

방사선을 이용한 ETFE-g-PVBSA/ZrP 막의 제조 및 특성 분석

최지선* · 백가영** · 손준용**** · 신준화*†

*한국원자력연구원 첨단방사선연구소 공업환경연구부,
충남대학교 공과대학 고분자공학과, *한양대학교 공과대학 에너지공학과
(2015년 1월 5일 접수, 2015년 2월 13일 수정, 2015년 2월 27일 채택)

Radiolytic Preparation and Characterization of ETFE-g-PVBSA/ZrP Membranes

Ji Sun Choi*, Ga Young Baek**, Joon-Yong Sohn****, and Junhwa Shin*†

*Research Division for Industry and Environment, Advanced Radiation Technology Institute,
Korea Atomic Energy Research Institute, 29 Geumgu-gil, Jeongeup-si, Jeollabuk-do 580-185, Korea
**Department of Polymer Science and Engineering, College of Engineering, Chungnam National University,
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
***Department of Energy Engineering, College of Engineering, Hanyang University,
222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea
(Received January 5, 2015; Revised February 13, 2015; Accepted February 27, 2015)

초록: 본 연구에서는 방사선의 그래프팅 기술을 이용하여 다양한 그래프트율을 가진 poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene)-g-poly(vinylbenzyl sulfonic acid)(ETFE-g-PVBSA) 막을 제조한 후, 지르코늄 포스페이트(ZrP) 나노 입자를 도입한 ETFE-g-PVBSA/ZrP 막을 제조하였다. ETFE-g-PVBSA 막의 그래프트율이 증가할수록 도입된 ZrP 나노 입자의 함량이 증가하는 것을 관찰하였으며, ETFE-g-PVBSA/ZrP 막의 SEM-EDX와 TEM분석을 통하여 막 내부의 황(S), 지르코늄(Zr) 그리고 인(P) 원소의 상대적 분포도를 측정하여 ZrP 나노 입자가 고르게 분포된 것을 확인하였다. 또한 막의 이온교환용량과 함수율을 그리고 열 중량 분석을 측정하여 도입된 ZrP 나노 입자에 대한 영향을 평가하였으며, 단위전지 성능 평가를 실시하여 도입된 ZrP 나노 입자의 함량에 따른 단위전지 성능 변화를 관찰하였다. 제조된 막에 ZrP 나노 입자를 도입함에 따라 온도가 증가하고 습도가 낮아지는 조건에서 단위전지 성능이 향상되는 것을 확인하였다.

Abstract: In this study, poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene)-g-poly(vinylbenzyl sulfonic acid) (ETFE-g-PVBSA) membranes with various degrees of grafting were prepared by a radiation grafting and ETFE-g-PVBSA/ZrP membranes were then prepared by introducing zirconium phosphate (ZrP) nanoparticles into an ETFE-g-PVBSA membrane. The ZrP nanoparticle uptake of the grafted membranes was found to increase with an increase of degree of grafting (DOG). SEM-EDX was applied to observe the relative cross-sectional distribution of sulfur (S), zirconium (Zr), and phosphorus (P) meanwhile TEM was applied to observe the surface distribution in the ETFE-g-PVBSA/ZrP membrane. The effects of the introduced ZrP nanoparticles were evaluated by measuring the ion exchange capacity (IEC), water uptake, and TGA of the prepared membranes. It was confirmed that the cell performance of the ETFE-g-PVBSA/ZrP membrane was improved at a higher temperature and lower relative humidity condition by the introduction of ZrP nanoparticle.

Keywords: fuel cell, radiation grafting, proton exchange membrane, zirconium phosphate.

서 론

전자선 또는 감마선과 같은 높은 물질 투과력을 지닌 방사선을 이용한 고분자 가공기술은 다양한 분야로의 활용이 가능하여 산업적으로 널리 사용되고 있으며 기술의 발전 속도

또한 빨라지고 있다.^{1,4} 그 중에서도 방사선을 이용한 그래프팅(grafting) 기술은 방사선의 높은 투과력과 에너지를 이용하여 두 가지 이상의 서로 다른 특성의 고분자 사슬을 접목시키는 기술로써, 고분자의 표면 뿐 아니라 내부까지 손쉽게 원하는 고분자를 도입할 수 있는 장점을 가지고 있다. 이러한 장점을 가진 방사선 그래프팅 기술은 고분자 막을 전해질로 사용하는 연료전지 분야에도 응용할 수 있으며 다양한 연료전지 막 제조에 오랫동안 연구되어 왔다.⁵⁻¹¹

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: shinj@kaeri.re.kr
©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

연료전지는 효율이 매우 높고 친환경적이기 때문에 현재까지 많은 연구 개발이 진행되어 왔다. 그 중에서도 고분자 전해질 막 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)와 직접 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC)는 수소이온 교환 특성을 갖는 고분자 막을 전해질로 사용하는 연료전지로서, 현재 상업적으로 널리 이용되고 있는 고분자 전해질 막인 퍼플루오르술폰산(perfluorosulfonic acid, PFSA)계통의 Dupont사의 Nafion이 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 PFSA계통의 고분자 막은 가격이 매우 높을 뿐 아니라 충분한 수화상태에서 수소 이온 전도성을 유지하므로 80 °C 이상의 온도에서는 수소 이온 전도도가 감소하는 단점을 가지고 있어 이를 대체하기 위한 연료전지 막 개발연구가 현재까지 활발히 진행되고 있다.¹²⁻¹⁶ 대체 연료전지 막 제조 기술 중에서, 방사선 그래프팅을 이용한 연료전지 막 제조 기술에서는 주로 내화학적, 내열성 및 기계적 특성이 우수한 FEP, PVDF 및 ETFE 등과 같은 불소계 고분자 필름에 술폰산 작용기 도입이 쉬운 그래프트 고분자를 도입하는 연구가 주로 진행되었다.^{17,18} 이는 연료전지 막의 내구성을 향상시키기 위함은 물론, 이온 교환 작용기의 함량 및 분산도를 방사선 조사선량, 농도, 용매 등의 방사선 조사 조건을 조절하여 연료전지 막의 최적화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.^{7,19,20} 본 연구실에서도 불소 고분자 필름에 가교구조의 스티렌(styrene) 술폰산 그래프트 고분자 사슬을 도입하거나 염화비닐벤질(vinylbenzyl chloride, VBC) 단량체를 그래프트 시킨 후 술폰화 반응을 진행하여 비닐벤질 술폰산 작용기를 도입하여 내구성 및 수소 이온 전도도의 향상과 메탄올 투과율이 감소된 연료전지 막을 제조하였다.^{19,25}

