

전자빔 조사에 의한 연료전지용 고분자 전해질막의 제조와 그 특성

이동화, 박명환, 김병남, 한도흥*
 영남대학교 디스플레이화학공학부
 (dhhan@ynu.ac.kr*)

**Manufacture and properties of polymer electrolyte membrane for fuel cell
 by electron beam irradiation**

Dong Hwa Lee, Myung Whan Park, Byung Nam Kim, Do Hung Han*
 School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University
 (dhhan@ynu.ac.kr*)

서론

연료전지는 화학반응에 의해 전기에너지를 생산 하는 것으로 연료가 공급되는 한 연속적으로 전기를 생산할 수 있으므로, 충전의 과정을 거쳐야 하는 2차 전지와는 현저히 구분된다. 연료전지는 전해질의 종류에 따라 인산형 연료전지(PAFC), 알칼리형 연료전지(AFC), 용융탄산염 연료전지(MCFC), 고체산화물 연료전지(SOFC), 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)등로 나누어 진다.^{1,2)} 최근에 고분자 전해질 연료전지는 미래의 자동차나 이동용 전원으로 가장 매력적인 무공해 에너지원으로 각광받고 있고 그 전망 또한 매우 밝다. 저온(<150℃)에서 구동이 가능하고 에너지 효율이 높은 고분자 전해질 연료전지는 대부분 듀폰의 나피온 같은 퍼플루오르 술포네이트 고분자를 전해질로 사용된다. 이러한 고분자 전해질 연료전지의 멤브레인이 가져야 할 조건은 높은 이온전도도, 열적 화학적 안정성, 높은 기계적 특성, 낮은 연료의 투과성 등이 있다. 하지만 듀폰의 나피온은 3가지 중요한 결점을 가지고 있는데, 1)높은 온도와 낮은 가습상태에서 낮은 이온 전도도, 2)메탄올을 직접 연료로 사용하는 DMFC에서는 연료의 크로스 오버에 의한 CO의 피독으로 인한 성능 감소, 3)그리고 매우 고가이기 때문에 큰 규모의 상업용으로 적용하기에는 많은 비용이 든다. 그러므로 연료전지 고분자 전해질막은 저가의 고성능 멤브레인의 개발을 필요로 한다. 오늘날, 나피온을 대체할 수 있는 탄화수소계 고분자³⁾, 유기/무기 혼합의 하이브리드 멤브레인⁴⁾, 산/염기 고분자의 혼합⁵⁾ sol/gel 방법⁶⁾ 및 방사선 조사에 의한 그래프트 고분자 멤브레인 등 새로운 고성능의 멤브레인 개발을 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 불소계 고분자는 화학적, 열적 안정성이 우수하고 방사선에 민감하다는 것을 이용하여 전자빔이나 감마선 등을 조사하여 불소계 고분자인 FEP⁷⁾, PTFE⁸⁾, ETFE⁹⁾에 모노머를 그래프팅하고 술포화반응 시켜 연료전지용 고분자 전해질 막을 제조하는 기술이 각광받고 있다. 방사선 조사에 의한 그래프팅 방법은 1)화학적 개시제나 촉매를 필요치 않고 2)상업용 필름을 개질 하여 사용 할 수 있어 필름 제조에 관한 공정을 줄일 수 있고 3)조정할 수 있는 변수(radiation dose/type, 온도, 필름두께 등)가 많다는 장점을 가지고 있다. 또한 그래프팅에 의한 이온 교환능의 조정이 쉽다.

선행 연구들에 의하면 불소계 고분자에 감마선이나 전자빔을 전 조사하는 방법을 통해 기존의 상업용 멤브레인인 나피온과 비교하여 이온 교환능의 성능 개선을 보고하였다. 하지만 이온 교환능은 그래프팅율의 조정을 통해 쉽게 조정 될 수 있으나 연료전지의 구동 성능을 판단하기 위해서는 멤브레인 내부로의 그래프팅이 상당히 중요하다고 판단된다. 필름표면에서의 그래프팅은 충분한 이온교환능(IEC)을 가져 올 수 있으나 필름 내부

로의 확산에 의한 그래프팅 없이는 수소이온이 이동 할 수 없기 때문이다.

본 연구에서는 전자빔의 방사기술을 이용하여 FEP 필름상에 styrene 모노머를 그래프팅 하고 술포네이션 과정을 거쳐 연료전지용 고분자 전해질막으로 적용가능성을 조사하였다. 전자빔 조사선량과 반응온도에 대한 그래프팅율의 변화와 술포네이션 과정을 거친 후 개질된 FEP 필름이 메탄올 크로스오버(crossover), 반응조건에 대한 필름내부로의 확산과 백금 촉매를 이용하여 단위셀을 구성하고 DMFC를 구동하여 그 성능을 측정하였다.

