열처리 온도가 전기방사방법을 이용하여 제조한 PEMFC용 TiO_2 담체의 물리적 특성에 미치는 영향

권초롱^{1,2} · 유성종² · 장종현² · 김형준² · 김지현¹ · 조은애^{1,2†}¹고려대학교 그린스쿨 대학원, ²한국과학기술연구원 연료전지연구센터

Effects of Calcination Temperature on Characteristics of Electrospun TiO_2 Catalyst Supports for PEMFCs

CHORONG KWON^{1,2}, SUNGJONG YOO², JONGHYUN JANG²
HYOUNGJUN KIM², JIHYUN KIM¹, EUNAE CHO^{1,2†}¹Department of Energy Environment Policy and Technology, GREEN SCHOOL, Korea University,
1-5 Anam-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-701, South Korea²Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
39-1 Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, South Korea

Abstract >> Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) is a power generation system to convert chemical energy of fuels and oxidants to electricity directly by electrochemical reactions. As a catalyst support for PEMFCs, carbon black has been generally used due to its large surface area and high electrical conductivity. However, under certain circumstances (start up/shut down, fuel starvation, ice formation etc.), carbon supports are subjected to serve corrosion in the presence of water. Therefore, it would be desirable to switch carbon supports to corrosion-resistive support materials such as metal oxide. TiO_2 has been attractive as a support with its stability in fuel cell operation atmosphere, low cost, commercial availability, and the ease to control size and structure. However, low electrical conductivity of TiO_2 still inhibits its application to catalyst support for PEMFCs.

In this paper, to explore feasibility of TiO_2 as a catalyst support for PEMFCs, TiO_2 nanofibers were synthesized by electrospinning and calcinated at 600, 700, 800 and 900°C. Effects of calcination temperature on crystal structure and electrical conductivity of electrospun TiO_2 nanofibers were examined. Electrical conductivity of TiO_2 nanofibers increased significantly with increasing calcination temperature from 600°C to 700°C and then increased gradually with increasing the calcination temperature from 700°C to 900°C. It was revealed that the remarkable increase in electrical conductivity could be attributed to phase transition of TiO_2 nanofibers from anatase to rutile at the temperature range from 600°C to 700°C.

Key words : PEMFC(고분자전해질연료전지), TiO_2 (타이타늄옥사이드), Catalyst support(촉매담체), Electrical conductivity(전기 전도도), Electrospinning(전기방사법), Calcination temperature(열처리온도)

1. 서 론

[†]Corresponding author : eacho@kist.re.kr

[접수일 : 2013.4.23 수정일 : 2013.5.3 게재확정일 : 2013.6.30]

Copyright © 2013 KHNES

연료전지는 수소와 같은 연료의 화학에너지를 전기화학적인 반응에 의해 전기 에너지로 직접 변환하

는 발전 장치이다. 수소를 연료로 사용하는 연료전지는 전기를 생산함과 동시에 반응의 부산물로 물과 열을 생산한다. 따라서 기존의 화학 발전에 비해 배기가스가 매우 깨끗할 뿐만 아니라 기존 에너지원보다 효율이 10~20% 정도 높다.

연료전지는 사용되는 전해질에 따라 고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC), 인산형 연료전지(Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC), 알칼리형 연료전지(Alkaline Fuel Cell, AFC), 용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC), 그리고 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)로 구분된다. 전해질 특성에 따라 작동온도에 차이가 있으며, 연료전지를 구성하는 재료가 다르다¹⁾. 또한 연료전지는 작동 가능 온도에 따라 다시 고온형과 저온형으로 구분된다. 고온형 연료전지는 600°C 이상의 고온에서 작동하며 니켈 등 저렴한 금속촉매를 사용하며 발전효율이 높고 고출력이지만 시동 시간이 길어 발전소나 대형건물 등에 적합하다. 고온형의 대표적인 예로 MCFC, SOFC가 있다. 저온형은 200°C 이하의 저온에서도 구동되며 시동시간이 짧고 부하변동성이 뛰어나지만 고가의 백금 전극이 필요하다. 저온형 연료전지에는 PEMFC, PAFC, DMFC가 있다.

저온형 연료전지인 PEMFC의 경우 전해질은 액체가 아닌 고분자 중합체(polymer membrane)로 다른 연료전지와 구별된다. 또한 다른 연료전지에 비해 저온에서 동작되어 on/off cycle에 대한 내구성이 다른 연료전지보다 우수하며, 출력밀도가 높고, 시동시간이 짧아 자동차용과 휴대기기용 전원으로 활용이 가능하다.

