	<b>(19) 대한민국특허청(KR)</b> <b>(12) 공개특허공보(A)</b>	<b>(11) 공개번호</b> 10-2012-0062394 <b>(43) 공개일자</b> 2012년06월14일
<hr/>		
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/92 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01) H01B 1/12 (2006.01) B01J 23/40 (2006.01)	(71) 출원인 연세대학교 산학협력단 서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 (신촌동)	
(21) 출원번호 10-2010-0123639	(72) 발명자	
(22) 출원일자 2010년12월06일	김한성	
심사청구일자 2010년12월06일	서울특별시 강남구 도산대로89길 36, 상지리츠빌 5차 A-20 (청담동)	
	오형석	
	인천광역시 부평구 안남로 260, 501동 1405호 (산곡동, 현대아파트)	
	김광현	
	전라북도 전주시 덕진구 반월동 삼오아파트 101동 1008호	
	(74) 대리인	
	특허법인충현	

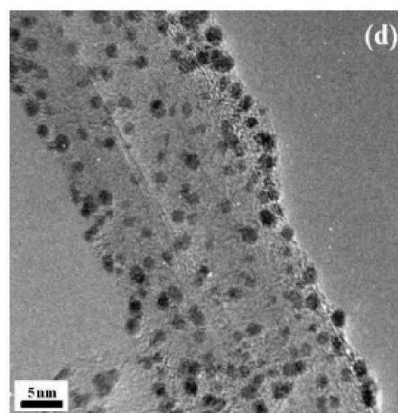
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **전도성 고분자를 결정성 탄소 표면에 코팅한 연료전지용 백금담지 촉매 및 그 제조방법**

### (57) 요약

본 발명은 연료전지용 막-전극 접합체의 촉매에 관한 것으로서, 카본나노튜브, 카본나노섬유 및 카본나노케이지 중에서 선택되는 어느 하나의 백금 촉매 탄소 담지체와, 상기 담지체에 코팅된 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜 및 폴리설퍼나이트리드 중에서 선택되는 어느 하나의 전도성 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하며, 결정성 탄소에 전도성 고분자를 비파괴 방법으로 코팅하여 발수성인 결정성 탄소를 친수성으로 개질한 것으로서, 이를 백금촉매 담지체로 사용할 경우 고분산 백금담지 촉매의 제조가 가능하고, 동시에 결정성 탄소가 가지는 부식 저항성을 유지하여 카본부식을 억제하여 연료전지의 내구성을 향상시킬 수 있다. 또한, 전도성 고분자가 코팅된 결정성 탄소 담지체를 사용하여 백금 촉매를 담지할 경우 백금 입자의 이동성이 감소하고, 이에 따라 연료전지 구동과정에서 발생할 수 있는 백금의 뭉침 현상이 감소하여 백금촉매의 활성표면적을 유지할 수 있어 고성능, 고내구성 연료전지 촉매를 제조할 수 있다.

**대 표 도** - 도1d



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345156434
부처명	교육과학기술부
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	일체형 재생 연료전지의 고성능/장수명 산소극 전극 개발
주관기관	연세대학교 산학협력단
연구기간	2009.09.30 ~ 2015.09.29이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	1415113471
부처명	지식경제부
연구사업명	신재생에너지 기술 개발 사업(지식경제 기술 혁신 사업)
연구과제명	고분자 전해질형 연료전지 원천기술 연구센터
주관기관	연세대학교 산학협력단
연구기간	2009.06.01 ~ 2012.05.31

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

카본나노튜브, 카본나노섬유 및 카본나노케이지 중에서 선택되는 어느 하나의 백금 촉매 탄소 담지체;

상기 담지체에 코팅된 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜 및 폴리설퍼니트리드 중에서 선택되는 어느 하나의 전도성 고분자를 포함하는 연료전지용 막-전극 접합체의 촉매.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 담지체 표면에 코팅된 전도성 고분자의 두께는 1 ~ 5 nm인 것을 특징으로 하는 연료전지용 막-전극 접합체의 촉매.

### 청구항 3

폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜 및 폴리설퍼니트리드 중에서 선택되는 어느 하나의 전도성 고분자를 카본나노튜브, 카본나노섬유 및 카본나노케이지 중에서 선택되는 어느 하나의 백금 촉매 탄소 담지체 표면에 코팅시키는 단계; 및

상기 전도성 고분자가 코팅된 탄소 담지체에 백금을 담지하는 단계를 포함하는 연료전지용 막-전극 접합체의 촉매 제조방법.

### 청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 전도성 고분자를 탄소 담지체 표면에 코팅시키는 단계는 전도성 고분자 단량체와 탄소 담지체를 2 ~ 6℃에서 22 ~ 26시간 동안 물리적 교반을 통하여 중합하여 코팅시키는 것을 특징으로 하는 연료전지용 막-전극 접합체의 촉매 제조방법.

### 청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 탄소 담지체 표면에 코팅된 전도성 고분자의 두께는 1 ~ 5 nm인 것을 특징으로 하는 연료전지용 막-전극 접합체의 촉매 제조방법.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 연료전지용 전극 촉매에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 결정성 탄소의 표면에 비파괴 방법으로 전도성 고분자를 코팅하여 친수성을 확보함으로써 고비용, 고분산, 고내구성을 갖는 연료전지용 백금 담지 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 연료전지 촉매의 담지체로 카본 블랙(Carbon Black)이 일반적으로 사용되고 있다. 하지만 카본 블랙을 담지체로 사용한 경우에는 탄소의 부식으로 인한 내구성의 문제가 발생한다.

[0003] 이러한 문제점을 개선하기 위해 부식 저항성이 강한 결정성 탄소인 카본나노튜브(Carbonnanotube, CNT), 카본나노파이버(Carbonnanofiber, CNF), 카본나노케이지(Carbonnanocage, CNC) 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나, 이러한 결정성 탄소는 표면 발수성이 강하여 극성 용매에서 분산이 잘되지 않는 문제점이 있다. 이러한 이유로 백금을 탄소 담지체에 로딩하는 과정에서 백금이 고르게 분산되지 않고 뭉치게 되는 문제점이 있었다.

[0004] 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 탄소 표면을 산화시켜 작용기를 붙이는 산 처리 방법이 널리 사용되고 있

다. (Chem. Eur. J., 8, 1151) 산 처리 방법은 질산, 황산 혹은 질산과 황산 혼합용액 등의 강산을 사용되며 탄소 표면에 카르복실기(-COOH), 히드록실기(-OH), 카보닐기(>C=O)와 같이 산소를 포함한 작용기를 형성한다. 이렇게 탄소 표면에 형성된 작용기로 인하여 친수성을 증가시켜 백금 이온의 교착 지점 제공과 극성 용매에서의 용해도를 증가시켜서 백금의 분산성을 향상시켰다.

[0005] 그러나, 이러한 산 처리를 이용한 결정성 탄소의 표면 처리는 결정성 탄소 표면을 파괴하여 결정성 탄소가 가지고 있는 부식저항성을 감소시키고, 내구성이 저하되는 문제점이 있다. 따라서, 강산을 이용한 산 처리 방법은 촉매 담지에는 유리하나 탄소 부식을 증가시켜 연료전지 촉매의 내구성을 저하시키는 한계점을 가지고 있다. (Int. J. Hydrogen Energy, 35, (2010) 701)

[0006] 산 처리와 같은 파괴적인 방법이 아닌 결정성 탄소의 표면에 고분자 물질을 코팅시키는 비파괴적인 방법에 의해서 결정성 탄소의 친수성을 개질하여 내부식성을 유지하면서 백금의 분산성을 향상시킨 것에 대한 보고는 없었다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 결정성 탄소 고유의 내부식성을 유지하면서, 백금의 분산성과 촉매의 유효표면적을 향상시킬 수 있는 고성능, 고내구성의 연료전지용 막-전극 접합체의 촉매를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 고성능, 고내구성의 연료전지용 막-전극 접합체의 촉매를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위하여,

[0010] 카본나노튜브, 카본나노섬유 및 카본나노케이지 중에서 선택되는 어느 하나의 백금 촉매 탄소 담지체와, 상기 담지체에 코팅된 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜 및 폴리설퍼나이트리드 중에서 선택되는 어느 하나의 전도성 고분자를 포함하는 연료전지용 막-전극 접합체의 촉매를 제공한다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 탄소 담지체 표면에 코팅된 전도성 고분자의 두께는 1 ~ 5 nm일 수 있고, 바람직하게는 1.5 ~ 2nm일 수 있다.

[0012] 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위하여,

[0013] 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜 및 폴리설퍼나이트리드 중에서 선택되는 어느 하나의 전도성 고분자를 카본나노튜브, 카본나노섬유 및 카본나노케이지 중에서 선택되는 어느 하나의 백금 촉매 탄소 담지체 표면에 코팅시키는 단계와, 상기 전도성 고분자가 코팅된 탄소 담지체에 백금을 담지하는 단계를 포함하는 연료전지용 막-전극 접합체의 촉매 제조방법을 제공한다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 전도성 고분자를 탄소 담지체 표면에 코팅시키는 단계에서, 전도성 고분자 단량체와 탄소 담지체를 2 ~ 6℃에서 22 ~ 26시간 동안 물리적 교반을 통하여 중합하여 탄소 담지체 표면에 전도성 고분자를 코팅시킬 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 탄소 담지체 표면에 코팅된 전도성 고분자의 두께는 1 ~ 5 nm일 수 있다.

