

## 연료전지를 위한 술폰화된 Perfluorocyclobutyl Biphenylene 고분자 전해질막

유민철\*\*\* · 장봉준\* · 김정훈\*† · 이수복\* · 이용택\*\*

\*한국화학연구원 계면재료공정팀, \*\*충남대학교 화학공학과  
(2005년 12월 7일 접수, 2005년 12월 15일 채택)

### Sulfonated Perfluorocyclobutyl Biphenylene Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells

Min-Chul Yoo\*\*\*, Bong-Jun Chang\*, Jeong-Hoon Kim\*†, Soo-Bok Lee\*, and Yong-Taek Lee\*\*

\*Interface Materials & Eng. Lab. Division of Advanced Chemical Technology, Korea Research Institute of Chemical Technology

\*\*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Gung-dong, Yuseong-ku, Daejeon 305-764, Korea

(Received December 7, 2005, Accepted December 15, 2005)

**요약:** 본 연구는 연료전지에 적용 가능한 술폰화된 고분자 이온교환막 개발에 관한 것으로, perfluorocyclobutane ring (PFCB)을 함유한 4,4'-biphenylene perfluorocyclobutyl ether 고분자를 합성하여 이를 술폰화제인 chlorosulfonic acid (CSA)와 용매인 dichloromethane (DCC) 혼합용액을 사용하여 후술폰화시킴으로써 PFCB기를 함유한 술폰화된 biphenylene 고분자 막을 제조하였다. 술폰화된 고분자의 제조시 biphenylene perfluorocyclobutyl ether 고분자와 CSA의 몰비를 각각 1:1, 1:2, 1:3, 1:4로 변화시켜주어 다양한 술폰산기의 함량을 갖는 이온교환막을 제조할 수 있었다. 합성된 화합물과 고분자는 NMR과 GPC를 통해서 분석 및 확인하였고, 술폰화된 막을 이용하여 술폰산기의 함량 변화에 따른 술폰화도, 이온교환용량, 함수율, 이온전도도 등을 측정하였다. 측정 결과, 술폰화도가 증가함에 따라 이온전도도, 이온교환용량 및 함수율이 연속적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

**Abstract:** A PFCB-containing biphenylene ether polymer was synthesized and sulfonated using chlorosulfonic acid and then cast into membranes from their solutions for fuel cell applications. Sulfonation reactions were carried out by changing the molar ratio of chlorosulfonic acid and the PFCB-containing biphenylene ether polymer under fixed time and temperature. The resulting sulfonated polymers showed different sulfonation degree (SD), ion exchange capacity (IEC), and water uptake. With the increment of the content of chlorosulfonic acid, the SD, IEC, water uptake of the sulfonated polymer membranes increased. The ion conductivity of the sulfonated PFCB-containing biphenylene ether polymers was compared with that of Nafion 115.

**Keywords:** sulfonated polymer electrolyte membrane, biphenylene ether polymer, perfluorocyclobutane ring, fuel cell

### 1. 서론

최근에 휴대용 소형 장치에 대한 소비자의 수요가 크게 증가하고 있으며 그에 따른 긴 수명과 높은 에너지 밀도를 가진 휴대용 전원장치를 원하고 있다. 이들 전원 중 하나로써 화학에너지를 전기화학반응에 의하여 연속적으로 직접 전기에너지로 변환시키는 방식인 연료전지의 중요성이 커질 것으로 기대하고 있다[1,2].

자동차 및 운송 산업에서도 무공해 대체 연료 에너지에 많은 관심이 모아지고 있으며 여러 회사와 나라들이 자동차 산업의 미래를 위해 많은 연구를 진행 중이다[3].

연료전지는 운전온도와 전해질의 종류에 따라 인산형, 용융탄산염형, 고체산화물형, 고분자전해질형, 직접메탄올형 연료전지로 크게 구분할 수 있다[4]. 그중에서도 고분자 전해질형 연료전지(Polymer electrolyte fuel cell)는 다른 형태의 연료전지에 비해 환경 친화적이고 에너지변환과 전력밀도 특성이 높고 저온에서 화

†주저자(e-mail : jhoonkim@kriect.re.kr)

학적/기계적 안정성이 우수하여 여러 분야의 전원장치로 각광을 받고 있다[5].

