

고분자전해질 연료전지용 부분 불소계 설폰화 Poly(biphenylene-*co*-sulfone)ether 막의 제조와 특성

박재완*** · 장봉준* · 김정훈*† · 이용택**

*한국화학연구원 환경자원센터, **충남대학교 화학공학과

(2009년 11월 2일 접수, 2009년 11월 25일 수정, 2009년 11월 26일 채택)

Preparation and Characteristics of Partially Fluorinated-Sulfonated Poly(biphenylene-*co*-sulfone)ether Membranes for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

Jae Wan Park***, Bong-Jun Chang*, Jeong-Hoon Kim*†, and Yongtaek Lee**

*Environment & Resources Research Center,

Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

**Department of Chemical Engineering,

Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received November 2, 2009; Revised November 25, 2009; Accepted November 26, 2009)

초록: 불소 관능기인 perfluorocyclobutane(PFCB)기를 함유하는 설폰화된 부분 불소계 poly(biphenylene-*co*-sulfone)ether 공중합체(SPBS-X)를 제조하였다. 제조과정은 trifluorovinylether그룹을 양 말단에 포함하는 단량체의 합성, 고리화부가 반응형태의 열중합 그리고 후설폰화(post-sulfonation)의 3단계 합성공정을 통하였다. Trifluorovinylether그룹을 양 말단에 포함하는 biphenyl계와 sulfonyl계 단량체를 합성하였고, biphenyl계의 함량을 20 mol%에서 60 mol%까지 조절하면서 고리화부가 반응형태의 열중합을 통해 랜덤 공중합체가 얻어졌다(PBS-X). 후설폰화는 chlorosulfonic acid(CSA)를 사용하여 수행되었으며, 이를 통해 다양한 설폰화도를 가지는 고분자를 합성하였다. $^1\text{H-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$ 및 FT-IR 분석을 통하여, 제조된 화합물, 단량체 및 중합체들이 성공적으로 합성되었음을 확인하였다. 상온에서 CSA에 대해 설폰화 활성을 가지는 biphenyl기의 함량이 증가함에 따라 이온교환능력(IEC), 흡수율 및 이온전도도가 증가하는 경향을 보였고, SPBS-60의 경우 넓은 온도범위(25~80 °C)에서 Nafion®-115보다 높은 이온전도도(80 °C: 0.08 S/cm at RH 100%)를 나타내었다.

Abstract: A series of partially fluorinated, sulfonated poly(biphenylene-*co*-sulfone)ether containing perfluorocyclobutane(PFCB) groups were prepared for fuel cell applications through three synthetic steps: synthesis of trifluorovinylether-terminated monomers, thermal cycloaddition and post-sulfonation. Two kinds of trifluorovinylether-terminated monomers were synthesized and statistically copolymerized via thermal cycloaddition to obtain a series of polymers containing 20–60 mol% of biphenyl units (PBS-X). The post-sulfonation of PBS-X was carried out using chlorosulfonic acid(CSA) to obtain copolymers with various sulfonation levels(SPBS-X). All the synthesized compounds, monomers and polymers were characterized by $^1\text{H-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$ and FT-IR. It was confirmed that the ion exchange capacity(IEC), water uptake and ion conductivity of SPBS-X increased with the increment of sulfonated biphenyl units. Particularly, SPBS-60 showed higher ion conductivity compared to Nafion®-115 at 25~80 °C.

Keywords: sulfonated polymer electrolyte membrane, fluorinated polymer, fuel cell, poly(arylene ether sulfone).

서 론

최근 화석연료의 과도한 사용에 따른 환경오염과 원유 가격 급등의 영향으로 환경오염이 적고 효율이 높은 에너지원에 대한 관심이 증

대되고 있다. 이러한 관점에서 화학에너지를 전기화학적 산화, 환원 반응에 의해 직접 전기에너지로 변환하는 장치인 연료전지가 주목을 받고 있다. 그 중 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC; polymer electrolyte membrane fuel cell)는 우수한 에너지 변환특성, 높은 전류밀도, 저온운전 등의 장점으로 자동차용, 가정용 및 휴대용 기기의 동력원으로 각광받고 있다.¹⁻³ 고분자 전해질형 연료전지는 연료

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jhoonkim@kriect.re.kr

의 종류에 따라 수소 이온교환막 연료전지(PEFC; proton exchange fuel cell)와 직접 메탄올 연료전지(DMFC; direct methanol fuel cell)로 구분된다. 전해질로 사용되는 수소 이온교환막(PEM; proton exchange membrane)은 연료전지의 성능 및 효율을 좌우하는 핵심 부품으로써 뛰어난 내화학성, 내산화성, 이온전도도를 가진 미국 DuPont사의 과불소계막인 Nafion[®]이 주로 사용되고 있다.⁴ 하지만, Nafion[®]은 80 °C 이상의 고온 운전시 이온전도도의 급격한 저하, 메탄올 크로스오버 및 과불소계 고분자의 높은 가격 등이 문제점으로 지적되고 있다.

