

술평화된 비스(4-플루오로페닐) 페닐포스핀옥사이드를 포함한 연료전지용 고분자 전해질막의 합성과 특성분석

유은실* · 남기석* · 유동진*^{***,†}

*전북대학교 대학원, 공과대학교 에너지저장·변환공학과, 연료전지 시스템 전주기 R&D
고급트랙 사업단, 수소연료전지센터, **전북대학교 생명과학과,
(2016년 11월 21일 접수, 2016년 12월 15일 수정, 2016년 12월 19일 채택)

Synthesis and characterization of polymer electrolyte membrane for fuel cell including sulfonated bis (4-fluorophenyl) phenylphosphine oxide

Eun Sil Yoo*, Kee Suk Nahm*, Dong Jin Yoo^{***,†}

*Graduate school, Department of Energy Storage · Conversion Engineering, Hydrogen & Fuel
Cell Research Center, Chonbuk National University, Jeonju-si, Jeollabuk-do 54896, Korea

**Department of Life Science, Chonbuk National University, Jeonju-si, Jeollabuk-do 54896, Korea

(Received 21 November 2016, Revised 15 December 2016, Accepted 19 December 2016)

요 약

본 연구는 연료전지용 고분자 전해질 막의 성능 향상에 관한 것으로서 연료전지를 구동하기 위해 요구되는 전해질 막의 특성에 대하여 연구하였다. Bis(4-fluorophenyl)phenyl phosphine oxide를 발연 황산을 이용하여 양이온(H⁺)을 전도할 수 있는 술평산기를 치환시켜 주었다. 친수성 올리고머와 소수성 올리고머를 각각 합성하고, 블록 공중합체는 친수성 올리고머와 소수성 올리고머를 방향족 친핵성 치환반응에 의해 제조하였다. 블록 공중합체의 구조 및 술평화도(DS)는 ¹H-NMR, 겔 침투 크로마토그래피(GPC) 분석에 의해 확인하였다. 열적 안정성은 열중량 분석(TGA)을 통해 확인하였으며, 본 연구에서 제조한 블록 코폴리머는 200℃ 이상의 온도 조건에서 내열성을 나타내었다. 또한, 이온전도성은 연료전지 전해질 막으로서의 성능을 증명하기 위해 이온전도도 시험을 수행하였다. 제조한 막은 온도가 증가할수록 발달된 이온클러스터의 영향으로 최대 58 mS/cm의 이온전도성을 보였다. 블록 코폴리머의 미세 상 분리의 특성은 AFM분석을 통해 확인하였다.

주요어 : 연료전지, 고분자 전해질 막, bis(4-fluorophenyl)phenyl phosphine oxide, 블록코폴리머

Abstract - This study relates to a polymer electrolyte membrane for improved performance fuel cell, were researched with respect to properties required for driving a fuel cell. The bis(4-fluorophenyl)phenyl phosphine oxide was sulfonated using fuming sulfuric acid. Synthetic hydrophilic oligomer and the hydrophobic oligomer and the block copolymers were prepared via aromatic nucleophilic substitution polycondensation. A block copolymer structure and degree of sulfonation was analyzed by ¹H-NMR and gel permeation chromatography(GPC) analysis. Thermal stability was confirmed by thermogravimetric analysis(TGA), block copolymer was stable at high temperature(>200℃), The ion conductivity was measured in order to demonstrate the performance of fuel cell. Synthesis membrane was the increase of temperature was improved conductivity up to 58 mS/cm due to the influence of the developed ion clusters. The phase separation of the polymer was observed to make AFM analysis.

[†]To whom corresponding should be addressed.

Tel : 063-270-3608 E-mail : djyoo@jbnu.ac.kr

Key words : Fuel cell, polymer electrolyte membrane, bis(4-fluorophenyl)phenyl phosphine oxide, block copolymer

1. 서론

현재 에너지의 생산은 주로 화석연료에 집중되어 있다. 하지만 화석연료는 보유량이 유한하고 생산되는 국가도 한정적이다. 이러한 에너지 소비 성향은 미래 생태 환경에 대기오염과 기후변화라는 부정적인 영향을 미칠 것이라고 예상된다. 때문에 우리는 미래에 사용될 에너지원의 수급문제와 친환경적인 에너지를 생산하고 소비하는 기술의 개발이 시급하다.

연료전지는 공급된 연료의 화학반응에 의해 직접적으로 에너지를 발생시키는 장치이며, 수소와 산소를 사용하여 물과 폐열 및 전기에너지가 생성된다. 내연기관에서 발생하는 대기오염물질을 50% 이상 감량할 수 있기 때문에 차세대 청정에너지 발생 시스템으로 주목받고 있다. 또한, 메탄올, 알코올, 바이오가스 등을 연료로 사용할 수 있어서 연료가 다양하다는 장점이 있다.

