

새로운 양성자 전도성 폴리아크릴막의 합성 및 특성 분석 Synthesis and Properties of New Proton-Conducting Polyacrylate

윤종복, 김혜경, 조주희, Gerhard Wegner*, 장혁

삼성종합기술원 MD Lab, *Max-Plank Institute of Polymer Research

Abstract:

In order to prepare the proton-conducting membrane with lower cost and higher ionic conductivity than commercialized one, the concept of incorporating the nitrogen acid to polymer backbone, is proposed. The synthesis, thermal, and temperature-variable impedance/electrical conductivity studies of poly (p-tolunesulfonylamido acrylate) are reported. This polymer can be prepared by reacting poly (acryloyl chloride) with p-tolunesulfonamide and cast into homogeneous membranes. Thermogravimetric analysis (TGA) shows that the polymer is thermally stable up to about 200°C and Differential scanning calorimetry (DSC) illustrates that the glass transition occur at around 67°C. The ionic conductivity measured by dielectric spectroscopy is in the range of 10^{-5} S/cm in dry atmosphere that it can be a candidate for the membrane of PEMFC or DMFC.

1. 서론

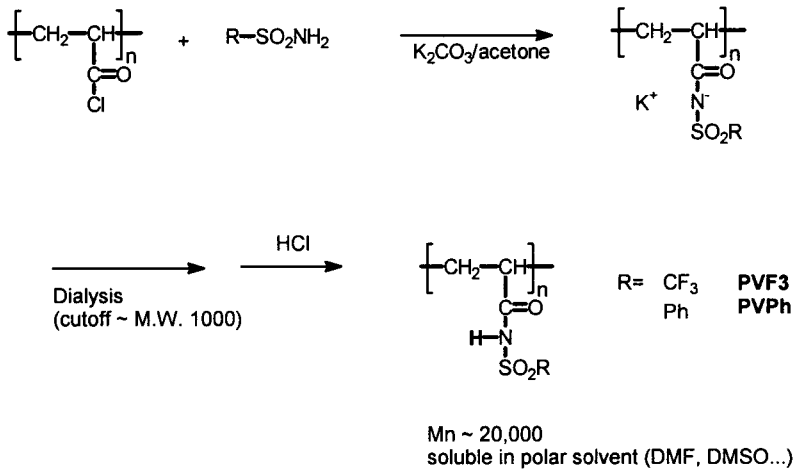
연료전지는 높은 전환효율과 낮은 오염원의 발생으로 인해 전기발전 등의 분야에서 가솔린등의 연소기관을 대체할 수 있는 유망한 기관이라 할 수 있다. 그 중에서도 고분자 전해질막 연료전지 (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)는 특히 이동성 전원으로 가장 확률높은 시도로서 여겨지고 있다. 그러나 이제까지 사용되고 있는 고분자 전해질막은 높은 습도조건을 요구하여 결과적으로 작동온도를 100도이하로 제한할 뿐 아니라 메탄올이나 수소에 투과성이 높기 때문에 연료효율을 낮게 하는 결과를 보여주는 단점을 가지고 있다. 따라서 이러한 상용화된 전해질막의 특성을 향상시키고 아울러 높은 제조가격을 낮추기 위한 많은 연구가 되어지고 있으며 본 연구도 그 중의 하나라고 할 수 있다.

제조가격을 낮추고 전도성과 같은 특성을 향상시키기 위해서 본 연구에서는 질소산 (nitrogen acid)를 고분자사슬에 결합하는 방법을 시도하였다. 합성된 고분자(PVPh)는 폴리아크릴계 유도체로서 높은 활성을 가진 양성자 주계기를 가지고 있을 뿐 아니라 손쉽게 제조가 가능한 장점이 있다. 이후로 그에 대한 합성 및 기타 특성에 대해 언급하고자 한다.

2. 실험방법

PVPh 의 합성은 scheme 1 과 같다. 폴리 (acryloyl chloride)와 톨루엔 술폰아미드를 $K_2CO_3/60$ 도 조건하에서 반응시킨 다음 분자량 1,000 cutoff 를 가지는 투석막(Aldrich, Dialysis tube)에 담가두어 저분자량을 없앤다음 염산수용액을 가하면 옅은 연두색을 가진 침전으로 얻을 수 있게 되었다.

NEW PROTON DONORS-nitrogen acid



Scheme 1. PVPh, PVF3 의 합성도

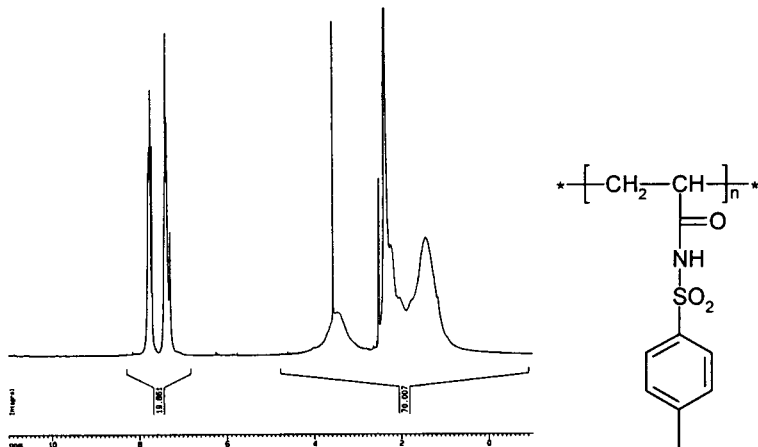


그림 1. PVPh 의 proton NMR 스펙트럼

위에서 얻어진 고분자의 이온전도도를 측정하기 위하여 우선 다음과 같은 방법을 이용하여 박막을 제조하였다. Acetone/dioxane 혼합용매에 위의 고분자를 녹인 다음 Teflon® membrane filter 를 이용하여 용액을 거른다. 그 다음 초음파처리를 이용하여 degassing 한 후 casting 하여 박막을 형성할 수 있었다. 얻어진 박막에 금을 전극으로써 양쪽면에 증착시킨다음 교류임피던스 측정방법을 이용, 이온전도도를 측정할 수 있었다

