

고분자 전해질 막을 위한 나프탈렌 단위를 포함하는 디 및 트리 블록 공중합체의 합성 및 특성 분석

김애란[†]

전북대학교 창업보육센터 캔유택 연구개발센터

Synthesis and Characterization of Di and Triblock Copolymers Containing a Naphthalene Unit for Polymer Electrolyte Membranes

AERHAN KIM[†]

R&D Center for CANUTECH, Business Incubation Center of Chonbuk National University,
567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do 54896, Korea

Abstract >> A fluorinated-sulfonated, hydrophobic-hydrophilic copolymer was planed subsequently synthesized using typical nucleophilic substitution polycondensation reaction. A novel AB and ABA (or BAB) block copolymers were synthesized using sBCPSBP (sulfonated 4,4'-bis[4-chlorophenyl)sulfonyl]-1,1'-biphenyl), DHN (1,5-dihydroxynaphthalene), DFBP (decafluorobiphenyl) and HFIP (4,4'-hexafluoroisopropylidenediphenol). All block copolymers were easily cast and made into clear films. The structure and synthesized copolymers and corresponding membranes were analyzed using GPC (gel permeation chromatography), ¹H-NMR (¹H nuclear magnetic resonance) and FT-IR (Fourier transform infrared). TGA (Thermogravimetric analysis) and DSC (differential scanning calorimetry) analysis showed that the prepared membranes were thermally stable, so that elevated temperature fuel cell operation would be possible. Hydrophobic/hydrophilic phase separation and clear ionic aggregate block morphology was confirmed in both triblock and diblock copolymer in AFM (atomic force microscopy), which may be highly related to their proton transport ability. A sulfonated BAB triblock copolymer membrane with an ion-exchange capacity (IEC) of 0.6 meq/g has a maximum ion conductivity of 40.3 mS/cm at 90°C and 100% relative humidity.

Key words : PEMFC(고분자 전해질막 연료전지), Polymer electrolyte membranes(고분자 전해질 막), Block copolymer(블록 공중합체), Thermal analysis(열 분석), Ion conductivity(이온 전도도)

1. 서 론

고분자 전해질 막 연료전지(polymer electrolyte membranes fuel cell, PEMFC)는 화석연료가 아닌 청정에너지원인 수소가 가지고 있는 화학에너지를 직접 전

기 및 열에너지로 전환할 수 있고, 물이 유일하게 반응 생성물로 배출되기 때문에 공해물질을 유발하지 않는다. 기존의 내연기관보다 높은 발전효율, 낮은 소음, 자유로운 이동성 등의 장점을 가지고 있기 때문에 미래 청정에너지 변환장치로 각광을 받고 있다. PEMFC의 주요 요소는 고분자 전해질 막(PEM)과 전극(anode, cathode), 그리고 분리판(separator)으로 구성되어 있으며, 음극과 양극 전극 사이에 PEM을 접합

[†]Corresponding author : canutech@hanmail.net

Received : 2016.12.11 in revised form : 2016.12.20 Accepted : 2016.12.30

Copyright © 2016 KHNES

시킨 고분자 전해질 막-전극 접합체(membrane electrode assembly, MEA) 형태로 사용된다. 이온전도성 고분자 전해질 막으로서, 1960년대 초에 미국 듀폰사는 과불소계 수소이온교환막인 Nafion을 개발하였고, 현재까지 연료전지용 이온교환막으로 사용되어오고 있다¹⁻⁶⁾.

연료전지에 사용되는 고분자막은 양이온 교환 막으로서 수소이온 전도성과 동시에 화학적, 열적, 기계적 및 전기화학적 안정성을 가지고 있어야 한다^{7,8)}. 이러한 과불소계 고분자막의 결점을 보완하기 위하여 방향족계 고분자에 카르복실기, 술폰산기 등을 도입한 고분자 전해질 막이 연구되고 있다. 그 예로서, 술폰화된 폴리아릴렌에테르 술폰(sPAES), 술폰화된 폴리이미드(sPI), 술폰화된 폴리테트라에테르 케톤(sPEEK) 등이 있다⁹⁻¹¹⁾. 특히, 폴리아릴렌에테르계 고분자(sPAES)는 연료전지용 수소이온 교환 막을 형성하는 물질로서 사용될 수 있으며, 술폰화된 폴리아릴렌에테르계 고분자를 사용할 수 있으며 열적, 화학적 안정성이 우수하여 많은 분야에 응용이 가능한 고분자이다¹²⁻¹⁵⁾.

불소화되고 술폰화된 고분자 전해질들은 좋은 소수성 거동, 산화제와 자유라디칼에 대한 우수한 저항성, 높은 기계적 강도와 치수 안정성을 포함하는 인상적인 성질들을 제공하는 동안에 합리적인 양성자 전도도를 나타낼 수 있다. 또한, 사슬들의 불소화된 그물망은 셀 저항이 거의 없으며 아주 내구성이 좋은 MEA (membrane electrode assembly)를 제조하기 위해 Nafion과 같은 바인더와 함께 PEM (polymer electrolyte membranes)의 적합성을 향상시키는데 도움을 준다. Wiles et al. 등은¹⁶⁾ 부분 불소화된 술폰화된 폴리아릴렌 이써 설펜 공중합체의 중합과 특징을 조사하였다. 그들은 물 흡수 및 IEC (ion-exchange capacity) 값들이 발수성(water repelling property) 때문에 플루오르화 단위의 비율에 따라 감소한다는 것을 발견했다. 그러나 온도에 의존하는 양성자 전도도는 온도가 30°C에서 80°C로 변화함에 따라 증가된다. Badami et al. 등은¹⁷⁾ 연결자(linkager)로서 hexa-

