

전기방사를 통한 acid-base Sulfonated-PSf/PAN 복합막 제조 및 양이온교환 특성

최경린^{1,2}, 나민영^{1,2}, 박재현^{1,2}, 정홍련¹, 이완진^{1,2,*}

¹전남대학교 공과대학 응용화학공학부

²전남대학교 공과대학 기능성 나노신화학소재센터

(wjlee@chonnam.ac.kr*)

Preparation and proton exchange characteristics of acid-base SPSf/PAN composite membranes prepared by electrospinning

Gyoung-Rin Choi^{1,2}, Min-Young Na^{1,2}, Jae-Hyun Park^{1,2}, Hong-Ryun Jung¹, Wan-Jin Lee^{1,2,*}

¹Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University

²Center for Functional Nano Fine chemicals, Chonnam National University

(wjlee@chonnam.ac.kr*)

1. 서 론

고분자 전해질 막은 수소 이온전도성이 높아야 하고, 반응기체나 물의 이동이 적어야 하며 기계적, 화학적 안정성이 우수해야 한다. 또한, 일반적으로 숄폰기를 포함하고 있는 고분자재료이며 숄폰기는 수화작용에 의하여 완전히 해리되어 proton의 밀도와 이동도가 증가됨으로서 이온전도도는 향상되게 된다. 현재 가장 많이 사용되고 있는 막은 Dufont사의 Nafion이다. Nafion은 높은 이온전도도를 갖고 열적, 화학적으로 안정하고, 우수한 기계적 물성을 갖는다. 그러나 Nafion은 100°C 이상의 고온에서 water uptake가 충분히 이루어지지 않으며, 경제성이 떨어지고, 높은 온도 조건에서 낮은 이온 전도도를 보인다. 이러한 단점을 극복하기 위해 여러 형태의 고분자 막이 연구되어 지고 있는데 탄화 수소계 고분자인 PSf, PEEK, PBI, PPO, PC 등의 폴리머를 숄폰화 시켜 막으로 사용하는 연구가 진행 중이다. 그 중 arylene을 주 골격으로 갖는 SPSf나 SPEEK 등은 화학적으로 매우 안정하다. 그러나 이러한 숄폰화 고분자들은 연료전지 시험 중 건조 상태에서 매우 brittle한 현상이 발생할 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 최근 N-base 폴리머와 숄폰기가 달린 폴리머의 결합을 통해 연료전지용 고분자 전해질막이 제조되었다. Kerres는 polysulfone과 여러 종류의 basic polymer를 blending 시켜 보고하였다. 이 복합막은 폴리머의 N-bases와 sulfonic acids 사이의 반응에 의해 제조되어 진다. 복합막의 형태와 성질은 sulfonic group acids와 N-bases 사이의 상호 작용에 의해 결정된다. 숄폰기 그룹과 N-base 사이에서 상호 작용을 하는데, N-base는 양성자화 되고 두 그룹 사이에 수소 결합 형태로 연결되어 진다. acid-base 복합막은 열적으로 안정성과 swelling 저항을 증가시키고, 높은 양이온 교환능력을 갖는 좋은 재료이다. 여러 가지 acid-base 복합막이 연구 되었는데 acid polymer로서 sulfonated polyaryletherketone sulfonated polysulfone이 사용되고 base polymer로서 polybenzimidazole, basic polysulfone, polyvinylpyridine, polyethylenimine 등이 사용된다. 본 실험에서는 acid-base 복합막을 전기방사를 통해 제조 하였다. acid 폴리머로는 polysulfone을 숄폰화 하여 사용하였고, base 폴리머로는 전기방사에 가장 많이 사용되는 PAN을 사용하였다. 제조된 acid-base의 막의 morphology를 SEM를 통해 확인하고, 이온전도도와 water uptake를 조사하였다.

2. 실험

2.1 재 료

본 실험에서 사용된 polysulfone(PSf, Aldrich Co.)과 polyacrylonitrile(PAN, 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 10wt.% polysulfone과 1,2-dichloroethane을 넣고 상온에서 완전히 용해시켰다. 여기에 술폰화제인 chlorosulfonic acid를 0.5mol 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-PAN 복합섬유 제조

제조되어진 SPSf와 PAN을 N,N-dimethylformamide(DMF)에 녹여 비율 9:1, 5:5로 15wt.% 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 30ml 주사기를 사용하였으며, 주사 바늘은 18G를 사용하였다. 용액 공급 속도는 시간당 1ml로 조절하였고, 집속장치의 회전속도는 350rpm이었다.