현재 전불소계(fully fluorinated) 이온교환막인 Dupont사의 'Nafion<sup>®</sup>', Asahi Chemical사의 Aciplex<sup>®</sup>, Asahi Glass사의 Flemion<sup>®</sup> 그리고 Dow 등이 이러한 요건을 충족하여 상용화되었다[6-8]. 그러나 전불소계 이온교환막은 메탄올 크로스오버, 불소계 고분자의 높은 가격, 고온에서 수분 함유량의 감소로 인한 이온전도도 및 화학적 안정성 감소 등의 문제점을 가지고 있기 때문에 과불소계 막을 대체하려는 연구가 활발히 진행되고 있다[9-14]. 이러한 연구 분야에서 부분 불소 탄화수소계 고분자막은 전불소계 전해질막에 비해 가격을 낮출 수 있고, 탄화수소계 고분자막의 단점인 내산화환원성, 지나친 친수성 이온기의 부가로 인한 과도한 팽윤도에 따른 기계적 막물성 저하 등을 개선할 수 있는 장점을 가지고 있다. 따라서 부분적인 불소화 혹은 불소를 포함하지 않는 고분자 전해질막에 대한 연구가 많은 문헌상에 보고되고 있고[15,16], 고분자의 화학적 개질 혹은 술폰화된 단량체로부터의 고분자 중합 및 술폰화제를 이용한 후처리 등을 통해 이온기가 도입된 고분자 전해질막을 개발하려는 시도가 이루어지고 있다[17,18].

이러한 관점에서의 본 연구는 기계적강도와 열적/화학적 안정성이 우수한 perfluorocyclobutane ring (PFCB)을 함유하는 부분 불소계 고분자를 제조하여 이를 술폰화해 연료전지 고분자막으로서의 가능성을 알아보고자 하였다. 술폰화 반응시 다른 술폰화제 농도를 적용하여 다양한 술폰화도를 갖는 고분자를 제조하였고, 제막 후 막의 이온교환용량, 함수율, 술폰화도 및 이온전도도 등을 확인하여 막의 전기화학적 특성에 대해 알아보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료

본 연구에서 사용한 시약은 술폰화제인 chlorosulfonic acid (99%)를 제외하고 모두 Aldrich에서 구입하였다. NaH는 미네랄 오일에 60%로 분산된 입자를 사용하였다. 반응용매인 DMSO와 CH<sub>3</sub>CN 그리고 diphenyl ether는 질소분위기에서 CaH<sub>2</sub>와 함께 환류시켜 증류하였다. zinc (granule, 20 mesh, 99.8+%)는 0.1 M 염산 수용액으로 활성화된 후 물과 아세톤으로 수차례 세척

후 100°C에서 하루 동안 진공건조하였다. 그 외 다른 시약 및 용매 등은 정제없이 사용하였다.

### 2.2. 측정장비

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra (<sup>1</sup>H-NMR and <sup>19</sup>F-NMR)는 Bruker DRX-300 FT-NMR Spectrometer를 이용해서 얻었으며, 이로부터 합성이 성공적으로 이루어졌는지 여부를 확인하였다. Gel permeation chromatography (GPC) (Waters 2690)를 이용하여 고분자의 분자량을 확인하였으며, Orion 720A pH/ISE meter를 이용하여 고분자막의 이온교환용량을 측정하였다. LCR tester (Reactance Capacitor Resistor Tester, Hioki 3532-50) hitester impedance analyzer를 이용하여 고분자막의 이온전도도를 측정하였다.

### 2.3. PFCB를 함유하는 Biphenylene 고분자의 합성

#### 2.3.1. 4,4'-bis(2-bromotetrafluoroethoxy)biphenyl의 제조(화합물 1)

질소분위기하에서 DMSO 400 mL에 NaH 4.8 g (0.2 mol)을 주입한 후 4,4'-biphenol 18.6 g (0.1 mol)을 천천히 넣어주고 2시간 동안 교반하였다. 수소가스 생성이 진행된 후, BrCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Br 52 g (0.2 mol)을 천천히 주입하며 반응을 진행시켰다. 16시간 후 반응물을 분액 깔때기에 넣어 물을 넣은 다음 diethyl ether로 추출하였다. 얻어진 유기상의 물을 MgSO<sub>4</sub>로 제거 후 거름종이에 거른 후 진공으로 용매를 건조하였다. 건조된 생성물을 실리카겔이 담긴 컬럼을 통하여 hexane을 이용하여 분리 정제하여 38.1 g (0.07 mol)을 얻었다(수율 70%). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7.30~7.60 (various m, 8H, CH arom.), <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): -86.38 (s, 2F, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Br), -68.51 (s, 2F, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Br).