3. 결과 및 고찰

합성된 고분자는 여러 가지 분광방법에 의해서 그 구조를 확인할 수 있었다. 우선적으로 NMR 스펙트럼을 이용하여 PVPh 의 구조를 확인할 결과 그림과 같은 스펙트럼을 얻을 수 있었다. NMR 스펙트럼의 각각의 피크들이 고분자 구조와 잘 일치함을 확인할 수 있다. 폴리(acryloyl chloride)의 염화카보닐기가 거의 툴루엔술포아미드와 반응이 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

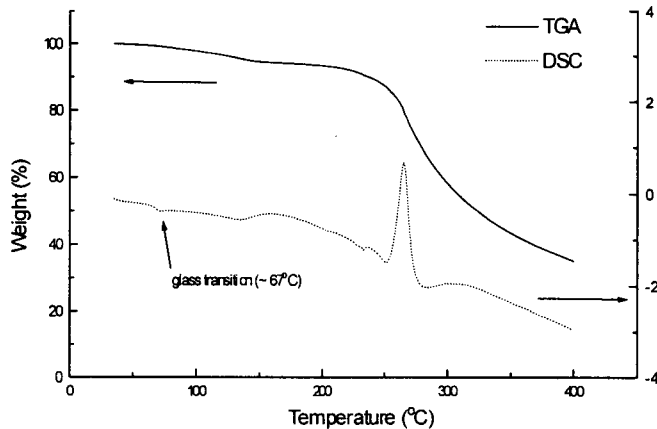


그림 2. PVPh 의 DSC 및 TGA 스펙트럼

본 연구에서 합성된 고분자의 열적 성질을 측정하기 위해서 TGA 와 DSC 를 이용하여 그 특성을 관측하였다. 그 결과 PVPh 의 경우 약 67 도 전후에서 유리전이현상이 일어나는 것이 관측되었다. 이 결과는 폴리아크릴산의 경우 약 108 도 정도에서 유리전이가 나타나는 것에 비할 때 약간 낮은 온도에서 고무상 상태로의 전이가 일어나는 것을 나타낸다. 이것은 PVPh 가 폴리아크릴산보다 더 거대한 측쇄사슬을 가지고 있는 사실에 기인한 것으로 보인다. TGA 스펙트럼에서는 질소기류 하에서 본 PVPh 가 약 200 도 전후까지는 안정한 상태로 있다는 것을 보여주고 있다.

합성된 PVPh 는 약간 연두색을 띤 무색의 가루형 고분자로서 아세톤 등의 용매에 녹인 후 casting 하면 수 마이크론에서 백 마이크론 사이 두께의 막을 얻을 수 있었다. 이렇게 해서 PVPh 막을 형성시킨 다음 이온전도도를 측정한 결과 그림 3 과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 상온에서는 상당히 낮은 이온전도도를 나타내던 것이 온도가 올라갈수록 점점 더 증가하는 현상을 보여줌을 관측할 수 있었다. 최대 약 10^{-5} S/cm 정도의 값을 확인할 수 있었고 습도가 낮은 건조환경 (Dry Nitrogen Purged Chamber) 에서 측정한 것을 가정하면 일반적인 가습조건에서 작동하는 PEMFC 혹은 DMFC 의 전해질막으로 사용 가능성을 확인할 수 있었다.

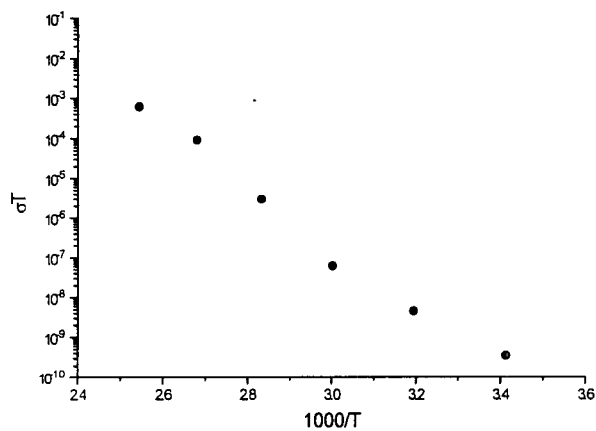


그림 3. 온도변화에 따른 이온전도도의 변화

4. 결론

질소산을 포함하는 새로운 양성자 전도성 고분자를 성공적으로 합성할 수 있었으며 그 특성이 측정되었다. 이 폴리아크릴계 고분자는 약 70 도 정도에서 유리전이 현상을 보였으며 열분석결과 질소기류하에서 200 도까지는 안정한 결과를 보여 주었다. 이온전도도를 건조대기환경에서 측정한 결과 약 $\sim 10^{-5}$ S/cm 정도를 보여주었다.

5. 참고문헌

- 1) M. Rikukawa, K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.* 25(2000) 1463-1502
- 2) D. S. In Watkins, L. J. M. J. Blomen, M. N. Mugerwa, *Fuel cell systems*. New York: Plenum Press, 1993, p493
- 3) D. D. DesMarteau, *J. Fluorine Chem.*, 72 (1995) 203-208