

# 고분자 전해질 연료전지 캐소드용 코발트-폴리아닐린-탄소로 구성된 비귀금속 촉매의 제조 및 특성 평가

최종호\*

경일대학교 신재생에너지학과

(2013년 2월 16일 접수 : 2013년 2월 27일 채택)

## Synthesis and Characterization of Non-precious Metal Co-PANI-C Catalysts for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Cathodes

Jong-Ho Choi\*

Department of New and Renewable Energy, Kyungil University, Gyeongsan-si 712-701, Korea

(Received February 16, 2013 : Accepted February 27, 2013)

### 초 록

고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC) 상용화를 위해 해결해야 할 과제 중의 하나인 가격 저감을 이루기 위한 방법으로 백금 촉매를 대신할 비귀금속(non-precious metal) 촉매 제조에 관한 연구를 수행하였다. 비귀금속 촉매의 합성은 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)의 활성점으로 알려져 있는 코발트-질소(Co-N) 결합을 형성하기 위해 질소를 포함하는 폴리아닐린(PANI)과 코발트염(Co precursor), 그리고 카본 블랙(C)을 일정한 비율대로 혼합한 후 특별한 열처리 과정 없이 단순한 화학적 환원법에 제조되었다. 제조된 Co-PANI-C 복합 촉매의 구조 분석을 위해 X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)과 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA)을 실시하였고, ORR에 대한 활성을 평가하기 위해 rotating disk electrode(RDE) 및 rotating ring disk electrode(RRDE) 측정을 수행하였다. 그 결과 Co-PANI-C 복합 촉매는 ORR반응에 대한 개시 전압은 백금 촉매보다 60 mV 밖에 낮지 않은 값을 보였지만, 반응에 의해 발생하는 환원 전류는 여전히 백금 촉매보다 낮은 값을 보였다. 이 밖에도 전극 회전 속도에 따른 ORR 특성 변화, 전압 사이클 회수에 따른 내구성 변화, 연료전지 적용 시 성능 변화에 대해 논의할 것이다.

**Abstract :** In order to overcome the cost issue for commercialization of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC), this research was conducted for replacing platinum cathode catalyst with non-precious metal catalyst. The non-precious metal catalyst (Co-PANI-C) was synthesized by the simple reduction method with polyaniline (PANI), carbon black, and cobalt precursor without any heat treatment. Characterization of new Co-PANI-C composite catalysts was done by the measurement of X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA) for structure analysis and performed by rotating disk electrode (RDE) and rotating ring disk electrode (RRDE) for electrochemical analysis. As a result, Co-PANI-C catalyst showed 60 mV lower on-set potential for oxygen reduction reaction (ORR) than Pt/C catalyst, but the overall reduction current of Co-PANI-C catalysts by ORR was still smaller than that of Pt/C. In addition, the ORR behavior of Co-PANI-C catalysts depending on the rotation speed of electrode and the stability of Co-PANI-C catalyst under potential cycling and the performance of fuel cell conditions are also discussed.

**Keywords :** Non-precious metal catalyst, Polyaniline, Cobalt, Oxygen reduction reaction.

\*E-mail: jchoi@kiu.ac.kr

## 1. 서 론

연료전지는 연료의 화학에너지를 전기화학적 산화 환원반응에 의해 직접 전기를 발생시키는 에너지 발생 장치로서, 소형전자기기의 전원에서부터 대형 발전 용에 이르기까지 다양한 응용분야를 가지고 있다. 특히 고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 이산화탄소 배출 과다로 인해 발생하는 온실 효과에 따른 여러 가지 폐해가 대두되는 가운데 화석 연료를 대신할 목적으로 자동차 동력 원과 건물용 에너지 공급원으로 최근 더욱 각광받고 있다.<sup>1-4)</sup> 하지만 이러한 PEMFC가 상용화되기 위해서는 연료전지 전극에 백금 또는 백금계 촉매를 상당량 사용하기 때문에 고비용이라는 문제점을 해결해야만 한다.<sup>5-7)</sup> 이론적으로는 애노드(anode)와 캐소드(cathode) 양쪽 전극에 사용되는 모든 백금이 대체되어야 하지만 캐소드에 사용되는 백금 촉매만이라도 비백금계(non-platinum) 촉매로 대체될 수 있다면 PEMFC 가격을 낮추는데 크게 기여할 수 있다. 이는 애노드에서 수소의 산화반응은 비교적 빨리 진행되는 반면, 캐소드에서의 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)은 상대적으로 반응 속도가 느려 매우 많은 양의 백금 촉매가 필요하기 때문이다.<sup>8)</sup> 따라서 높은 ORR 활성을 가지는 비백금계 촉매 개발에 많은 연구들이 집중되고 있다. 현재까지 개발된 비백금계 촉매는 크게 금속산화물, 금속 칼코겐 화합물, 전이금속과 고분자의 복합체 등이 있으나 본 연구에서는 값비싼 귀금속 촉매가 전혀 포함되지 않는 비귀금속(non-precious metal) 촉매 개발에 중점을 두고자 한다.<sup>9-14)</sup>