#### 2.3.2. 4,4'-bis(trifluorovinyl)oxy)biphenyl의 제조(화합물 2)

질소분위기하에서 화합물 1 27.2 g (0.05 mol), Zinc powder 7.2 g (0.11 mol)을 무수 CH<sub>3</sub>CN 300 mL에 넣고 교반을 하면서 열을 가해 환류를 시켜주었다. 16시간 후 반응물을 거름종이를 통해 거른 후 여과액을 진공으로 건조하였다. 건조된 생성물을 실리카겔이 담긴 컬럼을 통하여 hexane을 이용하여 분리 정제하여 11.8 g (0.034 mol)의 단량체를 얻었다(수율 68%). <sup>1</sup>H-NMR

(CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7.16~7.55 (various m, 8H, CH arom.), <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): -120.0 (1F, dd, *cis*-CF=CF<sub>2</sub>), -126.9 (1F, dd, *trans*-CF=CF<sub>2</sub>), -134.7 (1F, dd, *cis*-CF=CF<sub>2</sub>).

2.3.3. PFCB를 함유하는 Biphenylene 고분자의 제조 (고분자 1)

질소분위기하에서 화합물 1 10 g (0.0288 mol)과 diphenyl ether 15.6 mL를 Schlenk flask에 함께 넣은 다음 -196°C (77 K)에서 3~4차례 Freeze-thaw 방법으로 flask 내부의 공기를 완전히 제거하였다. 오일 bath에서 225°C로 교반하면서 48시간 동안 반응시켰다. 반응 후 생성물을 THF 50 mL로 희석시킨 다음 그 용액을 MeOH에 적하시킨 후 생성된 침전물을 분리하여 진공건조하였다(수율 92%). GPC: Mw=74,000, (Mw/Mn)=2.72. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): 7.15~7.48 (various m, CH arom.), <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm): -128.4~-131.8.

2.4. PFCB기를 함유한 술폰화 Biphenylene 고분자의 제조 및 제막

2.4.1. PFCB기를 함유한 술폰화 Biphenylene 고분자의 제조 (고분자 2)

고분자 1 0.7 g (2.02 mmol)을 질소분위기하에서 DCC (100 mL)에 녹인 후 상온(25°C)에서 DCC (10 mL)에 희석된 CSA 혼합용액을 dropping funnel을 이용하여 1시간 동안 적하시켰다(반응몰비 고분자 1 : CSA = 1:1, 1:2, 1:3 및 1:4). 5시간 후 반응혼합물을 건조한 다음 초순수에 침전을 시킨 후 걸러진 물의 pH가 7이 될 때까지 세척하였다. 이렇게 제조된 술폰화 고분자를 120°C 진공오븐에서 24시간 건조하여 용매와 잔량의 물을 제거하였다.

2.4.2. 고분자 2의 제막

제조된 고분자 2를 DMAc에 10 wt%로 녹인 후 petri dish에 옮겨 진공오븐에서 60°C로 12시간, 100°C로 12시간 가열하여 막을 제조하였다.

2.5. 흡수율(Water Uptake) 측정

고분자 2로 제조된 막의 건조무게를 측정한 후 상온의 초순수에 24시간 이상 침적시킨 후 꺼내어 막의 표면에 부착된 물을 닦아내고 팽윤된 막의 무게를 측정

하여 아래의 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$S = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \quad (1)$$

여기에서 S는 흡수율, W<sub>wet</sub>는 팽윤된 막의 무게이며, W<sub>dry</sub>는 건조된 막의 무게이다.

