

연료전지용 탄화수소 전해질 막의 산화안정성 향상을 위한 유기물 복합막의 제조 및 특성 분석

박새별^{1,2} · 이혜진¹ · 배병찬^{1,2*}

¹한국에너지기술연구원 연료전지연구실, ²과학기술연합대학원대학교 재생에너지공학

(2016년 4월 26일 접수 : 2016년 5월 3일 채택)

Hydrocarbon-Organic Composite Membranes for Improved Oxidative Stability for PEMFC Applications

Satbyul Park^{1,2}, Hyejin Lee¹, and Byungchan Bae^{1,2*}

¹Fuel Cell Laboratory, Korea Institute of Energy Research (KIER), 152, Gajeong, Yuseong, Daejeon, 305-343, Korea

²Renewable Energy Engineering, University of Science & Technology (UST), 217, Gajeong, Yuseong, Daejeon, Korea

(Received April 26, 2016 : Accepted May 3, 2016)

초 록

양이온 교환막 연료전지 운전 중에 발생하는 하이드록시 라디칼에 의한 전해질 막의 산화분해를 효과적으로 방지하기 위해 유기물 라디칼나켄터를 도입하였다. 술폰화 폴리(아릴렌에테르술폰) 고분자를 이용하여 폴리페놀 화합물의 일종인 루틴을 도입하여 복합막을 제조하였고, 제조된 고분자 전해질 복합막은 함수율 및 이온전도도의 측정을 통하여 루틴이 전해질 막의 물리화학적 성질에 미치는 영향에 대해서 조사하였다. 실제 연료전지 운전과 유사한 조건을 구현할 수 있는 과산화수소 폭로 가속화 평가장치를 이용하여 전해질 복합막의 산화안정성을 평가하였다. 루틴을 함유한 고분자 전해질 복합막은 이온전도도가 유지되면서 산화안정성이 향상된 결과를 보여주었다.

Abstract : In order to mitigate oxidative degradation of polymer membrane during fuel cell operation, an organic radical quencher was introduced. Rutin was selected as a radical quencher and mixed with sulfonated poly(arylene ether sulfone) to prepare composite membrane. Physicochemical properties of the composite membranes such as water uptake and proton conductivity were characterized. Hydrogen peroxide exposure experiment, which can mimic accelerated oxidative stability test during fuel cell operation, was adopted to evaluate the oxidative stability of the membranes. The composite membranes containing Rutin showed similar proton conductivity and enhanced oxidative stability compared to pristine ones.

Keywords : Polymer electrolyte membrane, Composite membrane, Oxidative stability, Radical quencher, Rutin

1. 서 론

양이온 교환 전해질 막 연료전지(PEMFC, Proton exchange electrolyte membrane fuel cell)는 양이온

교환이 가능한 고분자막을 전해질로 사용하여 시스템 구성의 간결함과 더불어 높은 효율과 친환경적인 장점을 가지고 있는 전기발생 장치이다.^{1, 2)} 연료전지의 성능을 좌우하는 핵심구성 요소 중 하나인 고분자 전해질 막은 연료 극에서 공기 극으로 수소 양이온을 전달하는 역할을 담당한다. 따라서, 우수한 성능을 내

*E-mail: bcbae@kier.re.kr

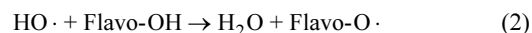
기 위해서 전해질 막은 높은 수소 양이온 전도성, 우수한 화학적·기계적 안정성 및 낮은 연료투과도가 요구된다.

