

고분자 전해질 연료전지용 부분 공유 가교된 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰 막의 제조 및 특성

윤 경 석^{***} · 최 중 호^{*} · 최 준 규^{*} · 홍 성 권^{**} · 홍 영 택^{*} · 변 홍 식^{***,†}

*한국화학연구원 에너지소재연구센터, **충남대학교 고분자공학과, ***계명대학교 화학시스템공학과
(2008년 12월 4일 접수, 2008년 12월 19일 수정, 2008년 12월 21일 채택)

Fabrication and Characteristics of Partially Covalent-crosslinked Poly(arylene ether sulfone)s for Use in a Fuel Cell

Kyungseok Yoon^{***}, Jong-Ho Choi^{*}, Jun-Kyu Choi^{*}, Sung-Kwon Hong^{**},
Young Taik Hong^{*}, and Hongsik Byun^{***,†}

*Energy Materials Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology

**Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University

***Chemical System Technology, Keimyung University

(Received December 4, 2008, Revised December 19, 2008, Accepted December 21, 2008)

요 약: 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰 공중합체를 직접 중합법으로 합성하고 공유 가교하여 연료전지용 고분자 전해질 막을 제조하였다. 최적의 전해질 막 제조를 위하여 가교제의농도를 30~90 v/v% 및 가교시간을 30분 내지 720분의 범위에서 다양한 조성의 전해질 막 제조실험이 수행되었으며, FT-IR분광법 및 열 중량분석, 수소 이온 전도도 측정 등을 통해 전해질 막의 기본 특성들을 평가하였다. 수소 이온 전도도는 가교도에 따라 감소하는 것으로 나타났으며, 물 흡수율 및 메탄올 투과도도 함께 낮아짐을 알 수 있었다.

Abstract: Covalent-crosslinked sulfonated poly(arylene ether sulfone) (SPAES) copolymers were synthesized copolymerization technique and additionally crosslinked with divinylbenzene (DVB). To optimize the reaction condition, a concentration of crosslinking agent and a reaction time were varied in the ranges of 30~90 v/v% and 30~720 min. The properties of the crosslinked membranes were investigated by SEM, TGA and the measurement of proton conductivity. It was found that the proton conductivity of crosslinked membranes decreased depending on a degree of crosslinking while water uptake and methanol permeability reduced.

Keywords: covalent-crosslinking, sulfonated poly(arylene ether sulfone), methanol permeability, proton conductivity, water uptake

1. 서 론

연료전지는 수소와 산소를 반응시켜 전기에너지를 얻는 청정에너지로서 환경규제와 화석연료의 고갈로 인해 대체에너지원 중의 하나로 주목을 받고 있다[1-3]. 이러한 연료전지는 반응과정 중에 오염물질이 전혀 발생하지 않고 부산물로서 물을 발생시킨다는 장점이 있

다. 연료전지는 사용되는 전해질의 종류에 따라 여러 가지로 분류되는데, 그 중 수소를 원료로 사용하고 전해질로 고분자 막을 사용하는 종류를 고분자 전해질 연료전지(PEMFC, polymer electrolyte membrane fuel cell)라고 하며 특히 액체 메탄올을 연료로 직접 사용하는 것을 직접 메탄올 연료전지(DMFC, direct methanol fuel cell)라고 한다. 이 두 연료전지는 모두 상용화된 미국 DuPont사의 Nafion이라는 과불소계 막을 사용한다[4]. Nafion은 소수성을 지니는 과불소계의 주쇄와 친수성

†주저자(e-mail : hsbyun@kmu.ac.kr)

을 지니는 술폰산(SO₃H) 그룹으로 구성되기 때문에 이온 전도성과 열적 안정성이 우수하여 연료전지에 적용성이 뛰어나다. 하지만 Nafion은 과불소계 고분자이기 때문에 가격이 매우 비싸고, 물 및 연료의 투과도가 크기 때문에 전해질 막으로 활용할 경우 연료가 음극으로부터 전해질 막을 투과하여 양극으로 이동하게 되어 양극의 전위가 감소하고 전지전압의 손실이 발생하게 된다. 이러한 연료의 크로스오버가 가장 큰 요인으로 작용하며, 일산화탄소에 의한 연료전지의 피독현상으로 인한 전압손실이 발생한다. 이를 방지하기 위해 100°C 이상의 온도에서의 운전이 요구되지만 이 온도에서는 Nafion의 급격한 이온전도도 감소가 나타나기 때문에 이를 대체하기 위한 연구가 꾸준히 연구 중이다. 그 중에서도 탄화수소계 고분자의 연구가 꾸준히 이루어지고 있으며, 막의 연구방향은 크게 두 가지 형태로 집약해 볼 수 있다. 하나는 폴리술폰계(polysulfone), 폴리에테르술폰계(polyethersulfone), 폴리에테르케톤계(polyetherketone), 폴리에테르에테르케톤계(polyetheretherketone), 폴리이미드계(polyimide) 등과 같은 비불소계 내열성 고분자에 술폰산기를 도입시킨 새로운 이오노머 형태의 고분자 개발에 관한 것으로, 이들은 높은 이온 전도도와 열적 안정성 등을 가지고 있지만 술폰화가 높을수록 연료의 크로스오버가 심해지는 등의 문제점을 가진다[5-14]. 또 다른 하나의 형태는 산-염기 고분자 이온의 가교나 블록공중합체 등을 통하여 기존 고분자들의 물성을 향상시키고자 하는 경우이며 상대적으로 비용이 싸고 비교적 높은 이온 전도도를 나타내는 장점에도 불구하고 고분자내의 술폰기를 중심으로 산 또는 열에 의한 탈수반응이 진행되어 이온전도도의 감소를 불러일으킨다[15-17]. 탄화수소계 막의 가장 큰 단점은 내산화환원성, 열적 성질, 지나친 친수성기의 부가로 인한 과도한 팽윤도에 따른 연료의 투과도와 같은 문제점을 야기시킨다.

