Journal of Radiation Industry 6 (4) : 289~297 (2012)

Review Paper

방사선을 이용한 연료전지막 국내 제조 기술 개발 현황

신준화* · 손준용 · 노영창 · 강태진 · 김동수 · 임돈순 · 이병헌 · 김재호

한국원자력연구원 첨단방사선연구소

Current R&D Status of Fuel Cell Membranes by Radiation in Korea

Junhwa Shin*, Joon-Yong Sohn, Young-Chang Nho, Tai-Jin Kang, Dong-Soo Kim, Don-Sun Im, Byoung Hun Lee and Jae-Ho Kim

Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup 580-185, Korea

Abstract - Since Nafion is very expensive and shows the decreased fuel cell performance over 80°C operating temperature, much work has been carried out in the search for cheaper membrane with high fuel cell performance. Radiation is known to be very useful for the preparation of the polymer electrolyte membranes since it can be effectively used for the introduction of ion conducting functional groups into the commercial film with high mechanical and chemical properties. Here, we summarize the our recent progress in the development of fuel cell membranes by utilizing radiation.

Key words : Fuel cell membrane, Radiation, Grafting, Cross-linking

서 론

한정된 석유자원의 무분별한 사용은 원유 값 상승으로 인한 세계 경제의 장기적 침체를 불러일으키고 있으며 지구온난화를 촉진시켜 생태계를 급속히 파괴시키고 있다. 이러한 에너지 문제와 환경 문제를 동시에 해결할 수 있는 기술로는 석유자원 대신 무공해 연료인 수소를 연료로 사용하는 연료전지가 최근 각광을 받고 있다. 연료전지는 전기화학 반응에 의하여 연료가 갖고 있는 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 발전장치로서 40～60%의 높은 발전 효율을 보이고 SO_x와 NO_x의 배출이 거의 없고 이산화탄소의 배출량도 적은 장점이 있으며 연료전지 개발에 관련된 기술이 자동차산업, 전기전자산업, 소재산업, 에너지산업 분야 등 여러 방면으로 응용할 수 있어 타 산업에 미치는 기술적 파급효과 매우 큰 것으로 여겨진다(Fig. 1).

연료전지는 전해질 및 연료를 기준으로 고분자전해질 연료전지 (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell; PEMFC), 직접메탄올 연료전지 (Direct Methanol Fuel Cell; DMFC), 고체알칼라인 연료전지 (Solid Alkaline Fuel Cell; SAFC), 인산형 (Phosphoric Acid Fuel Cell; PAFC), 용융탄산염형 (Molten Carbonate Fuel Cell; MCFC), 고체산화물 (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC) 등으로 분류할 수 있으며, 이 중 고분자전해질 연료전지 (PEMFC), 직접메탄올 연료전지 (DMFC), 고체알칼라인 연료전지 (SAFC)는 이온전도성 고분자막을 전해질로 사용하는 연료전지로서 방사

* Corresponding author: Junhwa Shin, Tel. +82-63-570-3575, Fax. +82-63-570-3089, E-mail. shinj@kaeri.re.kr

Fig. 1. Fuel cell applications.

선으로 제조되는 이온전도성 고분자막을 연료전지용 전해질로 사용이 가능하다(Gubler *et al*. 2005).

고분자전해질연료전지(PEMFC)는 수소이온 교환 특성을 갖는 고분자막을 전해질로 사용하며 수소연료와 산소를 반응시켜 전기 에너지를 발생시키는 장치이다. PEMFC는 다른 연료전지와 비교하여 전류밀도가 커서 출력이 크고 100°C 미만의 온도에서 구동이 가능하며, 구조가 간단하고, 빠른 시동과 응답특성, 우수한 내구성을 가지고 있다. 이러한 장점 때문에 PEMFC는 다른 연료전지에 비해 일찍 개발을 시작하여 1954년 GE사가 폴리스티렌술폰산 전해질막을 사용하여 60°C 정도의 낮은 온도에서도 500시간 정도 구동이 가능한 1 kW급 PEMFC를 제조에 성공하였고 이후 1965년에는 출력 1 kW급 PEMFC를 제조하여 인공위성 제미니 5호에 탑재하였다. 1993년에는 PEMFC를 탑재한 버스를 Ballard사가 처음으로 제작하였고 2002년에는 일본의 도요타 자동차, 혼다기연 등에서 PEMFC가 탑제된 연료전지 자동차 개발에 성공하였다. 최근에는 현대자동차에서 PEMFC를 이용한 수소연료전지 자동차 양산을 시작하기로 결정하여 경제적 파급효과가 큰 자동차 분야에 연료전지 기술이 본격적으로 적용될 수 있을 것으로 기대된다. 하지만 본격적인 상용화를 위해서는 고가의 PEMFC 제조비용을 줄이는 것이 필요하며 이를 위해서 소재의 성능 향상을 통한 에너지 효율 증대 및 저렴한 소재 개발에 대한 노력을 지속적으로 진행하고 있다. 2001년 자동차에 사용되는 PEMFC의 비용은 kW당 275불에서 2007년 94불 정도로 감소하였고 2015까지 30불로 감소시키기 위한 연구 개발이 진행 중이다. PEMFC에 사용되는 핵심 소재는 촉매 전극과 수소를 이동시키는 양이온 교환막 고분자전해질이다. 전극의 경우 고가의 금속을 사용하기 때문에 촉매의 양을 줄이면서도 반응 면적을 증가시켜 효율을 증대시키는 연구가 주로 진행되고 있으며, 고체전해질의 경우 현재 상용막인 Nafion의 단점인 제조공정의 복잡성으로 인한 높은 생산 가격($ 600 m^{-2}, 100 μm thickness)과 높은 온도에서 성능이 감소하는 문제를 해결하기 위한 대체 고분자전해질 개발이 주로 진행되고 있다.