고분자 전해질 막 연료전지를 고온(100 °C 이상)에서 구동할 경우 양극의 반응성이 향상되고 수막현상 및 전극의 피독 현상을 줄일 수 있으며 효율적으로 열관리를 할 수 있는 등의 많은 장점들을 가지고 있다. 따라서 연료전지 구동 온도 범위를 넓히기 위한 방안으로 유기물질인 고분자에 수분을 흡수할 수 있는 무기물을 첨가하여 고온(100 °C 이상)에서도 막의 건조를 방지하고 내구성 및 열적 안정성은 물론 수소 이온 전도도를 유지하는 유-무기 복합막의 개발이 최근 활발히 진행되고 있다.²⁶⁻³³ 예로써 TiO₂나 SiO₂, ZrO₂와 같은 무기 흡습 산화물을 혼합하여 제조된 복합막은 무기산화물 표면에 있는 산소가 물을 흡착하여 낮은 기습조건에서도 높은 함수율과 수소 이온 전도도를 유지하는 것으로 알려져 있다. 또한 지르코늄 포스페이트(zirconium phosphates, ZrP), 헤테로 폴리산(heteropolyacids), 금속황산수소염(metal hydrogen sulfate) 등과 같은 무기 수소 이온 전도체는 친수성 기능과 수소 이온 전도 역할을 하는 기능성 물질로서 주로 고온 PEMFC용 고분자 막 개발을 위해 많이 사용되고 있다.^{34,41}

본 연구에서는 본 연구실에서 개발한 방사선 그래프팅 기술을 이용하여 제조된 poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene)-g-

poly(vinylbenzyl sulfonic acid)(ETFE-g-PVBSA) 막에 무기 나노 입자인 지르코늄 포스페이트(ZrP)를 치환법으로 도입하여 친수성과 수소 이온 전도성이 향상된 연료전지 막을 제조하고자 하였으며 특성평가를 수행하고자 하였다. 방사선 그래프팅 기술에 의해 그래프트된 VBC의 그래프트율(DOG)에 따라 도입된 ZrP 함량 변화를 관찰하였고, 도입된 ZrP 나노 입자의 분포도는 SEM-EDX와 TEM 이미지를 통하여 확인하였다. 또한 제조된 막의 이온교환용량, 함수율 및 열 중량 분석 그리고 단위 전지 성능 평가를 실시하여 연료전지에 적용하기 위한 연료전지 전해질 막으로써의 가능성을 확인하였다.

실 험

재료. 본 연구에서 사용한 25 μm 두께의 poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) (ETFE) 막은 Asahi Glass Co., Ltd. (Japan)에서 구입하였으며, 단량체인 VBC(vinylbenzyl chloride)는 Sigma-Aldrich Co., LLC에서 구입하였다. 아세트산(acetic acid), 과산화수소(H₂O₂, 30%), 수산화나트륨(NaOH), 염화나트륨(NaCl), 디클로로메탄(DCM) 그리고 인산(H₃PO₄)은 Showa에서 구입하였고, thiourea(99%)는 Acros Organics, 에탄올은 DC chemical Co., Ltd, 그리고 옥시염화지르코늄(ZrOCl₂·8H₂O, 99%)은 Alfa Aesar에서 구입하였다. 본 실험에서 사용한 시약과 용매는 추가적인 정제과정 없이 사용하였다.

ETFE-g-PVBC 막 제조. 본 연구에 사용된 ETFE 막은 5×25 cm 크기로 자르고, 불순물을 제거하기 위하여 아세톤으로 세척한 후 건조하여 VBC/DCM(4:6, 부피비) 용액에 침지하였다. 막이 침지된 용액은 15분간 질소 충전하여 용액에 존재하는 산소를 제거한 후 Co⁶⁰ 발생되는 감마선(한국원자력연구원, 첨단방사선연구소)으로 상온에서 정해진 선량(5~50 kGy) 및 선량률(1~2 kGy/h)에 따라 조사하였다. 조사가 끝난 후, 조사된 용액에서 그래프트된 막을 꺼내어 DCM 용액에 넣어 1시간씩 세 차례 세척하여 미반응된 VBC homopolymer를 제거하였고, 세척된 막은 70 °C에서 12시간 동안 진공오븐에서 건조하였다. 그래프트된 ETFE-g-PVBC 막의 그래프트율(degree of grafting, DOG)은 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{DOG}(\%) = [(W_g - W_0)/W_0] \times 100 \quad (1)$$

여기서, W₀은 그래프트 전의 ETFE 막 무게이며, W_g은 그래프트된 후의 ETFE 막 무게이다.

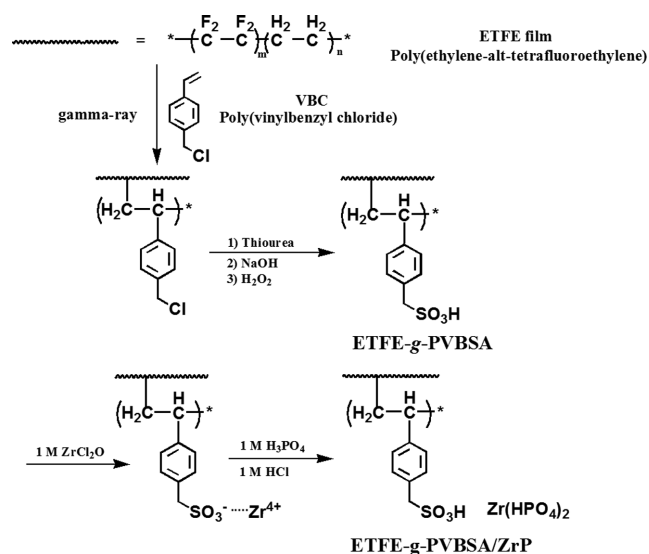
술폰화 반응. 염화비닐벤질(VBC) 고분자가 그래프트된 ETFE-g-PVBC 막의 술폰화 과정은 다음과 같이 진행되었다.²⁵ ETFE-g-PVBC 막은 0.13 M thiourea에탄올 용액에 침지하여 60 °C에서 12시간 동안 반응시켜 thiuronium salt가 치환된

