

방사선 그래프트 PFA-폴리스티렌 멤브레인으로 제조한 직접 메탄올 연료전지용 MEA의 성능과 특성

강제구^{†††} · 백동현^{†*} · 김상경[†] · 임성엽[†] · 정두환[†] · 박영철[†] · 신준화^{††} · 강필현^{††} · 노영창^{††} · 설용건^{†††}

[†]한국에너지기술연구원 연료전지연구단

^{††}한국원자력연구원 정읍방사선과학연구소 방사선공업환경연구부

^{†††}연세대학교 화공생명공학과

(2009년 4월 20일 접수: 2009년 5월 25일 채택)

Characterization and Performance of MEA for Direct Methanol Fuel Cell Prepared with PFA Grafted Polystyrene Membranes via Radiation-Grafting Method

Segoo Kang^{†,††}, Dong-Hyun Peck^{†*,}, Sang-Kyung Kim[†], Seongyop Lim[†], Doohwan Jung[†], Young-Chul Park[†], Junhwa Shin^{††}, Phil-Hyun Kang^{††}, Young-Chang Nho^{††}, and Yonggun Shul^{†††}

[†]Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Energy Research, 102 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 305-343, Republic of Korea

^{††}Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute, 1266 Sinjeong-dong, Jeongeup-si, Jeollabuk-do 580-185, Republic of Korea

^{†††}Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 262 Seongsanno, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Republic of Korea

(Received April 20, 2009 : Accepted May 25, 2009)

초 록

DMFC (Direct Methanol Fuel Cell)용의 새로운 고분자 전해질 멤브레인을 개발하기 위하여 스티렌 단량체를 poly(tetrafluoroethylene perfluoropropyl vinyl ether) (PFA) 필름에 그래프트 중합 반응시킨 후에 술폰화 반응을 진행하였다. γ -ray를 이용하여 방사선 그래프트 중합 반응시킨 방사선 그래프트 필름의 술폰화 반응은 chlorosulfonic acid/dichloroethane (5 v/v%) 혼합 용액에서 진행하였다. PFA 그래프트 폴리스티렌 멤브레인 (PFA-g-PSSA)의 화학적, 물리적, 전기화학적 및 형태의 특성은 푸리에 변환 적외선 분광기 (FTIR), 이온전도도 측정기 및 주사전자현미경 (SEM)으로 분석하고 함수율과 메탄올 투과도도 측정하였다. PFA-g-PSSA 멤브레인으로 제조한 MEA의 단위전지 성능을 평가하였고, 전지의 셀 저항은 임피던스 분석 장치를 이용하여 측정하였다. PFA-g-PSSA 멤브레인으로 제조한 MEA는 Nafion 112로 제조한 MEA보다 우수한 DMFC 성능을 나타내었다.

Abstract : In order to develop a novel polymer electrolyte membrane for direct methanol fuel cell (DMFC), styrene monomer was graft-polymerized into poly(tetrafluoroethylene perfluoropropyl vinyl ether) (PFA) film followed by a sulfonation reaction. The graft polymerization was prepared by the γ -ray radiation-grafting method. Subsequently, sulfonation of the radiation-grafted

*E-mail: dhpeck@kier.re.kr

film was carried out in a chlorosulfonic acid/1,2-dichloroethane (2 v/v%) solution. The chemical, physical, electrochemical and morphological properties of the radiation-grafted membranes (PFA-g-PSSA) were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The water uptake, ionic conductivity, and methanol permeability of the PFA-g-PSSA membrane were also measured. The cell performances of MEA prepared with the PFA-g-PSSA membranes were evaluated and the cell resistances were measured by an impedance analyzer. The MEA using PFA-g-PSSA membranes showed superior performance for DMFCs in comparison with the commercial Nafion 112 membrane.

Keywords : Direct methanol fuel cell (DMFC), Poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoropropyl vinyl ether) (PFA), Radiation grafting, Polymer membrane

1. 서 론

에너지 밀도가 높은 액체 메탄올을 연료로 사용하는 직접메탄올 연료전지 (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) 는 가스를 연료로 사용하는 다른 형태의 연료전지에 비해 취급이 용이하고, 장치가 간단하여 소형화 할 수 있다는 장점으로 인하여 노트북이나 핸드폰 등 휴대용 전원으로 활용하기 위한 개발이 활발하게 이루어지고 있다.¹⁾ 그리고 DMFC는 액체인 메탄올을 연료로 사용하기 때문에 메탄올의 낮은 산화반응 속도와 전해질 멤브레인의 높은 메탄올 투과도 등의 단점을 해결하기 위하여 메탄올 산화용 고효성 촉매와 낮은 메탄올 투과성 고분자 전해질 멤브레인의 개발을 활발히 진행하고 있다.^{2,3)}

