

PAN/polycarbonate 혼합용액을 이용한 연료전지용 electrospun carbon nanofibers 전극 제조

박재현^{1,2}, 주용완¹, 이완진^{1,2,*}

¹ 전남대학교 공과대학 응용화학공학부

² 전남대학교 공과대학 기능성 나노신화학소재센터

(wjlee@chonnam.ac.kr*)

Preparation of electrospun carbon nanofibers electrode for fuel cell prepared by electrospinning of PAN/polycarbonate blending solution

Jae-Hyun Park^{1,2}, Young-Wan Ju¹, Wan - Jin Lee^{1,2,*}

¹ Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University

² Center for Functional Nano Fine Chemicals, Chonnam National University

(wjlee@chonnam.ac.kr*)

1. 서론

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 효과적이고 친환경적으로 화학에너지를 전기 에너지로 변환시키는 장치이다. PEMFC는 특히 상대적으로 낮은 작동 온도, 높은 효율, 높은 power density 와 환경에 대해 방사능 물질의 배출이 없기 때문에 자동차산업에 적용하기에 적당하고, 현존하는 연소 기술 중에서 상당히 월등하다. PEMFC는 Pt 등 귀금속 촉매의 활성을 향상시키기 위해 담지체로서 탄소와 같은 비표면적이 넓고, 전기전도도가 우수하며 열적, 화학적 안정성을 갖는 물질들이 활발히 연구되고 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 Polycarbonate (PC) 용액과 Polyacrylonitrile (PAN) 용액의 혼합 용액을 전기 방사하여 제조하고, PC의 함량을 변화하여 그에 따른 특성을 살펴보고, 이를 PEMFC의 촉매 담지체로 사용하여 단위전지의 성능을 살펴보았다.

2. 실험

2-1. 재료

본 실험에서 PC와 PAN(Aldrich Co.)을 이용하여 만든 혼합 탄소 섬유를 제조하여 Pt의 담지체로 사용하였다. PC의 용매로 N, N-dimethylformamide(DMF, Aldrich Co.)와 Tetrahydrofuran(THF, Daejungchem Co.)를 사용하였고, PAN의 용매로 DMF를 사용하였다.

Hydrogen hexachloroplatinate (IV) hexahydrate (Aldrich Co.)를 Pt 전구체로, NaBH₄ (Aldrich Co.)를 환원제로 사용하였다. Carbon paper는 Pt/C의 지지전극으로, Nafion117 (Aldrich Co.)을 전해질막으로 사용하였다.

2-2. PC-PAN 혼합 나노 섬유 제조

10wt. % PAN용액과 20wt. % PC용액을 방사 전에 혼합하여 전기방사장치 (NT-PS-35K, NTSEE Co., Korea)를 통해서 방사하여 나노섬유로 제조하였다. 전기방사에 사용된 전압은 20kV이고, 양전하가 걸린 주사 바늘과 음전하가 걸린 집속장치와의 거리(tip-to-collector distance, TCD)는 18cm이었다. 주사기는 유리로 제조된 30ml 주사기를 사용하였으며, 주사 바늘은 18 G를 사용하였다. 용액 공급 속도는 시간당 1ml로 조절하였고, 집속장치의 회전속도는 300 rpm이었다.

2-3. Pt/C 의 제조

PAN과 PC의 혼합용액(PC1, PC3, PC5)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 NaBH₄ 수용액으로 환원 처리하였으며 과량의 증류수를 넣어 반응을 종결시켰다. 반응종결된 용액을 여과하고, 80 °C에서 24 h 동안 건조 시켜 Pt/C를 얻었다.

