

Current Sensing Atomic Force Microscopy를 이용한 PEM의 수화 현상에 따른 모폴로지 변화 연구

Current Sensing Atomic Force Microscopy Study of the Morphological Variation of Hydrated Proton Exchange Membrane

권오성*†, 이상철**, 손병락***, 이동하****

Kwon Osung*†, Lee Sangcheol**, Son ByungRak***, and Lee Dong-Ha****

(Submit date : 2014. 7. 2., Judgment date : 2014. 7. 2., Publication decide date : 2014. 8. 11.)

Abstract : A proton exchange membrane is a core component in the proton exchange membrane fuel cell because the role of proton exchange membrane (PEM) is supplying proton conductivity to fuel cell, a gas separator, and insulating between an anode and cathode. Among various role of PEM, supplying proton conductivity is the most important and the proton conductivity is strongly related the structural evolution of PEM by hydration. Thus a lot of studies have done by past few decade based on small angle X-ray scattering and wide angle X-ray scattering for understanding morphological structure of the PEM. Resulting from these studies, several morphological models of hydrated PEM are proposed. Current sensing atomic force microscopy (CSAFM) can map morphology and conductance on the membrane simultaneously. It can be the best tool for studying heterogenous structured materials such as PEM. In this study, the hydration of the membrane is examined by using CSAFM. Conductance and morphological images are simultaneously mapped under different relative humidity. The conductance images, which are mapped from different relative humidity, are analyzed by statistical methode for understanding ionic channel variation in PEM.

Key Words : 고분자 전해질 막 연료전지 (Proton exchange membrane fuel cell), 고분자 전해질 막(Proton exchange membrane), 이온 채널 (Ionic channel), 원자간력 현미경 (Atomic force microscopy), 수화 (Hydration), 연료전지(Fuel Cell)

*† 권오성(교신저자) : 계명대학교 교양교육대학
E-mail : 11502@gw.kmu.ac.kr, Tel : 053-580-5657
**이상철 : DGIST 웰니스 융합 연구센터
***손병락 : DGIST 웰니스 융합 연구센터
****이동하 : DGIST 웰니스 융합 연구센터

*† Kwon Osung(corresponding author) : College of Liberal
Education, Keimyung University.
E-mail : 11502@gw.kmu.ac.kr, Tel : 053-580-5657
**Lee Sangcheol : Wellness Convergence Research Center, DGIST.
***Son ByungRak : Wellness Convergence Research Center, DGIST.
****Lee Dong-Ha : Wellness Convergence Research Center, DGIST.

1. 서 론

고분자 이온교환막 (proton exchange membrane) 은 고분자 연료전지 (Proton Exchange membrane fuel cell)의 핵심 구성품 중의 하나로 연료전지를 구동함에 있어서 핵심적인 역할을 한다. 고분자 이온막은 산소와 수소가 양극이나 음극에서 크로스오버 현상을 통하여 원하지 않는 화학작용이 양극이나 음극에서 일어나는 것을 방지하며, 양극과 음극을 전기적으로 분리하며, 그리고 양성자 전도도를 가지게 함으로써 연료전지가 동작하도록 한다. 다양한 상업적 이온교환막 중 Nafion은 우수한 양성자 전도도, 열적, 화학적, 그리고 기계적 강도를 가지고 있음으로써 가장 널리 사용되고 있다. Nafion은 DuPont사에서 개발된 이온교환막의 trade name이다. Nafion은 perfluorinated vinyl ether comonomer와 tetrafluoroethylene의 copolymerization를 통하여 만들어지며 그 결과로 그림1과 같은 화학적 구조를 보인다. [1]

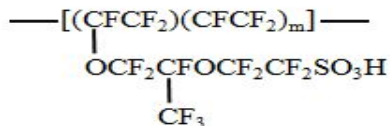


Fig. 1 Chemical structure of Nafion

Nafion은 소수성의 teflon like backbone과 친수성의 sulfonic acid side chain pendant 로 구성되어 있다. 소수성의 backbone은 Nafion에게 화학적, 열적, 기계적 강도를 제공한다. 친수성의 sulfonic acid side chain은 inverter micellar structure로 이루어진 ionic channel을 형성한다. ionic channel은 수화에 의하여 network를 형성하며 이를 통하여 양성자가 이동함으로써 양성자 전도도를 제공한다.