비귀금속 촉매 개발의 역사를 살펴 보면 초기에는 전이금속을 포함하는 거대고리분자(macrocycles)들을 열분해하여 제조된 촉매를 사용하였으나 만족할만한 수준의 활성과 안정성을 확보할 수 없었다.<sup>15-19)</sup> 이를 극복하기 위해 촉매 제조 시에 사용되는 변수들을 조절하여 활성과 안정성을 향상시키기 위한 연구들이 많이 시도되었다. 예를 들면, 암모니아, 아세트로니트릴, 아민 등 질소를 포함하는 화학종을 바꾸거나 황산염, 질산염, 아세트산염, 염화물 등의 전이금속을 포함하는 무기염을 바꾸거나 다양한 종류의 카본을 사용하는 등의 방식으로 연구가 진행된 바 있고 아직도 여전히 진행 중이다.<sup>20-26)</sup> 이러한 연구로부터 얻은 결론을 종합해 보면 질소(N), 카본(C), 전이금속(Me)을 포함하는 혼합물을 열처리만 하면 ORR에 대한 활성을 지니는 촉매를 제조할 수는 있다는 것이고 ORR 반응에 대한 활성점은 Me-N 결합이라는 것이다. 다만 그 촉매의 활성과 내구성은 합성에 사용되는 금속염과 합성법에 따라 크게 좌우될 수 있다고 보고되고 있다.<sup>27-29)</sup>

대부분의 문헌이 비귀금속 촉매 제조를 위해 열분해 또는 열처리 공정을 도입하여 제조하는 것과 달리 본 연구에서는 질소를 포함하는 전도성 고분자로 폴리 아닐린(polyaniline, PANI)을 선택하고 코발트염과 카본블랙을 이용하여 기존의 열분해 과정이 제거된 단순한 화학적 환원법을 통해 코발트-폴리안일린-탄소(Co-PANI-C) 복합 촉매를 제조하는 연구를 수행하였다. 또한 제조된 Co-PANI-C 복합 촉매를 이용하여 다양한 조건에서 ORR 반응에 대한 활성과 실제 연료전지 성능을 평가하고 그 결과를 통해 더 나은 비귀금속 촉매를 제조하는데 필요한 정보를 확인하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 비귀금속 복합촉매의 제조

유리 소재의 3구 플라스크에 150 mL 증류수를 채우고 일정량의 카본 블랙(Vulcan XC 72)를 녹인 후 1시간 이상 교반한다. 이 용액의 온도를 75°C로 올린 후 폴리안일린(PANI)과 질산코발트( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )를 차례로 녹이고 반응 용액을 2시간 이상 교반한다. 코발트 이온을 환원시키기 위해 수소화붕소나트륨( $\text{NaBH}_4$ )과 수산화나트륨( $\text{NaOH}$ )을 증류수에 녹여 제조된 환원제를 20 mL씩 반응용액에 반복적으로 투입한 후 pH 값을 관찰한다. pH 값이 11이 되면 반응이 종료된 것을 의미하므로 환원제 투입을 종료한 후 30분 이상 교반을 지속한 후 반응을 종결한다. 침전된 촉매는 여과하고 증류수를 이용한 세척과정을 여과된 용액의 pH가 7이 될 때까지 반복적으로 수행한다. 최종적으로 여과된 복합촉매는 90°C에서 12시간 이상 진공 건조하여 얻는다. 제조된 복합 촉매는 구조 분석을 위해 XRD와 TGA 측정을 실시한다.

### 2.2. 비귀금속 복합촉매의 산소환원반응 활성 테스트

ORR에 대한 활성테스트는 일반적인 삼전극 셀을 이용하여 수행되었다. 기준전극은 은/염화은( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) 전극을 사용하였고, 상대전극은 백금망(Pt mesh)를 사용하였다. 작업전극은 glass carbon rotating-ring disk 전극(PINE RRDE GC tip)을 사용하였고, 10-20  $\mu\text{g}$ 의 촉매를 전극 위에 증착시켜 건조 시킨 후 ORR 활성 테스트를 실시하였다. 전해질 용액은 0.1 M 과염소산( $\text{HClO}_4$ )를 사용하였고, 필요에 따라 질소 가스와 산소 가스를 30분 이상 각각 퍼징(purging)하여 질소 또는 산소로 포화된 전해질 용액 하에서 RDE 또는 RRDE 테스트를 실시하였다.

RRDE 실험에서는 링 전극의 전압을 1.0 V로 고정하였으며, 전극 회전 속도는 400 rpm에서부터 3600 rpm까지 변화시키며 실험을 수행하였다. ORR 반응 시 촉

매에 의한 과산화수소 발생률은 아래의 식에 의해 계산하였다.

$$H_2O_2(\%) = 200 \times \frac{I_R/N}{I_D + I_R/N}$$

여기에서,  $I_R$ 과  $I_D$ 는 각각 실험을 통해 측정되어 있는 링전류와 디스크 전류값이며,  $N$ 값은 RDE의 collection efficiency로, 생산자에 의해 제공되는 37%를 사용하였다.

