

PFCB Group을 포함한 Fluorene계 고분자 전해질막 제조 및 특성연구

김 동 진*** · 장 봉 준* · 신 정 규*** · 김 정 훈*† · 이 수 복* · 주 혁 중**

*한국화학연구원 계면재료공정연구실, **충남대학교 고분자공학과, ***LG화학 기술연구소
(2006년 1월 25일 접수, 2006년 2월 28일 채택)

Preparation and Characterization of Fluorenyl Polymer Electrolyte Membranes Containing PFCB Groups

Dong-Jin Kim***, Bong-Jun Chang*, Chong Kyu Shin***, Jeong-Hoon Kim*†, Soo-Bok Lee*, and Hyeok-Jong Joo**

*Interface Materials & Eng. Lab. Division of Advanced Chemical Technology, Korea Research Institute of Chemical Technology, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-606, Korea

**Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

***LG Chem, Ltd./Research park, Moonji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea

(Received January 25, 2006, Accepted February 28, 2006)

요 약: 본 연구는 불소관능기인 perfluorocyclobutane (PFCB)과 fluorene계 방향족 화합물을 동시에 포함하는 술폰화된 고분자 전해질 막의 제조 및 그 특성에 관한 것이다. 이러한 고분자 전해질 막은 세 단계의 합성, 즉 trifluorovinyl ether 그룹을 양말단에 포함하는 fluorene계 단량체의 합성, 중부가 반응 형태의 열중합, 그리고 chlorosulfonic acid를 이용한 후술폰화(post-sulfonation)를 통하여 얻어졌다. 후술폰화 반응은 일정한 시간과 온도 조건하에서 술폰화제의 첨가 비율을 달리하여 진행되었으며, 이에 따라 다양한 이온교환 능력(IEC)을 가지는 고분자를 합성할 수 있었다. 제조된 단량체 및 고분자들의 구조와 순도는 각각 FT-IR과 NMR 그리고 질량분석기를 통하여 확인되었다. 사용된 술폰화제의 양이 많아질수록 술폰화도와 이온교환 능력이 증가하는 것을 확인할 수 있었고 그에 따른 함수율도 역시 증가하는 거동을 보였다. 술폰화된 고분자들의 이온전도도를 측정된 결과 술폰화도가 증가할수록 이온 전도도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이렇게 제조된 전해질막 중 IEC 값이 1.86 mmol/g인 고분자(sulfonated polymer 4)의 경우 다양한 온도범위(25~80°C)에서 상용 전해질막인 Nafion-115를 능가하는 우수한 이온전도도를 나타냈다.

Abstract: We report on the preparation and characterization of sulfonated polymer membranes containing perfluorocyclobutane (PFCB) units and fluorene units. The polymers were prepared through three synthetic steps, that is, the synthesis of a trifluorovinylether-terminated monomer, its thermal polymerization, and post-sulfonation using chlorosulfonic acid. A series of sulfonated polymers with different ion exchange capacity (IEC) were prepared by changing the content of chlorosulfonic acid during the post-sulfonation reaction. All the synthesized compounds were characterized by FT-IR, ¹H-NMR, ¹⁹F-NMR, and Mass spectroscopy. As the content of chlorosulfonic acid increased, the SD, IEC, water uptake, and ion conductivity of the sulfonated polymer membranes increased. The sulfonated polymer 4 showed higher values of ion conductivity than the Nafion-115[®] in a wide range of temperatures (25~80°C).

Keywords: fluorene, fluorinated polymer, sulfonated polymer electrolyte membrane

1. 서 론

최근 들어, 연료전지는 화석연료의 고갈로 인한 에

너지적인 측면과 환경적인 측면의 문제들을 함께 해결할 수 있는 차세대 에너지원으로 크게 각광을 받고 있다. 그중 고분자 전해질형 연료전지는 다른 유형의 연료전지들과 비교해서 저온작동이 가능하며 전력밀도 특성이 우수하여 실생활과 밀접한 이동 전원용이

†주저자(e-mail : jhoonkim@kricit.re.kr)

나, 자동차, 지역분산 발전용과 같은 곳에 다양하게 적용이 될 수 있어 많은 연구가 행해지고 있다.

현재 상용화된 연료전지용 고분자 전해질 막은 DuPont사의 Nafion[®], Ashai Glass사의 Flemion[®], Ashai chemical사의 Aciplex[®], Dow chemical사의 Dow[®]와 같은 과불소계 막들이 사용되고 있다. 이러한 과불소계 막들을 대표하는 Nafion[®]막은 높은 이온전도도와 물리/화학적 안정성 등 다양한 장점을 가지고 있으나 어려운 제조공정으로 인한 높은 생산비용과 직접 메탄올 연료전지에 적용될 경우 연료의 투과(methanol crossover)현상, 고온작동 시 물의 증발로 인한 탈수현상으로 연료전지 성능이 급격하게 떨어지는 단점을 가지고 있다. 이와 같은 단점들이 연료전지의 상용화를 지연시키고 있는 요소들이지만 현재까지 Nafion[®]을 능가하는 대체막이 없는 실정이다[1-4].