## 발명의 효과

[0016] 본 발명에 따르면, 결정성 탄소에 전도성 고분자를 비파괴 방법으로 코팅하여 발수성인 결정성 탄소를 친수성으로 개질한 것으로서, 이를 백금촉매 담지체로 사용할 경우 고분산 백금담지 촉매의 제조가 가능하고, 동시에 결정성 탄소가 가지는 부식 저항성을 유지하여 카본부식을 억제하여 연료전지의 내구성을 향상시킬 수 있다. 또한, 전도성 고분자가 코팅된 결정성 탄소 담지체를 사용하여 백금 촉매를 담지할 경우 백금 입자의 이동성이 감소하고, 이에 따라 연료전지 구동과정에서 발생할 수 있는 백금의 뭉침 현상이 감소하여 백금촉매의 활성표면적을 유지할 수 있어 고성능, 고내구성 연료전지 촉매를 제조할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0017]

도 1a 내지 도 1d는 본 발명에 따른 결정성 탄소 담지체 중 하나인 CNT를 처리과정 없이 사용한 raw CNT, 산(acid) 처리한 CNT, 폴리피롤이 코팅된 CNT를 촉매 담지체로 사용한 백금 담지 촉매의 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM, 배율 40만 배)이미지이다.

도 1a는 raw CNT에 백금을 담지 한 촉매의 고해상도 투과 전자 현미경 이미지이다.

도 1b는 산 처리한 CNT에 백금을 담지 한 촉매의 고해상도 투과 전자 현미경 이미지이다.

도 1c는 raw CNT에 폴리피롤을 코팅한 담지체의 고해상도 투과 전자 현미경 이미지이다.

도 1d는 raw CNT에 폴리피롤을 코팅한 후 백금을 담지한 촉매의 고해상도 투과 전자 현미경 이미지이다.

도 2는 (a) hydrophobic한 raw CNT, (b) 폴리피롤이 코팅된 Ppy/CNT, (c) 산 처리한 Acid/CNT의 친수성 정도를 측정하기 위한 물분산 실험 이미지이다.

도 3은 Pt/rawCNT, 산 처리한 Pt/Acid-CNT, 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리피롤을 코팅한 Pt/Ppy-CNT의 산소 조건 단위 전지 성능을 나타낸 그래프이다.

도 4a 내지 도 4c는 Pt/rawCNT, 산 처리한 Pt/Acid-CNT, 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리피롤을 코팅한 Pt/Ppy-CNT의 부식 평가 전후의 MEA 산소 성능 평가 결과이다.

도 4a는 Pt/raw CNT의 부식 전후 전류밀도 성능을 나타낸 그래프이다.

도 4b는 폴리피롤을 코팅한 Pt/Ppy-CNT의 부식 전후 전류밀도 성능을 나타낸 그래프이다.

도 4c는 산 처리한 Pt/Acid- CNT의 부식 전후 전류밀도 성능을 나타낸 그래프이다.

도 5a 내지 도 5b는 Pt/rawCNT, 산 처리한 Pt/Acid-CNT, 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리피롤을 코팅한 Pt/Ppy-CNT의 부식 전후 막 저항과 전하전달 저항의 임피던스 측정을 나타낸 그래프이다.

도 5a는 Pt/raw CNT의 부식 전후 막 저항과 전하전달 저항의 임피던스 측정을 나타낸 그래프이다.

도 5b는 폴리피롤을 코팅한 Pt/Ppy-CNT의 부식 전후 막 저항과 전하전달 저항의 임피던스 측정을 나타낸 그래프이다.

도 5c는 산 처리한 Pt/Acid-CNT의 부식 전후 막 저항과 전하전달 저항의 임피던스 측정을 나타낸 그래프이다.

도 6a 내지 도 6b는 Pt/rawCNT, 산 처리한 Pt/Acid-CNT, 본 발명의 일 실시예에 따른 폴리피롤을 코팅한 Pt/Ppy-CNT의 부식 전후 백금 활성의 표면적의 변화를 나타낸 CV(Cyclic Voltammgram)그래프이다.

도 6a는 Pt/raw CNT의 부식 전후 CV 그래프이다.

도 6b는 폴리피롤을 코팅한 Pt/Ppy-CNT의 부식 전후 CV 그래프이다.

도 6c는 산 처리한 Pt/Acid-CNT의 부식 전후 CV 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 촉매를 포함하는 단위전지의 내 부식성 평가를 위하여 부식 전후 발생한 CO<sub>2</sub>의 양을 질량분석장치(Mass spectrometry)를 사용하여 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8a 내지 도 8c는 본 발명에 따른 에서 폴리피롤이 CNT에 두께별로 코팅된 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM, 배율 40만 배) 이미지이다.

도 8a는 Ppy 75%중량 사용시 두께 1nm ~ 1.5nm, 도 8b 는 Ppy 150%중량 사용시 두께 1.5nm ~ 2nm, 도 8c 는 Ppy 300%중량 사용시 두께 3nm ~ 5nm로 코팅된 고해상도 투과 전자 현미경 이미지이다.

도 9a 내지 도 9d는 본 발명의 일 실시예에 따른 각각 Ppy 두께에 대한 Pt/Ppy-CNT와 Pt/raw CNT의 3전극 시스템을 이용한 CV(Cyclic Voltammgram) 4000 cycle의 내구성 실험 후 Sintering 영향을 평가하기 위해 초기와 최종의 CV 그래프이다.

도 9a는 Pt/raw-CNT의 CV 4000cycle 전후 그래프이다.

도 9b는 Pt/Ppy-CNT(Ppy 1nm ~ 1.5nm)의 CV 4000cycle 전후 그래프이다.

도 9c는 Pt/Ppy-CNT(Ppy 1.5nm ~ 2nm)의 CV 4000cycle 전후 그래프이다.

도 9d는 Pt/Ppy-CNT(Ppy 3nm ~ 5nm)의 CV 4000cycle 전후 그래프이다.

도 10은 본 발명에서 개발된 Ppy 두께별 Pt/Ppy-CNT 촉매와 Pt/rawCNT의 산소 조건 단위 전지 전류밀도 성능을 나타낸 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

일반적으로 결정성 탄소에 산 처리와 같은 표면 구조 파괴 방법을 통하여 발수성인 결정성 탄소를 친수성으로 개질하여 탄소 표면에 생성된 작용기는 백금 이온들의 교착 지점을 제공함으로써 고비율, 고분산의 백금 담지 촉매를 얻을 수 있으나, 결정성 탄소의 표면 구조 파괴로 인하여 탄소 부식을 증가시키는 문제점이 있었다.

이에 따라, 본 발명은 폴리피롤(Polypyrrole) 등의 전도성 고분자 물질을 탄소나노튜브와 같은 결정성 탄소 표면에 코팅하여 비파괴 방법으로 친수성을 증가시키는 방법으로서, 이에 의해서 고분산 백금촉매 담지를 가능하게 하며 동시에 결정성 카본이 지니는 카본 부식에 대한 저항성을 유지하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 연료전지용 막-전극 접합체의 촉매는 카본나노튜브, 카본나노섬유 및 카본나노케이지 중에서 선택되는 어느 하나의 백금 촉매 탄소 담지체, 상기 담지체에 코팅된 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜 및 폴리설퍼나이트리드 중에서 선택되는 어느 하나의 전도성 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하고, 보다 바람직하게는 상기 전도성 고분자는 폴리피롤이고, 상기 탄소 담지체는 카본나노튜브일 수 있다.

본 발명의 바람직한 구현예에 의하면, 상기 탄소나노튜브 표면에 코팅된 폴리피롤의 두께는 1 ~ 5nm일 수 있고, 더욱 바람직하게는 1.5 ~ 2nm일 수 있다.

탄소나노튜브 표면에 코팅되는 폴리피롤의 두께가 5nm 이상인 경우에는 촉매의 활성점이 줄어들어 연료전지의 성능이 감소하게 되고, 얇고 균일한 두께의 폴리피롤 코팅이 단위전지의 성능에 중요한 역할을 하므로 탄소나노튜브 표면에 코팅되는 폴리피롤의 두께가 1.5 ~ 2nm인 것이 보다 바람직하다.

또한, 본 발명에 따른 연료전지용 막-전극 접합체의 촉매 제조방법은 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜 및 폴리설퍼나이트리드 중에서 선택되는 어느 하나의 전도성 고분자를 카본나노튜브, 카본나노섬유 및 카본나노케이지 중에서 선택되는 어느 하나의 백금 촉매 탄소 담지체 표면에 코팅시키는 단계와, 상기 전도성 고분자가 코팅된 탄소 담지체에 백금을 담지하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하고, 보다 바람직하게는 상기 전도성 고분자는 폴리피롤이고, 상기 탄소 담지체는 카본나노튜브일 수 있다.

