

고분자 전해질 막 연료전지를 위한 Bisphenol-TP를 포함한 Poly(ether sulfone)s 고분자 막의 합성과 특성

임영돈*, 서동완*, 이순호*, Md. Monirul Islam*, 강다립*, 김환기*[†]

*건국대학교 대학원 응용화학전공

Synthesis and Characterization of Poly(ether Sulfone)s Containing Bisphenol-TP for PEMFC

YOUNGDON LIM*, DONGWAN SEO*, SOONHO LEE*, MD. MONIRUL ISLAM*, DALIB KANG*, WHANGI KIM*[†]

*Department of Applied Chemistry, Konkuk University, Chungju, 322 Danwol-dong Chung-ju-Si, Chungcheongbuk-do, 380-701, Korea

ABSTRACT

Poly (ether sulfone)s with Bisphenol-TP and Bisphenol-AF <PBTP-AF> were prepared with Bisphenol-TP <4,4-dihydroxy tetraphenyl methane>, 4-Fluorophenyl sulfone, and Bisphenol-AF <4,4-(hexafluoroisopropylidene) diphenol> using Potassium carbonate in Sulfolane <Tetramethylene sulfone> at 210°C. Sulfonated PBTP-AF were obtained by reaction of Chlorosulfuric acid with copolymers. A series of copolymers were studied by ¹H-NMR spectroscopy, Differential Scanning Calorimeter (DSC), and Thermo Gravimetric Analysis (TGA). Sorption experiments were conducted to observe the interaction of polymers with water and methanol.

KEY WORDS : PEMFC(고분자 전해질 막 연료전지), Fuel cell(연료전지), Polymer electrolyte membrane (고분자 전해질 막), Sulfonation(술포화)

1. 서 론

화석연료의 사용이 증가하고 환경오염 문제와 화석연료의 고갈에 따른 새로운 대체에너지의 중요성이 전 세계적으로 높아지고 있다. 이에 대한 여러 가지 대안 중 연료전지는 CO₂, NO_x 등의 환경오염물질의 배출이 화석연료에 비해 거의 없으며 급속한 산업화로 인하여 교토 조약과 같은 환경문제의 해

결방안으로 큰 기대가 되어 지고 있으며, 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 시스템으로 차세대 동력원으로 크게 각광받고 있다¹⁻³⁾. 수소이온 교환 막의 특성은 주로 이온 교환용량(IEC: ion exchange capacity) 또는 당량 중량(EW: equivalent weight)으로 나타내어지고, 연료전지용 전해질로 사용되는 수소이온 교환막이 가져야 할 성질은, 높은 수소이온 전도도와 기계적 강도, 그리고 낮은 기체 투과도 및 물의 이동성 등이다. 또한, 수소이온 교환 막의 탈수 시에는 수소이온 전도도가 급격히 떨어지므로

[†]Corresponding author : wgkim@kku.ac.kr

[접수일 : 2010.5.17 수정일 : 2010.7.30 게재확정일 : 2010.8.20]

