

스퍼터링 공정으로 제조된 금속박막을 이용한 고분자 전해질 연료전지 막-전극접합체의 일산화탄소에 대한 내구성 연구

조용훈 · 유성중 · 조윤환 · 박현서 · 성영은*

서울대학교 화학생명공학부 및 에너지 변환 저장 연구센터

(2007년 10월 15일 접수 : 11월 21일 채택)

CO Tolerance Improvement of MEA Using Metal Thin Film by Sputtering Method in PEM Fuel Cell

Yong-Hun Cho, Sung Jong Yoo, Yoon-Hwan Cho, Hyun-Seo Park, and Yung-Eun Sung*

School of Chemical & Biological Engineering & Research Center for Energy Conversion & Storage,
Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

((Received October 15, 2007 : Accepted November 21, 2007))

초 록

개질기에서 생산된 수소를 연료전지용 연료로 사용할 때에는 개질수소가 포함하고 있는 일산화탄소가 막-전극접합체의 촉매를 피독시켜서 연료전지 성능이 크게 감소된다. 본 논문에서는 개질수소에 포함된 일산화탄소가 스퍼터링 공정으로 제조된 박막층에 의하여 개선된 막-전극접합체의 성능에 어떠한 영향을 미치는지 연구하였다. 실험결과 Pt와 Ru 박막은 MEA의 단위전지 성능을 개선하였으며, 금속박막은 막-전극접합체의 일산화탄소에 대한 내구성을 증가시켰다. 산화전극으로의 공기주입 운전기법은 막-전극접합체의 일산화탄소에 대한 내구성을 증가시켰다. 게다가 Pt, Ru 그리고 PtRu 박막은 공기주입 운전에 영향을 주는 것으로 확인되었다.

Abstract : When reformer for fuel cell is used, CO in hydrogen gas leads to a seriously decreased membrane electrode assembly (MEA) performance by catalyst poisoning. The effect of CO on performance of modified MEA by sputtering method is studied in this paper. The experimental results show that sputtered Pt and Ru thin film improve a single cell performance of MEA and sputtered metal thin film has a CO tolerance. The air injection process on anode show improved CO tolerance test result. Moreover, Pt, Ru and PtRu thin film by sputtering had influence on the CO tolerance with air injection process.

Keywords : Polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC), Membrane electrode assembly (MEA), CO tolerance, Sputtering system; Air injection

1. 서 론

화학에너지를 직접 전기에너지로 변환하여 높은 에너지 변환 효율을 나타내는 고분자 전해질 연료전지 (PEMFC)는 운전온도가 낮고, 응답속도가 매우 빨라서 차세대전원으로 주목 받고 있다.¹⁻³⁾ 하지만 PEMFC의 연료로 개질 수소를 사용하게 되는데, 개질기를 통해 생산한 수소에는 많은 불순물들이 포함되어 있어서 PEMFC의 핵심인 막-전극접합체 (MEA)의 촉매를 피독시키게 된다. 특히 개질 수소가 포함하고 있는 일산화탄소의 농도가 10 ppm 수준만 되어도 연료전지 성능에 치명적인 감소를 가져오는 것으로 보고되고 있다.⁴⁻⁹⁾

따라서 현재 이러한 일산화탄소에 의한 촉매의 피독을 줄이

기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 첫째로, 미량의 산소를 개질수소에 포함시켜서 함께 흘려주는 방법이다. 하지만 이 방법은 수소산화 반응에 방해가 주게 됨으로 촉매효율을 크게 감소시키게 되며, 수소와 산소를 함께 흘려주기 때문에 안전성에도 큰 문제가 된다. 둘째로, 개질기의 개질 효율을 높이는 방법이다. 메탄올, LNG, LPG, 가솔린 등 수소를 생산하기 위한 개질 방법이 다양하게 연구되고 있으나, 현재까지 불순물을 완벽하게 제거할 수 있는 방법은 보고되지 않았다. 따라서 개질수소는 적어도 수 십 ppm 정도의 일산화탄소를 포함하고 있는 것으로 알려져 있다. 셋째로 일산화탄소에 대하여 내피독성을 갖는 촉매개발이다. 백금을 포함한 이원계 또는 삼원계 촉매가 계속해서 연구되고 있으며, 대표적인 촉매로는 PtRu 합금촉매가 있다.¹⁰⁾ PtRu는 직접메탄올 연료전지의 산화극 촉매로 유용하게 사용되고 있으나, 수소산화용 촉매로 적용하게 되면 백금촉매보다 활성이 낮

