

## 고분자 전해질 연료전지 촉매층 바인더를 위한 Sulfonated Fluorenyl Poly(ether sulfone)에 관한 연구

조원재<sup>1,3</sup> · 이미순<sup>1,3</sup> · 이연식<sup>2</sup> · 윤영기<sup>3</sup> · 최영우<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup>전북대학교 에너지저장변환공학과, <sup>2</sup>전북대학교 화학공학부

<sup>3</sup>한국에너지기술연구원 수소연료전지산학협력센터

(2016년 4월 25일 접수 : 2016년 5월 3일 채택)

## A Study on Sulfonated Fluorenyl Poly(ether sulfone)s as Catalyst Binders for Polymer Electrolyte Fuel Cells

Won Jae Cho<sup>1,3</sup>, Mi Soon Lee<sup>1,3</sup>, Youn Sik Lee<sup>2</sup>, Young Gi Yoon<sup>3</sup>, and Young Woo Choi<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Energy Storage and Conversion Engineering, Chonbuk National University

<sup>2</sup>Division of Chemical Engineering, Chonbuk National University <sup>3</sup>Hydrogen and Fuel Cell Center for Industry, Academy, and Laboratories, Korea Institute of Energy Research(KIER)

(Received April 25, 2016 : Accepted May 3, 2016)

### 초 록

연료전지에서 산소 환원 반응 (ORR)은 전체 반응에서 지배적인 역할을 한다. 또한 서로 다른 물질로 이루어진 막과 바인더 간의 낮은 호환성은 연료전지 효율을 크게 감소시킨다. 이러한 두 가지 문제점을 고려하여, 본 연구에서는 기존의 일반적인 Biphenol 대신 입체적 구조를 갖는 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl) fluorine를 이용한 고분자를 합성하여 각각의 전극 바인더를 제조하였고, 이를 이용하여 각각의 나피온 막과 탄화수소 막 위에 스프레이 기법으로 MEA를 제조하여 전기화학적 성능 평가를 진행하였다. 그 결과 전류-전압 곡선에서의 0.6 V의 성능이 두 종류의 다른 막을 적용 했을 때 큰 차이를 보이지 않았으며, 탄화 수소 막의 타펠 기울기의 정도가 나피온 막에 비해 현저히 낮았다. 이를 통해 본 연구에서 적용된 아이오노머 바인더가 연료 전지 성능 향상에 더 기여할 수 있을 것으로 판단 된다.

**Abstract :** Oxygen reduction reaction in the fuel cell (ORR) plays a dominant role in the overall reaction. In addition, the low compatibility between the membrane and the binder consisted of different materials, greatly reduces the efficiency of the fuel cell performance. In view of these two problems, geometrically modified copolymers with 9,9-Bis (4-hydroxyphenyl) were synthesized via condensation reaction instead of conventional biphenol and were adopted as hydrocarbon ionomer binders. By utilizing these binders, two kinds of MEAs using fluorinated Nafion membrane and hydrocarbon based membrane were manufactured in order to electrochemical performance evaluation. With current-voltage curves, there was no significant difference in the 0.6 V when two types of membrane were applied. Also, tafel slope became considerably lower as compared to the Nafion membrane. Thus, it is determined that the new hydrocarbon binder is expected to contribute the improvement in performance of fuel cells.

