

방사선을 이용한 강화 복합 연료전지막 다공성 지지체용 PTFE-g-PAA 제조 및 특성 연구

손준용 · 박병희 · 송주명 · 이영무* · 신준화†

한국원자력연구원 첨단방사선연구소 공업환경연구부, *한양대학교 공과대학 WCU 에너지공학과
(2013년 6월 5일 접수, 2013년 7월 5일 수정, 2013년 7월 5일 채택)

Radiolytic Fabrication and Characterization of PTFE-g-PAA as the Supporters for the Reinforced Composite Fuel Cell Membrane

Joon-Yong Sohn, Byeong-Hee Park, Ju-Myung Song, Young-Moo Lee*, and Junhwa Shin†

Research Division for Industry and Environment, Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research
Institute, 29 Geungu-gil, Jeongeup-si, Jeollabuk-do 580-185, Korea

*WCU Department of Energy Engineering, College of Engineering, Hanyang University,
222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

(Received June 5, 2013; Revised July 5, 2013; Accepted July 5, 2013)

초록: 방사선 그래프팅 방법을 이용하여 다공성 PTFE 지지체에 친수성 고분자 사슬인 아크릴산 사슬을 도입시켜 강화 복합 연료전지막의 지지체로 사용하기 위한 PTFE 친수화 다공성 지지체를 제조하였고 FTIR을 이용하여 다공성 PTFE에 친수성 고분자가 성공적으로 도입되었음을 확인하였다. 제조된 지지체의 표면 친수화 정도를 관찰하기 위해 접촉각을 측정하고, 도입된 친수성 고분자 사슬이 증가할수록 소수성의 PTFE 표면 친수화도가 증가됨을 확인하였다. 또한 제조된 지지체의 물리화학적, 형태학적 특성은 FE-SEM, gurley number, 인장강도를 측정하여 관찰하였다.

Abstract: In order to use as supporters for the reinforced composite fuel cell membrane, poly(acrylic acid)-grafted porous polytetrafluoroethylenes (PTFEs) were prepared via introduction of poly(acrylic acid) graft chains by a radiation grafting method. FTIR was utilized to confirm the successful introduction of poly(acrylic acid) graft polymer chains into the porous PTFEs. Contact angles were examined to observe the hydrophilicity of the surface of the prepared substrates. The result indicates that the hydrophilicity of the surface in the prepared substrates increases with an increase in the number of hydrophilic polymer chains. FE-SEM, gurley number, and tensile strength were also utilized to characterize the prepared substrates.

Keywords: radiation, grafting, surface modification, porous PTFE, acrylic acid.

서 론

Proton exchange membrane fuel cell(PEMFC)에서 효율적인 연료전지막은 높은 내화학적, 기계적 특성을 가져야 하며 높은 수소이온전도도, 물에 대한 적절한 함수율과 함께 치수 안정성을 요구한다.¹ 현재, 연료전지막으로 상용화에 가장 근접한 소재로 알려진 나피온(Nafion)은 위에 언급한 특성들을 만족하지만 80 °C 이상에서는 낮은 수소이온전도를 보이며 제조 가격이 높아 이를 대체하기 위한 연료전지막 개발 연구가 활발히 진행되고 있다.²⁻¹¹ 대체 연료전지막들 중에서 특히

다공성 지지체를 이용한 강화 복합막 형태의 경우는 연료전지막의 박막화가 가능해져 연료전지막의 제조 가격을 낮출 수 있으며 열적/기계적 성질을 증가시키고, 과도한 친수성 이온기 도입으로 인한 낮은 치수안정성을 개선할 수 있어 연료전지막 상업화에 가장 근접한 기술로 평가 받고 있다.¹³⁻¹⁷

강화 복합막 형태의 연료전지막은 수소이온을 전달할 수 있는 고분자 전해질 아이오노머(ionomer)와 기계적 물성 향상에 도움이 되는 다공성 지지체로 구성되어 있다. 강화복합막의 지지체로는 poly(tetrafluoroethylene)(PTFE),^{12,18,19} poly-carbonate,²⁰ polypropylene,¹³ polyimide^{15,16} 등이 사용되었고 이런 지지체는 화학적/기계적 안정성 측면을 고려할 때 강화 복합 연료전지막의 연료전지로서 특성평가에 영향을 주는 핵심 요소이다. 다공성 지지체 중에 PTFE 지지체는 높은 내화

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: shinj@kaeri.re.kr

학적, 내열성 및 기계적 물성을 가지고 있어 나피온 아이오노머를 함침시켜 제조하는 강화 복합 연료전지막의 지지체로 많이 연구되고 있다.²¹⁻²⁵ 그러나 친수성을 가진 고분자 전해질을 초소수성의 다공성 PTFE 내부까지 균일하게 함침시키는 것은 매우 어려우며 이는 친수성 고분자 전해질이 초소수성 다공성 PTFE 지지체와 상용성이 떨어져 함침이 잘 되지 않거나 함침이 되어도 아이오노머와 지지체 사이의 결합이 약해 분리가 잘 일어나기 때문이다.^{21,25-27} 이러한 낮은 상용성을 보완하기 위한 방법 중 대표적인 것은 소수성인 불소계 다공성 지지체 표면을 친수화시켜 친수성인 아이오노머와의 상용성을 증가시키는 것이다.