이러한 과불소계 막들의 문제점을 해결하기 위해 폴리(아릴렌에테르)설펜(PAES; poly(arylene ether sulfone))계,⁵⁻⁹ 폴리(에테르에테르케톤)(PEEK; poly(ether ether ketone))계,¹⁰⁻¹² 폴리(이미드)(PI; polyimide)계^{13,14} 등과 같은 탄화수소계 내열성 고분자를 중심으로 연구가 활발히 진행되고 있다. 탄화수소계 전해질막은 낮은 생산 비용, 넓은 온도 범위에서의 높은 이온전도도 등의 장점을 가지지만 Nafion[®]보다 과량의 설펜산기 도입을 통해 Nafion[®]과 유사한 이온전도도 값을 얻을 수 있다. 하지만, 탄화수소계 고분자막에 과량의 설펜산기 도입은 불소계 고분자에 비해 소수성(hydrophobic)이 부족하여 전해질막의 높은 함수율로 인한 기계적 물성의 저해와 같은 문제점을 야기한다. 이러한 면에서 부분 불소계의 고분자는 탄화수소계 고분자의 높은 함수율 문제를 어느 정도 낮추는 장점을 가질 것으로 예측된다. 한 예로 Wiles 등의 연구에 의하면 탄화수소계 고분자에 소수성인 불소 그룹 -hexafluoroisopropylidene bisphenol(6F)-을 부분적으로 도입한 부분 불소계 고분자 전해질막의 함수율 감소가 보고되고 있다.¹⁵ 부분 불소계 고분자 제조를 위한 대표적 불소계 그룹 중의 하나인 perfluorocyclobutane(PFCB)기를 포함하는 고분자는 기존의 탄화수소계나 6F계 소재에 비해 불소그룹을 많이 첨가할 수 있으므로 낮은 유전율, 우수한 열/산화 안정성, 내구성 등 다양한 장점으로 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁶⁻¹⁸ 본 실험실의 Yoo 등의 연구에 의하면 PFCB기를 포함한 biphenylene 단일 고분자 전해질막에 관한 연구가 진행되었으며 설펜화도의 조절이 용이하지 않고 상용화된 Nafion[®]막과 비교했을 때 만족할 만한 이온전도도 값을 얻을 수 없었다.¹⁹

따라서, 본 연구에서는 내화학성이 우수하고 설펜화시 함수율 감소의 장점을 가지고 있다고 예측되는 PFCB기를 포함한 부분 불소계 고분자 전해질막의 제조와 전기화학적 특성에 관해 실험하였다. 특히, 설펜화도 조절을 용이하게 하기 위해 반복단위내의 벤젠링에 전자가 풍부하여 상온에서 chlorosulfonic acid(CSA)에 대해 설펜화 활성이 있는 biphenyl기와 전자흡인 그룹을 가지고 있어 인접한 벤젠링에 전자가 부족하게 하여 상온에서 설펜화 활성이 없는 sulfonyl기를 포함한 단량체를 제조하여 이들로부터 열중합 고리화반응을 거쳐 랜덤공중합체를 제조한 후 상온에서 후설펜화 과정을 거쳐 고분자 전해질막을 제조하였다. 제조된 고분자 전해질막의 이온교환능력(IEC), 함수율, 이온전도도 등 연료전지 막으로서의 전기화학적 특성을 조사하였다.

실 험

실험 재료. 본 연구에서 사용한 시약은 대부분 Aldrich에서 구입하

여 사용하였다. 반응용매인 dimethylsulfoxide(DMSO), acetonitrile(CH₃CN), phenyl ether는 질소분위기에서 calcium hydride(CaH₂)와 함께 환류된 후 감압 하에서 증류하였다. Zinc(granule, 20 mesh, 99.8+%)는 0.1 M 염산 수용액으로 활성화된 후 메탄올과 아세톤으로 수차례 세척 후 140 °C에서 하루 동안 진공건조 하였다. 나머지 시약들은 더 이상의 정제 과정 없이 사용하였다.

측정 장비. 합성된 화합물, 단량체, 고분자의 구조분석을 위해서 ¹H-nuclear magnetic resonance spectroscopy(¹H-NMR), ¹⁹F-nuclear magnetic resonance spectroscopy(¹⁹F-NMR)과 fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR)을 사용하였다. ¹H-NMR과 ¹⁹F-NMR은 Bruker DRX-300 FT-NMR spectrometer를 사용하여 측정하였으며, FT-IR은 bio-rad digilab FTS-165 FT-IR spectrometer를 사용하여 측정하였다. Gel permeation chromatography(GPC)분석은 고분자의 분자량을 확인하기 위해 Waters 2690로 측정하였다. 이온교환용량(IEC)은 model 720A pH meter를 이용하여 측정하였으며, LCR tester(reactance capacitor resistor tester, Hioki 3532-50) hitester impedance analyzer를 이용하여 고분자막의 이온전도도를 측정하였다.

단량체의 합성.

4,4'-Sulfonyl-bis(2-bromotetrafluoroethoxy)biphenyl의 제조(Compound 1): 질소분위기 하에서 딘-스타크(dean-stark) 트랩, 냉각기(condenser), 기계적 교반기(mechanical stirrer)가 장착된 1000 mL 사구플라스크에 DMSO 400 mL와 4,4'-sulfonyldiphenol 51.07 g(0.2 mol), potassium hydroxide(KOH) 28.05 g(0.45 mol)을 주입한 후 120 °C에서 1시간 동안 반응시켰다. 반응 후 톨루엔 130 mL를 추가하고 140 °C에서 48시간 동안 공비 증류하여 페놀릭(phenolic) 출발 물질과 KOH의 반응으로부터 생성된 물을 완전히 제거하였다. 반응 중 부반응을 생성하는 물을 완전히 제거한 후 dropping funnel을 이용하여 1,2-dibromotetrafluoroethane, DBTFE) 52.49 mL(0.45 mol)을 천천히 주입하며 반응시켰다. 16시간 반응 후 반응물을 증류수에 붓고 ethyl acetate(EA)를 이용하여 추출하였다. 얻어진 유기상을 magnesium sulfate(MgSO₄)를 이용하여 건조 후 실리카겔 컬럼을 통하여 분리 정제하였고, 78.32 g(0.129 mol)의 최종 생성물을 얻었다(수율 64.4%). ¹H-NMR(CDCl₃, δ in ppm): 7.26~8.02 (various m, 8H, CH arom.), ¹⁹F-NMR(CDCl₃, δ in ppm): -86.67 (s, 2F, -CF₂CF₂Br), -68.86 (s, 2F, -CF₂CF₂Br).