지난 몇 십년간 small angle X-ray scattering

(SXRS)와 wide angle X-ray scattering (WXRS)을 통하여 Nafion 모폴로지 구조가 다양하게 연구되어 왔다. 이를 통하여 Nafion의 모폴로지 구조를 설명할 수 있는 다양한 모델들이 소개되었다. 대표적인 모델로는 Cluster-network model [2], Core-shell model [3], 그리고 Water channel model [4]등이 있다.

Cluster-network model [2]은 Gierke와 동료들이 wide-angle X-ray diffraction의 결과를 이용하여 Nafion의 모폴로지 구조를 최초로 설명한 것이다. 수화되지 않은 Nafion과 수화된 Nafion의 SAXS와 WASX 데이터를 분석하여 ionic cluster들이 semicrystalline matrix에 포함되어 있음을 발견하였고 또한 각 cluster들이 이루는 네트워크 구조를 설명하였다. 그림 2는 수화된 Nafion에서 형성된 cluster network의 구조를 설명하여 준다. 친수성의 sulfonic acid side chain에 의하여 구형의 inverted micellar 구조로 형성된 ionic channel은 약 4nm의 직경을 가지며 1.0 nm 정도의 얇은 채널로 옆의 cluster와 연결되어 있다. 또한 Nafion의 water uptake가 증가 할수록 network는 더 복잡하게 연결된다. 양성자는 ionic channel network을 통하여 이동하게 된다. Cluster network model은 Nafion의 구조를 최초로 설명하였지만 여러 가지 설명하지 못한 부분을 가지고 있다. 우선 channel의 모양이 구형이라는 것은 단지 가정을 한 것이다. 또한 water fraction이 증가함에 따라 변하는 ionic channel network의 기하학적 모양 변화에 대해서도 명확히 설명을 하지 못하였다.

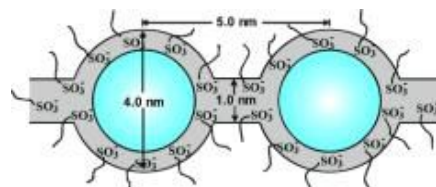


Fig. 2 Cluster network model

최근 기존의 scattering 데이터를 이용하여 Klaus and Chen [4]은 시뮬레이션을 통하여 cylindrical water channel 모델을 발표하였다. 이 모델은 Nafion이 가지는 우수한 양성자 전도도 및 기계적 특성을 잘 설명하고 있다. 그림 3은 Nafion의 모폴로지 구조를 설명하고 있다. 그림 3에서 보여지듯이 20%의 상대 습도에서 반경 2-3 nm의 parallel cylindrical water channel들이 ionomer matrix안에 형성되어 있다. 이 water channel들은 상대 습도가 증가함에 따라 반경이 커진다. 또한 matrix안에 crystallite들이 존재함으로써 Nafion에 우수한 기계적 강도를 제공한다.