연료전지는 전해질 및 작동온도에 따라서 종류를 구분하는 것이 일반적이거나 작동원리는 모두 동일하다. 전해질의 종류 따라서 연료전지는 크게 고분자 전해질형 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC), 직접 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell, DMFC), 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC), 알칼리 연료전지(alkaline fuel cell, AFC), 용융 탄산염 연료전지(molten carbonate fuel cell, MCFC), 인산형 연료전지(phosphoric acid fuel cell, PAFC) 등으로 분류된다.

고분자 전해질 막은 고분자 주 사슬에 양이온 교환능력이 있는 술포산(sulfonic acid) 기가 결합된 구조를 가진 전해질 막이 주로 사용되고 있다. DuPont 사에서 개발한 퍼플루오르술포산(perfluorosulfonic acid)계 전해질 막이 대표적이며, 당량 무게에 따라서 Nafion[®] 212, Nafion[®] 115, Nafion[®] 117이라는 상업명으로 이용되고 있다. 이외에도 Gore막, Flemion막, Aciplx막 등이 주로 사용되고 있다. 위와 같은 과불소계 전해질 막은 포화수분 함량일 때 0.1 S/cm 이상의 높은 이온전도도를 나타내며, 수명이 60,000시간 이상으로 길다는 장점이 있다. 하지만 연료전지 구동 온도가 90℃

이상의 고온으로 올라가게 되면 막의 탈수현상으로 인하여 이온전도도가 급격히 하락하는 문제점이 있다. 또한 제조 단가가 고가이고 제조공정과 술포화 과정이 환경적으로 문제가 있다고 밝혀졌다[1,2].

불소계 고분자 전해질막의 문제점을 보완하기 위한 대체 막으로서 탄화 수소계 고분자 전해질막의 연구는 활발히 진행되고 있다. 탄화 수소계 고분자 전해질막은 엔지니어링 플라스틱을 기반으로 하며 불소 원자를 포함하지 않기 때문에 메탄올이나 산소에 의한 연료 투과성이 적고 재활용과 소각이 용이하다는 장점이 있다. 대표적으로 PS(poly sulfone), PEEK(poly ether ether ketone), PBI(polybenzimidazole), PI(polyimide) 등의 고분자가 쓰인다. 이들은 친전자성 술포화 반응이 수월하게 일어나므로 술포산기와 같은 극성기를 치환하여 수소 이온전도성을 갖도록 한다. 산화제는 sulfuric acid, chlorosulfuric acid, trimethylsilylchlorosulfonate 등이 주로 이용되며, 술포산기의 포함은 고분자의 전해질막의 내열성에 영향을 미치지만 탄화 수소계 고분자 주 사슬을 기본적으로 내열성으로 인하여 400℃ 가량의 작동온도에서 열적 안정성을 보인다. 고분자 전해질 막을 연료전지에 이용하고, 상업화하기 위해서는 다양한 요구 조건이 필요하다. 화학적 내구성과 기계적 강도가 우수해야 하고 연료나 공기가 전해질막을 투과하지 않아야 한다. 우수한 이온전도도를 구현해야 하고, 탈수 시에는 이온전도도가 급격히 떨어지므로 탈수에 대한 저항이 있어야 한다 [3,4].

본 연구에서는 과 불소계 고분자 전해질막의 결점을 보완하기 위하여 술포화된 bis(4-fluorophenyl)phenyl phosphine oxide(BFPPO)를 포함한 고분자 전해질 막을 제조하여 이의 특성 연구를 실시하였다. 즉, 먼저 친수성 올리고머와 소수성 올리고머를 각각 합성한 후 연결자로 decafluorobiphenyl(DFBP)를 사용하여 블록 코폴리머를 합성하였다. 제조한 블록 코폴리머는 구조분석, 열적 안정성, 이온전도도 등을 측정해서, 고분자 전해질 막으로서의 성능을 평가하였다.

2. 실험

2-1. 시약

Bis(4-fluorophenyl)phenyl phosphine oxide(BFPPO), 4,4'-dihydroxybenzophenone(DHBP, 98% Alfa Aeser Inc.), bis(4-chlorophenyl)sulfone(BCPS, 99% Alfa Aeser Inc.), decafluorobiphenyl(DFBP, 99% Sigma-Aldrich Inc.), 발연황산(fuming sulfuric acid, 30% Sigma-Aldrich Inc.), 톨루엔(anhydrous, 99% Sigma-Aldrich Inc.), N,N-dimethylacetamide(anhydrous, 99% Sigma-Aldrich Inc.), 탄산칼륨(K₂CO₃, potassium carbonate, anhydrous, SamChun Chemical Inc.), 염화나트륨(NaCl, anhydrous, 99.5% SamChun Chemical Inc.), 수산화나트륨(NaOH, DaeJung Chemical Inc.), dimethyl sulfoxide(DMSO, DaeJung Chemical Inc.) 그리고 3차 증류수를 실험에 사용하였다.

