

## Sulfonated-polySEBS/Sulfonated-PS Blending Films을 이용한 수소 이온교환막의 합성

### Synthesis of Sulfonated-polySEBS/Sulfonated-PS Blending Films for Proton Exchange Membrans

고재철, 장석용, 안범중, 유승을\*

한국산업기술대학교 지식기반, 에너지대학원  
자동차부품연구원 환경소재연구센터

#### 1. 서론

고분자 전해질형 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)의 요소기술로 고분자막 제조기술, 고분자/전극접합체기술, 스택 제조기술 등이 있다. 그 중 연료전지의 상용화를 저해하는 문제점으로 연료전지의 핵심기술이라고 할 수 있는 최적화된 연료전지용 proton exchange membrane의 개발이 아직 이루어지지 않았다는 것에 있다.

현재 상용화된 대표적인 proton exchange membrane으로 단연 Nafion를 들 수 있지만, 고온에서 water content가 낮아지며, 전해질의 가격이 공업적으로 사용하기에 턱없이 비싸 연료전지의 상용화를 저해하는 주요 요소로 작용하고 있다.

이와 같은 문제점을 해결하고자 많은 연구진에 의해 연구가 진행되고 있지만 아직 그렇다 할 결과는 나타나지 않은 상태이다. 본 연구에서는 기존의 불소계 proton exchange membranes에서 나타나는 문제점을 해결하고자 비교적 가격이 싼 비불소계고분자인 Sulfonated-poly(styrene-ethylene-butylene-styrene, SEBS)/Sulfonated-polystyrene blending 함으로써 연료전지용 proton exchange membrane으로써의 응용가능성에 대하여 고찰하였다.

#### 2. 실험방법

Sulfonated-polySEBS와 sulfonated-PS 합성은 온도계, 질소유입기, 환류냉각기가 장치된 500ml 3구 플라스크에서 수행하였다. 장치된 3구 플라스크에 10wt% polySEBS와 1,2-dichloroethane(1,2-DEC)를 넣고 70℃에서 완전히 용해시킨다. 이 후, 용해된 polySEBS용액을 상온까지 냉각시킨다.

polySEBS에 술폰기를 도입하기 위하여 용액을 격하게 교반하면서 술폰화제인 CSA(chlorosulfonic acid)를 polySEBS에 대해 다양한 몰비로 하여 서서히 적하하면서 1 hr동안 반응시키고 반응중지제인 2-propanol 10 ml를 첨가한 후, 반응

을 종료 하였다.

또한, sulfonated-PS 제조는 상기와 동일한 공정과 동일한 술폰화제인 1,2-dichloroethane(1,2-DCE)를 사용함으로써 본 연구를 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1는 polySEBS를 술폰화시킨 후,  $-SO_3^-$ 의 결합여부를 판별하기 위하여 FT-IR를 측정한 그림이다. Fig. 1의 경우, 측정된 IR spectra를 비교해서 polySEBS에서 나타나지 않았던, 새로운 peak가 나타남을 확인할 수 있었다.  $600cm^{-1}$  부근에서 sharp한  $SO_2$  scissoring peak가 나타났고,  $1000\sim 1100cm^{-1}$  부근과  $1170\sim 1190cm^{-1}$  부근에서 broad한 S=O stretching band가 나타난 것으로 보아 술폰화가 되었음을 확인할 수 있었다.

또한, 제조된 sulfonated-PS의 경우, 상기와 동일한 공정과 동일한 술폰화제를 사용하였다.

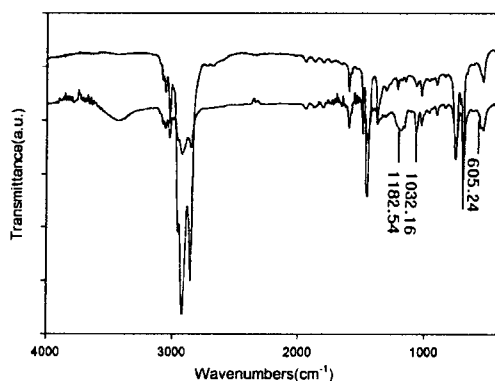


Fig. 1. FT-IR spectrum of SEBS and sulfonated-polySEBS.

Fig. 2는 polySEBS에 대한 CSA 8wt%의 물비로 제조된 sulfonated-polySEBS와 polystyrene에 대한 CSA 20%의 물비로 제조된 sulfonated-PS를 각각의 무게비로 blending된 sulfonated-polySEBS/ sulfonated-PS films의 이온교환용량을 나타내었다. 이온교환용량 측정은 ASTM D 1603 규정에 따라 적정법을 통하여 측정하였다.