초소수성 PTFE의 표면을 친수화시키는 방법으로는 화학약품과 반응시키거나, 플라즈마, UV 또는 이온빔, γ 선, 전자선과 같은 방사선을 이용한 조사 방법이 있다.²⁸ 화학적 처리 방법으로는 Y. Ruan 그룹에서 초소수성 PTFE 지지체를 sodium naphthalene으로 처리한 후 친수성 단량체를 그래프트 중합을 통해 지지체 표면에 도입시켜 지지체 표면의 친수성을 증가시킨 연구가 있다.²³ 그러나 이러한 화학적 처리방법은 다소 복잡하고 화재 위험성이 높은 sodium을 사용해야 하는 불편함이 있다. 플라즈마, UV 또는 이온빔, γ 선, 전자선같은 방사선을 조사하는 방법은 라디칼을 형성시킨 후 공기 중의 산소와 반응시켜 친수성 작용기를 도입하는 방법으로 표면에 필름의 친수성은 제한적으로 증가하게 된다. 따라서 보다 적극적으로 초소수성 PTFE 지지체 표면을 친수화시키는 방법은 PTFE 지지체 표면에 라디칼을 형성시킨 후 친수성 단량체를 그래프트 중합을 통해 도입시키는 것이다. 이런 경우 친수성 고분자가 초소수성 PTFE 지지체 표면에 직접 도입되기 때문에 친수화 효과가 크며 그래프트된 고분자의 화학 구조 및 그래프트율을 변화시켜 지지체 표면의 친수화도를 조절할 수 있는 장점이 있다. 방사선 그래프팅 방법은 전조사(pre-irradiation)법과 동시조사(simultaneous irradiation)법이 있는데, 방사선을 조사하여 다공성 지지체에 라디칼을 형성시키는 과정과 그래프트 중합 과정을 따로 분리시켜 진행하는 방법을 전조사법이라고 하며 지지체가 담긴 단량체 용액을 조사시켜 지지체의 라디칼 형성과 그래프트 반응을 동시에 진행시키는 방법을 동시조사법이라고 한다. 방사선 동시조사법은 상온에서 신속하고 편리하게 그래프트된 지지체를 제조할 수 있을 뿐만 아니라 조사선량 등 조사조건을 조절하여 지지체의 친수화도를 쉽게 조절할 수 있는 장점이 있다.²⁹⁻³¹ 방사선 그래프팅을 이용해서 필름이나 분말 형태의 PTFE 고분자를 친수화시키는 방법은 이미 여러 논문에 보고되었지만 방사선 그래프팅을 이용하여 PTFE 표면에 친수성 고분자를 도입시키는 연구는 아직 보고되지 않았다.³²⁻³⁴

본 연구에서는 방사선 동시조사법을 이용하여 초소수성의 다공성 PTFE 지지체에 친수성 고분자인 아크릴산 고분자가 도입된 친수성 다공성 지지체를 제조하였다. 친수성 고분자

의 그래프트율에 따른 다공성 지지체의 친수성 변화는 접촉각 측정을 통하여 관찰하였으며, 친수화된 다공성 지지체의 모폴로지 관찰과 기계적 물성 측정을 통해 강화 복합 연료전지막의 지지체로서의 가능성을 확인해 보았다.

실 험

시료준비. 다공성 PTFE 지지체는 Sumitomo electronic사의 Poreflon(PTFE, 두께 80 μm)을 사용하였다. 아크릴산(acrylic acid), Mohr's salt, 황산(sulfuric acid), toluidine blue O는 Sigma-Aldrich Co. Ltd에서 구입하였고 메탄올(99.8%)은 Showa에서 구입하였다. 본 실험에서 사용한 시약과 용매는 추가적인 정제과정 없이 사용하였다.

아크릴산 고분자가 그래프트된 다공성 지지체 제조. 80 μm 의 다공성 PTFE 지지체를 메탄올로 수차례 세척한 후 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12시간 동안 건조시켰다. 증류수를 용매로 사용하였고 용매와 아크릴산 단량체가 적절한 비율로 혼합된 용액에 Mohr's salt와 황산을 첨가한 후, 건조된 다공성 지지체를 함침시키고 10분간 질소로 충전하여 용액에 존재하는 산소를 제거시켰다. 다공성 지지체가 함침된 용액은 코발트 60 선원(한국원자력연구원, 첨단방사선연구소)에서 발생하는 감마선에 노출시켜 주어진 선량 및 선량률로 조사하였다. 조사가 끝난 후 필름을 90 $^{\circ}\text{C}$ 증류수로 수 회 세척하여 단일중합체를 제거하였고 세척된 다공성 지지체는 60 $^{\circ}\text{C}$ 진공오븐에서 12시간 동안 건조시켜 친수화된 다공성 지지체를 얻었다(Figure 1).

