

고분자 연료전지용 불소계 poly(arylene ether sulfone) 블록 공중합체 전해질막의 합성 및 특성연구

유민철*, 장봉준, 김정훈, 이수복, 이용택

Preparation and characterization of fluorinated poly(arylene ether sulfone) block copolymers for fuel cell applications

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

Abstract 본 연구는 불소그룹을 함유한 술폰화된 아릴렌에테르계 블록 공중합체 고분자 전해질막의 제조 및 연료전지 특성에 관한 것이다. 이러한 불소그룹을 함유한 술폰화된 아릴렌에테르계 블록 공중합체를 제조하기 위하여 양말단에 불소계 비닐기를 가지면서, 고분자 전환시 상온에서 술폰화 가능한 biphenyl계 단량체와 술폰화가 불가능한 sulfonyl계 단량체를 각각 합성하였다. Biphenyl계 단량체로부터 올리고머를 합성한 후 sulfonyl계 단량체와 열적 고리화 부가중합을 하여 다양한 물조성을 갖는 일련의 perfluorocyclobutane(PFCB)기를 포함하는 블록 공중합체를 제조하였다. 제조된 블록 공중합체를 상온에서 술폰화제인 chlorosulfonic acid(CSA)를 이용하여 후술폰화시켜 강산 이온기인 sulfonic acid를 biphenyl계 올리고머 부분에 선택적으로 도입하였다. 이렇게 제조된 술폰화된 고분자를 제막한 후 연료전지 특성을 Nafion-115와 비교하였다. 술폰화가 되는 올리고머 블록의 비율 증가에 따라 이온교환능력(IEC)이 증가하였고, 그에 따른 팽윤도 역시 증가하는 것을 보였다. 술폰화된 고분자들은 건조 및 습윤 상태에서도 기계적 강도가 우수하였다. 최적화된 술폰화 블록 고분자(S-2)를 대상으로 membrane electrolyte assembly(MEA)를 제조하여 연료전지 초기성능을 측정된 결과 Nafion-112와 유사한 전기화학적 성능을 나타내었다.

Key words sulfonated polymer electrolyte membrane(술폰화 고분자 전해질 막), block copolymer(블록 고분자), fluorinated polymer(불소계 고분자)

* 한국화학연구원 계면재료공정팀

■E-mail : jhoonkim@kricr.re.kr ■Tel : (042) 860-7513 ■Fax : (042) 860-7604

1. 서론

최근에 휴대전화 및 컴퓨터, 전자, 통신 산업의 급속한 발달로 인해 휴대용 전자기기를 장시간 사용할 수 있고, 전자기기의 다기능화에 따른 고성능화된 대체에너지의 개발이 관심사로 부각되고 있다. 그에 따라 화학에너지를 전기화학반응에 의하여 연속적으로 직접 전기에너지로 변환시키는 방식인 연료

전지의 중요성이 커지고 있다⁽¹⁾. 이러한 연료전지는 기존 내연기관에 비해 효율이 높아, 연료 사용량이 적고, SOx, NOx 등 환경부화물질을 거의 배출하지 않는 청정 고효율 발전장치로 최근 화석연료 사용으로 인해 대두되는 환경 문제의 해결방안으로 여겨진다.

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 산화환원에 대한 안정성, 높은 기계적인 강도 등이 요구되는데, 현재 연료전지에 널리 사용되는 막은 불소계 이온교환막인 Dupont사의 Nafion[®]이다. Nafion[®]막은 우수한 열적, 화학적, 그리고 기계적 물성을 지닌 불소로 이루어진 고분자 주쇄와 이온교환 사이트인 술폰산기로 이루어진 측쇄로 구성되어 있다. Nafion[®]막의 가장 큰 장점은 적은양의 술폰산기가 도입되었음에도 불구하고 수화 상태에서 주쇄와 측쇄의 상분리로 인한 이온군 (ion cluster)을 형성하여 블록 고분자와 유사한 성질을 띠며, 높은 이온전도도를 나타내는 것이다. 하지만, 높은 메탄올 투과현상, 높은 생산단가, 고온조작시 탈수현상에 따른 이온전도도 저하 등은 해결해야할 문제점으로 남아있다.^(3,4) 특히 유기 용매에 녹지 않아 사용 후에 폐기된 membrane electrolyte assembly(MEA)에서 고가의 Pt촉매, ACF Cloth, 전해질막 등의 회수 및 재활용이 어렵기 때문에 연료전지의 가격인하에 불리하다. 따라서 이러한 불소계막을 대체할 수 있는 새로운 막소재의 연구가 활발히 진행되고 있다.⁽⁵⁻¹⁰⁾

본 연구는 열적으로 안정한 탄화수소계 고분자와 내화확성이 우수한 PFCB기를 포함한 부분불소계 고분자의 제조와 연료전지 특성에 대해 알아보고자 하였다.(11-17) 열적 고리화 부가중합을 통해 내화확성이 우수한 PFCB기를 가진 아릴렌에테르계 블록공중합체의 제조가 가능하도록 양 말단에 trifluorovinyl 그룹을 가지고 있으며, 동시에 상온에서 술폰화의 부가를 임의로 조절이 가능한 아릴렌에테르계 단량체들을 제조하였다. 제조된 단량체들을 블록 공중합체로 제조한 후 후 술폰화를 시키는 방법으로 술폰화된 이온채널을 가지면서 동시에 기계적 강도, 내화확성, 그리고 바인더로서의 사용가능성 등이 우수할 것으로 기대되는 부분불소계 블록 공중합체 고분자 전해질막을 제조하였다. 제조되어진 고분자막을 이용하여 IEC, 팽윤도, 이온전도도 등 연료전지막으로서의 전기화학적 특성을 조사하였으며, 제조된 술폰화 블록 고분자(S-2)를 대상으로 MEA를 제조하였고 연료전지의 특성평가를 하여 연료전지막으로서의 가능성을 알아보고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험 재료