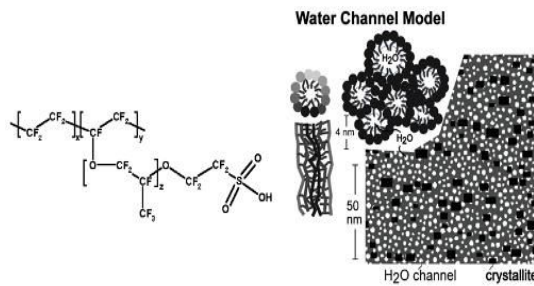


Fig. 3 Cylindrical water channel model

고분자 이온 교환막의 중요한 역할 중의 하나인 양성자 전도도는 수화에 의한 ionic channel들의 형성과 water fraction의 변화에 따른 구조의 변화와 긴밀한 연관이 있다. Ionic channel의 수가 감소 혹은 증가하거나 또는 기하학적인 모양이 변함에 따라 양성자 전도도는 증가하거나 감소하게 된다고 알려져 왔다. 또한 기존의 연구에 의하면 Nafion의 water fraction이 증가함에 따라 양성자 전도도는 증가한다는 것이 알려져 왔다. 이는 water fraction의 증가가 ionic channel의 수와 구조를 긍정적으로 변화 시킨다는 것을 의미한다. 결과적으로 양성자 전도도는 수화에 의한 Nafion의 모폴

로지 변화에 의하여 크게 변하게 된다.

고분자 연료전지의 성능향상을 위하여 Nafion의 구조를 개선하거나 혹은 새로운 이온 교환막을 디자인 하려고 한다면 우선적으로 양성자 전도도 증가의 핵심이 되는 수화에 의한 Nafion의 모폴로지 구조의 변화를 이해하여야 한다. 특히 수화에 의한 ionic channel network의 구조의 이해가 선행 되어야 한다. 이러한 이해가 바탕이 되어야만 공학적으로 보다 나은 이온교환막의 설계가 가능 할 것이다.

Scanning tunneling microscope (STM)가 개발된 이후로 다양한 형태의 scanning probe microscope (SPM)가 개발되었다. SPM은 시료 표면의 모폴로지만을 측정하는 것이 아니라 동시에 기계적 특성 (FMM, Phase mode), 열적 특성 (SThM), 전기적 특성 (SCM, KPFM) 등을 동시에 측정할 수 있다. Current sensing atomic force microscopy (CSAFM)은 시료 표면의 전기적 특성을 nano-scale로 측정할 수 있다. 그림 4는 CSAFM의 구조를 간략히 보여 준다. 표면의 전도도 분포를 측정하기 위하여 AFM tip과 전도성을 가진 시료 사이에 DC bias를 걸어준다. 표면의 전도도 정도에 따라서 DC 전압의 차이가 측정되며 이를 preamp module과 이미 알고 있는 저항을 통하여 전류 값으로 변환하여 측정한다. 이 작업을 시료 표면의 모든 점에서 하게 되면 시료 표면의 전류 분포를 맵핑할 수 있게 된다.

특히 비 전도성 물질과 전도성 물질이 아토믹스케일에서 섞여 있는 그 phase 차이를 맵핑할 수 있도록 해 준다.

이 연구에서 Nafion의 상대 습도에 따른 표면 전도도 변화를 CSAFM을 통하여 맵핑하였다. 이러한 전도도 맵을 통계적 방법으로 분석하였다. 이러한 분석을 통하여 ionic channel의 형태변화와 밀도를 상대습도에 따라 계산

하여 수화에 따른 Nafion의 모폴로지 변화를 ionic channel의 밀도와 단일 ionic channel의 전류크기의 변화로 설명하였다.

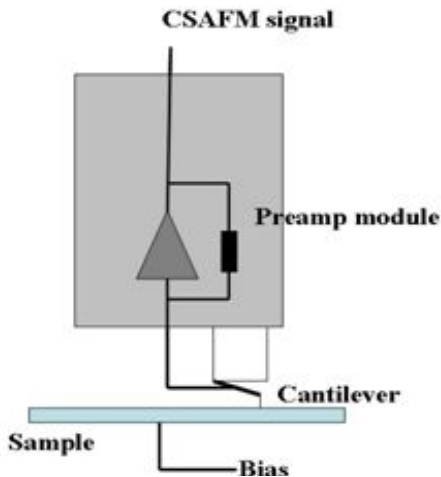


Fig. 4 Schematic of current sensing atomic force microscopy

2. 실험 방법

이 연구에서는 Nafion 112가 사용되었다. Nafion 112의 equivalent weight (EW)는 1100 이며 두께는 0.02in이다. EW는 dry Nafion의 그램 당 sulfonic acid group의 몰수를 나타내며 ionic channel의 형성에 깊게 관련이 되어있다 [5]. Nafion 112의 양성자 전도도는 0.1 Scm^{-1} 이다. 양성자 전도도는 Nafion을 100°C 의 물에 한 시간 동안 담가 충분히 수화 시킨 다음 25°C 에서 측정하였다. Nafion 112의 한쪽 면에 PtCo를 결합하여 half cell을 준비하였다.