본 발명의 바람직한 구현예에 의하면, 상기 탄소나노튜브 표면에 코팅된 폴리피롤의 두께는 1 ~ 5nm일 수 있고, 더욱 바람직하게는 1.5 ~ 2nm일 수 있다.

상기 폴리피롤을 탄소나노튜브 표면에 코팅시키는 단계에서, 폴리피롤 단량체와 탄소나노튜브를 2 ~ 6℃에서 22 ~ 26시간 동안 물리적 교반을 통하여 중합하여 코팅시키는 것을 특징으로 하고, 보다 바람직하게는 4℃에서 24시간 동안 중합을 실시하여 탄소나노튜브 표면에 폴리피롤을 코팅시킬 수 있다. 단량체 피롤과 탄소나노튜브를 교반하여 중합하기 위하여 산화제를 사용할 수 있다.

이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

### <실시예>

제조예 1. 탄소나노튜브(CNT)에 폴리피롤(Polypyrrole) 코팅의 제조

CNT 200mg을 400mL의 3차수에 넣고 3시간 Sonication bath를 실시하였다. 3시간 후, 4℃ 반응기에 넣고 단량체 피롤(pyrrole)을 담지체 질량대비 150%를 반응기에 넣어 1시간 동안 교반하였다. 피롤을 중합하기 위해 산화제인 Ammonium persulfate(APS,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ )를 사용하여 중합(polymerization)을 실시하였다. 중합은 24 시간, 4℃에서 물리적 교반을 통해 중합을 실시하였다. 중합 후 메탄올과 3차수를 이용하여 씻어주고 건조를 한



뒤 감압 여과 장치를 사용하여 Ppy/CNT 파우더를 회수하였다.

[0031] 회수한 Ppy/CNT 파우더를 첫 번째로 준비한 ethylene glycol에 넣고 Sonication Bath에서 20분 동안 분산시켰다. Polyol process를 위해 두 번째로 준비한 ethylene glycol에 NaOH를 0.1M 넣고 40wt%가 되도록 적당량의 백금 전구체를 넣어 30분간 교반하였다. 백금 전구체를 환원시키기 위해 160℃에서 3시간 동안 환류(reflux)시켰다. 반응이 끝난 후, 상온까지 온도를 낮추고 환원된 백금 전구체를 첫 번째로 준비한 Ppy/CNT가 ethylene glycol에 분산되어 있는 비커에 넣고 공기에 노출시키고 12시간 동안 교반하였다. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하여 pH를 3까지 낮추었고, pH를 낮춘 뒤 12시간 교반하였다. 감압장치를 이용하여 위 용액을 여과하고 회수된 파우더를 3차수로 여러 번 씻어내고, 파우더를 60℃ 오븐에서 24시간 건조시켜 Pt/Ppy-CNT를 회수하였다. 같은 방식으로 초기 반응기에 넣는 단량체 피롤의 양을 변화시키면서 ppy 코팅의 두께를 변화시켰다. 반응기에 투입한 단량체 양은 카본 담지체 질량대비 75%중량, Ppy 150%중량, Ppy 300%중량으로 변화시켰다. 그리고 이 샘플에 대한 명칭으로 이 중량%를 사용한다. 따라서 상기 명칭은 반응기 내의 탄소 담지체와 피롤 단량체의 질량비이며 담지체에 코팅되는 최종 Ppy와 담지체의 중량%가 아님을 명시한다.

[0032] 실험예 1.

[0033] 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM, 배율 40만배)으로 raw CNT, 산 처리한 CNT, 폴리피롤이 코팅된 CNT를 담지체로 사용한 백금 담지 촉매를 각각 확인하였다.

[0034] 도 1a는 raw CNT 담지체 백금 담지 촉매(Pt/rawCNT)이고, 도 1b는 산처리한 CNT 담지체 백금 담지 촉매(Pt/Acid-CNT)이며, 도 1c와 도 1d는 폴리피롤이 코팅된 CNT를 담지체 백금 담지 촉매(Pt/Ppy-CNT)이다.

[0035] 하기 도 1a 내지 도 1d에서 보는 바와 같이, 도 1a는 Pt/rawCNT로 백금이 담지 되지 않은 영역이 있음은 물론 백금들이 뭉쳐져 있음을 확인 할 수 있다.

[0036] 산 처리된 도 1b가 도 1a보다 백금 밀도가 높고 고르게 분산되어 있다.

[0037] 도 1c는 raw CNT에 폴리피롤이 코팅된 이미지로서, 코팅의 두께가 1.5 ~ 2nm로 균일하게 코팅되어 있는 것을 알 수 있다.

[0038] 도 1d는 폴리피롤이 코팅된 Ppy-CNT에 백금이 고르고 밀도가 높게 분산되어 있다.

[0039] 상기 촉매의 백금 담지율을 측정하기 위해 ICP 실험을 진행하였다. ICP 분석을 통한 백금 담지율은 Pt/rawCNT(도 1a) 31.3wt%, Pt/Acid-CNT(도 1b) 37.8wt%, Pt/Ppy-CNT(도 1d) 36.2wt%로 나타났다. Pt/Ppy-CNT는 Pt/Acid-CNT와 비슷한 백금 담지율을 나타냈고 Pt/rawCNT보다 높은 담지율을 보였다. 높은 담지율은 공정 효율이 높음을 의미한다. 이러한 결과는 Pt/Ppy-CNT가 폴리피롤 코팅으로 인해 친수성이 증가하여 산 처리한 효과와 같은 백금의 고비율 고분산 촉매를 제조할 수 있다.

[0040] 실험예 2.

[0041] 폴리피롤이 코팅된 Ppy-CNT의 친수성 증가를 확인하기 위해서 raw CNT, 산 처리한 Acid-CNT와 함께 물 분산 실험을 하여 실험 결과를 도 2에 나타냈다. 도 2에서 확인할 수 있듯이 raw CNT는 hydrophobic한 특성으로 비극성 용매인 Hexane에 분산되어 있고 폴리피롤이 코팅된 Ppy-CNT와 산 처리한 Acid-CNT는 극성용매인 water에 분산된 것을 확인할 수 있으며 이를 통해 폴리피롤 코팅이 산 처리한 효과와 같이 친수성을 증가시킨다는 것을 확인할 수 있다.

[0042] 실험예 3.

[0043] 본 발명에 따른 폴리피롤 코팅 CNT 담지체에서, 폴리피롤의 코팅 두께를 확인한 해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM, 배율 40만 배) 사진을 도 8에 나타내었다.

[0044] 도 8a는 1nm ~ 1.5nm, 도 8b는 1.5nm ~ 2nm, 도 8c는 3nm ~ 5nm 두께로 코팅된 것을 확인할 수 있다.

