

직접 메탄올 연료전지용 나피온 막의 폴리아닐린/Sulfonated Poly(ether sulfone) 다층 자기조립 박막에 의한 표면 개질

옥정림 · 김동욱 · 이창진 · 강영구*
한국화학연구원 화학소재연구단

(2008년 7월 31 일 접수 : 2008년 8월 25일 채택)

Surface Modification of Nafion by Layer-by-Layer Self-Assembled Films of Polyaniline and Sulfonated Poly(ether sulfone) for Direct Methanol Fuel Cell

Jeongrim Ok, Dong Wook Kim, Changjin Lee, and Yongku Kang*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon, 305-600 Korea

(Received July 31, 2008 : Accepted August 25, 2008)

초 록

본 연구에서는 나피온 막을 통한 메탄올 투과도를 감소시키기 위하여 양전하를 띠는 polyaniline (PANi)와 음전하를 갖는 sulfonated Poly(ether sulfone)(SPES)으로부터 다층 자기조립 박막법으로 나피온 막의 표면을 개질하였다. PANi과 SPES는 열적 화학적으로 안정하며 매우 강직한 특성을 띠고 있어, 나피온 막 표면에 다층 자기조립 박막 형성시 메탄올 투과도 감소 및 치수 안정성의 향상을 기대할 수 있다. 자외선-가시광선 흡광분석에 의하여 PANi와 SPES의 다층박막의 형성이 균일하게 이루어짐을 확인 하였다. TEM 분석을 통하여 다층 자기조립 박막의 bilayer당 두께가 약 10 nm 정도임을 확인 하였다. 개질된 나피온 막은 순수한 나피온 막에 비하여 15%의 이온전도도 감소가 일어났지만 67%의 높은 메탄올 투과도 감소를 나타내어 2.5배 높은 선택도를 보였다. 5 M 메탄올을 연료로 사용한 연료전지 성능시험에서 개질된 나피온 막은 순수한 나피온 막에 비해 최대 전력 밀도가 30°C에서는 2.4배 증가, 60°C에서는 1.4배 향상을 나타내었다.

Abstract : In this study, Nafion membrane was modified to prevent methanol crossover by layer-by-layer self assembly using polyaniline (PANi) as a polycation and sulfonated poly(ether sulfone) (SPES) as a polyanion onto the Nafion surface. Since PANi and SPES possess thermal and chemical stability and rigid backbone, their layer-by-layer self-assembled films on the Nafion are expected to reduce methanol permeability and to increase mechanical stability. UV-Vis absorption spectroscopy verified a linear build-up of the multilayers of PANi and SPES. We found that the thickness per bilayer was about 10 nm by TEM measurement. Although modified Nafion membrane exhibited 15% decrease of proton conductivity, it reduced 67% of methanol permeability compared to that of the pristine Nafion membrane, resulting in 2.5 times larger selectivity. At the performance test of the fuel cell using 5 M methanol as a fuel, the modified Nafion membrane showed 2.4 times higher maximum power density at 30°C and 1.4 times larger at 60°C than the pristine Nafion.

Keywords : Polyaniline, Poly(ether sulfone), Layer-by-layer self-assembly, Nafion membrane, Direct methanol fuel cells.

*E-mail: ykang@kriect.re.kr

1. 서 론

최근에 연료전지는 수송용, 가정용, 휴대용 전자제품의 전력공급을 위한 친환경적인 대체 에너지원으로 전 세계적인 주목을 받고 있다.^{1,2)} 고분자 전해질 막은 연료극의 연료에서 분리된 수소 이온을 공기극으로 전도시키는 역할과 전기적 절연체로써 연료전지의 구성 중 핵심이 된다. 현재 널리 사용되고 있는 고분자 전해질 막은 듀폰에서 개발된 과 불소화된 이오노머막인 나피온 막이다. 나피온 막은 탄소-불소로 이루어진 사슬구조의 특성상 산화, 환원 조건에서 뛰어난 안정성을 나타내며 기계적 강도와 열안정성 및 화학적 안정성이 우수하며 높은 수소이온 전도성을 가지는 장점이 있어 현재 상용화에 가장 근접한 연료전지의 고분자 전해질 막으로서 널리 이용되고 있다.³⁾ 그러나 직접메탄올 연료전지의 연료로 사용되는 메탄올을 쉽사리 투과시키고, 80°C 이상의 고온에서 발생하는 심각한 탈수현상 때문에 연료 효율감소와 전지 성능저하의 문제점이 있어 고분자 전해질 막 연료전지의 실용화에 큰 걸림돌이 되고 있다.⁴⁾ 최근 이러한 문제점을 개선시키고자 방향족 주쇄를 가지는

