

프로톤교환막연료전지용 PANI-Fe-Co-C계 비백금촉매의 제조와 출력특성

김동수, 김덕성, 리미현

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《모든 과학자, 기술자들이 과학기술발전의 추세에 맞게 첨단과학과 기초과학발전에 힘을 넣어 나라의 과학기술을 세계적수준에 올려세우도록 하여야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제20권 62페이지)

프로톤교환막연료전지는 반응생성물이 물이므로 생태환경에 전혀 영향을 미치지 않을 뿐아니라 발전효율이 매우 높고 태양 및 풍력에너기에 의한 발전체계를 확립할수 있는 것으로 하여 세계적으로 주목되는 전지의 하나이다.

현재 프로톤교환막연료전지의 비백금화를 실현하기 위하여 프탈로시아닌, 폴리피롤 등을 담체로 하는 비백금촉매개발에 대한 연구[2, 3]는 진행되고있지만 전지의 특성이 좋지 못한것으로 하여 실용화되지 못하고있다. 최근에 PANI-C(폴리아닐린-탄소)를 담체로 하는 비백금촉매를 개발[1]하였지만 그 제조방법을 구체적으로 밝힌 자료는 거의 없다.

우리는 프로톤교환막연료전지의 실용화에서 나서는 관건적인 문제인 산성매질에서 산소환원능력이 강하면서도 안정한 구조를 가진 산소환원비백금촉매를 개발하고 그 출력 및 수명특성을 연구하였다.

실험 방법

PANI-Fe-Co-C계산소환원촉매의 제조 활성탄(비표면적 $850\text{m}^2/\text{g}$) 1g을 0.5mol/L HCl용액에 현탁시킨 후 아닐린염산염 3.68g을 넣고 교반하면서 온도를 10°C 이하로 유지하였다. 여기에 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 9.1g을 증류수에 푼 용액을 적하하고 12h동안 계속 교반하여 PANI-C담체를 제조하였다.

PANI-C담체가 현탁되어있는 용액에 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 3 : 1의 물질량비로 넣고 잘 푼 다음 80°C 에서 증발건고시켰다. 이것을 일정한 온도와 N_2 분위기에서 1h동안 열처리한 후 방온도까지 식히고 분쇄한 다음 0.5mol/L H_2SO_4 용액으로 산물림성물질들을 제거하였다. 다음 탈이온수로 려액이 중성이 될 때까지 려과, 세척, 건조시켜 PANI-Fe-Co-C계촉매를 제조하였다.

전극제조 PANI-Fe-Co-C계촉매분말에 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)결합제를 함량이 20% 되게 첨가하여 반죽하고 0.1mm 두께로 박막화한 다음 아세틸렌흑기체투과막을 겹쳐 놓고 일정한 압력으로 압착하여 300°C 에서 열처리하였다. 이 막을 백금고리집전체가 있는 연료전지시험틀에 고정하고 3전극체계에서 산소환원반응특성을 고찰하였다.

특성검토 소수화처리한 탄소종이의 한쪽 면에는 《Nafion》용액(촉매량의 20~30질량%)과 혼합한 Pt/C촉매분말을 담지량이 $0.8\text{mg}/\text{cm}^2$ 되게 도포하고 다른쪽 면에는 《Nafion》용액(촉매량의 20~30질량%)과 혼합한 PANI-Fe-Co-C계 산소환원촉매분말을 일정한 량으로 도포하였다. 이것을 140°C , 2.0MPa 에서 1min동안 열압착하여 막전극집합체(MEA)를 제조하였다.

MEA를 연료전지틀에서 Pt/C촉매는 음극쪽으로, PANI-Fe-Co-C계촉매는 양극쪽으로 설치하고 전지의 출력 및 수명특성을 검토하였다. 이때 수소압력 0.03MPa , 산소압력 0.1MPa , 전지온도 60°C , 산소기체의 배출속도 $20\text{mL}/\text{min}$ 으로 보장하였다.

실험결과 및 고찰

PANI-Fe-Co-C계 산소환원촉매의 산소환원특성에 미치는 열처리온도의 영향 열처리온도를 변화시키면서 제조한 산소환원촉매의 분극포텐셜에 따르는 분극전류변화는 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 900°C 에서 열처리한 경우 분극포텐셜이 500mV 일 때 분극전류가 180mA 로서 제일 크다.

폴리아닐린의 열분해과정에 탄소원자들은 여러가지 형태의 질소흡입탄소구조를 형성하는데 그중 일부는 피리딘화된 질소(=N-)형태이다. 일반적으로 탄소표면우에서 피리딘화된 질소의 외로운 전자쌍은 환원되는 O_2 의 흡착을 촉진시키고 H_2O_2 형성을 방해하면서 산소환원반응에 대하여 촉매적작용을 하므로 피리딘화된 질소는 활성점으로 된다. 이 활성점들은 질소원천을 포함하고있는 탄소를 일정한 온도에서 처리할 때 형성되는데 적합한 온도가 900°C 이다.

프로톤교환막연료전지의 전류-전압과 전류-출력특성 PANI-Fe-Co-C계 산소환원촉매를 리용한 프로톤교환막연료전지의 전류-전압 및 전류-출력특성은 그림 2와 같다.

