

## 전자빔 그래프팅 기술에 의해 개질된 ETFE 필름의 특성 연구

이동화, 박대엽, 권용길, 한도홍\*

영남대학교 디스플레이화학공학부

([dhhan@ynu.ac.kr](mailto:dhhan@ynu.ac.kr)\*)

### Study on properties of ETFE film modified by EB radiation technology

Dong Hwa Lee, Dae Yeob Park, Yong Kil Kwon, Do Hung Han\*

School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University

([dhhan@ynu.ac.kr](mailto:dhhan@ynu.ac.kr)\*)

### 서론

불소계 고분자인 PTFE, FEP, ETFE, PVDF 등은 화학적, 열적, 기계적 특성이 우수하여 감마선이나 전자빔을 이용한 그래프팅기술에 의해 연료전지막 제조에 많이 이용되고 있다. 저온 고분자 전해질 연료전지는 연료의 종류에 따라 직접 메탄올 연료전지(DMFC)와 수소교환 연료전지(PEMFC)로 나누어진다. 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 고분자 전해질을 중심으로 양쪽에 전극을 붙여 구동된다. 고분자 전해질은 연료전지의 심장이라 할 수 있을 만큼 중요한 역할을 하는 재료로서 이러한 전해질막이 가져야 할 조건으로 높은 이온전도도, 열적, 화학적 안정성, 우수한 기계적 특성, 낮은 연료의 투과성 등이 있다. 현재 상업용으로 사용되고 있는 고분자 전해질 연료 전지막은 듀폰의 나피온, 다우케미컬의 다우막, 아사히화학의 아사히플렉스, 아시히초자의 플레미온 등이 있는데 이들은 모두 비슷한 구조로서 불소계 고분자에 술포기를 도입한 것이다. 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) 매우 고가이기 때문에 상업용으로 사용하기에는 제조 단가가 높다. 따라서, 저가의 우수한 성능의 연료전지막의 개발은 연료전지의 상용화에 매우 중요하다. 이에 방사선 조사에 의한 그래프팅 방법은 1) 화학적 개시제나 촉매를 필요치 않고 2) 상업용 필름을 개질 하여 사용 할 수 있어 필름 제조공정과 제조단가를 줄일 수 있고 3) 그래프팅율의 조절이 용이하여 연료전지의 특성에 맞는 이온교환성능을 구현할 수 있다.

본 연구는 불소계 고분자인 ETFE 필름의 전자빔에 의한 그래프팅 특성과 연료전지 막으로서의 가능성을 조사 하였다.

## 실험

Poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) [ETFE] 필름은 일본 아사히초차에서 생산되는 필름(100N)을 사용하였다. 각각의 필름은 30mm x 50mm 크기로 자르고 아세톤에서 24시간동안 세척하여 불순물을 제거하였고, 다. 필름은 80°C의 건조기에서 24시간동안 완전히 건조하여 petri dish에서 보관하였다. 실험에 사용된 스티렌모노머는 Aldrich의 특급시약(+99%)으로 추가적인 정제과정을 거치지 않고 사용하였다.

본 연구에 사용된 전자빔발생장치는 최대 빔 에너지 0.7MeV, 최대 빔전류 40mA, 출력 25kW인 고전압전자빔가속기이다. 전자빔의 조사선량(Dose)는 빔 전류와 컨베이어의 이동속도를 변환하여 정밀하게 조절하였다.