준비된 Nafion 112/PtCo half cell을 그림 5 (a)와 같이 CSAFM안의 environmental chamber 안에 위치를 시킨다. 그리고 그림 5 (b)와 같이 Pt 코팅 된 AFM tip을 PtCo가 없는 표면에 접촉을 시킨다. 그 결과로 Pt coated tip/Nafion112/PtCo가 tip 크기와 같은 마이크로스코픽한 미니 연

료전지를 구성한다. 양극에서 필요한 산소는 대기 중의 산소를 그대로 사용하였다. 이 연구에서는 미량의 수소만이 필요하므로 전기 분해를 이용하여 음극에 제공하였다. 전기 분해를 위하여 음극과 Pt coated tip에 -1.5V 의 bias voltage를 걸어 주었다.

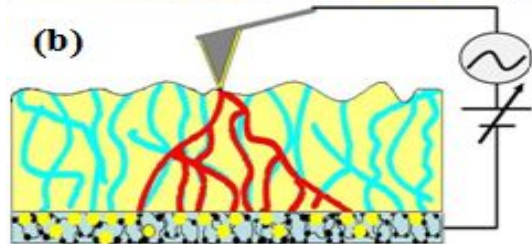
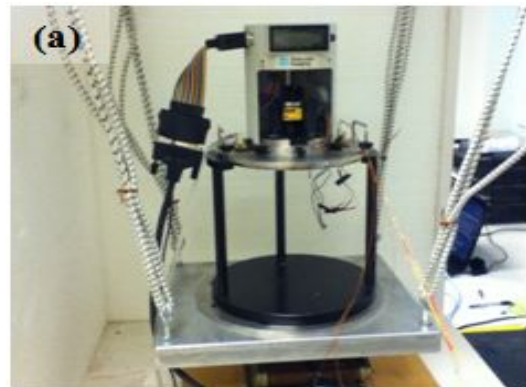


Fig. 5 Configuration of current sensing atomic force microscopy (a) and mini fuel cell (b)

미니 연료전지를 구성한 다음 외부 환경과 격리된 environmental chamber안의 상대 습도를 실험에 필요한 값으로 설정을 하고 측정이 끝날 때 까지 유지를 하였다. 그리고 half cell을 설정 된 상대 습도에서 2~3 시간 정도 유지를 시켜 충분히 수화 되도록 하였다. Half cell이 충분히 수화가 되었다면 half cell 표면의 모폴로지와 전도도 분산을 동시에 맵핑하였다. 이 연구에서는 10%에서 60%까지 10%씩 상대습도를 변화시켜 가며 전류 분포와 모폴로지를 동시에 맵핑하였다. 전류 분포 이미

지를 사용하여 Nafion 표면의 전류 분포의 히스토그램을 구하고 히스토그램을 사용하여 Peak 전류와 full width at half maximum 값을 구하였다.

3. 실험 결과

그림 6은 10% ((a), (b)), 40% ((c), (d)) 그리고 60% ((e), (f))에서의 Nafion 표면의 모폴로지와 전류 분포를 보여준다. 이미지는 $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$ 의 크기로 측정 되었다.