현재까지 가장 많이 사용되고 있는 과불소화계 전해질 막인 나피온막 (Nafion, 미국 듀폰사)은 높은 이온전도도, 우수한 기계적 특성을 가지고 있으나, 높은 가격과 낮은 유리 전이 온도 및 내구성에서 문제점을 가지고 있다. 이러한 과불소화계 막을 대체하기 위하여 최근 탄화수소계 막에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다.³⁻⁶⁾

새로운 전해질 막에 대한 연구와 더불어서 최근에는 전해질 막의 내구성, 특히 화학적 안정성이 새로운 이슈로 주목 받고 있다. Endoh 등은 PEMFC의 공기극에서 발생 되는 과산화수소와 하이드록시 라디칼이 고분자 전해질막 사슬의 말단이나 술폰산그룹을 공격하여 전해질막의 분해가 일어난다고 보고하였다.⁷⁻⁹⁾ 이러한 문제점을 극복하기 위하여 하이드록시 라디칼의 공격을 억제할 수 있는 금속 이온형태의 라디칼켄처가 제안되었다.¹⁰⁻¹²⁾

한편, 하이드록시 라디칼로 인한 산화 반응은 연료 전지뿐 아니라 생물학, 지질학 등 여러 분야에서도 보고되어왔다. 예를 들어 체내에서의 활성산소 (과산화수소, 초과산화이온, 하이드록시 라디칼) 는 우리 몸에 필요한 세포들의 손상을 일으킨다. 이런 반응을 억제하기 위한 방법으로 최근까지 산화방지제에 대한 연구가 계속 진행되고 있다.¹³⁻¹⁶⁾ 루틴은 플라보노이드계 (flavonoids) 물질 중 하나로 하이드록시 라디칼 제거제로 주목 받아왔다. Fig. 1 (b)에 보이는바와 같이 루틴의 벤젠링B에 존재하는 하이드록시 (-OH) 그룹이

하이드록시 라디칼과 반응하여 라디칼을 제거한다고 보고되었다.¹⁷⁻¹⁹⁾ (반응식 (1)과 (2))



본 연구에서는 이러한 항산화성질을 가지고 있는 루틴을 탄화수소 전해질 막에 도입하여 연료전지에서도 동일한 효과가 있는지 검토하였다. 루틴을 함유한 고분자 전해질 복합막의 함수율과 이온전도도를 측정하여 막의 특성을 분석하였다. 또한, 과산화수소 폭로실험을 통해 전해질 막의 산화안정성을 평가하였다.

2. 실험

2.1 재료 및 시약

본 실험에서는 고분자 전해질 막을 제조하기 위해 술폰화된 탄화수소계 고분자로 SPES50 (Sulfonated poly(arylene ether sulfone), 술폰화도 50%, Yanjin Co., China) 을 사용했고, 용매로는 Dimethyl sulfoxide (DMSO, Duksan Pure Chemicals, Korea) 를 사용하였다. 고분자 전해질 복합막에 쓰인 유기물 라디칼켄처인 루틴 (Rutin, 2-(3,4-dihydroxyphenyl)-5,7-dihydroxy-3-[α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranosyloxy]-4H-chromen-4-one)은 Sigma-Aldrich (USA) 에서 구입하여 사용하였다.