이러한 과불소계 막들의 문제를 해결하기 위한 노력으로 기존의 엔지니어링 플라스틱을 중심으로 한 탄화수소계 고분자에 대한 연구가 진행 되었다[5-11]. 탄화수소계 고분자는 과불소계 고분자에 비해 값이 저렴하고, 극성기를 도입 시 광범위한 온도 범위에서 흡수된 물을 쉽게 잃지 않는 장점을 가지고 있다. 그러나 화학적 안정성이 과불소계 고분자보다 떨어진다는 심각한 단점을 가지고 있다. 따라서 이러한 탄화수소계의 단점을 극복하고 과불소계의 장점인 물리/화학적 안정성과 높은 이온 전도성을 유지하기 위해서 부분적으로 불소로 치환된 형태인 부분불소계 고분자에 대한 연구가 다양하게 진행 중이다.

본 실험에서는 이러한 부분불소계 고분자 중 하나로써 fluorene 그룹과 perfluorocyclobutane (PFCB) 그룹을 동시에 포함하는 고분자를 연구하고자 하였다. Fluorene계 고분자는 높은 PL (Photoluminescence) intensity을 보이는 물론 열적으로 안정한 성질을 가지고 있는 탄화수소계 고분자로서 광통신, 반도체, 전기발광(Electroluminescence)소자 등에서 널리 응용이 되고 있다 [12,13]. 최근에 들어서 fluorene 그룹을 포함하는 다양한 aryl ether ketone계, imide계, aryl ether sulfone계 고분자들이 합성되고 있으며, 이들을 후술론화시킨 연료전지용 전해질 막에 대한 논문들이 발표되고 있다 [14-17]. 또한 PFCB 그룹을 포함하는 고분자는 낮은 유전율, 우수한 열/산화 안정성, 내구성 등 다양한 장점으로 인해 많은 연구가 진행되고 있다[18-26].

따라서 본 연구에서는 위에서 설명한 바와 같은 장점들을 갖는 fluorene그룹과 PFCB 그룹을 동시에 포함하는 고분자를 합성하여, 이를 후술론화시켜 다양한 이온기 함량을 갖는 고분자를 합성하여 연료전지 막으로써의 특성에 대해 연구하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 연구에서 사용한 시약은 대부분 Aldrich에서 구입하였다. 반응용매인 DMSO, diethylene glycol dimethyl ether (99%)와 phenyl ether를 질소분위기에서 CaH₂와 함께 환류한 후 감압 하에서 증류하였다. Zinc (granule, 20 mesh, 99.8+%)는 0.1 M 염산 수용액으로 활성화된 후 물과 아세톤으로 수차례 세척 후 140°C에서 하루 동안 진공건조하였다. 다른 시약들은 정제 없이 사용하였다.

2.2. 측정장비

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. 단량체 합성

2.3.1. 9,9-Bis(4-(Bromotetrafluoroethoxy)Phenyl) Fluorene의 제조(Compound 1)

질소분위기하에서 1000 mL 삼구플라스크에 DMSO 500 mL와 NaH 10.27 g (0.43 mol)을 주입한 후 4,4'-(9-fluorenylidene)-diphenol 50 g (0.14 mol)을 천천히 넣어주고 mechanical stirrer로 교반하였다. 수소가스

생성이 진행된 후, 1,2-dibromotetrafluoroethane 51 mL (0.43 mol)을 dropping funnel을 이용해서 천천히 주입하며 반응을 진행시켰다. 전체 반응동안 반응온도가 30°C를 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 칼럼을 통하여 ethyl acetate와 *n*-hexane을 이용하여 분리 정제하여 37.6 g (0.05 mol)을 얻었다 (수율 37%). ¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 7.06~7.80 (various m, 8H, CH arom.), ¹⁹F-NMR (CDCl₃, δ in ppm): -86.47 (s, 2F, -CF₂CF₂Br), -68.58 (s, 2F, -CF₂CF₂Br).

2.3.2. 9,9-Bis(4-Trifluorovinylphenoxy) Fluorene의 제조(Monomer 1)

질소분위기하에서 삼구플라스크에 compound 1을 11 g (0.02 mol), Zinc powder 3.05 g (0.05 mol)을 무수 diethylene glycol dimethyl ether 6.74 mL에 넣고 교반을 하면서 105°C로 열을 가해주었다. 16시간 후 반응물을 원심분리기를 이용하여 수차례 dichloromethane으로 세척한 후 진공건조 하였다. 건조된 생성물을 실리카겔이 담긴 칼럼을 통하여 ethyl acetate와 *n*-hexane을 이용하여 분리 정제하여 5.5 g (0.01 mol)을 얻었다 (수율 70%). IR (KBr): -CF=CF₂ (1834/cm). ¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 6.93~7.78 (various m, 8H, CH arom.), ¹⁹F-NMR (CDCl₃, δ in ppm): -119.9 (1F, dd, cis-CF=CF₂), -126.8 (1F, dd, trans-CF=CF₂), -134.2 (1F, dd, -CF=CF₂). Mass Spectrometric Analysis (C₂₉H₁₆O₂F₆, MW = 510.43): m/z (%) = 156 (5), 239 (40), 315 (11), 337 (25), 413 (9), 510 (100).