고분자 전해질 멤브레인은 DMFC의 멤브레인/전극 접합체 (Membrane Electrode Assembly, MEA)의 성능에 큰 역할을 하는 중요 부품에 속한다. 일반적으로 고분자 전해질 멤브레인으로는 과플루오르화 술폰산 구조의 상용 Nafion 멤브레인 (DuPont)이 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 상용 Nafion 멤브레인은 고가격, 높은 메탄올의 투과도, 낮은 작동 온도 (< 80°C), 높은 가습의 유지 등의 단점이 있다.⁴⁾ 이러한 문제점을 극복하기 위해 나피온 멤브레인을 개량하거나 새로운 고분자 전해질 멤브레인의 개발에 많은 노력을 쏟고 있다. 예를 들면, 기존의 나피온 멤브레인과 무기물 입자의 복합화⁵⁾, 나피온 멤브레인 표면에 유기물 층을 코팅하는 공정⁶⁾ 등을 이용하여 나피온 멤브레인을 개량하거나 탄화수소계 멤브레인,⁷⁾ 유기-무기 하이브리드 멤브레인,⁸⁾ 방사선 그래프트 멤브레인^{3,9,10)} 등과 같은 신규 고분자 멤브레인을 개발하고 있다. 이러한 멤브레인은 이온전도도를 높이고 메탄올 투과도를 낮추어 고농도 메탄올을 사용할 수 있도록 하는 것을 목적으로 하고 있다.

위의 방법들 중에서 방사선 그래프트 공정은 단량체를 고에너지 방사선을 이용하여 고분자 필름에 반응시킨 후에 새로이 형성된 고분자를 술폰화 반응시키는 비교적 간단한 공정으로 수소이온 전도 고분자 멤브레인을 제조하는 방법

이다. 이러한 공정에서는 화학 개시제나 촉매를 사용하지 않기 때문에 촉매잔사가 존재하지 않고, 기존의 상용 고분자 필름에 그래프트되는 고분자의 양은 방사선 조사량으로 제어할 수 있으므로 제조 공정이 간단하고 재현성 있게 고분자 멤브레인을 제조할 수 있다는 장점이 있다.^{10,11)}

본 연구에서는 방사선 조사 방법으로 poly (tetrafluoroethylene perfluoropropyl vinyl ether) (PFA) 필름에 그래프트되는 스티렌의 함량을 방사선 조사 시간으로 조절하고, 술폰화 반응을 시킨 고분자 전해질 멤브레인으로 MEA를 제작하여 DMFC 성능을 측정하였다. 스티렌의 함량에 따른 고분자 멤브레인의 두께와 미세 구조의 차이를 주사전자 현미경 (SEM)으로 관찰하였고, PFA 필름에 그래프트된 스티렌과 술폰산기는 푸리에 변환 적외선 분광기 (FTIR)로 분석하였다. 고분자 멤브레인의 함수율과 MEA 성능에 직접적인 영향을 미치는 이온전도도와 메탄올 투과도를 측정하여 상용 Nafion 112와 비교하였다. 스티렌 그래프트율이 다른 고분자 멤브레인과 상용 Nafion 112 멤브레인으로 MEA를 제조하여 DMFC 단위전지의 성능을 측정하고, 단위전지의 임피던스 값을 비교 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 고분자 전해질 멤브레인의 제조

DMFC용 고분자 전해질 멤브레인은 방사선 조사 방법¹¹⁾을 이용하여 상용 PFA 필름에 스티렌을 그래프트시키고, 이를 술폰화 반응시켜서 제조하였다. 실험에 사용된 상용 PFA 필름 ($-(CF_2CF_2)_nCF_2C(OR)F_2-$)은 완전 불소화 고분자로 다른 불소 고분자보다 용접이 높아서 최대 260°C의 온도에서 연속 사용할 수 있으며, 기계적 인장강도 및 전기적 성질이 매우 우수한 것으로 알려져 있다. PFA 필름에 관한 물성은 Table 1에 나타내었다.¹²⁾ 두께가 25 μm 인 상용 PFA 필름 (Universal, Japan)을 아세톤으로 충분히 세척한 뒤, 60°C 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조한 PFA 필름을 styrene/

Table 1. Property of PFA film

Film	Density (g/cm ³)	Melting point (°C)	Continuous using temperature (°C)	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation Rate (%)	Dielectric constant	Volume resistance (Ω·cm)
PFA	2.12 ~2.17	300 ~317	260	280 ~315	280 ~300	2.1	>10 ¹⁸

dichloromethane (60 : 40) 용액에 침지시킨 후에 질소를 채우고, 필름이 침지된 용기를 Co⁶⁰ γ-ray로 10 kGy/h의 조사 선량율로 5, 10 및 25 시간 동안 조사하였다. 폴리스티렌이 그래프트된 필름을 dichloromethane으로 세척한 후, 60°C 진공 오븐에서 12시간 건조시켰다. 제조한 고분자 멤브레인 (PFA-g-PS)에 그래프트된 스티렌의 그래프트율 (Degree of grafting, DOG)은 식 (1)로 구하였다.

$$\text{DOG}(\%) = [(W_g - W_o)/W_o] \times 100 \quad (1)$$

여기에서 W_o는 그래프트 반응을 하기 전의 PFA 필름의 무게이고, W_g는 그래프트 반응 후의 PFA 필름의 무게이다.

PFA 필름에 그래프트된 스티렌의 DOG는 5, 10, 25시간동안 조사하였을 때 각각 27%, 53%와 82%였다.