fluorobenzene (HFB) / decafluorobiphenyl (DFBP)와 함께 술폰화된 폴리아릴렌 이써 설펜 다중블록 공중합체를 디자인하여 제조하여, PEFC의 전해질로 사용했다. 그들은 DFBP 연결체가 HFB 연결체보다 더 좋은 상 분리를 나타낸 결과로, 그 블록 공중합체가 유연성의 감소함과 동시에 강도 및 양성자 전도도가 증가한다고 발표하였다. 덧붙여서, 그것은 보다 더 불소형 표면을 나타내어, 표면 형태의 상당한 변화를 주어 수분 흡착의 증가를 이끈다고 하였다. Kim et al. 등은¹⁸⁾ 소수성 불소화된 방향족 골격과 친수성 폴리 술폰산 결사슬을 포함하는 빗살 형태의 공중합체를 제조하여 그들의 특성을 조사하였다. 이들 막은 0.5 M의 메탄올 농도와 350 mA/cm²의 전류 밀도에서 145 mW/cm²의 최고 전력밀도를 보여주었다.

본 연구에서는 우선 sBCSPBP과 DHN으로 친수성 올리고머를 합성하고 DFBP 및 HFIP을 사용하여 소수성 올리고머를 합성한다. 또한 친수성과 소수성 고분자를 비율별로 조절하여 반응시킴으로써 방향족 디블록 친수성-소수성(A-B) 공중합체와 트리블록 소수성-친수성-소수성(A-B-A) 또는 친수성-소수성-친수성(B-A-B)공중합체인을 합성한다. 계속하여 제조된 디블록 또는 트리블록 공중합체인의 주요 물리적 특성을 조사하고 각각의 고분자 전해질의 막으로서의 특성을 연구하고자한다.

2. 실험

2.1 시약

4,4'-Bis[(4-chlorophenyl)sulfonyl]-1,1'-biphenyl (BCSPBP), 1,5-dihydroxynaphthalene (DHN) and decafluorobiphenyl (DFBP), 4,4'-hexafluoroisopropylidenediphenol (HFIP), N,N-dimethylacetamide (DMAc), dimethyl sulfoxide (DMSO), tetrahydrofuran (THF), 톨루엔은 Sigma-Aldrich 사에서 구입하였으며, 술폰화된 4,4'-bis[(4-

chlorophenyl)sulfonyl]- 1,1'-biphenyl (sBCPSBP)은 합성하여 사용하였다^{15,19}. N,N-Dimethylformamide (DMF, 99.0%), 무수 탄산칼륨(K_2CO_3)은 삼전화학에서 구입하였으며 반응 전 50°C에서 15시간 동안 진공건조 후 수분을 제거하고 사용하였다.

2.2 고분자 합성

2.1.1 소수성 올리고머 합성 1 (A)

HFIP (5.40 g, 15.93 mmol), DFBP (5.9 g, 17.52 mmol), K_2CO_3 (4.84 g, 35 mmol)에 톨루엔 25 mL, DMAc 20 mL를 넣은 다음, 질소 가스 조건하에서 마그네틱 교반기 및 Dean-Stark 트랩이 구비된 2구 둥근바닥 플라스크에 넣었다. 그런 다음 교반 속도를 300 rpm을 유지하며, 120°C에서 8시간 충분히 용해한 후, 160°C에서 12시간 탈수반응을 수행 후 톨루엔을 제거하고 180°C에서 36시간 동안 온도를 유지하여 술폰화된 점도가 생긴 물질을 확인하여 반응을 멈추었다. 메탄올 : 아세톤 : 물 (6:1:1, 1 L)의 혼합용매를 사용하여 결정화하여 얻은 분말을 감압 상태에서 필터 하였으며, 80°C에서 28시간 진공상태에서 건조하여 소수성 올리고머 1 (A)을 얻었다: FT-IR (KBr, cm^{-1}) 1650, 1485 (C=C), 1071 (Ar-O-Ar), 981; 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ 7.38.

2.1.2 친수성 올리고머 합성 2 (B)

sBCPSBP (6.76 g, 8.80 mmol), DHN (1.55 g, 9.68 mmol), K_2CO_3 (1.97 g, 14.3 mmol)에 톨루엔 25 mL, DMAc 25 mL를 넣은 다음, 질소 가스 조건하에서 마그네틱 교반기 및 Dean-Stark 트랩이 구비된 2구 둥근바닥 플라스크 안에 넣었다. 그런 다음 교반 속도를 300 rpm을 유지하며, 120°C에서 15시간 충분히 용해한 후 160°C에서 12시간 탈수반응을 수행 후, 톨루엔을 제거하고 180°C에서 48시간 동안 온도를 유지하여 술폰화된 점도가 생긴 물질을 확인하여 반

응을 멈추었다. 메탄올 : 아세톤 : 물 (8:1:1, 1 L)의 혼합용매를 사용하여 결정화하여 얻은 분말을 감압 상태에서 걸렀으며, 80°C에서 28시간 진공 건조하여 나트탈렌을 포함하고 SO_3H 가 함유된 탄화수소기반 친수성 올리고머 2 (B)을 얻었다: FT-IR (KBr, cm^{-1}) 1485 (C=C), 1020 (S(=O) $_2$), 1174 (O=S=O), 1071 (Ar-O-Ar), 881 (S-O); 1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ 8.60 (2H), 8.46 (2H), 8.38 (2H), 8.10 (2H), 7.99 (2H), 7.69 (2H), 7.60~6.89 (6H).