ETFE-g-PVBTS 막을 제조하였으며, 반응이 끝난 후 에탄올에 여러 번 세척하여 70 °C의 진공오븐에서 건조하였다. 이후 0.25 M NaOH 수용액 안에 침지하여 40 °C에서 12시간 반응시킨 ETFE-g-PVBSH 막을 제조하였으며, 반응이 끝난 막은 증류수로 여러 번 세척한 후 70 °C의 진공오븐에서 건조하였다. 건조된 ETFE-g-PVBSH 막은 H₂O₂(30% 수용액)/acetic acid(3:7, 부피비) 용액에 침지하여 상온에서 12시간 동안 반응하였으며, 반응 후 막은 증류수에서 여러 번 세척한 후 70 °C의 진공 오븐에서 건조하여 술폰산기가 도입된 ETFE-g-PVBSA 막을 제조하였다.

ETFE-g-PVBSA/ZrP 복합막 제조. 술폰산기가 도입된 ETFE-g-PVBSA 막은 1 M ZrOCl₂ 용액에 침지하여 충분히 반응이 되도록 60 °C에서 36시간 동안 반응하여 술폰산 그룹에 존재하는 수소 이온과 치환반응을 실시하였다. 반응이 끝난 후 미반응된 ZrOCl₂을 제거하기 위해서 증류수를 이용하여 한 두 차례 세척한 후 1 M H₃PO₄ 용액에 침지하여 60 °C에서 12시간 동안 반응하여 막 내부에서 지르코늄 이온과 인산의 반응을 유도하였다. 반응이 완료된 막은 증류수에 수 차례 세척한 후 1 M HCl 수용액에 24시간 동안 침지하여 산처리(acidification)하여 ZrP 나노 입자가 형성된 ETFE-g-PVBSA/ZrP 막을 제조하였다(Scheme 1). 이후 증류수로 수 차례 세척한 후 70 °C진공오븐에서 건조한 후 막의 무게를 측정하여 식 (2)를 통해 ZrP 함량을 계산하였다.

$$\text{ZrP uptake(\%)} = [(W_{\text{ZrP}} - W_0) / W_0] \times 100 \quad (2)$$

여기서, W₀는 ZrP 치환되기 전의 ETFE-g-PVBSA 막의 무게이며 W_{ZrP}는 ZrP 치환된 후의 ETFE-g-PVBSA/ZrP 막의 무게이다.



Scheme 1. Preparation scheme of ETFE-g-PVBSA/ZrP membrane.

SEM-EDX 측정. 방사선 그래프팅으로 제조된 ETFE-g-PVBSA 막과 ETFE-g-PVBSA 막 그리고 ZrP 나노 입자가 도입된 ETFE-g-PVBSA/ZrP 막의 단면을 관찰하기 위해 SEM-EDX(Horiba, 7200-H, 한국기초과학지원연구원 전북분원)를 이용하였다. 제조된 막은 액체 질소에 담근 후 파단시켜 시료를 준비하였으며, EDX 모드에서 제조된 막 단면에 분포된 황과 지르코늄 그리고 인산의 상대적 분포를 측정하고 분석하였다.

TEM 측정. 제조된 ETFE-g-PVBSA 막과 ETFE-g-PVBSA/ZrP 막 표면의 모폴로지는 TEM(JEOL, JEM 2200-FS TEM, 한국기초과학지원연구원 전북분원)을 이용하여 관찰하였으며, EDS분석을 실시하여 막 표면의 ZrP 나노 입자들의 분포 특성을 함께 관찰하였다.

이온교환용량(IEC: Ion Exchange Capacity) 측정. 산업기 적정은 automation titrator(Mettler Toledo, DLL22)를 이용하였다. 제조된 ETFE-g-PVBSA 막과 ZrP 치환된 ETFE-g-PVBSA/ZrP 막을 1 M NaCl 수용액에 24시간 침지한 후 용액에 생성된 HCl의 양을 NaOH로 적정하여 얻었고 식 (3)에 의해 IEC를 계산하였다.

$$\text{IEC(meq/g)} = N(\text{meq/mL}) \times Y(\text{mL}) / W_0(\text{g}) \quad (3)$$

여기서, N은 적정한 NaOH의 노르말 농도이고, Y는 적정된 NaOH의 양(mL)이며, W₀는 시료의 건조 무게이다.

함수물(Water Uptake) 측정. 함수율을 측정하기 위하여 제조된 막을 24시간 동안 상온의 증류수에 침지한 후, 표면에 물기를 빠르게 제거하고 막 무게를 측정하였으며 식 (4)를 이용하여 계산하였다.

$$\text{Water uptake(\%)} = [(W_w - W_0) \times 100] / W_0 \quad (4)$$

여기서, W_w는 증류수 침지 후 막의 무게이고, W₀는 건조된 막의 무게이다.

열 중량 분석. 열 중량 분석 장비(TA, SDT Q600)의 챔버 안에 시료를 넣고 공기 분위기에서 50에서 700 °C까지 10 °C/min로 온도를 올리면서 ETFE-g-PVBSA와 ETFE-g-PVBSA/ZrP의 무게 중량 변화를 측정함으로써 시료들간의 차이를 비교하였다.

