

고분자 연료전지를 위한 불소계 poly(arylene ether) 블록 공중합체 전해질막의 합성 및 특성연구

김 정훈^{1,*}, 유 민철^{1,2}, 장 봉준¹, 이 수복¹, 이 응택², 신 정규³

Preparation and characterization of poly(arylene ether sulfone) block copolymers with perfluorocyclobutane groups for fuel cell application

Jeong-Hoon Kim^{1,*}, Min-Chul Yoo^{1,2}, Bong-Jun Chang¹, Soo-Bok Lee¹, Yong-Taek Lee², Chong-Kyu Shin³

Key words : fuel cell membranes, sulfonated block copolymer, perfluorocyclobutane ring

Abstract : 연료전지용으로 많이 사용되는 전불소계 고분자인 Nafion[®]은 좋은 기계적, 화학적 안정성 및 높은 이온전도도에 불구하고 고가의 생산단가, 높은 메탄올 투과도, 그리고 MEA 재활용 문제 등으로 인해 상업적 응용에 제한이 있다. 본 연구는 불소그룹을 함유한 술폰화된 아릴렌이서계 블록 공중합체 고분자 전해질막의 제조 및 연료전지 특성에 관한 것이다. 이러한 고분자를 제조하기 위하여 양말단에 불소계 비닐기를 가지면서, 상온에서 술폰화 가능한 biphenyl계 단량체와 술폰화가 불가능한 sulfonyl계 단량체를 각각 합성하였으며, 이들로부터 다양한 물조성과 분자량을 갖는 올리고머를 포함한 일련의 perfluorocyclobutane기를 포함하는 블록 공중합체를 열적 고리화 부가중합을 사용하여 합성하였다. 제조된 블록 공중합체를 상온에서 술폰화제인 chlorosulfonic acid를 이용하여 선택적으로 후술폰화시켜 강산 이온기인 sulfonic acid를 블록 올리고머에 도입하였다. 합성된 고분자들의 연료전지 특성을 Nafion-115와 비교하였다. 술폰화가 되는 올리고머 블록의 비율 증가에 따라 이온교환능력이 증가하였고, 그에 따라 높은 함수율과 이온 전도도를 나타내었으며 건조 및 습윤 상태에서도 기계적 강도가 우수하였다. 최적화된 블록공중합체를 대상으로 MEA를 제조하여 연료전지 초기성능을 측정할 결과 Nafion과 유사한 전기화학적 성능을 나타내었다.

Nomenclature

MEA : membrane electrolyte assembly

1. 서 론

최근에 화학에너지를 전기화학반응에 의하여 연속적으로 직접 전기에너지로 변환시키는 방식인 연료전지의 중요성이 커질 것으로 기대하고 있다⁽¹⁾. 고분자 전해질형 연료전지(Polymer electrolyte fuel cell)는 다른 유형의 연료전지에 비해 에너지변환 특성과 전력밀도 특성이 우수하고 저온작동이 가능하며 기계적인 충격에 대한 안정성으로 자동차, 가정용 및 전자부품의 동력원으로 각광받고 있다⁽²⁾.

고분자 전해질막은 높은 이온전도성과 산화환

원에 대한 안정성, 높은 기계적인 강도 등이 요구되는데, 현재 불소계 이온교환막인 Dupont사의 Nafion[®] Asahi Chemical사의 Aciplex[®]등과 같은 불소계의 연료전지막들이 상용화 되어왔다. 하지만 불소계 고분자들은 높은 메탄올 투과현상, 높은 생산단가, 고온에서 탈수에 따른 이온전도도 저하 등의 문제점이 있다. 특히 유기용매에 녹지 않으며, 태울 경우 불화기체를 발생시키므로 사용 후에 폐기된 MEA에서 고가의 Pt 촉매, ACF Cloth, 전해질막 등의 회수 및 재활용이 어렵기 때문에

1) 한국화학연구원

E-mail : jhkimm@kriect.re.kr

Tel : (042)860-7513 Fax : (042)860-7604

2) 충남대학교 화학공학화

3) LG 화학

연료전지의 가격인하에 불리하다. 따라서 이러한 불소계막을 대체할 수 있는 새로운 막소재의 연구가 활발히 진행되고 있다^(3,4).

본 연구에서는 열고리화반응을 통해 내화확성이 우수한 perfluorocyclobutane (PFCB)기를 가진 아릴렌이서계 블록공중합체의 제조가 가능하도록 양 말단에 trifluorovinyl 그룹을 가지고 있으며, 동시에 상온에서 술폰화의 부가를 임의로 조절 가능한 arylene ether계 단량체들을 제조한 후에 이를 블록 공중합체로 제조한 후에 후술폰화를 시키는 방법으로 술폰화된 이온채널을 가지면서 동시에 기계적 강도, 내화확성, 바이너로서 사용가능성 등이 우수한 것으로 기대되는 불소계 블록 공중합체 고분자 전해질막을 제조하였다. 제조되어진 고분자막을 이용하여 함수율, 이온교환용량, 이온전도도, 메탄올 투과도 등 연료전지막으로서의 전기화학적 특성을 조사하였으며, 제조된 막을 대상으로 membrane electrolyte assembly (MEA)를 제조하여 연료전지의 특성평가를 하여 연료전지막으로서의 가능성을 알아보려고 하였다.

