

상온 이온성 액체로 활성화시킨 고온 작동 가능한 Nafion 고분자 전해질

이수현 · 임태은* · 박영돈[†] · 문준영[†]

인천대학교 에너지화학공학과, *인천대학교 화학과

(2018년 2월 8일 접수, 2018년 3월 9일 수정, 2018년 3월 9일 채택)

Room Temperature Ionic Liquid-Activated Nafion Polymer Electrolyte for High Temperature Operation

Suhyun Lee, Taeun Yim*, Yeong Don Park[†], and Junyoung Mun[†]

Department of Energy and Chemical Engineering, *Department of Chemistry, Incheon National University,
12-1, Songdo-dong, Yeonsu-gu, Incheon 22012, Korea

(Received February 8, 2018; Revised March 9, 2018; Accepted March 9, 2018)

초록: 고분자 연료전지의 핵심 소재 중 하나인 Nafion 고분자 전해질은 전도성을 부여하기 위해 물을 이용하여 활성화하여 사용한다. 그러나 수용액은 상온에서도 휘발성이 있고, 끓는점이 100 °C로 제한되어 고분자 연료 전지의 작동 온도 범위를 제한하는 가장 큰 이유로 지적되고 있다. 이를 극복하기 위하여, 상온에서 휘발성이 없으면서도 전도성을 띠는 상온 이온성 액체를 이용하여 Nafion 고분자 전해질을 활성화하고자 하였다. 상온 이온성 액체의 구조가 전도도에 미치는 영향성을 파악하기 위해, 상온 이온성 액체의 alkyl-methylimidazolium 양이온을 기준으로 alkyl기에 ethyl, butyl, iso-butyl 기를 각각 도입하고, 음이온을 tetrafluoroborate, bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide로 제어하여, Nafion 고분자 전해질을 활성화하였다. 또한 Nafion 고분자 전해액 내에 높은 상온 이온성 액체 함침 (impregnation)을 통한 높은 전도성 구현을 위하여, Nafion 용액의 casting 시 60-120 wt%의 상온 이온성 액체를 혼합하여, 높은 전도도와 고온 작동성을 갖는 Nafion 고분자 전해질을 연구하였다.

Abstract: Nafion polymer electrolyte, which is essential material of polymer fuel cells, is activated by water and shows conductivity. However, such aqueous electrolyte is volatile at room temperature, and the operating temperature is limited to 100 °C. In order to overcome this problem, we tried to activate Nafion polymer electrolyte by using room temperature ionic liquids. The influence of the molecular structure of room temperature ionic liquid on conductivity is evaluated by controlling ethyl, butyl, and iso-butyl groups into an alkyl group of alkylmethylimidazolium cation. Also their anion structure is controlled with tetrafluoroborate and bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide. For the high conductivity of Nafion polymer electrolytes, Nafion polymer electrolytes with high conductivity and high temperature operation are studied by mixing 60-120 wt% of room temperature ionic liquids during casting of Nafion solution.

Keywords: proton-conducting membrane, ionic liquids, perfluorinated membrane, polymer electrolyte membrane fuel cell, direct methanol fuel cell.

서 론

심한 유가 변동에 의한 불안정한 화석 연료 공급, 이산화탄소 발생으로 인한 지구온난화 문제는 기존의 화석연료를 통한 에너지 생산을 회의적으로 바라보게 한다. 보다 지속적 이면서도 효과적인 에너지 생산 시스템에 대한 관심이 높아

지고 있다. 다양한 새로운 에너지 생산시스템 중, 연료 전지 (fuel cell)는 태양전지, 풍력발전 등의 신재생 에너지 생산에 비해 에너지 원의 변동에 영향을 받지 않고, 동시에 에너지 생산 효율이 우수하고, 능동적인 에너지 생산을 통한 에너지 관리가 용이하여 많은 주목을 받고 있다. 수소와 산소를 결합하여 전기에너지를 얻는 기본 개념을 바탕으로 다양한 형태의 연료전지가 보고되고 있다. 이들 중 상온에서 작동이 용이하고, 다소 불안정한 수소를 직접 사용하지 않는 직접 메탄올 전지(direct methanol fuel cell, DMFC)에 대한 연구가 꾸준히 이루어지고 있다.