Toluidine blue O(TBO) 염색을 이용한 다공성 PTFE-g-PAA에 그래프트된 Poly(acrylic acid) 정량. 아크릴산 고분자가 그래프트된 다공성 PTFE 필름의 접촉각 예비 실험을 통해 매우 적은 양의 아크릴산 고분자가 그래프트되어도 다공성 PTFE 지지체의 표면 친수성이 크게 증가되는 것을 관찰하였다. 따라서 PTFE 지지체에 그래프트된 아크릴산 고분자의 그래프트율은 그래프트된 필름의 조사 전과 후의 무게 변화를 측정해서 얻는 대신 아크릴산 그래프트 고분자의 carboxyl acid 작용기를 정량하기 위해 사용되는 TBO 염색법을 이용하였다. Petri dish에 0.01 M HCl, 0.0013 M toluidine blue O와 0.034 M NaCl의 혼합용액으로 구성된 TBO 염색

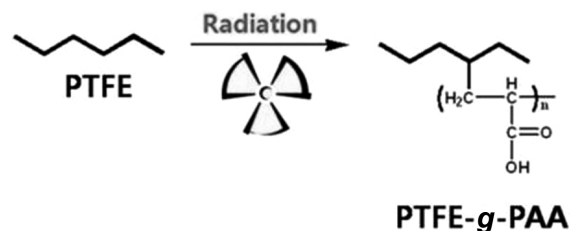


Figure 1. Preparation scheme of porous PTFE-g-PAA substrates.

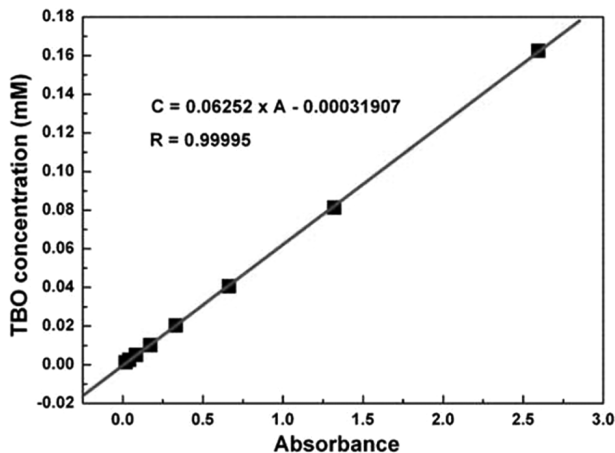


Figure 2. Calibration curve of TBO concentration as a function of absorbance at 530 nm.

용액 3 mL를 넣고 아크릴산 고분자로 친수화된 다공성 PTFE-g-PAA 지지체를 넣어 6시간 이상 교반시켰다. 반응 후 증류수를 이용하여 TBO가 더 이상 녹아 나오지 않을 때까지 샘플을 세척하였다. 세척이 끝난 샘플은 0.1 M NaCl과 에탄올 혼합용액(1/4, v/v)에 넣어 다공성 지지체에 염색되었던 TBO를 탈착시킨 후, 탈착된 용액의 흡광도를 UV-Vis spectrometer (PowerWave XS, Biotek, USA)를 이용하여 530 nm 파장에서 측정하였다. 측정된 흡광도가 나타내는 TBO의 농도로 알아보기 위해 제조된 TBO 혼합용액을 0.1 M NaOH와 에탄올 혼합용액(1/4, v/v)으로 희석시켜 다양한 농도의 TBO 용액을 제조한 다음 흡광도를 측정하여 흡광도-TBO 농도 보정선을 Figure 2와 같이 구하였다.

그래프된 보정선에서 얻어진 방정식을 통해 친수화된 다공성 지지체의 일정면적(2 cm×2 cm)에 염색된 TBO의 몰수를 구하였고 TBO와 그래프된 아크릴산 고분자의 carboxyl acid 작용기가 1:1로 반응한다는 가정 하에 그래프된 아크릴산 고분자의 그래프트율(wt%)을 아래 식을 통해 얻을 수 있었다.

$$\text{DOG}(\text{wt}\%) = \text{mol}_{\text{TBO}} (= \text{mol}_{\text{AA}}) \times M_{\text{AA}} / W_0$$

여기서, mol_{TBO} , mol_{AA} , M_{AA} 와 W_0 는 TBO의 몰수, 아크릴산의 몰수, 아크릴산의 분자량, 그래프 전 PTFE 다공성 지지체(2 cm×2 cm)의 무게를 각각 의미한다.

FTIR 분석. 다공성 지지체에 친수화 단량체의 그래프트 여부를 관찰하기 위해 FTIR spectrometer(Bruker, Tensor-37)를 이용하여 absorbance 방식으로 4000~500 cm^{-1} 파장 범위에서 적외선 스펙트럼을 측정하고 비교 분석하여 관찰하였다.

FE-SEM 표면 및 단면 분석. 방사선 그래프팅으로 친수화된 다공성 지지체의 표면 및 단면 변화를 관찰하기 위해 FE-SEM(Horiba사의 7200-H 모델, 한국기초과학지원연구원 전북 분원)을 이용하였다. 그래프된 고분자의 분포를 측정하

기 위하여 샘플을 1 M NaCl에 12시간 동안 침지시켜 나트륨으로 치환하였다. 샘플은 오스뮴(Os)으로 코팅하고 10 kV의 가속전압을 사용하여 일정 배율에서 분석하였다. 샘플의 단면 분석을 위해서는 샘플을 액체 질소에 담가 파단시켜 시료를 준비하였다. EDX 모드에서 친수화된 다공성 지지체 단면에 분포된 불소, 탄소, 나트륨의 상대적인 분포를 측정하고 분석하였다.

