

## 전자빔을 이용한 연료전지용 고분자 전해질 멤브레인 제조

김병남, 박명환, 한도홍\*

영남대학교 디스플레이화학공학부

(dhhan@yumail.ac.kr\*)

**Manufacture of polymer electrolyte membrane for fuel cell  
by using electron beam**

Byung Nam Kim, Myung Whan Park, Do Hung Han\*

School of Chemical Engineering &amp; Technology, Yeungnam University

(dhhan@yumail.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.<sup>1,2)</sup> 최근에 고분자 전해질 연료전지는 미래의 자동차나 이동용 전원으로 가장 매력적인 무공해 에너지원으로 각광받고 있고 그 전망 또한 매우 밝다. 저온(<150°C)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 전해질 막은 저가의 고성능 멤브레인의 개발을 필요로 한다. 오늘날, 나피온을 대체할 수 있는 탄화수소계 고분자<sup>3)</sup>, 유기/무기 혼합의 하이브리드 멤브레인<sup>4)</sup>, 산/염기 고분자의 혼합<sup>5)</sup> sol/gel 방법<sup>6)</sup> 및 방사선 조사에 의한 그래프팅 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 FEP<sup>7)</sup>, PTFE<sup>8)</sup>, ETFE<sup>9)</sup>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 사용할 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.

방사선 조사에 의한 방법은 전조사 방법과 동시조사 방법이 있는데, 전조사 방법은 3가지 단계를 거친다. 1) 고분자에 먼저 방사선을 조사, 2) 고분자에 모노머의 그래프팅, 3) 그래프팅 된 필름의 술포네이션 반응이다. 그리고 동시조사 방법은 모노머 수용액에 필름을 함침시켜 방사선 조사와 함께 그래프팅 반응을 한 후 술포네이션 반응을 수행하는 것이다.

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 조절을 통해 쉽게 조정 될 수 있으나 연료전지의 구동 성능을 판단하기 위해서는 멤브레인 내부로의 그래프팅이 상당히 중요하다고 판단된다. 필름표면에서의 그래프팅은 충분한 이온교환능을 가져 올 수 있으나 필름 내부로의 확산에 의한 그래프팅 없이는 수소이온이 이동 할 수 없기 때문이다.

본 연구에서는 전자빔의 방사기술을 이용하여 FEP 필름상에 styrene 모노머를 그래프팅하고 술포네이션 과정을 거쳐 연료전지용 고분자 전해질 막으로 적용가능성을 조사하였다. 전자빔 조사 선량과 반응온도에 대한 그래프팅의 효과와 술포네이션 과정을 거친 후 개질된 FEP 필름이 메탄올 크로스오버(crossover), IC 및 IEC 등을 비교하여 연료전지용으로서의 멤브레인의 성능을 검토하였다.

## 실험

Poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene)FEP 필름은 미국 듀폰에서 생산되는 상업용 필름(125 $\mu$ m, 500A)을 사용하였다. FEP 필름은 15mm X 40mm 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 이동속도를 변환하여 정밀하게 조절하였다.

전자빔으로 고분자상에 그래프팅시키는 과정에서 동시조사법과(Simultaneous method)과 전조사법(Pre-irradiation method)이 비교되었으며 주로 동시조사법을 이용하여 실험을 수행하였다. 일정크기로 절단되어있는 FEP 필름을 styrene 모노머로 채워진 반응기에 담그고 전자빔을 조사하여 그래프팅 반응을 수행하였다. 이때 전자빔 조사선량, 반응온도와 반응시간 등을 조정하여 각각 그래프팅율을 조절하였다. 그래프팅반응 후 2시간동안 톨루엔에서 끓여 미 반응 모노머와 호모중합을 제거하였다. 그래프팅율은 그래프팅 전.후의 필름의 무게변화를 측정하여 계산되었다. 전자빔에 의해 스타이렌계 모노머로 그래프팅된 FEP 필름에 수소이온전도도를 부여하기 위해서, 스타이렌계 모노머로 그래프팅된 FEP필름을 디클로로메탄(dichloromethane)중 0.2M의 클로로술포산(chlorosulfonic acid)용액에 담구고 60 $^{\circ}$ C에서 8시간 동안 끓인 후 이를 다시 80 $^{\circ}$ C의 증류수에서 12시간동안 세척하고, 탈이온수(deionized water)에 보관함으로써 술포기(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)가 치환된 FEP 필름이 제조된다.

