creative commons
COMMONS DEED

저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사학위논문

가교된 sulfonated poly (ether ether ketone) 의 제조와 이를 이용한 전기활성고분자 구동체의 제작

Preparation of crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone) and their application to the fabrication of electroactive polymer actuators

2013년 2월

서울대학교 대학원
화학생물공학부
김 슬 기

요약

이온성 고분자-금속 복합체 (IPMC, ionic polymer-metal composites)는 작고 가벼우며, 낮은 전압에서 큰 변위를 갖는 등의 많은 장점들로 다양한 분야에서 구동체 및 센서로서 이용되고 있다. IPMC는 전극과 이온교환막으로 이루어져있는 구조로 이온교환막은 일부 상용화된 막으로 한정되어 있기 때문에 개질하는데 한계가 있어 구동성능을 개선하는데 어려움이 있다. 따라서 구동성능을 향상시키기 위해 새로운 이온교환막의 개발이 필요하였다.

본 연구에서는 PEEK를 술폰화과정을 거쳐 SPEEK를 합성한 후, 다이아민계의 가교제인 4,4`-diaminodiphenyl ether, 4,4`-diaminodiphenyl methane을 이용하여 SPEEK와 물리적으로 가교된 새로운 이온교환막을 제작하였다. 술폰화과정의 시간을 조절하여 DS를 조절할 수 있으며, 가교제의 농도를 달리하여 가교정도를 조절하여 원하는 성질의 이온교환막을 얻을 수 있었다. 제작한 이온교환막의 함수율, 이온교환능력 (IEC), 이온전도도, 열적 특성, 구조적 특성 등을 파악하였으며, 무전해 도금법을 통해 IPMC로 제작하여 전극특성, 구동성능 역시 확인하였다. 그러나 SPEEK를 기본으로 한 IPMC의 경우 반복 구동 시 전극이 손상되어 구동성능이 급격히 떨어지는 문제가 있었다. 이를 보완하기 위해 제작한 Pt 입자를 캐스팅과정에 넣어 Pt-cSPEEK IPMC를 제작하였다. 개질된 Pt-cSPEEK IPMC는 안정성이 향상되었을 뿐 아니라 구동력 역시 상승하는 결과를 나타내어 기존의 상용화된 막을 대체할 수 있는 새로운 이온 교환막으로서의 가능성을 확인하였다.

주요어 : 이온성 고분자-금속 복합체, 이온 교환막, SPEEK, 4,4`-diaminodiphenyl ether, 4,4`-diaminodiphenyl methane

학번 : 2011-21019

LIST OF TABLES

Table 3-1 Water uptake and ionic conductivity of SPEEK membrane and cSPEEK membranes.

Table 3-2. IEC of SPEEK membrane and cSPEEK membranes.

Table 3-3. Water uptake and ionic conductivity of Pt-cSPEEK membranes.

Table 3-4. IEC of Pt-CSPEEK membranes.

LIST OF FIGURES

Figure 1-1. Schematic diagram of IPMC actuation mechanism.

Figure 1-2. Chemical structure of Nafion, commercial cation exchange membrane.

Figure 1-3. Sulfonation scheme of PEEK.

Figure 1-4. Image of water-swollen SPEEK at 40 ℃.

Figure 2-1. Formation of hydrogen bridges between SPEEK and diamine crosslinker.

Figure 2-2. Schematic diagram of IPMC fabrication.

Figure 2-3. Schematic diagram of laser displacement system.

Figure 2-4. Schematic diagram of Pt-cSPEEK membrane fabrication.

Figure 3-1. ^{1}H NMR spectra of SPEEK.

Figure 3-2. DSC diagram of SPEEK membrane and cSPEEK membranes.

Figure 3-3. SAXS spectra of Nafion, SPEEK and cSPEEK.

Figure 3-4. Young's modulus of cSPEEK-membranes.

Figure 3-5. SEM image of cross-ssection of Pt-cSPEEK membrane.

Figure 3-6. Young's modulus of Pt-cSPEEK membranes.

Figure 3-7. Metal contents and surface resistance of the cSPEEK-IPMC.

Figure 3-8. Metal contents of cSPEEK-IPMC and pt-cSPEEK IPMC.

Figure 3-9. (a) SEM, TEM micrographs of surface morphology and EDS data of cSPEEK-IPMC (b) SEM, TEM micrographs of surface morphology and EDS data of Pt-cSPEEK IPMC.

Figure 3-10. Young's modulus of cSPEEK-IPMC and Pt-cSPEEK IPMC

by tensile test.

Figure 3-11. Electrochemical analyses of cSPEEK-IPMC and Pt-cSPEEK IPMC.

Figure 3-12. Force of cSPEEK IPMC and Pt-cSPEEK IPMC

(DC 4 V, 4 cm X 0.5 cm X 300 μm).

Figure 3-13. Displacement of cSPEEK-IPMC and Pt-cSPEEK IPMC

(AC 4 V, 4 cm X 0.5 cm X 300 μm).

Figure 3-14. (a) Repeated actuation test of cSPEEK-IPMC and Pt-cSPEEK IPMC. (b) Change of surface resistance with repeated actuation test.

ABBREVIATIONS AND NOMENCLATURES

CA	chromoamperometry
DE	4,4-diaminodiphenyl ether
DM	4,4-diaminodiphenyl methane
DMAC	N,N-dimethyl acetamide
DSC	differential scanning calorimeter
EDS	energy dispersive spectroscopy
FE-SEM	field emission-scanning electron microscope
IEC	ion-exchange capacity
IPMC	ionic polymer-metal composite
I-R method	impregnation reduction method
MC	metal contents
NMR	nuclear magnetic resonance
SAXS	small angle x-ray scattering
SPEEK	sulfonated ether ether ketone
S-R method	surface reduction method
TEM	transmission electron microscopy
T-T method	Takenaka-Torikai method
UTM	universal testing machine

차 례

요약 ---------- i
LIST OF TABLES ---------- ii
LIST OF FIGURES ---------- iii
ABBREVIATIONS AND NOMENCLATURES ---------- v
차례 ---------- vi

제 1 장. 서론 1
1.1. 연구배경 ---------- 1
1.1.1 이온성 고분자 금속 복합체 (IPMC) ---------- 1
1.1.2 이온 교환막 ---------- 2
1.1.3 Sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) ------- 3
1.2 연구목적 ---------- 4

제 2 장. 실험 ---------- 9
2.1 재료 ---------- 9
2.2 가교된 SPEEK (cSPEEK) 멤브레인 제조 ---------- 9
2.2.1 Poly ether ehter ketone의 술폰화 ---------- 9
2.2.2 SPEEK의 가교 및 이를 이용한 이온교환막의 제조 -- 10
2.3 SPEEK 및 cSPEEK 멤브레인의 특성 분석 ---------- 10
2.3.1 Proton nuclear magnetic resonance (^{1}H NMR) ----- 10
2.3.2 이온교환막의 함수율과 이온전도도 ---------- 11
2.3.3 이온교환막의 IEC ---------- 12
2.3.4 시차주사열량계 ---------- 12
2.3.5 X-선 산란 ---------- 13
2.3.6 기계적 물성 분석 ---------- 13
2.4 cSPEEK를 도입한 IPMC의 제조 및 구동 시험 ---------- 14
2.4.1 cSPEEK-IPMC의 제조 ---------- 14
2.4.2 cSPEEK-IPMC의 전극 분석 ---------- 15

2.4.3 cSPEEK-IPMC의 기계적 물성 ---------- 15
2.4.4 cSPEEK-IPMC의 구동 시험 ---------- 16
2.5 Pt 입자를 도입한 cSPEEK-IPMC (Pt-cSPEEK IPMC)의 제조 - 16
2.5.1 Pt-cSPEEK IPMC의 제조 및 분석 ---------- 17

제 3 장. 결과 및 고찰 ---------- 22
3.1 SPEEK 및 cSPEEK 멤브레인의 특성 ---------- 22
3.1.1 Proton nuclear magnetic resonance (^{1}H NMR) ----- 22
3.1.2 이온교환막의 함수율과 이온전도도 ---------- 22
3.1.3 이온교환막의 IEC ---------- 23
3.1.4 이온 교환막의 열적특성과 구조분석 ---------- 23
3.1.5 이온교환막의 기계적 물성 ---------- 24
3.2 Pt-cSPEEK 멤브레인의 특성 ---------- 31
3.2.1 이온교환막의 함수율과 이온전도도 ---------- 31
3.2.2 이온교환막의 IEC ---------- 31
3.2.3 이온교환막의 기계적 물성 ---------- 31
3.3 cSPEEK-IPMC 및 Pt-cSPEEK IPMC의 특성 ---------- 37
3.3.1 전극분석 ---------- 37
3.3.2 기계적 물성 ---------- 38
3.4 cSPEEK-IPMC 및 Pt-cSPEEK IPMC의 전기적 특성 -------- 43
3.5 cSPEEK-IPMC 및 Pt-cSPEEK IPMC의 구동 특성 ---------- 45
3.6 cSPEEK-IPMC 및 Pt-cSPEEK IPMC의 반복 구동시험 ------ 48

제 4 장. 결론 ---------- 50

참고문헌 ---------- 52
ABSTRACT ---------- 54

제 1 장. 서 론

1.1 연구배경

1.1.1 이온성 고분자-금속 복합체 (IPMC)

전기활성 고분자 (electroactive polymer, EAP)는 외부자극, 특히 전기적 자극에 의해 부피가 변화하는 소재이다. EAP는 생체근육과 유사한 거동을 보이기 때문에 '인공 근육'이라고 통칭되기도 한다. 전기적 자극에 반응하여 형태의 변화를 보이는 고분자는 크게 전기적 EAP (electric EAP)와 이온성 EAP (ionic EAP)로 분류된다. 전기적 EAP는 전기장 또는 쿨롱의 힘에 의해 구동되며 빠른 반응속도와 큰 구동력을 보이지만 구동전압이 비교적 높다 (~ kV 수준)는 단점이 있다. 대표적인 전기적 EAP로는 강유전성 고분자 (ferroelectric polymer), 유전성 엘라스토머 (dielectric elastomer), 전기 변형 그라프트 탄성체 (electroactive graft elastomer), 액정 탄성체 (liquid crystal elastomer)등이 있다. 반면, 이온성 EAP는 이온의 확산과 이동에 의해 구동되며 낮은 전압에서 큰 형상 변화를 가지는 장점이 있지만 자체적 특성에 의해 낮은 구동력을 보이는 단점이 있다. 대표적인 이온성 EAP로는 이온성 고분자 겔 (ionic polymer gel), 전도성 고분자 (conducting polymer), 탄소나노 튜브 (carbon nano tube), 이온성 고분자-금속 복합체 (ionic polymer-metal composite, IPMC) 등이 있다 [Y. Bar-Cohnen, 2001].

이온성 EAP 가운데 IPMC는 이온교환막과 양쪽 표면에 증착된 전도성 매체인 금속전극으로 구성되어 있다. 이온교환막에 위치한 음이온기 혹은 양이온기들은 수화된 양이온 또는 음이온들과 전기적 균형을 이루고 있다가 전압이 가해지면 수화된 이온들이 음극 또는 양극으로 이동하여 부피변화가 일어나게 되며, IPMC의 굽힘 구동은 이 부피변화를 통해 일어나게 된다. IPMC는 낮은 구동전압 하에서 큰 변위를 나타내며 작고 가벼운 장점이 있어 그리퍼, 로봇 물고기, 인공 근육, 인공 손가락, 인공 심장 등의 생체 모방 분야에 적용 가능한 구동체 소재로 각광받고 있다 [M. Shahinpoor, 1998; 2004].

1.1.2 이온 교환막

IPMC에서 이온 교환막은 가장 중요한 부분으로 양이온 및 음이온을 선택적으로 분리할 수 있는 이온선택성 막이다. 이때 IPMC에 사용되는 이온 교환막은 주로 양이온 교환막으로 술폰기와 같은 음이온이 고분자 주사슬에 화학적으로 결합되어 있는 구조이다. IPMC의 전극 양쪽에 전압을 가하면 음이온 그룹과 전기적 균형을 이루고 있던 수화된 양이온들은 음극쪽으로 이동하게 되고, 이에 따른 음극과 양극 간의 비대칭적인 부피 변화로 IPMC의 음극방향으로 굽힘 현상을 보인다 (Figure 1-1) [M. Shahinpoor, 2001]. 양이온 교환막과 더불어 음이온교환막, 즉 고정된 양이온과 이동가능한 음이온이 존재하는 이온교환막 또한 IPMC의 이온교환막으로의 응용을 위한 연구가 지속적으로 진행되고 있다.

양이온 교환막 가운데 가장 상용화되고 있는 Dupont사의 Nafion®은 말단기가 술폰산으로 이루어진 과불소에테르 단량체를 라디칼 중합법을 이용하여 공중합하였으며, 최종 고분자의 구조는 polytetrafluoroethylene(PTFE) 주사슬에 말단기가 술폰산인 과불소에테르가 가지형태로 그라프팅된 형태이다 (Figure 1-2) [A. J. duncan, 1999]. Nafion은 화학적 안정성과 높은 이온전도도 등의 장점들이 있지만 값이 비싸고, 구동 시간 경과 시 원래 구동방향의 반대로 움직이는 역굽힘과 같은 단점을 가지고 있다. 또한 이미 상용화되어 있는 이온교환막으로 기계적 강성에 제약이 있어 IPMC 의 단점 중 하나인 구동력 향상을 위해서는 한계가 있다. 이를 극복하기 위해 나피온을 대체할 수 있는 많은 이온 교환막들이 연구되어지고 있다 [A. Heinzel, 1999].

탄화수소계 이온 교환막으로는 poly(ether sulfone)계, poly(phenylene sulfide)계, polyimide계, poly(arylene ether sulfone)계, polystyrene계 등 주사슬 방향족 고리에 술폰산기 도입이 쉽고 화학적 안정성이 큰 엔지니어링 플라스틱이 계통의 고분자가 연구되고 있다. 그러나 이들은 습도가 낮아짐에 따라 이온전도도가 급격히 감소하여 이를 보완하기 위한 연구가 진행되고 있으나 개선의 한계가 있다 [J. M. Song, 2011].