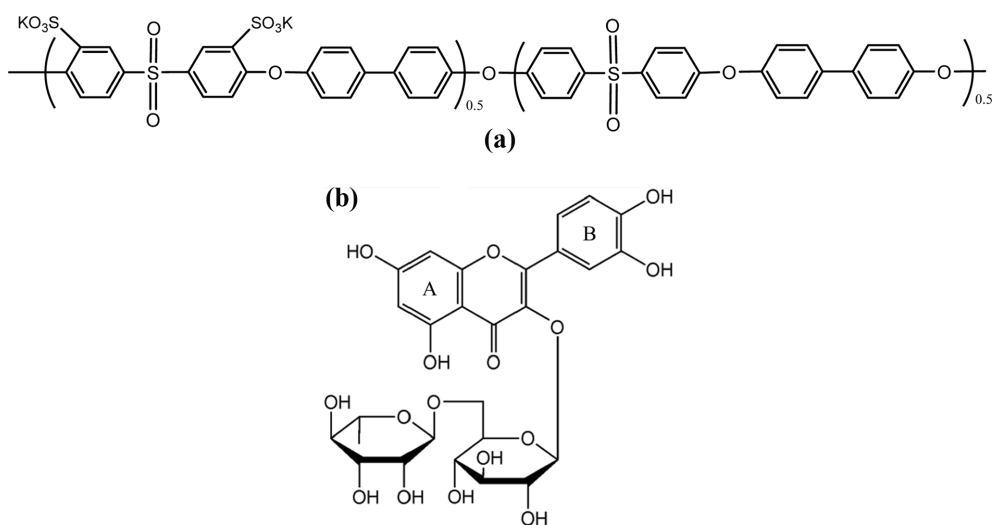


Fig. 1. Chemical structure of (a) SPES50 and (b) Rutin.

2.2 고분자 전해질 복합막의 제조

상용고분자 SPES50 (Fig. 1 (a)) 을 DMSO에 녹여 10 wt.% 고분자 용액을 준비한 후, 루틴 (Fig. 1 (b)) 을 상기의 고분자 용액에 첨가 하여 25°C의 질소분위기하에 8시간 동안 교반시켰다. 첨가된 루틴은 고분자 술폰산 그룹 농도의 2.5 mol%에 해당하는 양을 사용 하였다. 만들어진 고분자 복합 용액을 깨끗한 유리판 위에 붓고 70°C의 핫플레이트에서 8시간 정도 건조 시켜 막을 얻었다. 얻어진 막을 다시 한번 80°C의 오븐에서 6시간 동안 진공 건조하여 잔여 용매를 제거 한 후, 초순수에 막을 세척 하여 약 50 μm (45-55 μm) 두께의 고분자 전해질 복합막을 얻었다.

2.3 고분자 전해질 복합막의 특성 분석

제조된 고분자 전해질 복합막의 함수율 (water uptake) 를 얻기 위해, 고분자 전해질 복합막을 초순수에 24시간 담근 후 건조무게와의 차이를 통해 계산 하였다. 함수율 (%) 은 다음의 식 (3) 로 정의된다.

$$\text{water uptake}(\%) = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (3)$$

(W_{wet} = 수분을 흡수한 전해질 막의 무게, W_{dry} = 건조된 전해질 막의 무게)

건조무게는 고분자 전해질 복합막을 오븐에 120°C에서 24시간 진공 건조하여 무게를 즉시 측정하였다.

막의 수소이온전도도는 전해질 막을 온도와 습도가 조절되는 챔버에서 4전극 셀을 이용하여 측정하였다 (Bekktect, USA). 습도에 따른 셀의 저항은 임피던스 분광기 (Solartron 1260/1287) 를 이용하여 측정하였다. 측정된 저항 값은 식 (4) 에 의해 전해질 막의 전도도로 환산되었다.

$$\text{proton conductivity}(S/cm) = \frac{D}{L \times B \times R} \quad (4)$$

(D: 전극간의 거리, L : 필름의 폭, B: 필름의 두께, R: 저항 값)

2.4 과산화수소 폭로 실험

연료전지와 유사한 환경을 조성할 수 있는 과산화수소 폭로 가속화 평가 장치를 직접 제작하여 고분자 전해질 복합막의 산화안정성 실험을 진행하였다. 고분자 전해질 복합막을 2 × 2 cm² 크기로 잘라, 120°C, 20 %RH이하의 황온·황습 조건하에서 10% 과산화수소 증기에 36시간 노출 시켰다.¹¹⁾ 고분자 전해질 복합막의 산화안정성을 비교하기 위해서, 과산화수소 폭로 실험 전/후 고분자의 분자량 변화를 측정하였다. 폭로

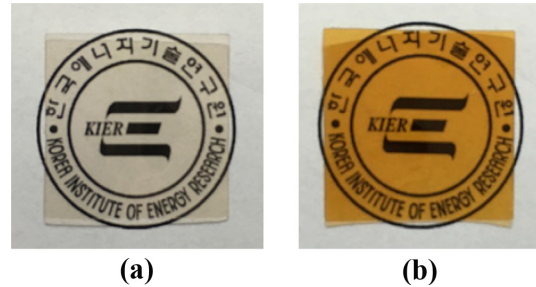


Fig. 2. Photograph of (a) SPES50 membrane and (b) composite membran containing Rutin (SPES50-Ru).

