

## 고분자 전해질 연료전지용 술폰화된 폴리(아릴렌 이서 설펀)/ SPVdF-co-HFP 블렌딩 멤브레인의 제조 및 특성 분석

박철진<sup>1</sup> · 김애란<sup>2</sup> · 유동진<sup>1,3,†</sup>

<sup>1</sup>전북대학교 대학원 공과대학교 에너지저장·변환공학과 및 수소·연료전지 연구센터, <sup>2</sup>전북대학교 창업보육센터내 캡유텍 연구개발센터, <sup>3</sup>전북대학교 자연과학대학 생명과학과

## Preparation and Characterization of SPAES/SPVdF-co-HFP Blending Membranes for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

CHUL JIN PARK<sup>1</sup>, AE RHAN KIM<sup>2</sup>, DONG JIN YOO<sup>1,3,†</sup>

<sup>1</sup>Department of Energy Storage/Conversion Engineering of Graduate School, Hydrogen and Fuel Cell Research Center, Chonbuk National University, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju 54896, Korea

<sup>2</sup>R&D Center for CANUTECH, Business Incubation Center, Chonbuk National University, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju 54896, Korea

<sup>3</sup>Department of Life Sciences, Chonbuk National University, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju 54896, Korea

†Corresponding author :  
djyoo@jbnu.ac.kr

Received 1 June, 2019  
Revised 18 June, 2019  
Accepted 30 June, 2019

**Abstract >>** In this work, preparation and characterizations of hybrid membranes containing sulfonated poly(arylene ether sulfone) (SPES) and sulfonated poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (SPVdF-co-HFP) (20, 30 or 40 wt%) were carried out. The structure of hybrid membranes was confirmed using X-ray diffraction (XRD) analysis and the Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. The prepared SPAES/SPVdF-30 membrane exhibits higher ionic conductivity of 68.9 mS/cm at 90 °C and 100% RH. Besides, the other studies showed that the hybrid membrane has good oxidation stability, thermal stability, and mechanical stability. Thus, we believe that the prepared hybrid membrane is suitable for the development of membranes for fuel cell applications.

**Key words :** Proton exchange membrane fuel cell(양성자교환막 연료전지), Sulfonated poly(arylene ether sulfone)(술폰화된 폴리[아릴렌 이서 설펀]), Post sulfonation(후 설펀화), Proton conductivity(양이온 전도도), Mechanical stability(기계적 안정성)

### 1. 서론

많은 국가들은 화석연료의 고갈위기로 인한 불안정한 국제유가 문제 및 지구온난화 문제를 동시에

해결하기 위해 친환경 에너지원 개발에 주력하고 있다. 그중 연료전지는 유망한 에너지변환장치로 각광을 받고 있다. 이 장치는 수소를 연료로 사용하고 공기 중의 산소를 산화제로 사용하여 전기화학 반응을

통해 오염물질을 배출하지 않고 전기와 열 및 물만을 생성한다. 연료로 사용되는 수소는 현재 화석연료 크래킹 공정에서 회수되는 부생수소를 사용하고 있지만, 가까운 미래에는 재생 가능한 에너지원에서 생산된 수소를 사용하여 연료전지에 의해 오염물질 배출이 전혀 없는 에너지 순환시스템을 활용하는 방향으로 연구되고 있다<sup>1,2)</sup>.

양성자교환막(PEM)은 양극에서 음극으로 양성자를 전달하고 또한 전극 사이에서 전자 및 가스 크로스 오버의 통과에 대한 장벽을 제공하는 전해질의 역할을 하는 고분자전해질형 연료전지(PEMFC)의 핵심 구성요소이다<sup>3)</sup>. 따라서 비용저감뿐만 아니라 높은 양성자전도성 및 우수한 기계적·화학적 안정성과 같은 개선된 특성을 갖는 신규 중합체 물질의 개발에 대한 사회적인 요구가 증대되고 있다<sup>4,5)</sup>.

Nafion (DuPont)은 일반적으로 가장 많이 이용되는 시판용 고분자전해질 막으로 훌륭한 화학적 안정성과 낮은 작동온도 및 높은 상대습도에서 높은 이온전도도를 갖는 장점이 있다. Nafion 멤브레인의 이온전달 메커니즘에 대한 연구에 의하면, 낮은 이온교환용량을 갖으면서도 높은 이온전도도를 갖는 이유는 Nafion이 소수성의 주사슬과 친수성의 술폰산기 사이에 뚜렷한 상 분리로 인해 형성된 이온채널 때문이라고 보고되고 있다<sup>6,7)</sup>. 이처럼 상용 Nafion은 이온전도도 성능이 매우 뛰어나지만, 낮은 열적 안정성과 높은 제조비용으로 인해 연료전지 보급화에 걸림돌이 되고 있다. 그러므로 연료전지의 빠른 상용화를 위해서 새로운 전해질 막의 개발은 필수적이기 때문에, Nafion을 대체할 고분자전해질 막 개발이 절실히 요구된다<sup>8,9)</sup>.

방향족 탄화수소계 막은 높은 열적 안정성, 낮은 가스투과성, 가격이 저렴하고 다양한 구조를 만들 수 있다는 장점이 있지만, 낮은 산도 때문에 Nafion보다 높은 이온교환능을 가져야 높은 이온전도도를 가질 수 있다. 하지만 너무 높은 이온교환용량을 가지면 지나친 팽윤현상으로 인해 멤브레인이 불안정해지는 단점이 있다<sup>10-12)</sup>.

Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)

(PVdF-HFP)는 훌륭한 기계적 강도, 소수성 특성 및 산화 저항성으로 인해 막의 물리적인 보강, 물에 대한 용해도 및 산화방지 등의 응용분야를 위해 연구되고 있는 부분 불소계 공중합체이다. PVdF-HFP를 혼합하는 것은 멤브레인의 팽윤을 방지함으로써 PEM의 기계적, 열적 특성과 같은 물리적 특성 및 전기화학적 특성을 효과적으로 개선시킬 수 있다<sup>13)</sup>. 이러한 PVdF-HFP의 특이성으로 인해 Nafion 및 PTFE와 같은 바인더와의 혼합은 PEM의 내구성을 향상시킴으로써 우수한 MEA를 제조하기 위한 방법으로 연구되어 왔다. PVdF-HFP는 잠재적 보강물질로 이용되는 한편, 계면 상호작용의 결여로 인해 방향족 전해질인 sulfonated poly(aryl ether sulfone) (SPAES)와의 낮은 용해도와 부적합한 혼합으로 인해 혼성화를 방해하기도 한다. 이를 해결하기 위한 전략으로, PVdF-HFP의 주사슬에 술폰산기를 직접 붙여서, 앞서 언급한 문제점들을 완화시키고자 하였다<sup>14,15)</sup>.

본 연구는 높은 술폰화도를 갖는 방향족 탄화수소계 고분자인 Fig. 1(a) SPAES의 열적 안정성과 기계적 안정성을 향상시키기 위해, 위에서 언급한 방법을 적용하여, SPAES에 술폰화된 부분불소계 고분자인 Fig. 1(b) sulfonated PVdF-HFP (SPVdF-co-HFP)를 혼합시킨 브렌딩 막을 제조하고, 이들의 구조분석, 열적·화학적 성질을 포함하여 고분자전해질 막으로써의 특성을 조사하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

#### 4,4'-Bis[(4-chlorophenyl)sulfonyl]-1,1'-biphenyl

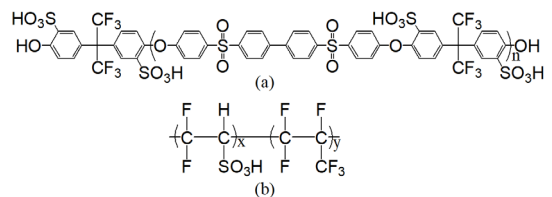


Fig. 1. Chemical structures of (a) SPAES and (b) SPVdF-co-HFP

(BCPSBP, 97%), poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-co-HFP), chlorosulfonic acid (ClSO<sub>3</sub>H, 99%), N,N-dimethylacetamide (DMAc, anhydrous, 99.8%), 톨루엔(anhydrous, 99.8%)은 Sigma-Aldrich 사에서 구입하였고, 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphenol (6F-BPA, 98%)은 Alfa Aesar사에서 구입하여 사용하였다. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (anhydrous), NaOH (98%), NaCl (99%), dimethylformamide (DMF, 99.0%), N,N-dimethylacetamide (DMAc, 99.6%), 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, 99.6%), dimethyl sulfoxide (DMSO, 99.5%), 아세톤(99.5%), 메탄올(99.5%)은 대정화금(주)에서 구입하여 사용하였다.

## 2.2 폴리(아릴 이서 설폰)의 합성

100 mL 플라스크에 6F-BPA (1.89 g, 5.5 mmol), BCPSBP (2.57 g, 5.0 mmol), 그리고 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.53 g, 11.0 mmol)를 첨가한 후, 톨루엔(15 mL)과 DMAc (15 mL)를 가했다. 반응은 질소가스 하에서 교반기와 단-스택 장치가 부착된 플라스크 안에서 진행하였는데, 먼저 120°C에서 2시간 동안 환류를 진행한 후, 이어서 톨루엔을 이용한 혼합물 속의 물을 제거를 위해 140°C로 올려 6시간 동안 반응시켰다. 톨루엔 완전히 제거된 후 용액의 온도를 165°C까지 올려 점도가 생길 때까지 2일 동안 반응을 진행하였다. 끈 끈해진 용액이 60°C까지 낮추고 떨어질 때까지 기다린 후, 800 mL의 혼합용매(메탄올/아세톤/Deionized [DI] water, 6/1/1, v/v/v)에 천천히 부어주었다. 이렇게 형성된 침전물은 거름종이를 통해 메탄올과 DI water로 서너 차례 씻어준 후, 70°C에서 하루 동안 건조하였다. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3,067, 1,585, 1,508, 1,488, 1,408, 1,320, 1,296, 1,240, 1,204, 1,170, 1,150, 1,104, 1,073, 1,003, 967, 928, 873, 854, 819, 791, 723, 705, 680, 632, 608, 585, 564, 545, 523.

## 2.3 술폰화된 폴리(아릴 이서 설폰)의 제조

메틸렌 클로라이드 50 mL에 용해된 전구체(1.0 g,

0.028 mmol)에 메틸렌 클로라이드에 희석시킨 0.1 M 클로로 설폰산을 한 방울씩 떨어뜨려 첨가하여 상온에서 8시간 동안 교반시켰다. 그 결과 생성된 물질은 혼합용매(핵산/DI water, 6/4, v/v)에 침전시켰다. 침전된 물질의 잔여 산을 제거하기 위하여 pH 7이 될 때까지 DI water로 수차례 씻어주었다. 술폰화된 친수성 고분자는 하루 동안 70°C의 오븐에서 건조하였다. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3,446, 3,104, 1,632, 1,584, 1,483, 1,287, 1,243, 1,207, 1,180, 1,147, 1,090, 1,024, 1,004, 976, 910, 879, 859, 799, 819, 718, 671, 616, 592, 568, 544, 528.

## 2.4 술폰화된 PVdF-co-HFP의 제조

반응 전에 PVdF-HFP 조각을 70°C에서 8시간 동안 건조시켜 수분을 제거하였다. 건조한 PVdF-HFP (3.0 g, 0.0075 mmol)를 20 mL의 클로로설폰산과 혼합하고, 혼합물을 60°C에서 7시간 동안 교반하였다. 술폰화된 PVdF-HFP를 메탄올, 메틸렌 클로라이드 및 DI water를 사용하여 세척한 후, 하루 동안 70°C의 오븐에서 건조시켰다. 산-염기 의해 확인된 중합체의 술폰산화도(DS)는 31.5%였다. FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3,394, 3,184, 2,919, 2,848, 1,645, 1,401, 1,178, 1,069, 975, 872, 839, 796, 762, 614, 509, 485, 444, 409.