2.4. 9,9-Bis(4-Phenylene)Fluorene Perfluorocyclobutyl Ether Polymer의 중합(Polymer 1)

100 mL schlenk 플라스크에 monomer 1인 9-Bis(4-Trifluorovinylphenoxy)Fluorene 10 g (0.02 mol)과 무수 phenyl ether 16.6 mL를 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 충전 시킨 후 225°C로 열을 가하면서 교반하였다. 40시간 후 반응물을 소량의 dichloromethane에 용해시킨 후 methanol에 적하 시켰다. 침전

물은 거름종이를 통해 거른 뒤 진공 건조하여 8.62 g을 얻었다(수율 86%). IR (KBr): hexafluorocyclobutane (962/cm). GPC (MW : 89000). ¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 6.77~7.72 (various m, CH arom.), ¹⁹F-NMR (CDCl₃, δ in ppm): -128.9~-133.1.

2.5. 술폰화 fluorene계 고분자 및 막 제조(Sulfonated Polymer)

제조된 고분자의 술폰화 반응은 chlorosulfonic acid를 이용하여 실시하였다. 술폰화 반응시 polymer 1의 반복단위당 첨가되는 chlorosulfonic acid의 농도를 달리하여 다양한 술폰화도를 가지는 고분자를 제조하였다[16]. 대표적인 예인 술폰화 polymer 1의 제조 과정은 질소분위기하에서 삼구플라스크에 dichloromethane 150 mL와 polymer 1을 1.02 g (2 mmol 고분자 반복단위) 정량주입 후 완전히 용해될 때까지 교반한 후 dichloromethane 10 mL와 chlorosulfonic acid 0.07 mL (1 mmol) 혼합용액을 dropping funnel을 이용하여 1시간동안 적하시켰다. 반응동안 온도는 상온을 유지하고 강하게 교반하였다. 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. 생성된 고분자를 DMAc에 10 w%로 녹인 후 유리판 위에 캐스팅한 후 80°C 진공오븐에서 24시간 건조하여 막을 제조하였다. IR (KBr): -SO₃H (1035, 1095/cm). ¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 6.95~7.90 (various m, CH arom.).

2.6. 흡수율(Water Uptake) 측정

건조된 술폰화 고분자막의 무게를 측정된 후 상온의 초순수에 48시간 이상 침적시킨 다음 꺼내어 막의 표면에 부착된 물을 조심스럽게 닦아내고 팽윤된 막의 무게를 측정하여 아래의 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{흡수율(water uptake)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (1)$$

여기서, W_{dry}와 W_{wet}는 각각 건조된 막과 팽윤된 막의 무게를 나타낸다.

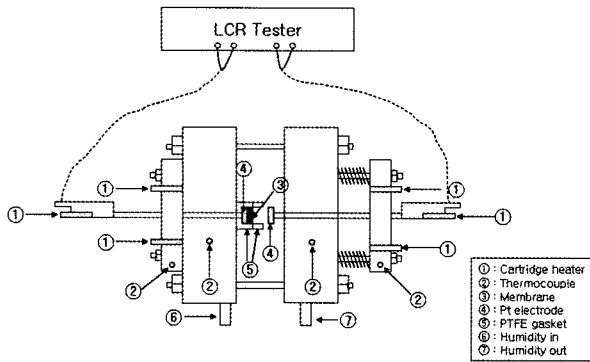


Fig. 1. Experimental apparatus for measuring ion conductivity.

2.7. 이온교환 능력(IEC), 당량무게(EW), 술폰화도(SD) 측정

제조된 고분자막의 IEC, EW, SD를 적정법을 이용하여 아래의 식들로부터 측정하였다[16]. Sulfonated-polymer 1의 건조된 막 무게를 측정후, 1.0 M HCl 용액에 5시간동안 침적하여 술폰산기를 -SO₃H⁺ 형태로 완전히 치환시킨 후 초순수를 이용하여 걸러진 물의 pH가 7이 될 때까지 충분히 세척하였다. 적정에 앞서 술폰산기를 2.0 M NaCl용액을 이용하여 -SO₃Na⁺ 형태로 치환되도록 5시간동안 처리한 후 0.1 M NaOH 용액을 이용하여 적정하였다.

