

직접 메탄올 연료전지용 메탄올 센서의 백금 두께의 변화에 따른 전류-전압 특성 변화

양진석^{1,2} · 김성일^{1*} · 김춘근¹ · 박정호²

¹ 한국과학기술연구원 나노소자연구센터 ² 고려대학교 전자, 컴퓨터공학과

I-V Characteristics of a Methanol Sensor for Direct Methanol fUel Cell(DMFC) as a Function of Deposited Platinum(Pt) Thickness

Jinseok Yang^{1,2}, Seong-II Kim^{1*}, Chunkeun Kim¹, and Jungho Park²

Korea Institute of Science & Technology,

P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

초 록 : 직접 메탄올 연료전지는 간단한 구조와 디자인 그리고 높은 에너지 밀도와 에너지 변환 효율 등의 장점으로 인하여 휴대용 장치들의 전력원으로 사용된다. 본 논문에서는 직접 메탄올 연료전지의 연료 농도를 감지하기 위한 얇은 나피온 막과 Pt 촉매전극의 합성으로 만들어진 메탄올 센서를 제작하였다. 제작된 메탄올 센서를 사용하여 메탄올 농도와 촉매전극(Pt)의 두께 변화에 따른 전류-전압 특성을 분석하였다. Pt 촉매전극 10nm, 전압이 1V 이고 메탄올 농도 1, 2, 3M일 때 전류 값이 각각 1.30×10^{-6} A, 1.96×10^{-6} A, 2.80×10^{-6} A 이었다. 메탄올 농도를 2M로 고정하고 촉매전극의 두께를 5, 10, 15nm로 변화시켰을 때 전류 값은 각각 3.06×10^{-6} A, 1.96×10^{-6} A, 1.00×10^{-6} A 이었다. 촉매전극이 얇을수록 전류가 증가하고 전기화학반응이 더 활발히 일어나는 것으로 사료된다.

Abstract : The direct methanol fuel cell (DMFC) is a promising power source for portable applications due to many advantages such as simple construction, compact design, high energy density, and relatively high energy-conversion efficiency. In this work, an electrochemical methanol sensor for monitoring the methanol concentration in direct methanol fuel cells was fabricated using a thin composite nafion membrane as the electrolyte. We have analyzed the I-V characteristic of the fabricated methanol sensor as a function of methanol concentration, catalyst electrode and platinum(Pt) thickness. The fabricated sensor was analyzed by I-V measurement with various methanol concentration. When we measured the sensor characteristics with 10nm Pt and at 1V, the current value was 1.30×10^{-6} A, 1.96×10^{-6} A and 2.80×10^{-6} A for three methanol concentration of 1M, 2M and 3M, respectively. When the methanol concentration was fixed at 2M, the current value of the fabricated device with Pt layers of 5, 10 and 15 nm thickness was 3.06×10^{-6} A, 1.96×10^{-6} A and 1.00×10^{-6} A, respectively. These results lead us to the conclusion that when the methanol concentration increases, the output current increases and when the catalyst electrode become thinner, the current increase more. It showed that, the thinner the catalyst electrode, the more electrochemistry become activation.

Key words: DMFC, methanol sensor, catalyst electrode, I-V characteristics.

*Corresponding author
E-mail: s-ikim@kist.re.kr

1. 서 론

연료전지는 산화, 환원 반응을 통해서 화학적 에너지를 전기에너지로 직접 전환하는 발전장치이다. 연료전지는 수소를 연료로 산소를 산화제로 사용하고, 물이 유일한 부산물로 공해물질을 거의 배출하지 않으며, 기존의 발전기술에 비해 발전효율이 높아, 고효율, 친환경적 기술이라 할 수 있다. 연료전지의 연료인 수소는 가격이 비싸서 널리 활용되지 못하고 있다. 따라서 더 널리 사용할 수 있고 저장, 운송이 용이한 탄화수소를 예를 들어 메탄(천연 가스), 프로판, 가솔린, 디젤 또는 메탄올 등이 연료원으로 사용되는데, 수소를 생산하기 위해 이러한 연료를 개질 하게 되면 부산물 즉, 이산화탄소가 발생하게 된다. 그러나 내연기관과 비교하면 연료전지의 전체 이산화탄소 배출량은 20~50% 이상 절감된다. 휴대기기용 연료전지로 주목 받고 있는 직접 메탄올 연료전지(DMFC)는 메탄올이 전지 내부에서 직접 변환되는 형태로, 고체 고분자형 연료전지와 거의 동일한 구조와 재료를 사용한다.