본 연구에서는 이러한 탄화수소계 고분자의 단점을 보완하기 위한 방법으로 고분자 그룹 내에 가교제인 디비닐벤젠(divinylbenzene)을 사용하여 2-관능성기를 도입시켜 가교시켜줌으로써 열적 성질과 연료의 투과 성질을 개선하고자 하였다. 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰(SPAES, sulfonated poly(arylene ether sulfone))를 직접 중합법으로 합성한 후 가교제의 농도와 가교 시간에 따른 메탄올 투과도, 이온 전도도, 물 흡수율 변화를 측정하였다.

2. 실험

2.1. 시약

단량체로 사용된 바이페닐술폰(BP, 4,4-biphenyl sulfone)과 디클로로디페닐술폰(DCDPS, 4,4'-dichlorodiphenylsulfone)은 TCI사(Tokyo Chemical Industry, Japan)로부터 구매하였고, 사용에 앞서 에탄올로 세척정한 후 감압 건조하여 사용하였다. 반응 용매로 사용된 N-methylpyrrolidone (NMP, Junsei Chemical, Japan)는 수소화칼슘(CaH₂, calcium hydride) 존재 하에 감압 증류한 후 건조한 질소 분위기에서 사용 시까지 보관하였다. 알드리치사(Aldrich Chemistry, USA)의 탄산칼륨(K₂CO₃, potassium carbonate)은 250°C의 불활성 분위기(inert atmosphere)에서 48시간 이상 건조하였으며, 동일 제조사로부터 공급된 무수(anhydrous) 톨루엔, 가교제인 디비닐벤젠과 30% 발연황산(fuming sulfuric acid, 30% free SO₃) 등의 기타 시약들은 정제 없이 사용되었다.

2.2. 술폰화 단량체(SDCDPS, disulfonated DCDPS) 합성

냉각기(condenser)와 기계적 교반기(mechanical stirrer)가 장착된 유리 소재의 3구 플라스크에 DCDPS와 30% 발연황산을 1:3.3의 몰 비율로 넣고 120°C에서 6시간 이상 반응시켰다. 이 반응용액을 물-얼음 혼합물에 붓고 과량의 염화나트륨을 첨가하여 침전시킨 후 감압 건조함으로써 백색 침상의 고체 분말을 얻을 수 있었다. 이 생성물을 증류수에 다시 용해시키고 2 N 수산화나트륨 수용액으로 중화한 후 상기의 침전-여과-건조 과정을 거치면 나트륨 염 형태의 SDCDPS 단량체가 생성된다. 제조된 SDCDPS 단량체의 최종 수율은 91.6%였다.

2.3. 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰(SPAES) 공중합체의 합성

100 mL의 4구 플라스크에 가스주입구, 온도계, 단스타크(Dean-Stark) 트랩과 냉각기를 설치하고 DCDPS (3.446 g, 12.0 mmol), 나트륨 염 형태의 SDCDPS (3.930, 8.0 mmol), biphenol (3.724 g, 20 mmol) 및 K₂CO₃ (3.488 g, 25.2 mmol)을 넣은 후 48 mL의 NMP와 32 mL의 톨루엔(NMP/톨루엔 = 3/2, v/v)을 투입하여 100°C에서 1시간 동안 교반시키면서 단량체를 용해시켰다. 용해가 완료되면 반응온도를 150°C까지 높이고 톨루엔을 4시

간 동안 환류시켜 부산물인 물을 제거한 후 최종 반응 온도인 190°C에서 16시간 동안 반응시킨 후 반응이 종료되면 용액의 온도를 상온까지 냉각시킨 후 증류수에 부어 반응용액 내의 공중합체를 팽윤된 섬유형태로 침전시키고 믹서를 이용하여 반응물을 분쇄한 후 세척 및 여과를 통하여 공중합체를 분리하였다. 분리된 공중합체를 120°C에서 24시간 이상 감압 건조하여 얻은 최종 중합체의 수율은 97.0%였다.