PEMFC와 같은 저온형 연료전지의 내구성 및 촉매의 성능을 좌우하는 핵심 구성요소인 촉매 담체는 표면적, 전기 전도도, 기공도, 촉매와의 결합력 등의 특성으로 인해 현재까지는 카본 블랙(CB: carbon black)이 가장 널리 사용되고 있다. 하지만 CB는 탄소 부식(carbon corrosion)에 취약하기 때문에 PEMFC의 장기 성능 구현을 위해서는 탄소 담체체의 부식이 해결해야 할 가장 큰 문제점 중 하나로 인식되고

있다²⁻⁴⁾.

탄소 담체의 부식은 탄소의 기체화 반응으로 열역학적 표준전압은 0.207V_{SHE}이다. 이는 연료전지의 구동 전압보다 낮기 때문에 높은 산화과전압이 발생하여 열역학적으로 산화하려는 경향이 크다. 하지만 반응 속도가 느리기 때문에 탄소 부식은 일반적인 PEMFC의 운전조건에서는 심각한 문제가 되지 않는다⁵⁾.

하지만 반복되는 on/off cycle에서는 연료극(anode)에 air/hydrogen boundary이 형성되고 공기극(cathode)의 전압이 1.4 V_{SHE} 이상 증가할 수 있다. 이러한 조건은 탄소 부식의 반응속도를 증가시켜 탄소부식이 심각한 문제가 될 수 있다⁶⁻⁸⁾.

PEMFC에서 탄소 부식 문제를 개선하기 위해서 최근 부식에 높은 저항성을 가지는 비탄소계 담체의 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그 중 연료전지 작동 분위기에서 높은 안정성과 낮은 가격, 상업적인 가용성, 크기나 구조 조절의 용이성을 지닌 TiO₂가 담체체로 관심을 받고 있다. 그러나 대표적인 반도체 재료인 TiO₂는 전기 전도도가 낮은 물질이다. 이러한 TiO₂를 담체체로 사용하기 위해서는 전기 전도도의 향상이 필요하다. TiO₂의 전기전도도의 향상을 위한 방법으로는 산소 공공의 형성, 도펀트의 물질의 추가, 전도성 물질의 추가, N₂ 또는 NH₃분위기에서의 열처리방법 등이 있다⁹⁾.

TiO₂를 합성하기 위한 다양한 방법 중 전기방사 방법을 이용하였다. 전기방사방법은 일정한 점도를 부여한 용액(Precursor solution)에 수 kV의 고전압을 인가하여 발생하는 정전기력을 구동력으로 이용하여 나노섬유를 제조하는 것이다. 전기방사방법의 장점을 나열하면 다음과 같다. 첫째, 나노섬유를 제조할 수 있는 여러 공정들 중에 가장 편리하면서 손쉬운 방법이며, 가장 저렴하게 장치를 구성할 수 있다. 둘째, 재료의 제한이 극히 적기 때문에 재료 선택이 용이하고, 소량의 용액으로도 방사가 가능하다. 셋째,

재현성이 우수한 나노섬유를 얻을 수 있으며, 다른 공정으로 얻을 수 있는 섬유재료에 비해 직경이 매우 작아서 비표면적이 매우 크므로 초경량 소재를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 TiO_2 담지체를 합성하기 위해 전기 방사방법을 이용하였으며, TiO_2 나노섬유를 담지체로 사용하기 위하여 열처리 온도의 조절을 통해 전기전도도 조건을 최적화 하였다.

2. 실험방법

2.1 전기방사방법을 이용한 TiO_2 나노섬유 제조

전기방사방법을 이용한 TiO_2 나노섬유를 제조하는 방법은 다음과 같다.

먼저 TiO_2 나노섬유를 제조하기 위해 방사를 위한 지지체인 Polyvinylpyrrolidone (PVP, Sigma-Aldrich)를 에탄올과 교반 후 TiO_2 전구체인 Titanium isopropoxide (Sigma-Aldrich, 97%)와 Acetic acid를 첨가하여 방사용액을 제조하였다. 방사용액을 27G(0.2mm)의 스테인리스 니들과 연결된 플라스틱 실린저에 넣은 후 20kV의 전압을 인가하여 전기장을 생성하였다. TiO_2 나노섬유의 손쉬운 회수를 위해 알루미늄 호일 위에 방사를 하였으며, 방사 후 공기 중에서 24시간 건조시켰다. 건조 후 열처리를 통하여 다양한 결정 구조를 갖는 TiO_2 나노섬유를 제조하였다.

