

## CNT 및 CNF를 이용하여 제조된 전극 촉매 및 막 전극 접합체의 특성

임재욱<sup>1,2)</sup> · 최대규<sup>2)</sup> · 류호진<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup>한국화학연구원 화학소재부, <sup>2)</sup>전북대학교 신소재공학부

### The Characteristic of Prepared Electrode Catalyst and MEA using CNF and CNT

Jae Wook Ihm<sup>1,2)</sup>, Dae-kyu Choi<sup>2)</sup>, and Hojin Ryu<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup>Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

<sup>2)</sup>Advanced Materials Engineering, Chonbuk National University

**초 록:** 고분자 전해질 연료전지의 성능은 촉매 지지 물질의 특성에 의존한다. 본 연구에서는 백금 촉매의 지지체로서 CNF(carbon nanofibre)와 CNT(carbon nanotube)를 사용하였다. CNF와 CNT는 기상화학증착법과 메카노케미컬 공정에 의해 처리된 촉매를 이용하여 합성되었다. 백금은 고분자 전해질 연료전지의 적용을 위하여 CNF와 CNT로 지지되었다. 그 결과, 65 nm의 직경을 가지는 twisted CNF로 준비된 MEA가 가장 우수한 I-V 특성을 나타내는 것이 확인되었다.

**Abstract:** The performance of fuel cell electrode depends on the characteristics of the catalyst support material. This paper deals with the use of CNF(carbon nanofibre) and CNT(carbon nanotube) as platinum catalyst support. The CNF and CNT were synthesized with catalyst treated by mechanochemical process and were prepared by chemical vapor deposition (CVD) method. The platinum supported on CNF and CNT for polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) application. In result, the best I-V characteristic was verified by the prepared MEA(membrane electrode assembly) from twisted CNF that had a diameter of 65 nm.

**Keywords:** Polymer electrolyte membrane fuel cell, Carbon nanofibre, Carbon nanotube, Mechanochemical process

## 1. 서 론

고분자 전해질 연료전지는 효율이 높고, 낮은 온도에서 작동되는 장점과 환경 친화적인 에너지의 인식이 부각되면서 자동차 및 휴대용 전원 등에 이용하기 위한 노력들이 급속히 진행되고 있다<sup>1-4)</sup>. 그러나 고분자 전해질 연료전지의 상용화를 위해서는 많은 문제점을 가지고 있는데, 특히 그 가격

면에서 경제성이 크게 떨어지는 단점을 가지고 있다. 따라서 가격 경쟁력을 향상시키기 위한 연구들이 꾸준히 진행되고 있다. 고분자 전해질 연료전지의 경제성을 향상을 위한 많은 방법들 중에 전극 성능을 향상시키기 위한 방법들이 연구되고 있다<sup>5,6)</sup>.

고분자 전해질 연료전지의 전극 성능은 전극 촉매에 의해 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 전극 성능 향상을 위해서는 백금 촉매의 크기를 가능한 한 줄여야 하며, 전극 지지체의 크기 또한 줄이기 위한 연구들이 진행되고 있다. 근래에 들

\*Corresponding author  
E-mail: hjryu@kriict.re.kr

어서는 전기 전도성이 우수하고, 피흡수성을 가지는 CNF나 CNT를 전극 지지체로 이용하기 위한 연구들이 진행되고 있다<sup>7-9)</sup>. 특히, 고성능 전극 촉매 제조를 위해서는 작은 백금 입자의 필요성과 함께 높은 비표면적을 가지는 촉매 담체의 필요성이 요구되기 때문이다. 예를 들어 E-TEK사의 상용촉매의 경우에는 Vulcan XC-72를 주로 촉매 담체로 하여 20%Pt/C에서 112 m<sup>2</sup>/g, 40%Pt/C에서 72 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 가지는 전극 촉매를 제조하고 있다. 일반적으로 20%Pt/C의 전극 촉매의 성능이 우수하며, 이것은 백금 입자의 크기가 작고, 높은 비표면적을 가지기 때문이다. 따라서 촉매 담체의 비표면적이 훨씬 큰 물질을 이용한다면 고성능 전극 촉매를 개발할 수 있게 된다. CNF(carbon nanofibre)와 CNT(carbon nanotube)의 경우가 그 대표적인 예인데, 연료전지의 촉매 담체인 Vulcan XC-72의 비표면적에 비해 매우 넓은 비표면적을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 전극 지지체인 CNF와 CNT를 제조하기 위해 화학기상증착법과 메카노케미컬 공정을 실시하였다. 제조된 CNF와 CNT를 백금에 지지하여 20%Pt/CNF 또는 20%Pt/CNT의 전극 촉매를 이용하여 MEA(membrane electrode assembly)를 형성하여 각각의 I-V, SEM 및 TEM 분석을 실시하여 그 특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

