

술폰화된 PolySEBS/PS Blending 필름의 제조

장석용 · 한신호[†]

한국산업기술대학교 지식기반기술·에너지대학원
(2008년 1월 16일 접수, 2008년 2월 4일 채택)

Preparation of Sulfonated PolySEBS/PS Blending Films

Suk-Yong Jang and Sien-Ho Han[†]

Graduate School of Knowledge Based Technology and Energy, Korea Polytechnic University, Kyonggi-Do 429-450, Korea
(Received January 16, 2008; accepted February 4, 2008)

저가인 aromatic elastomer polymer인 polySEBS와 PS의 방향족 작용기에 술폰기를 도입시킴으로써 sulfonated polySEBS과 sulfonated PS를 얻었다. 이 술폰화된 고분자를 활용하여 고분자 전해질 연료전지의 이온 교환막으로 사용될 수 있는 새로운 sulfonated polySEBS/sulfonated PS blending films를 제조하였다. 이 필름들의 수소이온 전도도는 sulfonated polySEBS와 sulfonated PS의 혼합비에 따라 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ S/cm로 다양하게 나타났다. 특히, sulfonated polySEBS 10.0 g에 sulfonated PS를 0.5 g 첨가하여 제조한 film이 0.75 meq/g의 이온교환용량 및 25%의 흡수율과 함께 가장 우수한 0.07 S/cm의 이온전도도를 나타냈다.

Sulfonated polySEBS and sulfonated PS were synthesized by sulfonation at the aromatic group of polySEBS and PS. Novel sulfonated polySEBS/sulfonated PS blending films for the ion exchange membrane of polymer electrolyte fuel cell were prepared from these sulfonated polymers. The proton conductivities of these blending films were varied in $10^{-2} \sim 10^{-3}$ S/cm with the blending ratio of sulfonated polySEBS/sulfonated PS. Especially, the film prepared from the addition of the sulfonated PS (0.5 g) in the sulfonated polySEBS (10.0 g) has the best proton conductivity (0.07 S/cm) with ion exchange capacity (0.75 meq/g) and water uptake (25%).

Keywords: polymer electrolyte membrane, fuel cell, polySEBS, PS, proton conductivity

1. 서 론

연료전지는 연료의 전기화학적 반응에 의해 전기 및 열을 직접 생산하는 장치로, 기존의 발전 기술과는 달리 연소과정이나 기계운동이 없으므로 효율이 높을 뿐만 아니라 환경문제를 유발하지 않는 첨단 에너지 기술이다. 연료전지는 사용되는 전해질의 종류에 따라 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte fuel cell, PEFC), 인산형 연료전지(phosphoric acid fuel cell, PAFC), 용융 탄산염형 연료전지(molten carbonate fuel cell, MCFC), 그리고 고체 전해질 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)로 나누어진다[1]. 이 중에서, 고분자 전해질 연료전지는 solid polymer electrolyte fuel cell (SPEFC), solid polymer fuel cell (SPFC), polymer electrolyte fuel cell (PEFC), 또는 proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) 등의 다양한 이름으로 불리고 있다[2]. 고분자 전해질 연료전지는 다른 형태의 연료전지에 비해 작동온도가 낮고, 전류밀도 및 출력밀도가 높으며, 작동시간이 짧은 동시에 부하변화에 대한 응답이 빠른 특성이 있다. 또한, 고분자 전해질 연료전지는 전력과 열을 동시에 공급하는 소형 복합발전이 가능하므로 대규모 발전 설비와 비용절감 차원에 있어, 급변하는 에너지 시장의 변화를 충족시킬 수 있을 것으로 예