**Keywords :** Polymer electrolyte fuel cells, Hydrocarbon binder

\*E-mail: cozmoo67@kier.re.kr

## 1. 서 론

고분자 전해질 연료전지 (PEFC, Polymer Electrolyte Fuel Cell)는 높은 친환경 성으로 인해 운송 수단, 모바일 매체 및 가정 용품으로서의 연구들이 활발하게 진행 되고 있다.<sup>1-2)</sup> 특히, 대표적인 과불화 화합물인 나피온 (Nafion)은 우수한 화학적/기계적 안정성 및 높은 이온 전도성으로 연료전지의 막 뿐만 아니라 아이오노머 바인더로서 가장 많이 이용하고 있다. 하지만 나피온의 비싼 가격과 불소로 이루어진 특성으로 환경적인 문제로 대두 되기 때문에 이를 대체할 수 있는 새로운 탄화수소 계 물질 개발 연구가 최근 많이 진행되고 있다. 그 중에서 술폰산화 방향족 탄화수소 고분자인 폴리 에테르 설폰(SPES)은 값싼 원재료 및 쉬운 합성 방법으로 전체적인 시스템의 단가를 낮출 수 있고, 우수한 열적 안정성으로 인해 고온 운전에서도 나피온에 비해 안정적으로 작동 가능하므로 현재 많은 연구가 진행 되고 있다.<sup>3-6)</sup> 하지만 탄화수소 고분자는 현재 고분자 전해질 막으로서의 연구가 활발히 진행 될 뿐 촉매 층에 들어가는 아이오노머 바인더로서의 연구는 현재까지 많이 미흡하다. 그 이유는 나피온 바인더의 성능이 탄화수소 계 바인더의 성능보다 훨씬 우수하기 때문이다.<sup>7)</sup> 그 결과 막은 탄화수소 계를 사용하지만 촉매 바인더는 과불화 화합물인 나피온을 사용하게 되어 막과 촉매 사이의 호환성 (compatibility)에 따른 문제가 발생한다. 서로 다른 성분으로 이루어진 막과 촉매 바인더 간의 낮은 호환성은 전체 연료전지의 효율을 감소시키는 원인이 된다.<sup>8)</sup>

또한 연료전지의 성능 감소는 산소 환원 반응(ORR, Oxygen reduction reaction)과 관련이 있는데, 캐소드에서 발생하는 ORR은 애노드에서 발생하는 수소 산화 반응(HOR, Hydrogen Oxidation Reaction)보다 지배적인데, Schmidt<sup>9)</sup>에 따르면, 애노드에서 발생하는 HOR의한 과전압은 HOR의 반응속도론적인 메커니즘이 간단하기 때문에 어느 정도 무시할 수 있지만, 캐소드에서의 복잡한 ORR 메커니즘에 의해 높은 과전압을 야기시키므로 연료전지의 전체 성능은 ORR에 의해 결정된다.

그러므로 본 연구에서는 앞서 언급한 막과 바인더의 호환성과 ORR 향상에 중점을 두었다. 막과 바인더의 호환성을 고려하여 새로운 탄화수소 계 고분자를 적용하여 각각의 막과 바인더로 만들어서 막 전극 접합체(MEA)로 만들었으며, ORR의 향상을 고려하여 탄화수소 계 고분자에 들어가는 전극 바인더 아이오노머의 구조를 기존의 단순한 것에서 입체적인 구조로 바꿔 적용하였다. 그 결과로 전극 바인더 상의 자유 부피를 증가시켜 산소의 확산을 증가시켜서 성능의 향상을 기대하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 고분자의 합성

