

PEMFC용 Ferroxane-나피온 복합막의 제조 및 특성분석

신 문 식 · 오 규 현 · 박 진 수[†]

상명대학교 공과대학 환경공학과
(2016년 4월 25일 접수, 2016년 4월 26일 수정, 2016년 4월 26일 채택)

Preparation and Characterizations of Ferroxane-Nafion Composite Membranes for PEMFC

Mun-Sik Shin, Gyu-Hyeon Oh, and Jin-Soo Park[†]

Department of Environmental Engineering, College of Engineering, Sangmyung University, 31 Sanmyungdae-gil,
Dongnam-gu, Cheonan, Chungnam 31066, Republic of Korea

(Received April 25, 2016, Revised April 26, 2016, Accepted April 26, 2016)

요 약: 본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지의 전해질막의 성능향상을 위하여 철산화물(Ferroxane)과 나피온을 이용하여 유무기 복합막을 개발하였다. 아세트산을 이용하여 안정화시킨 lepidocrocite을 이용한 ferroxane 나노입자를 합성하였고, 이를 나피온과 혼합하여 복합막들을 제조하였다. 제조된 복합막들의 성능 및 열안정성을 평가하기 위해 이온전도도, 이온교환용량(IEC), 함수율 및 TGA 측정을 수행하였다. 그 결과 ferroxane 나노입자를 함유한 나피온 복합막의 수소이온전도도가 리캐스팅한 나피온막보다 높은 이온전도도 및 이온교환용량을 보였으며, 높은 열적 안정성 결과를 얻었다. 최고 성능의 복합막의 수소이온전도도는 0.09 S cm^{-1} 이며, 이온교환용량은 0.906 meq g^{-1} 을 보였다.

Abstract: In this study, the organic-inorganic composite membranes composed of iron oxide (Ferroxane) and Nafion were developed as an alternative proton exchange membranes (PEMs) in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). Acetic acid-stabilized lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) nanoparticles (ferroxane) was synthesized, and the ferroxane-Nafion composite membranes were prepared by mixing Nafion with the ferroxane. The composite membranes were investigated in terms of ionic conductivity, ion exchange capacity (IEC), FT-IR, thermal stability, etc. As a result, the ferroxane-Nafion composite membranes showed higher proton conductivity, IEC, thermal stability than Nafion recast membranes. The proton conductivity and IEC of the composite membrane with the best performance were 0.09 S cm^{-1} and 0.906 meq g^{-1} , respectively.

Keywords: Fuel cell, proton exchange membrane, ferroxane-Nafion composite membrane, proton conductivity

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 전력생산 효율이 높고 소음이 적으며 환경오염 물질을 거의 발생 시키지 않는 장점으로 인해 가까운 미래에 수송용 발전장치에 적용이 가능할 것으로 예상되고 있다. PEMFC는 화학 에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 시스템으로, 연료로 사용하는 수소는 전자와 수소이온으로 산화하고 수소이온은 고분자 전해질을 통해 이동하게 된다.

고분자 전해질은 PEMFC의 핵심 구성요소로 수소이온을 산화극에서 환원극으로 이동시키는 역할 뿐 아니라 연료의 크로스오버와 전자의 이동을 막아준다[1-6].

가습상태에서 운전이 되는 연료전지 응용을 위한 고분자 전해질의 주요 물성 중 수소이온전도도를 제외한 가장 중요한 물성인 함수율은 이온의 전도능력, 내구성, 치수안정성 등 다양한 성능에 직결되는 중요한 인자로 활용되고 있다. 고분자 내에 흡수된 물은 수소이온이 이동할 수 있는 유일한 이동 매체임과 동시에 고분자의

[†]Corresponding author(e-mail: energy@smu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0003-4487-946X>)

가소제 역할을 하여 유리전이온도(T_g) 및 탄성률을 약화시키게 된다. 과불화술폰산 고분자가 높은 당량가(Equivalent weight, EW)에서도 대부분 낮은 당량가의 탄화수소계 고분자보다 높은 이온 전도도를 나타내는 것은 충분히 수화된 과불화 술폰산 고분자 주쇄의 높은 소수성과 술폰산 그룹을 함유한 긴 알킬 결사슬 구조에 의한 높은 친수성이 상분리 효과를 극대화시키고 비등방성의 물 클러스터가 percolation을 형성되기 때문으로 보고되고 있다[7,8,16-18].