측정된 이온교환용량은 sulfonated-PS 함량이 증가됨에 따라 초기 이온교환용량은 증가하는 것으로 나타났으며, sulfonated-PS 함량이 6%이상 첨가됨에 따라서 이온교환능은 감소하는 것으로 나타났다. 이는 sulfonated-polySEBS/ sulfonated-PS films의 hydrophobic domain에  $-SO_3H$ 인 친수성기가 도입됨으로써, 증가된 ionic cluster에 의한 향상된 이온교환능을 확인할 수 있었으며,

hydrophobic domain에 영향을 끼치는 sulfonated-PS 증가로 이온교환능은 점차 감소한다는 것을 확인 할 수 있었다.

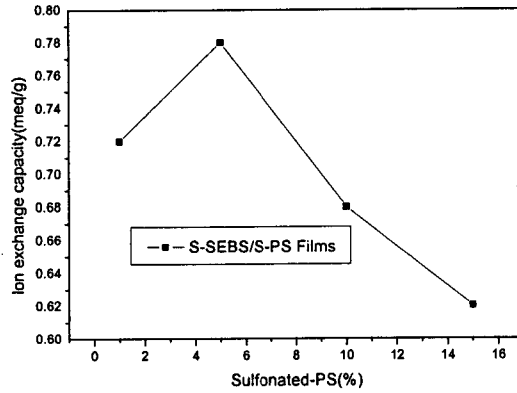


Fig. 2. Ion exchange capacity of sulfonated-SEBS/sulfo-nated-PS blending films.

Fig. 3는 이온전도도 측정은 50~80 $\mu$ m 두께의 제조된 sulfo-nated-polySEBS/sulfonated-PS blending films 을 사용하였으며, Sulfonated-PS 함량이 1%와 5% 일 때 이온전도도는  $4.3 \times 10^{-2}$  S/cm와  $6.9 \times 10^{-2}$  S/cm로 나타났다. 또한, sulfonate-d-PS 함량이 10%일때  $1.5 \times 10^{-2}$  S/cm 와 sulfonated-PS가 15%일 때에는 이온전도도가  $8.3 \times 10^{-3}$  S/cm로 나타났다.

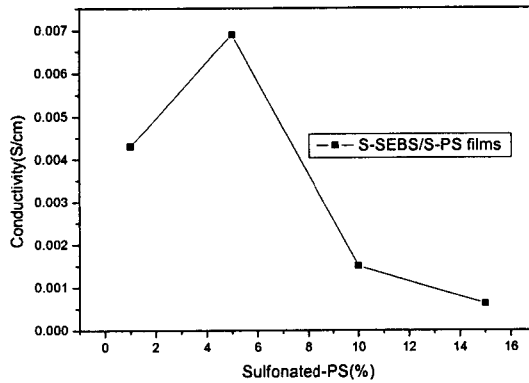


Fig. 3. Analysis of conductivity using FRA.

Fig. 4는 sulfonated-PS 함량에 따른 sulfonated-polySEB-S/sulfonated-PS blending polymer matrix에 분포되어 있는 hydrophobic domain과 hydrophilic domain의 전형적인 모폴로지를 나타내고 있다. 필름 sulfonated-PS 5 wt%과 필름 sulfonated-PS 15 wt%의 경우, 필름 sulfonated-PS 5wt%의 ionic cluster의 분포가 넓게 나타남과 동시에 비교적 높은 이온전도를 보임으로써, proton exchange membrane matrix에 분포되는 interconnected ionic channel domain 제어 기술이 연료전지용 박막기술의 가장 큰 요소기술로 작용한다는 것을 확인 할 수 있었다.

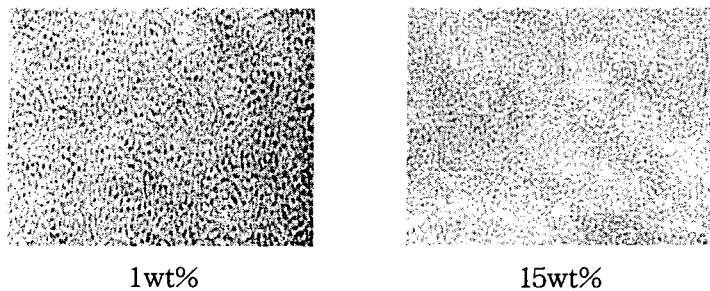


Fig. 4. TEM image of Sulfonated-polySEBS/Sulfonated-PS Blending films.

#### 4. 결론

본 연구에서 제조된 sulfonated-polySEBS필름의 이온교환능과 proton conductivity는 술폰화제인 chlorosulfonic acid(CSA)의 함량에 따라 증가하는 것으로 나타났으며, sulfonated-PS가 첨가된 blending films의 전반적인 proton conductivity는  $10^{-2}$  S/cm이상의 높은 수소 이온전도도로 나타난다는 것을 확인 할 수 있었다.

#### 5. 참고문헌

- 1) J. A. Horsfall, K.V. Lovell, Fuel Cells 1 (2001) 186.
- 2) R. A. Weiss, A. Sen, C. L. Willis, L. A. Pottick, Polymer 32 (10) (1991) 1867.
- 3) D. Jouannet, T.N. Pham, S. Pimbert, G. Levesque, Polymer 38 (20) (1997) 5137.