

## 폴리피롤로 개질된 SPE 전극촉매의 제조 및 PEMFC로의 응용

김정훈 · 오승덕 · 김한성\* · 박종호\*\* · 한정우\*\*\* · 이강택 · 조영일†

연세대학교 화학공학과  
120-749 서울시 서대문구 신촌동 134  
\*(주)효성 화학연구소  
431-080 경기도 안양시 동안구 호계동 183  
\*\*SKC(주) 중앙연구소  
440-301 경기도 수원시 장안구 정자1동 911  
\*\*\*한화석유화학(주) 중앙연구소  
305-345 대전시 유성구 신성동 6  
(2003년 10월 14일 접수, 2004년 10월 19일 채택)

### Preparations of SPE Electrocatalysts Modified with Polypyrrole and Its Application for PEMFC

Jung-Hoon Kim, Seung-Duck Oh, Han-Sung Kim\*, Jong-Ho Park\*\*, Jung-Woo Han\*\*\*, Kang Taek Lee and Yung-II Joe†

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134, Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea  
\*Hyosung Corporation R&D Center for Chemical Technology, 183, Hoge-dong, Dongan-gu, Anyang, Kyonggi-do 431-080, Korea  
\*\*SKC Central R&D Center, 911, Chongja-1-dong, Changan-gu Suwon, Kyonggi, 440-301, Korea  
\*\*\*Hanwha Chemical Research & Development Center, 6, Shinsung-dong, Yusung-gu, Daejeon 305-345, Korea  
(Received 14 October 2003; accepted 19 October 2004)

#### 요 약

본 연구에서는 폴리피롤로 개질된 Nafion 막에 직접적으로 백금촉매를 담지하는 방법을 제시하고 PEMFC로의 응용을 검토하였다. 개시제로  $\text{FeCl}_3$  및  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 을 사용하여 피롤을 Nafion 막에 중합하였다. 제조된 PPy/Nafion 복합체 막의 양이온 전도도와 함수율을 측정된 결과,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 을 사용하여 제조된 복합체 막은 피롤 중합시간이 증가할수록 양이온 전도도와 함수율은 감소하였고,  $\text{FeCl}_3$ 의 경우 함수율은 감소하지만 양이온 전도도는 유지되었다. 폴리피롤로 개질된 Nafion 막에 백금 촉매를 화학적 환원법에 의해 함침한 결과, 폴리피롤의 전자 전도성 특성에 의해 백금 담지가 향상됨을 알 수 있었다. 또한, Pt/PPy/Nafion 전극촉매와 확산 전극으로 구성된 MEA를 단위 연료전지 성능평가를 행한 결과, 0.3 V의 전위에서 569 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도 값을 갖는 연료전지 성능을 얻을 수 있었다.

**Abstract** – In this study, a novel deposition method of Pt catalysts onto Nafion membranes modified with polypyrrole (PPy) has been proposed for PEMFC application. The PPy/Nafion composite membranes were fabricated by chemical polymerization of pyrrole using  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  as initiator. The proton conductivity and water uptake of the chemically prepared PPy/Nafion composites were investigated. The ionic conductivity and water uptake of PPy/Nafion composite membrane prepared with  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  were decreased with polymerization time of pyrrole. In the case of  $\text{FeCl}_3$ , the ionic conductivity was almost retained and the water uptake was decreased with polymerization time of pyrrole. When the Pt particle was deposited on PPy/Nafion composites membrane by chemical reduction of  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , the Pt loading on Nafion membrane was enhanced by polypyrrole due to electronic conduction property. The performance evaluation with membrane electrode assembly composed of Pt/PPy/Nafion composite and diffusion electrode was carried out using a single cell. As a result of fuel cell test, current density of 569 mA/cm<sup>2</sup> at 0.3 V has been obtained for MEA contained with Pt/PPy/Nafion composite. This study shows that direct deposition of Pt catalysts on Nafion impregnated polypyrrole is a promising method to prepare thin catalyst layer for the PEMFC.

Key words: PEMFC, Polypyrrole, Nafion, PPy/Nafion, Pt/PPy/Nafion, Electroless Reduction

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: joeyi@yonsei.ac.kr

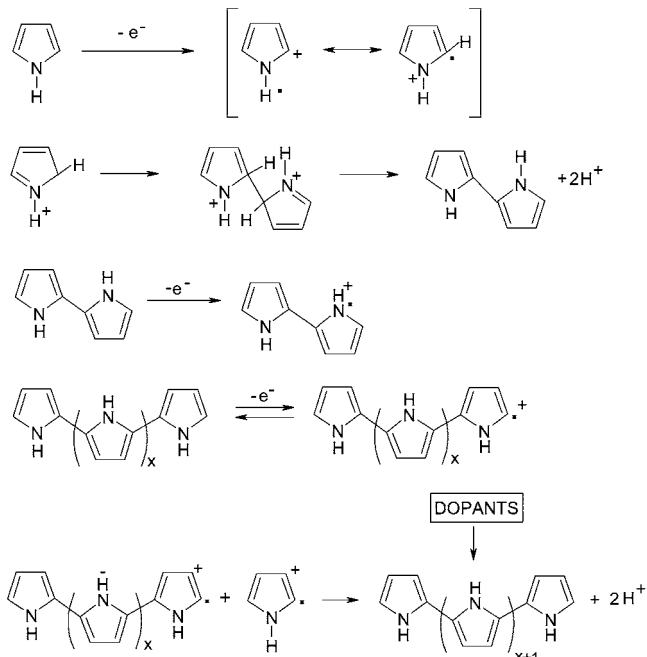


Fig. 1. Mechanism for the polymerization of pyrrole.