2.4. 이온 가교 막의 제조

가교 막의 제조는 나트륨 염 형태의 공중합체인 SPAES-40을 80°C의 NMP에 용해시키고 5 μm의 PTFE 멤브레인 필터를 이용하여 여과한 뒤 질소 분위기 하에 있는 글러브박스 안의 유리판에 캐스팅하고 적외선 램프로 약 100°C의 온도에서 48시간 동안 건조시켜서 막을 제조하였다. 제조된 막을 디비닐벤젠과 에탄올의 혼합용액에 침지시키고 질소분위기 하 80°C의 오일배스에서 반응하였다. 가교도를 결정하기 위하여 가교제의 농도를 30~90 v/v%로 하고 반응시간을 30분 내지 720분으로 조절하였다. 반응이 끝난 가교 막은 잔류되어 있는 디비닐벤젠을 제거하기 위해 에탄올에 수회에 걸쳐 세척하여 가교 막을 제조하였다. 제조 후 100°C의 0.5 M H₂SO₄ 수용액에 막을 2시간 동안 침지시킨 다음 100°C의 증류수에서 2시간 동안 침지시키고 수회에 걸쳐 증류수로 세척해서 잔존하는 H₂SO₄를 제거하여 최종 말단기가 수소이온 형태로 치환된 전해질 막을 제조하였다.

2.5. 기기분석

합성된 단량체, 중합체 및 그 밖의 화합물의 구조분석을 위해서 ¹H-NMR 분광법과 FT-IR 분광법을 사용하였다. ¹H-NMR 분광법은 Bruker AMX-300 MHz 분광계를 사용하여 측정하였으며, FT-IR 분광법은 Bio-Rad Digilab Division FTS-165 FT-IR 분광계를 사용하여 측정하였다. 열분석은 TA Instrument 2950 열중량 분석기(TGA, thermogravimetric analyzer)로 측정하였다. 시료는 20 mg 정도로 사용하였으며 공기 중 실온에서 800°C까지 10°C/min 속도로 승온하면서 온도에 따른 시료의 무게 감소를 측정하였다.

2.6. 흡수율(Water Uptake)

산 처리된 막을 증류수로 수회 세척한 다음 실온에서 정제된 증류수에 24시간 동안 침지시키고 꺼내어 표면

의 물을 제거한 뒤 무게(W_{wet})를 측정한다. 이어서 120°C의 감압 건조기에서 24시간 동안 건조한 후 무게(W_{dry})를 측정 후 아래 식에 의하여 물 흡수율을 계산하였다.

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100$$

2.7. 수소이온 전도도

24시간 이상 증류수에 팽윤시킨 전해질 막을 1×3.5 cm의 크기로 준비하여 이온 전도도 측정 셀(BekkTech 사)에 고정시킨 후 온도와 습도를 조절할 수 있는 항온 항습 오븐 내에서 Impedance/gain-phase analyzer (Solatron 1280)를 이용해 10 Hz에서 20 kHz의 주파수 범위에서 측정하였다. 이온 전도도(S/cm)는 아래 식에 의해서 산출하였다.

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{l}{A}$$

여기에서 R은 막의 저항, l은 전극 사이의 길이(cm), A는 막의 단면적(cm²)을 각각 나타낸다.

2.8. 메탄올 투과도(Methanol Permeability)

메탄올 투과도 측정은 온도를 조절할 수 있는 항온조에 2개의 용기로 구성된 확산 셀을 이용하여 측정하였다. 한쪽 용기에는 2몰의 메탄올 수용액을 채우고 다른 쪽 용기에는 증류수를 채웠다. 메탄올 투과도는 굴절률 검출기(refractive index detector, RI750F, Younglin Instruments)로 측정된 시간에 따른 농도 변화를 측정하여 아래의 식의 기울기로부터 계산하였다.

$$\text{Methanol permeability (cm}^2/\text{s)} = A \cdot V_B \frac{L}{S \cdot C_A}$$

여기에서, A는 시간-농도 그래프에서의 기울기이고, V_B는 투과된 메탄올의 부피(cm³), L은 전해질 막의 두께(cm), S는 전해질 막의 면적(cm²), C_A는 사용된 메탄올의 농도를 나타낸다.

