

Pt-Ru/PPy/Nafion 복합체 전극의 메탄올 산화 특성

조승구[†] · 박종호*

상지대학교 이공과대학 화학과, 강원도 원주시 우산동 660, 220-702

*연세대학교 대학원 화학공학과, 서울특별시 서대문구 신촌동 134, 120-749

(2004년 9월 24일 접수 : 2004년 11월 24일 채택)

Electrochemical Characteristics on Methanol Oxidation of Pt-Ru/PPy/Nafion Composite Electrode

Seung-Koo Cho[†] and Jong-Ho Park*

Department of Chemistry, Sangji University, 660, Usan-Dong, Wonju-Si, 120-749, Korea

*Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134, Shinchon-Dong, Seodaemun-Ku, Seoul, 120-749, Korea

(Received September 6, 2004 : Accepted November 24, 2004)

초 록

본 연구에서는 Pt-Ru 촉매를 H_2PtCl_6 및 $RuCl_3$ 용액을 화학적 환원에 의해 전도성 고분자인 폴리피롤을 중합시킨 Nafion 막위에 직접 침적시켰다. EDS 분석 결과 Pt 및 Ru 촉매는 PPy/Nafion 표면에 주로 분포하는 것을 알 수 있었다. 또한 폴리피롤이 중합된 Nafion 위에 침적시킨 Pt-Ru 촉매의 메탄올에 대한 전기화학적 산화특성을 CV로 평가하였다. 메탄올 산화 개시 전위는 Ru 촉매에 사용이 증가함에 따라 음전위 방향으로 전이 되었다. 따라서 폴리피롤이 중합된 Nafion 표면에 Pt-Ru 촉매를 직접 함침할 수 있었고, 메탄올 산화 특성을 나타내는 전극을 제작할 수 있었다.

Abstracts: The Pt-Ru electrocatalyst was prepared on Nafion membrane modified with polypyrrole by chemical reduction of H_2PtCl_6 and $RuCl_3$ solution as precursor. From the electron dispersive microanalysis spectroscopy(EDS), the Pt-Ru catalyst was located on the surface of PPy/Nafion composite. The electrochemical oxidation of methanol on Pt-Ru catalyst deposited in polypyrrole-impregnated Nafion was investigated by cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry. The onset potential of methanol oxidation was shifted to negative potential as the $RuCl_3$ concentration in deposition solution. Also, it was known that the Pt-Ru binary catalyst on Nafion could be directly deposited by using polypyrrole and resulting Pt-Ru/PPy/Nafion was available for methanol oxidation.

Keywords: Polypyrrole, PPy/Nafion composite, Pt-Ru/PPy/Nafion electrode, methanol oxidation

1. 서 론

직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell)는 anode에 메탄올을 직접 흘려 산화시킴으로 전기를 발생시키는 간단하면서 이상적인 연료전지 시스템으로 초소형 이동형 전원뿐만 아니라 자동차용 동력원으로 개발하려는 노력이 진행되고 있다. DMFC는 상온에서 작동되어지므로 상대적으로 전극 촉매인 백금의 영향이 전체성능에 큰 비중을 차지하고 있다. Anode의 연료인 메탄올이 산화되면서 촉매로 쓰이는 백금의 표면에 CO가 흡착하는 피독 현상이 일어나 낮은 전류 밀도를 만든다. 따라서 위 과정에 의해 발생한 일산화탄소에 의한 백금 전극의 피독 현상을 어떻게 제거 혹은 방지할 것인가의 문제가 가장 큰 과

제 중 하나로 남아 있다. CO 피독의 제거,방지를 위한 메커니즘은 제 2의 금속을 첨가함으로써 일산화탄소의 추가 산화반응을 유도하여 성능향상을 위한 노력을 하고 있다.¹⁻³⁾ DMFC 운전시 성능 저하를 초래하는 주된 이유는 메탄올 연료가 고분자 전해질막을 수화된 상태로 쉽게 anode에서 cathode로 이동하는 메탄올 crossover 현상 때문이다. 많은 연구자들이 이의 방지를 위하여 새로운 고분자막의 제조나 Nafion 막의 개질 등의 연구를 진행 중에 있다.^{4,5)}