카본 나노 소재의 성장을 위한 촉매는 Ni(OH)<sub>2</sub>와 Mg(OH)<sub>2</sub> (Junsei chemical Co. Ltd, Japan)를 출발 물질로 하였다. 500 mg의 Ni(OH)<sub>2</sub>와 Mg(OH)<sub>2</sub> 분말과 5 mm의 직경을 가지는 알루미늄 불을 마모에 의한 불순물의 혼입을 줄이기 위해 마노(agate) 재질의 용기(용량:20 ml)에 넣은 후, 고에너지 진동밀인 MM200(독일, Retsch사)를 이용하여 혼합 분쇄하였다.

용기의 진동속도는 30Hz로 볼 당 회전수로 환산할 때, 1800rpm으로 180, 360분 동안 분쇄한 후 시료를 채취하였으며, 500°C에서 3시간동안 공기 분위기로 하소 처리하였다. 제조된 촉매를 이용하여 화학기상증착법에 의해 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>를 카본 소스로 하여 CNF와 CNT를 성장시켰다. 성장반응은 길이가 1000 mm이고 내경이 45 mm인 석영관이 장착된

전기로의 중앙 부분에 알루미늄 도가니 안에 50 mg의 촉매를 주입하였다. Fig. 1은 화학기상증착법에 이용되는 석영관이 장착된 전기로의 개략도이다. CNF와 CNT의 제조를 위해 전기로는 상온에서부터 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 열분해 온도인 500~650°C까지 1분당 5°C씩 증가시켰고, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>(5%H<sub>2</sub>) 혼합가스를 100sccm으로 주입하였다. 전기로가 열분해 온도에 도달하게 되면 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>가스를 10sccm, H<sub>2</sub>가스를 100sccm으로 40분 동안 일정하게 흘려주어 반응시키고, 반응 후에는 Ar 가스를 주입하여 석영관을 불활성 분위기로 유지시켜 CNF와 CNT를 제조하였다<sup>10)</sup>.

제조된 CNF와 CNT에서 Ni과 MgO를 제거하기 위해 3M의 질산용액 속에서 교반 및 환류 처리를 60°C에서 24시간 동안 유지한 후, 5M 염산 용액 안에서 6시간 동안 120°C로 유지하였다. 정제된 CNF와 CNT는 IPA와 증류수를 이용하여 세척하였다.

100 mg의 CNT나 CNF를 균일하게 혼합하기 위하여 5 ml의 증류수 또는 ethylene glycol이 혼합된 용액과 1wt% H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (chloroplatinic acid, GR grade, Kojima Chemicals Co. Ltd) 50 mg과 1 ml의 증류수를 혼합한 용액을 각각 분산처리를 실시하였다. 각각의 용액을 혼합하여 다시 분산처리를 실시한 다음 0.5wt% NaBH<sub>4</sub>과 0.5wt% NaOH 용액을 첨가하여 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>를 환원하였다<sup>11)</sup>. 환원처리는 12시간 이상 교반을 실시하면서 80°C의 온도를 유지시켰다. 환원된 용액을 직경이 47 mm이고, 0.1 μm의 기공을 가지는 membrane (거름종이, ADVANTEC MFS, Inc)을 이용하여 걸러내고, 80°C로 유지된 오븐에서 건조하여 20% Pt/CNF와 20% Pt/CNT를 제조하였다.

제조된 전극 촉매인 20% Pt/CNF와 20% Pt/CNT

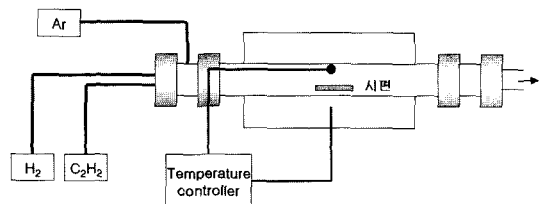


Fig. 1. Schematic diagram of the electric furnace equipped with a quartz tube for the preparation of carbon nanotubes and carbon nanofibers using a thermal chemical vapor deposition process.

