

서로 다른 친수성구조를 가지는 고분자 전해질 연료전지용 멀티블록형 술폰산화 폴리아릴렌에테르술폰 전해질막의 합성 및 특성 분석

육진옥^{1,2} · 이소정¹ · 양태현¹ · 배병찬^{1,2,*}

¹한국에너지기술연구원 연료전지연구실, ²과학기술연합대학원대학교 재생에너지공학

(2015년 4월 20일 접수 : 2015년 5월 14일 수정 : 2015년 5월 14일 채택)

Synthesis and Characterization of Multi-Block Sulfonated Poly (Arylene Ether Sulfone) Polymer Membrane with Different Hydrophilic Moieties for PEMFC

Jinok Yuk^{1,2}, Sojeong Lee¹, Tae-hyun Yang¹, and Byungchan Bae^{1,2,*}

¹Fuel Cell Laboratory, 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

(Received April 20, 2015 : Revised May 14, 2015 : Accepted May 14, 2015)

초 록

방향족 친핵성 치환반응을 이용하여 멀티블록형 sulfonated poly(arylene ether sulfone)(SPAES) 공중합체를 합성하였다. 서로 다른 말단(F- 또는 OH-말단)을 가지는 친수성 및 소수성 올리고머를 합성한 후 이를 이용하여 고분자 전해질 막을 합성하였다. 각기 다른 말단이 블록공중합체의 분자량에 미치는 영향을 분석하였고, 서로 다른 친수성구조가 블록고분자의 특성에 어떠한 영향을 미치는지 분석하였다. 합성된 멀티블록고분자는 70%이상의 습도에서 나뉜 막과 비슷하거나 우수한 이온전도도를 나타내었고, 특히 SPAES 9의 경우 전습도 영역에서 SPAES 10보다 높은 이온전도도를 보였는데, 이는 친수성 블록내의 술폰산기의 부분 농도가 높아짐에 따라 친수성-소수성 간의 상분리가 발달되어 이온전도도가 향상된 것으로 보인다.

Abstract : Multi-block sulfonated poly(arylene ether sulfone) (SPAES) copolymer was synthesized via nucleophilic aromatic substitution reaction for proton exchange membrane fuel cell application. After synthesizing the hydrophilic and hydrophobic precursor oligomers having different end-groups (F-terminated or OH-terminated), the effect of end group on the molecular weight was investigated. Hydrophilic oligomers with hydroquinone showed better performance as fuel cell membranes. SPAES membranes showed comparable proton conductivity to that of Nafion at 80°C and above 70% RH. In particular, SPAES 9 with hydroquinone showed higher proton conductivity than SPAES 10 in the whole RH range studied. Increased local concentration of sulfonic acids within hydrophilic block might develop the hydrophilic-hydrophobic phase separation in the block copolymers.

Keywords : Multi-block copolymer, Polymer electrolyte membrane fuel cell, Sulfonated poly(arylene ether sulfone)

*E-mail: bcbae@kier.re.kr

Scheme 1. Direct condensation of multi-block SPAES via oligomeric precursors.

KF-805L columns) 와 핵자기공명분광기 (^1H Nuclear Magnetic Resonance, Bruker AVANCE III, 600MHz)을 이용하여 분자량 및 화학구조를 분석하여 X의 예상 값과 실제 값을 비교하였다.

친수성 블록용 올리고머 전구체 (3, 4, 5, 6)은 소수성 블록용 올리고머 전구체와 동일한 방향족 친핵성 치환반응으로 합성 및 정제 후, 특성을 분석하였다. 친수성 올리고머 3과 5의 반복 단위(Y)는 SDFDPS (Disodium-3,3'-disulfonated-4,4'-difluorophenyl sulfone)와 HQ (hydroquinone)의 비를 조절하여 10을 가지도록 합성하였고, 4와 6의 반복 단위(Y)는 SDFDPS 와 BP (4,4'-dihydroxybiphenyl)의 비를 조절하여 10을 가지도록 합성하였다.