*E-mail: ysung@snu.ac.kr

기 때문에 일산화탄소에 대한 내피독성을 가지면서도 수소산화 활성 또한 뛰어난 합금촉매의 개발이 시급한 것으로 보고 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 MEA의 전극구조를 개선하고, 연료전지 스택 운전의 방법을 바꾸는 방법을 통하여 일산화탄소에 대한 내구성을 증가시키고자 한다. MEA의 최 외각에 있는 기체 확산층 위에 RF magnetron sputtering system을 이용하여 금속 박막층을 형성시켜 일산화탄소의 확산을 가로막는 장애물 층을 형성시켰으며, 산화전극으로 일산화탄소를 포함한 개질수소를 공급하면서 전지의 전압이 0.4 V로 떨어지게 되면 개질 수소 공급을 중단하고 공기를 30초간 공급하는 것을 반복하면서 운전하였다.

2. 실험방법

CCM (Catalyst Coated Membrane) 형태의 MEA를 제조하기 위해서 촉매슬러리를 제조하였다. 분말상태의 Pt/C (40 wt.% Johnson Matthey)를 deionized water와 IPA (Isopropyl alcohol)에 넣고 ultrasonic vibrations를 통해 분산하고, 다시 ionomer (5 wt.% Nafion solution)를 첨가하여 슬러리 형태로 제조하였다. 고분자 전해질로는 Nafion 112막을 0.5 M의 과산화수소와 황산용액으로 각각 1시간씩 처리하여 사용했다. MEA를 제조하기 위해서 전처리된 Nafion 112막을 촉매층의 반응면적인 5 cm^2 의 넓이로 제작된 틀에 고정하여 건조하였다. 건조된 Nafion 112막 위에 위에서 제조한 촉매슬러리를 spray를 이용하여 0.2 mg cm^{-1} 의 양을 고르게 도포하였다.¹¹⁻¹³⁾

금속 박막층은 RF magnetron sputtering system 이용하여, 탄소입자로 제조한 미세 기공층을 지니는 기체확산층 위에 0.01 mg cm^{-2} 증착시켰다. Sputter-deposition을 수행하기 전에 chamber 내부의 압력을 5.0×10^{-6} Torr로 유지하였으며, 기체확산층과 금속 target과의 거리는 30 cm로 설정하였다. 금속의 증착은 상온을 유지하며, $\times 10^{-3}$ Torr의 진공상태에서 Ar 분위기, 50 W의 RF power로 5분 동안 수행하였다. 금속 target은 Pt와 Ru를 사용하였고, 박막은 Pt, Ru 그리고 코스퍼터링으로 PtRu 층을 제조하였다.

