

PFCB (Perfluorocyclobutane) Group을 포함한 랜덤 공중합체 고분자 전해질 막 제조 및 특성연구

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

*한국화학연구원 계면재료공정연구실, **충남대학교 고분자공학과
(2006년 8월 11일 접수, 2006년 9월 14일 채택)

Preparation and Characterization of Random Copolymer Electrolyte Membranes Containing PFCB (Perfluorocyclobutane) Group

Dong-Jin Kim***, Bong-Jun Chang*, Jeong-Hoon Kim*[†], Soo-Bok Lee*, and Hyeok-Jong Joo**

*Interface Materials and Process Team, New Chemistry Research Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

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

(Received August 11, 2006, Accepted September 14, 2006)

요 약: 본 연구는 불소관능기인 perfluorocyclobutane (PFCB), fluorenyl, sulfonyl계 방향족 화합물을 동시에 포함하는 술폰화된 랜덤 고분자 전해질 막의 제조 및 그 특성에 관한 것이다. 이러한 고분자 전해질 막은 세단계의 합성, 즉 trifluorovinyl group을 양말단에 포함하는 단량체의 합성, 중부가반응 형태의 열중합, 그리고 chlorosulfonic acid를 이용한 후술폰화를 통하여 얻어졌다. 후술폰화 반응은 고분자 내에 포함된 fluorenyl기의 함량에 따라 일정한 몰비의 술폰화제 비율로 고정하여 진행되었으며, 이에 따라 다양한 이온교환 능력(IEC)을 가지는 고분자를 쉽게 합성할 수 있었다. 제조된 단량체 및 고분자들의 구조와 순도는 각각 FT-IR과 NMR 그리고 질량분석기를 통하여 확인되었다. 술폰화된 fluorenyl기가 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 S-1과 S-2의 경우 다양한 온도범위(25~80°C)에서 상용 전해질막인 Nafion-115를 능가하는 우수한 이온전도도를 나타냈다.

Abstract: This study is about the preparation and characterization of sulfonated random copolymer membranes containing perfluorocyclobutane (PFCB), fluorenyl, and sulfonyl 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 random copolymers with different ion exchange capacity (IEC) were prepared by changing contents of fluorenyl units in polymers with fixed molar ratio 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 sulfonated fluorenyl units increased, the IEC, water uptake, and ion conductivity of the sulfonated random copolymer membranes increased. The sulfonated random copolymer S-1 and S-2 showed higher values of ion conductivity than the Nafion-115 in a wide range of temperatures (25~80°C).

Keywords: random copolymer, fluorinated polymer, sulfonated polymer electrolyte membrane

1. 서 론

최근 들어, 산업발달에 따른 경제성장으로 국내의 전

력 수요는 급격히 증가하고 이에 필요한 에너지원은 대부분 외국에서 수입하고 있으며 이러한 현상은 앞으로 도 계속될 것으로 사료된다. 현재 전력을 생산하는데 필요한 석유와 석탄 등의 화석연료 사용에 기인한 공해

[†]주저자(e-mail : jhoonkim @kricr.re.kr)

문제와 이산화탄소 발생으로 인한 지구온난화현상 등으로 인한 기상이변 등의 환경문제가 점차 심각해지고 있는 실정이다. 연료전지에 의한 발전은 기존의 발전방식과 비교할 때 연소과정이나 구동장치가 없으므로 효율이 높을 뿐 아니라, 발전에 따른 공해물질의 배출이 전혀 없어서 미래의 발전기술로 평가되고 있으며 차세대 에너지원으로써 크게 각광을 받고 있다. 그중 고분자 전해질형 연료전지로는 직접메탄올 연료전지(DMFC)와 고분자전해질 연료전지(PEMFC)가 대표적인데 다른 유형의 연료전지들과 비교해서 저온작동이 가능하며 전력밀도 특성이 우수하고 소음이 적게 발생하여 실생활과 밀접한 이동 전원용이나, 자동차, 지역분산 발전용과 같은 곳에 다양하게 적용이 될 수 있어 많은 연구가 행해지고 있다[1-3].