직접메탄올연료전지(DMFC)는 액체인 메탄올을 연료로 사용하는 연료전지이며 노트북, 휴대폰, PDA 등 휴대용 전자제품을 오랜 시간 충전 없이 편리하게 사용할 수 있는 장점 때문에 소니, 히타치, 삼성, 엘지 등 전자기기 회사들이 주로 개발해오고 있다. 하지만 본격적 상용화 전에 휴대용 전자제품의 배터리 성능이 향상되고 저전력 전자제품들이 개발되고 있어 향후 DMFC가 휴대

용 전자제품에 적용되기는 어려울 전망이다. 하지만 소음이 적고 공해가 없고 액체인 메탄올 연료의 휴대성이 편리하기 때문에 군사용, 레저용 이동전원과 같은 소형 전자기기 전원 및 소형 자동차, UPS, 수송용 이동전원으로 개발되고 있다. 현재까지 개발된 DMFC의 경우에도 PEMFC의 경우처럼 상용막인 Nafion을 전해질로 사용하고 있지만 메탄올 연료가 Nafion 막을 잘 통과하여 연료가 손실되고 이에 따른 성능저하가 일어나 낮은 농도의 메탄올 연료 사용과 두께가 두꺼운 막을 사용해야하는 제약이 있다. 따라서 메탄올의 투과도가 낮은 전해질막을 개발하면 메탄올 연료의 투과에 의한 연료 손실과 성능저하를 최소화 할 수 있어 DMFC의 성능 향상에 큰 도움을 줄 수 있다.

최근 강염기 액체 전해질 대신 음이온교환막을 전해질로 사용하는 고체알칼라인연료전지(SAFC)가 주목을 받고 있다. 그 이유는 알칼라인연료전지에서 음이온교환막을 전해질로 사용할 경우 강염기 액체 전해질과 이산화탄소와의 부반응으로 인한 전해질 소모 및 성능 감소를 해결할 수 있기 때문이다. 또한 알칼라인 연료전지는 PEMFC와 DMFC에 사용되는 가격이 비싼 플라티늄/루테늄 대신 상대적으로 저렴한 니켈(Ni) 또는 은(Ag) 등을 전극으로 사용할 수 있어 생산 단가가 가장 저렴한 연료전지를 제조할 수 있다. 여러 종류의 상용 음이온교환막들이 SAFC에 적용하는 연구가 진행되고 있으나 기계적 화학적 안정성이 떨어지는 단점이 있어 이를 보완할 수 있는 SAFC용 음이온교환막의 개발이 필요한 시점이다.

높은 에너지와 물질의 투과도를 지닌 방사선은 플라스마, UV, 화학처리 등과 달리 물질의 내부까지 고분자 사슬을 도입시킬 수 있는 장점이 있어 연료전지막 등 이온의 투과도가 성능에 중요한 요인으로 역할을 하는 물질을 만들 경우 매우 유용하게 사용될 수 있다. 또한 연료전지막의 성능에 직접적으로 영향을 주는 전해질막의 이온교환작용기의 함량 및 작용기의 필름 내부의 분포도는 방사선 조사선량, 농도, 용매, 필름 두께 등을 조절하여 최적화가 가능하고 수소이온 교환작용기가 있는 그라프트 고분자 사슬의 3차원 네트워크를 조절하여 연료전지막의 팽윤도, 기계적 물성이 최적화된 연료전지막의 제조가 가능하기 때문에 연료전지막 제조에 매우 유용한 방법으로 알려져 있다(Nasef *et al*. 2004).

방사선 그라프팅 과정을 통하여 연료전지용 고분자전해질막을 제조하는 기술은 1980년대 말부터 스위스의 PSI 연구소 G. Scherer 그룹에서 FEP, ETFE 등의 불소고분자 필름에 스티렌 술폰산 고분자가 그라프트된 막을 제조하여 연료전지에 적용하면서 본격적으로 연구가 진행되어 왔다. 이후 화학적 안정성을 극복하기 위하여 가교구조의 스티렌 술폰산 고분자나 α-메틸스티렌과 메타크릴로니트릴 공중합 고분자 사슬을 도입시킨 연료전지막을 제조하여 화학적 안정성을 크게 향상시켰다(Gubler *et al*. 2006). 1990년대 말부터 일본의 JAEA 산하의 다까사키 방사선 연구소에서는 가교구조의 PTFE 필름에 스티렌 술폰산 고분자를 도입한 연료전지막을 개발하였고 이후 탄화수소계 고분자막에 스티렌 술폰산 고분자를 도입된 연료전지막을 개발하고 성능을 측정하여 효율이 높고 고온에서도 높은 출력 특성을 내는 것을 보고하였다(Chen *et al*. 2008).

한국원자력연구원 공업환경연구부에서는 2000년대 중반 이후부터 방사선기술개발사업과 기초기술연구회 협동연구개발사업을 통하여 본격적으로 방사선을 이용한 연료전지막 개발을 시작하였고 과제를 수행하면서 고농도 메탄올 연료전지용 고분자전해질막 등 우수한 성능을 지닌 막들의 제조 방법을 개발하였다. 본 총설에서는 현재 한국원자력연구원에서 연구를 수행하고 있는 방사선을 이용한 연료전지용 고분자전해질막 개발 과정을 정리하여 보고함으로서 관련 산업체, 연구소 및 대학 등과의 기술 협력 및 산업화에 기여하고자 한다.

방사선을 이용한 연료전지용 고분자전해질막 제조 과정

1. 방사선 그라프팅 및 이온교환기 도입

방사선 그라프팅은 감마선 또는 전자선 등의 방사선을 상용화된 고분자 물질(주로 필름형태)에 조사하여 새로운 고분자 사슬을 도입하는 기술을 의미한다. 방사선 그라프팅 기술은 그라프팅 과정에 따라 전조사법(Pre-irradiation method)와 동시조사법(Simultaneous irradiation method)로 분류할 수 있다(Fig. 2).