접촉각 측정. 친수화된 다공성 지지체 표면의 친수화 정도를 알아보기 위해 Surface Electro Optics(SEO)사의 Phoenix 300 접촉각 측정기를 이용하여 제조된 친수화 다공성 지지체의 접촉각을 측정하였다.

Gurley Number(GN) 측정. 제조된 친수화 다공성 지지체의 기공도를 간접적으로 알아보기 위해 Toyoseiki사의 158 gurley type densometer을 이용하여 친수성 고분자가 그래프된 다공성 지지체의 gurley number를 측정하였다. 제조된 다공성 지지체를 원형 지그에 맞물려 고정시키고 공기 100 cc를 투과시켜, 공기가 투과되는 시간을 측정하여 gurley number를 구하였다.

기계적 성질(Mechanical Properties). 제조된 다공성 지지체의 기계적 물성은 INSTRON series IX(Instron Co., Universal Testing System Model 4400) 장비를 이용하여 측정하였다. 시편은 ASTM D638에 의해 비율(53 mm×31 mm)로 준비하였다. 실험은 상온에서 실시하였으며 변형속도는 50 mm/min으로 선정하여 인장강도(tensile strength)와 파단 연신율(break elongation)을 구하였다.

결과 및 토론

본 연구에서는 방사선 그래프팅 방법을 이용하여 다공성 PTFE 지지체에 친수화 단량체인 아크릴산을 그래프시켜 친수화 다공성 지지체 PTFE-g-PAA를 제조하였다. 제조된 친수화 다공성 지지체의 그래프트율을 확인하기 위해서 아크릴산 그래프트 고분자의 carboxyl 그룹과 결합이 가능한 TBO 염색시약을 이용하여 단위면적당 TBO에 염색된 아크릴산 그래프트 고분자의 함량을 구하였고 이를 이용하여 그래프트율을 계산할 수 있었다. Figure 3은 방사선 조사선량에 따라 다공성 PTFE 지지체에 그래프되는 아크릴산 그래프트 고분자의 그래프트율 변화 결과를 보여준다. 방사선 조사선량 2 kGy까지는 그래프트율을 얻을 수 없었고 4 kGy부터는 조사선량이 증가함에 따라 아크릴산 그래프트 고분자의 그래프트율이 증가하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과를 통해 본 그래프팅 실험에서 설정한 조사조건(1 kGy/h 조사선량률, 1/99:아크릴산/증류수)하에서 아크릴산 그래프트 고분자가 도입된 다공성 PTFE 지지체를 제조하기 위해서는 4 kGy 이상의 조사선량으로 방사선 그래프팅 반응을 진행해야 한다는 것을 확인할 수 있었다.

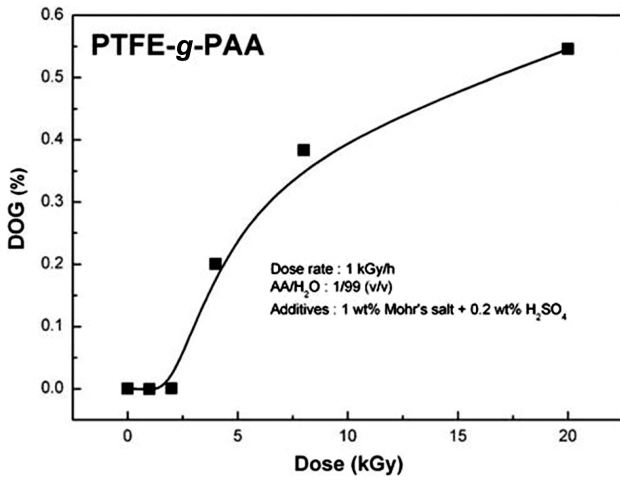


Figure 3. DOG values of PTFE-g-PAA as a function of absorbed dose.

Figure 4는 제조된 다양한 그래프트율을 갖는 PTFE-g-PAA 친수화 다공성 지지체의 FTIR 스펙트럼을 보여준다. Figure 4에서 다공성 PTFE 지지체(A)는 1161과 1241 cm^{-1} 에서 강한 $-\text{CF}_2$ stretching vibration 피크가 관찰된다. PTFE-g-PAA의 IR 스펙트럼에서는 순수한 PTFE 다공성 지지체에서는 관찰되지 않은 피크들이 관찰되는데 1720 cm^{-1} 에서 관찰된 피크는 아크릴산의 carbonyl $-\text{C}=\text{O}$ 작용기를 나타내며 아크릴산 고분자의 그래프트율이 증가함에 따라 피크의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 특히 아크릴산 고분자의 그래프트율이 0.5 wt%(D)에서는 3250~3000 cm^{-1} 와 2900~3000 cm^{-1} 에서 carboxylic acid $-\text{OH}$, aliphatic $-\text{CH}$ 에 해당하는 피크가 관찰되었다. 이 결과를 통해 아크릴산 고분자가 다공성 PTFE 지지체에 성공적으로 그래프팅되었음을 확인하였다.