대표적인 과불화술폰산 전해질막은 듀폰사에서 제조한 Nafion[®] 막이며, 기계적, 화학적 물성이 우수하여 현재 PEMFC용 전해질막으로 가장 일반적으로 활용되고 있다. 하지만, 높은 가격, 낮은 유리전이온도 및 장기안정성이 문제점으로 지적되고 있다. 또한 100°C 이상의 고온, 50% 이하의 낮은 가습조건에서는 기계적, 열적 안정성과 수소이온전도도 등의 물성이 급격히 감소하여 연료전지의 심각한 성능저하를 초래한다.

최근 이러한 단점들을 극복하기 위해 무기 세라믹 막을 PEMFC에 적용시키려는 연구들이 시도되고 있다. 유기금속알콕사이드를 상온에서 반응시키면 가수분해와 응축이 차례로 일어나는 졸-겔(Sol-gel)반응을 이용하여 나노크기의 금속산화물 입자를 형성시켜 만든 SiO₂와 TiO₂ 세라믹 막, 높은 성능을 보이는 silica xerogels 등이 보고되고 있다. 최근에는 실온에서 $2.65 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 의 전도도를 보이는 수소이온 전도체인 카르복실산에 안정화된 γ -FeOOH 나노입자(ferroxane)가 개발되었다. Ferroxane은 높은 이온전도도를 가진 전도체로 각광 받기 시작하고 있으며, 본 물질의 수소이온 전도 메커니즘은 두 가지로 제안되고 있다. 두 가지의 메커니즘은 ferroxane의 수산화기 그룹에 의한 물 표면에서의 화학적 프로톤 전도와 물리적 프로톤전도로 알려져 있다. 낮은 상대습도의 상태에서는 물리적 전도는 일어나지 않으며, 수산화기 그룹을 통한 프로톤 이온의 “Hopping”기작을 통해 이온이 전도된다. 또한 높은 상대습도의 상태에서는 물표면을 이용한 “Grotthuss chain reaction” 기작을 통해 히이드로늄을 형성하여 이온이 전도된다. Ferroxane 세라믹 막은 Nafion의 단점인 열적 안정성 및 값싼 가격의 장점도 가지고 있어 새로운 물질로 부각 되고 있다. 하지만 세라믹막은 부서지기 쉽다는 단점이 있다[9]. 또한, 고온/저가습 조건에서 발생하는 전해질 막의 건조를 방지하기 위하여 수분을 잘 흡수할 수 있는 무기물을 첨가한 복합전해질막 개발에

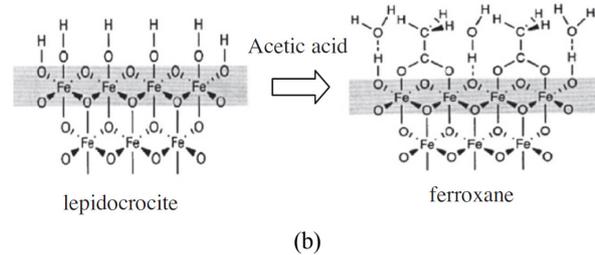
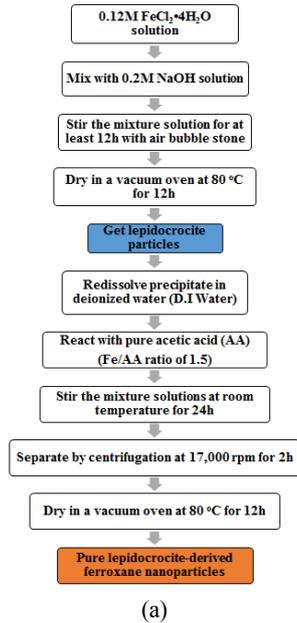


Fig. 1. (a) Schematic diagram for the preparation of ferroxane nanoparticles and (b) chemical structure of lepidocrocite and ferroxane (modified from[1]).

