

고분자연료전지용 설펜산화 폴리아릴렌에테르설펜 멀티블록공중합체의 합성 및 특성 분석

안진주^{1,2} · 최영우^{1,2} · 양태현¹ · 김창수¹ · 배병찬^{1,2†}

¹한국에너지기술연구원 수소연료전지연구단, ²과학기술연합대학원대학교 재생에너지공학

Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly (Arylene ether Sulfone) Multi-Block Copolymer for PEMFC Application

JINJU AHN^{1,2}, YOUNG-WOO CHOI^{1,2}, TAE-HYUN YANG¹, CHANG-SOO KIM¹, BYUNGCHAN BAE^{1,2†}

¹Hydrogen and Fuel Cell Department, Korea Institute of Energy Research (KIER),
152, Gajeong, Yuseong, Daejeon, 305-343, Korea

²Renewable Energy Engineering, University of Science & Technology (UST), 217, Gajeong, Yuseong, Daejeon, Korea

Abstract >> Multi-block sulfonated poly (arylene ether sulfone) (SPES) membranes were synthesized by post-sulfonation and its properties characterized. Two types of oligomers, F-terminated and OH-terminated telechelic oligomers, were synthesized by controlling the feed ratio of dihydroxyl- and difluoro-monomers. Their number of repeating unit (X and Y) was analyzed by GPC and ¹H NMR. Copolymerization with F-terminated and OH-terminated telechelic oligomers via nucleophilic aromatic substitution, gave high-molecular-weight multi-block PESs. Each block length was controlled to have different values with X5Y10, X10Y10, X20Y10 and X20Y20. Successful polymerization and its successful sulfonation was confirmed by GPC and ¹H NMR. RH dependence of proton conductivity of multi-block SPES membranes was comparable to that of Nafion 212 at high RH conditions.

Key words : PEMFC(고분자전해질 연료전지), Electrolyte membrane(전해질막), Poly(arylene ether sulfone, 폴리아릴렌에테르설펜), Proton conductivity(양성자전도도), Sulfonation(설펜산화)

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지(PEMFC, polymer electrolyte membrane fuel cell)는 높은 전류밀도 및 친환경성으로 인해 최근 많은 연구가 진행되고 있다. 연료전지의 구성 부품 중 양성자전달을 담당하는 고분자전해질막은 연료전지의 성능을 좌우하는 핵심부품으로

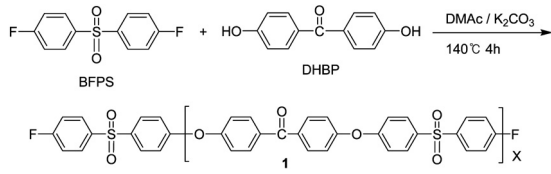
나피온으로 대표되는 과불소화탄소(perfluorocarbon) 계열의 이온 교환막이 주로 사용되어져 왔다. 나피온막은 우수한 화학적/기계적 안정성 및 높은 이온전도도의 장점을 가지고 있으나, 높은 가격과 낮은 유리전이온도로 인해 이를 대체할 수 있는 새로운 전해질막의 연구가 최근 많이 진행되고 있다¹⁾.

그 중에서 설펜산화 방향족탄화수소 고분자전해질막은 저가의 원재료 및 쉬운 합성방법으로 막의 단가를 크게 낮출 수 있고, 높은 유리전이온도로 인해 고온운전에서도 안정적으로 작동하여 나피온막의 대체물질로 주목을 받고 있다. 현재까지 연구된 탄화

† Corresponding author : bcbae@kier.re.kr

[접수일 : 2012.9.28 수정일 : 2012.10.24 게재확정일 : 2012.10.26]

Copyright © 2012 KHNES



Scheme 1 Synthetic procedure of precursor for hydrophobic block

수소고분자에는 설펜산화 폴리에테르에테르케톤, 폴리이미드, 폴리에테르설펜 등의 내열성 고분자가 주류를 이루고 있고, 주로 설펜산기가 불규칙하게 분포된 랜덤형 설펜산화 방향족고분자의 개발이 진행되고 있다²⁻⁵⁾.