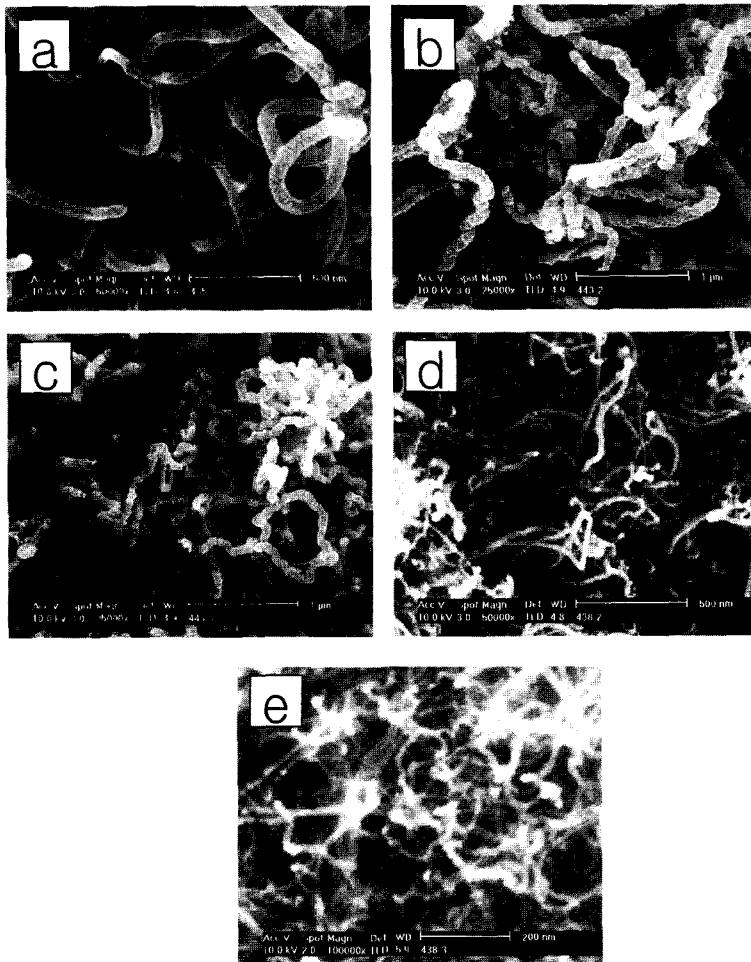
를 이용하여 5 cm<sup>2</sup>의 면적을 가지는 카본 종이에 Nafion ionomer의 함침량이 40%, 백금 함침량이 0.1 mg/cm<sup>2</sup>이 되게 전극 촉매층을 형성한 다음, 전극 촉매층이 형성된 두 개의 카본 종이 사이에 H<sup>+</sup> 형태의 고분자 전해질 막을 넣어 130°C, 1000 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 2분 동안 열간 압착공정을 실시하여 MEA를 제조하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 CNTs와 CNFs의 제조

촉매 담체인 CNTs와 CNFs의 제조를 위해서 메카노케미컬 공정에 의해 Ni(OH)<sub>2</sub>와 Mg(OH)<sub>2</sub> 촉

매를 이용한 아세틸렌의 촉매 분해의 다양한 조건을 이용하였으며, 제조된 CNTs와 CNFs의 SEM 분석을 Fig. 2에 나타내었다. CNTs와 CNFs의 크기와 형태는 반응 온도와 메카노케미컬 공정의 시간에 따라 다양하게 조절하였다. Fig. 2의 (a)는 메카노케미컬 공정을 180분 동안 유지하여 촉매와 500°C에서 합성하여 제조된 CNFs이며, 이때 직경은 70 nm 및 직선 형태를 가지고 있었다. Fig. 2의 (b)는 180분 동안 메카노케미컬 공정을 지속하면서 열분해온도인 550°C까지 증가시켜 제조된 CNFs이며, 100 nm의 직경 및 twist 형태를 가지고 있었다. Fig. 2의 (c)는 촉매를 360분 동안 메카노케미컬 공정을 유지하고 550°C에서 반응하여 65 nm의



**Fig. 2.** CNTs and CNFs photos prepared at various fabrication conditions. a: 500°C, 180min, CNFs, b: 550°C, 180min, twisted CNFs, c: 550°C, 360min, twisted CNFs d: 650°C, 180min, CNTs, e: 360°C, 360min, 15 nm, CNTs

더욱 균일한 CNFs를 얻었으며, Fig. 2의 (d)는 열분해온도인 650°C까지 증가시켜 180분 동안 메카노케미컬 공정을 유지하여 촉매를 처리하였으며 25 nm의 직경을 가지는 CNTs를 얻었다. Fig. 2의 (e)는 360분 동안 메카노케미컬 공정을 실시하여 15 nm의 직경을 가지는 CNTs를 얻었다.