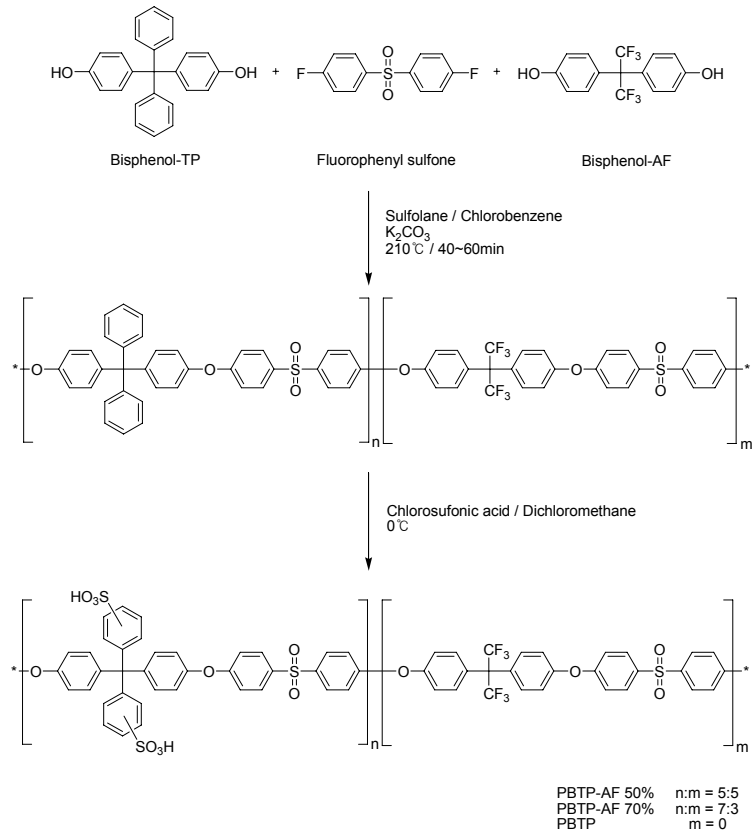


Fig. 1 Synthesis of sulfonated polymer.

탈수에 저항성이 있어야 한다. 막이 직접 겪게 되는 산화 및 환원 반응, 가수 분해 등에 대한 내성이 커야하며, 양이온 결합력이 좋아야 하고, 균질성이 요구된다. 그리고 이와 같은 성질들은 일정시간 동안 유지되어야 한다. 이러한 조건을 모두 만족시키는 것이 요구될 뿐만 아니라, 이를 상업화와 연계하기 위해서는 값싸고 환경 친화적인 제조 기술 개발이 필요하다. 최근 널리 사용되고 있는 Dupont 사의 nafion 막은 불소계 이온 교환막으로서 고분자 모체에 불소기가 도입되어 화학적 안정성이 우수하지만 제조공정이 복잡하며, 가격이 비싸고, 80°C 이상의 고온에서 이온전도도 및 흡수율 등 기능이 저하되는 단점을 가지고 있어 이런 단점을 개선한 새로운 고체 고분자 전해질 막을 제조하기 위한 연구가 활발히 진행되어지고 있다⁴⁾. 본 연구에서는 두 개의

phenyl 치환기를 가진 bisphenol-TP를 사용하여 고분자를 합성하고 그 phenyl 기에 sulfonation 함으로서 PEMFC에 사용 가능한 고분자 전해질을 만들고자 한다.

2. Experimental

2.1 Material

본 논문에서 합성하게 될 sulfonated-poly(ether sulfone)s의 시작 물질은 bisphenol-TP, bisphenol-AF, 4-fluorophenyl sulfone 이며 3가지 물질 모두 재결정 과정을 거친 후 사용하였다. 각 시약의 구조는 Fig. 1에 나타내었다. 촉매는 potassium carbonate를 사용하였으며, sulfonation에 사용된 물질은 합성된 고분자와 chlorosulfuric acid이다. 실험에 사용된

용매는 sulfolane, chlorobenzene, dichloromethane, DMAC(dimethylacetamide), methanol, 증류수 이며 methanol과 증류수 이외의 용매는 distillation 과정을 거친 후 사용하였다⁵⁾.

2.2 Synthesis

2.2.1 Synthesis of Polymer<PBTP-AF 50%>

100ml 3-neck round bottom flask에 bisphenol-TP 1g(2.8374mmol), bisphenol-AF 0.9540g(2.8374 mmol), 4-fluorophenyl sulfone 0.7843g(5.6748mmol)을 넣고 50°C sulfolane 15ml를 넣어 완전히 녹인다. Potassium carbonate 0.94g(6.8098mmol)을 넣고 chlorobenzene 10ml를 넣는다. Dean stark trap을 설치하고 질소 대기 하에서 플라스크 내부 온도를 올려 3시간동안 환류 시키면서 잔여수분을 제거한다. 이어서 내부온도를 210°C까지 상승시켜 40분~1시간 동안 반응시키고 실온에서 냉각시킨다. Methanol에 침전시킨 후 가열하여 washing하고 침전물을 끓는 증류수에 다시 washing 한다. 침전물을 필터 하여 건조시킨다.

