

## 고분자 연료전지에서의 스퍼터 공정을 통한 Pt 촉매의 높은 이용률 연구

유성중, 조용훈, 박현서, 임주완, 성영은\*  
 서울대학교 화학생물공학부, 에너지변환저장 연구센터  
 (ysung@snu.ac.kr\*)

### High Pt Catalyst Utilization Using Sputter Process for Proton Exchange Membrane Fuel Cells

Sung Jong Yoo, Yong-Hun Cho, Hyun-Seo Park, Ju Wan Lim and Yung-Eun Sung\*  
 School of Chemical and Biological Engineering & Research Center for Energy Conversion and Storage, Seoul National University  
 (ysung@snu.ac.kr\*)

#### 서론

Proton Exchange Membrane Fuel cell (PEMFC)를 위한 Pt 나노입자로 구성된 다공성 thin film electrode를 새로운 스퍼터 공정을 통해 만들었다. 이 구조는 TEM, BET, XRD로 분석을 하였다. Porous thin film Pt electrodes의 electrochemical test와 cell performance는 conventional thin film electrodes와 비교를 하였다. 본 연구팀이 개발한 새로운 스퍼터 공정으로 만든 porous thin film Pt electrodes의 specific activity는 conventional thin film electrode보다 매우 높았고, 이는 PEMFC에서 문제가 되고 있는 catalyst utilization이 개선되었음을 의미한다.

#### 본론

##### 1. 서론

Chemical energy에서 electrical energy로의 직접적인 변환에 사용되는 PEMFC는 높은 효율과 저공해성 때문에 mobile이나 stationary, portable application등에 적용될 것으로 믿는다.[1] 하지만, 그러한 응용의 상업화가 Pt와 Nation의 높은 가격 때문에 큰 어려움을 겪고 있다. 따라서 고분자 연료전지 상업화의 key point는 성능 저하 없이 촉매 양을 줄이는 것이다. 이와 같은 연구는 과거에도 많이 있어왔다. 그 중에 하나의 접근은 carbon의 지지체위에 Pt를 담지시켜서 촉매양을 줄이는 방법이다. 로스알라무스의 Wilson은 0.5 V, 1 A/cm<sup>2</sup>의 성능을 발휘하는데 0.2 mg/cm<sup>2</sup>의 Pt 양을 사용하였다.[2] 하지만, carbon은 long-term operation할 때 부식이 발생하여 큰 문제점을 안고 있다.[3] 또 하나의 접근은 직접적으로 촉매층을 스퍼터 공정을 통해 코팅하는 것이다.[4-10] 스퍼터 공정 장점은 증착된 물질의 기상으로의 이동이 화학적 (chemical) 또는 열적(thermal) 과정이 아니라 물리적 모멘텀 교환 과정(physical momentum exchange process) 이므로 고질의 증착 물질을 얻을 수 있다는 점과, 단순성 및 재현성이 높다는 점이 특징이 있다. Srinivasan 연구 팀은 GDL위에 50 nm Pt 층(0.4 mgPt/cm<sup>2</sup>)을 코팅을 했고, 그 결과 기존의 방법으로 만든 4.0 mgPt/cm<sup>2</sup>의 cell 성능과 비슷한 능력을 나타내었다. 또한 LANL의 Gottesfeld 그룹은 cathode 촉매로써 0.12 mgPt/cm<sup>2</sup>를 스퍼터로 올린 성능이 기존의 성능과 유사함을 보였다. 그러나 스퍼터 공정은 현시점에서는 많은 문제점을 안고 있다. 스퍼터 공정으로 촉매전극을 만들었을 경우 다공성이 큰 촉매전극을 만들 수 없다는 단점을 가지고 있다. 이런 이유로 스퍼터 공정을 이용하여 연료전지 MEA에 사용이 제한되었다고 할 수 있다. 이에 본 연구는 기존의 스퍼터 공정으로 만들 수 없는 다공성이 큰 Pt thin film electrode를 PEMFC에 적용하는 것이다.

## 2. 실험

### 스퍼터 공정을 통한 다공성 Pt thin film electrode 제조

스퍼터 공정으로 gas diffusion layer (GDL)위에 성장한 Pt nanostructured catalysts는 high pressure에서 수행하였다. Target material은 Pt (Pt 99.99 %, United Vacuum & Materials)를 사용하였고, base pressure는  $1 \times 10^{-6}$  torr 이하였고, working pressure는 10 mtorr부터 200 mtorr까지 다양하게 조절하였고, sputter target의 working distance는 30 cm였다. 스퍼터 공정은 Ar과 He 분위기에서 room temperature에서 수행했다. sputtering working pressure, time, and RF power를 잘 조절해 MEA의 Pt nanostructured catalyst의 양을 결정하였다.