하지만, 오랜 기간 동안 많은 연구들이 진행되어 왔음에도

[†]To whom correspondence should be addressed.
jymun@inu.ac.kr, ORCID[®]0000-0001-9965-5709
ydpark@inu.ac.kr, ORCID[®]0000-0002-1615-689X
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

불구하고, 다양한 문제점들로 인하여, 여전히 직접 연료전지의 사용은 제한적이다. 예를 들어, 음극에서의 높은 methanol 반응 속도 저항과 양 쪽 전극 사이에서 원치 않는 메탄올 cross-over, 부산물 중 하나인 일산화 탄소에 의한 촉매 피독 현상들을 들 수 있다. 따라서 이러한 연료전지의 작동을 좀 더 용이하게 하기 위해서는 고온 작동을 통해 해결 가능하다.

DMFC는 내부에 양극/음극 사이에 가장 신뢰성 있는 고분자 전해질 중 하나인 Nafion을 주로 사용하고 있다. Nafion은 proton 전도성을 보이기 위하여, 물을 전도 매개체로 사용하고, 이는 DMFC 내부에서 고분자 전해질 겹 분리막으로 사용한다. 그러나 Nafion의 내부에 존재하는 물은 상온/고온 작동 시 휘발되어 작동 환경이 높은 습도가 유지되어야 한다. 이러한 원인으로 온도가 증가할수록, Nafion의 전도도는 급감하여, 장기 수명에 부정적 영향을 주어 DMFC의 고온 작동은 제한적이다.¹⁻³

한편, 상온 이온성 액체(room temperature ionic liquid)는 높은 이온성 인력을 갖으면서도, 양이온, 음이온의 bulky한 구조 제어를 통해 전자 분산도를 높여 상온에서도 액체 상태를 갖는 이온성 물질을 일컫는다. 대표적으로 imidazolium, pyrrolidinium, piperidinium의 양이온과 tetrafluoroborate(BF₄⁻), hexafluorophosphate(PF₆⁻), bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide(TFSI)와 같은 음이온들의 조합으로 다양한 구조가 제안되어 있다. 이러한 상온 이온성 액체는 액체 임에도 불구하고, 증기압이 없고, 휘발되지 않는 성질을 갖는다. 또한 유기 구조의 상대적으로 높은 열적 안정성을 토대로 높은 열적 안정성을 보이며, 동시에 이온성 물질이기 때문에 전도도가 우수하다.^{4,7}

따라서 본 논문에서는 상기 상온 이온성 액체를 이용하여, Nafion 소재의 물을 대체하여 고온 작동 가능한 Nafion 고분자 전해질을 연구하고자 한다. 이를 토대로 Nafion의 높은 전도도를 추구하면서, 고온 안전성을 확보하는 연구를 진행하였다. 이는 장기적으로 DMFC의 작동 온도 범위를 향상하여, 작동 효율을 증대시키고, CO 촉매 피독 현상을 경감할 것으로 생각된다. 또한 고온 작동 시 에너지 변환 반응의 활성화 에너지를 낮추고, Nafion 고분자 전해질의 전도도 향상을 통하여, 더 우수한 성능을 낼 것으로 기대된다.

