

산화안정성 향상을 위한 고분자연료전지용 탄화수소복합막의 제조 및 특성연구

이혜진 · 최영우 · 양태현 · 배병찬*

한국에너지기술연구원 수소연료전지연구실

(2014년 1월 14일 접수 : 2014년 2월 4일 채택)

Hydrocarbon Composite Membranes with Improved Oxidative Stability for PEMFC

Hyejin Lee, Young-Woo Choi, Tae-Hyun Yang, and Byungchan Bae*

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

(Received January 14, 2013 : Accepted February 4, 2014)

초 록

양성자교환막연료전지에서 사용할 탄화수소계 전해질 막 (술폰산화 폴리아릴렌에테르설폰)의 산화안정성을 향상시키기 위하여 세륨이온이 도입된 전해질 복합막을 제조하였다. 세륨이온의 함유 농도에 따른 산화안정성의 변화를 관찰하였고, 함수율 및 수소이온전도도에 미치는 영향을 조사하였다. ICP 분석을 통해 세륨이온의 함침여부를 검증하였고, NMR 피크의 화학적 이동으로 금속이온과 술폰산 그룹과의 배위여부를 확인하였다. 세륨이온의 함량이 증가함에 따라 이온전도도 및 함수율은 감소하였으나, 산화안정성은 향상되었다. 특히, 과산화수소폭로 가속화장치를 이용하여, 기존의 펜톤산화실험에 비해 실제 연료전지운전과 매우 유사한 조건에서 전해질 막의 산화안정성을 평가하였다.

Abstract : Sulfonated poly(arylene ether sulfone)-cerium composite membranes with improved oxidative stability were prepared for proton exchange membrane fuel cell application. Oxidative stability of the composite membranes changed depending on the amount of incorporated metal. Their water uptake, IEC and proton conductivity were also affected. ICP analysis confirmed trace of cerium ion in the composite membranes and ^1H -NMR indicated successful coordination of sulfonic acid groups with the metal ions. Increasing amount of the cerium ion resulted in decrease in proton conductivities and water uptake, but enhanced oxidative stabilities. A hydrogen peroxide exposure equipment was used for the test of oxidative stability of the composite membranes, which enabled to mimic fuel cell operating condition compared with conventional Fenton's test.

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

1. 서 론

친환경적인 차세대 대체에너지 기술로 기대되는 양성자교환막연료전지 (PEMFC, proton exchange membrane

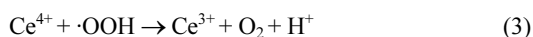
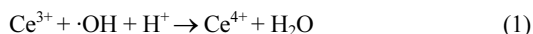
fuel cell)는 낮은 작동온도, 높은 출력밀도, 다양한 분야의 응용가능성으로 인해 활발한 연구가 진행되어 왔다.¹⁻²⁾ 음극으로부터 양극으로 양성자를 전달하고 연료 기체를 분리하는 역할을 하는 고분자 전해질 막은 연료 전지를 구성하는 핵심부품으로 현재 듀폰사의 과불소화 전해질막인 나피온이 많이 사용되고 있다.

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

과불소화 전해질 막은 높은 이온전도도 및 우수한 기계적 강도를 가지고 있으나, 높은 가격, 유리전이온도 및 장기안정성이 문제점으로 지적되고 있다. 이에, 높은 가격과 낮은 유리전이온도를 해결할 수 있는 새로운 탄화수소계 막에 대한 연구가 진행되어 왔다.³⁻⁵⁾

이와는 별도로 장기안정성 향상을 위한 연구가 진행되어 왔으며, 연료전지 운전 중 생성되는 수산화기 라디칼 및 과산화수소가 고분자 사슬의 불완전한 말단을 공격함으로써 막의 열화를 가속화 시키는 화학적 열화메커니즘이 알려져 있다.⁶⁻⁷⁾ 최근에는 고분자 전해질연료전지의 성능에 밀접한 관련성이 있는 술폰산그룹을 공격하여 막의 열화를 야기하는 연구결과도 보고되었다.⁸⁾

Endoh 그룹에서는 라디칼에 의한 세륨(III)의 산화/환원을 통해 막의 열화를 방지하는 결과를 보고했으며 세륨의 라디칼억제(켄처) 반응은 다음의 식과 같다.⁸⁾



또한, 고분자 전해질 막의 내구성을 확보하기 위해 Ce^{3+} 을 나피온 막에 도핑시켜 저습도에서의 산화안정성을 향상시켰다.⁹⁾ Danilczuk 및 Pearman 그룹에서는 세륨산화물인 세리아를 막-전극접합체에 도입하여 라디칼을 억제할 수 있음을 보고하였다.^{10,11)}