## 2.5 고분자전해질 멤브레인의 제조

먼저 DMF 용매 20 mL에 30 mg의 SPAES를 녹이고, 중량비(20 wt%, 30 wt%, 40wt%)에 맞게 SPVdF-co-HFP를 각각 첨가한 후 80°C에서 3일 동안 교반하였다. 이어서 균일하게 혼합된 용액을 페트리접시에 붓고 100°C 진공오븐에서 12시간 건조하였다. 페트리접시 위의 건조된 멤브레인은 DI water를 사용하여 분리한 후, 이온전도도 측정을 위하여 DI water에 하루 동안 담가두었다.

모든 브렌딩 막의 용해도는 10 wt% 농도로 30°C에서 측정하였다. 결과적으로 거의 모든 브렌딩 막은

DMF, DMAc, DMSO, NMP와 같은 극성 비양성자성(polar aprotic) 용매에는 용해되었고, 메탄올, 아세톤, DI water와 같은 양성자성(protic) 용매에는 녹지 않았다.

## 2.6 특성 분석

제조한 멤브레인들의 용해도 측정은 DMF, DMAc, DMSO, NMP와 같은 극성 비양성자성 용매와 메탄올, 물, 아세톤과 같은 극성 양성자성 용매에서 10 wt% 농도로 실온에서 측정하였다. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) 스펙트럼은 KBr기반 pellet 형태로 Nicolet Impact 400 FT-IR spectrometer 기기를 이용하여 측정하였다. X-ray diffraction 분석(XRD)은 X'pert Pro Powder (PAN alytical)를 이용하여 막의 형태로 측정하였다. 물 접촉각(water contact angle)은 실온에서 DSA 10 (Kruss GmbH, Germany) 기기를 사용하여 측정하였다. 산화 안정성(oxidative stability)은 먼저 2 ppm FeSO<sub>4</sub>가 포함된 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 펜톤(Fenton) 시약을 만든 후, 60°C의 펜톤 시약에 제조한 막을 넣고 막이 깨지거나, 또는 녹기 시작하는 시간을 측정하였다. 열중량분석법(TGA)은 TA instruments thermal analysis system사 Q50 장비를 이용하여 질소 분위기 하에서 측정(N<sub>2</sub> 흐름속도: 60 mL/min)하였고, 30-800°C까지 10°C/min 속도로 온도를 상승시키면서 온도에 따른 시료의 무게감소를 측정하였다. DSC는 열분석시스템(Q 20, TA instruments) 장비를 이용하였으며, 10°C/min 속도로 온도를 상승시키면서 질소 하에서 0-250°C 범위까지 측정(N<sub>2</sub> 흐름속도: 60 mL/min)하였고, 유리전이온도(T<sub>g</sub>)는 2차 스캔으로 얻었다. 인장강도와 연신율은 실온에서 건조한 상태로 만능 신장 기계(UTM, model 5565, Lloyd, Fareham, UK)를 이용하여 분석하였다.

함습률은 충분히 물에 젖은 막의 무게와 건조된 막의 무게를 측정하여 구하였다. 모든 막은 70°C 오븐에서 0.5일 이상 건조시킨 후, 무게를 측정한다. 젖은 막의 무게는 30°C에서 DI water에 2시간 이상 담근 후, 막의 표면에 남은 물기를 티슈를 이용하여 제

거한 후 즉시 측정하였다. 막의 함습률은 아래 식으로 계산하였다(W<sub>dry</sub>: 건조된 막의 무게[g], W<sub>wet</sub>: 젖은 막의 무게[g]).

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

이온교환용량(IEC, meq/g)은 산-염기 적정방법으로 측정하였다. 모든 막을 70°C의 오븐에서 하루 동안 건조시킨 후, 소량의 무게를 측정한 뒤, SO<sub>3</sub>Na의 염 형태를 SO<sub>3</sub>H의 산 형태로 바꾸주기 위해 25°C에서 1 M HCl 용액에 하루 동안 담지한다. 담갔던 막을 꺼내 막 표면에 남은 HCl의 충분한 제거를 위해 DI water에 수차례 씻어낸 뒤, 멤브레인을 다시 염(salt) 형태로 바꾸주기 위하여 25°C에서 2 M NaCl 40 mL에 2일 동안 담가두었다. 막이 내어놓은 H<sup>+</sup>의 양을 측정하기 위해 페놀프탈레인 지시약을 2-3방울을 첨가해 준다. 용액이 붉게 변할 때(pH 7-8)까지 0.01 N NaOH를 이용하여 적정한다. 이온교환용량은 다음 식으로 계산한다(W<sub>dry</sub>: 건조된 막의 무게[g], V<sub>NaOH</sub>: 사용된 NaOH 용액에 부피[mL], C<sub>NaOH</sub>: 사용된 NaOH 용액에 농도[mol/L]).

$$\text{IEC(meq/g)} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}}}{W_{\text{dry}}}$$

이온전도도는 25×5 mm<sup>2</sup> 크기의 전해질 막으로 Bakk Tech conductivity test cell을 이용하여 측정하였다. 모든 고분자 막은 100% 가습 하에서 30°C, 50°C, 70°C, 그리고 90°C로 온도를 올리면서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 구조 분석