2-2. 술폰화된 BFPPO(sBFPPO)의 합성

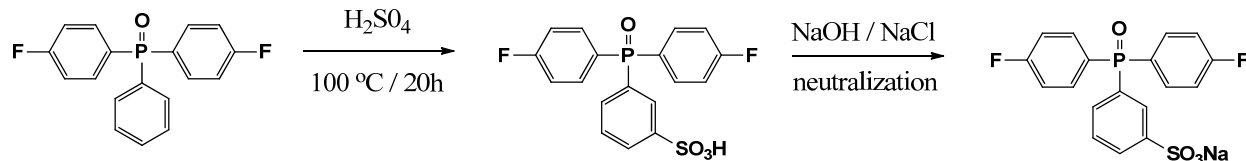
Bis(4-fluorophenyl)phenyl phosphine oxide(BFPPO) 10 g에 발연 황산을 20 mL 가하여 100 °C에서 20

시간 동안 술폰화 반응을 하였다. 혼합물은 냉각한 뒤 pH 7로 중화시키기 위하여 적당량의 수산화나트륨을 가해주었다. 중화된 혼합물에 메탄올을 부어 과량의 황산나트륨을 제거하고, 회전감압농축기(rotary vacuum evaporator)로 용매를 완전히 증발시켜서 농축시킨 뒤 술폰화된 단량체(sulfonated bis(4-fluorophenyl) phenyl phosphine oxide)를 회수하였다[5].

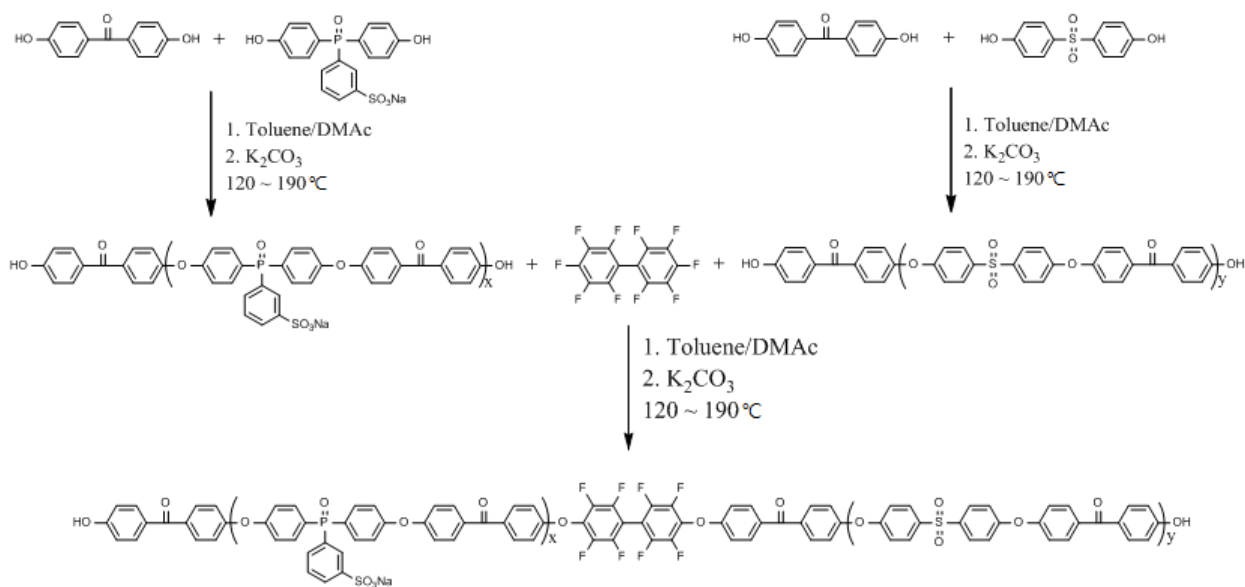
2-3. 친수성 올리고머와 소수성 올리고머의 합성

Sulfonated bis(4-fluorophenyl)phenyl phosphine oxide(sBFPPO, 5 g, 15.9 mmol), 4,4'-dihydroxybenzophenone(DHBP, 3.74 g, 17.49 mmol), 탄산칼슘(K₂CO₃, 4.8 g, 34.9 mmol) 그리고 DMAc(15 mL), 톨루엔(20 mL)을 둥근 플라스크에 첨가하여 친수성 올리고머를 제조했다. 단-스타크 트랩(Dean-Stark trap)과 교반기를 설치하여 180 °C에서 반응 시킨 후, 혼합 용매(메탄올/아세톤/3차 증류수, 6:1:1, v/v/v)로 재결정화하여 고체를 회수하였다; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ 8.48 (1H), 8.31-8.1 (3H), 8.8 (4H), 7.76-7.5 (12H).