2.1.3 A-B-A, A-B, B-A-B 블록공중합체 3~5 합성

디블록공중합체 또는 트리블록 공중합체 3-5은 소수성올리고머 1 (A)와 친수성올리고머 2 (B)을 합성한 후 다음과 같은 일반적인 방법으로 합성하였다. 소수성올리고머 1 (A) (3.33 g, 5.46×10^{-2} mmol), 친수성 올리고머 2 (B) (0.84 g, 2.34×10^{-2} mmol), K_2CO_3 (0.15 g, 1.09 mmol)에 톨루엔 15 mL, DMAc 15 mL를 넣은 다음, 질소 가스 조건하에서 마그네틱 교반기 및 Dean-Stark 트랩이 구비된 2구 둥근바닥 플라스크에 넣었다. 그런 다음, 교반 속도를 300 rpm을 유지하며, 120°C에서 4시간 충분히 용해한 후, 160°C에서 6시간 탈수반응을 수행 후 톨루엔을 제거하고, 180°C에서 16시간 동안 온도를 유지하여 술폰화된 점도가 생긴 물질을 확인하여 반응을 멈추었다. 메탄올 : 아세톤 : 물 (6:1:1, 1 L)의 혼합용매를 사용하여 결정화하여 얻은 분말을 감압 상태에서 걸렀으며, 80°C에서 28시간 진공상태에서 건조하여 A-B-A 형태의 트리블록공중합체 3 (3.2 g, 수율 78 %)을 얻었다. 덧붙여서 위와 같은 방법을 적용하여 소수성 올리고머와 친수성올리고머의 함량을 조절하여 A-B 형태의 디블록공중합체 4와 B-A-B형태의 트리블록 공중합체 5을 합성하였다.

트리블록 공중합체 3 (ABA): FT-IR (film, cm^{-1}) 3450, 3072, 2963, 1486, 1400, 1171, 1084, 1072, 1028, 1003, 982, 969, 953, 928, 825, 724, 704, 615;

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6) δ 8.39, 8.27, 8.18, 8.03, 7.90, 7.53, 7.45~7.33 (6H), 7.27 (8H)

디블록공 중합체 **4** (AB): FT-IR (film, cm^{-1}) 3451, 3074, 2963, 1632, 1590, 1506, 1487, 1466, 1398, 1308, 1206, 1173, 1156, 1115, 1072, 1028, 1004, 982, 969, 953, 929, 824, 794, 724, 703, 685, 616; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6) δ 8.39, 8.27, 8.18, 8.03, 7.90, 7.53, 7.45~7.33 (6H), 7.27 (8H)

트리블록 공중합체 **5** (BAB): FT-IR (film, cm^{-1}) 3462, 3071, 2963, 1632, 1589, 1537, 1507, 1486, 1398, 1306, 1207, 1172, 1157, 1118, 1072, 1027, 1004, 982, 969, 953, 929, 820, 792, 724, 703, 685, 618; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6) δ 8.39, 8.27, 8.18, 8.03, 7.90, 7.53, 7.45~7.33 (6H), 7.27 (8H).

2.1.4 술폰화되지 않은 대조군 블록공중합체(control)의 합성

대조군 공중합체(control)는 술폰화가 되지 않은 BCPSBP와 DHN로 설폰화되지 않은 올리고머를 합성하고, HFIP와 DFBP로 소수성올리고머를 합성하여, 디블록 공중합체 4의 합성방법과 일련의 생성물 회수방법을 같은 절차를 따라 A-B형태의 대조군의 디블록 공중합체(control)을 합성하였다 FT-IR (film, cm^{-1}) 3332, 2899, 1607, 1482, 1401, 1323, 1228, 1169, 1110 1066, 982, 930, 825, 722, 704, 618; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6) δ 8.05~7.10 (18H), 7.16 (8H).

2.3 막 제조 및 산 처리

모든 막은 단순한 용액 제막 기술을 사용해서 제조된다. 이를 위해, 디 블록(AB) 및 트리 블록(ABA 또는 BAB)의 공중합체는 원하는 시간 동안 60°C 에서 마그네틱 교반을 통해 DMF용액에서 용해된다. 투명한 고분자 용액을 유리 접시에 부어 제막하여, 12시간 동안 80°C 에서 건조하였다. 막의 평가를 위

한 전처리 과정은 먼저 막을 깨끗하게 한 다음, 막을 활성화시키고 술폰화된 SO_3Na 를 SO_3H 로 치환하기 위해 각각 1.0 M H_2O_2 과 1.0 M H_2SO_4 으로 막을 80°C 에서 2시간씩 각각 가열하였다.

2.4 측정

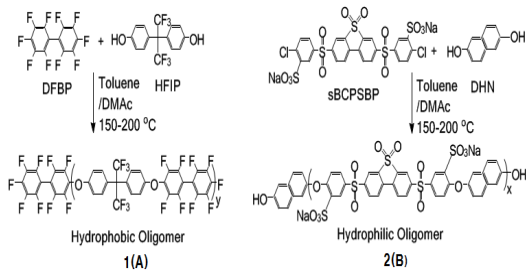
$^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 JNM-ECA 600 instrument (JEOL Ltd)를 사용하였는데, 이때 고분자 시료를 DMSO-d_6 용액에 용해시켜 실온에서 측정하였다. Fourier transform infrared (FT-IR) 스펙트럼은 Nicolet Impact 400 FT-IR spectrometer를 사용하여 측정하여, 주로 고분자의 술폰산 그룹 등의 작용기들을 확인하였다. Gel permeation chromatography (GPC)는 Tosoh Corporation (HLC-8320 GPC)을 사용하여 평균분자량을 측정하였다. 열 중량분석(TGA)는 TA Instruments Thermal Analysis System사의 Q50을 사용하였고, 이때 시료는 10 mg 이하로 사용하였으며 질소 분위기 중 실온에서 800°C 까지 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 속도로 상승하면서 온도에 따른 시료의 무게 감소를 측정하였다. 이온전도도는 전해질 막을 $2.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$ 크기로 만들고 Bakk Tech conductivity test cell을 사용하여 PGZ 301 Dynamic EIS Voltammeter와 함께 측정하였다. 모든 고분자 전해질 막은 100% 기습조건에서 30°C , 60°C 및 90°C 로 온도조건을 변화시키며 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 소수성고분자, 친수성고분자, 디블록(AB) 및 트리블록 (ABA 또는 BAB) 공중합체 합성과 막 제조

