

공 학 석 사 학 위 청 구 논 문

고분자 전해질 막의 술폰화된
Polybenzimidazoles에
대한 연구



2013년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

배 덕 권

공 학 석 사 학 위 청 구 논 문

고분자 전해질 막의 술폰화된
Polybenzimidazoles에
대한 연구

지도교수 민성기

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2013년 3월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

배 덕 권

배덕권의 공학석사 학위논문을 인준함.

2013년 2월 22일



주 심 공학박사 박 찬 영



부 심 공학박사 이 원 기



부 심 공학박사 민 성 기



목 차

List of Tables

List of Figures

Abstract

I. 서론

I -1. 연료 전지의 이해	1
I -2. 연료 전지의 역사	4
I -3. 연료 전지의 기본 원리	5
I -4. 연료 전지의 종류	6

II. 고분자 전해질 막 연료 전지 (PEMFC)

II -1. 서론	8
II -2. 높은 작동 온도가 필요한 이유	13
II -3. 고분자 전해질 막 연료 전지 (PEMFC)	15
II -4. 대체 전해질 막의 개발 현황	
II -4-1. Sulfonated aromatic 고분자 전해질 막	19
II -4-2. Alkylsulfonated aromatic 고분자 전해질 막	21
II -4-3. Acid-base 고분자 복합체를 이용한 고분자 전해질 막	23
II -5. Polybenzimidazole의 합성	
II -5-1. 서론	25
II -5-2. PBI를 이용한 막	29
II -5-3. PBI 막 제조	32
II -5-4. DS (Degree of sulfonation)	33

Ⅲ. 실험	
Ⅲ-1. 시약 및 재료	34
Ⅲ-2. 사용 기기	35
Ⅲ-3. PBI 합성 및 실험	
Ⅲ-3-1. SOPBI의 합성	36
Ⅲ-3-2. p-PBI의 합성	39
Ⅲ-3-3. s-PBI의 합성	41
Ⅳ. 결과 및 고찰	
Ⅳ-1. DS (Degree of sulfonation) 분석	44
Ⅳ-2. 열안정성 분석	46
Ⅳ-3. 구조 분석	48
Ⅳ-4. 기타분석	52
Ⅳ-4-1. XRD 분석	52
Ⅳ-4-2. XPS 분석	54
V. 결론	61
References	62

List of Table

Table 1. Types of Fuel Cells

Table 2. Advantage and disadvantage of PEMFC

Table 3. DS of synthetic PBIs

Table 4. The surface compositional data from XPS



List of Figures

Figure 1. Fuel Cell

Figure 2. The chemical structure of perfluorinated polymer electrolyte membrane

Figure 3. Basic principle of PEM fuel cell

Figure 4. Chemical structure of polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers

Figure 5. Synthesis of alkylsulfonated PBI

Figure 6. Chemical structures of polymer electrolytes based on acid-base polymer complexes

Figure 7. Structures of several PBIs

Figure 8. Synthesis of OPBI

Figure 9. Post-sulfonation of OPBI

Figure 10. Synthetic Scheme of p-PBI

Figure 11. Synthetic Scheme of s-PBI

Figure 12. Synthetic Scheme of s-pPBI

Figure 13. TGA of synthetic PBIs

Figure 14. FT-IR spectra of polybenzimidazole (p-PBI) and sulfonated polybenzimidazole (s-PBI, s-pPBI)

Figure 15. FT-IR spectra of polybenzimidazole (o-PBI) and sulfonated polybenzimidazole (s-oPBI)

Figure 16. ^1H NMR spectra of s-pPBI (top), s-PBI and o-PBI

Figure 17. X-ray diffraction patterns obtained from various membranes of PBI

Figure 18. XPS spectra of ㉠ p-PBI (C(1s), N(1s)), ㉡ o-PBI (C(1s), N(1s), O(1s)), ㉢ s-PBI (C(1s), N(1s), O(1s), S(2p)), ㉣ s-oPBI (C(1s), N(1s), O(1s), S(2p)) and ㉤ s-pPBI (C(1s), N(1s), O(1s), S(2p))

Figure 19. XPS spectra of PBIs



Synthesis of sulfonated polybenzimidazoles for polymer electrolyte membrane

Deok Gwun Bae

Department of Polymer Engineering, Graduate School, Pukyong
National University

Abstract

We need new energy sources due to a problem with the acceleration of exhaustion of natural resources. A fuel cell can be one of the alternative energy to solve such problem. A fuel cell can be divided into several types according to its operating temperature, electrolyte, or moving conductive ions through an electrolyte. Among such fuel cells, the Polymer electrolyte fuel cells (PEMFCs) is paid attention to wide and potential applications such as a portable electric device, an automotive and housing purposes, etc. Today, studies about proton conductive polymer membranes used to a polymer electrolyte fuel cell are concentrated in perfluoro-type electrolyte membrane such as Nafion that has high proton conductivity, an excellent chemical stability and a mechanical property. However, the use of such membrane is limited owing to high manufacturing costs, proton conductivity reduction at high temperature, etc.

The development of new polymer electrolyte membrane with proton conductivity is essential for overcoming such

drawbacks, so studies are focused on the development of hydrocarbon electrolyte membrane that have the ability to operate at high and low temperatures and low costs for these replacements. These polymeric materials have a great variety of chemical structure and the ability to modify chemical structure easily with low costs. I have synthesized poly-benzimidazole with good mechanical properties and thermochemical stability through many ways and investigate a possibility as electrolyte membrane by sulfonating polymerized results.



I. 서론

I-1. 연료 전지의 이해

연료전지란 전기화학적 에너지 변환장치로서, 연료의 화학 에너지를 직접 전류(DC) 전기로 변환한다. 연료로부터 발전에 이르는 재래식 에너지 변환 단계는 다음과 같다.

- ① 연료를 연소시켜서 연료의 화학 에너지를 열로 변환한다.
- ② 이 열로 물을 끓여서 수증기를 발생한다.
- ③ 수증기로 터빈을 돌려서 열에너지를 기계적 에너지로 변환한다.
- ④ 기계적 에너지로 발전기를 돌려 전기를 발생한다.

연료전지는 이러한 모든 과정을 생략하고, 가동장치 없이 단 하나의 단계에서 전기를 발생한다. 이러한 단순성 때문에 연료전지가 매력적이다. 장치가 아주 간단하므로, 재래식 4단계 발전 프로세스에 비해 한층 저렴하고 효율적일 수 있다. 아직 실제로는 만족할만한 수준이 아니지만 연료전지는 계속 개발 중에 있다.

연료전지는 일반 전지(battery)와 유사한 측면이 있다. 전해질과 전극(양극과 음극)이 있으며, 전기화학 반응에 의해 직류전기(DC)를 만든다. (Figure 1) 그러나 일반 전지와는 달리 연료전지에서는 연료와 산화제를 계속 공급해야 한다. 또한 연료전지의 전극은 화학 변화를 일으키지 않는다. 일반 전지에서는 전지 내부에 미리 저장한 물질의 전기화학 반응에 의해 전기를 생산한다. 따라서 전기화학 반응에 참여하는 물질이 고갈되면 일반 전지는 방전된다. 일반 전지 중에는 충전식도 있는데, 일반 전지의 충전 과정에서는, 외부에 전기를 가하면 전기화학 반응의 역반응이 일

어난다. 연료전지는 반응물(연료와 산화제)을 공급하는 한 방전되지 않는다. 연료전지의 전형적 연료는 수소와 산소이지만, 어느 것이나 순수한 형태일 필요는 없다. 수소는 다른 기체(CO_2 , N_2 , CO 등)와의 혼합물로 존재할 수도 있고, 천연가스(CH_4)와 같은 탄화수소, 메탄올(CH_3OH)과 같은 액상 탄화수소 중에 존재할 수도 있다. 대기 중에는 연료전지에서 사용하기에 충분한 산소가 들어 있다. 연료전지와 일반 전지의 또 한 가지 다른 점은 연료전지는 부산물(폐열과 물)을 생성한다는 점이다. 따라서 이러한 부산물을 관리해야 한다. (일반 전지에서도 열이 발생하지만 연료전지에 비해 소량이므로 일반적으로 특별한 부수장치가 필요하지 않다.)



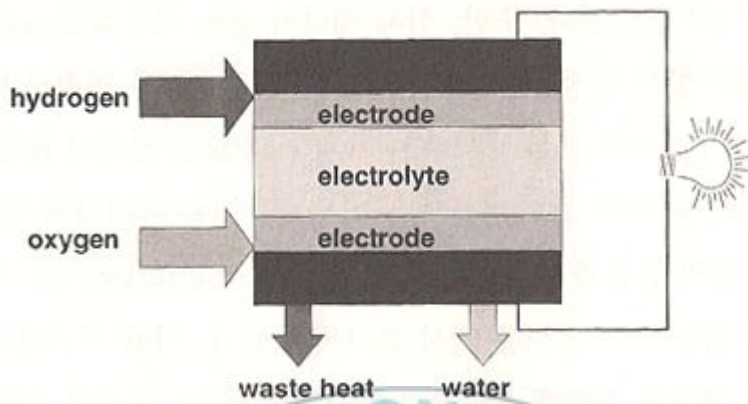


Figure 1. Fuel Cell. Similar to conventional batteries in that the electrode and the electrolyte but the fuel and oxidizer supply must continue to generate heat and water.

I -2. 연료 전지의 역사

가스 연료를 사용해 전기를 발생시킨다는 연료 전지의 작동 원리는 William Grove 경이 1839년에 발견한 것으로 되어 있지만^[1], 시기적으로 1년 정도 앞서서 스위스 과학자 Christian F. Shoenbein 도 거의 같은 원리를 발견했다^[2]. 그러나 실용적 기기를 만들고자 하는 산발적인 시도에도 불구하고, Grove 가 명명한 “기체 불타전지”^[3]는 거의 한 세기 동안 과학적 호기심의 대상으로만 남아있었다. E. Chen은 Fuel Cells Technology Handbook^[4]에서 초기 연료전지 개발 역사를 아주 자세히 기술하고 있다. 또 한 사람의 영국인인 Francis T. Bacon 은 1937년에 실용 연료전지의 운전을 시작했으며, 1950년대 말에는 6kW 연료전지를 개발했다. 그러나 첫 번째 실용연료전지는 영국이 아니라 미국의 우주계획에 응용되었다. General Electric은 최초의 고분자막 연료전지를 개발했으며, 1960년대 초 Gemini 계획에서 사용됐다. 이어서 Apollo 우주계획에서 연료전지를 사용해, 생명유지, 유도 및 통신 장치용 전기를 만들었다.

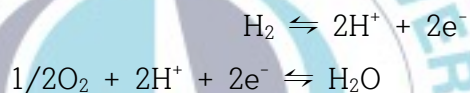
1960년대 중반 General Motors는 Union Carbide가 개발한 연료전지를 동력원으로 사용하는 밴(Van)을 실험했다. 오늘에 이르기까지 미국 우주계획에서는 연료전지가 성공적으로 사용되고 있지만, 육상용으로는 1990년대 초까지 잊혀져왔다. 1989년 Perry Technology의 Perry Energy Systems는 당시 캐나다의 신생회사인 Ballard와 합작하여 고분자 전해질형(PEM) 연료전지를 동력원으로 사용한 잠수함의 운항 실험에 성공했다.

1993년 Ballard Power Systems는 연료전지 동력 버스의 운행 실험에 성공했다. Perry Energy Systems의 후계자인 Energy

Partners는 1993년 PEM 연료전지로 움직이는 최초의 승용차를 시험했다^[5]. 미국 에너지부의 지원을 받은 자동차 회사들은 이러한 활동에 박차를 가해, 20세기 말에는 거의 모든 자동차 제조업자들이 연료전지 동력 자동차를 만들어 시험했다.

I -3. 연료전지의 기본 원리

연료전지 내에서, 수소의 연소 반응은 두 개의 전기화학적 반쪽 반응으로 나눌 수 있다.



위 반응들은 공간적으로 분리되어 연료인 수소 분자로부터 이동된 전자들은 외부회로를 통해 흐르게 되고(전류 생성) 전자들의 반응이 끝날 때까지 유용한 일을 한다.

공간적 분리는 전해질을 사용함으로써 가능하다. 전해질은 이온(전하를 가진 원자)들은 이동할 수 있지만 전자들은 이동할 수 없는 물질이다. 연료전지는 두 개의 전극을 포함해야 하며, 각 전극은 전해질에 의해 분리되어 있어 각각 전기화학적으로 반쪽 반응이 일어난다.

I -4. 연료전지의 종류

연료전지는 전해질의 종류에 따라 크게 다섯 가지로 분류된다.