FT-IR 분석을 통해 브렌딩 막에 존재하는 작용기들을 확인하였으며, 그에 대한 결과는 Fig. 2에 나타

내었다. 순수 SPAES 막은 1,003와 1,026  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Ar-O-Ar 진동으로 인한 피크와 1,585  $\text{cm}^{-1}$ 에서 방향족 고리 내의 C=C 작용기 신축진동 흡수 피크가 확인되었다. 또한  $\text{SO}_3\text{H}$ 로부터의 O=S=O의 대칭 및 비대칭 진동흡수는 1,072와 1,092  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 확인되었다. 이러한 피크는  $\text{SO}_3\text{H}$  그룹이 폴리머 주사슬에 성공적으로 합성되었음을 나타낸다<sup>16,17</sup>. SPVdF-co-HFP는 1,401  $\text{cm}^{-1}$ 에 새로운 피크를 가지며, 이는 PVdF-HFP에 술폰화가 잘 이루어졌음을 의미한다. 브렌딩 막의 결과에서는, SPVdF-co-HFP의 지방족 - $\text{CH}_2$  신축진동과 관계가 있는, 1245  $\text{cm}^{-1}$ 에 피크가 나타났다. SPAES와 SPVdF-co-HFP 고분자는 혼성화 후에 몇 개의 피크 강도가 약화되었는데,

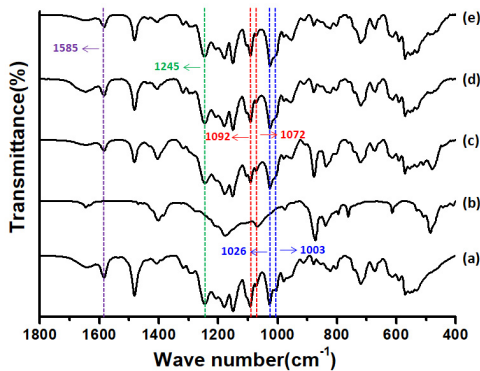


Fig. 2. FT-IR spectrum of (a) SPAES, (b) SPVdF-co-HFP, (c) SPAES/SPVdF-20, (d) SPAES/SPVdF-30, and (e) SPAES/SPVdF-40

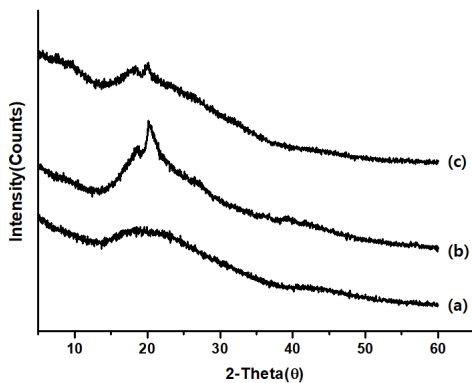


Fig. 3. XRD patterns of (a) SPAES, (b) SPVdF-co-HFP, and (c) SPAES/SPVdF-30

이는 작용기들 사이의 수소결합 때문이라고 추측된다.

XRD 그래프를 살펴보면(Fig. 3), SPVdF-co-HFP의 두 개의 특성피크가  $2\theta=18.3$ 과  $20$ 에서 혼성화 후에도 잘 나타남을 알 수 있다<sup>18,19</sup>.

### 3.2 물 접촉각

물 접촉각은 고분자 전해질 막의 표면장력을 측정하기 위한 PEM의 중요한 매개변수이다. 멤브레인의 친수성이 강할수록 표면장력이 작아져 계면의 각도가 작아지고, 소수성이 강할수록 표면장력이 커져 계면의 각도 커지게 된다<sup>20</sup>. 모든 막의 물 접촉각은 측정 전 70°C에서 1일 동안 건조한 후, 상온에서 측정하였다. 물 접촉각은 물을 각 멤브레인에 떨어뜨려서 친수성을 각각 확인하였다. 제조된 SPAES 막과 브렌딩 막에 대한 접촉각 측정의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. SPAES, SPAES/SPVdF-20, SPAES/SPVdF-30 및 SPAES/SPVdF-40 브렌딩 막에 대한 표면상의 접촉각은 47.14, 49.90, 75.19 그리고 84.1°였다. 이 결과는 SPVdF-co-HFP의 양이 증가함에 따라 멤브레인의 소수성이 증가함을 입증한다<sup>21</sup>. 여기서 접촉각, 함습률, 이온전도도가 매우 유사한 경향성을 보임을 확인할 수 있다.

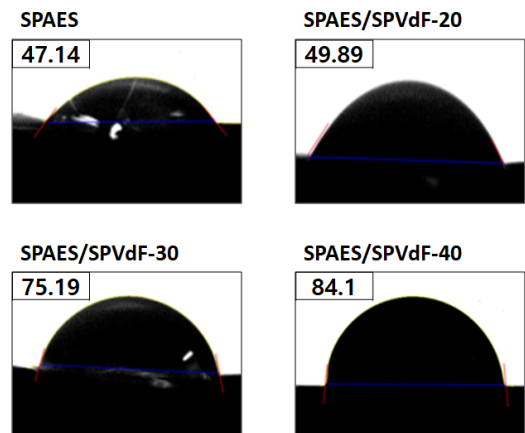


Fig. 4. Water contact angles of SPAES and hybrid membranes

### 3.3 산화 안정성과 열 안정성

2 ppm FeSO<sub>4</sub>를 포함하는 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 펜톤 시약을 사용하여 산화 안정성을 조사하였다. 산화 안정도의 측정은 연료전지를 작동하는 동안 발생하는 하이드록시라디칼(HO•, HOO•)로 인해 고분자전해질 막의 화학적 분해에 따른 화학적 안정성을 확인하기 위함이다. 이러한 하이드록시라디칼은 고분자전해질 막을 분해시키는 주된 요인으로 연료전지 성능을 저하시키기 때문에 연료전지 작동을 위한 매우 중요한 분석이다<sup>22)</sup>. 시험은 60°C에서 펜톤 시약에 막을 작게 잘라서 넣고 측정하였다. 멤브레인의 산화 안정성은 멤브레인이 용해되기 시작하는 경과시간을 확인하여 측정하였다. SPAES, SPAES/SPVdF-20 및 SPAES/SPVdF-30의 경우 22일, 24일 및 28일 이후에 각각 막이 깨지기 시작하였고, SPVdF-co-HFP와 SPAES/SPVdF-40 브렌딩 막의 경우 30일 이후에도 그대로 유지되었다. 이러한 브렌딩 막은 Table 1에 나타난 것처럼 내구성이 강한 불소원자를 포함하고 있기 때문에 적절한 산화 안정성을 보여주는 것으로 판단된다.