친수화된 다공성 지지체 PTFE-g-PAA에 친수화 성질을 가진 고분자 전해질을 보다 수월하게 함침시키기 위해서는 제조된 친수화 다공성 지지체의 친수화 정도를 확인할 필요가 있다. 따라서 제조된 다공성 지지체의 접촉각을 측정함으로써 친수화 정도를 알아보았다. Figure 5는 그래프트율에 따른 친수화 다공성 지지체 PTFE-g-PAA의 접촉각 변화를 보여준다. Figure 5(A)에서 순수한 다공성 PTFE 지지체의 접촉각은 125도였다. 한편, 1 kGy의 낮은 선량으로 조사한 샘플은 Figure 3에서 보여지듯이 그래프트율을 얻을 수 없었지만 PTFE 다공성 지지체의 접촉각은 115도로 감소하였다. 이는 TBO 염색법으로 측정이 불가할 정도의 적은 양의 아크릴산 그래프트 고분자가 PTFE 지지체에 그래프팅되었거나 방사선 조사에 의해 PTFE에 형성된 라디칼이 산소와 결합하여 carboxylic acid 또는 hydroxyl 작용기를 형성시켜 PTFE를 친수화시켰을 것으로 사료된다. 다공성 지지체 PTFE-g-PAA는 그래프트율이 증가함에 따라 접촉각이 감소하다가 그래프트율이 0.2% 이상부터 접촉각이 급격히 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 이

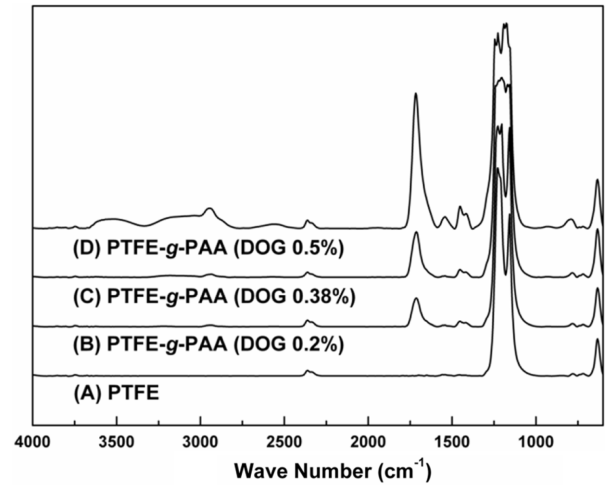


Figure 4. IR spectra of original PTFE (A); PTFE-g-PAA with DOG 0.2 wt% (B); 0.38 wt% (C); 0.5 wt% (D).

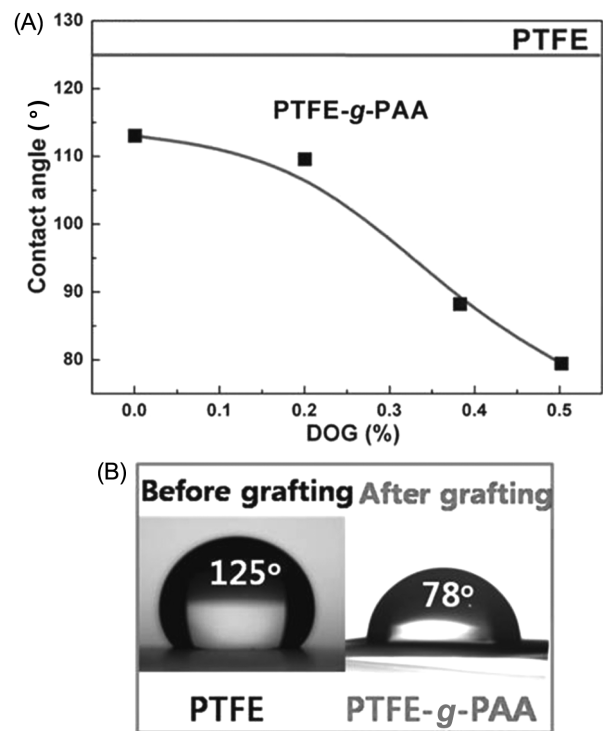


Figure 5. Contact angles of PTFE-g-PAA as a function of DOG (wt%) (A); photographs of contact angle test before and after grafting (B).

러한 결과는 물에 대한 친화성이 좋은 아크릴산 그래프트 고분자가 일정량 이상의 그래프트율로 다공성 PTFE에 도입되었을 경우 다공성 PTFE 지지체의 접촉각을 크게 감소시킨다고 설명할 수 있다. 그래프트율 0.5%로 친수화된 다공성 PTFE 지지체의 경우 접촉각이 78도까지 감소됨을 확인하였다. Figure 5(B)는 순수한 다공성 PTFE 지지체(좌)와 아크릴산 그래프트

고분자가 0.5% 그래프트율로 도입된 친수화된 다공성 PTFE 지지체(우)에서 관찰한 물방울의 모습을 보여준다.