소수성 올리고머는 bis(4-chlorophenyl)sulfone(BCPS,



Scheme 1. 술폰화된 모노머(sBFPPO)의 합성



Scheme 2. sBFPPO를 포함한 블록 코폴리머의 합성

4 g, 13.9 mmol), 4,4'-dihydroxybenzophenone(DHBP, 3.2 g, 15.3 mmol), 탄산칼슘(K₂CO₃, 4.2 g, 30.5 mmol) 그리고 DMAc(20 mL), 톨루엔(20 mL)을 가하여 친수성 올리고머와 동일한 공정으로 합성하였다. ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ 8.58 (4H), 8.3 (4H), 7.83 (2H), 7.8 (4H), 7.66 (4H).

2-4. 블록 코폴리머의 합성

블록 코폴리머의 합성은 친수성 올리고머(3 g, 0.23 mmol), 소수성 올리고머(3.8 g, 0.23 mmol), 탄산칼륨(K₂CO₃, 0.08 g, 0.55 mmol)과 decafluorobiphenyl (DFBP)을 첨가하고 반응 용매인 톨루엔 20 mL와 DMAc 25 mL를 주입하여 올리고머의 합성 방법과 동일한 공정으로 합성하였다; ¹H-NMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ 8.59-8.4 (4H), 8.37 (4H), 8.25-7.97 (6H), 7.93 (2H), 7.8 (4H), 7.75-7.3 (12H).

2-4. 막의 제조

합성한 블록 코폴리머는 DMSO 용매에 10 wt%로 완전히 용해시킨 뒤 얇은 유리판에 붓고 80°C 진공 오븐에서 건조하였다. 건조된 고분자 막은 유리판으로부터 분리하여 90°C 1 M의 황산(H₂SO₄) 용액에 3시간 동안 담근 뒤, 90°C 3차 증류수에서 1시간 동안 표면에 남아있는 과량의 황산을 씻어주어 염 형태의 작용기를 산 형태로 치환하였다.

2-5. 핵 자기 공명 분광법(¹H-NMR)

합성한 올리고머와 블록 코폴리머의 합성 여부를 확인하기 위한 수단으로 구조 분석을 수행하였다. 핵 자기 공명 분광 스펙트라는 JNM-EX600 instrument (JEOL Ltd.)를 이용하여 측정하였다.

2-6. 열 중량 분석법(TGA)

제조한 고분자 전해질 막의 열적 안정성은 thermal analysis system(Q50, TA instrument)를 사용하여 실시하였다. 시료는 100°C 오븐에 건조하여 표면의 수분을 완전히 증발시킨 상태로 측정하였다. 5 mg 이내로 시편을 제작하여 상온부터 800°C까지 10 °C/min의 승온 속도로 온도에 따른 시료의 무게 변화를 관찰하였다.

2-7. 이온 전도도(Ion conductivity)

이온전도도를 확인하기 위해서 전해질막을 3 cm x

0.5 cm로 자른 뒤 90°C 1 M의 황산(H₂SO₄) 용액에 한 시간 동안 전 처리 후 3차 증류수에 세 차례 세척했다. 전해질 막은 증류수에 24시간 동안 침적시켜서 충분히 수화된 상태로 만든 후 이온전도도를 측정했다. 이온전도도 측정 장비는 Bakk Tech conductivity measurement system이며 four-point-probe의 방법으로 측정하였다. 전류의 흐름과 potential drop을 감지하는 백금 사이에 막을 위치시킨 상태로 분석하였으며, 30°C부터 90°C의 온도 범위에서 100% 가습 조건 하에서 측정을 실시하였다. 이온전도도를 산출하는 식은 다음과 같다.

$$\sigma = \frac{L}{RWd}$$

이 식에서 σ(S/cm)는 이온전도도, L은 전극과 전극 사이의 거리, R(Ω)은 전해질막의 저항, T(cm)는 수화된 막의 두께를 의미한다.