## 결론

일반적으로 불소계 고분자는 방사선 조사에 민감하여 방사선이 조사되었을 때 고분자의 사슬절단이 일어난다고 알려져 있다. 그래프팅반응을 하기 전에, 순수 FEP필름 상에 전자빔을 조사시킨 후 방사안정성을 확인하였다. Fig.1과 Fig. 2에서 보듯이, 전자빔 조사에너지를 달리하여 전자빔을 조사시킨 FEP 필름의 화학결합의 변화와 열분해성은 최대 300kGy의 전자빔을 조사시켰을 때에도 전자빔 조사전후의 변화는 감지되지 않았다.

Fig.3는 60 $^{\circ}$ C의 반응온도에서 전자빔 조사선량에 따른 그래프팅율을 나타낸 결과이다. 상온에서와는 달리 10kGy의 낮은 전자빔 조사선량에서도 초기 그래프팅율은 빠르게 상승하여 24시간 후 20%의 그래프팅율을 보였다. 전자빔 조사선량이 증가 할수록 초기 그래프팅율은 급속히 증가하여 100kGy의 높은 전자빔을 조사 했을 때 10시간 후 27%의 비교적 높은 그래프팅율을 보였다. 반응시간이 24시간 후에는 36.2%의 그래프팅율을 보이고, 72시간 후에는 37.3%로 24시간에서와 큰 차이가 없었다. 30kGy와 50kGy도 마찬가지로 24시간 까지는 그래프팅율이 급속히 증가 하다가 24시간 후에는 그래프팅율의 큰 차이를 보이지는 않았다. Fig.4는 전자빔의 조사선량을 30kGy에서 반응온도에 따른 그래프팅율의 변화를 나타낸 결과이다. 전자빔 조사선량에 따른 그래프팅율의 증가와 동일하게 반응온도의 상승도 그래프팅율의 증가를 명확히 가져옴을 보여준다. 이상의 결과로부터 전자빔 조사선량의 증가와 반응온도의 증가는 그래프팅율을 결정하는 아주 중요한 인자임

을 확인할 수 있다. 24시간 후에는 반응이 거의 종료됨을 통해 전자빔 조사에 의해 생성된 라디칼의 활성점의 lifetime은 약 24시간 정도로 판단된다.

FEP 원필름과 그래프팅된 FEP 필름의 FR-IR 특성피크를 Fig.5에 나타내었다. spectrum A는 FEP 원필름의 특성 피크를 나타낸 것이고, B-F는 각각 다르게 그래프팅된 FEP 필름의 특성 피크이다. 그래프팅된 FEP 필름의 경우 원 필름과 달리 styrene이 명확히 나타나고 있는 것을 확인 할수 있다. Fig.6은 현재 상업용으로 사용되고 있는 Nafion 117과 그래프팅율에 따른 IEC 성능을 나타낸 것이다. 상업용 Nafion 117의 경우 0.9mmol/g의 IEC 성능을 나타내고 있으나 본 연구에서 제조된 FEP 전해질 막의 IEC는 12.3%의 그래프팅율에서 0.79mmol/g로 Nafion 막보다 떨어지나 29.8%의 그래프팅율에서는 1.47mmol/g으로 상업용 Nafion 막보다 우수한 성능을 보였다. 그래프팅율의 증가에 따라 약 66.8%의 그래프팅율을 보였을때 최고 2.55mmol/g의 높은 IEC값을 보였다. 71.4%의 그래프팅율에서는 IEC값이 크게 감소하였다.

Table 1에서 보듯이 본 연구에서 제조된 FEP멤브레인은 나피온117에 비해 동일한 필름두께에서 비교했을 때 상당히 높은 이온전도도(IC)를 보인다.

## 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).

Table 1. Degree of grafting, IC, and IEC for Nafion and FEP membranes

Samples	Thickness(m)	Degree of grafting(%)	Monomer	IC(Scm-1)	IEC(mmol/g)
Nafion 111	25	-	-	0.27	-
Nafion 112	50	-	-	0.15	-
Nafion 117	125	-	-	0.12	0.9
FEP-1	75	23.5	Styrene	0.21	1.52
FEP-2	75	54.7	Styrene	0.25	2.30
FEP-3	75	55.1	Styrene	0.26	2.29
FEP-4	125	12.3	Styrene	0.15	0.79
FEP-5	125	29.8	Styrene	0.18	1.47
FEP-6	125	59.2	Styrene	0.25	2.40