### 2.3 MEA 제조 및 연료전지 테스트

Membrane-electrode assembly(MEA)는 Nafion® 1135 전해질 막 한 쪽(anode)에 상용 Pt/C(40 wt%) 촉매를 직접 코팅하고 다른 한 쪽(cathode)에 상용 Pt/C또는 제조된 복합 촉매(Co-PANI-C)를 직접 코팅하여 제조하였다. 촉매 잉크는 증류수에 일정량의 Pt/C 촉매 또는 복합촉매(Co-PANI-C)와 5% Nafion®을 첨가하여 90 초 동안 초음파 분쇄기를 이용하여 분산시킨 후 hand-painting을 통해 직접 전해질 막에 코팅하였다. 사용된 MEA의 활성면적은  $5 \text{ cm}^2$ 이었으며, anode 촉매 사용량은  $0.4 \text{ mg cm}^{-2}$ 으로 동일하였으나 cathode 촉매 사용량은 Pt/C 촉매의 경우  $0.4 \text{ mg cm}^{-2}$ , 복합촉매(Co-PANI-C)는  $2.0 \text{ mg cm}^{-2}$ 을 사용하였다. 제조된 MEA를 기체 확산층과 함께 연료전지 측정 셀에 체결된 후 연료전지 성능 평가를 실시하였다.

연료전지 성능 곡선은 연료전지 평가 장치를 이용해 기록되었으며 수소와 공기의 유량은 각각 300 sccm와 466 sccm이었고, 수소와 공기는 모두 충분히 가습된 상태로 공급되었다. 연료전지 장기 성능 측정의 경우 0.4 V를 가해면서 시간에 따른 전류의 변화를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 합성된 비귀금속 복합촉매(Co-PANI-C)와 비교 가능한 몇 가지 촉매들에 대한 XRD 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 우선 Co-PANI-C 합성에 사용된 폴리아닐린(PANI)의 XRD 결과를 살펴 보면  $25^\circ$ 와  $28^\circ$  근처에 중첩된 피크들이 관찰되는데 이는 PANI 자체의 특성 피크로 알려져 있다.<sup>30)</sup> 이러한 PANI을 탄소에 담지한 후의 XRD 결과를 살펴보면  $25^\circ$ 와  $45^\circ$  근처에 폭넓은 피크들이 관찰되는데 이것은 본 합성에 사용된 카본 블랙(Vulcan XC72)의 고유 특성 피크에 해당하며, 특히  $25^\circ$  근처의 피크들은 PANI의 특성 곡선과 중첩되기 때문에 좀더 폭넓게 나타났다.<sup>31)</sup> 이에 반해 최종 합성된 Co-PANI-C의 경우 합성에 사용된 카본 블랙이나 PANI의 특성 피크들이 많이 줄어들어

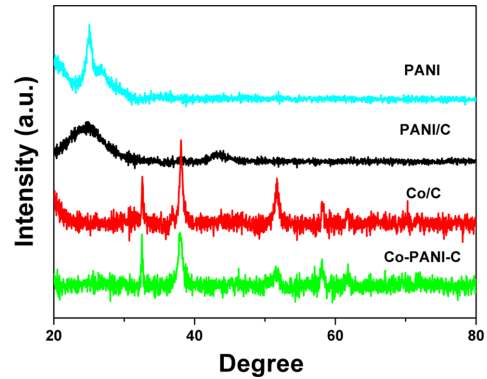


Fig. 1. XRD patterns of each catalyst.

명확하게 관찰되지 않은 반면, 새로운 특성 피크들이  $32.6^\circ$ ,  $38.1^\circ$ ,  $51.6^\circ$ ,  $58.1^\circ$  근처에서 관찰되었다. 이것은 촉매에 사용된 코발트의 피크 때문이라 판단되어 문헌을 조사해 본 결과 촉매에 존재하는 코발트의 결정 구조를 어느 것 하나라고 명확히 규정하기는 어렵지만, Co, CoO,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  형태로 혼재되어 있음을 확인할 수 있었다.<sup>32)</sup> 비교를 위해 동일한 방법으로 카본 블랙에 코발트만 담지한 촉매(Co/C)를 제조하여 XRD를 확인한 결과, Co-PANI-C의 피크들과 유사하게 관찰되었다. 이 결과만을 본다면 Co-PANI-C 내에 코발트 성분의 존재 유무는 확인할 수 있지만 PANI와 카본 블랙의 존재 유무는 확인할 수 없었다. 하지만 Fig. 2에 제시된 TGA 결과를 살펴보면 Co/C과 Co-PANI-C의 열적 거동이 다른 것으로 나타났다. 이러한 결과를 바탕으로 본 실험을 통해 제조된 비귀금속 복합촉매 Co-PANI-C는 정확한 결정 구조를 규명할 수 없지만, 코발트 성분이 함유되어 있고 PANI와 카본 블랙으로 이루어진 신규 복합촉매가 제조되었음을 확인할 수 있었다.