실험 전후의 고분자 막의 분자량은 겔 침투 크로마토그래피 (Gel permeation chromatography, Young Lin YL 9120 series, Korea) 를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 고분자 전해질 복합막 제조 및 함수율

고분자 전해질 복합막을 상기 방법으로 제조 하여 두께 약 50 μm (45-55 μm)의 막을 Fig. 2와 같이 얻을 수 있었다. 전해질막 (SPES50) 은 투명한 반면, 노란색의 루틴을 함유한 전해질 복합막 (SPES50-Ru) 의 경우 노랗고 투명한 것을 확인 할 수 있었다.

제조한 두 막의 함수율을 측정한 결과 SPES50은 69%, SPES50-Ru는 65%로 비슷한 함수율을 보여 주었다.

3.2 이온전도도

80°C에서의 습도변화에 따른 이온전도도를 Fig. 3에 나타내었다. SPES50-Ru와 SPES50 막이 모든 조건에

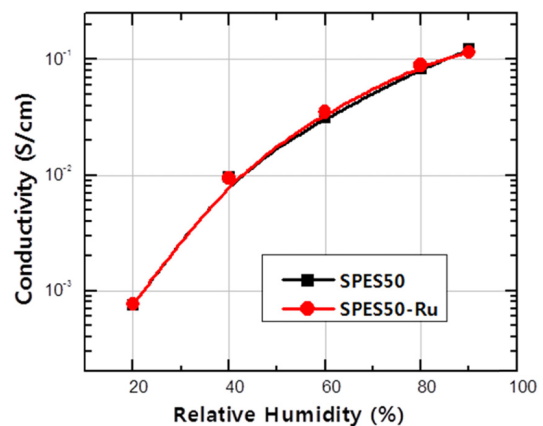


Fig. 3. Proton conductivity of SPES50 and SPES50-Ru membrane as a function of relative humidity at 80°C.

서 비슷한 이온전도도 값을 나타냈고, 습도가 감소함에 따라 이온전도도가 감소하는 경향을 나타내었다.

SPES50-Ru의 경우 SPES50막과 유사한 이온전도도를 나타내었다. 기존에 산화방지물질로 많이 사용된 세륨 등의 금속이온들은 우수한 산화안정성 향상 능력에도 불구하고, 전해질 막에 포함되었을 때 이온전도도를 감소시키는 것이 단점으로 지적되어왔다.²⁰⁾ 그러나, 본 실험에서 사용된 루틴은 함유전의 SPES50과 매우 유사한 이온전도도를 나타내어 전도도를 감소시키지 않는 것으로 판단된다.

세륨같은 금속 양이온은 고분자의 술폰산기와 다중 이온결합을 형성하여 양성자이온의 흐름을 방해시키는 반면, 본 연구의 루틴은 Fig. 1 (b)에 보여진 바와 같이 술폰산기와 이온결합을 유도할 수 있는 양이온을 포함하고 있지 않다. 이러한 이유로 인하여 루틴은 복합막의 이온전도도를 감소시키지 않는 것으로 판단된다.

3.3 가속화 실험을 통한 산화안정성 평가

고분자 전해질 복합막의 정확한 산화안정성 평가를 위한 가속화 실험으로 과산화수소 폭로실험을 진행하였다. 앞에서 설명한 바와 같이 연료전지의 OCV

Table 1 Molecular weight of SPES50 and composite membranes before and after hydrogen exposure test.