2-8. 원자간 전자 현미경(AFM)

원자간 전자 현미경은 Veeco multimode atomic force microscope와 Nanoscope IV controller 장비를 사용했다. Tapping mode로 이미지를 관찰하였으며 전해질막의 이온클러스터 형성을 확인하기 위해 3차 증류수에서 24시간 동안 수화시킨 전해질막을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 술폰화된 비스(4-플루오로페닐)페닐포스핀옥사이드(sBFPPPO)를 포함한 블록 코폴리머의 합성

Scheme 1에 나타난 바와 같이 sBFPPPO와 DHBP를 1:1.1의 비율로 반응하여 말단이 -OH인 친수성 올리고머를 합성하였다. BCPS와 DHBP를 사용하여 친수성 올리고머와 동일한 공정으로 소수성 올리고머를 합성하였다. 블록 코폴리머는 친수성 올리고머와 소수성 올리고머의 몰 비율을 50:50으로 결정하고 연결자(linker)인 DFBP를 이용해 공중합하여 제조하였다. 제조한 블록 코폴리머는 block copolymer-50라고 명명하였다.

3-2. 고분자 전해질 막의 특성 분석

합성된 블록 코폴리머의 중합 여부를 판단하기 위하여 핵 자기 공명 스펙트라(¹H-NMR) 분석을 실시하

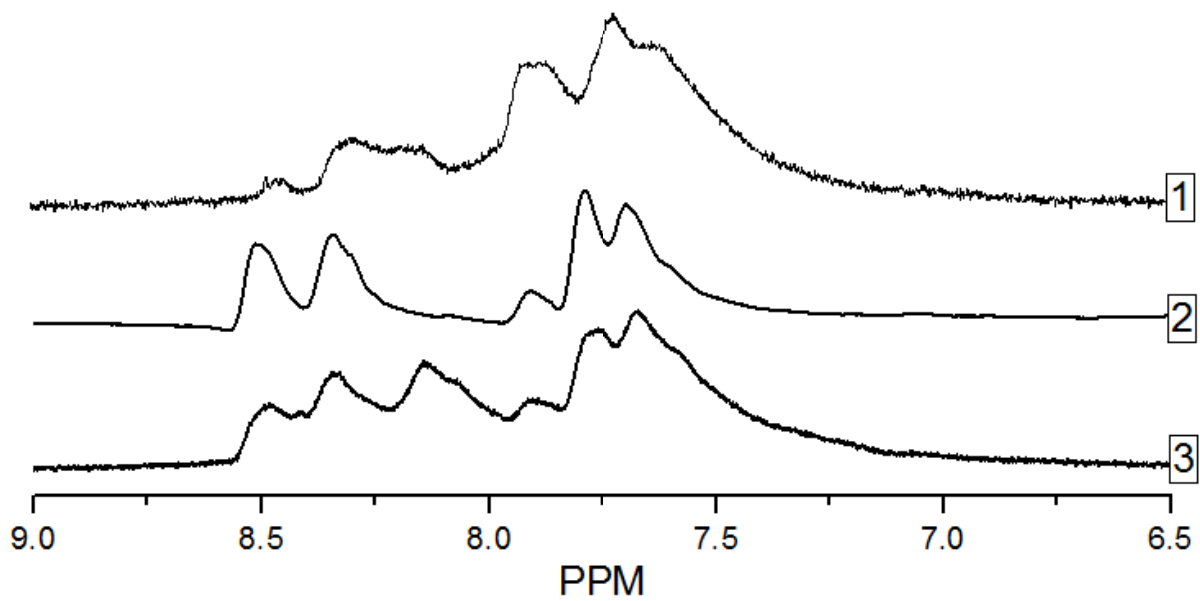


Fig. 1. 블록 코폴리머의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(600 MHz); 1. 친수성 올리고머; 2. 소수성 올리고머; 3. block copolymer-50.

Table 1. 올리고머와 블록 코폴리머의 몰 비율, 술폰화도(DS) 및 평균분자량

코폴리머	DS(%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	PDI
소수성 올리고머	-	2907	13123	46163	3.518
친수성 올리고머	-	7655	17041	33516	1.967
Block copolymer-50	47	19530	77896	184516	2.369

였다. Fig. 1에 친수성 올리고머, 소수성 올리고머, block copolymer-50을 차례로 나열하였으며 6.6~8.5 ppm 부근에서 proton signal이 검출되었다. 고분자 주 사슬의 술폰산기는 강한 전자 끌기 효과를 유발하게 되며 결과적으로 양이온 피크를 보다 낮은 장으로 이동시켰다. 술폰산기의 시그널은 8.35~8.5 ppm 부근의 낮은 장에서 관찰되었다. 합성한 블록 코폴리머의 술폰화도(DS)는 고분자 주 사슬에 치환된 술폰산기 인근의 수소와 기준물질의 면적비로부터 예측하였다[6].

겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 제조한 블록 코폴리머의 평균분자량과 다분산지수(PDI)를 확인하였다. 샘플을 DMF 용매에 완전히 용해시킨 뒤 20 μm 멤브레인 필터에 여과한 뒤 측정을 실시하였다. 측정 결과는 다음 Table 1과 같으며, 제조한 블록 코

폴리머의 분자량은 10만 g/mol 이하로 확인되었다. 친수성 올리고머와 소수성 올리고머의 분자량을 고려하였을 때, block copolymer-50은 약 세 번의 반복 단위로 공중합 되었다고 예측할 수 있다.

