

## PEMFC용 고분자 전해질 막을 위한 BFBN을 포함한 sulfonated poly(ether sulfone)s의 합성 및 특성

임영돈\*, 서동완\*, 이현철\*, 진현미\*, 후세안\*, 정인석\*, 김환기\*<sup>†</sup>

\*건국대학교 대학원 응용화학전공

### Preparation and Properties of Sulfonated Poly(ether Sulfone)s Containing BFBN for PEMFC

YOUNGDON LIM\*, DONGWAN SEO\*, HYUNCHUL LEE\*, HYUNMI JIN\*,  
MD. AWLAD HOSSAIN\*, INSEOK JEONG\*, WHANGI KIM\*<sup>†</sup>

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

#### ABSTRACT

Sulfonated poly (ether sulfone)s containing BFBN <S-PBFBN> were prepared from 2,3-bis(4-fluorophenyl)-2-butenedinitrile <BFBN>, 4,4-sulfonyldiphenol and sulfonated 4,4'-difluorodiphenylsulfone sodium salt <S-FPS-Na> using potassium carbonate, and followed acidification reaction with 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. BFBN was prepared from 4-fluorobenzylcyanide, CCl<sub>4</sub>, NaOH using trimethylbenzylammoniumchloride <TMBA>. Sulfonated poly(ether sulfone)s containing BFBN were studied by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy, and thermo gravimetric analysis (TGA). The water uptake of synthesized S-PBFBN membranes exhibit 31~62% compared with 28% of Nafion 211. The S-PBFBN membranes exhibit proton conductivities (80°C, RH 100) of 53.8~117.4 mS/cm compared with 137.4 mS/cm of Nafion 211.

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

#### 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 CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> 등의 환경오염

물질의 배출이 화석연료에 비해 거의 없으므로 급속한 산업화로 인하여 교통 조약과 같은 환경문제의 해결방안으로 큰 기대가 되어 지고 있다. 또한, 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 시스템으로 차세대 동력원으로 크게 각광받고 있다<sup>1-3)</sup>. 수소이온 교환 막의 특성은 주로 이온 교환용량(IEC: ion exchange capacity) 또는 당량 중량(EW: equivalent weight)으로 나타내어진다. 연료전지용 전해질로

<sup>†</sup>Corresponding author : wgkim@kku.ac.kr

[ 접수일 : 2011.6.23 수정일 : 2011.8.3 게재확정일 : 2011.8.22 ]

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 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 함수율 등 기능이 저하되는 단점을 가지고 있어 이런 단점을 개선한 새로운 고체 고분자 전해질 막을 제조하기 위한 연구가 활발히 진행되어지고 있다<sup>4)</sup>. 일반적으로 탄화수소계 고분자 전해질 막은 전도도를 높이기 위해 술폰기의 도입량을 증가시키는데 고분자 주쇄에 술폰기의 도입량이 많아지면 water uptake가 높아지고 술폰화도가 50 % 이상이면 물에 녹는 등의 내구적인 문제점이 생긴다. 이러한 문제점을 보완하기 위한 대책의 하나로 가교형의 고분자 구조를 사용하는 방법이 있다.

본 연구에서는 두개의 cyano기를 가지는 2,3-bis(4-fluorophenyl)-2-butenedinitrile <BFBN> 모노머를 합성하고, 이 모노머를 사용하여 이온성 가교를 이룰 수 있는 고분자를 합성함으로써 PEMFC에 사용가능한 이온성 가교형 고분자 전해질을 만들고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

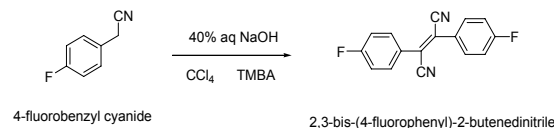
본 논문에서 합성하게 될 sulfonated-poly(ether sulfone)s의 시작 물질은 4-hydroxyphenyl sulfone

