

## 고분자 전해질 멤브레인용 하이드로퀴논 부분이 포함된 설폰화된 폴리(아릴렌 비페닐설폰 에테르) 공중합체의 합성과 특성평가

유동진<sup>†</sup>

서남대학교 화학과/임상병리학과

(2010년 4월 19일 접수, 2010년 6월 3일 수정, 2010년 6월 11일 채택)

## Synthesis and characterization of sulfonated poly(arylene biphenylsulfone ether) copolymers containing hydroquinone moiety for polymer electrolyte membrane

Dong Jin Yoo<sup>†</sup>

Department of Chemistry & Medical Technology, Seonam University, Namwon 590-711, Korea

(Received 19 April 2010, Revised 3 June 2010, Accepted 11 June 2010)

### 요 약

본 연구에서는 4,4'-bis[(4-chlorophenyl)sulfonyl]-1,1'-biphenyl(BCPSBP), 설폰화된 하이드로퀴논, 4,4'-sulfonyldiphenol를 이용하여 새로운 폴리(아릴렌 비페닐설폰 에테르) 공중합체를 합성하였고 이들의 특성을 평가하였다. 첨가한 설폰화된 하이드로퀴논의 몰분율에 따라 PBPSEH-HQ00, PBPSEH-HQ10, PBPSEH-HQ30의 고분자 전해질막을 합성하였다. 제조한 공중합체의 구조분석은 NMR, IR, GPC를 사용하여 실시하였고, GPC에서 평균분자량은 62,000-213,000 g mol<sup>-1</sup>이며, 이때 PDI는 1.66-4.04였다. TGA와 DSC를 통하여 열분석을 실시하였고, 고분자의 이온화정도가 많아짐에 따라 T<sub>d5%</sub>와 T<sub>d10%</sub>는 낮아 졌으며, T<sub>g</sub>값은 점점 상승하였다. 흡습율과 IEC, 이온전도도는 설폰화된 하이드로퀴논 몰분율이 증가함에 따라 증가하였다. 고분자 전해질막에서 중요한 양이온 전도도는 60°C 및 100%상대습도에서 약 9.4 mS cm<sup>-1</sup>이었다. 측정된 결과로부터 본 연구에서 제조한 탄화수소계 멤브레인은 연료전지용 고분자 전해질막으로 사용될 수 있다.

**주요어** : 설폰화된 폴리(아릴렌 비페닐설폰 에테르), 고분자 전해질막, 열분석, IEC, 이온전도도

**Abstract** — In present work, sulfonated poly(arylene biphenylsulfone ether) copolymers containing hydroquinone moiety were successfully synthesized using 4,4'-bis[(4-chlorophenyl)sulfonyl]-1,1'-biphenyl(BCPSBP), hydroquinone sulfonic acid potassium salt(sHQ), 4,4'-sulfonyldiphenol and evaluated their characteristics. Three kinds of polymer electrolyte membranes, PBPSEH-HQ00, PBPSEH-HQ10 and PBPSEH-HQ30 were prepared by using mole fraction of sulfonated hydroquinone(sHQ). The structure of the fabricated polymers was analyzed using NMR, IR and GPC. The Mw(weight-average molecular weights) of the polymers were in the range of 62,000-213,000 g mol<sup>-1</sup>, and the molecular weight distribution (Mw/Mn) varied from 1.66-4.04. The thermal analysis of the copolymers was carried out by TGA and DSC. The temperature of T<sub>d5%</sub> and T<sub>d10%</sub> was decreased with the mole fraction of sHQ but T<sub>g</sub> was increased with the mole fraction. The water uptake, IEC and ion conductivity were increased with increasing the ionic cluster of the polymers. The proton conductivity equal to 9.4 mS cm<sup>-1</sup> was measured for the PBPSEH-HQ30 membrane at 90°C and 100% relative humidity. From the observed results it is clear that the prepared hydrocarbon membrane can be considered as suitable polymer electrolyte membrane for the application of PEMFC.

**Key words** : Sulfonated poly(arylene biphenylsulfone ether), polymer electrolyte membrane, thermal analysis, IEC, ion conductivity

<sup>†</sup>To whom corresponding should be addressed.

