

비스페닐프로판 단위를 갖는 연료전지 전해질용 블록공중합체/나노실리카 복합막 제조 및 특성

김 애 란[†]

캔유택 연구개발센터

Preparation and Characterization of Block Copolymer Containing Bisphenyl Propane Unit and Nanosilica Composite Membrane for Fuel Cell Electrolyte Application

AE RHAN KIM[†]

R&D Center for CANUTECH, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju 54896, Korea

[†]Corresponding author :
canutech@hanmail.net

Received 30 March, 2017

Revised 17 April, 2017

Accepted 30 April, 2017

Abstract >> A proton-conducting bisphenylpropaned sulfonated fluorinated blockcopolymer (BPSFBC) was synthesized. Five kinds of polymer electrolyte composite membranes were prepared by incorporating silica (SiO₂) with various weight ratio. And their characteristics were investigated by FT-IR (fourier transform infrared), ¹H-NMR (¹H nuclear magnetic resonance), TGA (thermogravimetric analysis), water uptake, FE-SEM (field emission scanning electron microscopes), and ion conductivity properties. The water uptake and ion conductivity were increased until 9 wt% SiO₂, and then decreased. The maximum proton conductivity equal to 52 mS cm⁻¹ was measured for the BPSFBC/SiO₂-9 composite membrane at 90°C and 100% relative humidity. From the measured results, it is distinct that the manufactured composite membrane BPSFBC/SiO₂-9 can be considered as a polymer membrane suitable for a fuel cell electrolyte

Key words : PEMFC(고분자 전해질막 연료전지), Silica(실리카, SiO₂), Composite membrane(복합 막), Ion conductivity(이온전도도)

1. 서 론

높은 에너지 효율, 낮은 환경영향 및 유연한 적용성으로 인해 기존의 화석연료시스템에 대한 유망한 대안으로 양성자 전도성 고분자막을 가진 양성자

교환막 연료전지(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)를 제공한다. 일반적으로 PEMFC에서 사용되는 양성자 전도성 막은 듀폰 회사의 nafion으로 대표되는 과불소설폰산(perfluorosulfonic acid, PFSA) 고분자막으로 수화된 상태에서의 높은 양성

자 전도성으로 인하여 우수한 전기화학적 성질, 내약품성을 가진다^{1,2)}. 그러나 낮은 수화도에서 낮은 전도도와 고가의 재료는 연료전지 응용 측면에서 장애가 되고 있으며, 이를 극복하기 위하여 두 가지 측면에서 연구가 수행되고 있다³⁾. 하나는 다양한 기계적 및 전기적 특성, 장기안정성, 고효율을 갖는 저가의 폴리이미드⁴⁾, 폴리케톤⁵⁾, 폴리(프탈라지논)^{6,7)} 및 폴리술폰^{8,9)} 등이 연구되었으며, 다른 하나는 고유한 성질을 가진 물질을 만들 수 있는 유기 및 무기 도메인 사이의 나노 크기 계면을 갖는 유기-무기 복합재료¹⁰⁻¹³⁾ 등이 연구되었다.

고분자/실리카 복합재료를 제조하는 간단한 방법은 폴리머에 실리카를 직접 혼합하는 것이다. 일반적인 고분자와 표면에 수산화기가 풍부하여 친수성을 갖는 실리카의 브렌딩을 통한 복합 전해질 제조법이 보고되었다¹⁰⁻¹³⁾. 물리적 상호작용을 기반으로 표면 개질은 일반적으로 계면활성제 또는 실리카 입자의 표면에 흡착된 고분자에 의해 구현되었다. 계면활성제 처리의 원리는 정전기적 상호작용에 의해 실리카 표면에 계면 활성제의 극성기에 우선적으로 흡착된다. 고분자의 실리카 나노복합재료를 통한 초 친수성 표면의 제조를 위한 연구가 발표되었는데 실리카에 대한 초 친수성 표면은 높은 안정성을 강조하였다¹¹⁾. 최근 고분자/실리카 유기/무기 나노복합재료 하이브리드 고분자 막을 250°C까지 열적으로 안정하고 160°C 및 상대습도 실온에서 10⁻⁴ S/cm 프로톤 전도성의 특성을 가지는 연구가 발표되었다¹²⁾.

