

전자빔 조사에 의한 연료전지용 멤브레인의 그래프팅 모노머에 따른 FEP필름 비교

박대엽, 이동화, 권용길, 김병남, 한도흥*

영남대학교, 디스플레이화학공학부

(dhhan@ynu.ac.kr*)

Comparison of EB radiation-grafting monomers (styrene and 2-methylstyrene) onto FEP for the fuel cell membrane

Dae Yeob Park, Dong Hwa Lee, Yong Kil Kwon, Byung Nam Kim, Do Hung Han*

School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University

(dhhan@ynu.ac.kr*)

서론

불소계 고분자는 C-F의 결합구조를 가지며 특성은 화학적 불활성, 열적 안정성, 전기적 성질 그리고 내후성을 가진다. 이들 특성을 가진 불소계 고분자는 여러 분야에 적용이 가능하다. 이를테면 화학, 친환경 산업, 의학, 우주 항공 산업이 있다. 연료전지용 멤브레인의 제작에서 불소계 고분자인 polytetrafluoroethylene(PTFE), Poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) (FEP), poly ethyleneterafluoroethylene (ETFE)가 널리 사용되고 있다. 방사그래프팅 기술은 일반적으로 감마선이나 전자빔을 이용한다. 전자빔을 이용한 그래프팅 방법에는 전조사법과 동시조사법 두 가지 방법이 있다. 제조된 멤브레인을 메탄올연료전지(DMFC)와 수소연료전지(PEMFC)에 적용할 수 있다. 연료전지용 멤브레인 FEP 필름을 전자빔을 이용한 동시조사법으로 styrene과 2-methylstyrene 모노머에 의하여 변화되었다. 이들 두 모노머의 그래프팅 특성을 가지고 전기적 성능이 어느 것이 우수한지를 비교하였다.

실험

Poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) (FEP) 필름은 미국 Dupont에서 생산되는 상업용 필름(125 μ m)을 사용하였다. 그래프팅 실험에 앞서 FEP 필름은 15 \times 40mm 크기로 자르고 아세톤에서 24시간동안 세척하여 불순물을 제거하였다. 필름은 80 $^{\circ}$ C의 건조기에서 24시간 동안 완전히 건조하여 깨끗한 fetridish에서 보관하여 추가적인 오염을 방지하였다. 실험에 사용되는 styrene 단량체와 2-methylstyrene는 Aldrich에서 공급되는 것을 사용하였고 chlorosulfonic acid와 dichloromethane은 일본 Kanto chemical의 cica-reagent 등급을 사용하여 술폰화반응

과정을 수행하였다. 전자빔의 발생장치는 러시아 Budker 핵물리연구소에서 제작된 것으로 전자빔 에너지 0.7Mev, 최대 빔 전류 35mA, 출력이 25kW인 고전압 전자빔 가속기이다. 전자빔으로 고분자상에 그래프팅시키는 방법은 동시조사법과 전조사법이 주로 이용되고 있는데, 본 연구에서는 동시조사법을 이용하여 실험을 수행하였다. 동시조사법을 이용하여 일정한 크기로 절단되어 있는 FEP 필름을 각각 styrene 단량체와 2-methylstyrene로 채워진 반응기에 담고 전자빔을 조사하여 그래프팅 반응을 수행 하였다. 이때 전자빔 조사선량, 반응온도와 반응시간 등을 조정하여 각각 그래프팅율을 조절하였다. 그래프팅 반응 후 미 반응 단량체와 호모중합을 제거하기 위해서 2시간 동안 톨루엔에서 끓여 미 반응 단량체와 호모중합을 제거하였다. 그래프팅 되기 전의 필름의 무게와 후의 필름 무게를 측정하여 그래프팅율을 계산하였다. 전자빔에 의해 각각 styrene 단량체와 2-methylstyrene로 그래프팅된 FEP 필름의 제조방법은 다음과 같다. 먼저 각각 styrene 단량체와 2-methylstyrene로 그래프팅된 FEP 필름을 디클로로메탄(dichloromethane)중 0.2M 농도의 클로로술포산(chlorosulfonic acid)이 혼합된 용액에 담고 60°C에서 8시간 동안 끓인 후 이를 다시 80°C의 증류수에서 12시간동안 씻고, 탈이온수에 보관하였다. 이 과정을 통해 술포기가 치환된 FEP 필름을 제조하였다. 제조된 FEP 필름을 EDS를 이용하여 특성을 측정하였다. 또한 이온전도도(IC)와 이온교환능(IEC)도 측정하였다.