2.6. 이온교환용량(IEC)과 술폰화도(SD) 측정

이온교환용량(IEC)의 측정은 산업기의 적정반응을 이용한 Fisher의 적정법을 이용하였다. 준비한 시료 막을 0.1 N HCl로 산 처리한 후 초순수로 세척하였다. 0.1 N NaCl 수용액 50 mL에 5시간 침적하여 술폰화된 공중합체 말단기의 술폰산기인 -SO<sub>3</sub>H<sup>+</sup> 형태가 -SO<sub>3</sub>Na<sup>+</sup> 형태로 치환되도록 한 후 0.1 N NaOH을 이용하여 적정함으로써 HCl의 감소량을 측정하여 아래의 식 (2)와 (3)으로부터 각각 이온교환용량 IEC (meq/g)와 술폰화도 SD (고분자 반복단위당 술폰산기의 개수)를 구하였다[18].

$$IEC = \frac{\Delta V_{NaOH} C_{NaOH}}{W_s} \quad (mol/g) \quad (2)$$

$$SD = \frac{FW \times IEC}{1 - 80IEC} \quad \left( \frac{sulfonic\ groups}{repeated\ units} \right) \quad (3)$$

여기에서 IEC는 이온교환용량, ΔV<sub>NaOH</sub>는 NaOH용액의 부피이며, C<sub>NaOH</sub>는 NaOH의 농도, W<sub>s</sub>는 막의 무게이다.

2.7. 이온전도도(Ion Conductivity) 측정

고분자 2로 제조된 막을 전압 1 V에서 4-단자 측정 방법(4-probe method)으로 고분자막의 저항을 측정하였다. 이렇게 구한 막의 저항 값을 이용하여 이온전도도 κ값을 구하는 식 (4)는 아래와 같다.

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot S} \quad (4)$$

여기에서 κ는 이온전도도, ρ는 비저항이며, l은 막의 두께, R은 막의 전기저항이며, S는 막의 유효면적이다.

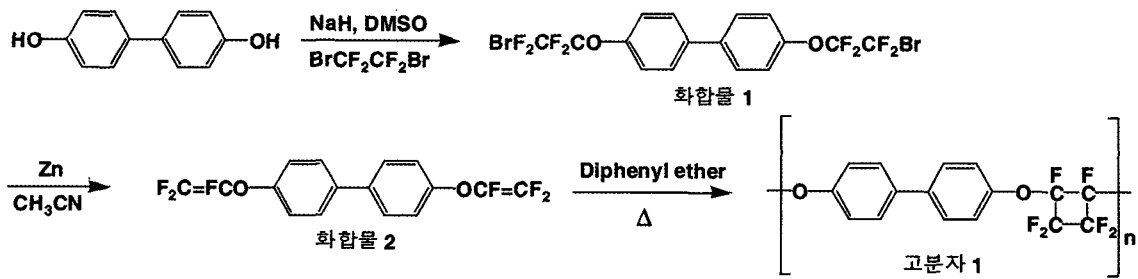
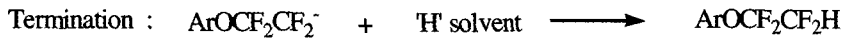
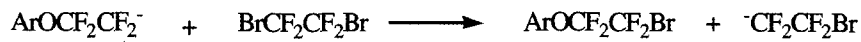
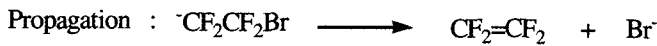
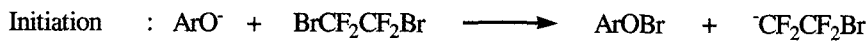


Fig. 1. Schematic representation of the preparation of biphenylene polymer containing PFCB unit (polymer 1).

1. Ether formation



2. Elimination

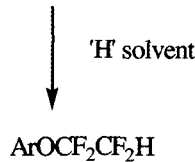
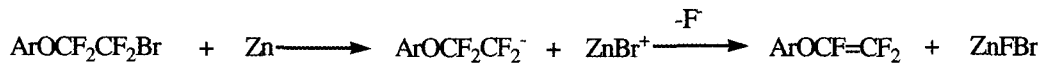


Fig. 2. Mechanisms for the formation of compound 1, compound 2 and by-product[19].

3. 결과 및 토론

3.1. 고분자 1의 합성

고분자 1의 합성은 기존의 방법을 참조하였으며, 그 제조과정을 Fig. 1에 그리고 그 메카니즘을 Fig. 2에 나타내었다[19,20]. Fig. 1에 보이는 바와 같이 고분자는 세 단계의 과정 즉, biphenyl 방향족 고리 양말단에 fluoroalkylation 반응, 제거반응을 통한 trifluorovinyloxy그룹으로의 변환, 그리고 중부가반응 형태의 열중합을 통하여 얻어졌다.

