

고분자 전해질 막의 화학적 내구성 향상을 위한 고분자형 산화방지제 제조 및 특성 분석

이별님^{1,2} · Abdul Kodir^{1,2} · 이혜진¹ · 신동원¹ · 배병찬^{1,2,†}

¹한국에너지기술연구원 연료전지연구소, ²과학기술연합대학원대학교 재생에너지공학

Preparation and Characterization of the Polymeric Antioxidant for Improving the Chemical Durability of Polymer Electrolyte Membranes

BYEOL-NIM LEE^{1,2}, ABDUL KODIR^{1,2}, HYEJIN LEE¹, DONGWON SHIN¹, BYUNGCHAN BAE^{1,2,†}

¹Fuel Cell Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

²Renewable Energy Engineering, University of Science and Technology (UST), 217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34113, Korea

†Corresponding author :
bcbae@kier.re.kr

Received 5 August, 2021
Revised 28 September, 2021
Accepted 11 October, 2021

Abstract >> Chemical durability issue in polymer electrolyte membranes has been a challenge for the commercialization of polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs). In this study, we proposed a manufacturing method of Nafion composite membrane containing a stable polyimide antioxidant to improve the chemical durability of the membrane. The thermal casting of the Nafion solution with poly (amic acid) induced polyimide reaction. We evaluated proton conductivity, oxidative stability with ex-situ Fenton's test, and fluoride ion emission to analyze the effect of polyimide antioxidants. We confirmed that incorporating the polyimide antioxidant improves the chemical durability of the Nafion membrane while maintaining inherent proton conductivity.

Key words : Polymer electrolyte membrane fuel cell(고분자 전해질막 연료전지), Oxidative degradation(산화 분해), Antioxidant(산화방지제), Polyimide(폴리이미드), Chemical durability(화학적 내구성)

1. 서론

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 환경오염물질의 배출이 적고 높은 에너지효율로 인하여 차세대 동력원으로 주목받고 있다. 그러나 PEMFC의 구성 요소들의 열화에 따른 성능 저하는 상용화에 걸림돌

이 되고 있어 내구성향상을 위한 많은 연구가 진행되고 있다¹⁾. PEMFC의 발전특성에 큰 영향을 미치는 고분자 전해질 막은 연료극에서 공기극으로 양이온 전달을 담당하는 역할과 가스를 차단하는 역할을 하고 있다. 현재까지 美 DuPont 社의 Nafion (현재는 Chemours 社)으로 알려진 과불소화 술폰산 전해질

막이 주로 사용되고 있다²⁾.

Nafion막은 본래의 화학적 구조로 인해서 우수한 양이온 전도성이라는 장점을 보유하고 있지만, PEMFC 운전 중에 발생하는 과산화수소 및 하이드록시 라디칼에 의해서 화학적으로 분해된다고 알려져 있다³⁾. 이러한 Nafion막의 화학적 열화를 완화하기 위해 산화방지제를 첨가제로 도입하여 Nafion의 화학적 내구성을 향상시키는 여러 선행연구들이 제안되었다.

특히 Endoh가 제안한 세륨 또는 망간 등의 전이금속형 산화방지제는 산화와 환원반응을 통해 하이드록시 라디칼을 효과적으로 제거하기 때문에 Nafion막의 화학적 내구성을 향상시켰다⁴⁾. 그러나 이러한 전이금속형의 산화방지제는 Nafion막의 술폰산기와 이온가교를 형성하여 이온전도도를 감소시킴과 동시에 연료전지의 운전 중에 쉽게 유출되는 문제점이 보고되었다⁵⁾. 이러한 문제점을 해결하기 위해 Nafion의 술폰산기와 이온가교를 형성하지 않는 페놀화합물, 퀴논화합물, N-헤테로 고리 화합물 등의 유기물 형태의 산화방지제가 제안되었다⁶⁾.

유기 산화방지제는 이온전도도를 감소시키지 않으면서 전이금속형 산화방지제와 유사한 산화방지 성능을 보여주었다. 그러나 선행논문에서 보고된 대부분의 유기산화방지제는 단분자형의 구조로 인하여 여전히 막에서 쉽게 유출될 가능성이 존재한다⁷⁾.