Department of Chemistry & Medical Technology, Seonam University,  
Namwon 590-711, Korea  
E-mail : psoralen@korea.com

## 1. 서 론

연료전지(fuel cell)는 보통전지와는 달리 전지의 교환이나 충전이 불필요하고 대신에, 수소나 메탄을 또는 기타 유기물 등의 연료를 공급하고 산화제로 산소 또는 공기를 사용하여 산화/환원 반응에서 발생하는 전지를 이용하여, 화학에너지를 전기에너지로 변환시켜 전력을 생산하는 장치이다. 연료전지는 고효율(에너지 변환 효율 ~ 60%), 친환경적인 무공해 에너지원으로서 다양한 연료의 사용가능, 적은 입지면적 및 짧은 건설기간 등의 장점이 있고, 휴대기기의 이동용 전원, 자동차 등의 수송용 전원, 가정용 및 전력사업용으로 이용 가능한 분산형 발전에 이르기까지 응용분야가 다양하다.

연료전지는 사용되는 전해질의 종류에 따라 크게 알칼리 연료전지(AFC), 인산형 연료전지(PAFC), 용융탄산염형 연료전지(MCFC), 고체산화물 연료전지(SOFC), 고분자전해질 연료전지(PEMFC) 및 직접메탄을 연료전지(DMFC)가 있다. 이것들은 휴대폰, 시계 등 소형 전자제품의 에너지원으로 적당한 전지들이다 [1].

이온전도성 고분자전해질막으로서는, 1960년대 초에 미국 듀폰사는 과불소계 수소이온교환막인 Nafion을 개발하였고, 현재까지 연료전지용 이온교환막으로 사용되어오고 있다 [2-8]. Nafion은 분자 내에 술폰산 그룹을 가지고 있는 친수성 영역과, 주사슬이 과불소계로 소수성 영역을 갖는 구조로 되어있다. Nafion 전해질막은 내산화성, 내산화성, 우수한 이온전도성을 가지고 있으며 이미 상업화된 재료로서의 장점을 가지고 있으나 높은 가격과 제조시 발생하는 중간생성물의 독성으로 인한 환경오염의 문제가 있다. 또한, 연료전지에 적용되는 고분자전해질막은 수소이온 전해질막으로서의 역할이외에도 연료의 양극에서 음극으로 이동을 막는 역할을 해야 한다. 따라서 연료전지에 사용되는 고분자막은 양이온 교환 막으로서 수소이온 전도성과 동시에 화학적, 열적, 기계적 및 전기화학적 안정성을 가지고 있어야 한다 [4,9,10]. 이러한 과불소계 고분자막의 결점을 보완하기 위하여 방향족계 고분자에 카르복실기, 술폰산기 등을 도입한 고분자전해질막이 연구되고 있다. 그 예로서, 술폰화된 폴리아릴렌 에테르 술폰(sPES), 술폰화된 폴리이미드(sPI), 술폰화된 폴리테트라에테르 케톤(sPEEK) 등이 있다 [11-13]. 그 중 폴리아릴렌에테르술폰계 고분자(sPES)는 열적, 화학적 안정성이 우수하여 많은 분야에 응용이 가능한

고분자이다. 특히, 폴리아릴렌에테르계 고분자는 연료전지용 수소이온 교환 막(membrane)을 형성하는 물질로서 사용될 수 있으며, 보다 바람직하게는 술폰화된(sulfonated) 폴리아릴렌에테르계 고분자를 사용할 수 있다 [14-18].

본 연구에서는 하이드로퀴논 술폰산 (hydroquinone sulfonic acid), 4,4'-비스[(4-클로로페닐)설포닐]-1,1'-비페닐 (4,4'-bis[(4-chlorophenyl)sulfonyl]-1,1'-biphenyl) 및 4,4'-sulfonyldiphenol(Bisphenol A)을 사용하여 공중합체를 합성하고 이들의 구조분석, 물리/화학적성질 및 열적안정성을 조사할 뿐만 아니라, 이 고분자를 제막하여 전기화학적 성질을 파악하여 고분자전해질막 연료전지(PEMFC)로의 이용 가능성을 연구하고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약

4,4'-Bis[(4-chlorophenyl)sulfonyl]-1,1'-biphenyl (BCPSBP), hydroquinone sulfonic acid potassium salt (sHQ), 4,4'-sulfonyldiphenol, anhydrous potassium carbonate ( $K_2CO_3$ ), 1-methyl-2-pyrrolidinone anhydrous (NMP) 와 톨루엔은 Aldrich사에서, N,N-dimethylacetamide (DMAc)는 Junsei사에서 구입하였으며 반응 전 50°C에서 15시간 진공건조 후 수분을 제거하고 사용하였다.