본 연구에서는 친핵성 방향족 축합반응으로 합성한 비스페닐프로판 단위를 갖는 술폰화 불소화 블록코폴리머(BPSFBC)¹⁴⁾를 이용하여 활성이 뛰어나고 표면에 수산기가 풍부하여 친수성을 갖고 다른 물질과 잘 용해되는 경향이 있어 결합이 용이한 실리카를 직접 혼합하여 고분자와 실리카의 혼합을 통한 BPSFBC/SiO₂-x 복합 막 들을 제작하여 구조, 양성자 전도도, 물함습율, 열안정성, 표면 이미지 분석 등으로 그의 특성을 연구하고자 한다.

2. 실험

2.1 시약

4,4'-Bis[(4-chlorophenyl)sulfonyl]-1,1'-biphenyl (BCPSBP), decafluorobiphenyl (DFBP), bisphenol-A (BPA), N,N-dimethylacetamide (DMAc), dimethylsulfoxide (DMSO), tetrahydrofuran (THF), toluene, silica (SiO₂, 0.007 μm)은 Sigma - Aldrich사에서 구입하였으며, 술폰화된 4,4'-bis[(4-chlorophenyl) sulfonyl]-1,1'-biphenyl (sBCPSBP)¹⁴⁾과 비스페닐프로판 단위를 갖는 술폰화 불소화된 블록공중합체(BPSFBC)¹⁴⁾는 합성하여 사용하였다.

2.2 BPSFBC/SiO₂-x 복합 막 제조

sBCPSBP (5.39 g, 7.00 mmol)와 BPA (1.76 g, 7.70 mmol)를 이용하여 친핵성 방향족 치환반응으로 친수성 올리고머를 합성하였고 BPA (2.84 g, 12.0 mmol)와 DFBP (4.40 g, 13.2 mmol)를 이용하여 소수성올리고머를 합성하였다. 합성한 친수성 올리고머(0.94 g, 4.00 × 10⁻² mmol)와 소수성올리고머(1.15 g, 4.00 × 10⁻² mmol)를 1:1의 몰 비율로 반응시켜 친핵성 방향족 축합반응으로 비스페닐프로판 단위를 갖는 술폰화 불소화된 블록공중합체(BPSFBC)를 합성하였다¹⁴⁾. 합성한 BPSFBC 0.2 g 5 중량 % 용액을 형성하기 위해 DMSO에 용해시킨 후 80°C에서 36시간 동안 교반한 다음 깨끗한 유리판 위에 캐스팅하여 80°C에서 12시간 동안 진공 오븐에서 건조시켜 BPSFBC 막을 얻었다. 나트륨 형태의 막은 1 M 황산으로 산성화한 후 다시 진공오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 산성화된 BPSFBC 필름은 5 중량 % 용액을 형성하기 위해 DMSO에 용해하고, 이어서 증량비(3%, 6%, 9%, 12%, 15%)로 맞게 실리카(SiO₂, 0.007 μm)를 추가한 후 70°C에서 12시간 동안 교반하였다. 용액을 깨끗한 유리 접시에 캐스팅하고, 이어서 필름을 얻은 후, 15시간 80°C에서 1 M 황산으로

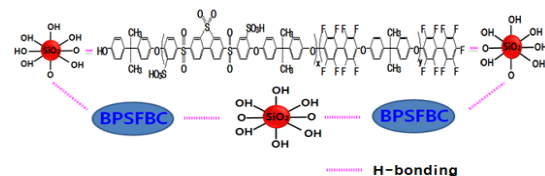
처리하였다. 충분히 3차 증류수로 세척한 후, 필름을 80°C에서 24시간 동안 건조하여 BPSFBC/SiO₂-3, BPSFBC/SiO₂-6, BPSFBC/SiO₂-9, BPSFBC/SiO₂-12, BPSFBC/SiO₂-15 복합 막들을 제조하였다. BPSFBC/SiO₂-9: FT-IR (film, cm⁻¹) 3509, 3061, 3038, 2968, 2875, 1649, 1586, 1534, 1501, 1483, 1401, 1389, 1364, 1309, 1261, 1243, 1206, 1169, 1149, 1117, 1069, 1028, 1013, 1001, 977, 896, 883, 812, 724, 710, 683 ; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ 8.40~7.43 (Ar-H), 7.42~6.50 (Ar-H), 1.71~1.38 (-CH₃).