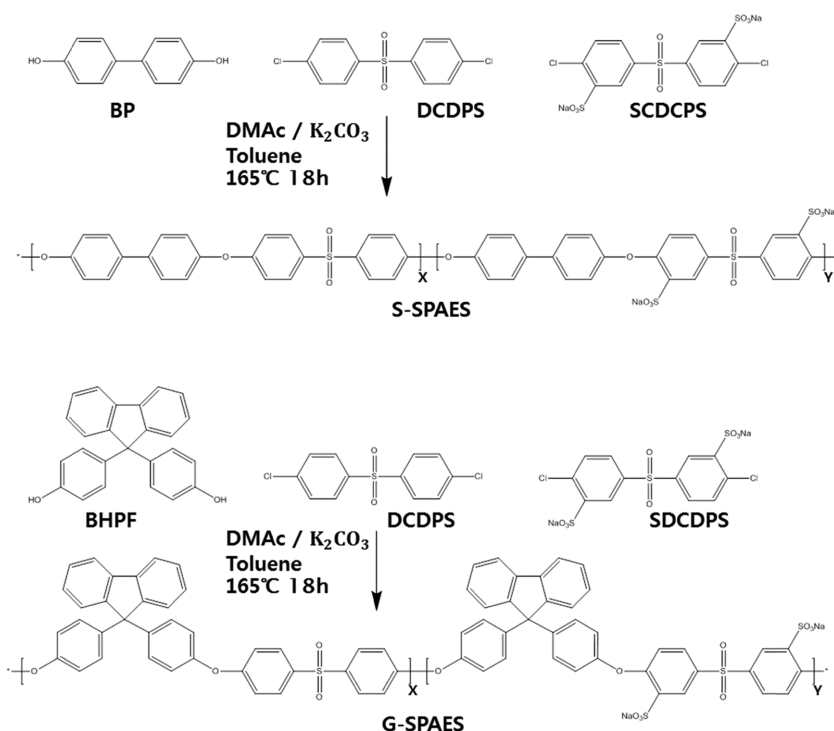
본 연구에서 사용된 각 고분자는 Scheme 1에 나타난 것처럼 축합 중합을 이용하여 합성하였다. S-SPAES는 4,4'-dihydroxy biphenyl (BP, Aldrich), bis(4-chlorophenyl) sulfone (DCDPS, Aldrich), bis(4-chlorophenyl-3-sulfophenyl) sulfone disodium salt (SDCDPS, Yanjin), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Aldrich), N, N-dimethylacetamide (DMAc, Aldrich)를 사용하여 135도에서 6시간동안 환류 시켰으며, 165도에서 18시간 동안 교반시켰다. 이때 물을 제거하기 위해 공비 화합물로 톨루엔 (Toluene, Aldrich)를 넣었으며 반응 종결 후에 초순수로 3시간정도 씻어 낸 후에 120도 오븐에서 하루 정도 건조하였다. G-SPAES합성은 BP 대신 9,9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorine (BHPF, TCI)를 사용하여 S-SPAES 합성법과 동일하게 진행하였다. DCDPS와 SDCDPS의 비율을 조절하여 20%, 30%, 40% 그리고 50%의 술폰화도 (DS)를 갖는 고분자들을 준비하였다.

### 2.2. 탄화수소 막의 특성 평가

각S-SPAES와 G-SPAES를 DMAc에 10wt% 비율로 녹인 다음, 진공 오븐에서 120도에서 하루 정도 캐스팅하여 막을 제조하였다. 그리고 만들어진 막을 미리 준비한 2M 염산 수용액에 하루 정도 담가 산처리하여 양이온 교환 막으로 준비하였다. 이렇게 만든 막들을 각각 핵 자기 공명 분광 분석법 (<sup>1</sup>H NMR, JNM-EX400, JEOL Ltd), 푸리에 변환 적외 분광법 (FT-IR, JASCO 4100E), 을 통해 구조를 분석 하였고 열 중량 분석 (TGA, SDT Q600)을 통해 고분자들의 열적 안정성을 확인하였다. 또한 이온 교환 용량 (IEC, Metrohm 848 titrino plus), 이온 전도도 (ion conductivity, DU-6011 Delta Inc.) 및 함수율 (water uptake)을 측정하여 막의 특성들을 분석하였다.

### 2.3. 막-전극 접합체 (MEA) 제조

전극 바인더로 애노드에는 5 wt%의 나피온 분산 액 (DuPont)과 이소 프로필 알코올 (Merck)을 Pt/C 촉매 (40 wt%, Vulcan XC-72)와 적절한 비율로 혼합하였고, 캐소드 에는 나피온 분산 액 대신 G-SPAES와 S-SPAES를 NMP에 10 wt%로 녹여서 이소 프로필 알코올과 섞어 탄화수소 계 바인더를 만들었다. 이렇게 준비한 각각의 바인더를 두 종류의 서로 다른 나피온과 탄화수소 막 위에 스프레이 기법으로 25 cm<sup>2</sup>의 활성 면적을 갖는 MEA를 제조하였다.



Scheme 1. Synthetic procedures of S-SPAES and G-SPAES via condensation reaction.

## 2.4 단위전지 실험 평가

앞에서 준비한 MEA를 단위 전지에 체결하고, 일정 전위 (ZIVE SP1, External booster)를 연결하여 전류 전압 곡선 및 임피던스 특성 평가를 진행하였다. 단위 전지의 온도는 가습 조건에서 80°C로 유지하였고, 수소는 0.4 L/min, 공기는 1.5 L/min 정도의 유량으로 공급하였다.