블록 코폴리머의 열적 안정성의 확인은 열 중량 분석법(TGA)의 측정으로 확인하였으며, 그 결과는 다음 Fig. 2와 같다. 각 시료는 80°C 진공 오븐에 24시간 동안 건조한 후 질소 분위기 하에서 상온부터 800°C 까지 약 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 측정하였다. 합성한 블록 코폴리머는 크게 두 차례의 무게 감소(weight loss)를 관찰할 수 있었다. 1차 무게 손실 구간인 20 $^{\circ}\text{C}$ ~ 230 $^{\circ}\text{C}$ 범위는 막에 도입된 술폰산기가 주 사슬로부터 분해되는 온도이며, 두 번째 무게 감소 구간인 500 $^{\circ}\text{C}$ 부근은 고분자 주 사슬이 분해되는 온도로 확

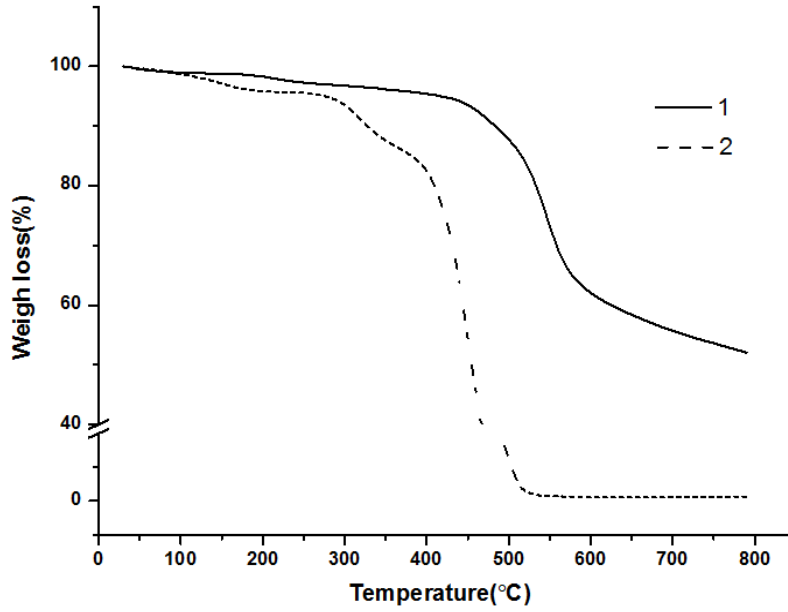


Fig. 2. 블록 코폴리머의 열 중량 분석법(TGA)을 통한 열적 안정성의 확인; 1. block copolymer-50; 2. Nafion-115.

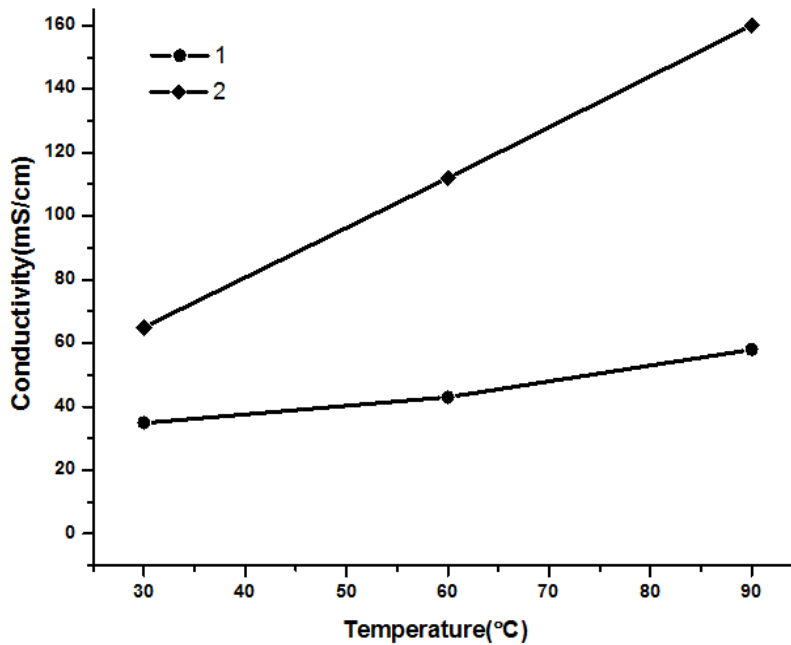


Fig. 3. 블록 코폴리머의 온도별 이온전도도의 비교(100% 상대습도); 1. block copolymer-50; 2. Nafion-115.