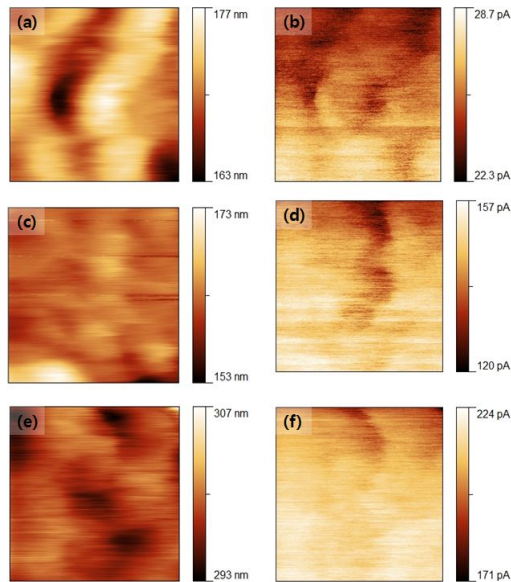


Fig. 6 Morphology ((a), (c), and (e)) and current distribution ((b), (d), and (f)) at 10%, 40%, and 60% relative humidity respectively

그림 6 (a), (c), 그리고 (e)는 상대 습도에 따른 모폴로지를 보여준다. 각 이미지 옆의 색깔 막대는 Nafion 표면의 높이를 나타낸다. 밝은 색은 위치가 상대적으로 높음을 나타내고 어두운 색은 위치가 상대적으로 낮음을 나타낸다. 각 습도에서 모폴로지는 각 상대 습도에

서 알려진 바와 같이 100 nm 직경의 worm like structure를 보여 준다. 그러나 습도 변화에 따른 명확한 모폴로지 변화를 보여 주지는 않는다. surface roughness parameter (Ra)를 사용하면 표면 변화의 정량화가 가능하다. Surface roughness (Ra)는 평균값을 기준으로 각 화소의 편차들을 이미지 전체에 합한 것과 같다. 상대습도가 증가함에 따라 표면의 surface roughness가 점점 감소함을 보여 준다. 60% 상대 습도에서는 10% 상대 습도와 비교하여 약 35% 정도 surface roughness가 감소함을 보여 준다. 이 사실은 수화에 의하여 표면이 팽창함으로써 표면의 높낮이 차가 거의 없어지며 표면이 좀 더 균일하게 변하여 그림 6 (a)에서 보여지는 계곡(검은 색)과 봉우리(밝은 부분)의 차이가 상대 습도가 증가함에 따라 점점 낮아진다는 것을 의미한다. 그림 6 (b), (d), 그리고 (f)는 Nafion 표면의 전류 분포를 보여 준다. 이미지 옆의 색깔 막대는 표면의 상대적 전류의 크기를 보여준다. 밝은 색은 상대적으로 전류의 크기가 크다는 것을 나타내며 어두운 색은 상대적으로 전류의 크기가 작다는 것을 나타낸다. 같은 상대습도에서 얻은 전류 분포 이미지와 모폴로지를 비교하면 두 이미지는 공통점을 보여주지 않는다. 즉 표면의 모폴로지가 전류 분포 이미지에 반영이 되지 않는다는 것을 의미한다. 예로 10% 상대 습도에서의 모폴로지와 전류 분포를 비교해 보면 상단과 하단의 높이 차가 존재하지 않으나 전류 분포 이미지에서는 상단이 하단보다 전류의 크기가 상대적으로 크다. 또한 모폴로지 이미지에서 우측 하단에서 어두운 색으로 표현된 상대적으로 낮은 지점이 존재하나 전류 분포 이미지에서는 같은 지점에서 상대적으로 전류가 높음을 보여준다.

전류 분포 이미지는 상대 습도가 증가함에

따라 표면의 평균 전류가 점점 증가함을 보여 준다. 상대 습도에 따른 평균 전류의 변화는 그림 7에 나타나 있다. 평균 전류는 상대 습도가 증가함에 따라 비 선형 적으로 증가함을 보여 준다. 이는 상대 습도의 증가는 Nafion의 water fraction의 증가를 불러오고 이로 인하여 Nafion의 모폴로지가 급격하게 변함을 보여 준다. 10%의 상대 습도에서는 표면 전류 분포가 높은 부분(그림 6 (b) 상단)과 표면 전류 분포가 낮은 부분 (그림 6 (b) 상단)이 명확한 대조를 보여 준다. 그러나 60% 상대 습도에서는 표면의 전체적인 전류가 증가하며 또한 표면 전류의 분포차가 거의 없어짐을 보여 준다. 이는 상대 습도가 증가함에 따라 ionic channel들이 network을 형성하며 또한 ionic channel들이 균일 형성되어 Nafion의 양성자 전도도가 균일하게 증가하였음을 추측해 볼 수 있다.