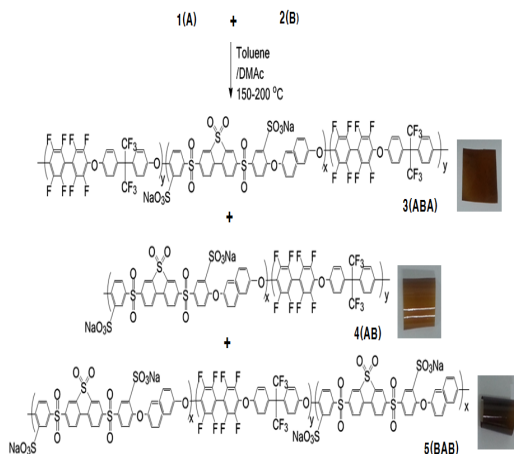
Scheme 1에 제시한 바와 같이 HFIP와 DFBP을 이용하여 말단이 불소원자를 포함하는 소수성올리고머 **1** (A)을 합성하고, sBCPSBP와 DHN을 이용하여 말단에 OH를 포함하는 친수성올리고머 **2** (B)를 친

행성 방향족 치환반응을 이용하여 합성하였다.



Scheme 1 Synthesis of hydrophilic oligomer 1 (A) and hydrophobic 2 (B)

디블록 (AB) 및 트리블록(ABA 또는 BAB) 공중합체는 위에서 얻은 소수성 올리고머 1 (A)와 친수성 올리고머 2 (B)를 이용하여 동일한 일반적인 고분자반응으로 합성하였다. 트리블럭 및 디블럭 공중합체(3, 4, 5)의 공중합반응을 위해 소수성 올리고머 1 (A) ($M_w = 19,300$)와 친수성 올리고머 2 (B) ($M_w = 22,700$)의 몰비를 조절하였는데, 트리블럭 공중합체 3 (ABA)은 2 : 1 몰 비율, 디블럭 공중합체 4 (AB)은 1:1몰 비율, 또 다른 트리블럭 공중합체 5 (BAB)은 1:2의 몰 비율에 의해서 조절하였다. Table 1에 나타내었듯이 소수성 올리고머 1와 친수성 올리고머 2 각



Scheme 2 Synthesis and membranes of triblock 3 (ABA), diblock 4 (AB) and triblock 5 (BAB)

각의 몰비에 해당되는 질량과 탄산칼륨, 15 mL DMAC 및 15 mL 톨루엔을 마그네틱 교반기 및 Dean-Stark 트랩이 구비된 2구 둥근바닥 플라스크에 넣었다. 이후 140°C에서 6시간 탈수반응을 수행 후, 톨루엔을 제거하고 180°C에서 16시간 동안 온도를 유지하여 점도가 있는 고분자 물질이 생성됨을 확인한 다음, 일련의 생성물 회수 절차를 거쳐 흰색분말 고체를 얻었다.

이때 소수성 올리고머와 친수성 올리고머 분말은 반응시키기 전에 각각 100°C에서 24시간 동안 건조한 것을 사용하였다. Scheme 2에서 제조된 고분자 물질은 100 중량부를 3차 증류수, 메탄올 그리고 아세톤이 1:8:1의 부피비로 혼합된 혼합용매 300 중량부에 첨가하고 12시간 동안 300 rpm으로 교반한 다음 3시간 동안 방치하여 침전물을 얻고, 이 침전물을 80°C에서 2시간 동안 건조하였다. 건조한 침전물 10 wt%을 DMSO 용매 90 wt%에 용해시킨 후 24시간 동안 300 rpm으로 교반하여 용액을 얻었다. 위 용액을 유리기판에 붓고 80°C 오븐에서 24시간 동안 건조하여 트리블럭(ABA, BAB)공중합체의 막과 디블럭(AB)공중합체의 막을 각각 제조하였다.

제조된 블록 공중합체막의 분자량은 GPC 측정에 의해 평가하였다. 40°C에서 DMF 용매를 사용하여 GPC를 측정하였으며, 그 데이터를 Table 1에 요약하였다. 친수성 올리고머의 최대평균분자량(M_{max})은 22,700

Table 1 Molar ratio and molecular weight distribution(M_n , M_w , M_z and PDI) of the polymers

Polymer	Molar ratio ^a	M_n [g mol ⁻¹]	M_w [g mol ⁻¹]	M_z [g mol ⁻¹]	M_w/M_n (PDI)
Hydrophobic	10:0	3,700	19,300	51,200	5.1
Hydrophilic	0:10	10,900	22,700	43,800	2.0
Control	-	7,600	15,000	25,300	1.9
3	2:1	9,400	32,800	138,000	3.4
4	1:1	16,400	53,600	243,000	3.2
5	1:2	12,500	79,100	438,000	6.3