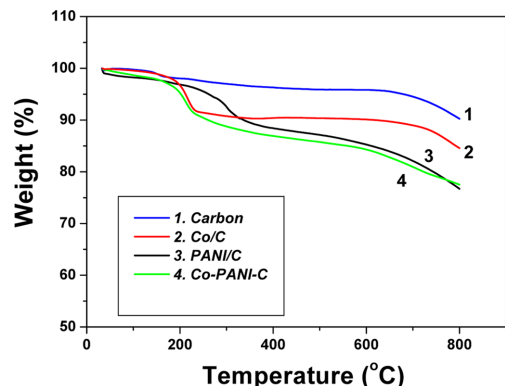


Fig. 2. Thermogravimetric analysis results of each catalyst.

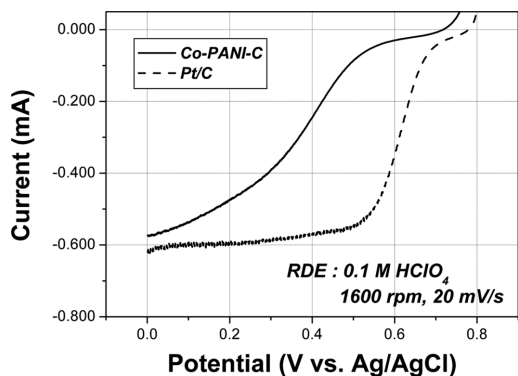


Fig. 3. Current-potential curves for oxygen reduction reaction on Pt/C and Co-PANI-C at room temperature in  $O_2$ -saturated 0.1 M  $HClO_4$ . Measurements were carried out at a scan rate of  $20 \text{ mV s}^{-1}$  and rotation speed of 1600 rpm.

Co-PANI-C 촉매의 ORR에 대한 활성을 평가하기 위해 수행된 RDE 결과를 Fig. 3에 제시하였다. 활성의 비교를 위해 현재까지 ORR에 대한 활성이 가장 우수하다고 알려진 백금 촉매(Pt/C)와 비교해 보면, 우선 ORR에 대한 개시전압(on-set potential)은 Pt/C와 Co-PANI-C 촉매의 경우 각각 0.718 V와 0.780 V(이하 Ag/AgCl 전극 기준)으로 나타났다. 백금과 같은 귀금속 촉매를 전혀 사용하지 않았음에도 불구하고 Co-PANI-C 촉매의 ORR에 대한 개시전압이 Pt/C 촉매에 비해 0.06 V 정도 밖에 차이가 나지 않는다는 것은 ORR에 대한 개시능력은 백금과 큰 차이가 없다는 것을 의미한다. 하지만 ORR에 대한 우수한 촉매가 갖추어야 할 요건은 ORR 반응이 좀 더 높은 전압에서 시작되고, 또한 동일한 전압 하에서 많은 전류를 발생해야 한다. 이를 확인하기 위해 일정한 전류(0.3 mA)가 발생하는 각 촉매의 전압을 비교해보면 Pt/C의 경우 0.612 V이지만, Co-PANI-C의 경우 0.368 V 밖에 되지 않음을 알 수 있었다. 뿐만 아니라 Pt/C의 경우 0.4 V 이하에서 공급되는 산소의 부족으로 나타나는 확산에 의한 전류 제한 영역(diffusion-limited current region)이 관찰되는 반면 Co-PANI-C의 경우는 가해지는 전압이 0 V까지 내려오더라도 확산에 의한 전류 제한 영역이 관찰되지 않았다. 따라서 Co-PANI-C 촉매의 경우 ORR에 대한 개시 능력은 Pt/C와 비슷할 정도의 활성을 갖고 있지만 반응속도 측면에서는 아직 Pt/C에 비해 많이 부족하고 개선해야 할 여지가 있다는 것을 확인할 수 있었다.

Co-PANI-C 촉매의 ORR에 대한 RRDE 테스트를 수행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(b)의 디스크전류( $I_{\text{disk}}$ )는 ORR에 의해 발생하는 환원전류를 측

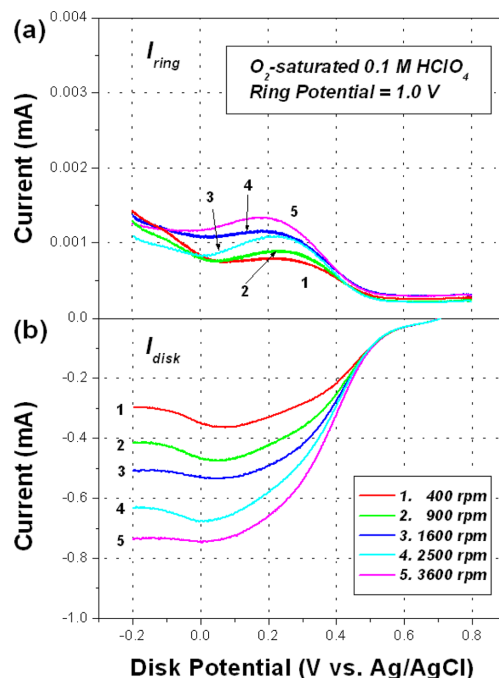


Fig. 4. RRDE curves for oxygen reduction reaction on Co-PANI-C catalysts (a) Ring currents; and (b) Disk currents. Measurements were carried out in an  $O_2$ -saturated 0.1 M  $HClO_4$  solution at a scan rate of  $10 \text{ mV s}^{-1}$  with different rotation speed.