본 연구에서는 술폰산화 폴리아릴렌에테르설폰(Sulfonated poly ether sulfone, SPES) 고분자 전해질 막에 세륨이온을 도입하여 전해질 막의 산화안정

성을 향상시키고자 하였다. 첨가된 세륨농도에 따른 함수율, 이온교환용량 및 이온전도도를 측정하였고 XRD 및 NMR 측정을 통해 세륨의 존재형태를 확인하였다. 최종적으로 과산화수소 폭로실험을 통해 새로운 고분자 전해질 복합막의 산화안정성을 연구하였다.

2. 실험

2.1 재료 및 시약

본 연구에서 사용한 술폰화된 탄화수소계 고분자로 SPES50 (술폰화도 50%, Yanjin China)을 사용했고 제막용매는 Dimethyl sulfoxide (DMSO, Duksan Pure Chemicals)를 사용하였다. 고분자 전해질 복합막 제조에 사용된 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%)는 Sigma-Aldrich사에서 구입하여 사용하였다.

2.2 고분자 전해질 복합막의 제조

Fig. 1(a)의 상용고분자 SPES50을 이용하여 세륨이온이 첨가된 고분자 전해질 복합막을 제조하였다. SPES50은 염산에 산 처리하여 양성자형태로 사용하였다. 복합막에 사용된 세륨염은 고분자 술폰산그룹 농도의 0.4, 0.8, 1.6, 6.2%에 해당하는 양을 사용하였다. 삼구플라스크에 SPES50 고분자를 DMSO에 녹인 10wt.% 고분자용액을 준비한 후, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하여 70°C에서 질소 분위기 하에 8시간 교반하여 Fig. 1(b)와 같은 고분자 복합용액을 얻었다. 얻어진 고분자 복합용액을 깨끗한 유리판 위에 붓고 70°C의 핫플레이트에서 6시간, 80°C의 오븐에서 6시간동안 진공 건조하여 잔여 용매 및 수분을 제거하였다. 얻어진 막을 초순수에 세척한 후 Fig. 1(c)와 같은 50-60 μm 두께의 고분자 전해질 복합막을 얻었다.

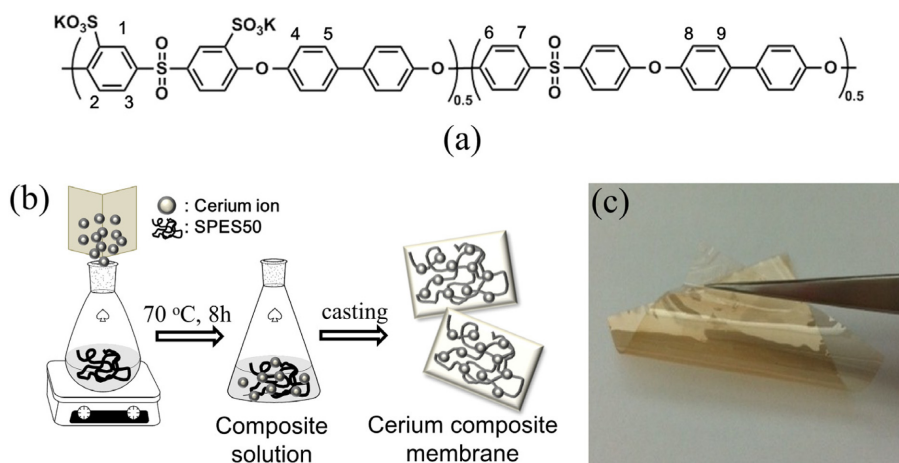


Fig. 1. (a) chemical structure of SPES50, (b) preparation of composite membrane containing cerium ion, and (c) photograph of the composite membrane with a thickness of ~50 μm .