<BPS>, sulfonated-4-fluorophenyl sulfone sodium salt <S-FPS-Na>, BFBN 이다. 이 중 S-FPS-Na는 4-fluorophenyl sulfone <FPS>을 fuming sulfuric acid를 사용하여 술폰화 과정을 거쳐 합성하였으며, BFBN은 4-fluorobenzyl cyanide, NaOH, CCl<sub>4</sub>, trimethylbenzylammoniumchloride <TMBA>를 사용하여 합성하였다. 고분자의 산성화 과정에는 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하였다. BPS, FPS 모노머는 재결정 과정을 거친 후 사용하였고, 다른 시약들은 Aldrich에서 구입한 상태 그대로 사용하였다. 중합과정의 촉매는 potassium carbonate를 사용하였으며, 실험에 사용된 용매는 acetonitrile, dimethylacetamide <DMAC>, methanol, 증류수이며 acetonitrile, methanol, 증류수는 직접 사용하였고, DMAC는 distillation 과정을 거친 후 사용하였다<sup>5)</sup>.

## 2.2 Monomer의 합성

### 2.2.1 BFBN의 합성

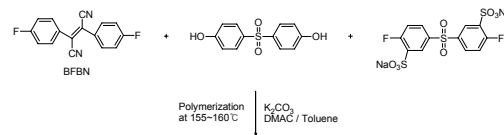
100ml 1구 플라스크에 4-fluorobenzyl cyanide 5g (0.037mol)을 넣고, CCl<sub>4</sub> 10ml를 넣어 용액을 제조한다. Ice bath를 사용하여 0°C로 낮춘 후, 여기에 40% NaOH 수용액 10ml를 넣고, TMBA 0.5g을 첨가하여 30분간 반응 시킨다. 이어서 ice bath를 제거하고 실온에서 3시간동안 반응시킨다. 생성된 침전물을 여과하고 증류수를 사용하여 씻어낸 후 60°C 진공오븐에서 건조시킨다. 건조된 모노머를 acetonitrile을 사용하여 재결정하고 여과한 후 60°C 진공오븐에서 건조시킨다. 수득률 58%로 백색의 결정으로 이루어진 생성물이 얻어졌다. 반응과정은 Scheme. 1에 명시하였다.



Scheme. 1 Synthesis of BFBN

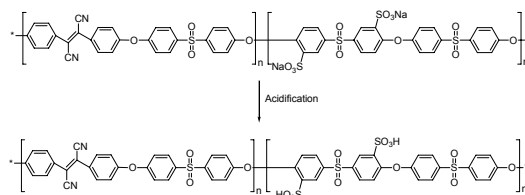
## 2.2 S-FPS-Na의 합성

27% fuming sulfuric acid를 사용한 FPS의 monomer sulfonation 과정을 거쳐 S-FPS-Na를 합성하였다.<sup>6)</sup>



## 2.3 S-PBFBN 50 고분자의 합성

50ml 3구 플라스크에 BPS 1g(3.9957mmol), S-FPS-Na 0.9157g (1.9978mmol)과 BFBN 0.5319 g(1.9978mmol)을 넣고, DMAC 10ml를 넣어 완전히 녹인다. 이 용액에 potassium carbonate 0.66g (4.7753mmol)과 toluene 10ml를 넣는다. Dean stark trap을 설치하고 질소 대기 하에서 플라스크 내부 온도를 올려 130°C에서 3시간동안 환류 시키면서 잔여 수분을 제거한다. 이어서 내부온도를 160°C까지 상승시켜 2시간 동안 반응시키고 실온에서 냉각시킨다. 약간의 HCl을 포함한 methanol에 침전시켜 washing한다. 생성된 침전물을 여과 하여 60°C 진공오븐에서 건조시킨다. 건조된 고분자를 다시 DMAC에 녹이고, celite를 사용하여 여과하여 다시 methanol에 침전시킨다. 침전물을 여과하여 60°C 진공오븐에서 건조시킨다. 건조된 고분자를 DMAC에 녹이고 유리 dish를 사용하여 60°C 진공오븐에서 25µm 두께로 필름 캐스팅 한다. 얻어진 고분자 필름을 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에 담그고 4시간동안 환류 시켜 산성화 시킨다. 산성화된 필름을 증류수로 washing하고, 건조 시켜 술폰화도가 50%인 S-PBFBN 50 고분자를 합성하였다. 이와 같은 반응법으로 술폰화된 모노머의 당량을 바꾸어 술폰화도가 40%, 30%인 S-PBFBN 40과 S-PBFBN 30 고분자를 합성하였다. 반응과정은 Scheme. 2에 명시하였다.