제조한 MEA는 home-made 5 cm^2 단위전지를 이용하여 성능을 평가하였다. 단위전지는 한 쌍의 금속 판 사이에 serpentine flow-field가 새겨진 흑연 판을 사용하였다. 단위전지를 연료전지 평가장치에 체결하고 산화극 쪽으로 75°C 로 가습된 수소 가스를 공급하고, 환원극 쪽으로 70°C 로 가습된 산소를 양론비 1.5/2로 공급하였다. 이때 단위전지의 온도는 70°C 로 유지하고 상압에서 운전하였다. 연료전지 평가장치를 이용하여 전류를 일정량씩 증가시키면서 전압변화를 기록하여 전류-전압곡선을 측정하였다. 환원극에 공급된 수소는 100% 순수한 수소와 50 ppm의 일산화탄소를 포함한 수소를 각각 사용하였다. 일산화탄소에 대한 MEA의 내구성을 확인하기 위해서 전류량 5 A인 일정전류 실험을 수행하였다. 일정전류실험 도중에 단위전지의 전압이 0.4 V로 떨어지게 되면 개질수소의 공급을 중단하고 공기를 30초간 공급하는 운전방법을 수행함으로써 새로운 운전방법이 MEA의 내구성을 증가시키기를 확인하였으며, 증착된 박막의 종류에 따라서 전압의 지속시간을 확인함으로써 어떠한 박막층이 일산화탄소에 대한 내피독성이 더욱 강한지를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 기체확산층 위에 박막으로 형성한 Pt, Ru 그리고

PtRu의 XRD분석결과이다. Pt와 Ru 박막은 각각의 스퍼터 건에서 스퍼터링을 일으켜 증착한 것이고, PtRu 합금 박막은 Pt 건, Ru 건을 동시에 코스퍼터링하여 얻어진 박막이다. 이런 증착 시스템을 사용할 경우 스퍼터에서 사용한 스퍼터 건의 power를 조절하면, 다양한 조성의 합금 형태를 제작할 수 있는 유용한 증착 기술이다. 즉, 스퍼터링 yield가 재료마다 다르기 때문에 일반적으로 사용되고 있는 두 가지 조성으로 된 target에서는 사용자가 조성을 다양하게 만들 수 없는 한계가 있지만, 코스퍼터링은 각 건의 power를 독립적으로 조절할 수 있기 때문에 조성을 손쉽게 조절할 수 있는 장점이 있다. Fig. 1에서 알 수 있듯이, PtRu 합금의 (111) peak는 순수한 Pt보다 높은 각도로 shift되어져 있고, 순수한 Ru보다는 낮은 각도로 shift되어져 있다. 그 이유는 Pt와 Ru가 substitutional solid solution이라고 가정했을 때, Pt와 Ru 원자 사이에서 각각의 원자 크기에 의해서 shift가 일어났다고 할 수 있다.

Fig. 2(a)의 MEA는 일반적으로 사용되는 CCM형태의 MEA이다. 이것은 산화전극에 금속 박막층을 포함하고 있지 않기 때문에 일산화탄소의 장애물 효과가 없는 기준 단위전지 성

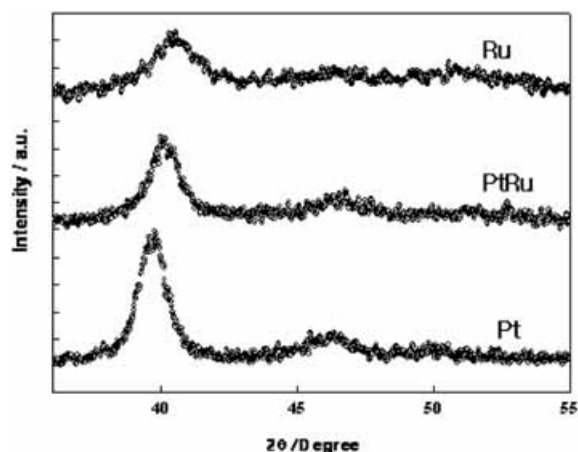


Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) patterns of Pt, Ru and PtRu alloy thin film fabricated by the sputtering method. The ratio of Pt to Ru in the thin film is easily controlled by the power of gun used in the sputtering system.