### 1. 서론

전도성 고분자 중에 폴리피롤은 화학적 및 열적 안정성이 크고 전도성이 우수하며 화학적 합성이 용이한 물질이다. 전해질 용액에서 피롤의 전해중합 기구는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 라디칼 양이온 단량체는 제2의 라디칼 양이온 단량체와 반응하여 두 개의 수소원자를 내어 놓음으로써 이량체가 된다. 방향족 단량체와 고분자량의 oligomer는 피롤 단량체보다 산화반응이 쉽게 일어나며 라디칼 양이온 단량체와 계속 반응하여 피롤 연쇄가 성장하게 된다. 이때 고분자 연쇄의 양전하에 대응하는 전하 보상을 위해 전해질 내의 음이온 확산에 의해 도핑이 진행된다. 합성된 폴리피롤의 음이온 양은 보통 피롤 단위당 0.25-0.33개로 알려져 있다. 합성된 폴리피롤의 전도도 및 이온 교환 특성은 도핑되는 음이온의 종류와 크기에 의해 결정되며, Nafion 용액과 같은 거대 음이온이 폴리피롤에 도핑 된다면 생성된 폴리피롤은 양이온 교환특성을 나타낸다. 이것은 양이온 교환막의 양이온 전달 현상과 마찬가지로 폴리피롤에 도핑된 거대 도펀트가 산화 환원과정 동안 폴리피롤에 고정화되어 도핑 탈도핑 반응에 참여하지 않으므로 도핑된 거대 음이온이 양이온 고정전달자 역할을 담당하는 것으로 알려져 있다. 따라서 폴리피롤에 Nafion 용액과 같은 거대고분자 음이온을 도핑하는 개념과 유사하게 Nafion 막내에 폴리피롤을 쉽게 중합할 수 있을 것이다[1-6].

Nafion 막에 백금과 같은 귀금속 촉매를 직접 침적시키는 방법에는 주로 sputtering이나 Takenaka-Torikai법(T-T법)이 이용되고 있다. Sputtering의 경우는 값 비싼 장치가 필요하며, 높은 에너지 방출에 의한 막의 손상이 우려된다. 또한, T-T법의 경우 사용되는 백금산 용액이 상대적으로 많고, Nafion 막과 귀금속 촉매의 물리적 접촉이 약하여 쉽게 벗겨지며 계면저항이 커지는 단점이 있다. 따라서 향류확산법 등을 이용하여 백금 촉매와 Nafion 막의 접촉력을 높이거나, 플라즈마 등을 이용하여 막의 거칠기를 증가시키는 연구가 진행되었으나 백금 사용량을 크게 감소시키지는 못하였다[7-10].

그러나 Nafion 표면에 폴리피롤이 중합되어 있을 경우 백금산 용액의 환원에서 생성되는 전자가 전도성을 띠는 폴리피롤로 이동이 용이하게 되어 Nafion 막에 백금 촉매가 쉽게 생성될 수 있을 것이다. 이것은 백금 촉매를 Nafion 표면 위에 직접 담지 시키는 새로운 방법으로 백금 담지량을 쉽게 제어할 수 있고, sputtering을 이용한 백금촉매 담지의 효과가 기대될 수 있을 것이다.

본 연구에서는 Nafion 막 표면에 백금촉매를 직접 담지시키기 위해 새로운 방법을 제안하였다. 즉 전도성 고분자인 폴리피롤을 Nafion 막에 중합시킨 후 백금산 용액을 화학적으로 환원시켜 막 표면에 백금 촉매층을 형성하였다. 백금산의 환원에 의해 형성된 결정핵착점(platinum nucleation sites)은 입자의 크기가 증가함에 따라 환원반응은 무전해 반응이 지배적이게 되며, 화학적 방법으로 환원제와 백금산 용액의 환원 반응에서 생성되는 전자는 용액과 Nafion 속으로 이동할 수 없을 것이다[11]. 따라서 Nafion 막에 형성된 폴리피롤은 Nafion의 SO<sub>3</sub>를 도펀트로 하는 전자 전도성을 띠는 물질로 작용하여 백금산 용액의 환원반응을 촉진할 것으로 예상된다. 따라서 본 연구에서는 폴리피롤을 Nafion의 내부에 중합시켜 Pt/Nafion 복합체 전극의 제조경비 절감 및 성능향상을 통해 PEMFC로의 응용을 목적으로 하였다.

### 2. 실험장치 및 방법

#### 2-1. PPy/Nafion 복합체 제조 및 특성평가

본 실험에서 사용한 전해질막으로는 Dupont사의 Nafion 117을 사용하였다. 전도성 고분자로서 pyrrole monomer(MW=67.09, Acros)를 정제 없이 사용하였고, 산화제로는 ferric chloride(FeCl<sub>3</sub>, Sigma)와 sodium persulfate(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Sigma)를 사용하였다. Nafion 막의 전처리하는 막에 남아있는 유기불순물과 금속불순물의 제거를 위하여 1:1 비율의 HNO<sub>3</sub> 수용액에서 1시간 동안 끓인 후 증류수에서 1시간 동안 끓였다. PPy/Nafion 복합체 막은 Fig. 2와 같은 반응기 한쪽 실에 0.2 mol/L pyrrole을 다른 쪽 실에 개시제로 0.1 mol/L FeCl<sub>3</sub> 및 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>를 도입하여 시간에 따라 폴리피롤을 중합하였다. 폴리피롤이 중합된 면적은 2×2 cm<sup>2</sup> 이었고, 제조된 PPy/Nafion 복합체 막의 형태를 H<sup>+</sup> 형태로 변화시켜주기 위하여 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 2시간 이상 담가 두었다.

Polyrrole의 중합을 확인하기 위하여 제조된 PPy/Nafion 막을 optical microscopy와 AFM(Digital Instrument NanoScope III scanning probe microscope)을 이용하여 관찰하였다. 폴리피롤이 중합된 Nafion 이온 교환막의 이온 전도도 및 함수율 변화를 pyrrole 중합

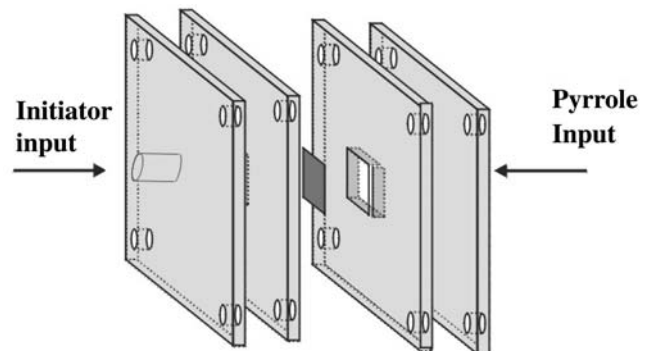


Fig. 2. Schematic of reaction cell for PPy/Nafion composite membrane.