4,4'-Bis(2-bromotetrafluoroethoxy)biphenyl의 제조(Compound 2): 질소분위기 하에서 딘-스타크 트랩, 냉각기, 기계적 교반기가 장착된 1000 mL 사구플라스크에 DMSO 400 mL와 4,4'-diphenol 38.39 g(0.2 mol), KOH 28.05 g(0.45 mol)을 주입한 후 120 °C에서 1시간 동안 반응시켰다. 반응 후 톨루엔 130 mL를 추가하고 140 °C에서 48시간 동안 공비 증류하여 페놀릭 출발물질과 KOH의 반응으로부터 생성된 물을 완전히 제거하였다. 반응 중 부반응을 생성하는 물을 완전히 제거한 후 dropping funnel을 이용하여 DBTFE 52.49 mL(0.45 mol)을 천천히 주입하며 반응시켰다. 16시간 반응 후 반응물을 증류수에 붓고 EA를 이용하여 추출하였다. 얻어진 유기상을 MgSO₄를 이용하여 건조 후 실리카겔 컬럼을 통하여 분리 정제하였고, 51.67 g(0.095 mol)의 최종 생성물을 얻었다(수율 47.5%). ¹H-NMR(CDCl₃, δ in ppm): 7.30~7.60 (various m, 8H, CH arom.),

^{19}F -NMR(CDCl_3 , δ in ppm): -86.38 (s, 2F, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$), -68.51 (s, 2F, $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$).

4,4'-Sulfonyl-bis(trifluorovinyloxy)biphenyl의 제조(Monomer 1): 질소분위기하에서 냉각기가 장착된 500 mL 삼구플라스크에 compound 1 39.53 g (0.065 mol), Zinc 12.75 g (0.195 mol)을 주입한 후 무수 CH_3CN 200 mL를 넣고 교반하면서 열을 가해 환류시켜 주었다. 30시간 후 반응물을 원심분리기를 이용하여 수차례 dichloro-methane(DCM)으로 세척하여 거름종이를 통해 거른 후 여과액을 진공 건조하였다. 건조된 생성물을 실리카겔 컬럼을 통하여 분리 정제하였고, 16.32 g (0.039 mol)의 최종 생성물을 얻었다(수율 61.2%). ^1H -NMR(CDCl_3 , δ in ppm): 7.20~7.98 (various m, 8H, CH arom.), ^{19}F -NMR(CDCl_3 , δ in ppm): -118.2 (1F, dd, cis-CF=CF₂), -124.9 (1F, dd, trans-CF=CF₂), -135.5 (1F, dd, cis-CF=CF₂).

4,4'-Bis(trifluorovinyloxy)biphenyl의 제조(Monomer 2): 질소분위기하에서 냉각기가 장착된 500 mL 삼구플라스크에 compound 2 43.52 g (0.08 mol), Zinc 15.69 g (0.24 mol)을 주입한 후 무수 CH_3CN 200 mL를 넣고 교반하면서 열을 가해 환류시켜 주었다. 21시간 후 반응물을 원심분리기를 이용하여 수 차례 DCM으로 세척하여 거름종이를 통해 거른 후 여과액을 진공 건조하였다. 건조된 생성물을 실리카겔 컬럼을 통하여 분리 정제하였고, 20.17 g (0.058 mol)의 최종 생성물을 얻었다(수율 72.8%). ^1H -NMR(CDCl_3 , δ in ppm): 7.16~7.55 (various m, 8H, CH arom.), ^{19}F -NMR(CDCl_3 , δ in ppm): -120.0 (1F, dd, cis-CF=CF₂), -126.9 (1F, dd, trans-CF=CF₂), -134.7 (1F, dd, cis-CF=CF₂).

랜덤 고분자의 합성(PBS-X). 랜덤 고분자 PBS-20을 예로 들면, 10 mL schlenk 플라스크에 monomer 1 1.641 g (4 mmol), monomer 2 0.346 g (1 mmol), phenyl ether 3.97 mL를 각각 주입한 후 완전히 용해될 때까지 교반하였다. 용해된 용액 내부의 산소를 제거하기 위해 아르곤 퍼지 후 freeze-thaw 방법을 이용하여 반응기 내의 산소를 완전히 제거하였다. 반응기 내부를 아르곤으로 충전시킨 후 225 °C에서 72시간 동안 반응시켰다. 반응 후 생성물을 소량의 phenyl ether에 용해시킨 후 메탄올에 적하시켰다. 생성된 침전물을 분리하여 100 °C에서 24시간 동안 진공 건조하였다(수율: 88.7%). IR(KBr): hexa-fluorocyclobutane (962/cm). GPC(M_n : 44593, M_w : 84350). ^1H -NMR(CDCl_3 , δ in ppm): 7.15~7.48 (various m, CH arom.), ^{19}F -NMR(CDCl_3 , δ in ppm): -128.4 ~ -131.8 .