정한 결과이며, Fig. 4(a)의 링전류( $I_{\text{ring}}$ )는 ORR의 부반응으로 인해 발생한 과산화수소( $H_2O_2$ )를 ring 전극에 1.0 V를 가함으로써 물( $H_2O$ )로 산화시킬 때 발생하는 산화전류를 측정된 값으로, ORR에 대한 활성과 ORR 반응으로 인해 발생하는 과산화수소가 발생률 보여 주는 척도가 된다. Fig. 4로부터 전체적으로 전극 회전 속도(rpm)가 증가할 따라 발생하는 디스크전류는 증가함을 알 수 있다. 이것은 전극 회전 속도가 증가함에 따라 전극 표면에 공급되는 산소의 양이 증가하기 때문이다. 이에 반해 링전류의 경우, 전극 회전 속도에 따라 디스크전류가 크게 변화하지 않는 전압 영역(0.4 V 이상)에서는 큰 변화를 나타내지 않았지만, 전극 회전 속도에 따라 디스크전류가 크게 변화하는 전압영역(0.4 V 이상)에서는 링전류 역시 증가하는 경향을 보였다. 이것은 더 많은 산소가 환원될수록 완전히 물로 산화되는 4-전자 환원반응에 비해 반응중간체인 과산화수소가 발생하는 2-전자 환원반응의 발생 빈도가 커짐을 알 수 있다. 이 결과를 바탕으로 Co-PANI-C 촉매에 의해 ORR 반응에 참여한 전자 수와 과산화수소 발생률을 계산한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 전압이 아주 높거나 낮을 때를 제외한 0.0~0.4 V 이

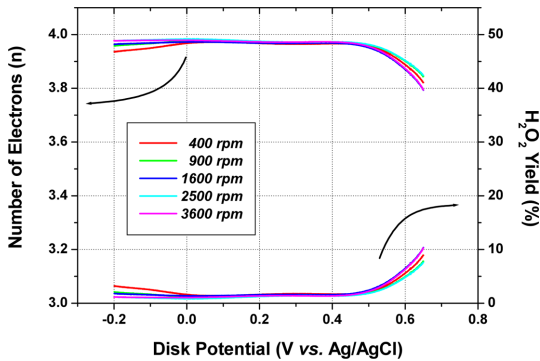


Fig. 5. Calculated values of number of electron involved with oxygen reduction reaction and %  $\text{H}_2\text{O}_2$  generated as defined in the text.

하에서 Co-PANI-C 촉매에 의해 진행된 ORR에 참여한 전자 수는 약 3.95개이었으며 과산화수소 발생률은 1.5% 이하인 것으로 나타났다. 이것은 백금 촉매의 경우 과산화수소 발생률이 0.5% 이하인 것에 비하면 그리 크지 않은 값이라 생각할 수도 있지만, 백금 촉매에 의해 발생한 소량의 과산화수소로 인해 촉매층 및 전해질 막의 성능 저하가 크게 나타나는 것으로 보고되고 있으므로, Co-PANI-C 촉매의 과산화수소 발생률은 더 개선되어야 한다.<sup>33,34)</sup>

새롭게 합성된 Co-PANI-C 촉매의 안정성을 테스트하기 위해 RDE 측정 시 일정 구간의 전압 영역(0.2~0.8 V)을 반복적으로 순환하는 사이클 회수에 따른 전기화학적 활성 변화를 측정하고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Co-PANI-C 촉매의 경우 ORR에 대한 개시전압이 초기에 0.718 V인 것에 비해 사이클 회수가

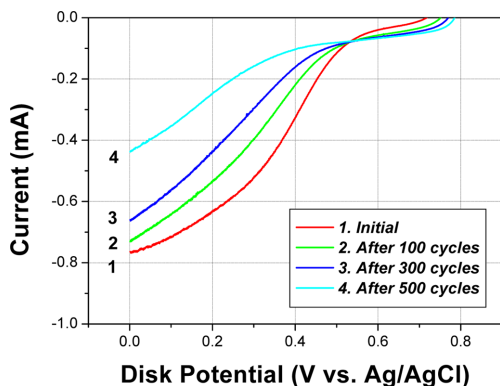


Fig. 6. Change of current-potential curves for oxygen reduction reaction on Co-PANI-C in  $\text{O}_2$ -saturated 0.1 M  $\text{HClO}_4$  after potential cycling. Measurements were carried out at a scan rate of  $20 \text{ mV s}^{-1}$  and rotation speed of 1600 rpm.