따라서, 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해서 N-헤테로 고리 화합물의 일종인 폴리이미드(polyimide, PI)를 산화방지제로 사용하여 선행연구들에서 보고되었던 술폰산기와 이온가교와 막에서 유출되는 문제를 동시에 해결하고자 하였다. 폴리이미드를 Nafion에 균일하게 도입하기 위해서 전구체인 폴리아믹산(Poly [amic acid], PAA)을 이용하여 Nafion의 분산액과 혼합하였다. 이러한 혼합용액을 이용하여 복합 전해질막을 제조하는 과정 중의 열처리 및 건조에서 이미드반응을 유도하여 복합 전해질막을 매우 용이한 방법으로 제조하였다.

Nafion 전해질에 포함된 폴리이미드의 이미드 고리는 Fig. 1과 같이 2개의 카르보닐기로 인한 mesomeric form을 형성함으로써 라디칼들을 안정화 시킬

수 있을 것으로 판단된다⁸⁾. 제조된 Nafion-Polyimide 복합막의 다양한 분석을 통하여 라디칼 억제 효과와 이온전도도에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험

2.1 재료 및 시약

본 연구에서는 사용된 PAA는 Poly (pyromellitic dianhydride-co-4, 4'-oxydianiline) amic acid solution (15 wt.% in NMP, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 용매로는 NMP anhydrous (N-methyl-2-pyrrolidone, 99%, Sigma-Aldrich)와 acetone (98%, Duksan Pure Chemicals [Ansan, Korea])을 추가 정제 없이 사용하였다. 염 형성 화합물로 N, N-dimethylethanolamine (DMEA, 99%, TCI)을 사용하였으며, 복합막 제조를 위해 상용 Nafion 분산 용액(DE 2021, 20 wt.%, EW 1100, DuPont [Wilmington, Delaware, USA])을 사용하였다. Fenton 용액 제조를 위해서 iron (II) sulfate heptahydrate (99%, OCI)와 hydrogen peroxide (30%, Duksan Pure Chemicals [Korea])를 사용하였다.

2.2 폴리아믹산 암모늄염의 제조

폴리아믹산 암모늄염(poly [amic acid] ammonium salt, PAAS)은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 PAA에 암

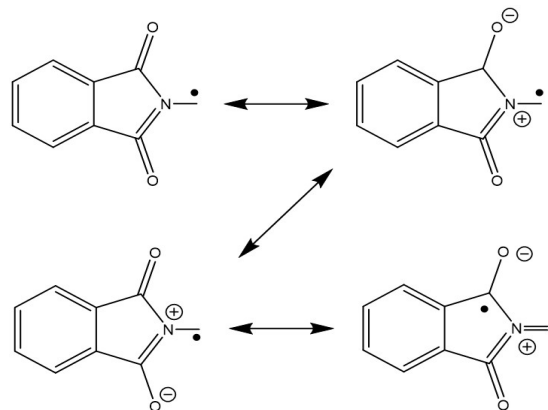


Fig 1. Role of imide functional groups for radical stabilization

모노염을 도입하는 반응을 통해 제조하였다. 상온에서 PAA 20 g에 NMP 10 ml를 추가하여 완전히 용해한 이후에 DMEA 4 ml를 첨가하여 PAA의 카르복실 그룹에 암모늄염을 형성하는 반응을 2시간 동안 진행하였다. 염 치환반응 후의 미반응 DMEA를 제거하기 위해 아세톤에 침전시킨 후 여러 번 정제하였고, 40°C에서 24시간 동안 진공 건조시켜 PAAS분말을 얻었다. 합성한 PAAS는 핵자기 공명 분광 분석 (¹H-NMR)을 이용하여 암모늄염의 치환율을 측정하였다.