PFA-g-PS 멤브레인의 술폰화 반응은 chlorosulfonic acid/1,2-dichloroethane (2 v/v%) 혼합용액에서 24시간 동안 상온에서 침지하여 그래프트된 폴리스티렌의 벤젠 고리에 클로로 술폰기를 도입시킨다. 필름을 1,2-dichloromethane와 증류수로 여러 차례 세척한 후, 80°C의 증류수에 12시간 동안 담가 가수분해시켰다. 가수분해된 고분자 멤브레인은 증류수로 세척하고, 70°C의 진공오븐에서 건조시켰다. 본 연구에서 제조된 고분자 멤브레인 (PFA-g-PSSA)은 폴리스티렌의 DOG가 27%인 것은 PF25-SS27, 53%인 것은 PF25-SS53, 82%인 것은 PF25-SS82로 표시하였다. 여기에서 사용한 PFX-SSy 표시에서 x와 y는 각각 PFA 필름 두께와 폴리스티렌의 DOG를 나타낸다.

2.2. 촉매 슬러리와 MEA의 제조

연료극 촉매 슬러리는 PtRu/Carbon black (Pt : Ru = 41.1 : 32 wt%, Tanaka Kikinzoku Group, Japan) 촉매에 10 wt% 나피온 용액 (DuPont)과 프로판올을 넣고 촉매와 2가지 용액이 잘 혼합되도록 초음파 교반기로 교반하여 제조하였다.¹³⁾ 제조한 촉매 슬러리는 카본 종이 (Toray, TGP 060, Japan)에 촉매 담지량이 2 mgPt/cm²이 되도록 조절하여 코팅하였다. 공기극 슬러리는 Pt/Carbon black (Pt = 67 wt%, Tanaka Kikinzoku Group, Japan) 촉매를 사용하여 연료극 촉매 슬러리와 같은 방법으로 제조하였다. 공기극 촉매 슬러리는 촉매 담지량이 2 mgPt/cm²이 되도록 조절하여 카본 종이 (SGL 25BC, Germany)에 코팅하였다.

촉매가 코팅된 전극은 70°C의 전기 오븐에서 건조시킨 다음 hot pressing 방법으로 고분자 전해질 멤브레인과 접합하였다. Hot press의 온도를 150°C로 일정하게 조절한 상태에서 단위 면적당 50 kg/cm²의 압력으로 1분간 열간 압착하여 MEA를 제조하였다. 이러한 방법으로 제작한 단위전지의 활성 전극 면적은 9 cm²이다.

2.3. 고분자 멤브레인, MEA 및 단위전지의 특성 평가

폴리스티렌이 그래프트된 PFA 필름 단면의 미세 구조를 주사전자현미경 (SEM, S-4800, Hitachi)으로 관찰하였다. PFA 필름에 그래프트된 스티렌과 술폰산기는 푸리에 변환 적외선 분광기 (FTIR) (Tensor-37, Bruker)를 이용하여 500~4000 cm⁻¹의 파수 (wave number)영역에서 측정하여 확인하였다. 고분자 멤브레인의 함수율 (water uptake)은 고분자 멤브레인을 25°C의 증류수에 24시간동안 담가 수화시킨 후에 꺼내어 멤브레인의 표면에 있는 물기를 제거하여 무게를 측정하고, 식 (2)를 이용하여 구하였다.

$$\text{Water uptake}(\%) = [(W_s - W_d)/W_d] \times 100 \quad (2)$$

여기에서 W_s는 수분을 흡수한 고분자 멤브레인의 무게이고, W_d는 건조한 고분자 멤브레인의 무게를 나타낸다.

이온전도도와 단위전지 MEA의 분극저항은 임피던스 분석기 (IM6ex, Zahner, Germany)를 사용하여 측정하였다. 이온전도도는 고분자 멤브레인을 24시간 동안 증류수에 담가 수화시킨 후에 수화된 고분자 멤브레인의 xy축과 z축면을 임피던스 분석기에 연결된 2 프루브 셀 (2 probe cell)을 사용하여 30°C의 온도에서 측정하였다. 전도도 측정 장치는 직접 제작하여 xy 축 방향으로는 2개의 백금선이 멤브레인(2 × 1 cm²)의 양쪽 끝에 위치하도록 하였고, z축 방향으로는 금 도금 구리판 전극이 멤브레인(0.5 × 0.5 cm²)의 양쪽 방향에 위치하도록 하여 임피던스 분석기로 저항을 측정하였다. 측정된 저항은 식 (3)을 이용하여 이온전도도를 구하였다.¹⁴⁾

$$\text{Ionic conductivity}(S/cm) = (L/R) \times (1/A) \quad (3)$$

여기에서 L(cm)은 두 전극 사이의 길이, R(Ω)은 측정된 저항, A(cm²)는 두 전극이 놓이는 멤브레인의 면적을 나타낸다.

MEA의 분극저항은 주파수 범위를 100 mHz~100 kHz

로 하고, 전압 진폭은 10 mV로 하였으며, 임피던스의 전류는 100 mA/cm²와 350 mA/cm²에서 각각 측정하였다. 이때 단위전지의 온도는 60°C이고, 연료극에 1.0 M 메탄올 수용액을 3 ml/min로 공급하고, 공기극에는 공기를 400 ml/min의 양으로 공급하였다.

단위 전지의 성능은 위와 동일한 양의 연료와 공기를 공급하면서 온도를 각각 30°C에서 80°C까지 조절하면서 평가하였다.

