

전기방사를 이용하여 제조된 sulfonated polysulfone막 특성

최경린^{1,2}, 나민영^{1,2}, 박재현^{1,2}, 이완진^{1,2,*}¹전남대학교 공과대학 응용화학공학부² 전남대학교 공과대학 기능성 나노신화학소재센터
(wjlee@chonnam.ac.kr*)

Characteristics of sulfonated polysulfone membrane prepared by electrospinning

Gyoung-Rin Choi^{1,2}, Min-Young Na¹, Jae-Hyun Park^{1,2}, Wan-Jin Lee^{1,2,*}¹Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University² Center for Functional Nano Fine chemicals, Chonnam National University
(wjlee@chonnam.ac.kr*)

1. 서 론

이온 교환막은 PEMFC의 핵심 부품으로서 저가, 고성능, 안정성의 이온 교환막을 개발하기 위해 전 세계적으로 연구가 진행되고 있다. 이온 교환막은 일반적으로 양이온을 교환해 줄 수 있는 기능이 있는 폴리머 소재로 만들어진다. 양이온 교환 능력이 있는 기능기 중에서 보통 술폰산(sulfonic acid)기가 상업적 중요성을 가진다. 그 이유는 술폰산기는 산도가 매우 크고, C-S 결합은 산화 조건에서 강한 저항성을 가지기 때문이다. 술폰산 음이온에 양이온으로서 proton이 붙어 있으면 proton 교환막이 되는데, proton의 전도도를 높게 유지하기 위해서는 물 분자가 함께 존재해야 한다. 물 분자 존재 시에는 막에 붙어 있는 술폰산기가 술폰산 음이온과 proton으로 해리되어, 마치 황산 용액 전해질에서의 proton처럼 농도 구배나 전기장의 영향에 의해 이동하게 되는 것이다. 물 분자 개수가 줄어들면 이온쌍들의 해리가 어려워지고, 이온 전도도는 감소한다. 연료전지 전해질로서 사용하기 위해 이온 교환막이 가져야 할 성질들은 여러 가지가 있다. 무엇보다도 이온 전도도가 높아야 하며, 기체 투과도는 작아야 하고, 치수 안정성이 있어야 한다. 기계적 강도는 높아야 하고, 물의 이동은 작아야 한다. 탈수 시에는 이온 전도도가 급격히 떨어지므로 탈수에 대한 저항성이 있어야 한다. 고분자 막이 직접 겪게 되는 산화 반응, 환원 반응, 가수 분해 등에 대한 내성이 커야 하며, 양이온 결합력이 좋아야 하고, 균질성이 요구된다. 그러나 현재 공급되는 PEMFC용 이온 교환막들이 이러한 조건을 모두 만족시켜 주었다 하더라도, 이를 상업화와 연계하기 위해서는 값이 저렴하고 환경 친화적인 제조 기술 개발이 필요하다. 그러나 현재의 압출 가공으로 제조되는 이온 교환막들의 값이 매우 높기 때문에, 이온 교환막의 가격을 줄이고, 또한 성능을 향상시키기 위해 전 세계적으로 많은 연구가 진행 중에 있으나, 아직까지는 가격 절감 등의 현실적인 연구 성과는 이루어지지 않고 있는 실정이다. 전극과 고분자 막은 PEMFC의 가장 중요한 구성물로서, 이를 사용한 고분자 막/전극 접합체(Membrane/Electrode Assembly, MEA)의 최적 제조는 전지의 성능을 좌우하는 중요한 척도가 된다. 이러한 MEA를 제조하는 변수들에는 전극과 막의 종류, 접합 온도, 접합 압력 및 이온 전도성 물질의 첨가 등이 있으며 이에 대한 다양한 연구가 진행되어 왔으나 현재까지 MEA의 최적제조 조건에 대한 종합적이고 체계적인 연구가 이루어져 있지 못한 실정이다. 본 실험에서는 저가이며 안정성이 높고 높은 이온전도도를 낼 수 있는 막을 전기방사 장치를 통해 만들고, MEA 조립에서 생기는 변수인 접합 온도, 접합 압력에 대한 실험을 하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 실험에서 사용된 polysulfone(PSf, Aldrich Co.)는 matrix로서, chlorosulfonic acid(CSA, Kanto Chemical Co.)는 술폰화제로서, 1,2-dichloroethane(1,2-DCE, Daejung Chemical Co.), 과 N,N-dimethylformamide(DMF, Aldrich Co.)는 용매로서 사용되었다.