전도성 고분자 중에 폴리피롤은 화학적 및 열적 안정성이 크고 전도성이 우수하며 화학적 합성이 용이한 물질이다. 전해질 용액에서 피롤의 전해중합은 다음과 같다. 라디칼 양이온 단량체는 제 2의 라디칼 양이온 단량체와 반응하여 두 개의 수소원자를 내어 놓음으로써 이량체가 된다. 방향족 단량체와 고분자량의 oligomer는 피롤 단량체보다 산화반응이 쉽게 일어나며 라

[†]E-mail: skcho@sangji.ac.kr

디칼 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 피롤단위당 0.25-0.33개로 알려져 있다. 이처럼 폴리피롤 중합과정에서 Nafion 막의 술폰기는 고분자 연쇄 반응의 양전하에 대응하는 음이온 역할을 담당하여 폴리피롤이 Nafion 막에 쉽게 중합될 것이다.^{6,9)}

본 연구에서는 전도성 고분자인 폴리피롤을 Nafion 막에 중합시켜 methanol 투과도 영향을 알아보았다. 화학적 환원법을 이용하여 폴리피롤이 중합된 Nafion 막 위에 Pt-Ru 촉매를 직접적으로 침적시켜 Pt-Ru/PPy/Nafion 복합체 전극을 제조하여 cyclic voltammetry 및 chronoamperometry 법을 통해 메탄올에 대한 전기 화학적인 산화 특성을 알아보았다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험물질

고체고분자 전해질로는 미국 Dupont사에서 제조한 상용막인 Nafion 117 (equivalent weight 1100, 두께 0.178 mm)을 사용하였다. 폴리피롤 전극 제조시 사용한 pyrrole monomer (Mw=67.09, Acros Co.)는 정제 없이 사용하였고 산화제로는 ammonium persulfate((NH₄)₂S₂O₈ Mw=228.2 sigma chemical Co.)를 사용하였다. Pt-Ru 합금 촉매 제조에는 platinum chloride (H₂PtCl₆ MW=409.8 sigma chemical Co.)와 ruthenium (III) chloride (RuCl₃ Mw=207.43 sigma aldrich Co.)을 사용하였고 Pt와 Ru를 환원시킬 환원제로는 sodium borohydride (NaBH₄ MW=37.82 Duksan Pure Chemical Co.)를 사용하였다. 본 실험에서 사용한 초순수는 비저항이 18 MΩ cm인 증류수를 사용하였다. Nafion 117막을 H₂O와 HNO₃(vol.% 1:1) 혼합액에 1시간 정도 끓여서 막 표면 또는 막 내부에 존재하는 불순물을 제거하였고 증류수에 1시간 끓여 남아 있는 질산기와 불순물을 제거하였다.

2.2. PPy/Nafion 제조 및 methanol permeability

화학 중합법을 이용하여 pyrrole을 중합하기 위하여 Nafion 막을 사이에 두고 한쪽에는 pyrrole 0.2 mol/L을 다른 한쪽에는 개시제로 (NH₄)₂S₂O₈ 0.1 mol/L을 넣고 반응시간을 달리하여 PPy/Nafion을 제조하였다. 그리고 전극 및 Nafion 막 안의 미반응물을 제거하기 위하여 24시간 동안 0.5 mol/L H₂SO₄에 담가 두었다.

제조된 PPy/Nafion 막의 methanol permeability를 구하기 위해 폴리피롤이 중합된 Nafion 막을 각각의 부피가 22 ml인 제작된 셀에 사이에 두고 한쪽에는 0.2 M 메탄올을 다른 한쪽에는 증류수를 채운 후 교반하면서 투과된 메탄올의 농도를 시간에 따라 측정하였다. 제조된 PPy/Nafion 막을 투과한 메탄올의 농도는 gas chromatograph (Young-in M600D)로 분석하였다. 막의 permeability를 이용하여 막 표면에서 확산종의 농도 분포는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$c_2(t) = \frac{A DK}{V_i L} c_1(t - t_0) \quad (1)$$

여기서 c_i 는 i 부분 확산종의 농도, V_i 는 확산종의 몰 부피, A 와 L 은 membrane의 면적과 두께 그리고 D 와 K 는 메탄올 확산도와 분배 계수를 나타낸다[10]. 막에서의 methanol permea-

bility는 DK값으로 계산되며, gas chromatograph로 측정된 메탄올 투과 기율기로부터 methanol permeability를 계산할 수 있다.