Fig. 1은 전기방사장치의 모식도이다. 전기방사는 고분자 용액에 높은 전압을 인가함으로써 고분자 사

Fig. 1 Schematic illustration of the basic setup for electrospinning

슬 사이에 조성된 정전기적인 반발력과 음극과 양극 사이에 생성된 전기장을 이용하여 직경이 수백nm 크기의 섬유로 만들어진 섬유 웹을 얻는 기술이다. 즉, 고전압의 전기장을 가하여(+)로 하전 된 고분자 용액을 니들로부터 토출시켜(-)로 하전 된 집전체에 모아지게 되는 것이다. 특정한 임계 전압이 가해지게 되면, 노즐내의 고분자 용액 또는 용융체로부터 하나의 jet이 형성되어 용매증발과 함께 나노미터의 직경을 가지는 여러 섬유로 갈라지게 된다. 이렇게 갈라진 섬유들은(-)로 하전 된 집전체에 불규칙적으로 수집되어 나노섬유를 형성한다.

2.2 TiO_2 나노섬유의 특성 분석

열처리 과정에서 TiO_2 나노섬유의 온도변화에 따른 무게변화를 분석하고, 이로부터 열처리 온도 범위를 설정하기 위해 TGA분석을 실시하였다.

TiO_2 나노섬유의 형상을 분석하기 위하여 SEM분석을 실시하였으며, 결정구조 변화를 분석하기 위하여 XRD 분석을 수행하였다.

전기전도도는 Fig. 2와 같이 2 point probe I-V 측정 장비를 이용하여 측정하였다. 전형적인 2 탐침법으로 저항을 측정한 후 아래와 같은 관계식에 의해 전도도로 환산하였다.

$$\sigma = \frac{l}{R \times A} \quad (2)$$

여기서, R은 저항[Ω], A는 TiO_2 나노섬유의 단면적[cm²], l은 Cu foil 사이의 거리[cm]를 나타낸다.

Fig. 2 Schematic illustration of the 2 point probe measurement for electrical conductivity of TiO_2 nanofibers.

3. 결과 및 고찰

3.1 TiO₂ 나노섬유에 대한 TGA 분석결과

전기방사방법을 이용하여 제조한 PVP/TiO₂ 나노섬유로부터 PVP의 완전한 분해를 통한 TiO₂ 나노섬유가 합성되는 온도 조건을 결정하기 위하여 TGA 분석을 실시하였다. TGA 분석의 경우 Air 조건 하에서 온도는 20℃부터 900℃까지 10℃/min으로 승온 하였으며, 온도 변화에 따른 중량의 변화를 측정하였다.

Fig. 3는 전기방사방법을 이용하여 제조한 TiO₂ 나노섬유에 대한 TGA 그래프를 나타낸 것이다.

무게 변화 그래프를 살펴보면 270℃ 까지 무게가 서서히 감소하는데 이는 합성 시 사용된 acetic acid, 에탄올, PVP가 대기 중에서 흡수한 물 분자의 증발에 의해 무게가 7.43% 감소 된 것이다. 이후 270℃에서 320℃ 까지 56.40%의 급격한 무게 감소가 나타나는데 이는 PVP의 main chain이 끊어지면서 분자량이 작아진 부분의 휘발에 의해서 발생하는 peak이 확인 되었으며, 이후 side chain의 분해에 의해 13.14%의 무게 감소가 발생하였다. 600℃ 이후 무게가 서서히 감소하는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 남아있는 PVP의 분자가 분해되어 무게가 감소하는 것이다¹⁰⁾.

TGA 분석 결과를 바탕으로 전기방사방법을 이용

Fig. 3 TGA curve of TiO₂ nanofibers with different calcination temperature

하여 제조한 PVP/TiO₂ 나노섬유의 열처리 조건으로 PVP의 완전한 분해와 충분한 TiO₂ 나노섬유의 합성을 위해 Air 분위기에서 승온 속도는 10℃/min, 600℃ 부터 900℃ 까지 1시간 동안 열처리를 진행하였다.