전자빔으로 고분자상에 그래프팅시키는 과정에서 동시조사법(Simultaneous method)을 이용하여 실험을 수행하였다. 일정크기로 절단되어있는 ETFE 필름을 스티렌모노머로 채워진 반응기에 담고 전자빔을 조사하여 그래프팅 반응을 수행하였다. 이때 전자빔 조사선량, 반응온도와 반응시간 등을 조정하여 각각 그래프팅율을 조절하였다. 그래프팅반응 후 2시간동안 톨루엔에서 끓여 미 반응 모노머와 호모 중합을 제거하였다. 그래프팅율은 그래프팅 전.후의 필름의 무게변화를 측정하여 계산되었다. 전자빔에 의해 스티렌모노머로 그래프팅된 필름에 수소이온전도도를 부여하기 위해서, 스티렌모노머로 그래프팅된 ETFE 필름을 디클로로메탄(dichloromethane)중 0.2M의 클로로술포산(chlorosulfonic acid)용액에 담고 60°C에서 8시간 동안 끓여서 스티렌분자 상에 술포기(SO<sub>3</sub>H)를 도입하였다 이를 다시, 80°C의 증류수에서 12시간동안 수화반응에 의해 술포이온(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)이 치환된 ETFE 필름이 제조한 후 탈이온수(deionized water)에 보관하였다. 제조된 ETFE 전해질 막은 필름의 단면에서 술포기의 농도구배를 확인하기 위해 FE-SEM/EDS(S-4200, Hitachi Co., Ltd.)를 이용해 ETFE 전해질 막의 횡단면에서 황의 농도구배를 측정하였다. ETFE 전해질 막에 대한 메탄올크로스오버는 두 개의 약 200cm<sup>3</sup>의 유리용기사이에 전해질 막을 끼우고 한쪽의 용기에는 특정농도의 메탄올용액을 채우고 다른 쪽 용기에는 순수한 물을 채워서, 메탄올이 전해질막을 통하여 순수한 물이 채워진 용기 쪽으로 이동된 메탄올을 시간별로 샘플을 분취하여 GC-9A(SHIMADZU)을 이용하여 메탄올 농도의 분석하여 측정하였다. 탄소종이(carbon paper: 10BC, SGL CARBON GROUP, Germany)에 40wt% 백금이 담지된 탄소촉매(E-T사, USA)를 도포하여 제조된 전극을 ETFE 전해질 막에 부착하여 DMFC를 구성한 후, 기전력을 측정하여 ETFE 전해질 막의 전기적 특성을 조사하였다.

## 결과

동시조사법에 의해 45°C에서 전자빔의 조사선량과 반응시간에 ETFE필름의 그래프팅에 미치는 영향을 Fig.1에 나타내었다. 반응시간이 길어질수록 그래프팅율의 증가하고 전자빔의 조사선량이 증가할수록 오히려 그래프팅율은 감소하여, 20kGy에서 최대 그래프팅율을 보였다. 20kGy의 전자빔 조사선량에 3시간 이상 반응시켰을 때 100% 이상의 높은 그래프팅율을 보였다.

Fig.2는 57.78%로 그래프팅된 ETFE 막에 대해서 메탄올 농도와 시간에 따라 메탄올크로스오버를 조사한 결과를 나타낸다. 메탄올 농도가 높을수록 메탄올크로스오버가 빨리 일어남을 볼 수 있었다. 1wt%와 3wt%의 메탄올 농도에서 메탄올크로스오버는 24시간동안 나타나지 않았다. 그 결과 현재 상용화되고 있는 Nafion막보다 methanol crossover의 문제를 상당히 해결 하였다고 할 수 있다. Fig.3은

5wt%의 메탄올 농도에서 그래프팅율이 비슷한 ETFE 필름과 FEP 필름의 메탄올크로스오버를 비교한 실험결과이다. FEP 필름은 5시간 후 메탄올크로스오버가 나타남에 비해 ETFE 필름은 20시간 후 나타났다. Fig.4는 술폰화된 ETFE 필름의 횡단면에서 황(S)의 농도 구배를 FE-SEM/EDS를 이용하여 측정 한 결과이다. 그래프팅율이 높을수록 필름내부 중심까지 스티렌모노머가 침투됨을 볼 수 있다.

Table 1은 각각 73.99%와 100.31%의 그래프팅율을 가지는 술폰화된 ETFE 필름이 DMFC에서 기전력 발생을 조사한 결과이다. 24℃, 60℃, 80℃의 셀 온도와 5Ω의 부하저항에서 기전력을 측정하였다. 셀 온도가 증가함에 따라 기전력은 증가하였고, 낮은 온도에서는 그래프팅율이 73.99%인 연료전지막이 100.31%보다 더 높은 기전력을 보였지만, 60℃와 80℃에서는 거의 동일한 기전력을 나타내었다.