2.3 고분자 전해질 복합막의 특성분석

제조된 고분자 전해질 복합막의 함수율 (water uptake)은 24시간 초순수에 담근 후 건조무게와의 차를 통해서 계산하였다. 함수율(%)은 다음의 식 (4)로 정의된다.

$$\frac{\text{고분자가 흡수한 물의 중량}}{\text{고분자의 건조 중량}} \times 100 \quad (4)$$

건조무게는 120°C에서 24시간 진공오븐으로 건조한 후 즉시 측정하였다. 고분자 전해질 복합막에 함유된 세륨의 농도는 3 M HCl 용액에 막을 함침하여 24시간동안 방출시킨 후 측정된 ICP-AES 결과로부터 고분자 1 g에 대한 세륨의 함량을 계산하였다. 또한, 양성자이온전도도는 온도 및 습도가 조절되는 챔버 (Bekktech)에서 4전극 셀을 이용하여 교류임피던스법 (Solartron 1260/1287)을 사용하여 습도의존성을 측정하였다. 각각의 습도구간에서 2시간 이상 유지한 후 충분히 평형상태에 도달한 이후에 이온전도도를 측정하였다. 라디칼켄 처가 함유된 복합막의 구조 분석은 핵자기공명분광기(FT-NMR, Bruker AVANCE III 600, 600 MHz)를 사용하여 각 시료를 DMSO-d₆에 녹인 후 ¹H-NMR 분석을 하였다. 또한 복합막의 결정성은 CuKα 방사선 (λ = 1.5406 Å)을 사용하는 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku Dmax-2500pc)로 분석하였다.

2.4 고분자 전해질 복합막의 산화안정성

고분자 전해질 복합막의 산화안정성 실험은 본 연구실에서 제작한 과산화수소 폭로실험 장치를 이용하여 검증하였다. 4 cm² 크기의 막을 120°C, 20% RH이하의 항온·항습 챔버에서 10% 과산화수소 증기에 36시간 노출시켰다. 실험 전/후 분자량 변화를 GPC를 이용해 확인하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 함수율, 세륨함량

상기방법으로 얻은 고분자 복합막의 함수율 및 세륨 함량을 Table 1에 나타냈다. 금속이온이 첨가되지 않은 SPES50 막의 함수율은 60%인데 반해 세륨이온이 첨가되면 함수율이 감소했음을 알 수 있다. 막 내부에 첨가된 세륨이온의 양이 많을수록 함수율은 감소하는 경향을 보이며 이는 세륨이온이 고분자 사슬의 술폰산그룹에 배위하여 물리적 가교역할을 하여 물에 의한 팽윤현상을 억제한 것으로 생각된다.

3.2 XRD, ¹H NMR analysis

고분자 전해질 복합막의 제조여부를 좀 더 명확히

Table 1. Physical properties of SPES50 and composite membranes

	Water uptake (%)	Concentration of cerium ion (mmol/g) ^a
SPES50	60	N/A
Ce0.4	55	0.007
Ce0.8	57	0.019
Ce1.6	56	0.029
Ce6.2	51	0.122

^a Determined by ICP-AES analysis.

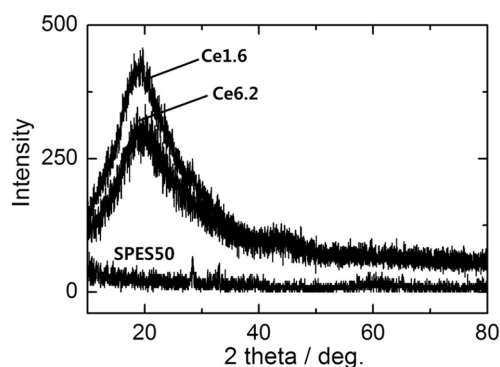


Fig. 2. XRD patterns of (a) SPES50 and (b) composite membrane with cerium ion.

판단하기 위해 XRD와 NMR 분석을 진행하였다. 고분자 전해질 복합막의 세륨입자에 대한 XRD 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. SPES50은 X-선 회절특성을 보이지 않았으며 세륨이온이 첨가된 복합막의 경우 20°에서 넓은 피크를 나타내었다. 이는 세륨입자가 고분자 막 내부에 포함되어 규칙성을 갖지 않는 비정질로 존재함을 의미한다.

SPES50 막에서 세륨의 존재형태는 Fig. 3(a)의 NMR 피크의 화학적 이동을 통해 확인할 수 있었다. Fig. 3(b)는 1번 수소에 대한 피크, Fig. (c)는 3번 수소, Fig. (d)는 8번 및 2번 수소에 대한 피크를 나타낸다. 술폰산그룹을 갖는 벤젠의 수소피크가 첨가된 세륨의 양이 증가함에 따라 높은 장으로 이동함을 알 수 있었다. 이는 술폰산그룹에 배위된 세륨이온에 의해 술폰산그룹의 전자밀도가 증가함을 나타낸 결과로 세륨이온이 술폰산기 부근에 배위한 사실과 라디칼켄 처로서의 역할을 할 것이라 예상할 수 있다.