합성한 SPAES와 브렌딩 막의 열적 안정성 평가는 TGA와 DSC 분석을 통하여 수행하였으며, 그 결과는 Table 1에 제시하였다. TGA를 분석하기 전에 모든 시료를 70°C에서 하루 동안 오븐에서 건조한 후 사용하였고, SPAES와 브렌딩 막의 열적 안정성을 30-800°C까지 질소 하에서 온도를 10°C/min씩 증가

시키며 측정하였다. 모든 그래프는 두 번의 무게감소를 보이는데(Fig. 5), 200-240°C 사이에서 나타난 첫 번째 무게손실은 술폰산기의 탈착으로 인함을 예측할 수 있다. 550°C 부근에서 두 번째 무게감소를 보였고, 이는 고분자 주사슬이 분해하기 때문이다. 무게감소 10%가 일어나는 온도는 SPAES/SPVdF-20, SPAES/SPVdF-30 및 SPAES/SPVdF-40의 경우 각각 310°C, 320°C 및 330°C로 SPVdF-co-HFP의 함량이 증가함에 따라 안정성이 증가함을 보여 주었다<sup>23,24)</sup>. DSC도 역시 측정 전 모든 시료를 70°C에서 하루 동안 오븐에서 건조하여 사용하였으며, 측정온도 범위는 0-250°C까지 그리고 질소조건에서 온도를 10°C/min씩 증가시키며 측정하였다. 이들의 유리전이온도(T<sub>g</sub>)는 2차 스캔으로 측정하였다(Table 1)<sup>25,26)</sup>.

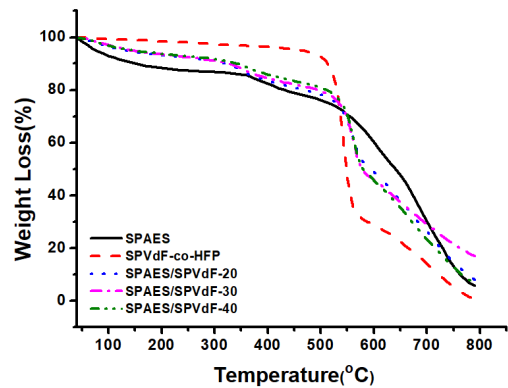


Fig. 5. TGA patterns of SPAES, SPVdF-co-HFP and hybrid membranes

Table 1. Oxidation stability and thermal stability of SPAES, SPVdF-co-HFP, and hybrid membranes

	Oxidative stability <sup>a</sup> τ (day)	T <sub>d</sub> (°C)		T <sub>g</sub> (°C)
		5%	10%	
SPAES	>22	60	100	166
SPVdF-co-HFP	>30	460	510	156
SPAES/SPVdF-20	>24	120	310	-
SPAES/SPVdF-30	>28	140	320	156
SPAES/SPVdF-40	>30	140	330	-

<sup>a</sup>τ is the times at which the membrane begins to dissolve in Fenton's reagent (at 60°C).

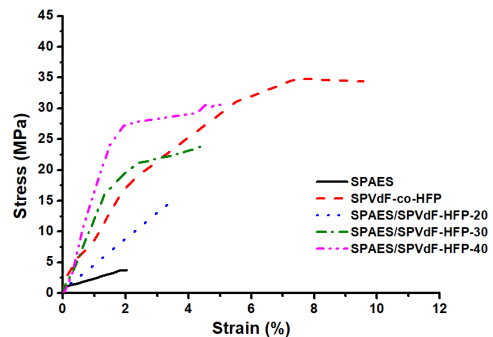


Fig. 6. Stress-strain behaviors of SPAES, SPVdF-co-HFP and hybrid membranes

### 3.4 기계적 안정성

고분자의 물리적 특성을 평가하는 방법으로 인장 강도 시험을 진행하였다. 일반적으로 폴리머 주사슬 간의 상호작용은 흡수된 물 분자 때문에 약해질 수 있어서, PEM의 인장강도는 건조한 상태에 비하여 습한 상태에서 더 낮다<sup>27)</sup>. 우리는 멤브레인의 인장강도와 연신율을 건조한 상태로 실온에서 측정하였다<sup>28,29)</sup>. 높은 술폰화도를 보인 SPAES 막은 3.7 MPa의 적은 인장강도를 보여 연료전지 분야에 응용을 위해서는 부적합하지만, 물리적으로 안정한 SPVdF-co-HFP 고분자와 혼합된 SPAES/SPVdF-30과 SPAES/SPVdF-40은 각각 24 MPa과 30 MPa로 연료전지 작동에서 요구되는 20 MPa를 충분히 충족하였다(Fig. 6).

### 3.5 흡습률, 이온교환용량 및 이온전도도

고분자 전해질 막의 흡습률은 멤브레인의 주요한 고유특성으로써 기계적 특성을 비롯하여 이온교환용량, 이온전도도, MEA 제조시 멤브레인과 전극 사이의 상호작용에 있어 매우 중요한 역할을 한다. 흡습률이 높을수록 높은 전도도 값을 나타내지만, 과도한 높은 흡습률은 멤브레인의 높은 팽윤현상을 유발하여 기계적 강도를 약화시키고 MEA 사이의 층 분리를 유도한다<sup>30)</sup>. 수분함유는 이온 이동에 있어 매우 중요하며, 친수성의 반복단위나 술폰화도 또는 온도

와 같은 파라미터에 따라 다른 흡습률을 나타낸다. 술폰산 작용기의 증가는 일반적으로 더 많은 물 분자를 흡수하며, Table 2에 요약한 것처럼 SPVdF-co-HFP 고분자의 함량이 많을수록 보다 더 낮은 흡습률을 보여주고 있다.