3.2 TiO₂ 나노섬유에 대한 SEM 분석결과

Fig. 4는 600℃ 부터 900℃ 까지의 온도에서 열처

Fig. 4 SEM images of electrospun TiO₂ nanofibers with different calcination temperature; (a) 600℃, (b) 700℃, (c) 800℃, (d) 900℃

Fig. 5 Size distribution of TiO_2 nanofibers with different calcination temperature. The size distribution was obtained from the SEM images of 100 nanofibers; (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C, (d) 900 °C

리된 TiO_2 나노섬유의 저배율 및 고배율 SEM 사진이다. 이를 통해 열처리 온도가 증가함에 따라 TiO_2 나노섬유의 표면의 거칠어짐을 확인 할 수 있었다.

Fig. 5는 Fig. 4로부터 측정한 각각의 온도에서 열처리된 TiO_2 나노섬유의 직경 분포도이다.

TiO_2 나노섬유의 평균 직경은 열처리 온도에 따라 각각 600 °C에서 178.5nm, 700 °C에서 176.5nm, 800 °C에서 177.5nm, 900 °C에서 181.5nm으로 확인되었으며, 열처리 온도에 따라 평균 직경의 차이는 크지 않음을 확인 할 수 있었다. 또한 크기 분포도 결과 편차가 크지 않았으며, 비교적 고른 직경의 나노섬유가 제조되었음을 알 수 있었다.

3.3 TiO_2 나노섬유에 대한 XRD 분석결과

TiO_2 나노섬유의 결정 구조 변화를 분석하기 위해 XRD 분석을 실시하였으며, 2°/min의 스캔 속도로 20°에서 80°까지 X-선 회절 패턴을 확인하였다.

열처리 온도에 따른 TiO_2 나노섬유의 XRD 분석 결과는 Fig. 6에 나타내었다.

600 °C에서 열처리 한 TiO_2 나노섬유의 결정 구조는 anatase 상과 rutile 상이 함께 관찰되었으며, 열처리 온도가 증가할수록 anatase 상은 줄어들고 rutile

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of TiO_2 nanofibers with different calcination temperature; (a) 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C, (d) 900 °C

Fig. 7 Effects of calcination temperature on rutile fraction of TiO_2 nanofibers

상의 비율이 증가하는 것을 확인 하였다.

Fig. 7은 XRD 분석 결과를 통하여 아래의 계산식을 이용하여 열처리 온도에 따른 rutile 상의 함량을 나타낸 것이다¹¹⁾.

$$R(T) = 0.679 \frac{I_R}{I_R + I_A} + 0.312 \left(\frac{I_R}{I_R + I_A} \right)^2 \quad (3)$$

여기서 $R(T)$ 는 각 온도에서의 rutile 상의 퍼센트 함량을 나타낸다. I_A 는 anatase 구조의 메인 peak 인

(101), $2\theta = 25.30^\circ$ 일 때의 intensity이며, I_R 는 rutile 구조의 메인 peak 인(110), $2\theta = 27.44^\circ$ 일 때의 intensity 이다.

TiO₂의 대표적인 결정구조는 anatase상과 rutile상으로 알려져 있다.

이 중 rutile 상은 열적 안정성이 가장 우수하기 때문에 anatase 상이 고온에서 rutile 상으로 전이되는 현상이 나타난다¹²⁾. 이는 Fig. 6의 결과로도 확인 할 수 있다. 열처리 온도의 증가에 따라서 TiO₂가 열역학적으로 안정한 rutile 상으로 상전이 된 것이다.

반도체의 에너지 밴드 갭은 도체와 부도체의 중간 정도 값을 가지며, 전기전도도는 온도에 따라 변화가 크다. 반도체 재료는 온도가 증가할 때 원자가띠(valence band)의 전자의 일부가 가전자띠(conduction band)로 들뜨게 되어 전기전도도가 증가한다. TiO₂ 나노섬유 또한 대표적인 반도체 재료로써 rutile 구조의 에너지 밴드 갭은 3.0eV, anatase 구조의 에너지 밴드 갭은 3.2eV로 전기 전도도가 낮은 물질이다. 일반적으로 밴드 갭이 작을수록 전자의 이동이 용이하여 전기전도도가 증가하게 된다.