단위전지 성능 평가. 각각의 MEA(membrane electrode assembly)들은 제조된 막의 양쪽 면에 촉매가 코팅된 GDL(gas diffusion layer)을 접합하여 준비하였다. 촉매 슬러리는 20 wt% Pt/C(Alfa Aesar, USA)와 20 wt% Nafion ionomer(Sigma Aldrich, USA) 용액을 사용하여 제조하였으며, screen printing 법을 사용하여 GDL에 코팅하여 준비하였다. PEMFC 단위 전지 성능 평가를 위해 수소기체와 공기를 각각 연료와 산화제로써 공급하였으며, 0.15 MPa 압력하에서 다양한 온도와

가습조건(80 °C, RH 100%; 100 °C, RH 70%)을 조절하면서 단위전지 성능 평가를 실시하였다.

결과 및 토론

본 연구에서는 방사선 그래프팅 방법을 이용하여 ETFE-g-PVBSA 막을 제조한 후 ZrP 나노 입자를 도입함으로써 ETFE-g-PVBSA/ZrP 막을 제조하였다. Scheme 1은 ETFE-g-PVBSA/ZrP 막의 제조 과정을 보여주고 있으며, Table 1과 Table 2는 제조된 ETFE-g-PVBSA 막과 ETFE-g-PVBSA/ZrP 막의 기본 물성평가 결과를 정리하여 나타내었다. 제조된 막은 염화비닐벤질(VBC) 단량체의 그래프트율(DOG)에 따라 ETFE-g-PVBSA27, ETFE-g-PVBSA43 그리고 ETFE-g-PVBSA63으로 명명하였으며, ZrP 나노 입자가 도입된 막은 ETFE-g-PVBSA/ZrP으로 명명하였다.

Figure 1은 방사선 그래프팅에 의해 제조된 ETFE-g-PVBSA 막의 그래프트율(DOG)에 대한 ZrP 나노 입자의 함량 변화를 보여준다. 제조된 막의 그래프트율이 증가할수록 도입된 ZrP 나노 입자 함량이 함께 증가하고 있음을 관찰할 수 있다. 이는 그래프트율이 증가함에 따라 Zr⁴⁺ 이온이 결합할 수 있는 술폰산 작용기가 증가하기 때문이다.

Figure 2는 ZrP 나노 입자의 도입 전 후의 막의 단면을 관찰한 SEM-EDX 결과로써, 제조된 막들의 단면에 분포된 황(S), 지르코늄(Zr) 그리고 인산(P)의 상대적 함량을 관찰하였다. Figure 2의 (a), (b) 및 (c)는 각각 ETFE-g-PVBC, ETFE-g-PVBSA 및 ETFE-g-PVBSA/ZrP 막의 SEM-EDX 분석 결과이다. 술폰화 반응 전 단계인 Figure 2(a)에서는 황, 지르코늄 그리고 인산이 관찰되지 않은 반면, 술폰산 작용기가 도입된 Figure 2(b)에서는 황이 막 내부에 비교적 고르게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. ZrP 나노 입자가 도입된

Figure 2(c)에서는 황과 함께 지르코늄과 인산이 막 내부에 비교적 고르게 잘 분포되어 있음을 관찰할 수 있었다. 이는 방사선 그래프팅에 의해 제조된 ETFE-g-PVBC 막의 술폰화 과정 그리고 ZrP 나노 입자가 도입된 ETFE-g-PVBSA/ZrP 막까지 Scheme 1에서 보여지는 제조 과정이 비교적 잘 진행되었음을 보여주고 있다.

Figure 3(a)와 (b)는 제조된 ETFE-g-PVBSA 막과 ETFE-g-PVBSA/ZrP 막 표면의 모폴로지를 분석한 TEM 이미지이다.

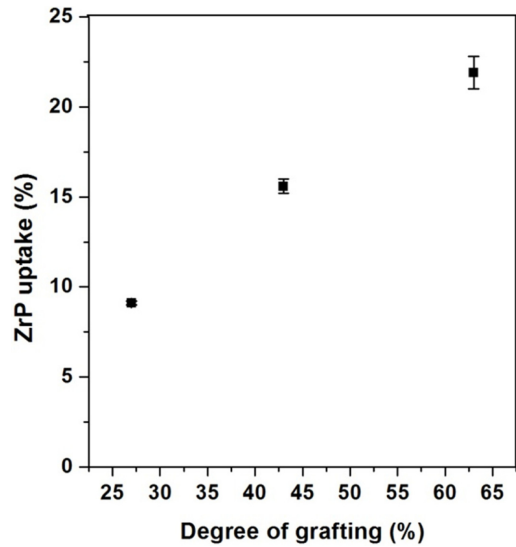


Figure 1. ZrP uptakes of ETFE-g-PVBSA/ZrP membranes as a function of the degree of grafting.

Table 1. Comparison of ZrP Uptake, IEC, and Water Uptake Results for the Prepared ETFE-g-PVBSA Membranes after ZrP Loading

Sample	ZrP uptake (%)	IEC (meq/g)	Water uptake (%)
ETFE-g-PVBSA27	9.12	1.11	17.2
ETFE-g-PVBSA43	15.6	1.6	25.2
ETFE-g-PVBSA63	21.9	1.91	35.3

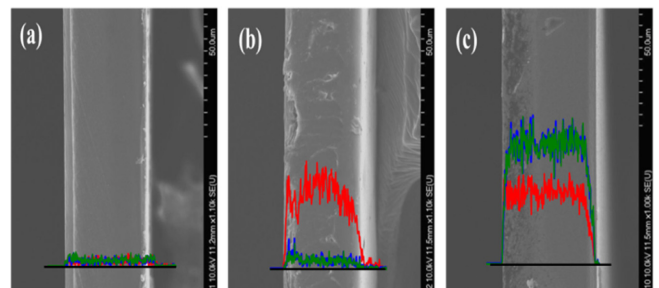


Figure 2. Cross-sectional SEM micrographs image and EDX profiles of (a) ETFE-g-PVBC; (b) ETFE-g-PVBSA; (c) ETFE-g-PVBSA/ZrP (red: sulfur profile, green: zirconium profile, and blue: phosphorus profile).