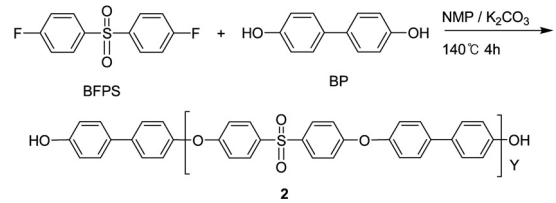
랜덤형 탄화수소고분자전해질막은 수중 또는 고습도에서는 불소화전해질막과 동등하거나 그 이상의 이온전도도를 보여 그 가능성이 증명되었으나 고온 및 저가습의 상태에서 이온전도도가 급격히 감소하는 단점을 지니고 있다. 따라서 물사용이 제한된 정치형/자동차용 PEMFC으로의 응용을 어렵게 하고 있다. PEMFC의 상용화를 위해서는 고온 및 저가습의 환경에서도 우수한 양성자이온전도도가 필수적으로 최근에는 이를 해결할 수 있는 다양한 전해질막, 특히 블록형 탄화수소전해질막이 많이 연구되고 있다^{6,7)}.

본 연구에서는 후설펜산화 반응을 이용한 설펜산화 멀티블록폴리아릴렌에테르설펜 공중합체를 합성하여 연료전지막으로서의 가능성을 검토하였다. 각기 다른 말단 (F- 또는 -OH)을 가진 소수성/친수성 전구체 올리고머를 합성하여 특성을 분석한 후, 이 올리고머간의 커플링 반응을 이용하여 고분자량의 멀티블록고분자를 중합하였다. 설펜산화 반응을 통해 탄화수소전해질막을 제조한 후 이온전도도의 습도의존성 및 몰폴로지를 포함한 전해질막 특성을 분석하였다

2. 실험

2.1 블록고분자용 올리고머의 합성

불소 (-F) 말단의 소수성블록용 올리고머전구체 (1)는



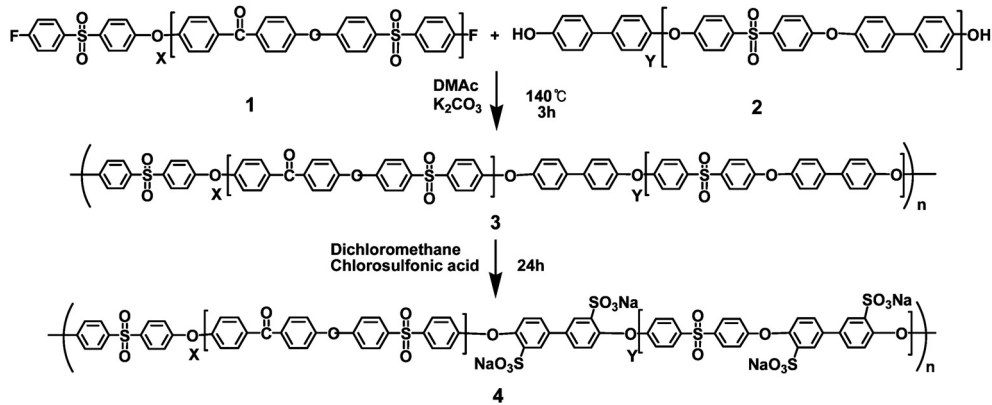
Scheme 2 Synthetic procedure of precursor for hydrophilic block

방향족친핵성축합반응을 이용하여 Scheme 1에 보이는 반응식을 이용하여 합성하였다. Bis(4-fluorophenyl) sulfone(BFPS, Aldrich), 4,4'-dihydroxybenzophenone (DHBP, Aldrich), K_2CO_3 (Daejung), *N,N*-dimethylacetamide (DMAc, Daejung)를 사용하여 140도에서 4시간 반응하였다. BFPS와 DHBP의 비율을 조절하여 1의 반복단위 (X)가 5, 10, 20을 가지도록 합성 후, 초순수와 메탄올에 씻어내어 고순도의 올리고머를 정제하였다. 올리고머는 GPC와 ^1H NMR을 이용하여 분자량 및 화학구조를 측정하여 X의 예상 값과 실제 값을 비교하였다.

히드록실기 (-OH) 말단의 친수성블록용 올리고머 전구체 (2)는 1과 동일한 방향족친핵성치환반응으로 합성을 하였다. 합성 후 동일한 방법으로 정제 및 특성 분석을 실시하였다. 2의 반복단위 (Y)는 BFPS와 BP모노머의 비를 조정하여 10 또는 20을 가지도록 합성하였고, 그의 자세한 합성방법은 Scheme 2에 나타내었다.