시간에 따라 알아보았다. 양이온 전도도는 제작된 PPy/Nafion 복합막을 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 2시간 이상 담가둔 후 교류 임피던스 법으로 측정하였다. 전해액으로는 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 지지전해질로 사용하였으며, 임피던스 측정은 IM6(Zahner Co.)를 사용하여 주파수 영역 200 mHz-100 kHz, 교류신호 ±10 mV를 인가하여 실험하였다. 인가전위는 개회로 전압(open circuit voltage)에서 임피던스를 측정하여 복소평면의 실축과 만나는 용액저항을 PPy/Nafion 복합체 막의 저항값으로 정하였다. 복합체 막의 양이온 전도도는 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\text{Ionic conductivity}(\sigma) = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \quad (1)$$

여기서 R=membrane resistance (Ω)-bulk resistance (Ω)

l=membrane thickness (cm)

A=membrane area (cm<sup>2</sup>)

Nafion의 함수를 변화는 피펫의 중합 시간에 따라 측정하였다. 우선 PPy/Nafion 복합체 막을 초순수에 24시간 담가두었고, PPy/Nafion의 건조무게는 60 °C 진공오븐에서 12시간 건조 후 측정하였다. 함수율은 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\text{Uptake content}(\%) = \frac{w_{wet} - w_{dry}}{w_{dry}} \times 100 \quad (2)$$

여기서 w<sub>dry</sub>은 건조샘플의 무게이고 w<sub>wet</sub>은 젖은 샘플의 무게이다.

## 2-2. Pt/PPy/Nafion 복합체 전극의 제조 및 특성평가

피펫 중합시간에 따라 제조된 PPy/Nafion 복합체 막을 Fig. 2와 유사한 반응기 사이에 끼우고 한쪽 실에는 0.5 mol/L sodium borohydride(NaBH<sub>4</sub>, Samchun)를 환원제로 사용하였고, 다른 쪽 실에는 5 mmol/L platonic chloride(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, Sigma)을 부피를 변화시켜 백금을 환원시켰다. 반응 시간은 40분 동안 일정하게 유지하였고 제조된 Pt/PPy/Nafion 복합체 전극은 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 2시간 동안 담가 두었다. 백금 담지 후 UV-vis spectrophotometer(UV-2401PC, SHIMADZU)를 이용하여 용액내 백금산 음이온의 미반응 양을 구하였고, PPy/Nafion 표면에 생성되지 않고 침전된 백금의 무게를 측정하여 사용한 백금 총 양으로부터 백금 담지량을 계산하였다.

연료전지 성능에 사용한 MEA와는 독립적으로 Pt/PPy/Nafion 복합체 전극의 활성면적, 백금 표면적 등을 알아보기 위하여 cyclic voltammetry를 실행하였다. 전류-전압도는 potentiostat(Wenking PGS 81)로 -0.3 V-1.2 V의 범위에서 40 mV/s로 주사하여 측정하였다. 참조 전극은 Ag/AgCl(TOA Electronics Ltd.)을 대극으로 백금환을 사용하여 3 전극실 cell에서 측정하였다. 지지전해질로는 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 사용하였다. 백금에 대한 수소의 흡착이 일대 일로 반응하면 수소 흡착 전하량은 210 μC/cm<sup>2</sup>로 여겨지며, 다음 식에 의하여 roughness factor가 결정된다[9, 12].

$$\text{Roughness factor} = \frac{Q}{Q_m \times A} \quad (3)$$

Q<sub>m</sub>: 210 μC/cm<sup>2</sup>

A: 전극의 면적

Q: 실험을 통해 얻어진 capacitive charge

CV의 결과로부터, -0.3 V-0.0 V 사이의 이중층 용량을 뺀 전기량

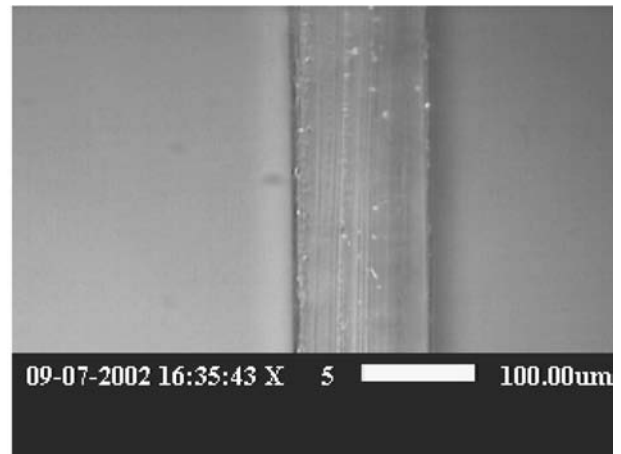
을 Q로 결정하였다. 또한, 사용한 백금량과 roughness factor와의 비가 활성 비표면적으로 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\text{Surface Area} = \frac{\text{Roughness factor}}{\text{Pt loading}} \quad (4)$$

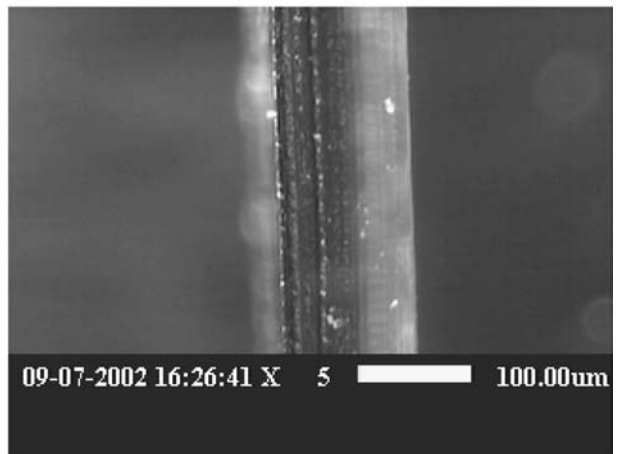
## 2-3. 단위전지의 구성 및 성능측정

어셈블리 양단에 탄소집전체, 개스킷, 흑연블록 및 전류집전체를 차례로 설치하여 단위전지를 구성하였다. 개스킷은 기체의 유출과 crossover를 방지함과 동시에 고분자 막의 손상을 방지하기 위해 사용하였다. 흑연 블록은 반응기체와 전극의 접촉면적을 극대화하고 반응기체를 효과적으로 이용하기 위하여 parallel-series형을 사용하였으며, 반응면적은 4 cm<sup>2</sup>이 되도록 하였다. 전류 집전체는 전기히터를 부착하여 전기 내부의 온도조절과 전류집전 역할을 동시에 할 수 있다.