2-4. 전극 성능 측정

PTFE로 표면을 소수성 처리한 carbon paper 에 각각의 Pt/C를 0.5mg/cm² loading한 후, Nafion 전해질막과 함께 140 °C에서 1500 psi, 100초 동안 hot - pressing하여 MEA를 만들어 성능 실험을 실시하였다. 실험시, 산소 및 수소의 유량을 200cc/min로 하였으며 구동 온도는 80 °C, 수소와 산소의 가습 온도는 각각 80 °C와 85 °C에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1 은 전기 방사한 PAN 섬유와 PC용액의 함량을 변화시켜 혼합전기방사한 섬유의 SEM images를 보여준다. Fig. 1a 는 전기방사한 PAN 섬유를 나타내었고, Fig. 1b와 Fig. 1c는 전기방사한 PC1, PC3 혼합섬유를 각각 나타내었다. PAN 섬유에 비해 PC 혼합섬유는 부분적으로 엉켜있고, 섬유의 직경이 평균 500nm 정도이다. Fig. 1d 는 PC5 의 전기방사한 혼합섬유이다. 섬유의 평균직경이 400nm 정도로 가늘지만, 섬유 표면이 불균일하고, bead가 많이 존재한다. 이를 통해 PC의 함량이 늘어날수록 섬유의 직경은 감소하지만, 섬유내 bead는 늘어난다. 그 이유는 PC 용액이 PAN 용액보다 점도가 낮아 혼합용액의 점도가 PAN 용액의 점도보다 낮아져서 전기방사에 의해 섬유의 직경은 감소되지만 spray 되는 부분이 많아지면서 bead의 양이 늘어나는 것으로 보인다. Table 1 은 각각 섬유의 비표면적을 나타낸다. 비표면적은 PC3까지 계속 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 PAN 과 PC 섬유사이에 불균일한 꼴이 형성되면서 비표면적의 증가에 영향을 주는 것으로 보인다. 하지만, PC5의 비표면적은 bead가 많이 형성되면서 감소하는 경향을 보인다. Fig. 2는 Pt/C 촉매의 TEM images를 보여준다. 섬유 표면에 Pt가 전체적으로 비교적 고르게 분산되

어 있으며, Pt 입자 크기도 거의 비슷한 경향을 보이고 있다. 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 회절피크의 intensity로 보아 PC 혼합섬유의 Pt/C가 PAN 섬유의 Pt/C보다 입자의 결정 크기가 더 작다는 것을 알 수 있다. Fig. 4는 1M H₂ SO₄ 수용액 전해질에서 20mV/s의 주사속도와 -0.2 V~1.2 V의 주사범위로 측정된 Pt/c의 cyclic voltammograms(CV) 결과이다. PC 혼합섬유는 전체적으로 PAN 섬유에 비해 높은 전극 전류를 보이고 있으며, PC3 혼합 섬유는 높은 전기전도도와 비표면적으로 인해 가장 높은 전극 전류를 보이지만, PC5 혼합 섬유는 높은 전기전도도에 비해 많은 bead의 형성으로 인해 낮은 전극 전류값을 보인다. Fig. 5와 Fig. 6은 각각 단위전지의 성능 실험의 결과를 보여준다. PC를 첨가한 Pt/C촉매를 사용한 전극은 PAN만을 사용한 전극보다 성능이 우수하다는 것을 알 수 있다. 이는 PC의 전기전도도가 PAN에 비해 우수하고, 전기방사 과정에서 섬유표면이 불균일해지면서 비표면적이 향상되어 섬유의 단위면적당 Pt입자가 더 많이 loading되었기 때문이다. 이 실험의 결과로 PC3의 power density는 350 mW/cm² 정도로 PAN에 비해 약 1.4배정도 성능이 향상되었음을 알 수 있다.

4. 결론

PAN용액과 PC용액의 혼합방사용액을 전기방사한 후, 1000 °C에서 탄화를 하여 PAN/PC 탄소 섬유를 제조하였다. 제조된 탄소섬유에 Pt를 담지하여 PC함량에 따른 연료전지 성능 실험을 하였다. PC3탄소섬유의 비표면적은 PAN에 비해 2배정도 컸다. 단위 전지 성능 실험은 PC3탄소섬유 전극의 성능은 PAN 전극에 비해 1.4배 정도 향상되었다. 이는 PC를 혼합함으로써 섬유의 전기전도도와 비표면적이 향상된 결과이다.

