

PFCB Group을 포함한 Fluorene계 고분자 전해질 막 제조 및 특성연구

김동진^{1,2}, 장봉준¹, 김정훈¹, 이수복¹, 주혁종², 신정규³
한국화학연구원 계면재료공정팀¹, 충남대학교 고분자공학과²
LG화학 CRD연구소³

Preparation and Characterization of Fluorenyl Polymer Electrolyte Membranes Containing PfcB Group

Dong Jin Kim^{1,2}, Bong Jun Chang¹, Jeong Hoon Kim¹, Soo-Bok Lee¹, Hyeok Jong Joo², Chong Kyu Shin³

Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical Technology¹,

Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University²
Corporate Research & Development, LG Chem Ltd³

1. 서론

현재 연료전지용 전해질로 가장 널리 사용되고 있는 것은 Nafion[®] 이다. 그러나 나피온과 같은 과불소화 이오노머들은 어려운 제조공정으로 인한 높은 생산비용과 높은 온도에서 탈수현상으로 인한 이온전도도의 감소, DMFC에 사용 시 연료 극에 투입된 메탄올의 투과에 의한 성능저하등과 같은 단점들을 가지고 있다[1,2].

이러한 단점들을 보완하기 위해 엔지니어링 플라스틱을 중심으로 탄화 수소계 고분자 전해질 막의 개발이 활발하게 진행되고 있다[3~6]. 현재 나피온을 능가하는 이온전도도를 나타내는 막들도 보고되고 있으나 낮은 열적/화학적 안정성 문제와 기계적 물성 등 여러 가지 문제점으로 인해 현재 어려움을 겪고 있다. 따라서 과불소계와 부분불소계의 장점들을 모두 가지면서 가격 등의 단점들을 보완할 수 있는 부분불소계의 연구가 활발하게 진행되고 있다.

본 연구에서는 탄화 수소계인 aryl ether fluorene 고분자에 불소그룹인 per-fluorocyclobutane group[7,8]의 도입으로 보다 좋은 성능을 발휘하는 고분자전해질 막의 개발과 술폰화도에 따른 이온 전도도 특성에 대해 연구하고자 하였다.

2. 실험

단량체는 2단계를 거쳐 Fig. 1에서 보는 것과 같이 페놀릭 출발물질에서부터 합성되었다. DMSO에 NaH와 페놀릭 출발물질을 15°C~35°C 에서 1,2-dibromotetrafluoroethane과 반응시켜 aryl ether를 합성하였다.

이렇게 생성된 aryl ether 화합물은 diglyme에서 zinc granules와 16시간동안 환류 반응하여 단량체를 합성하였다.

화합물은 물과 ethyl acetate로 추출을 한 후 hexane과 ethyl acetate를 전개 용매로 하여 column chromatography로 분리 정제하였다. 단량체의 경우 centrifuge를 통해 salt와 불순물들을 1차 정제 후 column chromatography를 이용해 정제하였다. 합성된 화합물은 각각 $^1\text{H-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$, MASS spectroscopy를 통하여 분석되었다. Fig. 2에 $^{19}\text{F-NMR}$ 을 나타내었는데 peak의 변화로 합성이 성공적으로 되었다는 것을 확인할 수 있었다.

고분자는 DPO(diphenyl ether)를 용매로 하여 225°C로 22시간 반응하여 고분자를 얻었다. 고분자의 정제는 methanol에 침전, 여과 후 진공건조 하였다.

고분자막의 제조는 methyl chloride에 용해시킨 후 film casting 하였다.

3. 결과 및 토론

불소그룹을 포함하고 있는 aryl ether계 고분자는 두 단계의 단량체 합성단계를 거친 후 thermal dimerization형태로 중합되었다. 각 단계의 단량체들의 합성은 여러 가지 측정 장비들을 통하여 확인할 수 있었다.

중합한 고분자는 chlorosulfonic acid를 이용하여 술폰화시켰고 술폰화도에 따른 여러 가지 특성들을 연구하였다.