2.2 멀티블록고분자의 합성

멀티블록고분자 (7, 8, 9, 10)는 Scheme 1에 나타난 바와 같이 상기에서 합성된 각기 다른 말단을 갖는 소수성 올리고머와 친수성 올리고머의 친핵성 축합반응을 통해 합성되었다. 말단에 따른 반응성을 비교하기 위해 Method 1(F-말단 친수성 올리고머)과 Method 2(OH-말단 친수성 올리고머)의 2가지 방법으로 고분자가 합성되었다. 각각의 고분자는 동일한 몰수의 친수성 올리고머와 소수성 올리고머를 K_2CO_3 , DMSO (dimethyl sulfoxide) 존재 하에 130도 질소 분위기에서 삼구플라스크와 기계 교반기를 사용하여 24시간 이상 중합을 실시하였다. 고분자 7, 8, 9, 10의 분자량은 GPC를 통하여 실시간으로 모니터링하였다. 합성 후 초순수 및 메탄올을 이용하여 잔존할 수 있는 성분들을 제거하였다.

2.3 전해질 막의 특성 분석

제조된 전해질 막은 과량의 염산 수용액을 이용하여 산 처리를 통해 양성자 형태의 막으로 사용하였다. IEC (Ion exchange capacity)는 포화 NaCl 수용액에 막을 함침하여 24시간 동안 방출된 HCl의 양을 NaOH적정을 통해 계산하였다. 이때 건조무게는 120°C에서 24시간 진공오븐으로 건조한 후 즉시 측정하였다.

제조된 고분자 막의 분자량은 각 시료를 0.05 M LiBr을 포함한 DMF (dimethyl formamide)에 녹인 후 GPC 를 이용하여 분석하였다. 제조된 막의 구조 분석은 핵자기공명분광기를 이용하여 각 시료를 $\text{DMSO}-d_6$ 에 녹인 후 분석하였다. 막의 이온전도도는 온도 및 습도가 조절되는 챔버(Bekktech, USA)에서 4전극 셀을 이용하여 교류 임피던스법(Solartron 1260/1287)으로 습도의존성을 확인하였다. 각각의 습도구간에서 2시간 이상 유지한 후 충분히 평형상태에 도달한 이후에 이온전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 소수성 올리고머의 합성 및 특성 분석

방향족 친핵성 치환반응으로 합성한 1, 2의 소수성 올리고머는 2개의 모노머 비율 조절을 통해 목표분자량으로 합성되었다. 올리고머 1은 히드록실기 말단을 갖도록 합성되었고, 올리고머 2는 불소 말단을 갖도록 합성되었다. GPC분석을 통해 각각의 올리고머 (1, 2)는 반복단위(X)가 10에 맞도록 합성된 것을 확인하였다. 또한 ^1H NMR을 이용하여 정확한 합성 여부와 X값을 측정하였다. (Fig. 1).

Fig. 1(a)에는 반복단위(X)가 10인 히드록실기(OH-) 말단 소수성 블록의 전구체 올리고머 (1)의 NMR결과를 나타내었다. 주쇄의 벤젠환에 기인한 1, 2, 3, 4 피크와 말단의 5, 6, 7, 8 피크로부터 올리고머의 합성을 확인하였다. NMR에서 주쇄와 말단피크의 크기를 비교한 결과, 실제 값이 11로 나타남에 따라 예상 X값과 실제 X값이 거의 일치함을 알 수 있다.

Fig. 1(b)에는 상기와 동일한 반복단위를 갖는 불소(F-)말단의 소수성 전구체 올리고머 (2)의 NMR결과를 나타내었다. 올리고머 1과 유사하게 주쇄의 벤젠환에 기인한 1, 2, 3, 4 피크와 말단의 벤젠환에서의 5, 6 피크가 나타남을 확인하였다. 주쇄와 말단의 피크의 면적을 비교한 결과, 실제 값이 11로 나타남에 따라 예상 값과 실제 값이 거의 유사함을 알 수 있었다.

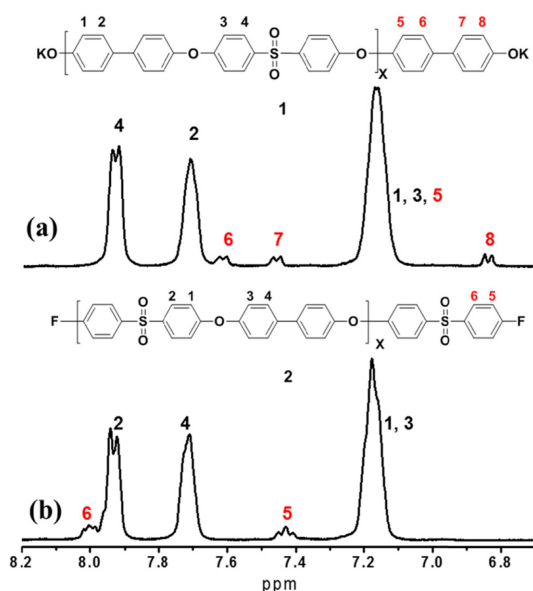


Fig. 1. ^1H NMR spectra of F- and OH-terminated hydrophobic precursors X10 : (a) 1, (b) 2.