실 험

전해액 합성. 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (C₆H₁₁N₂BF₄, EMI-BF₄), 1-3-butylmethylimidazolium tetrafluoroborate(C₈H₁₅N₂BF₄, BMI-BF₄), 1-*iso*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate(C₈H₁₅N₂BF₄, *iso*-BMI-BF₄), 1-ethyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide (C₈H₁₁N₃O₂S₂F₆, EMI-TFSI)의 네 가지 종류의 상온 이온성 액체는 기존에 알려진 방법으로 합성되었고, 관련 분자 구조가 Figure 1에 표현되었다.⁸⁻¹⁰

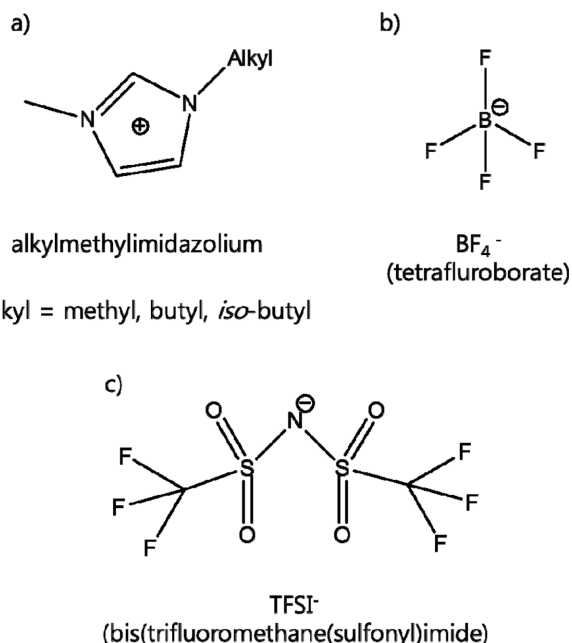


Figure 1. Molecular structures for the prepared room temperature ionic liquids.

Nafion 고분자막 활성화. Nafion 막(DuPont, Nafion 117 cation exchange membrane)은 얻어진 상태에서 가로 2 cm, 세로 1.25 cm 길이로 준비되었다. 준비된 Nafion 토막을 3 wt%의 H₂O₂ 용액(Sigma-Aldrich)에 넣고 끓인 뒤, 초순수로 다시 씻어 내었다. 후에 다시 1 M의 H₂SO₄ 용액(Sigma-Aldrich)에 넣고, 다시 끓인 뒤, 다시 초순수로 씻어내었다. 진공 상태에서 60 °C에서 6시간 동안 수분을 건조 뒤, H₂로 활성화되고, 건조된 Nafion의 질량 및 두께를 측정하였다. 이렇게 얻어진 건조된 Nafion 막을 다시 초순수에 넣고, 1시간 끓인 후 기준 Nafion 막을 준비하였다.^{11,12}

Nafion 고분자막 상온 이온성 액체 활성화. 또한 상기 준비된 이온성 액체인 EMI-BF₄, BMI-BF₄, *iso*-BMI-BF₄, EMI-TFSI에 각기 활성화된 Nafion 고분자 막을 넣고, 100 °C에서 1시간 동안 유지한 후 Nafion 막을 꺼내고 표면에 묻은 이온성 액체를 닦아서 제거하였다. 이렇게 상온 이온성 액체로 활성화된 막의 질량을 측정하여, 초기 Nafion 막의 질량과 비교하여, 함침(impregnation)된 용액의 양을 계산하였다. 건조된 Nafion 117의 -SO₃ 밀도에 해당하는 1100 g/unit 질량으로 나누고, 함침된 후 질량 차를 사용한 상온 이온성 액체의 분자량을 나누어 -SO₃ 한 unit에 치환된 상온 이온성 액체의 몰 분율(λ)을 계산하였다.

Nafion 고분자막 Casting. 5 wt%의 Nafion solution 용액을 2 cm stainless steel dish를 이용하여 casting하면서 동시에 이온성 액체를 40-120 wt%에서 혼합하여, 건조하여 박막을 casting하였다.

