

PEMFC용 설폰화 Poly(ether ether ketone) (SPEEK) 전기방사 나노섬유 이온교환막의 제조 및 특성

곽노석 · 최은정 · 황택성[†]

충남대학교 바이오응용화학과

(2011년 6월 27일 접수, 2011년 9월 26일 수정, 2011년 9월 26일 채택)

Preparation and Properties of Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK) Electrospun Nanofibrous Ion-exchange Membrane for PEMFC

Noh-Seok Kwak, Eun Jung Choi, and Taek Sung Hwang[†]

Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University,
79 Daehangno, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Revised June 27, 2011; Revised September 26, 2011; Accepted September 26, 2011)

초록: 전기방사 방법으로 sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) 나노섬유를 제조하고, 압축성형법으로 고분자 전해질막 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)용 나노섬유막을 제조하였다. SPEEK의 최대 설폰화율은 95% 이었고 초기 열분해 온도는 약 280 °C로 PEEK 보다 낮았으며 접촉각은 설폰화도가 증가함에 따라 감소하였다. 전기방사 나노섬유의 최적 인가전압, 유속, 방사거리(tip to collector distance, TCD) 및 농도는 각각 22 kV, 0.3 mL/hr, 5 cm, 23 wt% 이었고 평균 섬유직경은 47.6 nm 이었다. 한편, SPEEK 이온교환 나노섬유막의 흡수율 및 이온교환용량은 설폰화 시간과 설폰화제 함량이 증가함에 따라 증가하였으며 최적값은 각각 20%, 2.03 meq/g으로 Nafion 117 보다 우수하였다. 막의 전기저항은 설폰화 시간이 증가함에 따라 감소하였고 그 값은 0.58~0.06 Ω·cm²로 측정되었다. 또한 막의 수소이온전도도는 설폰화 시간이 증가함에 따라 증가하였으며 최대 0.099 S/cm로 Nafion 117 보다 우수하였다.

Abstract: Sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) nanofibers were prepared by electrospinning. The nanofibrous membrane for polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) was fabricated by compression molding. The maximum degree of sulfonation was 95% and the initial thermal degradation temperature was 280 °C and it's value was lower than that of PEEK. The contact angle of SPEEK increased with decreasing the degree of sulfonation. The optimum voltage, flow rate, tip to collector distance (TCD) and concentration of electrospinning conditions were 22 kV, 0.3 mL/hr, 15 cm, and 23 wt%, respectively. The average nanofibrous diameter was 47.6 nm. The water uptake and ion exchange capacity of SPEEK nanofibrous membrane increased with increasing the sulfonation time and the amount of sulfonating agent. The electrical resistance and proton ionic conductivity of SPEEK membrane increased with decreasing and increasing the sulfonation time, respectively. Their values were 0.58~0.06 Ω·cm² and 0.099 S/cm.

Keywords: SPEEK, electrospinning, sulfonation, nanofiber membrane, electrical resistance, proton ionic conductivity, PEMFC.

서 론

최근 들어 세계적으로 지구환경에 대한 관심이 고조되어 저탄소 녹색성장을 슬로건으로 대기 중 이산화탄소 배출을 저감할 수 있는 새로운 에너지원 발굴에 관심이 집중되고 있는 실정이다.¹

연료전지는 화학반응을 통한 화학에너지를 전기에너지로 변환시켜 고밀도 청정 에너지를 생성하는 시스템으로 오염물 배출이 없으며, 부산물로 물이 생성되어 환경 친화적으로 군사용, 우주항공산업, 휴대폰, PDA, 노트북, 휴대용 정보통신기기 등 다양한 분야에서 활용되고 있으나 수명에 한계가 있어 휴대기기 및 자동차용 적용을 위한 수명 증대에 대한 연구가 다양하게 이루어지고 있다.²

현재 사용되고 있는 연료전지로는 인산형 연료전지(phosphoric acid fuel cell, PAFC), 고체산화물형 연료전지

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

(solid oxide fuel cell, SOFC), 용융탄산염형 연료전지(molten carbonate fuel cell, MCFC), 직접 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC), 고분자 전해질막 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC) 등 다양한 종류가 있으며 이중 PEMFC는 작동온도가 낮고, 출력밀도가 크며 소형화가 가능하여 휴대가 간편하고, 백금촉매의 피독이 낮고, 전지의 냉각효율, 열에너지의 회수율이 높은 장점이 있다.^{3,4} 따라서 PEMFC의 핵심소재인 이온전도체의 개발이 필수적이다. 현재 사용되고 있는 연료전지용 이온전도체는 불소막(Nafion), 탄화수소계막, Graft막, 유무기 복합막 등이 있는데 이중 Nafion 막은 상온, 고온에서 작동이 가능하고, 저습에서 수소이온전도도 높으며, 산화환원 측면에서 높은 화학안정성이 있으나 가격이 비싸 이를 대체할 수 있는 탄화수소계 이온전도체에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁵⁻¹³

탄화수소계 이온전도체로는 poly(ether sulfone)계, poly(phenylene sulfide)계, polyimide계, poly(arylene ether sulfone)계, polystyrene계 등 주사슬 방향족 고리에 설폰산기 도입이 용이하고 화학안정성이 큰 엔지니어링 플라스틱이 사용되고 있다.¹⁴⁻¹⁹ 그러나 이들은 저습에서 수소이온전도도가 급격히 감소하는 단점이 있어 유무기 물질의 첨가, 나노복합체 및 pore filling 등 보완연구가 진행되고 있으나 이들의 단점을 개선하는데 한계가 있다. 또한 대표적인 엔지니어링 플라스틱 중에 하나인 poly(ether ether ketone)(PEEK)은 고강도, 고내열성, 치수안정성 및 내화학성을 지니고 높은 유전율과 전기 저항 특성이 있어 우주 왕복선이나 PEMFC 등의 이온 전해질막으로 사용되고 있으나 표면개질에 의해 전기저항이 낮고 이온 선택성이 우수한 막 제조에는 한계가 있어 이러한 단점을 개선한 새로운 PEEK 막의 제조가 요구된다.