인되었다. 블록 코폴리머에 도입된 술폰산기의 함량이 증가할수록 분해 시작 온도와 커브의 크기가 커지는 것을 확인하였다. Block copolymer-50의 5% 무게 감소가 270°C에서 나타났으며 Nafion-115 보다 첫 번째 무게 감소 구간이 늦게 발생하였다. 이처럼 첫 번째 무게 감소 구간은 술폰산기의 함량에 의존하며, 열분해 시

desulfonation이 열적 안정성에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 500°C 부근의 두 번째 무게 감소 영역은 고분자 주 사슬의 분해로 인해 관찰되는 것 이라고 판단 하였다[9,10].

이온전도도는 100% 상대습도에서 30°C부터 90°C까지의 온도 상승 조건에 따라 측정하였으며, 그 수치를

Table 2. Block copolymer-50과 Nafion-115의 흡수율, 이온교환능 및 열적안정성.

	몰 비율 ^{a)}	DS ^{b)}	Water uptake(%) ^{c)}	IEC (meq/g)	TGA(°C)	
					T ₁	T ₂
Block copolymer-50	5:5	47	25	0.61	270	450
Nafion-115	-	-	30	0.88	245	330

^{a)} 친수성 : 소수성

^{b)} ¹H-NMR의 면적비를 이용하여 계산

^{c)} 30°C 에서의 흡수율

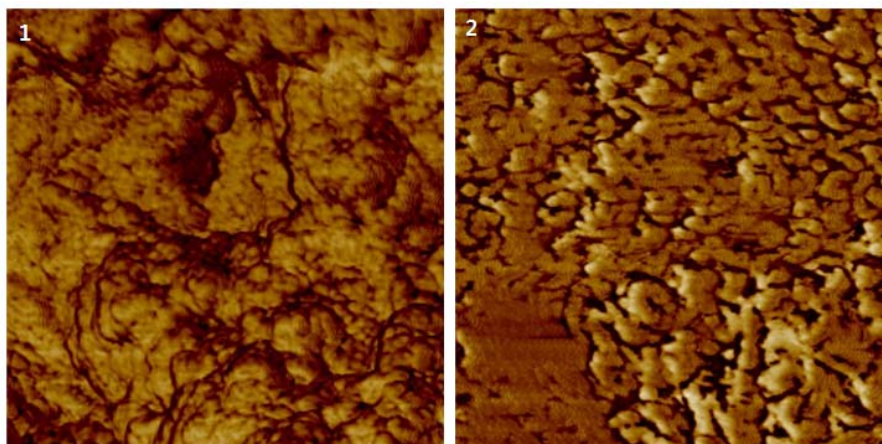


Fig. 4. Block copolymer-50의 TM-AFM 이미지; 1. 수화되지 않은 block copolymer-50 이미지; 2. 수화된 상태의 block copolymer-50 이미지

다음 Fig. 3에서 나타내었다. 제조한 블록 코폴리머의 이온전도도는 온도가 상승함에 따라 수치가 증가하는 양상을 보였고, 90°C에서 58 mS/cm의 이온전도도 값을 나타내었다. 온도가 증가하는 양이온의 이동을 위한 활성화 에너지의 감소 효과를 주기 때문에 이온전도도의 상승에 영향을 미쳤다고 판단할 수 있다. 또한 술폰산기의 응집체인 이온클러스터는 합성 시 술폰산 그룹의 H⁺와 SO₃⁻의 서로 상호 작용력이 약해지면서 양이온이 이동하기 용이해진다[11]. 이 처럼 친수성기의 이온클러스터는 물의 흡수에 의해 형성되고 유지되기 때문에 흡수율과 이온전도도는 밀접한 관련이 있다[12].

다음 Table 2에 제조한 block copolymer-50과 Nafion-115의 흡수율과 이온교환능 그리고 TGA 값을 기술하였다. 전해질막의 적당한 흡습 능력은 이온교환능력의 증가와 더불어 수소 이온전도도를 증가시킨다. Block copolymer-50보다 높은 이온전도도를 보인 Nafion은 수분함량이 20% 이상일 때 가장 우수한

성능을 보인다고 알려져 있다. 흡수율은 크게 차이가 나지 않지만 block copolymer-50보다 Nafion의 이온교환능이 높기 때문에 이온전도도 또한 Nafion이 우수하다고 판단하였다.