안 강하게 교반하고 약 8~10시간 동안 초음파 처리하여 용해시켰다. 0.2 μm 필터(Whatman)로 여과한 후 이 용액에 초 순수를 넣어 10배 희석시키고, 0.1 M 염산 수용액을 투입하여 pH를 3.0으로 조정하였다.¹⁵⁻¹⁶⁾ 음전하 물질로는 합성된 SPES를 디메틸포름아미드에 5 wt%로 용해한 용액을 0.2 μm 필터로 여과 후 초 순수로 5배 희석시켜 사용하였다.¹⁴⁾ 알드리치사에 구입한 나피온 막(Nafion 115)을 5 wt% 과산화수소 용액과 0.5 M의 황산 수용액으로 80 °C에서 각각 한 시간 동안 끓이고 초 순수에 한 시간 정도 끓이는 처리과정을 거친 후 다층 자기조립 박막 형성의 기질로 사용하였다.¹⁷⁾

2.2. 다층 자기조립 박막 법에 의한 나피온 막의 표면 개질

나피온 막 표면의 수분을 질소로 가법게 불어 건조 후 pH 3.0의 PANi 수용액에 2분 동안 침적시키고, pH 3.0의 염산 수용액에 약 2분 동안 침적시켜 세척한 후 질소로 가법게 불어 막을 건조하였다. 이 막을 1 wt%로 희석된 SPES 수용액에 2분 동안 침적 후 초 순수에 침적시켜 세척하고 질소 기류로 건조하였다. 위와 같은 과정을 반복하여 나피온 막 표면에 다층 자기조립 박막을 형성하였다.

2.3. 적층 확인 및 다층 자기조립 박막의 확인

자기조립 박막의 형성을 확인하기 위해 PANi와 SPES의 적층 단계마다 실시간으로 자외선-가시광선 흡광분석기(UV-2550, SHIMADZU)로 흡광도를 측정하였다. 다층 자기조립 박막의 형상 및 두께 확인을 위해 개질된 나피온 막을 극저온(-100°C)에서 마이크로 토빙하여 얻어진 단면을 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDXS)가 장착된 전자주사현미경(TEM; TECNAI G², Phillips)으로 분석하였다.

2.4. 이온전도도 측정

개질된 막의 이온전도도 측정을 위해 측정 전 24 시간 동안 초 순수에 침적시킨 후 온도 별로 이온전도도를 측정하였다. 상온에서의 이온전도도 측정은 Impedance analyzer(4194A, Hewlett-Packard Co.)에 연결된 4전극 셀(4 probe cell)을 사용하여 측정하였다. 가열 온도에서의 이온전도도는 자체 제작한 2전극 셀에 전해질 막을 고정시키고 고온 이온전도도 측정용 항온 장치(Conductivity test system, P&P Energytech.)에 넣고 정해진 가열 온도에 도달한 후 측정하였다.

2.5. 메탄올 투과도 측정

메탄올 투과도는 자체 제작된 확산 셀을 사용하여 측정하였다.^{14a)} 셀의 중앙에 전해질 막을 고정시키고, 한 쪽에는 2 M의 메탄올 수용액을 넣고, 나머지 부분에는 초 순수를 채웠다. 일정 온도를 유지하기 위해

확산 셀을 항온조에 넣었으며, 용액의 균일성 유지를 위해 측정동안 계속 교반을 시켜주었다. 초 순수 쪽으로 투과된 메탄올의 농도는 differential refractive index (RI750F, Young-jin instrument)로 측정 하였다.