Scheme. 2 Synthesis of sulfonated polymer

기체 확산 층과 붙인다. 그리고 235µm의 Sigracet carbon paper(SGL-25BC, Sigracet Inc.)를 양극 쪽에 붙인다. 탄소지지체로 된 Pt(Hispec 13100, Johnson Matthey Inc.)를 음극과 양극의 촉매로써 사용한다. 음극에는 0.2mg Pt/cm<sup>2</sup>를, 양극에는 0.4mg Pt/cm<sup>2</sup>를 사용하였다. 그런 다음 데칼 방법으로 5분 동안 130°C에서 10MPa의 압력으로 고분자 전해질 막에 촉매를 전사해서 촉매로 코팅된 고분자 전해질 막을 준비 하였다. 기체 확산층을 음극으로, 촉매가 코팅된 고분자 전해질 막을 양극으로 전해질 막과 전극을 조립하였다. Single cell을 조립 후, 수분이 가득한 N<sub>2</sub> 기체를 single cell에 2시간 동안 흘려주었다. Single cell 가동 중에는, 70°C에서 수분이 가득한 H<sub>2</sub> gas와 공기를 각각 음극과 양극에 흘려주었다. 이러한 활성 단계 후에, polarization 곡선은 대기 하 70°C에서 상업적으로 나와 있는 장치 (Scitech, Korea Inc.)로 측정 하였다.

## 2.4 MEA 테스트

MEA 제작 및 테스트는 다음의 과정으로 이루어졌다. 9cm<sup>2</sup>의 활성 부분을 가진 고분자 전해질 막과 전극의 조립은 촉매를 고분자 전해질막에 데칼 방법으로 입혀 준비하였다. 190µm 두께의 Toray carbon paper(TGPH-060, Toray Inc.)를 음극 쪽에

## 3. 결과 및 토의

본 연구에서 합성된 고분자의 분석은 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, TGA 등을 통해 이루어졌으며 그 내용은 다음과 같다.

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 합성된 S-PBFBN 50 고분자는 3500cm<sup>-1</sup>의 영역에서 broad한 OH기의 피크를 보여 준다. 이는 sulfonation이 이루어진 후

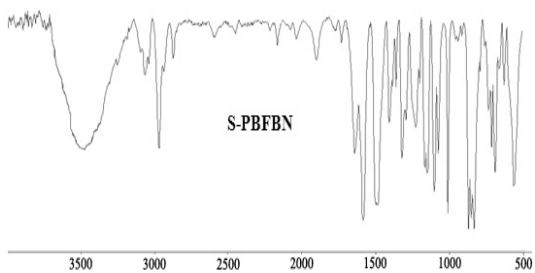


Fig. 1 FT-IR spectra of S-PBFBN 50

술폰기 주변의 수분이 나타난 것으로 확인할 수 있다. 또한 1249, 1026, 그리고 690cm⁻¹의 영역에서 O=S=O의 피크를 확인할 수 있다. 그리고 2200 cm⁻¹의 영역에서 보이는 피크는 -CN의 피크를 나타낸다.

Fig. 2의 ¹H-NMR 데이터를 보면 H와 결합된 탄소는 phenyl기에만 존재하므로 대부분의 피크가 7~8ppm 부근에서만 나타나는 것을 알 수 있다. 4.5에서 5ppm 사이에 나타나는 피크는 -SO₃H의 피크로 알 수 있다. 다른 술폰화도의 S-PBFBN 고분자들의 FT-IR과 ¹H-NMR의 경우 피크의 크기 및 성분비의 차이만이 날 뿐 특정피크의 위치 등은 일치하기에 생략하였다.

