

## 가교된 Poly(ether sulfone) copolymers 고분자 전해질 막의 제조 및 특성

허광범, 김형준\*, 김병식

동국대학교 화학공학과, 한국과학기술연구원 연료전지 연구단\*

### Synthesis and Characterization of Crosslinked PES for Polymer Electrolyte Membrane

Kwang Beom Heo, Hyoung-Jhun Kim\*, Byoung Sik Kim

Chemical Engineering Dongguk University<sup>1</sup>

Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology\*

#### 1. 서론

일반적으로 연료전지에서 많이 쓰이는 고분자전해질막(polymer electrolyte membrane)은 불소계고분자로서 대표적으로 Nafion을 들 수가 있다. 하지만 nafion과 같은 불소계 고분자 전해질은 가격이 비싸고 합성방법이 까다로울 뿐만 아니라 80°C이상에서는 급격한 성능저하와 함께 물성이 떨어지는 모습을 나타내고 있다. 따라서 이러한 단점을 보완하기 위하여 좀 더 가격이 저렴하고 합성방법이 용이하며 물성을 높이기 위하여 다양한 hydrocarbon 계열(PES, PEI, PEC 등)의 고분자 전해질을 개발하려고 하는 연구가 많이 진행되어져 왔다. 하지만 대부분의 Hydrocarbon은 높은 함수율로 인한 치수안전성이 떨어지며 낮은 습도에서는 불소계고분자전해질보다 수소이온전도도가 현저히 떨어지는 결과를 보여주고 있다. 이를 보완하기 위한 방법으로 pore filling, 가교에 의한 치수안전성 도모, 상분리를 이용한 수소이온전도도의 향상 등 다양한 연구가 이루어 지고 있다.

#### 2. 이론

현재 개발되어진 대부분의 고분자전해질막(PEM)은 높은 proton conductivity를 갖는 경우 기계적 강도와 열적 안전성이 낮아지고 반대로 높은 기계적 강도와 열적 안전성을 갖는 경우에는 낮은 conductivity를 나

타내고 있다. 이는 고분자사슬의 술폰화도에 따라 달라지는데 일반적으로 높은 술폰화도를 갖는 경우 소수성 고분자 주사슬과 친수성 술폰산 간의 상분리로 인한 과도한 팽윤이 일어나게 된다. 과도한 팽윤은 소수성 부분의 모폴로지 붕괴를 유발하고 이로 인하여 고분자전해질의 분해를 일으키게 된다. 이러한 문제점을 보완하기 위하여 본 연구에서는 vinyl기를 포함하는 PES를 UV를 이용하여 가교시키고 이를 통해 고분자의 기계적 강도와 수화안정성을 높이는 동시에 술폰화도를 높인 고분자전해질막을 개발하였다.

### 3. 실험

Sulfonated poly(ether sulfone)은 4,4'-dihydroxystilbene, 4-fluorophenyl sulfone, hydroquinone 2-potassium sulfonate를 다양한 비율로 혼합하여 solution중합을 하였다. 중합된 Sulfonated PESs는 광개시제를 첨가하여 유리판위에 casting을 하고 UV를 조사함으로써 가교를 진행시켰다. 합성된 각각의 고분자전해질막들은 FTIR, NMR, TGA 등을 사용하여 특성분석을 하였고 그에 따른 수소이온 전도도를 측정하였다.

### 4. 결과 및 토론

합성된 Sulfonated PESs의 구조는 Figure 1과 같으며 4-fluorophenyl sulfone과 4,4'-dihydroxystilbene의 비율을 조절하여 술폰화도를 조절하였다.

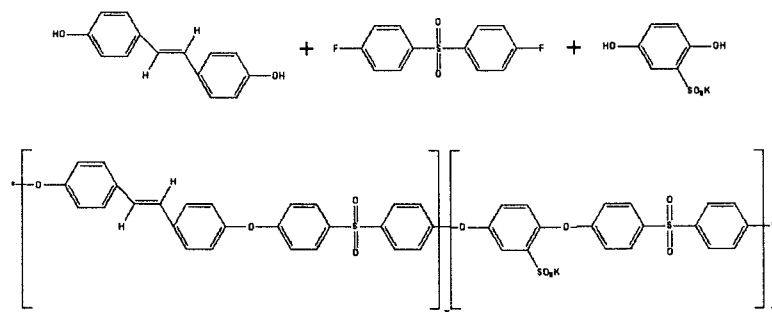


Fig 1. Scheme of sulfonated poly(ether sulfone) copolymer (PESs)

Figure 2에는 각각의 PESs에 대한  $^1\text{H-NMR}$ 에 대한 결과를 나타내고 있으며 PES 60, 70, 90은 polymer backbone에 hydroquinone 2-potassium sulfonate(HPS)의 비율을 나타낸다. 그림에서 7.85ppm 부근의 피크를 보면 HPS의 비율이 증가할수록 점점 감소하는 모습을 볼 수 있다. 이는 고분자

backbone내에  $-CH=CH-$  그룹의 비율이 감소하기 때문에 나타난 것으로 보인다. Figure 3에는 PES 70에 UV를 조사하여 가교시킨 c-PES 70의 FTIR 결과를 나타내었다. 흡수피크  $956\text{cm}^{-1}$  을 보면 가교후 줄어드는 모습을 볼 수 있는데 이는  $-CH=CH-$ 의 흡수피크 위치로서 UV 조사후 vinyl기가 라디칼을 형성하고 형성된 라디칼에 의하여 다른 고분자체인과 가교되었기 때문에 나타난 것으로 보인다.