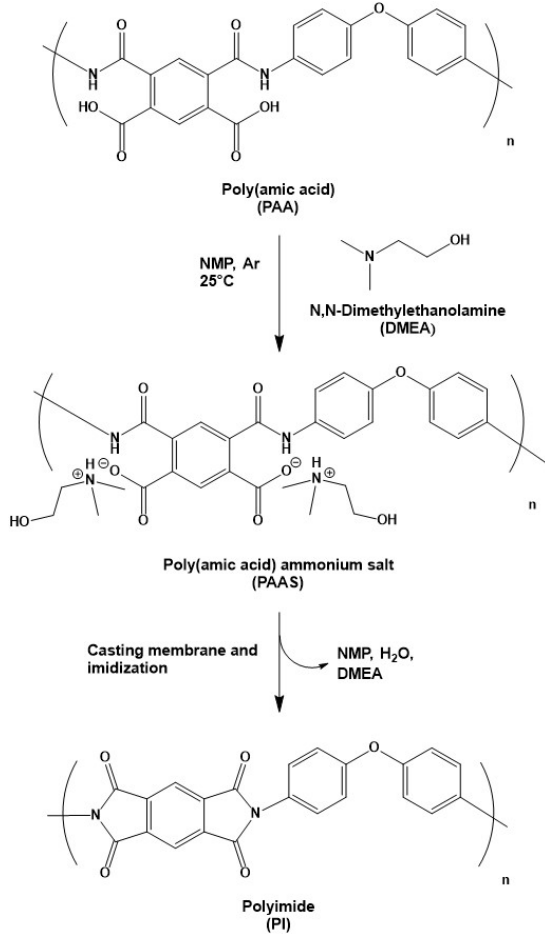


Fig. 2. Preparation of the PI based antioxidant by imidization of PAAS during casting process

2.3 Nafion/PI 복합막의 제조

20 wt.%의 상용 Nafion 분산 용액에 Nafion 대비 1 wt.%를 PAAS를 첨가하여 혼합용액을 제조하고, 유리판에 부어 70°C에서 12시간 동안 건조시켜 Nafion/PAAS 복합막을 제조하였다. 얻어진 막을 80°C의 오븐에서 6시간 동안 진공 건조하여 잔여 용매를 제거한 후 100°C에서 2시간, 120°C에서 2시간, 140°C에서 1시간, 160°C에서 1시간으로 단계적으로 승온시켜 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 이미드화 반응을 진행하였다. 열처리한 복합막은 3 M 염산 수용액에서 80°C에서 6시간 동안 산처리 후 초순수로 여러 번 세척하여 Nafion/PI 복합막을 제조하였다.

비교대상막으로 순수 Nafion막은 Nafion/PI 복합막과 동일한 방법으로 제조되었다. 정확한 비교를 위하여 순수 Nafion막과 Nafion/PI 복합막은 약 50 μm의 동일한 두께로 제조되었고 Fig. 3에 제조후의 사진을 나타내었다.

2.4 Nafion/PI 복합막의 특성 분석

2.4.1 Nafion/PI 복합막의 이미드화반응

제조한 Nafion/PI 복합막의 이미드화를 분석하기 위해 적외선 분광기(Nicolet 5700 FT-IR spectrometer, Thermo Electron Corporation, Waltham, MA, USA)와 attenuated total reflection accessory (ATR, Smart MIRacle™ with diamond plate, PIKE technologies, Madison, Wisconsin, USA)를 이용하였고, 해상도는 4 cm⁻¹, scan 수는 64로 하여 분석을 실시하였다.

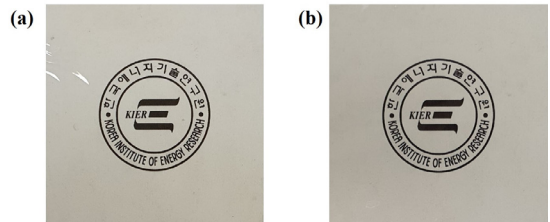


Fig. 3. Photograph of (a) Nafion and (b) Nafion/PI membranes

2.4.2 Nafion/PI 복합막의 이온전도도

제조된 전해질막의 이온전도도는 전기화학적 임피던스 분광법으로 측정하였다. 4전극 방식의 전도도 측정셀(MCC, WonAtech, Seoul, Korea)을 사용하여 Solartron 1260 impedance/gain-phase analyzer와 Solartron 1287 electrochemical interface (Solartron Metrology, Leicestershire, UK)로 임피던스를 측정하였다. 80°C에서 상대습도 30%, 50%, 70% 및 90%의 조건에서 측정하였고, 10⁵-10¹ Hz의 주파수 범위에서 측정된 임피던스 플롯을 이용하여 오믹저항을 계산하였다. 이온전도도는 다음 방정식으로 계산되어 얻어졌다.