Carbon black(Vulcan-XC) 0.1 g, PTFE 0.05 g, IPA 2 g, 혼합액을 PTFE(60 W%)로 발수 처리한 carbon cloth 위에 rolling하여 기체 확산층을 형성하여 Pt/PPy/Nafion 전극과 120 °C, 3 Meric ton에서 3분간 hot pressing하여 MEA를 제조하였다. 반응기체는 mass flow controller에서 유량이 조절된 후, 가슴기를 통과하여 가슴상태로 단위전지에 도입되며, 수소와 산소의 전기화학적 반응에 의하여 발생된 전류는 DC Electronic Load(Model-6060B, Hewlett Packard Co.)에 의



(a)



(b)

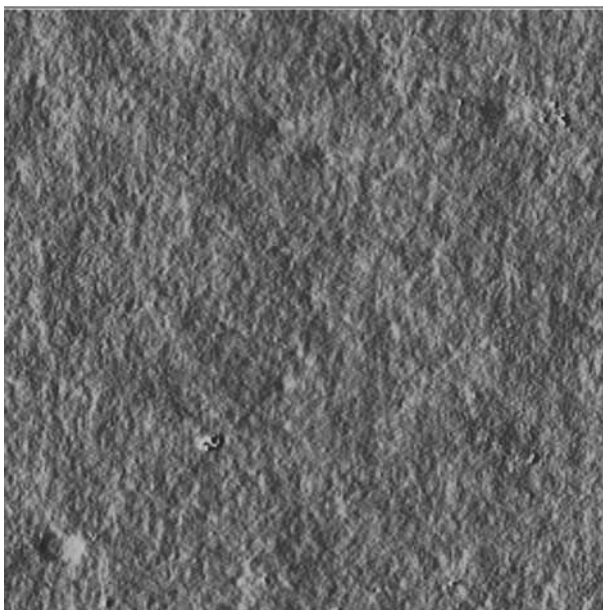
Fig. 3. Cross-sectional optical microscopy image of (a) Nafion 117 and (b) PPy/Nafion composite membrane.

하여 측정된다. 공급된 수소와 산소의 유량은 200-250 ml/min이며, 1 atm에서 운전되었다. 단위전지와 가슴기의 온도는 온도조절기에 의하여 제어되며, 산소와 수소의 가슴온도는 각각 85 °C, 80 °C이며 단위전지의 온도는 75 °C이다. 한편, 기체의 배출구에 연결된 backpressure regulator(Tescom 44-2300)에 의하여 반응압력을 조절 하였으며, 단위전지의 성능을 측정하였다[13].

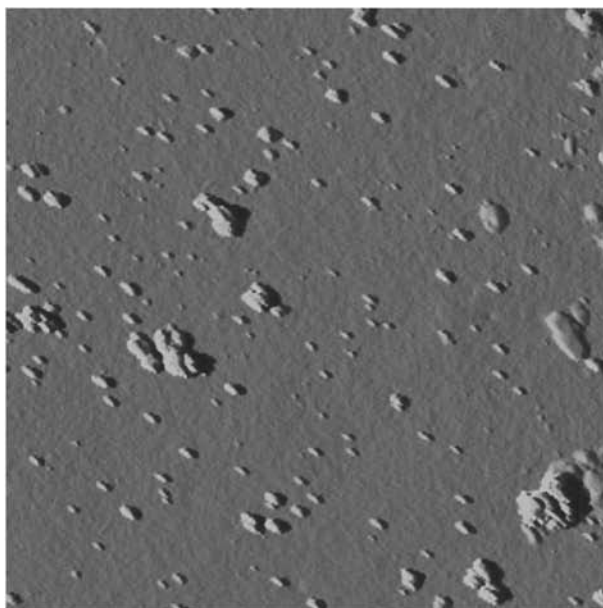
### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. PPy/Nafion 특성

Fig. 3은 화학적 중합법을 이용하여 PPy/Nafion 막을 제조하고 그 단면을 optical microscopy로 촬영한 사진이다. 그림에서 알 수 있



(a)



(b)

Fig. 4. AFM images of Nafion 117 and PPy/Nafion composite membrane surfaces. (a) Nafion 117 (b) PPy/Nafion composite

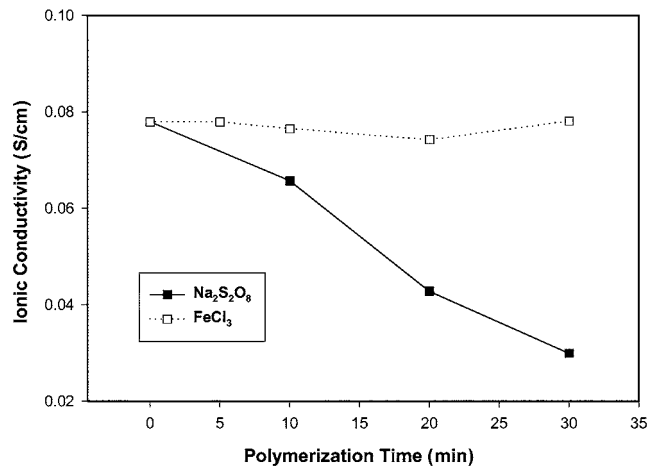


Fig. 5. Ionic conductivity for PPy/Nafion composite membrane as a function of polymerization time.