- ① 인산형 연료전지(PAFC : phosphoric acid fuel cell)
- ② 고분자 전해질 연료전지(PEMFC : polymer electrolyte membrane fuel cell)
- ③ 알칼라인 연료전지(AFC : alkaline fuel cell)
- ④ 용융 탄산염 연료전지(MCFC : molten carbonate fuel cell)
- ⑤ 고체 산화물 연료전지(SOFC : solid-oxide fuel cell)

위 다섯 종류의 연료전지는 모두 전기화학적 원리를 기반으로 하지만, 서로 다른 온도 영역에서 작동하며, 각 종류마다 사용하는 재료가 다르다. 따라서 Table 1에 나와 있는 바와 같이, 사용하는 연료에 차이가 있으며 성능 특성 역시 달라진다. 따라서 본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지에 대해서 알아보하고자 한다.

Table 1. Types of Fuel Cells.

	PEMFC	PAFC	AFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Polymer membrane	Liquid H_3PO_4 (immobilized)	Liquid KOH (immobilized)	Molten carbonate	Ceramic
Charge carrier	H^+	H^+	OH^-	CO_3^{2-}	O^{2-}
operating temperature	80°C	200°C	$60\text{--}220^\circ\text{C}$	650°C	$600\text{--}1000^\circ\text{C}$
Catalyst	Platinum	Platinum	Platinum	Nickel	Perovskites (ceramic)
Cell components	Carbon based	Carbon based	Carbon based	Stainless based	Ceramic based
Fuel compatibility	H_2 , methanol	H_2	H_2	H_2 , CH_4	H_2 , CH_4 , CO

II. 고분자 전해질 막 연료전지 (PEMFC)

II-1. 서론

연료전지 고분자 전해질 막에 있어서 양성자 전도성 고분자 막은 고체 고분자 연료전지의 개발에 있어서 가장 중요한 요소 중의 하나이다. 일반적으로 양성자 전도성 고분자 막은 고분자 주사슬의 전기적 음성을 띄는 곁가지 그룹을 가지는 고분자 전해질에 기초를 두고 있다. 수화된 고분자 전해질의 수소 이온 전도도는 물 수착량이 증가함에 따라 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ S/cm까지 급격히 증가하게 된다. 처음으로 사용되어진 PEFC 시스템은 GE사가 만든 1kW급 Gemini power plant였다^[6]. 이 시스템은 1960년대 중반 Gemini 우주선의 주 전원으로 사용되었다. 이 Gemini PEFC의 수명과 성능은 이 당시 사용되어진 poly(styrene sulfonic acid) 막의 분해 때문에 매우 제한적이었다. GE에 의해 주장되어진 HO_2 라디칼이 고분자 전해질 막을 공격한다는 분해 메커니즘은 지금까지 일반적으로 받아들여지고 있다. 두 번째 GE PEFC는 1969년 Biostellite 우주선의 전원으로 사용되어진 350kW급의 모듈이다. Dupont사에서 제조된 Nafion 막이 고분자 전해질로 사용되어졌다. Figure 2는 Nafion과 다른 perfluorinated 전해질 막의 화학적 구조를 보여준다. PEFC의 성능과 수명은 Nafion 막이 개발되어진 1968년 이후로 크게 향상되었다. 상용화 되어진 Nafion 120으로 50000 시간 이상의 작동 시간이 이루어졌다.

Nafion 117 그리고 115는 1100 당량중량(equivalent weight)을 가지며 건조 상태에서 두께가 각각 $175\mu\text{m}$ 그리고 $115\mu\text{m}$ 이

고 Nafion 120은 1200의 당량중량과 $260\mu\text{m}$ 의 두께를 가진다. Ballard Technologies Corporation은 Dow Chemical에 의해 개발된 시험적인 perfluorinated 막을 사용하여 전기 운송수단에 PEFC가 사용될 수 있는 가능성을 보여주었다. PEFC의 발전은 Ballard Technologies Corporation의 보고서 이후 매년 가속화 되어왔다. 이 Dow 막은 약 800정도의 당량과 젖은 상태에서 $125\mu\text{m}$ 정도의 두께를 가진다. 또한 Asahi Chemical Industry은 Aciplex-S 시리즈의 막을 생산했으며, 이는 1000~1200 정도의 당량 중량을 가지며 건조 상태에서 $25\sim 100\mu\text{m}$ 두께를 가진다 [7].

Neosepta-F (Tokuyama) 그리고 Gore-Selet (W. L. Gore and Associates, Inc.)를 포함한 이러한 perfluorinated 이온 교환막은 chlor-alkali 전기분해를 위해 개발되어졌다. 수분 수차량과 이러한 막의 양성자 전도 성질은 PEFC의 성능에 큰 영향을 미친다. 이러한 막은 15 $\text{H}_2\text{O}/\text{-SO}_3\text{H}$ 이상의 수차량을 가지며 막의 수차량이 최대가 될수록 막의 전도도 또한 최댓값을 가지며 일반적으로 전도도 값은 $10^{-2}\sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ 까지 나타낼 수 있다. 이러한 모든 막은 perfluorinated 고분자 주사슬 때문에 상당한 열적, 화학적, 기계적 성질을 가지게 된다.

PEFC에 있어서 제한적인 요소는 전극을 지지해주고 anode에서 cathode로 양성자를 전달해 주는 구조적 역할을 하는 막에 있다. 대규모의 상업적 이용을 제한하는 요소로는 낮은 습도, 높은 온도 조건에서의 낮은 이온 전도도, 높은 온도에서 화학적 분해의 용이성, 그리고 마지막으로 높은 전해질 막의 가격 등이다. 이러한 요소들은 연료전지의 성능에 악영향을 주며 연료전지가 작동하는 조건을 제한하게 된다. 그 예로 Nafion막의 이온 전도

도는 최대로 수축된 상태에서 10^{-2} S/cm까지 나타나지만 물의 끓는점 이상의 온도에서는 막 안에 있던 수분들이 손실되기 때문에 전도도가 급격히 떨어지게 된다. 결과적으로 값이 싼 재료와 충분한 전기화학적 성질을 가지는 새로운 고체 고분자 전해질의 개발이 PEFC의 연구개발에 있어서 가장 중요한 영역 중 하나로 떠올랐다.

고성능 PEFC를 위하여 이온 전도도 고분자 전해질 막이 가져야 하는 성질은 다음과 같다^[8].

- 낮은 가격의 재료
- 0°C 이하 100°C 이상에서의 높은 양성자 전도성
- 100°C 이상의 온도에서 높은 수축량
- 10년 이상의 내구성

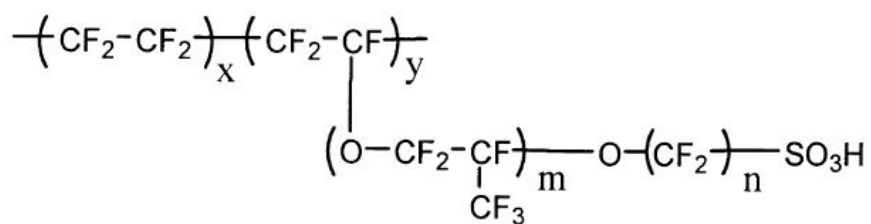
위의 조건들을 만족하면서도 값이 싼 재료들을 생산하기 위해 많은 노력들이 진행 중이며, 가격의 상업적 현실성이 있다면 재료의 수명과 기계적 물성의 저하는 어느 정도 받아 들여 질 수 있다. 넓은 온도 범위에 있어서 좋은 전기화학적 물성은 PEFC의 빠른 시장화를 도울 수 있다. 고성능 양성자 전도성 고분자 전해질 막의 가장 유력한 방안 중 하나는 바로 고분자 주사슬로 탄화수소 고분자를 사용하는 것이다. 고분자 전해질 막으로 탄화수소를 사용하는 것은 연료전지 개발 초기에 이러한 물질의 낮은 열적, 화학적 물성 때문에 포기되었다. 그러나 연료전지 운송수단에 요구되어지는 전해질의 수명이 초기 우주선에서 요구되던 것보다 짧기 때문에 상대적으로 값이 싼 탄화수소 고분자가 연료전지 전해질로 이용될 수 있다. 또한 촉매와 연료전지 assembly 기술이 관련 재료와 PEFCs 수명에 향상을 가져왔다.

탄화수소 고분자는 새로운 대체 전해질 재료로 각광 받을 수 있

는 여러 가지 장점을 가지고 있다.

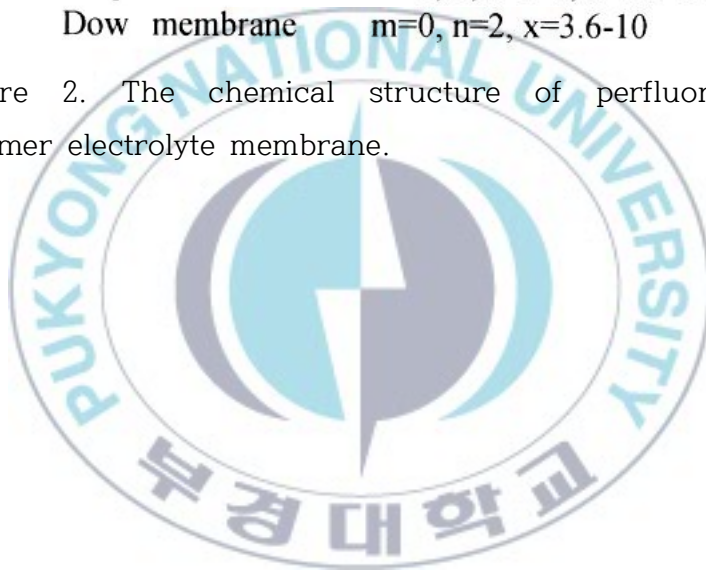
- 탄화수소 고분자는 perfluorinated 고분자보다 값이 싸고, 많은 종류의 물질들이 상업적으로 이용 가능하다.
- 극성기를 가지는 탄화수소 고분자들은 넓은 범위에서 높은 수착량을 가지며 수착 된 물은 고분자 사슬의 극성기에 의해 제한을 받게 된다.
- 탄화수소 고분자의 분해는 적당한 분자 디자인에 의해 어느 정도 줄일 수 있다.
- 탄화수소 고분자는 상업화된 방법에 의해 쉽게 재활용 될 수 있다.





Nafion [®] 117	$m \geq 1, n=2, x=5-13.5, y=1000$
Flemion [®]	$m=0, 1; n=1-5$
Aciplex [®]	$m=0, 3; n=2-5, x=1.5-14$
Dow membrane	$m=0, n=2, x=3.6-10$

Figure 2. The chemical structure of perfluorinated polymer electrolyte membrane.



II-2. 높은 작동 온도가 필요한 이유

낮은 작동 온도(전반적으로 80도씨)와 관련된 단점은 PFSA막의 한계에 있다. PFSA막은 오직 hydrated 형태에서 높은 전도도를 나타낸다. 그러나 극심한 소수성의 perfluorinated 고분자 주쇄와 극심한 친수성의 sulfonic acid 그룹이 말단인 PFSA 마이크로구조는 물에서 구조가 유지하는 것이 매우 어렵다. (특히 낮은 습도에서) 더욱이 막의 양극이 탈수가 원인이 되어 연료전지가 작동하는 동안 물이 막으로 이동 결과적으로 효과적이고 집중적인 가습의 연료 증기와 산화제 둘 다 필요하다. 물은 작동 온도는 100°C 아래 대기압으로 제한적으로 나타난다. 물을 포함한 끓는점에 가깝게 온도로 작동하는 PEMFC의 dual-phase water system은 물 응축과 가스 확산 전극의 범람 가습이 너무 높거나 고밀도 일 때 더욱 작동하기 어렵다. 그러나 PEMFC 100°C 위의 작동 기술은 많이 이유로 가치가 있다. 첫째로 양 전극 반응의 운동을 향상시킬 수 있다. DMFC에서 메탄올의 직접 산화에서는 이것이 각별히 중요하다. 물의 끓는점에서 작동하는 온도는 오직 단일 상인 수증기가 포함된다. 더욱 중요하게 CO 내성이 극적으로 향상되었다. 이러한 높은 CO 내성은 연료 전지에서 수소가(물과 수증기 이동 반응기로써) 간단한 methanol reformer에 사용하는 것을 가능하게 한다. 선택적인 산화제 그리고/또는 CO 정화를 위한 막 분리기는 연료 가공 시스템으로부터 간소화 또는 제거 할 수 있다. 높은 CO내성은 결정적으로 전력 시스템을 전반적으로 간소화해서 비용, 양, 크기와 시작 시간을 줄이고 과도 응답 양을 향상시킨다. 요구되는 쿨링 시스템은 전반적으로 단순하고 가능할 것이다. 이 때문에 연료 전지 stack

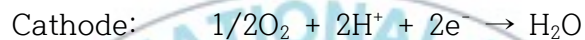
과 환경 사이의 온도 기울기는 증가되었다. 최근에 합리화된 쿨링 시스템은 modern vehicle 과정의 낭비 열과 쉘 때 높은 온도의 배기가스 운반을 40% 줄인다. PEMFC stack의 거의 모든 열이 cooling loop를 거치는 과정을 비교한다. 40°C로 주위 온도를 40°C로 베이스를 잡는 시스템은 작동 효율이 56%인 PEMFC가 145°C 이상의 stack 온도가 필요함을 추측된다. 심지어 향상된 쿨링 시스템 stack 온도는 100°C 이상을 필요로 한다 [9].