2.2 멀티블록고분자의 합성 및 설펜산화반응

멀티블록고분자 (3)은 Scheme 3나타낸 바와 같이 상기에서 합성된 1과 2의 친핵성치환반응을 통해 합성되었다. 같은 몰수의 1, 2 올리고머를 K_2CO_3 , DMAc 존재 하에 140도에서 질소분위기에서 삼구플라스크와 미케니컬스터러를 사용하여 중합을 실시하였다. 고분자 3의 분자량은 GPC를 통하여 실시간으로 모니터링하였고 3시간의 반응으로 충분한 분자량의 3을 얻어냈다. 3의 이온교환용량(ion exchange capacity, meq/g) 및 블록의 길이를 조절하기 위해 각기 다른 X, Y를



Scheme 3 Synthesis and sulfonation of block copolymer via oligomer coupling reaction

가지는 네 가지 종류의 고분자 3 을 합성하였다.

3 의 고분자는 클로로설폰산(chlorosulfonic acid)을 사용하여 후설폰산화 반응을 실시하였다. 1g의 3 고분자를 100mL 디클로로메탄(dichloromethane, aldrich)에 완전히 용해시킨 후 디클로로메탄에 미리 녹여 녹은 5배 당량의 클로로설폰산용액에 천천히 적하시키면서 24시간동안 설폰산화반응을 실시하였다. 얻어진 설폰산화고분자 (4)는 초순수, NaOH처리를 통해 정제한 후 DMAC를 캐스팅용제로 사용하여 약 50 마이크론 두께의 전해질막으로 제작되었다.

2.3 전해질막의 특성 분석

제조된 전해질막은 과량의 3M의 염산수용액에서 2번의 산처리를 통하여 프로톤형태의 막으로 변환되었다. 이 막의 IEC는 포화 NaCl 수용액에 24시간 침전시킨 후 방출된 HCl의 양을 NaOH적정을 통해 계산하였다. 이때 건조무게는 120도에서 24시간 진공 오븐으로 건조한 후 즉시 측정하였다. 흡수율(water uptake)은 24시간 초순수에 담근 후 건조무게와의 차를 통해서 계산하였다. 흡수율(%)은 다음의 식으로 정의된다.

$$\frac{\text{고분자가 흡수한 물의 중량}}{\text{고분자의 건조 중량}} \times 100$$

막의 양성자이온전도도는 온도 및 습도가 조절되는 챔버에서 4전극 셀을 이용하여 교류임피던스법을 사용하여 습도의존성을 측정하였다. 각각의 습도구간에서 2시간 이상 유지한 후 충분히 평형상태에 도달한 이후에 이온전도도를 측정하였다. 또한, 전자투과현미경(TEM)은 4 의 고분자를 납이온으로 치환 후 마이크로톰으로 잘라낸 후 그의 단면부분을 관찰하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 올리고머의 합성 및 특성분석

방향족친핵성치환반응으로 합성한 1 , 2 의 올리고머는 각각의 모노머의 도입비율의 조절을 통해 목표 분자량으로 합성되었다. GPC분석을 통해 각각의 반복단위인 X, Y가 5, 10, 20에 맞도록 합성된 것을 확인 하였다. 또한 좀 더 정확한 합성여부와 X, Y길이 분석을 위하여 핵자기공명(NMR)을 사용하여 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1(a)에는 반복단위 (X)가 10인(이하 X10) 소수성블록의 전구체올리고머 (1)의 NMR결과를 나타내었다. 주쇄의 벤젠환에 기인한 1, 2, 3, 4피크로부터 올리고머의 합성을 확인하였고, 말단의 벤젠환에서 5, 6 번 피크가 나타남을 확인하였다. NMR에서

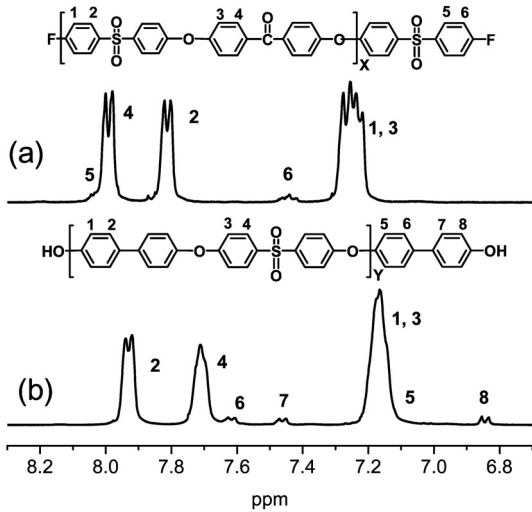


Fig. 1 ^1H NMR spectra and chemical structures of (a) hydrophobic and (b) hydrophilic oligomeric precursors