그래프트율에 따른 친수화된 다공성 지지체 PTFE-g-PAA의 표면 모폴로지 변화는 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다 (Figure 6). Figure 6(A)는 순수한 다공성 PTFE 지지체의 표면 SEM 사진이며 Figure 6(B,C,D)는 아크릴산 그래프트 고분자가 서로 다른 함량으로 도입된 친수화된 다공성 PTFE 지지체의 사진들이다. 그림에서는 그래프트된 아크릴산 고분자에 의해 다공성 지지체 표면의 모폴로지가 변화되는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 아크릴산 그래프트 고분자가 다공성 PTFE 지지체에 존재하는 기공벽에 그래프트되기 때문에 나타나는 현상으로 설명할 수 있다. 특히 Figure 6(D)에서 그래프트율 0.5%인 샘플의 경우, 아크릴산 그래프트 고분자의 도입으로 인해 다공성 PTFE 지지체 기공의 수와 크기가 많이 줄어든 것을 관찰할 수 있었다. 또한 아크릴산 그래프트 고분자가 다공성 지지체 외부 표면 뿐만 아니라 내부 기공 표면에도 그래프트되는 것은 아크릴산 고분자가 그래프트된 다공성 지지체(DOG 0.5 wt%)의 단면(Figure 6(E))에 분포된 불

소, 탄소, 나트륨의 상대적 함량을 SEM-EDX를 이용하여 확인할 수 있었다. 일반적으로 기공이 없는 불소계 필름의 불소 원소 분포는 비교적 고르게 분포되어 있지만 PTFE 다공성 지지체의 불소 원소 분포는 고르지 못하였다. 이는 다공성 지지체에 존재하는 기공으로 인해 단면이 고르지 못하기 때문이다. Figure 6(E)에서 불소 외에도 탄소와 나트륨의 분포를 보면 각 원소의 분포 강도의 크기만 다르지 같은 분포 경향을 보인다. 그래프트 고분자에만 존재하는 나트륨이 불소와 탄소 원자와 동일한 경향으로 관찰되는 것은 나트륨이 포함된 카르복시산 작용기가 그래프트 다공성 지지체 단면에 고르게 분포하고 있음을 보여준다. 따라서 다공성 지지체의 친수화가 다공성 지지체 겉표면 뿐만 아니라 내부 기공 표면까지 진행됨을 확인할 수 있었다.

Gurley number(GN)란 다공성 멤브레인에 100 cc의 공기를 투과시키는데 걸린 시간(초)을 말하며, 일반적으로 다공성 멤브레인의 기공의 크기 및 기공률이 작을수록 공기의 투과 시간이 길어져 GN이 증가하게 된다. 따라서 본 연구에서는 친수화된 다공성 지지체의 GN을 측정하여 기공의 크기를 간접적으로 측정하였다. Figure 7은 제조된 다공성 지지체의 그래프트율 증가에 따른 GN의 변화를 관찰한 것이다. 아크릴산 그래프트 고분자의 그래프트율이 증가함에 따라 GN이 증가하기 때문에 다공성 지지체에 존재하는 기공도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이런 결과는 SEM 사진에서 관찰되었듯이 기공벽에 그래프트된 아크릴산 고분자에 의해 기공이 줄어들어 공기 흐름을 방해하기 때문에 GN이 높아지는 것으로 사료된다.

다공성 지지체를 활용한 복합 연료전지막이 박막화가 가능한 이유는 다공성 지지체가 고분자 전해질의 기계적인 지지체 역할을 해주기 때문이다. 따라서 이런 복합 연료전지 멤브레인에 있어서 다공성 지지체의 기계적 물성은 매우 중요

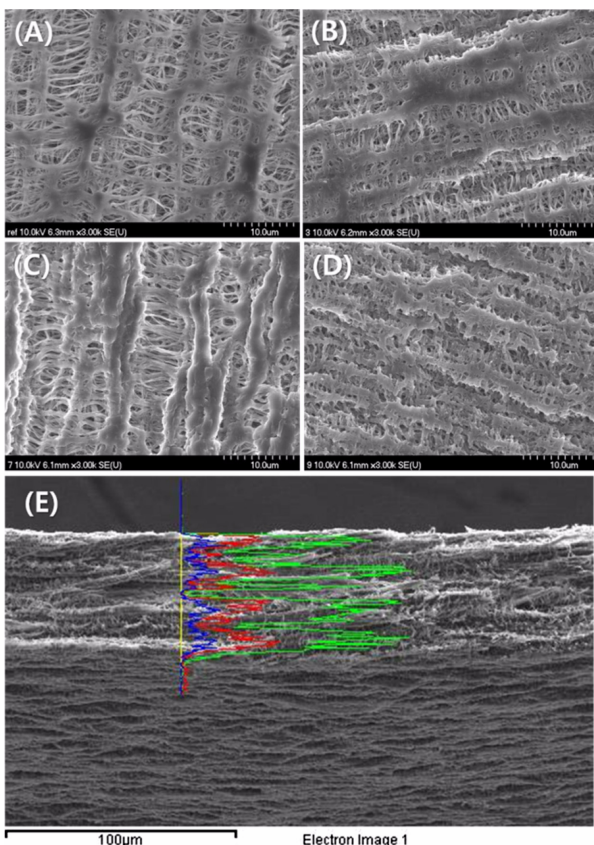


Figure 6. SEM surface images of PTFE(A), PTFE-g-PAA(DOG 0.2(B), 0.38(C), 0.5 wt%(D)) and a cross-sectional image and EDX profile of PTFE-g-PAA(DOG 0.5 wt%(E)) (green: fluorine profile, red: carbon profile and blue: sodium profile).