1.1.3 Sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK)

최근 Nafion®을 대체할 수 있는 이온교환막 중에 하나로 제시되고 있는 Sulfonated Poly(ether ether ketone) (SPEEK)는 화학적으로 안정하고 열적 안정성과 기계적 물성이 우수하며 가격이 저렴한 특성을 가지고 있어 특히 많은 관심을 받고 있다. SPEEK는 수소성의 방향족 주쇄와 말단에 친수성의 술폰산기가 붙어있는 구조로 PEEK에는 세 가지 종류의 페닐그룹이 있으나 두 페닐기는 electron withdrawing group인 카보닐기에 연결되어 있어 술폰화는 에테르에만 연결되어 있는 페닐기에 선택적으로 일어난다 (Figure 1-3) [P. Xing, 2004; J. Wang, 2010].

SPEEK의 DS (Degree of sulfonation)을 높이게 되면 내부 이온기 양의 증가로 함수율이 높아지고 이온전도도가 향상되지만, DS가 지나치게 높으면 Figure 1-4 에 나타낸 것과 같이 고온의 물에 함침 시 수분 팽창을 자체적으로 이기지 못하고 풀어져 버리는 문제가 있다 [R. Y. M. Huang, 2001]. 이러한 문제를 해결하는 방법들 중에 가교제를 도입하는 가교반응, 방사선, UV광 등의 외부 에너지원을 고분자에 직접 조사하여 가교하는 반응, 필러 등을 도입하거나 다른 고분자와 블렌딩하는 방법 등이 있다. 본 실험실에서는 방사선 그라프팅 방법과 술폰기를 가지는 실리카 선구 물질을 첨가하여 개질한 등을 시행하였다. 방사선 그라프트 이온 교환막으로 제조한 IPMC는 최대 변위와 반응 속도에서는 월등한 성능을 나타내었으나 기계적 물성의 저하로 구동력이 낮은 문제가 있었다. 두 번째 방법 역시 반응 속도와 변위 면에서 우수한 특성을 보였으나 구동력에서는 기존의 IPMC보다 크게 향상된 결과를 보이지 못했다 [J. Y. Lee, 2011].

가교제 도입을 통한 가교반응은 일반적으로 이온교환막의 치수안정성을 해결하는 가장 간단하고 효과적인 방법이다 [J. M. Song, 2011]. 가교반응 가운데 공유결합을 통한 가교는 지나치게 높은 함수율을 감소시켜 수치안정성을 향상시키지만 수분이 없을 경우 유연성이 적고 부서지는 단점이 있다 [J. A. Kerrens, 2001]. 그에 반해 이온성 결합에 의한 물리적 가교화는 수치안정성을 향상시키고 열정특성과 기계적 물성을 향상시키는 동시에, 수분이 없을 때에도 유연성이 유지되어 구동체의 이온 교환막으로 적용 시 유리한 방법하다 [N. T. Q. Chi, 2011].

1.2 연구목적

IPMC는 낮은 구동전압에서 큰 변위를 나타내며 작고 가벼운 장점들을 통해 생체 모방형 구동체 분야에 다양하게 적용되고 있는 재료이다. 현재까지의 IPMC의 이온 교환막은 상용화된 막으로 Nafion®과 Flemion® 이 있으나 많은 장점들에도 불구하고 Nafion®은 역굽힘현상과 구동력이 낮은 문제점이 있으며 이미 상용화되어 있기 때문에 개질하는데 어려움이 있어 새로운 이온 교환막의 개발이 필요하였다.

본 연구에서는 구동성능이 우수한 IPMC를 제작하기 위해 엔지니어링 플라스틱인 PEEK을 술폰화반응을 통해 SPEEK를 제조한 후, 다이아민계의 가교제인 4,4`-diaminodiphenyl ether, 4,4`-diaminodiphenyl methane과 SPEEK간의 수소이온 교환을 통해 물리적으로 가교시켜 새로운 이온교환막을 제작하였다. 제작한 이온교환막은 치수안정성이 향상되었을 뿐 아니라 이온결합으로 가교하여 수분이 없을 때에도 부서지는 문제가 없어 구동체로써 적합한 유연한 이온교환막이 될 것으로 예상하였다. 또한 제작한 이온교환막으로 구조분석 및 열분석, 함수율, 이온전도도 등의 막의 기본 특성을 분석하였고 무전해 도금법을 통해 IPMC로 제작 하여 구동특성을 측정하였다.

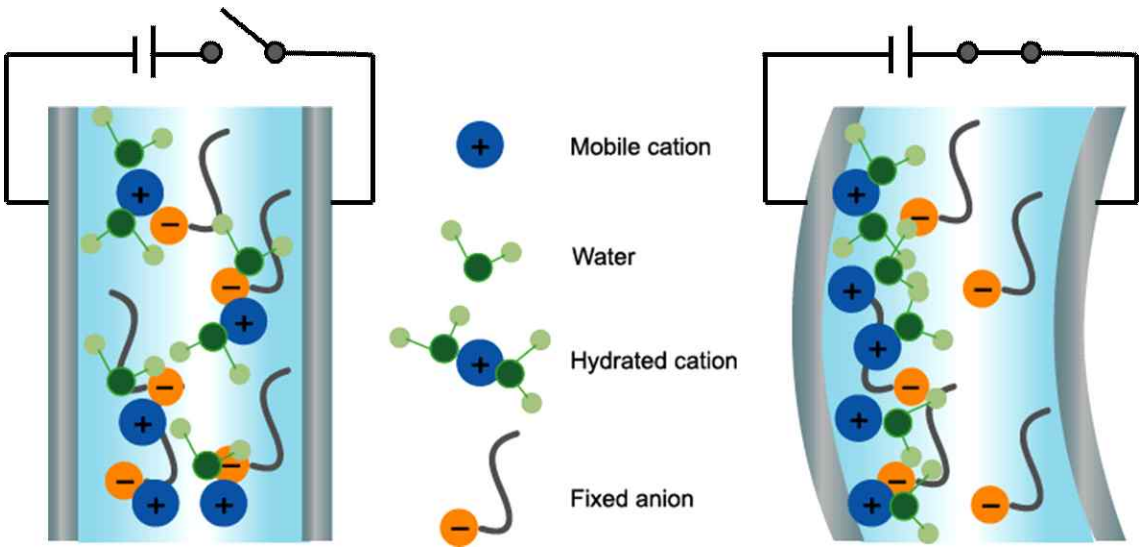

Figure 1-1. Schematic diagram of IPMC actuation mechanism.

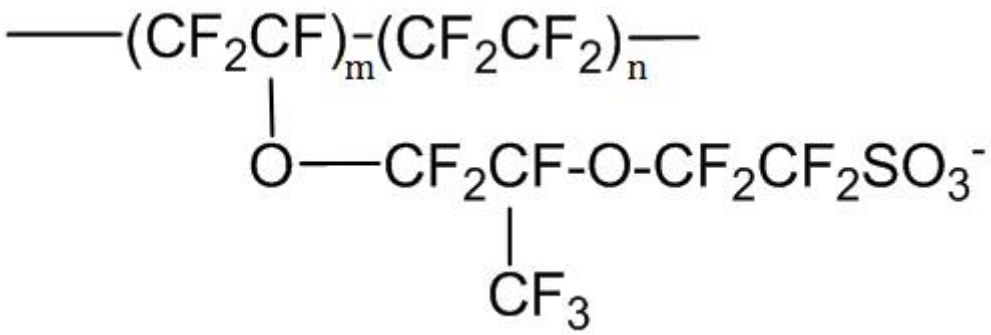

Figure 1-2. Chemical structure of Nafion, commercial cation exchange membrane.

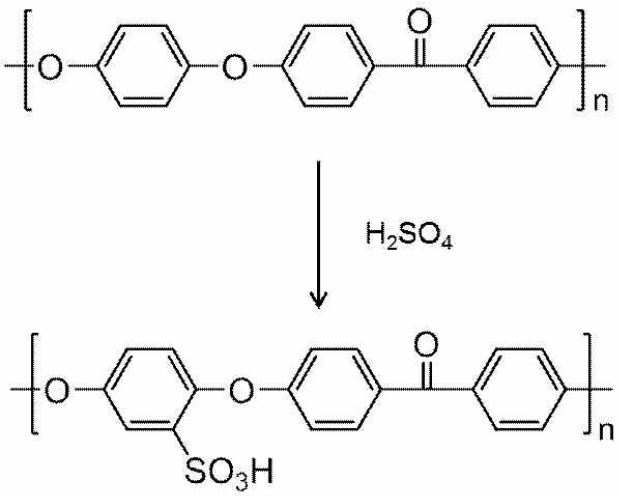

Figure 1-3. Sulfonation scheme of PEEK.

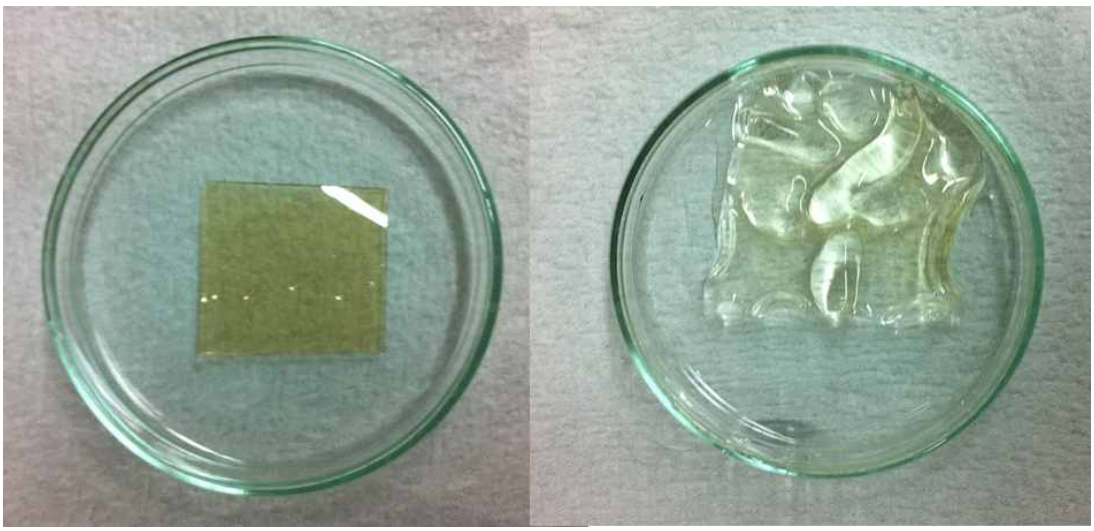

Figure 1-4. Image of water-swollen SPEEK at 40 ℃.

제 2 장. 실 험

2.1 재료

본 실험에 사용한 poly ether ether ketone (PEEK)는 Victrex社의 450P를 사용하였고 sulfuric acid (H_2SO_4, 대정, 97 %, EP grade)를 이용해 술폰기를 도입하여 sulfonated poly ether ether ketone (SPEEK)를 제조하였다. SPEEK의 가교를 위한 가교제는 TCI社의 4,4`-diaminodiphenyl ether과 Aldrich社의 4,4`-diaminodiphenyl methane을 사용하였으며 용매로는 Aldrich社의 N,N-Dimethyl acetamide (DMAc, EP grade, 99%)를 사용하였다. 이온교환능을 측정할 때에는 대정社의 0.1 N sodium hydroxide (NaOH) 표준 수용액과 0.01 N hydrochloride acid (HCl) 을 증류수로 희석하여 사용하였고 지시약은 실험실에서 제작하여 사용하였다. 제작한 이온교환막에 전극을 형성시키기 위해 Alfa Aesar社의 tetraamineplatinum (Ⅱ) chloride hydrate (99.999%)를 사용하여 백금 이온으로 교환시킨 후, Aldrich社의 sodium borohydride 를 환원제로 사용하여 이온 교환막 표면에서 백금을 환원시켜 전극을 만들었다. 제조한 IPMC의 이동성 이온은 lithium chloride (LiCl, Aldrich, 99 %)를 사용하여 내부 이온리튬 양이온으로 치환하였다.

2.2 가교된 SPEEK (cSPEEK) 멤브레인 제조

2.2.1 Poly ether ether ketone의 술폰화

SPEEK는 PEEK의 친전자성 치환반응을 통해 술폰화시키는 방법으로 제조하였다. PEEK의 술폰화를 위해 둥근 플라스크 안에 97 % sulfuric acid 100 ml를 붓고 천천히 교반시키면서 5 g의 PEEK 파우더를 조금씩 나누어 넣어준 후 25 ℃에서 18 시간 동안 800 rpm으로 교반시켰다. SPEEK의 DS는 반응시간과 반응온도를 달리하여 조절할 수 있다. 술폰화 반응이 끝난 후 SPEEK 용액을 차가운 증류수가 담긴 비커에 천천히 부으며 침전시켰다. 침전된 SPEEK는 여러 번 증류수로 씻어낸

다. 이 과정은 반응 후 남은 황산을 제거하기 위한 과정으로 pH가 중성이 될 때까지 반복하였다. 황산이 완전히 제거된 SPEEK의 물기를 최대한 제거한 후 60 ℃ 진공오븐에서 남은 수분을 완전히 건조시켰다. DS가 90 %이상일 경우 물에 쉽게 풀어지는 성질로 산을 완전히 제거하는데 어려움이 있으며 DS가 너무 낮게 되면 이온전도도가 떨어져 이온 교환막으로 이용하는데 적합하지 않다. 본 실험에서 SPEEK의 DS는 85 %로 고정하였다.

2.2.2 SPEEK의 가교(cSPEEK) 및 이를 이용한 이온교환막의 제조

이온교환막은 용액 주조 (solution casting)법을 이용하여 필름 형태로 제조하였다. 먼저 SPEEK (DS 85 %) 를 DMAc에 5 wt%로 녹여 용액상태로 만들었다. SPEEK 용액의 양은 지름 7 cm의 샬레에서 제작하였을 때 300 μm 두께의 필름이 되도록 계산하였다. 다이아민계의 가교제 4,4`-diaminophenyl ether (DE)와 4,4`-diaminophenyl methane (DM) 을 SPEEK의 술폰기 대비 0, 3, 7, 9, 10 mol%의 농도로 각각 첨가한 후 3 시간 동안 상온에서 교반하여 반응시켰다. 반응이 끝난 용액을 유리 샬레에 부어 80 ℃ 에서 12 시간 동안 건조시키고 120 ℃ 진공상태에서 12 시간 동안 어닐링시켜 이온교환막을 제조하였다. 이를 각기 DE5, DE7, DE9, DE10, DM5, DM7, DM9, DM10으로 명명하였다. 다이아민계의 가교제와 SPEEK간의 수소결합을 통한 물리적 가교반응을 Figure 2-1에 나타내었다.