### 2-2. 술폰화된 폴리(아릴렌 비페닐설포 에테르) (BPSEH-HQ) 공중합체의 합성

BCPSBP(5.0 g, 9.93 mmol), sHQ(0.23 g, 0.99 mmol), 4,4'-sulfonyldiphenol(2.24 g, 8.94 mmol),  $K_2CO_3$ (3.02 g, 21.85 mmol)에 톨루엔 33 mL, DMAc 12.4 mL를 넣은 다음 dean-stark을 설치하고 150°C에서 6시간 교반하였다. 그 후 190°C로 온도를 올리고 20시간 동안 교반하였고, 그 후 증류수 500 mL에 반응 혼합물을 천천히 가하여 반응을 종료시켰다. 50°C로 온도를 올려 6시간 교반한 뒤 감압 건조하여 고체를 얻었다. 얻어진 고체에 10% 황산용액 30 mL와 소량의 메탄올을 가해 24시간 실온에서 교반한 뒤, 증류수와 메탄올로 씻어주며 감압 건조하였고, 90°C에서 24시간 진공 건조하여 PBPSEH-HQ10(6.1 g, 수율 81%)을 얻었다. PBPSEH-HQ10: FT-IR(KBr,  $cm^{-1}$ ) 3624, 3093, 3066, 2973, 2593, 2443, 2176, 2035, 1918, 1796, 1580, 1486, 1469, 1405,

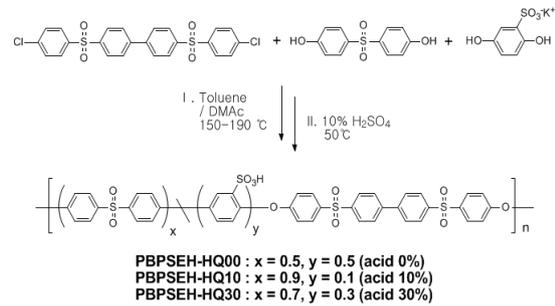
1389, 1322, 1299, 1243, 1203, 1150, 1105, 1073, 1024, 1012, 1002, 966, 918, 870, 836, 820, 796, 784, 758, 725, 692; <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 8.00-7.96(5.97H, t), 7.93-7.91(1.97H, d), 7.87-7.85(3.14H, d), 7.37(0.12H, s), 7.22-7.20(8H, d), 7.10-7.08(0.22H, bd), 7.01-6.98(0.14H, bd), 6.94-6.92(0.2H, d), 6.88-6.86(0.14H, d); <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) δ 159.50, 159.46, 159.33, 159.29, 143.26, 143.17, 136.62, 136.59, 136.30, 136.26, 130.63-130.13, 129.05, 128.78, 128.64, 128.25, 128.04, 127.85, 120.24-119.89.

### 2-3. 고분자전해질막 제조

NMP 4.5 g에 PBPSEH-HQ 공중합체 0.5 g를 넣고 130°C에서 3시간 교반한 뒤, 녹은 혼합용액을 유리판에 부어 펼쳤다. 이 유리판을 80°C에서 24시간 건조한 뒤, 120°C에서 20시간 진공건조 하였다. 그 뒤 10% 황산용액에 24시간 담근 뒤 증류수로 3회 씻어 건조하여 고분자전해질막을 만들었다.

### 2-4. 측정

Fourier transform infrared(FTIR) 스펙트럼은 Nicolet Impact 400 FTIR spectrometer를 사용하여 측정하였고, 고분자의 술펜산 그룹을 확인하였다. NMR 스펙트럼은 Bruker 400 spectrometer를 사용하여 측정하였고 DMSO-d<sub>6</sub> 용액에 고분자를 용해시켜 실온에서 측정하였다. Gel permeation chromatography(GPC)는 Tosoh Corporation(HLC-8320GPC)을 사용하여 평균 분자량을 측정하였고, 인장강도는 전해질막을 만든 다음에 Universal Testing Machine(UTM) (LR5KPlus 5KN, Lloyd)을 이용하여 측정하였다. Differential scanning calorimetry (DSC)와 thermogravimetry analysis(TGA)는 TA Instruments Thermal Analysis System사의 Q10과 Q50을 사용하였고, 질소를 흘려주며 분당 10°C 씩 온도를 올리며 측정하였다. 이온전도도는 전해질막을 2.5 cm × 0.5 cm 크기로 만들고 BekkTech conductivity test cell을 사용하여 PGZ 301 Dynamic EIS Voltammeter와 함께 측정하였다. 모든 고분자전해질막은 100% 가습조건에서 30°C, 60°C 및 90°C로 온도조건을 변화시키며 측정하였다.