전도도 측정. 다양한 과정을 통해 얻어진 Nafion 고분자 전해질막을 1×1.5 cm로 준비하여, 길이 방향으로 두 장의 slide glass(Marientfeld superior, 독일) 사이에 끼워 집계를 이용하여 고정하였고, 양 끝단에 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ stainless steel(SUS) 깃발 형태의 전극을 이용하여, 양쪽 전극에 닿지 않는 Nafion의 길이가 1 cm로 되도록 제어하여 이온 전도성 길이를 1 cm로 사용하였다. 또한 Nafion의 두께를 측정하여, 이를 이용하여 2극 전도도 측정 시스템을 마련하였다. CHI 660 장치(CHA instruments, USA)를 이용하여, 한 쪽 SUS 전극은 작동 전극을 연결하고, 반대 SUS 전극 쪽은 기준 전극, 상대 전극을 동시에 연결하여, open circuit voltage(OCV)는 0 V에 가깝게 얻어졌다. 이러한 전기화학 셀에, OCV 대비 진폭 5 mV, 주파수 범위 100 kHz-100 mHz를 이용하여 AC impedance analyses 분석을 진행하였다.

결과 및 토론

Figure 2는 다양한 이온성 액체(EMI-BF₄, BMI-BF₄, iso-BMI-BF₄, EMI-TFSI)를 이용하여 Nafion을 활성화시킨 막의 전도도 및 함침된 이온성 액체의 양을 도식화한 그래프이다. 함침된 이온성 액체의 양은 몰비율(λ)로 나타내었다. 도입된 다양한 이온성 액체 중 가장 크기가 작은 양이온과 음이온의 조합으로 구성된 EMI-BF₄ 전해액의 경우 전도도가 1.1 mS cm^{-1} 로 측정되어, 본 논문에서 사용된 이온성 액체 중에서 가장 높은 Nafion 고분자막 전도도를 보였다. 이러한 전도도 값은 Figure 1(a)에서 보여지는 imidazolium의 alkyl기의 길이가 ethyl에서 butyl, iso-butyl과 같이 길어지거나, isomerization이 진행됨에 따라서, 전도도가 각각 0.56, 0.32 mS cm^{-1} 으로 저하되었다. 가장 전도도가 우수한 EMI를 양이온으로

갖으면서, 다른 음이온을 갖는 EMI-TFSI를 이용하여 활성화시킨 Nafion 고분자막은 더 작은 음이온을 갖는 EMI-BF₄의 경우보다 더 낮은 전도도를 얻었다(0.16 mS cm^{-1}). 이러한 결과는 상온 이온성 액체의 분자 크기가 증가하고, steric hindrance를 유도하는 구조를 갖게 될수록, 이온성 액체 내 이온의 이동도가 낮아져 전도도가 낮아지는 특성과 일치한다.^{5,9,10} 또한 Nafion 막 내에 포함된 상온 이온성 액체는 크기가 커질수록, 함침 함량이 낮아지는 특성을 보였고, 이러한 변수도 전도도 감소에 영향을 미친 것으로 보인다. 따라서 Nafion의 미세 채널에 포함되어 있는 상온 이온성 액체를 통한 이온 전달 반응이 저하되고 있는 것으로 판단된다. 즉, Nafion 고분자막 구조 내에 포함된 이온성 액체가 Nafion 막의 전도도에 영향을 미치는 것으로 볼 때, 상온 이온성 액체도 Nafion 고분자의 활성화를 잘 진행하고, 세부 채널 내에 전도성을 갖게 하는 것으로 판단된다. 그러나 기존의 황산 수용액을 통해 활성화된 Nafion 막은 100 mS cm^{-1} 의 높은 전도도를 보임에 비해 이온성 액체 활성화를 통한 Nafion 막은 낮은 전도도를 보인다.

상온 이온성 액체는 상온에서 액체상을 갖기 위해 전자 분산도가 높은 bulky한 분자 구조 특성을 보이며, 이러한 상대적으로 거대한 분자구조로 인하여, Nafion 활성화 시 함침되는 이온성 액체의 양은 2.5 미만으로 낮은 값이 얻어졌다. 이는 낮은 이온성 액체의 함침성으로 인하여 전도 채널의 부족으로 인한 낮은 전도도가 얻어졌을 가능성을 시사한다.