전조사법의 경우는 상용 고분자 물질에 방사선을 조사하여 라디칼을 형성시킨 후 단량체 용매에 담가 그라프트 공중합을 진행시키는 방법으로 2단계에 걸쳐서 반응을 진행시켜야 하고 상대적으로 높은 조사선량이 필요한 공정이지만 호모폴리머의 형성이 적어 단량체 손실이 적고 대량으로 필름을 조사할 수 있어 상업적으로 유용한 방법이다. 동시조사법의 경우는 상용 고분자 물질이 담긴 단량체 용액을 조사하기 때문에 라디칼 형성과 그라프트 반응이 동시에 일어나기 때문에 간단히 그라프트된 물질을 제조할 수 있다. 또한 상온과 상대적으로 낮은 선량에도 그라프트 반응이 잘 진행되는 장점이 있는 반면 과량의 호모폴리머가 형성되는 단점이 있다.

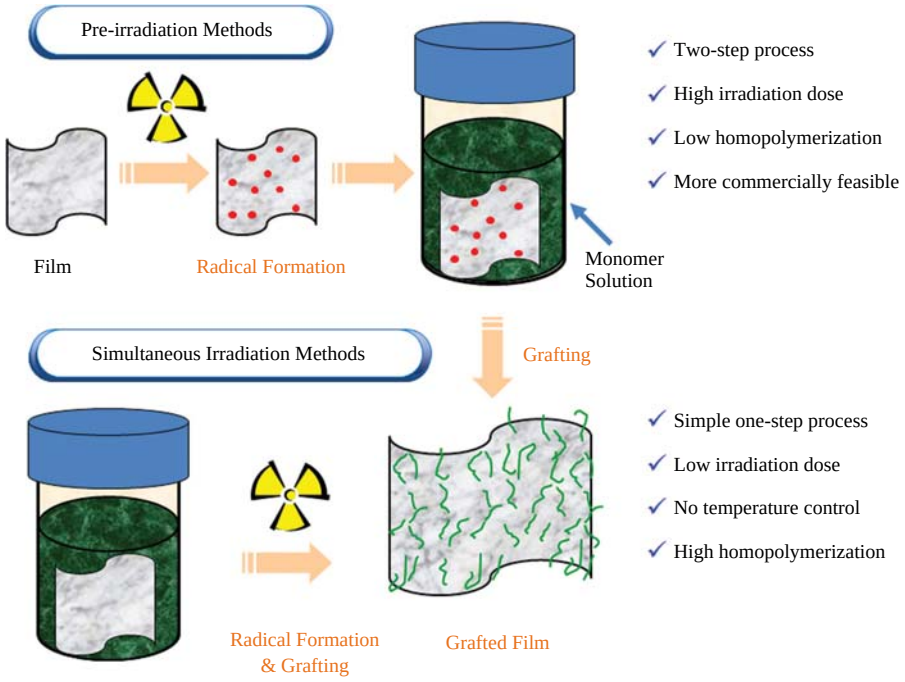

Fig. 2. Radiation grafting methods.

1) 방사선 동시조사 그라프팅법

방사선 동시조사 그라프팅법을 이용한 연료전지막 제조는 다음과 같은 방법으로 진행되었다. 불소고분자 필름을 아세톤으로 세척하여 건조한 후 스티렌과 같은 단량체가 포함된 용액에 침지시킨다. 이 필름이 침지된 용액은 30분간 질소로 충진한 후 Co-60에서 발생되는 감마선에 의해 정해진 선량 및 선량률에 따라 조사하였다. 조사된 용액에서 그라프트된 필름을 빼내서 디클로로메탄에 넣어 24시간 동안 세척하였고 12시간 동안 진공오븐에서 건조하여 그라프트된 필름을 얻었다. 그라프트율은 아래 공식으로 계산하였다. 여기서 W_o는 그라프트 전의 불소고분자 필름의 무게이며, W_g는 그라프트된 필름의 무게이다.

$$\text{그라프트율}(\%)=[(W_g-W_o)/W_o]\times 100$$

2) 방사선 전조사 그라프팅법

방사선 전조사 그라프팅법을 이용한 연료전지막 제조는 다음과 같은 방법으로 진행되었다. 불소고분자 필름은 적당한 크기로 자른 후 유리용기(vial)에 넣고 15분간 질소를 불어넣어 산소를 제거하였다. 필름을 담은 유리용기를 전자선으로 조사한 후, 산소를 제거한 염화비닐벤질(VBC) 단량체 용액을 넣고 60°C 항온조에서 주어진 시간 동안 그래프트 반응을 진행시켰다. 그라프트 반응 종료된 후, 반응 중에 형성된 호모폴리머와 용액속에 잔류한 단량체를 제거하기 위하여 그라프트된 필름을 디클로로메탄에 담가 24시간 동안 3차례 용매를 갈아주면서 세척하였다. 세척된 용매는 진공오븐에 넣어 12시간 동안 건조하여 그라프트된 필름을 얻었고 동시조사법과 동일한 방법으로 그라프트율을 측정하였다.

3) 이온교환기 도입

스티렌 고분자가 그라프트된 불소고분자 필름은 상온에서 2%의 클로로술폰산/디클로로메탄 용액에 12시간 정도 담근 후 70°C 증류수에 3시간 정도 담가 스티렌술폰산 고분자가 그라프트된 고분자전해질막을 제조할 수 있다. 염화비닐벤질(vinylbenzyl chloride)고분자가 그라프트된 불소고분자 필름은 티오우레아(thiourea) 용액, 수산화나트륨(NaOH) 용액, 과산화수소 용액으로 순차적으로 처리하여 벤질술폰산 고분자가 그라프트된 고분자전해질막을 제조하였다. 또한 염화비닐벤질(vinylbenzyl chloride)고분자가 그라프트된 불소고분자 필름에 트리메틸아민(trimethylamine) 등 3차 아민을 반응시킨 후 수산화나트륨 용액으로 처리하여 수산화 이온으로 치환된 음이온교환막을 제조하였다.