설폰화 랜덤 고분자(SPBS-X) 및 막 제조 제조된 랜덤 고분자의 설폰화 반응은 CSA를 이용하여 실시하였다. 설폰화 반응은 랜덤 고분자의 biphenyl 반복단위당 첨가되는 CSA의 농도를 과량(biphenyl unit 몰 비의 24배)으로 고정하여 실시하였다. 랜덤 고분자 SPBS-20을 예로 들면, 질소 분위기에서 삼구플라스크에 DCM 115 mL와 랜덤 고분자 PBS-20을 1.3 g (biphenyl unit 0.654 mmol) 정량주입 후 완전히 용해될 때까지 교반한 후 DCM 35 mL와 CSA 1.05 mL (15.7 mmol) 혼합용액을 dropping funnel을 이용하여 1시간 동안 적하시켰다. 반응 동안 온도는 상온을 유지하고 강하게 교반하였다. 48시간 후 반응혼합물을 건조한 다음 증류수에 침전시킨 후 걸러진 증류수의 pH가 7이 될 때까지 세척하였다. 이렇게 제조된 설폰화 고분자를 80 °C 진공오븐에서 24시간 건조하여 용매와 잔량의 물을

완전히 제거하였다. 생성된 고분자를 dimethylacetamide(DMAc)에 10 wt%로 녹인 후 유리판 위에 캐스팅한 후 80 °C 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 막을 제조하였다.

함수율(Water Uptake) 측정. 건조된 설폰화 고분자막의 무게를 측정 한 후 초순수에 24시간 침적시킨 후 꺼내어 막의 표면에 부착된 물을 닦아내고 팽윤된 막의 무게를 측정하여 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

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

여기에서, W_{wet} 와 W_{dry} 는 각각 건조된 막과 팽윤된 막의 무게를 나타낸다.

이온교환용량(IEC)의 측정. 제조된 고분자막의 IEC 측정은 Fisher의 적정법을 이용하였다.²⁰ 설폰화 고분자의 건조된 막 무게를 측정 한 후, 1.0 M 염산 수용액에 15시간 동안 침적하여 설폰산기를 $-\text{SO}_3\text{H}$ 형태로 완전히 치환시킨 후 증류수로 세척하여 걸러진 물의 pH가 7이 될 때까지 충분히 세척하였다. 2.0 M sodium chloride (NaCl) 수용액에 15시간 담구어 $-\text{SO}_3\text{H}$ 를 $-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ 형태로 치환시킨 후 0.1 M sodium hydroxide (NaOH) 용액을 이용하여 적정하였다.

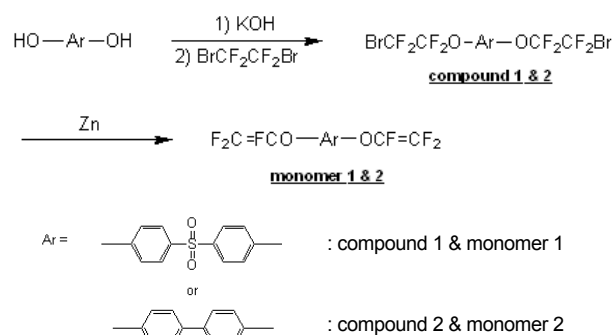
$$\text{이온교환용량 (IEC)} = \frac{\Delta V_{\text{NaOH}} C_{\text{NaOH}}}{W_s} \text{ (mmol/g)}$$

여기에서, W_s 는 건조된 막의 무게, ΔV_{NaOH} 는 소모된 NaOH의 양, C_{NaOH} 는 적정에 사용된 NaOH 용액의 몰 농도를 각각 나타낸다.

이온전도도(Ion Conductivity) 측정. 이온전도도 측정 전에 24시간 동안 고분자 막을 증류수에 침적시켰다. 팽윤된 고분자 막을 이온전도도 측정용 셀에 고정시킨 후 LCR tester를 이용하여 전압 1 V, 1000 Hz에서 5 MHz의 주파수 범위에서 저항을 측정하였다. 이온전도도는 이렇게 구한 막의 저항 값을 이용하여 아래 식을 이용하여 계산되었다.

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S} \text{ (S/cm)}$$

여기에서, R 은 막의 저항, l 은 전극사이의 거리(cm), S 는 유효 막 면적(cm^2)을 각각 나타낸다.



Scheme 1. Synthesis of monomers.

