

## PAN/ cellulose acetate 혼합용액을 이용한 electrospun carbon nanofibers의 PEMFC 특성

박재현<sup>1,2</sup>, 주용완<sup>1</sup>, 이완진<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> 전남대학교 공과대학 응용화학공학부

<sup>2</sup> 전남대학교 공과대학 기능성 나노신화학소재센터

(wjlee@chonnam.ac.kr\*)

## Characteristics of PEMFC on carbon nanofibers prepared by electrospinning of PAN/cellulose acetate blending solution

Jae-Hyun Park<sup>1,2</sup>, Young-Wan Ju<sup>1</sup>, Wan - Jin Lee<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University

<sup>2</sup> Center for Functional Nano Fine Chemicals, Chonnam National University

(wjlee@chonnam.ac.kr\*)

### 1. 서론

고분자 전해질 연료 전지(PEMFC)는 부산물로 물만을 생산하면서 수소와 산소를 전기로 변환시킬 수 있는 장치이므로, 환경친화적인 시스템이다. 그러나 PEMFC에 사용되는 귀금속 촉매와 전해질 등의 재료들이 고가이므로, 상용화되기에는 많은 어려움이 있다. 현재 이런 문제점을 해결하기 위해 다양한 방법이 모색되고 있다. 그 중에서 귀금속 촉매인 Pt의 양을 줄이기 위해 촉매 담지체인 우수한 탄소의 개발이 요구된다. 따라서, mesopore를 최대한 줄이면서 비표면적을 향상시키는 방법으로서 새로운 방법인 두 가지 이상의 고분자를 혼합 방사하여 촉매 지지체로서 탄소를 제조하는 방법을 제시하고자 한다.

본 연구에서는 Cellulose Acetate(CA) 용액과 Polyacrylonitrile(PAN) 용액의 혼합 용액을 전기 방사하여 제조하고, CA의 함량을 변화하여 그에 따른 특성을 살펴보고, 이를 PEMFC의 촉매 담지체로 사용하여 단위전지의 성능을 살펴보았다.

### 2. 실험

#### 2-1. 재료

본 실험에서 CA(Aldrich Co.) 와 PAN(Aldrich Co.)을 이용하여 만든 혼합 탄소 섬유를 제조하여 Pt의 담지체로 사용하였다. PAN과 CA의 용매로 DMF(Daejung Chem Co.)

를 사용하였다. Hydrogen hexachloroplatinate (IV) hexahydrate (Aldrich Co.)를 Pt 전구체로,  $\text{NaBH}_4$  (Aldrich Co.) 를 환원제로 사용하였다. Carbon paper는 지지전극으로, Nafion117 (Aldrich Co.)을 전해질막으로 사용하였다.

## 2-2. Pt/C 의 제조

PAN과 CA의 혼합용액(PC91, PC73, PC55)을 전기방사하여 안정화, 탄화과정을 거쳐 탄소섬유를 제조하였다. 제조된 탄소섬유를 글라인딩하여 증류수에 충분히 분산시키고 여기에 증류수에 용해된 Pt 전구체를 한 방울씩 떨어트리며 반응시켰다. 혼합한 용액을 6 h 동안 교반하고 0.5M  $\text{NaBH}_4$  수용액으로 환원 처리하였으며 과량의 증류수를 넣어 반응을 종결시켰다. 반응종결된 용액을 여과하고, 80°C에서 24 h 동안 건조시켜 Pt/C를 얻었다.