2.2. sulfonated-PSf의 제조

SPSf를 제조하기 위하여 교반기가 부착된 3구 flask에 10 wt.% polysulfone과 1,2-dichloroethane을 넣고 상온에서 완전히 용해시켰다. 여기에 술폰화제인 chlorosulfonic acid를 0.5 mol 농도로 서서히 적하시키고 0°C, 1 hr동안 질소분위기에서 반응시켰다. 그 후, 끓인 증류수를 사용하여 수회 세척한 후 24 hr 동안 120°C에서 진공 건조 후 붉은색의 술폰화된 고분자를 얻었다.

2.3. SPSf 나노섬유 제조

제조되어진 SPSU를 N,N-dimethylformamide(DMF)에 녹여 20wt.% solution을 제조하고 전기방사장치(NT-PS-35K, NTSEE Co., Korea)를 통해서 방사하여 나노섬유로 제조하였다. 전기방사에 사용된 전압은 20KV이고, 양전하가 걸린 주사 바늘과 음전하가 걸린 집속장치와의 거리(tip-to-collector distance, TCD)는 18cm이었다. 주사기는 유리로 제조된 10ml 주사기를 사용하였으며, 주사 바늘은 18G를 사용하였다. 용액 공급 속도는 시간당 0.5~1ml로 조절하였고, 집속장치의 회전속도는 350rpm이었다.

2.4. SPSf 막의 morphology

제조된 SPSf 나노섬유를 press장치를 이용 100, 400, 1500(140°C)psi로 누른 후 증류수로 세척 후 60°C에서 진공 건조 시켰다. 전기방사를 통해 제조된 SPSf막의 섬유직경과 morphology를 조사하기 위해 주사 전자 현미경(SEM, Hitachi Co., S-4700, Japan)을 이용하여 측정하였고, 이온전도도 및 water uptake를 측정하였다.

2.5. 이온전도도 측정

이온전도도는 Impedance Analyzer(IM6e, Zahner elektrik)를 이용하여 100~1MHz의 주파수 범위에서 측정하였다. 이온전도도 측정 셀은 원통형으로 제작하였으며, 이때 blocking electrode로서 stainless steel 전극을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림.1은 전기방사를 통해 제조된 PSf섬유와 SPSf섬유의 SEM사진이다. 전기방사에 의해 제조된 SPSf섬유 직경은 100~300nm이고, PSf섬유 직경은 200~400nm로 비교적 가는 섬유를 얻을 수 있었고, web의 두께는 120~180 μ m이었다. PSf의 섬유 직경보다 SPSf섬유의 직경이 작은 이유는 전기방사 시 술폰기의 도입으로 인해 DMF에 녹인 SPSf 용액의 하전밀도가 높아져 결과적으로 가는 섬유 상태를 얻을 수 있었다. 고분자 연료전지에서 전극 성능 향상을 위해 MEA를 조립 시 열과 press을 가하여 Pt/C를 올린 carbon cloth와 membrane의 3상계면의 활성을 높이는데, 본 실험에서도 연료전지의 응용성이 있는지 살펴보기 위하여 열과, press조건을 달리 하여 실험하였다. Fig. 2는 열과 press을 가한 후 변환 SPSf 섬유의 SEM사진이다. SEM 사진을 통해 press를 가함으로써 기공이 많이 줄었음을 확인할 수 있었고, 140°C 1500psi 하에서 press 한 SPSf섬유는 완전히 섬유의 상태를 잃었다. 이는 전기방사를 통해 제조된 섬유의 장점을 잃는 것이나, 막 제조 시, casting하여 만든 SPSf막은 매우 brittle하여 막 성형 공정이 어려운 반면 전기 방사를 통해 만든 SPSf막은 성형이 쉽고, soft하고 높은 water uptake를 갖는다. 표.1은 전기방사를 통해 제조된 각각의 고분자막의 이온전도도 결과이다. 제조된 막의 이온 전도도를 측정하기 위하여 24 hr 동안 80°C 증류수에 침지 시켰다. 먼저 전기

방사를 통해 제조된 PSf막의 이온 전도도는 1.0×10^{-4} S/cm로 술폰기가 없음에도 불구하고 많은 기공을 갖고 있어 상대적으로 casting으로 제조된 PSf막보다 높게 나타났다. 전기방사로 제조된 SPSf막의 이온전도도는 1.0×10^{-3} S/cm, water uptake는 약 70%로 높은 water uptake를 갖는 반면 낮은 이온전도도를 갖는 이유는 PSf의 술폰화 과정에서 완전한 술폰화가 이루어지지 않은 것으로 생각되어진다. 다음으로 SPSf막에 500psi의 press를 가한 후 이온전도도 측정 결과 1.0×10^{-3} S/cm로 차이가 나지 않았지만, water uptake는 약 50%로 감소하였다. SPSf막에 1500psi로 press를 가한 후 이온전도도를 측정한 결과 5.0×10^{-5} S/cm로 현저한 감소가 나타났는데, SEM사진을 통해서도 알 수 있듯이 많은 기공이 사라졌기 때문이라고 생각된다. 140°C 1500psi로 press한 막의 이온 전도도는 1.0×10^{-5} S/cm로 전기방사를 통해 제조된 섬유 상태를 완전히 잃고 water uptake도 약 3%로 거의 물이 들어가지 못하였다. 결과적으로 140°C, 1500psi로 press한 막은 3상 계면은 잘 발달하지만 낮은 이온 전도도로 인하여 고분자 연료전지 막으로 사용하기 어렵다고 판단된다.