또한 PPy/Nafion 막의 양이온 전도도를 측정은 ac impedance spectroscopy(IM6, Zahner Co.)를 이용하여 구하였다. 주파수영역 200 mHz~100 kHz, 교류신호 ± 10 mV를 인가하였고 0.5 mol/L H₂SO₄ 지지전해질에서 측정하였다. 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.

$$\text{Ionic conductivity } (\sigma) = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \quad (2)$$

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

l = membrane thickness (cm)

A = membrane area (cm²)

2.3. Pt-Ru/PPy/Nafion 복합체 전극의 제조

제조된 PPy/Nafion 전극에 Takenaka-Torikai법을 이용하여 막을 사이에 두고 한쪽 반응실에 환원제로 NaBH₄ 0.5 mol/L를 사용하였다. 반응기 다른 실에는 5 mmol/L H₂PtCl₆ (1 ml)를 넣고 환원제와 접촉하여 백금 결정핵이 생길 때 RuCl₃를 각각 2.5 mmol/L, 5 mmol/L, 10 mmol/L, 20 mmol/L(각각 1 ml)를 첨가시켜 Pt-Ru/PPy/Nafion 복합체 전극을 제조하였다. 제조된 복합체 전극은 0.5 mol/L H₂SO₄ 수용액에 2시간 이상 보관하였다. H₂PtCl₆ 5 mmol/L에 첨가된 RuCl₃ 농도에 따라 제조된 전극 명칭을 사용하였다. Pt-Ru/PPy/Nafion 복합체 전극을 제조하는 장치를 Fig. 1에 나타내었다.

2.4. Pt-Ru/PPy/Nafion 복합체 전극의 특성분석

제조된 전극의 전기화학적 특성 평가는 Fig. 2와 같은 구조의 반응기에서 실시하였다. 각 전극의 cyclic voltammetry(CV) 및 chronoamperometry 측정은 전극촉매가 존재하는 실에는 메탄올 1 mol/L를 다른 실에는 0.5 mol/L H₂SO₄를 지지전해질로 사용하였다. 기준전극(reference electrode)으로 Ag/AgCl(TOA electronics Ltd.)을 사용하였고 대전극(counter electrode)은

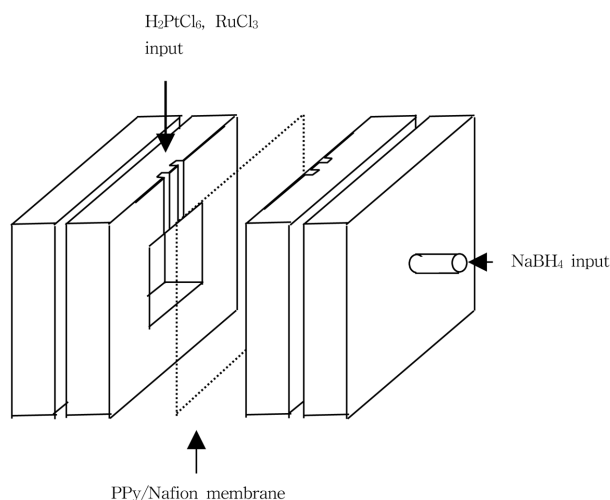


Fig. 1. Schematic of reaction cell for Pt-Ru/PPy/Nafion composite.