또한, 높은 온도는 열 회수의 가치를 더한다. 게다가 직접 가열 응용 프로그램은 200°C에서 최종 압력 15bar까지의 증기 생산을 위해 사용할 수 있습니다. 증기는 더 나은 성능의 연료 전지를 위해 가스(증기)를 주입해 압력을 가하는 용도로 사용한다. 수소가 추출되기 때문에 reformer 또는 metal hydride 저장 탱크 주변에 지어진 연료 처리 시스템은 열이 많이 소모합니다. 높은 온도에서 연료 전지 stack은 수소 탈착이나 물 증발의 예열을 위한 열을 해방한다.

이런 식으로 고정 및 이동식 응용 프로그램의 전체 시스템 효율이 크게 증가할 것입니다.

II-3 고분자 전해질 막 연료전지(PEMFC)

PEMFC는 주로 과불소화 술폰산 고분자(perfluorinated sulfonic acid polymer)인 양성자(proton) 전도성 고분자 전해질 막으로 만들어져 있다. 고분자 막이 양성자 전도체이기 때문에, PEMFC(PAFC처럼)에서의 산화극과 환원극 반응은 다음과 같다. (Figure 3)



PEMFC에서 사용되는 고분자 막은 얇고(20~200 μm), 유연하며 투명하다. 막의 양면에는 얇은 층의 백금 기반의 촉매와 다공성의 탄소 전극지지 물질이 코팅되어 있다. 이 전극-촉매-막-촉매-전극 샌드위치 구조를 막-전극 복합체 (혹은 조립체) (MEA : membrane electrode assembly)라고 부른다. 전체 MEA는 1mm보다 얇다. 고분자 막이 충분한 전도성을 유지하기 위해 액상의 물로 가습 되어야 하기 때문에 PEMFC의 작동 온도는 90°C 이하로 제한된다. 이러한 낮은 작동 온도 때문에 백금 기반의 물질만이 현재 유일하게 사용 가능한 촉매이다. 수소가 최상의 연료이긴 하지만 저출력(<1kw)의 휴대용 기기에서는 메탄올과 개미산(formic acid) 같은 액상 연료 또한 고려될 만하다. 이런 액상 연료 용액 중 하나를 사용하는 직접 메탄올 연료전지(DMFC)는 전기를 만들기 위해 직접 메탄올(CH_3OH)을 산화시키는 PEMFC의 한 종류이다. DMFC는 현재 집중적인 연구가 진행 중이다. 어떤 연구자들은 이러한 연료를 사용하는 PEMFC를 따로 분류하기도 한다.

PEMFC는 모든 종류의 연료전지 중에서 가장 높은 전력 밀도를

보여준다($300\sim1000\text{mW}/\text{cm}^2$). 또한 가장 빠른 시동 성능과 운전/정지 순환 특성을 보여 준다. 이러한 이유로 이동형 전원과 운송 분야에 적합하다. 주요 완성차 업체들이 연구하고 있는 연료전지의 대부분이 PEMFC에 집중되어 있다. 아래 도표에 PEMFC의 장·단점을 나타내었다.



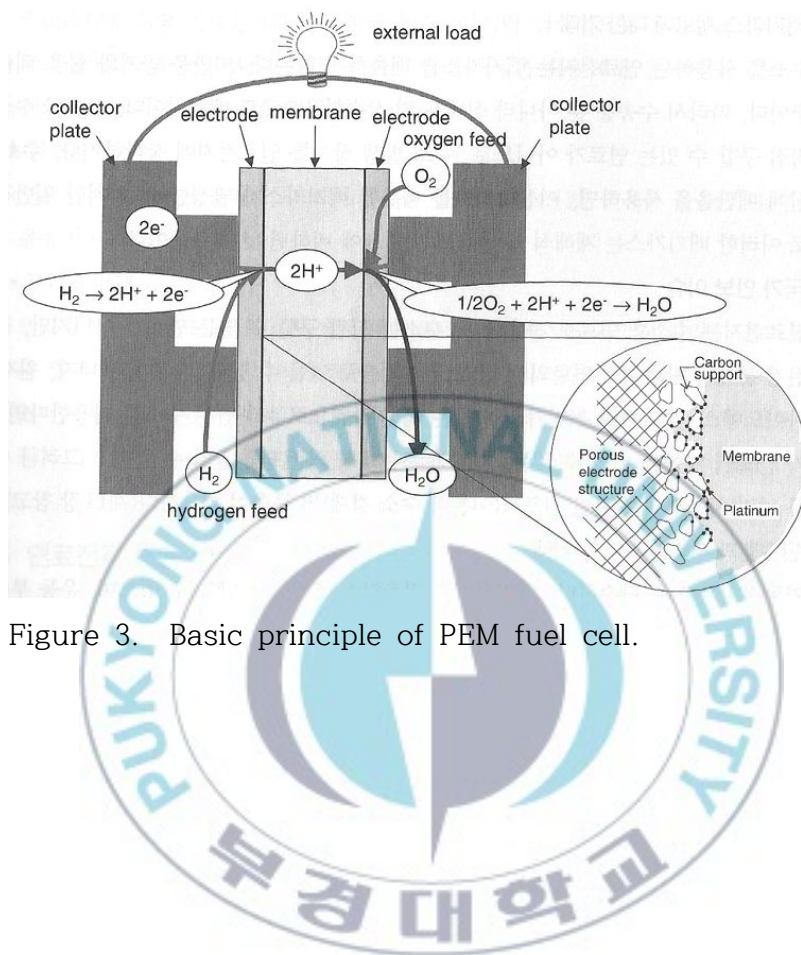


Figure 3. Basic principle of PEM fuel cell.

Table 2. Advantage and disadvantage of PEMFC.

PEMFC advantage	PEMFC disadvantage
• The highest of all fuel cell power density • Good driving – stopping ability • Portable power suitable for low temperature operation	• Expensive platinum catalyst • High cost of the polymer membrane and additional elements • Water management requires active • Very poor CO and S resistance



II-4. 대체 전해질 막의 개발 현황

II-4-1. Sulfonated aromatic 고분자 전해질 막

지난 10년에 걸쳐 여러 가지 양성자 전도성 고분자 막이 개발되어왔으며, 이런 새로운 막의 개념은 부분적으로 fluorinated 된 것, 복합체 막, 방향족 고분자 막을 포함한다. Poly (styrene sulfonic acid)는 이러한 분야에서 가장 기본적인 물질이다. 실제로 Poly (styrene sulfonic acid)와 유사한 고분자인 phenol sulfonic acid resin, poly (trifluorostyrene sulfonic acid) 등은 1960년대 PEFCs의 고분자 전해질로 종종 사용되어졌다. 화학적, 열적 안정성을 가지는 방향족 고분자의 성질로 인해 이러한 poly (styrene)^[10,11], poly (oxy-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene) (PEEK)^[12-15], poly (1,4-phenylene)^[16-19], poly (oxy-1,4-phenylene)^[20], poly (phenylene sulfide)^[21] 등의 방향족 고분자가 양성자 전도성 고분자 전해질로서 고분자 주사슬로 이용되어진다. Figure 4는 이러한 고분자들의 화학적 구조를 나타낸 것이다.

이러한 방향족 고분자들은 농도가 높은 sulfonic acid^[22], chlorosulfonic acid^[23], 순수한 또는 혼합 sulfur trioxide^[24-26] 등에 의해 쉽게 술폰화 되어질 수 있다.

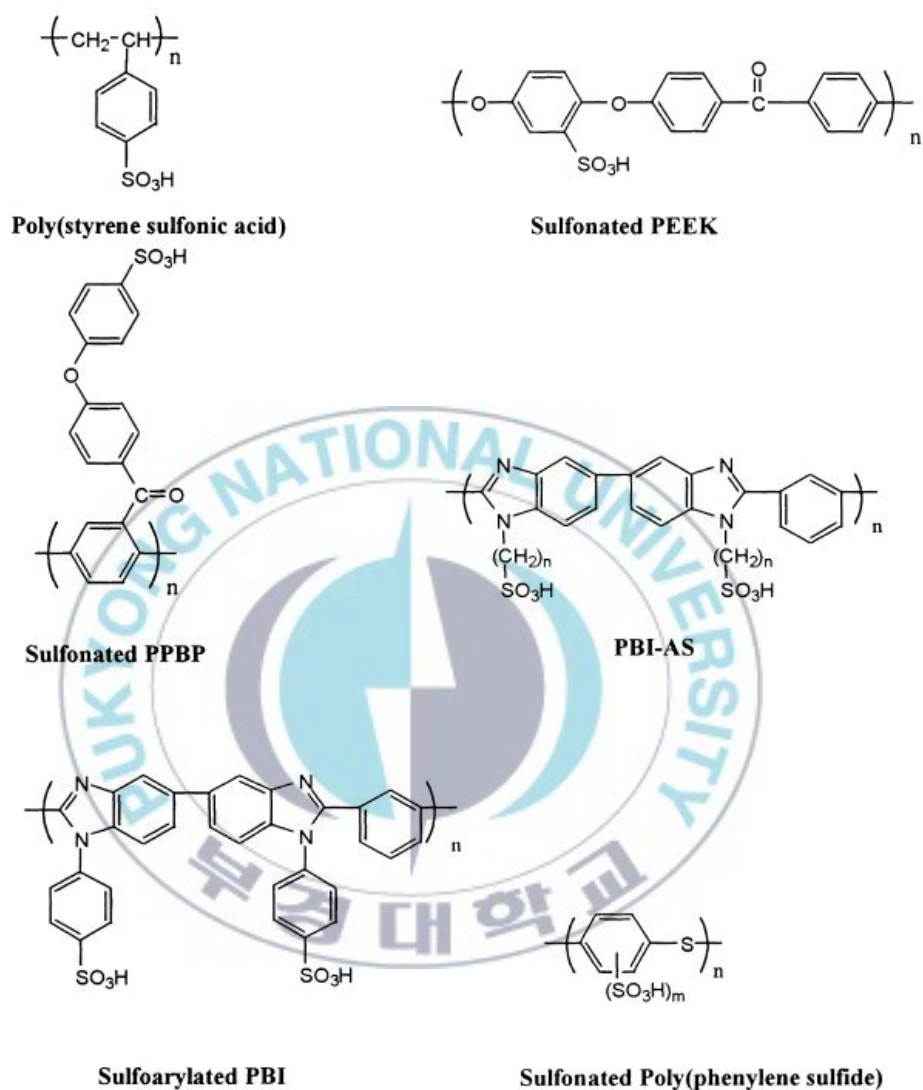


Figure 4. Chemical structure of polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers.

II-4-2. Alkylsulfonated aromatic 고분자 전해질 막

황산이나 chlorosulfonic acid에 의한 술폰화는 양성자 전도도를 가지는 고분자 전해질에 쉽게 적용된다. 하지만 이렇게 술폰화된 고분자 전해질은 200°C~400°C의 온도 범위에서 술폰화의 분해로 인해 쉽게 열에 의해 분해된다. 방향족 고분자의 주사슬에 alkylsulfonic 치환체를 도입하는 것은 열적으로 안정한 양성자 전도성 고분자 전해질을 만들 수 있다. (Figure 5) 이러한 전해질의 전기 화학적 특징은 치환체의 양과 사슬의 길이에 따라 조절이 가능하다. 또한 alkylsulfonic 치환체는 열적 안정성, 기계적 내구성, 화학적 안정성 등 요구되는 성질의 손실 없이 술폰화기와 비슷한 수착량과 양성자 전도도를 보여준다. Poly(p-phenyleneterephthalamido-N-propanesulfonate), Poly(p-phenyleneterephthalamido-N-methylbenenesulfonate), poly(2,2'-m-phenylene-5,5'-bibenzimidazolyl-N-propane-sulfonate) 등이 방향족 고분자에 alkylsulfonate 나 arenesulfonate 사슬을 일반적인 방법으로 접합시켜 alkylsulfonated 방향족 고분자 전해질 막으로 연구되고 있다

[27-29]

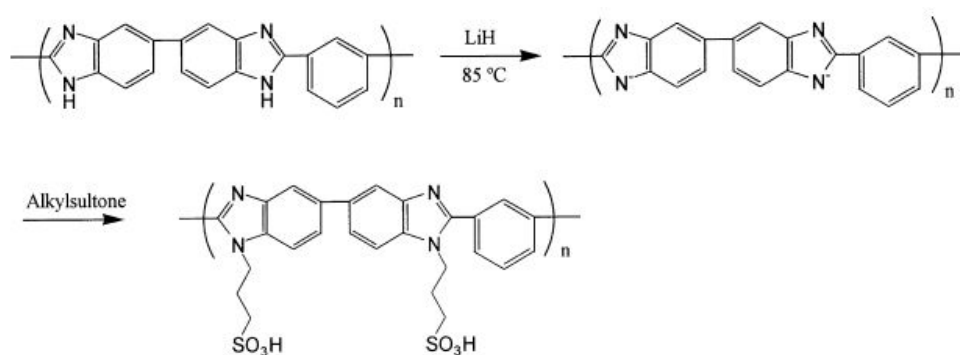


Figure 5. Synthesis of alkylsulfonated PBI.