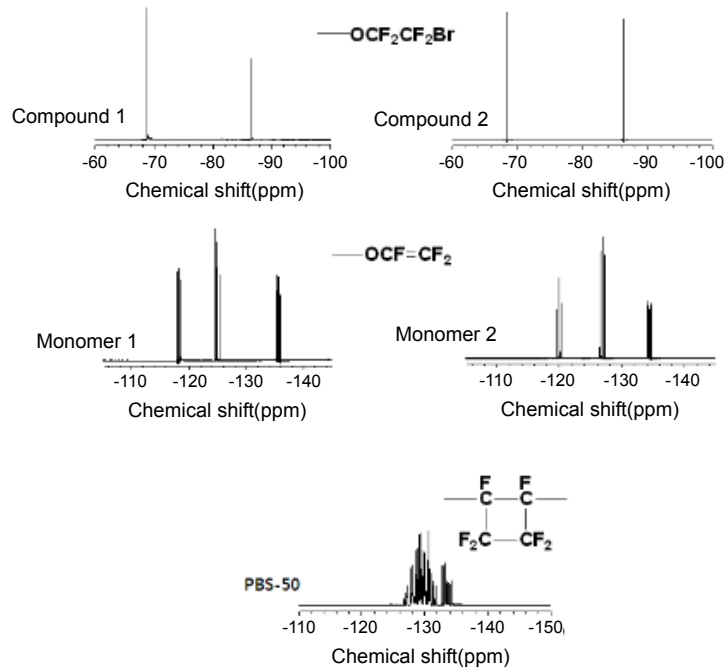
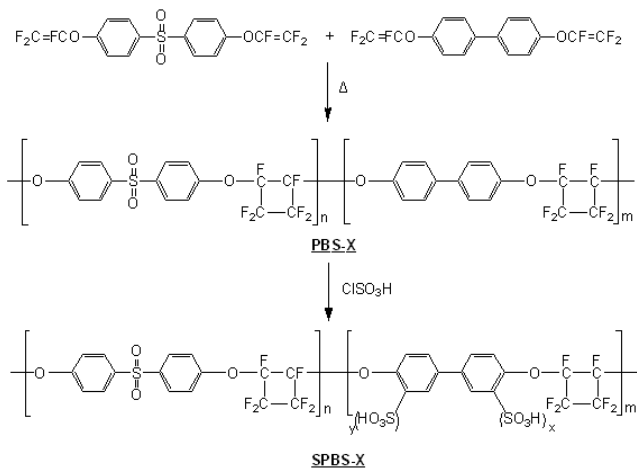


Figure 1. ^{19}F -NMR spectra of compounds, monomers, and PBS-50.



Scheme 2. Synthesis of SPBS-X.

결과 및 토론

설폰화 랜덤 고분자의 합성. PFCB기를 함유하는 랜덤 고분자 합성을 위한 단량체는 페놀릭 출발물질로부터 2단계의 합성과정을 통해 얻어졌으며, 그 제조과정을 Scheme 1에 나타내었다. 그림에 나타낸 바와 같이, 페놀릭 출발물질과 DBTFE와의 fluoroalkylation 반응, Zn를 매개체로 한 trifluorovinylxy 그룹으로의 변환을 통하여 얻어졌다.²¹ Fluoroalkylation 반응의 경우 KOH와의 탈수소화 반응 중 물이 생성되며, 이때 생성되는 물은 반응과정 중 부산물인 tetrafluoroethoxy(-OCF₂CF₂H)기를 생성한다. 따라서, 고수율의 화합물을 얻기 위해 톨루엔을 이용한 공비 증류시 완벽한 물의 제거가 매우 중요하다. ^{19}F -NMR 구조분석을 통해 화합물과 단량체가 성공적으로

Table 1. GPC Data of PBS-X

Non-sulfonated random copolymer	M_n	M_w	PDI
PBS-20	44593	84350	1.89
PBS-30	53767	106719	1.98
PBS-40	23432	63003	2.69
PBS-50	50724	99603	1.96
PBS-60	41335	86079	2.08

합성되었음을 확인할 수 있었고, 그 결과를 Figure 1에 나타내었다.

PFCB기를 함유하는 고분자는 열적 고리화 부가중합(thermal cycloaddition polymerization)을 통해 중합하였으며, 그 후 후설폰화 과정을 통해 설폰화 랜덤 고분자를 합성하였고, 제조과정을 Scheme 2에 나타내었다. 상온에서 CSA에 대해 설폰화 활성이 있는 biphenyl계 단량체와 설폰화 활성이 없는 sulfonyl계 단량체를 다양한 몰 비(2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4)로 중합하여 PBS-20에서 PBS-60까지 5 종류의 고분자를 얻었으며, GPC 분석결과를 Table 1에 나타내었다. 단량체에서 고분자로 전환 후 ^{19}F -NMR 상에서 이중결합 특성 피크인 -120(1F, dd, cis-CF=CF₂), -126(1F, dd, trans-CF=CF₂), -134(1F, dd, -CF=CF₂) ppm이 사라지고, PFCB기의 특성 피크인 (CDCl₃, δ in ppm): -127.9~-133.4이 나타나는 것과 FT-IR 분석결과 단량체의 특정흡수 피크인 -OCF=CF₂(1834 cm⁻¹)가 없어지고 PFCB(961 cm⁻¹) 피크가 나타나는 것을 통해서 합성이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있었다. ^{19}F -NMR, FT-IR 분석결과를 Figure 1과 Figure 2에 각각 나타내었다.

랜덤 고분자의 설폰화 반응은 상온에서 CSA를 설폰화제로 사용하여 이루어졌다. 설폰화제는 biphenyl 반복단위 몰 비당 설폰화제인 CSA를 일정한 몰 비(24배)로 두고 상온에서 설폰화 활성이 있는 biphenyl계에 선택적으로 후설폰화시켰다. 설폰화 반응은 DCM에 다

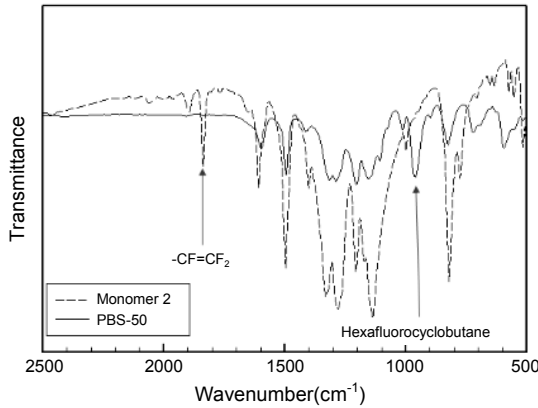


Figure 2. FT-IR spectra of monomer 2 and PBS-50.