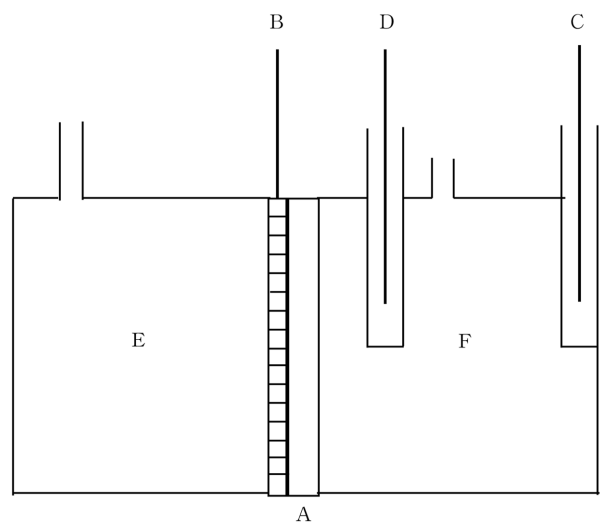
4 cm²의 백금판을 사용하였다. 전기화학 특성에 사용한 장치는 Potentiostat/Galvanostats(Model 263A, Princeton Applied Research)를 이용하였다.

막 단면에서의 Pt 및 Ru 성분의 분석과 농도 분포는 EDS (electron dispersive microanalysis spectroscopy, JSM 6400)를 통해 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. PPy/Nafion 막 특성

폴리피롤이 중합된 Nafion 막의 메탄올 투과 특성 및 이온 전도도 변화를 피롤 중합시간에 따라 알아보았다. PPy/Nafion 막을 통과한 메탄올 투과 농도를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 시간에 대한 메탄올의 농도 변화에 대한 기울기로부터 methanol permeability를 구하였다. 또한 0.5 M의 H₂SO₄ 용액에서 임피던스법을 이용하여 측정한 양이온 전도도 변화를



A: Pt-Ru/PPy/Nafion B: current collect C: counter electrode, D: reference electrode E: 1 M CH₃OH F: 0.5 M H₂SO₄

Fig. 2. Schematic diagram of a CV cell fitted with a one-side Pt-Ru/PPy/Nafion.

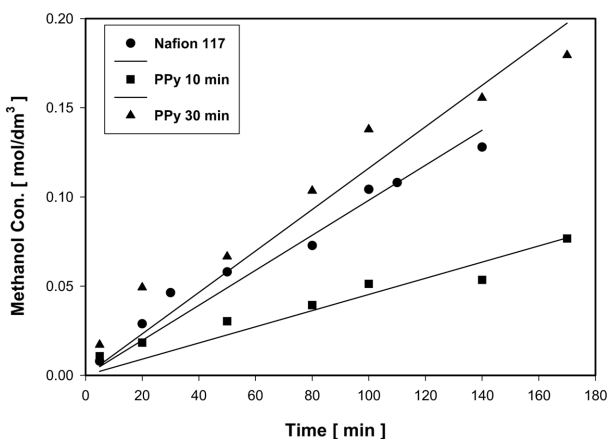


Fig. 3. Methanol cross over rate of Nafion 117 and PPy/Nafion composites.

Table 1에 나타내었다.

반응시간이 증가할수록 PPy/Nafion 막의 methanol permeability와 ionic conductivity는 감소하다 증가하는 것을 알 수 있다. J. Kim *et al.*¹⁰⁾이 발표한 논문에서도 ionic conductivity가 증가하면 methanol permeability도 증가한다는 결과와 일치하고 있다. 이것은 폴리피롤에 Nafion solution이나 poly(vinylsulfonic acid)와 같은 거대 음이온이 도핑 되었을 때 양이온 교환 특성이 나타나는 것과 유사한 결과이다.^{11,12)} 이와 마찬가지로 폴리피롤의 중합이 진행 될수록 Nafion 내의 술폰기와 결합되는 폴리피롤의 양은 증가하여 PPy/Nafion 막의 양이온 교환 특성이 증가하는 것으로 사료되고 methanol permeability에도 영향을 끼친 것으로 사료된다.