2.3 SPEEK 및 cSPEEK 멤브레인의 특성 분석

가교제 DE와 DM를 통해 가교시켜 제작한 이온 교환막이 IPMC에 적합한지의 여부와 가교제의 양에 따라 IPMC의 구동 특성에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해 이온 교환막의 특성을 분석하였다. 먼저, SPEEK의 DS를 ^{1}H NMR (proton nuclear magnetic resonance) 을 통해 확인하였고, 이온 교환막의 함수율, 이온 교환량 (Ionic Exchange Capacity, IEC) 및 이온 전도도를 측정하였다. 또한 DSC (differential scanning calorimeter)를 통해 이온 교환막의 열정 특성을 확인하였으며 SAXS (Small Angle X-ray Scattering)를 통해 SPEEK의 구조적 특징을 파악하였다.

2.3.1 Proton nuclear magnetic resonance (^{1}H NMR)

DS는 SPEEK의 반복단위 당 -SO_3H의 수로 Bruker사의 핵자기 공명 분광기 500 MHz를 이용해 측정하였다. 샘플은 DMSO-D_6에 SPEEK를 10 wt%로 녹여 준비하였다.

2.3.2 이온교환막의 함수율과 이온전도도

함수율은 이온교환막에 대한 흡수된 수분의 질량비를 나타내는 값으로, 이온교환막이 수분을 얼마만큼 함유할 수 있는지를 알 수 있는 지표가 된다. 또한, 가교여부를 간접적으로 확인하여 IPMC로의 적용 가능성을 파악할 수 있다. 함수율을 측정할 샘플의 크기는 1 cm × 1 cm × 300 μm로 하였다. 먼저, 제조된 SPEEK와 가교된 멤브레인을 60 ℃ 진공오븐에서 24 시간 동안 건조시킨 후 초기 무게를 측정하였다. 건조된 멤브레인을 30 ℃의 증류수에 담지 시키고 표면의 수분을 모두 닦은 후 질량을 측정하여 이온 교환막에 흡수된 수분을 계산하였다. 다음 식은 함수율의 계산법을 나타낸다.

$$Water\,uptake\,(g/g) = \frac{Wet_{\,weight} - Dry_{\,weight}}{Dry_{\,weight}} \times 100 \qquad (2.1)$$

이온전도도는 이온교환막 내부에서 이온들의 움직임을 나타내는 지표로 이온교환막 내의 물의 함량에 의해 큰 영향을 받는다. 이온교환막의 이온전도도는 impedance analyzer의 frequency를 변화시켜 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$\sigma(S/cm) = \frac{L}{R \times A} \qquad (2.2)$$

σ : ionic conductivity (S/cm)

L : thickness of membrane (cm)

R : resistance of membrane (1/S)

A : area of electrode (cm^2)

제작한 이온교환막의 전도도를 측정하기 위해 4-단자법(4-probe method)을 이용하여 측정하였다. 전기전도도 측정 시 4-단자법을 이용하면 전극과 시료와의 접촉저항을 최소화 할 수 있다. 이온교환막과 4 개의 gold wire를 carbon paste를 사용하여 접촉시키고, 바깥쪽 두 개의 wire에 일정한 전류를 흘려주고 안쪽 두 개의 전극에서 측정된 전압차를 측정하였다. Jandel社의 four-point probe와 Keithley社의 Source-Measure Units Model 2400을 이용하여 저항값을 얻었다.

2.3.3 이온교환막의 IEC

이온교환량(IEC, Ion Exchange Capacity)는 이온 교환막의 질량에 대한 이온기의 몰수를 나타내는 값으로, 이온 교환막이 이온을 얼마만큼 교환할 수 있는지를 알 수 있는 지표가 된다. 또한, 가교반응에 따라 이온기의 몰수가 줄어듦에 따른 IEC수치의 변화를 통해 가교정도를 확인하였다. 모든 조건의 이온 교환막은 완전히 건조시킨 후 동일한 질량을 측정하여 진행하였다. 동일 질량의 샘플을 일정 양의 0.1 N sodium hydroxide 수용액에 24 시간 동안 담가서 술폰기의 H^+를 OH^-로 중화시켰다. 여기에 실험실에서 제작한 지시약을 넣은 후 0.005 N로 희석한 hydrochloric acid 수용액으로 중성이 될 때까지 적정하여 교환된 이온의 양을 측정하였다.

$$IEC(meq/g) = \frac{M_{0,HCl} - M_{E,HCl}}{W_{dry}} \tag{2.3}$$

M_0 : initial concentration of HCl (meq)

M_E : HCl concentration in equilibrium

W_{dry} : weight of dried membrane

2.3.4 시차주사열량계

가교 정도가 다른 샘플들의 유리전이온도의 변화를 관찰하고자 DSC (differential scanning calorimeter)를 행하였다. 사용한 기기는 TA Instrument사의

DSC-Q1000 이다. 샘플은 12 시간 건조시킨 후 약 5 mg을 넣어 제작하였다. 잠열을 없애기 위해 0 ℃에서 250 ℃까지 10 ℃/min의 속도로 1차 승온 시킨 후 동일 온도에서 10 분간 유지하고 다시 25 ℃까지 10 ℃/min의 속도로 냉각한 후, 250 ℃까지 재승온 시켜 진행하였다.

2.3.5 X-선 산란

이온성 고분자의 경우 일반 고분자와 비교하여 함수율에 의해 그 물성에 큰 변화가 생기는데, 이때 함수율은 이온성 고분자내의 양이온에 영향을 받게 된다 [Hsu et al. 1992]. 이러한 이온성 고분자의 경우 전해질 내에 두 가지 상이한 성분이 존재하게 되는데 SPEEK의 경우 주쇄를 이루고 있는 PEEK의 소수성영역과 말단의 술폰산기의 친수성영역으로 상분리 되어있는 구조이다. 이러한 상분리에 의해 친수성의 이온기들은 이온 클러스터를 형성하게 되고 이렇게 형성된 클러스터들이 연결되어 멤브레인 내에서 이온과 물의 전달 통로를 형성하는 것으로 알려져 있다. 프로톤의 전도 역시 이 부분에서 일어난다 [X. Wu, 2011]. SPEEK와 가교된 이온교환막들의 이온 클러스터의 구조 변화를 확인하기 위해 SAXS (Small Angle X-ray Scattering)을 측정하였다. X-선 산란 분석은 Bruker社의 SAXS with GADDS(General Area Detector Diffraction System)를 사용하였다.

$$q = (\frac{4\pi}{\lambda})\sin\theta \quad d = \frac{2\pi}{q} \tag{2.4}$$

q : scattering vector

λ : wavelength

2Θ : scattering angle

d : Bragg distance

2.3.6 기계적 물성 분석

SPEEK와 가교된 SPEEK을 이용한 인장시험을 통해 가교 정도에 따른 SPEEK의 기계적 물성 변화를 알아보기 위해 영탄성율 (Young's modulus : E)를 측정하였다.

인장시험을 위한 시편은 ASTM D638 typeⅤ의 규격으로 제작하였고 gauge length는 254 mm로 하였으며 5 mm/min의 crosshead speed로 측정하였다. 시험장비는 Lloyd사의 LR10K 만능시험기를 이용하였다. 모든 시편은 증류수에 담가서 완전히 수화시킨 후 표면의 물기를 모두 제거한 후 측정하였다. 측정 환경은 25 ℃, 50 RH% 였으며, 5회 측정하여 평균값을 사용하였다.

2.4 cSPEEK를 도입한 IPMC의 제조 및 구동 시험

2.4.1 cSPEEK-IPMC의 제조

아민계의 가교제로 가교된 cSPEEK으로 IPMC를 제조하기 위해서는 이온교환막 위에 전도성 물질을 형성시켜야한다. IPMC의 금속전극으로는 백금, 금, 구리, 은 등과 같은 여러 금속들을 사용할 수 있다 [Y, L. Chen 1993; K. Oguro, 1999]. 그러나 구리나 은 전극을 사용하게 될 경우 가격대비 전기전도성은 우수하지만 산화반응에 의하여 금속이 산화, 구동 시 전도성이 급격히 하락하여 충분한 구동의 시간을 요구할 수 없기 때문에 산화반응이 적은 백금과 금을 사용하는 경우가 많다 [M. D. Bennett, 2002]. 금속전극을 이온교환막 위에 입히는 방법으로는 물리적 방법, 전기화학적 방법, 화학적 방법이 있다. 특히 화학적 방법으로는 Takenaka-Torikai (T-T) method, Impregnation-reduction (I-R) method, surface reduction (S-R) method 등이 있다. T-T method의 경우 이온교환막의 한 쪽 면만 금속전극을 입히는 방법이고, I-R method의 경우는 이온교환막을 금속 용액에 함침시킨 후 환원제에 넣어 금속으로 환원시켜 전극을 생성시키는 방법이다. I-R method는 금속전극을 이온교환막 안으로 침투시키며 전극의 넓이를 크게 할 수 있어 효율적인 수분의 이동을 부여할 수 있다. S-R method는 I-R method와 반대로 환원제를 먼저 함침 시킨 후 금속 용액을 넣는 방법으로 막 표면에만 균일하고 두꺼운 전극을 만들 때 이 방법이 이용된다 [R. Liu, 1992; H. Takenaka, 1982]. 본 실험에서는 화학적 방법 가운데 I-R method로 백금전극을 형성시켜 IPMC를 제조하였다. 실험 과정은 이온교환막을 3 mg/ml 농도의 tetraammine platinum(Ⅱ) chloride hydrate 수용액에 24 시간 동안 담가서 막 내부의 H^+ 이온을 $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ 이온으로 교환시킨다. 이온 교환이 끝나면 표면의 묻어 있는 Pt 이온을 증류수로

세척한 다음 환원제를 이용하여 금속전극을 형성한다. 환원되는 속도가 빠르면 이온 교환막 내부에 금속이 환원되고, 환원되는 속도가 느리면 용액 상에 금속이 환원되어 표면에 증착시킬 수 없다. 따라서 실험조건은 이온교환막을 30 ℃의 증류수에 담가서 교반시키면서 30 분마다 5 wt%의 sodium borohydride 수용액을 5 ml씩 5 시간 동안 첨가하면서 환원시켜 IPMC를 제조하였다 (Figure 2-2). 환원 과정은 IPMC의 표면저항이 충분히 낮아지도록 형성 횟수를 반복하여 전극이 고르게 생성되게 하였다.

2.4.2 cSPEEK-IPMC의 전극 분석

IPMC는 가교된 이온교환막 표면에 금속전극을 형성하여 제작하게 된다. 이 과정에서 전극의 형태나 분포가 IPMC의 구동 특성에 많은 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 제작한 IPMC의 금속 전극의 형태를 확인하기 위해 JEOL社의 FE-SEM과 FE-TEM 을 통해 확인하였고 그 분포를 알아보기 위해 EDS를 측정하였다. IPMC를 45 ℃에서 24 시간 동안 진공 건조시킨 후 표면을 관찰하였으며, 단면을 관찰하기 위해서는 건조된 IPMC를 액체 질소에 넣어서 급속 냉동시킨 후 절단하여 사용하였다.

또한 이온교환막에 형성되는 전극의 질량비를 나타내는 Metal Contents (MC)를 플레이팅 횟수에 따라 측정하였고 금속전극의 표면저항을 측정하여 MC와 플레이팅 횟수와의 관계를 알아보았다. Pt-modified IPMC의 MC도 동일조건으로 측정하여 unmodified-IPMC와 비교하였다.

$$MC(\%) = \frac{mass_{metal}}{mass_{metal} + mass_{polymer}} \times 100 \qquad (2.5)$$

금속 표면저항은 JADEL社의 4-Point probe를 사용하여 측정하였다.

2.4.3 cSPEEK-IPMC의 기계적 물성

제작한 IPMC의 기계적 물성을 알아보기 위해 멤브레인과 마찬가지의 조건으로 인장시험을 진행하였다. 시편은 ASTM D638 typeⅤ의 규격으로 제작하였고

gauge length는 254 mm로 하였으며 5 mm/min의 crosshead speed로 측정하였다. 시험장비는 Lloyd사의 LR10K 만능시험기를 이용하였다. 모든 시편은 증류수에 담가서 완전히 수화시킨 후 표면의 물기를 모두 제거한 후 측정하였다. 측정 환경은 25 ℃, 50 RH% 였으며, 5회 측정하여 평균값을 사용하였다.

2.4.4 cSPEEK-IPMC의 구동 시험

구동체의 구동 성능은 Figure 2-3에 나타낸 Laser displacement measurement system을 이용하여 구동체에 전압을 가해줄 때 발생하는 변위와 구동력을 측정하였다. IPMC는 이동성 이온에 따라 구동성이 달라지기 때문에, 양이온 교환막의 경우 lithium chloride 용액에 담가서 lithium 양이온으로 교환하였다. 구동체의 크기는 4 cm X 0.5 cm X 300 μm이며 1 cm는 전압을 가해주는 부분에 물리고 나머지 3 cm를 측정하였다. 구동력 측정 시에는 구동체의 전압을 물린 반대 방향 끝에 load cell을 위치시켜 측정하였다. 구동 실험 시 구동체의 표면의 물기는 모두 제거하였으며 공기 중에서 구동력의 경우 DC 4 V 전압을 인가 후 측정하였고 변위는 AC 4 V 전압을 가해주었으며 주파수는 0.1 Hz에서 측정하였다.

가교제의 농도를 조절하여 이온 교환막을 제조함으로써, 이온기의 양에 따른 IPMC의 구동성 변화를 확인할 수 있었다.

2.5 Pt 입자를 도입한 cSPEEK-IPMC(Pt-cSPEEK-IPMC)의 제조

SPEEK를 기본으로 한 이온교환막으로 제작한 IPMC의 경우, 반복적인 구동 시험 결과 이온교환막 위의 금속전극이 떨어지면서 표면저항을 증가시켜 구동력을 저하시키는 요인이 되었다. 이는 SPEEK가 Nafion과 달리 무전해 도금법만으로 백금전극이 이온교환막 안으로 충분히 생성되지 못하고 표면에만 형성되어 반복 구동 시 붙어있던 전극이 쉽게 떨어지는 것으로 판단된다. 이러한 문제를 개선하는 방법으로 Pt 입자를 제작하여 SPEEK 캐스팅과정에 넣어주어 이온교환막을 제작한 후 동일한 조건의 무전해 도금법을 통해 IPMC를 제작하였다. SPEEK 용액에 도입된

Pt 입자는 무전해 도금에서 생성되는 Pt 전극을 잡아주는 손상을 막아줄 뿐 아니라 구동력 향상에도 도움을 줄 수 있을 것으로 기대된다. 샘플은 가교제 4,4`-diaminodiphenyl ether와 4,4`-diaminodiphenyl methane을 SPEEK의 술폰기 대비 7, 9 mol%을 넣은 용액에 Pt 입자를 넣어준 후 두 장을 열압착하여 제작하였으며 이를 cSPEEK-IPMC와 비교하였다.