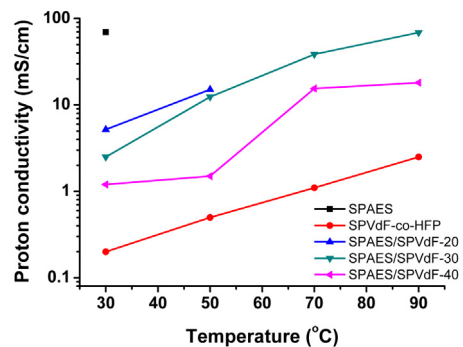
이온교환용량은 고분자 막의 술폰산 작용기 함량에 대한 중요한 척도로 술폰화 정도가 높을수록 그 값이 증가한다<sup>31,32)</sup>. 제조한 멤브레인들의 이온교환용량은 적정을 통해 측정하였다. SPAES, SPVdF-co-HFP, SPAES/SPVdF-20, SPAES/SPVdF-30, SPAES/SPVdF-40은 각각 1.87 meq/g, 0.18 meq/g, 0.87 meq/g, 0.61 meq/g, 0.24 meq/g의 값을 나타내었고, 이는 높은 술폰화도를 가진 SPAES의 함량이 많을수록 이온교환용량이 증가함을 보여주었다.

양이온전도도는 온도가 증가함에 따라 일반적으로 그 값이 함께 증가하며, 이는 Fig. 7을 통해 확인할 수 있다. 또한 IEC와 마찬가지로 술폰화도가 증가할수록 이온전도도도 증가하는 경향성을 보였다<sup>33-36)</sup>. 이온전도도는 SPAES 막의 경우 30°C에서 69.5 mS/cm를 나타내었지만 50°C 이상의 온도에서는 멤브레인이 녹아 측정되지 않았다. 또한 SPAES/SPVdF-20 브렌딩 막의 경우 30°C, 50°C에서 각각 5.2 mS/cm, 15.1 mS/cm를 나타냈지만, 70°C 이상의 온도에서는 멤브레인이 녹아 측정되지 않았다. 반면에 SPAES/SPVdF-30 브렌딩 막은 90°C에서 최대 68.9 mS/cm를 나타내었고, SPVdF-co-HFP 고분자의 함량이 증

**Table 2.** Water content (WC), ion exchange capacity (IEC), and ionic conductivity of SPAES, SPVdF-co-HFP and hybrid membranes

	WC (%) <sup>a</sup>	IEC (meq/g)	Conductivity (mS/cm)			
			30°C	50°C	70°C	90°C
SPAES	57.0	1.87	69.5	-	-	-
SPVdF-co-HFP	2.4	0.18	0.2	0.5	1.1	2.5
SPAES/SPVdF-20	39.2	0.87	5.2	15.1	-	-
SPAES/SPVdF-30	19.8	0.61	2.5	12.4	38.6	68.9
SPAES/SPVdF-40	9.4	0.24	1.2	1.5	15.5	18.1

<sup>a</sup>Water content at 30°C.



**Fig. 7.** Ionic conductivity plots of SPVdF-co-HFP, and hybrid membranes (RH 100%)

가함에 따라 높은 온도에서는 이온전도도는 감소했지만 멤브레인의 내구성은 증가하였다.

## 4. 결론

본 연구의 목적은 높은 술폰화도를 가진 부분 불소화된 SPAES 고분자를 SPVdF-co-HFP와 혼합시킴으로써 얻은 멤브레인의 화학적·기계적·열적 안정성을 높여 실용화 수준을 높이기 위함이다.

SPAES 고분자는 친핵성 방향족성 치환 반응을 이용한 공중합 반응을 통해 합성하였고, 이후 부분 불소화된 SPVdF-co-HFP와 혼합하여 FT-IR 기기분석을 통해 성공적으로 혼성화됨을 확인하였다. SPVdF-co-HFP와 혼합된 고분자 막은 불소원자를 포함함으로써 강한 산화 안정성을 갖는다. TGA 측정에서 240°C 근처에서 술폰산기의 분해가 있었으며, DSC를 통해 얻은 유리전이온도( $T_g$ )가 150°C 이상으로 열적으로 안정하였다. SPAES 막은 이온전도도 측정시 높은 술폰화도로 인해 50°C 이상의 온도에서는 녹아 사용에 문제가 있는데 비해, SPAES/SPVdF-30 브렌딩 막은 90°C, 상대습도 100% 조건에서 68.9 mS/cm를 나타내었다. 또한 SPAES 막의 기계적 강도는 3.7 MPa이었지만, 혼성화된 멤브레인인 SPAES/SPVdF-30과 SPAES/SPVdF-40은 각각 24 MPa과 30 MPa로 증가하였다.

결론적으로 섞어 만든 부분 불소화된 SPAES/SPVdF-30 브렌딩 막은 좋은 산화 안정성, 열적 안정성 및 기계적 안정성을 갖는 것으로 보아, 이러한 브렌딩 막은 고분자 전해질형 연료전지 멤브레인 개발에 있어서 응용할 가치가 많다.

## 후 기

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제이다(No.20184030202210).