3.2. Pt-Ru/PPy/Nafion 전극 특성

Takenaka-Torikai 법은 Nafion 막을 사이에 두고 한쪽에는 백금 전극체(H₂PtCl₆)와 다른 쪽에는 환원제 (NaBH₄)를 넣어, 환원제의 Nafion 막 확산에 의해 백금이 형성하게 되는 메커니즘이다. 즉 환원제 확산 속도 조절에 따라 백금이 형성되는 위치가 결정되며, 이때 폴리피롤의 역할은 백금산 용액이 환원되어 전자가 형성될 때, 생성된 전자를 통전할 수 있는 경로를 제공하므로 백금의 침적을 도와주는 역할을 한다. 또한 RuCl₃을 사용하는 경우 Ru³⁺ 이온의 확산으로 인해 막내부에 형성되나 본실험은 백금 촉매가 형성되는 순간에 루테튬 전극체를 첨가하여 Nafion 표면에 형성하였다. Fig. 4는 RuCl₃ 농도를 달리하여 제작된 Pt-Ru/PPy/Nafion 전극들의 단면을 EDS에 의하여 정성적으로 분석한 결과이다. PPy/Nafion 표면에 Pt 촉매와 Ru 촉매가 함침되었다는 사실을 알 수 있고 RuCl₃의 농도가 증가할수록 Ru 양도 증가한다는 것을 볼 수 있다. RuCl₃는 양이온 시약이므로 Nafion 안에 함침되어야 하지만 Pt를 먼저 넣고 환원제와 접촉하여 백금 결정핵이 생길 때 RuCl₃를 임펠으로써 Nafion 내부보다는 표면에 Pt-Pu가 함침되었다는 사실을 알 수 있었다.

Fig. 5는 10 min PPy/Nafion에 반응시간은 40 min으로 하여 H₂PtCl₆만 각각 1 ml, 2 ml를 함침시킨 전극의 CV이다. Working electrode로는 Pt/PPy/Nafion을 사용하였고 주사 속도는 10 mV/s로 각각 측정하였다. 각 전극의 CV 측정시 한쪽 실에는 0.5 mol/L H₂SO₄를 지지전해질로 사용하였고 다른 한쪽 실에는 메탄올 1 mol/L를 사용하였다.

Fig. 6은 10 min PPy/Nafion에 5/20 Pt-Ru를 함침시킨 전극의 CV이다. working electrode로는 Pt-Ru/PPy/Nafion을 사용하였으며 주사 속도는 각각 5, 10, 20 mV/s로 측정하였다. 전극의 CV 측정시 한쪽 실에는 0.5mol/L H₂SO₄를 지지전해질로 사용하였고 다른 한쪽 실에는 메탄올 1 mol/L를 사용하였다. 사용된 RuCl₃의 농도가 많아질수록 메탄올 산화 개시전위는 음전위(negative) 방향으로 전이되는 것을 통해 산화과전압이 감소

Table 1. Methanol permeability and ionic conductivity at room temperature of PPy/Nafion membrane.

	Polymerization time		
	0 min	10 min	30 min
Ionic conductivity [S/cm]	0.071	0.055	0.078
Permeability [cm ² /s]	3.239×10^{-6}	1.479×10^{-6}	3.353×10^{-6}

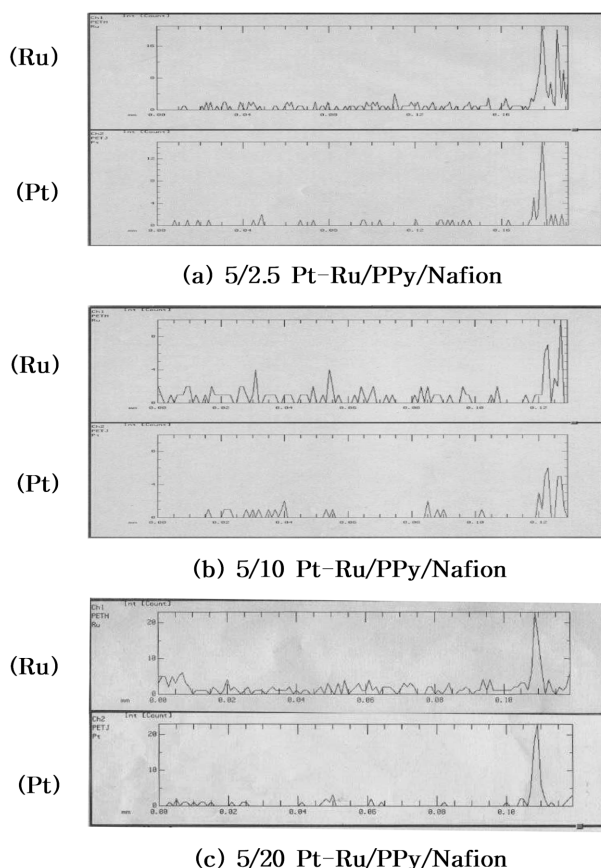


Fig. 4. Linear mapping of Pt-Ru distribution along the cross-sectional Pt-Ru/PPy/Nafion.