Table 2. Comparison of DOG, DOS, IEC, and Water Uptake Results for the Prepared ETFE-g-PVBSA Membranes

Sample	Dose rate (kGy/h)	Dose (kGy)	DOG (%)	DOS (%)	IEC (meq/g)	Water uptake (%)
ETFE-g-PVBSA27	2	14	27	71.6	0.96	13.4
ETFE-g-PVBSA43	1	25	43	70.1	1.31	23.6
ETFE-g-PVBSA63		50	63	68.2	1.63	32.7

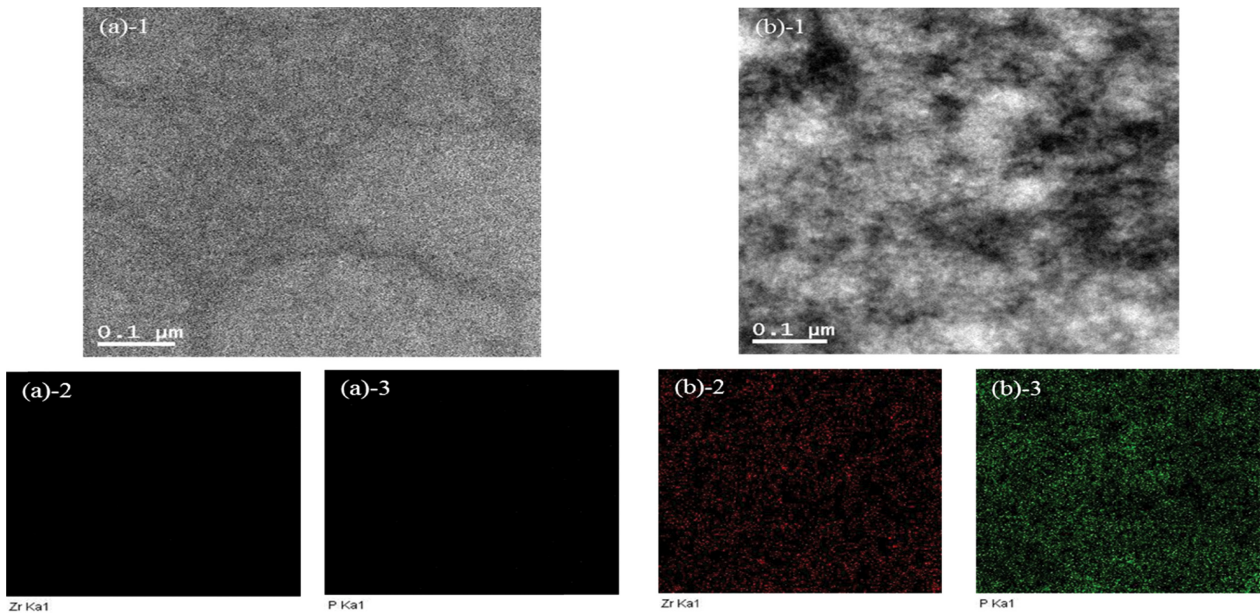


Figure 3. Surface morphology TEM images of (a) ETFE-g-PVBSA; (b) ETFE-g-PVBSA/ZrP with zirconium ion (red dots) and phosphorus ion (green dots) mapping.

Figure 3(a)-1의 TEM 이미지는 막 표면이 비교적 매끄러운 형태를 보이는 반면에 Figure 3(b)-1에서는 막 표면에 뭉쳐진 형태의 나노 입자들에 의한 명도 차이를 관찰할 수 있다. 뭉쳐진 형태의 나노 입자들의 성분 원소를 확인하기 위하여 EDS 분석을 시행하였다. EDS 분석을 통해 ZrP 나노 입자가 도입되기 전 단계인 Figure 3의 (a)-2와 (a)-3에서는 막 표면에 지르코늄과 인산이 관찰되지 않은 반면에, ZrP 나노 입자가 도입된 Figure 3의 (b)-2와 (b)-3에서는 지르코늄과 인산이 막 표면에 고르게 분포하고 있음을 확인하였다. 이와 같은 결과는 Figure 2의 SEM-EDX 결과와 함께 ETFE-g-PVBSA 막에 도입된 ZrP 나노 입자가 막의 표면과 내부에 모두 고르게 잘 분포되어 있음을 보여주고 있으며, 결과적으로 ETFE-g-PVBSA/ZrP 막이 Scheme 1의 제조과정에 의해서 성공적으로 잘 제조되었음을 보여주고 있다.

Figure 4는 제조된 막의 이온교환용량(IEC) 값을 보여준다. 제조된 막의 그래프트율이 증가함에 따라 이온교환용량이 함께 증가하고 있음을 관찰할 수 있으며, ZrP 나노 입자가 도입된 후의 막이 도입되기 전의 막보다 더 증가하였음을 관찰하였다. 일반적으로 무기 나노 입자가 도입된 막의 IEC 값은 감소하는 것으로 알려져 있는데, 무기 나노 입자가 도입된 후 막의 전체 질량은 증가하는 것에 반해 술폰산 기의 양은 유지되기 때문에 상대적으로 IEC 값이 낮아지게 된다.⁴² 본 연구에서는 이와 반대로 IEC가 증가함을 관찰할 수 있었는데, 이는 도입된 ZrP 나노 입자가 수소 이온을 줄 수 있는 인산을 포함하고 있기 때문으로 여겨진다.

제조된 막의 그래프트율에 따른 함수율 변화는 Figure 5에

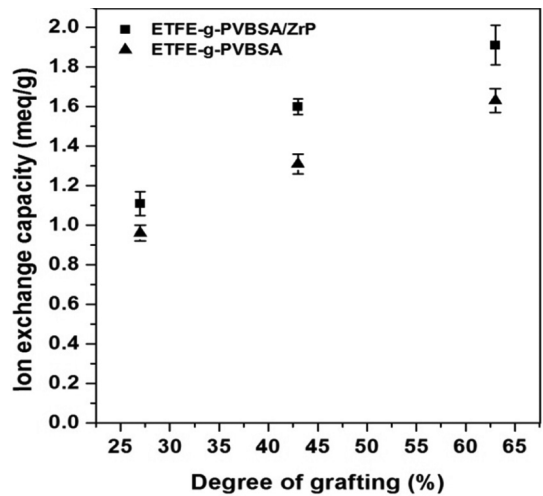


Figure 4. Ion exchange capacity of ETFE-g-PVBSA and ETFE-g-PVBSA/ZrP membranes as function of the degree of grafting.