감사

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

5. 참고문헌

- [1] Cheng X, Yi B, Han M, Zhang J, Qiao Y, Yu J. J Power Sources 1999;79:75.
- [2] Siegel NP, Ellis MW, Nelson DJ, von Spakivsky MR. J Power Sources 2002; 5095:1.

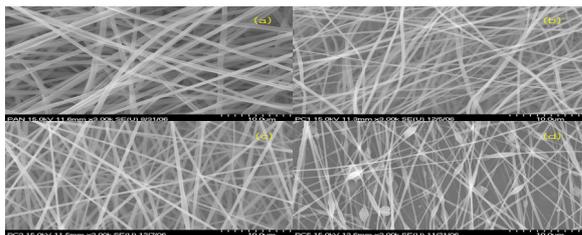


Fig. 1 SEM images of carbon nanofibers.

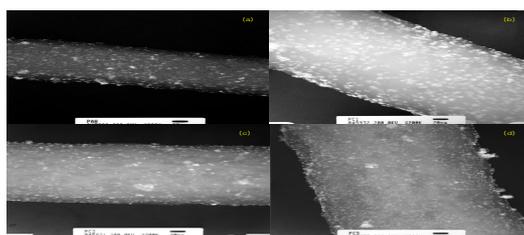


Fig. 2 TEM images of Pt/C.

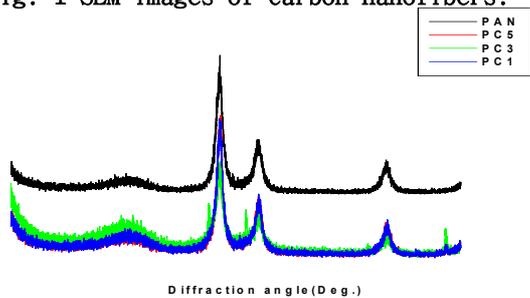


Fig. 3 XRD patterns of Pt/C

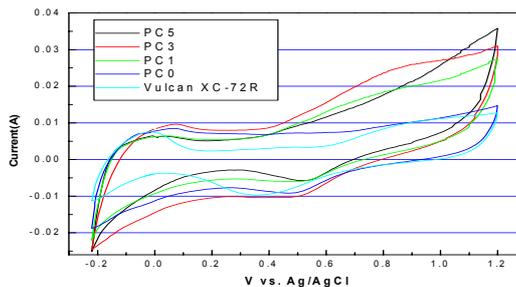


Fig. 4 Cyclic voltammograms of Pt/C.

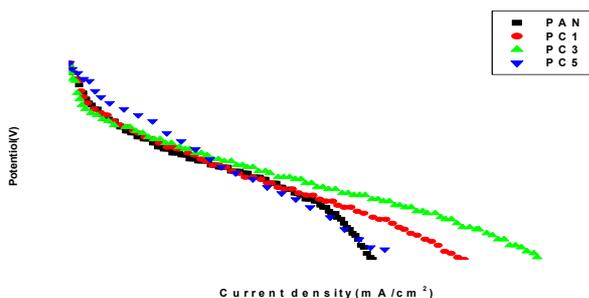


Fig. 5 Polarization curves of PEMFC.

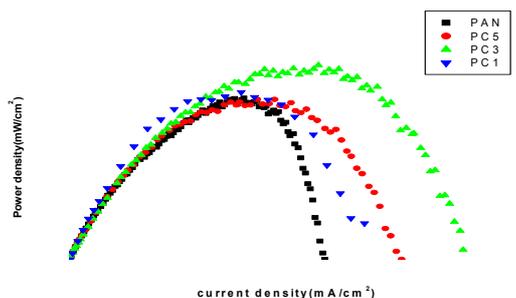


Fig. 6 Power density curves of PEMFC.

Table 1. BET of carbon nanofibers.

| | PC0 | PC1 | PC3 | PC5 |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|
| BET (m ² /g) | 307 | 485 | 595 | 467 |