$$\text{Proton conductivity (S/cm)} = \frac{l}{A \times R}$$

여기서 l은 전극 사이의 길이, A는 전해질막의 단면적이며 R은 저항 값을 의미한다.

2.4.3 Nafion/PI 복합막의 산화안정성

Nafion/PI복합막의 산화안정성은 Fenton 용액(10 ppm Fe²⁺ in 10% H₂O₂)을 제조하여 평가하였다. 제조한 Fenton 용액에 5×5 cm²로 자른 Nafion/PI 복합막을 담근 후 60°C의 항온진탕기 (Eyela NTS 4000, Tokyo Rikakikai Co. Ltd., Tokyo, Japan)에 24시간 동안 50 rpm의 속도로 유지하였다. Fenton 산화실험이 끝난 후의 용액은 fluoride-selective electrode (Metrohm AG [Metrohm, Herisau, Switzerland])를 이용하여 산화실험 후의 용액으로 빠져나온 불소이온의 농도를 측정하여 막으로부터 유출된 불소이온의 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PAA 암모늄염의 특성 분석

PAA에 암모늄염을 도입한 경우에는 카르복실산 음이온과 아미드의 수소가 평형을 이루는 이온화형

으로 폴리이미드의 반응에 유리하다. 이러한 염형태의 PAA는 용매에 대한 분산성과 용해도도 향상되어 PAA보다 고리화 속도가 10배 더 빠르고 이미드화 온도를 낮출 수 있다고 보고되었다⁹⁾. 따라서 본 연구에서는 DMEA로 처리한 PAAS를 이용하여 복합막을 제조하였다.

Fig. 4(c)는 제조된 PAAS의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타내었는데, 반응물인 DMEA의 스펙트럼 Fig. 4(a)와 PAA의 스펙트럼 Fig. 4(b)를 비교하여 PAAS의 화학적 구조를 분석하였다.

Fig. 4(c)에서 암모늄염의 methyl 및 methylene기에 해당하는 6, 7, 8피크가 생성되는 것을 관찰하여 암모늄염이 성공적으로 PAA의 카르복실기에 도입이 된 것을 확인하였다. 생성된 8피크는 Fig. 4(a)의 스펙트럼과 같은 3.6 ppm에서 확인되었고 6, 7피크는 -COO⁻ H⁺ proton의 디실딩 효과로 인해 피크가 왼쪽으로 이동한 위치에서 나타났다. 또한, Fig. 4(b)에서 PAA의 아미드 그룹에 해당하는 3피크가 Fig. 4(c)에