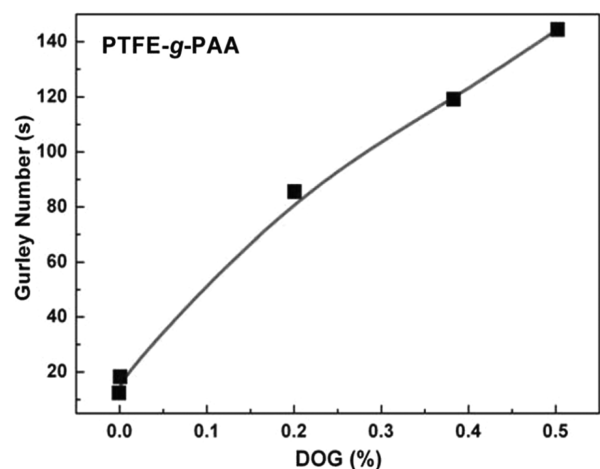


Figure 7. Gurley numbers of PTFE-g-PAA as a function of DOG (wt%).

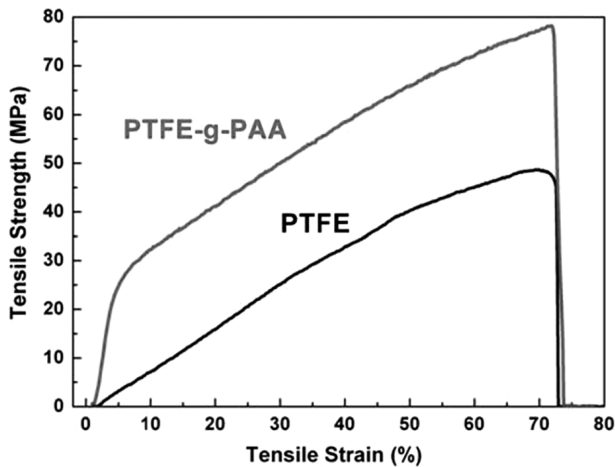


Figure 8. Tensile strength and strain curves of original PTFE and PTFE-g-PAA.

한 성질 중 하나이다. Figure 8은 순수한 다공성 PTFE 지지체와 그래프트율이 0.5 wt%인 PTFE-g-PAA 다공성 지지체의 인장강도를 보여준 결과이다. 그림에서 방사선으로 친수화되지 않은 다공성 PTFE 지지체의 인장강도는 48 MPa인 반면 친수화된 PTFE-g-PAA 다공성 지지체의 인장강도는 78 MPa로 측정되었다. Kaji 그룹의 연구 결과에 따르면 아크릴산 고분자가 그래프트된 polyethylene foam에서 아크릴산 고분자의 그래프트율이 증가함에 따라 인장강도가 증가하고 이런 결과는 그래프트된 아크릴산 고분자에 존재하는 카복시기 작용기간의 수소결합으로 인해 인장강도가 증가하는 것으로 보고되고 있다.³⁵ 따라서 기계적 물성 측면에서 아크릴산 그래프트 고분자가 그래프트된 PTFE-g-PAA가 순수한 다공성 PTFE 지지체보다 우수하다고 설명할 수 있겠다.

결 론

본 실험에서는 방사선 그래프팅을 이용하여 초소수성의 다공성 PTFE 지지체 표면에 아크릴산 그래프트 고분자를 도입시켜 복합 연료전지막의 지지체로 사용될 친수화 다공성 지지체를 제조하였다. FTIR을 통해 아크릴산 그래프트 고분자가 다공성 PTFE 지지체에 성공적으로 그래프트되었음을 확인할 수 있었다. 또한 주어진 조사 조건에서 그래프트율이 다르게 제조된 친수화 다공성 지지체의 접촉각 측정 실험을 실시하여 친수화 정도를 평가하였고, 평가 결과 그래프트율이 증가할수록 접촉각이 줄어들어 표면 친수화가 증가함을 확인하였다. 한편, 제조된 FE-SEM의 표면 및 gurley number 분석 결과, 그래프트율이 증가함에 따라 PTFE-g-PAA의 기공의 크기 및 기공도가 줄어드는 것을 확인하였고, 기계적 물성 측면에서는 PTFE-g-PAA가 순수한 다공성 PTFE 지지체보다 높은 인장강도를 보였다.