Figure 3은 온도 변화에 따른 상온 이온성 액체로 활성화된 Nafion 막의 전도도 변화를 도시하였다. 온도가 상승할수록 Nafion 고분자막의 전도도는 꾸준히 상승하였다. 이는 상온 이온성 액체의 이동성이 온도가 증가함에 따라 상승하여, 높은 전도도를 얻기 때문으로 판단된다. 미세 채널 내에 포함되어 있던 상온 이온성 액체는 모두 온도 증가에 따라 높은 전도도를 보이고 이는 Nafion 함침 시 높은 전도도를 유도하는 긍정적 결과를 얻었다. 한 가지 흥미로운 점은 상온 이온성 액체의 non-volatile 한 성질로 인하여, 특별한 장치 없이 Nafion 고분자막의 온도를 상승하였음에도 전해액 감소에 따른 전도도 감소가 거의 없었다. 기존의 황산 수용액으로 활성화된 Nafion 막의 경우, 상온에서도 수계 전해액의 증발로 인하여, 전도도가 급격히 낮아지는 문제가 있고, 온도가 증가할수록 이러한 퇴화 거동은 가속화되는 것으로 알려져 있다. 반면, 이온성 액체의 경우 상온의 이온 전도성은 기존 황산 활성화된 Nafion 고분자 전해질막의 전도도보다 낮지만, 보관 특성이나 온도 변화에 따른 전도도 특성은 더 우수한 것으로 판단된다. 이에 상온 이온성 액체를 적용한 Nafion 고분자 전해질의 경우 고온에서 작동하는 DMFC에 적용될 수 있는 가능성을 보인다.

동시에, 이러한 이온성 액체로 활성화된 Nafion 소재의 전도도 특성은 상온에서 보여준 결과와 마찬가지로 분자 구조

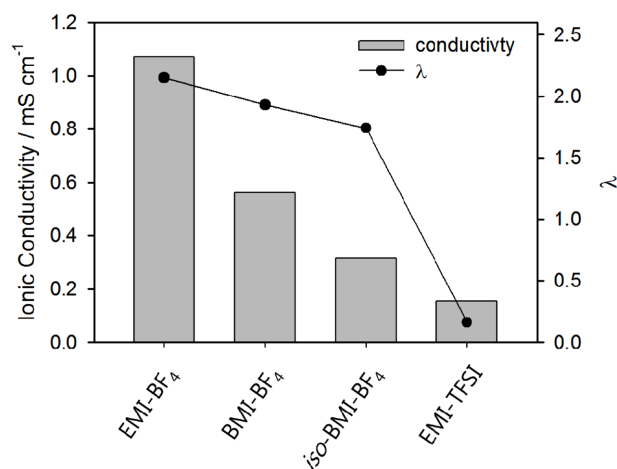


Figure 2. Ionic conductivity and the amount of swelled RTILs in the Nafion (λ) by four kinds of room temperature ionic liquids: EMI-BF₄, BMI-BF₄, iso-BMI-BF₄, and EMI-TFSI.