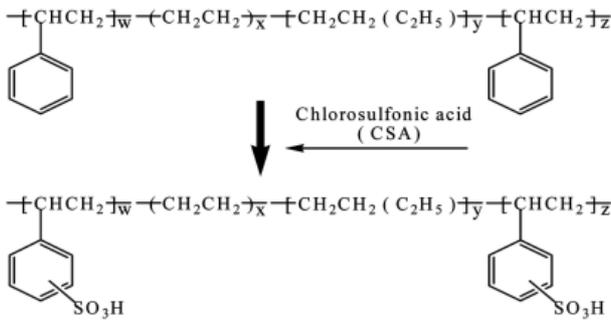
측한다. 이러한 경제적·기술적인 장점에도 불구하고 고분자 전해질 연료전지의 조기 상용화를 저해하는 가장 큰 요인으로 최적화된 이온 교환막(proton exchange membrane, PEM)이 아직 전 세계적으로 개발되지 않았다는 데에 있다. 현재 상용화를 이룬 대표적인 이온교환 막으로 미국의 듀폰사에서 개발된 Nafion[®]이 있다. 그러나 이 막은 고온공정(> 90 °C)에서 흡수량의 감소로 인한 수소이온전도도의 감소, 높은 기계 투과도 그리고 높은 methanol crossover 등의 문제점이 있다[3,4]. 또한, 불소계 고분자 전해질은 공업적으로 사용하기에는 가격이 매우 비싸다는 단점을 가지고 있다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 polyphosphazene[5], sulfonated polyimide[6], polysulfone[7], polybenzimidazole[8], poly(ether-ether-ketone)[9,10], poly(phthalazinones)[11]와 같은 다양한 고분자를 이용한 고성능 저가의 이온교환막을 개발하고자 많은 노력을 하고 있지만 전 세계적으로 아직 성과가 보고되지 않고 있다.

본 연구에서는 비교적 가격이 저렴한 poly(styrene-ethylene-butylene-styrene)와 polystyrene에 술폰기를 도입하여 sulfonated polySEBS (S-polySEBS)/sulfonated PS (S-PS) blending films를 제조하였다. 제조된 S-polySEBS/S-PS films를 혼합용매 존재하에서 제조하였으며, FT-IR 분석을 통하여 술폰산기의 특성 피크의 정도를 확인할 수 있었다. 또한, S-polySEBS와 S-PS의 혼합비에 따른 이온교환용량과 흡수율 그

[†] 교신저자(e-mail: han@kpu.ac.kr)

Table 1. Recipe for Blending of Sulfonated PolySEBS and Sulfonated PS

Sample	Sulfonated polySEBS	Sulfonated PS	THF	DCE
1	10 g	0.1 g	60 g	10 g
2	10 g	0.5 g	60 g	10 g
3	10 g	1.0 g	60 g	10 g
4	10 g	1.5 g	60 g	10 g
5	10 g	2.0 g	60 g	10 g

**Figure 1. Sulfonation of polySEBS.**

리고 이온전도도를 측정함으로써 연료전지용 이온교환막의 기능과 응용 가능성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 재료

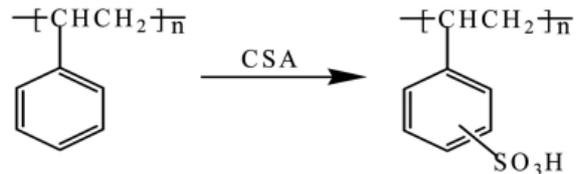
본 실험에서는 S-polySEBS/S-PS blending films를 제조하기 위하여 poly(styrene-ethylene-butylene-styrene) (Mw 118,000, styrene content 28%, Aldrich Co.), polystyrene (Mw 280,000, Aldrich Co.), chlorosulfonic acid (Mw 116.52, Aldrich Co.)를 사용하였다. 용매로는 2-propanol (Daejung Co.), THF (tetrahydrofuran, Daejung Co.), 1,2-dichloroethane (Daejung Co.) 그리고 methylene chloride (Daejung Co.)를 추가정제 없이 사용하였다.