따라서 본 연구에서는 전기방사에 의해 경량화 및 나노스케일의 block 형성이 가능하여 기계적 성질이 우수하고, high porosity, interconnectivity, interstitial, large surface-to-volume ratio로 센서 응용 특성이 있어 biotechnology, 에너지 변환용, 환경 분야의 응용이 가능한 부직포형 sulfonated PEEK (SPEEK) 전기방사 나노섬유를 제조하여 압착방법에 의해 나노섬유 이온교환막을 제조하였다. 또한 구조분석 및 열분석, 함수율, 이온교환용량, 이온수송수, 전도도 등의 막의 기본 특성 분석을 통하여 PEMFC 이온전도체의 최적 제조조건을 규명하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에 사용한 PEEK는 Victrex사의 450G를 사용하였고 설폰화제 sulfuric acid는 덕산화학사의 95% 1급 시약을 사용하였으며 chlorosulfuric acid는 Kanto사의 93% 1급 시약을 구입하여 사용하였다. 또한 용매로는 Aldrich사의 N,N-dimethylformamide(DMF) 특급시약을 사용하였으며 기타 용매는 1급 시약을 정제 없이 사용하였다.

설폰화 반응. SPEEK를 합성하기 위하여 Table 1과 같은 조건으로 Figure 1의 반응절차에 따라 설폰화 반응을 하였다. 설폰화 반응을 위하여 PEEK를 아세톤과 증류수로 세척하고 100 °C에서 건조 후, 진한 황산에 PEEK를 넣고 60 °C에서 24시간 동안 교반하여 용해시켜 반응용액을 제조 후 chlorosulfuric acid의 물비를 달리하여 상온에서 시간을 변수로 질소치환하면서 설폰화 반응을 진행하였다. 반응 후 설폰화 반응을 종결시키기 위하여 용액을 얼음이 든 증류수에 냉각하여 반응을 종료하고, pH가 7~8이 될 때까지 증류수로 세척한 후 60 °C 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 SPEEK를 제조하였다.

SPEEK 전기방사 섬유 제조. 연료전지용 SPEEK 전기방사 섬유를 제조하기 위하여 전기방사 장치를 이용하여 Table 2와 같은 조건으로 전기방사를 하였다. SPEEK 전기방사 용액을 제조하기 위하여 SPEEK를 DMF에 용해시켜 17~29 wt% SPEEK 용액을 제조하였다. 제조된 SPEEK 용액 20 mL를 주사기에 넣고, 인가전압을 16~28 kV, 용액의 공급 속도를 0.1~0.5 mL/hr, TCD를 5~10 cm로 하고 상대습도를 50%로 유지하여 SPEEK 전기방사 섬유를 제조하였다.

SPEEK 전기방사 섬유 분리막 제조. 제조된 SPEEK 전기방사 섬유를 hot press(600 psi)를 사용하여 60-80 μm 두께의 전기방사 나노섬유 이온교환막을 제조하였다.

구조 확인. SPEEK의 설폰화 여부를 확인하기 위하여 적외선 분광기(Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer, Shimadzu Prestige-21, Japan)를 이용하여, 파장 4000~600 cm⁻¹ 범위에서 resolution 4 cm⁻¹, scan number 20회로 분석을 실시하였다. 또한 핵자기공명분광 광도계(Fourier transform nuclear magnetic resonance (FT NMR), JNM-AL400, Japan)를 이용하여 전기방사 섬유 10 mg을 dimethyl sulfoxide-d₆에 녹여 시

Table 1. Sulfonation Conditions of Poly(ether ether ketone) (PEEK) with CSA

Code	Chlorosulfuric acid (mol ratio)	Time(hr)	Temperature (°C)
1	1.0	1, 2, 3, 4, 5	25
2	1.5	1, 2, 3, 4, 5	25
3	2.0	1, 2, 3, 4, 5	25

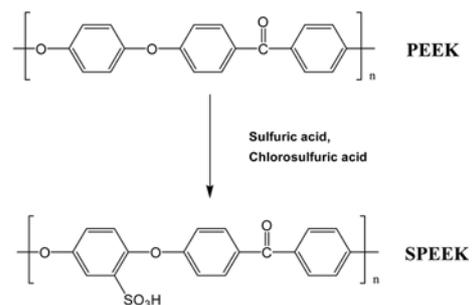


Figure 1. Sulfonation scheme of PEEK by surface modification.

Table 2. Electrospinning Conditions of SPEEK Nanofiber by Electrospinning

Code	Concentration (wt%)	Voltage(kV)	Flow rate (mL/hr)	TCD (cm)
1	17	16, 19, 22, 25, 28	0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5	5, 10, 15
2	20	16, 19, 22, 25, 28	0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5	5, 10, 15
3	23	16, 19, 22, 25, 28	0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5	5, 10, 15
4	26	16, 19, 22, 25, 28	0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5	5, 10, 15
5	29	16, 19, 22, 25, 28	0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5	5, 10, 15

료를 제조한 후, 25 °C에서 NMR 분석을 실시하였다.

SEM-EDX 분석. SPEEK 전기방사 섬유의 모폴로지 및 원소의 조성을 확인하기 위하여 전자주사현미경(scanning electron microscope (SEM), Hitachi S-4100, Japan)을 이용하여 시료를 백금으로 코팅하여 관찰하였다. 또한 시료의 설폰화 정도를 확인하기 위하여 가속전압 5 kV에서 에너지 분산형 X선 분광계(energy dispersive X-ray Spectrometer (EDX), Bruker Quantax 200, USA)로 시료의 원소 조성을 확인하였다.

열중량 분석. SPEEK 전기방사 섬유의 열안정성을 확인하기 위하여 열중량 분석기(thermo gravimetric analysis (TGA), TA instruments Q500, USA)를 이용하여 승온속도 10 °C/min 로 1000 °C까지 열중량 분석을 실시하였다.

접촉각 측정. 제조한 SPEEK 전기방사 섬유의 설폰화에 따른 친수화도를 확인하기 위하여 접촉각 측정기(Kruss GmbH Co. Model K-12, Germany)를 이용하여 시료의 접촉각을 측정하였다.