### 구조 분석

구조 분석은 TEM, XRD, BET, SEM를 통해 관찰하였다. TEM images는 JEOL EM-2000 EX II microscope (accelerating voltage 200 kV) 통해 획득되었다. Cu grids는 TEM 분석을 위한 substrate이다. as-prepared electrodes의 XRD (MAC Science M18XHF-SRA equipped with a Cu K $\alpha$  source at 30 kV-30 mA) 분석은 crystallinity의 degree를 분석하는데 사용하였다. BET surface area와 pore size distribution는 ASAP 2010 apparatus (Micromeritics Co.)으로 N<sub>2</sub> adsorption으로 결정하였다. 모든 samples의 morphology는 field emission scanning electron microscopy (FESEM, JEOL 6330F)로 관찰 하였고, GDL위의 Pt의 크기는 각각 89, 68, 44, 8 nm로 관찰 되었다.

### Fuel cell testing

본 실험의 스퍼터 공정으로 만든 PEMFC의 성능 평가는 5 cm<sup>2</sup> single cell (CNL-PEM005-01, CNL Energy)의 전극 크기에서 수행하였고, 전극의 실제 표면적을 알기 위해 cyclic voltammetry (CV)를 수행하였다. GDL과 MEA의 준비는 두 개의 graphite plate 사이에 적당한 압력을 가해 이루어 졌다. 성능 측정은 humidified hydrogen과 air를 각각 anode와 cathode쪽에 붙여넣고, stoichiometric ratios는 1.5/2이고, 온도는 각각 75 °C와 70 °C였다. The temperature and pressure of the single cell의 압력과 온도는 70 °C로 유지했고, 측정하는 동안 일정 압력을 가했다. 각 sample의 cell voltage는 current density를 증가시키면서 fuel cell test station (FCTS, Won-a tech)을 이용하여 current-voltage curves를 획득하였다.[11]

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 GDL위에 스퍼터 공정으로 pressure에 따른 Pt nanoparticle의 크기 비교를 SEM image로 분석한 결과이다. pressure이 커질수록 나노입자가 작아지는 것을 알 수 있었다. 이는 스퍼터 공정중에 Ar에 의해서 스퍼터 되어진 Pt입자가 He과 collision을 해서 Pt입자의 growth를 막아주었기 때문이다. He입자도 Pt를 스퍼터링 하겠지만, Ar보다 스퍼터링 yield가 낮기 때문에 He의 주된 기능은 Pt입자의 momentum 에너지를 줄여주는 역할을 한다. 따라서 본 스퍼터 공정의 새로운 점은 Pt입자의 growth mechanism에서 Pt입자 자체의 에너지를 줄여 줌으로써 입자의 성장을 작게 하는데 있다. 이러한 공정을 통해 스퍼터 공정에서의 문제점인 compact한 구조를 나노입자를 가진 다공성 구조로 만들 수 있다는 가능성을 발견했다는데 의의가 있다고 하겠다.

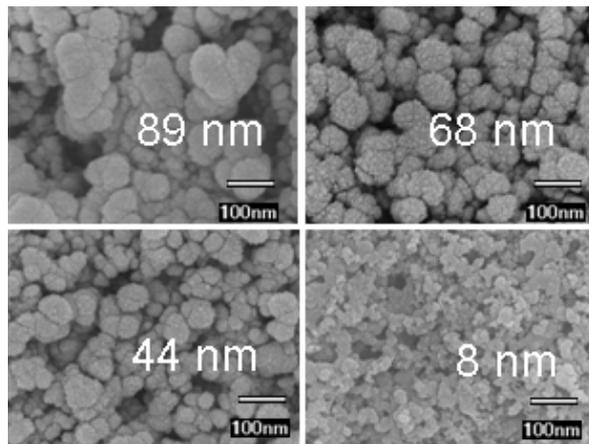


그림 1. GDL위의 다공성 Pt thin film electrode의 SEM image

그림 2는 다공성 Pt thin film electrode의 XRD data와 8 nm 크기를 가진 Pt thin film electrode의 TEM image와 TED data를 나타낸 것이다. XRD data에서 보듯이 입자 크기가 작아짐에 따라 Pt의 XRD peak의 크기가 작아지는 것을 알 수 있다. 이는 입자크기 효과라고 할 수 있다. 그림 2(B),(C)의 TEM image와 TED data에서 Pt는 결정성이 크고 입자 크기가 대략 8 nm이며, polycrystalline이라는 것을 알 수 있다. 따라서 순수한 Pt나노 입자가 스퍼터 공정을 통해 잘 만들어 졌고, 크기 제어가 가능함을 알 수 있었다.