2.2.2 Synthesis of Polymer<PBTP-AF 70%>

실험 방법은 2.2.1을 따르며 실험에 사용한 시약의 양을 bisphenol-TP 1g(2.8374mmol), bisphenol-AF 0.4089g(1.2160mmol), 4-fluorophenyl sulfone 1.0306g(4.0534mmol), potassium carbonate 0.67g(4.8641 mmol)으로 변경하여 실험하였다.

2.2.3 Synthesis of Polymer <PBTP>

실험 방법은 2.2.1을 따르며 실험에 사용한 시약의 양을 bisphenol-TP 1g(2.8374mmol), 4-fluorophenyl sulfone 0.7214g(2.8374mmol), potassium carbonate 0.47g(3.4049mmol)으로 변경하여 실험하였다.

2.2.4 Sulfonation of Polymer<S-PBTP-AF>

합성된 고분자 0.5g을 dichloromethane 30ml에 녹인다. 2.5~3당량의 chlorosulfuric acid를 고분자 용

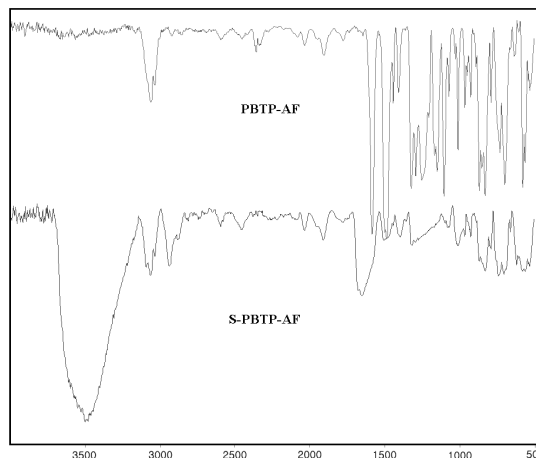


Fig. 2 FT-IR spectra of PBTP-AF and S-PBTP-AF.

액과 같은 농도로 Dichloromethane에 녹여 0°C에서 천천히 적가한다. 침전물이 생기면서 용액이 뿌옇게 변했다가 침전물이 멎치고 용액이 맑아지면 20~30 분간 더 반응시킨 후 침전물을 증류수로 washing한다. 고분자 자체에 pH paper를 접촉시켰을 때 중성으로 나올 때까지 증류수로 washing을 계속한다. 침전물을 필터하여 건조시키고 DMAC에 녹여 film casting 한다. PBTP-AF 50%, PBTP-AF 70%, PBTP 각각 위 방법에 따라 반응시킨다. 반응의 전체과정은 Fig. 1에 명시하였다.

3. Result and Discussion

본 연구에서 합성된 고분자의 분석은 FT-IR, ¹H-NMR, DSC, TGA 등을 통하여 이루어졌으며 그 내용은 다음과 같다.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 sulfonation 된 후의 고분자는 sulfonation 전의 고분자와 다르게 3500cm⁻¹의 영역에서 broad한 OH기의 피크를 보여 준다. 이는 sulfonation이 이루어진 후 술폰기 주변의 수분이 나타난 것으로 확인할 수 있다.

Fig. 3의 ¹H-NMR 데이터를 보면 H와 결합된 탄소는 phenyl기에만 존재하므로 모든 Peak가 7~8ppm 부근에서만 나타나는 것을 알 수 있다. 그리고 sulfonation 되기 전의 고분자인 PBTP-AF에서