TGA 데이터는 Fig. 3과 같이 나타났다. 처음의 170°C 이전에서 사라지는 것은 제거되지 못한 잔여 수분과 잔여용매(DMAC)가 제거되는 것을 보여준다. 250~300°C부터 -SO₃H기가 분해되는 것을 확인할 수 있으며 제거되는 양이 S-PBFBN 30에서 S-PBFBN 50로 가면서 증가하는 것으로 보아 S-FPS-Na의 %

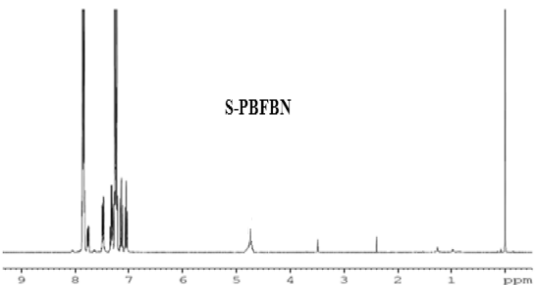


Fig. 2 ¹H-NMR spectra of S-PBFBN 50

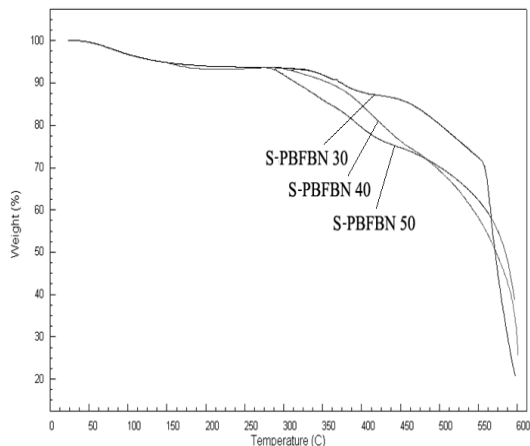


Fig. 3 TGA analysis of S-PBFBNs

가 증가함에 따라 술폰기가 도입될 수 있는 부분이 증가한다는 것을 확인할 수 있다. 400~450°C 이후부터는 고분자의 주쇄가 분해되는 것을 보여준다.

Fig. 4에서는 ion exchange capacity(IEC)와 water uptake를 나타내었다. IEC는 80°C에서 1 M NaCl 수용액에 24시간동안 담가두고 0.02M NaOH 수용액으로 적정하여 계산하였으며, Water uptake는 S-PBFBN 고분자막을 60°C 증류수에 24시간동안 담가두었다가 증가한 무게비를 통해 측정하였다. IEC는 Nafion 211의 0.91meq./g, S-PBFBN 30 - S-PBFBN 50 고

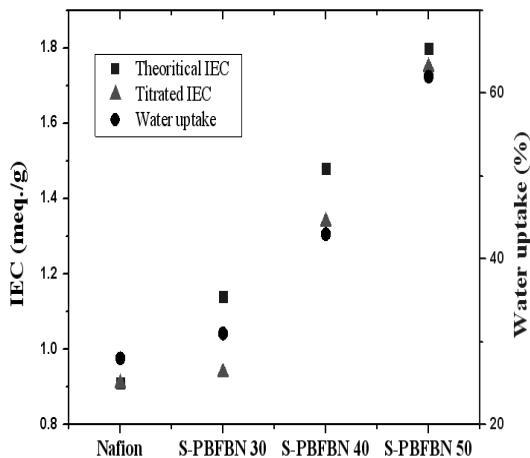


Fig. 4 IEC and water uptake of membranes

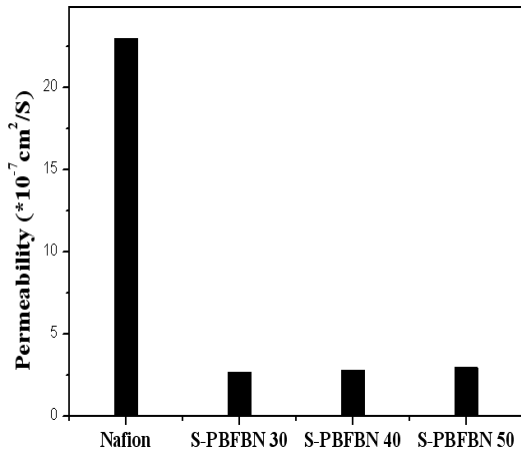


Fig. 5 Methanol permeability of membranes

분자막은 0.94~1.75meq./g의 수치를 나타냈다. 이론적인 IEC는 Nafion 211의 0.91meq./g, S-PBFBN 30~S-PBFBN 50 고분자막은 1.14~1.80meq./g으로 나타나며, 이는 식 (1)에 의하여 구해졌다.