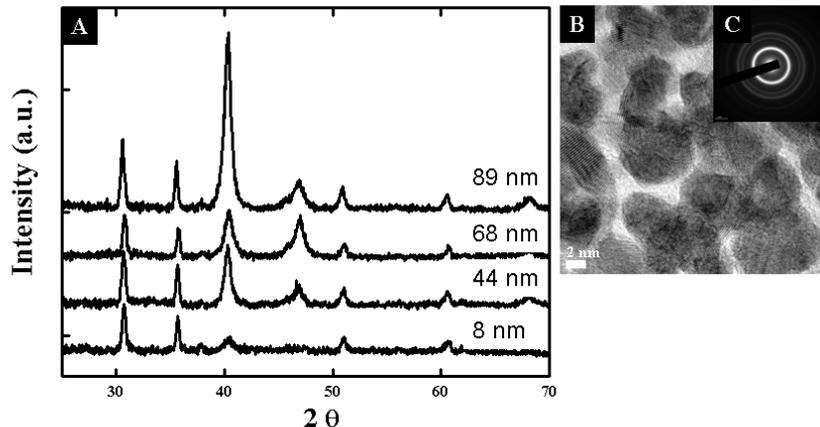


그림 2. (A) 다공성 Pt thin film electrode의 XRD data (B) TEM image (8 nm) (C) TED data (8 nm)

그림 3은 다공성 Pt thin film electrode의 입자 크기에 따른 power density를 나타낸 것이다. 입자 크기가 작아짐으로써 반응면적이 커지고 반응물이 원활하게 움직일 수 있는 공간이 커지기 때문에 입자크기에 따른 성능변화 있는 것으로 사료 된다. 이로써 다공성 구조를 갖는 Pt입자를 스퍼터 공정으로 제조가 가능함을 알 수 있었고, 또한 스퍼터 공정이기 때문에 reproduceable한 MEA가 가능하며, 적은 양의 Pt를 증착하더라도 반응면적이 커지기 때문에 연료전지의 cost를 낮출 수 있고, hand-made로 만든 MEA의 비 재현성을 극복할 수 있고, PEMFC의 상업화에 한 걸음 나아갈 수 있을 것으로 생각된다.

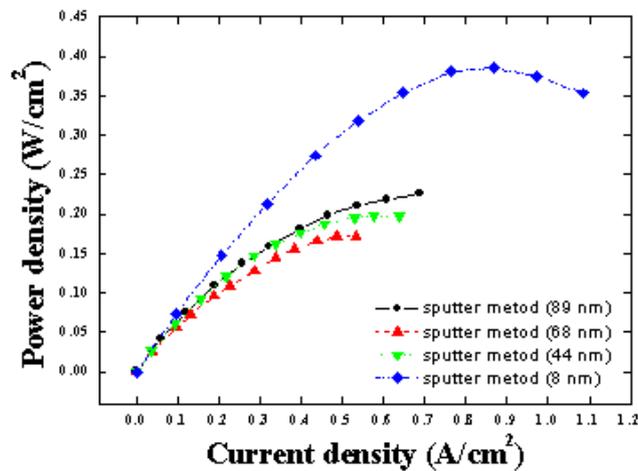


그림 3. 다공성 Pt thin film electrode의 current density에 따른 power density

### 결론

본 연구는 다공성 Pt thin film electrode를 스퍼터 공정중에 working pressure를 조절함으로써 제조할 수 있었다. 이 새롭고 독특한 구조는 기존의 스퍼터 공정의 단점이 있었던 compact thin film 구조가 아닌 다공성이면서 나노입자로 구성된 특징을 가지고 있다. 따라서 입자크기가 작아지면서 반응면적은 커지고, 다공성이 크기 때문에 반응물이나 생성물이 원활하게 움직일 수 있어 PEMFC의 cell performance가 증가하는 원인이라고 사료된다.

### 참고문헌

1. C. K. Dyer, et al., J. Power Sources, **106**, 31 (2002).
2. M. S. Wilson, et al., Electrochim. Acta, **40**, 355 (1995).
3. S. D. Knights, et al., J. Power Sources, **127**, 127 (2004).
4. S. Hirano, et al., Electrochim. Acta, **42**, 1587 (1997).
5. S. Y. Cha, et al., J. Electrochem. Soc., **146**, 4055 (1999).
6. C. K. Witham, et al., Electrochem. Solid-State Lett., **3**, 497 (2000).
7. P. Brault, et al., J. Physics D, **37**, 3419 (2004).
8. R. O'Hayre, et al., J. Power Sources, **109**, 483 (2002).
9. D. Gruber, et al., J. Power Sources, **150**, 67 (2005).
10. K. Makino, et al., Electrochim. Acta, **51**, 961 (2005).
11. K.-W. Park, et al., J. Power Sources, **109**, 440 (2002).