2.3 측정

¹H-NMR 스펙트럼으로 JNM-ECA 600 instrument (JEOL Ltd)를 사용하였다. Fourier transform infrared (FT-IR) 스펙트럼으로 Nicolet Impact 400 FT-IR spectrometer를 사용하였다. TGA 스펙트럼으로 TA Instruments Thermal Analysis System사의 Q50을 사용하였고, 양이온 전도성 테스트는 Bekk-tech사의 4개의 프로브 Teflon 셀과 SCI-Tech사의 컴퓨터 프로그램 및 기기를 사용하였다. FE-SEM은 독일 Carl Zeiss사의 SUPRA 40VP를 사용하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Scheme 1에서 BPSFBC에 실리카를 중량비에 따라 첨가함으로써 BPSFBC/SiO₂-x 복합 막을 제조하여 다음과 같은 특성을 얻었다.



Scheme 1. Structure of BPSFBC/SiO₂-x

합성한 고분자와 실리카의 브렌딩을 통한 BPSFBC/SiO₂-x 복합 막은 투명하고 황갈색의 색상을 갖고 지름이 8 cm이고 두께가 약 50~90 μm로 얻어졌다.

모든 BPSFBC/SiO₂-x 복합 막의 FT-IR 스펙트럼에서 방향족기의 C = C 신축 진동에서 발생하는 1,483과 1,586 cm⁻¹ 두 개의 피크가 모든 스펙트럼에 보여 주었다. 강한 대칭성 설폰 기(O=S=O)는 1,169 cm⁻¹와 SO₃H 기의 성공적인 도입은 1,069 cm⁻¹과 1028 cm⁻¹에 의해 확인되었으며, 각각 대칭 및 비대칭 신축 진동 모드 확인되었다. ¹H-NMR 스펙트럼은 DMSO-d₆으로 측정하였고 8.40~7.43 ppm 범위에서 술폰화된 친수성의 방향족 양성자와 7.42~6.50 ppm 범위에서 친수성과 소수성의 방향족 양성자를 확인하였으며 1.71~1.38 ppm에서 비스페닐프로판의 지방족 양성자를 확인하였다. BPSFBC 고분자막과 실리카의 중량비에 따라 첨가한 BPSFBC/SiO₂-x 복합 막의 FT-IR과 ¹H-NMR 패턴은 미세한 특성이 약간의 차이를 입증하였다.

Fig. 1은 실리카, BPSFBC 고분자막 및 BPSFBC/SiO₂-x 복합 막의 열 중량 분석을 순수한 질소 조건 하에서 5°C/분의 가열속도로 수행하여 측정된 결과이다. 순수 고분자 막보다 복합 막은 전반적으로 더 빠른 질량손실을 보여주었다. 50~250°C, 250~350°C 그리고 450~600°C 사이의 질량 감소는 각각 물, 술폰산기 및 주 사슬의 분해에 의한 것으로 예측된다¹⁵⁾.

순수한 실리카의 경우 760°C까지 중요한 무게 감소를 보이지 않았다. 제조된 막의 5% 무게 감량은 BPSFBC 고분자막의 475°C에서 관찰되는 반면,

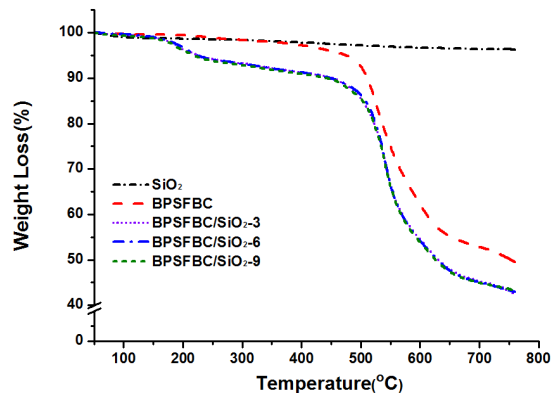


Fig. 1. TGA of samples of SiO₂, BPSFBC, BPSFBC/SiO₂-3, BPSFBC/SiO₂-6, and BPSFBC/SiO₂-9