듯이 Nafion 막내에 폴리피롤이 형성되어 있으며 단면 좌측에 검게 보이는 부분이 폴리피롤임을 알 수 있다. 또한, 폴리피롤이 중합되면서 Nafion 표면에 미치는 영향을 알아보기 위해 AFM 사진을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 결과에서 알 수 있듯이 Nafion의 표면보다 폴리피롤을 중합시킨 PPy/Nafion 막의 표면이 더 평평하고, 폴리피롤이 Nafion 막 표면에 고르게 분포하고 있음을 확인할 수 있었다. Nafion 막만을 사용하여 화학적 환원에 의한 백금 함침을 확인한 결과, 백금 생성은 막표면 보다는 백금산 용액에서 더 진행되며 Nafion 막표면에 함침된 백금촉매도 쉽게 벗겨지는 경향을 나타내었다. 그러나 폴리피롤이 중합된 Nafion 표면의 거칠기가 감소함에도 불구하고 백금산 용액을 화학적으로 환원하여 얻은 백금 수율은 폴리피롤을 사용하지 않았을 경우보다 커졌다. 이는 폴리피롤이 Nafion 표면에 형성되어도 표면의 거칠기와는 상관없이 백금촉매와의 접촉력을 증가시킬 수 있는 것으로 판단된다. 또한, 백금산이 환원될 때 생성되는 전자가 폴리피롤로 전달될 수 있어 백금 생성이 용이해지는 것으로 생각된다.

Fig. 5는 피롤의 중합시간에 따른 PPy/Nafion 막의 양이온 전도도 변화를 나타내는 결과이다. 임피던스법으로 측정된 Nafion 117의 이온전도도는 0.0779 S/cm로 문헌치 0.08 S/cm와 비슷한 결과

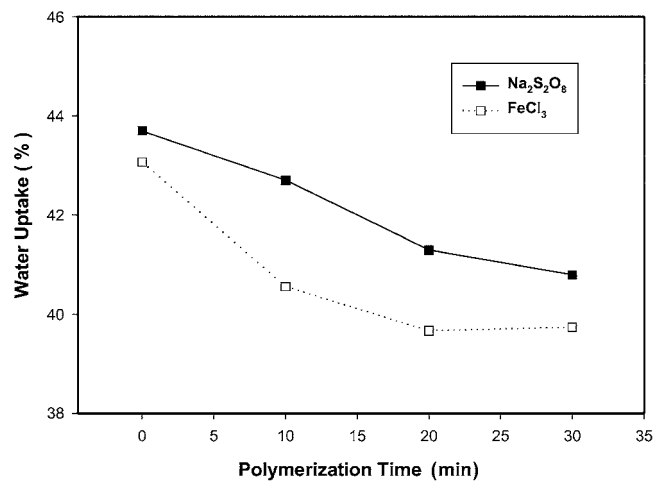


Fig. 6. Water uptake contents for PPy/Nafion composite membrane as a function of polymerization time.

를 얻을 수 있었다[14]. 폴리피롤 중합 개시제로  $FeCl_3$ 를 사용하여 제조한 PPy/Nafion의 경우는 이온 전도도 차이가 크지 않았으며,  $Na_2S_2O_8$ 을 사용하여 제조된 PPy/Nafion의 이온 전도도는 폴리피롤 중합시간이 증가함에 따라 감소하였다. 또한, Fig. 6에 피롤 중합시간에 따라 제조된 PPy/Nafion의 함수율을 나타내었다. 폴리피롤 중합 개시제로  $Na_2S_2O_8$ 을 사용한 PPy/Nafion의 함수율은 피롤 중합시간이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 일반적으로 이온 전도도는 함수율과 비슷한 경향을 보이는데 본 실험에서도  $Na_2S_2O_8$ 을 사용하여 제조된 폴리피롤은 중합 시간이 증가할수록 함수율이 감소하고 이온 전도도도 역시 감소하는 것을 알 수 있었다. 그러나  $FeCl_3$ 의 경우 이온 전도도는 함수율이 감소함에 따라 감소하지 않고 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 폴리피롤에 Nafion 용액과 같은 거대 음이온을 가진 물질을 도핑하여 얻은 폴리피롤 막이 양이온 교환특성을 나타내는 결과[1, 4, 5] 등과 유사한 이유라 사료된다. 즉 거대음이온으로 도핑된 폴리피롤은 이온 교환 특성이 양이온 교환특성이 우세한 것처럼 Nafion과 폴리피롤의 중합 또한 양이온 교환 특성이 나타나는 것으로 사료된다. 그러나 개시제에 따른 전도도 차이에 대한 이유는 확실치 않지만, Nafion에 중합된 폴리피롤의 산화특성이 개시제에 따라 다를 것이라고 생각된다.

**3-2. Pt/PPy/Nafion 복합체 전극 특성**

피롤의 중합 시간에 따른 백금 함침 영향을 알아보기 위해 개시제로 0.1 mol/L  $Na_2S_2O_8$ 를 사용하여 각각 5, 10, 20, 30분 동안 피롤을 반응시켜 PPy/Nafion 막을 제조하였다. 제조된 PPy/Nafion 막을 사이에 두고 한쪽 실에는 5 mM  $H_2PtCl_6$  용액 2 ml를 사용하고 반대쪽 실에는 0.5 M  $NaBH_4$  용액을 사용하여 40분 동안 반응시켜 백금을 함침하였다. 피롤 중합 시간이 5 min인 경우는 Nafion만을 사용한 경우와 마찬가지로 막 표면에 백금 함침이 일어나지 않았다. 이것은 피롤의 중합시간이 적어 충분한 고분자 합성이 일어나지 않아 백금 함침에 필요한 경로를 제공하지 못한 것으로 사료된다. 피롤 반응 시간이 10분에서 30분까지는 단위면적당 각각 0.22, 0.22, 0.23 mg의 백금량을 구할 수 있었으며 44-46%의 수율로 피롤 중합시간에 영향을 받지 않았다. 이는 폴리피롤 형성 후 Nafion 표면에 백금이 함침되는 경로제공은 피롤 중합 시간에는 무관함을 알 수 있었고, 사용되는 백금산 용액이 적고 백금함침 시간이 상대적으로 크