물과 혼합된 메탄올 액체를 연료로 사용하는 직접메탄올 연료전지(그림1 참조)는 에너지 밀도가 기체연료에 비하여 낮으나 연료의 취급이 용이하고 연료저장을 위한 장치가 필요 없으며, 운전온도가 낮기 때문에 초소형화가 가능하다. DMFC는

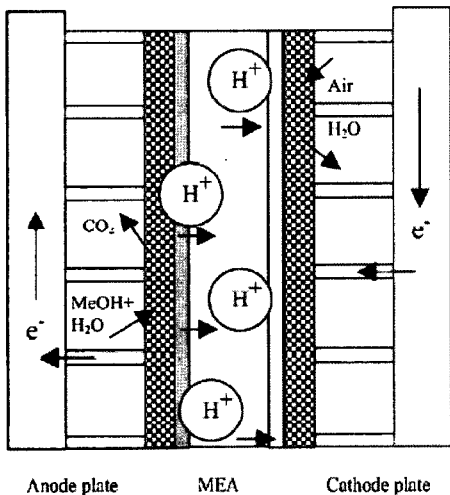


Fig. 1. Schematic diagram of direct methanol fuel cell (DMFC) structure.

연료극(Anode)에서 메탄올과 물이 반응하여 수소이온과 전자 그리고 이산화탄소로 직접 전환되는데, 수소를 사용하는 다른 연료전지에 비해 낮은 효율과 전력밀도를 보이지만 전체 시스템을 고려할 때는 그 차이가 크지 않다. 이렇게 많은 장점들 때문에 현재 많은 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁾ DMFC의 전체적 시스템에서 무엇보다도 안정된 에너지를 발생시키기 위해서는 메탄올의 불농도를 실시간으로 검출하는 것이 중요하다.²⁾ 본 연구에서는 직접 메탄올 연료전지용 메탄올센서를 제작하였고 백금 두께의 변화에 따른 전류-전압특성 변화를 조사하였다.

2. 실 험

그림 2는 메탄올 농도에 따른 전류-전압값을 확인하기 위한 시료의 구조를 보여주고 있다. P-type Si 기판 위에 백금 200 nm를 열 증착기(thermal evaporator)로 증착하고 그 위에 나피온(nafion) 용액을 스핀 코팅 한 뒤 스퍼터링 시스템을 활용하여 지름 200 μm의 원을 가진 새도우 마스크(shadow mask)를 써서 Pt 두께가 5, 10, 15 nm인 시료를 제작하였다. 이 시료를 제작하기에 앞서 나피온 용액의 코팅 조건을 위한 실험을 하였다. 일반적으로 나피온 용액은 점도가 높기 때문에 코팅하기 전에 IPA(이소프로필알콜)를 섞어서 희석시킨 다음 코팅한 후 80°C 10분 동안 베이킹을 하여 IPA를 제거하게 된다. 나피온과 IPA의 비율을 1.0:1.0, 1.0:1.5, 1.0:2.0으로 하였고 스핀 코팅은 1단계 코팅에서는 각각 1000, 2000, 3000 RPM의 속도로 30초, 2단계 코팅에서는 500 RPM의 속도로 5초 후 각각 1000, 2000, 3000 RPM의 속도로 30초의 조건으로 코팅 하였다. 이러한 조건으로 코팅한 나피온의 두께를 정리(그림 3 참조)하였다. 이

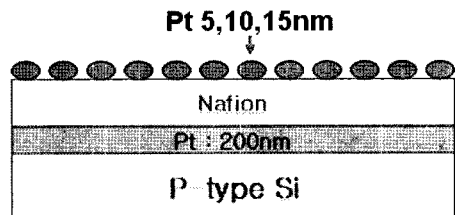


Fig. 2. Schematic structure of methanol sensor.