BPSFBC/SiO₂-3, BPSFBC/SiO₂-6, BPSFBC/SiO₂-9은 219°C, 224°C 및 228°C에서 각각 확인되었다. 실리카로 제조된 복합 막은 흡착된 물 분자의 제거와 실리카의 표면 수산화기에서 응축수가 제거되어 200~250°C 상승하는 동안 무게 손실이 관찰되었다. 10% 무게감량은 BPSFBC, BPSFBC/SiO₂-3, BPSFBC/SiO₂-6, BPSFBC/SiO₂-9는 각각 511°C, 442°C, 449°C 및 454°C에서 각각 확인되었으며 이는 술폰산기와 중합체의 주 사슬 감량으로 확인되었다. 또한 760°C의 온도에서 손실된 무게감량은 BPSFBC, BPSFBC/SiO₂-3, BPSFBC/SiO₂-6, BPSFBC/SiO₂-9는 50.5%, 56.7%, 57.1% 및 57.4%로 확인되었다. 즉 합성한 복합막은 순수고분자막보다 더 빠른 질량손실과 더 많은 무게 감량을 보여주었으나 전반적으로 연료전지 작동온도에 적합한 열적 안정함을 나타내었다.

함수량(water uptake)이란 술폰산기와 실리카 함량의 함수에 의해 물을 머금은 정도를 수치로 나타낸 것이다. 만들어진 전해질 막은 150°C에서 24시간 동안 진공상태에서 건조한 후, 완전 건조된 전해질 막의 질량(W_{dry})을 측정하고 80°C의 증류수에서 3시간 동안 담근 뒤 꺼내어 표면의 증류수를 닦고 젖어있는 전해질 막의 질량(W_{wet})을 측정한다. 이 수치는 아래의 식을 이용하여 수치로 나타내었고, 계산된 측정치로 BPSFBC는 10.8 wt%, BPSFBC/SiO₂-3은 12.5 wt%, BPSFBC/SiO₂-9는 14.8 wt%, BPSFBC/SiO₂-15는 9.2 wt%로 얻어졌다. 여기서 W_{dry}와 W_{wet}은 각각 건조된 막과 물로 포화된 막의 무게를 의미한다¹⁶⁻¹⁷⁾.

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

즉 복합 막의 함수율은 실리카의 중량비가 증가함에 따라 증가하다가 어떤 농도 이상에서는 감소함을 관찰하였다.

이온전도도는 전해질 막을 2.5 cm × 0.5 cm로 만든 후 100% 가습 상황에서 30°C, 60°C 및 90°C로 온도를 변화시키며 측정한다. 아래의 식을 이용하여 이온전도도를 얻었다. 여기서, σ 은 이온전도도를 나타내며, L은 측정 전극사이의 길이(cm), R은 저항

(Ω), W는 막의 너비(cm)이고, T는 두께(cm)를 나타낸다¹⁶⁻¹⁷⁾.

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

Fig. 2은 BPSFBC 고분자막 및 BPSFBC/SiO₂-x 복합 막의 온도에 따른 이온전도도를 그래프를 나타내었다. 실리카가 없는 순수한 고분자 BPSFBC는 이온전도도 값이 30°C, 60°C 및 90°C의 각각의 온도에서 18, 28 및 41 mS cm⁻¹이었고, BPSFBC/SiO₂-3은 각각의 온도에서 20, 30 및 45 mS cm⁻¹이었고, BPSFBC/SiO₂-9는 각각의 온도에서 21, 38 및 52 mS cm⁻¹