함을 알 수 있었다.

Fig. 5와 Fig. 6은 Pt/PPy/Nafion 복합체 전극과 Pt-Ru/PPy/Nafion 복합체 전극의 전형적인 CV이다. 주사 속도 10 mV/s를 기준으로 두 복합체 전극의 메탄올 산화가 시작되는 곳은 Pt/PPy/Nafion 전극이 440 mV였고 Pt-Ru/PPy/Nafion 전극은 240 mV로 나타났다. 여기서 Pt-Ru/PPy/Nafion 복합체 전극의 메탄올 산화는 Pt/PPy/Nafion 복합체 전극과 비교해 볼 때 200 mV shift 됐다는 것을 알 수 있는데 Ru 촉매의 형성으로 메탄올 산화가 빠르게 일어나는 것이라 생각할 수 있다. 메탄올 산화 전위는 H_2PtCl_6 만 각각 1 ml, 2 ml를 함침시킨 Pt/PPy/Nafion 복합체 전극에서 7 mA/cm², 9.75 mA/cm²로 나타났고 Pt-Ru/PPy/Nafion 복합체 전극은 11.35 mA/cm²으로 Pt/PPy/Nafion 전극보다 크게 나왔다. 이것은 Pt에 Ru를 첨가함으로써 메탄올 산화 반응에서 향상된 촉매 활성을 보이는 것으로 생각된다.

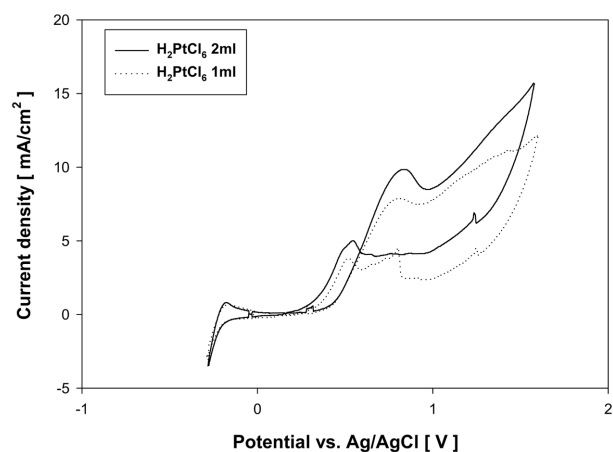


Fig. 5. Cyclic Voltammetry of Pt/PPy/Nafion for methanol oxidation. (Scan rate : 10 mV/s)

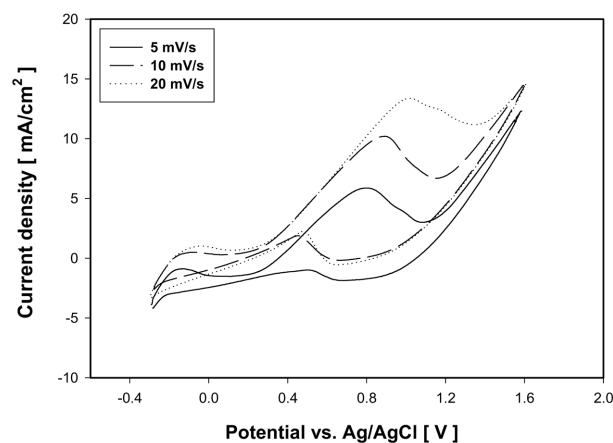


Fig. 6. Cyclic voltammetry of 5/20 Pt-Ru/PPy/Nafion for methanol oxidation.