대한 연구가 진행되고 있다. ZrO₂, SiO₂, TiO₂ 또는 ZeO₂/SO₄ 등의 무기입자들을 Nafion에 첨가하여 전해질막의 수소이온 전도도 및 함수율을 높이는 효과가 있다는 연구결과들이 보고되고 있다[10-14].

본 연구에서는 무기 충전제를 포함한 복합전해질막이 Nafion[®] 막에서 열적 안정성, 이온교환용량(IEC) 및 수소이온 전도도 등에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Nafion[®] 막에 무기 충전제로서 lepidocrocite에서 합성한 ferroxane 나노입자를 첨가하였고, ferroxane의 함량을 변화하여 다양한 ferroxan-Nafion 복합막을 제조하여 특성을 분석하였다. Ferroxan-Nafion 복합막의 물리적, 화학적 물성을 FT-IR, TGA를 통해 측정하였고, 또한 제조된 복합막의 함수율, 이온교환능(IEC), 수소이온 전도도를 측정하였다.

Table 1. Contents of Ferroxane-Nafion Composite Membranes

Sample name	Content of inorganic filler (% , w/w)	5 wt% Nafion solution (g)	Solid Nafion (g)	DMAC (g)	FeOOH (g)
F-Nafion 0	0	14	0.7	1.4	0
F-Nafion 0.1	0.1	14	0.7	1.4	0.0007
F-Nafion 0.3	0.3	14	0.7	1.4	0.0021
F-Nafion 0.5	0.5	14	0.7	1.4	0.0035
F-Nafion 1	1	14	0.7	1.4	0.0071

2. 실험 방법

2.1. Ferroxane 나노입자의 제조

Ferroxane 무기나노입자를 제조하기 위해 레피도크로사이트(Lepidocrocite)를 제조하였고, 이를 아세트산(Acetic acid, AA, Junsei, Japan)을 이용하여 안정화 시켜 ferroxane 나노입자를 합성하였다. 이는 기존 연구[12-14]를 바탕으로 Fig. 1과 같이 합성하였다. 우선 0.12 M $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, USA) 500 mL와 0.2 M 인 NaOH (Junsei, Japan) 500 mL를 함께 혼합을 하여 24시간 동안 1000 rpm의 속도로 교반을 해주었다. 이때 기포 돌을 사용하여 공기를 주입하여 주면서 실험을 진행하였다. 본 실험에서 사용한 $[\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]/[\text{NaOH}]$ 비율은 0.6으로 이는 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 가 산화되어 순수한 Lepidocrocite 형성에 최적화된 비율로 보고되고 있다 [14]. 본 혼합액은 노란색을 띠다가 어두운 갈색으로 변하게 되며, 이 용액을 진공오븐 80°C에서 건조시켜 순수한 lepidocrocite 나노입자를 얻게 된다. 합성한 lepidocrocite를 증류수에 다시 녹인 후 순수 아세트산을 $[\text{Fe}]/[\text{AA}] = 1.5 : 1$ 의 비율로 첨가하여 실온에서 24시간 교반시킨다. 이후 원심분리기에서 17,000 rpm으로 2시간 동안 반응이 되지 않은 불순물을 제거하고 상층액만을 분리하여 진공오븐 80°C에서 건조시켜 ferroxane 무기나노입자를 얻게 된다.

2.2. Ferroxane-Nafion 복합막의 제조

Nafion[®] 현탁액(5 wt%, DuPont)에 고분자용액 대비 10 wt% DMAC (*N,N*-dimethylacetamide, Sigma aldrich, USA)을 첨가한 뒤 12시간 교반 후 ferroxane 나노입자를 첨가하여 24시간 혼합하여 현탁액을 제조한다. 이렇게 제조한 현탁액을 유리 페트리 디쉬에 담고 용액 캐스팅 방법으로 복합막을 얻기 위해 진공오븐에서 80°C

에서 12시간, 120°C에서 12시간의 열처리 과정을 거쳐 복합전해질막을 얻었다. 복합전해질막을 제조하는 함량은 Table 1과 같다.