2.5.1 Pt-cSPEEK IPMC의 제조 및 분석

Pt 입자를 넣은 IPMC 제작을 위한 SPEEK는 기존과 동일한 DS인 85 %로 술폰화반응을 시켰으며 가교제 역시 동일한 4,4`-diaminodiphenyl ether와 4,4`-diaminodiphenyl methane를 이용하였으며 가교제양은 술폰기 대비 7, 9 mol%의 농도로 제작하여 cSPEEK-IPMC와 비교하였다. Pt 입자는 tetraammine platinum(Ⅱ) chloride hydrate 수용액에 sodium borohydride 수용액을 넣어주며 반응시켜 제작하였으며 필터페이퍼를 이용하여 반응하지 않고 남아있는 sodium borohydride를 완전히 제거한 후 진공오븐에서 건조시켜 사용하였다. 먼저 SPEEK (DS 85 %) 를 DMAc에 5 wt%로 녹여 용액상태로 만든 후 다이아민계의 가교제를 술폰기 대비 7, 9 mol% 넣고 3 시간 동안 반응시킨 후 제작한 Pt 입자를 폴리머의 10 wt%의 양을 넣어 1 시간 동안 sonication 시킨 후 400 rpm으로 교반시켰다. Pt 입자가 분산된 용액을 유리 샬레에 부어 80 ℃에서 12 시간 동안 건조시킨 후 유리 바닥면 쪽을 바깥으로 하여 두 장을 열적층하여 붙였다. 열적층을 위해서 이온 교환막 두 장을 이미드필름 사이에 넣고 가운데가 뚫려있는 철판사이에 넣은 후 열압착기를 이용하여 30000 psi의 압력과 180 ℃의 온도로 압착시켰다. 열압착된 이온 교환막은 120 ℃ 진공상태에서 12 시간 동안 어닐링시켜 Pt 입자를 넣은 이온 교환막을 제조하였다. Pt-cSPEEK 이온 교환막의 제작과정은 Figure 2-4에 나타내었다. 전극형성은 동일한 무전해 도금법으로 3회 반복하여 형성하였으며 이동성 이온 역시 lithium 이온으로 하였다. 제작한 Pt-cSPEEK 멤브레인의 함수율, 이온전도도, IEC 및 기계적 물성을 측정하여 cSPEEK 멤브레인과 비교하였으며 Pt-cSPEEK-IPMC로 제작하여 전극분석과 기계적 물성 및 구동시험을 측정하였다.

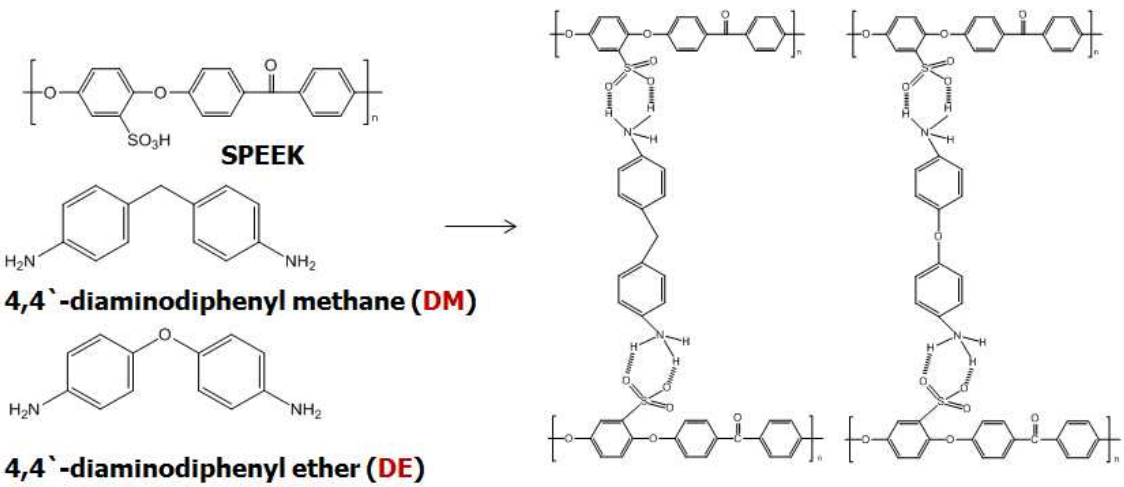

Figure 2-1. Formation of hydrogen bridges between SPEEK and diamine crosslinker.

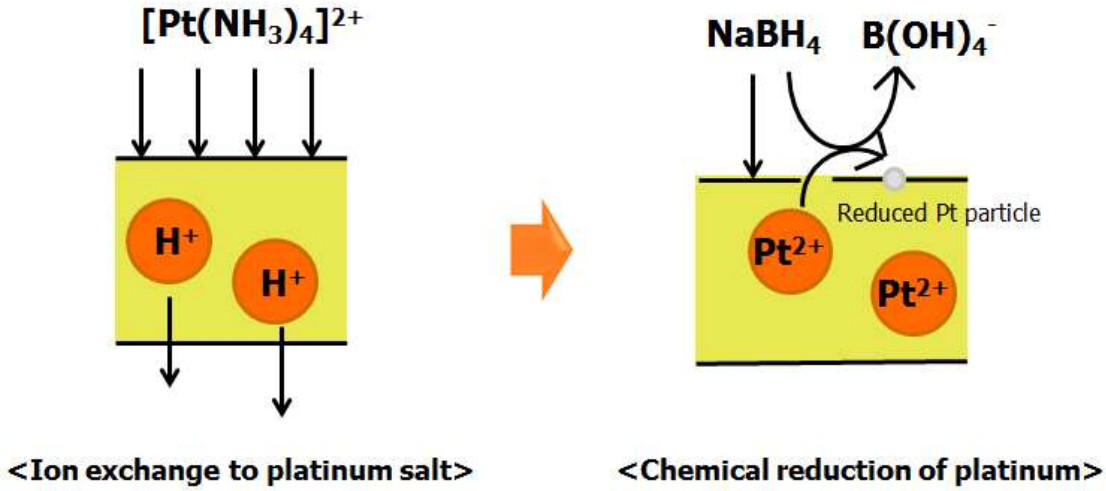

Figure 2-2. Schematic diagram of IPMC fabrication.

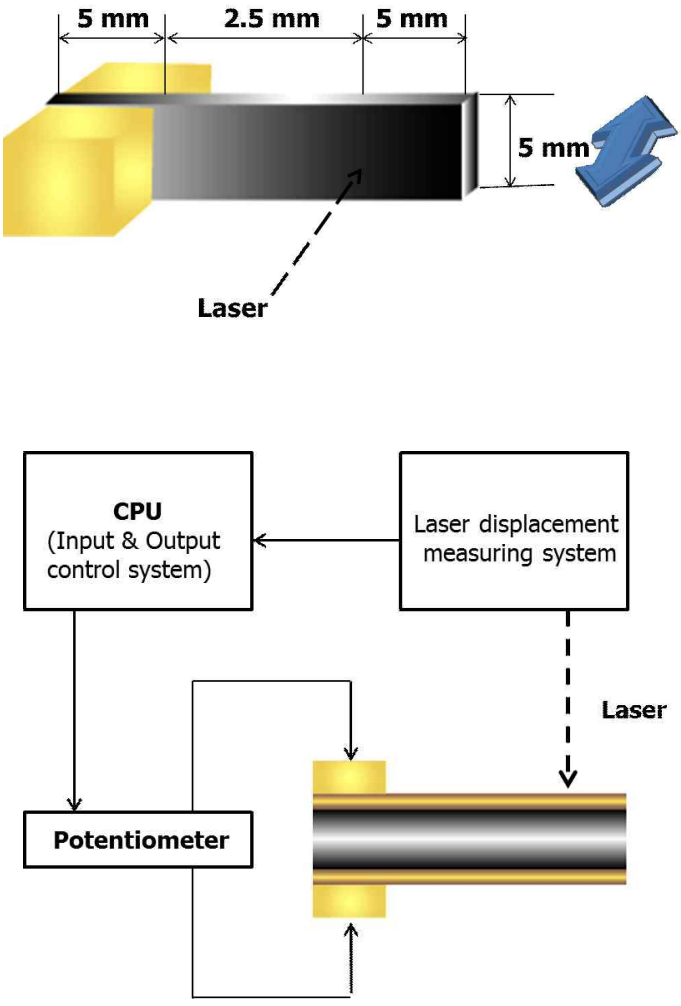

Figure 2-3. Schematic diagram of laser displacement system.

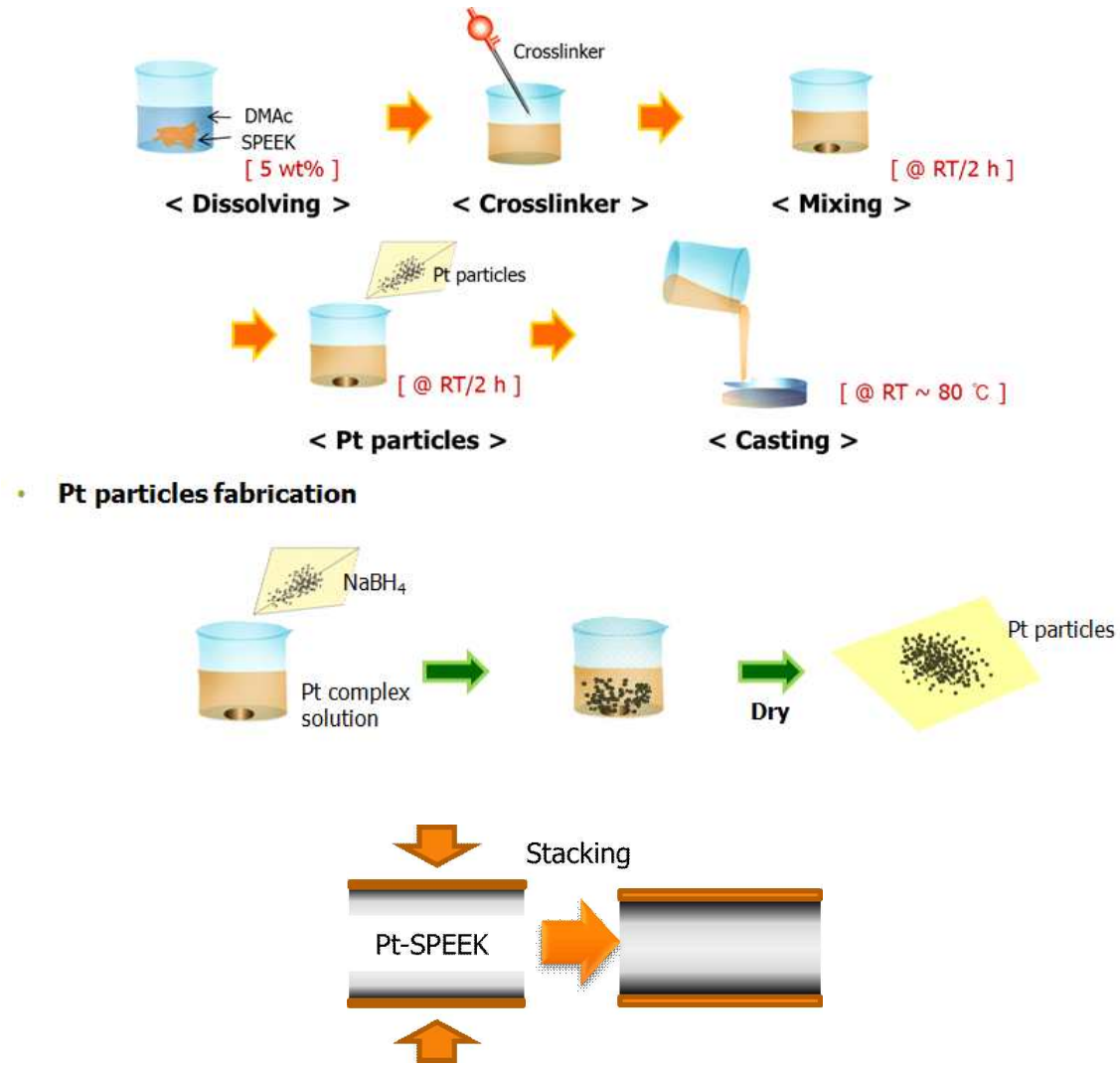

Figure 2-4. Schematic diagram of Pt-cSPEEK membrane fabrication.

제 3 장. 결과 및 고찰

3.1 SPEEK 및 cSPEEK 멤브레인의 특성

3.1.1 Proton nuclear magnetic resonance (^{1}H NMR)

SPEEK의 DS는 ^{1}H NMR analysis에 의해 측정하였다. Figure 3-1에 SPEEK의 페닐 고리에 붙어있는 수소들의 위치와 합성한 SPEEK의 수소의 signal을 나타낸 ^{1}H NMR spectra를 나타내었다. 수소의 위치에 따라 다른 intensity를 가지며 그 적분값을 통해 DS를 계산할 수 있다. DS를 구하는 식을 다음에 나타내었다.

$$\frac{n}{12-2n} = \frac{H_e}{\sum H_{a,a',b,b',c,c,d}} \qquad (3.1)$$
$$DS(\%) = n \times 100$$

여기서 n은 반복단위당 He의 수를 의미한다. 합성된 SPEEK의 DS는 Figure 3-1에 나타낸 NMR signal을 통해 얻은 값을 위의 식에 대입하여 해당 조건에서 제조된 SPEEK의 DS가 85 %임을 확인하였다.