함수율 측정. SPEEK 전기방사 섬유 웹(web)의 함수율을 측정하기 위하여 웹을 일정크기로 절단하여 탈이온수에 24시간 동안 침지시킨 후 표면에 존재하는 수분을 제거하고 무게(W_{wet})를 측정한다. 동일한 웹을 다시 진공 건조기에서 24시간 동안 건조시킨 후 무게(W_{dry})를 측정하여 식 (1)에 의해 함수율을 계산하였다.

$$\text{Water uptake(\%)} = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \quad (1)$$

이온교환용량 측정. SPEEK 전방사 섬유 웹의 이온교환용량은 역적정법에 의해 측정하였다. 건조된 시료를 1 N H₂SO₄ 수용액으로 1차 세척을 한 후, 다시 증류수로 pH가 중성이 될 때까지 2차 세척을 한다. 50 °C 진공오븐에서 하루 이상 건조를 시킨 다음, 건조된 막의 무게를 측정하여 200 mL 삼각플라스크에 넣고 1 N NaOH 수용액 50 mL를 가하고 24시간 동안 교반하여 평형에 도달시킨 후 상등액을 분취하여 0.1 N HCl 용액으로 적정하고 식 (2)에 의해 이온교환용량 값을 구하였다.²⁰

$$\text{IEC (meq/g} \cdot \text{dry)} = \frac{(V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}) - (V_{\text{HCl}} \times X_{\text{HCl}})}{\text{Weight of sample}} \quad (2)$$

여기서 V_{HCl} 와 V_{NaOH} 은 적정에 사용된 HCl과 NaOH의 전체 부피이며, N_{HCl} 와 N_{NaOH} 은 HCl과 NaOH의 노말 농도이다.

전기저항 측정. SPEEK 전기방사 섬유 웹의 전기저항은 LCR meter(HIOKI 3522-50 LCR Hitester, Japan)로 측정하였다. 전기저항 측정을 위하여 시료 웹을 2 cm×2 cm로 절단하여 0.5 M NaCl 용액에 24시간 이상 침적시켜 Na-form으로 치환시킨 후 2-compartment cell에 장착하고 주파수와 전압을 각각 100.0 kHz, 0.8 V로 하여 저항을 측정하고 식 (3)으로 전기저항 값을 계산하였다.²¹

$$\text{Electrical resistance}(\Omega \cdot \text{cm}^2) = (R_1 - R_2) \times A \quad (3)$$

여기서, R_1 은 막의 전기저항, R_2 는 막 전해질의 전기저항, A 는 웹의 유효면적, R 은 측정 저항(ohm)을 나타낸다.

수소이온 전도도 측정. SPEEK 전기방사 섬유 웹의 수소이온 전도도 측정은 Solatron사의 Solatron-1280 Impedance/Gain-Phase analyzer를 사용하여 주파수 0.1~20000 Hz 범위에서 시료를 측정용 셀에 고정하고, 실온에서 5회 이상 임피던스 스펙트럼을 측정하여 식 (4)에 의해 시료의 수소이온 전도도를 계산하였다.

$$\text{Proton conductivity (S/cm)} \sigma = \frac{1}{R} \times \frac{L}{A} \quad (4)$$

여기서, R 은 측정 저항(Ω), L 은 측정 전극사이의 길이 (cm), A 는 시료의 단면적(cm^2)을 나타낸다.

결과 및 토론

구조 확인. SPEEK의 전기방사 섬유의 구조 확인을 위하여 FTIR 및 ¹H NMR 스펙트럼 분석을 하였는데 그 결과가 Figure 2, Figure 3에 나타나 있다. Figure 2는 전기방사 섬유의 FTIR 스펙트럼으로 설폰화 이전의 PEEK에서 나타나지 않던 3450 cm⁻¹ 부근의 -OH 특성 피크가 나타나고 1025 cm⁻¹와 1080 cm⁻¹에서 O=S=O 피크가 나타나는 것으로 보아 설폰화 반응이 되었음을 확인할 수 있었고 이들 피크는 설폰화제인 CSA의 몰비가 증가함에 따라 피크의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 한편, Figure 3은 전기방사 섬유의 ¹H NMR 스펙트럼으로 설폰화가 진행됨에 따라 $\delta=7.5$ ppm에서 설폰산기에 의한 특성피크가 나타나는 것으로 보아 PEEK의 설폰화 반응이 이루어졌음을 확인할 수 있었고 이들 피크 크기는 CSA의 몰비가 증가함에 따라 증가하는 것으로 보아 설폰산기의 양이 증가하는 것을 재확인할 수 있었다.

SPEEK 전기방사 섬유의 제조. SPEEK 전기방사 섬유 제조시 용액 농도가 섬유의 굵기와 모양에 미치는 영향을 확인하기 위하여 농도를 달리하여 전기방사 섬유를 제조한 후 모폴로지 분석을 하였는데 그 결과가 Figure 4에 나타나 있다. Figure 4는 SPEEK의 농도 변화에 따른 섬유형상

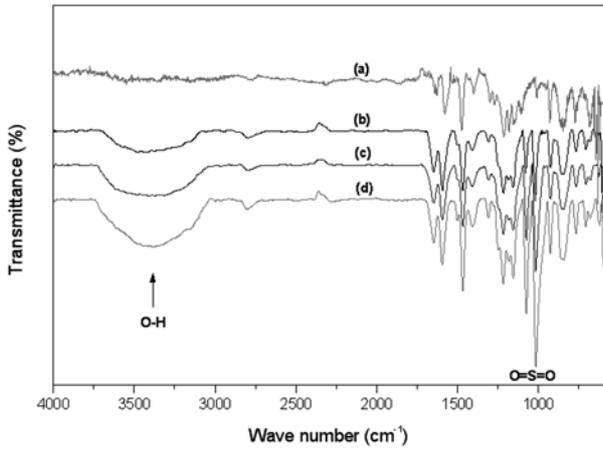


Figure 2. FTIR spectra. (a) PEEK, SPEEK of CSA mol%; (b) 1.0; (c) 1.5; (d) 2.0.