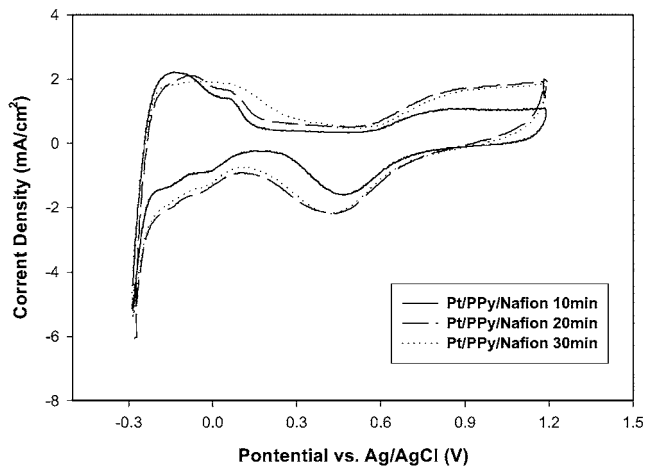


Fig. 7. Cyclic voltammograms of Pt/PPy/Nafion with polymerization time of pyrrole using sodium persulfate (Scan rate: 40 mV/s).

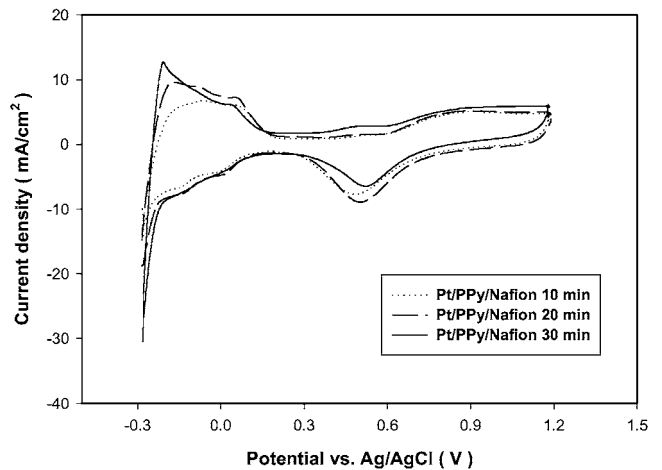


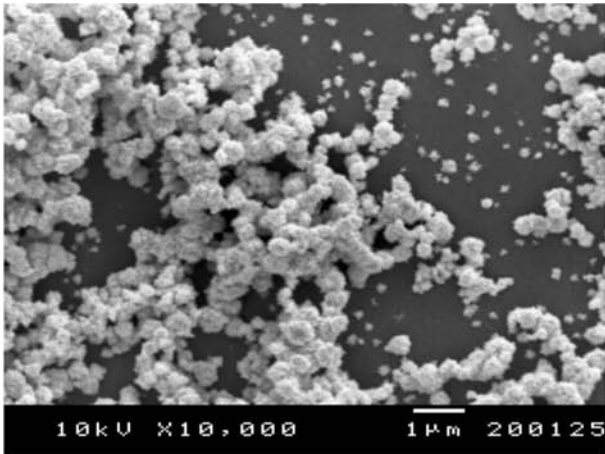
Fig. 8. Cyclic voltammograms of Pt/PPy/Nafion with polymerization time of pyrrole using ferric chloride (Scan rate: 40 mV/s).

Table 1. Amount of Pt loading, electricity, roughness factor, and surface area of Pt/PPy/Nafion composite electrodes with polymerization time of pyrrole

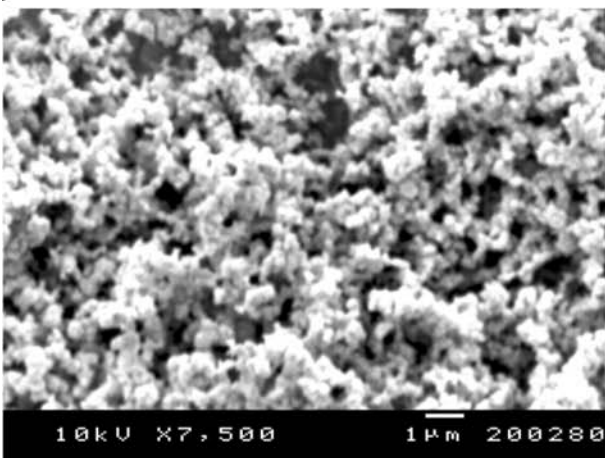
Initiator	Time [min]	Pt loading [mg/cm <sup>2</sup> ]	Electricity [mC/cm <sup>2</sup> ]	Roughness factor	Surface area [m <sup>2</sup> /g]
$Na_2S_2O_8$	10	0.22	3.19	15.19	6.90
	20	0.22	3.02	14.38	6.54
	30	0.23	3.37	16.05	6.98
$FeCl_3$	10	0.66	42.74	203.52	30.84
	20	0.71	50.60	240.95	33.94
	30	0.67	58.45	278.33	41.54