Scheme 1. PBPSEH-HQ00, PBPSEH-HQ10 및 PBPSEH-HQ30 공중합체의 합성

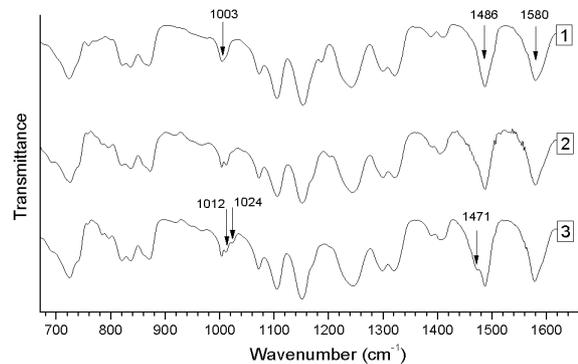


Fig. 1. PBPSEH-HQ 공중합체의 FTIR 스펙트럼. Line 1: PBPSEH-HQ00, line 2: PBPSEH-HQ10, line 3: PBPSEH-HQ30

## 3. 결 과

### 3-1. 설펜화된 폴리(아릴렌 비페닐설폰 에테르) (BPSEH-HQ) 공중합체의 합성

Scheme 1에 제시된 합성 방법으로 BCPSBP를 기준으로 sHQ와 4,4'-sulfonyldiphenol의 비율을 조절하여 반응하였다. PBPSEH-HQ10은 BCPSBP : sHQ : 4,4'-sulfonyldiphenol = 10 : 1 : 9이고, PBPSEH-HQ30은 BCPSBP : sHQ : 4,4'-sulfonyldiphenol = 10 : 3 : 7의 몰 비를 사용하여 고분자를 합성하였다. 합성에서 사용한 온도와 시간은 알려진 방법을 참조하였다 [14].

### 3-2. 제조한 공중합체의 특성

FTIR 스펙트럼은 유기분자의 기능기(functional group) 들을 확인할 수 있는 분석법이다 [19,20]. Figure 1의 FTIR 스펙트럼에서 1003 cm<sup>-1</sup>에서 비페닐에테르(Ar-O-Ar)의 특정 피크를 확인할 수 있다. 1486과 1580 cm<sup>-1</sup>에는 방향족 고리의 C=C 이중결합의 진동에 의한 특

징 피크이다. 또한 1012와 1024  $\text{cm}^{-1}$ 은 sHQ의 술폰산기의 특징 피크이며, 1471  $\text{cm}^{-1}$ 도 점차 증가하는 것을 볼 수 있다. 술폰산이 없는 PBPSEH-HQ00에 비해 sHQ의 비율을 높게 사용할수록 sHQ의 술폰산기의 특징 피크가 점점 커지는 것으로 보아, 고분자 합성에서 술폰산의 함량이 예상처럼 증가 되었다는 것을 알 수 있다 [14,18].

Figure 2의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼은 기준물질로 합성한 PBPSEH-HQ00을 1번 스펙트럼에, sHQ를 각각 10%와 30%를 사용하여 합성한 PBPSEH-HQ10과 PBPSEH-HQ30을 각각 2번과 3번 스펙트럼에 나타내었다. 술폰산이 없는 HQ의 C와 D의 수소는  $\delta = 7.08 - 7.23$  사이에 나타난다. 하지만, 술폰산이 있는 sHQ를 사용하여 고분자가 만들어지면 술폰산기가 있는 옆의 수소는  $\delta = 7.43$  근처로 이동하게 된다. 고분자 합성에서 BCPSBP를 기준으로 sHQ의 비율을 조절하였으므로, 기준물질의 H 면적비 대비 sHQ의 술폰산기 옆의 수소의 면적비를 비교함으로써 술폰산정도(degree of sulfonation = DS)를 측정하였다 [19]. 실제 DS를 계산하여 본 결과, sHQ가 들어간 고분자는 DS가 15와 32로 실제 예상치보다 조금씩 높게 나왔다. 아마도, 출발물질로 사용한 4,4'-sulfonyldiphenol이 sHQ보다 입체적 장애와 분자의 길이에 의해서 sHQ보다는 상대적으로 적은 양이 고분자 합성에 참여한 것으로 생각된다.