2.6. 직접 메탄올 연료전지(DMFC) 성능 측정

개질된 나피온 막과 순수한 나피온 막을 연료전지 전해질 막으로 각각 사용하여 연료전지 성능을 비교 평가하기 위해 막-전극 접합체를 제조하였다. 연료극과 공기극의 촉매는 Pt-Ru Black(Johnson Matthy, Hispec 6000), Pt Black(Johnson Matthy, Hispec 1000)을 각각 사용하였다. 문헌에 알려진 데칼(decad)법¹⁸⁾으로 막-전극 접합체를 제조하였고 전사된 촉매의 양은 양쪽 모두 $4 \pm 0.5 \text{ mg/cm}^2$ 이었다. 연료전지 특성은 30, 60°C의 운전온도에서 측정하였으며, 고농도의 연료에서의 성능 평가를 위해 5 M 메탄올 농도에서 전지 특성을 평가하였다. 연료 극 연료의 공급 속도는 2 ml/min 이었고, 공기 극 산소의 공급 속도는 500 cc/min이었다.^{14b)}

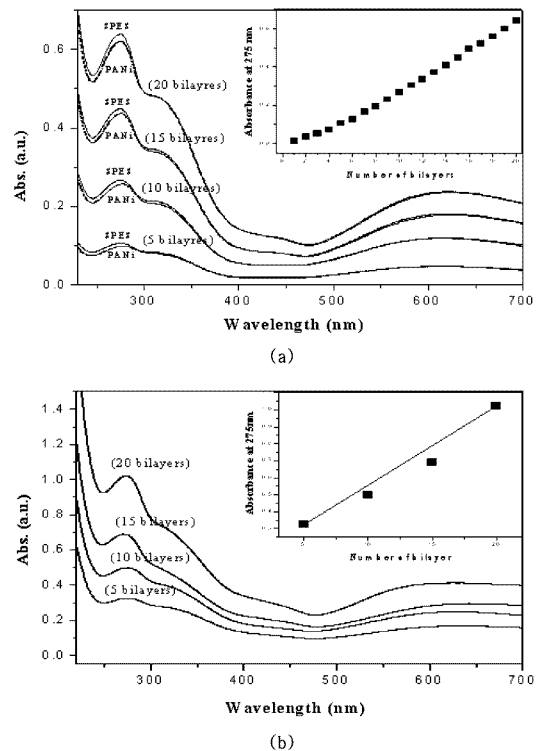


Fig. 2. UV/Vis absorption spectra of multilayers between PANi and SPES by layer-by-layer assembly (a) on the quartz glass and (b) on the Nafion membrane. The inset depicts the change of the absorbance at 275 nm as a function of the number of bilayers.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 다층 자기조립 박막의 균일한 형성을 확인하기 위하여 자기조립박막 형성 단계에 따른 흡광도의 변화를 측정된 결과이다. Fig. 2(a)는 석영 유리판 위에 PANi와 SPES를 순차적으로 적층하면서 흡광도의 변화를 측정된 결과이다. 양전하 고분자인 PANi는 630 nm의 영역에서 매 적층단계마다 일정한 흡광도 증가를 보이며, 음전하 고분자인 SPES는 275 nm의 영역에서 적층 횟수의 증가에 따라 Fig. 2(a) 그래프 내에 첨부된 그래프처럼 선형적인 흡광도 증가를 나타내어 시료 물질로 사용된 PANi와 SPES의 균일한 다층 자기조립 박막의 형성을 확인할 수 있었다. Fig. 2(b) 그래프는 앞서 확인한 다층 자기조립 박막의 형성을 나피온 막 위에서 시행하여 흡광도의 변화를 관찰하였다. Fig. 2(a)와 마찬가지로 PANi는 약 630 nm에서, SPES의 흡광도는 275 nm에서 측정이 되었으며 적층 횟수의 증가에 따라 흡광도의 증가도 선형적으로 증가됨을 확인 하였다. 이는 다층 자기조립 박막이 나피온 막 위에서도 균일하게 형성됨을 보여주는 결과이다.