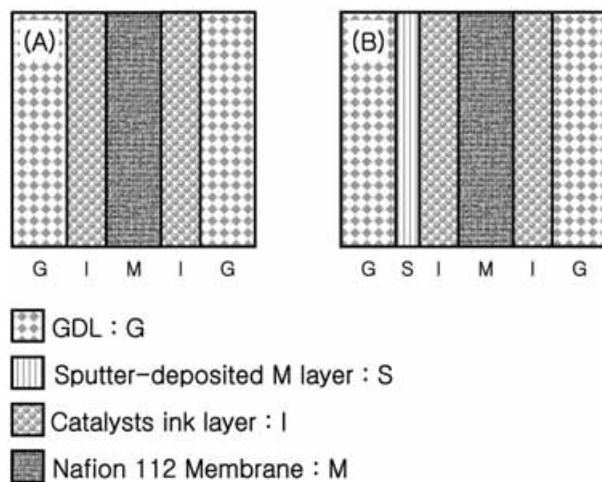


Fig. 2. Schematic of prepared (a) general MEA and (b) modified MEA.

능을 보여주며, 일정 전류실험에서도 역시 금속 박막층이 있지 않을 때의 전압강하 속도를 알 수 있다. Fig. 2(b)는 산화전극의 기체확산층 위에 금속 박막층을 증착하여 미세 기공층과 촉매층 사이에 위치한 개선된 MEA의 형태를 보여준다.

Fig. 3는 순수한 수소 연료를 공급하고 운전한 MEA의 단위전지 성능을 나타내는 전류-전압곡선이다. 금속 박막층을 가지고 있지 않은 MEA의 성능을 보면 0.6 V에서 약 1300 mA cm^{-2} 이고, 0.5 V에서는 1900 mA cm^{-2} 정도의 전류밀도를 보였다. PtRu 박막을 포함한 MEA는 각 전압에서 20 mA cm^{-2} 정도의 전류밀도 증가를 보임으로 기존 MEA의 단위전지 성능과 큰 차이가 없는 거의 유사한 성능을 보였다. 이는 Pt 보다 수소산화 반응 활성이 떨어지는 PtRu가 0.01 mg cm^{-2} 의 극미량으로 포함되어있기 때문에 단위전지 성능에는 영향이 거의 없는 것으로 유추할 수 있다. 반면 Pt와 Ru박막을 각각 포함하고 있는 MEA들의 성능은 0.6 V에서 350 mA cm^{-2} , 0.5 V에서는 450 mA cm^{-2} 이상의 전류밀도가 증가를 보여줌으로써 개선된 박막층이 단위전지 성능에도 영향을 준 것으로 평가된다. Pt박막층의 경우 박막층이 Pt이기 때문에 촉매의 활성면적이 증가되었으며, 그로 인해서 단위전지 성능이 증가했다고 말할 수 있다. 하지만 Ru의 경우 Pt보다 수소산화 활성이 낮음에도 불구하고 Pt박막층을 포함한 MEA의 성능과 유사하였고, 오히려 0.5 V 이하의 저전압 부분에서는 증가한 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4은 산화전극으로 50 ppm의 일산화탄소가 포함된 수소를 공급해주고 30분간 운전한 후에 전류-전압 성능을 평가한 것으로 순수한 수소를 연료로 사용했을 때와 비교하여 그 성능이 10% 수준 이하로 급격하게 하락한 것을 확인할 수 있다. 우선 기존 MEA의 단위전지 성능을 관찰해보면 0.6 V에서 135 mA cm^{-2} 으로 가장 낮은 수준을 보였으며 Ru박막층을 포함한 MEA가 165 mA cm^{-2} , Pt 박막층을 포함하고 있는 MEA가 200 mA cm^{-2} 의 전류밀도를 나타내고 있다. 일산화탄소의 확산속도는 수소의 확산속도에 비하여 매우 느린 것으로 알려져 있다. 따라서 기체확산층으로부터 확산된 일산화탄소가 금속 박막층에 의하여 정체현상을 보이는 것으로 생각할 수 있겠다. 특이한 사항으로는 PtRu박막층을 포함하고 있는 MEA의 단위전지 성능을 보면 0.5~0.4 V사이의 전압부근에서 전류밀도가 계속하여 증가함을 관찰할 수 있다. 이는 일산화탄소에 내피독성이 있는 PtRu가 일산화탄소를 이산화탄소로 산화시켜서 촉매층으로 유입되는 일산화탄소의 양이 감소하게 되어서 수소가 산화할 수

있는 촉매반응표면이 증가했기 때문으로 생각된다.