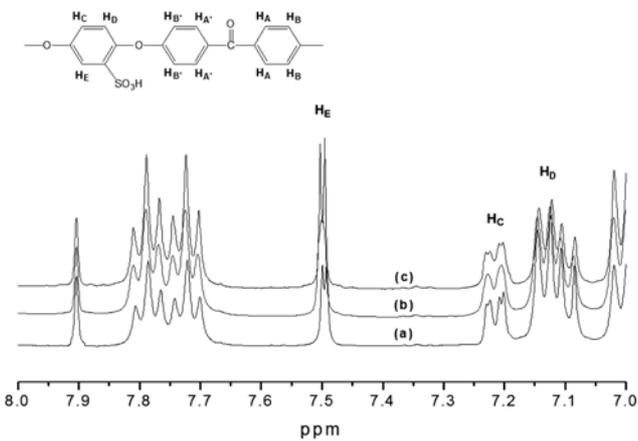


Figure 3. ¹H NMR spectra of SPEEK. CSA mol% (a) 1.0; (b) 1.5; (c) 2.0.

변화 및 섬유직경 변화를 나타낸 것으로 20 wt%까지 섬유 외에 비드가 생성되었으며 23 wt%에서는 균일한 전기방사 섬유가 제조되었고 그 이상의 농도에서는 다시 비드가 생성되는 것을 확인하였다. 이렇게 20 wt% 이하에서 비드가 형성되는 것은 점도가 낮아 표면장력이 낮아지면 Taylor cone의 형성이 되지 않아 높은 전기저항에서 섬유가 형성되지 않았으며, 23 wt% 이상에서는 점도가 높아 분자간 연극성 인력에 의해 섬유상 형성이 어렵기 때문에 비드가 생성되는 것으로 사료되었다. 또한 섬유 직경은 용액농도가 증가함에 따라 증가하였고, 직경은 평균 35.4~184.6 nm로 비교적 작게 나타났다. 이러한 결과로부터 전기방사 섬유 제조 최적 농도는 23 wt%임을 확인할 수 있었다.

전기방사 섬유 제조 시 전압을 변화시켜 제조한 섬유의 직경과 형상을 관찰하였는데 그 결과가 Figure 5에 나타나 있다. Figure 5는 전기방사 전압을 16~29 kV까지 변화시켜 제조한 전기방사 섬유의 SEM 사진으로 방사 전압이 증가함에 따라 섬유에 비해 비드 생성량이 적었으며 섬유의

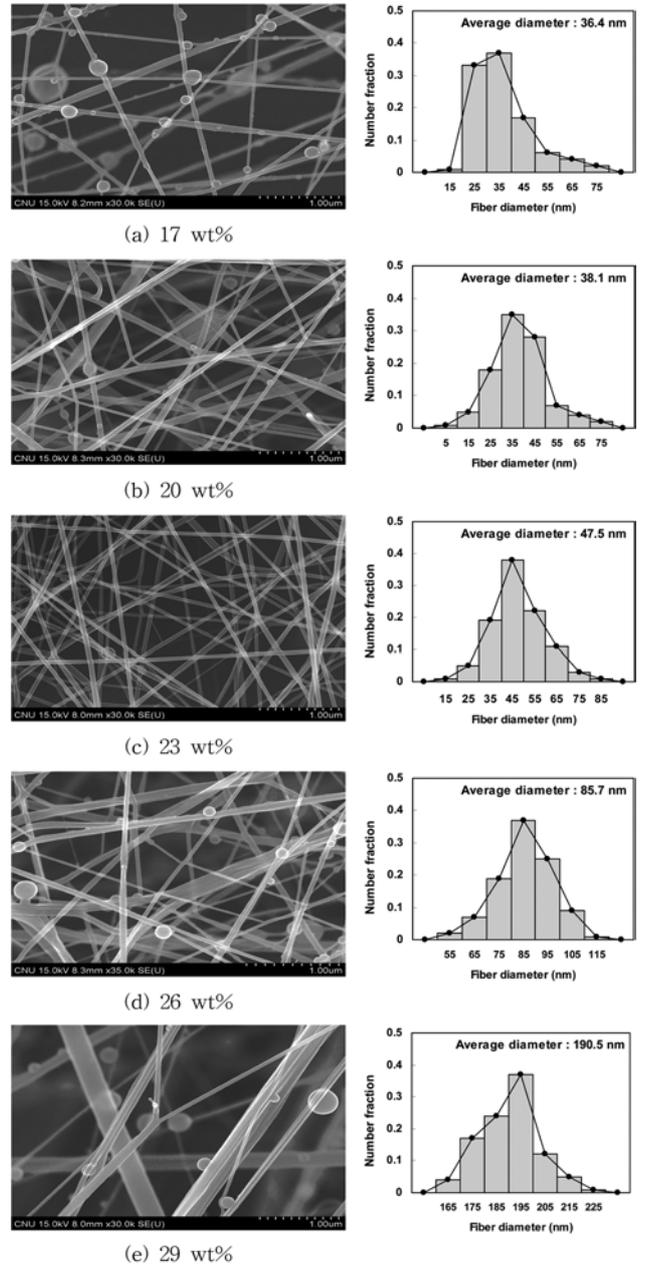


Figure 4. SEM images of SPEEK electrospun fiber as a function of concentration.

직경은 22 kV에서 가장 작게 나타났고 비드 생성이 되지 않았으며 균일한 섬유가 제조되는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 방사전압이 22 kV 이상에서는 정전기적 인력이 증가하여 전기장 내로의 이동시간이 길어져 비드 생성이 많아지는 것으로 사료되었다. 이들 결과로 보아 섬유직경은 인가전압이 증가하면 작아지는 것을 알 수 있었으며 이는 강한 자기장에 의해 단섬유가 형성되어 L/D가 작아짐으로 생성된 단섬유 직경이 증가하기 때문으로 사료되었다. 이들 결과로부터 일정 크기의 섬유직경을 갖는 전기방사 섬유를