PANi와 SPES의 다층 자기조립 박막의 두께, 형태 및 성분을 확인하기 위해 EDXS가 장착된 TEM을 사용하였다. Fig. 3(a)는 나피온 막 위에 각각 10, 15, 20

bilayer의 PANi와 SPES의 다층 자기조립 박막을 형성시킨 샘플의 단면을 관찰한 TEM 사진이다. 나피온 막 표면 위에 형성된 검은색의 띠가 PANi와 SPES의 다층 자기조립 박막이다. 다층 자기조립 박막의 두께는 10 bilayer의 경우 약 90 nm이고, 15 bilayer의 경우 약 145 nm, 20 bilayer의 경우 약 210 nm로 측정되어 bilayer 당 약 10 nm의 두께 증가를 나타냄을 확인할 수 있었다. Fig. 3(b)는 나피온 막 위에 형성된 10 bilayer 다층 자기조립 박막의 성분 확인을 위해 왼쪽 그림의 나피온 영역 A에서 다층 자기조립 박막이 형성된 영역 B까지 EDXS의 line scanning을 통해 성분을 확인 하였다. Fig. 3(b)의 오른쪽 그래프에서 보듯이 A에서 B 영역으로 갈수록 나피온 막의 주성분인 불소 원소는 급격한 감소를 보이고, 다층 자기조립 박막에 다수 포함된 황 원소의 양은 증가하는 것으로 보아 A 영역이 나피온 이고 B에 가까운 영역의 어두운 띠층이 다층 자기조립 박막 층임을 알 수 있다.

다층 자기조립 박막형성으로 개질된 나피온 막의 연료전지 전해질 막으로서의 용용을 확인하기 위해 메탄올 투과도 및 이온 전도도 특성 평가를 하였다. Fig. 4는 5, 10, 20 bilayer로 개질된 나피온 막의 메탄올 투과도 및 이온 전도도 측정 결과를 도시한 그래프이다. 그리고 메탄올 투과도와 이온 전도도 측정치

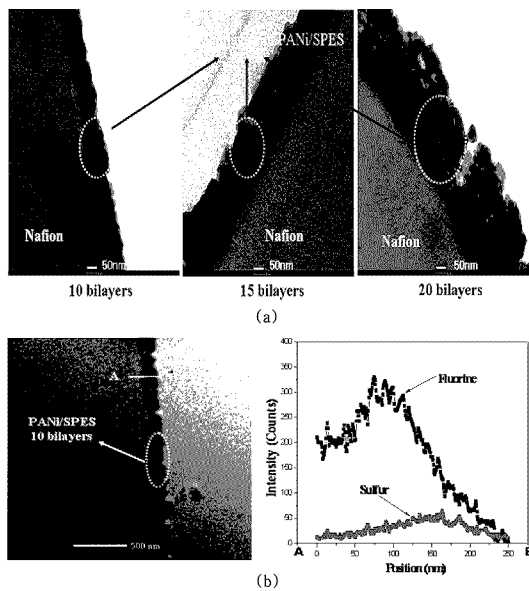


Fig. 3. (a) TEM image of cross-section of the modified Nafion membrane deposited with 10, 15, 20 bilayers of PANi and SPES, and (b) EDXS line scan experiment showing the change of intensity of fluorine and sulfur content from the Nafion region (A) through the multilayers to carbon grid region (B).

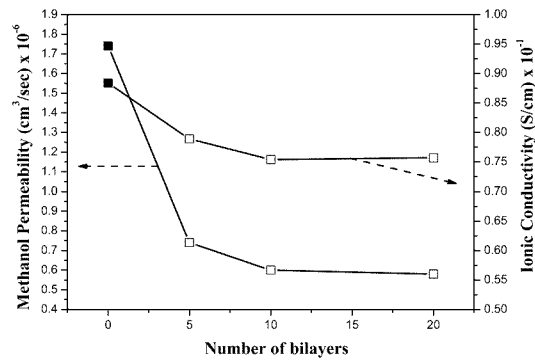


Fig. 4. Methanol permeability and ionic conductivity of the pristine Nafion and the modified Nafion membranes.