2.9. 연료전지 성능평가

막-전극 접합체(membrane-electrode assembly, MEA)는 음극에는 상용 백금-루테튬 합금 촉매(HiSPEC 6000,

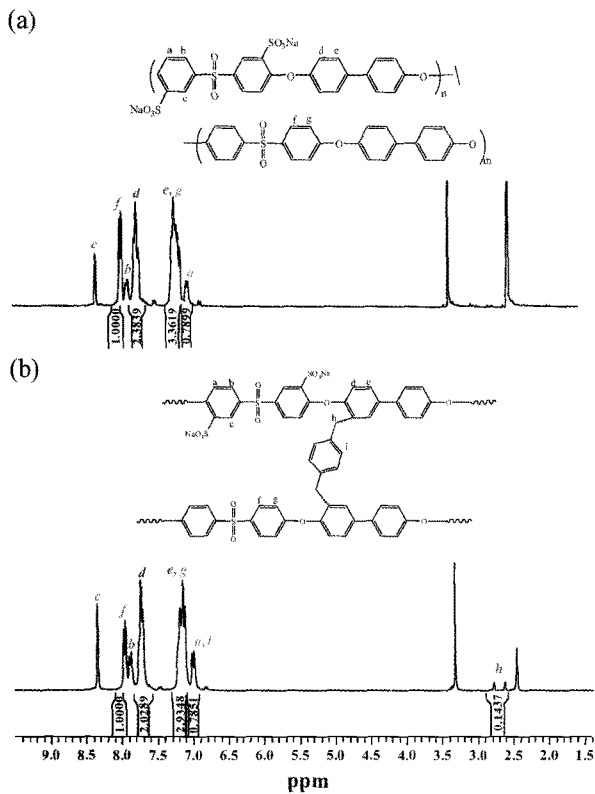


Fig. 1. ¹H-NMR spectra of SPAES-40 (a) before and (b) after crosslinking.

Johnson Matthey)를 사용하였고 양극에는 백금 촉매 (HiSPEC 1000, Johnson Matthey)를 사용하였으며 전해질은 가교된 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰과 Nafion을 이용하여 제조하였다. 전극은 촉매를 적당량의 물과 Nafion 혼합 용액에 분산시킨 후 전해질에 직접 코팅하였다. 전극의 면적은 5 cm²였으며 사용된 촉매량은 음극, 양극에 각각 6 mg/cm²와 5 mg/cm²이었다. DMFC 분극 곡선은 연료전지 성능 평가 장치(Fuel Cell Technology, Inc)를 이용하여 측정되었고, 운전온도는 60°C로 고정하였고 2몰의 메탄올 수용액을 1.8 cc/min의 유속으로 음극에 공급하였고 양극에는 공기를 466 cc/min으로 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

술폰화 폴리아릴렌에테르술폰의 합성은 dihalide계의 DCDPS, SDCDPS와 dihydroxy의 biphenol를 친핵성 치환반응을 이용하여 NMP 상에서 높은 분자량을 위해 16시간 이상 반응시켰다. DCDPS와 SDCDPS의 몰비를

6:4로 조절하여 술폰화도가 40%인 중합체를 합성하였으며, 고유점도가 2.0~2.5 dL/g 범위의 높은 점도를 갖는 중합체를 제조하였다. 합성된 중합체 구조 분석은 ¹H-NMR을 통하여 분석하였다. 제조된 중합체를 막으로 제조한 후 가교제인 디비닐벤젠으로 반응시킴으로써 Fig. 1에서 보는 바와 같이 δ=2.5~3.0 ppm 부근에서 디비닐벤젠의 CH₂ 특성피크가 생성되며 CH의 공유결합의 생성으로 δ=7.0~7.8 ppm 방향족의 특성피크가 나타나고 약간의 면적 감소가 이루어짐을 확인하였다. 이로 인해 디비닐벤젠의 부분 가교화 반응이 생성되었음을 확인하였다.

술폰화 폴리아릴렌에테르술폰의 가교반응은 공중합체를 우선 막으로 성형한 후 80도의 오일배스에서 에탄올 대 디비닐벤젠의 농도를 30 v/v%, 50 v/v%, 90 v/v%로 조절하고 반응 시간을 30~720분까지 변화하면서 막을 가교하였다[19,20].

가교된 막은 반응시간이 길어짐에 따라 Fig. 2(a)와 같이 이온 전도도가 감소하는 경향성을 보이며 또한 가교제의 농도가 높아질수록 더욱 낮은 이온 전도도의 감소를 가져오게 된다. 이는 가교제로 사용된 2-관능성 디비닐벤젠이 고분자 주 사슬 간에 부분적인 가교 구조를 도입함으로써 보다 견고한 구조를 구성하였기 때문으로 판단되며, 이로부터 분자간의 평균 거리 및 유동성(mobility)이 감소하여 이온 전도도의 감소가 일어난 것으로 생각된다. 또한 가교제의 농도가 높을수록 그리고 반응시간이 길어질수록 가교도는 증가함을 예측할 수 있다[18]. 가교도가 증가함에 따라서 Fig. 2(b)에서 물 흡수율 또한 이온 전도도와 같은 경향을 보인다. 이는 분자 체인간의 거리가 짧아져서 팽윤이 감소되어 이에 따른 효과로서 흡수율이 감소된 것이 원인이며[21, 22] 물의 흡수율은 Nafion 115는 32%의 물 흡수율을 가지며 이와 비교하였을 때 가교제의 농도가 30 v/v% 일 때는 최대 31%로 Nafion과 같은 물 흡수율을 보이나 농도가 50 v/v%와 90 v/v%에 12시간 반응하였을 경우에는 Nafion보다 낮아진 27%와 25%의 낮은 물 흡수율을 나타낸다. 하지만 가교제의 농도가 높고 가교시간이 길다고 모든 조건을 만족하게 되는 것은 아니다. 가교반응이 과도하게 진행되면 더 이상 가교가 되지 않으면서 남아 있는 디비닐벤젠의 자체 중합(homopolymerization)이 진행하게 되어 의도하는 고분자중합이 어렵게 되기 때문이다. 연료전지 전해질 막의 요구 특성 중 또 하나는 메탄올 투과성이 낮아야 한다는 것이다.

