

## 연료 전지용 소수성/친수성 랜덤 멀티블록 공중합체의 합성과 특성

★최 규범<sup>1)</sup>, 김 상언<sup>2)</sup>, 김 영준<sup>3)</sup>, ★★홍 영택<sup>4)</sup>

### Synthesis and Property of Hydrophilic-Hydrophobic Random Multiblock Poly(ether sulfone)s as Polyelectrolytes for Fuel Cell Application

\*Kyu Buem Choi, Sang Un Kim, Young Jun Kim, \*\*Young Taik Hong

**Abstract** : 고분자 전해질막으로 사용할 수 있는 소수성/친수성 랜덤 멀티블록 공중합체를 합성하였다. 공중합체는 수산화기를 각 말단에 가지고 있는 소수성 올리고머, 친수성 올리고머 및 반응성이 좋은 커플링 단량체로 친핵성 치환 반응을 활용하여 합성 하였다. 높은 반응성의 커플링 단량체의 존재로 비교적 낮은 온도에서 합성이 됨으로서 고온에서의 에테르-에테르 교환반응에 의한 랜덤화를 억제할 수 있었으며, 높은 중합도의 공중합체를 합성 할 수 있었다. 각 수산화기로 같은 말단으로 조정된 올리고머는 투입 비율의 조정으로 쉽게 이온교환용량을 조정할 수 있었다. 솔루션 캐스팅 방법으로 강도를 가지고 잘 휘어지며 투명한 전해질막을 제조할 수 있었다. 전해질막은 이온전도도, 물흡수율, 부피 변화율, 연료 투과성 등의 측정이 되었다.

**Key words** : 연료 전지, 멀티블록 공중합체, 고분자 전해질막

## 1. 서 론

연료전지는 기존의 에너지 변환 방식과는 달리 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환함으로써 고효율, 고출력, 무공해 및 무소음의 특징을 갖는 열병합 발전 시스템이며, 공해물질의 배출이 거의 없는 환경 친화적 설비라는 면에서 그 중요성이 점점 커지고 있다. 연료전지 시스템은 앞으로 예상되는 급격한 전력 및 에너지 소비 증가에 따른 에너지 고갈과 점점 더 심각해지는 환경문제를 해결할 수 있는 청정에너지원으로서 부각되고 있다.

그 종류는 용융탄산염 연료전지, 고체산화물 연료전지, 인산염 연료전지, 알카라인 연료전지, 수소이온 교환막 연료전지, 직접 메탄올 연료전지 등이 있다. 본 연구에서는 높은 에너지 효율, 부식성 액체가 없는 안전한 고체 전해질로서 작동이 가능한 수소이온 교환막 연료전지와 직접 메탄올 연료전지의 핵심 재료인 고분자 전해질막에 대한 내용이다. 고분자 전해질막을 사용하는 연료 전지는 낮은 작동온도 및 신속한 시동, 긴 수명, 제작 용이성, 다양한 재료 선택의 장점으로 자동차 동력기관, 휴대용 전원 등에 활용도가 높다. 현재는 불소계 전해질막(Nafion 등)이 가장 많이 쓰이고 있으나 비교적 낮은 작동온도와 비싼 가격 등의 단점을 가지고 있다.<sup>(1)</sup> 이를 대체할 수 있는 탄화수소계 전해질막에 대한 연구가 활발히 진행되어지고

있다.<sup>(2)</sup> 탄화수소계 전해질막은 비교적 제조가 용이하고 높은 온도에서도 비교적 안정적인 물리 화학적 특성을 나타내는 장점이 있다.

본 연구에서는 연료전지용 전해질막의 개발 초점을 고분자 디자인에 의한 성능 개선에 목적을 두었으며, 그것을 위해 부분 불소화된 탄화수소계 소수성/친수성 멀티블록 공중합체를 합성하여 전해질막을 만들었다.<sup>(3,4)</sup> 이때 가격이 싸고 기존 불소계보다 성능 가동 범위를 높이기 위해 탄화수소계 방향족 폴리머를 적용하였으며, 삼상 계면의 더욱 좋은 효과를 보기위해 부분 불소계를 사용하였다. 또, 나노 사이즈의 상분리 현상으로서 이온 전도도와 강도를 높이고 연료 투과도를 낮추며 저가습 상태에서도 작동 가능한 멀티블록 공중합체를 적용하였다. 합성 방법으로는 에테르-에테르

- 1) 한국화학연구원, 에너지소재연구센터  
E-mail : kbchoi@kriect.re.kr  
Tel : (042)860-7308 Fax : (042)860-7237
- 2) 한국화학연구원, 에너지소재연구센터  
E-mail : sukim@kriect.re.kr  
Tel : (042)860-7309 Fax : (042)860-7237
- 3) 성균관대학교, 화학공학과  
E-mail : youngkim@skku.ac.kr  
Tel : (031)290-7317 Fax : (031)290-5829
- 4) 한국화학연구원, 에너지소재연구센터  
E-mail : ythong@kriect.re.kr  
Tel : (042)860-7292 Fax : (042)860-7237

(ether-ether) 교환반응의 억제를 위해 반응성이 좋은 커플링제를 이용하여 친핵성 치환으로 반응하였다.