Theoretical IEC =

$$\frac{\text{술포화도} \times \text{단량체 1개당 술포산의 수} \times 1000}{\text{고분자 1개체의 질량}(g)} \quad (1)$$

이론적인 IEC에 비해 실험값이 낮게 나온 것은

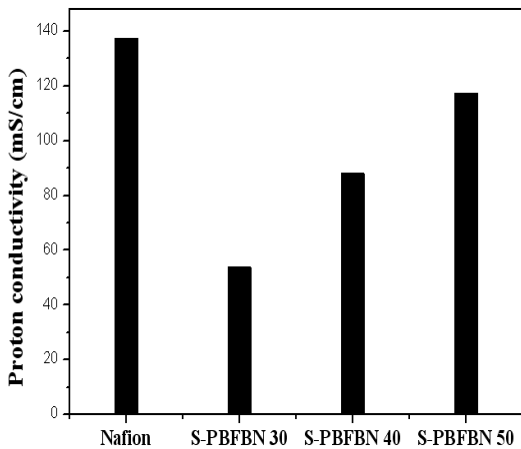


Fig. 6 Proton conductivity of membranes

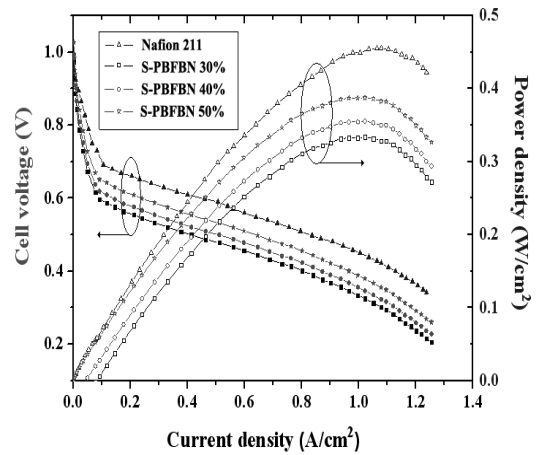


Fig. 7 Polarization curve and power density curve of membranes

-SO<sup>3</sup>H의 수소와 N의 비공유 전자쌍이 이온결합을 이루기 때문에 알 수 있다. Water uptake는 Nafion 211의 28%, S-PBFBN 30~S-PBFBN 50 고분자막은 31~62%로 얻어졌다. 도입된 술포기의 양이 증가함에 따라 water uptake가 증가함을 볼 수 있다. 술포기 도입량의 증가를 위해 S-FPS-Na 모노머의 양을 증가시킴에 따라 -CN 기를 지닌 BFBN 모노머의 양이 상대적으로 줄어드는 것도 water uptake의 증가에 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다. IEC 역시 술포기의 양에 비례하여 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 Nafion 211과 S-PBFBN 고분자막의 methanol permeability를 보여준다. Nafion 211은  $23 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{S}$ 을 나타냈으며, S-PBFBN 고분자막은 모두  $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{S}$  이하로 측정되었다.

Fig. 6에서는 Nafion 211과 S-PBFBN 고분자막의 proton conductivity를 나타내었다. Nafion 211의 proton conductivity는 137.4mS/cm로 측정되었으며, S-PBFBN 30~S-PBFBN 50 고분자막은 53.8~117.4 mS/cm로 측정되었다. 이는 도입된 술포기의 양과 비례하여 나타났으며, Nafion 211에 비해서는 비교적 낮은 것을 확인할 수 있다.