실험

Poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene)FEP 필름은 미국 듀폰에서 생산되는 상업용 필름(125 μ m, 500A)을 사용하였다. FEP 필름은 30mm X 50mm 크기로 자르고 아세톤에서 24시간동안 세척하여 불순물을 제거하였다. 필름은 80 $^{\circ}$ C의 건조기에서 24시간동안 완전히 건조하여 깨끗한 fetridish에서 보관하여 추가적인 오염을 방지하고 사용하였다. 실험에 사용된 모노머 styrene은 Aldrich의 reagentplus(+99%)으로 추가적인 정제과정을 거치지 않고 사용하였다.

본 연구에 사용된 전자빔발생장치는 최대 빔 에너지 0.7MeV, 최대 빔전류40mA, 출력 25kW인 고전압전자빔가속기이다. 전자빔의 조사선량(Dose)는 빔 전류와 컨베이어의 이동 속도를 변환하여 정밀하게 조절하였다.

전자빔으로 고분자상에 그래프팅시키는 과정에서 동시조사법(Simultaneous method)을 이용하여 실험을 수행하였다. 일정크기로 절단되어있는 FEP 필름을 styrene 모노머로 채워진 반응기에 담고 전자빔을 조사하여 그래프팅 반응을 수행하였다. 이때 전자빔 조사선량, 반응온도와 반응시간 등을 조정하여 각각 그래프팅율을 조절하였다. 그래프팅반응 후 2시간동안 툴루엔에서 끓여 미 반응 모노머와 호모 중합을 제거하였다. 그래프팅율은 그래프팅 전.후의 필름의 무게변화를 측정하여 계산되었다. 전자빔에 의해 스타이렌계 모노머로 그래프팅된 FEP 필름에 수소이온전도도를 부여하기 위해서, 스타이렌계 모노머로 그래프팅된 FEP 필름을 디클로로메탄(dichloromethane)중 0.2M의 클로로술포산(chlorosulfonic acid)용액에 담고 60 $^{\circ}$ C에서 8시간 동안 끓인 후 이를 다시 80 $^{\circ}$ C의 증류수에서 12시간동안 세척하고, 탈이온수(deionized water)에 보관함으로써 술포기(SO₃)가 치환된 FEP 필름이 제조된다. 제조된 FEP 고분자 전해질막은 필름의 단면에서 술포기의 농도 구배를 확인하기 위해 FE-SEM/EDS(S-4200, Hitachi Co., Ltd.)를 이용해 필름단면에 존재하는 sulfur의 농도를 전단면의 여러 위치에서 측정하였다.

결론

동시조사법에 의해 60 $^{\circ}$ C에서 스티렌 모노머의 전자빔 조사선량과 반응시간에 따른 그래프팅율의 영향을 Fig. 1에 나타내었다. 조사선량이 높을수록 짧은 시간에 높은 그래프팅율을 보였다. 이는 전자빔 조사선량이 높을수록 고분자상에 생성된 라디칼이 증대되어 그래프팅 반응이 증가하기 때문이다. 그리고 반응시간이 10시간 이후에는 더 이상 그래프팅반응이 진행되지 않고 거의 포화 상태에 이르고 있다. 이는 전자빔 조사후 일정시간이 지난후에는 FEP고분자상에 생성된 라디칼의 소멸으로 인해 기인된다고 판단된다. Fig. 2는 조사선량을 50kGy로 일정하게 하고 반응온도의 변화에 의한 그림이다. 반응 초기에는 온도가 높을수록 그래프팅 반응이 증가 하지만 약 3시간 후에는 오히려 45 $^{\circ}$ C에서 더 높은 그래프팅율을 보이고 있다. 이는 높은 반응 온도일수록 라디칼의 잔존 시간이 짧아지기 때문이라 판단된다. 이러한 결과는 전자빔의 조사선량과 반응온도는 그래프팅 반응에 있어 중요한 인자임을 나타내는 것이다. 연료전지 고분자 전해질막으로 사용되기에는