II-4-3. Acid-base 고분자 복합체를 이용한 고분자 전해질 막

poly(ethylene oxide) (PEO)^[30], poly(ethylene imine) (PEI)^[31], poly(acrylamide) (PAAM)^[32,33], poly (vinyl alcohol) (PVA)^[34,35] 등의 염기성 고분자와 강한 산성과의 복합체는 무수 상태와 수화 상태 모두에서 상당한 양성자 전도도를 보여준다^[36-41]. (Figure 6) 이러한 고분자 복합체는 상대적으로 가격이 싸고 수소 센서, electrochromic display, PEFC 시스템과 같은 응용 분야에 쓰이는 얇은 필름으로 쉽게 가공될 수 있다.

최근에는 PBI(polybenzimidazole)를 기초로 한 새로운 양성자 전도성 고분자 전해질 막이 연료전지에 사용을 목적으로 연구 개발되고 있다^[42-45]. 이 물질의 주요 장점으로는 perfluorinated 고분자 전해질과 다른 산-염기 고분자 복합체들에 비해서 물의 활성도가 낮은 경우에도 전도도가 유지되고 열적 안정성을 가지고 있다는 것이다. 이 물질은 가습된 가스와 건조 가스 상태에서 또 상온에서 고온에 이르기까지 작동하는 것으로 기대되고 있다. PBI 복합체 필름은 PBI 필름을 인산 용액에 담궈 제조하게 된다.

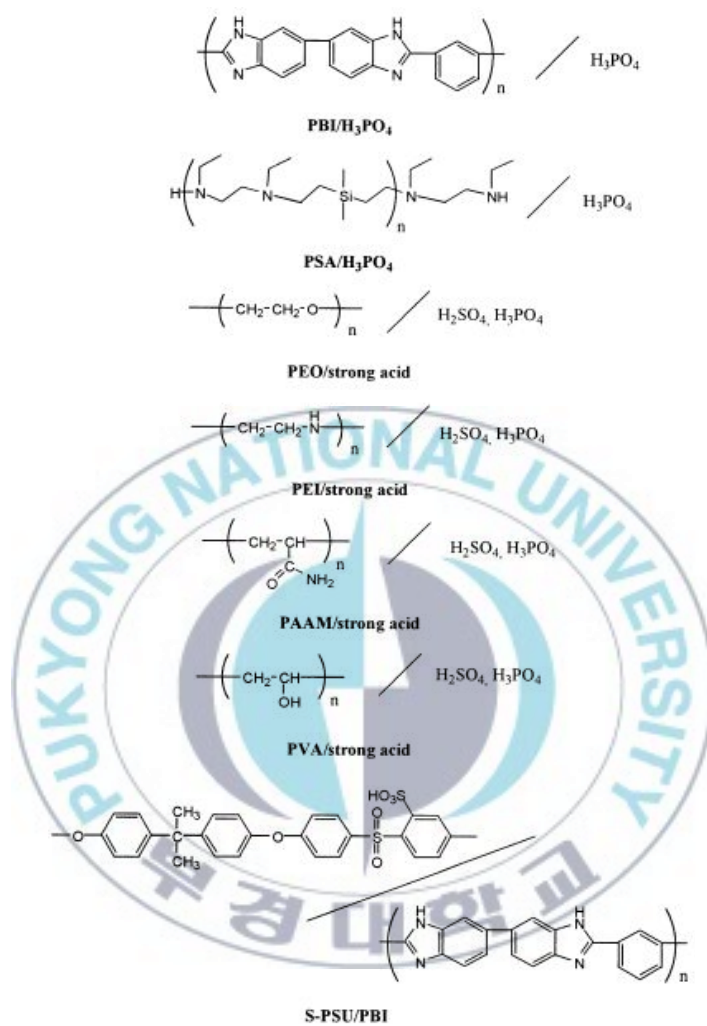


Figure 6. Chemical structures of polymer electrolytes based on acid-base polymer complexes.

II -5. Polybenzimidazole의 합성

II -5-1. 서론

천연 자원 고갈의 가속으로 새로운 에너지원이 필요로 한 시점에서 연료전지는 새로운 에너지 공급원으로 유망한 대체물 중 하나이다. 작동 온도, 전해질과 전해질을 통해 이동하는 전도 이온으로 나눌 수 있는 연료 전지의 몇몇 종류가 있다. 그들 중에서 고분자 전해질 연료전지 (PEFCs)는 휴대용 전기 장치, 자동차와 주택 등 광범위한 용도에 대해 잠재적 응용 때문에 주목을 받고 있다.

단순한 단일 고분자 전해질 연료 전지는 Figure 3과 같이 나타난다. 연료는 촉매가 존재해서 양성자(H^+)와 전자(e)를 형성하는 반응을 하는 anode에 주입한다. 양성자는 고분자 전해질 막을 통해 cathode로 이동하고 전자는 외부 회로를 통해 이동해서 cathode에서 전기를 생산한다. cathode에서는 공기 중의 산소가 양성자와 전자와 반응하여 물을 얻을 수 있다.

지금까지 Nafion과 Flemion 같은 perfluorinated 고분자 전해질 막이 연료전지에서 널리 사용되어져 왔다. 이들 고분자 전해질은 충분한 전기화학적 특성, 기계적 강도, 열적 화학적 안정성을 가지고 있다. 그러나, 이러한 perfluorinated 고분자 전해질 막을 사용한 PEFCs는 가격이 비싸고 운동 수단에 적용하고자 할 때 몇 가지 문제점을 가지고 있다^[46,47]. 이러한 단점을 극복하기 위해 새로운 양성자 전도성 고분자 전해질 개발이 필수적이며 hydrocarbon 고분자와 inorganic 고분자를 중심으로 한 양성자 고분자 전해질 막이 새로운 PEFCs 개발을 위한 가장 유력한 물

질 중의 하나로 여겨지고 있다. 이러한 고분자 물질은 매우 다양한 화학적 구조를 가지고 있고 낮은 비용으로 쉽게 화학적 구조 수정이 가능하다.

산으로 도핑된 poly [2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole] (polybenzimidazole, PBI)은 Nafion 유형의 고분자를 대체하기 위해 합성되었다. 초기 보고서에서^[48], PBI의 전도도는 상대 습도 0~100%에서 $2 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-4}$ S/cm으로 나와 있지만, 강력한 무기산으로 도핑한 PBI는 190°C에서 최대 3.5×10^{-2} S/cm의 양성자 전도도를 가질 수 있다^[45]. PBI의 이온 전도도는 Aharoni와 Litt^[49]에 의해 처음 발견되었다.

현재 sulfonated의 치환된 perfluoropolymers는 강력 PEMFC 응용 프로그램으로 개발되었다. 예를 들어 poly(arylene ether)s containing phosphonic acid groups, sulfonated polysulfones, sulfonated polyetheretherketones and sulfonated polyimides이 조사되었다. aromatic heterocyclic polymers는 탁월한 열안정성과 기계적 특성을 나타낸다. phosphoric acid 또는 sulfuric acid doped poly[(2,2'-m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole] (PBI) membranes은 고온에서 직접 메탄올 연료전지와 H₂/O₂ 연료전지의 고분자 전해질로 여겨진다. 도핑된 PBI 막은 높은 양성자 전도성을 나타낸다. 게다가 높은 온도에서 (150°C) 좋은 기계적 유연성과 탁월한 열 안정성을 보인다. 더하여 PBI는 phosphotungstic acid, silicotungstic acid and zirconium phosphate 산화물 및 무기 양자의 전도체를 포함하여 고체 무기 화합물을 포함할 수 있다. 최근에는 donor와 acceptor 수소 결합 위치의 PBI는 산 염기 blend membranes을 생산하기

위해 사용되었다.

예를 들어 the sulfonated poly (ethersulfone) / PBI membrane과 the sulfonated poly (etherether ketone) / PBI membrane가 있다. 최근 PBI 주쇄에 sulfonic groups을 도입하여 polybenzimidazoles의 기능 수정은 PEM에서의 잠재적인 응용 프로그램에 특히 흥미를 끌었다. Sulfonated polybenzimidazoles를 준비하는 방법은 세 가지로 개발되었다. (A) PBI 주쇄에 직접 sulfonation (B) PBI 사슬 위에 propanesultone, butanesultone, and sodium (4-bromomethyl) benzene-sulfonate와 같은 기능 단량체의 화학 접목 (c) copoly-condensation of a sulfonated aromatic diacid (e.g., 5-sulfoisophthalic acid and 2-sulfotere-phthalic acid) and a non-sulfonated aromatic diacid with an aromatic tetraamine 세 가지 방법으로 비교했을 때, 마지막 하나는 좋은 장점이 있다. 예를 들어, 첫 번째와 두 번째 방법의 부반응을 피할 수 있으며 s-PBI의 sulfonation degree (SD)도 잘 제어할 수 있다. 이 작업으로 다른 SDs와 SIPN 기반의 sulfonated polybenzimidazoles (s-PBI는-IS)의 종류를 합성하였다. 또한 non-sulfonated polybenzimidazole (sPBI-IS0)는 4,4-sulfonyldibenzoic acid (SDBA)와 3,3-diaminobenzidine (DAB)의 비교를 위해 준비되었다. 고분자의 결과는 FTIR, H NMR, GPC, TGA, DMA에 의해 특징되었다. 높은 분자량을 가진 sPBI-IS샘플은 좋은 solubilities 및 필름 처리 특성을 보여준다. sPBI-IS에서 캐스트한 sulfonated membranes용액은 높은 유리전이 온도 (196°C 이상), 탁월한 열 안정성과 동적 기계적 특성을 나타낸다. Acidic form membranes은 또한 높은

hygroscopicity을 가지고 있다. s-PBI-IS막은 PEM에 대한 잠재적인 후보가 될 것이다.

PBI 유도체로서 고온(120~200°C)에서 조작되는 PEFC에 관한 연구로서 주로 무기산을 이용한 doping법을 사용 하였으며 각종 무기산에서 황산으로 doping 되었을 때가 0.06 S/m의 전도도를 보여 다른 산보다 우수한 값을 얻었다^[50]. ($Cl < ClO_4 < NO_3 < PO_4 < SO_4$)



II-5-2. PBI를 이용한 막

PBI란 Polybenzimidazole은 3,3'-diaminobenzidine과 diphenyl isophthalate의 축합 반응으로 생성된다^[51,52]. 두 개의 연이은 친핵성 반응 (친핵성 첨가반응을 통하여 고리화로 허용된 amine-amide을 형성하는 친핵성 치환)으로 진행된다. 또한, PBI는 P_2O_5 와 methanesulfonic acid의 혼합물 또는 Polyphosphoric acid의 반응 매체인 isophthalic acid와 3,3'-diaminobenzidine으로 합성할 수 있다^[53]. 다른 PBI의 구조는 Figure 7에 나타내었다.

PBI는 섬유, 복합 수지와 막 (상품명 : Celazole from Celanese)의 형태로 상업적으로 사용할 수 있습니다. 그것은 최대 300°C 이상(내열성 polyimides 보다 약 25°C 높은)에서 좋은 안정성과 기계적 특성을 가지고 있다. PBI는 방향족 polyamides 와 polyimides 보다 더 가수 분해 안정성이 있습니다. 그 특성 때문에 우주복에 사용되었습니다. 술폰화된 PBI는 비행 전투기를 위한 보호복에 사용되었습니다. PBI 자체는 열에 노출될 때 광범위한 수축을 거치기 때문에 사용에 적합한 속성을 가지고 있지 않습니다. 그러나 PBI에 술폰산이 수축 문제를 줄일 수 있습니다. PBI의 다른 응용은 핫-멜트 접착제, 중공 섬유 및 역 삼투에 대한 평면 막이 있습니다.