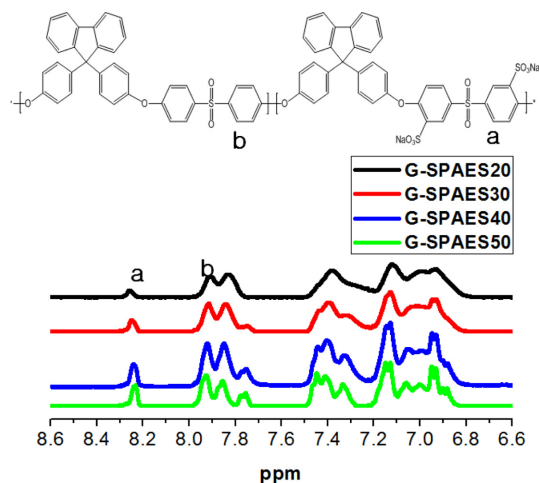
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 고분자의 합성 및 특성 분석

축합 중합을 이용하여 합성한 각 G-SPAES 고분자의 술포화도를 확인하기 위해  $^1\text{H}$  NMR 데이터를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 피크 a와 b는  $\text{SO}_2$ 의 이중결합과 벤젠고리에 의한 공액효과 (conjugation) 효과로 인해 그래프에서 다운필드 영역에서 나타났으며, 그 중 피크 a는  $\text{SO}_3\text{Na}$  작용기에 의해 가장 왼쪽 부분인 8.25ppm 영역에서 확인하였다.<sup>10)</sup> 이 두 피크를 이용하여 고분자의 술포화도를 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$\text{술포화도(DS)} = \frac{a/2}{a/2 + b/4}$$

또한 FT-IR 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 1050  $\text{cm}^{-1}$

Fig. 1.  $^1\text{H}$  NMR spectra of G-SPAES 20, 30, 40 and 50.

에서 벤젠 고리 사이의 에테르 결합에 의한 대칭적 신축, 1300  $\text{cm}^{-1}$  과 1480  $\text{cm}^{-1}$  에서 벤젠 고리와 에테르 결합 사이에 비대칭적 신축, 1582  $\text{cm}^{-1}$ 에서 벤젠 고리에 의한 전형적인 신축 진동, 1025  $\text{cm}^{-1}$  과 1195  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{SO}_2$ 에 강한 신축 진동, 그리고 술포산기에 의한 1155  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 강한 피크를 확인 함으

로서 고분자의 중합이 성공적으로 잘 되었음을 확인하였다.<sup>11)</sup>

### 3.2. 탄화수소 바인더 선정

탄화수소 바인더를 만들기 전에 각각의 S-SPAES와 G-SPAES 고분자들을 이온 교환 막으로 제조하여 함수율, 이온 전도도, 이온 교환 용량을 측정하여 Table 1에 나타내었다.

그 결과, 동일한 DS의 경우 S-SPAES의 함수율, 이온 전도도, 이온 교환용량의 값들이 G-SPAES보다 모두 높았는데 이는 고분자의 단위 질량 당 존재하는 S-SPAES의 술폰산기의 개수가 G-SPAES보다 많기 때문이다. 그래서 S-SPAES 50의 함수율은 55 wt. %까지 나타난 반면에 G-SPAES는 약 1/3수준이었다. 하지만 너무 많은 술폰산기를 수반하는 경우에는 물과의 팽윤 현상에 의해 치수 안정성이 감소하게 되며, 반대로 너무 적은 술폰산기를 수반하는 경우에는 기계적 강도가 증가 하는 대신 낮은 이온 전도성을 갖게 되므로 어느 정도 균형 잡힌 물성을 갖는 고분자 사용이 요구되므로 비슷한 IEC를 가지면서 적절한 이온 전도성을 갖는 S-SPAES 30 & G-SPAES 40과