무엇 보다도 박을 통한 수소이온전도도 이다. 이를 위해서는 FEP필름 내부로의 그래프팅 반응의 확산과 술폰네이션이다. 즉 필름중심에서 술폰기의 함량정도가 연료전지에서 막의 특성을 좌우할 수 있다고 할 수 있다. Fig. 3은 일정조사 시간에서 그래프팅 시간과 그래프팅율에 따른 FEP필름 중심에서의 sulfur 농도를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 30°C에서는 그래프팅 반응이 5시간동안 진행되어도 필름 중심에는 sulfur가 존재하지 않지만 45°C에서는 2시간 이후부터, 60°C에서는 1시간후 부터 필름 중심에 sulfur가 존재함을 확인 할 수 있다. 또한 반응온도가 높을수록 낮은 그래프팅율에서도 필름 중심에 sulfur가 존재함을 알 수 있다. 이를 통해 박막의 FEP필름에서도 모노마의 그래프팅 반응이 내부까지 균일하게 일어나기 위해서는 높은 반응온도와 어느 정도의 반응 시간이 요구됨을 알 수 있다. 연료전지 성능에 있어 중요한 요소인 이온교환능(IEC: Ion Exchange Capacity)과 이온전도도(IC: Ion Conductivity)이다. 일반적으로 그래프팅율이 증가함에 따라 IC값과 IEC값은 비례적으로 증가하지만, IEC는 고분자상에 그래프팅된 모노를 술폰화시킨 후 존재하는 술폰기의 양을 나타내는 수치이고, IC값은 술폰화된 막을 통한 프론톤이 이동하는 정도를 나타내는 것이다. Fig. 4는 그래프팅율에 따른 IEC와 IC값의 변화를 나타낸 것이다. IEC는 그래프팅율이 70% 가까이 증가함에 따라 단순 증가 하는 경향을 보이지만, IC는 30%까지는 급격히 증가하는 추세이지만 높은 그래프팅율에서는 증가하는 폭이 매우 적었다. 이는 IEC는 그래프팅율이 증가함에 따라 FEP필름상에 술폰기의 형성이 증가하기 때문이고, 반면에 IC는 모노마가 필름 내부로까지의 확산이 충분히 일어나야만 프론톤의 이동이 용이하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 5는 제조된 FEP 고분자 전해질막을 가지고 연료전지셀을 구성한 후 5 ohm 저항의 부하에서 메탄올의 농도에 따라 발생하는 기전력의 변화를 나타낸 것이다. 이때 FEP 고분자 전해질막의 그래프팅율은 45.52%이다. 그림에서 보듯이 반응온도 30°C~60°C 범위에서 메탄올농도가 4wt%와 5wt% 사이에서 최대 기전력을 나타내며, 5wt% 농도 이상에서는 기전력의 발생이 감소함을 알 수 있다. 기전력과 메탄올 농도의 상관성은 낮은 반응 온도에서 더 민감하다. 반응 온도가 증가할수록 기전력의 발생량이 증가하여 60°C와 5wt%농도에서 최대 5.5mW값을 보인다.

이상의 결과를 통해 전자빔을 이용해 제조된 FEP 고분자 전해질막은 연료전지에 적용 가능하리라 판단 되지만, 장기적인 안정성을 확인하기 위해 연속 구동실험을 수행 할 필요가 있다고 판단된다.

Reference

- 1) Kho, Y.T. and Rho, Y.W., Chemical Industry and Technology., 12, 4(1994)
- 2) Choi, K.H., Lee, S.J., Shul, Y.G. and Lee, T.H., HWAHAK KONGHAK., 34, 171(1996)
- 3) K. Miyatake, Y. Chikashige, M. Watanabe., Macromolecules., 36, 9691(2003)
- 4) R. K. Nagarale, G. S. Gohil, V. K. Shahi, R. Rangarajan., Macromolecules., 37, 10023(2003)
- 5) M. Rikukawa, K. Sanui., progress in polymer science., 25, 1463(2000)
- 6) L. C. Klein, Y. Daiko, M. Aparicio, F. Damay., polymer., 46, 4504(2005).
- 7) T. J. Schmidt, K. Simbeck, G. G. Scherer., journal of electrochemical society., 152, A93(2005)
- 8) J. Chen, M. Asano, T. Yamaki, M. Yoshida., journal of membrane science., 256, 38(2005).
- 9) W. Becker, M. Bothe, G. Schmidy-Naake., die Angewandte makromolekulare chemie., 273, 57(1999).