Fig. 2(c)는 가교 정도에 따른 메탄올 투과도를 나타낸 결과인데 이는 물 흡수율과도 유사하게 가교 시간이 증가할수록 메탄올 투과도가 감소하는 경향을 보인다. 이는 막이 가교됨에 따라 분자 체인간의 거리가 짧아지면서 체인들 간의 강한 결합력을 생성하게 되어 팽윤이 감소되게 되고 이 또한 메탄올의 이동할 수 있는 이동 경로를 차단하게 되어 연료의 크로스오버를 줄여주게 되는 것이다. Nafion 115의 경우 메탄올 투과도는 25°C의 2몰 메탄올에서 $1.65 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 의 높은 메탄올 투과도를 나타내지만 최대 12시간 가교된 막의 경우 $1.01 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 의 낮은 메탄올 투과도를 보인다. 이로써 연료전지의 메탄올 투과현상을 효과적으로 제어할 수 있을 것으로 예상된다.

가교된 막의 열적 안정성을 확인하기 위하여 Fig. 3에 TGA 측정 결과를 나타내었다. 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰 막은 200°C 부근에서 술폰산기의 분해에 의하여 첫 번째 질량감소를 보였고[19,20], 두 번째 감소는 300°C 부근에서 메인 체인의 감소가 이루어짐을 확인하였다. 디비닐벤젠의 농도가 30 v/v%에서 720분 동안 반응시킨 막은 역시 200°C 부근에서 술폰산기의 분해가 일어났으나 400°C 부근에서 두 번째 질량감소가 발생하는 것으로 관찰되는데, 이는 위에서 언급한 것과 같이 분자간의 결합력이 강해지면서 고분자사슬의 이동도가 낮아져 분자간 운동이 감소하였기 때문에 열적 안정성이 향상된 것으로 보여진다. Fig. 3에서는 디비닐벤젠의 농도를 30 v/v%일 때만 나타내었지만 디비닐벤젠의 농도가 50 v/v%와 90 v/v%일 때도 동일한 경향성을 나타냄을 확인하였다. 따라서 가교화 반응으로 인해 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰 막의 열적 안정성이 향상되었음을 알 수 있다.

술폰화된 폴리아릴렌에테르술폰 공중합체와 공중합체로부터 제조된 막을 디비닐벤젠으로 30~720분 반응시킨 표면관찰을 위하여 SEM을 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(b)는 30분 가교하고 디비닐벤젠의 농도가 30 v/v%일 때 전해질 막의 표면 이미지이며, Fig. 4(e)는 90 v/v%일 때의 이미지로서 가교제의 농도가 높을수록 같은 시간을 반응하여도 고농도의 가교 반응된 막의 표면은 조밀한 표면을 가지게 되고 반응시간이 길어지고 반응농도가 높아짐에 따라 Fig. 4(f)에서 보는 것과 같이 표면이미지가 조밀해지는 하지만 불균일한 반응이 이루어졌음을 확인할 수 있다. 이에 반해 저 농도의 디비닐벤젠에서 720분을 반응하여도 균일하