3.1.2 이온교환막의 함수율과 이온전도도

함수율은 이온전도도, 기계적 물성 등에 영향을 주는 특성으로 이온교환막에서 매우 중요한 값이다. 일반적으로 함수율이 높을수록 이온전도도가 향상되는 반면 지나친 함수율의 증가는 이온교환막의 기계적 물성이 약해지게 된다. 그렇기 때문에 적당한 이온전도도와 기계적 물성을 유지할 수 있는 함수율을 갖는 이온교환막을 제작 할 필요가 있다. 함수율의 측정온도인 30 ℃에서 제작한 모든 샘플이 막 형태를 유지하였지만 SPEEK의 경우 300 wt%이상, DE3와 DM3은 60 wt% 이상의 함수율 값을 나타내어 구동체로 적합하지 않을 것으로 판단된다. 모든 샘플이 Nafion 117®에 비해 높은 함수율 수치를 나타내며 가교제의 양이 증가할수록

SPEEK와의 가교반응을 통해 함수율이 감소하는 경향을 나타내었다.

이온 전도도는 이동성 이온들의 이동성 정도를 나타내는 수치로 SPEEK에 비해 가교가 많이 될수록 이온기가 많이 묶여있기 때문에 그 값이 감소되며 가교가 10 % 되었을 때 그 값이 현저히 떨어진다. 함수율 수치와 이온전도도 수치를 종합해 보았을 때 구동체의 이온교환막으로 적합한 가교제양은 3 mol% 이상 10 mol% 이하로 판단하여 앞으로의 실험에서는 DE7, DE9, DM7, DM9로만 진행하였다 (Table 3-1).

3.1.3 이온교환막의 IEC

IEC (Ion Exchange Capacity)는 이온 교환막의 이동성 이온의 양을 나타내는 수치로 가교제의 양에 증가할수록 그 값이 감소하기 때문에 가교정도를 확인할 수 있다. 그 수치는 Table 3-2 에 나타내었다. DE7과 DM7의 경우 이론상 SPEEK의 IEC의 7 % 줄어든 값이 DE9와 DM9의 경우 9 % 줄어든 값이 나와야 하지만 실제로는 DE7은 약 6 % DE9는 8 %값이 나왔으며 DM7은 6.6 % DM9는 8 %의 수치를 보여 이론치보다 조금 떨어지는 정도의 가교가 되는 것으로 확인하였다.

3.1.4 이온교환막의 열적특성과 구조분석

가교정도에 따른 SPEEK의 상거동 변화를 알아보기 위해 DSC를 이용해 피크를 관찰하였다. Figure 3-2에 모든 샘플의 2 차 승온값을 나타내었다. 모든 샘플들은 건조된 상태이기 때문에 물의 증발에 대한 픽이 없어 유리전이온도를 명확하게 확인할 수 있다. 가교를 시키지 않은 SPEEK의 유리전이온도는 160 ℃에서 나타났으며 가교제 4,4`-diaminodiphenyl ether로 가교한 이온 교환막의 경우 DE7과 DE9에서 각각 170 ℃, 173 ℃ 로 약간 상승했으며 4,4`-diaminodiphenyl methane로 가교한 이온 교환막의 경우 DM7과 DM9에서 각각 167 ℃, 169 ℃로 상승하였다. 이것은 SPEEK와 가교제인 4,4`-diaminodiphenyl ether 혹은 4,4`-diaminodiphenyl methane 간의 가교반응으로 고분자 사슬의 이동성에 제약을 주게 되어 비결정영역

의 이동성을 지니기 위해 더 많은 에너지가 필요하기 때문이라고 판단된다.

이온 교환막의 이온 클러스터의 구조를 SAXS를 통해 분석하고자 하였다. SPEEK, DE7, DE9, DM7, DM9 의 SAXS 측정결과를 Figure 3-3에 나타내었다. 모든 SPEEK 샘플에서 최대 intensity 픽이 Nafion와 비교 시 낮고 넓게 나타난다. Nafion의 경우, 술폰기의 pKa가 낮고 주쇄가 비교적 유연하며 곁가지가 긴 구조로 친수성기와 소수성기의 상분리가 확실히 일어난다 [K. D. Kreuer; 2001]. 이러한 구조의 Nafion은 이온들이 이동할 수 있는 channel이 잘 형성된다. 반면 SPEEK는 pKa가 Nafion에 비해 높고 뻣뻣한 주쇄의 페닐기를 가지고 있으며 짧은 곁가지 끝에 술폰기가 달린 channel 형성이 불리한 구조이다 [X. Wu, 2011].

나머지 가교된 멤브레인에서도 SPEEK와 크게 다르지 않은 형태를 나타내었다. 이것으로 본 실험에서의 가교제의 양만으로는 SPEEK의 morphology에 큰 영향을 주지 않는다는 결론을 내릴 수 있다.

3.1.5 이온교환막의 기계적 물성

IPMC의 구동력과 구동변위는 구동성능을 평가하는 가장 중요한 요소들이다. 일반적으로 이온기의 양이 많을수록 구동성능이 좋아지지만 함수율이 높아지면서 이온 교환막의 기계적 물성이 약해지면서 구동력은 낮아질 수 있다. 따라서 가교정도에 따라 IPMC의 기계적 물성의 변화를 알아보고자 수화시킨 이온교환막으로 인장시험을 진행하였다.

Figure 3-4에 가교정도를 달리하여 제조한 이온교환막의 기계적 성질을 나타낸 결과이다. 가교제의 양을 달리하여 제조한 이온교환막의 기계적 성질을 분석해 본 결과 가교가 많이 될수록 기계적 성질이 증가함을 확일 할 수 있었다. 인장시험을 통해 얻은 SPEEK를 기본으로 한 멤브레인의 영스모듈러스는 Nafion과 비교 시 약 3배 이상의 값을 갖는다. 따라서 SPEEK를 이용해 제작한 IPMC가 Nafion보다 더 큰 구동력을 나타낼 가능성이 높음을 확인하였다.

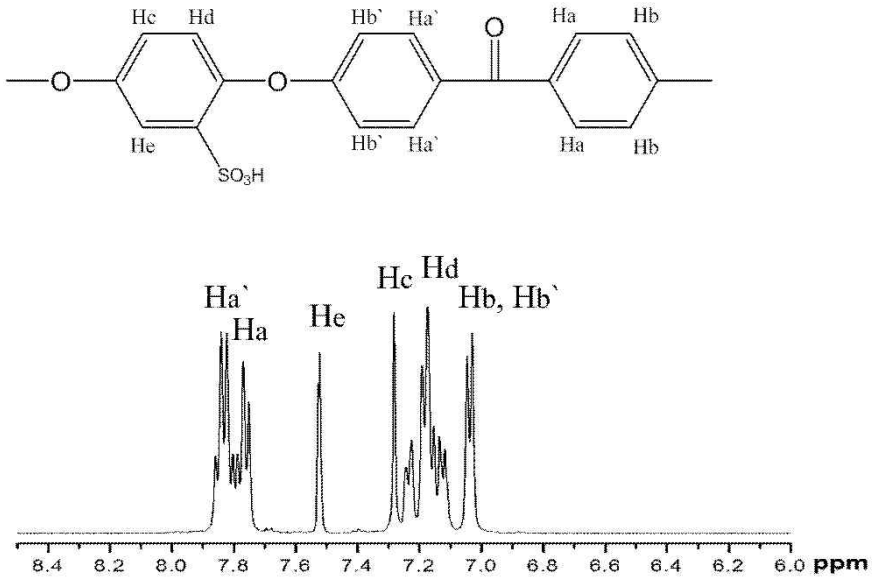

Figure 3-1. ^{1}H NMR spectra of SPEEK.

Membrane	Water uptake (wt%)	Ionic Conductivity (S/cm)
SPEEK	306.5	0.0166
DE3	69.8	0.0113
DE7	36.9	0.0106
DE9	33.2	0.0101
DE10	33.1	0.0046
DM3	59.0	0.0113
DM7	34.4	0.008
DM9	28.7	0.006
DM10	26.8	0.003

Table 3-1 Water uptake and ionic conductivity of SPEEK membrane and cSPEEK membranes.

Membrane	IEC (mmol/g)	Decrease (%)	
		Theoretical	Experimental
SPEEK	1.52	—	—
DE7	1.43	7	6
DE9	1.40	9	8
DM7	1.42	7	6.6
DM9	1.40	9	8

Table 3-2. IEC of SPEEK membrane and cSPEEK membranes.

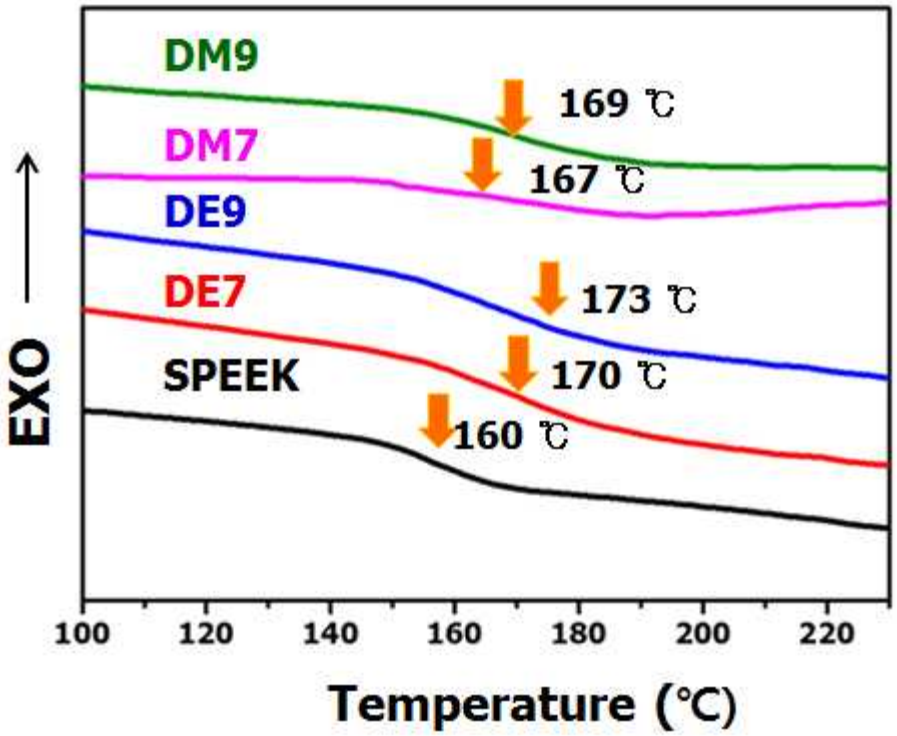

Figure 3-2. DSC diagram of SPEEK membrane and cSPEEK membranes.

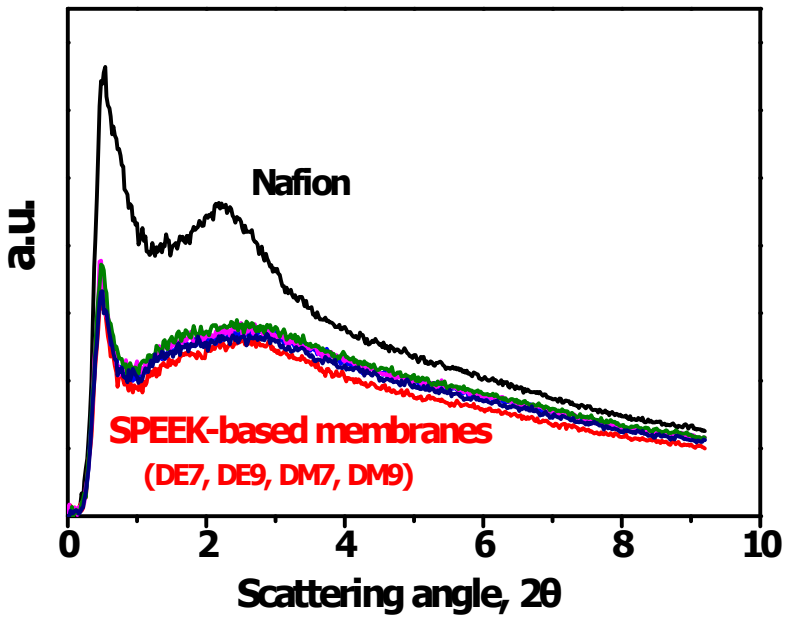

Figure 3-3. SAXS spectra of Nafion, SPEEK and cSPEEK.

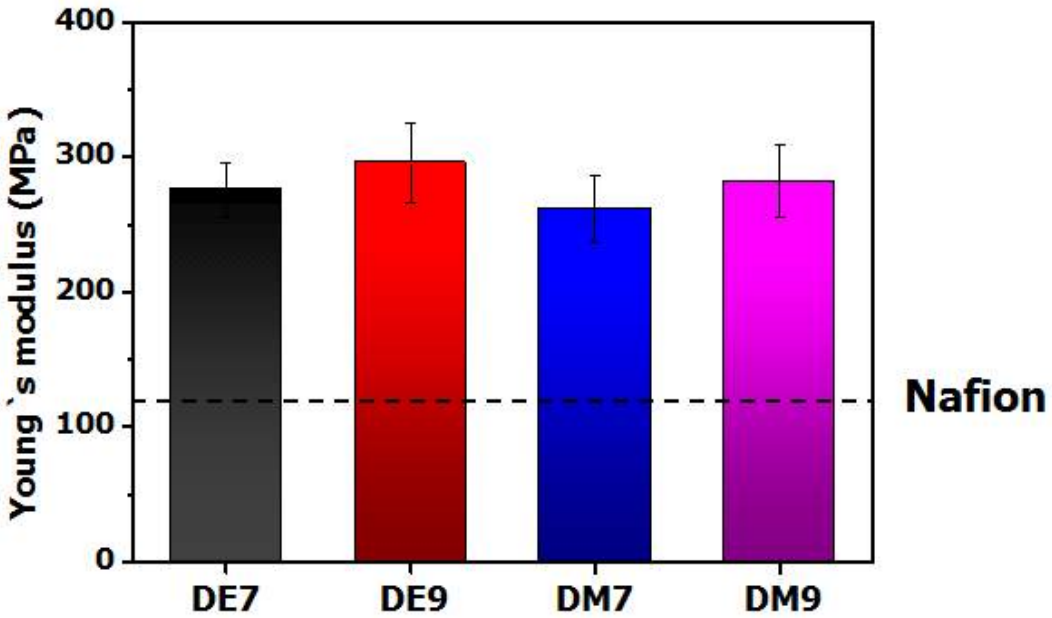

Figure 3-4. Young's modulus of cSPEEK-membranes.

3.2 Pt-cSPEEK 멤브레인의 특성

Pt 입자를 분산시켜 제조한 Pt-cSPEEK 멤브레인의 함수율, 이온전도도, IEC 등의 이온교환막 특성을 측정하여 cSPEEK 멤브레인과 비교하고자 하였다. 실험에 앞서 Pt 입자를 분산시켜 붙인 이온교환막의 접착여부를 확인하기 위해 SEM 이미지로 확인하였을 때 박리된 부분 없이 잘 접착되어 있는 것을 확인하였다 (Figure 3-5).