합성한 고분자의 분자량에 관한 정보를 알기 위하여, 40°C에서 DMF 용매를 사용하여 GPC를 측정하였으며 그 데이터를 Table 1에 요약하였다. 평균분자량( $M_w$ )은 62,460에서 213,190까지 얻었다. 최대평균분자량

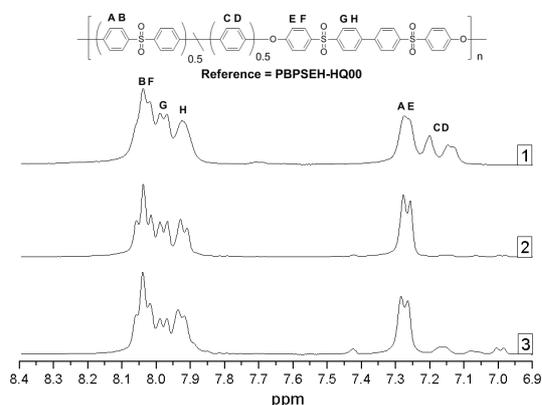


Fig. 2. PBPSEH-HQ 공중합체의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼. Line 1: PBPSEH-HQ00, line 2: PBPSEH-HQ10, line 3: PBPSEH-HQ30

( $M_{\text{max}}$ )은 비교 공중합체(PBPSEH-HQ00)에서 높은 분자량( $M_{\text{max}} \approx 59,580 \text{ g mol}^{-1}$ )을 얻은 반면, PBPSEH-HQ10과 PBPSEH-HQ30은 낮은 분자량( $M_{\text{max}} \approx 41,870$ 과  $42,950 \text{ g mol}^{-1}$ )이 얻어졌다. 수평균분자량은 15,610-128,000  $\text{g mol}^{-1}$ 의 범위였고, PDI( $M_w/M_n$ )는 1.7에서 4.0 사이의 값이 얻어졌다.

인장강도는 제막한 고분자전해질막을 사용하여 측정하였는데, Table 2에 나타낸 것처럼, 기준물질인 PBPSEH-HQ00이 30.0 MPa로 높은 강도를 나타내며, PBPSEH-HQ30은 25.4 MPa로 상대적으로 낮은 강도를 보여줬다. 이들의 인장강도는 고분자전해질막으로 충분히 사용될 수 있는 기계적 강도를 갖고 있다.

$T_g$ 는 각 고분자전해질막을 사용하여, 2회씩 스캔하여 측정하였다. Table 2와 Figure 3에 제시한 바와 같이 기준물질인 PBPSEH-HQ00이 219°C를 나타내었고, 술폰산기가 증가될수록 점점 높아져 PBPSEH-HQ30은 240°C로 높게 측정되었다. 고분자 사슬에 이온기가 많을수록  $T_g$ 는 증가한다고 알려진 아이오노머효과

Table 1. PBPSEH-HQ 공중합체의 수평균분자량(number average molecular weight =  $M_n$ ), 무게평균분자량(weight average molecular mass =  $M_w$ ), 최대평균분자량(maximum molecular weight =  $M_{\text{max}}$ ) 및 PDI(polydispersity index)

Copolymers	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	$M_{\text{max}}$ [g/mol]	PDI ( $M_w/M_n$ )
PBPSEH-HQ00	128000	213190	59580	1.66
PBPSEH-HQ10	15610	62460	41870	4.00
PBPSEH-HQ30	18570	75130	42950	4.04

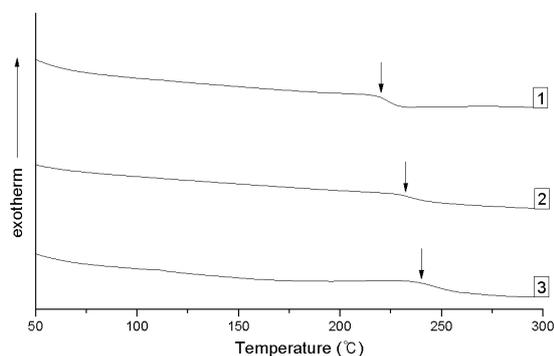
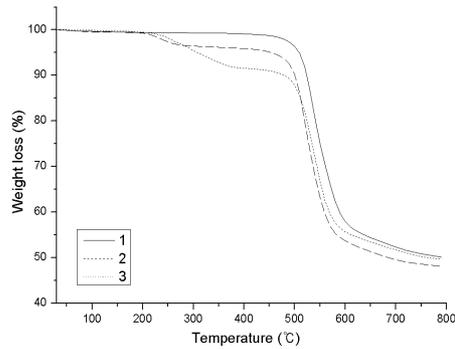