2.2. PolySEBS의 술폰화

교반기 및 환류냉각기가 장치된 1000 mL 4구 유리반응기에 polySEBS 20 g을 넣고 1,2-dichloroethane 500 g을 첨가한 후, 50 °C에서 4 h 동안 투명하게 용해시킨다. 투명 용액을 격렬하게 교반하면서 술폰화제인 chlorosulfonic acid 3.49 g을 약 30 min에 걸쳐 천천히 적하시켰다[12,13]. 5 h 동안 상온에서 격렬히 반응시킴으로써 진한 갈색의 S-polySEBS 용액을 얻을 수 있었다. 다음 Figure 1에서는 S-polySEBS의 술폰화를 나타내었다.

2.3. Polystyrene의 술폰화

교반기 및 환류냉각기가 장치된 1000 mL 4구 유리반응기에 polystyrene 70 g을 넣고 1,2-dichloroethane 350 g을 첨가한 후, 상온에서 5 h 동안 투명하게 용해시켰다. 용액을 격렬하게 교반하면서 1,2-dichloroethane에 희석시킨 0.25 g의 chlorosulfonic acid를 30 min에 걸쳐 천천히 적하시켰다. 적하된 용액을 5 h 동안 상온에서 반응시킴으로써 노란색을 띠는 투명한 S-PS 용액을 얻을 수 있었다. 다음 Figure 2에서는 S-PS의 술폰화를 나타내었다.

**Figure 2. Sulfonation of polystyrene.**

2.4. S-polySEBS/S-PS blending films의 제조

제조된 S-polySEBS와 S-PS를 Table 1의 비율과 같이 혼합하여 THF/1,2-DCE 혼합용매 존재 하에서 24 h 동안 용해시킨다. 용해된 S-polySEBS/S-PS blending 용액을 petridish를 이용하여 40~45 °C의 vacuum oven 속에서 48 h 동안 건조시킴으로써 약 100~120 μm의 투명한 S-polySEBS/sulfonated PS blending films를 제조할 수 있었다. 제조된 S-polySEBS/S-PS 전해질 막의 기본 수지로는 polySEBS/CSA의 몰 비가 1 : 0.6로 합성된 S-polySEBS를 일차적으로 합성한 후 사용하였다. 또한, 혼합된 S-PS는 polystyrene/CSA의 몰 비를 1 : 1로 합성한 후 사용하였다. Table 1에서는 S-polySEBS/sulfonated PS blending films의 혼합비를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR 측정

순수한 polySEBS/PS blending film와 S-polySEBS/S-PS blending film의 FT-IR spectra 특성피크를 Figure 3에 나타내었다. 술폰기가 도입되지 않은 A (polySEBS/PS blending film)는 600 cm⁻¹, 1000~1100 cm⁻¹ 영역에서 흡수대 피크가 나타나지 않았다. 반면, 이온 기를 도입시킨 B (S-polySEBS/S-PS blending film)는 흡수대가 1000~1100 cm⁻¹과 1170~1190 cm⁻¹에서 나타난다는 것을 확인할 수 있었다[14,15]. 또한, S-O에 의한 600 cm⁻¹ 흡수대와 SOH의 S-O 신축진동에 기인되는 흡수대가 1700 cm⁻¹ 부근에서 생긴 것으로 보아 S-polySEBS/S-PS blending film은 이온기가 치환되어 있음을 확인할 수 있었다.

3.2. 이온교환용량(ion exchange capacity, IEC) 측정

이온교환용량은 고분자 전해질 막의 수소이온전도도를 예측하는 예비 실험으로서 전해질 막의 평가 및 시험법으로 중요한 정보를 제공한다. 본 연구에서는 제조된 S-polySEBS/S-PS blending film의 건조중량 기준으로 이온교환용량을 측정하였으며, 건조중량 기준은 건조된 막 1 g 중에 포함된 이온교환기의 밀리 당량(meq/g dry membrane)으로 나타내었다. 먼저, 건조된 S-polySEBS/S-PS blending films를 0.5 M의 H₂SO₄ 수용액에 24 h 동안 담지시킨 후, distilled deionized water (DDI)로 중성(pH 7)이 되도록 세척을 한다. 세척된 필름은 1 M의 NaCl 용액으로 처리한 후, 0.01 N의 NaOH 수용액을 적하시킴으로써 이온교환용량을