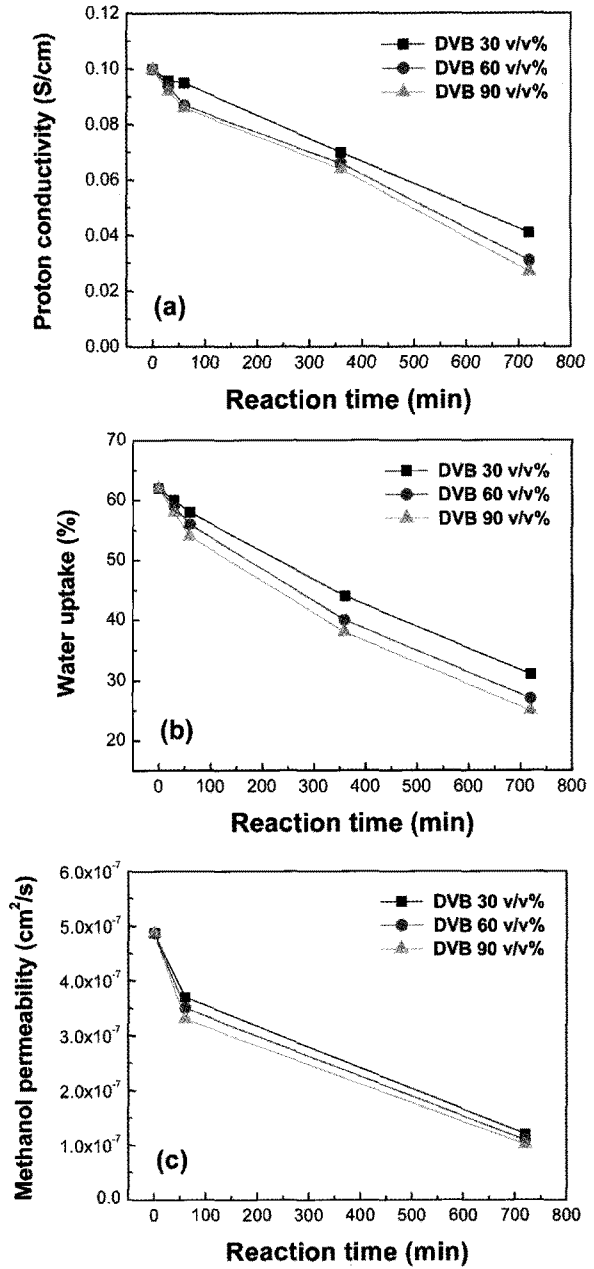


Fig. 2. (a) Ion conductivity, (b) water uptake, and (c) methanol permeability of crosslinked SPAES-40 membranes with respect to reaction time and concentration of crosslinking agent.

고 조밀한 표면이 생성됨으로 보아서 균일하게 반응이 이루어졌음을 짐작할 수 있다. 표면이 균일하지 못할 경우 단위전지 성능 측정 시 막의 계면저항이 높아지게 되고 막-전극 접합체 제작 시 계면의 접합의 어려움을 야기시키며, 연료전지에 적용 시에 성능을 저하시키는 원인으로 작용할 수 있다.

이상으로 살펴본 바와 같이 가교된 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰 막의 경우 이온 전도도의 감소가 있음에도 불구하고 물 흡수율과 메탄올 투과도가 감소되고 열정 안정성이 향상되어 직접 메탄올 연료전지에 적용이 가능할 것이라 판단되어 이들 막을 이용해 막-전극 접합체를 제작하여 상용 Nafion과 비교해 보고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 우선 개방전압(OCV, open circuit voltage)을 비교해보면, 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰 막에 비해 가교된 막의 경우 개방전압이 더 높음을 알 수 있다. 이는 가교에 의해 메탄올 투과도가 낮아졌다는 사실에 기인한다. 하지만 연료전지 전압이 0.4 V일 때 전류 밀도를 비교해보면 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰 막의 경우 254 mA/cm²로서 Nafion의 269 mA/cm²

cm²와 큰 차이를 나타내지 않았지만 가교화 반응이 3시간, 12시간으로 진행되게 되면 219 mA/cm², 139 mA/cm²로 각각 감소하였다. 이것은 가교 반응으로 인한 이온 전도도가 감소되었기 때문이다. 그럼에도 불구하고 가교된 폴리아릴렌에테르술폰 막이 연료전지로의 적용 가능성이 높은 이유는 메탄올 투과도를 현격히 줄일 수 있기 때문이다. 이를 증명하기 위해 막 자체의 메탄올 투과도가 아닌 막-전극 접합체 형태로 제작된 상태에서 메탄올 크로스오버를 측정해 보았다. Fig. 6은 양극에 공기가 아닌 질소를 주입한 후 음극에서 양극으로 넘어온 메탄올을 산화시키기 위해 외부에서 전압을

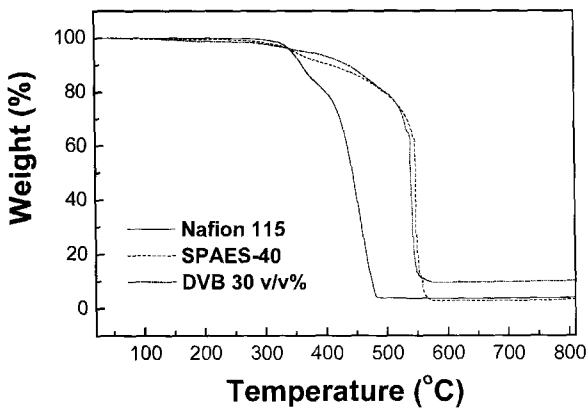


Fig. 3. TGA thermodiagram of SPAES-40, crosslinked SPEAS-40, and Nafion 115.

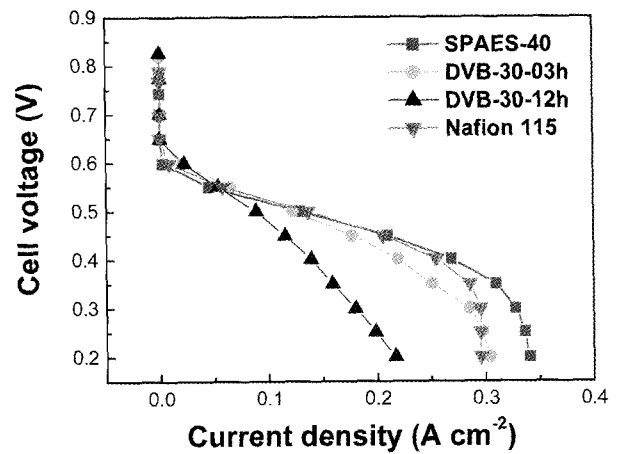


Fig. 5. DMFC performance of MEAs with various membrane. Fuel cell operating condition : 60°C; anode - 1 M methanol 1.8 mL/min; cathode - air 466 mL/min.