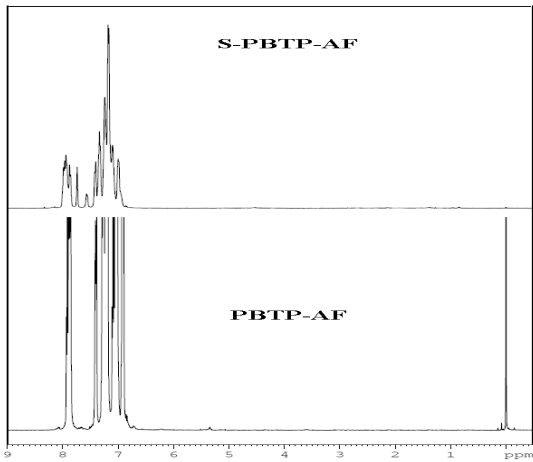


Fig. 3 ¹H-NMR spectra of PBTP-AF and S-PBTP-AF.

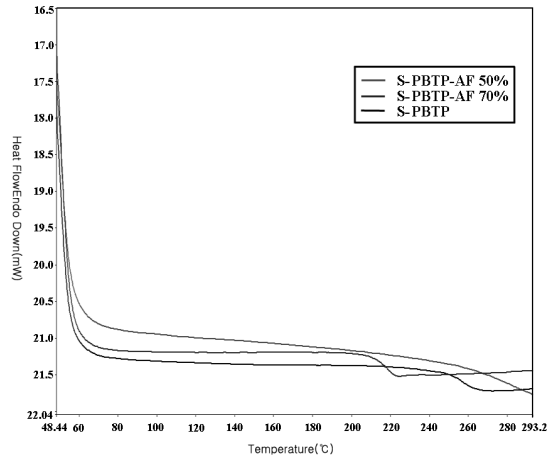


Fig. 5 DSC of sulfonated polymer.

bisphenol-TP 구조의 부쇄가 되는 phenyl 기에서의 H들은 7.3ppm에서 나타나는데 para 위치에 sulfonation이 되면서 meta 위치의 H가 7.8ppm으로 shift 되는 것을 확인할 수 있다. 또한 bisphenol-TP 구조의 주쇄 부분의 phenyl의 H 중 산소와 인접한 것이 6.9ppm 부근에서 나타나고 다른 하나는 7.11ppm에서 나타나는데 산소와 인접한 곳에 sulfonation이 되면서 6.9ppm의 peak가 줄어들고 7.11ppm의 peak가 7.55ppm으로 shift 되는 것을 알 수 있다.

처음 예상과는 달리 Fig. 4와 같은 구조로 bisphenol-TP구조의 4개 phenyl 모두에 sulfonation이 된 것으로 확인할 수 있다. 이는 bisphenol-A의 -CH₃처럼 phenyl 기가 전자주게로 작용하기 때문으로 사료된다.

DSC 데이터는 Fig. 5에서 보는 것과 같이 나타났다. 3가지 타입의 고분자 모두 200°C 이상의 높은 Tg 점을 갖는 것을 확인할 수 있으며 열적으로 안정하다는 것을 알 수 있으며 도입된 술폰기의 양이

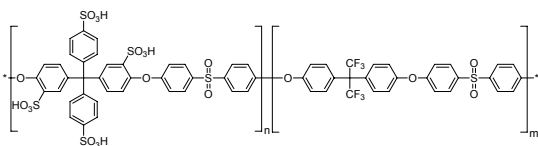


Fig. 4 Structure of sulfonated polymer.

증가할수록 고분자가 단단해지기 때문에 S-PBTP 50%에서 S-PBTP로 감에 따라 술폰화도가 높아지고 Tg 점이 증가한 것을 알 수 있다.