위에 합성 고분자의 광학적 특성, 분자량, 열적 특성, 물리적 강도를 측정했으며, 전해질막 특성으로서 수소 이온 전도도, 메탄올 투과도 등을 측정하였다.

## 2. 실험

4,4'-difluorodiphenylsulfone (DFDPS), 3,3'-disulfonated-4,4'-difluorodiphenylsulfone (SDFDPS) 및 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)-hexafluoropropane (BHHP)로부터 친핵성 방향족 치환반응을 통하여 각각의 수산화기를 말단으로 갖는 소수성 올리고머와 친수성 올리고머를 합성하였다. 그리고, 각각의 올리고머와 커플링 단량체 (Decafluorobiphenyl)로부터 소수성/친수성 멀티블럭 공중합체를 합성하였다. 이때 소수성 올리고머와 친수성 올리고머의 투입비를 조절함으로써 이온교환 용량을 조절하였다. 탈이온수에 침전을 잡아 2번 세척 후 24시간 동안 80 °C 에서 건조하였다.

전해질 막은 위 공중합체를 솔루션 캐스팅 방법으로 얻었으며, 낮은 농도의  $H_2SO_4$  수용액 상에서 술폰화시킴으로써 연료 전지용 소수성/친수성 랜덤 멀티블럭 전해질 막을 제조하였다.

## 3. 결과 및 고찰

친수성 올리고머와 소수성 올리고머가 친핵성 치환 반응을 통하여 적당한 분자량으로 조절되었음을 Inherent viscosity와  $^1H$ -NMR을 통하여 알 수 있었다. 각각의 올리고머와 커플링 단량체를 통하여 소수성/친수성 멀티블럭 공중합체가 합성되었음을  $^1H$ -NMR,  $^{19}F$ -NMR 및 IR 로서 확인할 수 있었으며, 제조된 공중합체의 열적 특성은 TGA와 DSC로서 확인할 수 있었다.

제조된 전해질 막의 각 이온 교환 용량 별 이온전도도, 물 흡수율 및 부피 변화율 등의 특성을 확인할 수 있었다. 이때, 약 2.0 (meq./g) 이상의 이온교환용량을 갖는 공중합체는 물흡수율이 급격히 증가함에 따라 강도가 급격히 낮아져 연료전지용 전해질 막으로서 적합하지 않았다.

습도별 이온전도도 측정을 통하여 기존의 탄화수소계 랜덤 공중합체 보다 제조된 공중합체가 낮은 상대 습도 상에서 더 좋은 성능을 보임을 알 수 있었으며[Fig.1], 메탄올 투과도 측정을 통하여 기존의 탄화수소계 랜덤 공중합체 보다 높은 이온전도도에서 낮은 투과도를 보이는 이온교환용량의 블럭 공중합체를 찾을 수 있었다.[Fig.2]

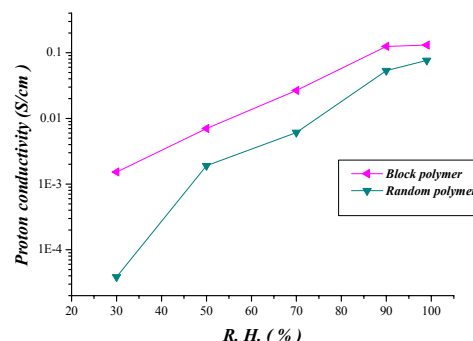


Fig. 1 블럭 공중합체와 랜덤 공중합체의 상대습도별 이온전도도 비교 (65 °C)

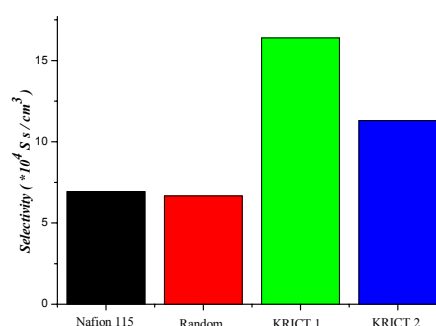


Fig. 2 블럭 공중합체, 랜덤 공중합체, 및 Nafion의 선택성 비교

## References

- [1] R. Souzy, B. Ameduri, "Functional fluoropolymers for fuel cell membranes", Progress in Polymer Science, Vol. 30, No 6, pp. 644-687, 2005.
- [2] F. Wang, M. Hickner, Q. Ji, W. Harrison, J. Mechem, T. A. Zawodzinski, J. E. McGrath, "Synthesis of highly sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers via direct polymerization", Macromolecular Symposia, Vol. 175, No. 1, pp. 387-396, 2001.
- [3] H. S. Lee, A. Roy, O. Lane, S. Dunn, J. E. McGrath, "Hydrophilic-hydrophobic multiblock copolymers based on poly(arylene ether sulfone) via low-temperature coupling reactions for proton exchange membrane fuel cells", Polymer, Vol. 49, No. 3, pp. 715-723, 2008.
- [4] K. Nakabayashi, K. Matsumoto, M. Ueda, "Synthesis and properties of sulfonated multiblock copoly(ether sulfone)s by a chain extender", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Vol. 46, No. 12, pp. 3947-3957, 2008.