2. 구조 분석

1) FT-IR

방사선 그라프팅 과정을 통해 고분자 사슬이 상용 필름에 도입된 것과 이후 화학적 변환 과정을 거쳐 이온

교환기가 도입된 것은 FT-IR 분석기기로 측정된 스펙트럼을 분석하여 관찰할 수 있다. 스티렌 고분자 사슬이 도입된 것은 방향족 탄화수소 특성 피트가 형성된 것을 관찰하고 술폰화 및 4차 아민화를 거쳐 제조된막의 경우는 형성된 술폰산 또는 4차 아민 작용기와 완전히 건조되지 않고 남아있는 물 분자에 의해 형성된 피크를 관찰할 수 있다.

2) SEM-EDX

그라프트된 고분자의 필름 내부로의 그라프트 분포는 SEM-EDX (7200-H, HORIVA) 장비를 이용하여 필름의 단면을 관찰하여 얻었다. 제조된 막은 액채 질소에 담가서 파단 시킨 후 두 개의 지지체 사이에 탄소 테이프를 이용하여 붙이고, 백금으로 코팅 처리하여 SEM-EDX 측정을 하였다. EDX 모드에서는 제조된 막의 단면에 분포된 원소의 상대적 분포를 측정하고 분석하였다.

3) SAXS와 SANS

제조된 막의 미시적인 구조는 SAXS (Pohang Accelerator Laboratory; PAL, 빔라인 4C1, 1.30Å 파장)와 SANS (40 M 냉 중성자 빔라인, 한국원자력연구원, 5Å 파장)를 이용하여 측정할 수 있다. 산란 각도에 따른 흡수율을 산란 벡터 q로 나타내는 인자는 산란 각도(θ)를 이용하며 아래와 같은 식으로 나타낼 수 있다. 여기서, λ는 X-ray 파장이며 (0.1366 nm)이다.

$$q=\frac{4\pi}{\lambda}\sin(\theta)$$

3. 특성 분석

1) 함수율

제조된 막의 함수율을 측정하기 위하여 24시간 동안 상온에서 증류수에 담가둔 후 전해질 막 표면에 존재하는 수분을 제거하여 무게변화를 관찰하여 아래와 같은 식으로 함수율을 측정하였다. 여기서, W_d는 건조된 막의 무게이고, W_s는 수분을 흡수한 막의 무게이다.

$$\text{함수율}(\%)=\frac{W_s-W_d}{W_d}\times 100$$

2) 이온교환용량

제조된 막의 이온교환용량은 중화 적정 방법을 이용하여 측정하였다. 양이온교환막의 경우, 건조된 고분자전해질 막을 3 M 염화나트륨 용액에 24시간 넣어두어 술폰기의 수소이온(H^+)을 나트륨이온(Na^+) 형태로 치환 시켜준 후 용액으로 나온 수소이온을 0.1 M 수산화나트륨을 이용하여 중화 적정하였다. 정확한 중화 적정을 위해 automatic titrator DL22 (Mettler Toledo Company, Switzerland)를 사용하였다. 이온교환용량 값은 아래와 같은 식을 이용하여 계산하였다. 여기서, C_{NaOH}은 수산화나트륨 용액의 농도, V_{NaOH}은 중화 적정에 사용된 0.1 M 수산화나트륨 용액의 부피이며, W_{dry}는 전해질막의 건조상태의 무게이다.

$$\text{이온교환용량 (meq g}^{-1})=\frac{C_{NaOH}\times V_{NaOH}}{W_{dry}}$$

음이온교환막의 이온교환용량은 음이온교환막을 3 M의 염화나트륨 용액에 24시간 함침시킨 후 생성된 수산화나트륨의 양을 0.1 M 염산 용액을 이용하여 중화 적정하여 얻었다. 음이온교환막일 경우 위 식에서 중화정적에 사용된 염산 용액의 농도와 부피 값을 사용하여 이온교환용량을 측정하였다.

3) 이온전도도

제조된 막의 수소이온전도도는 AC impedance analyzer (SI 1260, Solatron Company)를 이용하여 측정하였다. 임피던스 측정은 0.01에서부터 100 kHz의 주파수 범위에서 기록하여 측정하였으며, 아래 수식을 이용하여 이온전도도를 계산하였다. 여기서, L은 두 개의 전극의 거리, A는 전해질 막의 두께방향에 대한 넓이이며, R은 전기적 저항 값이다.

$$\text{수소이온전도도}(\sigma, \text{S cm}^{-1})=\frac{L}{(A\times R)}$$

4) 기계적 특성

제조된 막의 기계적 물성은 TA Instrument사의 DMA와 INSTRON series IX (Instron Co., Universal Testing System Model 4400) 장비를 이용하여 측정할 수 있다. DMA의 경우, 클램프는 tensile 방법으로 사용하였으며, 1 Hz 주파수를에서 −50°C에서부터 300°C까지 2°C min^{-1}의 승온 속도로 온도를 증가시키면서 측정하였다. INSTRON의 경우, 필름 시편은 ASTM 규격에 따른 비율 (5.3 mm × 31 mm)로 준비하였다. 실험은 상온에서 실시하였으며 변형 속도는 50 mm min^{-1}으로 설정하여 측정하였다.