TGA 데이터는 Fig. 6과 같이 나타났다. 처음에 170°C 이전에서 사라지는 것은 제거되지 못한 잔여 수분과 잔여용매(DMAC)가 제거되는 것을 보여준다. 250~300°C부터 sulfonyl기가 분해되는 것을 확인할 수 있으며 제거되는 양이 S-PBTP-AF 50%에서 S-PBTP로 가면서 증가하는 것으로 보아 bisphenol-TP의 %가 증가함에 따라 술폰기가 도입될 수 있는

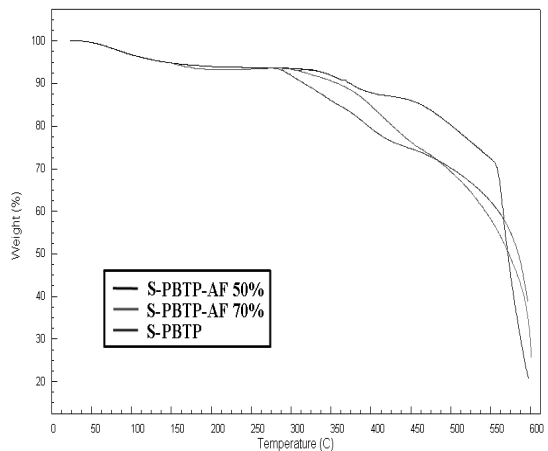


Fig. 6 TGA of sulfonated polymer

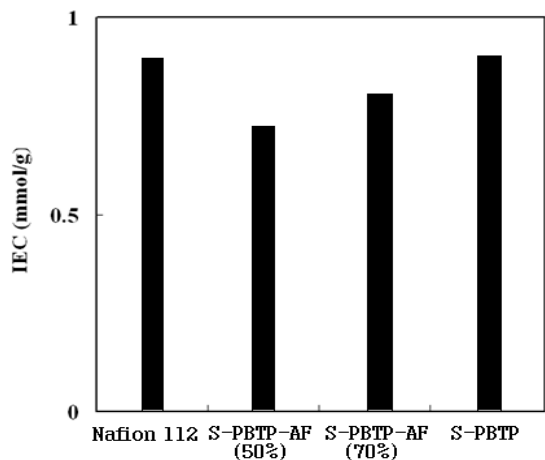


Fig. 7 IEC of membrane.

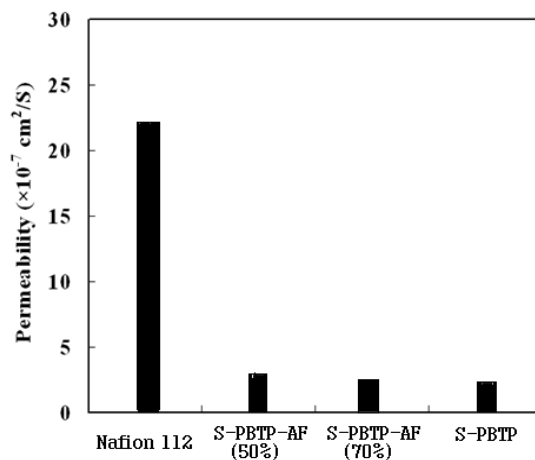


Fig. 9 Methanol permeability of membrane.

부분이 증가한다는 것을 확인할 수 있다. 400~450°C 이후부터는 고분자의 주쇄가 분해되는 것을 보여준다.

Fig. 7과 Fig. 8에서 보여 지듯이 ion exchange capacity(IEC)는 0.68~0.94meq/g으로 nafion 112(0.98 meq/g)와 근접한 수치까지 얻어졌으며 water uptake는 56.30~60.84 % 로 얻어졌다. 도입된 술폰기의 양이 증가함에 따라 water uptake가 증가함을 볼 수 있다. IEC 역시 bisphenol-TP의 %와 비례하여 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 9와 Fig. 10에서 보여지듯이 methanol perme-

ability는 세 종류의 고분자 모두 거의 없는 것을 확인할 수 있고, proton conductivity는 5.64×10^{-3} - 11.84×10^{-3} S/cm로 도입된 술폰기의 양과 비례하여 나타났다. Nafion 112에 비해서는 비교적 낮은 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서 bisphenol-TP, bisphenol-AF와 4-fluorophenyl sulfone을 사용하여 sulfolane /chlorobenzene