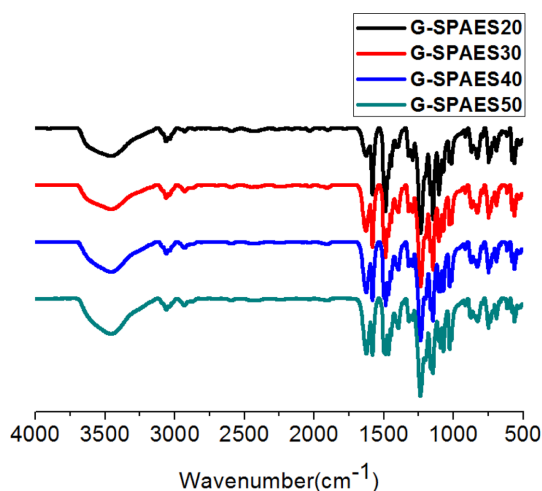


Fig. 2. FT-IR spectra of G-SPAES 20, 30, 40 and 50.

S-SPAES 40 & G-SPAES 50 각각 두 종류의 탄화수소 고분자를 바인더로 만들고 MEA를 제조하여 전기화학적 특성 평가를 진행하였다.

### 3.3. 전기화학적 성능 평가

나피온 212 막 위에 S-SPAES와 G-SPAES 바인더를 각각 스프레이 기법으로 MEA를 제조하여 단위전지 실험을 진행하였으며 그에 대한 전류-전압 곡선과 전류 밀도에 따른 고주파 저항(HFR)을 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과 G-SPAES40이 들어간 MEA의 성능은 0.6 V에서 약 500 mA/cm<sup>2</sup>로 S-SPAES 30의 180 mA/cm<sup>2</sup>에 비해 2.5배 이상 높았다. 하지만 G-SPAES50의 MEA성능은 약 400 mA/cm<sup>2</sup>반면에 S-SPAES 40 MEA의 성능은 500 mA/cm<sup>2</sup>로 오히려 낮았다. 이는 DS가 증가함에 따라 IEC와 함수율이 증

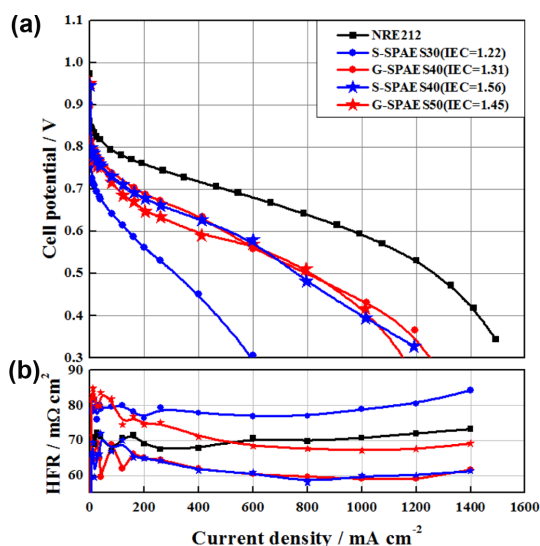


Fig. 3. (a) IV curves and (b) high frequency resistances for the tested Nafion 212 membrane based MEAs with S-SPAES 30 (IEC=1.22), S-SPAES 40(IEC=1.56) versus G-SPAES 40 (IEC=1.31), G-SPAES 50 (IEC=1.45) binders respectively from fuel cell operations. All tests were evaluated under H<sub>2</sub>/air supply condition at 80°C.

Table 1. Properties of the SPAES and Nafion 212 membrane.

Sample	Ion exchange capacity (meq/g)	Proton conductivity (S/cm)	Water uptake (wt. %)	Sample	Ion exchange capacity (meq/g)	Proton conductivity (S/cm)	Water uptake (wt. %)
S-SPAES20	0.75	0.010	13	G-SPAES20	0.77	0.002	6
S-SPAES30	1.22	0.025	20	G-SPAES30	0.92	0.008	15
S-SPAES40	1.55	0.055	35	G-SPAES40	1.31	0.023	19
S-SPAES50	2.13	0.084	55	G-SPAES50	1.45	0.035	22
Nafion212							