4. 결 론

본 실험에서는 전기방사를 통해 SPSf섬유를 제조하고 막으로서 양이온 교환 특성과 morphology를 측정하였다. 또 연료전지 막으로서 응용성을 알아보기 위하여 열과 press 조건을 달리 하여 이온전도도와 water uptake를 측정하였다. 측정된 결과 water uptake는 높으나 낮은 이온전도도의 결과로 연료전지 막으로서의 응용은 어렵다고 생각된다.

감 사

본 연구는 교육인적자원부 BK21 사업자원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] H. An, C. Shin, G.G. Chase, J. Membr. Sci.
- [2] Xianfeng Li, Xiufeng Hao, Dan Xu, Gang Zhang, Shuangling Zhong, Hui Na., Dayang Wang, J. Membr. Sci., 1-6, 281(2006).
- [3] B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, J. Membr. Sci., 63-76, 225(2003)
- [4] Sheng-Li Chen, A.B, Bocarsly, J. Benziger, J. Power Sour., 27-33, 152(2005)

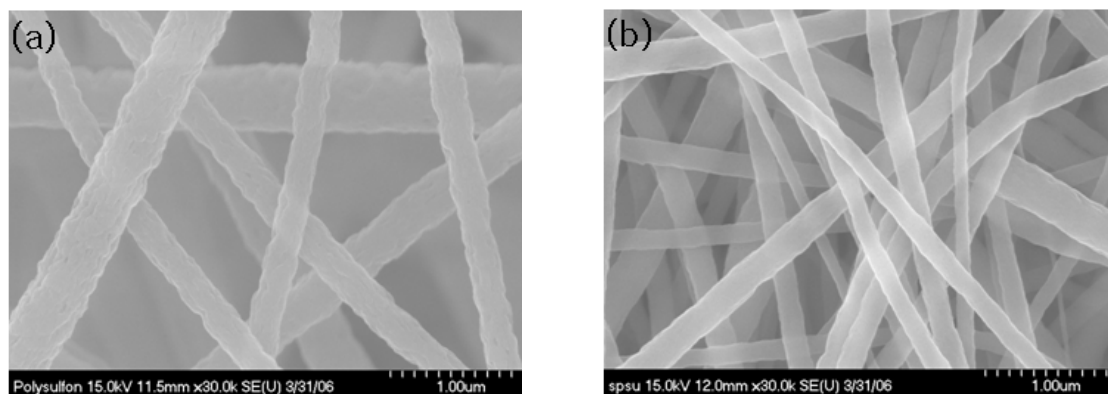


Fig. 1. SEM images of (a) electrospun PSf fibers and (b) electrospun SPSf fibers.

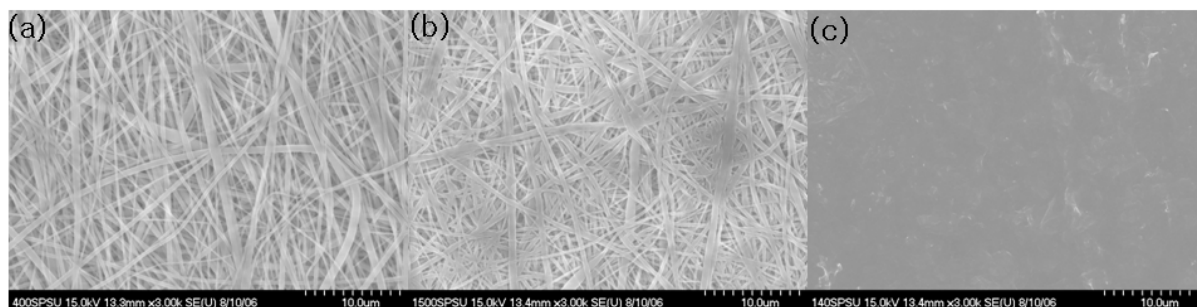


Fig. 2. SEM images of electrospun SPSf fibers after pressing (a) 400psi at 25°C, (b) 1500psi at 25°C, and (c) 1500psi at 140°C.

Table 1. Proton conductivities of electrospun membranes with various heat pressing conditions.

	PSf	SPSf	SPSf (500psi, 25°C)	SPSf (1500psi, 25°C)	SPf (1500psi, 140°C)
conductivity (S/cm)	1.0×10^{-4}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	5.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}