본 연구에서 사용한 시약은 대부분 Aldrich에서 구입하였다. 반응용매인 DMSO, diethylene glycol dimethyl ether (99%), acetonitrile과 phenyl ether는 질소분위기에서 CaH₂와 함께 환류된 후 감압 하에서 증류하였다. Zinc (granule, 20 mesh, 99.8+%)는 0.1M 염산 수용액으로 활성화된 후 메탄올과 아세톤으로 수차례 세척 후 140℃에서 하루 동안 진공 건조 하였다. 다른 시약인 4,4'-biphenol (97%), 4,4'-sulfonyldiphenol (98%), 1,2-dibromotetrafluoroethane (99.5+%), sodium hydride (95%), 술폰 화제인 chlorosulfonic acid (Janssen Chemical, 98%), 이온교환 용량 (IEC; Ion Exchange Capacity)을 측정하기위한 sodium hydroxide (DC chemical), hydrochloric acid(DC chemical)와 sodium chloride(DC chemical)등은 정제 없이 사용하였다.

2.2 측정 장비

합성된 화합물들의 구조변화와 순도를 확인하기 위해 FT-IR과 NMR을 사용하였다. FT-IR은 Bio-Rad Digilab FTS-165 FT-IR Spectrometer로 측정하였다. NMR은 Bruker DRX-300 FT-NMR Spectrometer를 이용하여 ¹H-NMR과 ¹⁹F-NMR를 각각 측정하였다. 질량분석은 단량체의 분자량 분석을 통한 순도 확인을 위하여 Micromass AutoSpec Mass Spectrometer를 이용하여 측정하였다. GPC분석은 고분자의 분자량을 확인하기 위하여 Waters 2690로 측정하였다. 술폰화도와 이온교환 용량(IEC)은 model 720A pH meter를 이용하여 측정하였으며, LCR tester(Reactance Capacitor Resistor Tester, Hioki 3532-50) hitester impedance analyzer를 이용하여 고분자막의 이온 전도도를 측정하였다.

2.3 단량체의 합성

2.3.1 4,4'-bis(2-bromotetrafluoroethoxy)biphenyl의 제조 (Compound 1)

질소분위기하에서 1000ml 삼구플라스크에 DMSO 400ml

에 NaH 4.8g (0.2mol)을 주입한 후 4,4'-biphenol 18.6g (0.1mol)을 천천히 넣어주고 mechanical stirrer로 2시간 동안 교반하였다. 수소가스 생성이 진행된 후, BrCF₂CF₂Br 52g (0.2mol)을 천천히 주입하며 반응을 진행시켰다. 16시간 후 반응물을 분액 깔때기에 넣어 물을 넣은 다음 ethyl acetate를 넣은 다음 물로 추출한 후 MgSO₄로 건조한 후 진공으로 용매를 제거하였다. 건조된 생성물을 실리카겔이 담긴 컬럼을 통하여 n-hexane을 이용하여 분리 정제하여 38.1g (0.07mol)을 얻었다(수율 70%). ¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 7.30~7.60 (various m, 8H, CH arom.), ¹⁹F-NMR (CDCl₃, δ in ppm): -86.38 (s, 2F, -CF₂CF₂Br), -68.51 (s, 2F, -CF₂CF₂Br).

2.3.2 4,4'-sulfonyl-bis(2-bromotetraethoxy)biphenyl의 제조 (Compound 2)

질소분위기하에서 500ml 삼구플라스크에 DMSO 250ml와 NaH 7.2g (0.3mol)을 주입한 후 4,4'-sulfonyldiphenol 25g (0.14mol)을 천천히 넣어주고 mechanical stirrer로 2시간 동안 교반하였다. 수소가스 생성이 진행된 후, 1,2-dibromotetrafluoroethane 35.8ml (0.3mol)을 dropping funnel을 이용해서 천천히 주입하며 반응을 진행시켰다. 전체 반응동안 반응온도가 30℃를 넘지 않도록 ice-water bath를 사용하였다. 16시간 후 반응물을 분액 깔때기에 넣어 ethyl acetate를 넣은 다음 물로 추출한 후 MgSO₄로 건조한 후 진공으로 용매를 제거하였다. 건조된 생성물을 실리카겔이 담긴 컬럼을 통하여 ethyl acetate와 n-hexane을 이용하여 분리 정제하여 37g (0.06mol)을 얻었다 (수율 61%). ¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 7.26~8.02 (various m, 8H, CH arom.), ¹⁹F-NMR (CDCl₃, δ in ppm): -86.67 (s, 2F, -CF₂CF₂Br), -68.86 (s, 2F, -CF₂CF₂Br).