5) 열적 특성

그라프트된 필름과 제조된 고분자전해질막의 열적특성은 열-중량 분석장비인 TA사의 Q600을 활용하여 측정하였다, 시료의 양은 5~10 mg을 사용하였고 가열로의 승온 속도는 10°C min^{-1}으로 설정하였다. 가열로는 질소를 이용하여 100 mL min^{-1}으로 퍼징하였고 시료 용

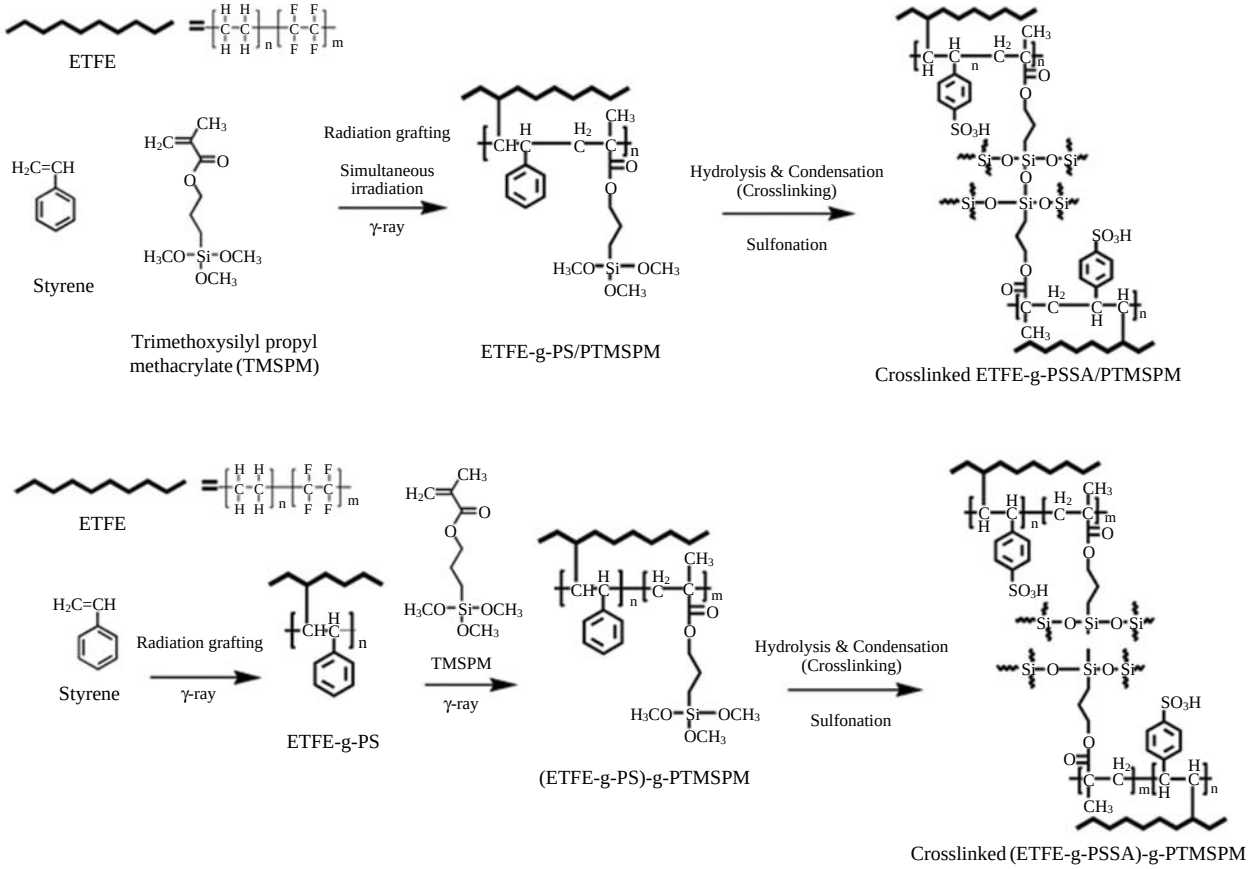

Fig. 3. Preparation of fuel cell membranes by sol gel crosslinking reaction.

기는 백금(Pt)재질을 사용하였다.

고분자전해질연료전지용 고분자전해질막 제조

수소연료전지의 효율을 높이기 위해서는 연료전지의 구동온도를 높여 촉매의 활성도를 증가시키는 연구가 필요하지만 현재 연료전지용 고분자전해질막으로 사용하고 있는 Nafion막의 경우 80°C 이상의 온도에서는 급속히 효율이 떨어지는 단점이 있어 이를 보완할 수 있는 대체 고분자전해질막 개발이 필요하며 또한 높은 온도에서의 고분자전해질막이 급속도로 팽윤이 되어 기계적 물성이 떨어지는데 이를 제어할 수 있는 가교구조의 도입이 필요하다.

본 연구실에서는 고분자전해질막이 고온에서도 적절한 팽윤도를 유지할 수 있도록 방사선을 이용하여 졸-겔 가교구조를 형성시킬 수 있는 (trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMSPM) 단량체를 스티렌 단량체와 함께 도입하는 연구를 진행하였다 (Sung *et al*. 2011) (Fig. 3). 골격고분자는 기계적 물성과 열적 화학적 안정성이 우수한 poly (ethylene-*co*-tetrafluoroethylene) (ETFE) 불소고분자를 사용하였으며 방사선 동시조사 조건하에서 다양한 용매에서 조성비에 따른 연구를 진행한 결과 아세톤이 좋은 용매임을 관찰할 수 있었으며 스티렌 단량체가 TMSPM 단량체보다 더 높은 방사선 그라프트 반응성을 가지고 있음을 확인하였다. 스티렌과 TMSPM 공중합체가 그라프트된 필름에 졸-겔 가교구조를 형성한 후 술폰산 작용기를 도입하여 가교구조의 연료전지용 고분자전해질 막을 제조하였고 다양한 스티렌/TMSPM 단량체 조성으로 제조한 졸-겔 가교구조의 고분자의 특성을 평가한 결과, 가교구조 형성으로 인하여 고온에서의 팽윤도가 감소하고 화학적 안정성이 증가되는 것을 확인하였다. 다양한 스티렌/TMSPM 조성비 중에서 1/1 조성비로 제조한 고분자전해질막이 높은 수소이온전도도와 낮은 함수율을 보임을 관찰할 수 있었다 (Sohn *et al*. 2012a, b). 스티렌/TMSPM 조성비 1/1을 이용하여 제조한 고분자전해질막을 CCM 방법 중 스크린 프린팅 기법으로 Membrane Electode Assembly (MEA)를 조립한 후 100% 상대