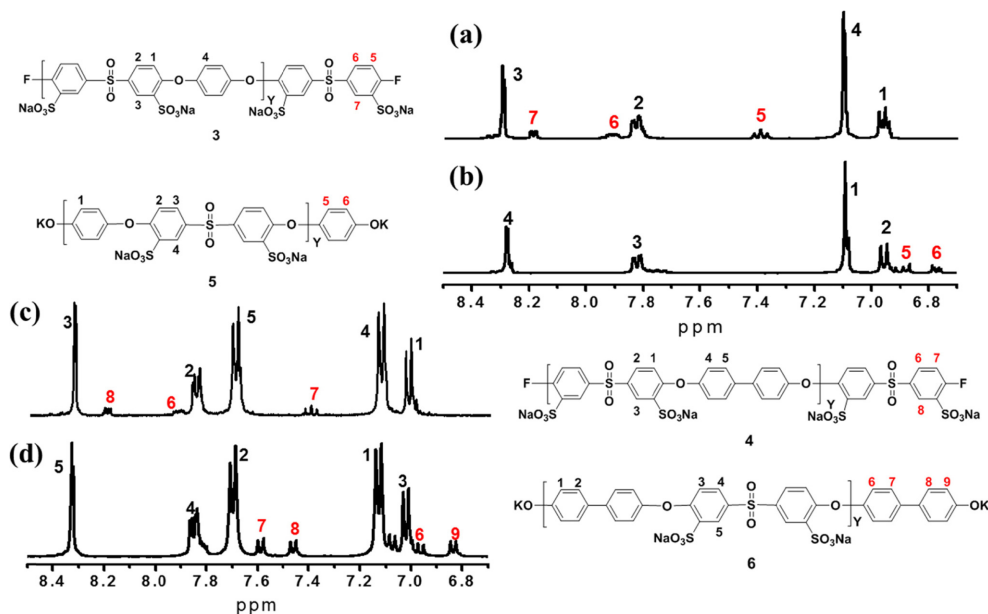


Fig. 2. ^1H NMR spectra of F- and OH-terminated hydrophilic precursors Y10 : (a) 3, (b) 5, (c) 4, and (d) 6.

3.3 친수성 올리고머의 합성 및 특성 분석

소수성 전구체 올리고머와 유사하게 합성한 친수성 올리고머 (3, 4, 5, 6)는 각각의 모노머 도입비율의 조절을 통해 목표분자량으로 합성되었다. 또한, 좀 더 정확한 합성여부와 Y값이 분석을 위하여 NMR을 사용하여 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2(a)와 (c)에는 반복단위(Y)가 10인 F-말단의 2 가지 친수성 블록의 전구체 올리고머 (3, 4)의 NMR 결과를 나타내었다. 주쇄의 벤젠환에 기인한 피크와 말단의 피크로부터 올리고머의 합성을 확인하였다. NMR에서 주쇄와 말단피크의 크기를 비교함으로써 올리고머 3, 4의 실제 Y값이 각각 8, 9로 나타남에 따라 예상 Y값과 실제 Y값이 거의 일치함을 알 수 있다.

Fig. 2(b)와 (d)에는 상기와 동일한 반복단위를 갖는 히드록실기(OH-)말단의 서로 다른 구조의 친수성 전구체 올리고머 (5, 6)의 NMR결과를 나타내었다. 올리고머 3, 4와 유사하게 주쇄와 말단 피크의 면적을 비교한 결과, 올리고머 5, 6의 실제 값이 각각 9, 11로 나타남에 따라 F-말단 및 OH-말단 친수성 올리고머가 잘 만들어짐을 확인할 수 있었다.