합성한 멤브레인의 메탄올 투과도(methanol permeability)는 제조한 고분자막을 두 챔버 사이에 넣은 후 한쪽에는 1몰의 메탄올 수용액, 다른 한쪽에는 증류수를 145 cm³씩 넣고 시간별로 메탄올이 투과되는 양을 GC (Agilent 6890N network)를 이용하여 1시간 간격으로 측정하였다. 챔버의 크기는 5 × 5 × 5 cm³이고 챔버 사이의 개구는 7.065 cm²로 하였다. 메탄올 투과도(P)는 다음과 같은 식 (4)를 이용하여 계산하였다.

$$P = (C_B \times V \times L) / \{(t - t_0) \times C_A \times A\} \quad (4)$$

여기에서 P(cm²/sec)는 메탄올 투과도이고, C_B는 메탄올이 투과된 쪽 챔버(B)의 메탄올농도, C_A는 메탄올이 투입된 쪽 챔버(A)의 메탄올 농도, V(cm³)는 투과된 메탄올의 부피, L(cm)은 연료전지 막의 두께, t(sec)는 투과가 시작되는 지점의 시간, t₀(sec)는 농도의 변화량이 작아지는 지점의 시간을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PFA-g-PSSA 필름의 합성과 특성 평가

PFA 필름에 폴리스티렌이 그래프트된 고분자 멤브

레인의 미세 구조를 확인하기 위해 멤브레인의 단면을 SEM으로 관찰하였다. PFA 필름에 그래프트된 폴리스티렌의 DOG가 27%, 53% 및 82%로 각각 증가하면 고분자 멤브레인의 두께가 37 μm, 47 μm 및 49 μm로 각각 증가하는 것을 Fig. 1(a, b, c)에서 확인하였다. Fig. 1(d, e, f)는 PFA-g-PSSA 필름의 단면을 고배율로 확대한 SEM 사진이다. Fig. 1(d)에서는 PFA 필름의 구조에 폴리스티렌이 그래프트되어 있는 것을 볼 수 있는데, DOG가 27%로 낮은 경우에는 폴리스티렌이 PFA 필름 구조 안에 다 채워지지 않고 비어있는 공간 사이로 PFA 필름의 골격이 보인다. 그러나 DOG가 증가하여 PFA 필름 안에 많은 양의 폴리스티렌이 그래프트된 PF25-SS53과 PF25-SS82에서는 PFA의 필름 골격이 보이지 않을 정도로 폴리스티렌이 완전히 덮여 있는 것을 확인할 수 있다.(Fig 1(e, f)) SEM 분석을 통하여 제조된 PFA-g-PSSA 멤브레인은 폴리스티렌이 PFA 필름의 안쪽까지 균일하게 그래프트되어 있는 것을 확인하였다.

합성된 고분자 멤브레인의 화학적 구조를 확인하기 위해 PFA 필름, PFA-g-PS 멤브레인 및 PFA-g-PSSA 멤브레인을 FTIR로 분석하였다. Fig. 2(a)는 PFA 필름을 FTIR로 분석한 그래프로 1150-1250 cm⁻¹ 영역에서 흡수되어 강한 띠가 나타나는데, 이는 PFA 필름의 기본 구조인 -CF₂의 신축진동(stretching vibration)에 의한 것이다. Fig. 2(b)는 PFA-g-PS 멤브레인으로 3050 cm⁻¹에서 방향족 고리의 C-H 신축진동(aromatic ring stretching), 1500과 1600 cm⁻¹에서 방향족 고리의 평면진동(plane stretching)과 신축진동이 나타나는데, 이는 스티렌의 벤젠 고리와 관련된 흡수띠에 의한 것

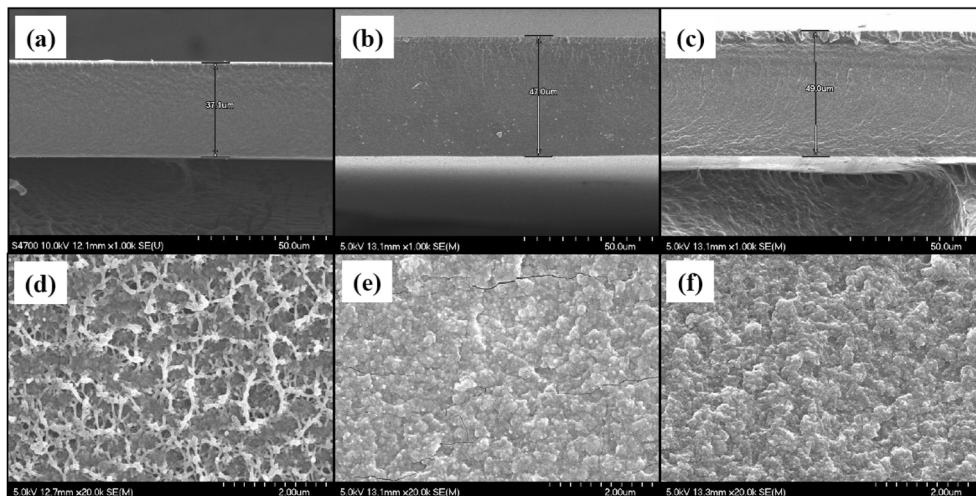


Fig. 1. SEM images of the cross-section of radiation-grafted membranes: (a, d) PF25-SS27, (b, e) PF25-SS53, (c, f) PF25-SS82.