Fig. 5는 일산화탄소가 포함된 수소를 공급하면서 5 A의 전류를 생산할 때에 전압을 나타내는 일정전류 실험결과이다. 시간이 지남에 따라서 수소에 포함된 일산화탄소에 의하여 Pt/C촉매가 피독됨으로써 전압이 강하되는 것을 알 수 있다. 따라서 전압이 0.4 V로 떨어지게 되면 산화극의 연료 공급을 중단하고 공기를 30초간 공급해주는 운전방법을 수행하였다. 이는 공기에 의하여 산화전극의 purging효과를 기대할 수 있으며, 주입된 공기에 의하여 일산화탄소가 이산화탄소로 산화되어서 수소가 산화할 수 있는 촉매표면을 확보하게 되는 효과를 기대할 수 있다. Fig. 5(a)는 기존 MEA의 일정전류실험 결과이다. 연료가 공급된 후 약 30초가 지나면 전압이 강하하기 시작하여 약 400초가 되면 0.4 V까지 떨어지게 된다. 이때 연료공급을 중단하고 공기를 30초간 주입하고 연료를 공급하게 되면 다시 원래의 전압을 회복하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여 연료를 끊고 산화극으로 공기를 주입하는 운전방법이 일산화탄소의 피독을 막는데 도움을 주는 것임을 확인할 수 있다. Fig. 5 (b), (c), (d)에서 금속 박막층이 위의 운전방법에 어떠한 영향을 주는지를 확인할 수 있다. 가장 큰 차이점은 박막층이 있으면 연료공급을 중단하고 공기를 주입 후에 전압이 회복되고 지속되는 시간이 기존 MEA보다 길다는 것을 확인할 수 있었다. Pt, Ru 그리고 PtRu박막간의 지속시간 차이는 그 기준이 정확하지 않아서 어떤 박막이 더 오래 지속하는가에 대해서는 확실히 구분할 수는 없지만 지속되는 동안의 전압의 안정성과 첫 cycle의 지속구간을 살펴보면, PtRu박막을 포함한 MEA가 가장 안정하며 지속시간도 비교적 긴 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

PEMFC의 산화전극의 기체확산층위에 스퍼터링법으로 Pt, Ru, PtRu를 박막형태로 증착시켜서 개선된 구조의 MEA를 제조하였다. 순수한 수소를 연료로 공급하여 단위전지 성능을 평가한 결과 Pt와 Ru 박막층을 포함한 MEA의 단위전지 성능이 증가함을 확인할 수 있었으며, 50 ppm의 일산화탄소를 포함한 수소를 공급하여 단위전지 성능을 평가한 결과, 모든 MEA의 성능이 순수한 수소를 공급했을 경우의 10% 정도의 성능을 보임으로 큰 성능 감소가 나타남을 확인하였다. 또한 PtRu 박막층을 포함한 MEA의 경우 0.5~0.4 V의 전압구간에서 전압

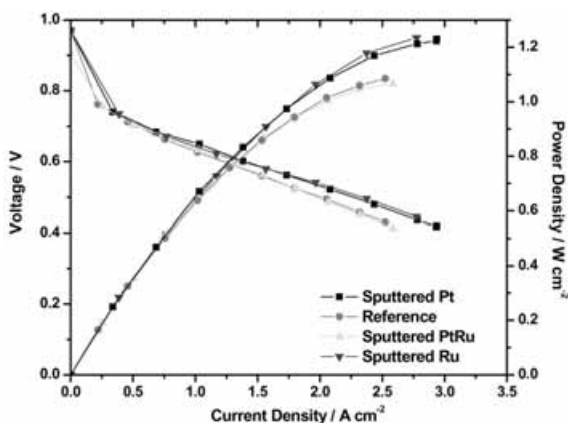


Fig. 3. I-V characterization curves for single PEMFC with pure H_2/O_2 gases for anode/cathode at 70°C .