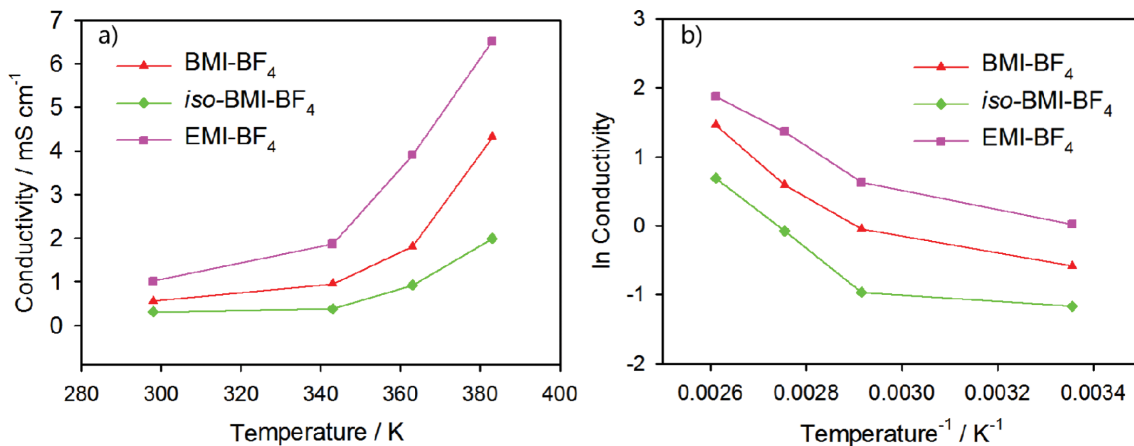


Figure 3. (a) Temperature vs. conductivity of the Nafion having different types of ionic liquids, which are EMI-BF₄, BMI-BF₄, and iso-BMI-BF₄; (b) its Arrhenius plot.

가 작은 상온 이온성 액체를 함유한 Nafion이 더 높은 이온 전도도를 보였다. Figure 3(b)는 얻어진 온도 vs. 전도도 경향성을 Arrhenius plot으로 나타낸 결과이다. 이들은 모두 비슷한 온도 상승 패턴을 보이며, 기울기가 비슷한 것으로 보아 이들 모두 비슷한 전도도 부여 기작을 보임을 예측할 수 있다.

위의 결과를 통해서, Nafion 고분자막의 내부 전도 채널에 더 많은 양의 이동성이 좋은 상온 이온성 액체를 갖도록 하는 것이 최종 전도도 향상에 도움이 될 것으로 판단된다. 기존에 이미 casting 되어 있는 Nafion 117 전도성 전해질의 경우 전도 채널이 미리 형성되어, 상온 이온성 액체의 활성화 단계에서 팔목할 만한 함침이 일어나지 않은 것으로 판단된다(Figure 2). 따라서 solution 상태의 casting 이전의 Nafion을 이용하여, 상온 이온성 액체를 분산하여, 상온에서 casting 하는 방법을 통해 고용량의 상온 이온성 액체를 갖는 Nafion 고분자막을 구성하고자 하였다. 가장 전도성이 우수했던 상온 이온성 액체인 EMI-BF₄를 기준으로 Nafion 고분자 대비 60, 80, 100 wt%로 제어하여 막을 casting 하였다. 이들 중 100 wt%의 EMI-BF₄는 막이 casting 되지 않고, 젤 상태의 막이 얻어져 전도도를 측정할 수 없었다. 또한 이는 향후 적용 시 막 형태로 얻어지지 않아 연료전지 고분자 전해막으로 사용하기 어려울 것으로 판단되어 적합한 샘플로 생각되지 않는다.

이들 중 EMI-BF₄를 Nafion solution과 혼합하여, casting 후 얻어진 막들의 전도도를 Figure 4에 정리하였다. 이 샘플들의 λ 값으로 계산된 물분율 값들도 역시 오른쪽 축에 나타내었다. 계산된 상온 이온성 액체의 양만큼 Nafion 고분자 막에 잘 함침되어 λ 값이 상승하는 것으로 확인되었다. Nafion 고분자막 casting 시 상온 이온성 액체를 투입하여, 함침도를 $\lambda = 2.95, 3.3, 3.9$ 까지 높임으로써, 기존 Nafion 117 고분자막의 전도도를 1.1 mS cm⁻¹에서 각각 2.9, 3.3, 4.2 mS cm⁻¹까지 높일 수 있었다.