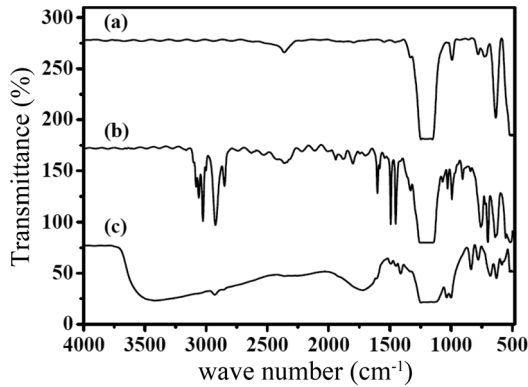


Fig. 2. FTIR spectra of (a) PFA film, (b) PFA-g-PS and (c) PFA-g-PSSA.

이다. 2800-2900과 2900-3000 cm^{-1} 에서는 $-\text{CH}_2$ 의 대칭 (symmetric)과 비대칭 (asymmetric) 신축 띠가 나타나는 것으로 PFA 필름에 스티렌이 그래프트되어 있는 것을 확인할 수 있다. Fig. 2(c)는 3400-3500 cm^{-1} 부근에서 넓은 흡수띠가 생겼는데, 술폰산 그룹의 $-\text{SO}_3\text{H}$ 에 있는 수산기 $-\text{OH}$ 의 신축진동에 의한 것으로 PFA-g-PS 필름에 성공적으로 술폰화 반응이 진행된 것을 확인하였다.^{9,14)}

순수한 PFA 필름은 소수성 (hydrophobic)의 성질을 갖고 있기 때문에 물을 흡수하기 어렵다. 그래서 친수성 (hydrophilic)을 갖는 필름으로 그래프트하여 필름이 물을 함유할 수 있도록 하는데, 이는 그래프트된 PFA 멤브레인에 스티렌을 술폰화 반응시켜서 스티렌의 벤젠 고리에 친수성을 갖는 술폰산기를 치환하여 PFA 필름이 친수성을 갖도록 하는 것이다. PFA 필름에 폴리스티렌의 그래프트율이 증가할수록 친수성을 갖는 술폰산기를 치환할 수 있는 사이트가 증가하고 필름의 water uptake가 높게 된다.¹⁰⁾ Fig. 3에 Nafion 112와 PFA-g-PSSA 멤브레인의 흡수율을 나타내었다. 제조된 PFA-g-PSSA 멤브레인의 흡수율은 Nafion 112의 15.8%보다 더 높은 것을 알 수 있다. 폴리스티렌의 그래프트율이 27%에서 53%로 높아지면서 흡수율이 23.7%에서 63.3%로 증가하였으나, 그래프트율이 82%로 더 증가했을 때는 흡수율이 55.8%로 감소하였다. 일반적으로 폴리스티렌의 그래프트율이 증가할수록 멤브레인의 흡수율도 증가하지만, 실험결과에서는 그래프트율이 82%가 되면 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 원인으로서는 PFA 필름에 그래프트된 폴리스티렌이 필름 안을 가득 채워서 구조를 단단하게 만들어 술폰화 반응이 더 이상 일어나는 것을 방해하여 술폰산기가 적게 치환되었기 때문이다.⁹⁾ 제조된 PFA-g-PSSA 멤브레인에서는 폴리스티렌의 그래프트율이

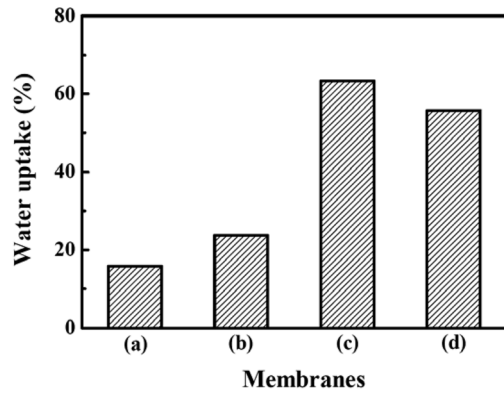


Fig. 3. Water uptake of Nafion 112 and radiation-grafted membranes: (a) Nafion 112 (b) PF25-SS27, (c) PF25-SS53, (d) PF25-SS82.

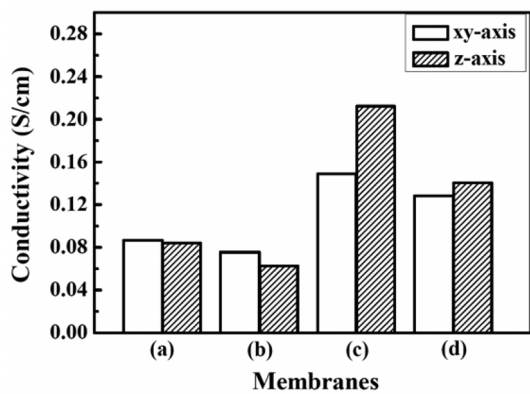


Fig. 4. Proton conductivity of Nafion 112 and radiation-grafted membranes: (a) Nafion 112 (b) PF25-SS27, (c) PF25-SS53, (d) PF25-SS82. Temperature, 30°C; water-saturated state.