[0045] 평가예

- [0046] 본 발명에 따른 연료전지 촉매를 포함하는 단위 전지 셀의 성능 평가 및 부식 평가를 실시하였는 바, 하기와 같은 부식 평가 방법에 의해 부식 평가를 진행하였다.
- [0047] 본 발명에 따른 연료전지용 공기극 촉매에 대한 부식 평가 방법은 다음과 같다. 부식 전 공기극 산소조건으로 MEA 성능 평가 단계, 임피던스 측정 단계, 공기극 질소 조건에서 CV(Cyclic Voltammgram)를 측정하는 단계이다. 부식 단계에서는 공기극 촉매 1.4V<sub>SHE</sub> 부식 평가 단계와 함께 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)측정 단계이며, 부식 후 공기극에 질소 조건에서 CV(Cyclic Voltammgram)를 다시 측정하는 단계, 공기극 산소 조건에서 MEA 성능 평가를 다시 실시하는 단계, 임피던스를 다시 측정하는 단계로 진행하였다.
- [0048] 공기극 촉매 부식 평가 단계에서, 연료극에 수소를 20ccm 흘려주고, 공기극에 알곤을 30ccm 흘려주며 이때 단위전지의 온도와 가습 온도를 75℃로 유지시켜 주었다. 그 후, 공기극에 1.4V<sub>SHE</sub>의 일정 전압을 30분 동안 공급하여 인위적으로 공기극 촉매를 부식시켰다. 이에, 단위전지의 공기극 출구에 연결시킨 질량분석장치(Mass spectrometry)를 이용하여 부식 평가 중 발생하는 이산화탄소 (CO<sub>2</sub>)의 양을 측정하였다.
- [0049] 상기 단계 종료 후, 부식 전후의 단위전지 성능 감소율, CV 테스트로 측정된 백금의 유효 활성 표면적 (Spt) 감소율, 임피던스를 통해 측정된 저항 증가율, 그리고 질량분석법(Mass spectrometry)을 통해 측정된 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)의 발생량을 비교하여 촉매의 내 부식성을 평가하였고 각 테스트마다 감소율이 적을수록 내 부식성에 강한 촉매이다.
- [0050] 또한, 본 발명에 따라 제조된 촉매를 포함하는 단위 전지 셀의 성능 평가 및 백금 뭉침 평가를 실시하는 바, 하기와 같은 백금 뭉침 평가 방법에 의해 진행하였다.
- [0051] 백금 뭉침 평가는 3전극 시스템에서 4cm<sup>2</sup> Au plate에 상기 제조된 Pt/Ppy-CNT (Ppy 75%중량), Pt/Ppy-CNT (Ppy 150%중량), Pt/Ppy-CNT (Ppy 300%중량) 촉매를 도포하여 0.5M 황산 전해질에서 실시하였다. CV 주사 속도는 50mV/s, 주사 구간은 0~0.8V<sub>SHE</sub> 조건에서 4000cycle 까지 실시하였다. 주사구간은 0.8V<sub>SHE</sub> 이하로 한 이유는 탄소 부식으로 인한 촉매 뭉침 현상을 배제하기 위해서이다. 백금 뭉침 평가 후 주사 속도 5mV/s, 주사 구간 0~1.2V<sub>SHE</sub> 조건범위에서 CV를 측정하였다. 4000cycle 전후 CV 테스트로 측정된 백금의 유효 활성 표면적 (Spt) 감소율을 측정하였다.
- [0052] 평가예 1. 부식 전후 단위 전지의 전류 밀도 성능 감소도
- [0053] 도 3은 부식 전의 단위전지 성능을 나타낸 것으로 부식 전 성능은 0.6V에서 Pt/rawCNT는 1.09A/cm<sup>2</sup>, 산 처리한 Pt/Acid-CNT는 1.61A/cm<sup>2</sup>, 폴리피롤을 코팅한 Pt/Ppy-CNT는 1.71A/cm<sup>2</sup>으로 백금의 분산도가 좋은 Pt/Acid-CNT와 Pt/Ppy-CNT이 Pt/rawCNT보다 부식 전 초기성능이 높았으며 Pt/Ppy-CNT가 가장 높은 성능을 보였다. 이는 Ppy를 코팅함으로써 56%의 성능이 증가한 것을 알 수 있다.
- [0054] 상기와 같이 공기극에 1.4V<sub>SHE</sub>의 인위적인 전위를 공급하여 공기극 촉매를 부식 시켰는바, 부식 후의 단위전지 성능 변화는 도 4에 나타난 바와 같이 도 4a의 경우 1.09 A/cm<sup>2</sup>에서 1.03 A/cm<sup>2</sup>로 5.5% 성능 감소를 보였고, 도 4b의 Pt/Ppy-CNT의 경우 1.71 A/cm<sup>2</sup>에서 1.69 A/cm<sup>2</sup>로 가장 낮은 1.2% 성능 감소를 보였다. 도 4c에 나타난 바와 같이 Pt/Acid-CNT는 1.61 A/cm<sup>2</sup>에서 0.32 A/cm<sup>2</sup>로 80.1%의 매우 큰 성능 감소를 보임을 알 수 있다. 이는 산 처리를 하는 경우 CNT의 표면 파괴로 인한 부식저항이 감소하여, 탄소 부식에 취약한 것을 확인할 수 있다.
- [0055] 본 발명에 따른 Pt/rawCNT와 Pt/Ppy-CNT는 탄소 부식에 대한 저항을 유지하였고 비파괴 방법인 폴리피롤을 코팅한 Pt/Ppy-CNT는 산 처리한 Pt/Acid-CNT와 같은 백금의 고비율, 고분산 그리고 높은 성능을 나타냄과 동시에 부식에 취약한 Pt/Acid-CNT와는 달리 부식에 대한 저항을 유지하여 막-전극 접합체 내 부식성이 우수함을 알 수 있다.
- [0056] 평가예 2. 부식 전후 막 저항과 전하전달 저항 변화
- [0057] 도 5는 단위전지의 부식 전후 임피던스를 측정하여 막 저항과 전하 전달(Charge transfer) 저항 변화를 측정 한 결과 그래프이다.



- [0058] 도 5a에 나타낸 바와 같이 Pt/rawCNT의 막-전극 접합체는 부식 후에 막 저항이 0.0153에서 0.0153으로 0%, 전하 전달 저항은 0.0634에서 0.0685로 8% 증가하였고, 도 5b Pt/Ppy-CNT는 막 저항이 0.015에서 0.015로 0%, 전하전달 저항은 0.0465에서 0.0476으로 2.3% 증가했으며 도 5c Pt/Acid-CNT는 막 저항이 0.015에서 0.0158로 5.3%, 전하 전달 저항이 0.0473에서 0.394로 733%로 증가하였음을 알 수 있다.
- [0059] 본 발명에 따른 폴리피롤이 코팅된 Pt/Ppy-CNT인 막-전극 접합체의 부식 전후 임피던스의 변화가 작아 내 부식성이 우수함을 알 수 있다.
- [0060] 평가예 3. 부식 전후 백금 촉매의 활성 표면적 변화
- [0061] 도 6은 단위전지의 부식 전후 CV그래프를 나타낸 것으로서, 도 6a에 나타낸 바와 같이 Pt/rawCNT 막-전극 접합체는 부식 후에 백금 활성 표면적 변화가 21.4m<sup>2</sup>/g에서 20.1m<sup>2</sup>/g으로 6.3% 감소하였고, 도 6b에 나타난 Pt/Ppy-CNT의 백금 활성 표면적 변화는 52.8m<sup>2</sup>/g에서 51.7m<sup>2</sup>/g로 2.2% 감소, 도 6c에 나타난 Pt/Acid-CNT의 백금 활성 표면적 변화는 40.2m<sup>2</sup>/g에서 18.3m<sup>2</sup>/g로 54.5% 감소하였음을 알 수 있다.
- [0062] 산 처리로 인해 탄소가 쉽게 부식하게 되고 백금촉매의 이탈과 뭉침 현상으로 백금 활성 표면적이 감소하게 된다. Pt/rawCNT와 Pt/Ppy-CNT의 막-전극 접합체는 탄소부식에 대한 저항이 부식 실험 이후에도 유지되어 백금 활성 표면적의 변화가 적었다. 이에 반하여 산 처리한 Pt/Acid-CNT의 막-전극 접합체는 부식에 매우 취약하다는 것을 재확인할 수 있다.
- [0063] 평가예 4. 부식 전후 부식 생성물인 이산화탄소 발생량
- [0064] 도 7은 상기 막-전극 접합체의 촉매층에서 담지체로 사용된 탄소의 부식 생성물인 이산화탄소를 질량분석장치를 사용하여 직접 측정된 결과이다.
- [0065] 도 7에서 확인할 수 있듯이, 산 처리한 Pt/Acid-CNT의 막-전극 접합체는 이산화탄소 발생량이 최고 163ppm, 총량은 139 $\mu$ l 측정되었다. 이에 반하여 Pt/rawCNT와 Pt/Ppy-CNT의 막-전극 접합체는 이산화탄소의 발생량이 0 $\mu$ l로 발생되지 않았다. 이산화탄소는 탄소부식의 결과로 생성되기 때문에 이산화탄소가 측정되지 않았다는 의미는 탄소부식이 일어나지 않았다는 것을 의미한다.
- [0066] 상기 결과에 따라, 본 발명에 따른 Pt/Ppy-CNT의 막-전극 접합체는 부식에 대한 저항을 유지하여 내 부식성의 감소가 없음을 재확인 할 수 있다.
- [0067] 본 발명에 따른 Pt/rawCNT, Pt/Ppy-CNT, Pt/Acid-CNT에 따른 막-전극 접합체를 포함하는 연료전지 공기극 촉매의 상기 내 부식성 평가 결과를 하기 [표 1]에 나타내었다.

표 1

[0068]

구분	MEA @ 0.6V (A/cm <sup>2</sup> )		촉매활성면적 (m <sup>2</sup> /g <sub>pt</sub> )		막저항		전하전달저항		CO <sub>2</sub> 발생량 (total/peak) (μℓ/ppm)
	전	후	전	후	전	후	전	후	
Pt/raw CNT	1.09	1.03	21.4	20.1	0.0153	0.0153	0.0634	0.0685	0
	-5.5%		-6.3%		0%		+8%		
Pt/Ppy -CNT	1.71	1.69	52.8	51.7	0.015	0.015	0.0465	0.0476	0
	-1.2%		-2.2%		0%		+2.3%		
Pt/Acid- CNT	1.61	0.32	50.2	18.3	0.015	0.0158	0.0473	0.394	139/163
	-80.1%		-54.5%		+5.3%		+773%		

- [0069] 상기 [표 1]에서, 본 발명에 따른 Pt/Ppy-CNT의 막-전극 접합체는 1.4V<sub>SHE</sub> 전압인가에서 전류 밀도로 표현되는 단위 전지의 성능 감소량이 2%이하이고 백금촉매의 활성면적 감소량도 3%이하이며, 막 저항 및 전하전달 저항이 3%이하이고, 이산화탄소의 발생량이 없는 것을 알 수 있는바, 본 발명에 따른 폴리피롤이 코팅된 Pt/Ppy-CNT 촉매는 내 부식성이 우수하고 이를 포함하는 연료전지 내구성도 우수함을 확인할 수 있다.