현재 연료전지용 고분자 전해질 막으로 DuPont사의 Nafion[®]이라는 과불소계 막이 널리 사용되고 있다. Nafion[®]막은 불소로 이루어진 주쇄와 측쇄로 이온교환 사이트인 술폰산기가 구성되어 있다. Nafion[®]막의 가장 큰 특징은 적은양의 술폰산기가 도입되어도 수화 상태에서 주쇄와 측쇄의 상분리로 인해서 이온군(ion cluster)을 형성하여 블록 고분자와 같은 성질을 나타내며, 높은 이온전도도를 나타낸다는 것이다[4,5].

본 실험에 앞서 이미 발표한 논문에서 PFCB기를 포함한 fluorene 단일 고분자의 연료전지 특성에 대해서 선행 연구를 실시하였다[6]. 그 결과 술폰산기 도입의 조절이 용이하지 않고 많은 양의 술폰산기를 도입했을 때 비로소 Nafion[®]과 비슷한 이온전도도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 그 이유는 제조한 전해질 막이 Nafion[®]과 같은 구조적 특성을 나타내지 못한 것으로 생각된다. 현재, 부분불소계와 탄화수소계의 연구는 Nafion[®]과 같은 구조적 특성을 나타내기 위해서 블록 공중합체에 대한 연구가 활발하게 진행 중이다[7-13].

본 연구는 이미 발표한 것과 같이 열적으로 안정한 탄화수소계 고분자와 여러 가지 장점을 가지고 있는 PFCB기를 포함한 부분불소계 고분자의 연료전지 특성에 관해 알아보려고 하였다[6,14-20]. 쉽게 술폰화 반응이 일어나는 fluorenyl기와 전자흡인성기(electrowithdrawing groups)를 가지고 있어 술폰화 반응이 잘 일어나지 않는 sulfonyl기로 구성된 두 단량체를 이용하여 랜덤 공중합체를 제조하여 블록고분자와 같은 구조적 특성을 나타내고, 술폰산기의 도입을 제한하여 과 술폰화에 의한 기계적 물성저하를 억제할 것으로 기대하여 진행되

었으며 연료전지 막으로써의 여러 가지 전기화학적 특성에 대해서 연구하였다.

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 0.1 M 염산 수용액으로 활성화된 후 물과 아세톤으로 수차례 세척 후 140 °C에서 하루 동안 진공건조 하였다. 다른 시약인 4,4'-(9-fluorenylidene)-diphenol (97%), 4'-sulfonyldiphenol (98%), 1,2-dibromotetrafluoroethane (99.5+%), sodium hydride (95%), 술폰화제인 chlorosulfonic acid (Janssen Chemical, 98%), 이온교환 용량(IEC; Ion Exchange Capacity)을 측정하기 위한 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. 질량 분석은 단량체의 분자량 분석을 통한 순도 확인을 위하여 Micromass AutoSpec Mass Spectrometer를 이용하여 측정하였다. GPC 분석은 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 1,000 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 넣

어주고 mechanical stirrer로 교반하였다. 수소가스 생성이 진행된 후, 1,2-dibromotetrafluoroethane 51 mL (0.43 mol)을 dropping funnel을 이용해서 천천히 주입하며 반응을 진행시켰다. 전체 반응 동안 반응온도가 30°C를 넘지 않도록 ice-water bath를 사용하였다. 16시간 후 반응물을 분액깔때기에 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 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. 4,4'-Sulfonyl-Bis(2-Bromotetraethoxy) Biphenyl의 제조(Compound 2)

질소분위기하에서 500 mL 삼구플라스크에 DMSO 250 mL와 NaH 7.2 g (0.3 mol)을 주입한 후 4,4'-sulfonyldiphenol 25 g (0.14 mol)을 천천히 넣어주고 mechanical stirrer로 교반하였다. 수소가스 생성이 진행된 후, 1,2-dibromotetrafluoroethane 35.8 mL (0.3 mol)을 dropping funnel을 이용해서 천천히 주입하며 반응을 진행시켰다. 전체 반응 동안 반응온도가 30°C를 넘지 않도록 ice-water bath를 사용하였다. 16시간 후 반응물을 분액깔때기에 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 37 g (0.06 mol)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. 9,9-Bis(4-Trifluorovinylloxyphenyl) 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 컬럼을 통하여 ethyl acetate와 *n*-hexane을 이용

하여 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).