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

$$\text{당량무게(EW)} = \frac{1}{\text{IEC}} \text{ (g/mol)} \quad (3)$$

$$\text{술폰화도(SD)} = \frac{FW \times \text{IEC}}{1 - 80\text{IEC}} \text{ (술폰산기 수 / 반복단위)} \quad (4)$$

여기서 W_s는 건조된 막의 무게, ΔV_{NaOH}는 소모된 NaOH의 양, C_{NaOH}는 적정에 사용된 NaOH용액의 몰농도, FW는 고분자 반복단위의 분자량을 각각 나타낸다.

2.8. 이온 전도도(Ion Conductivity) 측정

이온전도도를 측정하기 위하여 이온전도도 측정용 셀을 Fig. 1과 같이 제작하였으며, 전압 1 V에서 LCR

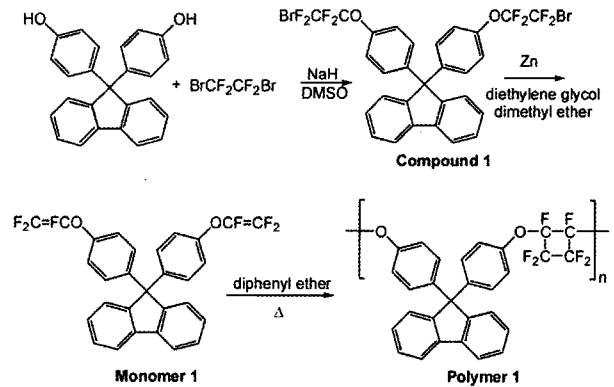


Fig. 2. Schematic representation of the preparation of fluorene polymer containing PFCB unit.

tester로 전기저항을 측정하였다. 측정에 앞서 제조된 고분자 막과 Nafion-115막을 산으로 전처리를 거친 후 초순수에 24시간 침적시킨 뒤 Fig. 1과 같이 셀 중앙에 위치시키고 양쪽 chamber를 닫고 막과 Pt전극을 만나게 하여 온도의 변화를 주면서(100%RH) Nafion-115와 이온전도도의 변화를 측정 및 관찰하였다. 이온전도도는 아래의 식 (5)를 통하여 측정하였다.

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S} \text{ (S/cm)} \quad (5)$$

여기서 l은 고분자 막의 두께, R은 막의 저항, S는 전극의 면적을 각각 나타낸다.

3. 결과 및 토론

3.1. 불소를 포함한 Fluorene고분자의 합성

양말단에 trifluorovinylxy기를 함유하는 fluorene계 monomer 1과 불소를 포함하는 fluorene계 polymer 1의 제조는 기존의 방법을 참조하였으며[18], 그 제조과정을 Fig. 2에 그리고 그 메카니즘을 Fig. 3에 나타내었다[19,20]. Monomer 1의 전구체인 compound 1의 제조는 기존의 방법과는 달리 제조되었는데, 본 실험에서는 탈수소화를 위해 일반적으로 사용되는 KOH와는 달리 강염기인 NaH를 사용하여 dean-stark을 이용한 물의 제거와 같은 번거로움을 피하고자 하였다. NaH와 페놀릭 출발물질로부터 형성된 sodium arylate는 DMSO에서 1,2-dibromotetrafluoroethane과 반응하여 aryl ether화합물인 compound 1을 형성하게 되며, compound

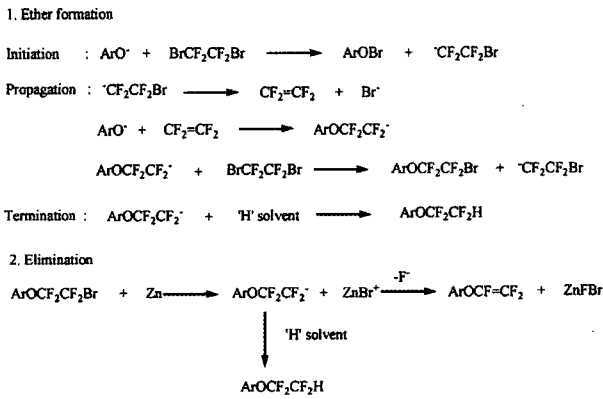


Fig. 3. Mechanisms for the formation of products and by-products[21,22].

1은 diethylene glycol dimethyl ether에서 zinc와 반응하여 monomer 1을 생성하게 된다. Fig. 3에 보이는 바와 같이 compound 1 및 monomer 1의 생성과정 중 반응기 내에 존재하는 물이나 알콜류에 의해 by-product가 생성되는데 이러한 불순물은 중합 중에 반응을 종결시키는 역할을 할 수 있기 때문에 고분자량의 생성물을 얻기 위해서 그 제거가 필수적이다[21,22].

compound 1의 monomer 1로의 전환 및 정제 후 ^{19}F -NMR 상에서 compound 1의 특성 피크인 -86.47 (s, 2F, $-CF_2CF_2Br$), -68.58 (s, 2F, $-CF_2CF_2Br$) ppm이 사라지고, 이중결합 피크인 -119.9 (1F, dd, cis- $CF=CF_2$), -126.8 (1F, dd, trans- $CF=CF_2$), -134.2 (1F, dd, $-CF=CF_2$) ppm이 생성되어 반응이 이루어졌음을 알 수 있었으며, 질량분석을 통해 위에서 언급된 by-product가 존재하지 않음을 확인하였다.