- [0070] 평가예 5. Ppy 두께별 백금 뭉침 평가 전후 활성 표면적 변화
- [0071] 도 8은 피롤 단량체 사용량에 따른 Ppy 전도성 고분자 코팅 두께를 보여주는 HR-TEM 사진이다. 도 8a는 피롤 단량체를 75%중량 사용시 Ppy 두께가 1nm ~ 1.5nm임을 보여준다. 도 8b는 피롤 단량체를 150%중량 사용시 Ppy 두께가 1.5nm ~ 2nm임을 보여준다. 도 8c는 피롤 단량체를 300%중량 사용시 Ppy 두께가 3nm ~ 5nm임을 보여준다.
- [0072] 도 9는 백금 뭉침 평가 전후 CV그래프를 나타낸 것으로서, 도 9a Pt/rawCNT는 백금 뭉침 평가 전후 백금 활성 표면적 변화가 39.4m<sup>2</sup>/g에서 33.9m<sup>2</sup>/g으로 14.1% 감소하였고, 도 9b Pt/Ppy-CNT (Ppy 75%중량)는 백금 뭉침 평가 전후 백금 활성 표면적 변화가 63.2m<sup>2</sup>/g에서 56.1m<sup>2</sup>/g으로 11.3% 감소하였으며, 도 9c Pt/Ppy-CNT (Ppy 150%중량)는 65.1m<sup>2</sup>/g에서 62.1m<sup>2</sup>/g로 4.6% 감소하였고, 도 9d Pt/Ppy-CNT (Ppy 300%중량)는 59.5m<sup>2</sup>/g에서 58.1m<sup>2</sup>/g으로 2.5% 감소하였음을 알 수 있다.
- [0073] 폴리피롤 두께가 가장 두꺼운 Pt/Ppy-CNT (Ppy 300%중량)는 백금 활성 표면적 감소가 가장 적었고, 폴리피롤의 두께가 두꺼워질수록 백금 뭉침을 억제하는 효과가 있음을 확인할 수 있다.
- [0074] 평가예 6. Ppy 두께별 단위전지 성능 및 촉매 활성 면적 평가
- [0075] 도 10은 Pt/rawCNT와 Pt/Ppy-CNT의 Ppy 두께별 단위 전지 성능을 나타낸 것이다.
- [0076] Pt/raw CNT는 1.09A/cm<sup>2</sup> 단위전지 성능을 나타냈고, Ppy 두께별로는 Pt/Ppy-CNT (Ppy 75%중량)는 1.70A/cm<sup>2</sup> , Pt/Ppy-CNT (Ppy 150%중량)는 1.71A/cm<sup>2</sup>, Pt/Ppy-CNT (Ppy 300%중량)는 1.29A/cm<sup>2</sup> 으로 Pt/Ppy-CNT (Ppy 75%중량)과 Pt/Ppy-CNT (Ppy 150%중량)의 성능은 비슷하였으나 Ppy가 가장 두껍게 코팅된 Pt/Ppy-CNT (Ppy 300%중량)의 성능이 낮게 나타났다.
- [0077] 상기 평가예 5, 6을 종합하여 판단하면, Ppy가 가장 두껍게 코팅된 Pt/Ppy-CNT (Ppy 300%중량)는 백금 뭉침 억제 효과는 있으나 단위전지 성능 평가에서 단위전지 성능과 MEA 상태에서의 촉매 활성 면적이 가장 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 Pt/Ppy-CNT (Ppy 150%중량)의 Ppy 두께가 1.5nm ~ 2nm 일 때 단위 전지의 성능 향상과 백금 뭉침 억제 효과를 동시에 만족하게 된다.
- [0078] 본 발명에 따른 Pt/Ppy-CNT (Ppy 75%중량), Pt/Ppy-CNT (Ppy 150%중량), Pt/Ppy-CNT (Ppy 300%중량)에 따른 막-전극 접합체를 포함하는 연료전지 공기극 촉매의 상기 단위전지 성능 평가 결과를 하기 [표 2]에 나타내었다.

표 2

구분	MEA @ 0.6V (A/cm <sup>2</sup> )	촉매활성면적 (m <sup>2</sup> /gpt)	저항	전하전달 저항	ICP(wt%)	half cell Spt (m <sup>2</sup> /g <sub>pt</sub> )	
						전	후
Pt/rawCNT	1.09	21.4	0.0153	0.0634	33.7	39.4	33.9
						-14.1%	
Pt/Ppy-CNT (Ppy 75%)	1.70	52.1	0.0151	0.0434	36.3	63.2	56.1
						-11.3%	
Pt/Ppy-CNT (Ppy 150%)	1.71	52.8	0.0150	0.0465	36.2	65.1	62.1
						-4.6%	
Pt/Ppy-CNT (Ppy 300%)	1.29	36.2	0.0151	0.0654	36.2	59.5	58.1
						-2.5%	

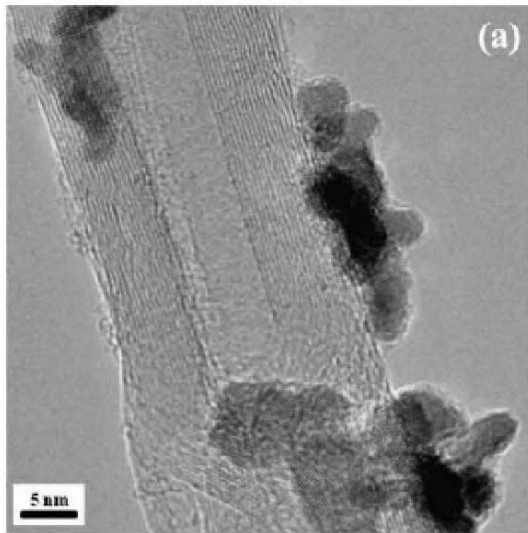
- [0080] 상기 [표 2]에서, 본 발명에 따른 각각의 Pt/Ppy-CNT(Ppy 75%중량, 150%중량, 300%중량)는 ICP 값이 36.3wt%, 36.2wt%, 36.2wt%의 비슷한 값을 나타냈다.
- [0081] 하지만 단위전지 성능과 촉매활성 면적에서 차이가 나타났다. 상기 평가예 5에서는 Ppy가 가장 두껍게 코팅된 Pt/Ppy-CNT(Ppy 3nm~5nm, Ppy 300%중량)가 59.5m<sup>2</sup>/g에서 58.1m<sup>2</sup>/g으로 2.5%의 촉매 활성 면적 감소율로 백금 뭉침 억제 효과가 가장 컸으나 상기 [표 2]에서와 같이 1.29A/cm<sup>2</sup>으로 가장 낮은 단위전지 성능을 보였다.
- [0082] Pt/Ppy-CNT(Ppy 1nm ~ 1.5nm, Ppy 75%중량)는 단위 전지 성능이 1.70A/cm<sup>2</sup>으로 Pt/Ppy-CNT (Ppy 1.5nm ~ 2nm,

Ppy 150%중량)의  $1.71\text{A}/\text{cm}^2$  과 비슷하지만 상기 평가에 5에서 11.3%의 촉매 활성 면적 감소율로 백금 뭉침 억제 효과가 가장 낮았다.

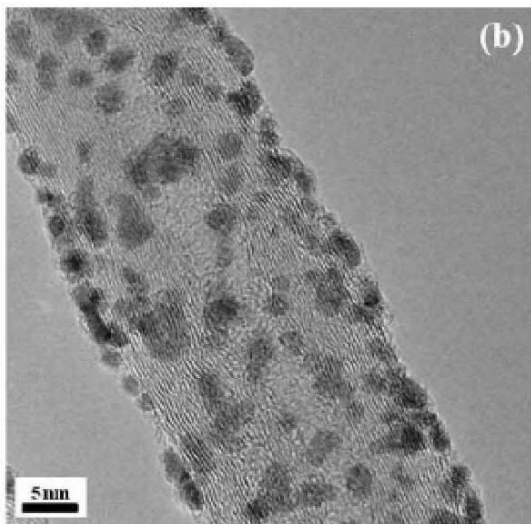
[0083] 따라서 본 발명에 따른 Pt/Ppy-CNT(Ppy 코팅두께  $1.5\text{nm} \sim 2\text{nm}$ ) 촉매가 백금 뭉침 억제 효과와 함께 막-전극 접합체 단위 전지 성능이 가장 우수함을 알 수 있다.