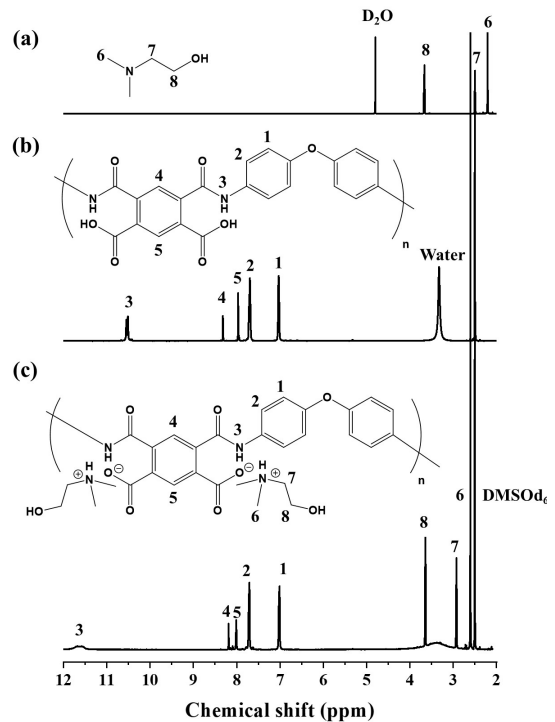


Fig. 4. ¹H-NMR spectra of (a) DMEA, (b) PAA, and (c) PAAS

서는 다운필드 영역으로 케미컬시프트가 발생하였다. 이를 통해 도입된 암모늄염이 아마이드 그룹에 해당하는 피크에 영향을 주는 것을 확인하였다. 주쇄의 방향족 구조와 관련된 proton은 1, 2, 4, 5 피크로부터 확인되며 7 ppm 이상의 영역으로 화학적 이동을 나타냈다. 암모늄염의 치환율은 1 피크의 면적을 기준으로 했을 때의 7 피크의 면적의 비율을 계산하여 구하였고, 약 80% 정도 암모늄염이 PAA에 도입되는 것을 확인하였다. 20%의 미반응 치환율은 아세톤을 이용한 고분자 수득과정에서 치환반응을 평형상수 값의 변화에 의해 해리반응의 증가하여 발생한 것으로 추정된다¹⁰⁾.

3.2 Nafion/PI 복합막의 열적 이미드화 분석

Fig. 5에 열처리 전후의 Nafion/PAAS 복합막과 순수 Nafion막의 스펙트럼을 비교하였다. 모든 스펙트럼에서 Nafion의 주쇄의 결합에서 기인하는 CF₂ 결합에서 기인하는 신축진동 피크가 1142-1208 cm⁻¹에서 나타났으며 측쇄 구조에 해당하는 C-O-C 신축진동 피크는 969-982 cm⁻¹에서 나타났다. 이 결과는 PI가 Nafion의 화학구조에 큰 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있다. 또한 Nafion의 술폰산 그룹에 해당하는 S-O 신축진동 피크가 순수 Nafion막과 Nafion/PI 복

합막의 스펙트럼에서 동일하게 1054 cm⁻¹에서 나타났다. 이러한 결과는 Nafion에 도입된 PI가 술폰산기와 이온결합을 형성하지 않는다는 것을 보여주는 것으로 이온전도도에 영향을 미치지 않는 것을 간접적으로 시사한다.

열처리전의 Nafion/PAAS 복합막의 스펙트럼에서는 아마이드 그룹에 해당하는 C=O 신축진동과 N-H 굽힘진동에 의한 피크가 각각 1657 cm⁻¹과 1540 cm⁻¹에서 나타났다. 이에 반하여 열처리후의 Nafion/PAAS 복합막에서는 이미드 고리가 형성되어 아마이드 그룹에 해당하는 피크가 사라진 것을 확인할 수 있다. 또

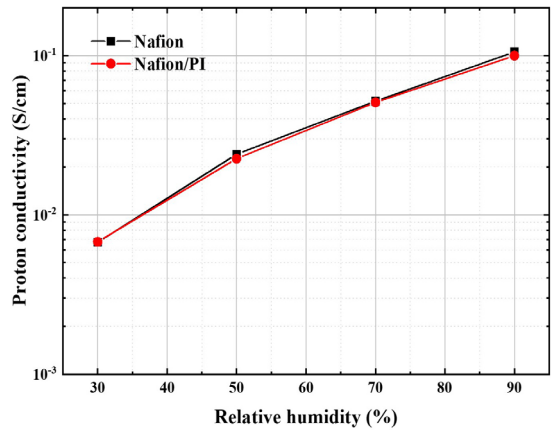


Fig. 6. Proton conductivity of Nafion and Nafion/PI membranes at 80°C as a function of relative humidity

