

전자빔을 이용한 고분자 멤브레인 특성 변화에 관한 고찰

<sup>1)전광연, <sup>1)최홍준, <sup>1)윤영훈, <sup>1)차인수, <sup>2)최정식, ^{3)윤정필}
^{1)동신대학교 수소에너지학과, ^{2)동신대학교 광전자공학과, ^{3)(주)퓨전정보기술}}}</sup></sup></sup></sup></sup>

A Study about changing characteristics of the Polymer Membrane using electron beam

^{1)Gwangyeon Jeon, ^{1)Hongjun Chol, ^{1)Younghoon Yun, ^{1)Insu Cha, ^{2)Jongsik Chol, ^{3)Jeongphil Yoon}}}}}}

^{1)Dong shin university department of hydrogen energy, ^{2)Department of opto-electronics, ^{3)Fusion Information Technology}}}

Abstract - 고분자 전해질 연료전지(PEMFC, polymer electrolyte membrane fuel cell)는 수소이온특성을 갖는 고분자막을 전해질로 사용하는 연료전지로서 무공해 차량의 동력원, 가정용 발전, 우주선용 전원, 군사용 전원 등 매우 다양한 분야에서 사용되어질 것으로 사료된다. 하지만 현재 높은 가격과 짧은 수명 등의 문제로 상용화에 이르지 못하고 있다. 고분자전해질 연료전지의 스택 가격을 부품별로 조사하여 보면 분리판이 전체 스택가격의 60% 정도가 가장 높은 비중을 차지하며 기계확산층으로 사용되는 탄소재료가 12%, 전해질이 10%, 촉매가 8% 정도를 차지한다. 촉매 또한 저가의 비귀금속 촉매를 개발하거나 백금 촉매의 성능을 향상시켜 촉매 사용량을 낮춤으로써 가격을 낮추기 위한 연구가 진행되어지고 있으며 전해질로 사용하는 고분자막도 가격이 매우 높은 Nafion 대신 저가 고분자를 개발하거나, 또는 가능한 얇은 전해질을 사용하기 위한 노력이 이루어지고 있다. 하지만 아직까지는 뚜렷한 진척성과가 없는 것으로 알려져 있다. 그래서 본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지의 고분자 Membrane의 특성을 향상시키고 또한 박막의 배양성과 특성에 대해서 고찰해 보고자한다.

1. 서 론

화석에너지의 고갈과 환경문제가 대두되면서 화석에너지를 대체할 에너지의 중요성이 더욱 부각되고 있다. 많은 대체에너지 중에서 고분자 전해질 연료전지는 수소이온교환 특성을 갖는 고분자막을 전해질로 사용하는 연료전지로서 Solid polymer electrolyte fuel cell(SPEFC), solid polymer fuel cell(SPFC), polymer electrolyte fuel cell(PEFC), 또는 polymer electrolyte membrane fuel cell(PEMFC) 등의 다양한 이름으로 불리고 있다. 다른 형태의 연료 전지에 비하여 작동온도가 낮은 고분자 전해질 연료전지는 효율이 높고 전류밀도 및 출력밀도가 크며 시동시간이 짧은 동시에 부하 변화에 대한 응답특성이 빠른 특성이 있다. 특히 전해질로 고분자 막을 사용하므로 전해질 손실이 없고 기존의 확립된 기술인 메탄올 개질기의 적용이 가능하며, 반응기체 압력변화에도 덜 민감하다. 또한 디자인이 간단하고 제작이 쉽고 연료전지 본체 재료로 여러 가지를 사용할 수 있는 동시에, 부피와 무게도 작동원리가 같은 인산 연료전지에 비해 작다. 이러한 특성이외에도 다양한 범위의 출력을 낼 수 있는 장점이 있다. 전자빔은 정밀용접, 식품살균, 폴리머가공, 금속 등의 표면 처리, 반도체의 표면 증착 등 기술적 측면에서도 많은 분야에서 사용되어 지고 있으며 이를 이용한 물질의 개질 반응은 주로 실온과 상압에서 이루어지기 때문에 기존의 열에너지가 필요치 않으며 공정도 대폭 간소화시킬 수 있다. 본 연구에서는 이러한 이점을 가지고 있는 전자빔을 고분자 Membrane과 접촉하여 전자빔에 의해 증착된 박막의 증착변수에 따른 성장특성을 연구하고 증착속도, 증착온도 등의 변화에 따른 박막의 우선배양성, 표면형상을 통하여 박막의 물성을 알아본다.