Table 1. Methanol permeability, ionic conductivity and selectivity of the pristine Nafion and the multilayer-deposited Nafion membranes

Samples	Relative Selectivity	Methanol Permeability (cm ² /s)	Ionic Conductivity (S/cm)
Pristine Nafion	1.0	1.737 × 10 ⁻⁶	8.81 × 10 ⁻²
5 bilayer-deposited Nafion	2.10	0.74 × 10 ⁻⁶	7.89 × 10 ⁻²
10 bilayer-deposited Nafion	2.47	0.6 × 10 ⁻⁶	7.54 × 10 ⁻²
20 bilayer-deposited Nafion	2.57	0.58 × 10 ⁻⁶	7.57 × 10 ⁻²

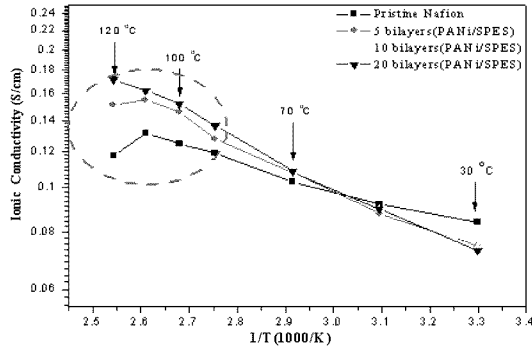
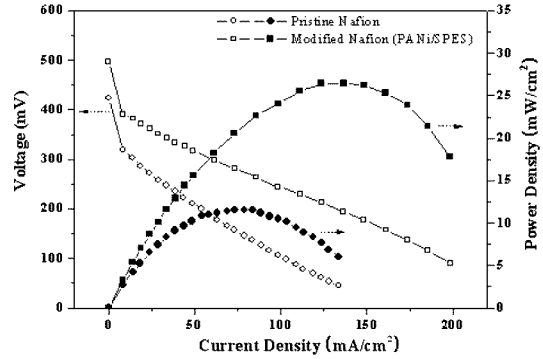


Fig. 5. Ionic conductivity of the modified Nafion membranes at the various temperatures.

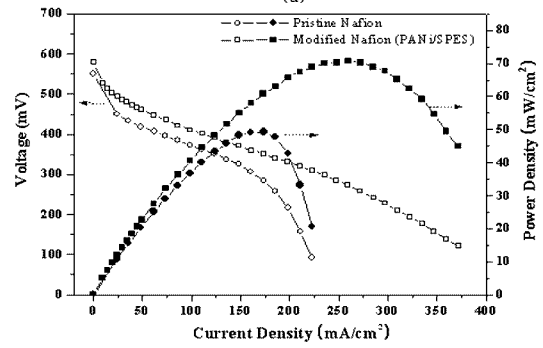
의 비로부터 선택도(Selectivity)를 계산하고 개질된 나피온 막과 순수한 나피온 막과의 상대적인 값을 비교하여 Table 1에 나타내었다. 메탄올 투과도는 5 bilayer로 개질된 나피온 막의 경우 순수한 나피온 대비 약 58%, 10 bilayer의 경우 약 66%, 20 bilayer의 경우 약 67%의 큰 감소 효과를 나타내었다. 한편 이온 전도도는 5 bilayer로 개질된 나피온 막의 경우 약 11%, 10 bilayer와 20 bilayer 박막은 약 15%의 감소를 나타내었다. 이로부터 계산한 선택도는 순수한 나피온 막 대비 5 bilayer에서 2.1배, 10 bilayer에서 2.5배, 그리고 20 bilayer의 경우 2.6배의 효과를 나타내었다. 이것은 낮은 이온 전도도 감소에 대비하여 높은 메탄올 투과도 감소를 나타내는 것으로써 PANi과 SPES의 다층 자기조립 박막으로 표면 개질된 나피온 막은 연료전지 전해질 막으로 사용 시 순수한 나피온 막보다 훨씬 효과적이라 판단된다. 또한 10 bilayer 이상인 20 bilayer의 경우 10 bilayer와 유사한 성능을 나타내어 굳이 20 bilayer까지 개질할 필요가 없고 10 bilayer를 사용하는 것이 개질에 드는 시간과 비용 측면에서 유리할 것으로 판단된다.

Fig. 5는 온도에 따른 이온 전도도를 측정된 것으로 고온에서 심각한 탈수 현상으로 급격한 전도도 감소를 나타내는 순수한 나피온 막에¹⁹⁾ 비해 고온에서 안정적이고 비교적 선택적인 이온 전도도 증가를 보여준다. 이것은 나피온 막 위에 형성된 PANi과 SPES의 다층 자기조립 박막이 메탄올의 투과를 차단할 뿐 아니라 고온에서 나피온 내의 수분이 쉽게 빠져 나가는 것을 차단 시켜주었기 때문이다. 이를 통해 고분자 전해질 막 연료전지(PEMFC)의 고온 운전 시에도 매우 효과적일 것이라 판단된다.