2.3.3 4,4'-bis(trifluorovinyloxy)biphenyl의 제조 (Monomer 1)

질소분위기하에서 500ml 삼구플라스크에 compound 1 27.2g (0.05mol), Zinc powder 7.2g (0.11mol)을 주입한 후 무수 CH₃CN 300ml를 넣어주고 magnetic stirrer로 교반을 하면서 열을 가해 환류를 시켜주었다. 16시간 후 반응물을 원심분리기를 이용하여 수차례 dichloromethane으로 세척하여 거름종이를 통해 거른 후 여과액을 진공건조 하였다. 건조된

생성물을 실리카겔이 담긴 컬럼을 통하여 n-hexane을 이용하여 분리 정제하여 11.8g (0.034mol)의 단량체를 얻었다(수율 68%). ¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 7.16~7.55 (various m, 8H, CH arom.), ¹⁹F-NMR (CDCl₃, δ in ppm): -120.0 (1F, dd, cis-CF=CF₂), -126.9 (1F, dd, trans-CF=CF₂), -134.7 (1F, dd, cis-CF=CF₂).

2.3.4 4,4'-sulfonyl-bis(trifluorovinyloxy)biphenyl의 제조 (Monomer 2)

질소분위기하에서 compound 2를 30g (0.05mol), Zinc powder 9.7g (0.15mol)을 무수 CH₃CN 150ml에 넣고 교반을 하면서 열을 가해 환류를 시켜주었다. 16시간 후 반응물을 원심분리기를 이용하여 수차례 dichloromethane으로 세척하여 거름종이를 통해 거른 후 여과액을 진공건조 하였다. 건조된 생성물을 실리카겔이 담긴 컬럼을 통하여 ethyl acetate와 n-hexane을 이용하여 분리 정제하여 13.9g (0.034mol)의 단량체를 얻었다(수율 69%). ¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 7.20~7.98 (various m, 8H, CH arom.), ¹⁹F-NMR (CDCl₃, δ in ppm): -118.2 (1F, dd, cis-CF=CF₂), -124.9 (1F, dd, trans-CF=CF₂), -135.5 (1F, dd, cis-CF=CF₂).

2.3.5 양말단에 trifluorovinyloxy기를 가지는 Oligomer의 제조 (Oligomer 1)

30ml schlenk 플라스크에 monomer 1인 4,4'-bis(trifluorovinyloxy)biphenyl 10.4g (0.03mol)을 주입한 후 진공 펌프를 이용하여 반응기 내부 산소를 충분히 제거한 뒤 아르곤으로 충전 시킨 후 180℃로 열을 가하면서 8시간 동안 교반하였다. 생성물을 서서히 식힌 뒤 9.8g 을 얻었다 (수율 94.2%). ¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 7.14~7.55 (various m, CH arom.), ¹⁹F-NMR (CDCl₃, δ in ppm): -128.4~-131.8, -120 (1F, dd, cis-CF=CF₂), -126 (1F, dd, trans-CF=CF₂), -134 (1F, dd, -CF=CF₂) ppm

2.4 블록 고분자의 제조

블록 고분자 B-1(biphenyl oligomer : sulfonyl monomer = 2 : 8 의 몰비)을 예로들면, 30ml schlenk 플라스크에 oligomer 1 1.1g (3.2mmol)과 monomer 2인 4,4'-sulfonyl-

bis(trifluorovinyl)oxy)biphenyl 5.25g (12.8mmol)와 무수 phenyl ether 12.7ml를 주입한 후 완전히 용해될 때까지 교반하였다. 용해된 용액 내부에 아르곤으로 내부 산소를 충분히 제거한 뒤 freeze-thaw방법을 이용하여 반응기 내의 산소까지 완전히 제거하였다. 반응기 내부를 아르곤으로 충전시킨 후 225℃로 열을 가하면서 교반하였다. 72시간 후 반응물을 소량의 THF에 용해시킨 후 methanol에 적하 시켰다. 침전물은 거름종이를 통해 거른 뒤 진공 건조하여 5.5g 을 얻었다 (수율 86%). IR (KBr): hexafluorocyclobutane (961/cm). GPC (MW : 99,800). ¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 7.15~7.97 (various m, CH arom.), ¹⁹F-NMR (CDCl₃, δ in ppm): -127.9~-133.4.

2.5 술폰화 블록 고분자 및 막 제조

제조된 블록 고분자의 술폰화 반응은 CSA를 이용하여 실시하였다. sulfonyl 단일 고분자의 경우 상온에서 술폰화 반응이 일어나지 않음을 확인하였고 biphenyl 단일 고분자의 경우 4배의 몰비로 술폰화제를 첨가했을 때 50%이하의 술폰화도를 가지는 고분자가 제조되는 것을 이미 확인하였다⁽¹⁸⁾. 따라서 술폰화 반응은 블록 고분자들의 biphenyl단위당 100% 술폰화 반응을 위하여 첨가되는 CSA 농도를 과량(biphenyl unit 몰비의 24배)으로 고정하여 실시하였다. 대표적인 예인 술폰화 블록 고분자 S-1의 제조 과정은 질소분위기에서 삼구플라스크에 dichloromethane 320ml와 블록 고분자 B-1을 3.5g(biphenyl unit 1.76mmol) 정량주입 후 완전히 용해될 때까지 교반한 후 dichloromethane 30ml와 CSA 2.8ml (42.2mmol) 혼합용액을 dropping funnel을 이용하여 2시간 동안 적하시켰다. 반응동안 온도는 상온을 유지하고 강하게 교반하였다. 48시간 후 반응혼합물을 건조한 다음 초순수에 침전을 시킨 후 걸러진 물의 pH가 7이 될 때까지 세척하였다. 이렇게 제조된 술폰화 고분자를 80℃ 진공오븐에서 24시간 건조하여 용매와 잔량의 물을 제거하였다. 생성된 고분자를 DMAc에 10w%로 녹인 후 유리판 위에 캐스팅한 후 80℃ 진공오븐에서 24시간 건조하여 막을 제조하였다.