Fluoroalkylation 반응의 경우 기존의 방법에서는 KOH 등을 이용하여 탈수소화 하였으나 이때 생성되

는 물을 완벽히 제거해야 하는 어려움이 있었다. Fig. 2에서 도시된 바와 같이 물은 반응과정 중 원하지 않는 부산물인 tetrafluoroethoxy (-OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H)기를 포함하는 화합물을 생성하게 되므로 본 실험에서는 이러한 과정을 피하고자 물대신 수소가 발생하는 NaH를 사용하여 탈수소화 하였다. 이러한 부산물들은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 trifluorovinyloxy기의 생성 중에서도 발생이 되는데, 구조, 용해도, 극성 등이 주생성물인 화합물 2와 매우 유사하여 재결정과 같은 간단한 방법으로는 효율적으로 분리가 되지 않아 실리카겔이 충전된 컬럼을 이용한 반복적인 정제를 통해 제거하였다.

고분자 중합은 열을 이용한 고리첨가 형태로 이루어

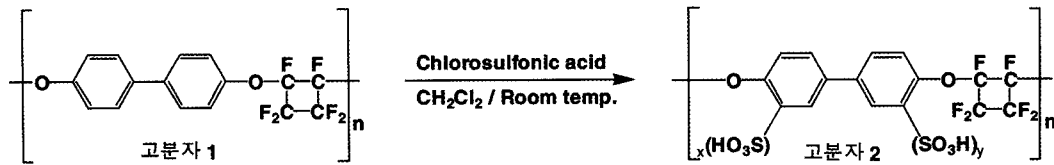


Fig. 3. Schematic representation of the preparation of the sulfonated biphenylene polymer (polymer 2).

Table 1. IEC, SD, and Water uptake of Sulfonated Biphenylene Polymers (polymer 2)

Polymer 2	molar ratio (polymer 1 : CSA)	IEC ( $10^{-3}$ mol/g)	SD (x+y)	Water uptake (wt%)
polymer 2-1	1:1	0.080	0.028	1.34
polymer 2-2	1:2	1.075	0.407	11.9
polymer 2-3	1:3	1.560	0.617	16.2
polymer 2-4	1:4	1.964	0.807	22.8

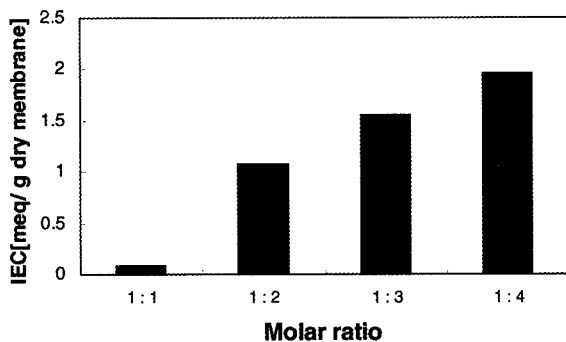


Fig. 4. Ion exchange capacity (IEC) of polymer 2 with the molar ratio of polymer 1 and chlorosulfonic acid in sulfonation reactions.

졌는데, 고온에서 반응이 이루어지는 특성상 끓는점이 매우 높고 반응에 영향을 미치지 않는 비극성 용매인 diphenyl ether를 사용하여 반응을 진행시켰다. 용매를 사용하지 않고 중합을 하였을 때도 고분자를 형성하였으나, 반응이 진행됨에 따라 점도가 매우 높아져 균일한 반응을 진행시키기가 어려웠다. 얻어진 고분자 1은  $^{19}\text{F}$ -NMR spectrum에서 단량체 내의 trifluorovinyl oxy 피크인 -120.0 (1F, dd, *cis*-CF=CF<sub>2</sub>), -126.9 (1F, dd, *trans*-CF=CF<sub>2</sub>), -134.7 (1F, dd, *cis*-CF=CF<sub>2</sub>)가 사라지고, 전형적인 PFCB 피크(-128.4~-131.8)를 보여서 중합이 이루어졌음을 확인할 수 있었다 GPC Mw=74,200, (Mw/Mn)=2.72.