^aHydrophobic : Hydrophilic segments

Table 2 Solubility of 3, 4 and 5^{a)}

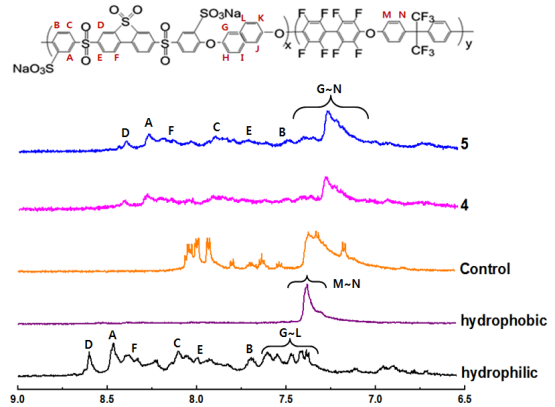
Solvent	3(ABA)	4(AB)	5(BAB)
DMSO	++	++	++
DMAC	++	+	+
NMP	++	+	+
DMF	±	±	+
Acetone	-	-	-
Methanol	-	-	-
D.I Water	-	-	-

^{a)}(++) Very soluble, (+) soluble, (±) partially soluble, (-) not soluble (at 50°C)

g mol^{-1} 이며, 소수성올리고머 평균분자량은 $19,300 \text{ g mol}^{-1}$ 이며, 트리블럭 및 디블럭 공중합체 (3, 4, 5)의 평균분자량은 각각 $32,800 \text{ g mol}^{-1}$, $53,600 \text{ g mol}^{-1}$, $79,100 \text{ g mol}^{-1}$ 이었다. 제조한 블록 공중합체 3, 4 및 5에 대한 PDI (M_w/M_n) 값은 각각 3.4, 3.2 및 6.3이었다.

각 고분자들에 용해도는 10 mL 용매에 10 mg에 고분자를 50°C에서 용해시켜 측정하였다. 결과적으로 모든 디블럭 (AB) 및 트리블럭 (ABA 또는 BAB) 공중합체는 물, 메탄올, 에탄올과 같은 양성자성 용매에는 용해되지 않았으며, DMF에는 부분적으로 용해되었다. 그리고 DMAc, DMSO, NMP와 같은 몇몇 극성 비 양성자성 용매에는 용해되었다(Table 2).

방향족 치환반응으로 합성한 소수성올리고머 1 (A), 친수성올리고머 2 (B), 대조군(control), 트리블럭공중합체 3 (ABA), 디블럭 공중합체 4 (AB), 트리블럭공중합체 5 (BAB)의 구조분석은 ¹H-NMR 스펙트럼으로 확인하였다(Fig. 1). 이들 분석의 결과는 실험부분에 제공되었다. 합성된 트리블럭 및 디블럭 공중합체들의 화학 구조는 용매로써 DMSO-d₆을 사용하여 ¹H-NMR 분광학을 통해 분석하였다. 소수성올리고머는 7.2~7.4 ppm 사이의 신호들을 나타낸다. 반면에 친수성 설폰화된 올리고머의 ¹H-NMR 공명은 H_A~H_F 양성자에 기인하는 7.6~8.6 ppm 범위의 낮은 장의 신호들을 보여주고 6.6~7.3 ppm 범위의 높은 장의 신호들은 H_G~H_L 양성자에 해당된다. 친수성올

**Fig. 1** ¹H-NMR of hydrophilic, hydrophobic, control, 4 and 5

리고머에서 보이는 다른 작은 세기의 신호들은 반복단위체 관점에서 말단 방향족 고리 양성자와 관련이 있다. 디블럭(AB)과 트리블럭(BAB) 공중합체(4, 5)는 8.40~7.50 ppm 범위의 낮은 장의 신호들은 설폰화된 친수성의 양성자를 나타내고 7.50~7.0 ppm 범위의 높은 장의 신호들은 소수성과 친수성의 양성자로 확인함으로써 블록공중합체의 구조를 확인하였다.

FT-IR 스펙트럼은 유기분자의 기능기들을 확인할 수 있는 분석법이다.²⁰⁾ FT-IR 스펙트럼에서 방향족기의 C=C 신축진동에서 발생하는 1482~1507과 1589~1607 cm^{-1} 두 개의 피크가 모든 스펙트럼에서 관찰되었다. 강한 대칭성 술폰 그룹 (O=S=O)은 1172 cm^{-1} 근방에서 발견됨을 확인하였다. SO₃H기의 성공적인 도입은 모든 막에서 보여주는 1027 및 약 1072 cm^{-1} ~1069 cm^{-1} 에 의해 확인되었으며, 이는 각각 대칭 및 비대칭 신축 진동 모드에 의한 피크로 확인되었다. 대조군 공중합체 (control), 트리블럭 공중합체 3 (ABA), 디블럭공중합체 4 (AB), 트리블럭 공중합체 5 (BAB)막들의 술폰산 및 술폰기의 FT-IR 피크를 Table 3에 열거 하였다. 이러한 결과는 SO₃H기가 폴리머 골격에 성공적으로 치환되었다는 것을 의미하고 있다.