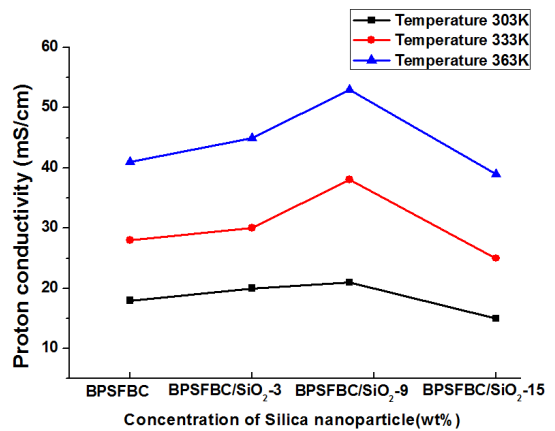


Fig. 2. Ion conductivity of membranes of BPSFBC, BPSFBC/SiO₂-3, BPSFBC/SiO₂-9, and BPSFBC/SiO₂-15 under 100% RH condition

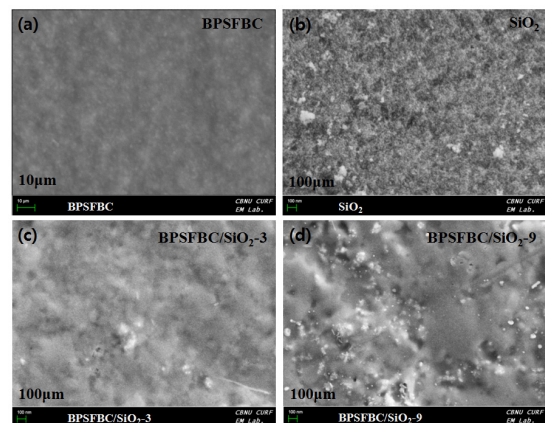


Fig. 3. FE-SEM surface images of membranes of (a) BPSFBC, (b) SiO₂, (c) BPSFBC/SiO₂-3, (d) BPSFBC/SiO₂-9

이었고, BPSFBC/SiO₂-15은 각각의 온도에서 15, 25 및 39 mS cm⁻¹의 특성이 나타났다. 즉 복합 막의 양이온 전도도는 실리카 농도가 9 wt%일 때 이온전도도 값이 최대값을 보인 반면, 농도가 더 증가한 15 wt%일 때 이온전도도 값이 다시 감소함을 확인하였다. 이는 산-염기 개념으로 설명이 가능하다. 즉, 실리카는 약한산으로 간주된다. 그래서 실리카는 수소결합으로 상호작용을 하게 된다.

Fig. 3 스펙트럼은 (a) BPSFBC막, (b) SiO₂, (c) BPSFBC/SiO₂-3, 및 (d) BPSFBC/SiO₂-9 복합 막의 FE-SEM 표면 이미지에서 BPSFBC 공중합체는 자연에서 부분적으로 친수성이며 SiO₂는 자연에서 친수성이다. 따라서 BPSFBC/SiO₂-x 복합 막은 BPSFBC와 SiO₂ 두 부분은 물리적으로 서로를 끌어와 결국 잘 혼합되어 평평하고 매끄러운 상이 관찰되었다.

4. 결론

본 연구에서는 친핵성 방향족 축합반응으로 합성한 비스페닐프로판 단위를 포함한 블록공중합체(BPSFBC)에 실리카를 중량비에 따라 첨가함으로써 BPSFBC/SiO₂-x 복합 막을 제조하여 FT-NMR, ¹H-NMR, TGA, water uptake, FE-SEM, 양이온 전도도 등으로 그 특성을 연구하였다. 특히 열분석을 통해 복합 막은 전반적으로 순수고분자보다 더 빠른 질량손실을 보여주었다. 고분자 전해질 막에서 중요한 역할을 하는 이온전도도는 실리카의 중량비가 증가함에 따라 증가하여 BPSFBC/SiO₂-9 복합 막에서 30°C, 60°C 및 90°C 각각의 온도 및 100% 상대습도 조건에서 약 21, 38 및 52 mS cm⁻¹ 최대값을 확인하였다. FE-SEM 표면 이미지를 통해 복합 막은 BPSFBC와 SiO₂ 두 부분이 수소결합 상호작용으로 잘 혼합되어 매끄러운 상을 확인하였다.

후 기

본 논문은 중소기업청에서 지원하는 2013년도 기술개발사업(No. S2136752)으로 수행되었다.