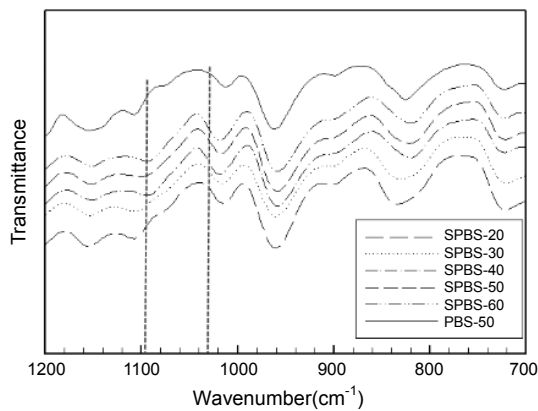


Figure 3. FT-IR spectra of PBS-50 and SPBS-X.

양한 물 비를 가지는 랜덤 고분자를 용해시킨 후 설폰화제인 CSA를 천천히 적하시켜 반응시켰으며, 설폰산기가 도입됨에 따라 고분자의 친수성이 증가하여 DCM으로부터 석출되는 것을 관찰할 수 있었다. 이로부터 설폰화 반응이 진행됨을 간접적으로 확인할 수 있었다. Figure 3의 FT-IR 분석결과 설폰산기 흡수 피크인 1020 cm^{-1} 와 1095 cm^{-1} 의 생성으로 설폰산기가 랜덤 고분자에 성공적으로 도입되었음을 확인할 수 있었다.²⁰

랜덤 고분자의 열적 특성 분석. TGA를 이용하여 설폰화 반응 전과 설폰화 반응 후의 열적 안정성을 확인하였으며 Figure 4와 Figure 5에 각각 나타내었다. 설폰화 반응 전 랜덤 고분자(PBS-X)들의 경우 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 질량감소가 일어나는 것으로 보아 열적으로 매우 안정한 것을 확인할 수 있었다. 반면에, 설폰화 반응 후 랜덤 고분자들(SPBS-X)은 3단계에 걸쳐 질량감소가 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. TGA 측정 전에 고분자를 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 16시간 동안 진공으로 건조했음에도 불구하고 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서 첫번째 질량 감소가 관찰되었다. 이는 고분자에 도입된 설폰산기와 물의 강한 수소결합으로 인한 잔량의 물이 손실되는 것을 나타낸다. 두번째 질량 감소는 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서 설폰산기의 분해에 의한 질량감소가 관찰되었다.²² 비록 설폰산기의 도입에 의해 설폰화 전보다 고분자의 열적 안정성은 저하되지만, 고분자 전해질막 연료전지(PEMFC)의 일반적인 작동 온도($80\text{ }^{\circ}\text{C}$)보다 매우 높은 온도에서 열적 분해가 일어나는 것으로 보아 열적으

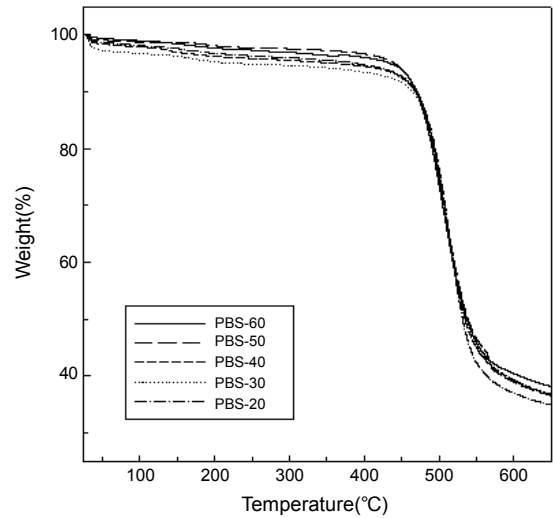


Figure 4. TGA thermograms of PBS-X.

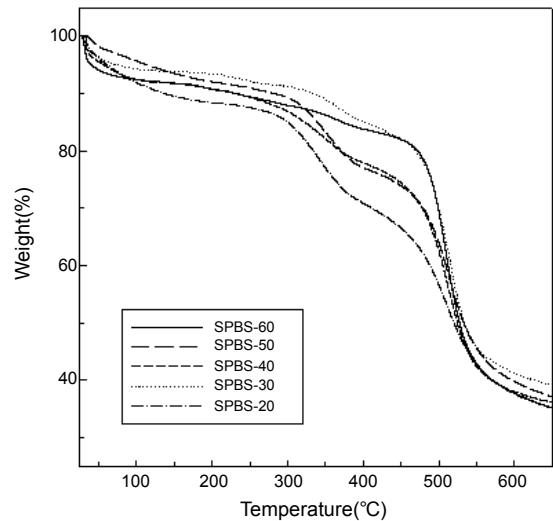


Figure 5. TGA thermograms of SPBS-X.

로 안정함이 확인되었다. 마지막으로 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서 고분자 주시슬의 분해로 인한 질량 감소가 관찰되었다.