2.3.4. 9,9-Bis(4-(Bromotetrafluoroethoxy)Phenyl) Fluorene의 제조(Monomer 2)

질소분위기하에서 compound 2를 30 g (0.05 mol), Zinc powder 9.7 g (0.15 mol)을 무수 CH₃CN 150 mL에 넣고 교반을 하면서 열을 가해 환류를 시켜주었다. 16시간 후 반응물을 원심분리기를 이용하여 수차례 dichloromethane으로 세척한 후 진공건조 하였다. 건조된 생성물을 실리카겔이 담긴 컬럼을 통하여 ethyl acetate와 *n*-hexane을 이용하여 분리 정제하여 13.9 g (0.034 mol)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).

2.4. 랜덤 고분자의 제조

랜덤 고분자 R-1을 예로 들면, 10 mL schlenk 플라스크에 단량체 1인 9-Bis(4-Trifluorovinylloxyphenyl) Fluorene 0.41 g (1 mmol)과 단량체 2인 4,4'-sulfonyl-bis(trifluorovinylloxy)biphenyl 0.77 g (1.5 mmol)와 무수 phenyl ether 2.35 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. 72시간 후 반응물을 소량의 THF에 용해시킨 후 methanol에 적하시켰다. 침전물은 거름종이를 통해 거른 뒤 진공 건조하여 1 g을 얻었다(수율 85%). IR (KBr): hexafluorocyclobutane (962/cm). GPC (MW: 103000). ¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 6.78~7.91 (various m, CH arom.), ¹⁹F-NMR (CDCl₃, δ in ppm): -127.9~ -134.3.

2.5. 술폰화 랜덤 고분자 및 막 제조

제조된 랜덤 고분자의 술폰화 반응은 chlorosulfonic acid (CSA)를 이용하여 실시하였다. 앞선 실험이었던 단일고분자의 경우 4배의 몰비로 술폰화제를 첨가했을 때 80% 이상의 술폰화도를 가지는 고분자가 제조되는 것을 이미 확인하였다[6]. 따라서 술폰화 반응은 랜덤 고분자들의 fluorenyl 단위당 첨가되는 CSA의 농도를 4 배로 고정하여 실시하였다. 대표적인 예인 술폰화 랜덤 고분자 S-1의 제조 과정은 질소분위기에서 삼구플라스크에 dichloromethane 130 mL와 랜덤 고분자 R-1을 1.18 g (2.5 mmol 고분자 반복단위) 정량주입 후 완전히 용해될 때까지 교반한 후 dichloromethane 10 mL와 CSA 0.24 mL (3.6 mmol) 혼합용액을 dropping funnel 을 이용하여 1시간동안 적하시켰다. 반응 동안 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 DMAc 에 10 w%로 녹인 후 유리판 위에 캐스팅한 후 80°C 진공오븐에서 24시간 건조하여 막을 제조하였다.

2.6. 흡수율(Water Uptake) 측정

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

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

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

2.7. 이온교환 능력(IEC), 당량무게(EW) 측정

제조된 고분자막의 IEC, EW는 적정법을 이용하여 아래의 식들로부터 측정하였다[6]. 술폰화 고분자의 건조된 막 무게를 측정한 후, 1.0 M HCl용액에 5시간 동안 침적하여 술폰산기를 $-SO_3H^+$ 형태로 완전히 치환시킨 후 초순수를 이용하여 걸러진 물의 pH가 7이 될 때까지 충분히 세척하였다. 적정에 앞서 술폰산기를 2.0 M NaCl용액을 이용하여 $-SO_3Na^+$ 형태로 치환되도록 5

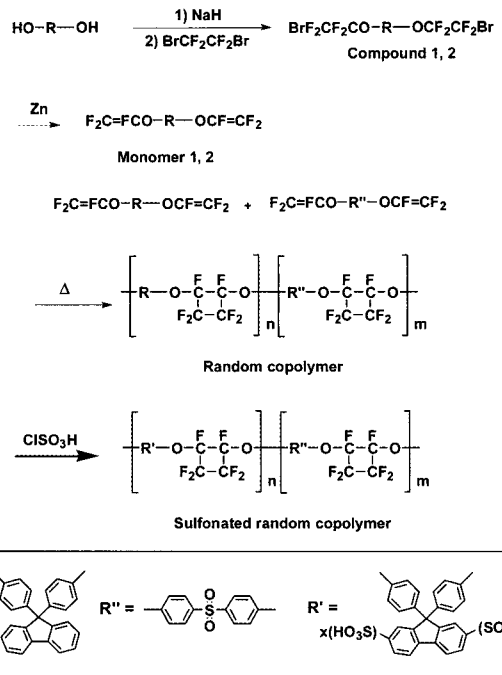


Fig. 1. Schematic representation of the preparation of the polymeric acid containing PFCB.