100회, 300회, 500회로 증가할수록 0.752 V, 0.771 V, 0.786 V로 오히려 증가하였다. 이에 반해 일정한 전압이 0.4 V에서 발생하는 환원 전류는 초기에 0.326 mA인 것에 비해 사이클 회수가 증가함에 따라 0.220 mA, 0.161 mA, 0.104 mA로 감소하였다. Co-PANI-C 촉매의 개시전압이 증가하는 것은 복합 촉매 내부에서 산화물 형태로 존재하는 코발트들이 사이클 과정 중에 일부 환원되기 때문이며, 환원전류가 감소하는 이유는 ORR에 대한 활성점으로 작용하는 코발트와 폴리아닐린 사이의 결합이 아직 견고하지 못하기 때문에 사이클을 반복함에 따라 코발트가 환원과 산화를 반복하는 과정에 일부가 녹아나오면서 발생하는 일이라 판단된다. 이것은 코발트와 폴리아닐린 사이의 결합력 강화 연구를 통해 해결되어야 할 문제점으로 파악되지만 이 정도의 성능 감소는 순수한 코발트만 사용한 경우에 비해 그 안정성이 개선된 것으로, 코발트와 폴

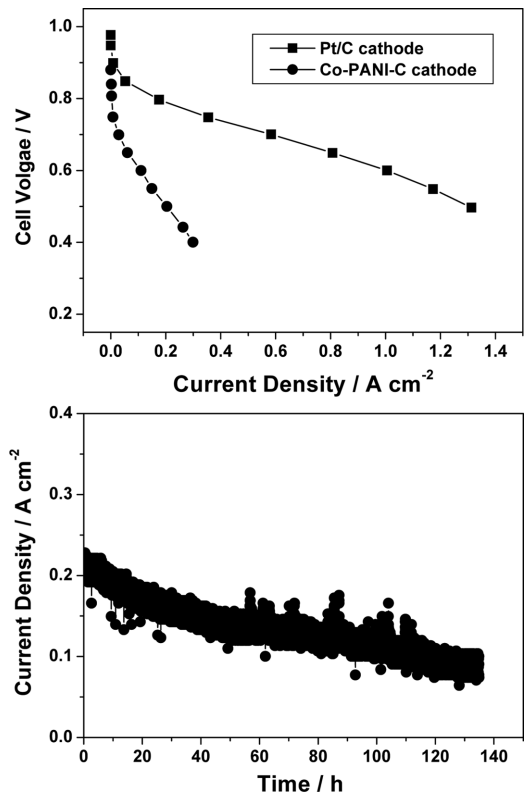


Fig. 7. (a)  $\text{H}_2$ -air fuel cell polarization data using Co-PANI-C and Pt/C as the cathode and (b)  $\text{H}_2$ -air constant-voltage operation of MEA with Co-PANI-C catalyst at 0.40 V. Anode:  $\text{H}_2$  humidified at  $85^\circ\text{C}$ ,  $300 \text{ mL min}^{-1}$ , no backpressure. Cathode: air humidified at  $75^\circ\text{C}$ ,  $466 \text{ mL min}^{-1}$ , no backpressure. Cell temperature:  $80^\circ\text{C}$ . Membrane: Nafion 1135.

리아닐린의 결합 형성이 원활히 이루어진 것임을 알 수 있다.

마지막으로 Co-PANI-C 촉매를 연료전지 캐소드 촉매로 사용하여 얻은 연료전지 성능 결과를 Pt/C 촉매의 성능과 비교하여 Fig. 7에 나타내었다. 앞선 전기화학적 특성 분석으로부터 Co-PANI-C 촉매가 Pt/C 촉매 성능의 50% 수준을 될 수 있을 것이라 기대되었으나, 실제 연료전지를 구동하여 얻은 결과는 더 큰 차이를 나타내는 것으로 나타났다. 예를 들면, Pt/C 촉매의 개방회로전압(OCV)은 0.98 V이나 Co-PANI-C 복합체 촉매의 OCV는 0.88 V에 불과했으며, 0.7 V에서 발생하는 전류는 각각  $584 \text{ mA cm}^{-2}$ 와  $29.3 \text{ mA cm}^{-2}$ 로 여전히 상당한 큰 차이를 보였다. 뿐만 아니라 Fig. 7(b)에 나타난 것처럼 Co-PANI-C 복합체 촉매의 경우 일정 전압(0.4 V) 하에서 장기간 운전했을 때 130 시간 운전했음에도 불구하고 초기 성능의 50% 이상 감소하는 것으로 나타났다. 촉매의 성능과 안정성 측면에서 여전히 개선해야 할 부분이 많이 남아 있기는 하지만, 본 연구에서는 폴리아닐린, 탄소, 코발트 전구체를 이용하여 열분해 없이 간단한 환원법에 의해 코발트-폴리아닐린-탄소(Co-PANI-C) 복합 촉매를 성공적으로 합성함으로써 ORR에 대해 비교적 높은 활성을 가지는 촉매를 제조할 수 있었다.