결론

Fig.1는 조사선량이 50kGy, 반응온도를 30°C, 45°C, 60°C에서 styrene 모노머에 의해 개질된 FEP 필름을 그래프팅율과 반응시간과 반응온도에 따른 시편의 횡단면에서 황의 농도를 나타낸 것이다. 그래프팅 시간과 온도가 증가함에 따라 필름에 황의 농도구배가 더 균일하게 나타났다. 이상의 결과들로부터 박막의 FEP 필름에서도 단량체의 그래프팅 반응이 내부에 까지 균일하게 일어나기 위해서는 높은 반응온도와 어느 정도의 반응시간이 요구된다. 특히, 필름중심에서 술포기의 함량정도가 연료전지에서 막의 특성을 좌우할 수 있다고 판단된다. Fig.2는 Fig.1을 반응온도에 따른 황의 농도구배를 그래프팅율과 반응시간으로 나타냈다. 필름의 횡단면중심에 그래프팅율보다 더 반응온도의 영향으로 황이 충분히 침투해 있음을 알 수 있다. Fig.3은 2-methylstyrene 모노머와 styrene 모노머를 조사선량과 반응시간에 따른 그래프팅율의 상승을 비교하여 나타낸 것이다. 조사선량과 반응시간에 따라 그래프팅율이 2-methylstyrene 모노머보다 styrene 모노머가 더 높게 나왔다. Fig.4는 2-methylstyrene 모노머와 styrene 모노머를 사용하여 조사선량이 50kGy, 반응온도가 45°C에서 그래프팅율과 술포화도를 나타낸 것이다. 두 모노머가 그래프팅율이 증가할수록 술포화율도 증가하였다. 또한 styrene 모노머보다 2-methylstyrene 모노머가 더 높게 나왔다. Fig.5는 조사선량이 50kGy, 반응온도를 45°C에서 2-methylstyrene 모노머에 의해 개질된 FEP 필름을 그래프팅율과 반응시간에 따른 시편의 횡단면에서 황의 농도를 나타낸 것이다. 또한 Fig.1(b)와 조사선량과 반응온도가 같은 조건이기 때문에 두 모노머를 비교할 수 있었다. 여기에서 보면 그래프팅율이 비슷한 5시간 때의 반응온도에서 styrene 모노머보다 2-methylstyrene 모노머가 필름내부까지 침투한 황이 많이 존재하였고 황의 농도구배가 더 균일하게 나타났다. 이는 2-methylstyrene 모노머가 연료전지용 고분자막을 제조하는데 있어 중요한 이점이 있을 것으로 판단된다. Fig.6는 styrene 모노머와 2-methylstyrene 모노머에 의한 그래프팅율에 따른 IEC와 IC값의 변화를 나타낸 것이다. 두 모노머는 IEC에서 그

래프팅율이 70% 가까이 증가함에 따라 단순 증가 하는 경향을 보이지만, IC는 30%까지는 급격히 증가하는 추세이지만 높은 그래프팅율에서는 증가하는 폭이 매우 적었다. 또한 styrene 모노머보다 2-methylstyrene 모노머가 좀 더 높게 나타났다. 이는 IEC는 그래프팅율이 증가함에 따라 FEP필름상에 술폰기의 형성이 증가하기 때문이고, 반면에 IC는 모노머가 필름 내부로까지 확산이 충분히 일어나야만 플로톤의 이동이 용이하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 위의 실험 결과들로 볼때 styrene 보다 2-methylstyrene 모노머가 연료전지용 멤브레인을 구성하는데 있어 좀 더 나은 성능을 보일 것으로 판단이 되고 최종적으로 멤브레인을 이용한 연료전지 셀을 구성하여 연료전지의 적용가능성을 테스트 할 수 있을 것이다.

참고문헌

- 1) C. A. Sperati, Fluorocarbon polymers, In: I. I. Rubin (Editor), "FEP fluorocarbon resin, Handbook of plastic materials and technology", Wiley Interscience, NY, 1990, p. 93.
- 2) J. Chen, M. Asano, T. Yamaki, M. Yoshida, J. Membr. Sci. 2005, 38, 256.
- 3) T. Yamaki, K. Kobayashi, M. Asano, H. Kubota, M. Yoshida, Polymer 2004, 45, 6569.
- 4) Y. J. Schmidt, K. Simbeck, G. G. Scherer, A. Chapiro, J. Membr. Sci. 1996, 118, 231.
- 5) B. Gupta, F. N. Buchi, G. G. Scherer, A. Chapiro, J. Membr. Sci. 1996, 118, 231.
- 6) J. Chen, M. Asano, T. Yamaki, M. Yoshida, J. Membr. Sci. 2006, 269, 194.
- 7) R. C. T. Slade, J. R. Varcoe, Solid state Ionics 2005, 176, 585.
- 8) J. Chen, M. Asano, T. Yamaki, M. Yoshida, J. Membr. Sci. 2005, 256, 38.
- 9) B. Guta, F. N. Buchi, G. G. Scherer, Solid State Ionics 1993, 61, 213.