Polymer 1은 무수 phenyl ether를 용매로 사용하여 중부가 반응을 통해서 합성되었다[18]. FT-IR 분석결과 monomer 1의 특정흡수 피크인 $-OCF=CF_2$ (1834/cm)가 없어지고 hexafluorocyclobutane (962/cm) 피크가 나타나는 것과, ^{19}F -NMR 상에서 전형적인 PFCB 피크인 -128.9~-133.1을 보여서 중합이 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

3.2. 술폰화 Fluorene계 고분자의 합성

Fig. 4에 보인 바와 같이 chlorosulfonic acid를 이용하여 7종류의 술폰화된 고분자를 제조하였다. Fluorene계의 경우 그림에서 보는 바와 같이 두 군데서 선택적으로 술폰화가 되는 것으로 보고되고 있다[14-16]. 서로 다른 술폰화도를 갖는 고분자를 제조하기 위해서 시

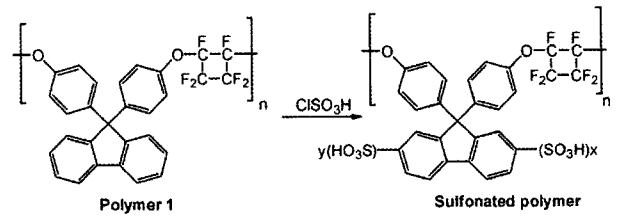


Fig. 4. Schematic representation of the preparation of sulfonated fluorene polymers.

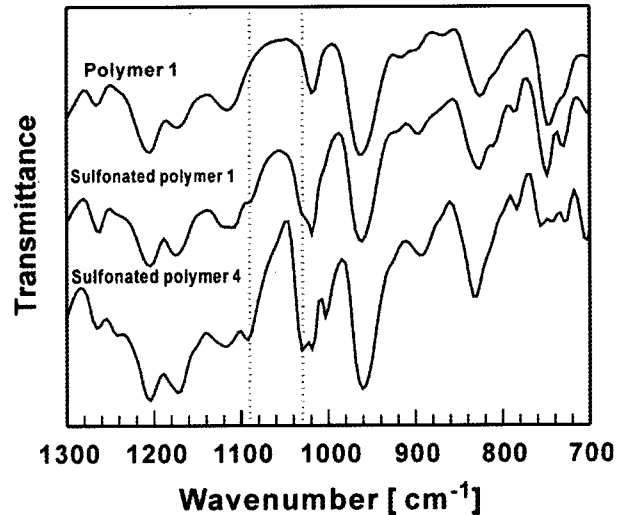


Fig. 5. FT-IR spectra of polymer 1, sulfonated polymer 1 and 4.

간과 고분자 용액의 농도는 고정시키고 chlorosulfonic acid의 농도를 조절하면서 제조하였다. 술폰화 반응은 dichloromethane에 polymer 1을 용해시킨 후 다양한 물 농도의 술폰화제를 천천히 적하시키면서 반응을 진행시켰으며 수분 내에 침전이 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 술폰산기가 도입되면서 용해도 차이에 의해서 침전이 일어나는 것을 나타내며 이로써 반응이 쉽게 진행이 된다는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다. 반응 종결 후 FT-IR 분석결과, Fig. 5에 보인 바와 같이 술폰산기 흡수 피크인 1035 cm^{-1} 와 1095 cm^{-1} 의 생성으로 술폰산기가 고분자에 도입되는 것을 확인할 수 있었다[16].

3.3. 술폰화 Fluorene계 고분자막의 특성(IEC, SD, Water Uptake)

연료전지 막으로서 기본적인 요구사항은 무엇보다도 높은 이온 전도도를 나타내는 것이다. 이온 전도도는 술폰화도, 이온교환능력, 물 함량 등과 밀접한 관계

Table 1. Properties of Sulfonated Fluorene Polymers

Sulfonated polymer	Polymer : chlorosulfonic acid (molar ratio)	IEC (10^{-3} mol/g)	EW (g/mol)	SD (x+y)	Water uptake (%)
1	1 : 0.5	0.56	1785	0.3	6.3
2	1 : 1	1.03	973	0.57	7.9
3	1 : 1.5	1.38	725	0.79	13.7
4	1 : 2	1.86	538	1.11	30.3
5	1 : 3	2.41	415	1.52	-
6	1 : 4	2.61	383	1.68	-
7	1 : 5.5	2.85	350	1.88	-