2. 본 론

2.1 Electron beam

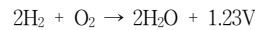
텅스텐과 같은 금속(필라멘트)으로 고온으로 가열하면 자유전자의 운동에너지가 커지며 금속체 밖으로 탈출해 나가는 열 전자 방출이 일어나는데 이렇게 방출된 수많은 전자가 같은 방향으로 고속 운동하는 전자의 흐름을 전자빔이라 한다.

전자빔은 직류 고전압 발생회로를 이용하여 직류 고전압을 발생시켜 수백에서 수천kV의 고에너지 얻을 수 있도록 설계되어 있다. 그 구성은 TV브라운관과 매우 흡사하지만, 주된 차이는 TV브라운관의 경우 전자를 가속하는 전압이 수십kV정도에 불과한 반면에 전자빔은 언급한 바와 같이 수백에서 수천kV의 전압을 사용한다. 또한 TV브라운관에서는 가속된 전자가 형광면에 충돌하여 발광, 영상을 만들지만, 전자빔은 광속도에 가깝게 가속된 전자들이 수십μm의 박막을 통과하여 대기 중으로 방출되어서 처리물체에 조사된다. 전자빔의 주요구성 기기는 직류고전압

발생장치, 전자총 및 가속관, 주사관 및 조사창, 제어계부 등으로 이루어져 있다. 고전압정류기는 고전압 정류기, 전자빔 분사기를 가진 가속관, 분사기의 필라멘트 전압을 조정하는 제어회로 및 전자빔 추출 시스템 등과 같은 여러 구성성분들과 연결되어 있다. 고전압 정류기는 전자빔을 발생하고 전자빔을 가속시키는 전위차 전기장을 발생시키도록 설계되어 있다. 가속관은 고에너지 전자빔을 발생시키고 가속시키는 가속시키는 조건을 제공하고 내부는 전자빔의 손실을 최대한 줄이기 위해서 지공을 유지되도록 한다. 또한 가속관은 원판 전극들이 사이에 장착된 세라믹링들을 서로 접촉시킨 긴 관으로 되어 있으며, 하부는 진공시스템에 연결된다. 전자분사기는 음극과 양극기능을 하는 가속관의 1차 전극으로 구성되어 있고, 음극의 구성은 LaB₆재질로 된 10mm 직경의 타블렛 형태의 음극, 텅스텐필라멘트 형태의 가열기, 평평형 준 음극으로 되어 있는 것이 일반적이다. 빔추출장치의 기능은 가속된 전자의 형성 및 통과와 조사창을 통해서 대기 중으로 전자빔을 추출하는 것이다. 그 구성요소는 가속된 전자들을 집속시키는 자기렌즈, 진공개이트, LF(low frequency)와 HF(high frequency) 스캐닝 코일 및 추출장치로 구성된 diffraction device 등이 있다. Diffraction system의 원리는 2개의 전자석이 빔을 상호 직각방향으로 조사창의 호일 상에 스캐닝한다. 제어시스템의 기능으로는 가속기 스위치의 개·폐, 운전방식과 운전상태유지, 운전 중 가속기 시스템의 상태를 진단, 화면상에 시스템의 주요변수 및 상태표시, 제어프로그램의 수정 및 개선 등이 있다.

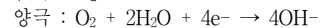
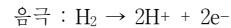
2.2 고분자 전해질 연료전지

연료전지란 연료가 가지고 있는 에너지를 화학반응에 의해 직접 전기 에너지로 변환하는 것으로 예를 들면 아래와 같이 수소와 산소로부터 물이 생성되는 반응 즉 수소의 연소반응을 이용해 전기에너지를 얻는 것이다.



고체고분자전해질인 불소계 이온교환막의 양측에 백금을 20~55% 정도 담지한 탄소와 이온교환수지의 혼합물로 된 가스 확산 전극층 그 외 측에 탄소계 재료로 된 가스 확산층이 적층되고, 음극 측에 수소나 개질 가스, 양극 측에 공기 또는 산소를 공급한다.

음극에서는 수소로부터 전자가 해리되어 프로톤H⁺가 나온다. 프로톤 H⁺는 음극촉매를 덮고 있는 이온교환수지, 이온교환막, 양극촉매를 덮고 있는 이온교환수지로 이동해 양극 촉매표면에 도달한다. 한편전자는 탄소재료 및 외부회로를 따라서 양극 측으로 이동해 양극 촉매표면에 도달한다. 양극촉매표면에서는 이들 프로톤과 전자와 양극 측에 공급된 산소가 반응해 물이 생성된다.