2.4. SPSf-PAN 복합섬유의 morphology 조사

제조된 SPSU-PAN 복합 나노섬유를 고분자 연료전지 막으로 사용하기 위하여 press 장치를 이용 100, 500, 1500(140°C)psi로 누른 후 증류수로 세척 후 60°C에서 진공 건조 시켰다. 전기방사를 통해 제조된 SPSf-PAN 복합막과 press후 막의 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 전기방사 한 acid-base SPSf-PAN 복합섬유의 SEM사진이다. (a)는 PAN과 SPSf의 wt.%비율이 9:1인 복합섬유이고, (b)는 비율이 5:5인 복합섬유이다. 9:1 SPSf-PAN의 섬유 굵기는 400~600nm이고 5:5 SPSf-PAN의 섬유 굵기는 200~500nm 이었다. 9:1 SPSf/PAN섬유의 섬유 굵기가 더 굵은 이유는 완전히 acid와 base간의 결합이 이루어지지 않는 것으로 보여지며, acid-base 결합을 이루지 못한 부분으로 인해 섬유 굵기가 굵어지는 것으로 생각된다. 그림2는 press로 가한 후의 SPSf/PAN 복합막의 SEM사진이다. 25°C 500psi로 press한 섬유는 그 형태가 유지되고 있고 섬유의 굵기만 100~200nm 정도 증가하였다. 그러나 140°C 1500psi로 press한 섬유는 본래의 형태

를 잃어 더 이상 섬유 상태를 관찰하기 어려웠다. 다음으로 제조된 막의 이온 전도도를 측정하기 위하여 24 hr 동안 80°C 증류수에 침지 시켰다. 9:1 SPSf-PAN 복합막의 이온전도도는 막 두께 120 μ m일때, 5.0×10^{-3} S/cm이고 5:5 SPSf-PAN 복합막의 이온전도도는 130 μ m일때 1.0×10^{-2} S/cm이었고, SPSf막의 경우 1.0×10^{-3} S/cm이었다. 5:5 SPSf-PAN 복합막의 이온전도도가 SPSf막이나 9:1 SPSf-PAN막보다 더 큰 이유는 SPSf의 술폰산기와 PAN의 N-base가 결합되어 swelling 저항을 증가시키고, 열적안정성 및 표면에서의 계면저항을 줄이기 때문이라고 생각되어진다. 9:1 SPSf-PAN 복합막의 경우 N-base의 부족으로 인해 완전한 acid-base결합을 하지 못하고, SPSf막에 가까운 성질을 보였다. 그러나 SPSf 단일막 보다는 이온 전도도가 크게 나타났는데 이는 PAN의 첨가로 인해 방사특성이 좋아지고, 부분적인 acid-base 결합을 이루었기 때문이다. 그림 3은 5:5 SPSf-PAN 복합막의 막 두께에 따른 이온 전도도의 변화이다. 막 두께가 70 μ m일때 가장 우수한 양이온 교환 특성을 보였는데, 이는 막 두께가 두꺼우면 확산저항이 많이 지고, 물의 확산이 일어나기 때문에 이온 전도도가 감소하고, 또 막이 박막화 되면 팽윤이 생기고 가스 투과 현상이 발생하고 또, 강도 저하가 발생하여 막의 핸들링이 어려워진다.

4. 결론

본 연구에서는 전기방사를 이용하여 5:5, 9:1의 acid-base SPSf-PAN 복합막을 제조하고 SEM을 통해 섬유의 크기 및 형태를 살펴보고, 이온전도도 및 water uptake를 측정하였다. 또 연료전지 막으로 응용하기 위해 press 조건을 달리 하여 막 상태를 조사하였다. 5:5의 비율로 제조된 SPSf-PAN 복합막의 이온 전도도가 9:1보다 더 우수하였고, 막 두께가 70 μ m일때 가장 높은 양이온 교환 특성을 보여주었다.