2.6 팽윤도(swelling ratio) 측정

건조된 술폰화 고분자막의 길이를 측정한 후 상온의 초순수에 48시간 이상 침적시킨 다음 꺼내어 팽윤된 막의 길이를 측정하여 아래의 식 (1)를 이용하여 계산하였다.

$$\text{팽윤도(swelling ratio)} = \frac{l_{wet} - l_{dry}}{l_{dry}} \times 100 \quad (1)$$

여기서, l_{dry} 와 l_{wet} 는 각각 건조된 막과 팽윤된 막의 길이를 나타낸다.

2.7 이온교환 능력(IEC) 측정

제조된 고분자막의 IEC는 적정법을 이용하여 아래의 식(2)로부터 측정하였다⁽¹⁸⁾. 술폰화 고분자의 건조된 막 무게를 측정 한 후, 1.0M HCl용액에 5시간동안 침적하여 술폰산기를 -SO₃H 형태로 완전히 치환시킨 후 초순수를 이용하여 걸러진 물의 pH가 7이 될 때까지 충분히 세척하였다. 적정에 앞서 술폰산기를 2.0M NaCl용액을 이용하여 -SO₃-Na⁺ 형태로 치환 되도록 5시간동안 처리한 후 0.1M NaOH용액을 이용하여 적정하였다.

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

여기서 W_s 는 건조된 막의 무게, ΔV_{NaOH} 는 소모된 NaOH의 양, C_{NaOH} 는 적정에 사용된 NaOH용액의 몰 농도를 각각 나타낸다.

2.8 이온 전도도(ion conductivity) 측정

이온전도도는 이온전도도 측정용 셀을 이용하여, 전압 1V에서 LCR tester로 전기저항을 측정하였다⁽¹⁸⁾. 측정에 앞서 제조된 고분자 막과 Nafion-115막을 산으로 전처리된 거친 후 초순수에 24시간 침적시킨 뒤 온도의 변화를 주면서(100%RH) Nafion-115와 이온전도도의 변화를 측정 및 관찰하였다. 이온 전도도는 아래의 식 (3)를 통하여 측정하였다.

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S} \quad (S/cm) \quad (3)$$

3. 결과 및 토론

3.1 불소를 함유한 블록 고분자의 합성

블록고분자와 술폰화 블록고분자의 제조과정을 각각 Fig. 1에 나타내었다. 블록고분자의 경우 양 말단에 불소계 비닐기를 가지면서, 본 실험조건에서 술폰화 활성이 있는 biphenyl계 올리고머 단량체와 술폰화 활성이 없는 sulfonyl계 단량체를 각각 합성하였다. 물성이 뛰어난 다양한 몰비를 갖는 부분 불소계 블록 공중합체를 열적 고리화 부가중합(thermal cycloaddition polymerization)을 통해서 각각 (2:8, 3:7, 4:6)의 몰비로 B-1에서 B-3까지 3개의 고분자가 합성되었다.

Fig. 2에 ^{19}F -NMR 분석을 통하여 화합물, 단량체, 블록고분자의 구조를 확인하였다. 단량체에서 고분자로의 전환 및 정제 후 ^{19}F -NMR 상에서 이중결합 특성 피크인 -120 (1F, dd, cis-CF=CF₂), -126 (1F, dd, trans-CF=CF₂), -134 (1F, dd, -CF=CF₂) ppm이 사라지고, hexafluorocyclobutane 기의 특성 피크인 (CDCl₃, δ in ppm): -127.9~-133.4.이 생성되어 반응이 이루어졌음을 알 수 있었다. FT-IR 분석결과 단량체의 특정 흡수 피크인 -OCF=CF₂ (1834/cm)가 없어지고 hexafluorocyclobutane (961/cm)피크가 나타나는 것을 통해

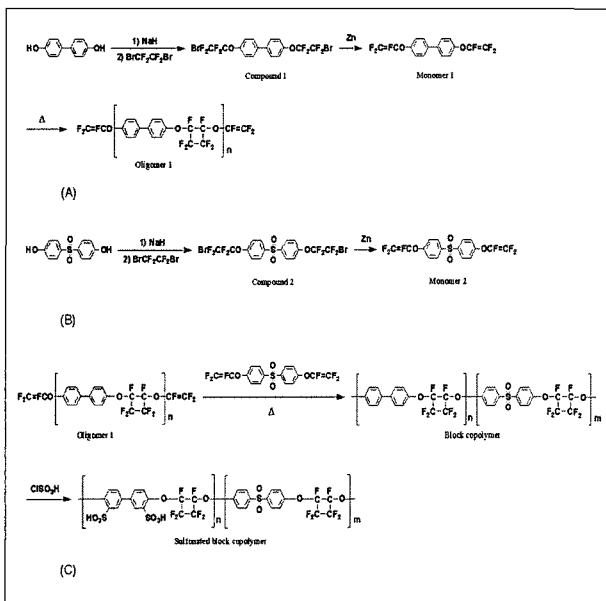


Fig. 1. Schematic representation of the preparation of the polymeric acid containing PFCB:(A)Synthesis of sulfonable oligomer, (B)Synthesis of non-sulfonable monomer, (C)preparation of sulfonated block copolymer

서 합성이 성공적으로 이루어졌음을 Fig. 3을 통해 확인할 수 있었다. GPC 분석을 통하여 각각 고분자들의 분자량을 확인할 수 있었으며 Table 1에 블록 고분자의 GPC data를 나타내었다.