반응을 원활히 진행시키기 위해서는 촉매가 필요하며 촉매로는 백금촉매를 담지한 탄소전극 등이 사용되고 있다. 이와 같은 연료전지는 차세대 클린에너지시스템으로 주목받고 있는 기술로 수소 천연가스 메탄올 등 석유 대체에너지의 화학반응을 이용한 발전기술이다. 석유나 천연가스 등 화석연료를 연소하는 발전시스템과 비교하면 NOx(질소산화물)와 SOx(황산화물)의 배출이 매우 적고 소음, 진동과 같은 문제도 없으며, 환경부하가 낮은 발전시스템으로 가정용 신규 병합발전으로서 기대가 크다.

연료전지에 사용되는 고분자 멤브레인은 재료의 특성상 불소계와 부분 불소계, 비불소계로 나뉜다. 불소계 고분자막은 주로 DuPont 사의 Nafion막이다. Nafion 이외에도 같은 퍼플루오르술폰산계 전해질 소재가 개발되어 있지만 기본적인 분자 구조는 거의 동일하다. 이온 교환기는 주로 술폰산기이고, -COOH기로 된 소재도 있다. 이들 이온 교환막의

특징은 물속에서 미세 상분리가 일어나 있고 특히 비가교된 점이다. 부분 불소계의 경우 Ballard Power System사에서 a,b,b-trifluorostyrene 단량체와 기능기가 치환된 a,b,b-trifluorostyrene comonomer로부터 Ballard Advanced Materials Third Generation (BAM3G)막을 얻었다. 그 외에도 PTFE, poly(fluorovinylidene)^[1], poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene)^[2]의 표면위에 감마선 조사 등을 통해 기능기를 갖는 사슬을 그래프트시킨 막에 대한 연구가 발표되었다. 비불소계의 경우 고분자 소재류와 복합소재류로 나뉘어지며 고분자 소재류에서는 폴리아미드계, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리술폰계, 폴리테트라에론, 폴리벤즈이미다졸, 폴리포스파진 등의 소재를 사용한 연구들이 주류를 이루고 있다.

비불소계 고분자 소재들에 대한 연구는 주로 내열성 고분자를 기본 골격으로 하고 여기에 극성기를 도입하여 고분자 전해질로서의 기능을 부여한 것이다. 극성기 도입에 의해 내열성은 낮아지지만 보통 기본골격의 내열성을 반영하여 200~400 °C의 내열성을 갖게 된다. 프로톤 전도성은 이온 교환 용량당 전도율로 생각하면 강한 전자흡인기를 가지고 있는 Nafion류에는 미치지 못하나 우수한 기계적 특성을 갖는 재료는 이온 교환용량을 높여도 고분자 전해질막으로서 기능을 나타내므로 Nafion류보다 높은 전도도를 나타내는 재료도 보고되고 있다. 폴리이미드계열인 Sulfonated polyimide (S-PI) 막은 술폰산기를 갖고 있는 diamine과 dianhydride의 축합 반응으로부터 얻는다. 얻어진 naphthalenic계 S-PI 막은 Nafion 117보다 수소 기체투과는 3배 정도 낮으면서 Nafion과 비슷한 cell 성능을 보이지만, 3,000시간 정도의 수명 안정도를 보이고 있다. 이는 sulfonated polyimide sequence의 가수분해에 의해 사슬이 끊어져 기계적 강도가 낮아지기 때문으로 보인다.

폴리페닐렌옥사이드 계열의 경우 전기중합방법으로 치환된 phenol을 이용해 sulfonated poly(phenylene oxide) (S-PPO)가 제조된다. 이 반응에 2-allylphenol을 넣어주면 열에 의해 가교를 시킬 수도 있다. 이 막은 Nafion 117이나 Dow 막보다 더 높은 메탄올 barrier 성능을 보이고 있을 뿐 아니라 두께를 0.2~0.3 μm로 얇게 할 수 있는 장점이 있다.^[3] Sulfone기가 phosphonic기로 바뀐 poly(dimethylphenylene oxide) phosphoric acid 막은 25 °C에서 Nafion 117보다는 낮은 성능을 보였으나, 100~150 °C에서 Nafion보다 높은 성능이 보고되었다.^[4]