#### 4. 결 론

고분자 전해질 연료전지 캐소드에 사용되는 백금을 대체하기 위해 코발트, 폴리아닐린, 카본블랙으로 이루어진 Co-PANI-C 복합촉매 제조에 관한 연구를 수행하였다. 그 결과 기존의 비귀금속 촉매 제조 공정에 필수적으로 사용되는 열분해 과정없이, 단순한 화학적 환원방법에 의해 Co-PANI-C 복합촉매를 제조할 수 있었다. XRD와 TGA 분석 결과 Co-PANI-C 복합촉매의 명확한 결정 구조는 알 수 없으나 폴리아닐린과 탄소, 코발트가 서로 결합된 상태라는 것은 확인할 수 있었고 일부의 코발트는 산화물 형태로 존재함을 확인할 수 있었다. ORR 반응에 대한 활성을 RDE와 RRDE를 통해 평가한 결과 Pt/C에는 여전히 미치지 못하지만 ORR에 대해 상당히 높은 개시전압을 보였으며 ORR로 인한 과산화수소 발생률도 1.5% 이하에 그치는 것으로 나타났다. 반면 Co-PANI-C 복합촉매에 의해 발생한 환원전류가 확산에 의한 전류 제한 영역에 미치지 못할 만큼 크지 않은 것으로 보아 촉매 활성을 증가시켜야 할 여지가 많이 남아 있음을 보여 준다. 또한 Co-PANI-C 복합촉매를 RDE 실험에서 사이클을 수백 회 이상 반복한 후 나타난 결과에 따르면, 사이클이 반복될수록 ORR에 따른 개시전압은 증가하지만

환원전류가 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 성능 변화에 따른 촉매 구조 변화를 분석하는 것은 현재 진행 중이며, 이러한 결과가 제시된다면 향후 촉매의 활성과 안정성이 개선된 Co-PANI-C 복합촉매를 제조할 수 있는 밑바탕이 될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 경일대학교 신입교원정착연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

#### 참고문헌

1. A. S. Arico, S. Srinivasan, and V. Antonucci, 'DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development', *Fuel Cells*, **1**, 133 (2001).
2. K. Kordesch and G. Simader, "Fuel Cells and their Applications" Wiley-VCH, Weinheim (1996).
3. S. Wasmus and A. Kuver, 'Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review', *J. Electroanal. Chem.*, **461**, 14 (1999).
4. M. P. Hogarth and G. A. Hards, 'Direct Methanol Fuel Cells: Technological Advances and Further requirements', *Plat. Met. Rev.*, **40**, 150 (1996).
5. D. J. Berger, 'Fuel cells and precious-metal catalysts', *Science*, **286**, 49 (1999).
6. T. A. Semelsberger and R. L. Borup, 'Fuel effects on start-up energy and efficiency for automotive PEM fuel cell systems', *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**, 425 (2005).
7. J. Xie, D. L. Wood, K. L. More, P. Atanassov, and R. L. Borup, 'Microstructural changes of membrane electrode assemblies during PEFC durability testing at high humidity conditions', *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1011 (2005).
8. A. J. Appleby, 'Electrocatalysis of aqueous dioxygen reduction', *J. Electroanal. Chem.*, **357**, 117 (1993).
9. M. Hayashi, H. Uemura, K. Shimano, N. Miura, and N. Yamazoe, 'Reverse micelle assisted dispersion of lanthanum manganite on carbon support for oxygen reduction cathode', *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A158 (2004).
10. J.-H. Choi, 'Effect of electrochemical reduction of ruthenium black cathode catalyst on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells', *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **14**, 110 (2011).
11. N. Alonso-Vante, P. Bogdanoff, and H. Tributsch, 'On the origin of the selectivity of oxygen reduction of ruthenium-containing electrocatalysts in methanol-containing electrolyte', *J. Cat.*, **190**, 240 (2000).
12. T. J. Schmidt, U. A. Paulus, H. A. Gasteiger, N. Alonso-Vante, and R. J. Behm, 'Oxygen reduction on  $\text{Ru}_{1.92}\text{Mo}_{0.08}\text{SeO}_4$ , Ru/carbon, and Pt/carbon in pure and methanol-containing electrolytes', *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2620 (2000).
13. K. Kwon, 'Composition survey and analysis of non-Pt