2.3. Ferroxane-Nafion 복합막의 특성 분석

제조한 음이온 교환막의 화학적 구조는 적외선분광법(Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry, BIO-RAD FTS 3000 FT-IR Spectrometer, USA)을 통해 분석하였다. 또한, 열적 안정성의 평가를 위하여 TGA 분석을 수행하였으며, 조건은 실온부터 800°C까지 10 °C/min의 속도로 TGA 2050 Instrument (TA Instruments)를 통해 실시하였다.

복합막의 수소이온전도도는 임피던스 스펙트로스코피(SP-150, Bio-Logic Science Instruments, France)를 사용하여, 4전극 시스템에서 0.1~10⁵ Hz의 주파수 범위, 5 mV의 전압세기를 가지는 교류전원에서 측정하였다. 이온전도도를 측정하기 전 막은 2.0 M HCl에 12시간 이상 담구어 막의 기능기의 말단을 Na⁺을 H⁺ 폼으로 바꾸어 준 뒤 측정하였다. 이렇게 구한 고분자전해질 막의 impedance R 값을 아래의 식을 이용해 수소이온전도도 σ 값을 구하였다.

$$\sigma = \frac{L}{R W d} \quad (1)$$

여기서, σ 는 수소 이온전도도, L 은 전압 측정을 위한 전극 사이의 거리, R 은 고분자전해질 막의 impedance, W 는 막의 너비, 그리고 d 는 막의 두께이다.

합수율(Water uptake, WU)은 샘플막의 젖은 무게와 건조 무게의 차이를 측정하여 결정하였으며, 이온교환 용량(Ion-exchange capacity, IEC)은 산-염기적정을 통해 측정하였다. 전해질막 샘플을 12시간 동안 상온에서 1 M의 NaCl 용액에 담지한 후 이 용액을 0.01 N의 수

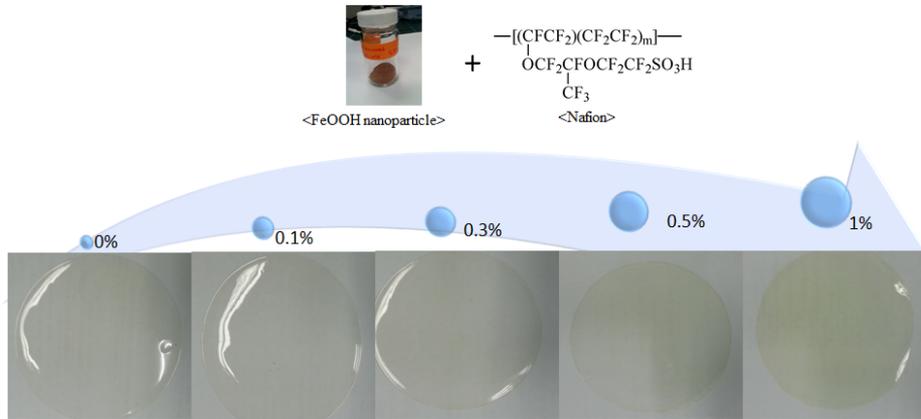


Fig. 2. Photographs of the ferroxane-Nafion composite membranes.

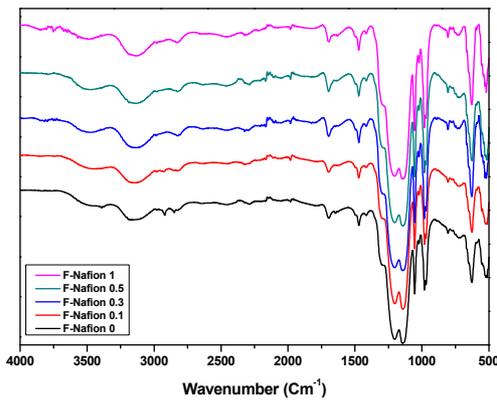


Fig. 3. FT-IR spectra of ferroxane-Nafion composite membranes.