제조된 블록 공중합체를 시간, 농도, 온도는 일정하게 유지 하면서 biphenyl 반복단위 몰비에 대하여 술폰화제인 chlorosulfonic acid를 일정한 몰비로 두고 선택적으로 후술폰화시켜 강산 이온기인 sulfonic acid를 biphenyl 블록에 도입 하였다.

술폰화 반응은 dichloromethane에 고분자들을 용해시킨 후 다양한 몰 농도의 술폰화제를 천천히 적하시키면서 반응을

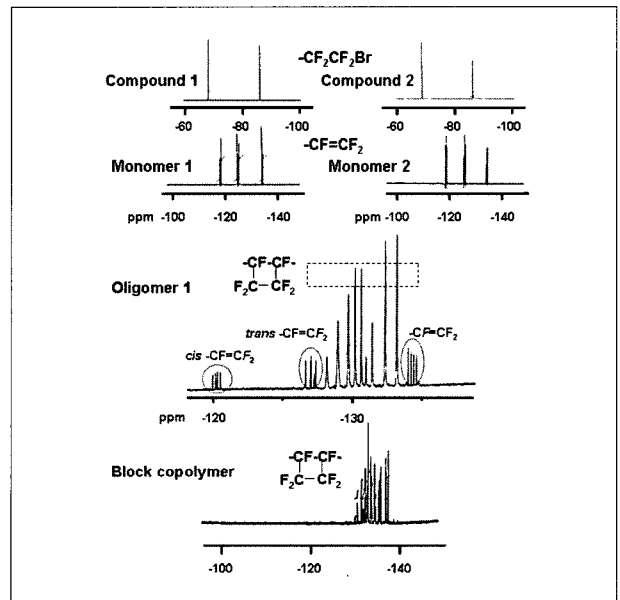


Fig. 2. ^{19}F -NMR data of compounds, monomers, oligomers, and block copolymers.

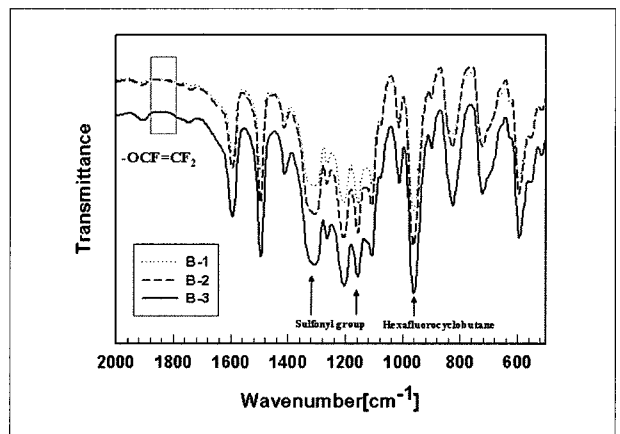


Fig. 3. FT-IR spectra of block copolymers

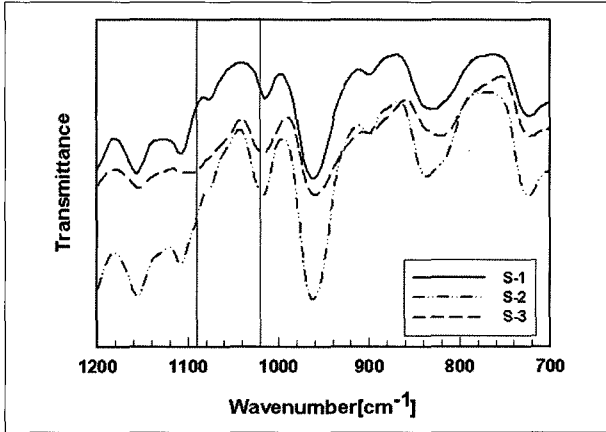


Fig. 4. FT-IR spectra of sulfonated block copolymers.

Table 1. GPC data of non-sulfonated block copolymers.

| Non-sulfonated block copolymer | Mn | Mw | PDI |
|--------------------------------|--------|--------|------|
| B-1 | 32,000 | 99,000 | 3.09 |
| B-2 | 29,000 | 60,000 | 2.07 |
| B-3 | 26,000 | 85,000 | 3.27 |

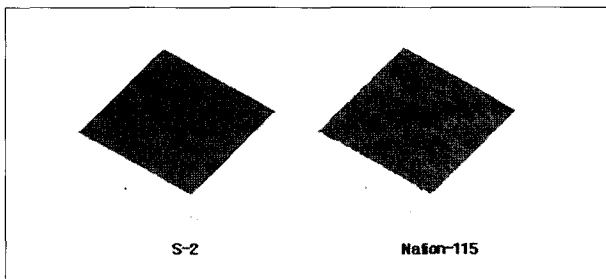


Fig. 5. AFM images of S-2 and Nafion-115.

