

## 폴리피롤 매트릭스에 안정화된 코발트 이온의 산소 환원 반응 특성

안지은\*, 김현중, 복혜미, 강경륜, 한명근, 김한성<sup>1</sup>  
 한국생산기술연구원, <sup>1</sup>연세대학교 화학공학과  
 (jeyjl@hanmail.net\*)

### Stabilized cobalt species in polypyrrole matrix for oxygen reduction reaction in acidic media

Jieun Ahn\*, Hyun-Jong Kim, Haemi Bok, Kyungryun Kang, M.K. Han, Hansung Kim<sup>1</sup>  
 Korea Institute of Industrial Technology, <sup>1</sup>Yonsei University  
 (jeyjl@hanmail.net\*)

#### 1. 서론

연료전지는 기존의 화학적 원리를 이용한 동력 발생 장치와 달리 전기화학적 반응원리를 이용하여 직접적으로 전기를 생산하기 때문에 동력 효율이 높다. 순수한 수소를 연료로 사용하는 경우, 물과 열만의 부산물을 내기 때문에 청정에너지로 각광을 받고 있는 신재생 에너지 중 한 분야이다. 연료전지의 응용범위 중 가장 활발하게 연구가 진행되며 상업적으로도 가장 근접한 분야는 고분자 전해질 연료전지이다. 이를 상용화하기 위해선 촉매의 성능, 가격, 내구성 등의 개선이 필요하다. 백금 촉매를 대체하기 위한 비백금계 촉매 물질로서 금속산화물, 칼코젠 화합물, 유기금속착체 등이 사용된다. 포피린과 프탈로시아닌과 같이 4개의 질소 원자(전이금속-N4)를 함유하고 있는 메크로사이클릭 리간드와의 전이금속 복합체가 많이 연구되고 있다. 본 연구에서는 전도성 탄소 지지체로서 카본나노튜브를 사용하였고, 그 표면에 질소 함유 유기물로 Ppy을 선택하여 촉매를 합성하였다. 그리고 비백금계 코발트 전이금속을 분산시켜 금속-N4 메크로사이클릭 복합체를 합성하고, 산소환원반응을 측정하여 고분자 전해질 연료전지의 산소극 촉매로써 응용하고자 하였다.

#### 2. 실험방법

카본나노튜브(CNT)를 염산과 질산을 혼합한 용액에 80°C 로 반응, 증류수로 세척한 후 화학 산화 중합반응에 의해 다양한 질량비의 폴리피롤/카본나노튜브 복합체를 합성하였다. 얻어진 분말을 증류수에 분산시킨 후 코발트 질산염( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )을 첨가하여 최종 코발트/폴리피롤/카본나노튜브를 얻었다. 이 때, 반응하는 코발트 질산염의 양은 폴리피롤과의 몰비에 따라 3에서 12까지 변화시켰다. XRD, SEM 분석을 통해 폴리피롤/카본나노튜브 복합체 및 코발트/폴리피롤/카본나노튜브 복합체의 합성을 확인하였다. 또한 제조된 코발트/폴리피롤/카본나노튜브 촉매를 에탄올과 나피온 용액을 혼합해 전극 슬러리를 제조하여 전기화학적 촉매 활성을 측정하였다. 기준전극으로 Ag/AgCl을, 보조전극은 백금을 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 카본나노튜브 지지체 표면에 분산된 폴리피롤의 비율을 25 ~ 83%까지 변화시켰을 때의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 카본나노튜브의 XRD 패턴인  $2\theta = 25.80^\circ$  (002),  $42.75^\circ$  (100)에서 피크가 나타나는 것을 볼 수 있으며, 폴리피롤의 양이 커질수록, 폴리피롤의 넓은 밴드가 증가하면서 카본나노튜브의 특성 피크가 줄어들고 있음을 확인하였다. 합성 과정 중에 그라파이트 구조에 영향을 주지 않는 것을 확인할 수 있다.