Table 2는 피크의 중합시간이 10분인 PPy/Nafion 막으로 제조된 Pt-Ru/PPy/Nafion 복합체 전극의 메탄올 산화 개시전위 및 피크 전류를 비교해 놓았다. Pt-Ru/PPy/Nafion 전극에서 메탄올 산화 개시 전위는 $RuCl_3$ 의 농도가 증가할수록 낮아지는 것을 알 수 있는데 이것은 금속촉매와 OH의 흡착에 필요한 활성화에너지가 낮아지는 것을 의미한다. 또한 $RuCl_3$ 농도에 따라 피크 전류 값도 증가하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7은 주사 속도 5, 10, 20, 50 mV/s로 각각 측정한 CV를 전류밀도에 따라 도시한 그림이다. 10 min PPy/Nafion에 Pt-Ru를 함침시켰을 때는 Pt-Ru 5/2.5, Pt-Ru 5/20인 경우에 주사 속도에 따라서 선형적으로 서서히 증가하다 일정해지는 것

Table 2. Potential for the onset and peak current of MeOH oxidation on the Pt-Ru/PPy/Nafion.

Pt / Ru	scan rate [mV/s]	Eon [mV]				Ip [mA/cm ²]			
		5	10	20	50	5	10	20	50
5/2.5		360	370	370	355	0.75	1.35	1.95	2.82
5/10		300	315	320	310	7.38	12.00	15.62	19.75
5/20		350	240	270	290	5.96	10.35	13.35	16.71

을 확인할 수 있었고, Pt-Ru 5/10 전극이 Pt-Ru 5/2.5, Pt-Ru 5/20 전극보다 좀 더 높은 전류밀도를 나타내었다.

Fig. 8은 RuCl_3 농도 10 mmol/L로 만들어진 Pt-Ru/PPy/Nafion 전극을 0 V에서 0.8 V로 계단형태로 전위를 인가하여 응답하는 전류변화를 나타내는 chronoamperometry 결과이다. Cottrell 식처럼 전류가 시간의 제곱근에 반비례하는 모양으로 감소하는 지수함수 형태를 나타내었고 100 s 이상에서 전류 응답이 정상상태에 도달하였다. 메탄올 농도를 0.1 mol/L에서 2 mol/L로 변화시켜 측정한 결과 메탄올 농도가 증가할수록 인가 초기에 반응하여 감소하는 메탄올양의 기울기가 점차 감소하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 9는 RuCl_3 농도 10, 20 mmol/L로 만들어진 Pt-Ru/PPy/Nafion 전극을 메탄올 농도를 달리하여 측정한 chronoamperometry법에서 전류응답이 정상상태에 도달한 전류값을 농도 변화에 대해 나타낸 그림이다. RuCl_3 농도 10, 20 mmol/L로 만들어진 Pt-Ru/PPy/Nafion 전극은 모두 메탄올 농도가 증가할수록 정상상태에 도달하는 전류값은 증가하였다. 또한 두 전극 모두 메탄올 농도에 선형적인 전류 응답을 얻을 수 있으므로 메탄올 센서로서의 응용이 가능할 것이라 사료된다.

4. 결 론

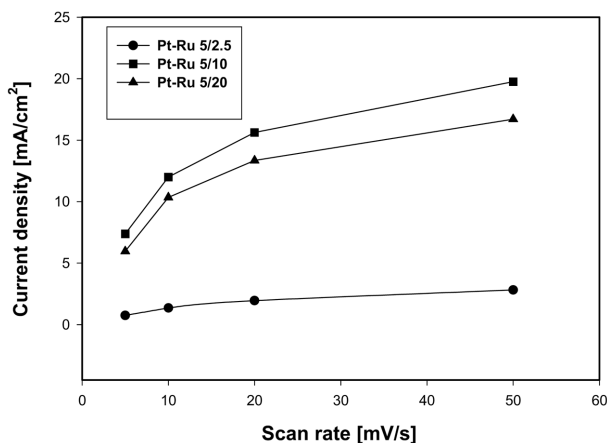


Fig. 7. Current density as a function of scan rate on 10 min Pt-Ru/PPy/Nafion.