가하여 성능이 함께 증가한 S-SPAES와는 달리 G-SPAES는 분자 사이에 존재하는 자유 부피가 증가함에 따라 물의 플로딩(flooding)에 의한 저항이 발생하였기 때문에 G-SPAES 50의 전류밀도가 G-SPAES 40보다 작다고 사료된다. 또한 S-SPAES 30과 40의 성능의 갭이 큰 반면 G-SPAES 40과 50의 성능의 갭이 크지 않다는 것을 확인함으로써 S-SPAES바인더의 성능은 IEC의 영향을 전적으로 받지만, G-SPAES 바인더는 IEC의 영향보다 변형된 바인더의 구조로 인한 산소의 확산이 비교적 잘 되었기 때문이라고 예상된다.

Fig. 4에는 나피온 막 대신 탄화수소 계 BP 막 위에 각각 S-SPAES와 G-SPAES 바인더를 스프레이 기법으로 MEA를 제조하여 진행한 전류 전압 곡선 및 전류밀도에 따른 HFR값을 나타내었다. Fig 3의 데이터와 비교했을 때 두드러진 점은 나피온 막에서 탄화수소 막으로 바꿨음에도 불구하고 0.6 V의 성능 차이가 S-SPAES 바인더와 G-SPAES 바인더 모두 크지 않았으며, 특히 HFR값들이 일반적으로 50~60 mΩ/cm<sup>2</sup>로서 Fig. 3의 (b)에 나타낸 HFR과 비교하여 낮음으로서 이는 막과 바인더간의 계면 저항이 감소 하였음으로 사료된다.

Fig. 5는 나피온 막 기준의 MEA가 들어간 단위전지의 전기화학적 임피던스 성능에 대한 고전류 밀도

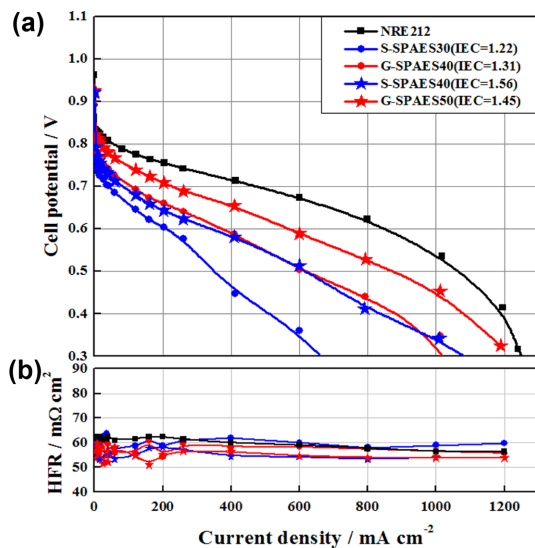


Fig. 4. (a) IV curves and (b) high frequency resistances for the tested hydrocarbon (BP) membrane based MEAs with S-SPAES 30 (IEC=1.22), S-SPAES 40(IEC=1.56) versus G-SPAES 40 (IEC=1.31), G-SPAES 50 (IEC=1.45) binders respectively from fuel cell operations. All tests were evaluated under H<sub>2</sub>/air supply condition at 80°C

영역 (800 mA/cm<sup>2</sup>) 에서의 결과를 나이퀴스트 선도로 나타내었다. Fig. 5의 (a)에서 G-SPAES 40의 저항이 약 330 mΩcm<sup>2</sup> 로 S-SPAES 30의 저항인 420 mΩcm<sup>2</sup>보다 낮았으며 b)에서 G-SPAES 50의 저항이 약 390 mΩcm<sup>2</sup> 로 S-SPAES 40의 450 mΩcm<sup>2</sup> 보다 낮음을 확인하였다.

Fig. 6에서도 또한 (a)에서 G-SPAES 40 바인더 MEA의 고전류 영역에서의 저항이 약 430 mΩcm<sup>2</sup> 로 S-SPAES 30 바인더 MEA의 성능 저항보다 낮았으며, (b)에서도 G-SPAES 50바인더 MEA의 임피던스 값이 약 340 mΩcm<sup>2</sup>정도로 S-SPAES 40의 저항 값인 420 mΩcm<sup>2</sup>보다 낮음을 확인하였다. 각각의 모든 임피던스 결과에서, 나피온 막을 적용했을때와 탄화수소 막을 적용했을 때를 비교했을때, 탄화수소 막을 적용한 MEA의 성능이 모두 우수하였다.