### 3.2. 고분자 2의 제조

고분자 1의 후술폰화 반응으로 얻어지는 고분자 2의 제조를 Fig. 3에 나타내었다. 고분자 1의 술폰화 반응은

CSA를 이용하여 실시하였으며, 반응 온도 및 시간을 고정시키고 고분자 1의 반복단위당 CSA의 몰비를 달리하여 네 종류(고분자 1 : CSA = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4)의 다른 술폰화도를 갖는 고분자를 제조하였다. 술폰화 반응은 DCC에 고분자 1을 용해시킨 후 술폰화제를 천천히 적하시키면서 반응을 진행시켰으며 반응 도중 술폰화로 인한 극성의 변화로 인해 고분자의 침전이 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 이렇게 제조된 고분자 2는 고분자 1의 양용매인 DCC, chloroform에 더 이상 녹지 않았으며, DMAc, NMP와 같은 비양성자성 극성 용매에 잘 녹는 경향을 보였다.

### 3.3. PFCB를 함유하는 술폰화 Biphenylene 고분자의 연료전지막 특성(IEC, SD, Water Uptake, Ion Conductivity)

고분자 2의 전기화학적 특성인 이온교환용량(IEC), 술폰화도(SD), 함유수(water uptake) 등을 알아보았으며, 그 결과를 Table 1에 요약하였다. 이러한 특성치들은 그 값이 높을수록 연료전지 실용상 유용한데 그것은 양이온 교환 사이트와 물함량이 늘어남으로 인해서 양성자의 이동이 원활해져 이온전도도가 증가하는 결과로 이어지기 때문이다. 하지만 술폰화된 양이 너무 많으면 전해질막의 높은 친수성으로 인해 물에서의 팽윤이 너무 과도하게 진행이 되어 막물성이 현저하게 저하되거나 심하게는 물에 용해가 되기 때문에 더 이상 고분자전해질 막으로 사용하기에는 적합지 않게 된다. 본 실험에서는 이런 점을 고려하여 고분자 내의 술폰화 치환사이트 당 술폰산기의 함량이 50%를 넘지

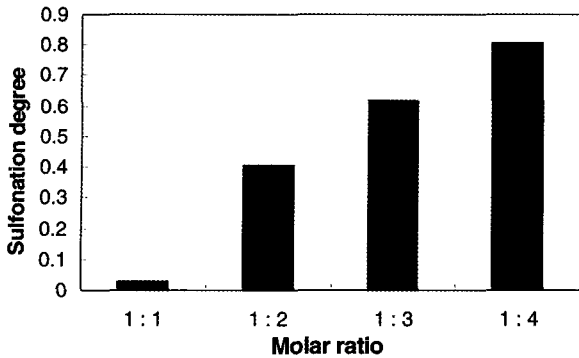


Fig. 5. Sulfonation degree (SD) of polymer 2 with the molar ratio of polymer 1 and chlorosulfonic acid in sulfonation reactions.

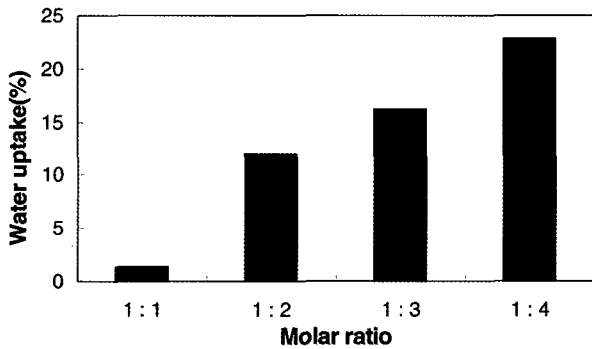


Fig. 6. Water uptake of polymer 2 with the molar ratio of polymer 1 and chlorosulfonic acid in sulfonation reactions.

않도록 하였다.