산화나트륨 용액으로 848 Titrimo plus을 이용하여 적정하여 아래의 식을 이용하여 IEC 값을 구하였다.

$$IEC = \frac{V \times M}{m} \quad (2)$$

여기서 IEC는 이온교환능(meq g⁻¹)이고, V는 적정용액의 부피(mL), M은 적정용액의 노르말 농도, m은 건조상태의 전해질막 샘플의 무게(g)이다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에는 무기입자의 함량에 따른 영향을 알아보기 위하여 다양한 복합전해질막을 제조 실험을 진행하였다. Fig. 2에서는 실제 제조된 ferroxane-Nafion 복합막의 사진을 보여주며, ferroxane의 함량이 높아짐에 따라 막의 색이 노란 빛을 띠는 것을 확인할 수 있었다.

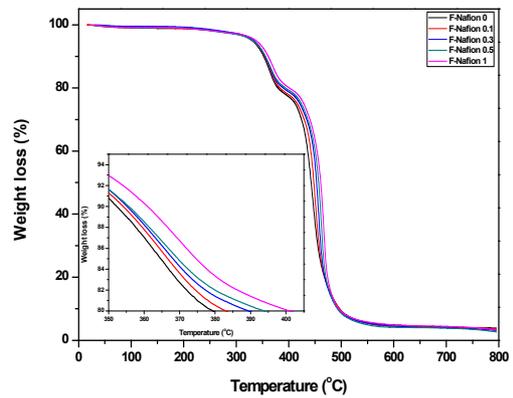


Fig. 4. TGA thermograms of ferroxane-Nafion composite membranes.

막의 표면을 관찰하게 되면, ferroxane 나노입자들이 Nafion 고분자 내에서 고르게 분산되었음을 알 수 있었다. 또한 기존 세라믹 막과는 다르게 막은 유연하였으며, 나피온을 주체로 활용하기 때문에 화학적 안정성 및 함수율도 높게 나타날 것으로 사료되었다.

Fig. 3에서는 ferroxane 나노입자의 함량에 따른 복합막의 FT-IR 결과를 보여주고 있다. 무기 나노입자의 함량이 증가할수록 ferroxane에 남아있는 아세틸기 그룹의 영향으로 3130, 3480 cm⁻¹ 부근의 피크들의 이동을 확인할 수 있었으며, 이는 ferroxane 나노입자의 표면에 남아 있는 아세틸기의 -OH stretching 피크가 점점 증가함을 확인할 수 있었으며, 3753 cm⁻¹ 부근의 피크들의 존재로 ferroxane의 함유를 확인할 수 있었다[13,14].

제조한 복합전해질 막의 열적 안정성을 확인하기 위해 진행한 열중량분석(TGA) 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 100°C 부근에서의 질량 감소는 전해질막 내의 수분의 증발에 의한 것이고, 280°C에서의 2번째 질량 감소

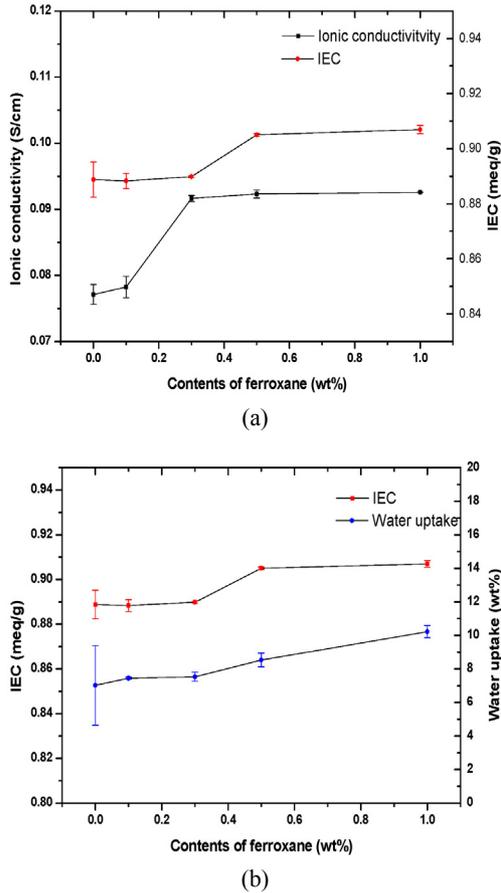


Fig. 5. (a) Ionic conductivity and IEC of the ferroxane-Nafion composite membranes and (b) IEC and water uptake of the ferroxane-Nafion composite membranes with the content of ferroxane.