진행시켰으며 단일 고분자와 같이 서서히 침전이 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 고분자 내에 술폰산기가 도입되면서 용해도 차이에 의해서 침전이 일어나는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다. 반응 종결 후 FT-IR 분석결과 술폰산기 흡수 피크인 1020cm⁻¹와 1095cm⁻¹의 생성으로 술폰산기가 고분자에 도입되는 것을 확인할 수 있었으며 이 또한 Fig. 4에 나타내었다⁽¹⁹⁾

3.2 술폰화 블록 고분자막의 Atomic force microscopy(AFM) 특성

술폰화 블록 고분자막의 상분리 확인은 AFM 분석을 통해

Table 2. Electrochemical properties of sulfonated block copolymer membranes.

| Sulfonated block copolymer | Biphenyl : Sulfone | IEC (mmol/g) | IEC (mmol/g) (at DS 100%) | swelling ratio(%) |
|----------------------------|--------------------|--------------|---------------------------|-------------------|
| S-1 | 2:8 | 0.57 | 0.93 | 4.0 |
| S-2 | 3:7 | 1.30 | 1.36 | 11.0 |
| S-3 | 4:6 | 1.77 | 1.78 | 20.0 |
| Nafion-115 | - | 0.97 | - | 12.2 |

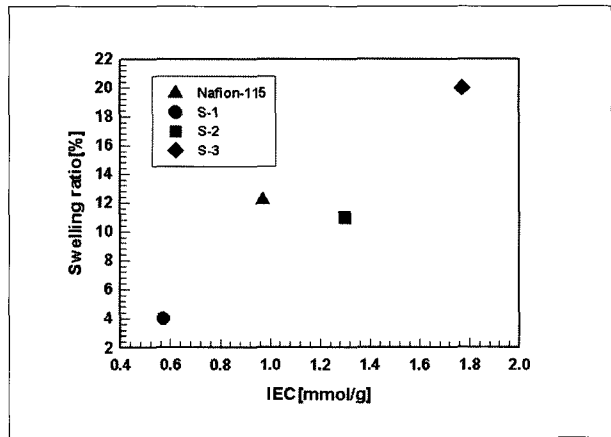


Fig. 6. Swelling ratio of sulfonated block copolymers as a function of IEC

확인하였다. Fig. 5에 1 μ m x 1 μ m의 술폰화 블록 고분자(S-2)와 Nafion-115의 3D-AFM image를 비교하였다. 어두운 영역은 술폰산기가 cluster를 이룬 친수성 부분이고 밝은 부분은 고분자 주쇄로부터 형성되어진 소수성 부분이다. S-2의 AFM image 확인 결과 Nafion-115와 유사한 image를 나타내어 의도되었던 상분리가 일어났음을 확인할 수 있었다.

3.3 술폰화 블록 고분자막의 특성 (IEC, SD, swelling ratio)

Table 2에 다른 함량을 가지고 있는 블록 고분자들의 IEC값과 팽윤도의 변화를 나타내었다. 술폰화가 된 biphenyl의 함량이 증가할수록 IEC값이 (0.57~1.77mmol/g)과 팽윤도 (4.0~20.0%)가 증가하는 경향이 나타나는데, 이것은 고분자에 도입된 술폰산기의 증가로 인해 양이온 교환사이트가 증가하는 것을 나타낸다. 이로부터 biphenyl기에 부착되는 술폰산기의 양이 biphenyl기와 sulfonyl기의 비율에 따라 조절이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

술폰화도가 증가하면 궁극적으로 높은 이온 전도도를 나타

Table 3. Proton conductivities of sulfonated block copolymers at RH 100%.

| Sulfonated block copolymer | 25°C | 40°C | 60°C | 80°C |
|----------------------------|------------|------------|------------|------------|
| S-1 | 0.000 S/cm | 0.120 S/cm | 0.025 S/cm | 0.041 S/cm |
| S-2 | 0.032 S/cm | 0.054 S/cm | 0.062 S/cm | 0.080 S/cm |
| S-3 | 0.037 S/cm | 0.056 S/cm | 0.083 S/cm | 0.103 S/cm |
| Nafion-115 | 0.051 S/cm | 0.065 S/cm | 0.085 S/cm | 0.107 S/cm |

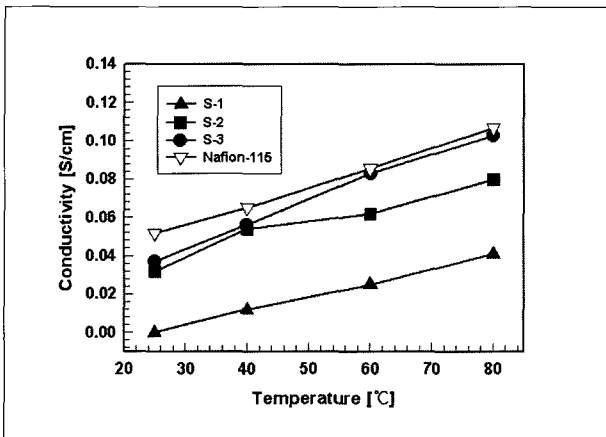


Fig. 7. Proton conductivities of sulfonated biphenyl block copolymers and Nafion-115 at RH 95%

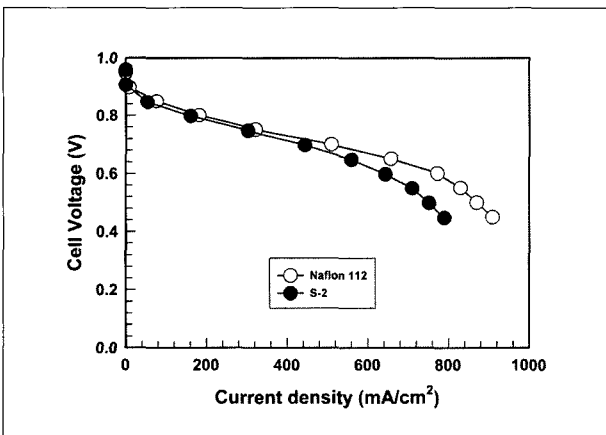


Fig. 8. PEMFC single cell performance test of S-2 and Nafion-112.