시간동안 처리한 후 0.1 M NaOH용액을 이용하여 적정하였다.

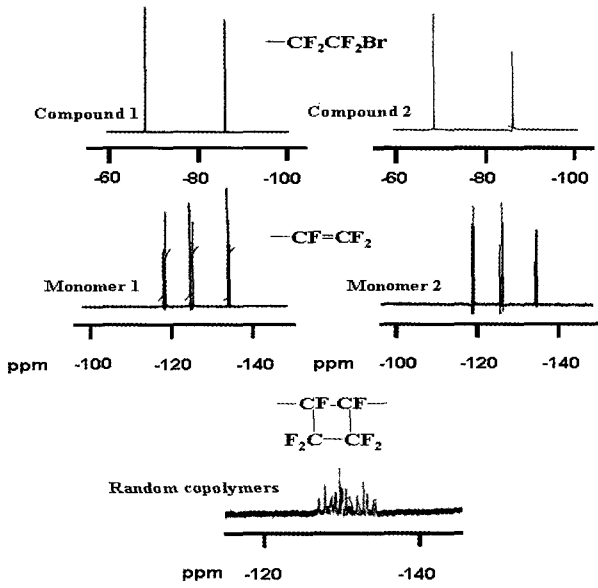
$$\text{이온교환 능력(IEC)} = \frac{\Delta V_{NaOH} C_{NaOH}}{W_s} \text{ (mol/g)} \quad (2)$$

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

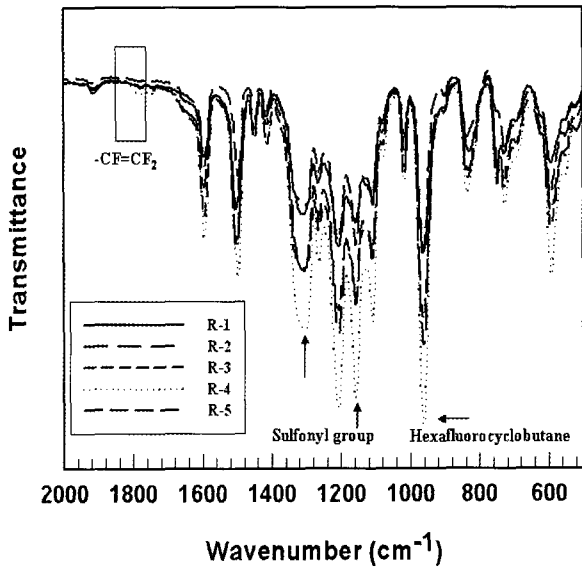
여기서 W_s 는 건조된 막의 무게, ΔV_{NaOH} 는 소모된 NaOH의 양, C_{NaOH} 는 적정에 사용된 NaOH용액의 몰 농도를 각각 나타낸다.

2.8. 이온 전도도(Ion Conductivity) 측정

이온전도도를 측정하기 위하여 이온전도도 측정용 셀을 이용하여, 전압 1 V에서 LCR tester로 전기저항을 측정하였다[6]. 측정에 앞서 제조된 고분자 막과 Nafion-115막을 산으로 전처리를 거친 후 초순수에 24시간 침적시킨 뒤 그림과 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)



(A)



(B)

Fig. 2. (A) ¹⁹F-NMR of compounds, monomers, and random copolymers; (B) FT-IR of random copolymers.

를 통하여 측정하였다.