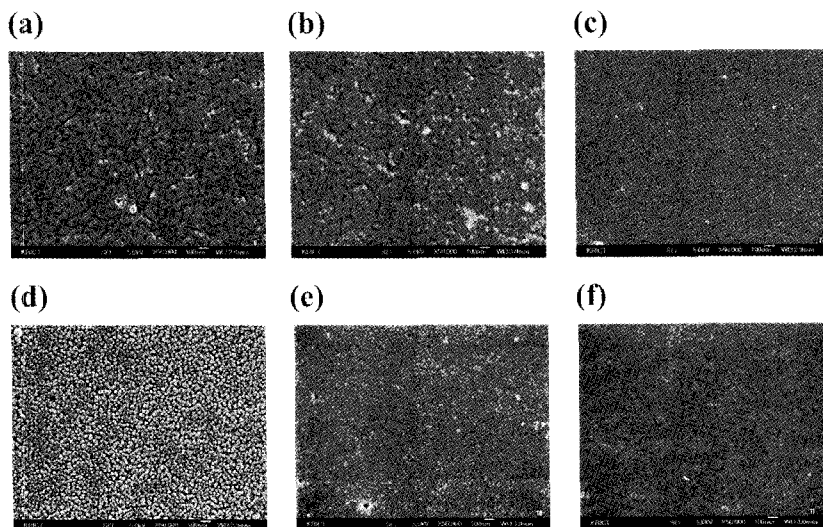


Fig. 4. SEM images of various membrane surfaces; (a) SPAES-40, (b) DVB 30 v/v% 30 min, (c) DVB 30 v/v% 720 min, (d) Nafion 115, (e) DVB 90 v/v% 30 min, (f) DVB 90 v/v% 720 min.

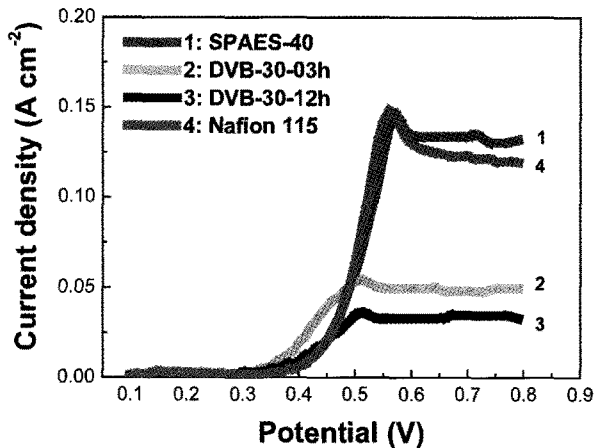


Fig. 6. Measurement of methanol crossover of MEAs with various membrane in a driven cell mode. Fuel cell operating condition : 60°C; anode - 1 M methanol 1.8 mL/min; cathode - N₂ 466 mL/min. Potential was applied to the cathode by using external power supply.

가해주며 발생하는 전류를 측정된 결과이다. 즉 전류밀도가 높을수록 더 많은 메탄올이 투과 되었음을 보여준다. 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰 막의 경우 Nafion 115와 유사한 결과를 보였으나, 가교 반응이 3시간만 진행되었음에도 불구하고 메탄올 크로스오버는 1/2 이상 감소되었음이 나타났고 12시간 진행된 경우 훨씬 더 감소하였다. 즉, 가교된 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰 막의 경우 이온 전도도는 Nafion에 비해 조금 떨어지지만 메탄올 크로스오버를 현저히 줄일 수 있으므로 연료전지 효율이나 장기적 안정성 측면에서 우수할 것으로 예상된다.

4. 결 론

직접중합법에 의한 친핵치환성 반응을 통하여 높은 중합도의 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰 공중합체를 합성하였고 이로부터 제조된 막을 디비닐벤젠으로 가교시켜 최종 연료전지로 적용가능한 전해질 막을 제조하였다. 부분적 공유가교가 진행됨에 따라서 이온 전도도는 0.10 S/cm에서 최대 0.027 S/cm까지의 감소를 나타내지만 DVB의 농도가 30 v/v%일 때는 1.20×10^{-7} cm²/s, 50 v/v%일 때 1.09×10^{-7} cm²/s이고 90 v/v%일 때는 1.01×10^{-7} cm²/s의 낮은 메탄올 투과도와 25%의 낮은 물 흡수율을 나타내며, 열적 안정성은 한층 더 향상되어짐을 알 수 있었다. 본 연구에서 제조된 가교된 술폰

화 폴리아릴렌에테르술폰 막은 상용 Nafion에 비하여 연료전지 성능은 낮지만 연료의 투과를 효과적으로 막아 주기 때문에 장기적인 안목으로 봤을 때 연료전지용 전해질 막으로써 적용가능성이 높음을 확인하였다.