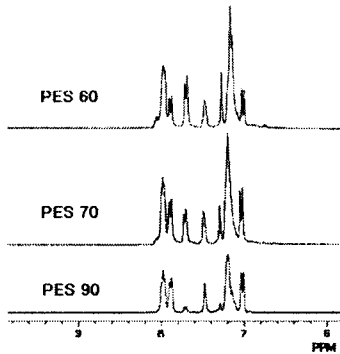


Figure 2.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PESs

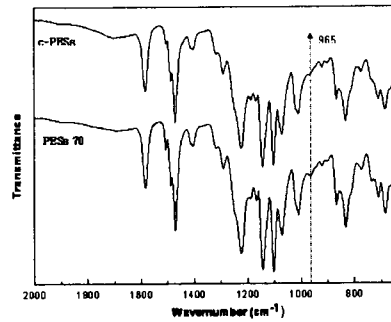


Figure 3. FTIR spectrum of PES 70 and c-PES 70

가교된 각각의 고분자전해질막의 수소이온전도도와 solubility를 측정 한 결과는 table 1에 나타내었다.

Table 1. Composition and properties of crosslinked PESs(c-PESs)

Polymers	Ratio in PESs	Ratio in PESs	Solubility <sup>a</sup>	Conductivity (S cm <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
c-PES 90	0.1	0.9	O	-
c-PES 70	0.3	0.7	X	0.15
c-PES 60	0.4	0.6	X	0.8

<sup>a</sup> Ratio in PESs

<sup>b</sup> Solubility in boiling water

\* Room Temperature at 100%RH

술폰화도가 높을수록 수소이온전도도는 증가하였으나 c-PES 90의 경우에는 높은 술폰화도에 의하여 물에 잘 녹는 특성으로 인하여 수소이온전도도를 측정하지 않았다. c-PES 70의 경우에는 nafion보다 높은 수소이온 전도도를 나타내었다.

## 5. 참고문헌

1. T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, *Solid State Ionics* 106, 219-225 (1998)
2. H. Ghassemi, J.E. McGrath, *Polymer* 45, 5847-5854 (2004)
3. M. Ueda, H. Toyota, T. Ouchi, J. Sugiyama, K. Yonetake, T. Masuko, T. Teramono, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.* 31, 853-858 (1993)
4. P. Xing, G.P. Robertson, M.D. Guiver, S.D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, *J. Membr. Sci.* 229, 95-106 (2004)
5. M. Gil, X. Ji, X. Li, H. Na, J.E. Hampsey, Y. Lu, *J. Membr. Sci.* 234, 75-81 (2004)
6. Y.S. Kim, B. Einsla, M. Sankir, W. Harrison, B. S. Pivovar, *Polymer* 47, 4026-4035 (2006)
7. N.N. Krishnan, H.-J. Kim, M. Prasanna, E. Cho, E.-M. Shin, S.-Y. Lee, I.-H. Oh, S.-A. Hong, T.-H. Lim, *J. Power Sources* 158, 1246-1250 (2006)
8. H.-J. Kim, N. N. Krishnan, S.-Y. Lee, S.-Y. Hwang, D.-J. Kim, K.-J. Jeong, J.-K. Lee, E. Cho, J.-Y. Lee, J.-H. Han, H.-Y. Ha, T.-H. Lim, *J. Power Sources* 160, 353-358 (2006)
9. D. Serguei, Mikhailenka, K. Wang, S. Kaliaguine, P. Xing, P. G. Robertson, M. D. Guiver, *J. Membr. Sci.* 233, 93-99 (2004)
10. Y. Liu, J.Y. Lee, L. Hong, *J. Power Sources* 129, 303-311 (2004)
11. C. Decker, T.N.T. Viet, *Macromol. Chem. Phys.* 200, 358-367 (1999)
12. M. Doytcheva, R. Stamenova, V. Zvetkov, C.B. Tsvetanov, *Polymer* 39, 6715-6721 (1998)
13. J. Chen, M. Asano, T. Yamaki, M. Yoshida, *J. Power Sources*, 158, 69-77 (2006)
14. S.L. Chen, J. B. Benziger, S.B. Bocarsly, T. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 7701-7705 (2005)
15. S. Zhong, X. Cui, H. Cai, T. Fu, C. Zhao, H. Na, *J. Power Sources* 164, 65-72 (2007)
16. J. J. Sumner, S. E. Creager, J. J. Ma, D. D. DesMarteau, *J. Electrochem. Soc.* 145, 107-109 (1998)
17. C. Gao, A. S. Hay, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 33, 2731-2739 (1995)
18. F. Wang, M. Hickner, Y.S. Kim, T.A. Zawodzinski, J.E. McGrath, *J. Membr. Sci.* 197, 231-242 (2002)
19. C. H. Lin, J. M. Huang, C.S. Wang, *Polymer* 43, 2959-2967 (2002)