Fig. 3은 제조된 CNFs와 CNTs의 TEM 분석 결과를 보여주는데, (a)는 twist의 형태를 가진 CNFs

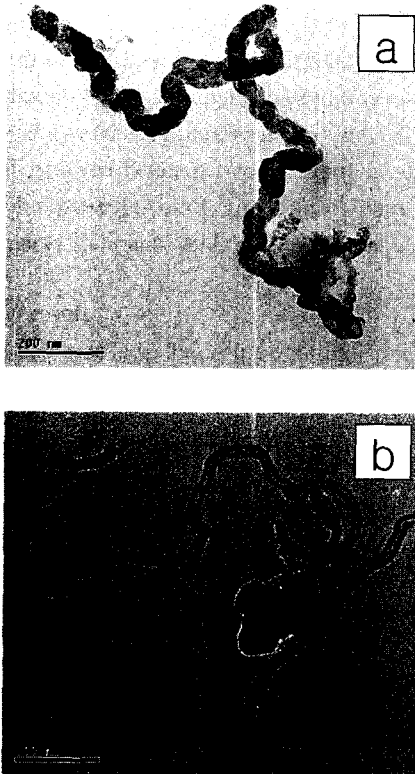


Fig. 3. TEM images of prepared CNFs and CNTs. a: CNFs (Carbon Nano Fibers), b: CNTs (Carbon Nano Tubes)

는 평활하지 않고 그 표면이 울퉁불퉁한 형태를 지녔다. 게다가 성장 과정에서 쉽게 주름이 잡히고 구부러지는 특성을 가짐을 확인하였다. (b)는 합성된 CNTs의 직경이 15 nm임을 알 수 있다.

위 결과들을 토대로 합성된 CNFs와 CNTs의 크기는 촉매 입자들의 크기에 좌우되며, 좋은 CNFs는 더욱 작은 촉매 입자들에 의해 생산된다는 것을 알 수 있었다. 메카노케미컬 공정은 밀링하는 동안 결정 크기, 그레이 크기 등 입자의 미세 구조를 쉽게 제어하는데 효과적인 방법임을 알 수 있으며, 촉매 입자들의 정제를 위해 입자들의 형태는 밀링 공정에서 불규칙한 형태에서 규칙적인 형태로 되어진다. 그러므로 CNFs와 CNTs의 형태와 크기는 메카노케미컬 공정에서 형태와 촉매 입자의 크기가 결정되어진다. CNFs와 CNTs가 성장하는 동안 분해된 카본 원자들은 CNFs와 CNTs의 형성을 위해 분해, 확산, 침전되는데, CNFs의 성장률은 촉매 입자의 성장의 속도 결정 단계를 통하여 카본의 확산, 열분해 온도의 증가, 금속 입자의 감소에 따라 증가한다. CNFs의 경우에는 촉매 입자들이 회전하기 때문에 twist 형태로 성장할 것이라 사료된다.

### 3.2 CNTs와 CNFs를 이용한 전극 촉매 제조 특성

합성된 CNFs와 CNTs를 고분자 전해질 연료전지용 전극 촉매의 촉매 담체로 이용하기 위해 백금염을 환원하여 20% Pt/C를 제조하였으며, Fig. 2(a)와 (c)의 CNFs를 이용하여 제조된 전극 촉매를 Fig. 4에 나타내었다. 이와 같이 제조된 MEA의 전극 성능을 Fig. 5에 나타내었으며, 합성된 CNFs와 CNTs의 특성들과 전극 성능 관련 특성을 Table 1에 도시하였다. MEA의 성능은 합성된 CNFs와 CNTs의 크기와 형태에 따라 전극 성능이 달라지

Table 1. Summary of the electrode performance and characteristics of CNTs and CNF support material.