53%일 때 술폰화 반응이 잘 진행되어 멤브레인의 흡수율이 가장 높게 나타나는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 PFA-g-PSSA 멤브레인과 Nafion 112의 이온전도도를 나타낸 그림이다. 이온전도도는 수화된 고분자 멤브레인의 xy축과 z축 방향에 대해서 30°C에서 측정하였다. 고분자 멤브레인의 xy축과 z축 방향에 따른 이온전도도는 측정값에서 약간의 차이는 있지만 같은 경향성을 나타내는데, Nafion 112의 xy축 이온전도도는 0.087 S/cm 이고, z축은 0.084 S/cm으로 측정되었다. 제조된 PFA-g-PSSA 멤브레인에서의 이온전도도는 PF25-SS53가 xy축에서 0.15 S/cm와 z축에서 0.21 S/cm로 가장 높게 나타났으며, Nafion 112보다 더 높은 이온전도도를 갖는 것으로 확인하였다. PFA-g-PSSA 필름의 이온전도도는 흡수율의 결과와 마찬가지로 폴리스티렌의 그래프트율이 27%

에서 53%로 증가하면서 이온전도도도 같이 증가하지 만 82%에서는 감소하였는데, 이는 이온전도도가 술폰 산기의 함량에 영향을 받기 때문인 것으로 여겨진다.

합성한 PF25-SS27, PF25-SS53 및 PF25-SS82 멤브레인의 메탄올 투과도는 각각 $1.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $2.63 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 및 $4.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 정도를 나타내었다. 합성한 PFA-g-PSSA 고분자 멤브레인의 그래프트율이 증가할수록 메탄올 투과도는 증가하는 것으로 나타났다. 합성한 PFA-g-PSSA 멤브레인의 메탄올 투과도는 Nafion 112, Nafion 115와 Nafion 117의 메탄올 투과도¹⁵⁾가 각각 $9.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $7.53 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 및

$3.01 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 정도인 것을 고려하면 합성한 PFA-g-PSSA 멤브레인 중에서 PF25-SS27과 PF25-SS53 멤브레인의 메탄올 투과도는 Nafion 112, Nafion 115와 Nafion 117 보다 더 낮고, PF25-SS82 멤브레인의 메탄올 투과도는 Nafion 117 보다 약간 높은 것을 알 수 있었다.

3.2. PFA-g-PSSA 멤브레인의 DMFC 특성 평가

PFA-g-PSSA 멤브레인의 DMFC 특성 평가를 위하여 PFA-g-PSSA 멤브레인으로 제작한 MEA를 단위전지에 장착하여 성능을 측정하였다. 연료극에 1.0M 농도의 메탄올을 3 ml/min으로 흘려주었고, 공기극에 공기를 400 cc/min를 공급하면서 30°C에서 80°C의 온도 범위에서 성능을 측정 하였다. Fig. 5는 PFA-g-PSSA 멤브레인과 Nafion 112로 제조한 MEA의 성능을 60°C와 80°C에서 측정하여 나타낸 전류-전압 곡선이다. 단위전지의 측정결과 PFA-g-PSSA 멤브레인으로 제조한 MEA가 Nafion 112로 제조한 MEA보다 우수한 성능이 나타나는 것을 확인하였다. Nafion 112로 제조한 MEA의 최대 전력 밀도는 60°C와 80°C에서 각각 142 mW/cm²와 170 mW/cm²이다. 여러 종류의 PFA-g-PSSA 멤브레인으로 제조한 MEA의 출력밀도가 Nafion 112를 사용한 경우보다 더 높게 나타났는데, 60°C에서 PF25-SS27이 154 mW/cm², 80°C에서는 PF25-SS53이 207 mW/cm²로 가장 높았다. 30°C에서 80°C까지의 온도 범위에서 0.4 V의 셀전압에서 측정된 MEA의 출력 밀도 값을 Table 2에 나타내었다.

DMFC 성능을 평가한 후에 임피던스 분석장치로 단위전지의 분극 저항을 측정하였다. Fig. 6은 단위전지의 임피던스를 전류밀도를 각각 100 mA/cm²와 350 mA/cm²로 하여 60°C에서 각각 측정된 것이다. 임피던스를 이용하여 측정된 단위전지의 저항¹⁶⁾은 Nafion 112는 0.105 Ωcm², PF25-SS27은 0.093 Ωcm², PF25-SS53은 0.086 Ωcm², PF25-SS82는 0.084 Ωcm²으로 나타났다. 즉 제조한 PFA-g-PSSA 멤브레인을 사용하여 제작한 단위전지의 저항이 모두 Nafion 112 보다 더 낮은 것을 알 수 있었다. 그리고 임피던스의 반원의 크기는 고전류 영역이 저전류 영역보다 작게 나타나는데, 이것은 저전류 영역에서는 활성화 운동 (activation kinetic)이 지배적이고, 고전류 영역으로 갈수록 활성화 운동이 개선되면서