낼 수 있으나, 이에 따른 막물성의 유지 또한 중요한 요인으로 작용하는데, 이는 술폰화가 많이 일어날 경우 높은 술폰화도로 인해서 물에 심하게 팽윤되어 막 물성을 제대로 유지하기가 어려워져 연료전지막으로서의 사용이 어려워지기 때문이다. 블록 고분자들의 IEC에 따른 팽윤도 측정 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

3.4 이온 전도도

술폰화 블록 고분자 막들의 이온전도도는 LCR tester를 이용하여 100% RH의 조건으로 온도에 따른 전도도의 변화를 측정하였다. 술폰화된 블록 고분자들과 이온전도도 비교를 위해서 Nafion-115를 동일한 방법으로 측정하였으며, 그 측정결과를 Table 3과 Fig. 7에 나타내었다. Nafion-115의 이온 전도도 측정값은 다른 측정방법과 셀의 영향으로 문헌의 값들과 비교해서 차이를 나타냈으며, 대체적으로 문헌 값 보다 약간 낮은 값을 보였다(20-22).

Table 2와 Table 3에서 보이는 바와 같이 본 실험에서 제조된 술폰화 블록 고분자 S-2의 경우 Nafion-115보다 높은 IEC 값을 보이고 있지만, 낮은 이온전도도 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었는데, 그것은 제조한 술폰화 고분자가 Nafion-115와 같은 이온군을 형성하지 못해서 그러한 현상이 나타나는 것으로 예상된다. Fig. 7에서 술폰화 블록 고분자 S-3의 경우 Nafion-115와 유사한 이온 전도도를 나타내는 것을 확인할 수 있었는데, 그것은 상대적으로 많은 술폰산기가 도입되어 유사한 이온 전도도를 나타내는 것을 알 수 있었다.

3.5 수소 연료전지 성능

술폰화 블록 고분자의 수소 연료전지 성능 측정은 S-2(thickness 52 μ m)를 이용하여 막면적(5cm \times 5cm)의 MEA를 제조하여, Cell 온도 70°C, 100%RH의 조건으로 초기성능전압의 변화에 따른 전류밀도를 측정하였다. 술폰화된 고분자와 연료전지 성능의 비교를 위해서 Nafion-112(thickness 50 μ m)를 동일한 방법으로 측정하였다. 술폰화 블록 고분자(S-2)를 선택하여 수소 연료전지 초기성능을 측정하여 Nafion-112와 비교하였으며 그 측정결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig.8에서 보이는 바와 같이 본 실험에서 제조된 술폰화 블록 고분자(S-2)의 경우는 Nafion-112와 유사한 성능을 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 불소화된 아릴렌에테르계 블록 공중합체 고분자 전해질막의 합성 및 연료전지 특성에 대해 관찰하였다. 양 말단에 trifluorovinyl 그룹을 가지고 있으며, 동시에 상온

에서 술폰화의 부가를 선택적으로 조절 가능한 아릴렌에테르계 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 이온교환능력(0.57~1.77mmol/g)이 증가하였고, 그에 따른 팽윤도(4.0~20.0%)와 이온 전도도(술폰화고분자 S-3:0.103 S/cm)를 나타내었다. 술폰화 블록 고분자막(S-3)은 Nafion-115의 전도도와 유사한 값을 나타내었다. 연료전지 초기성능은 술폰화 블록 고분자막(S-2)을 선택하여 수소 연료전지 성능을 측정 한 결과 최대전력밀도 389.8(mW/cm²)를 나타내었다. 술폰화 블록 고분자막(S-2)은 Nafion-112의 최대전력밀도와 유사한 값을 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 상태에서도 좋은 기계적인 막물성을 나타내는 등 Nafion[®]을 대체할 수 있는 새로운 연료전지 막으로서의 가능성을 확인할 수 있었다.

후 기

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

References

(1) J. Stephens, 1999, "Fuel processing for fuel cell power systems", Fuel Cells Bulletins, Vol. 12, No. 6, pp. 4-7.
 (2) R. K. Ahluwalia, X. Wang, A. Rousseau, R. Kumar,

2004, "Fuel economy of hydrogen fuel cell vehicles", J. Power Sources, Vol. 130, No. 1-2, pp. 192-201.
 (3) K. D. Kreuer, 2001, "On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells", J. Membr. Sci., Vol. 185, No. 1, pp. 29-39.
 (4) O. Savadogo, 2004, "Emerging membrane for electrochemical system part2. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications", J. Power Sources, Vol. 127, No.1-2, pp. 135-161.
 (5) P. Staiti, F. Lufrano, A. S. Arico, E. Passalacqua, V. Antonucci, 2001, "Sulfonated polybenzimidazole membranes-preparation and physico-chemical characterization", J. Membr. Sci., Vol. 188, No. 1, pp. 71-78.
 (6) S. Kaliaguine, S. D. Mikhailenko, K. P. Wang, P. Xing, G. Robertson, M. Guiver, 2003, "Properties of SPEEK based PEMs for fuel cell application", Catal. Today, Vol. 82, No. 1, pp.213-222.
 (7) Y. Z. Fu, A. Manthiram, 2006, "Synthesis and characterization of sulfonated polysulfone membranes for direct methanol fuel cells", J. Power Sources, Vol. 157, No. 1, pp. 222-225.
 (8) J. p. Shin, B. J. Chang, J. H. Kim, S. B. Lee, D. H. Suh, 2005, "Sulfonated polystyrene/PTFE composite membranes", J. Membr. Sci., Vol. 251, No. 1-2, pp. 247-254.
 (9) G. Meyer, G. Gebel, L. Gonon, P. Capron, D. Marscaq, C. Marestin, R. Mercier, 2006, "Degradation of sulfonated polyimide membranes in fuel cell conditions", J. Power Sources, Vol. 157, No. 1, pp. 293-301.
 (10) C. Ma, L. Zhang, S. Mukerjee, D. Ofer, B. Nair, 2003, "An investigation of proton conduction in select PEM's and reaction layer interfaces-designed for elevated temperature operation", J. Membr. Sci., Vol. 319, No. 12, pp. 123-136.
 (11) Q. Pei, Y. Yang, "Efficient photoluminescence and