Sample	Diameter (nm)	Materials	Cell voltage (mV) at 500 mA/cm <sup>2</sup>	Cell voltage (mV) at 1000 mA/cm <sup>2</sup>	MEA resistivity (mΩ)
a	70	CNFs	524	339	38.66
b	100	Twisted CNFs	532	317	46.60
c	65	Twisted CNFs	645	434	40.88
d	25	Tubes	609	400	43.20
e	15	Tubes	622	427	39.90

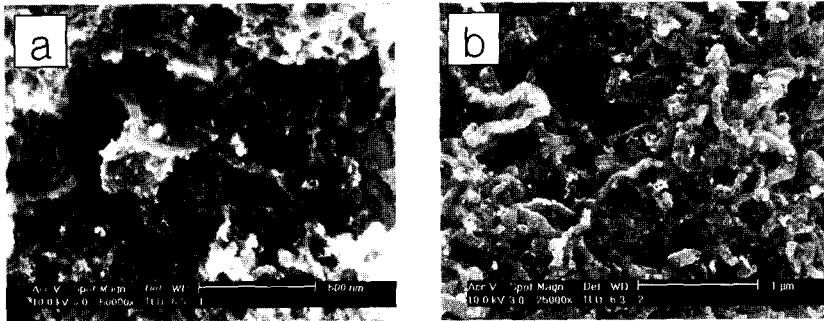


Fig. 4. SEM photographs of 20%Pt/CNFs and 20%Pt/CNTs.

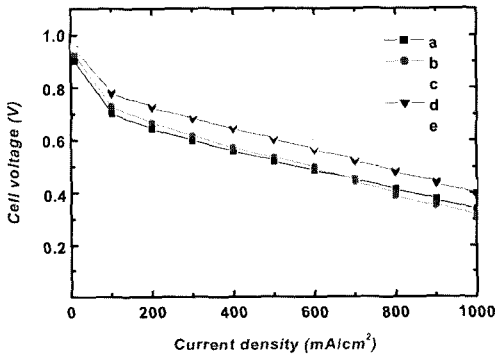


Fig. 5. I-V characteristics of prepared MEA by the change of carbon nanofibers and carbon nanotubes. Nafion™ 115, H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> back pressure = 1/atm, Cell temperature = 80°C, Platinum loading = 0.1 mg/cm<sup>2</sup>.

는데, twist 형태의 CNFs를 촉매 담체로 제조된 20% Pt/CNFs 전극 촉매를 이용하여 구성된 MEA의 성능이 가장 우수함을 확인하였다. 그 결과 65 nm를 가진 twist 형태의 CNFs를 촉매 담체로 이용한 경우에는 1atm, 500 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 0.645V를 가지는데 비해 직경이 100 nm인 twist 형태의 CNFs를 이용한 경우에는 0.532V를 나타내고 있음을 알 수 있다. 직선 형태로 직경이 70 nm를 가진 CNFs의 경우에는 0.524V로 가장 낮은 I-V 특성을 나타내고 있다. CNTs를 촉매 담체로 이용하여 제조된 20%Pt/CNTs의 경우에는 CNTs의 직경이 15 nm인 MEA의 성능이 25 nm의 직경을 가진 것보다 우수한 성능을 나타내어 촉매 담체의 크기가 작을수록 전극 성능이 향상되어짐을 알 수 있다. 그러나 15 nm의 직경을 가진 CNTs를 촉매 담체로 이용한 것보다 65 nm의 직경을 가지는 CNFs를 촉매 담체로 이용한 전극의 성능이 우수하였는

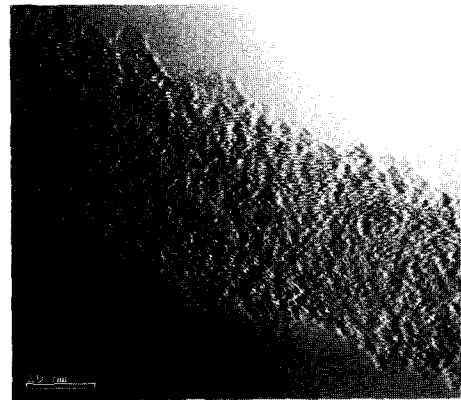


Fig. 6. TEM image of twisted CNF.

데, twist 형태의 CNFs의 표면이 거칠기 때문이라 사료된다. Fig. 6의 TEM 분석을 통하여 CNFs가 twist의 형태임을 확인할 수 있었다. twist 형태의 CNF는 매우 많은 고랑을 가지고 있는데 고랑과 고랑사이의 거리는 8 nm이고, 전극 촉매의 비표면적을 증가시켜 MEA가 우수한 성능을 가지는 이유가 된다.