Fig. 3. PBPSEH-HQ 고분자전해질막의 DSC 그래프. Line 1: PBPSEH-HQ00, line 2: PBPSEH-HQ10, line 3: PBPSEH-HQ30

**Table 2.** PBPSEH-HQ 고분자전해질막의 설폰화도(degree of sulfonation = DS), 인장강도, T<sub>d</sub> 및 T<sub>g</sub>

Copolymers	Mol% sHQ	DS by <sup>1</sup> H NMR	Tensile strength [MPa]	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>d</sub> [°C]	
					5%	10%
PBPSEH-HQ00	0	0	30.3	219	509	523
PBPSEH-HQ10	10	15	28.7	232	453	500
PBPSEH-HQ30	30	38	25.4	240	309	477

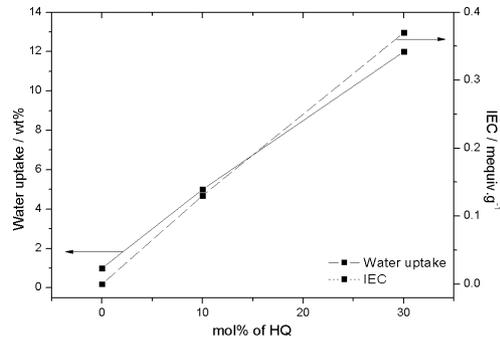


**Fig. 4.** PBPSEH-HQ 고분자전해질막의 TGA 그래프. Line 1: PBPSEH-HQ00, line 2: PBPSEH-HQ10, line 3: PBPSEH-HQ30

(ionomer effect)의 결과와 일치하는 것을 알 수 있다 [16,21].

TGA는 우리가 제조한 각각의 전해질막을 40-800°C 까지 분당 10°C씩 온도를 올리며 측정하였다. Figure 4와 Table 2를 보면 5% 중량손실이 발생한 온도는 PBPSEH-HQ00이 509°C를 나타내었고, 설폰산기가 증가될수록 점점 낮아져 PBPSEH-HQ30은 309°C로 측정되었다. 10% 중량손실이 발생한 온도는 PBPSEH-HQ00이 523°C를 나타내었고, 설폰산기가 증가될수록 점점 낮아져 PBPSEH-HQ30은 477°C로 측정되었다. 30-200°C, 200-350°C 그리고, 450-600°C 사이의 질량 감소는 각각 물, 설폰산기 및 주사슬의 분해에 의한 것으로 예측된다 [22,23].

Water uptake(함수량)는 설폰산기로 인해 물을 머금은 정도를 수치화 한 것이다. 만들어진 전해질막은 150°C에서 24시간 진공건조한 뒤, 완전 건조된 전해질막의 질량(W<sub>dry</sub>)을 측정하고 증류수에 24시간 잠근 뒤 꺼내어 표면의 증류수를 닦아내고 젖어있는 전해질막의 질량(W<sub>wet</sub>)을 측정한다. 이 수치는 아래의 식을 이



**Fig. 5.** PBPSEH-HQ 고분자전해질막의 sHQ 반응 몰수에 따른 water uptake와 IEC

용하여 수치화하였고 Figure 5에 그래프로 나타내었다. 계산된 측정치는 PBPSEH-HQ00은 1 wt%, PBPSEH-HQ10은 5 wt%, PBPSEH-HQ30은 12 wt%로 얻어졌다 [24].

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

Ion-exchange capacity(IEC)는 전해질막에 설폰산기의 양을 알 수 있게 수치화 한 것으로써, 건조된 전해질막의 무게(W<sub>dry</sub>)를 측정하고 2.0 mol L<sup>-1</sup> NaCl 용액을 가해 24시간 보관한다. 이로 인해 설폰산기가 SO<sub>3</sub>Na<sup>+</sup>로 설폰산염으로 치환되고, 소량의 페놀프탈레인 용액을 가한 다음, 0.01 mol L<sup>-1</sup> NaOH 용액으로 적정하였다(V<sub>NaOH</sub>는 적정에 사용된 용액의 mL, C<sub>NaOH</sub>는 NaOH 용액의 몰수). 그리고 아래의 식을 사용하여 수치화 하였고 Figure 5에 그래프로 나타내었다. 계산된 값은 PBPSEH-HQ00은 0 meq g<sup>-1</sup>, PBPSEH-HQ10은 0.13 meq g<sup>-1</sup>, PBPSEH-HQ30은 0.37 meq g<sup>-1</sup>로 얻어졌다 [17].