- oxygen reduction catalysts for proton exchange membrane fuel cells', *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **15**, 12 (2012)
14. M. Lefèvre, J. P. Dodelet, and P. Bertrand, 'O<sub>2</sub> reduction in PEM fuel cells: activity and active site structural information for catalysts obtained by the pyrolysis at high temperature of Fe precursors', *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11238 (2000).
  15. G. Faubert, G. Lalande, R. Côté, D. Guay, J. P. Dodelet, L.T. Wenga, P. Bertrand, and G. Dénès, 'Heat-treated iron and cobalt tetraphenylporphyrins adsorbed on carbon black: Physical characterization and catalytic properties of these materials for the reduction of oxygen in polymer electrolyte fuel cells', *Electrochim. Acta*, **41**, 1689 (1996).
  16. M. Bron, J. Radnik, M. Fieber-Erdmann, P. Bogdanoff, and S. Fiechter, 'EXAFS, XPS and electrochemical studies on oxygen reduction catalysts obtained by heat treatment of iron phenanthroline complexes supported on high surface area carbon black', *J. Electroanal. Chem.*, **535**, 113 (2002).
  17. G. Faubert, R. Cote, J. P. Dodelet, M. Lefevre, and P. Bertrand, 'Oxygen reduction catalysts for polymer electrolyte fuel cells from the pyrolysis of Fe<sup>(III)</sup> acetate adsorbed on 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic dianhydride', *Electrochim. Acta* **44**, 2589 (1999).
  18. S. L. Gojkovic, S. Gupta, and R. F. Savinell, 'Heat-treated iron(III) tetramethoxyphenyl porphyrin chloride supported on high-area carbon as an electrocatalyst for oxygen reduction: Part II. Kinetics of oxygen reduction', *J. Electroanal. Chem.*, **462**, 63 (1999).
  19. G. Lalande, G. Faubert, R. Cote, D. Guay, J. P. Dodelet, L.T. Weng, and P. Bertrand, 'Catalytic activity and stability of heat-treated iron phthalocyanines for the electroreduction of oxygen in polymer electrolyte fuel cells', *J. Power Sources*, **61**, 227 (1996).
  20. S. Maldonado and K. J. Stevenson, 'Direct preparation of carbon nanofiber electrodes via pyrolysis of iron(II) phthalocyanine: electrocatalytic aspects for oxygen reduction', *J. Phys. Chem. B*, **108**, 11375 (2004).
  21. G. Wu, Z. Chen, K. Artyushkova, F. H. Garzon, and P. Zelenay, 'Polyaniline-derived non-precious catalyst for the polymer electrolyte fuel cell cathode', *ECS Trans.*, **16**, 159 (2008).
  22. G. Wu, C. Dai, D. Wang, D. Li, and N. Li, 'Nitrogen-doped magnetic onion-like carbon as support for Pt particles in a hybrid cathode catalyst for fuel cells', *J. Mater. Chem.*, **20**, 3059 (2010).
  23. V. Nallathambi, J. W. Lee, S. P. Kumaraguru, G. Wu, and B. N. Popov, 'Development of high performance carbon composite catalyst for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells', *J. Power Sources*, **183**, 34 (2008).
  24. M. Lefevre, E. Proietti, F. Jaouen, and J. P. Dodelet, 'Iron-based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells', *Science*, **324**, 71 (2009).
  25. P. H. Matter, E. Wang, and U. S. Ozkan, 'Preparation of nanostructured nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction from SiO<sub>2</sub><sup>-</sup> and MgO<sup>-</sup> supported metal particles', *J. Catal.*, **243**, 395 (2006).
  26. F. Jaouen, J. Herranz, M. Lefevre, J. P. Dodelet, U. I. Kramm, I. Herrmann, P. Bogdanoff, J. Maruyama, T. Nagaoka, A. Garsuch, J. R. Dahn, T. Olson, S. Pylypenko, P. Atanassov and E. A. Ustinov, 'Cross-laboratory experimental study of non-noble-metal electrocatalysts for the oxygen reduction reaction', *ACS Appl. Materials & Interfaces*, **1**, 1623 (2009).
  27. D. Villers, X. Jacques-Bedard, and J. P. Dodelet, 'Fe-based catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cells: Pretreatment of the carbon support', *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1507 (2004).
  28. G. Wu, K. Artyushkova, M. Ferrandon, A.J. Kropf, D. Myers and P. Zelenay, 'Performance durability of polyaniline-derived non-precious cathode catalysts', *ECS Trans.*, **25**, 1299 (2009)
  29. R. Bashyam and P. Zelenay, 'A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells', *Nature*, **443**, 63 (2006).
  30. S. Khasim, S. C. Raghavendra, M. Revanasiddappa, K. C. Sajjian, M. Lakshmi and M. Faisal, 'Synthesis, characterization and magnetic properties of polyaniline/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites', *Bull. Mater. Sci.*, **34**, 1557 (2011).
  31. M. Carmo, A. R. dos Santos, J. G. R. Poco, and M. Linardi, 'Physical and electrochemical evaluation of commercial carbon black as electrocatalysts supports for DMFC applications', *J. Power Sources*, **173**, 860 (2007).
  32. G. P. Glaspell, P. W. Jagodzinski, and A. Manivannan, 'Formation of cobalt nitrate hydrate, cobalt oxide, and cobalt nanoparticles using laser vaporization controlled condensation', *J. Phys. Chem. B*, **108**, 9604 (2004).
  33. U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H.A. Gasteiger, and R. J. Behm, 'Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study', *J. Electroanal. Chem.*, **495**, 134 (2001).
  34. V. Prabhakaran, C. G. Arges, and V. Ramani, 'Investigation of polymer electrolyte membrane chemical degradation and degradation mitigation using in situ fluorescence spectroscopy', *PNAS*, **109**, 1029 (2012).