### 참고문헌

- 1) R. K. Nagarale, G. S. Gohil, V. K Shahi, R. Rangarajan., *Macromolecules.*, 37, 10023(2003).
- 2) J. Chen, M. Asano, T. Yamaki, M. Yoshida., *journal of membrane science.*, 256, 38(2005).
- 3) L. C. Klein, Y. Daiko, M. Aparicio, F. Damay., *polymer.*, 46, 4504(2005).
- 4) K. Miyatake, Y. Chikashige, M. Watanabe., *Macromolecules.*, 36, 9691(2003).
- 5) Choi, K.H., Lee, S.J., Shul, Y.G. and Lee, T.H., *HWAHAK KONGHAK.*, 34, 171(1996).
- 6) Kho, Y.T. and Rho, Y.W., *Chemical Industry and Technology.*, 12, 4(1994).
- 7) T. J. Schmidt, K. Simbeck, G. G. Scherer., *journal of electrochemical society.*, 152, A93(2005).
- 8) M. Rikukawa, K. Sanui., *progress in polymer science.*, 25, 1463(2000)
- 9) W. Becker, M. Bothe, G. Schmidy-Naake., *die Angewandte makromolekulare chemie.*, 273, 57(1999).
- 10) J. A. Hasfall, K. V. Lovell., *fuel cell.*, 1, 186-191(2001).

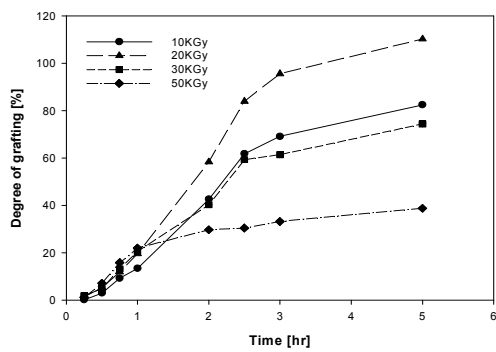


Fig. 1. Effect of doses and grafting time on grafting degree of styrene monomer on ETFE film. (grafting temperature = 45°C)

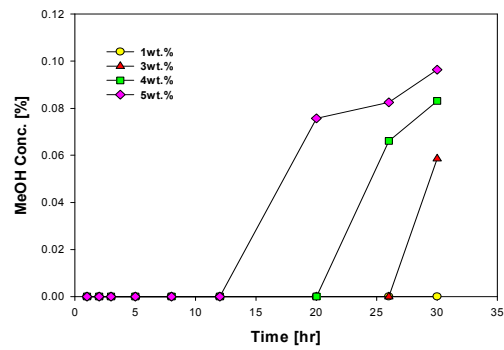


Fig. 2. Methanol crossover ETFE film at different concentrations of MeOH. (grafting degree = 57.78%)

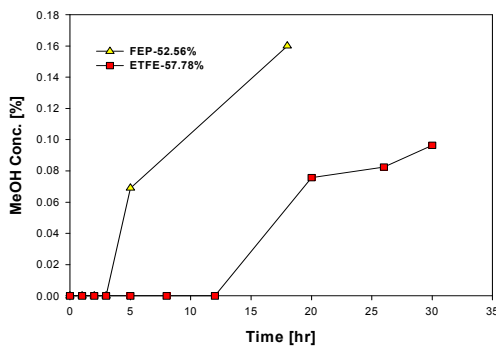


Fig. 3. Comparison of methanol crossover for FEP and ETFE films. (concentration of MeOH = 5wt%)

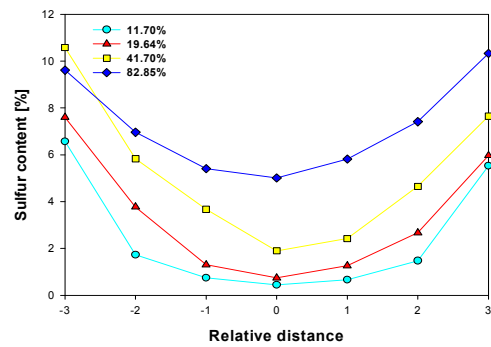


Fig. 4. Sulfur profile of sulfonated ETFE film. (film thickness = 125 $\mu$ m)

Table 1. Electric Power Generation under 5 $\Omega$  load in DMFC with Sulfonated ETFE film. (concentration of MeOH = 4wt%)

Cell temperature(°C)	24	60	80
Electrical power, mW/cm <sup>2</sup>	73.99% grafting		
	0.6392	0.7445	0.8877
	100.31% grafting		
	0.5113	0.7363	0.8836