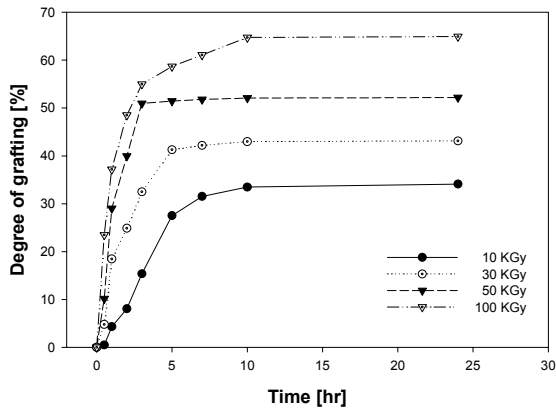


Fig. 1. Effects of irradiated dosages and grafting time on grafting of pure styrene onto FEP film ; grafting temperature: 60°C.

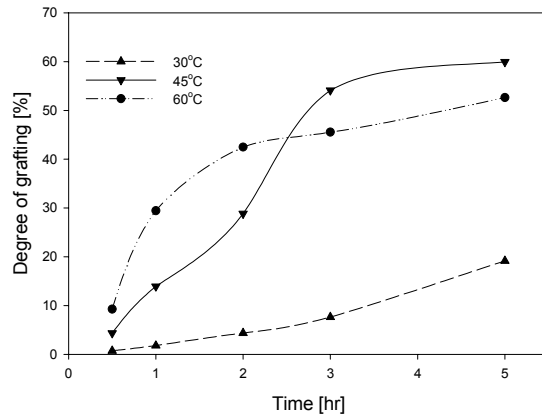


Fig. 2. Effects of temperature on grafting of pure styrene onto FEP film ; irradiated dosage: 50kG.

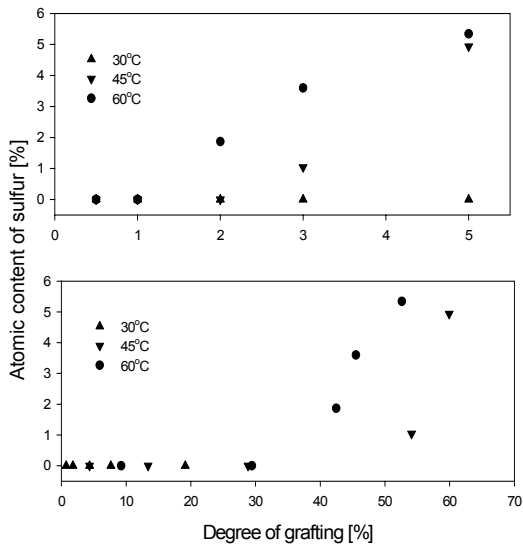


Fig. 3. Atomic contents of sulfur at center across sulfonated film according to grafting time and degree of grafting. FEP films were grafted by pure styrene at temperatures of 30°C, 45°C and 60°C.

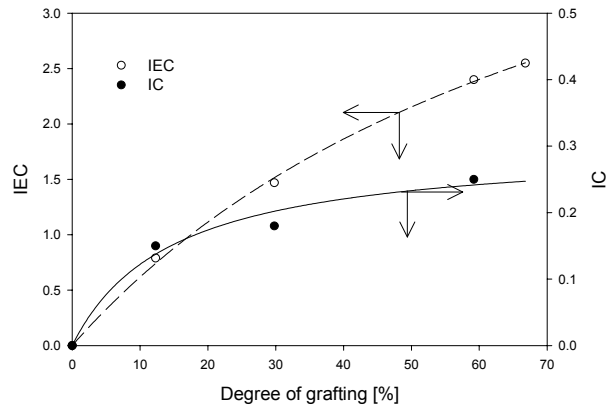


Fig. 4. Correlations of IEC and IC with degree of grafting.

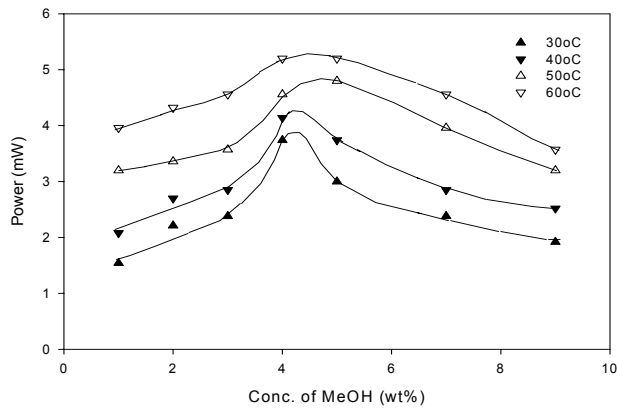


Fig. 5. Power generation in DMFC with sulfonated FEP film (degree of grafting: 45.52% ; dose, time and temperature of grafting: 50kGy, 3hr and 60°C).