2. 실험

불소화된 PFCB기를 포함하는 biphenol계 두 단량체는 2단계를 거쳐 Fig.1 에서 보는 것과 같이 biphenol류 출발물질에서부터 합성되었다. 질소 분위기하에서 DMSO에 NaH와 biphenol류 출발물질을 주입한 후 1,2-dibromotetrafluoroethane를 15-35°C에서 dropping하여 aryl ether 화합물들을 합성하였다. 합성된 화합물들을 물에 침전시켜 DMSO를 제거한 후 hexane과 ethyl acetate를 전개 용매로 하여 column chromatography로 분리 정제하였다.

이렇게 생성된 화합물 1과 2는 각각 CH₃CN에 zinc granules와 24시간동안 환원 시켜 단량체 1과 2를 합성하였다. 단량체들은 centrifuge를 통해 salt와 불순물들을 분리한 후 hexane과 ethyl acetate를 전개 용매로 하여 column chromatography로 분리 정제하였다. 합성된 화합물 및 단량체들은 각각 ¹H-NMR, ¹⁹F-NMR을 통하여 분석하였다.

블록 공중합체들은 Fig.1 에서 보는 것과 같이 biphenyl 단량체 1을 열중합하여 올리고머 1을 제조한 후 diphenyl ether를 용매로 하여 각각 올리고머 1(biphenyl unit)과 단량체 2(sulfonyl unit)의 몰 조성을 변화시켜 225°C로 72시간동안 반응하여 제조되었다. 이렇게 제조된 블록 고분자들을 methanol에 침전시켜 여과 후 진공건조하여 정제하였고 ¹⁹F-NMR, GPC 등을 통하여 분석하였다.

제조된 조성이 다른 블록 고분자들의 술폰화 반응은 chlorosulfonic acid를 이용하여 술폰화하였다. 막의 제조는 DMAc에 용해시킨 후 film casting 하였으며, 메탄올 투과도, 이온교환능력, 이온전도도 등을 측정하였다.

술폰화 블록 고분자막을 이용하여 3cmx3cm, 5cmx5cm의 막면적을 가진 MEA를 제조하였고, 메탄올 연료전지와 수소연료전지의 초기성능전압 변화에 따른 전류밀도와 전력밀도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1 에서 보는 것과 같이 고분자를 제조하기 위하여 양 말단에 불소계 비닐기를 가지면서, 본 실험조건에서 술폰화 활성이 있는 biphenyl계 올리고머 단량체와 술폰화 활성이 없는 sulfonyl계 단량체들 각각 합성하였다. 물성이 뛰어난 다양한 물비를 갖는 부분 불소계 블록 공중합체를 열적 고리화 부가중합(thermal cycloaddition polymerization)으로 제조할 수 있었으며, ¹⁹F-NMR 등을 통해 확인하였다.

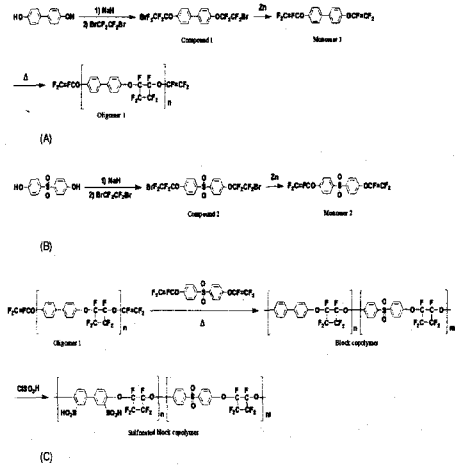


Fig. 1. Schematic representation of the preparation of the polymeric acid containing PFCB; (A) Synthesis of sulfonable oligomer, (B) Synthesis of non-sulfonable monomer, (C) preparation of sulfonated block copolymer

제조된 블록 공중합체를 상온에서 술폰화제인 chlorosulfonic acid를 이용하여 선택적으로 후술폰화시켜 강산 이온기인 sulfonic acid를 biphenyl 블록에 도입하였고, 합성된 고분자들의 연료전지 특성을 Nafion-115와 비교하여 Table.1과 Table.2에 나타내었다. Table.1에서 보는 것과 같이 술폰화가 되는 올리고머 블록의 비율증가에 따라 이온교환능력과 팽윤도가 증가하였고, 그에 따른 이온전도도 변화를 Table.2에 나타내었다.

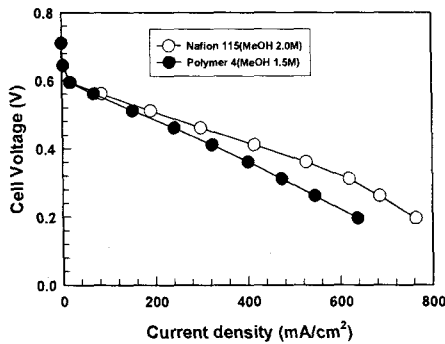
Table 1. Properties of sulfonated block copolymer membranes.