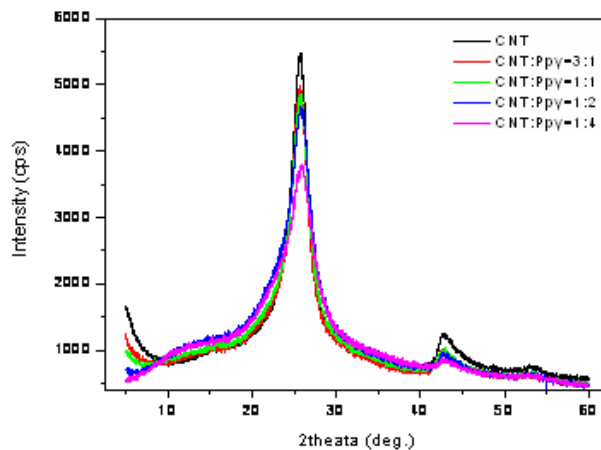


그림 1. 카본나노튜브와 폴리피롤/카본나노튜브 복합체의 XRD 패턴

그림 2는 전이금속인 코발트를 폴리피롤/카본나노튜브 표면에 분산 고정화 된 최종 복합체의 표면을 투과전자 현미경(TEM)을 통해 분석한 것이다. (a)는 카본나노튜브의 사진이며 (b)는 카본나노튜브에 폴리피롤이 코팅된 사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 카본나노튜브 표면에 폴리피롤이 잘 코팅되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 폴리피롤 함량이 증가할수록 폴리피롤층이 코팅되어 직경이 두꺼워지는 것을 볼 수 있다.

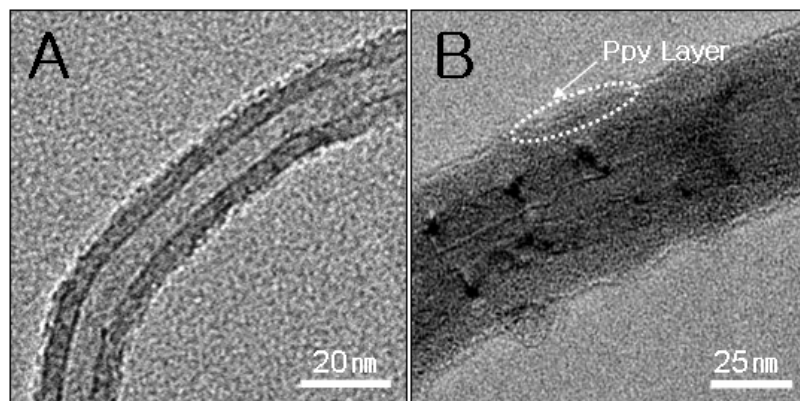


그림 2. 코발트/폴리피롤/카본나노튜브 복합체의 투과전자 현미경 사진

그림 3은 코발트/폴리피롤/카본나노튜브 촉매의 전기화학적 활성을 측정된 결과이다. 디스크 전극의 회전 속도를 400 rpm으로 하고, 1.2 V에서 0 V까지 2 mV/s의 속도로 전위를 주사하여 전류-전위 곡선을 얻었다. 산소환원 개시 전위와 0.3 V에서의 전류 밀도를 비교하여 산소 환원 활성을 평가하였다. 본 연구에서 제작한 촉매의 효과를 더 명확하게 보기 위해서, 같은 실험방법으로 벌크한 카본 블랙 지지체에 폴리피롤을 코팅하고 코발트를 분산시킨 시료와 비백금 촉매로서 사용되는 코발트 프탈로시아닌 전극을 함께 나타내었다(a).