IEC값 측정은 Fisher 적정법을 이용하였으며, 이를 통해 막 내의 양이온 교환기의 포함정도를 알아보았다. Fig. 4 및 Table 1은 CSA의 술폰화 반응에 있어서의 함량에 따른 IEC값을 나타내는데, CSA의 양이 증가할수록 IEC값이 0.08~1.96 (mmol/g)로 증가하는 경향을 보였다. 이것은 술폰화제의 함량이 증가하면서 술폰산기의 도입이 증가함에 따라 이온교환 사이트가 증가하고 그 결과로써 이온교환 능력이 증가하는 것을 나타낸다. 또한 이로부터 술폰화제의 농도에 따라 biphenylene기에 부착되는 술폰산기의 양과 이온교환 능력이 조절될 수 있음을 알 수 있었다. 이러한 IEC값들로부터 구체적으로 술폰화도를 계산하여 보았고 [18], 그 결과를 Fig. 5 및 Table 1에 나타내었다. 그림에 보이듯이 CSA의 양이 증가할수록 술폰산기 함량이 증가했으며, 고분자 반복단위당 약 0.03~0.8개의 술폰산기가 도입이 되었음을 알 수 있었다. 술폰화 반응이

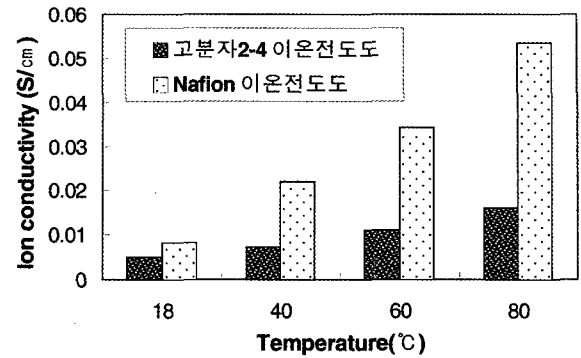


Fig. 7. Ion conductivity of polymer 2-4 and Nafion 115 at RH 80%.

완전하게 진행되었을 경우 고분자 반복단위 당 2개의 술폰산기가 도입되므로 고분자 반복단위당 0.8의 경우 (고분자 2-4) 40%의 반응사이트가 양이온 교환기인 술폰산기로 치환되었음을 알 수 있다.

위에서 언급한 대로 막내에 술폰산기의 함량이 증가하면 높은 이온 전도도 및 물에 의한 팽윤에 따른 저하된 막물성을 동시에 나타내는데, 이러한 관점에서 CSA 반응 함량에 따른 함수율을 측정하였고 그 결과를 Fig. 6 및 Table 1에 나타내었다. 예상대로 CSA 함량이 높아질수록 술폰화도의 증가에 의해서 함수율도 따라서 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 본 실험에서 가장 술폰화도가 높은 고분자 2-4의 경우에도 물에서의 팽윤시 물성이 심하게 저하되지 않는 경향을 보였는데, 그 이유는 고분자의 술폰화도 및 그에 따른 물의 함량이 막의 극심한 팽윤 현상을 보일 정도로 높지 않고 또한 고분자 자체가 rigid하여 물성을 유지할 수 있었기 때문으로 생각된다.

PFCB를 함유하는 술폰화 고분자막 중 가장 높은 술폰화도를 보인 고분자 2-4를 사용하여 80% 가습조건 하에서 이온전도도를 측정하였고, 비교를 위해 상용화된 Nafion 115의 이온전도도를 같은 조건에서 측정하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 보여진 바와 같이 온도가 증가함에 따라 막들의 이온전도도도 같이 증가하였으며, 본 실험에서 제조된 고분자 2-4는 낮은 온도에서 Nafion과 유사한 이온전도도를 보였고, 온도에 따른 영향이 Nafion보다 크지 않았다. 가장 높은 온도인 80°C에서 고분자 2-4는 약 0.016 S/cm을 보여 비교적 높은 이온전도도를 나타내었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 물성이 뛰어난 부분불소계 고분자를 제조하여 이를 후술폰화시킴으로써 연료전지에서 요구되는 막의 특성을 조사하였다. 그 결과 제조된 막은 술폰화제의 함량이 높을수록 이온교환용량이 0.08~1.96 (mmol/g), 술폰화도가 0.03~0.8 (고분자 반복단위당 술폰산기 수), 함수율이 1.34~22.8 (wt%)로 증가하는 경향을 보였으며, 술폰화제의 농도에 따라 고분자에 치환되는 술폰산기의 양 및 이에 따른 이온교환능력이 조절될 수 있음을 알 수 있었다. 술폰화 과정이 40% 진행된 막의 이온전도도 측정 결과 80% 가습 조건에서 온도가 증가할수록 이온전도도가 증가하였으며, Nafion에 견줄만한 이온전도도를 나타내어 연료전지막으로서의 가능성을 나타내었다.