3.4 멀티블록고분자의 합성 및 특성 분석

상기에서 제조한 소수성 및 친수성 블록 전구체 올리고머를 이용하여 scheme 1의 방법으로 멀티블록 고분자 (SPAES 7, 8, 9, 10)을 중합하였다. 합성 후 고분자의 NMR 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 올

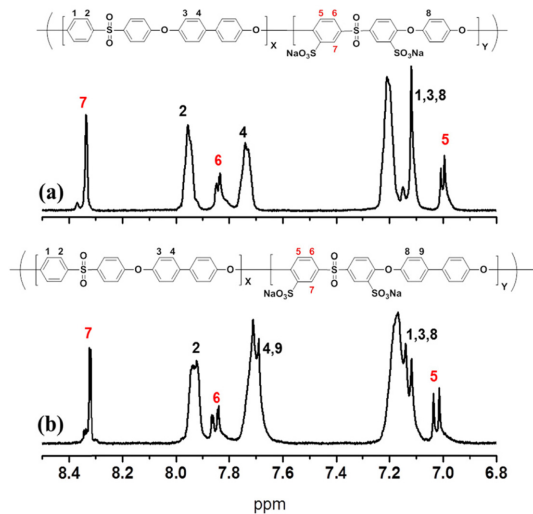


Fig. 3. ^1H NMR spectra of multi-block X10Y10 (a) SPAES 7 & 9, (b) SPAES 8 & 10.

리고머 말단에 기인했던 피크들이 사라지고 고분자 구조 7, 8, 9, 10에서 유래된 피크들만 나타나는 것을 통하여 성공적인 고분자 합성을 확인하였다.

또한, Table 1에 나타난 바와 같이 SPAES 7, 8, 9, 10 각각 고분자의 예상 IEC와 실제 적정실험에 의한 IEC가 거의 일치하는 것을 확인하였다. 이것은 합성된 고분자 SPAES가 모두 목적했던 소수성블록의

Table 1. Physical properties of multi-block SPAES X10Y10

Block SPAES	Expected IEC (meq/g)	Experimental IEC (meq/g) ^a	Molecular Weight ^b	
			Mn (kDa)	Mw (kDa)
Method 1	SPAES 7	1.71	66	164
	SPAES 8	1.80	82	194
Method 2	SPAES 9	1.94	162	365
	SPAES 10	1.90	134	449

^a Obtained from back titration.^b Determined by GPC (0.05M LiBr)

반복단위 (X)와 친수성블록의 반복단위 (Y)의 길이를 나타내는 것으로 Fig. 3에 보이는 화학구조로 중합되었음을 나타낸다.

중합된 고분자의 각각의 Method에 따른 GPC분자량 측정결과를 Table 1에 나타내었다. OH-말단을 가진 친수성 올리고머를 사용하여 Method 2로 합성된 고분자 (SPAES 9, 10)가 F-말단을 가진 친수성 올리고머를 사용한 Method 1 (SPAES 7, 8)보다 더 높은 분자량을 갖는 결과를 나타내었다.

Method1의 F-말단의 경우에는 오르소 위치에 술폰산기를 가지고 있는 반면, Method2의 F-말단은 오르소 또는 메타위치에 치환체가 없다. 이러한 치환체의 입체장애의 차이가 OH- 말단의 다른 반응성을 나타내어 중합도에서의 차이가 나타난 것으로 보여진다. 또한 Method2에서 OH-말단의 종류에 따른 반응성의 차이를 검토하였으나, BP 및 HQ의 반응성의 차이는 유의하게 나타나지 않았다. 위의 결과를 토대로 블록 공중합체 합성에 있어서 치환체가 없는 말단을 사용하는 방법이 고분자량의 공중합체를 얻기에 유리할 것으로 판단된다.

3.5 이온전도도

Fig. 4에 합성된 전해질막의 80°C에서의 이온전도도의 습도의존성을 나타내었다. 합성된 고분자가 동일한 구조를 가지고 있으므로 대표적인 고분자 9, 10에 대해서만 Fig. 4에 표기하였다. 측정된 블록고분자가 모두 80% RH 이상에서 나피온막 보다 비슷하거나 우수한 이온전도도를 보여주었으나, 60% RH이하에서는 습도가 감소함에 따라 나피온막보다 낮은 이온전도도를 보여주었다.

