

## 전기방사를 이용한 sulfonated-SEBS 양이온 교환막 제조 및 특성

최경린<sup>1,2</sup>, 나민영<sup>1,2</sup>, 박재현<sup>1,2</sup>, 정홍련<sup>1</sup>, 이완진<sup>1,2,\*</sup><sup>1</sup>전남대학교 공과대학 응용화학공학부<sup>2</sup> 전남대학교 공과대학 기능성 나노신화학소재센터  
(wjlee@chonnam.ac.kr\*)

## Preparation of sulfonated-SEBS proton exchange membrane using electrospinning and its characteristics

Gyoung-Rin Choi<sup>1,2</sup>, Min-Young Na<sup>1,2</sup>, Jae-Hyun Park<sup>1,2</sup>, Hong-Ryun Jung<sup>1</sup>, Wan-Jin Lee<sup>1,2,\*</sup><sup>1</sup>Faculty of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University<sup>2</sup> Center for Functional Nano Fine chemicals, Chonnam National University  
(wjlee@chonnam.ac.kr\*)

## 1. 서론

고분자 전해질 연료전지는 전해질 누출이 없고 낮은 온도에서 작동하며 다양한 범위의 출력을 낼 수 있는 장점이 있기 때문에 무공해 차량의 동력원, 현지 설치형 발전, 우주선 용 전원, 군사용 전원 및 이동용 전원 등의 그 적용 범위가 매우 넓다. 고분자 전해질형 연료전지에서는  $H^+$  이온을 전달하는 양이온 전도성 고분자막을 사용한다. 이러한 막은 술폰산기를 포함하고 있는 고분자이며 막의 수화작용은  $SO_3H$ 를  $H^+$ 와  $-SO_3^-$ 로 분리시킨다. 막의 수화 정도에 따라  $H^+$ 의 이동도와 막내 수분의 농도 구배가 결정되어지기 때문에 고분자 전해질형 연료전지는 반드시 반응 연료를 가습시켜 사용해야한다. 현재까지는 술폰산 막만이 상용화되어 있는데 그 이유는 술폰산 막이 완전히 해리되어지기 때문이다. 현재 가장 많이 사용되는 있는 고분자 전해질 막은 Dupont사에서 개발한 perfluorinated membrane인 Nafion이다. 그러나 Nafion은 가격 경쟁력이 떨어지기 때문에 이를 대체하기 위하여 새로운 고분자 전해질막이 연구되어지고 있다. PEEK, PSf, PBI, SEBS등을 술폰화시켜 막으로 사용하는 연구가 진행되고 있다. 이런 고분자들은 가격 경쟁력이 높고 화학적으로 안정하다. 일반적인 고분자 막이 가져야할 성질은 높은 양성자 전도도, 낮은 전기전도성, 연료나 산화제에 대한 낮은 투과율, 확산이나 전기삼투압에 의한 물 분자의 이동성이 낮을 것, 산화 및 가수분해 안정성, 건조 상태에서나 수화된 상태에서의 우수한 기계적 특성, 낮은 가격, 막-전극 합체 제조의 용이성 등이다. 최근 전기방사를 통한 섬유를 제조하는 연구가 활발하게 진행되고 있는데 전기방사를 통해 제조된 섬유는 나노크기로 제어할 수 있고, 투과특성이나 물질전달 특성이 우수하다. 본 실험에서는 유연성이 우수하고 고무계열 중 기계적 강도가 우수한 tri-block 공중합체인 열가소성 엘라스토머인 SEBS를 술폰화 시킨 후 전기방사를 통해 SSEBS 섬유를 제조하고 이온전도도와 water uptake를 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

본 실험에서 사용된 poly(styrene-ethylene-butylene-styrene)(SEBS, Aldrich Co.)는 matrix로서, chlorosulfonic acid(CSA, Kanto Chemical Co.)와 sulfuric acid(Daejung Chemical Co.)는 술폰화제로서, chloroform(Daejung Chemical Co.)과 1,2-dichloroethane(1,2-DCE, Daejung Chemical Co.)과 N,N-dimethylformamide(DMF, Aldrich Co.)는 용매로서 사용되었다.

### 2.2. Sulfonated-SEBS의 제조

SSEBS를 제조하기 위하여 교반기가 부착된 3구 flask에 10wt.% SEBS와 chloroform을 넣고 상온에서 완전히 용해시켰다. 여기에 술폰화제인 chlorosulfonic acid를 0.35mol 농도로 서서히 적하시키고 1 hr동안 질소분위기에서 반응시켰다. 그 후, 끓인 증류수를 사용하여 수회 세척한 후 24 hr 동안 60°C에서 진공 건조 후 노란색의 술폰화된 고분자를 얻었다.

### 2.3. SSEBS 나노섬유 제조

제조되어진 SSEBS와 SEBS를 chloroform과 N,N-dimethylformamide(DMF)의 공용매에 녹여 5wt.% 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 10ml 주사기를 사용하였으며, 주사 바늘은 18G를 사용하였다. 용액 공급 속도는 시간당 1.5~2ml로 조절하였고, 집속장치의 회전속도는 350rpm이었다.