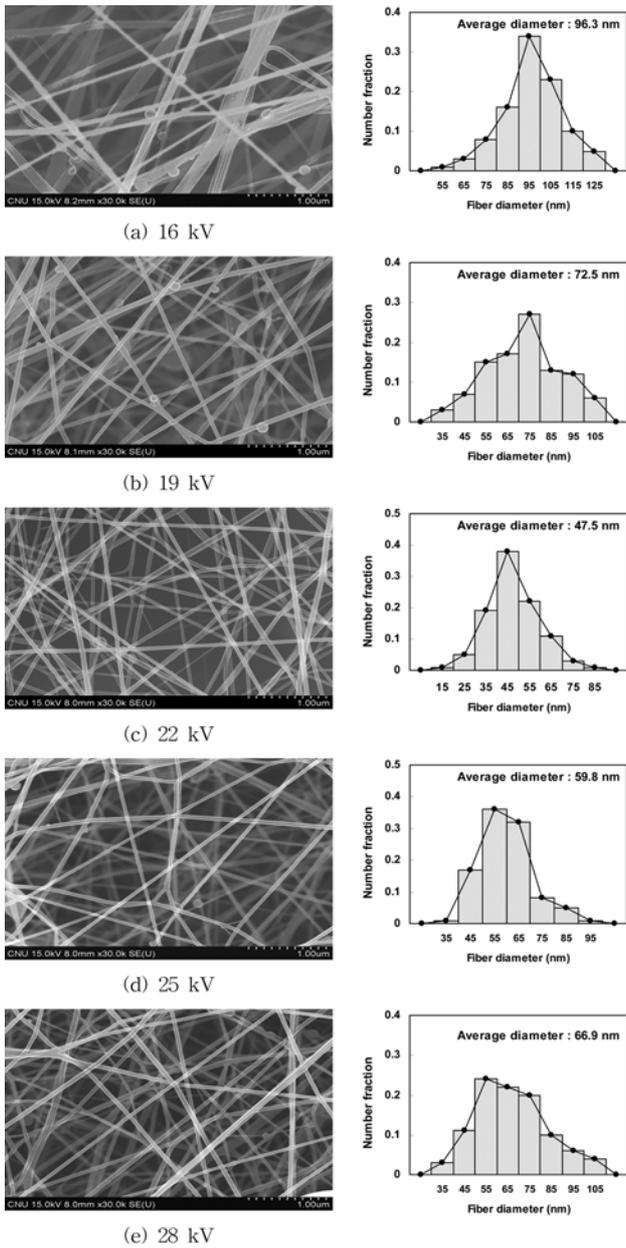


Figure 5. SEM images of SPEEK electrospun fiber as a function of voltages.

제조하기 위한 최전 전압은 22 kV임을 확인하였다.

Figure 6은 전기방사 섬유 제조 시 방사용액의 토출량의 영향을 확인하기 위하여 토출량을 0.1~0.5 mL/hr로 변화시켜 전기방사 섬유를 제조한 SEM사진 결과이다. Figure 6에서 보는 바와 같이 전기방사 섬유의 직경은 유속 0.3 mL/hr에서 모양이 균일하고 가장 작게 나타났으며 그 이상에서는 다시 증가하는 경향을 보였다. 이는 일정한 정전기력 안에서 고분자 용액의 유속이 증가할수록 전기방사에 의한 고분자 용액의 갈라짐이 감소하게 되어 나노섬유의 직경

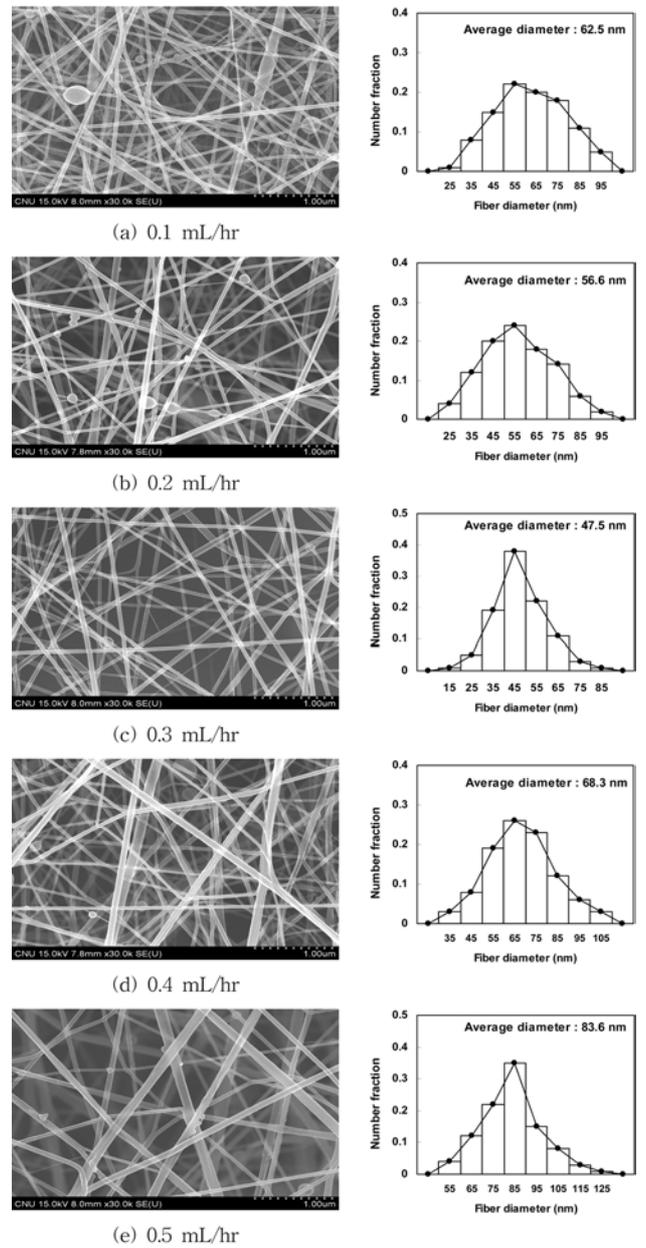


Figure 6. SEM images of SPEEK electrospun fiber as a function of flow rate.

이 증가됨으로 사료된다. 한편, Figure 7은 전기방사 섬유 제조 시 방사거리(TCD)의 영향을 관찰한 것으로 같이 TCD가 증가함에 따라 섬유의 직경은 작고 모양이 구글고 균일한 섬유 형태를 유지하는 경향을 보였다. 이는 TCD가 증가할수록 전기장 내에서 형성된 섬유의 분산도가 증가하기 때문으로 사료되었다.