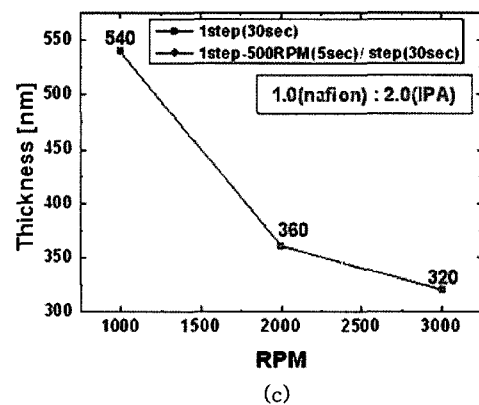
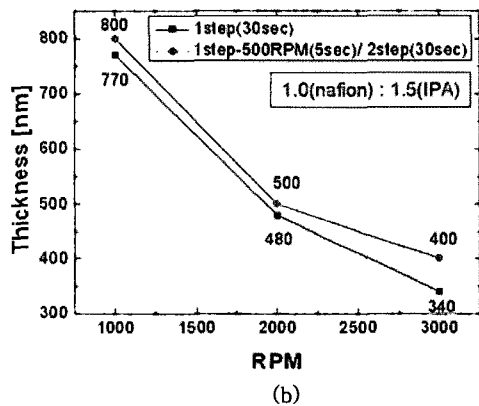
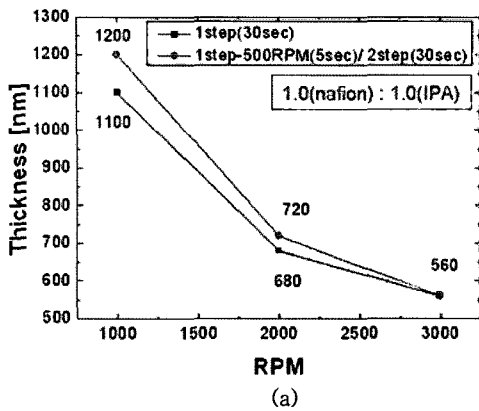


Fig. 3. Thickness variation of nafion films as a function of RPM.

데이터를 가지고 나피온의 두께를 조절할 수 있으며 두께에 따른 전해질 막의 특성을 볼 수 있을 것으로 사료된다. 우리는 위의 실험을 통해 나피온 (1.0) : IPA(2.0)과 1단계, 2000 RPM, 30초의 조건

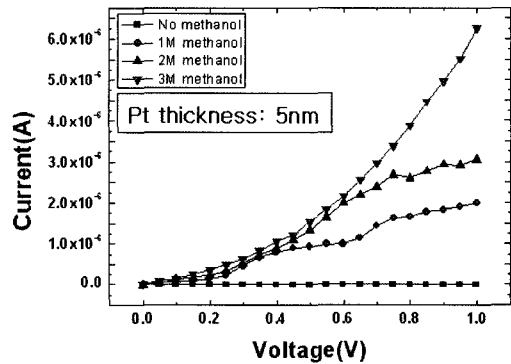


Fig. 4. I-V characteristics for various methanol concentration 1, 2 and 3M. The thickness of Pt was 5nm.

으로 코팅한 나피온 막이 균일하게 코팅된 것을 확인 할 수 있었다. 그리고 이를 메탄올 센서를 위한 시료 제작에 활용하였다.

3. 결과 및 의견

위의 실험을 통해 제작된 시료에 메탄올을 1, 2, 3M 을 반응시켜 AGILENT 4155B semiconductor parameter analyzer로 전류-전압 특성을 분석하였다.