## 2-3. 전극 성능 측정

PTFE로 표면을 소수성 처리한 carbon paper 에 각각의 Pt/C를  $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$  loading한 후, Nafion 전해질막과 함께 140°C에서 1500 psi, 100초 동안 hot - pressing하여 MEA를 만들어 전극 성능 실험을 실시하였다. 실험시, 산소 및 수소의 유량을 200 cc/min로 하였으며 구동 온도는 80°C, 수소와 산소의 가습 온도는 각각 80°C와 85°C에서 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 전기방사한 PAN섬유와 CA의 함량을 변화하여 전기방사한 섬유의 SEM 사진이다. Fig. 1a는 전기방사한 PAN 섬유의 사진이고, Fig. 1b는 전기방사한 PC91 섬유의 사진이다. PC91 섬유는 부분적으로 엉켜있고, 섬유의 평균 직경은 900 nm 정도이다. Fig. 1c와 Fig. 1d는 각각 PC73과 PC55의 전기방사한 섬유의 사진이다. 두 섬유 모두 표면이 불균일하지만, Fig. 1d는 bead가 많이 존재한다. CA의 함량이 늘어날수록 섬유의 직경은 감소하지만, 섬유 내 bead는 늘어난다. PC73과 PC55 섬유의 평균 직경은 600 nm 정도이다. Fig. 2는 PAN 섬유와 CA 혼합 섬유의 질소 상태에서 thermogravimetric analysis (TGA) 결과를 나타내었다. PAN 섬유는 65wt. % 정도의 감소를 보였고, CA 첨가한 섬유는 CA의 함량이 늘어날수록 감소하는 양이 증가하였으며, PC55는 75wt. % 정도의 감소를 보였다. 이는 CA의 구조상 고온에서 산소 원소가 붕괴되어 구조가 파괴되기 때문일 것이다. Table 1은 각각 섬유의 비표면적을 나타낸다. 비표면적은 PC73까지 계속 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 PAN 과 CA 섬유 사이에 불균일한 골이 형성되면서 비표면적의 증가에 영향을 주는 것으로 보인다. 하지만 PC55의 비표면적은 bead가 많이 형성되면서 감소하는 경향을 보인다. Fig. 3 은 각 Pt/C촉매의 XRD 회절패턴을 나타낸 images이다. 이를 통해 39.8°, 46.3°,

67.5°에서 Pt의 회절피크를 볼 수 있다. 또한 Vulcan-XC를 제외한 모든 Pt/C의 intensity가 비슷한 것으로 보아 Pt 입자의 결정크기와 분산상태가 비슷함을 알 수 있었다. Fig. 4는 Pt/C 촉매의 TEM images를 보여준다. 섬유 표면에 Pt 입자가 전체적으로 비교적 고르게 분산되어 있으며, Pt 입자 크기도 거의 비슷한 경향을 보이고 있다. Fig. 5는 1M H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> 수용액에서 20 mV/s의 주사속도와 -0.2 V~1.2 V의 주사범위로 측정된 Pt/C의 cyclic voltammograms (CV) 결과이다. CA의 함량이 증가할수록 비표면적과 전기 전도도의 향상으로 인해서 전극 전류가 증가하지만, PC55는 높은 전기전도도에 비해 많은 bead의 형성으로 인해 낮은 전극 전류 값을 보인다. Fig. 6와 Fig. 7은 각각 단위전지의 성능 실험의 결과이다. CA를 첨가한 Pt/C촉매를 사용한 전극은 PAN만을 사용한 전극보다 성능이 우수하다. 이는 CA의 전기전도도가 PAN에 비해 우수하고, 전기방사 과정에서 섬유표면이 불균일해지면서 비표면적이 향상되어 섬유의 단위면적당 Pt 입자가 더 많이 loading되었기 때문이다. 이 실험의 결과로 PC73의 power density는 600 mW/cm<sup>2</sup> 정도로 PAN에 비해 약 2배정도 성능이 향상되었음을 알 수 있다.

#### 4. 결론

PAN용액과 CA용액의 혼합방사용액을 전기방사한 후, 1000°C에서 탄화를 하여 PAN/CA탄소 섬유를 제조하였다. 제조된 탄소섬유에 Pt를 담지하여 CA함량에 따른 연료전지 성능 실험을 하였다. PC73탄소섬유의 비표면적은 PAN에 비해 2.5배정도 컸다. 단위 전지 성능 실험은 PC73탄소섬유 전극의 성능은 PAN 전극에 비해 2배정도 향상되었다. 이는 CA를 혼합함으로써 섬유의 전기전도도와 비표면적이 향상된 결과이다.

#### 감사

본 연구는 grant of Global Partnership Program (GPP)의 지원에 의해 수행되었습니다.

#### 5. 참고문헌

- [1] M.A.J. Cropper, S. Geiger, D.M. Jolie, J. Power Sources 131 (2004) 57–61.
- [2] S. Gottesfeld, T. Zawodzinski, Adv. Electrochem. Sci. Eng. 5 (1997) 195–201.