기 때문에 백금 함침량이 일정한 것으로 사료된다.  $FeCl_3$ 를 개시제로 사용하고 피롤 중합시간이 5, 10, 20, 30 min인 PPy/Nafion 복합체 막을 사용하여 5 mM 농도 4 ml의 백금산 용액을 사용하였을 경우 백금 loading 양은 단위면적당 각각 0.50, 0.66, 0.71, 0.67 mg으로 sodium persulfate에 비해 높은 50-71%의 수율을 나타내었다. 이는 sodium persulfate 보다  $FeCl_3$  개시제로 중합된 폴리피롤 산화특성의 변화가 상대적으로 크기 때문에 백금 생성에 큰 영향을 끼치는 것으로 생각된다. 이것은 Nafion 막이 피롤 단량체와  $Fe^{3+}$  이온 양쪽에 대해 친화력이 좋으므로 두 물질이 Nafion 막을 통해 확산되는 속도에 크게 영향을 받기 때문일 것이다[15]. 백금 함침량에 대한 피롤 중합 시간 영향을 알아보기 위해, 폴리피롤 중합시간에 따라 제조된 Pt/PPy/Nafion 전극의 CV를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. 전해질 용액은 0.5 M  $H_2SO_4$ 를 사용하였고 주사 속도는 40 mV/s이었다. CV의 결과에서 알 수 있듯이 각 전극은 수소에 대한 뚜렷한 흡착 및 탈착 피크로부터 폴리피롤이 중합된 Nafion 표면의 백금 활성이 유지되는 것을 알 수 있었다. CV 그림에서 -0.3 V-0 V 사이의 이중층 용량을 뺀 전하량으로부터 거칠기 인자 및 비표면적을  $FeCl_3$  및  $Na_2S_2O_8$  각각의 산화제에 대해 Table 1에 정리해 놓았다. Sodium persulfate 보다  $FeCl_3$ 를 사용하여 제작된 Pt/PPy/Nafion 전극의 활성 비표면적이 우수함을 알 수 있었으며,  $Na_2S_2O_8$ 의 경우 백금 담지량과 유사하게 거칠기 인자 및 비표면적이 피롤 중합시간에 상관없이 비슷한 값을 나타내었다.

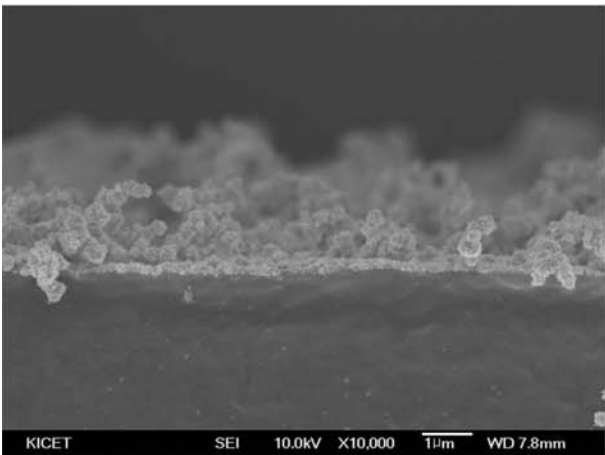
Fig. 9에 폴리피롤이 중합된 Nafion 막 표면에 생성된 백금을 나타내는 SEM 사진을 개시제와 단면에 대해 나타내었다. 피롤 반응



(a)



(b)



(c)

Fig. 9. SEM images of surface and cross-section for Pt/PPy/Nafion electrode. (a) Pt/PPy/Nafion electrode prepared with  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , (b) Pt/PPy/Nafion electrode prepared with  $\text{FeCl}_3$ , and (c) Pt/PPy/Nafion electrode prepared with  $\text{FeCl}_3$ .

시간은 30분이었으며 5 mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  4 ml를 사용하여 제작된 Pt/PPy/Nafion 전극으로, Fig. 9(a), (c)는  $\text{FeCl}_3$ 를 Fig. 9(b)는  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 을 개시제로 사용한 경우이다. 표면의 SEM 사진 역시  $\text{FeCl}_3$ 를 사용한 경우의 백금 담지량과 기공형성이  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 을 개시제로 사용

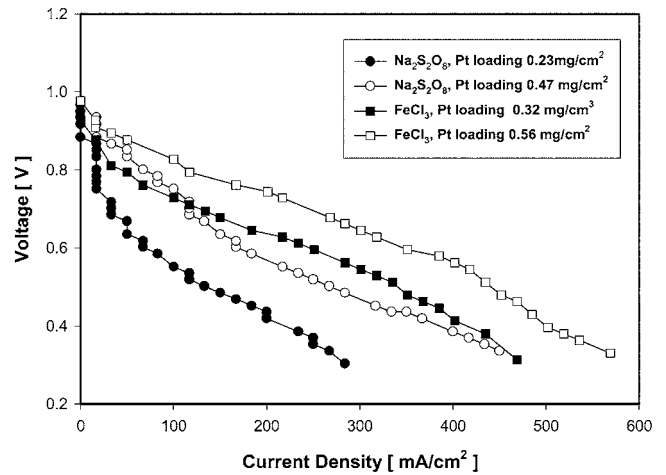


Fig. 10. I-V curves for Pt/PPy/Nafion electrode with different Pt loading.

한 경우보다 우수함을 알 수 있었으며, 표면의 백금 입자는 구형의 모양으로 형성되고 있고 백금층은 표면과 수직 방향으로 형성되고 있음을 확인할 수 있었다. 입자의 크기는 1  $\mu\text{m}$ 보다 작고 백금층도 3  $\mu\text{m}$  이하로 형성되고 있다. 이처럼 Fig. 9는 폴리피롤을 Nafion에 중합시켜 백금을 화학적으로 담지 할 경우, Nafion에 생성된 폴리피롤이 백금산 용액의 환원에 의해 생성되는 전자를 소모시킬 수 있는 물질로 작용할 수 있다는 것을 형상학적으로 잘 나타내고 있다.

### 3-3. 단위전지 성능 측정

폴리피롤이 중합된 Nafion 위에 형성된 백금촉매의 연료전지 응용성을 알아보기 위해 단위 셀에 대한 연료전지 성능을 측정하였다. 가습된 산소와 수소의 온도는 85  $^{\circ}\text{C}$ , 80  $^{\circ}\text{C}$  이었으며, 단위전지의 온도는 75  $^{\circ}\text{C}$ 로 하였다. 폴리피롤이 중합된 Nafion 막 위로의 촉매 층과 가스 확산층으로 구성된 단위 MEA 전극 면적은 2x2  $\text{cm}^2$ 로 제작하였다.