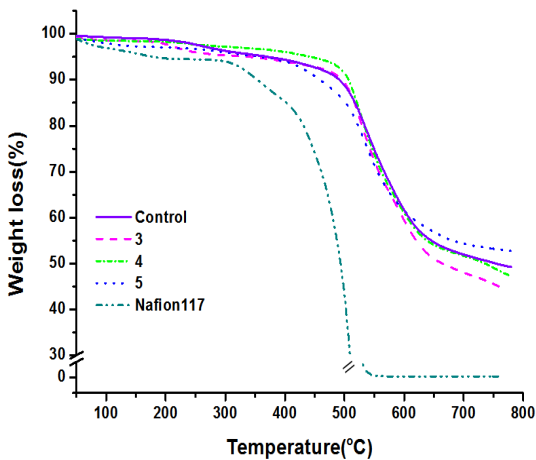
디블럭(AB) 및 트리블럭(ABA 또는 BAB) 공중합체 막들의 TGA 양상은 각각 1단계~3단계 무게 손실

Table 3 FT-IR, T_g and T_d of control, 3, 4 and 5

Membrane	Wave number (cm^{-1})		T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_d ($^{\circ}\text{C}$)	
	SO_3	SO_2		5%	10%
Control	-/1066	1169	229.8	360	458
3	1028/1072	1171	174.8	341	496
4	1028/1072	1173	188.7	444	507
5	1028/1072	1172	194.5	360	459

을 보여주었다(Fig. 2). (i) 30~230 $^{\circ}\text{C}$ 에서, (ii) 240~450 $^{\circ}\text{C}$ 에서, 그리고 (iii) 500 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서. 앞선 두 개는 물 분자들의 탈착과 술폰산기(SO_3H) 잔여물의 붕괴 때문에 생기는 무게손실이고, 세 번째는 고분자의 방향족고리 골격의 붕괴에 따른 결과이다.²¹⁾ 디블록(AB) 막은 트리블록(ABA 또는 BAB) 공중합체막들에 비해 지연된 무게감소를 드러냈다. 이는 디블록(AB)형태의 공중합체의 열적안정성을 효과적으로 향상시킴을 알 수 있다. 800 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서, 트리블록 5 (BAB) 및 디블록 4 (AB) 시료는 47.3% 그리고 52.7% 값을 나타낸 반면, 트리블록 3 (ABA) 시료는 최대 56.1%의 무게감소를 보여주었다. Nafion-117 막은 400 $^{\circ}\text{C}$ 범위 이상에서 주 골격의 분해가 나타났다.

유리전이 온도는 일반적으로 연료전지의 운전 범위를 결정하는 지표로 사용할 수 있다. DSC를 이용하여 유리전이온도(T_g)를 측정하였는데, 측정범위는

**Fig. 2** TGA images of control, 3, 4, 5 and Nafion-117**Table 4** Water uptake, ion exchange capacity (IEC), and ion conductivity of the polymers

Membrane	Water uptake (%) (60 $^{\circ}\text{C}$)	IEC ^(b) (meq g^{-1})	Ion conductivity ^(c) (mS cm^{-1})		
			30 $^{\circ}\text{C}$	60 $^{\circ}\text{C}$	90 $^{\circ}\text{C}$
Control	0	0	0	0	0
3	10	0.3	7.6	9.4	13.9
4	12	0.4	11.3	14.5	23.2
5	15	0.6	15.5	18.3	40.3
Nafion-117	25	0.9	57	90	130

10~300 $^{\circ}\text{C}$ 로 하였다. 측정결과를 보면 술폰산 그룹이 증가할수록 T_g 값도 증가하고 있음을 확인하였다(Table 3). 이는 술폰화도 증가에 따른 수소결합에 의한 분자간 상호작용을 높이기 때문에 T_g 가 증가하는 것으로 예상할 수 있다.

합성된 고분자막의 산화안정도 측정을 위해 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 Fenton's 시약(2 ppm의 FeSO_4 가 포함된 3% H_2O_2)에서 고분자막 조각을 넣어 측정하였다. 모든 고분자막들은 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 48시간 이상 동안에 용해되지 않은 것을 확인하였다. Nafion-117 역시 높은 안정도를 나타내었다.

함수량(water uptake)는 술폰산기 함량의 함수로 인해 물을 머금는 정도를 수치화 한 것이다. 제조한 전해질 막은 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 진공상태에서 건조한 뒤, 완전 건조된 전해질 막의 질량(W_{dry})을 측정하고 증류수 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 동안 잠근 뒤, 꺼내어 표면의 증류수를 닦아내고 젖어있는 전해질 막의 질량(W_{wet})을 측정한다.

이 수치는 아래의 식을 이용하여 수치화하였고 Table 4에 나타내었다. 계산된 측정치는 트리블록공중합체 3 (ABA)은 10 wt%, 디블록 공중합체 4 (AB)은 12 wt%, 트리블록 공중합체 5 (BAB)은 15 wt%로 얻어졌다. 단, W_{dry} 및 W_{wet} 는 각각 건조시킨 막 및 물로 포화된 막의 무게를 나타낸다.^{22,23)}

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

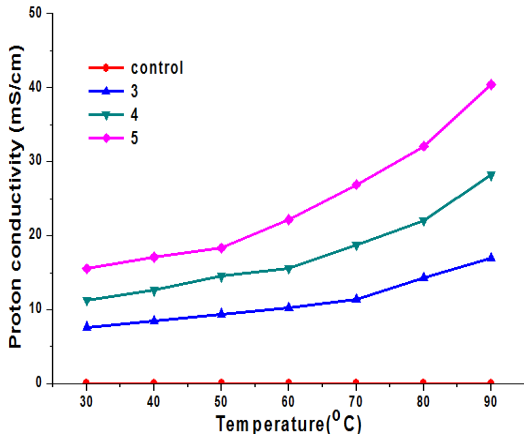


Fig. 3 Ion conductivity of control, 3, 4 and 5

이온 교환능(IEC)은 고분자 막에 이온 교환과 관련 있는 술폰화 정도에 대한 척도이다. 이것은 막에 이온의 교환량을 알려주는 것이다. 측정된 값을 Table 4에 나타내었다. 측정된 결과를 보면 친수성 올리고머의 비율이 증가함에 따라서 이온 교환능도 함께 증가한다. 이는 이온 교환능은 함수율과 관계가 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 이온전도도는 전해질 막을 2.5 cm × 0.5 cm로 만든 뒤 100% 가슴에서 30°C, 60°C 및 90°C로 온도를 변화시키면서 측정한다. 아래의 식을 사용하여 이온전도도 값을 얻었다. 여기서, σ 은 이온전도도를 나타내고, L은 측정 전극 사이의 길이(cm), R은 저항(Ω)이고, W는 막의 너비(cm), T는 두께(cm)를 나타낸다^{22,23}).