나타내었다. 앞에서 보여진 IEC의 결과와 마찬가지로 그래프트율이 증가할수록 함수율 또한 함께 증가하는 것을 관찰하였으며, ZrP 나노 입자가 도입된 ETFE-g-PVBSA/ZrP 막이 더 높은 함수율을 보이는 것을 확인하였다. 앞에서 언급했듯이, 제조된 막에 ZrP 나노 입자를 도입함으로써 이온 교환 작용기의 증가로 인해 함수율이 함께 증가한 것으로 보여진다.

본 실험에서 제조된 ETFE-g-PVBSA/ZrP 막의 열 안정성을 확인하기 위하여 열 중량 분석(TGA)을 측정하였으며, Figure 6(a)는 ZrP 나노 입자의 도입 전후의 막의 TGA 결과

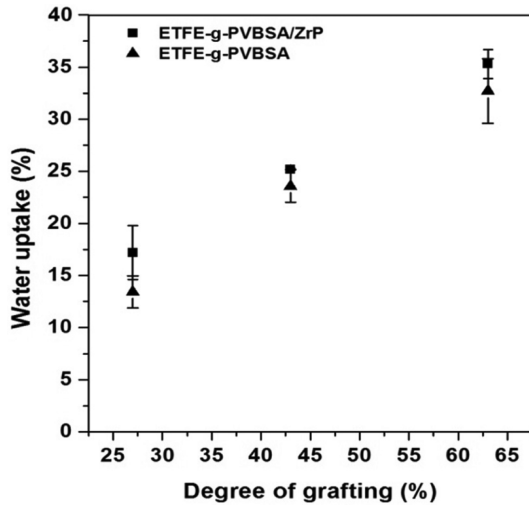


Figure 5. Water uptake of ETFE-g-PVBSA and ETFE-g-PVBSA/ZrP membranes as function of the degree of grafting.

를 나타낸 것이다. Figure 6(a)의 TGA 곡선을 보면, 200 °C 부근에서 첫 번째 질량 감소를 보이는데, 이는 제조된 막의 술폰산기(sulfonic acid group)의 열분해에 의한 것이며, 380~410 °C 부근에서 보여지는 질량 감소는 ETFE 막의 주사슬의 열분해에 의한 것이다. ZrP 나노 입자가 도입되지 않은 ETFE-g-PVBSA63 막의 주사슬이 분해되는 시점이 380 °C 부근인 것에 반해 ETFE-g-PVBSA63/ZrP 막은 410 °C 부근인 것으로 보아 ZrP 나노 입자 도입에 의해 제조된 막의 열안정성이 향상되는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 ETFE-g-PVBSA63 막이 480 °C 부근에서 완전히 분해되는 것에 비해 ZrP 나노 입자가 도입된 ETFE-g-PVBSA63/ZrP 막의 경우에는 약 20%(w/w) 정도의 질량이 남아 있는 것을 확인할 수 있었으며 이는 곧 제조된 막 내에 존재하는 ZrP 나노 입자의 함량이라 할 수 있다. 이와 같은 결과는 Figure 6(b)에서도 함께 관찰할 수 있다. Figure 6(b)는 그래프트율에 따른, 즉 ZrP 나노 입자의 함량에 따른 열 중량 분석을 관찰하였다.⁴¹ 제조된 막의 DOG가 증가할수록 600 °C 이상의 온도에서도 남아 있는 질량이 함께 증가하는 것을 확인하였으며, 제조된 막의 DOG 증가와 함께 ZrP 나노 입자의 함량이 함께 증가하였음을 보여준다.

Figure 7은 제조된 ETFE-g-PVBSA/ZrP 막의 ZrP 나노 입자 함량에 따른 ETFE-g-PVBSA27/ZrP 막과 ETFE-g-PVBSA63/ZrP 막의 단위전지 성능 평가 결과를 보여준다. Figure 7(a)는 온도 80 °C, 상대습도 100%에서 측정한 결과이며, Figure 7(b)는 온도 100 °C에서 상대습도 70%의 조건에서 측정한 결과이다. Figure 7(a)에서와 같이 충분한 수분이 존재하는 조건에서는 ZrP 나노 입자의 함량이 단위전지 성능에 큰 영향을 주지 않는 것으로 보여지며, 오히려 ZrP 나노 입자의 함량이 상대적으로 작은 ETFE-g-PVBSA27/ZrP 막이 약간 향

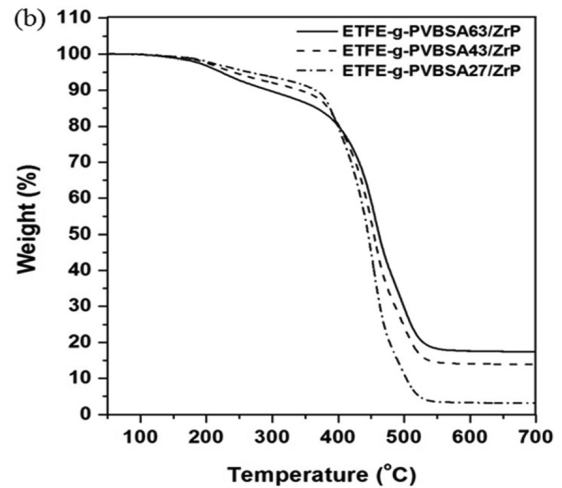
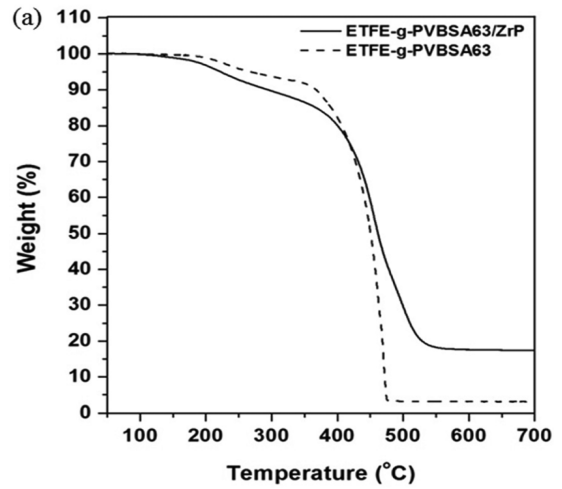


Figure 6. TG curves of (a) ETFE-g-PVBSA63 and ETFE-g-PVBSA63/ZrP; (b) ETFE-g-PVBSA63/ZrP, ETFE-g-PVBSA43/ZrP, and ETFE-g-PVBSA27/ZrP.