의 주쇄와 말단피크의 크기를 비교함으로써 최종결과물의 X값을 계산하였다. X5, X10, X20을 합성한 결과 실제 올리고머의 길이는 X6, X11, X18으로 나타났고, 예상 X값과 실제 X값이 거의 일치함을 알 수 있다.

Fig. 1(b)에는 반복단위 (Y)가 10인(이하 Y10) 친수성블록의 전구체올리고머 (2)의 NMR결과를 나타내었다. 올리고머1과 유사하게 주쇄의 벤젠환(1, 2, 3, 4 피크)과 말단의 벤젠환에서의 5, 6, 7, 8번 피크가 나타남을 확인하였다. 주쇄와 말단의 피크의 면적을 비교한 결과, 예상 값(Y10, Y20)과 실제 값(Y12, Y22)이 거의 유사함을 알 수 있었다.

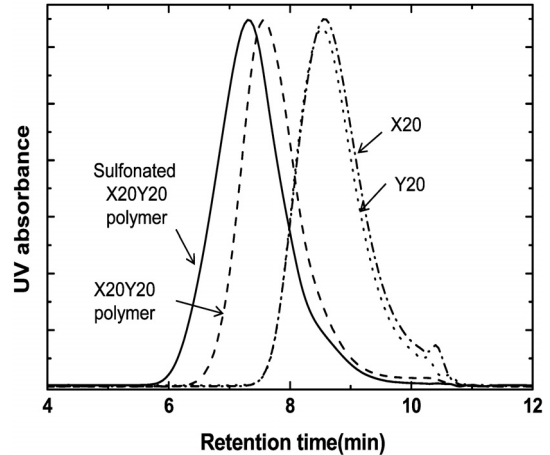


Fig. 2 GPC profiles of X20, Y20, X20Y20 and sulfonated X20Y20 SPES multi-block copolymer

3.2 멀티블록고분자의 합성 및 설펜산화 반응

상기에서 제조한 1, 2 올리고머를 이용하여 친핵성치환 축중합반응을 통해 Scheme 3의 방법으로 멀티블록고분자(PES, 3)를 중합하였다. 중합시간에 따른 분자량의 변화를 GPC를 통해 모니터링하였고, 3시간의 중합시간에 30만Da 이상의 높은 중량평균분자량(M_w , 폴리스티렌 스탠다드 기준)을 가지는 멀티블록공중합체를 합성하였다. 중합 전/후 올리고머 및 고분자의 GPC 결과를 Fig. 2, 합성된 고분자의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다. 설펜산기의 농도 및 블록의 길이에 따른 효과를 분석하기 위하여 X5Y10, X10Y10, X10Y20, X20Y20의 네 가지의 고분자를 합성하였다.

Table 1 Physical properties of 3 and 4 multi-block SPES copolymers and their membranes

SPES (4)	Targeted IEC (meq/g) ^a	Experimental IEC (meq/g) ^b	Water uptake (%)	Molecular weight (kDa) ^c			
				Before sulfonation		After sulfonation	
				Mn	Mw	Mn	Mw
X5Y10	2.72	2.55	199	174	423	289	814
X10Y10	2.18	2.09	94	99	300	199	290
X10Y20	2.84	2.61	352	162	263	253	536
X20Y20	2.27	1.94	190	196	308	268	543

^a Supposed to be 100% sulfonation, ^b Obtained from back-titration, ^c Determined by GPC (0.05M LiBr + DMF).