Sulfonated block copolymer	molar ratio (biphenyl oligomer:Sulfonyl monomer)	IEC (mmol/g)	Swelling ratio [L-Lo/Lo] (%)
polymer 1	6 : 4	2.29	64.0
polymer 2	5 : 5	1.82	47.1
polymer 4	3 : 7	1.30	11.0
polymer 5	2 : 8	0.57	4.0
Nafion-115	-	0.97	12.2

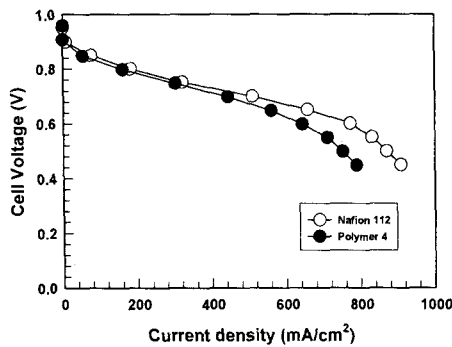
Table 2. Proton conductivities of sulfonated block copolymers at RH 100%

Sulfonated block copolymer	25°C (S/cm)	40°C (S/cm)	60°C (S/cm)	80°C (S/cm)
polymer 1	0.065	0.078	0.094	0.120
polymer 2	0.063	0.073	0.088	0.100
polymer 4	0.044	0.050	0.062	0.080
Nafion-115	0.052	0.065	0.086	0.107

술폰화도의 증가에 따라 건조 및 습윤 상태의 기계적 물성이 급격히 저하되는 호모폴리머와 달리 블록 공중합체는 팽윤도의 증가에도 MEA의 제조에 충분한 기계적 강도를 유지하였다. 최적화된 블록 공중합체를 대상으로 MEA를 제조하여 연료전지 초기성능을 측정된 결과 Nafion과 유사한 전기화학적 성능을 얻었으며 그 결과를 Fig.2에 나타내었다.



(A)



(B)

Fig. 2. Single cell performance test of Sulfonated block copolymer: (A) DMFC single cell performance test, (B) PEMFC single cell performance test.

4. 결론

본 연구에서는 불소화된 arylene ether계 블록 공중합체 고분자 전해질막의 합성 및 연료전지 특성에 대해 관찰하였다. 양 말단에 trifluorovinyl 그룹을 가지고 있으며, 동시에 상온에서 술폰화의 부가를 선택적으로 조절 가능한 arylene ether계

단량체들을 제조하였다. 이를 대상으로 올리고머의 제조를 거쳐 블록 공중합체를 제조하고 선택적인 후술폰화 반응을 통해 최종적으로 친수성블록과 소수성블록이 적절히 포함된 술폰화 블록 고분자를 합성하였다. 상온에서 술폰화 활성이 있는 biphenyl 올리고머 블록의 비율을 조절함으로써 술폰화제의 몰비를 고정하여 다양한 술폰화도를 갖는 블록 고분자를 합성하였다. 얻어진 고분자는 DMAc를 용매로 하여 얇은 필름의 형태로 제조되었다.

술폰화된 블록 고분자막의 연료전지 특성은 이온전도도와 이온교환능력, 팽윤도 등의 측정으로 확인할 수 있었다. 술폰화가 되는 올리고머 블록의 비율이 증가함에 따라 이온교환능력이 증가하였고, 그에 따른 팽윤도와 이온 전도도를 나타내었다. 이온전도도와 팽윤도가 최적화된 술폰화 블록 고분자막(3:7 monomer ratio)을 선택하여 메탄올연료전지 성능과 수소연료전지 성능을 측정된 결과 Nafion과 유사한 성능을 나타내었다. 본 실험에서는 술폰화제의 함량에 따라 연료전지특성이 영향을 받는다는 것을 확인할 수 있었고, 불소를 포함한 술폰화 블록 고분자는 술폰화도의 조절이 용이하여 높은 이온전도도와 건조 및 습윤 상태에서 좋은 기계적인 막물성을 나타내는 등 Nafion을 대체할 수 있는 새로운 연료전지막으로서의 가능성을 확인할 수 있었다.

후기

본 연구는 50 W급 DMFC개발을 위해 LG화학과 산자부 수소연료전지 사업단 및 에너지관리공단의 지원 아래 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

References

- [1] J. Stephens, "Fuel processing for fuel cell power systems", *Fuel Cells Bulletins.*, 12, 6 (1999).
- [2] R. K. Ahluwalia, X. Wang, A. Rousseau, and R. Kumar, "Fuel economy of hydrogen fuel cell vehicles", *J. Power Sources.*, 130, 192 (2004).
- [3] P. Staiti, F. Lufrano, A. S. Arico, E. Passalacqua, V. Antonucci, "Sulfonated polybenzimidazole membranes-preparation and physico-chemical characterization", *J. Membr. Sci.*, 188, 71 (2001).
- [4] J. P. Shin, B. J. Chang, J. H. Kim, S. B. Lee, and D. H. Suh, "Sulfonated polystyrene/PTFE composite membranes", *J. Membr. Sci.*, 251, 247 (2005).