감사의 글: 이 논문은 미래창조과학부와 한국연구재단의 방사선기술개발사업으로 연구 지원한 결과물이며 FE-SEM 분석은 한국기초과학지원연구원 전북분원에서 수행하였기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. V. Kordesch and G. R. Simader, *Fuel Cells and their Applications*, VCH Publishers Inc., Weinheim, Germany, 1996, Chapter 4.
2. K.A. Mauritz and R. B. Moore, *Chem. Rev.*, **104**, 4535 (2004).
3. S. Agro, T. DeCarmin, S. DeFelice, and L. Thoma, *Annual Progress Report for the DOE Hydrogen Program*, 2005, p. 790, US Department of Energy (DOE), website: <http://www.hydrogen.energy.gov>.
4. C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, *J. Power Sources*, **103**, 1 (2001).
5. H. Ghassemi, G. Ndip, and J. E. McGrath, *Polymer*, **45**, 5855 (2004).
6. K. Miyatake and M. Watanabe, *Electrochem.*, **73**, 12 (2005).
7. M. L. D. Vona, D. Marani, A. D. Epifanio, S. Licoccia, I. Beurroies, and R. Denoyel, *J. Membr. Sci.*, **304**, 76 (2007).
8. H. Huh, D. J. Kim, and S. Y. Nam, *Membrane J.*, **21**, 247 (2011).
9. D. J. Kim, H. Y. Hwang, and S. Y. Nam, *Membrane J.*, **21**, 389 (2011).
10. D. J. Kim and S. Y. Nam, *Membrane J.*, **22**, 155 (2012).
11. D. J. Yoo, S. H. Hyun, A. R. Kim, G. G. Kumar, and K. S. Nahm, *Polym. Int.*, **60**, 85 (2011).
12. L. Wang, B. L. Yi, H. M. Zhang, Y. H. Liu, D. M. Xing, Z. G. Shao, and Y. H. Cai, *J. Power Sources*, **167**, 47 (2007).
13. K. H. Kim, S. Y. Ahn, I. H. Oh, H. Y. Ha, S. A. Hong, M. S. Kim, Y. K. Lee, and Y. C. Lee, *Electrochim. Acta*, **50**, 577 (2004).
14. M. P. Rodgers, J. Berring, S. Holdcroft, and Z. Shi, *J. Membr. Sci.*, **321**, 100 (2008).
15. T. Tezuka, K. Tadanaga, A. Matsuda, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Electrochem. Commun.*, **7**, 245 (2005).
16. H. Munakata, D. Yamamoto, and K. Kanamura, *Chem. Commun.*, **31**, 3986 (2005).
17. T. Nguyen and X. Wang, *J. Power Sources*, **195**, 1024 (2010).
18. F. Liu, B. Yi, D. Xing, J. Yu, and H. Zhang, *J. Membr. Sci.*, **212**, 213 (2003).
19. H. Tang, M. Pan, F. Wang, P. K. Shen, and S. P. Jiang, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 8684 (2007).
20. M. P. Rodgers, J. Berring, S. Holdcroft, and Z. Shi, *J. Membr. Sci.*, **321**, 100 (2008).
21. H. Tang, X. Wang, M. Pan, and F. Wang, *J. Membr. Sci.*, **306**, 298 (2007).
22. S.-Y. Ahn, Y.-C. Lee, H. Y. Ha, S.-A. Hong, and I.-H. Oh, *Electrochim. Acta*, **50**, 571 (2004).
23. T. L. Yu, H.-L. Lin, K.-S. Shen, L.-N. Huang, and Y.-C. Chang, *J. Polym. Res.*, **11**, 217 (2004).
24. Z. Jie, T. Haolin, and P. Mu, *J. Membr. Sci.*, **312**, 41 (2008).

25. H.-L. Lin, T. L. Yu, K.-S. Shen, and L.-N. Huang, *J. Membr. Sci.*, **237**, 1 (2004).
26. X. Zhu, H. Zhang, Y. Liang, Y. Zhang, Q. Luo, C. Bi, and B. Yi, *J. Mater. Chem.*, **17**, 386 (2007).
27. H. Tang, M. Pan, S. P. Jiang, X. Wang, and Y. Ruan, *Electrochim. Acta*, **52**, 5304 (2007).
28. E. T. Kang and Y. Zhang, *Adv. Mater.*, **12**, 1481 (2000).
29. J.-Y. Sohn, H.-J. Sung, J. Shin, B.-S. Ko, J.-M. Song, and Y.-C. Nho, *Macromol. Res.*, **20**, 912 (2012).
30. B.-S. Ko, S.-A. Kang, F. Geng, J.-P. Jeun, Y.-C. Nho, P.-H. Kang, C.-Y. Kim, and J. Shin, *Polymer(Korea)*, **34**, 20 (2010).
31. G. Fei, J.-Y. Sohn, Y.-S. Lee, Y.-C. Nho, and J. Shin, *Polymer(Korea)*, **34**, 464 (2010).
32. M. Kattan and E. El-Nesr, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 198 (2006).
33. E. Bucio and G. Burillo, *Radiat. Phys. Chem.*, **76**, 1724 (2007).
34. C.-Y. Tu, Y.-L. Liu, K.-R. Lee, and J.-Y. Lai, *J. Membr. Sci.*, **274**, 47 (2006).
35. K. Kaji and M. Hatada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2153 (1989).