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

이온 전도도 값은 친수성 올리고머 함량과 온도가 증가할수록 증가하는 경향을 확인하였으며, 90°C 온도 및 100% 상대습도 조건에서 트리블록공중합체 3 (ABA)은 13.9 mS cm⁻¹, 디블록공중합체 4 (AB)은 23.2 mS cm⁻¹, 트리블록공중합체 5 (BAB)은 40.3 mS cm⁻¹를 나타내었다. 이는 멤브레인 내의 수분함

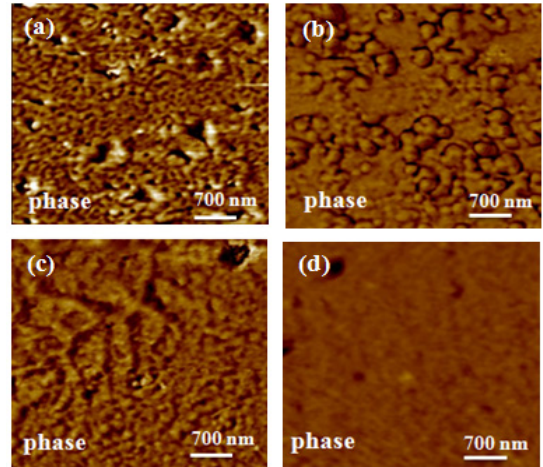


Fig. 4 AFM images of (a) 3, (b) 4, (c) 5 and (d) Nafion-117

량과 이온교환능이 이온전도도에 직접적인 영향을 준다는 것을 보여주고 있다.

디블록(AB) 및 트리블록(ABA 또는 BAB) 공중합체막들의 세포막의 형태학적 특성은 100 %RH 조건에서 TM-AFM 관찰을 통해서 조사하였다(Fig. 4). AFM 상 이미지에서 관찰되는 밝고 어두운 영역은 제조된 막의 나노 상 분리의 존재를 암시한다. 막의 친수성과 소수성 영역은 각각 어둡고 밝은 영역으로 표시된다.

Fig. 4에서 IEC = 0.3 meq g⁻¹인 트리블록 3 (ABA) 막은 시야에 걸쳐 작은 클러스터 친수성을 나타내었다. IEC = 0.6 meq g⁻¹인 트리블록 5 (BAB) 막의 페이 이미지 이미지 크기의 친수성 나노채널이 높은 친수성과 소수성부분간의 상 분리를 나타냄을 분명하게 확인된다. 친수성 이온 클러스터의 효과적인 형성을 통해 잘 연결된 나노채널은 효과적으로 양성자의 전도를 허용하게 한다. 작은 나노 채널의 형성은 보다 지속적이고 응집력 소수성 매트릭스를 허용한다. 소수성 및 친수성 도메인 간의 나노 상분리 구조에 의해 형성된 양이온 채널은 또한 대응하는 멤브레인의 높은 이온 전도도 값을 갖게 한다.

4. 결 론

본 연구는 연료전지에 대응되는 멤브레인의 물성 향상을 위한 연구로, 친핵성방향족 치환반응을 이용하여 sBCPSBP과 DHN을 출발물질로 하여 친수성 올리고머를 합성하였고, DFBP, HFIP을 출발물질로 하여 소수성올리고머를 합성하였다. 소수성과 친수성의 물비를 변화시킴으로써, 디블록(AB) 및 트리블록(ABA 또는 BAB) 공중합체를 합성하였다. 모든 블록공중합체는 쉽게 제막할 수 있었으며, 아래와 같은 특징을 갖는 투명한 막을 얻을 수 있었다.

- 1) 제조한 고분자막의 구조분석은 NMR, IR, GPC를 사용하여 실시하였고, TGA, XRD, 흡수율, 막의 두께, 이온전도도, AFM을 사용하여 특성을 분석하였다.
- 2) TGA, DSC를 통하여 열분석을 실시하였는데 좋은 열안정성과 산화안정성을 보여 주었다.
- 3) 흡수율, 이온 교환능 및 양이온전도도는 친수성이 증가함에 따라 증가함을 보였다.
- 4) AFM 관찰에 의한 형태학적 연구는 중요한 친수성과 소수성 상분리를 보여주었다.
- 5) 막의 양성자 전도도 값은 IEC 및 온도에 따라 증가했다. 트리블록(BAB)공중합체 (IEC = 0.96 meq g⁻¹)는 90°C 온도 및 100% 상대습도 조건에서 가장 높은 양성자 전도도 (40.3 mS cm⁻¹)를 나타내었다.
- 6) 친수성부분과 소수성부분의 2:1의 비율 혼합물을 갖는 트리블록공중합체 5 (BAB)의 사용은 상분리를 향상시키고 나노채널을 생성할 수 있는 반면에, 중합체 골격에 국한된 술폰산기는 기계적 성질을 조절하고 우수한 양성자 전도도를 나타낼 수 있었다.
- 7) 본 연구방법에서 다양한 종류로 제조된 막은 양성자 교환막의 가공성과 양성자 전도성을 향상시

킬 수 있었다. 본 연구진은 현재 양성자 전도성을 향상시키기 위한 다양한 종류의 블록공중합체를 합성하여 제조한 막에 대한 연구를 진행하고 있다.