폴리술폰은 phenyl ring이 ether기와 sulfone(-SO₂-)기에 의해 교대로 연결된 고분자로, 상업적으로 poly(arylether sulfone) Udel (polysulfone, PSU)와 Victrex (polyethersulphone, PES)가 있다. 위의 고분자를 직접 술폰화하면 공정에 따라 2 종류의 sulfonate PSU (S-PSU)를 얻는다. 즉, bisphenol-A의 ether 결합의 ortho위치에 sulfonation이 되거나,^[5] 가수분해의 영향을 덜 받는 diarylsulphone 위치에 sulfonation을 시킬 수 있다. 전자의 경우는 30%의 sulfonation만해도 물에 녹으므로, 연료전지용 막으로의 응용가능성은 낮으나, 후자의 방법은 65%의 sulfonation이 넘어야 물에 녹으므로, 전해질막으로 사용가능성이 있다. 한편, propylidene기가 불소화되어 있는 경우와 sulfonated PES (S-PES)인 경우는 막이 물에 매우 안정하다. 원하는 이온 전도도를 갖기 위해서는 많은 양의 sulfonation이 필수적인데, sulfonation이 많이 될수록 막은 약해지게 된다. S-PES의 경우는 90%까지 sulfonation을 시켜야 Nafion의 전도도도 값과 비슷해지는데, 이 경우 400%까지 팽윤이 일어나 기계적 강도가 매우 낮아진다. 이를 해결하기 위해서, 활성화된 술폰산기를 적절한 diamine을 이용해 가교시켜 50% 정도로 팽윤을 줄였으나, 전도도도 함께 감소하는 것으로 보고되었다. Poly(arylether ketone)은 ether와 carbonyl로 phenyl기를 연결한 고분자로, 가장 일반적인 소재로는 Victrex PEEKTM으로 알려진 polyetherketone(PEEK)이다.

Hoechst/Aventis/Axiva 사는 PEEK를 직접 sulfonation시켜 막을 얻었다. 60%의 sulfonation을 통해 실온에서 6×10⁻²S/cm의 이온 전도도를 얻었고, 50°C에서 PEFC 운전은 4,000 시간 정도의 안정도를 보였다. 기계적 강도를 높이기 위해 120 °C에서 가교시켰더니, 30%의 술폰산기가 sulfone기로 바뀌었고 Nafion막과 같은 정도의 기계적 강도를 얻을 수 있었다. (S-PEEK). 한편, 미국 Maxdem 사는 Poly-X 2000이라는 이름으로, poly(4-phenoxy benzoyl-1,4-phenylene) (PPBP)를 sulfonation시켜 막을 제조하였다

이 막은 poly(p-phenylene)계 주사슬에, PEEK와 같은 결사슬 구조를 하고 있는데, 이 막은 S-PEEK에 비해 높은 수축 특성과 프로톤 전도도를 갖고 있는데, 이는 유연한 sulfonic기가 있는 side chain에 기인한다. 100 °C 이상에서도 탈수영향을 덜 받는 것으로 기대되고 있다. 이와 같이 높은 온도에서 탈수 영향을 덜 받는 특성은, 전도도가 탈수에 크게 영향을 받는 Nafion 막이나, S-PEEK에 비해 신소재로의 가능성이 매우 높다.

e) 폴리벤즈이미다졸

Powers and Serad사는 열안정성을 증가시키기 위해 polybenzimidazole (PBI)을 직접 sulfonation 시켰으나, 막이 부서지기 쉬워서 연료전지용 막으로의 응용이 어려웠다.^[6] 따라서, PBI backbone에 sulfonation기를 갖는 사슬을 그래프팅해서^[7] 막을 제조하였다. 75%의 sulfonation을 한 경우, Nafion 117과 비슷한 성능을 보이나, 막의 수축 능력이 매우 낮은 120~200 °C에서, 수분이 없는 경우 막의 수축이 너무 커서 연료전지

의 응용은 어려웠다.

f) 폴리포스파진

Polyphosphazene은 화학적, 열적 안정성이 높은 물질이다. Sulfonated PP는 UV에 의해 가교 결합이 가능한 OP=N- 기가 주쇄에 있고, 이온 교환기와 갖고 있어, 열적 안정성이 높을 뿐 아니라, 다양한 소재로의 응용 가능성이 높다. S-PP는 가교 유무에 따라, 전도도는 비슷하였는데, 프로톤 전도도가 기존 Nafion 117보다 30% 정도 낮은 문제점이 있고, 76 °C에서 메탄올에 녹는 문제점이 있다. 비록 가교된 S-PP가 173 °C까지 안정하긴 하나, 막 자체로 120~200 °C 사이의 운전에는 적합하지 않았다.^[8]