최근 H.-J. Kim 과 동료들은 P_2O_5 와 CH_3SO_3H 의 중간 매체를 사용한 PBI 파생물의 하나인 poly [2,5-benzimidazole] (ABPBI)를 합성하였다^[54]. ABPBI 막은 중합 용액(P_2O_5 와 CH_3SO_3H 의 혼합)으로부터 직접 주조되었다. 또한 P_2O_5 , CF_3SO_3H 와 CH_3SO_3H 의 반응 매체를 사용하여 일반 PBI (poly[2,2'-(m-phenylene)

-5,5'-bibenzimidazole))을 만들었다^[55]. 그것은 막 전극 접합체 (MEA)의 촉매 슬러리를 위한 접착제로 사용되었다.



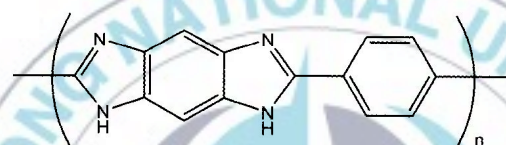
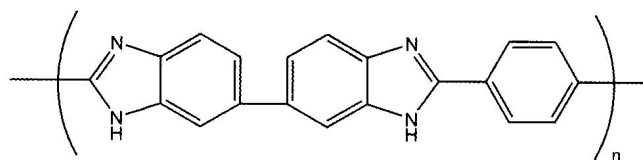
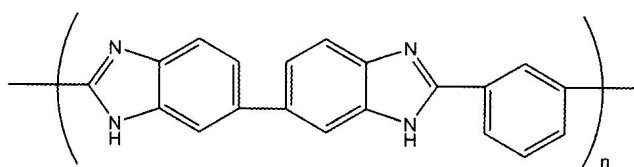


Figure 7. Structures of several PBIs.

II-5-3. PBI 막 제조

PBI의 구조적 견고성 때문에 PBI 용액을 만들기는 쉽지 않고 막 제조를 위한 용액 준비 방법은 매우 제한되어있다. PBI 용액은 2% LiCl을 가진 DMAc에 PBI의 3에서 5% 현탁액으로부터 제조되었다^[56]. 그것은 몇 시간 동안 압력 하에 240°C에서 열을 주었고, 필터하고 필름 캐스팅을 위해 20%로 증발에 의해 농축되었다. 용액은 Gardener knife를 사용하여 유리 판 위에 캐스팅하였고, 용매는 120°C에서 감소된 압력 하에 제거하였다. 막은 LiCl 제거를 위해 끓는 물로 세척하였다.

두 번째 방법은 하룻밤 동안 NaOH/ethanol 안에 PBI의 5~10% 현탁액을 환류 하는 것이다^[57]. NaOH 농도는 PBI 농도와 별개로, 전체 용액의 약 2.5~3%로 해야 한다. 고분자 용액은 거친 소결 유리 필터를 통하여 필터하고 저장하였다. 환류하고 보관하는 동안, 용액은 고분자 산화를 방지하기 위해 질소 하에 보관되었다. 용액은 질소의 완전한 흐름 하에 globe box안에서 유리 판위에 캐스팅 하였다. 막 건조 후, NaOH 제거를 위해 물로 세척하였다. 이 막 제조 방법은 ABPBI에 적용할 수 있다.

산 도핑 된 PBI 막은 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 와 인산의 혼합물로부터 직접 만들 수 있다^[58,59]. TFA 안에 PBI의 10wt%는 몇 시간 동안 질소 하에 환류 시킨 다음, 인산의 15wt%는 용액을 얻기 위해 추가되었다. 용액은 건조된 필름을 얻기 위해 질소의 흐름 하에 globe box에서 유리 판 위에 캐스팅하였다. 그것은 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 의 흔적을 제거하기 위해 상온에서 하루 동안 진공을 유지하며 더 건조되었다.

II -5-4. DS (Degree of sulfonation)

다른 샘플 안에 술폰화된 정도는 Vario macro/micro 분석기 (CHNS-O mod. 5mg Chem90s)를 사용한 CHNS 분석법으로서 간접적으로 측정된다. 이 분석은 막 샘플 안에 탄소, 수소, 질소와 황의 양적인 정보를 얻을 수 있다. 막의 술폰화된 정도(DS)는 아래의 식으로 얻는다 :

$$DS = \frac{S_a}{S_t} \cdot \frac{C_t}{C_a}$$

여기서 S 와 C 는 각각 100% 술폰화된 막(t)로부터 계산된 것과 분석(a)으로부터 얻은 황과 탄소의 퍼센트이다.



Ⅲ. 실험

Ⅲ-1. 시약 및 재료

3,3'-Diaminobenzidine (DABz, polymerisation grade)와 Polyphosphoric acid (PPA, 115%)는 Aldrich 사의 제품을 사용하였고, monosodium salt of 2-sulphoterephthalic acid (s-TPA, 98%), Terephthalic acid (TPA, 99+%), 4,4'-Dicarboxydiphenyl ether (DCDPE), pentoxide/methane-sulfonic acid (PPMA)는 TCI 사의 제품을 사용하였으며, Poly(ether ether ketone) (PEEK, VESTAKEEP 2000P) 은 EVONIK사의 제품을 사용하였고, 그 외의 모든 시약은 Junsei 사의 제품을 사용하였다. monosodium salt of 2-sulphoterephthalic acid (s-TPA, 98%)는 사용 전에 하룻밤 동안 120°C 에서 진공 건조 시킨 후 사용하였고, 4,4'-Dicarboxydiphenyl ether (DCDPE)는 사용 전에 80°C에서 진공 건조 시킨 후 사용하였다. 그 외의 시약은 정제 없이 그대로 사용하였다.

III-2. 사용 기기

Infrared spectroscopy은 JES PX2300 FT-IR spectrometer (JEOL 사)분광기로 측정했다. 실험은 상온에서 행하여졌다. 400 MHz ^1H -NMR은 JNM ECP-400 (JOEL 사)로 측정하였고, XRD 분석은 Cu $K\alpha$ 방사선원을 사용하는 Philips X-Pert MPD System 회절 분석기 (PHILIPS 사)를 사용했다. 이 분석을 통하여 polybenzimidazole 막에 열 및 산 처리 때문에 일어난 구조적 변화를 알아보았다. XPS 분석은 MultiLab 2000 (THERMO VG SCIENTIFIC 사)을 사용하였다. TGA 분석은 TGA 7, Pyris 1 (Perkin Elmer 사)로 측정하였다. 열중량 분석과 다른 열적 분석은 50~800°C에 온도 범위에서 행하였다. 샘플은 50ml/min 유량의 질소를 흘렸고 10°C/min의 스캐닝 속도로 분석했다. 원소 분석은 Vario macro/micro (Elementar사)로 측정하였다.

III-3. PBI 합성 및 실험

III-3-1. SOPBI의 합성

100ml 둥근 바닥 플라스크에 DCDPE (1.2912g, 5mmol) 와 DABz (1.0714g, 5mmol), PPMA (22g)을 넣고 질소 분위기 하에서 160분 동안 140°C에서 교반한다. 반응 종료 후 진갈색의 OPBI를 얻었다.

얻어진 OPBI를 post-sulfonation 방법으로 술폰화 시켜 SOPBI를 합성하였다. 실험은 얻어진 OPBI 1g과 95wt%의 진한 황산 10ml를 100ml의 플라스크에 넣은 후, 교반과 함께 천천히 열을 주어 80°C까지 올린 다음, OPBI가 완전히 용해 될 때까지 온도를 유지시켰다. 완전히 용해된 용액을 얼음물에서 천천히 부은 후, 얻어진 SOPBI를 1M NaOH 용액에 담궈 상온에서 2일 동안 중화시키고 필터 한다. 걸러진 고체를 탈 이온화된 물로 씻어낸 후, 10시간 동안 150°C에서 진공 건조 시켰다.

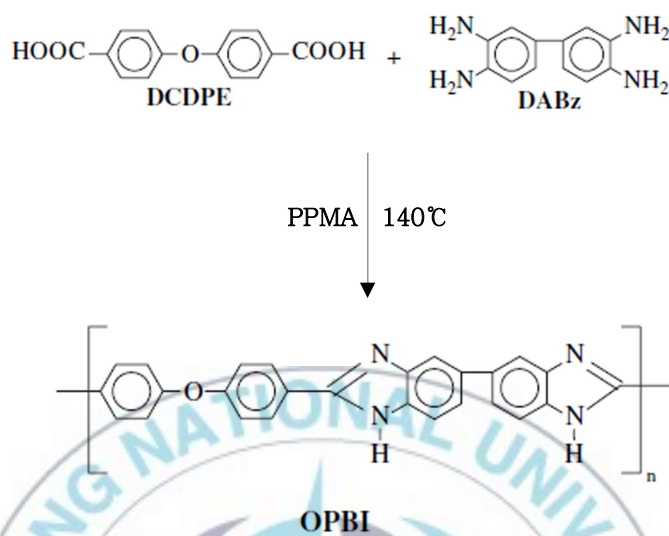
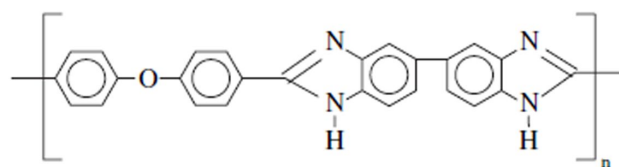
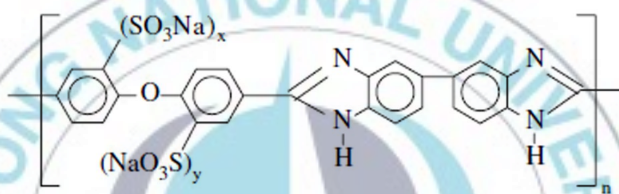


Figure 8. Synthesis of OPBI.



OPBI

H_2SO_4 80°C



$(0 < x < 1, y = 0; x = 1, 0 \leq y \leq 1)$

SOPBIs

Figure 9. Post-sulfonation of OPBI.

III-3-2. p-PBI의 합성

250ml 3구 플라스크에 TAB (2.143g, 10mmol)과 TPA (1.661g, 10mmol), PPA (101.18g)을 넣고 질소 분위기 하에서 500~700rpm의 속도로 교반한다. 반응 온도는 아래에 표기한 ramp(명시된 온도까지 온도를 올리는 시간)과 soak(명시된 온도를 유지하는 시간)을 가지고 조절하였다 :

Temperature profile : 120°C-ramp : 0.25h, soak : 0.5h

140°C-ramp : 0.5h, soak : 1h

160°C-ramp : 0.5h, soak : 1h

180°C-ramp : 0.5h, soak : 1.75h

반응 후, 얻어진 검녹색의 생성물을 유리판 위에서 casting한 뒤에 물로 세척하고 1M NaOH 수용액에 담궈 중화시킨다. 중화시킨 생성물을 진공 상태에서 건조 시켜 진갈색의 물질을 얻었다.

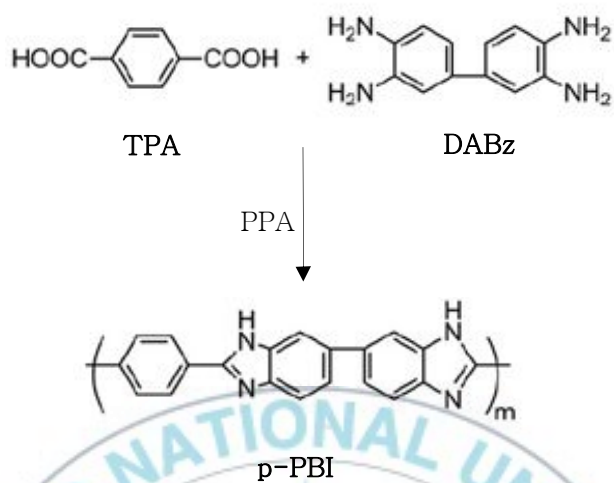


Figure 10. Synthetic Scheme of p-PBI.

III-3-2. s-PBI의 합성

250ml 3구 플라스크에 DABz (2.1427g, 10mmol) 과 2-sulphoterephthalic acid, monosodium salt (s-TPA) (2.6818g, 10mmol), PPA (106.79g)를 넣고 질소 분위기 하에 500~700rpm의 속도로 교반한다. 반응 온도는 아래에 표기한 ramp(명시된 온도까지 온도를 올리는 시간)과 soak(명시된 온도를 유지하는 시간)을 가지고 조절하였다 :

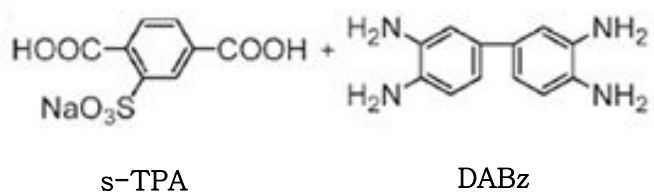
Temperature profile : 150°C-ramp : 1h, soak: 2h

170°C-ramp : 0.5h, soak : 2h

195°C-ramp : 0.5h, soak : 4h

반응 후 얻어진 검녹색의 생성물을 유리판 위에서 casting한 뒤에 물로 세척하고 1M NaOH 수용액에 담궈 중화시킨다. 중화시킨 생성물을 진공 상태에서 건조 시켜 진갈색의 물질(s-PBI)을 얻었다.