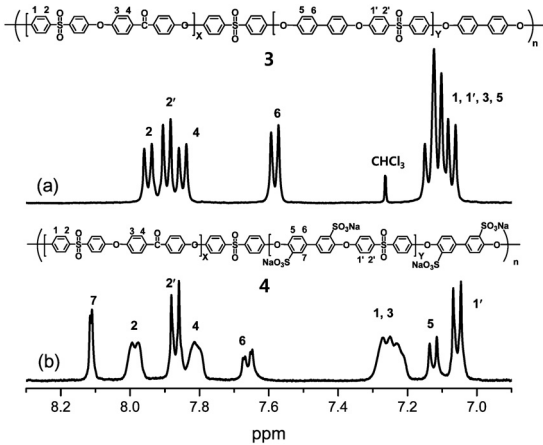


Fig. 3 ^1H NMR spectra and chemical structures of (a) before and (b) after sulfonation of polymer 3

Fig. 2 및 Table 1에 보인 바와 같이 X20, Y20 올리고머로부터 중합된 X20Y20 3 고분자는 308 kDa의 M_w 를 나타냈고, 다른 길이의 X, Y를 가지는 3 고분자도 그 이상 또는 동등한 분자량을 나타내어 올리고머간의 축중합이 성공적으로 진행되었음을 물론, 멀티블록공중합체를 형성하였음을 확인하였다. 합성된 고분자의 성공적인 중합 유무를 좀 더 정확히 판단하기 위하여 NMR 분석을 진행한 후 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 고분자 3의 NMR결과에서 올리고머 말단에 기인했던 피크들이 사라지고 Fig. 3 (a) 구조식으로 유래된 피크들만 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

중합으로 얻어진 고분자 3은 클로로설폰산을 이용하여 설폰산화 반응을 진행하였다. 후설폰산화반응에 의해 설폰산화 멀티블록고분자를 합성하기 위해서는 소수성블록 X가 설폰산화반응에 비활성이 되어야 하고, 친수성블록 Y에서만 설폰산화반응이 이루어져야 한다. 따라서 소수성블록X부분의 설폰산화 반응 여부가 매우 중요하며, 그것을 확인하기 위하여 NMR 측정 후 Fig. 3(b)에 나타내었다. 설폰산화 블록고분자(SPES)의 NMR 결과로부터 소수성블록X부분의 벤젠환 1 - 4 피크변화가 없음을 확인하였고, 친수성블록Y부분에서 설폰산화 반응에 의한 새로운 피크 (5, 6, 7)이 생성됨을 확인하였다. 이를 근거로 후설폰산

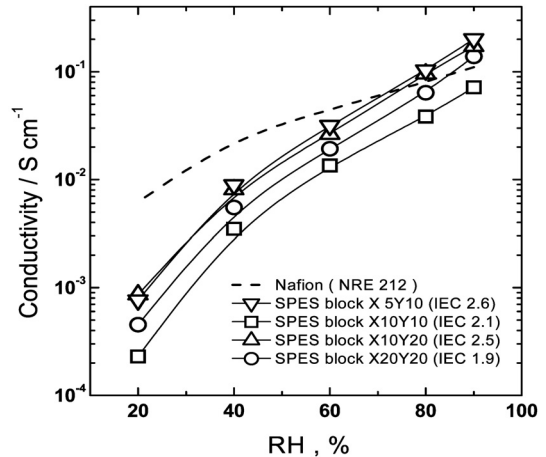


Fig. 4 Humidity dependence of proton conductivity of SPES block membrane at 80°C

화 반응이 예상대로 진행되었고, SPES (4)를 성공적으로 제조하였음을 확인하였다. 또한, Table 1에 나타낸 바와 같이 SPES X5Y10, X10Y10, X10Y20, X20Y20 각각 고분자의 예상 IEC와 실제 적정에 의한 IEC가 거의 일치하는 것으로 확인할 수 있었다. 이것으로부터 SPES 4가 목적했던 화학구조로 중합되었음을 확인하였다.

덧붙여 Fig. 2 및 Table 1의 GPC결과로부터 분자량저하가 발견되지 않아, 클로로설폰산을 이용한 설폰산화 반응 중에 종종 발생하는 고분자의 분해반응은 일어나지 않았음을 확인할 수 있었다.

3.3 함수율, 이온전도도 및 물풀로지

Table 1과 Fig. 4에 SPES의 함수율 및 양성자이온전도도의 습도의존성을 나타내었다. 함수율은 높은 IEC의 시료가 높은 값을 나타내었고, 이는 향상된 친수성으로 인한 것으로 추정된다. Table 1에 나타낸 바와 같이 IEC가 2.5meq/g 이상의 SPES는 2.0meq/g 부근의 SPES 보다 높은 함수율을 나타내었다.