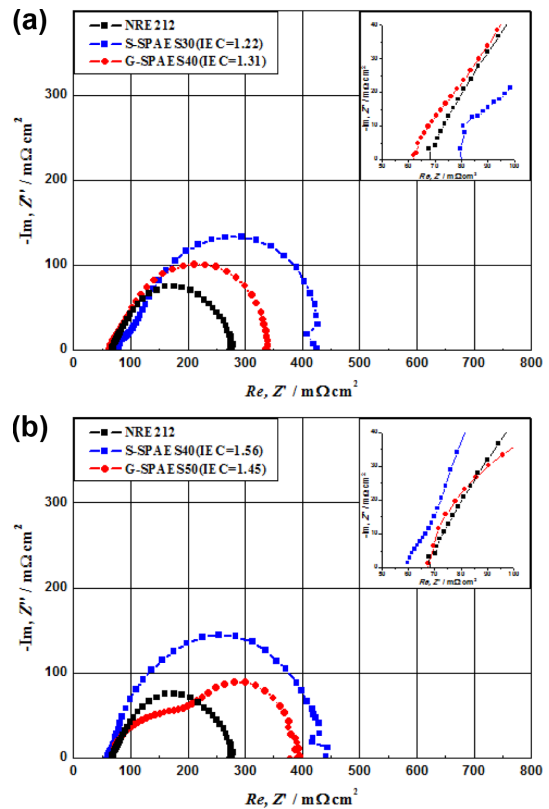


Fig. 5. Comparison of the impedance spectra of (a) S-SPAES 30 & G-SPAES 40 and (b) S-SPAES 40 & G-SPAES 50 binders with Nafion 112 membrane based MEAs respectively from fuel cell operations, evaluated under H<sub>2</sub>/air supply at 80°C in Nyquist plot representation (800 mA/cm<sup>2</sup>).

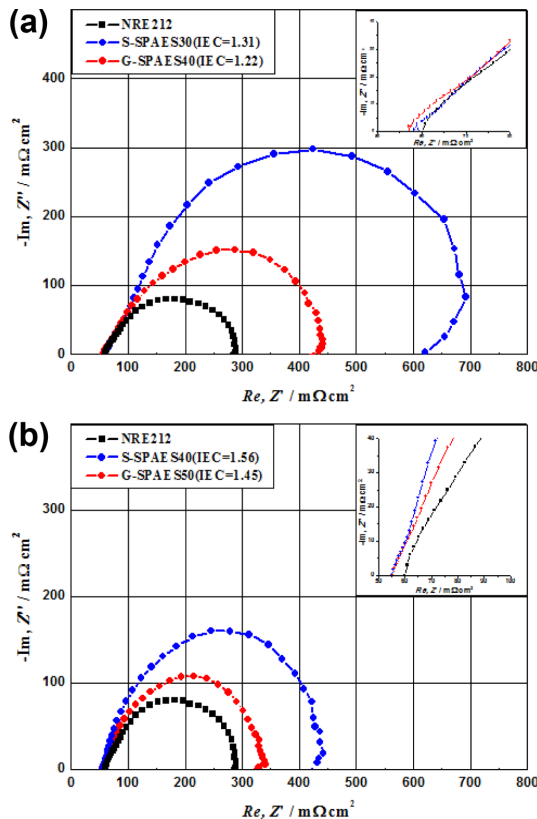


Fig. 6. Comparison of the impedance spectra of (a) S-SPAES 30 & G-SPAES 40 and (b) S-SPAES 40 & G-SPAES 50 binders with hydrocarbon (BP) membrane based MEAs respectively from fuel cell operations, evaluated under  $H_2$ /air supply at  $80^\circ C$  in Nyquist plot representation ( $800 mA/cm^2$ ).