그림 4는 촉매전극(Pt)의 두께가 5nm 이고 메탄올 농도를 1, 2, 3M로 변화를 시켰을 때 메탄올 센서의 전압-전류 특성곡선을 보여준다. 메탄올을 반응시키지 않았을 때는 전류값이 나타나지 않았다. 이는 나피온막의 절연 특성 때문이다. 그리고, 메탄올을 반응시키자 전기화학반응에 의하여 전류 값이 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 전압이 1V일 때 메탄올 1M 반응시 전류값은 2.00×10^{-6} A, 2M 반응시 전류값은 3.06×10^{-6} A, 3M 반응시 전류값은 6.25×10^{-6} A 이었다. 메탄올의 농도가 높아질수록 전류 값이 증가하였다.

그림 5는 촉매전극(Pt)의 두께가 10 nm 이고 메탄올 농도를 1, 2, 3M로 변화를 시켰을 때 메탄올 센서의 전압-전류 특성곡선을 보여준다. 전압이 1V일 때 메탄올 1M 반응시 전류값은 1.30×10^{-6} A, 2M 반응시 전류값은 1.96×10^{-6} A, 3M 반응시 전류값은 2.80×10^{-6} A 이었다. 마찬가지로 메탄올의 농도가 높아질수록 전류 값이 증가하였다.

그림 6는 촉매전극(Pt)의 두께가 15 nm 이고 메

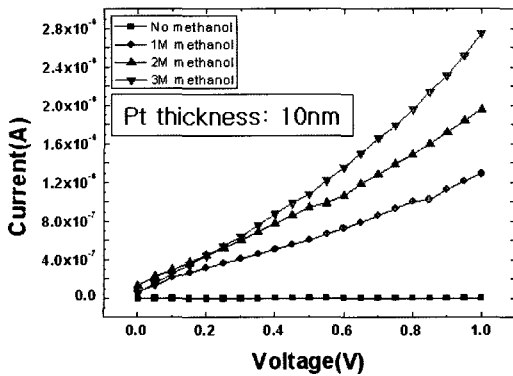


Fig. 5. I-V characteristics for various methanol concentration 1, 2 and 3M. The thickness of Pt was 10 nm.

탄올 농도를 1, 2, 3M로 변화를 시켰을 때 메탄올 센서의 전압-전류 특성곡선을 보여준다. 전압이 1V 일 때 메탄올 1M 반응시 전류값은 9.60×10^{-7} A, 2M 반응시 전류값은 1.00×10^{-6} A, 3M 반응시 전류값은 1.16×10^{-6} A 이었다. 이것 또한 메탄올의 농도가 높아질수록 전류 값이 증가하였다.

위에서 설명한 3가지의 시료를 통한 전압-전류의 특성을 통해 얻어진 데이터를 정리하면 전압을 200 mV 간격으로 증가시켰을 때 처음에는 전위차가 많이 나지 않아 전류에 흐름이 약한 것을 볼 수 있으나 전압이 높아짐에 따라 두 전극 사이의 전위차가 커져서 전류 값이 높아짐을 알 수 있다. 이는 메탄올을 반응시키지 않았을 때 두 전극 사이에서 나피온에 의해 절연되어 흐르지 못하던 전류가 메탄올을 반응시키자 전위차를 통한 전류가 발

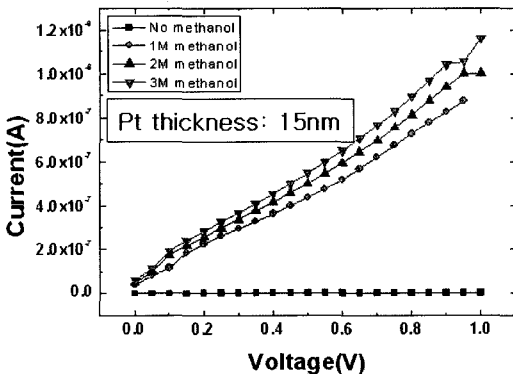


Fig. 6. I-V characteristics for various methanol concentration 1, 2 and 3M. The thickness of Pt was 15 nm.

