과 Chronoamperometry 법을 사용하여 메탄올 센서의 농도별 반응 결과를 측정하였고 측정을 위해 Electrochemical Analyzer(CH Instruments Inc., USA) 기기를 사용하였다. 그림 3는 Porous Au-Pt 전극으로 제작된 메탄올 센서의 농도별 (0.5 M-2 M) 반응을 60 °C에서 Cyclic Voltammery를 사용하여 측정하였다. 센서에 대한 메탄올 산화 반응이 0.15 V에서 시작이 되어 0.7 V 이상이 될 때 각 농도별로 구분이 가능하다는 것을 볼 수 있었다.

그림 4은 1 M의 메탄올 용액에서의 20 °C에서 100 °C까지의 온도에 대한 메탄올 센서의 전류 반응을 나타낸 그래프이다. 온도가 올라 갈수록

센서의 반응 전류가 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 전기화학 이론 중 하나인 Butler-Volmer 공식으로 예측이 가능하다 [6].

그림 5는 일정한 메탄올 농도 (0.2 M)에서 Chronoamperometry법으로 동작되고 있는 센서가 동작되고 있는 상태에서 0.2 M의 메탄올 용액을 추가로 주입시켰을 경우의 반응 속도를 관찰한 것이다. 그림 2에서 실험한 정전압 0.8 V를 인가해 준 상태에서 일정농도의 용액을 떨어뜨렸을 때 반응시간이 10 초 정도로 상당히 뛰어난 것을 볼 수 있다.

3. 결론

직접 메탄올 연료 전지에 사용하기 위한 메탄올 센서를 Porous Au-Pt 전극을 사용하여 제작하였다. 연료 전극과 공기전극 두 전극을 가진 센서는 두 가지의 전기화학 측정방법을 통해 센서의 특성을 테스트 한 결과 제작된 센서는 메탄올 용액 0 M-2 M 농도에서 일정한 응답 전류의 변화를 측정할 수 있었고, 20 °C에서 100 °C 온도에서 온도가 올라갈수록 역시 선형적 응답 전류 특성을 보이며, 마지막으로 일정농도의 메탄올 센서를 Chronoamperometry법으로 작동 시킨 상태에서 0.2 M의 메탄올 용액을 넣었을 경우 약 10 초의 반응 속도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 Porous Au-Pt 전극을 이용한 메탄올 센서는 앞으로 직접 메탄올 전지에 쓰일 수 있는 장점을 가지고 있다.

본 센서는 앞으로 직접 메탄올 연료 전지에 직접 사용하여 센서가 연료전지 System에서 어느 곳에 응용이 가능한지 응용실험을 진행할 계획이다.

4. 감사의 글

본 연구는 Seoul Research and Business Development Program (Grant No.10583)과 한국 과학기술부의 지능형 RF 연구센터(ERC) (Grant No. R11-2005-029-06004-0)의 지원을 받아 수행하였음.

센서 제작을 위해 Porous Au 전극 샘플을 제공해주신 광운대학교 화학공학과 김영훈 교수님과 연구원들께 감사의 말을 전합니다.

[참 고 문 헌]

- [1] 정두환, "직접 메탄올 연료전지의 발전 원리 및 개발현황", 공업화학전망, 제7권, 제2호, pp.14-21, 2004.
- [2] Hengbing Zhao, et. al., "Liquid methanol concentration sensors for direct methanol fuel cells", Journal of Power Sources, Vol. 159, pp. 626-636, 2006.
- [3] Wei Sun, et. al., "A methanol concentration sensor using twin membrane electrode assemblies operated in pulsed mode for DMFC", Journal of Power Sources, Vol. 162, pp. 1115-1121, 2006
- [4] Hero Kim et. al., "Preparation of coral-like porous gold for metal ion detection", Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 122, pp. 283-287, 2009.
- [5] H.K. Seo, et. al., "Comparison of Micro and Nano-Pore Pt Working Electrodes for CMOS Integrated Nondisposable Biosensor Applications", IEEE SENSORS J., vol. 7, pp. 945-946, 2007.
- [6] Myoung Seok Lee et. al., "Miniaturized electrochemical methanol sensor without gas diffusion backings", Sensors and Actuators B. Vol. 124, 2007