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

이온전도도는 전해질막을 2.5 cm × 0.5 cm로 만든 뒤 100% 가습에서 30°C, 60°C 및 90°C로 온도를 변화시키면서 측정한다. 아래의 식을 사용하여 이온전도도를 얻었다.

$$\sigma \text{ (mS cm}^{-1}\text{)} = (L / (R \times W \times T))$$

이때 σ은 이온전도도를 나타내고, L은 막의 길이(cm)를 나타내고, R은 저항(Ω)이고, W는 막의 넓이(cm), 그리고 T는 막의 두께(cm)를 말한다. Figure 6에서 PBPSEH-HQ00은 설폰산이 없으므로 모든 온도

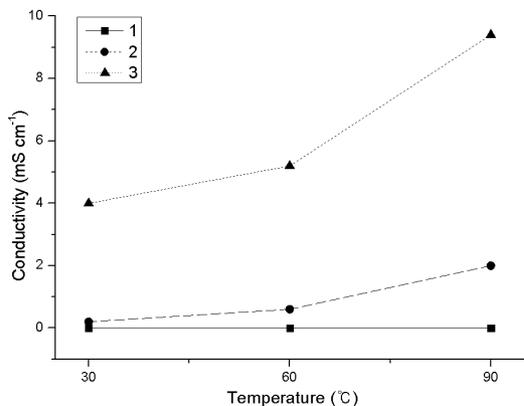


Fig. 6. PBPSEH-HQ 고분자 전해질막의 이온전도도 그래프. Line 1: PBPSEH-HQ00, line 2: PBPSEH-HQ10, line 3: PBPSEH-HQ30(30°C, 100% 가습조건)

에서 0의 값이 나왔고, PBPSEH-HQ10은 30°C, 60°C 및 90°C의 각각의 온도에서 0.2, 0.6 및 2.0 mS cm<sup>-1</sup> 이었고, PBPSEH-HQ30은 각각의 온도에서 4.0, 5.2 및 9.4 mS cm<sup>-1</sup>의 특성이 나타났다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 술폰화된 하이드로퀴논(sulfonated hydroquinone), 4,4'-비스[(4-클로로페닐)설포닐]-1,1'-비페닐(4,4'-bis[(4-chlorophenyl)sulfonyl]-1,1'-biphenyl)과 4,4'-sulfonyldiphenol을 사용하여 평균분자량이 62,460-213,190 g mol<sup>-1</sup>(PDI는 1.66-4.04)인 술폰화된 폴리(아릴렌 비페닐설포 에테르)의 공중합체들을 합성하였다. 제조한 공중합체의 구조는 NMR과 IR를 사용하여 확인하였고, 술폰화정도는 <sup>1</sup>H NMR스펙트럼의 면적비를 통하여 15%와 32%로 실제 넣은 양보다 약간 증가되었음을 확인하였다. 이들의 인장강도는 25.4-30.3 MPa로 고분자 전해질막으로 충분히 사용될 만한 기계적 강도를 갖는다. TGA와 DSC를 이용한 열분석을 실시한 결과, 고분자의 이온화정도가 많아짐에 따라 T<sub>d5%</sub>와 T<sub>d10%</sub>는 낮아 졌으며, T<sub>g</sub>값은 점점 상승하는 것을 확인하였다. 흡수율, IEC 및 이온전도도는 술폰화된 하이드로퀴논의 몰분율이 증가함에 따라 증가하였다. 고분자 전해질막에서 중요한 양이온 전도도는 60°C 및 100% 상대습도에서 약 9.4 mS cm<sup>-1</sup>이었다. 본 연구에서 제시한 탄화수소계 멤브레인의 술폰화정도를 증가시키거나 고분자의 구조를 약간 변형시킨다면, 연료전지용 고분자 전해질막으로 사용될 가능성이 있다.