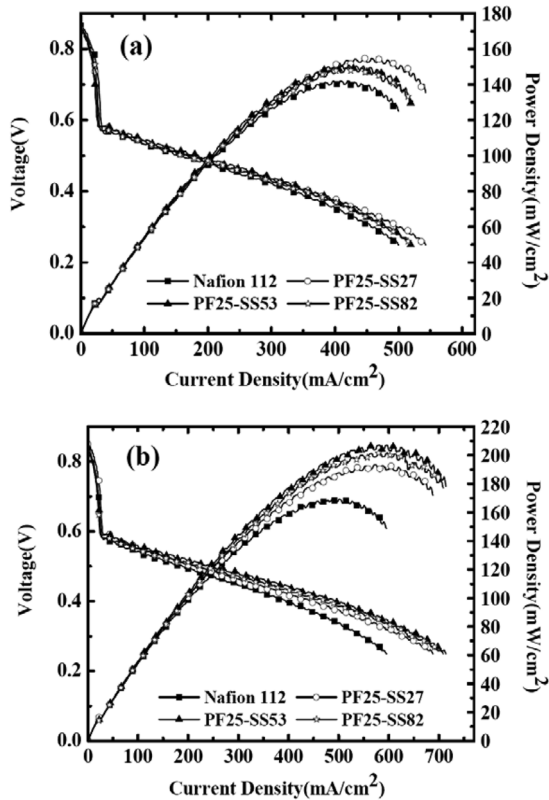


Fig. 5. Polarization curves for the single cell with Nafion 112 and radiation-grafted membranes at (a) 60°C and (b) 80°C.

Table 2. Power density values of Nafion 112 and radiation-grafted membranes at 0.4 V

	30°C (mW/cm ²)	40°C (mW/cm ²)	50°C (mW/cm ²)	60°C (mW/cm ²)	70°C (mW/cm ²)	80°C (mW/cm ²)
Nafion 112	58	83	108	134	152	158
PF25-SS27	59	89	115	144	168	177
PF25-SS53	55	85	112	144	177	198
PF25-SS82	56	81	112	141	169	189

물질전달 (mass transport) 효과가 발생하기 때문이다.¹⁷⁾

저전류 영역인 100 mA/cm²에서 측정된 MEA의 임피던스 결과에서는 반지름의 크기가 서로 비슷하고, 그중에서는 PF25-SS53이 가장 작게 나타났다. 고전류 영역인 350 mA/cm²에서 측정된 임피던스 결과에서는 PFA-g-PSSA 멤브레인으로 제조된 MEA의 반원의 반지름 크기는 비슷한 반면, Nafion 112로 제조된 MEA의 반원의 반지름 크기는 더 크게 측정된 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 5(a)의 전류-전압 곡선의 결과와 같이 PFA-g-PSSA와 Nafion 112로 제조된 MEA의 단위전지의 성능 곡선이 100 mA/cm²에서 53~54 mW/cm²으로 서로 비슷하게 측정된 반면 350 mA/cm²에서는 Nafion 112로 제조된 MEA의 성능곡선이 136 mW/cm²으로 PFA-g-PSSA 멤브레인으로 제조한 MEA의 성능(141~142 mW/cm²) 보다 더 낮게 측정된 결과와 일치하는 것을 볼 수 있다. PFA-g-PSSA 멤브레인의 이온 전도도가 Nafion 112 보다 더 높기 때문에 고전류 영역에서 전하 전달 저항을 나타내는 반원의 크기가 Nafion 112 보다 상대적으로 작게 나타나고, 성능은 더 높게 나타나는 것으로 여겨진다.

4. 결 론

본 연구에서는 DMFC에 적용되는 고분자 전해질 멤브레인을 방사선 조사 방법으로 PFA 필름에 스티렌을 그래프트하고, 술폰화 반응을 시켰다. 방사선 조사 시간에 따라 PFA 필름에 그래프트되는 스티렌의 양을 조절하였고, 제조된 PFA-g-PSSA 멤브레인의 특성을 Nafion 112와 비교하였다. PFA 필름에 스티렌이 균일하게 그래프트되어 있는 것을 SEM 으로 관찰하여 확인하였고, PFA 필름에 스티렌과 술폰산기가 성공적으로 합성된 것을 FTIR 분석으로 확인할 수 있었다. PFA-g-PSSA 멤브레인 중에서 술폰산기를 많이 함유하고 있는 PF25-SS53 멤브레인이 함유율은 63.3%이고, 이온전도는 0.21 S/cm (z축)로 가장 우수한 특성을 보였으며, Nafion 112 보다 더 높은 것을 확인하였다. 합성한 PFA-g-PSSA 멤브레인 중에서 PF25-SS27과 PF25-SS53 멤브레인의 메탄올 투과도는 Nafion 112, Nafion 115와 Nafion 117 보다 더 낮고, PF25-SS82 멤브레인의 메탄올 투과도는 Nafion 117 보다 약간 높은 것을 알 수 있었다. 제조한 PFA-g-PSSA 멤브레인은 Nafion 112보다 높은 이온전도도를 가지므로 MEA 성능도 Nafion 112로 제조된 MEA보다 높은 출력밀도를 나타내는 것을 확인하였다. 이러한 결과로 부터 본 연구에서 제조한 PFA-g-PSSA 멤브레인은 연료 전지용 고분자 전해질 멤브레인으로 주로 사용되고 있는 상용 Nafion 고분자 멤브레인을 대체할 수 있는 좋은 재료로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. C. K. Dyer, 'Fuel cells for portable applications' J. Power Sources, **106**, 31 (2002).
2. X. Ren, T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, 'Methanol Transport Through Nafion Membranes. Electro-osmotic Drag Effects on Potential Step Measurements' J. Electrochem. Soc., **147**, 466 (2000).
3. T. Kallio, K. Kisko, K. Kontturi, R. Serimaa, F. Sundholm, and G. Sundholm, 'Relationship between methanol permeability and structure of different radiation-grafted membranes' Fuel cells, **4**, 328 (2004).
4. V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang, and J. Zhang, 'A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells' J. Power Sources, **169**, 221 (2007).
5. D. H. Jung, S. Y. Cho, D. H. Peck, D. R. Shin, and J. S. Kim, 'Performance evaluation of a Nafion/silicon oxide hybrid membrane for direct methanol fuel cell' J. Power Sources, **106**, 173 (2002).
6. R. Zeng, Z. Pang, and H. Zhu, 'Modification of a Nafion ion exchange membrane by a plasma polymerization process' J. Electroanal. Chem., **490**, 102 (2000).