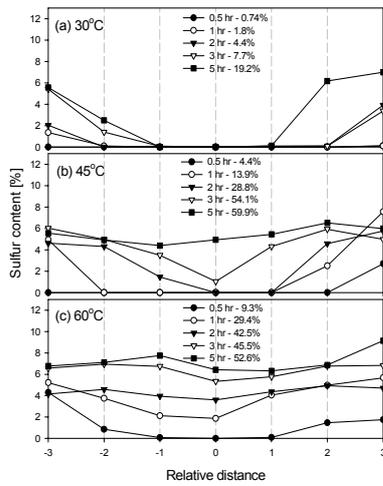


Figure 1. Sulfur profiles across sulfonated FEP film, which was already grafted with pure styrene monomer, with grafting time and grafting degree after being grafted at 50kGy and grafting temperatures: (a), 30°C; (b), 45°C; (c), 60°C.

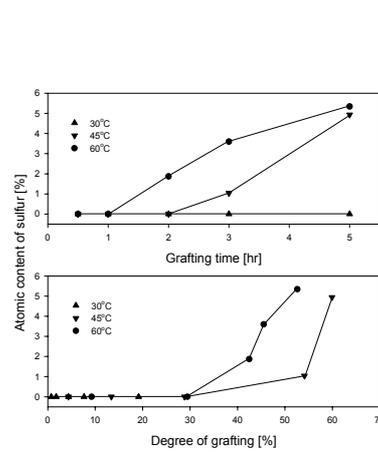


Figure 2. Dependence of sulfur atomic content at the center of sulfonated film on the grafting time and degree of grafting (grafting temperatures: 30°C, 45°C, 60°C).

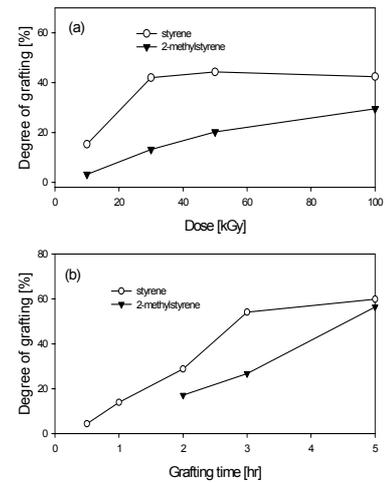


Figure 3. Comparison of grafting degrees in FEP film grafted with different styrene monomer derivatives, styrene and 2-methylstyrene, (a): at different doses with grafting temperature of 45°C and grafting time of 3hr, and (b): at different grafting time with grafting temperature of 45°C and dose of 50kGy.

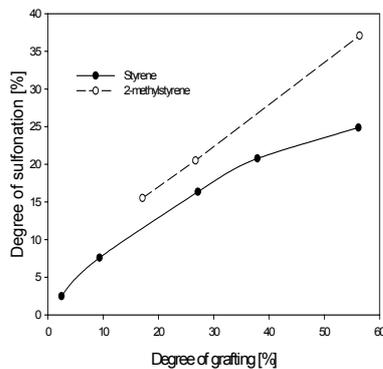


Figure 4. Effect of styrene derivatives on sulfonation in FEP film at several doses (grafting temp., 45°C; dose, 50kGy).

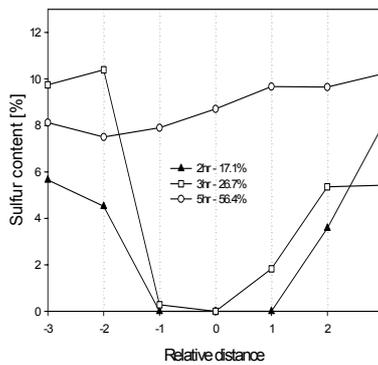


Figure 5. Sulfur profiles across sulfonated FEP film which was grafted by 2-methylstyrene monomer at 50kGy and grafting temperature of 45°C.

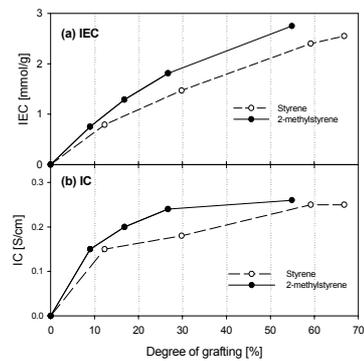


Figure 6. Correlation of IEC and IC values with degree of grafting for the styrene derivatives-grafted FEP film (250µm thick) with sulfonic acid groups (dose, 50kGy; grafting temperature, 45°C).