또한, SPAES 9, 10 블록 고분자는 랜덤형 고분자에 비해 더 낮은 IEC값을 가짐에도 불구하고, 고분자는 전습도 영역에서 높은 이온전도도를 보여주었다. 이는 블록고분자에서 친수성과 소수성 블록 간의 상분리가 발달하여 이온전달경로가 좀 더 잘 형성되었

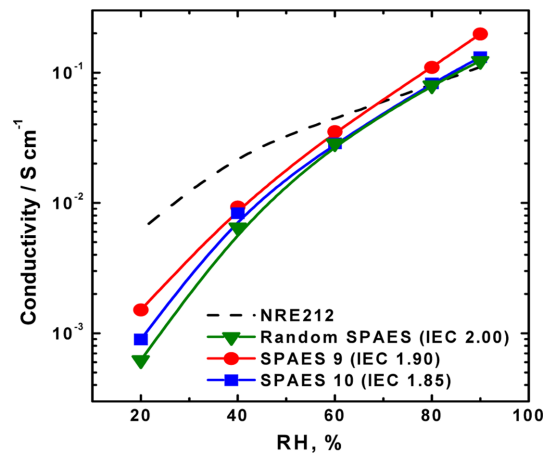


Fig. 4. Humidity dependence of proton conductivity of NRE212 (Non-reinforced dispersion-cast Nafion membrane), SPAES 9 and 10 X10Y10 membranes at 80°C as function of RH.

을 것으로 생각된다.

특히 2가지의 블록고분자 중에서 고분자 9가 더 우수한 이온전도도를 보여주었는데, 이는 고분자 9와 10의 동일한 소수성 블록구조로 인하여 친수성 블록 만에 의한 차이로 보여진다. 고분자 10과 비교하여 고분자 9는 친수성 블록 내의 술폰산기 부분농도가 높아짐에 따라 친수성과 소수성 블록 간의 상분리가 촉진되어 이온전도도가 향상된 것으로 보인다.¹¹⁾

4. 결 론

본 연구에서는 방향족 친핵성 치환반응을 통하여 성공적으로 멀티블록형 고분자 SPAES를 제조하였고 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

- 1) 히드록실기(OH-)말단의 친수성 올리고머와 불소(F-)말단의 소수성 올리고머를 이용하여 블록고분자를 합성하였을 때, 반대인 경우에 비하여 더 높은 분자량의 고분자를 얻었다.
- 2) IEC 1.90 meq/g의 SPAES 9 고분자는 70% 이상의 RH에서 나피온과 동등하거나 더 높은 이온전도도를 보인다.
- 3) 동일한 소수성 블록의 전해질 막에서 친수성 블록 내의 술폰산기의 부분농도가 높아짐에 따라 이온전도도가 향상되는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구 (논문)은 2015년 한국에너지기술연구원 주요과제 (B5-2415)의 지원을 받아 수행되었음

References

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.*, **104**, 4587 (2004).
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.*, **18**, 4675 (2008).
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.*, **128**, 1762 (2006).
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*, **39**, 1189 (2006).
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.*, **21**, 307 (2010).
6. H. Lee, Y. Choi, T.-H. Yang and B. Bae, 'Hydrocarbon Composite Membranes with Improved Oxidative Stability for PEMFC'. *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **17**, 44 (2014).
7. H. Ghassemi, J. E. McGrath and T. A. Zawodzinski, 'Multiblock sulfonated-fluorinated poly(arylene ether)s for a proton exchange membrane fuel cell', *Polymer*, **47**, 4132 (2006).
8. 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.*, **49**, 317 (2010).
9. J. Ahn, Y. Choi, T.-H. Yang, C.-S. Kim and B. Bae, 'Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly (Arylene ether Sulfone) Multi-Block Copolymer for PEMFC Application', *Trans. Korean Hydrogen and New Energ. Soc.*, **23**, 461 (2012).
10. S. Lee, J. Ann, H. Lee, J.-H. Kim, C.-S. Kim, T.-H. Yang and B. Bae, 'Synthesis and characterization of crosslink-free highly sulfonated multi-block poly(arylene ether sulfone) multi-block membranes for fuel cells', *J. Mater. Chem. A.*, **3**, 1833 (2015).
11. J. Ahn, H. Lee, T.-H. Yang, C.-S. Kim and B. Bae, 'Synthesis and Characterization of Multiblock Sulfonated Poly(arylene ether sulfone) Membranes with Different Hydrophilic Moieties for Application in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell', *J. polym. Sci. Part A: polym. Chem.*, **52**, 2947(2014).