또한 Table 1을 통해 CNFs와 CNTs의 크기가 작을수록 제조된 MEA의 저항이 감소됨을 알 수 있는데, 100 nm의 직경과 twist 형태를 가지는 CNFs의 경우에는 46.60 mΩ, 65 nm의 직경을 가지는 CNFs를 촉매 담체로 제조된 MEA는 40.88 mΩ의 저항을 가지는 것을 확인하였다. 또한 촉매 담체를 CNTs로 이용하는 경우에도 같은 경향성을 보임을 확인할 수 있었다. 전극 촉매 제조에 있어서 촉매 담체가 MEA의 성능에 크게 영향을 미침을 알 수 있었는데, 촉매 담체의 크기가 작고, 비표면적의 증가에 따라 우수한 MEA를 제조할 수 있었

다. 그러나 Vulcan XC-72를 촉매 담체로 이용한 MEA와 CNFs 및 CNTs를 촉매 담체로 이용하여 제조한 MEA의 성능을 비교하였을 때, CNFs와 CNTs의 넓은 비표면적에도 불구하고 우수한 특성을 보이지 않고 있음을 확인하였다. 따라서 CNFs와 CNTs를 촉매 담체로 이용하여 우수한 MEA 성능을 얻기 위한 많은 연구가 진행되어야 한다.

#### 4. 결 론

고분자 전해질 연료전지의 백금 촉매의 담체로 CNF와 CNT를 이용하여 65 nm의 직경을 가지며 twisted CNF로 제조된 20%Pt/CNF의 전극 촉매를 사용하였을 때, 0.5A/cm<sup>2</sup>의 전류밀도와 1atm의 압력에서 0.645V의 값으로 가장 우수한 I-V 특성이 나타나는 것을 확인하였다. 이것은 직경이 65 nm보다 작은 크기의 CNF나 CNT가 그 크기가 작기 때문에 비표면적이 넓어져 전극 성능 향상에 더욱 기여하여야 하지만 65 nm의 직경을 가진 CNF가 twist 형태를 가지기 때문에 보다 작은 직경을 가지는 CNF나 CNT보다 비표면적이 향상되기 때문이라 예상된다. 그러나 15 nm의 직경을 가지는 CNT를 촉매 담체로 이용하여 제조된 전극 촉매를 사용한 경우에도 65 nm의 직경을 가지는 twisted CNF에 비해 크게 낮지 않은 전극 특성을 가지고 있다. 따라서 전극 촉매의 최적화를 위해서는 65 nm의 직경보다 작은 twisted CNF를 제조하여야 함을 확인하였다.

#### 참고문헌

1. A. Lokurlu, T. Grube, B. Hohlein, and D. Stolten, "Fuel cells for mobile and stationary applications-cost analysis for combined heat and power stations on the basis of fuel cells", *Int. J. Hydrogen Energy*, 28(7), pp. 703-711(2003).
2. N. Muradov, "Emission-free fuel reformers for mobile and portable fuel cell applications", *J. Power Sources*, 118(1-2), pp. 320-324(2003).
3. G. J. K. Acres, "Recent advances in fuel cell technology and its applications", *J. Power Sources*, 100(1-2), pp. 60-66(2001).
4. W. P. Teagan, J. Bentley, and B. Barnett, "Cost reductions of fuel cells for transport applications: fuel processing options", *J. Power Sources*, 71(1-2), pp. 80-85 15(1998).
5. Z. Qi and A. Kaufman, "Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells", *J. Power Sources*, 113(i), pp. 37-43(2003).
6. E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, and L. Giorgi, "Influence of the structure in low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells", *Electrochimica Acta*, 43(24), pp.3665-3673(1998).
7. Endo, E., Kim, Y.A., Hayashi T., Nishimura K, Matusita T., Miyashiya K, and M.S. Dresselhaus, "Vapor-grown carbon fibers (VGFs): Basic properties and their battery applications", *Carbon*. 39(9), pp. 1287-2897 (2001).
8. N. M. Rodriguez, M. S. Kim, and R. T. K. Baker, "Carbon Nanofibers: A Unique Catalyst Support Medium", *J. Phys. Chem.*, 98(50), pp. 13108-13111 (1994).
9. C. Park and R. T. K. Baker, "Catalytic Behavior of Graphite Nanofiber Supported Nickel Particles. 2. The Influence of the Nanofiber Structure", *J. Phys. Chem.B*, 102(26), pp. 5168-5177(1998).
10. K. Bolwin, E. Gulzow, D. Bevers, and W. Shumber, "Preparation of porous electrodes and laminated electrode-membrane structures for polymer electrolyte fuel cells (PEFC)", *Solid State Ionics* 77, pp. 324-330(1995).
11. L. J. Hobson, Y. Nakano, H. Ozu, and S. Hayase, "Targeting improved DMFC performance", *J. Power Sources*, 104(1), pp. 79-84 (2002).