	Molecular weight (kDa) ^a				Degradation ratio (%)
	Before test		After test		
	Mn	PDI	Mn	PDI	
SPES50	72	2.9	43	3.0	40
SPES50-Ru	71	2.5	55	3.0	22

^a Determined by GPC (0.05M LiBr + DMAc)

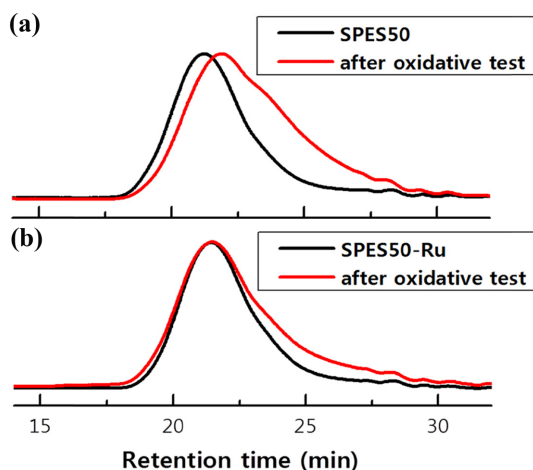


Fig. 4 GPC profiles of (a) SPES50 and (b) SPES50-Ru before and after hydrogen exposure test.

(open circuit voltage) 가속화 시험과 최대한 유사한 조건을 채용하였다. 가속화 실험 전/후의 고분자 분자량을 GPC로 측정하여, 분자량의 변화를 Table 1과 Fig. 4에 나타내었다. Table 1 및 Fig. 4 (a)에서 보이는 바와 같이 루틴을 포함하지 않는 SPES50 전해질 막은 실험 후 수 평균 분자량이 원래의 분자량 대비 42% 감소하였고, 고분자의 분해로 인해 PDI도 넓어졌다. 특히 GPC그래프에서는 폭로실험 후 저 분자량의 농도가 매우 증가한 것이 확인되었다. 이에 반하여, 루틴을 함유한 SPES50-Ru는 수 평균 분자량이 약 22% 감소한 것으로 보아 산화안정성이 크게 향상된 것을 확인하였다. 식 (1)과 (2)에서 보여진 루틴의 라디칼 제거반응으로 하이드록시 라디칼의 농도가 감소된 것으로 추정된다. 따라서 줄어든 하이드록시 라디칼에 의하여 전해질 막의 산화분해가 억제된 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 라디칼렌처를 함유한 고분자 전해질 복합막을 제조하여 특성 분석 및 산화안정성 평가를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 탄화수소계 고분자인 SPES50에 라디칼렌처로 루틴을 함유한 전해질 복합막을 비교한 결과, SPES50-Ru와 SPES50막의 함유율과 이온전도도가 비슷하게 측정되었다. 따라서, 루틴이 전해질 막의 이온전도도에 많은 영향을 끼치지 않는 것으로 판단된다.

2) SPES50-Ru는 SPES50과 비교하였을 때 산화안정성이 크게 향상되었음을 알 수 있었다. 루틴이 하이드록시 라디칼의 농도를 감소시켜 전해질막의 산화분해를 억제 한다는 것을 확인 하였다.

감사의 글

본 연구 (논문)은 2016년 한국에너지기술연구원 주요과제 (B6-2524)의 지원을 받아 수행되었음.

References

1. M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, and J. E. McGrath, 'Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs)', *Chem. Rev.*, **104**, 4587 (2004).
2. M.-S. Shin, and J.-S. Park, 'Preparation and characterization of Nafion composite membranes containing 1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate', *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **15**, 35 (2012).