상된 성능을 보이는 것을 볼 수 있다. 반면에 온도가 증가하고 상대습도가 감소한 Figure 7(b)에서는 ETFE-g-PVBSA27/ZrP 막의 단위전지 성능이 급속히 감소하는 것이 관찰된 반면에, ETFE-g-PVBSA63/ZrP 막은 출력밀도(power density)가 248 mW/cm²(80 °C, 100% RH)에서 261 mW/cm²(100 °C, 70% RH)으로 향상된 결과를 보여주었다. 이와 같은 결과를 통해 제조된 막에 도입된 ZrP 나노 입자의 함량이 단위전지 성능에 크게 영향을 주고 있음을 관찰하였으며, 제조된 막에 분산된 ZrP 나노 입자의 함량이 증가함으로써 막의 수소 이온 전도도가 함께 증가한 것으로 여겨진다. 일반적으로 단위전지 구동 온도가 증가하고 상대습도가 감소함에 따라 고분자 전해질 막의 탈수현상이 급격히 진행되기 때문에 수소 이온 전도도가 감소하게 되어 결국 단위전지 성능이 감소하게 된다.^{42,43} 그러나 본 실험에서는 ZrP 나노 입자를 도입하여 막 내부에 ZrP 나노 입자가 고르게 분산되어 있으며, 고르게 분

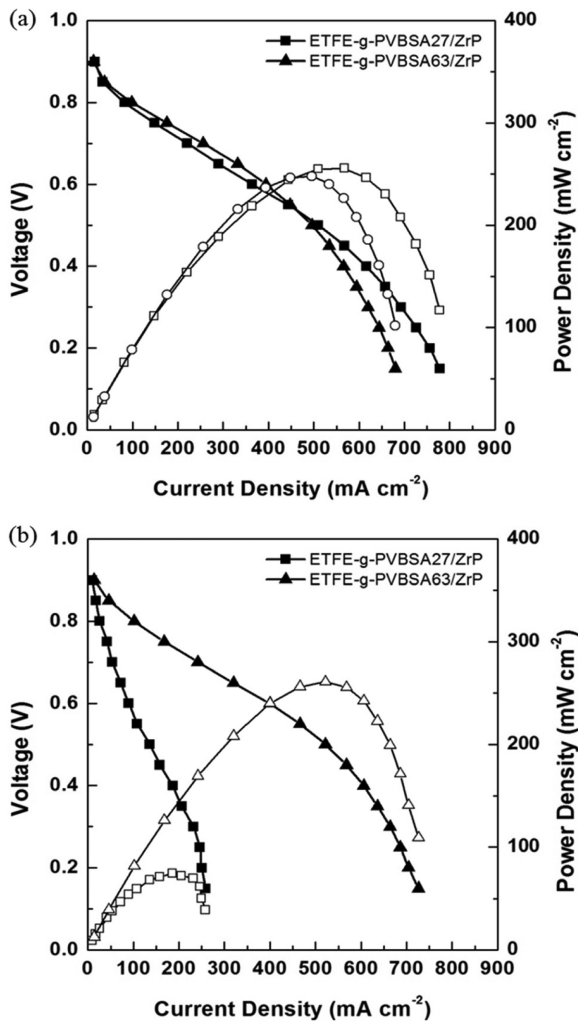


Figure 7. Single cell performance of ETFE-g-PVBSA27/ZrP and ETFE-g-PVBSA63/ZrP membranes at (a) 80 °C, 100% RH; (b) 100 °C, 70% RH.

산된 ZrP 나노 입자에 의해 수분이 유지되고 탈수 속도가 느리게 진행되어 수소 이온 전도도를 유지할 수 있었던 것으로 여겨진다. 결과적으로 ZrP 나노 입자의 함량의 증가는 온도가 상승하고 상대습도가 감소하는 조건에서 단위전지 성능을 향상시킬 수 있음을 보여준다.

결론

본 연구에서는 방사선 그래프팅 기술을 이용하여 방사선 동시조사법에 의해 다양한 그래프트율(DOG)을 가진 ETFE-g-PVBSA 막을 제조한 후, 지르코늄 포스페이트(ZrP) 나노 입자를 도입한 ETFE-g-PVBSA/ZrP 막을 제조하여 특성 평가를 실시하였다. 그래프트된 막의 DOG가 증가할수록 제조된 막의 ZrP 나노 입자 함량이 함께 증가하는 것을 확인하였