조성분석. SPEEK내 설폰산기의 함량을 알아보기 위하여 EDX 분석을 실시한 결과가 Figure 8과 Table 3에 나타나 있다. Figure 8은 PEEK의 설폰화 시간에 따른 SPEEK의 황의

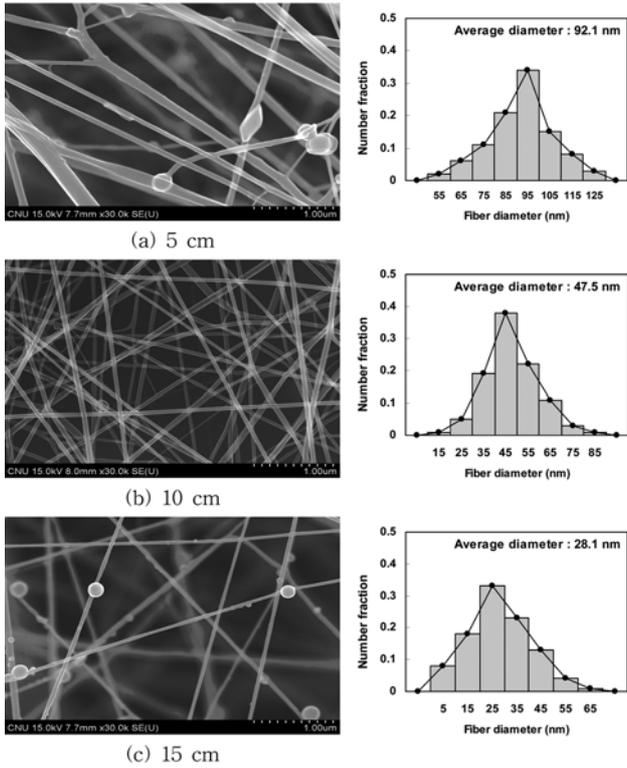


Figure 7. SEM images of SPEEK electrospun fiber as a function of TCD.

조성을 분석한 결과로 설포화 시간이 증가함에 따라 황의 조성이 증가하는 경향을 보였으며 Table 3에서 보는 바와 같이 최대 함량이 10.96%로 나타났다. 이들 값은 이론치와 거의 근사한 값을 가졌으며 이로부터 최대 설포화 전환율이 95%임을 확인할 수 있었다.

열중량 분석. 연료전지용 고분자 전해질막의 열안정성은 매우 중요한 요소이다. 따라서 본 연구에서도 SPEEK의 열안정성을 알아보기 위하여 TGA 분석을 하였는데 그 결과가 Figure 9에 나타나 있다. Figure 9는 설포화 전후 PEEK의 열중량 분석 곡선으로 설포화된 PEEK의 초기 열분해는 570°C 부근에서 일어났으며 설포화된 SPEEK의 열분해는 약 280°C 부근으로 PEEK 보다 낮게 나타났고 설포화율이 증가함에 따라 초기 열분해 온도가 낮아지는 경향을 보였다. 또한 200°C 이전에서의 중량변화는 섬유에 함유되어 있는 용매 *N,N*-dimethylformamide (DMF)와 수분의 영향으로 사료되었다. PEMFC 전해질 막의 경우 사용온도가 200°C 미만으로 본 연구에서 제조한 SPEEK 전기방사 섬유는 열적으로 안정하다고 판단되었다.

접촉각 측정. 전기방사에 의해 제조한 전기방사섬유 웹의 설포화율에 따른 친수화도를 알아보기 위하여 접촉각을 측정하였는데 그 결과가 Figure 10에 나타나 있다. 접촉각은 Figure 10에서 보는바와 같이 SPEEK의 설포화도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였는데 이는 SPEEK내 설포산

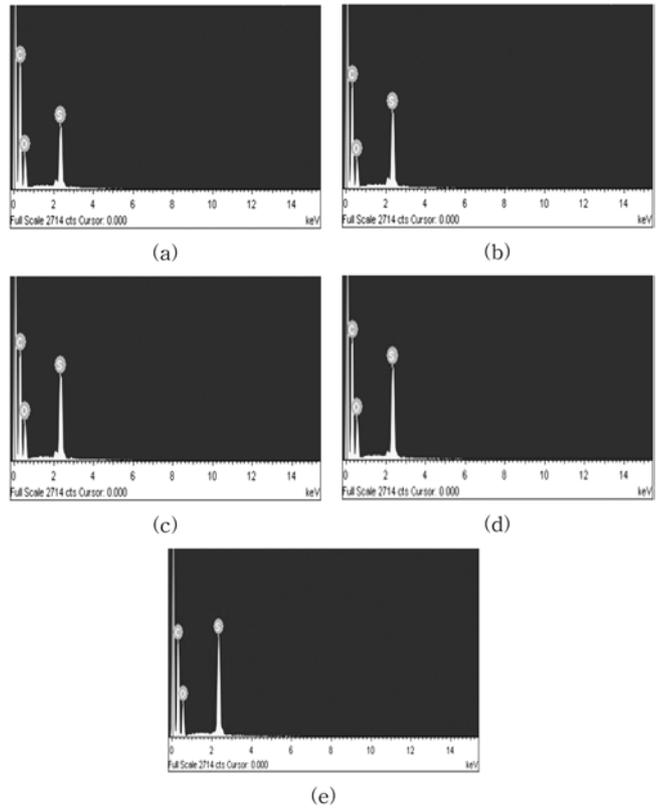


Figure 8. EDX elemental microanalysis of SPEEK on sulfonation times : (a) 1 hr; (b) 2 hr; (c) 3 hr; (d) 4 hr; (e) 5 hr.

Table 3. SEM-EDS Analysis of SPEEK according to Sulfonation Time

Code	Element	Sulfonation time(hr)				
		1	2	3	4	5
1	C	72.38	70.11	69.53	67.25	65.90
2	O	20.87	21.97	22.35	22.82	23.14
3	S	6.75	7.97	8.12	9.93	10.96

기의 함량이 증가함에 따라 친수성이 증가하기 때문으로 사료되었다.