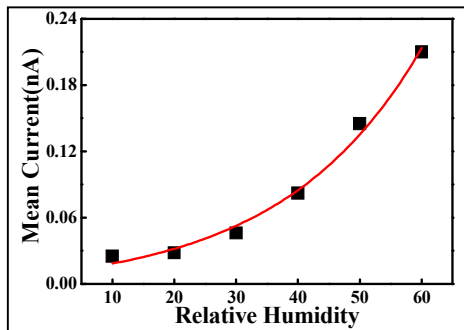


Fig. 7 Mean current variation under different relative humidity

보다 정량적 분석을 위하여 각 상대 습도에서의 전류 분포의 히스토그램을 구하였다. 각 히스토그램은 Gaussian like 분포를 보여 준다. 이는 Nafion 표면의 ionic channel의 분포가 균일 하게 분포해 있음의 의미한다. 또한 상대 습도가 증가함에도 Gaussian-like 분포를 보여 주는 것은 ionic channel의 증가가 균일하

게 일어난다는 것을 의미한다.

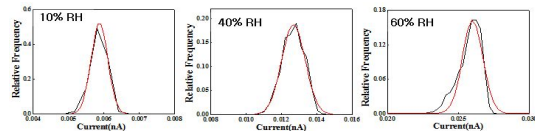


Fig. 8 Histogram at each relative humidity

히스토그램에서 상대 습도가 증가함에 따라 peak값이 증가하며 또한 full width at half maximum (FWHM) 또한 증가 한다. Peak 값과 FWHM의 물리적 의미를 고려하여 ionic channel의 크기와 밀도를 계산하였다. 일반적으로 AFM tip의 반경은 20 nm-40 nm 정도의 값을 가진다. 그러므로 tip은 반경이 2 nm-4 nm인 다수의 ionic channel들과 접한다. 히스토그램에서 peak 값은 팁과 접촉하는 평균 ionic channel의 숫자와 각 channel에서의 전류 값을 곱한 것 과 같다. 이는 식 1로 표현이 된다.

$$C_{peak} = \lambda \sigma \dots\dots\dots(1)$$

$$\Delta C = 2 \sqrt{2 \ln \lambda} \sigma \dots\dots\dots(2)$$

여기서 C_{peak} 는 peak 전류 값을 나타내며, λ 는 팁과 접촉한 평균 ionic channel, σ 는 단일 ionic channel에서의 전류를 나타내며, ΔC 는 FWHM을 나타낸다. 식 1과 2를 통하여 λ 와 σ 를 FWHM과 C_{peak} 으로 표현하였다.

$$\sigma = \frac{(\Delta C)^2}{8 \ln 2} \dots\dots\dots(3)$$

$$\lambda = \frac{8 \ln 2 C_{peak}}{(\Delta C)^2} \dots\dots\dots(4)$$

식 3과 4를 통하여 각 상대습도에서의 팁과

접촉한 평균 ionic channel의 수와 단일 ionic channel에서의 전류를 계산하였다.