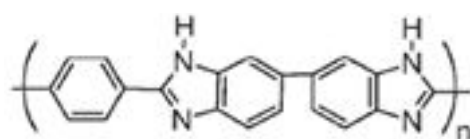
s-PBI를 얻기 위한 다른 방법으로 앞서 합성한 p-PBI 10g을 250ml 비이커에 넣고 진한 황산 40ml를 부가한 후, 10시간 동안 교반시킨다. 황산에 녹은 p-PBI를 물에 담궈 흰색 중합물을 얻는다. 얻어진 중합물을 물로 세척하여 중화시키고 진공 상태에서 건조 시켜 흰색의 물질(s-pPBI)을 얻는다.



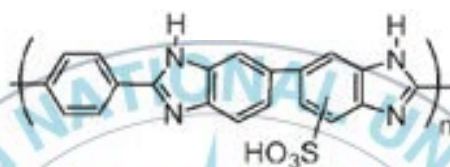
PPA



Figure 11. Synthetic Scheme of s-PBI.



p-PBI



s-pPBI

Figure 12. Synthetic Scheme of s-pPBI.

IV. 결과 및 고찰

IV-1. DS (Degree of sulfonation) 분석

Table 3은 합성한 PBI의 DS 양을 나타낸다. 합성한 s-PBI의 경우에는 89%의 DS가 측정된 반면, 황산 처리한 PBI인 s-oPBI와 s-pPBI의 경우에는 50%도 되지 않는 DS가 측정되었다. 이와 같이 황산 처리한 PBI의 DS가 낮게 나온 이유는 황산과의 반응 시간이 짧았기 때문이다. DS와 황산과의 반응시간과의 관계는 문헌^[60,61]에 보여진다. 황산 처리한 PBI인 s-oPBI와 s-pPBI를 직접 합성한 s-PBI와 같은 수치의 DS를 얻기 위해서는 좀 더 긴 시간 동안 황산에 반응 시켜 얻을 수 있다.

Table 3. DS of synthetic PBIs.

name	N(%)	C(%)	H(%)	S(%)	DS(%)
p-PBI	16.49	70.62	4.465	0	0
s-PBI	12.25	52.64	3.859	6.282	89.507
o-PBI	10.77	61.4	4.328	0	0
s-oPBI	11.71	65.22	4.208	4.351	32.523
s-pPBI	15.3	65.4	4.375	4.231	48.522



IV-2. 열안정성

Figure 13에서 술폰화된 polybenzimidazole와 술폰화 되지 않은 polybenzimidazole의 열중량 분석을 나타냈다. 100°C 이상에서의 작은 질량 손실은 수분과 용매의 손실에 따른 것으로 보인다. 보여진 바와 같이 술폰화 되지 않은 PBI 막보다 술폰화된 PBI 막이 더 낮은 온도에서 분해가 되기 시작한다. 술폰화도가 큰 s-PBI의 경우를 제외하고 술폰화도가 50%이하인 s-oPBI와 s-pPBI의 경우에는 술폰화 되지 않은 PBI보다 열중량 감소가 작게 일어났다. 이와 같이 산 처리에 의한 PBI 술폰화는 PBI 고분자를 안정화 시키는 역할을 하는데 이는 benzimidazonium 양이온 형성에 따른 것으로 보인다^[62]. 그리고 술폰화도가 높은 s-PBI의 큰 열중량 감소는 SO_3^{2-} 이온 성분의 분해의 의한 것으로 보여진다.

Figure 13과 같은 열적 분해는 200°C이하의 온도에서 s-PBI를 제외하고 5% 미만의 열중량 손실을 보여줌으로써 연료 전지 응용에 사용 가능한 충분한 내열성을 가짐을 보여준다.

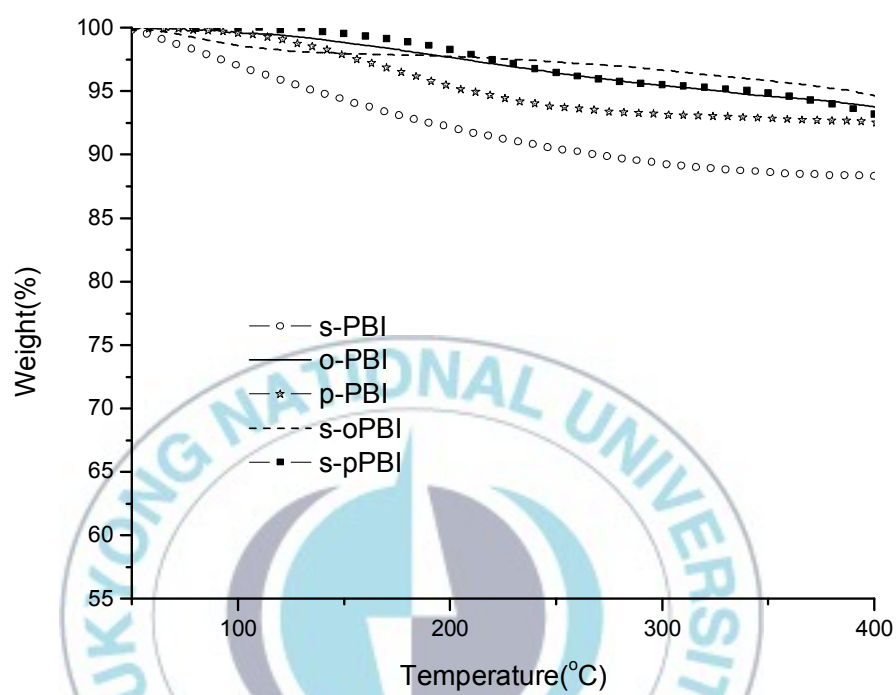


Figure 13. TGA of synthetic PBIs.

IV-3. 구조분석

술폰기와 고분자 주사슬 사이의 공유결합 구조를 확인하기 위한 FT-IR 분석은 술폰화된 PBI와 술폰화 되지 않은 물질로 수행되었다. Figure 14와 Figure 15는 $600\text{-}2000\text{cm}^{-1}$ 의 파수 영역에서 측정된 술폰화 되지 않은 PBI와 술폰화된 PBI의 IR 스펙트럼을 보여준다. 스펙트럼의 1240cm^{-1} 과 1030cm^{-1} 주위의 흡수대는 sulfonate 기의 대칭과 비대칭 S-O stretching의 결과로 보았다^[63,64,65].

1630cm^{-1} (-C=N), 1460cm^{-1} (imidazole 고리의 in-plane 변화) 주위에 흡수대는 imidazole ring의 위치로 제안되었다^[23,66].

1600cm^{-1} 주위에 흡수대는 페닐 고리 백본의 스트레칭 진동에 해당하고 623cm^{-1} 주위의 흡수대는 C-S 스트레칭 진동에 기인한다. para 치환된 벤젠 고리와 S-O의 떨림을 나타내는 1020cm^{-1} , 730cm^{-1} 영역의 흡광도는 술폰화됨에 따라 증가하게 된다. 이러한 FT-IR spectral 데이터는 황산에서의 PBI술폰화가 마지막 phenoxy 기의 para 위치에서 일어난다는 것을 보여준다.

Figure 16은 합성된 PBI들의 ^1H NMR spectra를 나타내었다. 7.4-7.8ppm에서의 peak는 benzimidazole ring의 양성자에 해당하고 s-pPBI와 s-PBI의 ^1H NMR spectra에서만 보여지는 8.1ppm에서의 peak는 술폰화된 기가 포함된 aromatic 양성자가 관찰되었다.

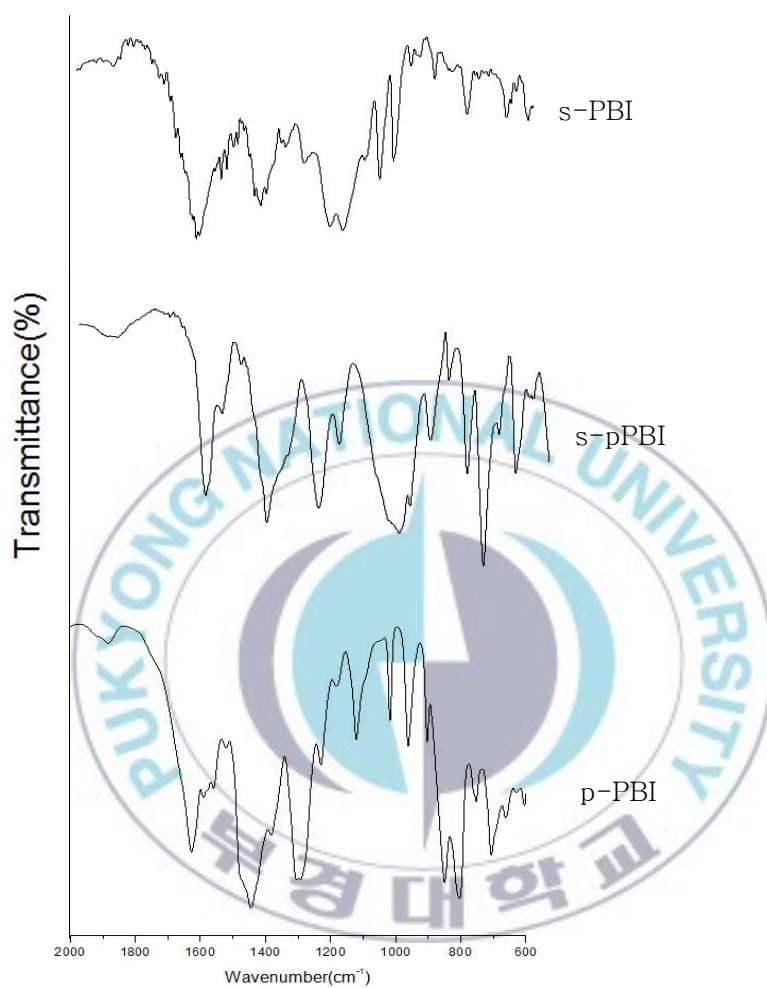


Figure 14. FT-IR spectra of polybenzimidazole (p-PBI) and sulfonated polybenzimidazole (s-PBI, s-pPBI).

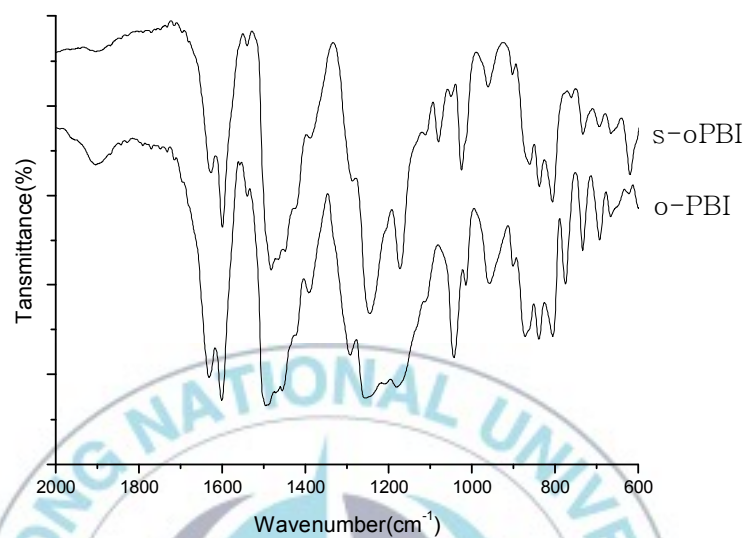


Figure 15. FT-IR spectra of polybenzimidazole (o-PBI) and sulfonated polybenzimidazole (s-oPBI).