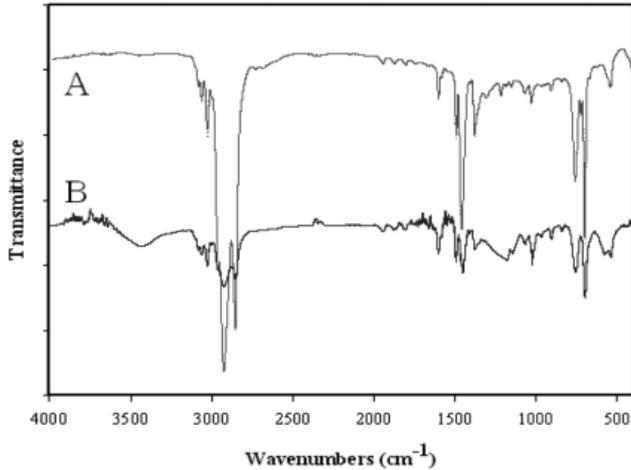


Figure 3. FT-IR spectra of polySEBS/polystyrene blending film (A) and S-polySEBS/S-PS blending film (B).

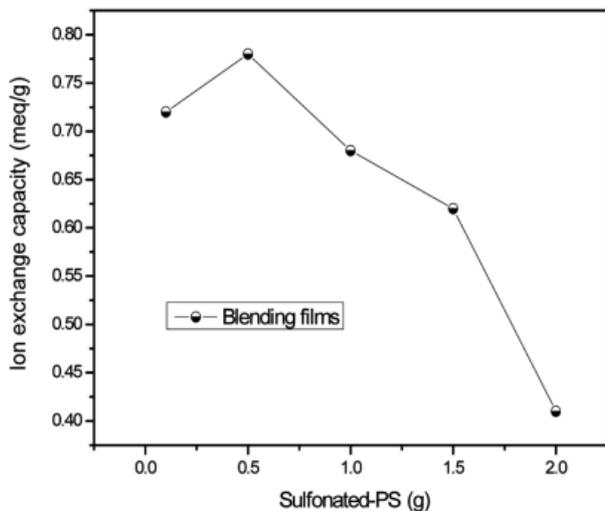


Figure 4. Ion exchange capacity of S-polySEBS/S-PS blending films.

측정할 수 있었다[16]. 이온교환용량은 다음과 같은 식에 의하여 계산되었다.

$$R-SO_3H + NaCl \rightleftharpoons R-SO_3Na + HCl$$

$$IEC (meq/g) = \frac{E \times N \times 10}{Ws}$$

여기서, E는 소모된 NaOH의 양
 N는 NaOH의 노르말 농도
 Ws는 시편의 건조 질량

상기 식을 활용하여 얻은 이온교환용량들을 Figure 4에 나타내었다. 순수한 S-polySEBS film의 이온교환용량은 0.7 meq/g으로 나타났다. S-polySEBS 10 g과 S-PS 0.5 g으로 제조된 film의 이온교환용량이 0.8 meq/g으로 가장 높았다. 또한, S-PS의 함유량이 증가함에 따라 초기의 이온교환용량은 증가하지만, S-PS의 첨가량이 0.5 g 이상일 때는 오히려 이온교환용량이 감소한다는 것을 확인할 수 있었다. 이온교환용량이 감소하는 원인으로 S-PS 내에 존재하는 hydrophobic domain의 증가가