## References

1. S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, "Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 35, No. 17, 2010, pp. 9349-9384, doi: <https://doi.org/doi:10.1016/j.ijhydene.2010.05.017>.
2. M. E. Scofield, H. Liu, and S. S. Wong, "A concise guide to sustainable PEMFCs: recent advances improving both oxygen reduction catalysts and proton exchange membranes", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 44, No. 16, 2015, pp. 5836-5860, doi: <https://doi.org/10.1039/C5CS00302D>.
3. S. H. Park, J. S. Park, S. D. Yim, S. H. Park, Y. M. Lee, and C. S. Kim, "Preparation of organic/inorganic composite membranes using two types of polymer matrix via a sol-gel process", *J. Power Sources*, Vol. 181, No. 2, 2008, pp. 259-266, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.046>.
4. E. E. Unveren, T. Erdogan, S. S. Celebi, and T. Y. Inan, "Role of post-sulfonation of poly(ether ether sulfone) in proton conductivity and chemical stability of its proton exchange membranes for fuel cell", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 8, 2010, pp. 3736-3744, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.041>.
5. 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, No. 10, 2004, pp. 4587-4612, doi: <https://doi.org/10.1021/cr020711a>.
6. Y. Sakaguchi, K. Kitamura, and S. Takase, "Isomeric effect of sulfonated poly(arylene ether)s comprising dihydroxynaphthalene on properties for polymer electrolyte membranes", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, Vol. 50, No. 22, 2012, pp. 4749-4755, doi: <https://doi.org/10.1002/pola.26296>.
7. B. Bae, K. Miyatake, and M. Watanabe, "Effect of the hydrophobic component on the properties of sulfonated poly(arylene ether sulfone)s", *Macromolecules*, Vol. 42, No. 6, 2009, pp. 1873-1880, doi: <https://doi.org/10.1021/ma8026518>.
8. J. Y. Chu, A. R. Kim, K. S. Nahm, H. K. Lee, and D. J. Yoo, "Synthesis and characterization of partially fluorinated sulfonated poly(arylene biphenylsulfone ketone) block copolymers containing 6F-BPA and perfluorobiphenylene units", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 38, No. 14, 2013, pp. 6268-6274, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.144>.
9. L. Unnikrishnan, S. Mohanty, and S. K. Nayak, "Proton exchange membranes from sulfonated poly(ether ether ketone) reinforced with silica nanoparticles", *High Perform. Polym.*, Vol. 25, No. 7, 2013, pp. 854-867, doi: <https://doi.org/10.1177/0954008313487392>.
10. M. Vinothkannan, A. R. Kim, J. M. Yoon, and D. J. Yoo, "Toward improved mechanical strength, oxidative stability



- and proton conductivity of an aligned quadratic hybrid (SPEEK/FPAPB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FGO) membrane for application in high temperature and low humidity fuel cells”, *RSC Advances*, Vol. 7, No. 62, 2017, pp. 39034-39048, doi: <https://doi.org/10.1039/c7ra07063b>.
11. K. Oh, K. Ketpang, H. Kim, and S. Shanmugam, “Synthesis of sulfonated poly(arylene ether ketone) block copolymers for proton exchange membrane fuel cells”, *J. Membr. Sci.*, Vol. 507, 2016, pp. 135-142, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.02.027>.
  12. A. K. Mohanty, E. A. Mistri, S. Banerjee, H. Komber, and B. Voit, “Highly fluorinated sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers: synthesis and evaluation of proton exchange membrane properties”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 52, No. 8, 2013, pp. 2772-2783, doi: <https://doi.org/10.1021/ie303380a>.
  13. A. R. Kim, J. C. Gabunada, and D. J. Yoo, “Sulfonated fluorinated block copolymer containing naphthalene unit/sulfonated polyvinylidene-co-hexafluoropropylene/functionalized silicon dioxide ternary composite membrane for low-humidity fuel cell applications”, *Colloid. Polym. Sci.*, Vol. 296, No. 11, 2018, pp. 1891-1903, doi: <https://doi.org/10.1007/s00396-018-4403-y>.
  14. K. Selvakumar and M. R. Prabhu, “Investigation on meta-polybenzimidazole blend with sulfonated PVdF-HFP proton conducting polymer electrolytes for HT-PEM fuel cell application”, *J. Mater. Sci-Mater.Electron.*, Vol. 29, No. 17, 2018, pp. 15163-15173, doi: <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9658-z>.
  15. A. Bagheri, M. Javanbakht, H. Beydaghi, P. Salarizadeh, A. Shabaniki, and H. S. Amolid, “Sulfonated poly(ether-etherketone) and sulfonated polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene based blend proton exchange membranes for direct methanol fuel cell applications”, *RSC Adv.*, Vol. 6, No. 45, 2016, pp. 39500-39510, doi: <https://doi.org/10.1039/c6ra00038j>.
  16. A. Akbari and M. Homayoonfal, “Sulfonation and mixing with TiO<sub>2</sub> nanoparticles as two simultaneous solutions for reducing fouling of polysulfone loose nanofiltration membrane”, *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 33, No. 8, 2016, pp. 2439-2452, doi: <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0107-5>.
  17. A. R. Kim, M. Vinothkannan, and D. J. Yoo, “Sulfonated fluorinated multi-block copolymer hybrid containing sulfonated(poly ether ether ketone) and graphene oxide: A ternary hybrid membrane architecture for electrolyte applications in proton exchange membrane fuel cells”, *J. Energy Chem.*, Vol. 275, No. 4, 2018, pp. 1247-1260, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.02.020>.
  18. J. Meier-Haack, A. Taeger, C. Vogel, K. Schlenstedt, W. Lenk, and D. Lehmann, “Membranes from sulfonated block copolymers for use in fuel cells”, *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 41, No. 3, 2005, pp. 207-220, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.07.018>.
  19. A. Rahnvard, S. Rowshanzamir, M. J. Parnian, and G. R. Amir Khanlou, “The effect of sulfonated poly(ether ether ketone) as the electrode ionomer for self-humidifying nanocomposite proton exchange membrane fuel cells”, *Energy*, Vol. 82, 2015, pp. 746-757, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.01.086>.
  20. A. R. Kim, J. C. Gabunada, and D. J. Yoo, “Amelioration in physicochemical properties and single cell performance of sulfonated poly(ether ether ketone) block copolymer composite membrane using sulfonated carbon nanotubes for intermediate humidity fuel cells”, *Int. J. Energy Res.*, Vol. 43, No. 7, 2019, pp. 2974-2989, doi: <https://doi.org/10.1002/er.4494>.
  21. B. Zhang, J. Ni, X. Xiang, L. Wang, and Y. Chen, “Synthesis and properties of reprocessable sulfonated polyimides cross-linked via acid stimulation for use as proton exchange membranes”, *J. Power Sources*, Vol. 337, 2017, pp. 110-117, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.10.102>.
  22. K. H. Lee, J. Y. Chu, A. R. Kim, and D. J. Yoo, “Enhanced performance of a sulfonated poly(arylene ether ketone) block copolymer bearing pendant sulfonic acid groups for polymer electrolyte membrane fuel cells operating at 80% relative humidity”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 10, No. 24, 2018, pp. 20835-20844, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b03790>.
  23. C. Zhao, X. Li, Z. Wang, Z. Dou, S. Zhong, and H. Na, “Synthesis of the block sulfonated poly(ether ether ketone)s (S-PEEKs) materials for proton exchange membrane”, *J. Membr. Sci.*, Vol. 280, No. 1-2, 2006, pp. 643-650, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.02.028>.
  24. E. P. Jutemar, S. Takamuku, and P. Jannasch, “Facile synthesis and polymerization of 2,6-difluoro-2(-sulfobenzophenone) for aromatic proton conducting ionomers with pendant sulfobenzoyl groups”, *Macromol. Rapid Commun.*, Vol. 31, No. 15, 2010, pp. 1348-1353, doi: <https://doi.org/10.1002/marc.201000081>.
  25. B. H. Oh, A. R. Kim, and D. J. Yoo, “Profile of extended chemical stability and mechanical integrity and high hydroxide ion conductivity of poly(ether imide) based membranes for anion exchange membrane fuel cells”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 44, No. 8, 2019, pp. 4281-4292, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.177>.
  26. G. P. Robertson, S. D. Mikhailenko, K. Wang, P. Xing, M. D. Guiver, and S. Kaliaguine, “Casting solvent interactions with sulfonated poly(ether ether ketone) during proton exchange membrane fabrication”, *J. Membr. Sci.*, Vol. 219, No. 1-2, 2003, pp. 113-121, doi: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00193-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00193-5).
  27. T. Y. Ko, K. H. Kim, M. Y. Lim, S. Y. Nam, T. H. Kim, S. K.