#### 감사의 글

본 논문은 지식경제부 신재생에너지기술개발사업의 일환(2009T100100606)으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- Larminie, J; Dicks, A, "Fuel cell systems explained", 2nd Ed, Wiley, 2003.
- Ramani V; Kunz H. R; Fenton J. M, "Investigation of Nafion/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation", *J. Membr. Sci.*, 232, 31-44 (2004).
- Vielstich W.; Lamm A; Gasteiger H. A, "Handbook of fuel cells", Wiley, 2003.
- Li Q.; He R.; Jensen Q. O.; Bjerrum, N. J. "Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100°C", *Chem. Mater.*, 15, 4896-4915 (2003).
- Mauritz K. A; Moore R.B, "State of understanding of Nafion", *Chem. Rev.*, 104, 4535-4586 (2004).
- Ezzell B. R; Carl W. P; Mod W. A, US Patent 4,358,412, 1982.
- Connolly D. J; Gresham W. F, US Patent 3,282,875, 1966.
- Heitner-Wirguin C., "Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications", *J. Membr. Sci.*, 120, 1-33 (1996).
- Kerres J. A, "Development of ionomer membranes for fuel cells", *J. Membr. Sci.*, 185, 3-27 (2001).
- Rikukawa M; Sanui K, "Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers", *Prog. Polym. Sci.*, 25, 1463-1502 (2000).
- Mochizuki S; Zydney A. L, "Theoretical analysis of pore size distribution effects on membrane transport", *J. Membr. Sci.*, 82(3), 211-228 (1993).
- Schonberger F; Hein M; Kerres J, "Preparation and characterisation of sulfonated partially fluorinated statistical poly(arylene ether sulfone)s and their blends with PBI", *Solid State Ionics* 178, 547-554 (2007).
- Smitha B; Sridhar S; Khan A. A, "Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review", *J. Membr. Sci.*, 259, 10-26 (2005).
- Woothikanokkhan J; Seeponkai N, "Methanol permeability and properties of DMFC membranes based on sulfonated PEEK/PVDF blends", *J. Applied Polymer Science* 102, 5941-5947 (2006).
- Rikukawa M.; Sanui K., "Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers",

- Polym. Sci.*, 25, 1463-1502 (2000).
16. Arnett N. Y.; Harrison W. L.; Adami A. S. B.; Roy A.; Lane O.; Cromer F.; Dong L.; McGrath J. E., "Hydrocarbon and partially fluorinated sulfonated copolymer blends as functional membranes for proton exchange membrane fuel cells", *J. Power Sources* 172, 20-29 (2007).
  17. Park S. H.; Park J. S.; Yim S. D.; Park S. H.; Lee Y. M.; Kim C. S., "Preparation of organic/inorganic composite membranes using two types of polymer matrix via a sol-gel process", *J. Power Sources* 181, 259-266 (2008).
  18. Wang F.; Hickner M.; Kim Y. S.; Zawodzinski T. A.; McGrath J. E., "Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, 197, 231-242 (2002).
  19. William L. Harrison; Feng Wang; Jeffery B. Mechem; Vinayak A. Bhanu; Elinda Hill; Yu Seung Kim; James E. McGrath, "Influence of the bisphenol structure on the direct synthesis of sulfonated poly(arylene ether) copolymers I", *J. Power Sources: Part A: Polymer Chemistry*, 41, 2264-2276 (2003).
  20. Ernő P, "Structure determination of organic compounds: Tables of spectral data", Pretsch E; Bühlmann P; Affolter C, 3rd completely revised and enlarged English edition, Springer, Berlin, 2000, 245-312.
  21. Zaidi S. M. J.; Mikhailenko S. D.; Robertson G. P.; Guiver M. D.; Kaliaguine S., "Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications", *J. Membr. Sci.*, 173, 17-34 (2000).
  22. Lufrano F.; Squadrito G.; Patti A.; Passalacqua E., "Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cells", *J. Appl. Polym. Sci.* 77, 1250-1257 (2000).
  23. Chikasige Y.; Chikyu Y.; Miyatake K.; Watanabe M., "Poly(arylene ether) ionomers containing sulfofluorenyl groups for fuel cell applications", *Macromolecules* 38, 7121-7126 (2005).
  24. Zawodzinski T. A.; Springer T. E.; Davey J.; Jestel R.; Lopez C.; Valerio J.; Gottesfeld S., "A comparative study of water uptake by and transport through ionomeric fuel cell membranes", *J. Electrochem. Soc.*, 140(7), 1981-1985 (1993).