3.2.1 이온교환막의 함수율과 이온전도도

Pt 입자의 도입을 통한 이온교환막의 함수율과 이온전도도에 미치는 영향을 알아보기 위해 cSPEEK 멤브레인의 방법과 동일하게 함수율과 이온전도도를 알아보았다. 그 결과 cSPEEK 멤브레인과 마찬가지로 가교제의 양이 증가할수록 함수율은 감소하였다. 그러나. Pt 입자의 도입이 이온교환막의 함수율 수치는 크게 변화시키지 않았다 (Table 3-3).

이온전도도의 경우 Pt 금속입자의 도입으로 이온교환막의 이온전도도를 약간 상승시켰으나 그 수치가 미세한 수준으로 구동성능에 큰 영향을 주는 요인으로 작용하지 않을 것으로 생각된다.

3.2.2 이온교환막의 IEC

이온 교환능력을 나타내는 IEC 역시 cSPEEK 멤브레인과 마찬가지의 방법으로 확인하였다. 이를 통해 Pt 입자가 가교정도에 미치는 영향 역시 확인하고자 하였다. 그 결과는 Table 3-4에 나타내었다. Pt-cSPEEK 멤브레인의 IEC는 cSPEEK 멤브레인의 IEC와 크게 다르지 않은 수치를 나타냄에 따라 Pt 입자가 SPEEK과 가교제의 반응에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

3.2.3 이온교환막의 기계적 물성

SPEEK 멤브레인에 분산된 Pt 입자가 이온교환막의 기계적 물성에 어떠한 영

향을 미치는지 알아보기 위해 cSPEEK 이온교환막의 기계적 물성 실험과 동일한 조건으로 영스모듈러스를 측정하였다. 그 결과를 Figure 3-6에 나타내었다. 그 결과 Pt 입자를 넣은 멤브레인의 영스모듈러스가 넣지 않은 멤브레인에 비해 낮은 것을 확인하였다. 이것은 Pt 금속입자와 SPEEK 폴리머간의 상호작용이 미미하기 때문에 계면의 강도가 떨어지게 된다. 그렇기 때문에 Pt 금속입자의 기계적 물성이 우수함에도 불구하고 Pt-cSPEEK 멤브레인의 영스모듈러스가 cSPEEK 멤브레인의 영스모듈러스에 비해 감소된 값을 갖게 된 것으로 판단된다.

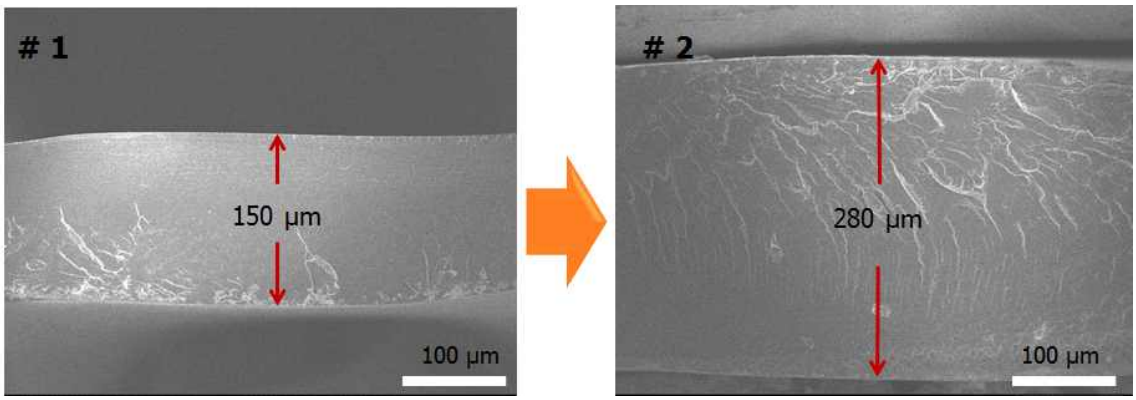

Figure 3-5. SEM image of cross-section of Pt-cSPEEK membrane.

Membrane	Water uptake (wt%)	Ionic Conductivity (S/cm)
DE7	36.5	0.137
DE9	33.2	0.118
DM7	35.0	0.117
DM9	29.3	0.103

Table 3-3. Water uptake and ionic conductivity of Pt-cSPEEK membranes.

Membrane	IEC (mmol/g)	Decrease (%)	
		Theoretical	Experimental
SPEEK	1.52	—	—
Pt-DE7	1.43	7	6
Pt-DE9	1.40	9	8
Pt-DM7	1.43	7	6
Pt-DM9	1.39	9	8.6

Table 3-4. IEC of Pt-CSPEEK membranes.

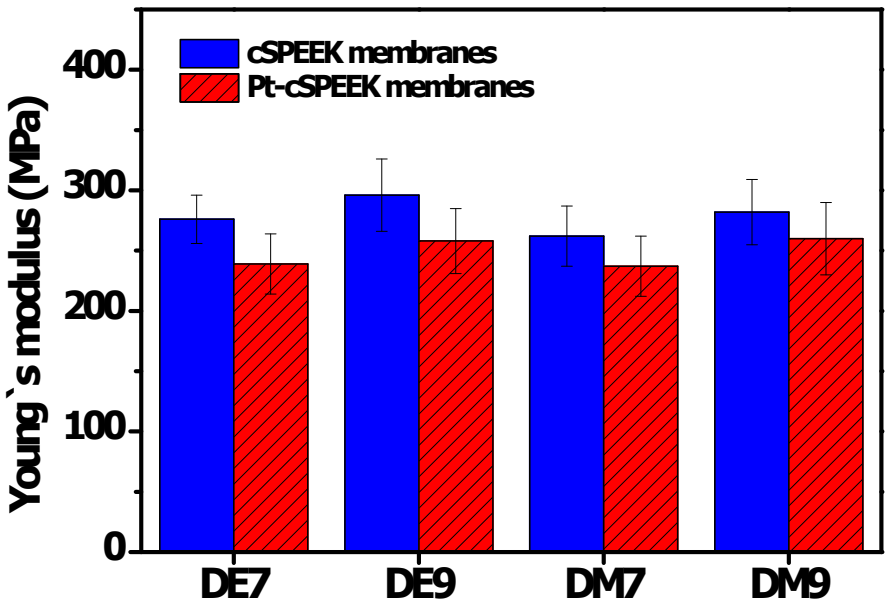

Figure 3-6. Young's modulus of Pt-cSPEEK membranes.

3.3 cSPEEK-IPMC 및 Pt-cSPEEK IPMC의 특성

IPMC로 이용하기 위해 가교반응을 통해 제작한 이온교환막 위에 무전해 도금법을 이용하여 Pt 전극을 형성하였다. SEM과 TEM으로 Pt를 넣은 것(Pt-cSPEEK IPMC)과 넣지 않은 이온교환막(cSPEEK-IPMC) 위에 형성된 전극의 분포를 확인하였으며 환원 횟수에 따른 MC(Metal Contents)와 표면저항과의 관계를 알아보았다. 또한, 인장 시험을 통해 영스모듈러스를 구해 IPMC의 기계적 물성을 알아보았다.

3.3.1 전극분석

일반적으로 IPMC는 표면저항이 낮을수록, 강성이 우수할수록 구동성능이 향상된다. 그러나 백금 전극층이 너무 두꺼워지게 되면 강성이 지나치게 커져 오히려 변위가 감소하게 된다. 따라서 IPMC의 백금층을 형성하기 위한 환원 횟수는 IPMC 제작에서 중요한 요인이 된다. 환원 횟수를 결정하기 위해 백금층의 MC와 표면저항을 측정하였다. 그 결과는 Figure 3-7에 나타나듯이 환원 횟수가 증가할수록 MC는 증가하였고 표면저항은 줄어들었다. 그러나 환원 횟수를 3 회 반복할 때부터의 MC와 표면저항이 크게 변화하지 않은 것을 확인하여 환원 횟수는 세 번으로 정하였다. 또한 모든 샘플에서 Pt 입자를 넣은 경우가 더 큰 MC값을 보였다 (Figure 3-8). 이것은 캐스팅과정에서 넣어준 Pt 입자가 무전해 도금법으로 환원하는 과정에서 생성되는 Pt 전극의 형성을 촉진시키는 역할을 하는 것으로 판단된다.

이온교환막위에 전극의 모폴로지를 SEM 이미지와 TEM 이미지 및 EDS 결과를 Figure 3-9에 나타내었다. TEM 이미지와 EDS 결과, cSPEEK-IPMC의 경우는 백금층이 양쪽 표면에만 형성되어 있는 것을 확인하였다. cSPEEK-IPMC의 백금 전극의 분포는 양쪽 표면에서 이온교환막 안으로 갈수록 점차적으로 줄어드는 나피온과 달리 이온교환막 안으로 잘 확산되어 들어가지 못하는 것을 확인하였다. 또한 SEM 이미지에서는 전극에 많은 균열이 발생한 것을 확인할 수 있었다. 이는

구동성능에 부정적인 영향을 미칠 것이라고 생각된다. Pt-cSPEEK IPMC의 경우 캐스팅 과정에서 넣어준 Pt 입자가 전극 표면 쪽으로 잘 분산이 되어 있었으며, 이는 전극의 탈락 현상을 막아줄 뿐 아니라 환원 과정에서의 Pt 전극형성을 촉진하여 더 깊게 Pt 전극이 형성되게 함으로써 후에 구동력 향상에도 영향을 미치는 요소로 작용하였다. 또한 Pt-cSPEEK IPMC의 SEM 이미지에서는 균열이나 구멍이 발견되지 않았고 작은 Pt 입자들이 모여 촘촘하게 전극이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

3.3.2 기계적 물성

cSPEEK 와 Pt-cSPEEK 이온 교환막의 양쪽 표면에 무전해 도금법으로 Pt 전극을 형성시킨 IPMC를 이용하여 인장시험을 시행하였다. 이를 통해 무전해 도금법을 통한 기계적 물성의 변화와 Pt 입자 도입을 통해 IPMC의 기계적 물성의 변화를 확인하였다. 인장시험 조건은 이온교환막의 측정과 동일하게 진행하였다.

Figure 3-10은 Pt 입자를 넣은 것과 넣지 않은 IPMC를 인장시험을 통해 구한 영스모듈러스로 비교한 결과이다. Pt 입자를 넣은 이온 교환막의 기계적 물성이 약화되었던 결과와 반대로 Pt 입자가 들어간 IPMC의 경우 그렇지 않은 IPMC의 영스모듈러스의 수치가 낮게 확인되었다. 그 원인은 Pt 입자로 약화된 이온 교환막의 물성을 무전해 도금과정을 거쳐 형성된 Pt 전극이 전체적인 IPMC의 기계적 물성을 향상시켰기 때문이다. 이것은 MC 실험에서 사전에 SPEEK에 도입된 Pt 입자가 무전해 도금과정에서 생성되는 Pt 전극의 형성을 촉진시킨 결과라고 생각된다. 따라서 Pt 입자 도입을 통한 IPMC의 강성 향상은 IPMC의 구동력 측정 시 구동성능을 향상시킬 것으로 기대하였다.

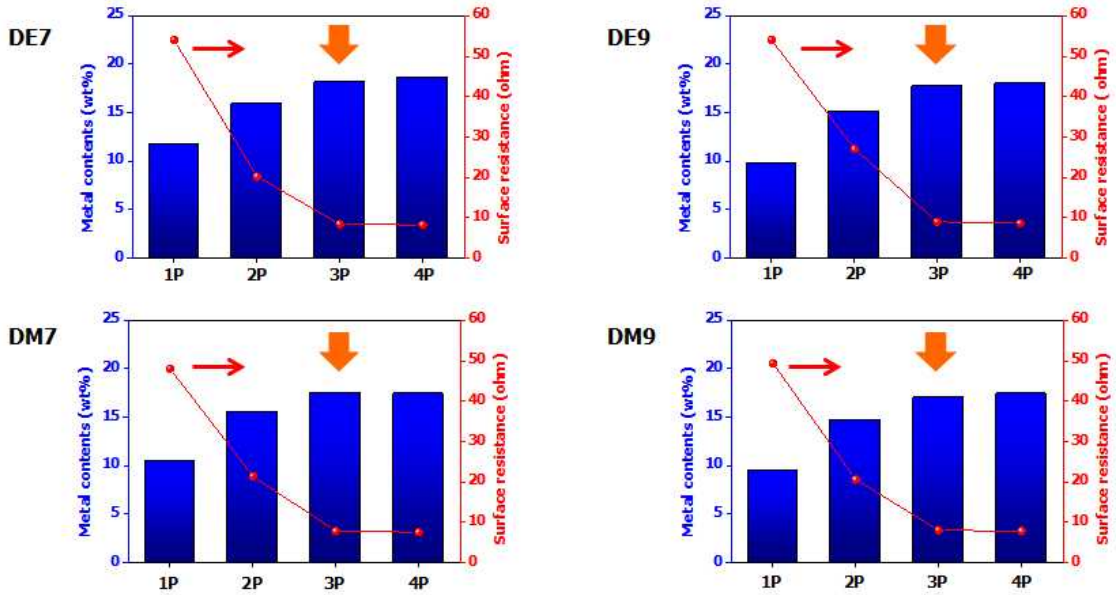

Figure 3-7. Metal contents and surface resistance of the cSPEEK-IPMC.