는 술폰기(sulfone group)의 분해에 의한 것이다. 마지막으로 480-490°C에서의 질량 감소는 고분자 사슬이 분해되면서 발생한 것으로 판단할 수 있었다. 분자 사슬이 분해되는 구간에서도 명확하게 ferroxane 나노입자의 함량이 높아질수록 열적 안정성이 높아지는 것을 확인할 수 있었으며, $T_{g,20}$ 에서 Nafion은 380°C이며, F-Nafion 1 (ferroxane 함량이 1 wt%)의 경우 400°C로 20°C 정도가 높아 보이며 무기입자 첨가에 의해 전해질 막의 열적 안정성이 우수해지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 이러한 복합 전해질막은 추후 연구될 고온/저가습 운전 조건에 적합한 전해질 막으로 판단된다[5,6,11].

Fig. 5에서는 복합막의 이온전도도와 이온교환용량 및 함수율의 관계를 그래프로 나타내었다. Fig. 5(a)에서 보게 되면 이온교환용량 및 이온전도도는 나피온 막과 비교하였을 때 우수한 것을 확인할 수 있었다. 기존

의 연구 보고에 의하면 복합막의 무기입자의 함량이 높아질수록 함수율이 증가하나 이온교환용량은 감소하는 경향을 보이는 반면, ferroxane의 나노입자를 포함한 복합막의 경우 Fig. 5(b)에서 나타났듯이 함량의 증가에 따라 함수율과 이온교환용량이 함께 증가함을 보였다. 하지만 이온교환용량의 증가에도 수소이온전도도의 증가는 0.3 wt% 함량을 가진 복합막 이후 증가율이 크지 않았다. 이는 이온교환용량 및 함수율의 증가에 ferroxane 표면의 -OH기와 잔존하는 아세트산이 작용하여 이온교환용량의 증가에 영향을 주었을 것으로 예측된다. 이에 낮은 상대습도에서는 아세트산이 반응을 하여 프로톤을 수산화기로 바꿔줄 수 있어 전도도의 감소를 보여 줄 것이라고 판단된다. 이에 고온/저가습에서 ferroxane 나노입자를 사용하게 되면 300°C 이상에서 열처리를 통해 잔존하는 아세트산을 제거함으로써 성능의 저하를 막을 수 있을 것으로 사료된다[14,15].

4. 결 론

본 연구에서는 lepidocrocite 입자에서 합성한 ferroxane 나노입자를 Nafion 고분자에 첨가하여 복합막을 제조하였다. Ferroxane의 함량을 0~1 wt%의 다양한 막을 제조하여 실험을 진행하였다. 이렇게 제조한 ferroxane-Nafion 유무기 복합막은 무기나노입자의 함량이 높아질수록 열적 안정성이 증가됨을 확인하였으며, Nafion 막보다 우수함을 보였다. 또한 함수율 및 이온교환용량의 증가에도 우수한 효과를 보임을 증명하였다. 하지만 이온교환용량의 증가에도 불구하고 일정 비율의 무기입자들이 함유되면 수소이온전도도의 변화는 크게 증가되지 않음을 확인하였다. 이에 추후 본 복합막의 추가 성능 증가를 위한 새로운 연구 주제가 될 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구의 결과를 활용한 연구가 지속되면 기존 Nafion 막의 문제점이었던 열적 안정성 및 저가습에서의 성능 저하 등의 문제를 해결하여 수 있을 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원(No. 20153010031920) 및 2015년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신창의인력양성사업의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다(NRF-2015 H1C1A1034436).