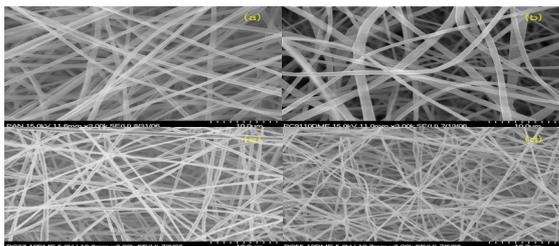


Fig. 1 SEM images of carbon nanofibers.

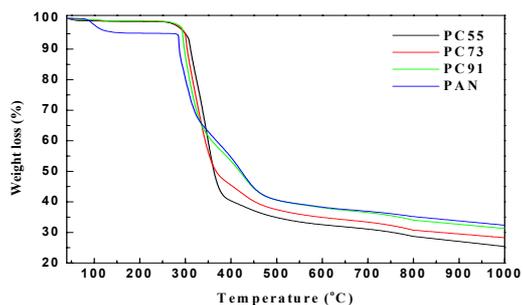


Fig. 2 TGA of carbon nanofibers.

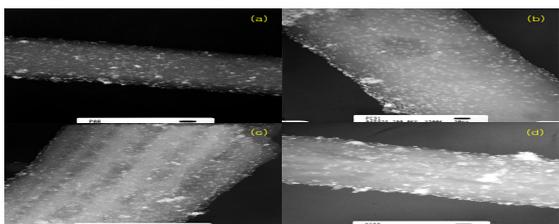


Fig. 3 TEM images of Pt/C.

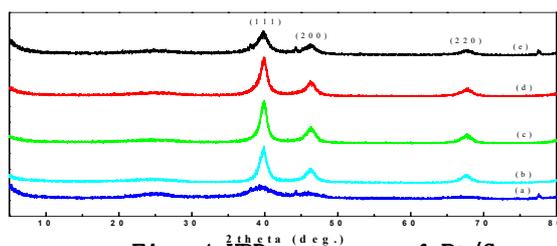


Fig. 4 XRD patterns of Pt/C

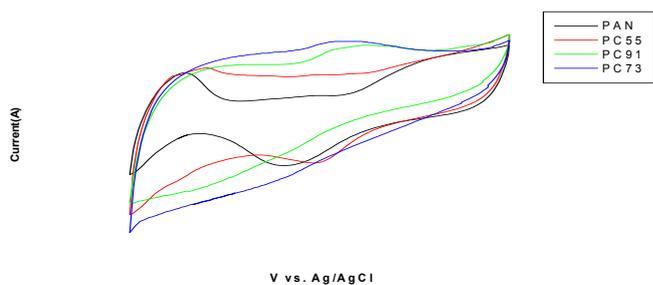


Fig. 5 Cyclic voltammograms of Pt/C.

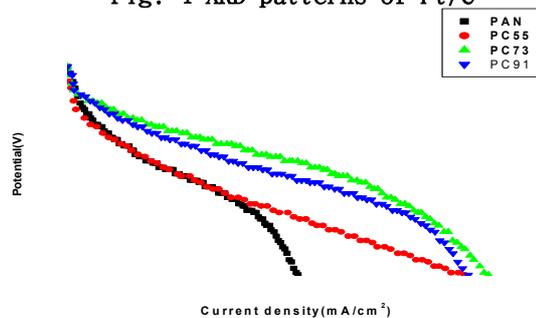


Fig. 6 Polarization curves of PEMFC.

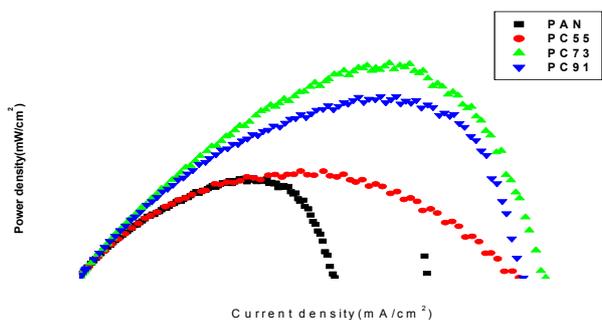


Fig. 7 Power density curves of PEMFC.

	PAN based carbon	PC91 based carbon	PC73 based carbon	PC55 based carbon
BET (m <sup>2</sup> /g)	477	1033	1277	763
Electrical conductivity (S/cm)	0.42	0.56	0.61	0.71

Table 1. BET and Electrical conductivity carbon nanofibers.