다. 제조된 막의 SEM-EDX와 TEM 이미지 분석을 통해 막의 제조과정을 확인하였으며, 원소 분석을 실시하여 막의 단면과 표면에 ZrP 나노 입자가 비교적 고르게 분포되어 있음을 관찰하였다. 이를 통해 ETFE-g-PVBSA/ZrP 막이 비교적 잘 제조되었음을 확인할 수 있었다. 또한 제조된 막의 DOG에 따른 IEC와 함수율을 측정된 결과, DOG가 증가함에 따라 IEC와 함수율이 함께 증가함은 물론, ZrP 나노 입자가 도입된 막이 향상된 값을 보이는 것을 관찰하였다. 또한 ZrP 나노 입자 도입 전후 막의 열 중량 분석을 측정된 결과, ZrP 나노 입자가 도입된 막의 열 안정성이 더 우수해짐을 확인하였으며, 600 °C 이상의 고온에서 분해되지 않고 남아 있는 시료의 무게를 측정하여 막에 존재하는 ZrP 나노 입자의 함량을 구할 수 있었다. 또한 단위전지 성능 평가를 실시하여 제조된 막에 도입된 ZrP 나노 입자의 함량에 따른 단위전지 성능 변화를 관찰한 결과, ZrP 나노 입자 함량이 증가할수록 온도가 증가하고 습도가 낮아지는 조건에서 단위전지 성능이 향상될 수 있음을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 미래창조과학부와 한국연구재단의 방사선기술개발사업으로 연구 지원한 결과물이며, SEM-EDX 및 TEM 분석은 한국기초과학지원연구원 전북분원에서 수행하였기에 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. A. Charlesby, *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 17 (1977).
2. S. Machi, *Radiat. Phys. Chem.*, **47**, 333 (1996).
3. R. Mehnert, *Nucl. Instr. Meth. B*, **113**, 81 (1996).
4. A. Chapiro, *Radiat. Phys. Chem.*, **51**, 9 (1998).
5. R. Rohani, M. M. Nasef, H. Saidi, and K. Z. M. Dahalan, *Chem. Eng. J.*, **132**, 27 (2007).
6. T. Hatanaka, N. Hasegawa, A. Kamiya, M. Kawasumi, Y. Morimoto, and K. Kawahara, *Fuel*, **81**, 2173 (2002).
7. H. P. Brack, H. G. Bührer, L. Bonorand, and G. G. Scherer, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1795 (2000).
8. J. Chen, M. Asano, Y. Maekawa, and M. Yoshida, *J. Membr. Sci.*, **277**, 249 (2006).
9. L. Gubler, N. Prost, S. A. Gürsel, and G. G. Scherer, *Solid State Ionics*, **176**, 2849 (2005).
10. M. M. Nasef and E. S. A. Hegazy, *Prog. Polym.*, **29**, 449 (2004).
11. B. Gupta and G. G. Scherer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 2129 (1993).
12. K. A. Mauritz and R. B. Moore, *Chem. Rev.*, **104**, 4535 (2004).
13. C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, *J. Power Sources*, **103**, 1 (2001).
14. K. Miyatake and M. Watanabe, *Electrochem.*, **73**, 12 (2005).
15. D. J. Kim, H. Y. Hwang, and S. Y. Nam, *Membr. J.*, **21**, 389 (2011).
16. D. J. Yoo, S. H. Hyun, A. R. Kim, G. G. Kumar, and K. S. Nahm, *Polym. Int.*, **60**, 85 (2011).

17. J. Chen, M. Asano, Y. Maekawa, and M. Yoshida, *J. Membr. Sci.*, **319**, 1 (2008).
18. L. Gubler, M. Slaski, A. Wokaun, and G. G. Scherer, *Electrochem. Commun.*, **8**, 1215 (2006).
19. J. Shin, B. S. Ko, S. A. Kang, G. Fei, Y. C. Nho, and P. H. Kang, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **267**, 791 (2009).
20. B. S. Ko, J. Shin, J. Y. Sohn, Y. C. Nho, and P. H. Kang, *Polym. Korea*, **33**, 268 (2009).
21. G. Fei, M. R. Hwang, and J. Shin, *High Perform. Polym.*, **23**, 555 (2011).
22. S. A. Kang, J. Shin, G. Fei, B. S. Ko, C. Y. Kim, Y. C. Nho, and P. H. Kang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 516 (2009).
23. B. S. Ko, S. A. Kang, G. Fei, J. P. Jeun, Y. C. Nho, P. H. Kang, C. Y. Kim, and J. Shin, *Polym. Korea*, **34**, 20 (2010).
24. S. Y. Lee, J. M. Song, J. Y. Sohn, Y. C. Nho, and J. Shin, *Polym. Korea*, **35**, 610 (2011).
25. G. Fei, J. Y. Sohn, Y. S. Lee, Y. C. Nho, and J. Shin, *Polym. Korea*, **34**, 464 (2010).
26. S. Bose, T. Kuila, T. X. H. Nquyen, N. H. Kim, K. Laua, and J. H. Lee, *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 813, (2011).
27. B. P. Tripathi and V. K. Shahi, *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 945 (2011).
28. O. Savadogo, *J. Power Sources*, **127**, 135 (2004).
29. Y. M. Kim, S. H. Choi, H. C. Lee, M. Z. Hong, K. Kim, and H. I. Lee, *Electrochim. Acta*, **49**, 4787 (2004).
30. N. H. Jalani, K. Dunn, and R. Datta, *Electrochim. Acta*, **51**, 553 (2005).
31. A. Saccà, I. Gatto, A. Carbone, R. Pedicini, and E. Passalacqua, *J. Power Sources*, **163**, 47 (2006).
32. Y. Zhai, H. Zhang, J. Hu, and B. Yi, *J. Membr. Sci.*, **280**, 148 (2006).
33. K. K. Lee, T. H. Kim, T. S. Hwang, and Y. T. Hong, *Membr. J.*, **20**, 278 (2010).
34. M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, M. Emori, and P. Stonehart, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3847 (1996).
35. H. Wang, B. A. Holmberg, L. Huang, Z. Wang, A. Mitra, J. M. Norbeck, and Y. Yan, *J. Mater. Chem.*, **12**, 834 (2002).
36. P. L. Antonucci, A. S. Aricó, P. Creti, E. Ramunni, and V. Antonucci, *Solid State Ionics*, **125**, 431 (1999).
37. S. P. Nunes, B. Ruffmann, E. Rikowski, S. Vetter, and K. Richau, *J. Membr. Sci.*, **203**, 215 (2002).
38. Q. Li, R. He, J. O. Jensen, and N. J. Bjerreum, *Chem. Mater.*, **15**, 4896 (2003).
39. A. Clearfield and J. A. Stynes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 117 (1964).
40. G. Alberti and M. Casciola, *Solid State Ionics*, **97**, 177 (1997).
41. S. R. Søgaard, Q. Huan, P. Lund, A. Donnadio, M. Casciola, and E. M. Skou, *Solid State Ionics*, **178**, 493 (2007).
42. C. H. Park, H. S. Kim, and Y. M. Lee, *Membr. J.*, **24**, 301 (2014).
43. S. H. Kwak, T. H. Yang, C. S. Kim, and K. H. Yoon, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40**, 159 (2003).