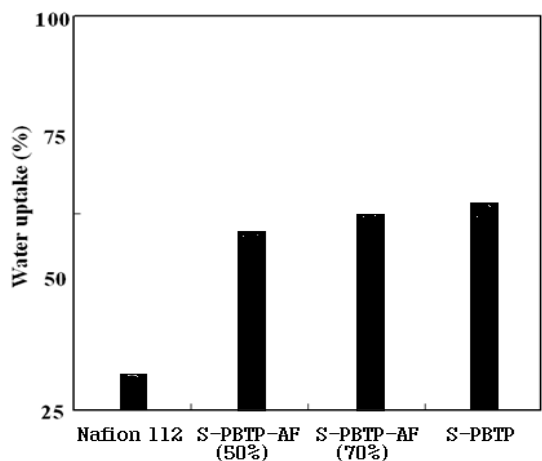


Fig. 8 Water uptake of membrane.

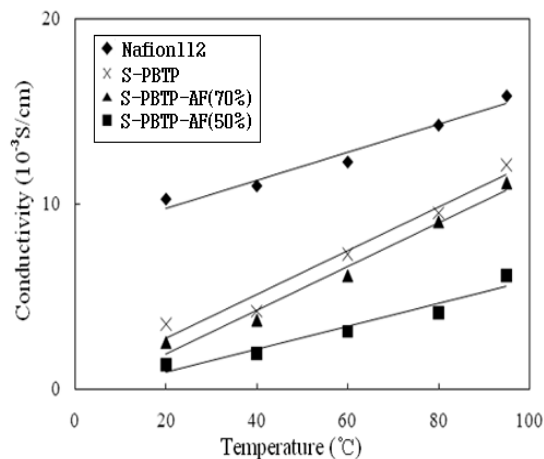


Fig. 10 Proton conductivity of membrane.

의 용매 시스템으로 고분자를 합성하고 sulfonation 까지 가능한 것을 확인하였다. 그리고 고분자 합성 시 사용한 bisphenol-TP가 술폰기의 도입부이며 그 비율에 따라 술폰화도를 조절할 수 있음을 확인하였다. 이 논문에서 합성한 S-PBTP-AF 고분자 막은 200°C 이상의 높은 Tg 점을 가짐으로서 열적으로 안정하고, 0.68~0.94meq/g으로 nafion 112에 근접한 IEC를 보이며 다른 탄화수소계 고분자 막들이 그런 것처럼 높은 water uptake와 낮은 methanol permeability를 보인다^{5,6)}. 그리고 nafion 112에 비해 비교적 낮은 5.64×10^{-3} - 11.84×10^{-3} S/cm의 proton conductivity를 보인다. 이 연구를 통해 bisphenol-TP와 bisphenol-AF를 사용하여 열적으로 안정하고 methanol 투과도가 낮은 고분자 전해질 막의 합성이 가능하다는 것을 입증할 수 있다.

후 기

이 논문은 2009년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (한국연구재단-2009-C1AAA001-0093168).

참 고 문 헌

1) J. Larminie, and A. Dicks, "Fuel cell system

explained", John Wiley & Sons, Ltd: New York, 2000.

- 2) D. G. Baird, J. Huang, and J. E. McGrath, "Polymer electrolyte membrane fuel cell" Plastic Eng., Vol. 59, No. 12, 2003, p. 46.
- 3) 이원용, 정귀성, 유상필, 업석기, 김창수, "가정용 고분자연료전지 시스템의 운전방법에 다른 성능비교", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 16, No. 4, 2005, p. 364.
- 4) 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, Vol. 147, No. 1, 2002, p. 189.
- 5) L. Wang, Y. Z. Meng, S. J. Wang, A. S. Hay: "Synthesis and Sulfonation of Poly(arylene ether)s Containing Tetraphenyl Methane Moieties", Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 42, No. 7, 2004, p. 1779.
- 6) Kazuya Matsumoto, Tomoya Higashihara, and Mitsuru Ueda, "Locally and Densely Sulfonated Poly(ether sulfone)s as Proton Exchange Membrane", Macromolecules, Vol. 42, No. 4, 2009, p. 1161.