SPEEK 전기방사 섬유막의 기본 특성. 전기방사에 의해 제조한 SPEEK 나노섬유 이온교환막의 기본특성을 분석하였는데 그 결과가 Figure 11, Figure 12에 나타나 있다. Figure 11은 SPEEK막의 함수율을 측정된 결과로 함수율은 설포화 시간이 증가함에 따라 선형적으로 증가하였으며 설포화제의 함량이 증가함에 따라 20-143%로 동일하게 증가하는 경향을 보였는데 이는 설포화율이 증가하면 설포산기에 의한 친수성이 증가하기 때문으로 사료되며 기존 연료전지막의 함수율과 비교할 때 설포화 시간을 2시간

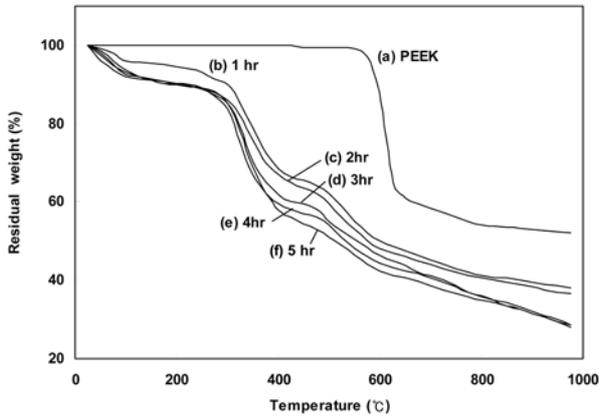


Figure 9. TGA curves of PEEK before and after sulfonation. sulfonation time (hr): (a) 0; (b) 1; (c) 2; (d) 3; (e) 4; (f) 5.

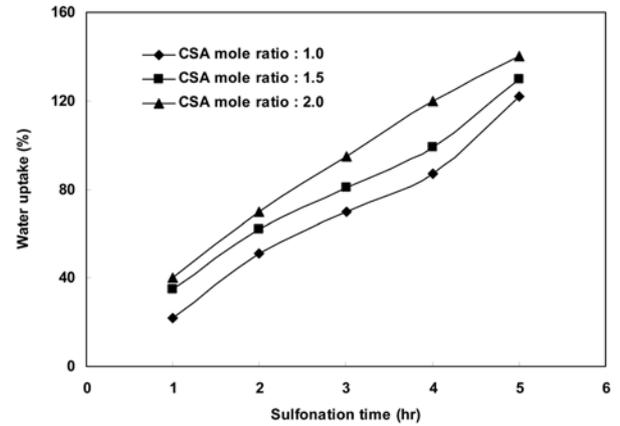


Figure 11. Effect of sulfonation time on the water uptake of SPEEK nanofibrous membrane.

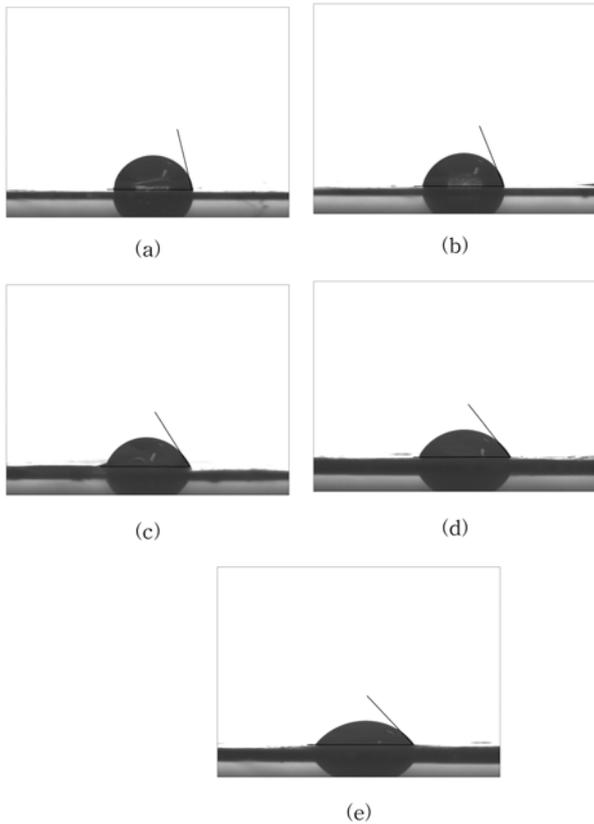


Figure 10. Results for contact angle measurement of SPEEK nanofibrous membrane. Sulfonation time(hr):(a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 4; (e) 5.

이내로 해야 SPEEK막을 연료전지에 적용할 수 있을 것으로 판단되었다. 한편, Figure 12는 SPEEK 나노 이온교환막의 이온교환용량 측정 결과로 이온교환용량은 설펜화 시간 및 설펜화제의 양이 증가함에 따라 증가하였으며 최대 2.03 meq/g로 매우 높게 나타났다. 그러나 흡수율을 고려

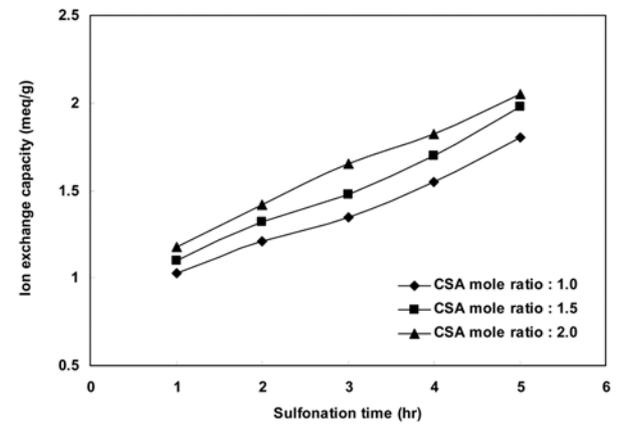


Figure 12. Effect of sulfonation time on the ion exchange capacity of SPEEK nanofibrous membrane.

할 때 설펜화 시간 2시간 이내에서 제조한 이온교환막이 적합한 것으로 사료되었다.

막의 전기특성. 제조한 SPEEK 나노 이온교환막의 설펜화 반응시간에 따른 전기저항을 측정하였는데 그 결과가 Figure 13에 나타나 있다. Figure 13에서 보는 바와 같이 막의 전기저항은 설펜화 시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며 $0.58\sim 0.06\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 로 동일 두께의 Nafion 117보다 낮게 나타났다. 이렇게 전기저항이 낮은 이유는 막제조 나노섬유의 비표면적이 증가되어 설펜화율이 높아져 막의 전기저항 값이 낮아지는 것으로 사료되었다. 한편, Figure 14는 SPEEK 나노 이온교환막의 수소이온 전도도를 측정한 결과로 수소이온 전도도는 설펜화 시간이 증가함에 따라 증가하였고 최대 $0.099\ \text{S/cm}$ 로 Nafion 117의 수소이온 전도도 값에 비해 높게 나타나는 것으로 보아 본 연구에서 제조한 SPEEK 나노 이온교환막은 연료전지용 막으로 적합하다고 판단되었다.