Fig. 6은 연료전지 전해질 막으로 응용하여 직접 메탄올 연료전지 성능 평가 결과를 도시한 그래프이다. 에너지 밀도가 높고, 메탄올 cross-over의 영향이 매우



(a)



(b)

Fig. 6. The polarization curves of direct methanol fuel cells using the pristine Nafion and the 10 bilayer-deposited Nafion membranes (a) at 30 °C and (b) at 60 °C at the feeding concentration of methanol of 5 M.

큰 고농도의 메탄올(5 M)을 사용하여 연료전지 성능을 평가하였다. 30 °C의 운전 온도에서 10 bilayer로 개질된 나피온 막과 순수한 나피온 막의 성능을 비교한 Fig. 6(a)를 보면 open circuit voltage(OCV)는 424 mV에서 497 mV로 약 17%의 증가를 나타내었고 최대 전력 밀도는 11 mW/cm² 보에서 26 mW/cm²으로 약 2.4배의 성능 향상을 나타냄을 보여주고 있다. 또한 Fig. 6(b)는 60 °C의 운전 조건에서 OCV는 순수한 나피온의 경우 551 mV였고, 10 bilayer로 개질된 나피온의 경우 579 mV로써 약 5%의 증가를 나타내었다. 최대 전력 밀도는 순수한 나피온이 49 mW/cm²인 것에 비해 10 bilayer 개질된 경우 70 mW/cm²으로 약 1.4 배의 성능 향상 결과를 나타내었다.

4. 결 론

연료전지용 전해질 막으로 널리 사용되는 나피온 막의 메탄올 cross-over 및 고온에서의 탈수 등의 문제점을 개선하기 위해 다층 자기조립 박막법을 이용

하여 나피온 막의 표면을 개질하였다. 강직한 고분자인 PANi와 SPES를 사용하여 다층 자기조립 박막을 나피온 막의 표면에 손쉽게 형성시킬 수 있었다. 표면에 페탄올 차단 층으로 형성된 자기조립박막은 낮은 이온 전도도 감소와 높은 페탄올 투과도 감소를 나타내어 DMFC 단위전지 성능향상에 효과적이었으며, 온도에 따른 이온 전도도의 측정결과 고온에서 발생하는 탈수 현상을 효과적으로 줄여주어 성능향상에 큰 기여를 할 것으로 생각한다. 이상의 결과들을 바탕으로 다층 자기조립 박막법은 연료전지의 전해질 막 특히 상용화에 가까운 나피온 막의 문제점을 개선할 수 있는 간단하고 손쉬운 방법으로 판단된다.