- electroluminescence from a soluble polyfluorene", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 118, No. 31, pp. 7416-7417.
- [12] H. Kameshima, N. Nemoto, T. Endo, "Synthesis and properties of fluorene-based fluorinated polymers", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, Vol.39 ,No. 18, pp. 3143-3150.
- [13] D. A. Babb, "Polymers from the thermal ($2\pi+2\pi$) cycloaddition of fluorinated olefins", Plenum Press, New York, 25, 1999
- [14] D. A. Babb, B. R. Ezzell, K. S. Clement, W. F. Richey, A. P. Kennedy, 1993, "Perfluorocyclobutane aromatic ether polymers", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, Vol. 31, No.13, pp. 3465-3477.
- [15] A. P. Kennedy, D. A. Babb, J. N. Bremmer, A. J. Pasztor Jr, 1995, "Perfluorocyclobutane aromatic ether polymers. II. thermal/oxidative stability and decomposition of a thermoset polymer", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, Vol. 33, No. 11, pp. 1859-1865.
- [16] S. Wong, H. Ma, A. K. Y. Jen, R. Barto, C. W. Frank, 2003, "Highly fluorinated fluorovinyl aryl ether monomers and perfluorocyclobutane aromatic ether polymers for optical waveguide applications", *Macromolecules*, Vol. 36, No. 21, pp. 8001-8007.
- [17] J. Ghim, D. S Lee, B. G. Shin, D. Vak, D. K. Yi, M. J Kim, H. S. Shim, J. J. Kim, D. Y. Kim, 2004 "Optical properties of perfluorocyclobutane aryl ether polymers for polymer photonic devices" , *Macromolecules*, Vol. 37, No. 15, pp. 5724-5731.
- [18] M. C. Yoo, B. J. Chang, J. H. Kim, S. B. Lee, Y. T. Lee, 2005, "Sulfonated perfluorocyclobutyl biphenylene polymer electrolyte membranes for fuel cells", *Membrane J.*, Vol. 15, No. 4, pp. 355-362.
- [19] X. Shang. S. Tian, L. Kong, Y. Meng, 2005, "Synthesis and characterization of sulfonated fluorene-containing poly(arylene ether ketone) for proton exchange membrane", *J. Membr. Sci.*, Vol. 266, No. 1-2, pp. 94-101.
- [20] V. Saarinen, T. Kallio, M. Paronen, P. Tikkanen, E. Rauhala, K. Kontturi, 2005, "New ETFE-based membrane for direct methanol fuel cell", *Electrochim. Acta*, Vol. 50, No. 16-17, pp. 3453-3460.
- [21] C. Lee, S. Sundar, J. Kwon, H. S. Han, 2004, "Structure-property correlations of sulfonated polyimides. I. Effect of bridging groups on membrane properties", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, Vol. 42, No. 14, pp. 3612-3620.
- [22] C. Lee, S. Sundar, J. Kwon, H. S. Han, 2004, "Structure-property correlations of sulfonated polyimides. II. Effect of substituent groups on membrane properties", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, Vol. 42, No. 14, pp. 3621-3630.

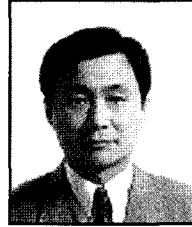
유민철



2005년 한밭대학교 공업화학과 공학사

현재 충남대학교 화학공학부 석사 과정
한국 화학연구원 학생연구원

이수복



1977년 서울대학교 화학공학과 공학사
1979년 한국과학기술원 공학석사
1984년 프랑스 국립응용과학원 공학박사

현재 한국화학연구원 계면재료공정팀 책임연구원

장봉준



1996년 충남대학교 고분자공학과 공학사
1998년 충남대학교 고분자공학과 공학석사
2002년 독일 프라이부르크대학 공학부 공학박사
2003년 미국 시카고대학 postdoc.

현재 한국화학연구원 계면재료공정팀 선임연구원

이용택



1977년 서울대학교 화학공학과 공학사
1982년 충남대학교 화학공학과 공학석사
1987년 뉴욕주립대학교 화학공학과 공학박사

현재 충남대학교 화학공학과 교수

김정훈



1984년 한양대학교 공업화학과 공학사
1986년 한양대학교 공업화학과 공학석사
1999년 KAIST 화학과 공학박사
2000년 캐나다 워터루대학교 화학공학과 방문연구원

현재 한국화학연구원 계면재료공정팀 책임연구원
(e-mail ; jhoonkim@kriect.re.kr)