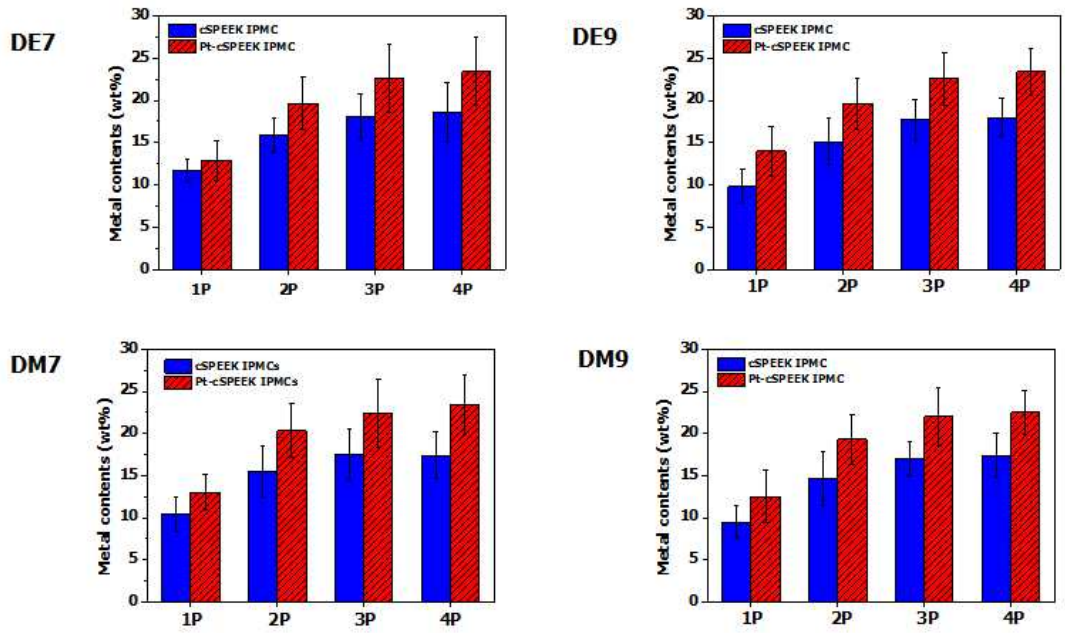

Figure 3-8. Metal contents of cSPEEK-IPMC and pt-cSPEEK IPMC.

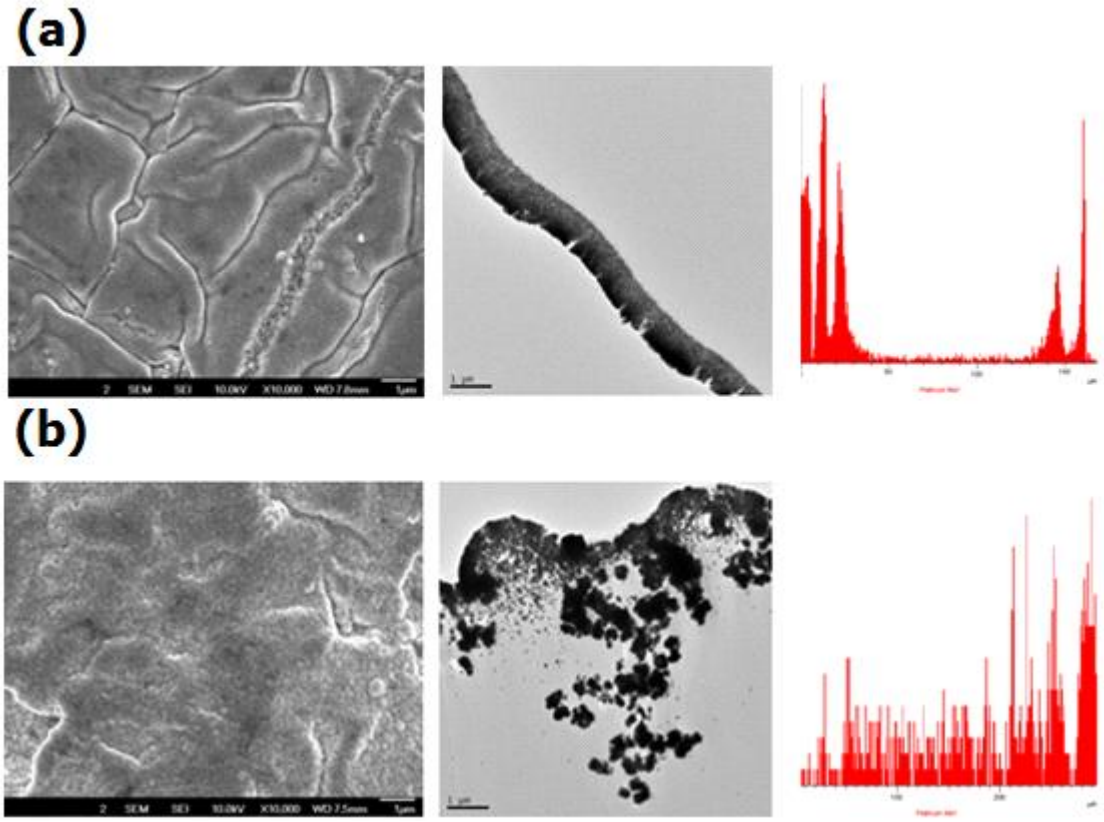

Figure 3-9. (a) SEM, TEM images of surface morphology and EDS data of cSPEEK-IPMC (b) SEM, TEM images of surface morphology and EDS data of Pt-cSPEEK IPMC.

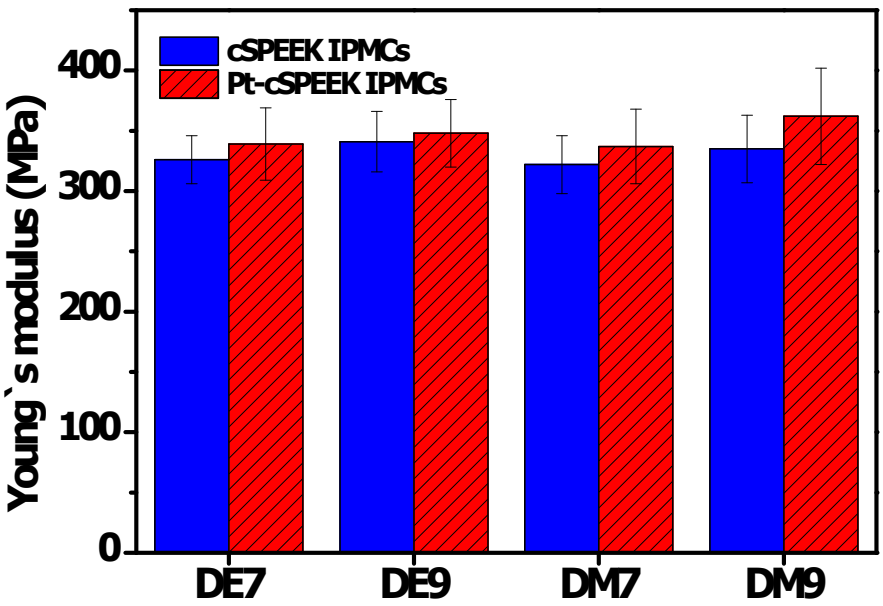

Figure 3-10. Young's modulus of cSPEEK-IPMC and Pt-cSPEEK IPMC by tensile test.

3.4 cSPEEK-IPMC 및 Pt-cSPEEK IPMC의 전기적 특성

강화된 전극특성을 확인하기 위하여 IPMC를 제작한 후 전기화학 분석을 실시하였다. Chronoamperometry(CA)와 통해 제작한 IPMC의 전기화학적 특성을 확인하였다. CA는 IPMC의 구동 조건인 DC 4 V로 측정하였다 (Figure 3-11). CA는 60초의 시간 동안 동일한 전압을 주었을 때 출력되는 current density를 측정하게 된다, 이때의 면적을 적분하게 되면 IPMC에 가해지는 charge의 양을 알 수 있으며 이를 통해 전체 capacitance를 구할 수 있다. Capacitance는 일량과 비례하기 때문에 더 높은 capacitance를 가진 IPMC가 더 많은 일을 할 수 있음을 의미한다. cSPEEK-IPMC와 Pt-cSPEEK IPMC를 비교한 결과, Pt-cSPEEK IPMC가 더 큰 capacitance를 나타냈으며, 이를 통해 Pt-cSPEEK IPMC가 더 우수한 구동성능을 보일 것으로 예상된다.

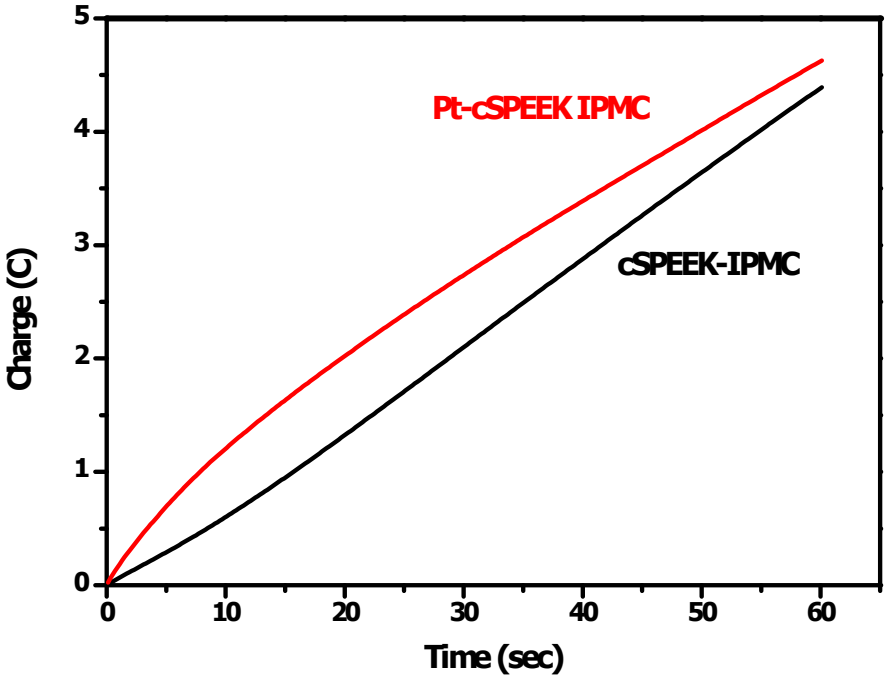

Figure 3-11. Electrochemical analyses of cSPEEK-IPMC and Pt-cSPEEK IPMC.

3.5 cSPEEK-IPMC 및 Pt-cSPEEK IPMC의 구동 특성

제작한 이온 교환막의 가교정도에 따른 구동 성능을 비교하였으며 Pt 입자를 넣은 IPMC의 구동력도 동일하게 측정하여 비교하였다. 다이아민계의 가교제를 이용해 제작한 이온 교환막으로 제조한 IPMC를 DC 4 V, 0.1 Hz로 구동력을 측정하였고 AC 4 V, 0.1 Hz로 구동 변위를 측정하였다. 각 샘플을 구동시킨 결과 가교제의 양이 많을수록 구동력이 증가하였다. 이는 가교가 많이 됨에 따라 이온교환막의 함수율이 감소하게 되어 기계적물성이 향상된 결과이다. 이를 통해 이온교환막의 이온전도도의 영향보다는 이온교환막의 기계적 물성이 구동력에 더 큰 영향을 주는 요인이라고 판단된다.

Pt 입자가 들어간 샘플과 들어가지 않은 샘플을 비교했을 때 모두 가교제양이 많을수록 구동력이 증가하였으며 전체적으로 Pt 입자가 들어간 샘플이 큰 구동력을 보였다. 이는 Pt 입자의 첨가로 Metal contents를 향상시켜 IPMC의 기계적물성을 상승시킨 결과라고 판단된다. Pt-cSPEEK IPMC의 구동력은 현재까지 가장 많이 이용되고 있는 이온교환막인 Nafion으로 제조된 IPMC의 구동력과 비교해 보았을 때 약 4배 이상의 수치를 보였다 (Figure 3-12).

구동 변위는 cSPEEK-IPMC의 모든 샘플과 Pt-cSPEEK IPMC의 모든 샘플이 변위측정기의 측정 가능범위인 15 mm를 모두 넘었다 (Figure 3-13).

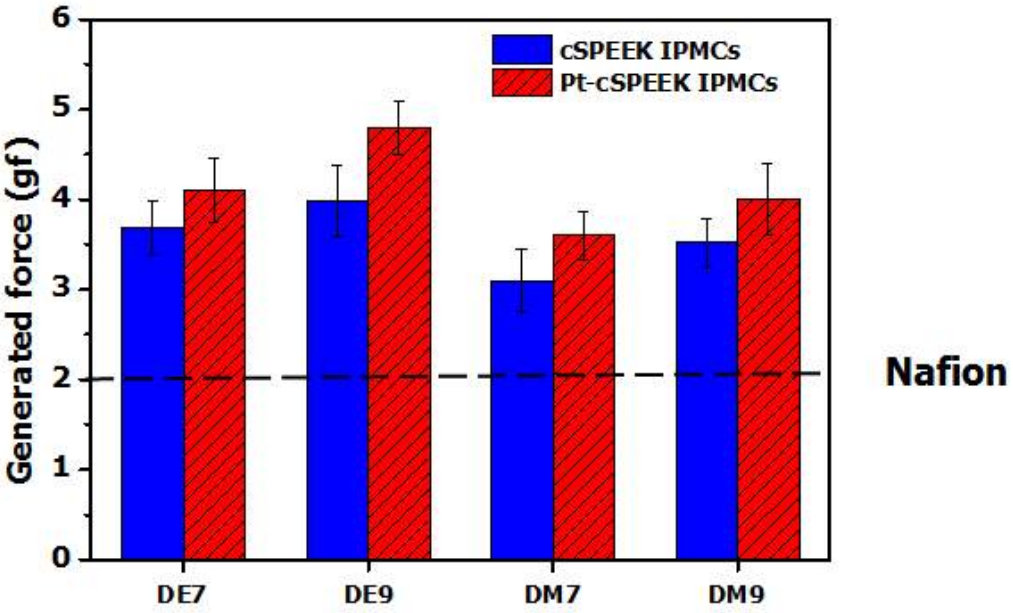

Figure 3-12. Force of cSPEEK IPMC and Pt-cSPEEK IPMC

(DC 4 V, 4 cm X 0.5 cm X 300 μm).