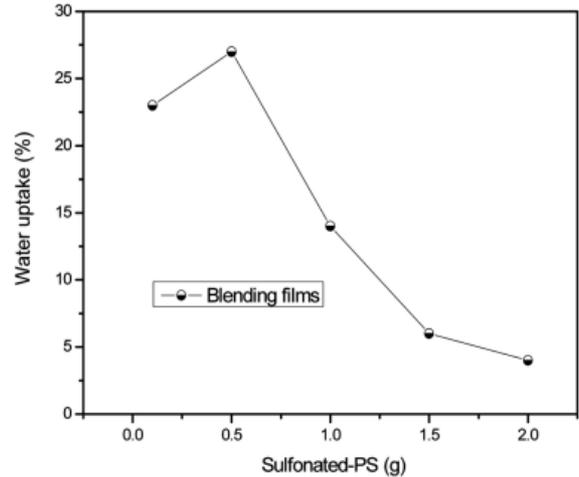


Figure 5. Water uptake of S-polySEBS/S-PS blending films.

ionic cluster 영역을 감소시킨 결과로 사료된다.

3.3. S-polySEBS/S-PS blending films의 water uptake

본 실험에서는 제조된 S-polySEBS/S-PS films를 상온에서 적당한 크기의 시편을 만들고 24 h 동안 distilled deionized water에 담지시킨 후, 그 함수율을 측정하였다. 다음 식은 함수율 계산법을 나타내었다.

$$W = \frac{W_{wet} - W_{drymer}}{W_{wet}} \times 100$$

- 1) 전해질 막의 무게를 측정한다(W_{wet}).
- 2) 전해질 막을 완전히 건조시킨 후 무게를 측정한다(W_{dry}).
- 3) 상기 식에 따라 함수율(W)을 계산한다.

제조된 S-polySEBS/S-PS blending films는 상기의 식을 이용하여 전해질 막의 함수율을 구할 수 있었으며, 본 실험의 함수율은 다음과 같다. 순수한 S-polySEBS로만 제조한 film인 초기의 함수율은 약 23%의 수치를 나타내었고 S-polySEBS 10 g과 S-PS 0.5 g으로 제조된 film일 때 가장 높은 수치의 함수율을 나타내었다. 초기의 S-PS 함량에 따라 함수율은 증가하지만 S-PS의 함량이 0.5 g 이상일 때는 오히려 그 함수율은 감소하였다. 이와 같은 현상은 S-polySEBS/S-PS blending film matrixs에 존재하는 hydrophobic domains의 영역을 PS가 확장시키는 결과로 사료된다. 결과적으로 함수율과 관계하는 hydrophilic domains의 감소로 함수율이 감소한다는 것을 확인할 수 있었다.

3.4. Blending films의 이온전도도

본 실험에서는 제조된 S-polySEBS/S-PS blending films를 이용하여 다음과 같이 이온전도도를 측정하였다. 먼저, S-polySEBS/S-PS blending 시편을 $1 \times 4 \text{ cm}^2$ 크기로 자르고 충분한 수분을 흡수시키기 위하여 distilled deionized water에 24 h 동안 담지시킨 후, 이온전도도를 측정하였다. S-polySEBS/S-PS blending films 각각의 이온전도도는 impedance analyzer의 frequency를 변화시켜 다음과 같은 식을 이용하여 계산되었다.

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

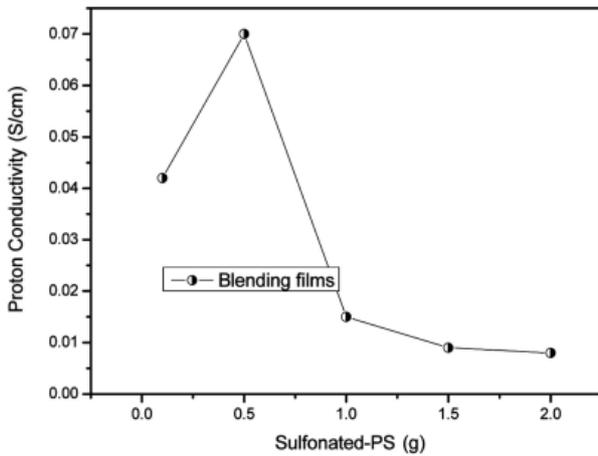


Figure 6. Proton conductivity of S-polySEBS/S-PS blending films.