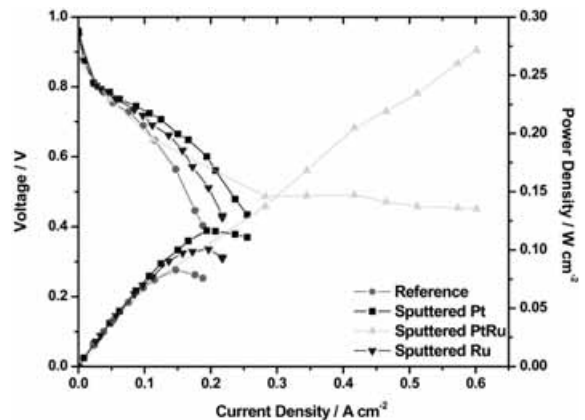


Fig. 4. I-V characterization curves for single PEMFC with $\text{H}_2 + 50 \text{ ppm CO/O}_2$ gases for anode/cathode at 70°C .

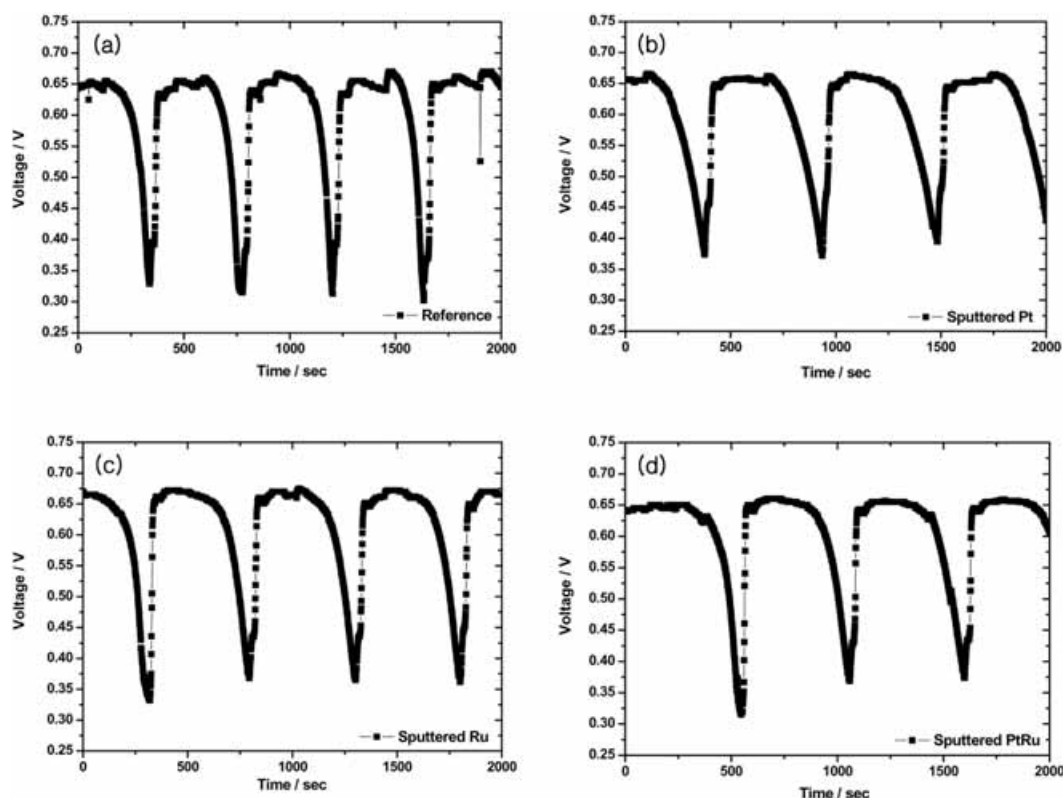


Fig. 5. Single cell voltage as a function of time on load operated at constant current of 5 A with air injection process for (a) general MEA, sputtered (b) Pt, (c) Ru and (d) PtRu thin film modified MEA.