설폰화 Biphenyl계 고분자막의 특성(IEC, Water Uptake). 고분자 전해질막이 연료전지에 적용되기 위해서는 높은 이온전도도를 가지면서 적당한 함수율을 가져야만 한다. 이런 측면에서 이온전도도와 함수율에 직접적인 영향을 미치는 IEC값은 고분자 전해질막의 물성평가에서 매우 중요한 요소이다. 즉, 고분자에 도입된 설폰산기가 증가할수록 양이온 교환사이트가 증가하고 수소이온이 설폰산기와 같이 음으로 하전된 고정이온으로 연결된 수화구조를 따라 이동하거나 전해질 막 내부의 물 분자들과 결합된 H_3O^+ , H_2O_5^+ 등의 형태로 전달되는 것으로 알려졌다.²³

제조된 고분자 전해질막 SPBS-X와 대조군으로 사용된 Nafion®-115, BPSH5-PI10, HQSH-25, BPSH20-PI20의 IEC에 따른 함수율 측정결과를 Figure 6과 Table 2에 각각 나타내었다. Nafion®-115와 SPBS-X의 IEC값 측정은 Fisher의 적정법을 이용하여 측

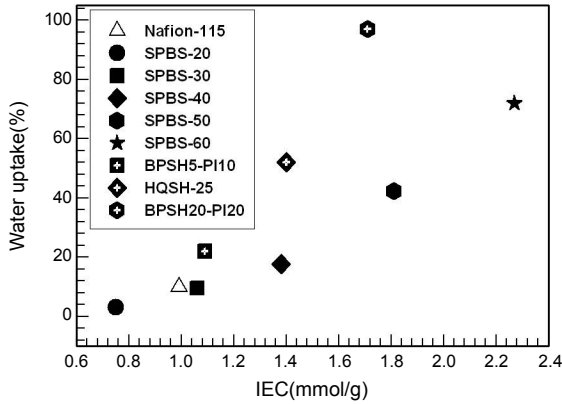


Figure 6. Water uptake of SPBS-X, Nafion®-115, BPSH5-PI10, HQSH-25, BPSH20-PI20 as a function of IEC.

Table 2. Electrochemical Properties of SPBS-X, Nafion®-115, BPSH5-PI10, HQSH-25, BPSH20-PI20

Sulfonated random copolymer	IEC (mmol/g)	IEC (mmol/g) (at DS 100%)	Water uptake (%)
SPBS-20	0.75	0.93	3
SPBS-30	1.06	1.36	9
SPBS-40	1.38	1.78	18
SPBS-50	1.81	2.18	42
SPBS-60	2.27	2.56	72
Nafion®-115	0.99	-	10
BPSH5-PI10 ^a	1.09	1.13	22
HQSH-25 ^a	1.4	-	52
BPSH20-PI20 ^a	1.71	1.78	97

^aData obtained from refs. 24 and 25.

정하였다.²⁰ 이를 통해 biphenyl/sulfonyl 단량체의 몰 비에 따른 IEC 값의 변화를 측정할 결과, 상온에서 CSA에 대해 설폰화 활성을 가지는 biphenyl의 함량이 증가함에 따라 IEC값이 0.75-2.27 (mmol/g)로 점차 증가하는 경향을 보였다. 위와 같은 결과로부터 설폰화 반응은 biphenyl기에서만 선택적으로 일어나는 것을 확인할 수 있었으며, biphenyl기와 sulfonyl기의 함량을 조절함으로써 IEC 값을 쉽게 조절할 수 있음을 확인하였다.

또한, 탄화수소계와 부분 불소계 고분자 전해질막의 IEC에 따른 함수율 변화를 비교하기 위해 Roy, Lee 등의 연구결과를^{24,25} Figure 6과 Table 2에 각각 나타내었다. 제조되어진 부분 불소계 고분자 전해질막(SPBS-X)은 Roy, Lee 등이 실험한 BPSH5-PI10, HQSH-25, BPSH20-PI20와 같은 탄화수소계 고분자 전해질막과 비교했을 때, Wiles 등의 연구결과와¹⁵ 이미 보여준 바와 같이 탄화수소계 고분자에 소수성인 불소 그룹을 부분적으로 도입함으로써 유사한 이온교환능력 값에서 탄화수소계보다 낮은 함수율을 보였다.

이온전도도. SPBS-X, Nafion®-115의 이온전도도 측정은 LCR tester를 이용하여 100% 가습조건에서 온도에 따른 이온전도도 변화를 측정하였으며 그 측정결과를 Figure 7에 나타내었다. Nafion®-115의 이온전도도 측정값은 다른 측정방법과 셀의 영향으로 문헌에 보고된 값보다 대체적으로 약간 낮은 값을 보였다.^{26,27} 예상대로 SPBS-20에서 SPBS-60까지 설폰화도가 점차 증가함에 따라 이온전도도

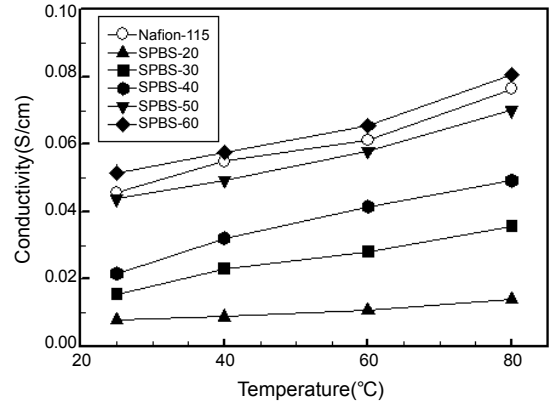


Figure 7. Proton conductivity of SPBS-X and Nafion®-115 as a function of temperature at RH 100%.

가 증가하는 경향을 보였다. SPBS-60의 경우 전 온도 범위에서 상용화막인 Nafion®-115보다 높은 이온전도도를 나타내었다.