#### 감사

본 연구는 50W급 DMFC 개발을 위해 LG화학과 산자부 수소연료전지 사업단 및 에너지관리공단의 지원하에 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

1. J. Stephens, "Fuel processing for fuel cell power systems", *Fuel Cells Bulletins*, **12**, 6 (1999).
2. L. Carrette, K. A. Friedrich, and U. Stimming, "Fundamentals and Applications", *Fuel cells*, **1**, 1 (2001).
3. R. K. Ahluwalia, X. Wang, A. Rousseau, and R. Kumar, "Fuel economy of hydrogen fuel cell vehicles", *J. Power Sources*, **130**, 192 (2004).
4. J. Larminie and A. Dicks, "fuel cell system explained", pp. 14-16, John Wiley & Sons, New York (2000).
5. T. Schultz and K. Sundmacher, "Mass, charge and energy transport phenomena in a polymer electrolyte membrane (PEM) used in a direct methanol fuel cell (DMFC) : Modelling and experimental validation of fluxes", *J. Membr. Sci.*, Article in press.
6. S. Kunda, L. C. Simon, M. Fowler, and S. Grot, "Mechanical properties of Nafion<sup>TM</sup> electrolyte membranes under hydrated conditions", *Polymer*, **46**, 11707 (2005).
7. S. L. Chen, A. B. Bocarsly, and J. Benziger, "Nafion-layered sulfonated polysulfone fuel membrane", *J. Power Sources*, **152**, 27 (2005).
8. C. H. Wirguin, "Recent advances in perfluorinated ionomer membrane:structure, properties", *J. Membr. Sci.*, **120**, 01 (1996).
9. P. Staiti, F. Lufirano, A. S. Arico, E. Passalacqua, and V. Antonucci, "Sulfonated polybenzimidazole membranes-preparation and physico-chemical characterization", *J. Membr. Sci.*, **188**, 71 (2001).
10. S. Kaliaguine, S. D. Mikhailenko, K. P. Wang, P. Xing, G. Robertson, and M. Guiver, "Properties of SPEEK based PEMs for fuel cell application", *Catal. Today*, **82**, 213 (2003).
11. Y. Z. Fu and A. Manthiram, "Synthesis and characterization of sulfonated polysulfone membranes for direct methanol fuel cells", *J. Power Sources*, Article in press.
12. 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).
13. G. Meyer, G. Gebel, L. Gonon, P. Capron, D. Marscaq, C. Marestin, and R. Mercier, "Degradation of sulfonated polyimide membranes in fuel cell conditions", *J. Power Sources*, Article in press.
14. C. Ma, L. Zhang, S. Mukerjee, D. Ofer, and B. Nair, "An investigation of proton conduction in select PEM's and reaction layer interfaces-designed for elevated temperature operation", *J. Membr. Sci.*, Article in press.
15. Q. Guo, P. N. Pintauro, H. Tang, and S. O'Connor, "Sulfonated and crosslinked polyphosphazene-based proton exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **154**, 175 (1999).
16. J. Wei, "Trifluorostyrene and substituted trifluorostyrene copolymeric compositions and ion-exchange membranes formed therefrom", US Patent 5,422,411

- (1995).
17. F. Wang, J. Li, T. Chen, and J. Xu, "Synthesis of poly(ether ether ketone) with high content of sodium sulfonate groups and its membrane characteristics", *Polymer*, **40**, 795 (1999).
  18. X. Shang, S. Tian, L. Kong, and Y. Meng, "Synthesis and characterization of sulfonated fluorene-containing poly(arylene ether ketone) for proton exchange membrane", *J. Membr. Sci.*, **266**, 94 (2005).
  19. D. A. Babb, "Fluoropolymers 1: Synthesis", edited by Hougham *et al.*, pp. 25-50, Plenum Press, New York (1999).
  20. D. A. Babb, K. S. Clement, W. F. Richey, and B. R. Ezzell, "Perfluorocyclobutane ring-containing polymers", US Patent 5,037,917 (1991).