#### 4. 결 론

본 연구에서는 ORR을 증가시키기 위해 기존의 BP 구조를 갖는 SPAES 대신 입체적인 구조를 새로운 고분자를 합성하여 아이오노머 바인더로 만든 다음에 나피온 막과 탄화수소 막 각각의 MEA를 제조하여 전기 화학적 특성 평가를 진행하였다. 그 결과 탄화 수소 막을 적용했을 때 HFR값이 나피온 막을 적용했을 때 보다 낮음으로서 탄화수소 막과 탄화수소 바인더 간의 호환성이 나피온 막을 적용했을 때보다 우수함을 확인 하였다. 그 중에서 G-SPAES는 S-SPAES보다 낮은 IEC 입에도 불구하고 0.6V에서 전류밀도가 높았다. 또한 고 전류 영역에서 G-SPAES 바인더의 임피던스의 반응 저항이 S-SPAES의 저항보다 모두 낮음으로서 G-SPAES 바인더가 S-SPAES보다 바인더로서의 역할이 더 우수한 것을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 한국에너지기술평가원의 에너지기술개발사업 (No. 20113020030020)의 지원을 받아 수행되었습니다.

#### Reference

1. A. J. Appleby, 'Fuel Cell Technology and Innovation', *J. Power sources*, **37**, 223 (1992).
2. Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho and X. C. Adroher, 'A Review of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Technology, Applications and Needs on Fundamental Research', *Applied energy*, **88**, 981 (2011).
3. S. K. Ryu, Y. W. Choi, C. S. Kim, T. H. Yang, H. S. Kim, J. S. Park, 'Preparation and characterization of ionic liquid-based electrodes for high temperature fuel cells using cyclic voltammetry', *Journal of the Korean Electrochemical Society*, **16**(1), 30 (2013).
4. J. Muldoon, J. Lin, R. Wycisk, N. Takeuchi, H. Hamaguchi, T. Saito, K. Hase, F. F. Stewart and P. N. Pinturo, 'High Performance Fuel Cell Operation with a Non-fluorinated Polyphosphazene Electrode binder', *Fuel Cells*, **9**, 518 (2009).
5. R. Mukherjee, A. K. Mohanty, S. Banerjee, H. Komber and B. Voit, 'Phthalimidine base Fluorinated Sulfonated Poly(arylene ether sulfone)s Copolymer Proton Exchange Membranes', *J. Membr. Sci.*, **435**, 145 (2013).
6. F. Wang, M. Hicker, Q. Ji, W. Harrison, J. Mecham, T. A. Zawodzinsk and J. E. McGrath, 'Synthesis of Highly Sulfonated Poly(arylene ether sulfone) Random (Statistical) Copolymers Via Direct Polymerization', *Macromol. Symp.*, **175**, 387 (2001).
7. J. Kawaji, S. Suzuki, Y. Takamori, T. Mizukami and M. Morishima, 'Microstructure of Platinum-Carbon Agglomerates with Hydrocarbon Based Binder and Its Effect on the Cathode Performance of PEFC', *J. Electrochem. Soc.*, **158**, 1042 (2011).
8. Y. Shao, G. Yin, Z. Wang and Y. Gao, 'Proton Exchange Membrane Fuel Cell from Low Temperature to High Temperature : Material Challenges', *J. Power sources*, **167**, 235 (2007).
9. T. J. Schmidt, U. A. Paulus, H. A. Gasteiger and R. J. Behm, 'The Oxygen Reduction Reaction on a Pt/carbon Fuel Cell Catalyst in the Presence of Chloride Anions', *J. Electroanal. Chem.*, **508**, 41 (2001).
10. Donald. L. Pavia, Gary M. George S. Kriz and James a. Vyvyan, 'Introduction to Spectroscopy 4<sup>th</sup> Edition', 142-160.
11. H. N. Ko, D. M. Yu, J. H. Choi, H. J. Kim and Y. T. Hong, 'Synthesis and Characterization of Intermolecular Ionic Crosslinked Sulfonated Poly(arylene ether sulfone)s for Direct Methanol Fuel Cells', *J. Membr. Sci.*, **390-391**, 226 (2012).