3.3 수소이온전도도

Fig. 4 에는 고분자 전해질 복합막의 이온전도도의 습도의존성을 나타내었다. Fig. 4(a)는 80도에서, Fig. 4(b)는 100도에서의 결과를 나타내었다. SPES50 및

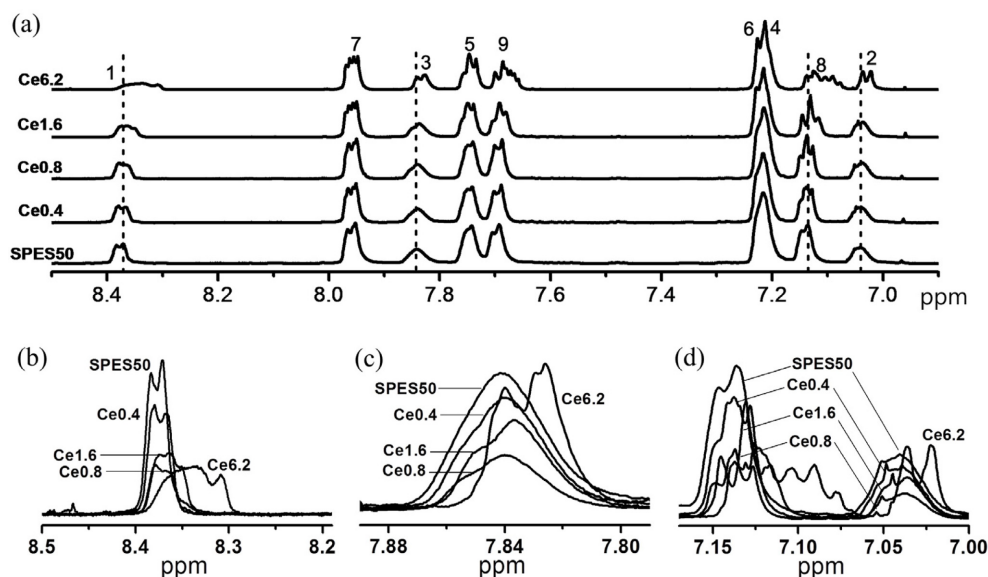


Fig. 3. ^1H NMR spectra of SPES50 and composite membranes, (b), (c), and (d) magnified region of spectra.

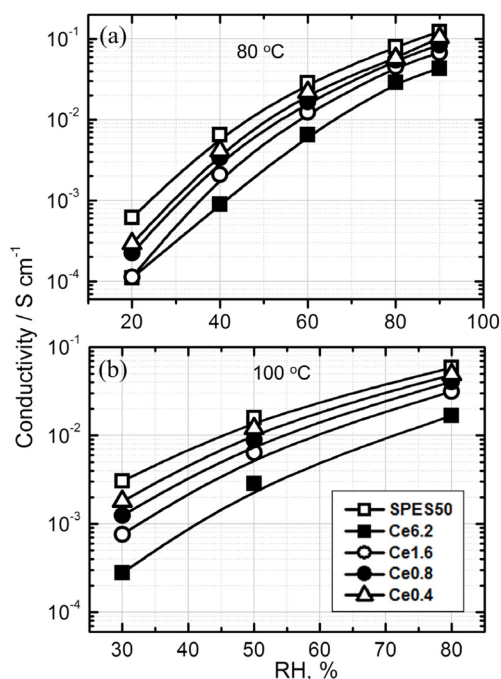


Fig. 4. Humidity dependence of proton conductivity of composite membranes at 80°C (a) and 100°C (b).

복합막은 습도가 감소함에 따라 이온전도도가 감소하는 경향을 나타내었다.

모든 조건에서 세륨이온이 첨가된 복합막은 SPES50 보다 낮은 이온전도도를 보여주었으며 세륨의 양이 증

Table 2. Degradation properties of SPES50 and composite membranes before/after oxidative stability test

	Molecular weight (kDa) ^a				Degradation ratio (%)
	Before test		After test		
	Mn	PDI	Mn	PDI	
SPES50	214	2.24	159	2.50	26
Ce0.4	246	2.04	212	2.39	14
Ce0.8	249	2.04	210	2.38	16
Ce1.6	245	2.08	211	2.40	14

^a Determined by GPC (0.05M LiBr + DMF).

가함에 따라 이온전도도가 감소하는 경향을 보여주었다. 이는 술폰산그룹에 배위한 세륨이온에 의해 이온전도에 참여하는 양성자 숫자 및 이동을 방해한 것으로 생각된다.