고분자 전해질 막의 이온전도성은 전해질 막이 이온 클러스터의 크기, 밀집도, 수 같은 표면 특성에 따라 좌우된다. 제조한 블록 코폴리머의 모폴로지(morphology) 형성이 전해질막의 성능과 어떠한 연관이 있는지 확인하기 위하여 AFM 분석을 수행하였다. 전해질막이 합성 시 친수성 영역과 소수성 영역의 미세 상분리를 관찰하고자 샘플을 24시간 동안 충분히 수화시킨 뒤 이미지를 측정하였다. Fig. 4처럼 친수성 영역과 소수성 영역의 극명한 명암 차이가 관찰되었고 합성 시 친수성의 이온클러스터 연결이 용이해졌음을 확인할 수 있었다. 어둡게 관찰되는 부드러운 부분은 술폰산기의 도입으로 인해 물을 포함하고 있는 친수성 영역이며 밝게 보이는 단단한 부분은 소수성 영역이다.

4. 결론

본 연구는 술평화된 bis(4-fluorophenyl)phenyl phosphine oxide(sBFPPPO)를 포함하는 연료전지용 고분자 전해질막의 합성과 특성 분석에 관한 것으로써, 전해질막의 구조분석, 열적 안정성 및 성능 평가를 수행하였다. 고분자 전해질막은 친수성 올리고머와 소수성 올리고머의 몰 비율을 50:50으로 하여 약 50%의 술평화도(DS)를 갖는 블록 코폴리머의 형태로 제조하였다. 블록 코폴리머는 핵 자기 공명 분광법을 통해 고분자 주 사슬에 도입된 작용기의 변화 및 술평화도(DS)를 확인하였다. 열 중량 분석법(TGA)의 측정을 통해 200℃ 이상의 고온조건에서 블록코폴리머의 내열성을 증명하였고, 제조한 block copolymer-50이 Nafion-115보다 열적 안정성이 우수하다는 것을 확인하였다. 또한 block copolymer-50은 일정한 습도에서 온도의 상승에 따라 이온전도도의 성능이 증가하는 것을 확인하였다. 이는 술평산기의 응집체인 친수성기의 이온클러스터가 온도에 증가함에 의하여 낮은 활성화 에너지를 갖기 때문이라고 판단하였다. 제조한 고분자 전해질 막의 표면 특성은 원자간 전자 현미경(AFM)의 이미지를 관찰함으로써 확인하였으며, 합성 과정에서 친수성 부분과 소수성 부분의 미세 상 분리로 인한 극명한 명암차이를 관찰할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No. 20164030201070).

References

- 1, M. Winter, R. j. Brodd, What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?, J. Am. Chem. Soc., 2004; 104;4245-4269
- 2, P. Thounthong., S. Rael., B. Davat., Energy management of fuel cell/battery/supercapacitor hybrid power source for vehicle applications, J. Power Sources., 2009;193;376-385
3. J. G. Kim, S. H. Lee., C. H. Ryu., G. J. Hwang., Preparation of cation exchange membrane using poly benzimidazole and its characteristic, J. Memb.

- Sci., 2012;22;256-271
4. J. H. Lee, J. O. Won., Polymer electrolyte membranes for fuel cell, Polymer Science and Technology., 2003;14;418-430
5. H. Liao., G Xiao and D Yan., High performance proton exchange membranes obtained by adjusting the distribution and content of sulfonic acid side groups, Chem. Commun., 2013;49;3979-3981
6. S. Michael., K. K. Dieter., A. . T., M. Joachim., Sulfonated poly(phenylene sulfone) polymers as hydrolytically and thermo oxidatively stable proton conducting ionomers, Macromolecules., 2007; 40;598-607
7. S. Zhong., X. Cui., H. Cai., T. Fu., C. Zhao., H. Na., Crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for direct methanol fuel cell applications, J. Power Sources., 2007;164;65-72
8. S. H. de Almeida and Y. Kawano, Thermal behavior of Nafion membrane, J Therm Anal Calorim., 1999;58;569-577
9. B. C. Bae., K. Miyatake., M. Watanabe., Sulfonated poly(arylene ether sulfone ketone) multi-block copolymers with highly sulfonated block. synthesis and properties, Macromolecules., 2010; 43;2684-2691
10. J. J. Ahn., Choi. Y. W., Yang. T. H., Kim. C. S., Bae. B. C., Synthesis and characterization of sulfonated poly (arylene ether Sulfone) multi-block copolymer for PEMFC application, Korea Science., 2012;23;416-467
11. Y. S. Kim., Hickner., M. A., D. Limin., P. B. S., McGrath, James E., Sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer proton exchange membranes: composition and morphology effects on the methanol permeability, J. Membr. Sci., 2004; 234;317-326
12. K. B. Wiles, F. Wang, J. E. McGrath., Directly copolymerized poly(arylene sulfide sulfone) disulfonated copolymers for PEM-based fuel cell systems. I. synthesis and characterization, J. Polymer. Sci., Part A: Polym. Chem., 2005;43; 2964-2976