결론

본 연구에서는 열적 고리화 부가반응과 후설폰화 반응을 통해 PFCB 그룹을 가지는 설폰화된 부분불소계 poly(biphenylene-co-sulfone) ether 랜덤 공중합체를 합성하였고 제조된 고분자 전해질막의 연료전지로서의 적용 가능성을 고찰하였다. 설폰화도를 선택적으로 조절하기 위해 상온에서 CSA에 설폰화 활성이 있는 biphenyl계와 설폰화 활성이 없는 sulfonyl계를 다양한 몰 비로 조합하여 공중합하고 후설폰화 과정을 거쳐 고분자 전해질막을 제조하였다.

설폰화된 랜덤 고분자막의 연료전지 특성은 이온교환능력, 함수율, 이온전도도 등을 측정함으로써 확인할 수 있었다. 제조된 막은 CSA에 대해 설폰화 활성이 있는 biphenyl계의 함량이 증가할수록 이온교환능력(0.75-2.27 mmol/g)이 점차 증가되었고, 그에 따른 함수율(3.13-72 wt%)과 이온전도도(SPBS-60 : 0.08 S/cm)를 나타내었다. 이로부터 CSA에 대해 설폰화 활성이 있는 biphenyl계의 함량을 조절함으로써 이온교환능력과 함수율을 조절할 수 있음을 확인하였다. 또한, 제조된 부분 불소계 고분자막은 탄화수소계 고분자막과 비교했을 때 유사한 이온교환능력 값에서 탄화수소계보다 낮은 함수율을 가지는 것을 확인하였다. 제조된 SPBS-50과 SPBS-60의 경우 Nafion®-115와 유사하거나 보다 높은 이온전도도 값을 보였다.

참고 문헌

1. L. Carrette, K. A. Friedrich, and U. Stimming, *Fuel cells*, **1**, 5 (2001).
2. M. Rikukawa and K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000).
3. M. Winter and R. J. Brodd, *Chem. Rev.*, **104**, 4245 (2004).
4. M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, and J. E. McGrath, *Chem. Rev.*, **104**, 4587 (2004).
5. L. Li and Y. Wang, *J. Membr. Sci.*, **246**, 167 (2005).
6. F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, and J.

- E. McGrath, *J. Membr. Sci.*, **197**, 231 (2002).
7. Y. Yang, Z. Shi, and S. Holdcroft, *Macromolecules*, **37**, 1678 (2004).
 8. D. S. Kim, H. B. Park, and Y. M. Lee, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **43**, 5620 (2005).
 9. K. Miyatake, Y. Chikashige, and M. Watanabe, *Macromolecules*, **36**, 9691 (2003).
 10. M. Rikukawa and K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000).
 11. M. Gil, X. Ji, X. Li, H. Na, J. E. Hampsey, and Y. Lu, *J. Membr. Sci.*, **234**, 75 (2004).
 12. P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, K. Wang, and S. Kaliaguine, *J. Membr. Sci.*, **229**, 95 (2004).
 13. K. Miyatake, H. Zhou, T. Matsuo, H. Uchida, and M. Watanabe, *Macromolecules*, **37**, 4961 (2004).
 14. C. Geniesa, R. Merciera, B. Silliona, N. Cornetb, G. Gebelb, and M. Pineric, *Polymer*, **42**, 359 (2001).
 15. K. B. Wiles, C. M. de Diego, J. de Abajo, and J. E. McGrath, *J. Membr. Sci.*, **294**, 22 (2007).
 16. S. Wong, H. Ma, A. K. J. Jen, R. Barto, and C. W. Frank, *Macromolecules*, **36**, 8001 (2003).
 17. S. Wong, H. Ma, A. K. J. Jen, R. Barto, and C. W. Frank, *Macromolecules*, **37**, 5578 (2004).
 18. D. W. Smith Jr., D. A. Babb, H. V. Shah, A. Hoeglund, R. Traiphol, D. Perahia, H. W. Boone, C. Langhoff, and M. Radler, *J. Fluorine Chem.*, **104**, 109 (2000).
 19. M. C. Yoo, B. J. Chang, J. H. Kim, S. B. Lee, and Y. T. Lee, *Membrane J.*, **15**, 355 (2005).
 20. X. Shang, S. Tian, L. Kong, and Y. Meng, *J. Membr. Sci.*, **266**, 94 (2005).
 21. D. A. Babb, *Polymers from the thermal $[2\pi+2\pi]$ cyclodimerization of fluorinated olefins*, Plenum Press, New York, p 25 (1999).
 22. S. M. J. Zaidi, S. D. Mikhailenko, G. P. Roberson, M. D. Guiver, and S. Kaliaguine, *J. Membr. Sci.*, **173**, 17 (2000).
 23. C. H. Lee, Y. T. Hong, J. H. Lee, H. B. Park, D. W. Han, and Y. M. Lee, *Polym. Sci. Tech.*, **15**, 578 (2004).
 24. A. Roy, M. A. Hickner, B. R. Einsla, W. L. Harrison, and J. E. McGrath, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **47**, 384 (2009).
 25. H. S. Lee, A. S. Banami, A. Roy, and J. E. McGrath, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **45**, 4879 (2007).
 26. C. Lee, S. Sundar, J. Kwon, and H. Han, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 3612 (2004).
 27. S. Gu, G. He, X. Wu, C. Li, H. Liu, C. Lin, and X. Li, *J. Membr. Sci.*, **281**, 121 (2006).