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

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

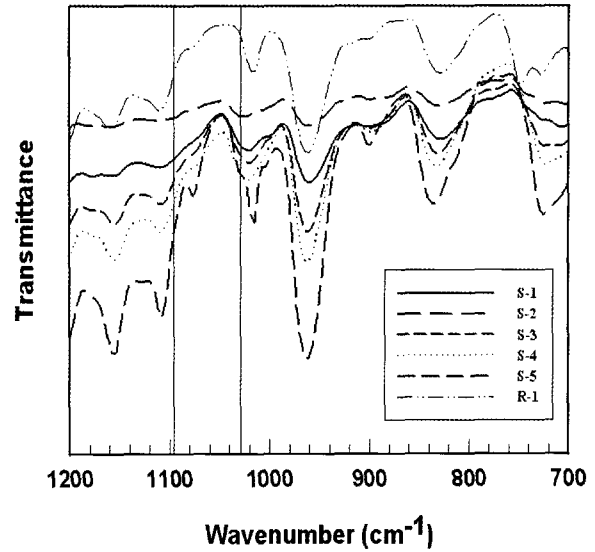


Fig. 3. FT-IR of sulfonated random copolymers.

3. 결과 및 토론

3.1. 불소를 포함한 랜덤 고분자의 합성

랜덤고분자와 술폰화 랜덤고분자의 제조과정을 각각 Fig. 1에 나타내었다. 랜덤 고분자의 경우 단량체 1과 2를 무수 phenyl ether를 용매로 사용하여 중부가 반응을 통해서 각각 (6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8)의 몰비로 R-1에서 R-5까지 5개의 고분자가 합성되었다.

Fig. 2에 화합물, 단량체, 랜덤고분자의 구조를 확인하기 위하여 ¹⁹F-NMR (A)과 FT-IR (B)분석을 나타내었다. 단량체에서 고분자로의 전환 및 정제 후 ¹⁹F-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~-134.3이 생성되어 반응이 이루어졌음을 Fig. 2(A)를 통해 알 수 있었으며, FT-IR 분석결과 단량체의 특정흡수 피크인 -OCF=CF₂ (1834/cm)가 없어지고 hexafluorocyclobutane (962/cm)피크가 나타나는 것을 통해서 합성이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있었다. GPC 분석을 통하여 각각 고분자들의 분자량을 확인할 수 있었으며 Table 1에 랜덤 고분자의 GPC data를 나타내었다.

술폰화도는 시간, 농도, 온도는 일정하게 유지하면서 fluorenyl 반복단위 몰비에 대하여 술폰화제인 CSA를 일정한 몰비로 두고 반응을 진행하여 조절하였다.

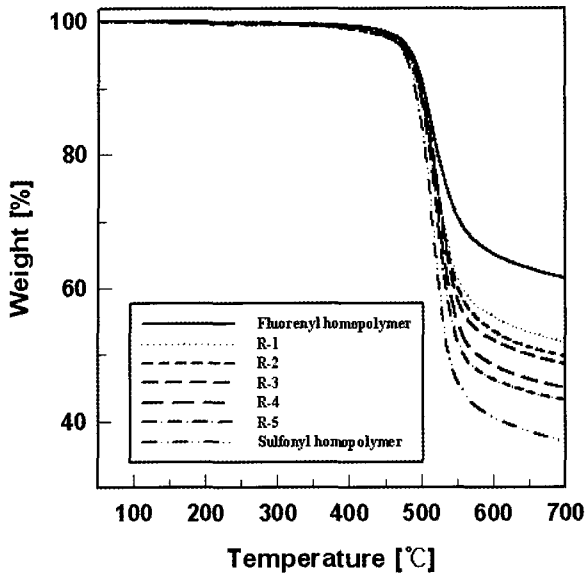


Fig. 4. TGA of non-sulfonated random copolymers.

Table 1. GPC data of non-sulfonated random copolymers

Non-sulfonated random copolymer	Mn	Mw	PDI
R-1	31500	103500	3.29
R-2	52500	92700	1.77
R-3	21100	79400	3.76
R-4	46400	87700	1.89
R-5	29200	100100	3.43

술폰화 반응은 dichloromethane에 고분자들을 용해시킨 후 다양한 몰 농도의 술폰화제를 천천히 적하시키면서 반응을 진행시켰으며 단일 고분자와 같이 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 술폰산기 흡수 피크인 1,035 cm⁻¹와 1,095 cm⁻¹의 생성으로 술폰산기가 고분자에 도입되는 것을 확인할 수 있었으며 이 또한 Fig. 3에 나타내었다[21].