4. 감사의 글

본 연구는 50W급 DMFC개발을 위해 LG화학과 산자부 수소연료전지 사업단 및 에너지관리공단의 지원 아래 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Thomas A. Zawodzinski, John Davey, Judith Valerio, Shimshon Gottesfeld, "The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes", *Electrochimica Acta*, 40(3), 297-302 (1995).
2. O. Savodogo, "Emerging membrane for electrochemical systems: (I) solid polymer electrolyte membranes for fuel cell systems", *J. New Mat. Electrochem. systems*, 1, 47, (1998).
3. M. Rikukawa, "Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymer", *Prog. Polym. Sci.*, 25, 1463-1502 (2000).
4. Xavier Glipa, Mustapha El Haddad, Deborah J. Jones, Jacques Roziere, "Synthesis and characterisation of sulfonated polybenzimidazole: a highly conducting proton exchange polymer", *Solid State Ionics*, 97, 323-331 (1997).
5. Wafa Essafi, Gerard Gebel, Regis Mercier, "Sulfonated polyimide ionomers: A structural study", *Macromolecules*, 37, 1431-1440 (2004).
6. R. Y. M. Huang, Pinghai Shao, C. M. Burns, X. Feng, "Sulfonation of poly(ether ether ketone)(PEEK): Kinetic study and characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 2651-2660 (2001).
7. Dennis W. Smith Jr, David A. Babb, Hiren V. Shah, Adrienne Hoeglund, R. Traiphol, Dvora Perahia, Harold Q. Boone, Charles Langhoff, Mike Radler, "Perfluorocyclobutane (PFCB) polyaryl ethers: versatile coatings materials", *journal of fluorine chemistry*, 104, 109-117 (2000).
8. Alvin P. Kennedy, David A. Babb, Jeffrey N. Bremmer, Andrew J. Pasztor, Jr, "Perfluorocyclobutane aromatic ether polymer. II. thermal/oxidative atability and decomposition of a thermoset polymer", *journal of polymer science: Part A: Polymer chemistry*, 33, 1859-1865 (1995).

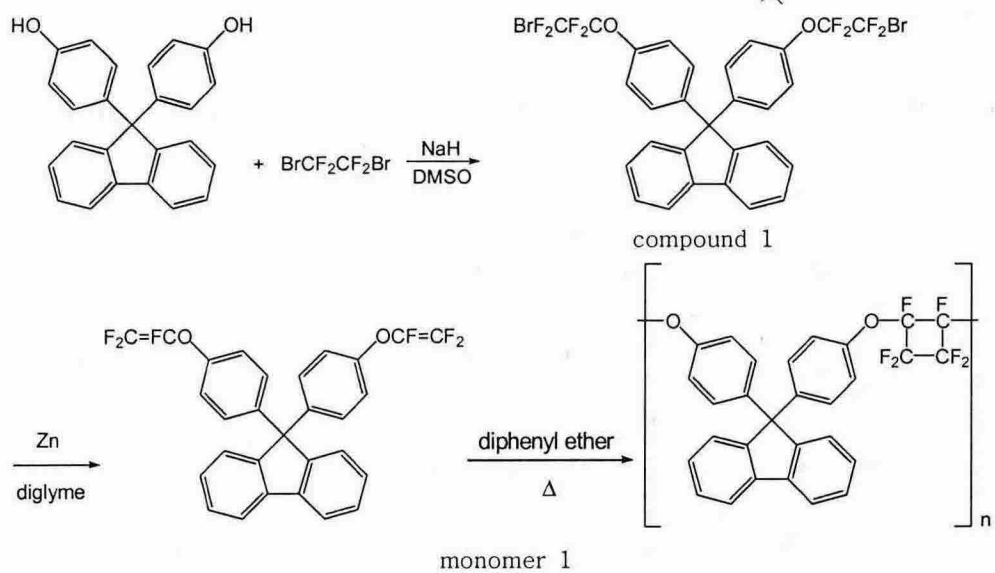


Fig. 1. Schematic representation of the preparation of polymer containing PFCB unit.

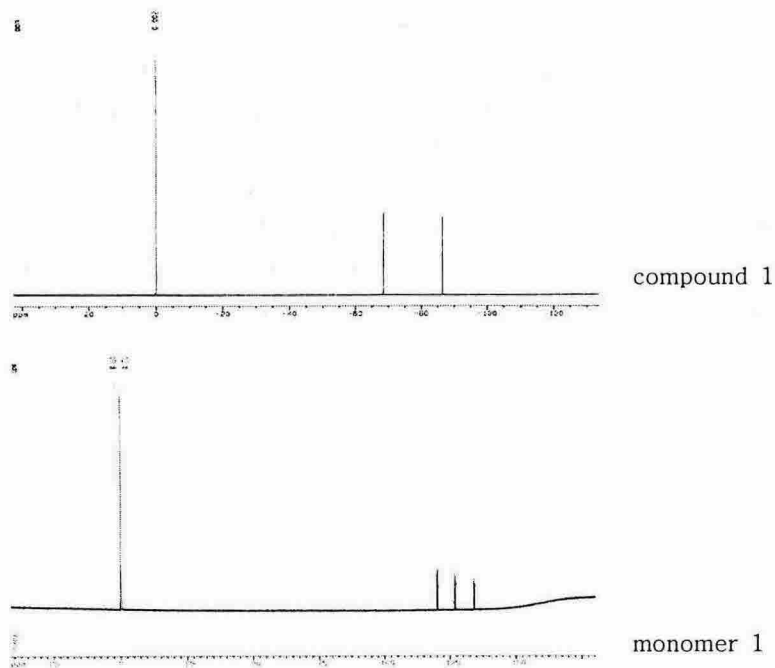


Fig. 2. $^{19}\text{F-NMR}$ spectra of compound 1 and monomer 1.