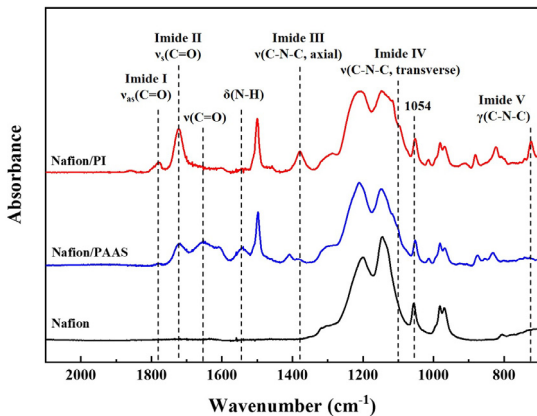


Fig. 5. FT-IR spectra of Nafion, Nafion/PAAS (before thermal treatment) and Nafion/PI membranes (after thermal treatment of Nafion/PAAS membrane at 160°C)

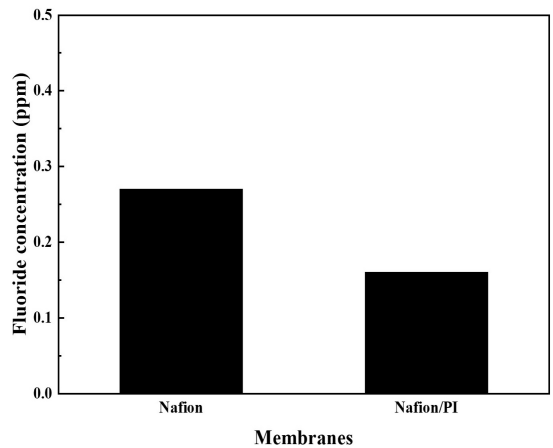


Fig. 7. Fluoride evolution of Nafion and Nafion/PI membranes after Fenton's test

한 이미드 고리에 해당하는 C=O 대칭 및 비대칭 신축진동에 의한 피크가 1723-1779 cm^{-1} 의 영역에서 강하게 나타났으며, 1100 cm^{-1} 과 1378 cm^{-1} 에서는 이미드 고리의 C-N-C 신축진동에 의한 피크가 나타났다. 724 cm^{-1} 에서는 이미드 고리의 평면 외 굽힘진동(out-of-plane bending vibration)에 대한 피크가 나타났다. 이러한 분석을 통하여 Nafion-PI구조가 완전하게 형성되었음을 확인하였다.

3.3 Nafion/PI 복합막의 이온전도도

80°C에서의 순수 Nafion막과 Nafion/PI 복합막의 상대습도에 따른 이온전도도를 Fig. 6에 나타내었다. 상대습도 30%에서 90% 영역에서의 이온전도도를 측정한 결과를 관찰하면 Nafion/PI 복합막의 이온전도도는 순수 Nafion과 매우 유사한 값을 나타내었다.

기존의 세륨 등의 전이금속계열의 산화방지제에서는 Nafion막의 이온전도도가 약 38% 감소한 것으로 보고되었다^{5,11)}. 이 결과는 Fig. 5의 FT-IR 스펙트럼에서 관찰한 대로 PI산화방지제가 Nafion의 술폰산기와 이온결합을 하지 않는 것으로 생각된다. 이러한 결과는 기존의 단분자형의 유기계 산화방지제와 매우 유사한 결과이다^{6,7)}. 따라서 본 실험에서 사용한 PI는 Nafion의 술폰산기와 이온성가교를 형성하지 않기 때문에 이온전도도의 감소가 발생하지 않는다는 것을 알 수 있다.

3.4 Nafion/PI 복합막의 산화안정성

Fig. 7는 Fenton 산화 실험 후 화학적으로 열화된 Nafion막과 Nafion/PI 복합막으로부터 방출된 불소이온을 분석한 결과를 나타내었다. Nafion막은 0.27 ppm의 불소이온이 막으로부터 방출되었지만 Nafion-PI 복합막에서는 약 40%가 감소된 0.16 ppm으로 관찰되었다. 이것은 순수 Nafion과 비교하여 Nafion-PI 복합막이 펜톤산화 실험조건에서 화학적분해가 감소하는 것을 보여주는 결과이다. 이는 PI가 산화방지제로 작용하여 용액 중에 생성된 라디칼을 제거함으로