3.2. 제조된 랜덤 고분자의 열적 특성

합성된 랜덤 고분자들의 열특성 분석은 TGA를 통해서 확인하였으며, 술폰화 전과 술폰화 반응 후를 각각 비교하여 조사하였다. Fig. 4에 술폰화 반응전의 랜덤고

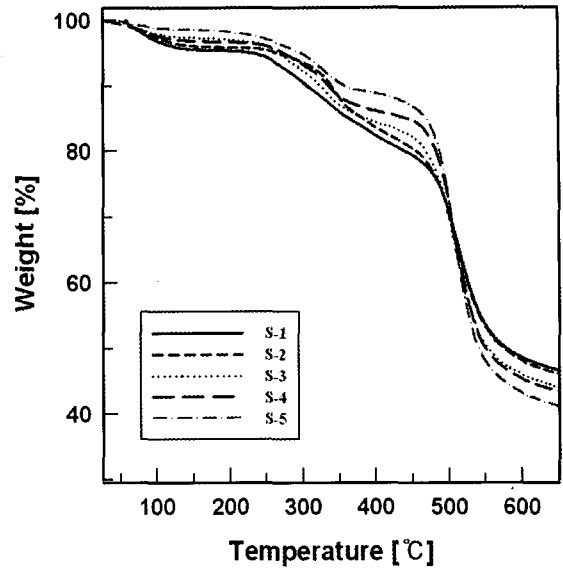


Fig. 5. TGA of sulfonated random copolymers.

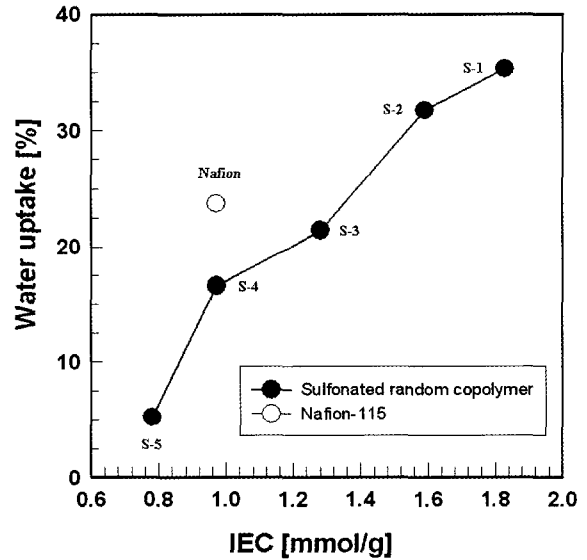


Fig. 6. Water uptake of sulfonated random copolymers with the IEC.

분자들의 TGA data를 나타내었는데, 술폰화 전의 PFCB기를 포함한 단일 고분자들의 경우 T_d가 약 500°C로 열적으로 아주 안정한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 랜덤 고분자 내에 fluorenyl기를 많이 포함하고 있는 랜덤 고분자일수록 무게손실이 작게 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 이것을 통해서 합성된 고분자들이 일정한 비율로 랜덤 공중합체가 되었음을 확인할 수 있었다. 술폰화 반응후의 TGA data를 Fig. 5에 나타내었다. 측정 전

Table 2. Electrochemical properties of sulfonated random copolymer membranes

Sulfonated random copolymer	Fluorene : Sulfone	IEC (mmol/g)	EW (g/mol)	IEC (mmol/g) (at DS 100%)	water uptake (%)
S-1	6 : 4	1.83	541	2.12	35.3
S-2	5 : 5	1.59	629	1.85	31.7
S-3	4 : 6	1.28	781	1.56	21.4
S-4	3 : 7	0.97	1031	1.23	16.6
S-5	2 : 8	0.78	1282	0.87	5.2

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

Sulfonated random copolymer	25°C	40°C	60°C	80°C
S-1	0.070 S/cm	0.090 S/cm	0.098 S/cm	0.119 S/cm
S-2	0.057 S/cm	0.080 S/cm	0.093 S/cm	0.113 S/cm
S-3	0.029 S/cm	0.037 S/cm	0.046 S/cm	0.065 S/cm
S-4	0.013 S/cm	0.019 S/cm	0.025 S/cm	0.035 S/cm
S-5	0.001 S/cm	0.001 S/cm	0.002 S/cm	0.002 S/cm

시료를 높은 온도에서 오랜 시간 진공으로 처리했음에도 불구하고 50~200°C 구간에서 첫 번째 분해가 일어나는 것이 관찰되어 있는데 이것은 잔량의 물이 손실되는 것을 나타낸다. 고분자 내에 도입된 술폰산기와 물의 강한 수소결합으로 술폰산기가 많이 도입될수록 보다 많은 물과의 결합을 형성하는데, Fig. 5를 보면 fluorenyl기가 많이 포함된, 술폰화가 많이 일어난 랜덤 공중합체의 경우 가장 많은 물 손실을 나타냈다. 300°C 부터 일어나는 두 번째의 분해는 결합된 술폰산기의 분해로 인해 발생하는 것을 확인할 수 있었다.