생하였으며 메탄올의 농도가 증가함에 따라 전류 값이 높아지는 것으로 차후 메탄올센서에 전압을 인가할 수 있는 장치와 센서를 통해 발생하는 전압-전류 값을 전기적 신호로 변환하여 실시간으로 확인 할 수 있는 장치를 구성한다면 메탄올 농도를 일정하게 유지할 수 있으며 이것은 DMFC 시스템의 안정된 운전에 필수적인 부분이다.

메탄올 농도를 1M로 고정하고 촉매전극의 두께를 5, 10, 15 nm로 변화시켰을 때 전압 1V일 때 전류 값은 각각 2.00×10^{-6} A, 1.30×10^{-6} A, 9.60×10^{-7} A 이고, 메탄올 농도를 2M로 고정하고 촉매전극의 두께를 5, 10, 15nm로 변화시켰을 때 전압 1V일 때 전류 값은 각각 3.06×10^{-6} A, 1.96×10^{-6} A, 1.00×10^{-6} A 이었다. 그리고, 메탄올 농도를 3M로 고정하고 촉매전극의 두께를 5, 10, 15 nm로 변화시켰을 때 전압 1V일 때 전류 값은 각각 6.25×10^{-6} A, 2.80×10^{-6} A, 1.16×10^{-6} A 이었다. 이는 촉매전극이 얇을수록 전류가 증가하고 전기화학반응이 더 활발히 일어나는 것으로 사료된다.

4. 결 론

현재 활발하게 연구 개발되고 있는 DMFC 시스템에서 메탄올 농도를 실시간으로 검출하는 센서의 역할은 매우 중요하다. 본 논문에서는 백금 두께에 따른 메탄올센서의 전압-전류 특성 변화를 연구하였고, 촉매전극(Pt)의 두께가 5 nm일 때 메탄올 농도를 1, 2, 3M로 변화를 시켰을 때 메탄올 센서의 전압-전류 특성을 측정하였다. 메탄올을 반응시키지 않았을 때는 전류값이 나타나지 않았고 이는 나피온막의 절연 특성 때문이다. 그리고, 메탄올을 반응시키자 전기화학반응에 의하여 전류 값이 나타나는 것을 확인 할 수 있었고 메탄올의 농도가 높아질수록 전류 값이 증가하였다. 촉매전극의 두께를 5, 10, 15 nm 일 때도 마찬가지로 메탄올의 농도가 높아질수록 전류 값이 증가하였다. 촉매전극 10 nm, 전압이 1V이고 메탄올 농도 1, 2, 3M일 때 전류 값은 각각 1.30×10^{-6} A, 1.96×10^{-6} A, 2.80×10^{-6} A 이었고 메탄올 농도를 2M로 고정하고 촉매전극의 두께를 5, 10, 15nm로 변화시켰을 때 전류 값은 각각 3.06×10^{-6} A, 1.96×10^{-6} A, 1.00×10^{-6} A 이었다. 촉매전극이 얇을수록 전류가 증가하고 전기화학반응이 더 활발히 일어나는

것으로 사료된다.

참고문헌

1. T. Schultz, S. Zhou and K. Sundmacher, "Current Status of and Recent Developments in the Direct Methanol Fuel Cell", Chem. Eng. Technol. 24, 1223~1233 (2001).
2. S. A. C. Barton, B. L. Murach, T. F. Fuller and A. C. West, "A Methanol Sensor for Portable Direct Methanol Fuel Cells", J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 11, 3783~3788 (1998).
3. L. L. Van Dine and D. L. Maricle, "direct methanol oxidation polymer electrolyte membrane power system", U.S. Pat. 5,573,866 (1996).
4. B. Hohlein, S. V. Adrian, Th. Grube and R. Menzer, "Critical assessment of power trains with fuel-cell systems and different fuels", J. Power Sources 86, 243~249 (2000).
5. C. E. Thomas, B. D. James, F. D. Lomax and I. F. Kuhn, "Fuel options for the fuel cell vehicle: hydrogen, methanol or gasoline?", Int. J. Hydrogen Energy 25, 551~567 (2000).