3. H. Zhang, and P. K. Shen, 'Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells', *Chem. Rev.*, **112**, 2780 (2012).
4. Q. Li, J. O. Jensen, R. F. Savinell, and N. J. Bjerrum, 'High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells' *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 449 (2009).
5. B. Bae, T. Yoda, K. Miyatake, H. Uchida, and M. Watanabe, 'Proton-Conductive Aromatic Ionomers Containing Highly Sulfonated Blocks for High-Temperature-Operable Fuel Cells', *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 317 (2010).
6. J. Ahn, H. Lee, T. H. Yang, C. S. Kim, and B. Bae, 'Synthesis and characterization of multiblock sulfonated poly (arylene ether sulfone) membranes with different hydrophilic moieties for application in polymer electrolyte membrane fuel cell', *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **52**, 2947 (2014).
7. E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, and Y. Takimoto, 'Degradation study of MEA for PEMFCs under low humidity conditions', *Electrochem. Solid State Lett.*, **7**, A209 (2004).
8. E. Endoh, 'Highly durable MEA for PEMFC under high temperature and low humidity conditions', *ECS Trans.*, **3**, 9 (2006).
9. R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, and D. Wood, 'Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation', *Chem. Rev.*, **107**, 3904 (2007).
10. Y. Xue, Q. Luan, D. Yang, X. Yao, and K. Zhou, 'Direct evidence for hydroxyl radical scavenging activity of cerium oxide nanoparticles', *J. Phys. Chem. C*, **115**, 4433 (2011).
11. H. Lee, M. Han, Y.-W. Choi, and B. Bae, 'Hydrocarbon-based polymer electrolyte cerium composite membranes for improved proton exchange membrane fuel cell durability', *J. Power Sources*, **295**, 221 (2015).
12. M. Danilczuk, S. Schlick, and F. D. Corns, 'Cerium (III) as a stabilizer of perfluorinated membranes used in fuel cells: in situ detection of early events in the ESR resonator', *Macromolecules*, **42**, 8943 (2009).
13. O. I. Aruoma, B. Halliwell, B. M. Hoey, and J. Butler, 'The antioxidant action of N-acetylcysteine: its reaction with hydrogen peroxide, hydroxyl radical, superoxide, and hypochlorous acid', *Free Radic. Biol. Med.*, **6**, 593 (1989).
14. F. Regoli, and G. W. Winston, 'Quantification of total oxidant scavenging capacity of antioxidants for peroxynitrite, peroxy radicals, and hydroxyl radicals', *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **156**, 96 (1999).
15. D. Bagchi, A. Garg, R. Krohn, M. Bagchi, M. Tran, and S. Stohs, 'Oxygen free radical scavenging abilities of vitamins C and E, and a grape seed proanthocyanidin extract in vitro', *Res. Commun. Mol. Pathol. Pharmacol.*, **95**, 179 (1997).
16. G. Burton, and K. Ingold, 'Autoxidation of biological molecules. 1. Antioxidant activity of vitamin E and related chain-breaking phenolic antioxidants in vitro', *Am. Chem. Soc.*, **103**, 6472 (1981).
17. I. B. Afanas'ev, A. I. Dcrozko, A. V. Brodskii, V. A. Kostyuk, and A. I. Potapovitch, 'Chelating and free radical scavenging mechanisms of inhibitory action of rutin and quercetin in lipid peroxidation', *Biochem. Pharmacol.*, **38**, 1763 (1989).
18. S. R. Husain, J. Cillard, and P. Cillard, 'Hydroxyl radical scavenging activity of flavonoids', *Phytochemistry*, **26**, 2489 (1987).
19. J. A. Vinson, Y. A. Dabbagh, M. M. Serry, and J. Jang, 'Plant flavonoids, especially tea flavonols, are powerful antioxidants using an in vitro oxidation model for heart disease', *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 2800 (1995).
20. H. Lee, Y.-W. Choi, T.-H. Yang, and B. Bae, 'Hydrocarbon Composite Membranes with Improved Oxidative Stability for PEMFC', *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **17**, 44 (2014).