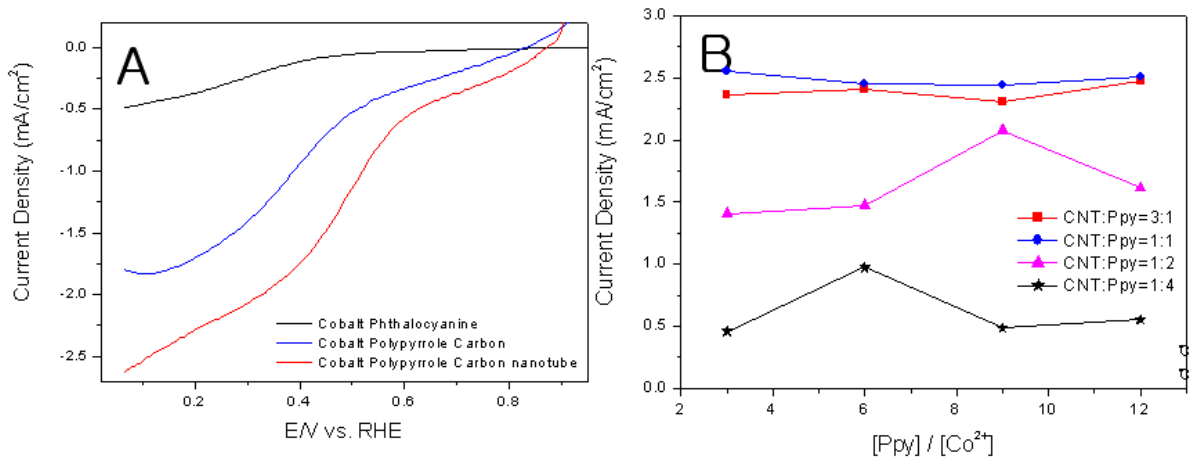


그림 3. 비백금 캐소드 촉매 재료에 따른 전류-전위 곡선(A)과 코발트/폴리피롤/카본나노튜브의 질량비에 따른 전류-전위 곡선(B)

코발트 프탈로시아닌의 산소 환원 개시 전위는 약 0.4V이며, 0.4V에서의 전류밀도는 0.1 mA/cm<sup>2</sup>였고, 코발트/폴리피롤/카본블랙 복합체의 산소 환원 개시 전위는 약 0.5 V이며, 0.4 V에서의 전류밀도는 1.0 mA/cm<sup>2</sup>였다. 반면에, 코발트/폴리피롤/카본나노튜브는 0.6 V 이상의 산화 환원 개시 전위를 보이고, 0.4 V에서의 전류밀도가 대략 1.8 mA/cm<sup>2</sup>로 산소극 촉매로서의 활성이 가장 우수함을 확인하였다. 그림 (b)의 경우 0.3V에서의 전류밀도를 측정하여 폴리피롤과 코발트 이온의 몰 비에 따른 전기화학적 촉매 활성을 비교한 그래프이다. 폴리피롤이 작을수록 활성이 향상되었고, 코발트 함량이 적을수록 활성이 높아지는 결과를 볼 수 있었다. 또한, 폴리피롤과 코발트 이온의 몰 비를 변화시키면 각각의 전류 밀도의 최대 활성지점(active site)이 바뀌게 되는 것을 확인하였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 유기 전도성 고분자인 폴리피롤로 표면이 코팅된 카본나노튜브 지지체에 코발트를 분산시켜 코발트/폴리피롤/카본나노튜브 복합체를 합성하였고, 산소극 촉매로 활용하였다. 폴리피롤과 코발트 이온의 몰 비를 변화시키면서 촉매 활성을 조절하였고, ORR에서 높은 활성을 보임을 확인하였다. 이러한 전기화학적 촉매 활성은 카본나노튜브 위에 분산된 폴리피롤의 질량에 따라 변화할 뿐만이 아니라, 코발트 이온과 피롤의 몰비에 의존하여 변화한다. 그러므로, 코발트 이온과 폴리피롤의 질소 원자와의 상호작용이 촉매 활성을 결정하는 중요한 역할을 한다고 할 수 있다.

## 5. 참고문헌

1. M. Yuasa, A. Yamaguchi, H. Itsuki, K. Tanaka, M. Yamamoto, and K. Oyaizu, "Modifying Carbon Particles with Polypyrrole for Adsorption of Cobalt Ions as Electrocatalytic Site for Oxygen Reduction", Chem. Mater., 17, 4278-4281(2005)
2. B. Wang, "Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction", Journal of power Sources, 152, 1-15(2005)
3. S. Laranton, C. Coutanceau, C. Roux, F. Hahn, and J-M. Leger, "Oxygen reduction reaction in acid medium at iron phthalocyanine dispersed on high surface area carbon substrate: tolerance to methanol, stability and kinetics", Journal of Electroanalytical Chemistry, 577, 223-234(2005)
4. N. G. Sahoo, Y. C. Jung, H. H. So, J.W. Cho, ScienceDirect, 157, 374-379(2007)
5. X. Zhang, J. Zhang, R. Wang, T. Zhu, and Z. Liu, Chemphyschem, 5, 998-1002(2004)
6. R. Basham, P. Zelenay, " A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells", Nature, 447, 63-66(2006)