### 2.4. SSEBS membrane 제조

제조된 SSEBS 나노섬유를 press장치를 이용 200psi로 누른 후 1M 황산 수용액에 5 hr동안 담근 후 증류수로 수차례 세척 후 60°C에서 진공 건조 시켰다. 전기방사를 통해 제조된 SSEBS막의 섬유직경과 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

Fig. 1은 전기방사를 통해 제조된 SSEBS섬유와 SEBS섬유의 SEM사진이다. 제조된 SSEBS섬유 직경은 300~500nm이었고, web의 두께는 90~110 $\mu$ m이었다. SEBS섬유 직경은 4~6 $\mu$ m이었는데, SSEBS직경이 SEBS섬유 직경보다 더 가는 이유는 SSEBS가 술폰산기의 도입으로 인한 용액의 하전 밀도가 높아지기 때문이다. 부연하면, 전기방사 시 주사기 tip에서 방사용액이 분사될 때, jet이 높은 하전 밀도를 가지므로, 높은 인장력을 유도하여 길이와 직경이 보다 길고 가는 섬유를 얻을 수 있다. 그러나 SSEBS섬유는 완전한 섬유상으로 되지 못하고 그물 모양의 형태와 많은 비드가 보이는데 술폰기의 도입으

로 인해 SSEBS가 용매에 완전히 녹지 못한 부분이 존재하기 때문이라고 생각된다. 이는 소수성고분자에  $\text{SO}_3\text{H}$ 인 친수성기가 도입됨으로 인하여 고분자 chain간 친수성기의 극성 결합이 야기되어 강한 가교가 됨으로써 부분적으로 용매에 용해되기 어려운 것으로 여겨진다. Table 1은 전기방사를 통해 제조된 각각의 고분자막의 이온전도도 결과이다. 제조된 막의 이온 전도도를 측정하기 위하여 24 hr 동안  $80^\circ\text{C}$  증류수에 침지 시켰다. SEBS막의 이온 전도도는  $5.0 \times 10^{-6}$  S/cm이었고, SSEBS막의 이온 전도도는  $5.4 \times 10^{-4}$  S/cm이었는데 SEBS막은 섬유 굵기가 굵어 반응 표면적이 작고 계면 저항이 크므로 water uptake가 약 2% 정도밖에 되지 못하고 이온 전도도도 낮은 것으로 생각된다. SSEBS막의 섬유 굵기는 작으나 많은 비드를 갖고 있어 물의 함침량이 약 4% 밖에 안되고, SEBS막보다는 높으나 낮은 이온 전도도를 나타내었다. 그러나 제조된 SSEBS막을 1M황산에 5hr정도 함침 후 water uptake의 측정결과 약 50%로 많은 증가가 이루어졌고 이온 전도도도  $3.2 \times 10^{-2}$  S/cm로 매우 높게 나타났다. 전기방사로 제조된 SSEBS막의 술폰화가 완전히 이루어 지지 않은 것으로 생각되고 1M황산 수용액에 함침 후에 많은 술폰화가 이루어져 높은 water uptake와 이온 전도도를 나타내는 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 전기방사를 이용하여 sulfonated-SEBS 양이온 교환막을 제조하고 그 특성을 알아보았다. 제조된 SSEBS의 막의 두께는  $90 \sim 110 \mu\text{m}$ 이었고, 섬유 직경은  $300 \sim 500 \text{nm}$ 이었다. 제조된 SSEBS막을 1M황산 수용액에 5 hr 담근 후 이온 전도도를 측정한 결과  $3.2 \times 10^{-2}$  S/cm로 매우 높게 나타났다. 이는 전기 방사를 통해 제조된 막은 많은 기공을 함유하여 충분한 물이 공급되기 때문에 계면 저항이 줄어 든 것으로 생각된다.

#### 감 사

본 연구는 교육인적자원부 BK21 사업지원으로 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] B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, J. Membr. Sci., 63-76, 225(2003)

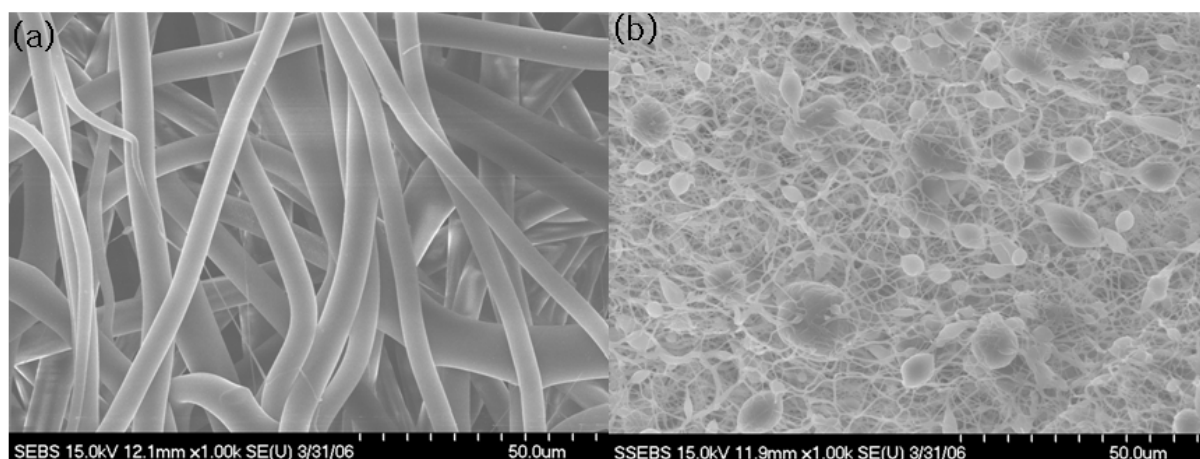


Fig. 1. SEM images of (a) electrospun SEBS fiber, and (b) SSEBS fibers.

Table 1. Proton conductivities various electrospun membranes.

	SEBS	SSEBS	SSEBS (immersion to 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> solution)
Ion conductivity	$5.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$	$5.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$	$3.2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$