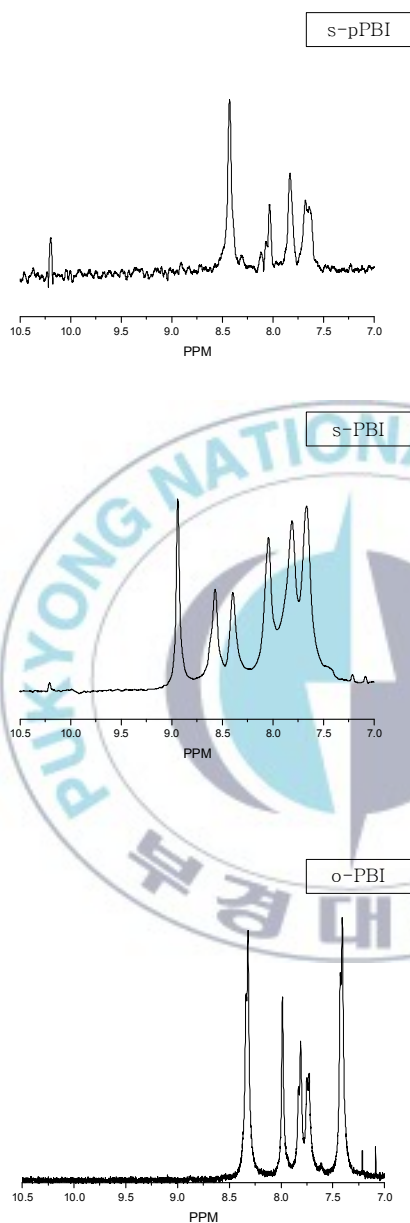


Figure 16. ^1H NMR spectra of s-pPBI (top), s-PBI and o-PBI.

IV-4. 기타분석

IV-4-1. XRD 분석

Polybenzimidazole의 고분자 사슬에 술폰기와 수소의 존재로 인한 결과는 inter-chain과 intra-chain 수소결합을 형성 할 수 있고 고분자 결정체 구조의 형성을 활발하게 한다. 이 효과의 존재는 황산 처리된 막과 처리 되지 않은 막에 XRD 분석에 의해 제공되었다. Figure 17에서, 2θ 정도의 넓은 범위에 다양한 막의 XRD 패턴을 나타냈다. 기본 PBI 고분자는 무정형과 결정성 산란의 회선의 결과인 $2\theta=28^\circ$ 에서 강렬하고 폭이 넓은 피크를 보여준다. 큰 피크는 고분자에 무정형 영역에서 증가된 산란으로 간주할 수 있는 gaussian 형태를 가지고 형성되었다. 황산으로 처리된 샘플(s-pPBI와 s-PBI)의 XRD 패턴은 무정형 영역에 비해 2θ 더 높게 발생하는 결정성 영역으로 산란강도의 증가를 보여준다. 이것은 가공되지 않은 고분자 막에 비해 결정성의 증가를 나타낸다.

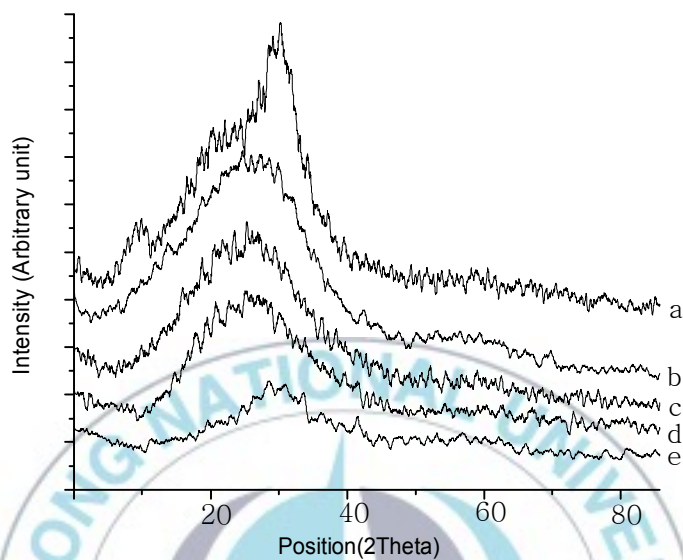


Figure 17. X-ray diffraction patterns obtained from various membranes of PBI: (a) s-pPBI, (b) p-PBI, (c) s-oPBI, (d) o-PBI and (e) s-PBIs.

IV-4-2. XPS 분석

X-선은 고에너지 전자의 감속 또는 원자 내부 궤도 함수 전자가 전자전이 할 때 발생하는 짧은 파장의 전자기 복사선이다. 개개의 peak의 binding 에너지에서 XPS spectrum 변화는 특이한 화학물의 종류를 나타낼 수 있다. Binding 에너지에서 이러한 변화를 사용하기 위한 능력은 XPS가 요구되어지는 bonding 정보에서 산업적으로 적용을 하기 위해 필요한 유용한 분석 테크닉을 제공하는 것이다.

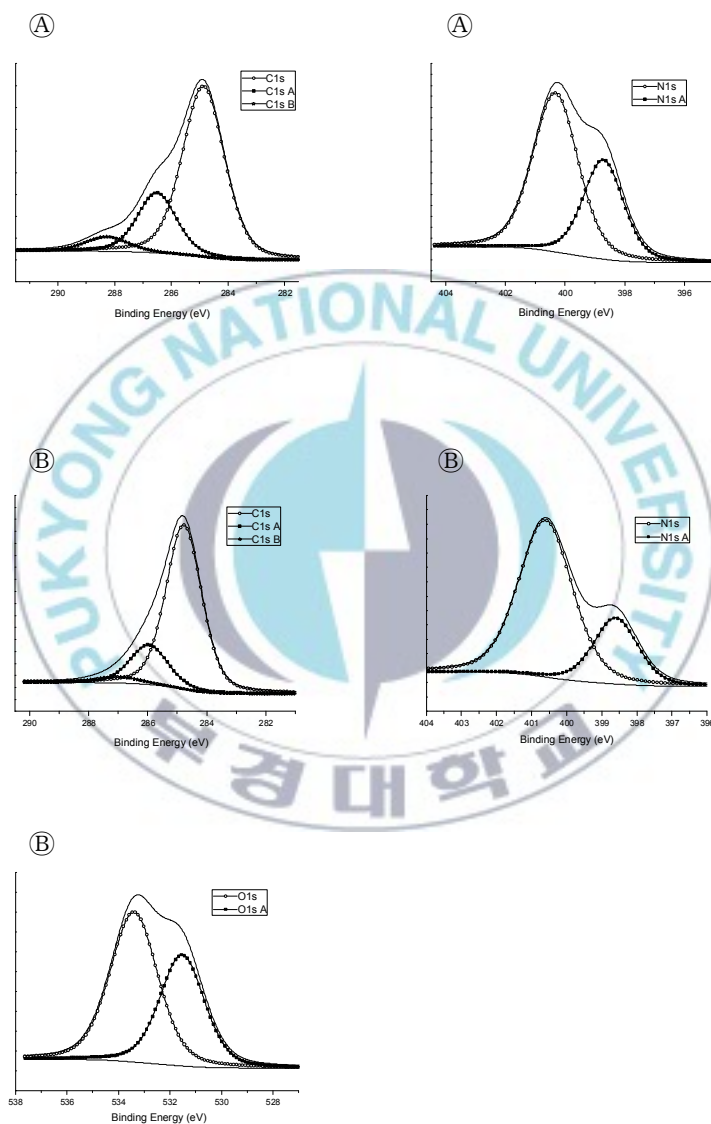
p-PBI의 XPS spectrum을 분석한 결과 C(1s) spectrum이 284.87eV에서 N(1s) spectrum이 400.18eV에서 그리고 o-PBI의 XPS spectrum은 C(1s)가 284.83eV, S(2p)가 168.04eV, O(1s)가 531.89eV에서 나타났으며, s-PBI의 C(1s)는 284.76eV, S(2p)는 168.04eV, O(1s)는 531.89eV 그리고 N(1s)는 398.47과 400.42eV에서 또 s-oPBI는 C(1s)가 284.47eV, S(2p)는 167.53eV, O(1s)는 533.32eV, N(1s)는 398.41eV 및 400.38eV에서, 또한 s-pPBI는 C(1s)가 284.7eV, S(2p)는 168.01eV, O(1s)는 532.36eV, 그리고 N(1s)는 398.56과 400.4eV에서 각각 나타남을 보여주고 있다. 이것을 Figure 18과 비교해 보면 PBI가 술폰화 되어 있는 반응성을 예측 할 수 있다.

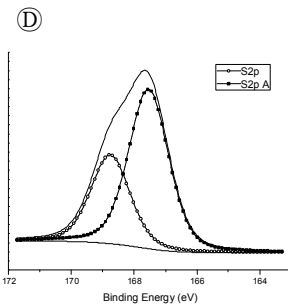
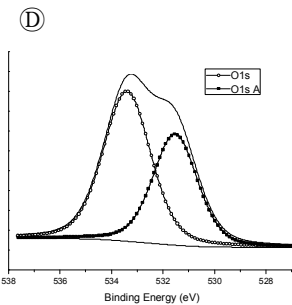
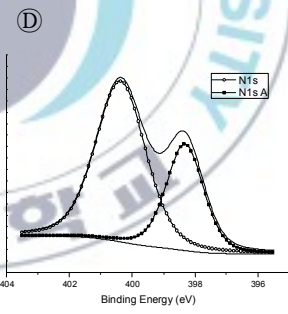
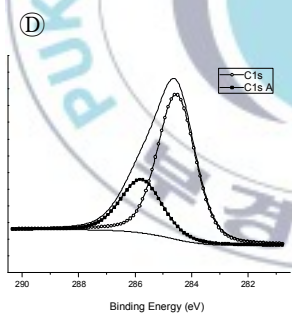
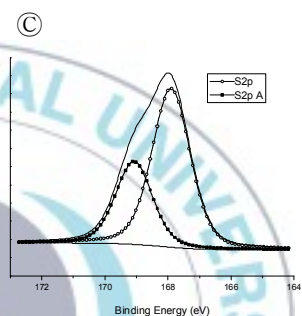
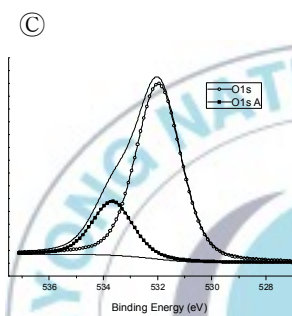
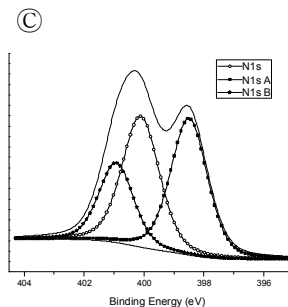
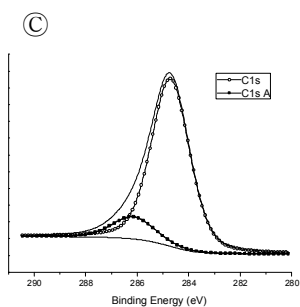
Figure 18에서 p-PBI의 C(1s)는 세 성분으로 분석되는데 첫째 284.87eV에서 보통의 $-\text{CH}_3-$ 의 carbon peak로서 여기서는 phenyl group 내에 있는 $=\text{C}-$ 로 볼 수 있으며, 286.52eV에서는 $\equiv\text{C}-\text{N}$ 의 C로 amine 기에 붙어있는 C로 볼 수 있고, 288.3eV에서는 $=\text{C}=\text{N}$ 의 imine 기에 있는 carbon으로 생각된다. 그리고 N(1s)도 두 개의 peak로 나누어지는데 398.7eV에서 imine

(=C=N-의 =N-기) 기의 N과 400.3eV에서 amine (=C-N-의 -N-기) 기로 나타났다.

또한 s-oPBI의 O(1s)도 두 개의 peak가 나타났는데 532.0eV에서 $\text{-SO}_3\text{H}$ 기의 533.4eV에서 (-C-O-C-) 기로 나타났다. 이상의 결과를 요약하여 Figure 19에 나타내었고, 상세한 결과를 Table 4에 나타내었다.

Figure 19에서 술폰화된 PBI, p-PBI와 o-PBI의 S(2p)가 168.04eV, 168.01eV와 167.53eV에서 각각 나타나 PBI 및 p-PBI와 o-PBI가 술폰화된 점을 알 수 있었다. Table 4에서 술폰화된 s-PBI, s-oPBI, s-pPBI 등은 p-PBI와 o-PBI 보다 C가 각각 17.44%와 12.16% 감소하였으며, 상대적으로 술폰화된 o-PBI의 N은 8.41% 에서 7.35%로 감소하면서, O기는 2.05%에서 13.78%로 증가함으로서 $\text{-SO}_3\text{Na}$ 로 술폰화된 것으로 생각된다.