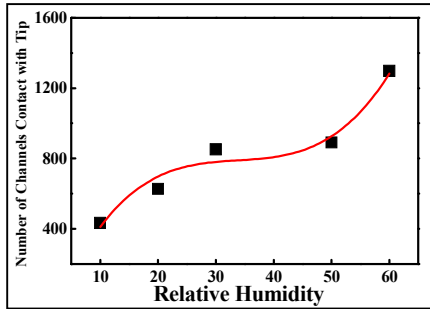


Fig. 9 Variation of number of channels in contact with tip at each temperature

그림 9는 상대 습도에 따른 팁과 접촉한 평균 ionic channel의 수를 보여준다. 팁의 반경이 약 40 nm 정도 된다. 그리고 10% 상대 습도에서 약 400개의 ionic channel이 팁과 접촉을 하고 있음을 그림 9에서 보여준다. 이를 통하여 단일 ionic channel의 크기를 계산하면 2~3nm의 반경을 보여 준다. 이는 cylindrical water channel model과 잘 일치함을 보여 준다. 60% 상대 습도에서는 10%의 상대습도와 비교하여 팁과 접촉한 ionic channel의 수가 약 3배 정도 증가함을 보여준다. 이는 Nafion 표면의 water fraction이 증가함에 따라 새로운 ionic channel들이 생성되었음을 의미한다.

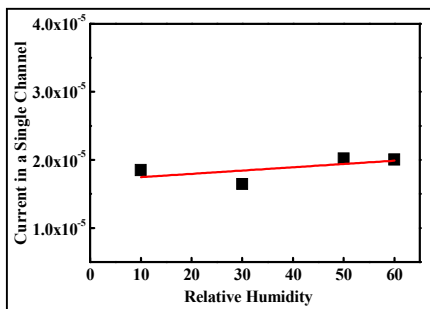


Fig. 10 Variation of current in a single channel under different relative humidity

그림 10은 상대 습도에 따른 단일 ionic channel에서의 전류 변화를 보여 준다. 상대 습도가 증가하더라도 전류는 큰 변화를 보여 주지 않는다. 60% 상대습도에서는 10% 상대습도와 비교하여 약 10%의 증가를 보여 준다. 이는 Nafion 표면의 water fraction이 증가하더라도 단일 channel을 통과하는 양성자의 숫자는 큰 변화를 보여주지 않는다는 것을 의미한다.

4. 결 론

이 연구에서는 CSAFM의 tip과 Nafion 112를 기본으로 한 미니 연료전지를 모사하였다. 이를 통하여 Nafion 112의 전류 분포를 측정하고 이를 통하여 ionic channel의 분포와 밀도를 계산하였다. 상대 습도가 증가함에 따라 2~3 nm 정도의 반경을 가진 ionic channel들이 균일하게 증가하였다. 동시에 단일 ionic channel의 전류는 상대 습도의 증가에 대하여 큰 변화를 보여 주지 않았다. 이는 상대 습도에 따른 양성자 전도도는 ionic channel의 형성에 큰 영향을 받는다는 것을 의미한다. Gebel [6]의 연구에 의하면 0.5 water fraction을 기준으로 ionic channel network는 큰 구조적 변화를 보여준다. 이 연구에서는 상대적으로 낮은 습도만을 고려함으로써 이러한 구조적인 변화를 발견하지 못하였다. 앞으로의 연구에서 좀 더 높은 상대 습도에서의 Nafion의 전류 분포에 대한 측정을 진행하여 ionic channel의 구조적 변화를 분석할 필요성이 있다.

후 기

본 연구는 교육과학기술부에서 지원하는 대구경북과학기술원 기관일반사업에 의해 수행되었습니다(14-BD-01).

Reference

1. Mauritz, K. A. et al., State of Understanding of Nafion, Chemical Reviews. Vol. 104, pp. 4535~4583, 2004
2. Hsu, W. Y. et al., Ion Transport and Clustering in Nafion Perfluorinated Membranes, Journal of Membrane Science Vol. 13, pp. 307~326, 1983
3. Fujimura, M. et al., Small-angle x-ray Scattering Study of Perfluorinated Ionomer Membranes. 1. Origin of two scattering maxima Micromolecules Vol. 14, pp. 1309~1315, 1981
4. Klaus, S.-R., Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes, Nature Materials Vol. 7, pp. 75~83, 2008
5. NAFION® Technical Information on Membranes, available from <http://ion-power.com/German/oldsite/nafion/naf-101.html>; internet, accessed 1 May 2014
6. Gebel, G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution, Polymer Vol. 41, pp. 5829~5838, 2000