습도 및 80°C에서 단위전지성능테스트를 한 결과 0.6 V에서 595 mA cm^{-2} 전류밀도와 493 mW cm^{-2}의 최대 전력밀도를 얻었다 (Lee *et al*. 2012a). 스티렌/TMSPM 공중합체를 그라프트시켜 제조한 졸-겔 가교구조의 고분자전해질막은 스티렌과 TMSPM 단량체를 순차적으로 그라프트시켜 제조하는 연구를 진행한 결과, 방사선으로 TMSPM이 그라프트된 ETFE 필름에 스티렌을 그라프트시킬 경우 그라프트 반응과 함께 졸-겔 반응에 의한 가교구조 반응이 동시에 일어남을 확인할 수 있었다. 이와 같이 순차적으로 그라프트시킬 경우 막의 이온교환용량과 함수율 등에 큰 영향을 미치는 단량체의 그라프트율을 보다 정밀하게 조절할 수 있는 장점이 있다 (Lee *et al*. 2012b).

직접메탄올연료전지용 고분자전해질막 제조

직접메탄올연료전지는 수소연료전지와 같이 상용화된 Nafion을 전해질막으로 사용하고 있지만 Nafion은 메탄올 연료에 대한 투과도가 높아 높은 농도의 메탄올 연료를 사용할 경우 연료전지의 성능을 떨어뜨리고 연료 손실이 크게 발생하는 단점이 있다. 이러한 이유 때문에 메탄올 연료를 낮은 농도로 희석해서 사용하게 되는데 이는 연료전지 부피를 증가시키고 추운 겨울에는 연료가 얼어버려서 사용이 불가능해지는 단점을 초래하게 된다. 따라서 메탄올의 투과도가 낮은 고분자전해질막을 개발할 경우 고농도의 메탄올을 연료로 사용할 수 있어 연료전지의 활용도를 높일 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구실에서는 불소고분자 필름에 가교구조의 스티렌 술폰산 고분자 사슬을 도입하거나 염화비닐벤질 (vinylbenzyl chloride; VBC) 단량체를 그라프트시킨 후 술폰화 과정을 거쳐 메탄올 투과도를 줄이는 연구를 진행하였다 (Fig. 4). 먼저 PFA (tetrafluoroethylene-*co*-perfluoropropylvinyl ether) 필름을 다양한 함량의 디비닐벤젠 (divinyl benzene; DVB) 가교제가 함유된 스티렌 단량체 용액에 담근 후 감마선으로 조사하여 가교구조의 스티렌 고분자가 그라프트된 필름을 제조하였다 (Kang *et al*. 2009). 제조된 막을 클로로술폰산 용액으로 처리하여 술폰산 작용기를 도입된 가교구조의 고분자전해질막을 제조하였고 이들의 특성을 분석한 결과, 수소이온전도와 메탄올 투과도는 가교구조가 증가할수록 감소되는 것을 확인하였고 화학적 안정성은 증가되는 것을 확인하였다 (Kang *et al*. 2010). 이렇게 제조된 막은 Nafion보다 낮은 메탄올 투과성을 가지기 때문에 3 M까지의 메탄올 연료를 사용한 직접메탄올연료전지에서도 적합한 성능이 나옴을 확인하였고 장기간 성능 테스트에서 60°C에서 1천시간 이상 구동됨을 확인하였다.

VBC 단량체는 이중결합과 염화벤질 작용기를 가지고 있어 이중결합을 이용한 그라프트 반응 이후에도 다양한 관능기를 도입할 수 있는 유용한 단량체이다. 본 연구실에서는 VBC 단량체를 불소고분자 필름에 그라프트시킨 후 술폰화 반응을 진행시켜 비닐벤질 술폰산 작용기를 도입하였다 (Shin *et al*. 2009; Fei *et al*. 2010a, b, c;

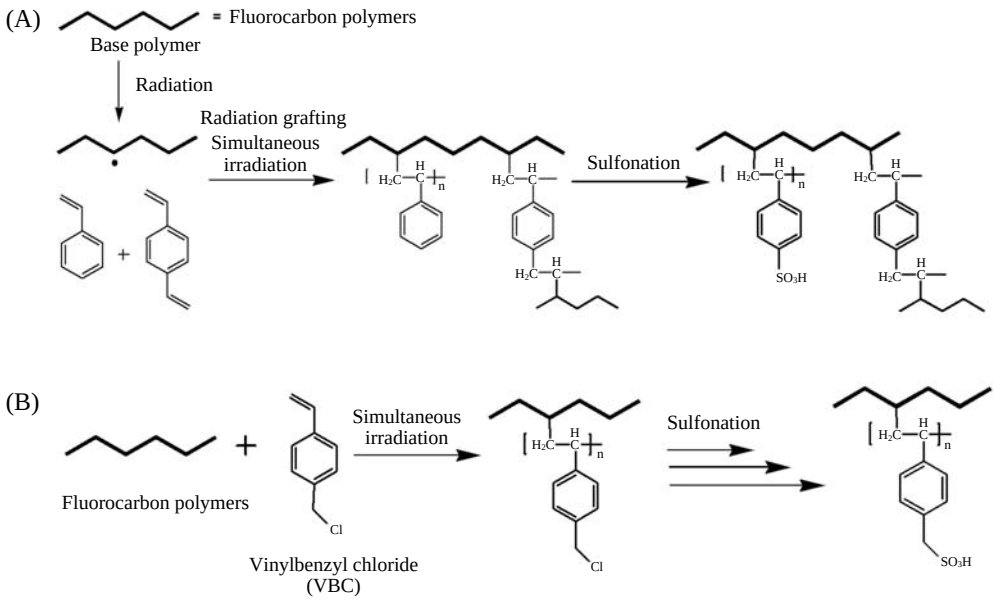

Fig. 4. (A) Crosslinked poly(styrene sulfonic acid)-grafted fluoropolymer membranes and (B) poly(vinylbenzyl solfonic acid)-grafed fluoropolymer membranes.