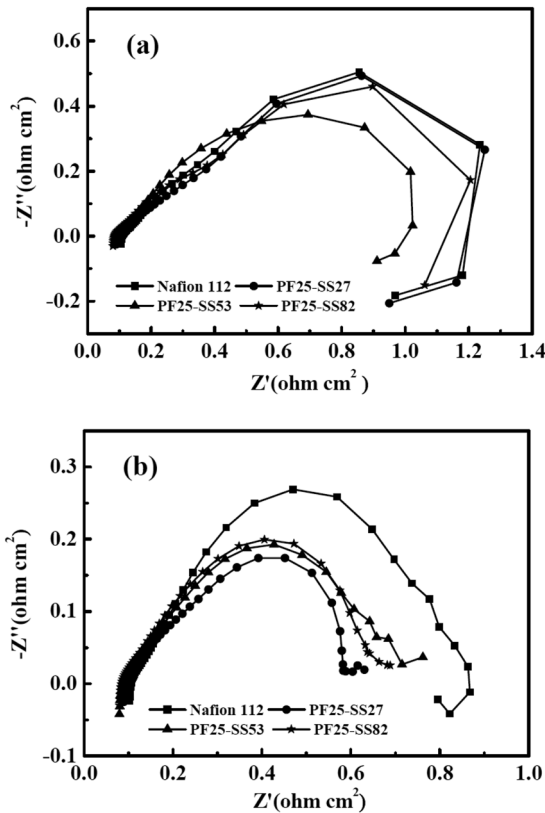


Fig. 6. Nyquist plot of single cells at (a) 100 mA/cm² and (b) 350 mA/cm² at 60°C.

7. K. Miyatake, Y. Chikashige, and M. Watanabe, 'Novel sulfonated poly(arylene ether): a proton conductive polymer electrolyte designed for fuel cells' *Macromolecules*, **36**, 9691 (2003).
8. R. K. Nagarale, G. S. Gohil, V. K. Shahi, and R. Rangarajan, 'Organic-inorganic hybrid membrane: thermally stable cation-exchange membrane prepared by the sol-gel method' *Macromolecules*, **37**, 10023 (2004).
9. K. R. Park, P. H. Kang, and Y. C. Nho, 'Preparation of PFA-g-polystyrene sulfonic acid membranes by the-radiation grafting of styrene onto PFA films' *Reactive & Functional Polymers*, **65**, 47 (2005).
10. J. Chen, M. Asano, T. Yamaki, and M. Yoshida, 'Chemical and radiation crosslinked polymer electrolyte membranes prepared from radiation-grafted ETFE films for DMFC applications' *J. Power Sources*, **158**, 69 (2006).
11. J. H. Choi, P. H. Kang, Y. M. Lim, J. Y. Sohn, J. Shin, C. H. Jung, J. P. Jeun, and Y. C. Nho, 'Preparation and Characterization of Poly(styrenesulfonic acid)-grafted Fluoropolymer Membrane for Direct Methanol Fuel Cell', *Korean Membrane J.*, **9**, 52 (2007).
12. 원종웅, 전준표, 이범재, '탈소고분자의 최근 개발 동향' *고분자 과학과 기술*, **13**, 724 (2002).
13. S. Kang, D. H. Peck, Y. C. Park, S. K. Kim, S. Y. Lim, D. H. Jung, and J. H. Jang, 'Performance of membrane electrode assembly for DMFC prepared by bar-coating method' *J. Korean Electrochem. Soc.*, **11**, 16 (2008).
14. M. M. Nasef, N. A. Zubir, A. F. Ismail, M. Khayet, K. Z. M. Dahlan, H. Saidi, R. Rohani, T. I. S. Ngah, and N. A. Sulaiman, 'PSSA pore-filled PVDF membranes by simultaneous electron beam irradiation: Preparation and transport characteristics of protons and methanol' *J. Membr. Sci.*, **268**, 96 (2006).
15. R. Jiang, H.R. Kunz, and J.M. Fenton, 'Composite silica/Nafion membranes prepared by tetraethylorthosilicate sol-gel reaction and solution casting for direct methanol fuel cells' *J. Membr. Sci.*, **272**, 116 (2005).
16. C. A. Schiller, F. Richter, E. Glzow, and N. Wagner, 'Relaxation impedance as a model for the deactivation mechanism of fuel cells due to carbon monoxide poisoning' *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2113 (2001).
17. R. P. O'hayre, S. W. Cha, W. Colella, and F. B. Prinz, 'Fuel cell fundamentals', 220, John Wiley & Sons, New York (2006).