감 사

본 연구는 2008년도 차세대 신기술 개발사업의 일환으로 진행되고 있는 DMFC용 고성능 막 및 전해질막 상업화 기반기술 개발(과제번호:10029900) 과제의 지원을 받아 수행 되었습니다. 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. M. Bae, I. Honma, M. Murata, T. Yamamoto, M. Rikukawa, and N. Ogata, "Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells", *Solid State Ionics*, **147**, 189 (2002).
2. M. J. Escudero, E. Hontanon, S. Schwartz, M. Boutonnet, and L. Daza, "Development and performance characterization of new electrocatalysts for PEMFC", *J. Power Sources*, **106**, 206 (2002).
3. S. Gottesfeld and T. A. Zawodzinski, "In advances in electrochemical science and engineering", R. C. Alkire, H. Gerischer, D. M. Kolb, C. W. Tobias, Eds., 5, pp. 195, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1997).
4. J. Kerres, W. Cui, and S. Reichle, "New sulfonated engineering polymers via the metalation, Route. 1.: sulfonated poly(ethersulfone) PSU Udel via metalation-sulfination-oxidation", *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1**, 2421 (1996).
5. M.-H. Chen, T.-C. Chiao, and T.-W. Tseng, "Preparation of sulfonated polysulfone/polysulfone and aminated polysulfone/polysulfone blend membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1205 (1996).
6. J. Kerres, W. Cui, R. Disson, and W. Neubrand, "Development and characterization of crosslinked ionomer membranes based upon sulfonated and sulfonated PSU Crosslinked PSU blend membranes by disproportionation of sulfinic acid groups", *J.*

- Membr. Sci.*, **139**, 211 (1998).
7. C. Hasiotis, V. Deimede, and C. Kontoyannis, "New polymer electrolytes based on blends of sulfonated polysulfones with polybenzimidazole", *Electrochim. Acta*, **46**, 2401 (2001).
 8. F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, and E. Passalacqua, "Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cells", *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1250 (2000).
 9. M. Rikukawa and K. Sanui, "Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers", *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000).
 10. H. S. Shin, C. S. Lee, J. H. Jun, S. Y. Jung, J. W. Rhim, and S. Y. Nam, "Preparation and characterization of ion exchange membrane for direct methanol fuel cell (DMFC) using sulfonated polysulfone", *Membrane Journal*, **12**, 247 (2002).
 11. T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui, and N. Ogata, "Proton-conducting polymers derived from poly(ether-etherketone) and poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene)", *Solid State Ionics*, **106**, 219 (1998).
 12. C. Genies, R. Merciera, B. Silliona, N. Cornet, G. Gebel, and M. Pineric, "Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes", *Polymer*, **42**, 359 (2001).
 13. K. D. Kreuer, "On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells", *J. Membr. Sci.*, **185**, 29 (2001).
 14. D. J. Jones and J. Rozière, "Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications", *J. Membr. Sci.*, **185**, 41 (2001).
 15. H. S. Byun and T.-M. Tak, "Preparation and structure of the synthetic polymeric membranes based on polystyrene and poly(sodium 4-styrene sulfonate)", *Membrane Journal*, **6**, 273 (1996).
 16. M. Sankir, V. A. Bhanu, W. L. Harrison, H. Ghassemi, K. B. Wiles, T. E. Glass, A. E. Brink, M. H. Brink, and J. E. McGrath, "Synthesis and characterization of 3,3'-disulfonated-4,4'-dichlorodiphenyl sulfone (SDCDPS) monomer for proton exchange membranes (PEM) in fuel cell applications", *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 4595 (2006).
 17. P. M. Hergenrother, J. G. Smith Jr, and J. W. Connell, "Synthesis and properties of poly(arylene ether benzimidazole)s", *Polymer*, **34**, 856 (1993).
 18. M. M. Nasef and H. Saidi, "Preparation of cross-linked cation exchange membranes by radiation grafting of styrene/divinylbenzene mixtures onto PFA films", *J. Membr. Sci.*, **216**, 27 (2003).
 19. R. Q. Fu, J. J. Woo, S. J. Seo, J. S. Lee, and S. H. Moo, "Sulfonated polystyrene/polyvinyl chloride composite membranes for PEMFC applications", *J. Membr. Sci.*, **309**, 156 (2008).
 20. S. M. J. Zaidi, S. D. Mikhailenko, G. P. Roberson, M. D. Guiver, and S. Kaliaguine, "Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications", *J. Membr. Sci.*, **173**, 17 (2000).
 21. F. Wang, M. Hickener, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, "Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **197**, 231 (2002).
 22. Y. Jung, H. S. Park, H. Byun, and Y. T. Hong, "A study on the preparation and characterization of sulfonated PS/PVdF composite membranes", *Membrane Journal*, **16**, 286 (2006).