여기서, σ , L , R , A 는 ionic conductivity (S/cm), distance between the reference electrodes (cm), the resistance of the membrane (1/S), the cross-sectional area of the membrane (cm^2)를 나타낸다. Figure 6에 서와 같이 S-polySEBS/S-PS blending films의 이온전도도는 S-polySEBS와 S-PS의 혼합비에 따른 다양한 이온전도도의 수치로 나타났다. S-polySEBS 10 g과 S-PS 0.5 g으로 제조된 film일 때 가장 높은 수치인 0.07 S/cm로 나타났다. 하지만, S-PS의 함량이 0.5 g 이상 일 때는 오히려 이온전도도가 감소한다는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 이온전도도의 감소는 S-polySEBS/S-PS blending film matrixs에서 이온전도도의 활성과 관계되는 hydrophilic domain이 점차 감소된 결과로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 저가의 aromatic elastomer polymer인 polySEBS와 PS를 활용하여 S-polySEBS/S-PS blending films를 제조하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 제조된 S-polySEBS/S-PS blending films의 이온교환용량은 S-polySEBS 10 g과 S-PS 0.5 g으로 제조된 film일 때 0.75 meq/g 이상의 이온교환용량으로 나타났다. 또한, 이온전도도 (proton conductivity) 및 흡수율(water uptake)도 S-PS의 함량이 0.5 g일 때 가장 높은 수치인 0.07 S/cm의 이온전도도와 25% 이상의 흡수율

로 나타난다는 것을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. Rikukawa and K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000).
2. W. L. Harrison, F. Wang, J. B. Mechem, V. A. Bhanu, M. Hill, Y.-S. Kim, and J. E. Mcgrath, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **41**, 2264 (2003).
3. F. Wang, M. Hickner, Y.-S. Kim, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, *J. Polym. Sci.*, **197**, 231 (2002).
4. E. Bucio, J. and W. Fitch, *Polymer.*, **46**, 3971 (2005).
5. N. Kaskhedikar, J. Paulsdorf, M. Burjanadze, Y. Karatas, B. Roling, and H.-D. Wiemhofer, *Solid State Ionics.*, **177**, 2699 (2006).
6. C.-H. Lee, S.-Y. Hwang, J.-Y. Sohn, H.-O. Park, J.-Y. Park, and Y.-M. Lee, *J. Power Sources.*, **163**, 339 (2006).
7. B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, *J. Membr. Sci.*, **225**, 63 (2003).
8. C.-P. Wang, H.-S. Chu, Y.-Y. Yan, and K.-L. Hsueh, *J. Power Sources.*, **170**, 235 (2007).
9. S. Sambandam and V. Ramani, *J. Power Sources.*, **170**, 259 (2007).
10. H.-O. Jung, K.-Y. Cho, K.-A. Sung, W.-K. Kim, and J.-K. Park, *J. Power Sources.*, **163**, 56 (2006).
11. Y. Gao, G. P. Robertson, M. D. Guiver, X. Jian, S. D. Mikhailenko, K. Wang, and S. Kaliaguine, *J. Membr. Sci.*, **227**, 39 (2003).
12. C. B. Yoon, W. H. Meyer, and G. Wegner, *Synthetic Metal.*, **119**, 465 (2001).
13. J. Shen, J. Xi, W. Zhu, L. Chen, and X. Qiu, *J. Power Sources.*, **159**, 894 (2006).
14. P. Bebin, M. Caravanier, and H. Galiano, *J. Membr. Sci.*, **278**, 35 (2006).
15. M. J. Sumner, W. L. Harrison, R. M. Weyers, Y. S. Kim, J. E. McGrath, J. S. Riffle, A. Brink, and M. H. Brink, *J. Membr. Sci.*, **239**, 199 (2004).
16. C. A. Edmondson and J. J. Fontanella, *Solid State Ionics.*, **152**, 355 (2002).