참고문헌

1. M. Rikuawa and K. Sanui, 'Proton-Conducting Polymer Electrolyte Membranes Based on Hydrocarbon Polymers' *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2007).
2. J. A. Kerres, 'Development of Ionomer Membranes for Fuel Cell' *J. Membr. Sci.*, **185**, 3 (2001).
3. S. R. Narayanan, T. L. Valdez, and N. Rohatgi in "Handbook of Fuel Cells", Eds. By W. Vielstich, A. Lamm, and H.A. Gasteiger, John Wiley & Sons, West Sussex, 3, 894 (2003).
4. V. Tricoli, 'Proton and Methanol Transport in Poly(perfluoro-sulfonate) Membranes Containing Cs⁺ and H⁺ Cations' *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3798 (1998).
5. C. Manea and M. Mulder, 'Characterization of Polymer Blends of Polyethersulfone/Sulfonated Polysulfone and Polyethersulfone/sulfonated Polyetheretherketone For Direct Methanol Fuel Cell Applications' *J. Membr. Sci.*, **206**, 443 (2003).
6. L. Li, J. Zhang, and Y. Wang, 'Sulfonated Poly(ether ether ketone) Membranes for Direct Methanol Fuel Cell' *J. Membr. Sci.*, **226**, 159 (2003).
7. D. J. Jones and J. Roziere, 'Recent Advances in The Functionalization of Polybenzimidazole and Polyetherketone For Fuel Cell Applications' *J. Membr. Sci.*, **185**, 41 (2001).
8. B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, 'Synthesis and Characterization of Proton Conducting Polymer Membranes For Fuel Cells' *J. Membr. Sci.*, **225**, 63 (2003).
9. (a) K. M. Nouel and P. S. Fedkiw, 'Nafion-based Composite Polymer Electrolyte Membranes' *Electrochim. Acta*, **43**, 2381 (1998). (b) S. Tan and D. Blanger, 'Characterization and Transport Properties of Nafion/Polyaniline Composite Membranes' *J. Phys. Chem. B*, **109**, 23480 (2005).
10. F. Zhang, N. Li, Z. Cui, S. Zhang, and S. Li, 'Novel Acid-base Polyimides Synthesized From Binaphthalene Dianhydride and Triphenylamine-containing Diamine As Proton Exchange Membranes' *J. Membr. Sci.*, **314**, 24 (2008).
11. J. L. Casson, D. W. McBranch, J. M. Robinson, H. L. Wang, J. B. Roberts, P. A. Chiarelli, and M. S. Johal, 'Reversal of Interfacial Dipole Orientation in Polyelectrolyte Superlattices Due to Polycationic Layers' *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11996 (2000).
12. (a) D. W. Kim, A. Blumstein, J. Kumar, L. A. Samuelson, B. Kang, and C. Sung, 'Ordered Multilayer Nanocomposites Prepared by Electrostatic Layer-by-Layer Assembly between Aluminosilicate Nanoplatelets and Substituted Ionic Polyacetylenes' *Chem. Mater.*, **14**, 3925 (2002). (b) D. W. Kim, J. Kumar, and A. Blumstein, 'Ordered Assembly of Conjugated Ionic Polyacetylenes Within Clay Nanoplatelets: Layer-by-layer Assembly and Intercalative Polymerization' *Appl. Clay Sci.*, **30**, 134 (2005).
13. D. W. Kim, B. C. Ku, D. Steeves, R. Nagarajan, A. Blumstein, J. Kumar, P. W. Gibson, J. A. Ratto, and L. A. Samuelson, 'Hydrophobic Barrier: Molecular Self-assembly of Amphiphilic Polyacetylenes Within Aluminosilicate Nanoplatelets' *J. Membr. Sci.*, **275**, 12 (2006).
14. (a) D. W. Kim, H. S. Choi, C. Lee, A. Blumstein, and Y. Kang, 'Investigation on Methanol Permeability of Nafion Modified by Self-assembled Clay-nanocomposite Multilayers' *Electrochimica Acta*, **50**, 659 (2004) (b) J. Ok, D. W. Kim, C. Lee, W.C. Choi, S. Cho, and Y. Kang, 'Methanol Barriers Derived from Layer-by-Layer Assembly of Poly(ethersulfone)s for High Performance Direct Methanol Fuel Cells' *Bull. Korean Chem. Soc.*, **29**, 842 (2008).
15. J. H. Cheung, W. B. Stockton, and M. F. Rubner, 'Molecular-Level Processing of Conjugated Polymer. 3. Layer-by-Layer Manipulation of Polyaniline via Electrostatic Interaction' *Macromolecules*, **30**, 2712, (1997).
16. W. B. Stockton, and M. F. Rubner, 'Molecular-Level Processing of Conjugated Polymer. 4. Layer-by-Layer Manipulation of Polyaniline via Hydrogen-Bonding Interaction' *Macromolecules*, **30**, 2717 (1997).
17. F. Xie, C. Chen, H. Meng, and P. K. Shen, 'Effect of the Anodic Diffusion Layer on the Performance of Liquid Fuel Cells' *Fuel Cells*, **7**, 319 (2007).
18. M. S. Wilson, and S. Gottesfeld, 'Thin-film Catalyst Layers for Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes' *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 1 (1992).
19. Q. Ye, T, and S. Zhao, 'A Natural-circulation Fuel Delivery System for Direct Methanol Fuel Cells' *J. Power Sources*, **147**, 196, (2005).