## 도면

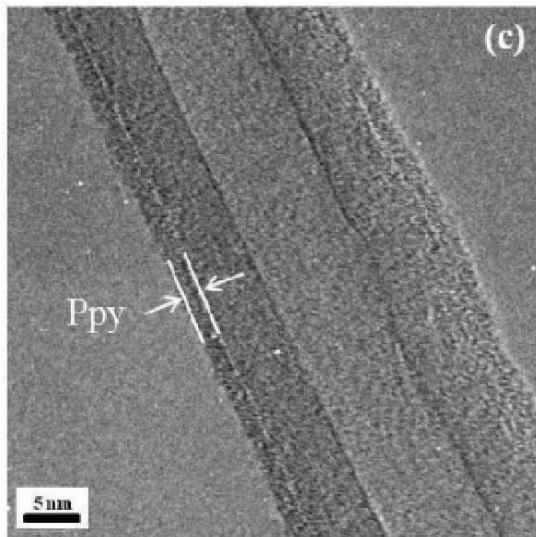
### 도면1a



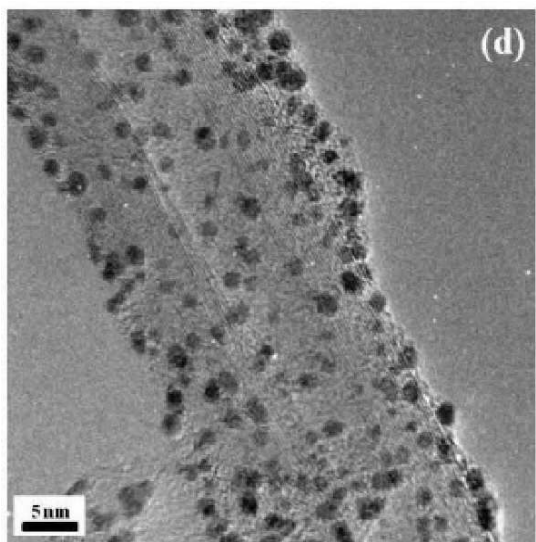
### 도면1b



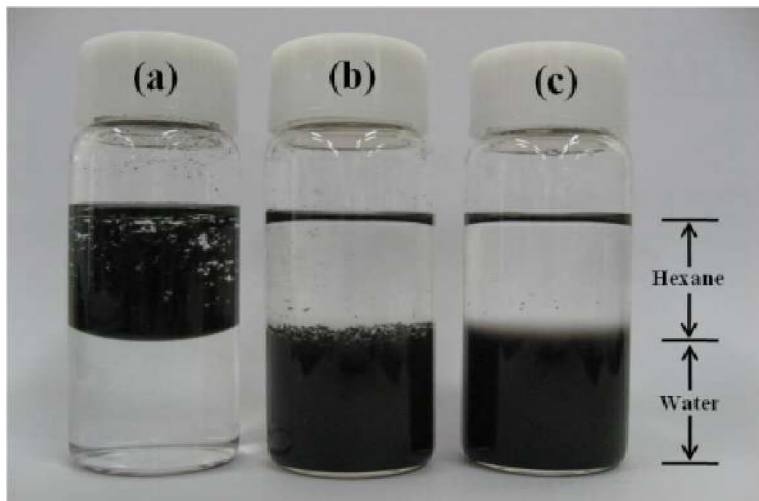
도면1c



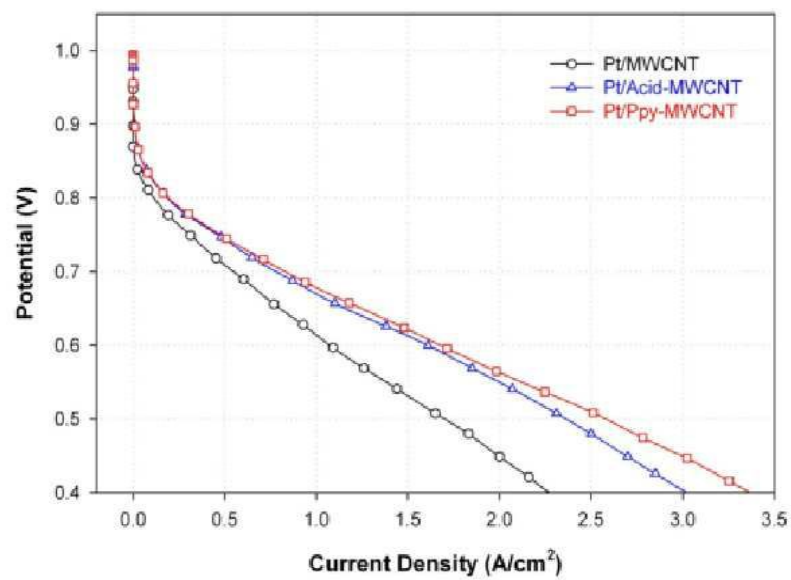
도면1d



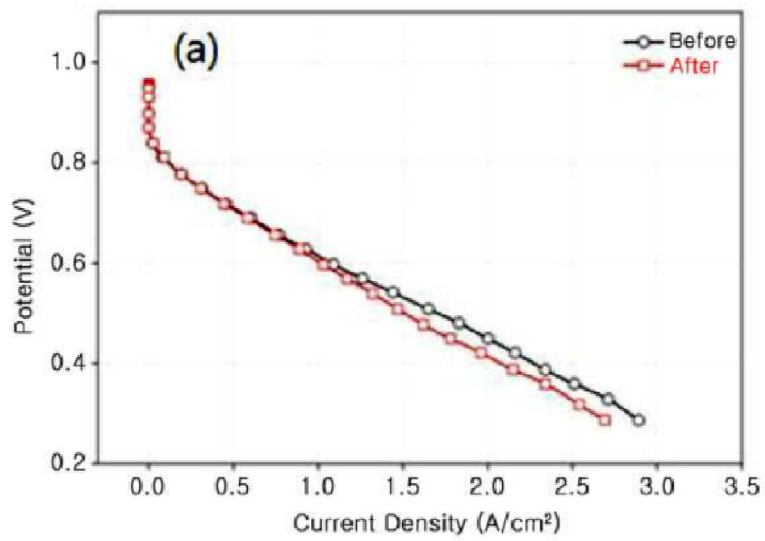
도면2



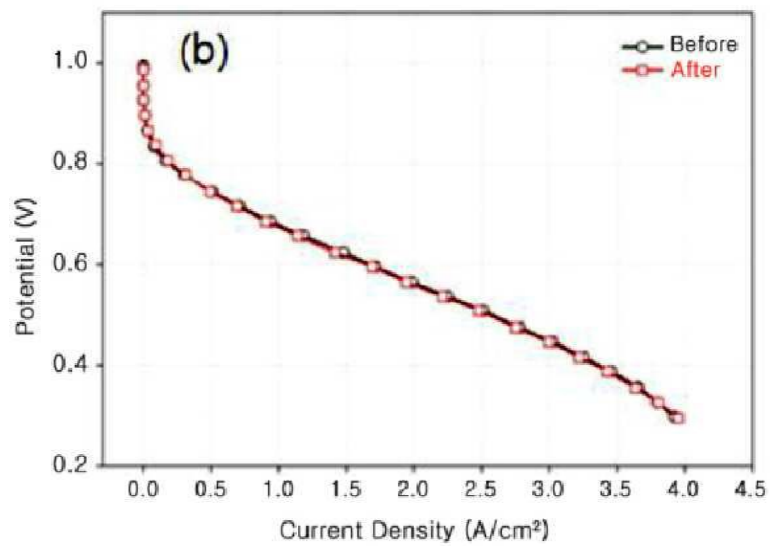
도면3



도면4a

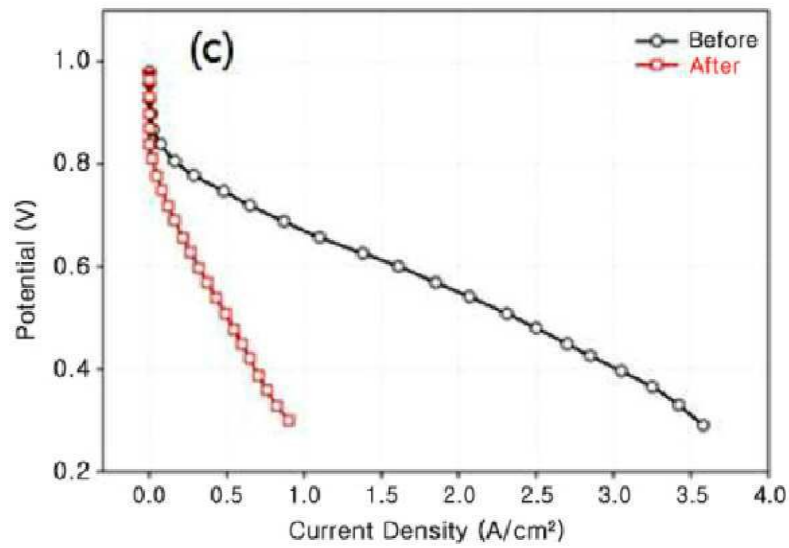