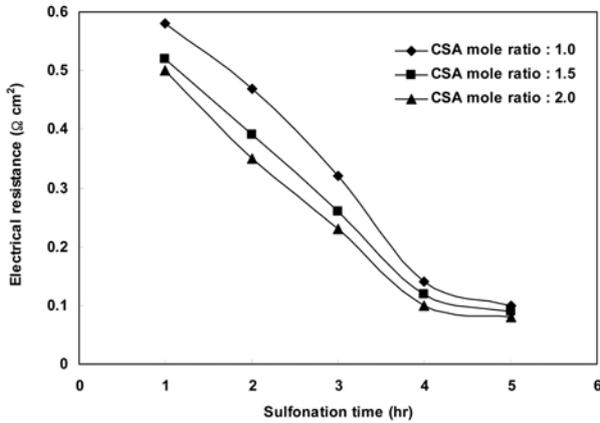


Figure 13. Effect of sulfonation time on the electrical resistance of SPEEK nanofibrous membrane.

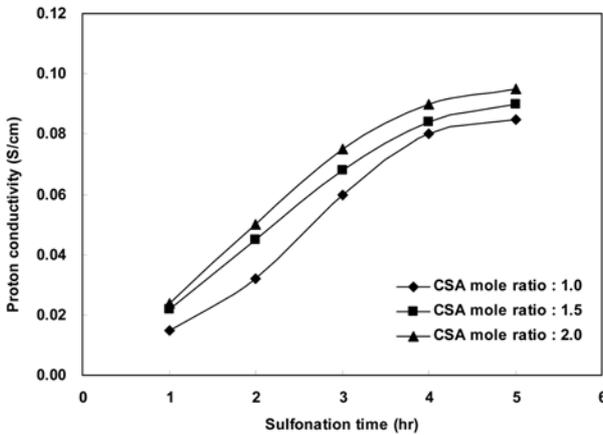


Figure 14. Effect of sulfonation time on the proton conductivity.

결론

본 연구에서는 전기방사 방법으로 SPEEK 나노섬유를 제조하고 이들을 이용한 나노섬유막을 제조하여 막 특성을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 설펜화 PEEK의 설펜화율은 최대 95%이었으며 설펜화 전 PEEK의 초기 열분해 온도는 570°C이었고 SPEEK의 열분해는 약 280°C로 PEEK 보다 낮았고 설펜화율이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 보였다. SPEEK 섬유의 접촉각은 설펜화도가 증가함에 따라 감소하였다.

2. SPEEK 이온교환 나노섬유막의 함수율은 설펜화 시간이 증가함에 따라 선형적으로 증가하였고, 설펜화제의 함량이 증가함에 따라 20%-143%로 증가하였다. 또한 이온교환 용량은 설펜화 시간 및 설펜화제의 양이 증가함에 따라 증가하였으며 최대 2.03 meq/g로 매우 높게 나타났다.

3. 막의 전기저항은 설펜화 시간이 증가함에 따라 감소하였고 0.58~0.06 Ω·cm²로 동일 두께의 Nafion 117 보다 우수

하였다. 또한 막의 수소이온 전도도는 설펜화 시간이 증가함에 따라 증가하였고 최대 0.099 S/cm로 Nafion 117의 수소이온 전도도 값에 비해 높게 나타났으며 이들 결과로부터 SPEEK 이온교환막은 연료전지 막으로 적합하였다.

감사의 글: 본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업(No. I00087) 및 교육과학 기술부 산하 한국연구재단의 파이오니어 연구센터 사업에 의해 지원되었습니다(2011-0001667/20110001671).

참고문헌

1. S. M. Haile, *Acta Mater.*, **51**, 5981 (2003).
2. G. A. Hards, *Int. J. Hydrog. Energy*, **21**, 777 (1996).
3. M. J. Escudero, E. Hontanon, S. Schwartz, M. Boutonnet, and L. Daza, *J. Power Sources*, **106**, 206 (2002).
4. J. M. Bae, I. Honma, M. Mur, T. Yamanoto, M. Rikukawa, and N. Ogata, *Solid State Ion*, **147**, 189 (2002).
5. L. M. Carvalho, A. R. Tan, and A. D. Gomes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 1690 (2008).
6. F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, *J. Membr. Sci.*, **197**, 231 (2002).
7. S. Sambandam and V. Ramani, *J. Power Sources*, **170**, 259 (2007).
8. K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, *J. Power Sources*, **109**, 356 (2002).
9. M. K. Mistry, N. R. Choudhury, N. K. Dutta, R. Knott, Z. Shi, and S. Holdcroft, *Chem. Mater.*, **20**, 6857 (2008).
10. C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, *J. Power Sources*, **103**, 1 (2001).
11. Y. C. Chen, C. C. Tsai, and Y. D. Lee, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42** 1789 (2004).
12. Y. Gao, G. P. Robertson, M. D. Guiver, and X. G. Jian, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **41**, 497 (2003).
13. R. Q. Fu, J. J. Woo, S. J. Seo, J. S. Lee, and S. H. Moon, *J. Membr. Sci.*, **309**, 156 (2008).
14. C. Hasiotis, V. Deimede, and C. Kontoyannis, *Electrochim. Acta*, **46**, 2401 (2001).
15. J. Kerres, W. Cui, and S. Reichle, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1**, 2421 (1996).
16. F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, and E. Passalacqua, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1250 (2000).
17. M. Rikukawa and K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000).
18. M. H. Chen, T. C. Chiao, and T. W. Tseng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1205 (1996).
19. C. Geniesa, R. Merciera, B. Silliona, N. Cornetb, G. Gebelb, and M. Pineric, *Polymer*, **42**, 359 (2001).
20. B. Y. Jeong, S. H. Song, K. W. Baek, I. H. Cho, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **31**, 1 (2007).
21. X. Ma, C. Zhang, G. Xiao, and D. Yan, *J. Power Sources*, **188**, 57 (2009).