3. 고찰

Electron-beam reduction method for preparing electrocatalytic particles for membrane electrode assemblies (MEA) 논문에서는 electron-beam을 이용하여 PEMFC 시스템들의 효율과 성능은 물론 대부분 촉매 입자들의 성질과 특성, 그리고 미립자의 분포 등이 측정된다고 쓰여져 있다. 새로운 프로톤 전도성 고분자막의 전기 화학적 특성이나 연료전지의 특성은 현재로서는 불소수지계 전해질막에 필적하고 있으나 라디칼에 대한 안정성이나 연료전지에 응용했을 때의 장기 안정성에 대하여는 충분한 정보가 없다. 한편 연료전지에 있어서 전해질막 외에도 고분자의 역할은 막과 촉매층사이의 접촉 저항을 낮추는 일로 성능 증가를 위해 매우 중요하고 접촉 저항을 줄여주어야 한다. 이유는 연료극에서 생성된 프로톤이 고분자 전해질막으로 쉽게 이동할 해서 프로톤 전도도를 증가시켜 궁극적으로는 연료전지 전체의 효율을 높이기 위해서이다. 이를 위해 프로톤을 전달할 수 있는 고분자 소재가 촉매층에 도입되어야 하고, 촉매의 활성을 방해하지 않으면서도, 특성이 다른 프로톤 전해질막과의 접촉을 유지해야 하는 역할을 해야 한다. 이를 위해 프로톤을 전달할 수 있는 고분자 소재가 촉매층에 도입되고 있으나, 촉매의 활성을 방해하지 않으면서도, 특성이 다른 프로톤 전해질막과의 접촉을 유지해야 하는 역할을 해야 한다. PEFC의 성능 개선을 위해 전극과 분리판의 계면에서 일어나는 접촉 저항을 줄여주기 위한 연구가 수행되어진 바 있다. 직경 5 mm의 장치용 이용하여 표면의 거칠기를 Ra=0.1~10 mm가 되도록 만들어 주고 산처리해 해중으로써 접촉 면적을 증가시킴으로 접촉 저항을 줄여주었다고 보고되고 있다. 본 연구에서는 위의 논문을 바탕으로 electron beam을 이용하여 고분자 membrane의 특성변화에 대해서 고찰하였다.

4. 결론

비록 Electron-beam의 가격은 고가이지만 그 생산성은 기존의 열에너지 및 자외선에 비해 월등히 높기 때문에 대량생산이 적용되는 분야에서는 기존의 기술과 비교하여 경제성이 충분히 나타난다. 멤브레인의 보다 정확한 특성파악을 위하여 전자빔을 이용하였고 고분자 멤브레인의 안정성 및 특성변화, 저항성, 연료전지에 응용했을 때의 문제점 등을 연구, 고찰하고자 하였다.

[참고 문헌]

- [1] S. D. Flint and R. C. T. Slade, Investigation of radiation-grafted PVDF-g-polystyrene-sulfonic-acid ion exchange membranes for use in hydrogen oxygen fuel cell, Solid State Ionics, 97, 299, 1997
- [2] F. N. Buchi, B. Gupta, O. Haas, and G. G. Scherer, Study of radiation-grafted FEP-G-polystyrene membranes as polymer electrolytes in fuel cells Electrochim. Acta, 40, 345, 1995
- [3] A. Kuver and K. Potje-Kamloth, Comparative study of methanol crossover across electropolymerized and commercial proton exchange membrane electrolytes for the acid direct methanol fuel cell, Electrochim. Acta, 43, 2527, 1998
- [4] R. Bouchet and E. Siebert, Proton conduction in acid doped polybenzimidazole, Solid State Ionics, 118, 287, 1999
- [5] R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer, and R. Mulhaupt, J. Partially sulfonated poly(arylene ether sulfone) - A versatile proton conducting membrane material for modern energy conversion technologies Membrane Sci., 83, 211, 1993
- [6] T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui, and N. Ogata, Proton-conducting polymers derived from poly(ether-etherketone) and poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene) Solid State Ionics, 106, 219, 1998
- [7] X. Glipe, M. El. Haddad, D. J. Jones, and J. Roziere, Synthesis and characterisation of sulfonated polybenzimidazole: a highly conducting proton exchange polymer, Solid State Ionics, 97, 323, 1997
- [8] Q. Guo, P. N. Pintau, H. Tang, and S. O'Connor, J. Sulfonated and crosslinked polyphosphazene-based proton-exchange membranes, Membrane. Sci., 154, 175, 1999