도면4b

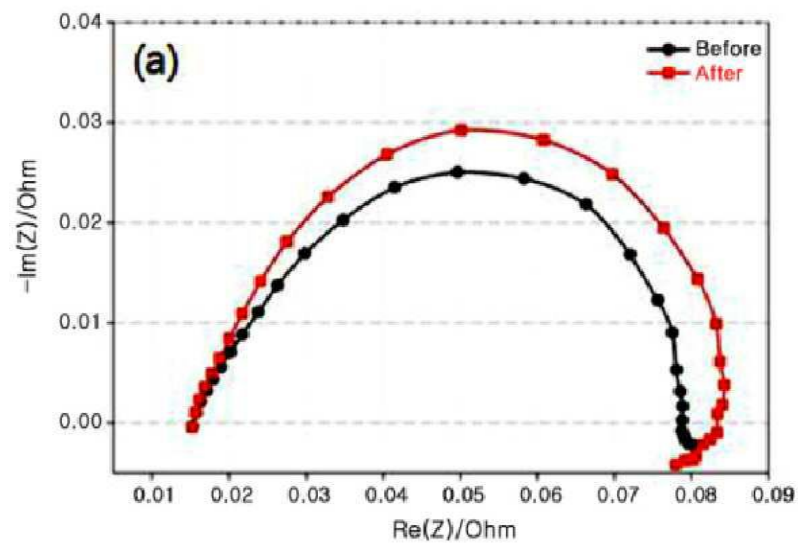




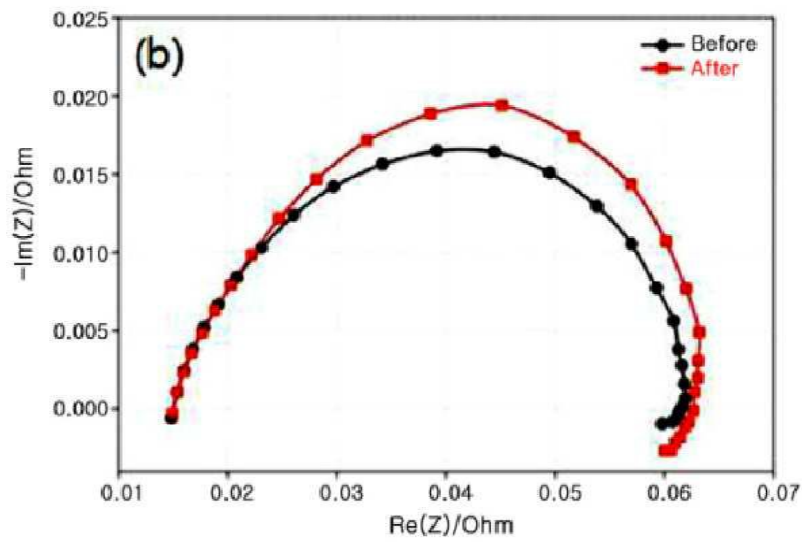
도면4c



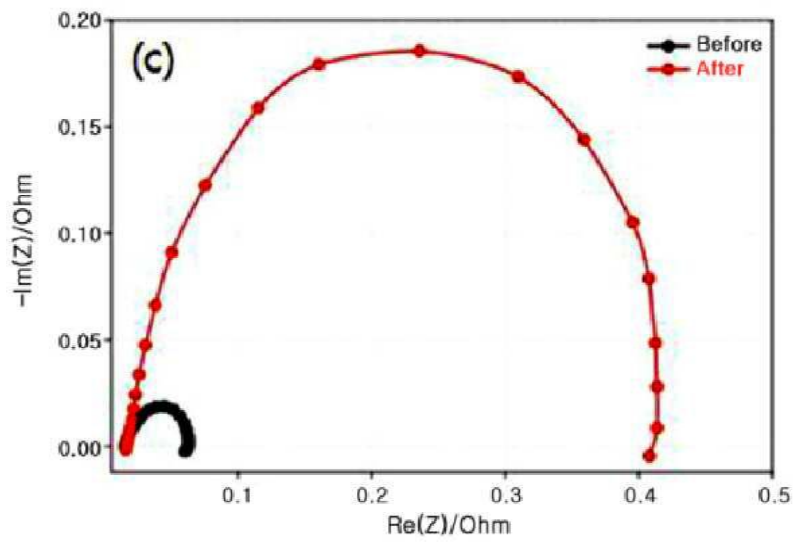
도면5a



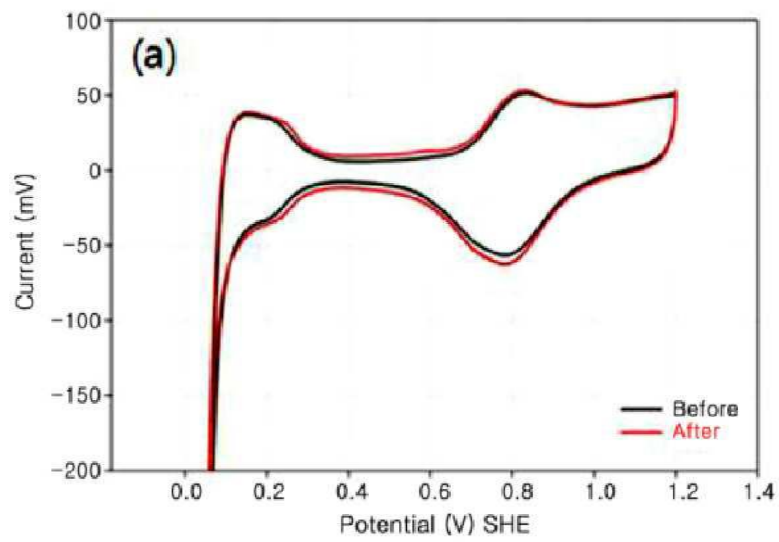
도면5b



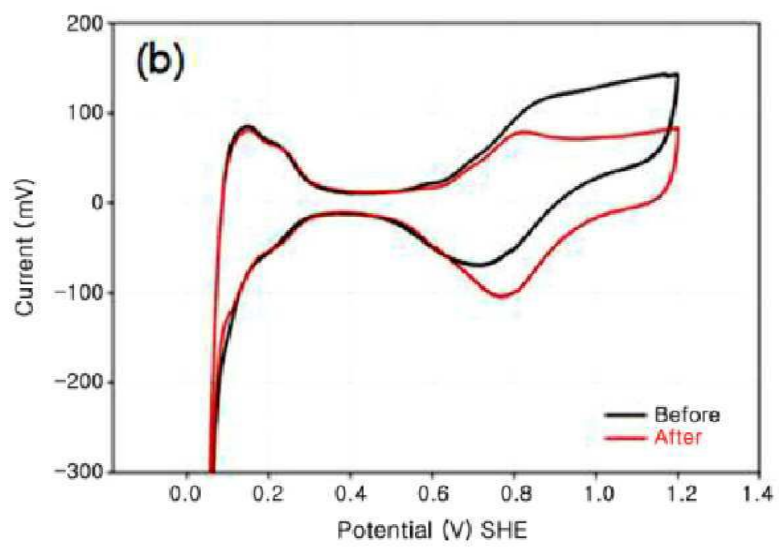
도면5c



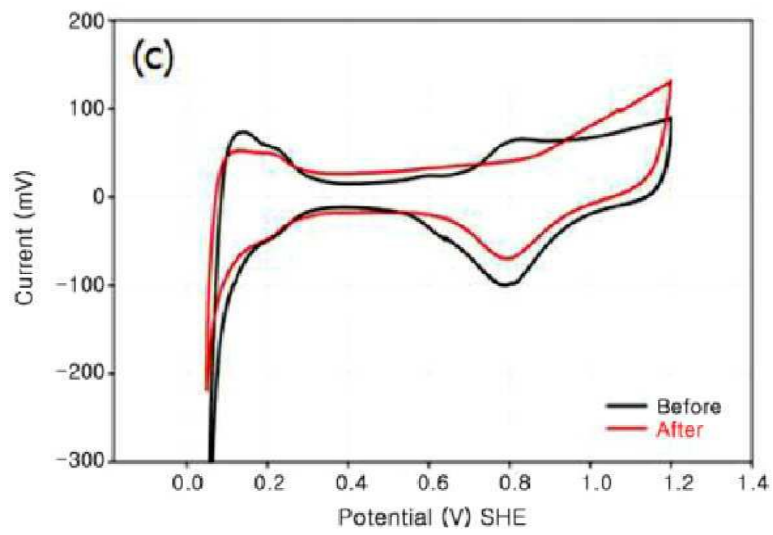
도면6a



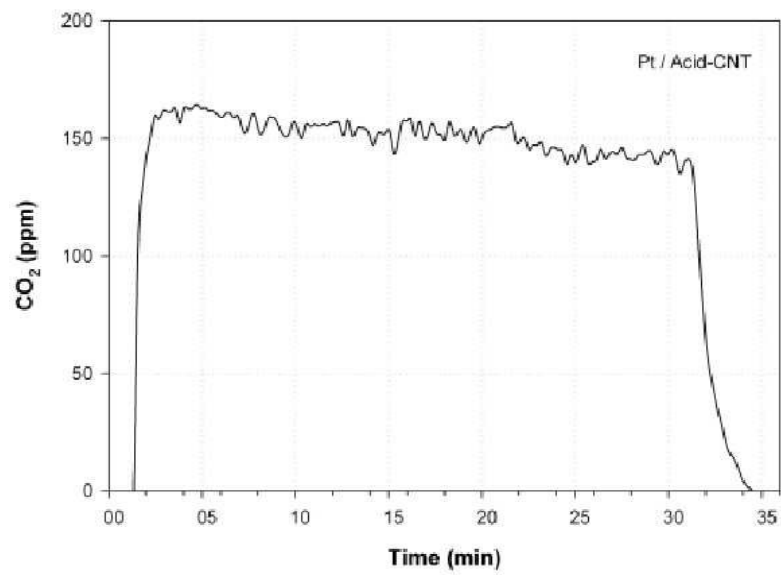
도면6b