- Kim, and J. C. Lee, "Sulfonated poly(arylene ether sulfone) composite membranes having poly(2,5-benzimidazole)-grafted graphene oxide for fuel cell applications", *J. Mater. Chem. A*, Vol. 3, 2015, pp. 20595-20606, doi: <https://doi.org/10.1039/C5TA04849D>.
28. T. Mikami, K. Miyatake, and M. Watanabe, "Synthesis and properties of multiblock copoly(arylene ether)s containing superacid groups for fuel cell membranes", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, Vol. 49, No. 2, 2011 pp. 452-464, doi: <https://doi.org/10.1002/pola.24458>.
29. Y. Zhao and J. Yin, "Synthesis and evaluation of all-block-sulfonated copolymers as proton exchange membranes for fuel cell application", *J. Membr. Sci.*, Vol. 351, No. 1-2, 2010, pp. 28-35, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.01.024>.
30. H. Q. Li, X. J. Liu, J. Xu, D. Xu, H. Ni, S. Wang, and Z. Wang, "Enhanced proton conductivity of sulfonated poly(arylene ether ketone sulfone) for fuel cells by grafting triazole groups onto polymer chains", *J. Membr. Sci.*, Vol. 509, 2016, pp. 173-181, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.02.039>.
31. E. A. Weiber, S. Takamuku, and P. Jannasch, "Highly proton conducting electrolyte membranes based on poly(arylene sulfone)s with tetrasulfonated Segments", *Macromolecules*, Vol. 46, No. 9, 2013, pp. 3476-3485, doi: <https://doi.org/10.1021/ma4002929>.
32. H. Xie, D. Tao, X. Xiang, Y. Ou, X. Bai, and L. Wang, "Synthesis and properties of highly branched star-shaped sulfonated block poly(arylene ether)s as proton exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, Vol. 473, 2015, pp. 226-236, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.015>.
33. T. Yoo, Md. A. Aziz, K. Oh, and S. Shanmugam, "Modified sulfonated Poly(arylene ether) multiblock copolymers containing highly sulfonated blocks for polymer electrolyte membrane fuel cells", *J. Membr. Sci.*, Vol. 542, 2017, pp. 102-109, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.008>.
34. Y. D. Lim, D. W. Seo, S. H. Lee, Md. A. Hossain, K. M. Kang, H. C. Ju, and W. G. Kim, "Synthesis and characterization of sulfonated poly(arylene ether ketone sulfone) block copolymers containing multi-phenyl for PEMFC", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 1, 2013, pp. 631-639, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.092>.
35. A. R. Kim, M. Vinothkannan, C. J. Park, and D. J. Yoo, "Alleviating the mechanical and thermal degradations of highly sulfonated poly(ether ether ketone) blocks via copolymerization with hydrophobic unit for intermediate humidity fuel cells", *Polymers*, Vol. 10, No. 12, 2018, p. 1346, doi: <https://doi.org/10.3390/polym10121346>.
36. B. B. Munavalli and M. Y. Kariduraganavar, "Development of novel sulfonic acid functionalized zeolites incorporated composite proton exchange membranes for fuel cell application", *Electrochim. Acta*, Vol. 296, 2019, pp. 294-307, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.056>.