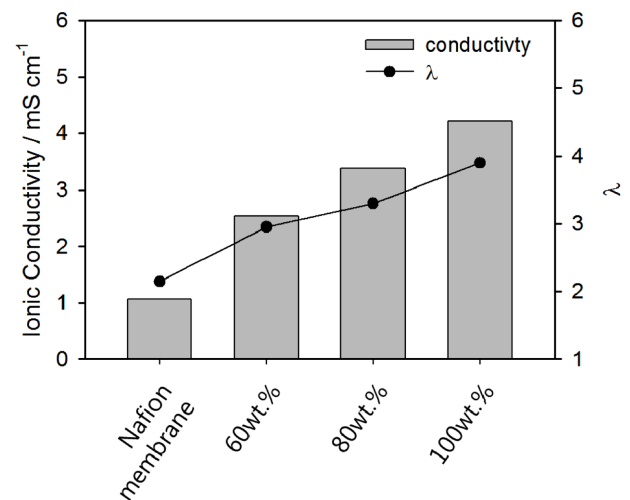


Figure 4. Room temperature ionic conductivity of the various Nafion polymer electrolyte after the activation with EMI-BF₄. Except Nafion membrane on x-axis, all samples are prepared by casting with the presence of EMI-BF₄ in a wt% of 60, 80 and 100 wt%.

결론

고온 작동 가능한 Nafion 고분자막을 개발하기 위하여, 황산 수용액 대신 상온 이온성 액체를 이용하여 활성화를 진행하였다. 비록 상온 이온성 액체를 이용한 Nafion 고분자막은 상대적으로 낮은 상온 이온성 액체의 함침성을 보였지만, 분자 구조가 조밀할수록 더 함침이 잘 됨이 관측되었다. 동시에 이들은 작은 분자구조를 갖는 EMI-BF₄로 활성화한 Nafion 구조 전도도가 1.1 mS cm⁻¹로 더 큰 구조를 갖는 BMI-BF₄, iso-BMI-BF₄, EMI-TFSI와 같은 상온 이온성 액체보다 더 높은 전도도를 보임을 확인하였다. 그리고 상온 이온성 액체로 활성화된 Nafion 고분자막은 383 K의 물의 끓는점보다 높은

고온에서도 작동 가능하였으며, 전도도 또한 6.5 mS cm^{-1} 까지 얻어졌다. Nafion 막에 더 많은 이온성 액체 함침을 위하여, Nafion solution을 casting 과정 중에 EMI- BF_4 를 혼합하여, 100 wt%($\lambda=3.9$)까지 함침을 달성하였으며, 기존 막 함침법에 비해 약 400%에 가깝게 높은 4.2 mS cm^{-1} 의 전도도를 달성하였다.

감사의 글: 이 논문은 인천대학교 2014년도 자체연구비(신임교수연구과제) 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. P. Antonucci, A. Arico, P. Cretì, E. Ramunni, and V. Antonucci, *Solid State Ionics*, **125**, 431 (1999).
2. K. Adjemian, S. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. Bocarsly, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A256 (2002).
3. C. Yang, S. Srinivasan, A. Bocarsly, S. Tulyani, and J. Benziger, *J. Membr. Sci.*, **237**, 145 (2004).
4. T. Yim, M. S. Kwon, J. Mun, and K. T. Lee, *Israel J. Chem.*, **55**, 586 (2015).
5. J. Mun, T. Yim, J. H. Park, J. H. Ryu, S. Y. Lee, Y. G. Kim, and S. M. Oh, *Sci. Rep.*, **4**, 5802 (2014).
6. Y. D. Wang, K. Zaghbi, A. Guerfi, F. F. C. Bazito, R. M. Torresi, and J. R. Dahn, *Electrochim. Acta*, **52**, 6346 (2007).
7. H.-T. Kim, J. Kang, J. Mun, S. M. Oh, T. Yim, and Y. G. Kim, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **4**, 497 (2015).
8. G. H. Min, T. Yim, Y. L. Hyun, H. J. Kim, J. Mun, S. Kim, S. M. Oh, and G. K. Young, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **28**, 1562 (2007).
9. T. Yim, H. Y. Lee, H. J. Kim, J. Mun, S. Kim, S. M. Oh, and Y. G. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **28**, 1567 (2007).
10. T. Yim, C. Y. Choi, J. Mun, S. Oh, and Y. G. Kim, *Molecules*, **14**, 1840 (2009).
11. T. A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio, and S. Gottesfeld, *Electrochim. Acta*, **40**, 297 (1995).
12. M. Doyle, S. K. Choi, and G. Proulx, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 34 (2000).