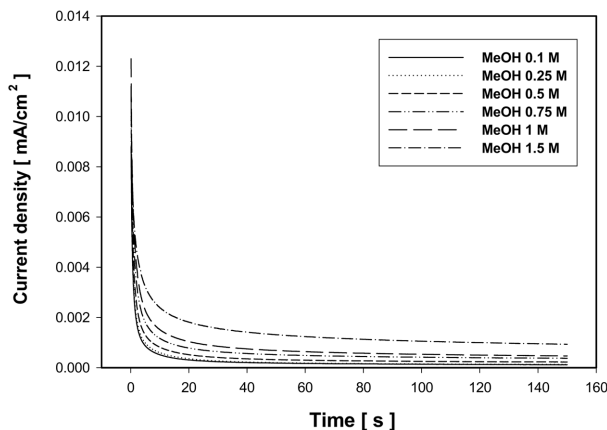


Fig. 8. Chronoamperometry of 5/20 Pt-Ru/PPy/Nafion according to methanol concentration.

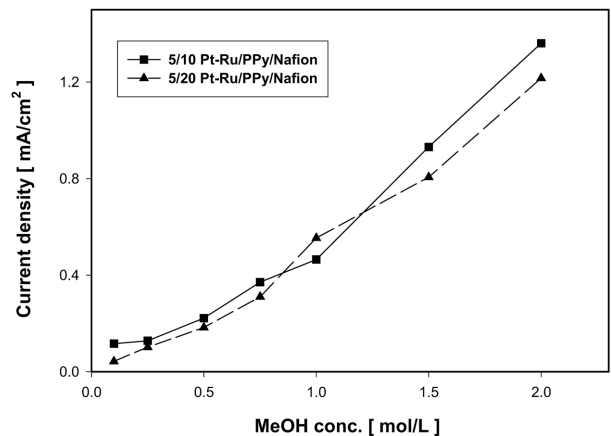


Fig. 9. Current density as function of MeOH concentration on Pt-Ru/PPy/Nafion from chronoamperometry.

폴리피롤이 중합된 Pt-Pu/Nafion 복합체 전극의 메탄올 산화 특성을 알아본 결과 다음과 같은 결론을 내렸다.

1. PPy/Nafion 막의 methanol permeability는 폴리피롤 중합 시간 10 min에서 최소값인 1.479×10^{-6} 나타내었으며, 폴리피롤 중합시간에 따라 감소하다 증가하였고, 양이온 전도도와 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

2. 제조된 Pt-Ru/PPy/Nafion 복합체 전극의 메탄올 산화 개시 전위가 negative 하게 전이가 일어나 메탄올 산화를 용이하게 하였고 메탄올 산화 개시 전위는 사용된 Ru 비율이 높아질수록 낮아졌다.

3. Pt-Ru/PPy/Nafion 전극의 EDS 분석 결과 PP/Nafion 막 표면에 Pt-Ru 촉매층이 형성되는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- H. N. Dinh, X. Ren, F. H. Garzon, P. Zelenay, and S. Gottesfeld: *J. of Electroanal. Chem.*, **491**, 222 (2000).
- T. Page, R. Johnson, J. Holmes, S. Noding, and B. Rambabu: *J. Of Electroanal. Chem.*, **485**, 34 (2000).
- C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, and J. M. Leger: *J. of Power Sources*, **105**, 283 (2002).
- X. Ren, M. S. Wilson and S. Gottesfeld: *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L12 (1996).
- Xiaoming Ren, Mehlon S. Wilson and Shimshon Gottesfeld: *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1 (1996).
- A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein; *Synth. Met.*, **69**, 85 (1995).
- E. S. Matveeva and M. J. Gonzalez-Tejera; *J. Electrochem. Soc.*, **47**, 1213 (2000).
- P. R. Somani and S. Radhakrishnan: *Materials Chemistry and Physics*, **77**, 117 (2002).
- K. Bouzek, K. M. Mangold and K. Juttner: *Electrochimica Acta*, **46**, 661 (2000).
- J. H. Kim, B. Y. Kim and B. S. Jung; *J. Membrane Science*, 5316 (2002).
- T. Momma, S. Kakuda, H. Yarimizu, and T. Osaka: *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1766 (1995).
- K. Naoi, M. Lien and W. H. Smyrl: *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 440 (1991).