또한, 비슷한 IEC의 고분자에서는 블록의 길이 (X 또는 Y)가 긴 고분자가 더 높은 함수율을 나타내었다. 예를 들어, Table 1에서 비슷한 IEC의 SPES막 (X5Y10 vs. X10Y20, X10Y10 vs. X20Y20)을 비교

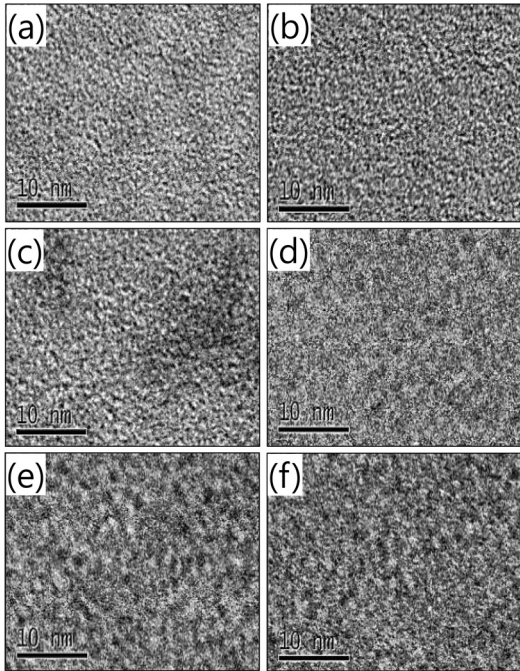


Fig. 5 TEM images of lead-ion exchanged (a) Nafion, (b) random SPE (IEC = 2.0 meq/g) (c) X10Y10, (d) X20Y20, (e) X5Y10, and (f) X10Y20, respectively

하면, X10Y20과 X20Y20이 높은 함수율을 보여주었다. 이는 친수성블록 Y의 길이가 길어짐에 따라 물을 포함한 친수성영역의 크기가 발달하여 함수율을 증가시킨 것으로 예상된다(Fig. 5 참조). 더욱이 이로 인해 기계적 강도를 담당하는 소수성블록 X간의 거리가 증가되어 함수율을 억제하지 못하는 것으로 판단된다^{8,9)}.

Fig. 4에 80도에서의 이온전도도의 습도의존성을 나타내었다. IEC가 높은 SPES X5Y10, X10Y20은 80% RH이상에서 나피온막보다 우수한 이온전도도를 보여주었으나, 60% RH이하에서 습도가 감소함에 따라 나피온막보다 이온전도도가 감소함을 보여주었다. 또한 X20Y20고분자는 X10Y10고분자에 비해 낮은 설펜산기의 농도에도 불구하고 전습도 영역에서 우수한 이온전도도를 보여주었다. 이것은 X20Y20의 높은 함수율과 발달된 친수성클러스터에 기인하는 것으로 판단된다. 이 결과는 긴 블록을 가지는 블록 고분자가 짧은 블록의 고분자보다 높은 이온전도도

를 나타낸 다른 연구결과들과 일치하였다^{10,11)}.

그러나 X5Y10과 X10Y20에서는 블록길이에 따른 효과는 나타나지 않았으며 오히려 설펜산기의 농도가 이온전도도에 많은 영향을 주는 것으로 보인다. 이는 IEC 2.5meq/g이상의 높은 전해질막의 경우는 블록의 길이보다는 IEC가 이온전도도에 많은 영향을 주는 것으로 판단된다.

4 고분자의 TEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 사진에서 검은 점이 납이온으로 치환한 친수성영역(설펜산기 클러스터)을 나타내고 흰색이 소수성영역을 나타낸다. 비교를 위하여 나피온막 (a)과 랜덤형 SPE(BPSH, b)의 TEM사진도 표시하였다. 멀티블록 SPES막에 있어서 설펜산기 클러스터의 크기는 IEC 및 블록의 길이에 영향을 받음을 보여주었다. IEC가 높은 X5Y10 (e)과 X10Y20 (f) 고분자는 다른 고분자에 비해 더 크고 발달된 설펜산기 클러스터가 나타내었다. 이는 설펜산기의 농도가 증가함에 따라 설펜산기가 뭉치기 쉬운 것으로 판단된다. 또한 이렇게 성장한 설펜산기의 클러스터로 인해 수소이온의 이동경로(가습시 물의 채널)가 잘 형성되어 더 높은 이온전도도를 나타낸 것으로 보인다. 또한 비슷한 IEC의 X10Y10 (c) 과 X20Y20 (d) 을 비교하면 X20Y20의 설펜산기의 클러스터가 큰 것을 확인 할 수 있으며, 이는 블록의 길이가 길어짐에 따라 설펜산기클러스터의 크기가 커진 것으로 사료된다. 이로 인해 Fig. 4에서 보인 바와 같이 X20Y20가 X10Y10보다 높은 이온전도도를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 후설펜산화 반응을 통하여 성공적으로 멀티블록 SPES막을 제조하였고 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