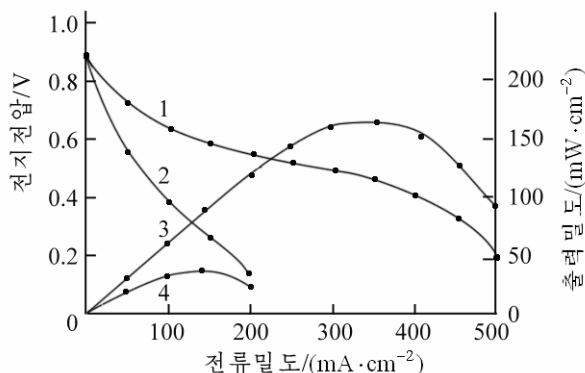


그림 2. 프로톤교환막연료전지의 전류-전압 및 전류-출력특성

1, 3은 산화제로 산소를 리용할 때 전류-전압 및 전류-출력곡선, 2, 4는 산화제로 공기를 리용할 때 전류-전압 및 전류-출력곡선

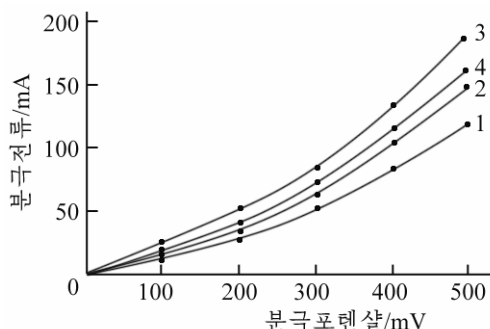


그림 1. 분극포텐셜에 따르는 분극전류변화
1-4는 열처리온도가 각각 800, 850, 900, 950°C 인 경우

그림 2에서 보는바와 같이 전류밀도가 $320\text{mA}/\text{cm}^2$ 일 때 전지전압은 0.5V 이며 이때 출력은 $160\text{mW}/\text{cm}^2$ 로서 제일 높다. 또한 산화제로 공기를 리용할 때보다 산소를 리용할 때 전류-전압 및 전류-출력특성이 훨씬 좋다는것을 알수 있다. 따라서 PANI-Fe-Co-C계 산소환원촉매를 리용한 프로톤교환막연료전지를 리용할 때 $320\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서 동작시키는것이 에네르기적으로 가장 적합하며 높은 출력을 요구할 때에는 산화제로 산소를 리용하여야 한다.

프로톤교환막연료전지의 수명특성 우리

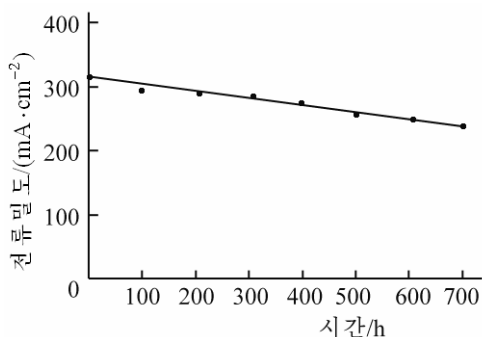


그림 3. 프로톤교환막연료전지의 수명특성

가 제조한 PANI-Fe-Co-C계 산소환원촉매를 리용한 프로톤교환막연료전지의 수명특성은 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 연료전지를 700h 이상 리용하여도 자기의 특성을 그대로 유지하였다.

맺는 말

PANI를 리용하여 산성매질에서 안정한 구조를 가진 PANI-Fe-Co-C계 산소환원촉매를 제조하였다.

PANI-Fe-Co-C계 산소환원촉매의 제조온도는 900℃이며 PANI-Fe-Co-C계 산소환원비백금촉매를 리용한 프로톤교환막연료전지의 출력특성은 수소압력 0.03MPa, 산소압력 0.1MPa, 전지온도 60℃, 산소기체의 배출속도 20mL/min의 조건에서 160mW/cm²이고 수명은 700h 이상이다.

참고 문헌

- [1] Kateryna Artyushkova et al.; Electrochemical Society, 16, 2, 159, 2008.
- [2] S. A. Campbell et al.; US 7125820 B2, 2006.
- [3] Bin Wang; J. Power Sources, 152, 1, 2005.

주체106(2017)년 4월 5일 원고접수

Manufacture and Power Characteristics of the PANI-Fe-Co-C System Non-Platinum Catalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cell

Kim Tong Su, Kim Tok Song and Ri Mi Hyon

We manufactured the PANI-Fe-Co-C system oxygen reduction catalyst that has the suitable structure in acid medium by using PANI(polyaniline), and considered its electrochemical characteristics. The manufacturing temperature of PANI-Fe-Co-C system oxygen reduction catalyst is 900℃ and its power density and life is respectively 160mW/cm², more than 700h, under the conditions of $P_{H_2}=0.03\text{MPa}$, $P_{O_2}=0.1\text{MPa}$, the temperature of cell 60℃ and the oxygen exhaust rate 20mL/min.

Key words: PANI-Fe-Co-C system oxygen reduction catalyst, fuel cell