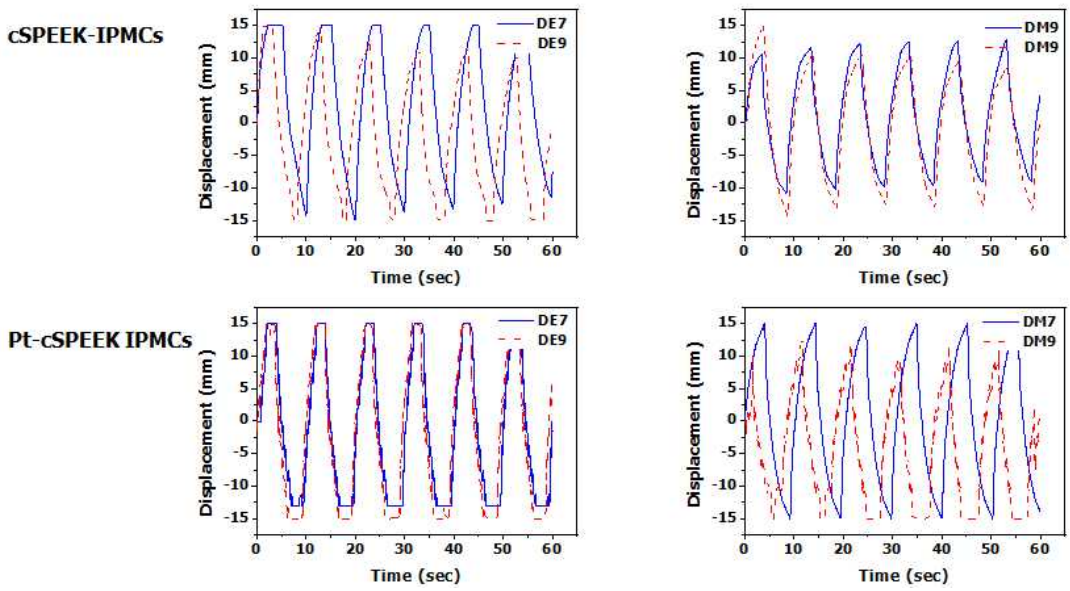

Figure 3-13. Displacement of cSPEEK-IPMC and Pt-cSPEEK IPMC (AC 4 V, 4 cm X 0.5 cm X 300 μm).

3.6 cSPEEK-IPMC 및 Pt-cSPEEK IPMC의 반복 구동시험

cSPEEK-IPMC를 이용하여 구동시험을 하였을 때 반복적으로 구동을 함에 따라 표면저항이 높아지고 횟수가 증가할수록 전극이 손상되는 문제가 발생하였다. 이러한 요인으로 구동력 역시 반복횟수의 증가에 따라 급격한 구동력 감소현상이 나타났다. 반면 Pt-cSPEEK IPMC로 구동시험을 하였을 때 반복 구동에도 전극이 망가지는 현상이 발견되지 않았으며 실제 표면저항을 측정해보았을 때 거의 변함없는 수치를 보였다. cSPEEK-IPMC로 반복구동을 하였을 때 두 세 번의 반복에도 구동력이 절반으로 감소되어 결국 10 회 이상에서는 거의 IPMC의 성질을 잃어버리게 되는데 반해 Pt-cSPEEK IPMC는 20회 까지 최초 구동력의 80 %를 유지하였다 (Figure 3-14).

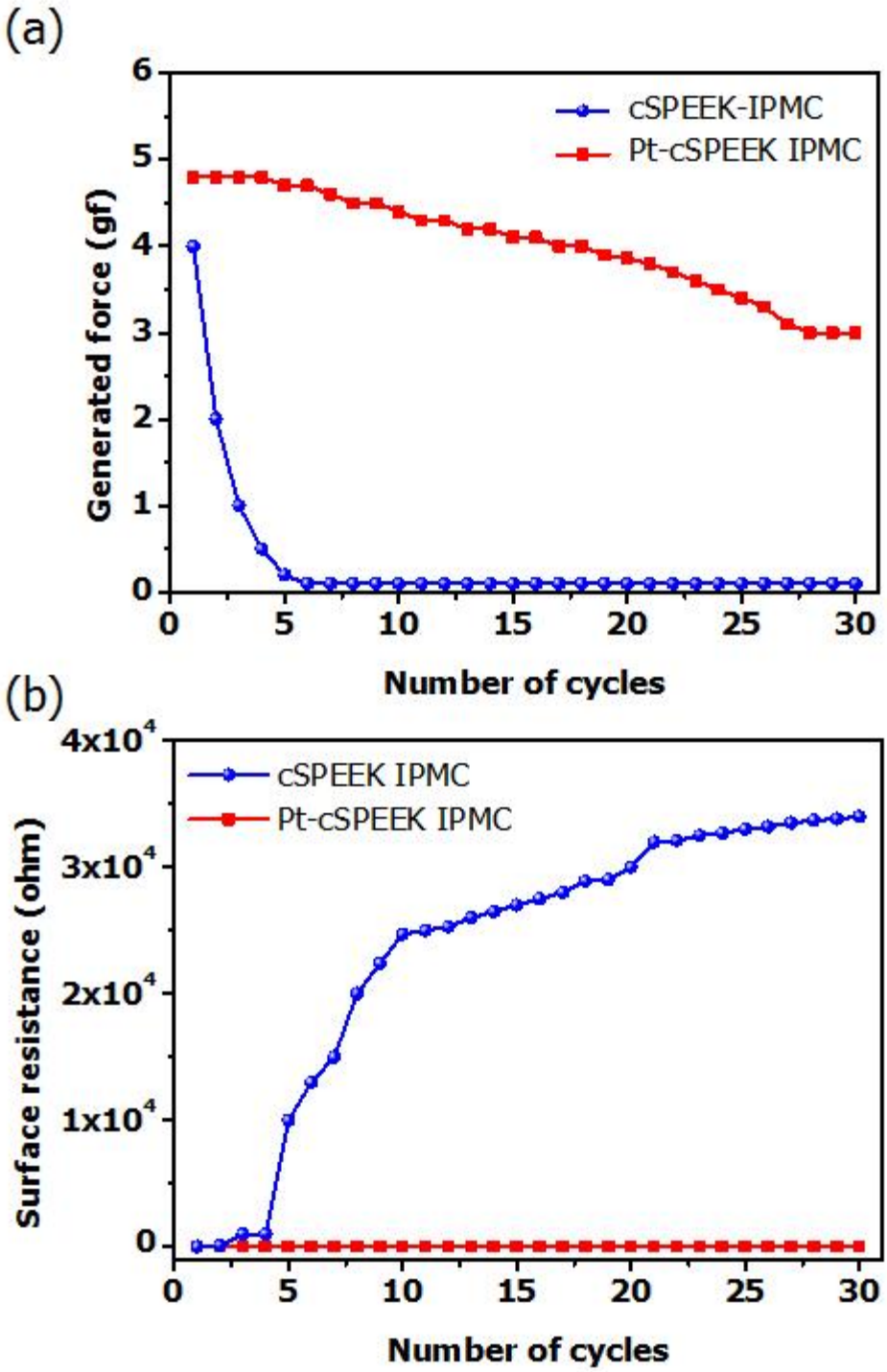

Figure 3-14. (a) Repeated actuation test of cSPEEK-IPMC and Pt-cSPEEK IPMC. (b) Change of surface resistance with repeated actuation test

제 4 장. 결 론

본 연구에서는 IPMC에서 상용화되어 있는 이온교환막을 대체할 수 있는 새로운 이온교환막을 제작하기 위하여 PEEK를 술폰화과정을 통해 85 %의 DS를 갖는 SPEEK를 제작한 후 다이아민계의 가교제 4,4`-diaminodiphenyl ether과 4,4`-diaminodiphenyl methane을 이용하여 수소결합으로 가교된 이온교환막을 제작하였다.

제작한 이온교환막이 IPMC에 적용하기 적합한지의 여부와 가교제의 양에 따른 이온교환막의 특성을 알아보기 위해 함수율, 이온전도도, IEC, DSC 등을 측정하였다. 함수율과 이온전도도 결과 가교제의 양이 너무 적을 시에는 기계적 물성이 지나치게 약해지면서 막 형태를 유지하지 못하고 너무 많은 양의 가교제를 이용하게 되면 이온 전도도가 떨어지기 때문에 DE7, DE9, DM7, DM9만이 구동체로써 접합하다고 판단하였다. 가교정도는 DSC를 통해 유리전이온도의 변화로 간접적으로 확인하였다. 또한 IEC를 통해 DE7과 DM7의 경우 이론적인 수치인 7 % 감소된 값이 , DE9와 DM9의 경우 9 % 감소된 값이 나와야 하며, 실제로 각각 약 6 %, 8 % 감소된 것을 실험으로 확인하였다. 따라서 가교 반응이 잘 진행되었음을 알 수 잇었다.

SPEEK와 가교된 이온교환막의 이온 클러스터를 SAXS를 통해 분석하고자 하였다. 그 결과를 Nafion과 비교하였을 때 최대 intensity 픽이 낮고 넓게 나타나 이온 클러스터가 SPEEK에서 나피온 보다 잘 형성되지 못하는 구조라고 판단하였다. 가교제가 들어간 샘플의 경우 SPEEK과 크게 다르지 않은 결과로 가교제의 양이 SPEEK의 모폴로지에 큰 영향을 주지 않는다는 결론을 내렸다.

아민계의 가교제로 가교된 이온 교환막을 이용해 IPMC 제작하기 위해 이온교환막 위에 무전해 도금법으로 백금 전극을 형성하였다. 환원 횟수는 metal content와 표면저항과의 관계를 통해 3 회로 하였으며 제작한 IPMC의 전극분석을 위해 SEM, TEM 등을 통해 전극의 모폴로지를 관찰하였다. IPMC의 전극표면에는 균열이 발생한 것을 확인할 수 있었으며 이는 구동성능에 부정적인 영향을 미치는 요인이다. 또한 TEM 이미지에서 Pt 전극이 나피온과 달리 이온교환막 안으로 잘 확산되어 들어가지 못하고 표면부근에만 형성되었다. 이는 이후 구동 반복 실험시

Pt전극이 망가지는 요인이 되었다.

IPMC의 기계적 물성은 구동성능을 좌우하는 요인으로 굽힘 강성시험과 인장시험을 통해 영스모듈러스 값을 측정해 가교제의 양의 따른 변화를 비교하였다. 그 결과 가교제의 양이 증가함에 따라 영스모듈러스 값이 증가하였고 이는 구동성능을 향상시키는 요인임을 구동력과 구동변위 결과로 확인하였다. 그러나 반복 구동시 망가지는 Pt전극으로 구동력이 급격히 떨어지는 문제가 있었다. 이를 보완하기 위해 캐스팅과정에 제작한 Pt particle을 넣어준 후 동일하게 전극을 형성하여 Pt-cSPEEK IPMC를 제작하였다. 이를 통해 전극이 망가지는 현상을 개선할 수 있었고 구동력 역시 cSPEEK-IPMC 보다 향상되었다.

참고 문헌

A. Heinzel; V. M. Barragan, Journal of power sources, 84, (1999), 70-74

A. J. Duncan; D. J. Leo; T. F. Long, Macromolecules, 41, (2008)

H. Takenaka; E. Torikai; Y. Kawami; N. Wakabayashi, International Journal of hydrogen energy, (1982)

J. A. Kerres; Journal of membrane science, 185, (2001), 3

J. M. Song; J. H. Shin; J. Y. Sohn; Y. G. Nho, Macromolecular resarch, 19, (2011), 1082-1089

J. Wang; J. Shuang; H. Zhang; W. Lv; X. Yang; Z. Jiang, Journal of membrane science, 364, (2010), 253-262

J. Y. Lee; H. S. Wang; M. J. Han, Macromolecular researcch, 19, (2011), 1014-1021

K .D. Kreuer, Journal of membrane science, 185, (2001), 29-30

K. Oguro; N. Fujiwara; K. Asaka; K. Onishi; S. Sewa. Proc. of SPIE, (1999), 3669, 649

M. D. Bennett; D. J. Leo, Smart material and structures, 12, (2003), 424-436

M, Shahinpoor; K. J. Kim, Smart materials and structures, 10, (2001), 819-833

M, Shahinpoor; K. J. Kim, Smart materials and structures, 14, (2005), 1997-214

M, Shahinpoor; Y. Bar-Cohen; T. Xue; J. O. Simpson; J. Smith, Annual international symposium on smart structures and materials, (1998), 7, R15.

N. T. Chi; D. X. Luu; D. J. Kim, Solid state Ionics, 187, (2011), 78-84

P. Xing; G. P. Robertson; M.. D. Guiver; S. D. Mikhailenko; K. Wang; S. Kaliaguine, Journal of membrane science, 229, (2004), 95-106

R. Liu; W. H. Her; P. S. Fedkiw, Jounal of the electrochemical society, 139, (1992), 15-231

R.Y.M. Huang; P. Shao; C.M. Burns; X. Feng, Journal of applied polymer

science, 82, (2001), 2651-2660

S. Nemat-Nasser; C. Thomas; Y. Bar-Cohen, SPIE Press, (2001), 231-260.

X. Wu; X. Wang; G. He; J. Benziger, Polymer physics, 49, (2011), 1437-1445

Y. L Chen; T. C. Chou, Journal of the electrochemical society, (1993), 360, 247

ABSTRACT

Preparation of crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone) and their application to the fabrication of electroactive polymer actuators

Kim, Sul Ki
Polymer Structures Laboratory
Department of chemical and biological engineering
Seoul National University

Ionic polymer-metal composites (IPMCs) are a rising candidate in many different fields as sensors and actuators from its advantages such as compact size, light weight and large displacement under low voltage. Consisting of electrodes and ion exchange membrane, IPMC has limitation in generating enough force for actual application since the most commonly used ion exchange membrane, Nafion, is limited to modify from its intrinsic processability. Therefore, it is needed to develop a novel polymer electrolyte membrane in order to overcome this problem. In this study, ion exchange membrane was prepared by crosslinking SPEEK with 4,4`-diaminodiphenyl ether and 4,4`-diaminodiphenyl methane. Suitable ion exchange membrane was obtained by adjusting degree of sulfonation under different reaction conditions and crosslinker ratio. The fabricated ion exchange membranes were investigated in a variety of properties such as water uptake, ion exchange capacity (IEC), ionic conductivity, thermal property and structural study. IPMCs were fabricated with electroless reducing process followed by electrode properties and actuation performance measurement. In spite of its high mechanical property and moderate membrane

property, electrode of SPEEK-based IPMC was damaged after repeated actuation test, and actuation performance dropped dramatically after first actuation. To solve this problem, Pt particles were added during casting process. Pre-dispersed Pt particles were expected to anchor the Pt electrodes formed during the reduction process, hence enhancing the electrode-membrane adhesion. Electrode property and mechanical property of IPMCs after Pt introduction both increased, exhibiting the effect of Pt dispersion. The stability of the Pt-cSPEEK IPMC was enhanced. From this study, possibility of the crosslinked SPEEK as an alternative ionic exchange membrane was observed.

Key word : Ionic polymer-metal composite, ionic exchange membrane, SPEEK, 4,4`-diaminodiphenyl ether, 4,4`-diaminodiphenyl methane

Student Number : 2011-21019