References

1. M. A. Smit, A. L. Ocampo, M. A. Espinosa-Medina, and P. J. Sebastián, "A modified nafion membrane with in situ polymerized polypyrrole for the direct methanol fuel cell", *J. Power Sources*, Vol. 124, 2003, pp. 59-64.
2. M. K. Song, Y. T. Kim, J. M. Fenton, H. R. Kunz, and H. W. Rhee, "Chemically-modified nafion/poly(vinylidene fluoride) blend ionomers for proton exchange membrane fuel cells", *J. Power Sources*, Vol. 117, 2003, pp. 14-21.
3. Q. Guo, P. N. Pintauro, H. Tang, and S. O'Connor, "Sulfonated and crosslinked polyphosphazene-based proton-exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, Vol. 154, 1999, pp. 175-181.
4. N. Cornet, G. Beaudoin, and G. Gebel, "Influence of the structure of sulfonated polyimide membranes on transport properties", *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 22, 2001, pp. 681-687.
5. M. Gil, X. Ji, X. Li, H. Na, J. E. Hampsey, and Y. Lu, "Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications", *J. Membr. Sci.*, Vol. 234, 2004, pp. 75-81.
6. Y. Gao, G. P. Robertson, M. D. Guiver, X. G. Jian, S. D. Mikhailenko, K. P. Wang, and S. Kaliaguine, "Sulfonation of poly(phthalazinones) with fuming sulfuric acid mixtures for proton exchange membrane materials", *J. Membr. Sci.*, Vol. 227, 2003, pp. 39-50.
7. Y. Gao, G. P. Robertson, M. D. Guiver, and X. Jian, "Synthesis and characterization of sulfonated poly(phthalazinone ether ketone) for proton exchange membrane materials", *J. Polym. Sci., Part A, Gen. Pap.*, Vol. 41, 2003, pp. 497-507.
8. G. Xiao, G. Sun, D. Yan, P. Zhu, and P. Tao, "Synthesis of sulfonated poly(phthalazinone ether sulfone)s by direct polymerization", *Polymer*, Vol. 43, 2002, pp. 5335-5339.
9. F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, "Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, Vol. 197, 2002, pp. 231-242.
10. D. Bikiaris, V. Karavelidis, and G. Karayannidis, "A new approach to prepare poly(ethylene terephthalate)/silica nanocomposites with increased molecular weight and fully adjustable branching or crosslinking by SSP", *Macromol. Rapid Commun.*, Vol. 27, 2006, pp. 1199-1205.
11. H. Dong, P. Ye, M. Zhong, J. Pietrasik, R. Drumright, and K. Matyjaszewski, "Superhydrophilic surfaces via polymer-SiO₂ nanocomposites", *Langmuir*, Vol. 26, No. 19, 2010, pp. 15567-15573.
12. I. Honma, S. Nomura, and H. Nakajima, "Protonic con-

- ducting organic/inorganic nano composites for polymer electrolyte membrane”, *J. Membr. Sci.*, Vol. 185, No. 1, 2001, pp. 83-94.
13. J. T Park, K. J. Lee, M. S. Kang, Y. S. Kang, and J. H. Kim, “Nanocomposite polymer electrolytes containing silica nano particles: comparison between poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide) dimethyl ether”, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 106, 2007, pp. 4083-4090.
 14. A. R. Kim, M. Vinothkannan, and 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*, Vol. 42, 2017, pp. 4349-4365.
 15. Y. Chikasige, Y. Chikyu, K. Miyatake, and M. Watanabe, “Poly(arylene ether) ionomers containing sulfofluorenyl groups for fuel cell applications”, *Macromolecules*, Vol. 38, 2005, pp. 7121-7126.
 16. R. W. Kopitzke, C. A. Linkous, H. R. Anderson, and G. L. Nelson, “Conductivity and water uptake of aromatic-based proton exchange membrane electrolytes”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 147, 2000, pp. 1677-1681.
 17. G. Kumar, A. R. Kim, K. S. Nahm, D. J. Yoo, and R. Elizabeth, “High ion and lower molecular transportation of the poly vinylidene fluoride-hexafluoropropylene hybrid membranes for the high temperature and lower humidity direct methanol fuel cell applications”, *J. Power Sources*, Vol. 195, 2010, pp. 5922-5928.