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

연료전지 막으로서 높은 이온 전도도를 나타내기 위해서는 이온교환능과 함수율을 적절히 조절하는 방법과 막 두께를 감소시켜 전기저항을 줄이는 방법 등이 있다. 이온교환능과 함수율은 고분자에 도입된 술폰산기에 의해 영향을 받는데, 술폰산기가 도입됨으로 인해 양이온 교환사이트가 증가하고 보다 많은 양의 물 분자와 결합해 이온전도도가 증가하는 현상을 나타낸다. 하지만, 과도한 술폰산기의 도입은 전해질 막이 높은 친수성 현상을 나타내어 막물성이 현저하게 저하되고 전극과의 수치안정성 문제를 야기해 MEA (membrane elec-

trolyte assembly) 제조 후 연료전지 운전 시 과도하게 팽윤되어 전극과 막이 떨어져 성능이 저하되고 사용이 불가능하게 된다.

Table 2 및 Fig. 6에 다른 함량을 가지고 있는 랜덤 고분자들의 IEC값과 함수율의 변화를 나타내었다. 술폰화가 된 fluorenyl의 함량이 증가할수록 IEC값이 0.78~1.83 (mmol/g)로 증가하는 경향이 나타나는데, 이것은 fluorenyl기의 함량의 증가로 인해 술폰산기의 도입이 증가함에 따라 이온교환 사이트가 증가하고 그 결과로써 이온교환 능력이 증가하는 것을 나타낸다. 이로부터 fluorenyl기에 부착되는 술폰산기의 양이 fluorenyl기와 sulfonyl기의 비율에 따라 조절이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

술폰화도가 증가하면 궁극적으로 높은 이온 전도도를 나타낼 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 연료전지 막으로서의 사용이 어려워지기 때문이다. 랜덤 고분자들의 IEC에 따른 함수율 측정 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 예상대로 술폰화도의 증가에 따라 함수율도 따라서 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

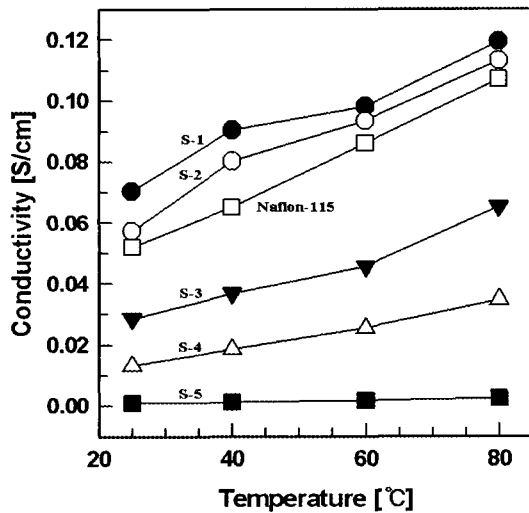


Fig. 7. Proton conductivities of sulfonated fluorenyl random copolymers and Nafion-115 at RH 100%.

3.4. 이온 전도도

술폰화 랜덤 고분자 막들의 이온전도도는 단일 고분자 막들과 같은 방법으로 LCR tester를 이용하여 100% RH의 조건으로 온도에 따른 전도도의 변화를 측정하였다[6]. 술폰화된 랜덤 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 값보다 약간 낮은 값을 보였다[22-24]. Fig. 7에서 보이는 바와 같이 본 실험에서 제조된 술폰화 랜덤 고분자 S-4의 경우 Nafion-115와 유사한 IEC값을 보이고 있지만, 낮은 이온전도도 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었는데, 그것은 제조한 술폰화 고분자가 Nafion[®]과 같은 이온군을 형성하지 못해서 그러한 현상이 나타나는 것으로 보인다. 술폰화 랜덤 고분자 S-1, S-2의 경우 Nafion-115보다 뛰어난 이온 전도도를 나타내는 것을 확인할 수 있었는데, 그것은 상대적으로 많은 술폰산기가 도입되어 높은 이온 전도도를 나타내는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과들로 미뤄볼 때 본 연구에서 개발된 막들이 연료전지용으로 충분히 적용 가능함을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 술폰화된 fluorenyl계 랜덤 고분자의