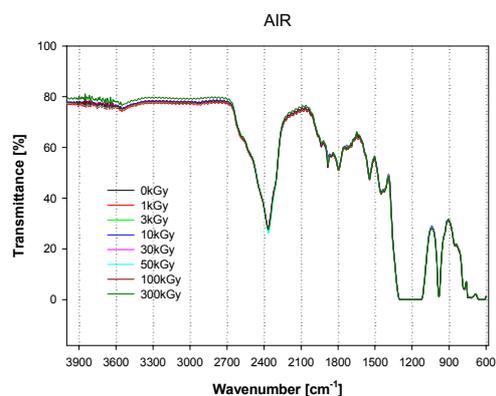


Fig.1. FT-IR spectra of the virgin FEP film and the FEP film irradiated under air

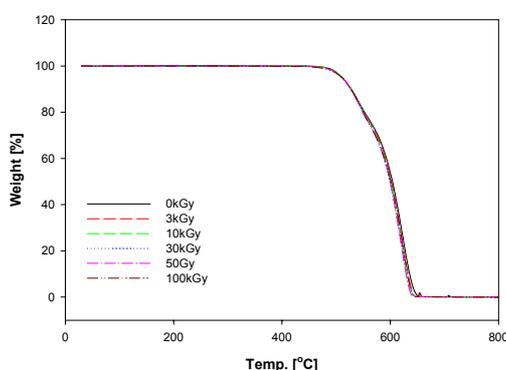


Fig.2. TGA on the virgin FEP film and the FEP film irradiated under air.

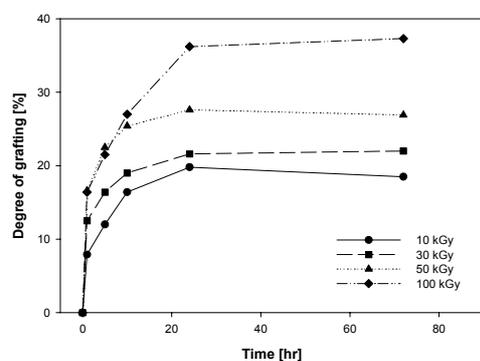


Fig.3. Changing of grafting degree of styrene at 60°C onto FEP film with irradiated doses and reaction times.

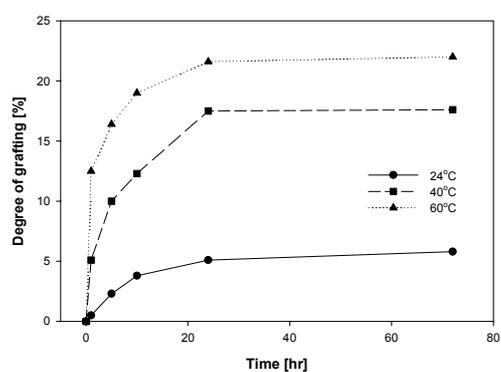


Fig.4. Changing of grafting degree of styrene at 30kGy onto FEP film with grafting temperatures and reaction times.

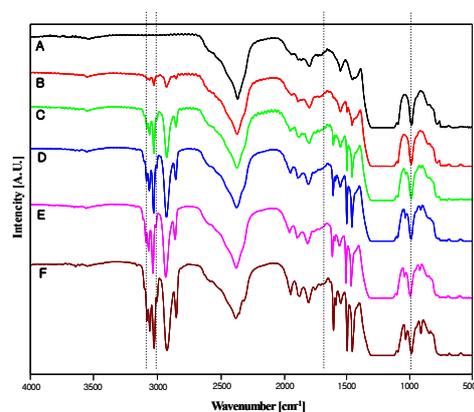


Fig.5. FT-IR spectra of virgin FEP film and grafted FEP films. (A: virgin film, B-E: grafted FEP film with grafting degrees of 0.5%, 2.3%, 3.8%, 5.7% and 13.5%, respectively)

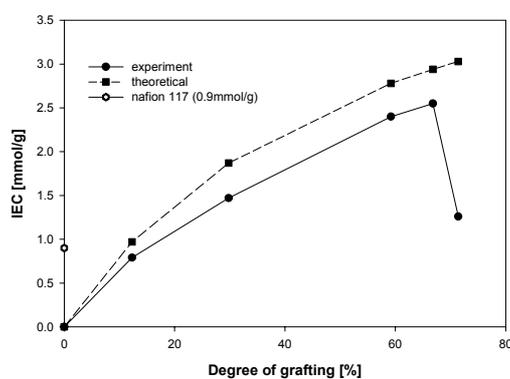


Fig.6. Effect of the ion exchange capacity of sulfonated FEP film on the grafting degree.