

## 술포화 폴리아릴렌에테르술포 구조를 가진 소수성-친수성 블록공중합체 연료전지용 고분자 전해질막

\*박 지영<sup>1)</sup>, 최 중호<sup>2)</sup>, 김 형중<sup>3)</sup>, \*\*홍 영택<sup>1)</sup>

### Proton Exchange Membrane from Hydrophobic-hydrophilic Block Copolymers based on Sulfonated Poly(arylene ether sulfone) in Fuel Cells

\*Ji-young Park, Jong-Ho Choi, Hyung Joong Kim, \*\*Young Taik Hong

**Abstract** : 술포화 폴리아릴렌에테르술포 공중합체를 기본구조로 한, 6F OH를 알코올 단량체로 사용하여 블록 공중합체를 직접 중합법으로 합성하였다. 이때 각각의 소수성-친수성 소중합체들은 동일한 분자량을 이용하여 합성했으며 그때의 두 소중합체의 몰비는 1:1로 하여 블록 공중합체의 술포화도를 50%로 고정하였다. N-메틸-2피롤리돈(NMP) 용매 상에서 연료전지용 고분자 전해질 막을 제조하여 이온 전도도 및 메탄올 투과도등의 측정을 통하여 최종 블록 공중합체 전해질 막의 기본 특성을 파악했다. 소수성-친수성 소중합체의 분자량을 조절함에 따라 최종 전해질 막의 이온 전도도를 향상시킬 수 있음이 확인되었고, 연료전지 성능 테스트 결과에서도 나피온(Nafion 115)과 비슷한 성능을 보였다.

**Key words** : 수소이온전도도, 블록 고분자, 연료전지

## 1. 서론

현재 가장 널리 알려진 연료전지용 막으로 과불소계 이온교환막인 Dupont사의 나피온(Nafion)이라고 말 할 수 있다. 나피온은 이온 전도성이 우수하고 화학적 안정성 및 기계적 특성이 뛰어나지만 직접메탄올 연료전지에 사용하였을 경우 과불소계 폴리머들은 높은 가격, 메탄올 투과 현상 등의 단점이 노출되었다. 이런 단점들을 보완하기 위해 과불소계 고분자보다 값이 싸고 다양한 종류의 물질들이 이용 가능한 탄화수소계 고분자 막들이 각광 받아오고 있다. 본 연구에서는 이런 탄화수소계 고분자들의 특성을 살려 술포화 폴리아릴렌에테르술포를 기본 구조로 하며 소수성-친수성 소중합체의 분자량을 조절한 다양한 길이의 블록 고분자들을 제조한 뒤 연료전지에서 요구하는 특성에 관해 논하고 나피온 막과 비교하여 연료전지로서의 성능을 분석하였다.<sup>1-2)</sup>

## 2. 실험

4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphenol (6F-OH), 4,4' -difluorodiphenyl (DFDPS), 3,3' -disulfonated 4,4' -difluorodiphenyl sulfone (SDFDPS)로부터 친핵성 치환반응을 통하여 술포화도 50%로 고정되어진, 술포화 폴리아릴렌에테르술포를 기본 구조로 한 블록 공중합체를 제조하고, 이로부터 균일한 두께의 막을 성형하였다. 제조되어진 막은 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액 상에서 2시간 동안 산 처리 시킴으로써 연료전지로서의 적용이 가능한 블록 공중합체 연료전지용 고분자 전해질 막을 얻었다.

- 1) 한국화학연구원, 에너지소재센터  
E-mail : jypark@kriict.re.kr  
Tel : (042)860-7194 Fax : (042)860-7237
- 2) 경일대학교, 신재생에너지학과  
E-mail : jchoi@kiu.ac.kr  
Tel : (053)850-7184 Fax : (053)850-7613
- 3) 공주대학교, 고분자공학과  
E-mail : hyungjk@kongju.ac.kr  
Tel : (041)850-8678 Fax : (041)568-5776
- 4) 한국화학연구원, 에너지소재센터  
E-mail : ythong@kriict.re.kr  
Tel : (042)860-7292 Fax : (042)860-7237

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 연료전지의 큰 성능 저하 없이 물 흡수율 또는 메탄올 투과도등의 성질을 향상시키는 것을 목적으로 하여 블록 공중합체를 제조했다. 제조되어진 블록 공중합체를 이용하여 수소이온 전도성 고분자 전해질 막을 얻었으며 AFM을 통한 phase image 확인, 수소이온전도도, 메탄올 투과도 및 열적 특성등을 측정하여 여러 가지 물성을 비교분석 하였다. 또한 본 연구를 통해 제조되어진 고분자 전해질 막을 연료전지에 적용하기 위하여 MEA를 제조하고 단위전지 특성을 측정했으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) AFM phase image 분석을 통해 블록 공중합체를 이루고 있는 소수성 부분과 친수성 부분 사이의 미세 상 분리(phase separation) 현상을 뚜렷하게 관찰했다.

2) 소수성 소중합체와 친수성 소중합체의 분자량을 5, 10, 15, 20 kg/mol로 증가시켜 1:1 몰비로 공중합 되어진 결과, 고분자 전해질 막으로 이용했을 경우 수소이온전도도의 큰 감소 없이 낮은 물 흡수율과 메탄올 투과도를 얻을 수 있었다. 이것은 AFM image로 확인했듯이 소수성 채널과 친수성 채널끼리의 응집(agggregation) 현상으로 인한 동종 작용기간의 미세 상 분리 현상으로 좀 더 효과적으로 물의 흡수와 메탄올의 투과를 억제시킨다고 볼 수 있다.

3) 블록 공중합 되어진 고분자막을 산처리하여 전해질 막으로써 연료전지에 적용한 경우에는 나피온 115보다 비슷하거나 우수한 연료전지 성능을 보였다. 앞서 연구되어진 낮은 물 흡수율과 메탄올 투과도를 고려했을때 본 연구에서 제조되어진 수소이온 전도성 고분자 전해질 막은 연료전지 전해질 막으로써 충분히 응용이 가능하다고 판단된다.

Table 1 Inherent viscosity of block copolymers

Polymer (hydrophobic/hydrophilic)	Inherent viscosity (dl/g)
5/5K	1.1
10/10K	1.2
15/15K	1.3
20/20K	1.3
30/30K	1.3

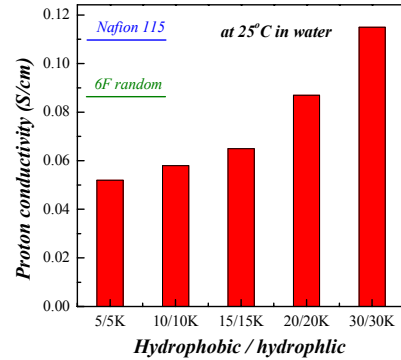


Fig. 1 Proton conductivity of block copolymer series, 6F random and Nafion 115

### References

- [1] Jung, J., 2006, "Preparation and Characterization of the H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-doped Sulfonated Poly(aryl ether benzimidazole) Membrane for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell" Membrane Journal, Vol. 16, No.4, pp. 276-285.
- [2] Jung, Y. G., 2006, "A Study on the Preparation and Characterization of Sulfonated PS/PVdF Composite Membranes" Membrane Journal, Vol. 16, No.4, pp. 286-293.