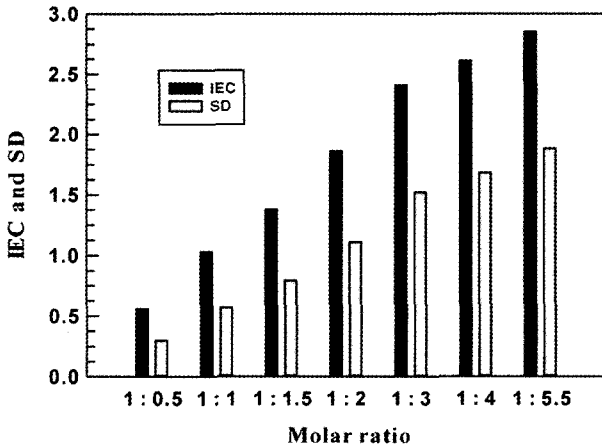


Fig. 6. IEC and SD of sulfonated fluorene polymers with the molar ratio of polymer 1 and chlorosulfonic acid.

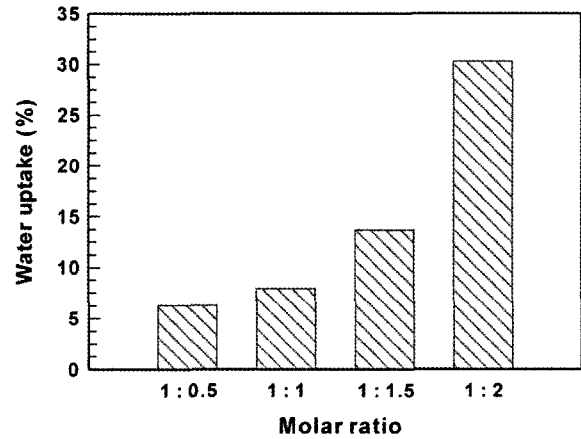


Fig. 7. Water uptake of sulfonated fluorene polymers with the molar ratio of polymer 1 and chlorosulfonic acid.

가 있는데, 그것은 술폰화도의 증가에 따라 양이온 교환 사이트가 늘어남으로 인해서 이온전도도가 증가하는 결과로 이어지기 때문이다. 수소 이온전달 메커니즘이 술폰산기의 수화 구조에 따라 이동하거나 전해질막 내부의 물 분자들과 결합된 H_3O^+ , $H_5O_2^+$ 등의 형태로 전달되기 때문에 물 함량이 증가함으로써 양성자의 이동이 보다 원활해져 이온전도도가 증가한다[4].

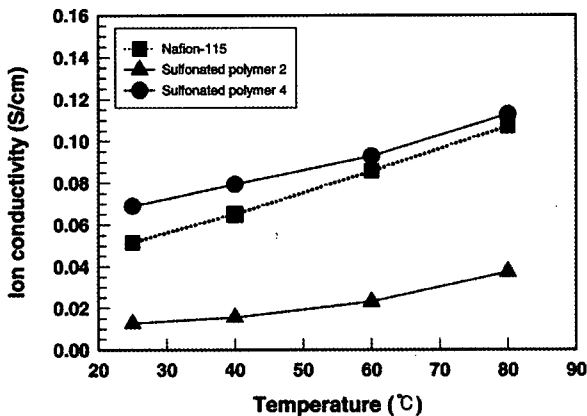
Fig. 6 및 Table 1에 술폰화제 농도의 변화에 따른 SD와 IEC값의 변화를 나타내었다. SD값은 위 식 (4)에서 보여진 바와 같이 IEC 값으로부터 계산되는데, 고분자의 반복단위당 얼마나 술폰화가 이루어졌나를 알아볼 수 있는 척도로서 본 연구에서는 반복단위당 술폰화가 이루어지는 사이트가 두 곳이므로 최대 2까지의 값을 가질 수 있다. 본 실험에서는 술폰화제의 증가에 따라 SD값이 0.3~1.88, IEC값이 0.56~2.85 (mmol/g)로 증가하는 경향이 나타나는데, 이것은 술폰화제의 함량이 증가하면서 술폰산기의 도입이 증가함에 따라 이온교환 사이트가 증가하고 그 결과로써 이온교환 능력이 증가하는 것을 나타낸다. 또한 이로부터 술폰화제의 농도에 따라 fluorenyl기에 부착되는 술폰산기의 양과 이온교환 능력이 조절될 수 있음을 알 수 있었다.

위에서 언급한 대로 술폰화도가 증가하면 궁극적으로 높은 이온 전도도를 나타낼 수 있으나, 이에 따른 막물성의 유지가 또한 중요한 요인으로 작용하는데, 이는 SD값이 상대적으로 매우 높은 경우 높은 술폰화도로 인해서 물에 심하게 팽윤되어 막 물성을 제대로 유지하기가 어려워져 연료전지 막으로서의 사용이 어려워지기 때문이다. 이러한 관점에서 술폰화제 물비에 따른 함수율을 측정하였고 그 결과를 Fig. 7 및 Table 1에 나타내었다. 예상대로 술폰화도의 증가에 따라 함수율도 따라서 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 sulfonated-polymer 5~7의 경우 위에서 언급한 대로 높은 팽윤도로 인해 막물성이 저하되어 연료전지 막으로서의 사용이 불가능함을 알 수 있었다.