- 1) 같은 설펜산기의 농도(IEC)에서 친수성/소수성블록의 길이가 긴 전해질막이 높은 함수율을 가진다.
- 2) IEC 1.9meq/g의 멀티블록 SPES X20Y20고분자는 90% RH에서 나피온막과 동등한 이온전도도

를 보이며, 블록의 길이가 길어질수록 더 높은 이온전도도를 보인다.

- 3) 전해질막의 IEC가 높을수록 친수성블록과 소수성블록간의 상분리는 발달하며, 블록의 길이가 길어질수록 상분리도 발달한다.

후 기

본 연구 (논문)은 2012년 한국에너지기술평가원 신재생에너지융합원천기술개발사업(과제번호 : 20113020030040)의 지원을 받아 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla and J. E. McGrath, "Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs)", *Chem. Rev.*, Vol. 104, 2004, p. 4587.
2. B. Liu, W. Hu, G. P. Robertson and M. D. Guiver, "Poly(aryl ether ketone)s with carboxylic acid groups: synthesis, sulfonation and crosslinking", *J. Mater. Chem.*, Vol. 18, 2008, p. 4675.
3. N. Asano, M. Aoki, S. Suzuki, K. Miyatake, H. Uchida and M. Watanabe, "Aliphatic/Aromatic Polyimide Ionomers as a Proton Conductive Membrane for Fuel Cell Applications", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 128, 2006, p. 1762.
4. Y. Yin, Y. Suto, T. Sakabe, S. Chen, S. Hayashi, T. Mishima, O. Yamada, K. Tanaka, H. Kita and K.-i. Okamoto, "Water Stability of Sulfonated Polyimide Membranes", *Macromolecules*, Vol. 39, 2006, p. 1189.
5. Y. Lim, D. Seo, S. Lee, Md. Islam, D. Kang and W. G. Kim, "Synthesis and Characterization of Poly(ether Sulfone)s Containing Bisphenol-TP for PEMFC", *Trans. Korean Hydrogen and New Energ. Soc.*, Vol. 21, 2010, p. 307.
6. H. Ghassemi, J. E. McGrath and T. A. Zawodzinski, "Multiblock sulfonated-fluorinated poly(arylene ether)s for a proton exchange membrane fuel cell", *Polymer*, Vol. 47, 2006, p. 4132.
7. B. Bae, T. Yoda, K. Miyatake, H. Uchida and M. Watanabe, "Proton-Conductive Aromatic Ionomers Containing Highly Sulfonated Blocks for High-Temperature-Operable Fuel Cells", *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 49, 2010, p. 317.
8. H.-S. Lee, A. Roy, O. Lane, S. Dunn and J. E. McGrath, "Hydrophilic-hydrophobic multiblock copolymers based on poly(arylene ether sulfone) via low-temperature coupling reactions for proton exchange membrane fuel cells", *Polymer*, Vol. 49, 2008, p. 715.
9. B. Bae, K. Miyatake and M. Watanabe, "Synthesis and Properties of Sulfonated Block Copolymers Having Fluorenyl Groups for Fuel-Cell Applications", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 1, 2009, p. 1279.
10. B. Bae, K. Miyatake and M. Watanabe, "Sulfonated Poly(arylene ether sulfone ketone) Multiblock Copolymers with Highly Sulfonated Block. Synthesis and Properties", *Macromolecules*, Vol. 43, 2010, p. 2684.
11. A. Roy, X. Yu, S. Dunn and J. E. McGrath, "Influence of microstructure and chemical composition on proton exchange membrane properties of sulfonated-fluorinated, hydrophilic-hydrophobic multiblock copolymers", *J. Membr. Sci.*, Vol. 327, 2009, p. 118.