즉, 열처리를 통하여 rutile 구조의 함량이 증가하면, 에너지 밴드 갭이 감소하게 되어 전기전도도가 증가할 것으로 예상된다.

3.4 TiO₂ 나노섬유에 대한 전기전도도 측정 결과

TiO₂ 나노섬유의 열처리 온도에 따른 전기전도도를 Fig. 8에 나타냈다.

열처리를 하지 않은 TiO₂의 경우 전기전도도가 1.0×10^{-6} S/cm, 열처리 온도가 600°C의 경우 전기전도도가 6.1×10^{-5} S/cm, 900°C에서 열처리한 결과 전기전도도가 4.3×10^{-4} S/cm로 전기전도도가 증가하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 TiO₂ 담지체를 높은 비표면적을 가지며, 효율적이고 저렴한 비용으로 구현할 수 있는 전기방사방법을 이용하여 합성하였다. 또한 열처리

Fig. 8 Effects of calcination temperature on electrical conductivity of TiO₂ nanofibers

온도의 조절을 통하여 전기전도도 조건을 최적화 하였다.

TGA 분석을 통하여 TiO₂ 나노섬유의 열처리 조건으로 PVP의 완전한 분해와 충분한 TiO₂ 나노섬유의 합성을 위해 Air 분위기에서 승온 속도는 10°C/min, 600°C 부터 900°C 까지 1시간 진행하는 것이 바람직한 것으로 나타났다. 열처리 온도에 따른 SEM 분석 결과 열처리 온도가 증가함에 따라 TiO₂ 나노섬유의 결정립의 크기가 증가함을 확인 할 수 있었다. 그러나 TiO₂ 나노섬유의 평균 직경은 열처리 온도에 따라 변화는 크지 않았다.

XRD 분석을 통해 TiO₂ 나노섬유의 결정 구조 변화를 분석한 결과 열처리 온도가 증가 할수록 열역학적으로 안정한 rutile 상으로 상전이 되며, rutile 구조의 함량이 증가할수록 전기전도도가 증가하는 것을 확인 하였다.

이러한 TiO₂를 담지체로 사용하기 위해서는 열처리를 통해 전기전도도를 향상 시켰다. 하지만 기존의 탄소 담지체와 비슷한 정도의 전기 전도도가 필요하다. 현재 도펀트 물질의 추가, 전도성 물질의 추가 등 추가적인 연구를 통해 기존의 탄소 담지체와 비슷한 전기전도도 값을 갖는 TiO₂를 담지체를 개발하여, 기존의 탄소 담지체 보다 높은 성능과 내구성을 갖는 담체를 개발 중이다.

후 기

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임.(2013, 특화전문대학원 연계 학연협력 사업)

References

1. Richard T. Stuebi et al., "Fuel Cell Industry Outlook", Fuel Cell Investor Conference, Philadelphia, (2004).
2. C. A. Reiser et al., "A Reverse Current Decay Mechanism for Fuel Cells" *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, A273 (2005).
3. S. D. Knights et al., "Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC", *J. Power Sources*, 127, 127 (2004).
4. K. H. Kangasniemi, D. A. Condit, and T. D. Jarvi, "Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions", *J. Electrochem. Soc.*, 151, E125 (2004).
5. Y. Shao, G. Yin, and Y. Gao, "Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEMfuel cell", *J. Power Sources*, 171, 558 (2007).
6. T. W. Patterson and R. M. Darling, "Damage to the Cathode Catalyst of a PEM Fuel Cell Caused by Localized Fuel Starvation", *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9, A183 (2006).
7. C. Reiser et al., "Procedure for starting up a fuel cell system using a fuel purge", US2002/0076582 A1, June 20, (2002).
8. H. Tang, Z. Qi, M. Ramani, and J. F. Elter, "PEM fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode", *J. Power Sources*, 158, 1306 (2006).
9. E. Uyanga et al., "Study of Pt supported on Nb doped TiO₂ catalyst", IEEE, (2012).
10. J. Zhao et al., "Structural properties and photoluminescence of TiO₂ nanofibers were fabricated by electrospinning", *J. Alloy Compd.*, 461, 447, (2008).
11. J. Arbiol et al., "Effects of Nb doped on the TiO₂ anatase-to-rutile phase transition", *J. Appl. Phys.*, 92, 2, (2002).
12. S. D. Mo et al., "Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite", *Phys. Rev. B.*, 51, 13023, (1995).