Reference

1. L. Zhang, S.-R. Chae, Z. Hendren, J.-S. Park, and M. R. Wiesner, "Recent advances in proton exchange membranes for fuel cell applications", *Chem. Eng. J.*, **204**, 87 (2012).
2. H. Zhang and P. K. Shen, "Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells", *Chem. Rev.*, **12**, 2780 (2012).
3. K. Sopian and W. R. Wan Daud, "Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells", *Renew. Energ.*, **31**, 719 (2006).
4. H.-C. Chien, L.-D. Tsai, C.-P. Huang, C.-Y. Kang, J.-N. Lin, and F.-C. Chang, "Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high-performance direct methanol fuel cells," *Int. J. Hydrogen. Energ.*, **38**, 13792 (2013).
5. D. C. Lee, H. N. Yang, S. H. Park, and W. J. Kim, "Nafion/graphene oxide composite membranes for low humidifying polymer electrolyte membrane fuel cell," *J. Membr. Sci.*, **452**, 20 (2014).
6. H. Ghassemi, T. Zawodzinski, D. Schiraldi, and S. Hamrock, "Cross-linked low EW PFSA for high temperature fuel cell", *ACS Symp. Ser.*, **12**, 201 (2012).
7. V. S. Bagotsky, "Proton-exchange membrane fuel cells", pp. 41-69, John Wiley & Sons, New York, NY (2012).
8. E. M. Tsui, M. M. Cortalezzi, and M. R. Wiesner, "Proton conductivity and methanol rejection by ceramic membranes derived from ferroxane and alumoxane precursors", *J. Membr. Sci.*, **306**, 8 (2007).
9. Y. Sone, P. Ekdunge, and D. Simonsson, "Proton conductivity of Nafion 117 as measured by a four-electrode AC impedance method", *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1254 (1996).
10. J. Rose, M. M. Cortalezzi-Fidalgo, S. Moustier, C. Magnetto, C. D. Jones, A. R. Barron, M. R. Wiesner, and J.-Y. Bottero, "Synthesis and characterization of carboxylate-FeOOH nanoparticles (ferroxanes) and ferroxane-derived ceramics", *Chem. Mater.*, **14**, 621 (2002).
11. H. Guo and A. S. Barnard, "Proton transfer in the hydrogenbonded chains of lepidocrocite: a computational study", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 17864 (2011).
12. E. M. Tsui, M. M. Cortalezzi, and M. R. Wiesner, "Proton conductivity and methanol rejection by ceramic membranes derived from ferroxane and alumoxane precursors", *J. Membr. Sci.*, **306**, 8 (2007).
13. E. M. Tsui and M. R. Wiesner, "Fast proton-conducting ceramic membranes derived from ferroxane nanoparticle precursors as fuel cell electrolytes", *J. Membr. Sci.*, **318**, 79 (2008).
14. L. Zhang, S.-R. Chae, S. Lin, and M. R. Wiesner, "Proton-conducting composite membranes derived from ferroxane-Polyvinyl alcohol complex", *Environ. Eng. Sci.*, **29**, 124 (2012).
15. M. M. Cortalezzi, J. Rose, G. F. Wells, J. Y. Bottero, A. R. Barron, and M. R. Wiesner, "Ceramic membranes derived from ferroxane nanoparticles: a new route for the fabrication of iron oxide ultrafiltration membranes", *J. Membr. Sci.*, **227**, 207 (2003).
16. H. J. Lee, Y.-W. Choi, T.-H. Yang, and B. C. Bae, "Hydrocarbon composite membranes with improved oxidative stability for PEMFC", *J. Korean Electrochem. Soc.*, **17**, 44 (2014).
17. J. O. Yuk, S. J. Lee, T.-H. Yang, and B. C. Bae, "Synthesis and characterization of multi-block sulfonated poly(arylene ether sulfone) polymer membrane with different hydrophilic moieties for PEMFC", *J. Korean Electrochem. Soc.*, **18**, 75 (2015).
18. S. Y. Lee, H. J. Kim, S. Y. Nam, and C. H. Park, "Synthetic strategies for high performance hydrocarbon polymer electrolyte membranes (PEMs) for fuel cells", *Membr. J.*, **26**, 1 (2016).
19. W. C. Hwa, D. J. Kim, and S. Y. Nam, "Characterization of SPAES composite membrane using silane based inorganics", *Membr. J.*, **25**, 5 (2015).
20. B. R. Jung, Y. Son, Y. T. Lee, and N. Kim, "Preparation of organic-inorganic hybrid PES membranes using Fe(II) clathrochelate", *Membr. J.*, **23**, 1 (2013).