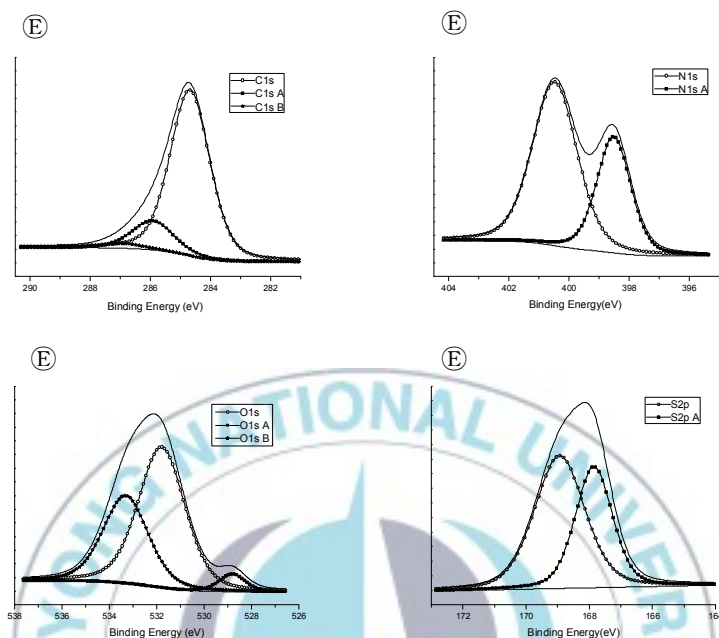


Figure 18. XPS spectra of ① p-PBI (C(1s), N(1s)), ② o-PBI (C(1s), N(1s), O(1s)), ③ s-PBI (C(1s), N(1s), O(1s), S(2p)), ④ s-oPBI (C(1s), N(1s), O(1s), S(2p)) and ⑤ s-pPBI (C(1s), N(1s), O(1s), S(2p)).

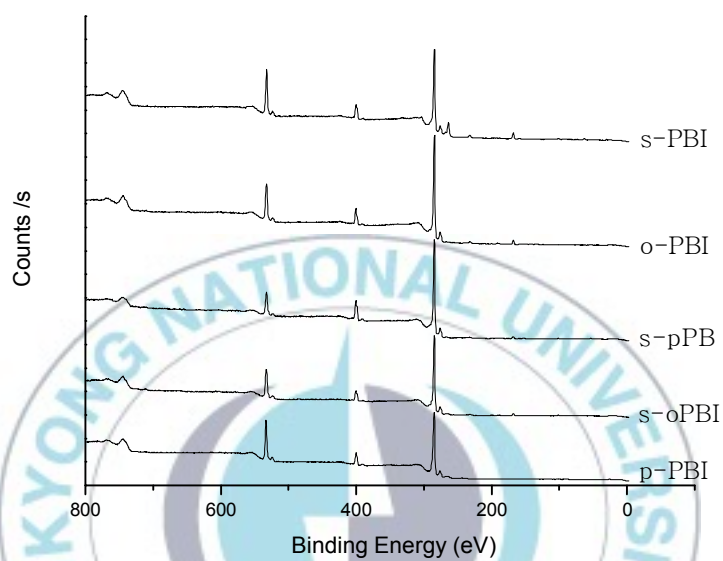


Figure 19. XPS spectra of PBIs.

Table 4. The surface compositional data from XPS.

Sample	XPS analysis (at%)			
	C (1s)	S(2p)	O(1s)	N(1s)
p-PBI	90.04(284.87eV)			9.96(400.34eV)
o-PBI	89.54(284.83eV)		2.05(533.32eV)	8.41(400.66eV)
s-PBI	72.60(284.76eV)	3.14(168.04eV)	15.57(531.90eV)	2.27(398.47eV) 6.42(400.42eV)
s-oPBI	77.38(284.47eV)	1.49(167.53eV)	13.78(533.32eV)	2.45(398.41eV) 4.90(400.38eV)
s-pPBI	78.93(284.70eV)	1.00(168.01eV)	8.92(532.36eV)	3.95(398.56eV) 7.20(400.40eV)



V. 결론

본 연구에서는 연료전지에 적용 가능한 전해질 막을 제조하기 위해 열화학적으로 안정한 PBI를 중합 방법을 달리하여 o-PBI, p-PBI와 s-PBI를 합성하였고, 중합된 결과물을 강산(H_2SO_4)에 술폰화 시켜 s-pPBI와 s-oPBI를 합성하였다. 직접 합성하여 얻은 s-PBI의 경우 90%에 가까운 술폰화도를 얻었지만 강산으로 술폰화시킨 중합물의 경우에는 50% 미만의 술폰화도를 얻었다. 열적 안정성은 술폰화 정도가 50%미만 일 때 더 향상됨을 알 수 있었다. 본 연구에서 제조된 PBI들은 연료전지 응용에 적합한 충분한 내열성을 가짐을 알 수 있었고, 열화학적 안정성과 기계적 강도 그리고 최적화된 연료 전지 성능을 나타내는 물질로 개발하기 위해 더 많은 연구와 노력이 필요할 것이다.

References

- [1] Grove, W. R., On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum, London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science, 14, 127 (1839)
- [2] Bossel, U., The Birth of the Fuel Cell, p.1835-1845 (European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Switzerland, 2000)
- [3] Grove, W. R., On a Gaseous Voltaic Battery, London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science, 21, 417 (1842)
- [4] Chen, E., History, in G. Hoogers (editor), Fuel Cell Technology Handbook (CRC Press, Boca Raton, FL, 2003)
- [5] Nadal, M. and F. Barbir, Development of a Hybrid Fuel Cell/Battery Powered Electric Vehicle, in D. L Block and T. N. Veziroglu (editors), Hydrogen Energy Progress X, 3, 1427 (1994)
- [6] T. A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V. T. Smith, T. E. Springer and S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc., 140, 1041 (1993)
- [7] D. S. Watkins, L. J. M. J. Blomen and M. N. Mugerwa, Fuel cell systems. New York : Plenum Press, p. 493 (1993)
- [8] M. Higuchi, N. Minoura and T. Kinoshita, Chem. Lett., 227 (1994)

- [9] G. Frank, Proc. 2nd European PEFC Forum, Lucerne, Switzerland (2003)
- [10] B. Gupta, F. N. Buchi and G. G. Scherer, Solid State Ionics, 61, 213 (1993)
- [11] S. D. Flint and R. C. T. Slade, Solid State Ionics, 97, 299 (1997)
- [12] J. L. Bredas, R. R. Chance and R. Silbey, Phys. Rev. B., 26, 5843 (1982)
- [13] H. Kobayashi, H. Tomita and h. Moriyama, J. Am. Chem. Soc., 116, 3153 (1994)
- [14] F. Wang and J. Roovers, Macromolecules, 26, 5295 (1993)
- [15] C. Bailly, D. J. Williams, F. E. Karasz and W. J. Macknight, Polymer, 28, 1009 (1987)
- [16] Z. Qi and P. G. Pickup, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 15 (1998)
- [17] T. I. Wallow and B. M. Novak, J. Am. Chem. Soc., 113, 7411 (1991)
- [18] A. D. Child and J. R. Reynolds, Macromolecules, 27, 1975 (1994)
- [19] T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui and N. Ogata, Solid State Ionics, 106, 219 (1998)
- [20] A. J. Chalk and A. S. Hay, J. Polym. Sci. A., 7, 691 (1968)
- [21] Z. Qi, M. C. Lefebvre and P. G. Pickup, J. Electroanal. Chem., 459, 9 (1998)

- [22] X. Jin, M. T. Bishop, T. S. Ellis and F. E. Karasz, Br. Polym. J., 17, 4 (1985)
- [23] J. Lee and C. S. Marvel, J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed. 22, 295 (1984)
- [24] B. C. Johnson, I. Ylgor, M. Iqbal, J. P. Wrightman and J. E. McGrath, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 22, 72 (1984)
- [25] A. Noshay and L. M. Robeson, J. Appl. Polym. Sci., 20, 1885 (1976)
- [26] M. I. Litter and C. S. Marvel, J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed., 23, 2205 (1985)
- [27] M. B. Gieselman and J. R. Reynolds, Macromolecules, 25, 4832 (1992)
- [28] M. B. Gieselman and J. R. Reynolds, Macromolecules, 26, 5633 (1993)
- [29] M. B. Gieselman and J. R. Reynolds, Macromolecules, 23, 3188 (1990)
- [30] P. Donoso, W. Gorecki, C. Berthier, F. Dfendini, C. Poinsignon and M. B. Armand, Solid State Ionics, 28, 969 (1988)
- [31] G. K. R. Senadeera, M. A. Gareem, S. Skaarup and K. West, Solid State Ionics, 85, 37 (1996)
- [32] J. R. Stevens, W. Wiczorek, D. Raducha and K. R. Jeffrey, Solid State Ionics, 97, 347 (1997)
- [33] W. Wiczorek and J. R. Stevens, Polymer, 38, 2057 (1997)

- [34] P. N. Gupta and K. P. Singh, *Solid State Ionics*, 86, 319 (1996)
- [35] M. A. Vargas, R. A. Vargas and B.-E. Mellander, *Electrochim. Acta.*, 44, 4227 (1999)
- [36] R. Tanaka, H. Yamamoto, S. Kawamura and T. Iwase, *Electrochim. Acta.*, 40, 2421 (1995)
- [37] D. Rodriguez, C. Jegat, O. Trinquet, J. Grondin and J. C. Lassegues, *Solid State Ionics*, 61, 195 (1993)
- [38] D. Weng, J. S. Wainright, U. Landau and R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1260 (1996)
- [39] J. C. Lassegues, B. Desbat, O. Cruege and C. Poinignon, *Solid State Ionics*, 28, 969 (1988)
- [40] S. P. Weeks, J. J. Zupancic and J. R. Swedo, *Solid State Ionics*, 31, 117 (1988)
- [41] J. C. Lassegues and P. Colomban, *Proton conductors: solids, membranes and gels*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, p. 311 (1992)
- [42] J.-T. Wang, S. Wasmus and R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1233 (1996)
- [43] S. R. Samms, S. Wasmus and R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1225 (1996)
- [44] R. F. Savinell, E. Yeager, D. Tryk, U. Landau, J. S. Wainright, D. Weng, K. Lux, M. Litt and C. Rogers, *J. Electrochem. Soc.*, 141, L46 (1994)
- [45] J. S. Wainright, J.-T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell and M. Lit, *J. Electrochem. Soc.*, 142, L121 (1995)

- [46] V. Mehta and J. S. Cooper, J. Power Sources, 114, 32 (2003)
- [47] M. Rikukawa and K. Sanui, Prog. Polym. Sci., 25, 1463 (2000)
- [48] D. Hoel and E. Grunwald, J. Phys. Chem., 81, 2135 (1977)
- [49] S. M. Aharoni and M. H. Litt, J. Polym. Sci., Chem. Ed., A3, 417 (1974)
- [50] B. Xing and O. Savadogo, J. New Mater. Electrochem. Syst., 2, 95 (1999)
- [51] C. S. Marvel, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., 13, 219 (1975)
- [52] M. Ueda, M. Sato and A. Mochizuki, Macromolecules, 18, 2723 (1985)
- [53] G. G. Odian, Principles of Polymerization, 3rd Edn., Wiley, New York, P.168 (1991)
- [54] H.-J. Kim, S. Y. Cho, S. J. An, Y. C. Eun, J.-Y. Kim, H.-K. Yoon, H.-J. Kweon and K. H. Yew, Macromol. Rapid Commu., 25, 894 (2004)
- [55] H.-J. Kim, S. J. An, J.-Y. Kim, J. K. Moon, S. Y. Cho, Y. C. Eun, H.-K. Yoon, Y. Park, J.-J. Kweon and E.-M. Shin, Macromol. Rapid Commu., 25, 1410 (2004)
- [56] M. J. Litt, R. Ameri, Y. Wang, R. Savinell and J. Wainwright, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 548, 313 (1999)
- [57] Y. Wang, MS Thesis, case Western Reserve, Cleveland, Ohio, USA (1997)

- [58] R. F. Sanvinell and M. H. Litt, US patent 6,025,085 (2000)
- [59] R. F. Sanvinell and M. H. Litt, US patent 5,716,727 (1998)
- [60] J. A. Mader and B. C. Benicewicz, *Macromolecules*, 43, 6706 (2010)
- [61] H. Xu, K. Chen, X. Guo, J. Fang and J. Yin, *Polymer*, 48, 5556 (2007)
- [62] E. D. Powers and G. A. Serad, *High performance polymers: origin and development*. New York: Elsevier, p.355 (1986)
- [63] X. Glipa, M. El Haddad, D.J. Jones and J. Roziere, *Solid State Ionics*, 97, 323 (1997)
- [64] V. Deimede, G. A. Voyatzis, J. K. Kallitsis, L. Quingfeng and N. J. Bjerrum, *Macromolecules*, 33, 7609 (2000)
- [65] L. J. Bellamy, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, Chapman & Hall, London, Great Britain, (1975)
- [66] R. Bouchet and E. Siebert, *Solid State Ionics*, 118, 287 (1999)