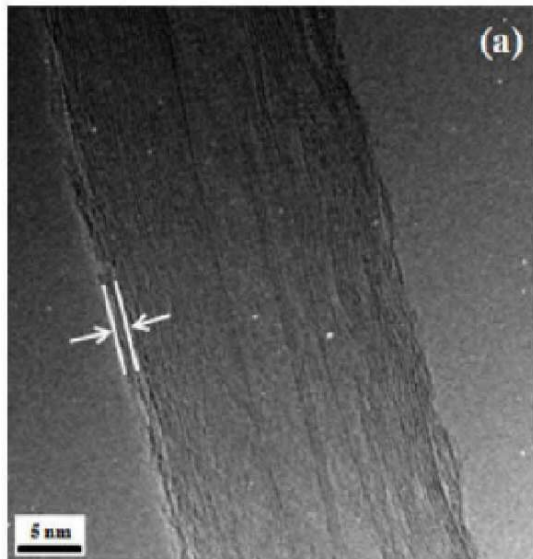
도면6c



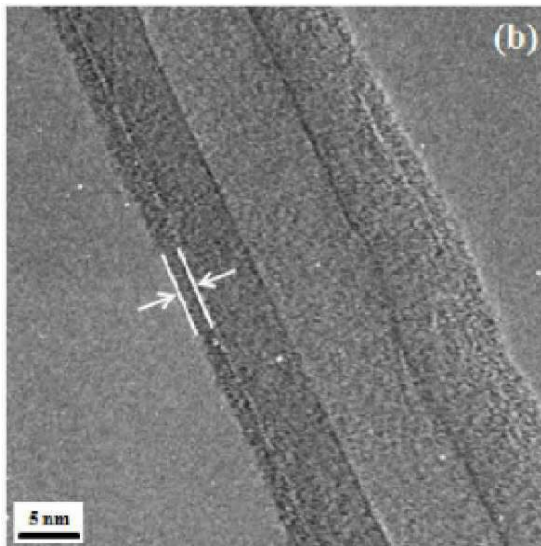
도면7



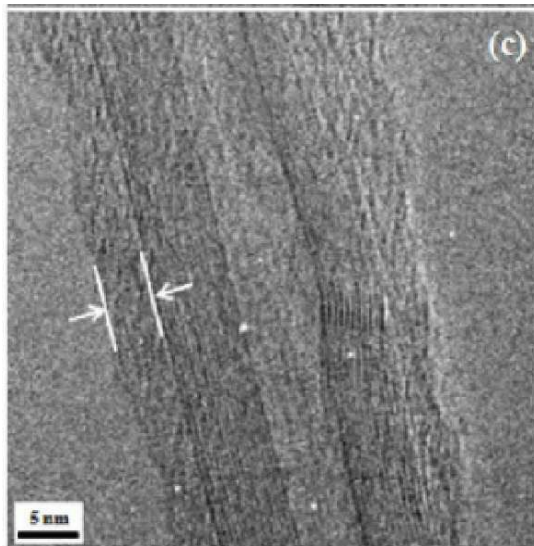
도면8a



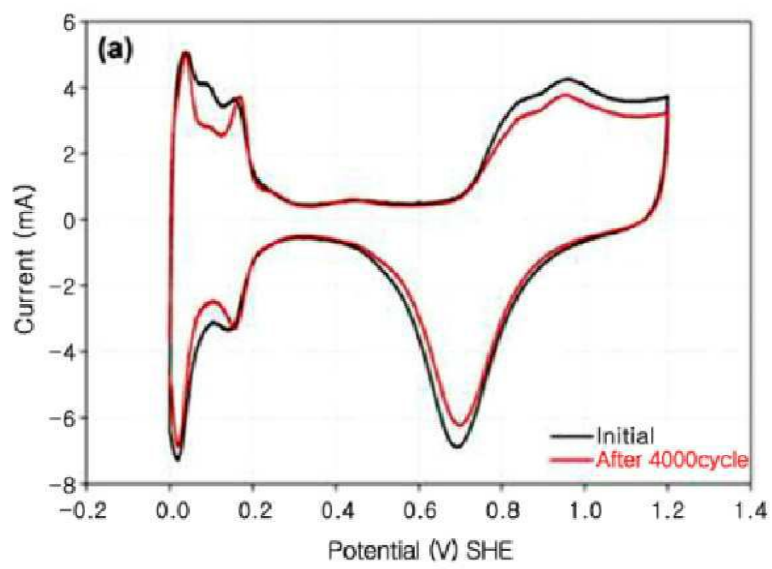
도면8b



도면8c

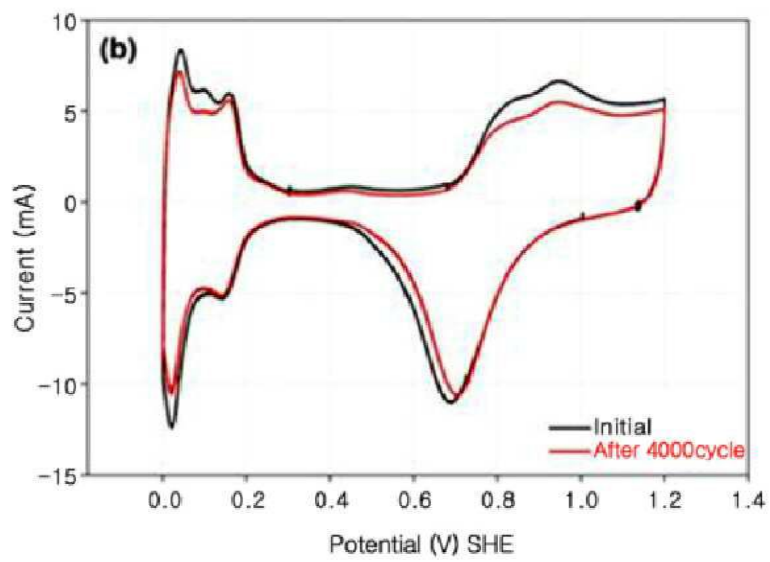


도면9a

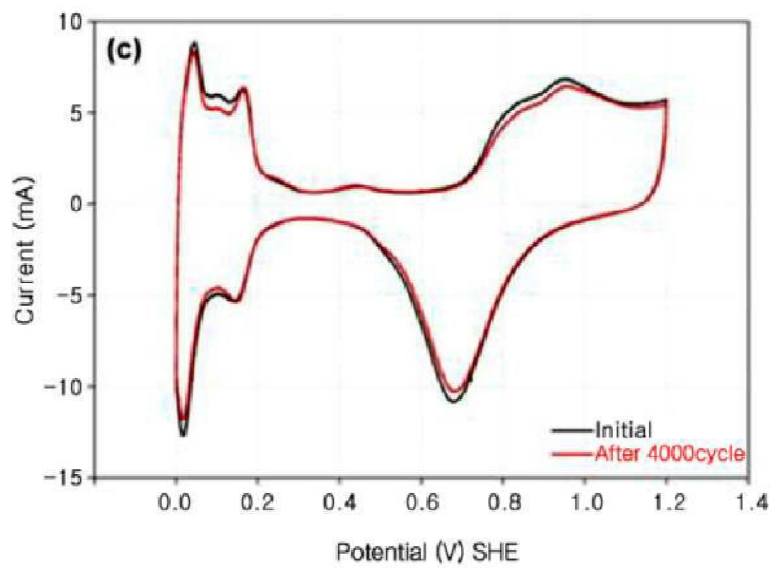




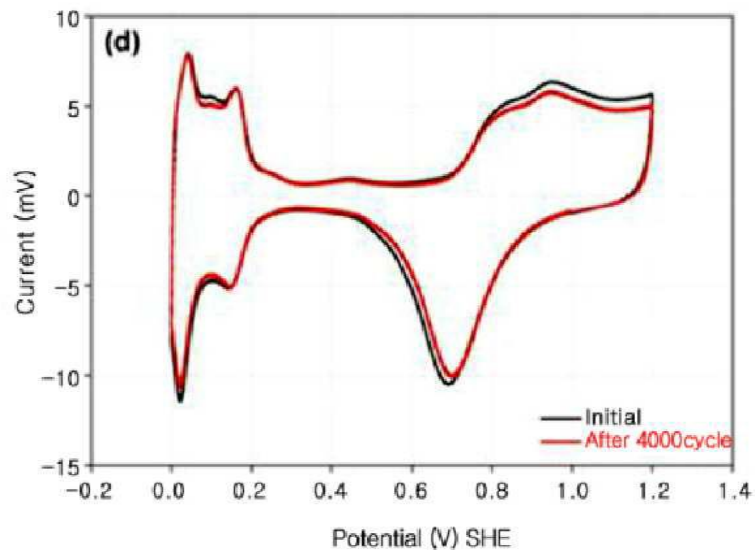
도면9b



도면9c



도면9d



도면10