Fei *et al*. 2011; Lee *et al*. 2011; Fei *et al*. 2012). VBC 단량체가 그라프트되는 과정과 이후 술폰산을 도입하는 과정은 FT-IR과 SEM-EDX 결과를 통해서 확인할 수 있었다. 술폰산 작용기를 도입하기 위하여 그라프트 필름을 티오우레아와 반응시킨 후 수산화나트륨 수용액으로 가수분해하고 과산화수소로 산화시켜 비닐벤질 술폰산 고분자가 그라프트된 불소계 연료전지막을 제조하였다. 제조된 막의 화학적 안정성을 비교한 결과 비닐벤질 술폰산 고분자가 그라프트된 막은 스티렌 술폰산 고분자가 그라프트된 막에 비해서 2배 이상의 화학적 안정성을 보임을 확인하였다. 또한 수소이온전도도와 메탄올 투과도를 측정한 결과, 수소이온전도도는 Nafion과 큰 차이가 없는 반면 메탄올 투과도는 매우 낮은 것으로 확인되었다. 제조된 막으로 MEA를 조립하고 단위전지셀 성능평가를 한 결과 5 M의 메탄올 농도에서 Nafion보다 2배 이상의 출력 (120 mW cm^{-2})을 유지하는 것으로 확인되었다.

고체알칼라인연료전지용 고분자전해질막 제조

고체알칼라인연료전지는 수소이온이 통과하는 고분자전해질연료전지와 직접메탄올연료전지에 사용되는 양이온교환막 대신 수산화이온이 통과할 수 있는 음이온교환막을 필요로 한다. 알칼라인 조건에서 연료전지가 구동되기 때문에 값비싼 금속 촉매 대신 저렴한 금속 촉매를 사용할 수 있어 연료전지 가격을 낮출 수 있는 장점이 있지만 상용화된 음이온교환막은 화학적 안정성이 떨어지는 단점이 있다.

본 연구실에서는 고체알칼라인연료전지용 음이온교환막의 화학적 안정성을 향상시키기 위하여 가교구조의 음이온교환막을 방사선 그라프팅 기술을 이용하여 제조하였고 특성 평가를 하였다 (Ko *et al*. 2011a, b; Ko *et al*. 2012). 음이온교환막 제조를 위해서는 먼저 VBC 단량체를 다양한 불소고분자 필름에 그라프트시킨 후 다양한 화학적 구조를 가진 3차 아민류와 반응시켜 음이온교환막을 제조하였다. 제조된 막의 기계적 물성을 측정한 결과 ETFE 필름과 트리메틸아민을 사용하여 제조된 음이온교환막이 가장 우수한 기계적 물성을 보임을 확인하였다. 가교구조를 도입하기 위해서 VBC 고분자가 그라프트된 필름을 DABCO와 반응시켜 가교구조를 지닌 음이온교환막을 제조하였고 비가교막과 비교하여 함수율이 50% 감소하고 화학적 안정성이 200% 향상되었다 (Fig. 5A). 또한 VBC 단량체를 그라프트시키는 과정에서 가교제인 DVB를 넣어 가교구조의 VBC 고분자가 그라프트된 필름을 제조한 후 트리메틸아민과 반응시켜 가교구조를 지닌 음이온교환막을 제조하였고 비가교막과 비교하여 함수율이 50% 감소하고 화학적 안정성이 400% 향상되는 것을 확인하였다 (Fig. 5B). 또한 가교구조의 음이온교환막 (115 mW cm^{-2})을 이용하여 MEA를 조립한 후 연료전지 성능 평가를 한 결과, 상용 음이온교환막 (FUMA TECH사, 28.8 mW cm^{-2})으로 제작된 연료전지와 비교하여 전력밀도가 4배 가량 우수하였고 연료전지 구동 조건에서 200시간 이상 성능을 유지함을 확인하였다.

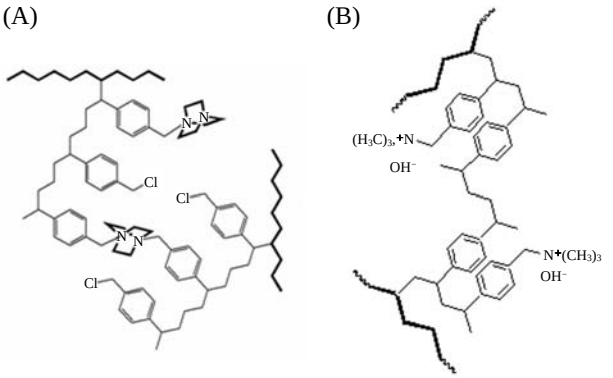

Fig. 5. Crosslinked anion exchange membranes by (A) DABCO and (B) DVB.