특히, 술폰산그룹 농도 대비 5% 이상의 세륨이 함유된 막 Ce6.2의 이온전도도는 그 이하의 세륨이 함유된 막에 비해 현저히 떨어지는 것을 알 수 있었다. 이를 통해 과도한 세륨이온의 함량은 이온전도도에 부정적인 효과를 나타내는 것으로 생각된다.

3.4 산화안정성

고분자 전해질 복합막의 산화안정성 확인에 대한 가속화실험으로 과산화수소폭로실험을 진행하였다. 고분자 전해질 막을 120°C, 20%의 조건이 유지되는 항온·항습 챔버에서 36시간동안 과산화수소에 노출시켜 연료전지 운전과 매우 유사한 분위기에 노출시켰

다. 실험 전/후 고분자의 분자량 변화를 GPC로 측정하였고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 이온전도도가 크게 저하되지 않으면서 세膜的을 함유하는 Ce0.4, Ce0.8, Ce1.6 복합막에 대하여 세膜的의 라디칼 켄쳐 역할을 검사하였다.

SPES50 고분자는 실험 후 수평균분자량 기준 26% 감소하였고 라디칼 공격에 의한 고분자 열화로 인해 PDI도 넓어졌다. 첨가된 세膜的의 농도가 1% 내외인 Ce0.4, Ce0.8, Ce1.6 복합막의 경우에는 평균 15%의 분자량 감소가 나타났으며 SPES50 고분자와 비교했을 때 10%가량 산화안정성이 향상되었다. 이로 인해 세膜이온이 전해질 막의 라디칼에 의한 산화분해를 억제한다는 사실을 보여주었고, 세膜이온을 막에 첨가해서 산화안정성을 향상시킨 다른 결과들과 비슷한 결과를 보여주었다.⁸⁻¹⁰⁾

4. 결 론

본 연구에서는 연료전지용 탄화수소계 막의 산화안정성을 향상시키는 고분자 전해질 복합막을 제조하였고 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

- 1) 상용 SPES50 고분자에 라디칼 켄쳐로서 세膜이온을 도입한 고분자 전해질 복합막을 간단한 방법으로 제조하여, X-선 회절패턴의 변화와 ICP-AES 분석을 통해 막에 함유된 세膜이온을 확인하였다.
- 2) NMR에서의 화학적 이동과 전해질 막에 함유된 세膜이온의 농도가 높을수록 이온전도도가 감소하는 것으로 세膜이온이 고분자의 술폰산그룹에 배위되었음을 확인하였다.
- 3) 세膜이온이 함유된 고분자 전해질 복합막은 수산화기 라디칼에 의한 산화분해를 억제하여 안정성을 향상시켰다.

감사의 글

본 연구 (논문)는 2013년 한국에너지기술연구원 주요과제 (B3-2413) 및 한국에너지기술평가원 신재생에너지융합원천기술개발사업 (20113020030040)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. F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski and J. E. McGrath, 'Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes' *J. Membr. Sci.*, **197**, 231 (2002).
4. 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).
5. H. Zhang and P. K. Shen, 'Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells' *Chem. Rev.*, **112**, 2780 (2012).
6. M. Pianca, E. Barchiesi, G. Esposto and S. Radice, 'End groups in Fluoropolymers' *J. Fluor. Chem.*, **95**, 71 (1999).
7. D. E. Curtin, R. D. Lousenberg, T. J. Henry, P. C. Tangeman, and M. E. Tisack, 'Advanced materials for improved PEMFC performance and life' *J. Power Sources*, **2**, 41 (2004).
8. E. Endoh, W. Vielstich, H. Yokokawa, and H. A. Gasteiger, "Highly Durable PFSA Membranes" in "Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability", 361, John Wiley & Sons, Chichester (2009).
9. E. Endoh, N. Onoda, Y. Kaneko, Y. Hasegawa, S. Uchiike, Y. Takagi and Tetsuo Take 'Membrane Degradation Mitigation of PEFC during Cold-Start Application of the Radical Quencher Ce³⁺' *ECS Electrochemistry Letters*, **2**, F73 (2013).
10. M. Danileczuk, S. Schlick and F. D. Coms, '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).
11. B. P. Pearman, N. Mohajeri, R. P. Brooker, M. P. Rodgers, D. K. Slattery, M. D. Hampton, D. A. Cullen and S. Seal, 'The degradation mitigation effect of cerium oxide in polymer electrolyte membranes in extended fuel cell durability tests' *J. Power Sources*, **225**, 75 (2013).