후 기

본 논문은 전북테크노파크의 출연금으로 수행한 “15년도 산학연 핵심기술개발사업”의 일환(Grants No. 20150930-C1-033)으로 수행되었습니다.

References

1. W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, “Handbook of fuel cells”, Wiley, 2003.
2. V. Ramani, H. R. Kunz, J. M. Fenton, “Investigation of Nafion/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation”, J. Membr. Sci., 232, 2004, p. 31-44.
3. D. J. Connolly, W. F. Gresham, US Patent 3 282 875, 1966.
4. C. Heitner-Wirguin, “Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications”, J. Membr. Sci., 120, 1996, p. 1-33.
5. Q. Li, R. He, Q. O. Jensen, N. J. Bjerrum, “Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100°C”, Chem. Mater, 15, 2003, p. 4896-4915.
6. K. A. Mauritz, R. B. Moore, “State of understanding of Nafion”, Chem. Rev., 104, 2004, p. 4535-4586.
7. M. Rikukawa, K. Sanui, “Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers”, Prog. Polym. Sci., 25, 2000, p. 1463-1502.
8. J. A. Kerres, “Development of ionomer membranes for fuel cells”, J. Membr. Sci., 185, 2001, p. 3-27.
9. S. Mochizuki, A. L. Zydney, “Theoretical analysis of pore size distribution effects on membrane transport”, J. Membr. Sci., 82(3), 1993, p. 211-228.
10. F. Schonberger, M. Hein, J. Kerres, “Preparation

- and characterisation of sulfonated partially fluorinated statistical poly(arylene ether sulfone)s and their blends with PBI”, *Solid State Ionics*, 178, 2007, p. 547-554.
11. B. Smitha, S. Sridhar, A. A. Khan, “Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications-a review”, *J. Membr. Sci.*, 259, 2005, p. 10-26.
 12. J. Wootthikanokkhan, N. Seeponkai, “Methanol permeability and properties of DMFC membranes based on sulfonated PEEK/PVDF blends”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 102, 2006, p. 5941-5947.
 13. M. Rikukawa, K. Sanui, “Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers”, *Polym. Sci.*, 25, 2000, p. 1463-1502.
 14. N. Y. Arnett, W. L. Harrison, A. S. B. Adami, A. Roy, O. Lane, F. Cromer, L. Dong, J. E. McGrath, “Hydrocarbon and partially fluorinated sulfonated copolymer blends as functional membranes for proton exchange membrane fuel cells”, *J. Power Sources*, 172, 2007, p. 20-29.
 15. D. J. Yoo, S. H. Hyun, A. R. Kim, G. G. Kumar and K. S. Nahm, “Novel sulfonated poly (arylene biphenylsulfone ether) copolymers containing bisphenylsulfonyl biphenyl moiety: structural, thermal, electrochemical and morphological characteristics”, *Polym. Int.*, 60, 2011, p. 80-92.
 16. K. B. Wiles, C. M. de Diego, J. Abajo, J. E. McGrath, “Directly copolymerized partially fluorinated disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymers for PEM fuel cell systems: Synthesis, fabrication and characterization of membranes and membrane - electrode assemblies for fuel cell applications”, *J. Membr. Sci.*, 294, 2007, p. 22-29.
 17. A. S. Badami, O. Lane, H. S. Lee, A. Roy, J. E. McGrath, “Fundamental investigations of the effect of the linkage group on the behavior of hydrophilic-hydrophobic poly(arylene ether sulfone) multiblock copolymers for proton exchange membrane fuel cells”. *J. Membr. Sci.*, 333, 2009, 1-11.
 18. D. S. Kim, Y. S. Kim, M. D. Guiver, J. Ding, B. S. Pivovar, “Highly fluorinated comb-shaped copolymer as proton exchange membranes (PEMs): Fuel cell performance”, *J. Power Sources*, 182, 2008, p. 100-105.
 19. A. R. Kim, M. Vinothkannan, D. J. Yoo, “Sulfonated-fluorinated copolymer blending membranes containing SPEEK for use as the electrolyte in polymer electrolyte fuel cells (PEFC)”, *Int. J. Hydrogen Energy*, in press, DOI 10.1016/j.ijhydene.2016.11.161
 20. P. Ernő, “Structure determination of organic compounds: Tables of spectral data”, E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, 3rd completely revised and enlarged English edition, Springer, Berlin, 2000, p. 245-312.
 21. Y. Chikasige, Y. Chikyu, K. Miyatake, M. Watanabe, “Poly(arylene ether) ionomers containing sulfofluorenyl groups for fuel cell applications”, *Macromolecules*, 38, 2005, p. 7121-7126.
 22. G. Kumar, A. R. Kim, K. S. Nahm, D. J. Yoo, R. Elizabeth, “High ion and lower molecular transport of the poly vinylidene fluoride-hexa fluoro propylene hybrid membranes for the high temperature and lower humidity direct methanol fuel cell applications”, *J. Power Sources*, 195, 2010, p. 5922-5928.
 23. R. W. Kopitzke, C. A. Linkous, H. R. Anderson, G. L. Nelson, “Conductivity and water uptake of aromatic-based proton exchange membrane electrolytes”, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 2000, p. 1677-1681.