3.4. 이온 전도도
 술폰화 고분자 막들의 이온전도도는 LCR tester를 이용하여 100% RH의 조건으로 온도에 따른 전도도의 변화를 측정하였다. 술폰화된 고분자와 이온전도도 비

Table 2. Proton Conductivities of Sulfonated Polymer 2, 4 and Nafion-115 at RH 100%.

	Sulfonated polymer 2	Sulfonated polymer 4	Nafion-115
25°C	0.0128 S/cm	0.0690 S/cm	0.0517 S/cm
40°C	0.0156 S/cm	0.0794 S/cm	0.0650 S/cm
60°C	0.0230 S/cm	0.0928 S/cm	0.0856 S/cm
80°C	0.0374 S/cm	0.1129 S/cm	0.1070 S/cm

**Fig. 8.** Proton conductivities of sulfonated polymer 2, 4 and Nafion-115 at RH 100%.

교를 위해서 Nafion-115를 동일한 방법으로 측정하였다. Nafion-115의 이온 전도도 측정값은 다른 측정방법과 셀의 영향으로 문헌의 값들과 비교해서 차이를 나타냈으며, 대체적으로 문헌 값보다 약간 낮은 값을 보였다[27-29]. 기계적 물성과 술폰화도를 고려하여 sulfonated-polymer 2와 4를 선택하여 이온전도도를 측정하여 Nafion-115의 전도도와 비교하였으며 그 측정 결과를 Table 2와 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보이는 바와 같이 본 실험에서 제조된 고분자의 경우 온도에 따른 영향이 Nafion-115보다 상대적으로 더 작은 경향을 보였으며, 예상대로 술폰화도가 높은 sulfonated-polymer 4가 술폰화도가 낮은 sulfonated-polymer 2보다 높은 이온 전도도를 나타내었고, sulfonated-polymer 4의 경우 Nafion-115보다 뛰어난 이온 전도도를 나타내었다. 이러한 결과들로 미뤄볼 때 본 연구에서 개발된 막들이 연료전지용으로 충분히 적용 가능함을 보여 준다.

4. 결 론

본 연구에서는 술폰화된 fluorene계 고분자의 연료전지 특성에 대해 연구하였다. 술폰화된 고분자는

chlorosulfonic acid에 의해서 합성되었으며, 술폰화제의 물 비의 조절로 다양한 술폰화도를 갖는 고분자를 합성하였다. 술폰화 고분자막은 DMAc에 녹여서 유리 판위에 캐스팅을 실시하여 갈색의 투명한 고분자막을 얻었다.

술폰화된 고분자막의 연료전지 특성은 이온전도도와 술폰화도, 이온교환능력 등의 측정으로 확인할 수 있었다. 술폰화제의 증가(0.5~5.5배)에 따라 술폰화도(0.3~1.88)와 이온교환능력($0.56\sim 2.85 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$)이 증가하였고, 그에 따라 높은 함수율과 이온 전도도(0.0690~0.1129 S/cm)를 나타내었다. 술폰화제의 함량에 따라 연료전지특성이 영향을 받는다는 것을 확인할 수 있었고 불소를 포함한 fluorene계 고분자는 술폰화도의 조절이 용이하여 높은 이온 전도도를 나타내는 우수한 성능을 발휘하는 새로운 연료전지 막으로서의 가능성을 확인할 수 있었다.

감 사

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

참 고 문 헌

1. T. A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio, and S. Gottesfeld, "The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes", *Electrochim. Acta*, **40**, 297 (1995).
2. O. Savadogo, "Emerging membrane for electrochemical systems: (I) solid polymer electrolyte membranes for fuel cell systems", *J. New. Mat. Electrochem. Systems*, **1**, 47 (1998).
3. O. Savadogo, "Emerging membranes for electrochemical systems partII. High temperature composite

- membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications”, *J. Power Sources*, **127**, 135 (2004).
4. C. H. Lee, Y. T. Hong, J. H. Lee, H. B. Park, D. W. Han, and Y. M. Lee, “Approaches and recent development of polymer electrolyte membrane (PEM) for fuel cells”, *Polym. Sci. Tech.*, **15**, 578 (2004).
 5. M. Rikukawa, “Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymer”, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000).
 6. X. Glipa, M. E. Haddad, D. J. Jones, and J. Roziere, “Synthesis and characterisation of sulfonated polybenzimidazole: a highly conducting proton exchange polymer”, *Solid State Ionics*, **97**, 323 (1997).
 7. Q. G. Peter, N. Pintauro, H. Tang, and S. O’Connor, “Sulfonated and crosslinked polyphosphazene-based proton-exchange membranes”, *J. Membr. Sci.*, **154**, 175 (1999).
 8. W. Essafi, G. Gebel, and R. Mercier, “Sulfonated polyimide ionomers: A structural study”, *Macromolecules*, **37**, 1431 (2004).
 9. R. Y. M. Huang, P. Shao, C. M. Burns, and X. Feng, “Sulfonation of poly(ether ether ketone) (PEEK): Kinetic study and characterization”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2651 (2001).
 10. R. Souzy and B. Ameduri, “Functional fluoropolymers for fuel cell membranes”, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 644 (2005).
 11. K. D. Kreuer, “On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells”, *J. Membr. Sci.*, **185**, 29 (2001).
 12. Q. Pei and Y. Yang, “Efficient photoluminescence and electroluminescence from a soluble polyfluorene”, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7416 (1996).
 13. H. Kameshima, N. Nemoto, and T. Endo, “Synthesis and properties of fluorene-based fluorinated polymers”, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 3143 (2001).
 14. X. Guo, J. Fang, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita, and K. I. Okamoto, “Novel sulfonated polyimides as polyelectrolytes for fuel cell application. 2. synthesis and proton conductivity of polyimides from 9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorene-2,7-disulfonic acid”, *Macromolecules*, **35**, 6707 (2002).
 15. K. Miyatake, Y. Chikashige, and M. Watanabe, “Novel sulfonated poly(arylene ether): A proton conductive polymer electrolyte designed for fuel cells”, *Macromolecules*, **36**, 9691 (2003).
 16. X. Shang, S. Tian, L. Kong, and Yuezhong Meng, “Synthesis and characterization of sulfonated fluorene-containing poly(arylene ether ketone) for proton exchange membrane”, *J. Membr. Sci.*, **266**, 94 (2005).
 17. M. C. Yoo, B. J. Chang, J. H. Kim, S. B. Lee, and Y. T. Lee, “Sulfonated perfluorocyclobutyl biphenylene polymer electrolyte membranes for fuel cells”, *Membrane J.*, **15**, 355 (2005).
 18. D. A. Babb, “Polymers from the thermal (2II+2II) cyclodimerization of fluorinated olefins”, Plenum Press, New York, 25 (1999).
 19. W. S. Choi and F. W. Harris, “Synthesis and polymerization of trifluorovinylether-terminated imide oligomers. I”, *Polymer*, **41**, 6213 (2000).
 20. I. Rico and C. Wakselman, “Condensation of 1,2-dibromotetrafluoroethane with various potassium thiophenoxides and phenoxides”, *J. Fluorine Chem.*, **20**, 759 (1982).
 21. D. A. Babb, B. R. Ezzell, K. S. Clement, W. F. Richey, and A. P. Kennedy, “Perfluorocyclobutane aromatic ether polymers”, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 3465 (1993).
 22. A. P. Kennedy, D. A. Babb, J. N. Bremmer, and A. J. Pasztor Jr, “Perfluorocyclobutane aromatic ether polymers. II. thermal/oxidative stability and decomposition of a thermoset polymer”, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 1859 (1995).
 23. S. Wong, H. Ma, A. K. Y. Jen, R. Barto, and C. W. Frank, “High fluorinated fluorovinyl aryl ether monomers and perfluorocyclobutane aromatic ether polymers for optical waveguide applications”, *Macromolecules*, **36**, 8001 (2003).

24. S. Wong, H. M.a, Alex K. Y. Jen, Ri. Barto, and C. W. Frank, "Perfluorocyclobutane-based polyester (arylene ether)s for applications in integrated optics", *Macromolecules*, **37**, 5578 (2004).
25. J. Ghim, D. S Lee, B. G. Shin, D. Vak, D. K. Yi, M. J Kim, H. S. Shim, J. J. Kim, and D. Y. Kim, "Optical properties of perfluorocyclobutane aryl ether polymers for polymer photonic devices", *Macromolecules*, **37**, 5724 (2004).
26. D. W. Smith Jr, D. A. Babb, H. V. Shah, A. Hoeglund, R. Traiphol, D. Perahia, H. W. Boone, C. Langhoff, and M. Radler, "Perfluorocyclobutane (PFCB) polyaryl ethers: versatile coatings materials", *J. Fluorine Chem.*, **104**, 109 (2000).
27. V. Saarinen, T. Kallio, M. Paronen, P. Tikkanen, E. Rauhala, and K. Kontturi, "New ETFE-based membrane for direct methanol fuel cell", *Electrochim. Acta*, **50**, 3453 (2005).
28. C. Lee, S. Sundar, J. Kwon, and H. S. Han, "Structure-property correlations of sulfonated polyimides. I. Effect of bridging groups on membrane properties", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 3612 (2004).
29. C. Lee, S. Sundar, J. Kwon, and H. S. Han, "Structure-property correlations of sulfonated polyimides. II. Effect of bridging groups on membrane properties", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 3621 (2004).