Fig. 10은 폴리피롤 중합시간이 30 min인 PPy/Nafion 복합체 막에 5 mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  용액 2, 4 ml의 부피로 제작한 Pt/PPy/Nafion 전극에 대한 단위전지 성능을 나타내었다. 전극은 Pt/PPy/Nafion 전극과 확산층으로 구성되어 있으며, 각 전극의 백금 담지량을 계산해 놓았다.  $\text{FeCl}_3$ 로 중합한 PPy/Nafion 복합체 막에 형성된 백금 촉매로 제작된 MEA 단위성능이  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 의 개시제로 제작된 전극보다 우수한 것을 알 수 있었다. 이러한 성능의 차이는 폴리피롤로 개질된 복합체 막의 양이온 전도도 차이에 의한 것이거나, 또는 형성된 백금의 양이나 활성에 의한 차이로 생각된다. 피롤 산화제로  $\text{FeCl}_3$ 로 사용한 경우 최대 연료전지 성능은 0.3 V에서 569  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류값을 나타내었고, 담지량이 많아질수록 더욱 큰 전류값을 나타내고 있다. 이는 Table 1에서 알 수 있듯이 같은 농도의 백금산 이온용액을 사용하였을 경우 백금 담지량이 많을수록 활성 비 표면적이 증가하며, 전극에서의 촉매활성이 높아짐을 보여주고 있다. 그러나 연료전지에서의 활성 비표면적은 반응 삼상대에 존재하는 활성 백금촉매에 의해 성능이 좌우되므로, CV로 평가된 백금 비표면적과는 차이가 있을 것으로 생각된다. 따라서 액상에서 진행된 CV 평가와 연료전지와의 성능을 직접적으로 연계시키기는 다소 무리가

있지만, 성능을 예측할 수 있는 1차적인 평가법으로는 유용할 것이다. Fig. 10에서처럼 폴리피롤로 개질된 Nafion 막에 백금촉매를 직접적으로 제조할 수 있었고 연료전지로의 응용가능성을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

피롤을 화학적 중합법으로 Nafion에 함침시켜 PPT/PPy/Nafion을 제조하여 전기화학적 특성 평가 및 연료전지 성능실험에 의하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 피롤을 화학중합법으로 Nafion에 중합하여 제조한 PPy/Nafion 막의 함수율은 피롤 중합 시간에 따라 감소하였으며, 이온 전도도는  $\text{FeCl}_3$ 를 개시제로 사용한 경우 일정하였으며  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 의 경우 감소하는 경향을 보였다. 또한, 피롤이 중합된 복합체 막은 폴리피롤의 전자 전도성을 띠는 특성에 의해 백금 산 용액의 환원반응에서 생성된 전자를 전달하는 역할로 작용하여 기존의 T-T법 보다 우수한 백금 함침을 얻을 수 있었다. 제조된 전극의 연료전지로의 응용을 검토한 결과,  $\text{FeCl}_3$ 를 개시제로 사용한 경우의 성능이 우수하였으며 연료전지의 성능곡선은 0.3 V에서  $569 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류값을 나타내었다.

#### 감 사

이 논문은 2003년도 학술진흥재단의 지원에 의해 연구되었으며 (KRF-2003-005-D00002) 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Shimidzu, T., Ohtani, A. and Honda, K., "Dual-Mode Behavior in Doping-Undoping of Polypyrrole with Alkanesulfonate," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**(8), 2885-2890(1988).
2. Yatsuda, Y., Sakai, H. and Osaka, T., "Anion Doping-undoping Process of Electrochemically Polymerized Polypyrrole Film," *The Chemical Society of Japan*, **7**, 1331-1336(1985).
3. Somani, R. R. and Radhakrishnan, S., "Electrochromic Materials and Devices: Present and Future," *Materials Chemistry and Physics*, **77**, 117-133(2002).
4. Naoi, K., Oura, Y., Maeda, M. and Nakamura, S., "Electrochemistry of Surfactant-Doped Polypyrrole Film(I): Formation of Columnar Structure by Electropolymerization," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(2), 417-422(1995).
5. Morita, M., Miyazaki, S., Ishikawa, M., Matsuda, Y., Tajima, H., Adachi, K. and Anan, F., "Layered Polyaniline Composites with Cation-Exchanging Properties for Positive Electrode of Rechargeable Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(1), L3-L5(1995).
6. Wang, L.-X., Li, X.-G. and Yang, Y. L., "Preparation, Properties and Applications of Polypyrroles," *Reactive & Functional Polymers*, **47**, 125-139(2001).
7. Hirano, S., Kim, J. and Srinivasan, S., "High Performance Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Sputter-deposited Pt Layer Electrodes," *Electrochimica Acta*, **42**(10), 1587-1593(1997).
8. Choi, W. C., Kim, J. D. and Woo, S. I., "Modification of Proton Conducting Membrane for Reducing Methanol Crossover in a Direct-Methanol Fuel Cell," *Journal of Power Sources*, **96**, 411-414(2001).
9. O'Hayre, R., Lee, S.-J., Cha, S.-W. and Prinz, F. B., "A Sharp Peak in the Performance of Sputtered Platinum Fuel Cells at Ultra-Low Platinum Loading," *Journal of Power Sources*, **109**, 483-493(2002).
10. Millet, P., Durand, R. and Pineri, M., "Preparation of New Solid Polymer Electrolyte Composite for Water Electrolysis," *J. Hydrogen Energy*, **15**(4), 245-253(1990).
11. Liu, R., Hev, W. H. and Fedkiw, P. S., "In Situ Electrode Formation on a Nafion Membrane by Chemical Platinization," *J. Electrochem. Soc.*, **139**(1), 15-23(1992).
12. Escribano, S. and Aldebert, P., "Electrodes for Hydrogen/Oxygen Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **77**, 318-323(1995).
13. Lee, S. J., Mukerjee, S., Mcbreen, J., Rho, Y. W., Kho, Y. T. and Lee, T. H., "Effects of Nafion Impregnation on Performances of PEMFC Electrodes," *Electrochimica Acta*, **43**(24), 3693-3701(1998).
14. Yoon, S. R., Hwang, G. H., Cho, W. I., Oh, I. H., Hong, S. A. and Ha, H. Y., "Modification of Polymer Electrolyte Membranes for DMFCs using Pd Films Formed by Sputtering," *J. of Power Source*, **106**, 215-223(2002).
15. Schwitzgebel, G. and Endres, F., "The Determination of the Apparent Diffusion Coefficient of HCl in Nafion-117 and Polypyrrole+ Nafion-117 by Simple Potential Measurements," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **386**, 11-16(1995).