결 론

연료전지는 효율이 높고 친환경적이기 때문에 선진국을 중심으로 많은 연구 개발이 진행되어 연료전지 자동차, 노트북, PDA 등 많은 시제품들이 개발 되었지만 연료전지의 가격이 비싸기 때문에 본격적인 상용화는 아직 진행되고 있지 않은 실정이다. 따라서 연료전지용 고분자전해질막 등 핵심 소재의 성능향상과 가격 인하를 위한 연구가 매우 중요하며, 방사선을 활용할 경우 제조과정을 단순화시키고 성능 최적화가 용이하기 때문에 연료전지의 상용화에 크게 기여할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 방사선 고유의 특성인 높은 물질 투과력과 에너지를 이용하기 때문에 기타 방법으로 제조할 수 없는 고분자전해질막 제조가 가능하여 방사선 산업 활성화에도 기여할 수 있다. 본 연구실에서는 방사선을 이용하여 고분자전해질연료전지, 직접메탄올연료전지, 고체알칼라인연료전지에 활용이 가능한 다양한 고분자전해질막을 제조하였고 특성을 평가한 결과 기존 상용화된 고분자전해질막 보다 우수한 성능을 보임을 확인하였다.

사 사

본 연구는 교육과학기술부 재원으로 원자력연구개발사업의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Chen J, Asano M, Maekawa Y and Yoshida M. 2008. Fuel cell performance of polyetheretherketone-based polymer electrolyte membranes prepared by a two-step grafting method. *J. Membr. Sci.* **319**:1-4.

Fei G, Kang S, Ko B, Lee Y, Nho Y and Shin J. 2010a. Influence of the radiation grafting conditions on the cross-sectional distribution of poly(vinylbenzyl chloride) grafted polymer onto poly(tetrafluoroethylene-*co*-hexafluoropropylene) films. *J. Appl. Polym. Sci.* **117**:2380-2385.

Fei G, Shin J, Kang S, Ko B, Kang P, Lee Y and Nho Y. 2010b. Preparation and characterization of a poly(vinylbenzyl sulfonic Acid)-grafted FEP membrane. *J. Polym. Sci. A* **48**: 563-569.

Fei G, Sohn J, Lee Y, Nho Y and Shin J. 2010c. Preparation of poly(vinylbenzyl chloride)-grafted fluoropolymer films by using radiation grafting method. *Polym.-Korea* **34**:464-468.

Fei G, Hwang M and Shin J. 2011. A study on the characterization of FEP-g-PVBSA membranes as polymer electrolytes for direct methanol fuel cells. *High Perform. Polym.* **23**:555-560.

Fei G, Hwang M, Sohn J, Nho Y and Shin J. 2012. Radiolytic preparation of PFA-g-PVBSA membranes as a polymer electrolyte membrane. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. B* **274**: 83-86.

Gubler L, Gursel SA and Scherer GG. 2005. Radiation grafted membranes for polymer electrolyte fuel cells. *Fuel Cells* **5**: 317-335.

Gubler L, Slaski M, Wokaun A and Scherer GG. 2006. Advanced monomer combinations for radiation grafted fuel cell membranes. *Electrochem. Commun.* **8**:1215-1219.

Kang S, Shin J, Fei G, Ko B, Kim C, Nho Y and Kang P. 2009. Preparation of crosslinked polystyrene-grafted PFA films by a simultaneous irradiation method. *J. Ind. Eng. Chem.* **15**:516-519.

Kang S, Shin J, Fei G, Ko B, Kim C and Nho Y. 2010. Radiolytic preparation of poly(styrene sulfonic acid)-grafted poly (tetrafluoroethylene-*co*-perfluorovinyl vinyl ether) membranes with highly cross-linked networks. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. B* **268**:3458-3463.

Ko B, Sohn J, Nho Y and Shin J. 2011a. A study on the radiolytic synthesis of PVBC-grafted ETFE films and their quaternarization with diamines for the preparation of anion exchange membranes. *J. Radiat. Ind.* **5**:179-184.

Ko B, Sohn J, Nho Y and Shin J. 2011b. Radiolytic preparation of ETFE and PFA based anion exchange membranes for alkaline fuel cell. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. B* **269**:2509-2513.

Ko B, Sohn J and Shin J. 2012. Radiation-induced synthesis of solid alkaline exchange membranes with quaternized 1,4-diazabicyclo[2,2,2] octane pendant groups for fuel cell application. *Polymer* **53**:4652-4661.

Lee J, Sohn J, Shin D, Song J, Lee Y, Nho Y and Shin J. 2012a. Fabrication of silane-crosslinked proton exchange membranes by radiation and evaluation of fuel cell performance. *Polymer (Korea)* **36**:525-530.

Lee J, Choi H, Song J, Sohn J and Shin J. 2012b. Silane-crosslinked proton exchange membranes prepared by a stepwise radiation grafting. *Polym.-Korea* **36**:816-821.

Lee S, Song J, Sohn J, Nho Y and Shin J. 2011, Evaluation of the effect of solvent on the preparation of PVBC-g-ETFE Film by a pre-irradiation method. *Polym.-Korea* **35**:610-614.

Nasef MM and Hegazy ESA. 2004, Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films. *Prog. Polym. Sci.* **29**:499-561.

Shin J, Fei G, Kang S, Ko B, Kang P and Nho Y. 2009. Simultaneous radiation grafting of vinylbenzyl chloride onto poly (tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) films. *J. Appl. Polym. Sci.* **113**:2858-2862.

Sohn J, Sung H, Shin J, Ko B, Song J and Nho Y. 2012a. Radiation grafting of binary monomers for the preparation of organic/inorganic hybrid membrane for proton exchange membrane fuel cell application. *Macromol. Res.* **20**:912-919.

Sohn J, Sung H, Song J, Shin J and Nho Y. 2012b. Radiation-grafted proton exchange membranes based on co-grafting from binary monomer mixtures into poly (ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE) film. *Rad. Phys. Chem.* **81**:923-926.

Sung H, Sohn J, Song J, Shin J and Nho Y. 2011, Preparation of poly(styrene-co-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate)-grafted ETFE films by a simultaneous irradiation grafting method. *Polym.-Korea* **35**:478-482.

Manuscript Received: October 27, 2012
Revised: November 29, 2012
Revision Accepted: December 10, 2012