Fig. 7은 polarization 곡선과 power density 곡선을 보여준다. Fig. 7에 나와 있는 것처럼, 수분이 가득한 상태( $RH_a / RH_c = 100\% / 100\%$ )에서, S-PBFBN

고분자막이 Nafion 211 보다 낮은 것을 볼 수 있다. 도입된 술폰기의 양이 늘어날수록 작동능력은 더 좋아졌다. S-PBFBN 30~S-PBFBN 50와 Nafion 211의 최고 power densities는 각각 0.33, 0.35, 0.39, 그리고 0.45W/cm<sup>2</sup>를 나타내었다.

#### 4. 결 론

전체적인 합성은 FT-IR과 1H-NMR 을 통해 특정 성분의 확인을 통해 성공적으로 이루어졌음을 확인하였다. 합성된 S-PBFBN 30~S-PBFBN 50 고분자막의 IEC는 0.94에서 1.75meq/g으로 Nafion 211보다 높은 IEC를 보인다. 이론적으로 계산된 IEC에 비해 실험값이 비교적 낮게 측정되었는데, 이는 -SO<sup>3</sup>H의 수소와 N의 비공유 전자쌍이 이온결합을 이루기 때문으로 알 수 있다. S-PBFBN 30~S-PBFBN 50 고분자막의 TGA 분석을 보면, S-FPS-Na의 비율을 30%에서 50%로 증가시켜 감에 따라 250~300°C부터 분해되는 -SO<sub>3</sub>H기의 양이 증가함을 알 수 있다. 이를 통해 고분자를 합성할 때, S-FPS-Na의 비율 조절을 통해 술폰화도의 조절이 가능함을 알 수 있다. 일반적으로 탄화수소계 고분자 막들이 그렇듯이 water uptake는 Nafion에 비해 높은 측정치를 보이며, methanol permeability는 거의 없는 것을 알 수 있다<sup>5,7)</sup>. 본 논문에서 합성된 S-PBFBN 고분자의 경우 술폰화도를 50%까지 증가시켰음에도 water uptake가 62% 정도로 낮게 나왔으며, swelling 되지 않는 것을 확인했다. 이는 -SO<sup>3</sup>H의 수소와 N의 비공유 전자쌍이 이온결합을 이루는 이온성 가교가 원인으로 작용한다고 볼 수 있다. 그리고 측정된 proton conductivity는 S-PBFBN 30과 40의 경우 53.8, 88.2mS/cm로 낮게 나타났다. S-PBFBN 50의 경우 117.4mS/cm로 Nafion 211의 137.7mS/cm에 비해 비교적 낮지만 상당히 근접한 수치를 나타낸다. S-PBFBN 30~S-PBFBN 50의 최고 power densities는 각각 0.33, 0.35, 그리고 0.39 W/cm<sup>2</sup>를 나타내었다. 이는 Nafion 211의 0.45 W/cm<sup>2</sup>에 비해 비교적 낮은 값이지만 점차 근접해 갈 수 있음을 보여준다. 이 실험을 통해 BFBN 모노머를

사용하여 비교적 높은 술폰화도에도 물에 녹지 않고 methanol 투과도가 낮은 고분자 전해질 막의 합성이 가능하며, Nafion 211의 performance에 다가갈 수 있음을 보여준다.

#### 후 기

“이 논문은 2011학년도 건국대학교의 지원에 의하여 연구되었음”.

#### 참 고 문 헌

- 1) K. A. Mauritz and R. B. Moore, “State of understanding of Nafion.” Chem. Rev. Vol. 104, No. 10, 2004, p. 4535.
- 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 따른 성능비교”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 16, No. 4, 2005, pp. 364-371.
- 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, and 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) F. Wang, M. Hickner, Q. Ji, W. Harrison, J. Mechem, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, “Synthesis of highly sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers via direct polymerization.”, Macromolecular Symposia, Vol. 175, 2001, p. 387.
- 7) K. Matsumoto, T. Higashihara, and M. Ueda, “Locally and Densely Sulfonated Poly (ether sulfone)s as Proton Exchange Membrane”, Macromolecules, Vol. 42, No. 4, 2009, p. 1161.