연료전지 특성에 대해 연구하였다. 술폰화된 고분자는 chlorosulfonic acid에 의해서 단일 고분자와 같은 방법으로 합성되었으며, fluorenyl기의 비율에 따라 술폰화제의 몰 비를 4배로 고정하여 다양한 술폰화도를 갖는 고분자를 합성하였다. 술폰화 고분자막은 DMAc를 용매로 단일 고분자막과 동일한 방법으로 제조되었다[6].

술폰화된 고분자막의 연료전지 특성은 이온전도도와 술폰화도, 이온교환능력 등의 측정으로 확인할 수 있었다. 술폰화가 되는 fluorenyl기의 비율이 증가함에 따라 이온교환능력($0.78 \sim 1.83 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g}$)이 증가하였고, 그에 따라 높은 함수율(5.2~35.3%)과 이온 전도도(0.070~0.119 S/cm; 술폰화 고분자 S-1)를 나타내었다. 술폰화제의 함량에 따라 연료전지특성이 영향을 받는다는 것을 확인할 수 있었고 불소를 포함한 술폰화 랜덤 고분자는 술폰화도의 조절이 용이하여 단일 고분자에 비해 높은 이온 전도도와 기계적 강도를 나타내는 우수한 성능을 발휘하는 새로운 연료전지 막으로서의 가능성을 확인할 수 있었다.

감 사

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

참 고 문 헌

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. K. D. Kreuer, "On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **185**, 29 (2001).
5. O. Savadogo, "Emerging membrane for electrochemical system: (I) solid polymer electrolyte membranes for fuel cell systems", *J. New. Mat.*

- Electrochem. Systems*, **1**, 47 (1998).
- D. J. Kim, B. J. Chang, C. K. Shin, J. H. Kim, S. B. Lee, and H. J. Joo, "Preparation and characterization of fluorenyl polymer electrolyte membranes containing PFCB groups", *Membrane J.*, **16**, 16 (2006).
 - Y. Yang and S. Holdcroft, "Synthetic strategies for controlling the morphology of proton conducting polymer membranes", *Fuel cells*, **2**, 171 (2005).
 - Z. Shi and S. Holdcroft, "Synthesis and proton conductivity of partially sulfonated poly([vinylidene difluoride-co-hexafluoropropylene]-*b*-styrene) block copolymers", *Macromolecules*, **38**, 4193 (2005).
 - B. Kim, J. Kim, and B. Jung, "Morphology and transport properties of protons and methanol through partially sulfonated block copolymers", *J. Membr. Sci.*, **250**, 175 (2005).
 - J. Kim, B. Kim, and B. Jung, "Proton conductivities and methanol permeabilities of membranes made from partially sulfonated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene copolymers", *J. Membr. Sci.*, **207**, 129 (2002).
 - J. Won, S. W. Choi, Y. S. Kang, H. Y. Ha, I. H. Oh, H. S. Kim, K. T. Kim, and W. H. Jo, "Structural characterization and surface modification of sulfonated polystyrene-(ethylene-butylene)-styrene triblock proton exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **214**, 245 (2003).
 - Y. Yang, Z. Shi, and S. Holdcroft, "synthesis of sulfonated polysulfone-block-PVDF copolymers: enhancement of proton conductivity in low ion exchange capacity membranes", *Macromolecules*, **37**, 1678 (2004).
 - C. K. Shin, G. Maier, B. Andraus, and G. G. Scherer, "Block copolymer ionomers for ion conductive membranes", *J. Membr. Sci.*, **245**, 147 (2004).
 - Q. Pei and Y. Yang, "Efficient photoluminescence and electroluminescence from a soluble polyfluorene", *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7416 (1996).
 - 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).
 - D. A. Babb, "Polymers from the thermal (2Π+2Π) cyclodimerization of fluorinated olefins", Plenum Press, New York, 25 (1999).
 - 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).
 - 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).
 - 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).
 - 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).
 - 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).
 - 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).
 - 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).
 - 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).