감사

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] Jochen Kerres, Andreas Ullrich, Frank Meier, Thomas Haerring, Solid State Ionics, 243-249, 125(1999).
- [4] Wonbong Jang, Saimani Sundar, Seunghyuk Choi, Yong-Gun Shul, Haksoo Han J. Membr. Sci., 321-329, 280(2006).

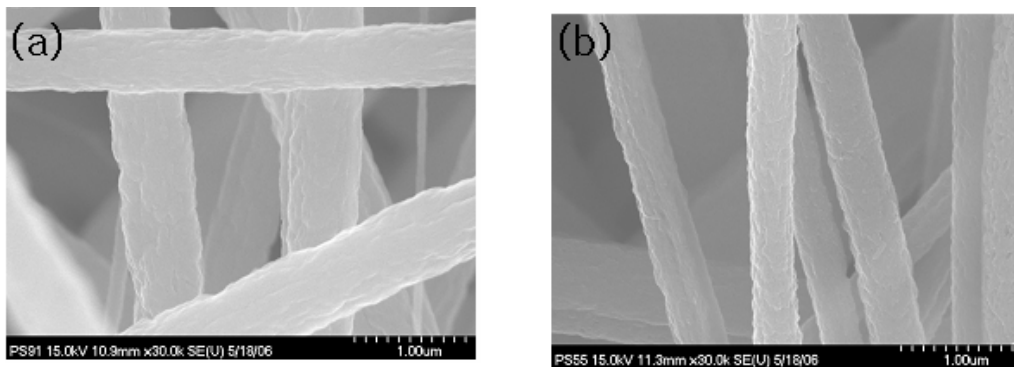


Fig. 1. SEM images of electrospun membranes prepared as mixing ratios of SPSf/PAN are (a) 9:1, and (b) 5:5.

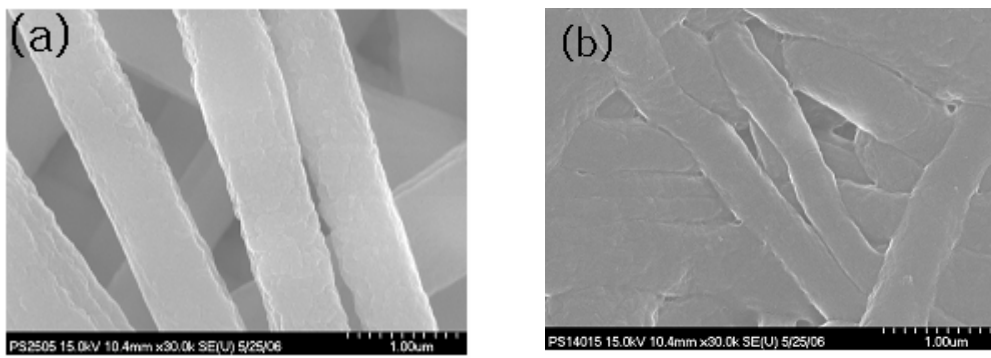


Fig. 2. SEM images of electrospun SPSf/PAN (5:5) composite membranes after heat pressing in various conditions (a) 500psi at 25°C, and (b) 1500psi at 140°C.

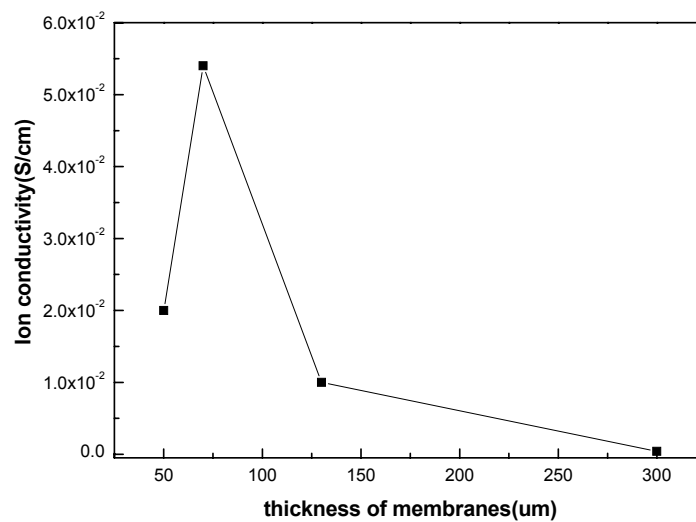


Fig. 3. Variations of proton conductivity with thickness of membranes.