써 Nafion막의 산화안정성을 향상시킬 수 있다고 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 PI의 전구체염인 PAAS를 제조하여 Nafion고분자에 첨가하여 복합막을 제조하였고, 이후 열처리를 통하여 Nafion-PI 복합막을 제조하였다. PI가 Nafion의 술폰산기와 이온성가교를 형성하지 않기 때문에 이온전도도가 크게 감소하지 않았으며, 순수 Nafion막보다 라디칼에 의한 화학적분해가 감소하는 것으로 확인되었다. 이러한 고분자형의 산화방지제는 Nafion과 복합막을 형성하여 그동안의 단점으로 지적받았던 이온전도도의 저하도 해결이 가능하다. 향후, 본 연구를 기반으로 다양한 형태의 고분자형 산화방지제 및 그의 유도체를 이용하여 이온교환막의 화학적 내구성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

본 연구(논문)은 2021년 한국에너지기술평가원 에너지기술개발사업 (20193010032480)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

1. S. H. Shin, P.J. Nur, A. Kodir, D. H. Kwak, H. Lee, D. Shin, and B. Bae, "Improving the mechanical durability of short-side-chain perfluorinated polymer electrolyte membranes by annealing and physical reinforcement", ACS Omega, Vol. 4, No. 21, 2019, pp. 19153-19163, doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02436>.
2. J. Ahn, Y. W. Choi, T. H. Yang, C. S. Kim, and B. Bae, "Synthesis and characterization of sulfonated poly (arylene ether sulfone) multi-block copolymer for pemfc application", Trans Korean Hydrogen New Energy Soc, Vol. 23, No. 5, 2012, pp. 461-467, doi: <https://doi.org/10.7316/khnes.2012.23.5.461>.
3. F.D. Coms, "The chemistry of fuel cell membrane chemical degradation", ECS Transactions, Vol. 16, No. 2, 2008, pp. 235-255, doi: <https://doi.org/10.1149/1.2981859>.

4. E. Endoh, "Development of highly durable PFSA membrane and MEA for PEMFC under high temperature and low humidity conditions", *ECS Transactions*, Vol. 16, No. 2, 2008, pp. 1229-1240, doi: <https://doi.org/10.1149/1.2981964>.
5. 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*, Vol. 295, 2015, pp. 221-227, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.001>.
6. S. Park, H. Lee, S. H. Shin, N. Kim, D. Shin, and B. Bae, "Increasing the durability of polymer electrolyte membranes using organic additives", *ACS Omega*, Vol. 3, No. 9, 2018, pp. 11262-11269, doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01063>.
7. S.-H. Shin, A. Kodir, D. Shin, S.-H. Park, and B. Bae, "Perfluorinated composite membranes with organic antioxidants for chemically durable fuel cells", *Electrochimica Acta*, Vol. 298, 2019, pp. 901-909, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.150>.
8. S. Han and S. Z. Zard, "Stabilization of radicals by imides. A modular stereoselective approach to protected functional 1,2-diamines", *Organic Letters*, Vol. 16, No. 20, 2014, pp. 5386-5389, doi: <https://doi.org/10.1021/ol502599r>.
9. J. A. Kreuz, A. L. Endrey, F. P. Gay, and C. E. Sroog, "Studies of thermal cyclizations of polyamic acids and tertiary amine salts", *J. Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, Vol. 4, No. 10, 1966, pp. 2607-2616, doi: <https://doi.org/10.1002/pol.1966.150041023>.
10. J. Yang and M. H. Lee, "A water-soluble polyimide precursor: synthesis and characterization of poly(amic acid salt)", *Macromolecular Research*, Vol. 12, No. 3, 2004, pp. 263-268, doi: <https://doi.org/10.1007/BF03218398>.
11. V. D. Cong Tinh and D. Kim, "Enhancement of oxidative stability of PEM fuel cell by introduction of HO• radical scavenger in Nafion ionomer", *J. Membrane Science*, Vol. 613, 2020, pp. 118517, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118517>.