의 강하가 더 이상 일어나지 않은 상태에서 전류밀도가 계속하여 증가하는 것을 확인하였고, 이는 PtRu 박막층에서 일산화탄소가 이산화탄소로 산화됨에 따라 내부에 위치한 Pt/C 촉매층에서 수소가 산화할 수 있는 촉매의 반응표면적이 증가하게 되어 전류밀도가 증가한 것으로 예상된다.

일정전류 실험 시에 일산화탄소를 포함한 수소연료공급을 중단하고 공기를 공급해주는 운전을 할 경우에 MEA의 일산화탄소에 대한 내구성이 증가함을 확인하였으며, MEA에 포함된 박막의 금속종류에 따른 큰 차이는 관찰할 수 없었지만, PtRu 박막의 경우 전압이 가장 안정하고, 지속시간 역시 가장 긴 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부가 지원하고 있는 차세대 신기술 개발 사업과 과학재단이 지원하는 에너지 변환 저장 연구센터 과제로 수행하였습니다.

참고문헌

1. J. Laminie and A. Dicks, "Fuel cell system explained", Wiley, NY, (2000).
2. R. E. Billings and M. Sanchez, "Solid polymer fuel cells: An alternative to batteries in electric vehicles- An overview", *Int. J. Hydrogen Energy*, **20**, 521 (1995).
3. F. Barir, "PEM Fuel Cells: Theory and Practice", Elsevier, Burlington, (2005).
4. J. Kerres, A. Ullrich, F. Meier, and T. Haring, "Synthesis and characterization of novel acid-base polymer blends for application in membrane fuel cells", *Solid State Ionics*, **125**, 243 (1999).
5. A. N. Fatsikostas and X. E. Verykios, "Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts", *J. Catal.*, **225**, 439 (2004).
6. S. Rakass, H. Oudghiri-Hassani, P. Rowntree, and N. Abatzoglou, "Steam reforming of methane over unsupported nickel catalysts", *J. Power Sources*, **124**, 432 (2003).
7. L. Wang, K. Murata, and M. Inaba, "Steam reforming of gasoline promoted by partial oxidation reaction on novel bimetallic Ni-based catalysts to generate hydrogen for fuel cell-powered automobile applications" *J. Power Sources*, **145**, 707 (2005).
8. J. C. Amphlett, K. A. M. Creber, J. M. Davis, R. F. Mann, B. A. Peppley, and D. M. Stokes, "Hydrogen production by steam reforming of methanol for polymer electrolyte fuel cells", *Int. J. Hydrogen Energy*, **19**, 131 (1994).
9. M. Zafir, and A. Gavrilidis, "Catalytic combustion assisted methane steam reforming in a catalytic plate reactor", *Chem. Eng. J.*, **58**, 3947 (2003).
10. 문상훈, 서상준 조한익, 김현태, 김하석, 이재승, 한국일, 김인, "고분자연료전지의 위한 내피독성 및 저가 촉매의 원천기술개발", 전기화학회, 수소연료전지공동심포지움 2005논문집, 269 (2005).
11. Y.-H. Cho, H.-S. Park, Y.-H. Cho, D.-S. Jung, H.-Y. Park, and Y.-E. Sung, "Effect of platinum amount in carbon supported platinum catalyst on performance of polymer electrolyte membrane fuel cell", *J. Power Sources*, **172**, 90 (2007).
12. H.-S. Park, Y.-H. Cho, Y.-H. Cho, C.R. Jung, J.H. Jang, and Y.-E. Sung, "Performance enhancement of PEMFC through temperature control in catalyst layer fabrication", *Electrochim. Acta*, In press.
13. Y.-H. Cho, B. Choi, Y.-H. Cho, H.-S. Park, and Y.-E. Sung, "Pd-based PdPt(19:1)/C electrocatalyst as an electrode in PEM fuel cell", *Electrochem. Commun.*, **9**, 379 (2007).