

PBI 공중합체를 이용한 알카리인 연료전지용 음이온교환막의 합성과 이온전도특성

이 동 훈 · 김 세 중* · 남 상 용* · 김 형 준†

한국과학기술연구원 연료전지센터, *경상대학교 나노신소재공학과 공학연구원, 아이큐브 사업단
(2010년 9월 5일 접수, 2010년 9월 10일 수정, 2010년 9월 10일 채택)

Synthesis and Ion Conducting Properties of Anion Exchange Membranes Based on PBI Copolymers for Alkaline Fuel Cells

Dong Hoon Lee, Se Jong Kim*, Sang Yong Nam*, and Hyoung-Juhn Kim†

Fuel Cell Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

*School of Materials Science and Engineering, Engineering Research Institute, I-Cube Center,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received September 5, 2010, Revised September 10, 2010, Accepted September 10, 2010)

요 약: 기존 고분자전해질연료전지(PEMFC)의 단점을 극복하기 위해 고체전해질 알카리인연료전지(SAMFC)가 근래에 많이 연구되고 있다. 본 논문에서는 술폰화 폴리벤지이미다졸(PBI) 유도체를 이용하여 SAMFC용 막을 제조하였다. 술폰화 폴리벤지이미다졸 유도체는 KOH에 의해 쉽게 도핑되고 도핑된 막은 높은 OH⁻의 전도도와 기계적 강도를 보였다. 특히 sPBI-co-PBI (술폰화 PBI : 비술폰화 PBI = 75 : 25)의 경우, 90°C 100% 상대습도 하에서 2.98×10^{-2} S/cm의 높은 OH⁻의 전도도를 보였다.

Abstract: In order to overcome the drawback of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs), solid alkaline membrane fuel cells (SAMFCs) have been studied. In this report, we synthesized new sulfonated polybenzimidazole derivatives for SAMFCs. The polyimidazole derivatives were doped by KOH, and base-doped polybenzimidazoles showed high hydroxy ion conductivity and excellent mechanical properties. Especially, sPBI-co-PBI (75 : 25 for molar ratio of sulfonated and non-sulfonated moiety) showed good possibility for the anion exchange membrane. It has 2.98×10^{-2} S/cm at 90°C under 100% relative humidity.

Keywords: solid alkaline membrane fuel cell, anion exchange membrane, conductivity, polybenzimidazole

1. 서 론

고분자전해질연료전지(PEMFC)는 화학에너지를 전기 에너지로 직접 바꾸는 전기화학적 장치이다. 고분자전해질연료전지는 높은 효율 및 출력밀도를 가지고 있어서 기존의 내연기관에 비해 1.5배 이상의 에너지변환 효율을 가지고 있을 뿐만 아니라 유독한 대기오염 물질을 전혀 배출하지 않는 장점을 갖고 있어 주택용, 휴대용, 수송용 등의 전원으로 이용하고자 하는 연구가 진

행되고 있다[1,2].

고분자전해질연료전지의 여러 구성요소 중에 가장 핵심적인 부품 중 하나인 막전극접합체(MEA)는 고분자전해질막(PEM)[3]과 음극, 양극의 두 전극으로 이루어져 있으며 고분자전해질연료전지의 성능을 결정하게 된다. 현재 고분자전해질막의 경우는 과불소화술폰산 고분자(PFSA) 계열의 막이 많이 이용되고 있으며, 전극층의 촉매는 백금(Pt)과 같은 귀금속이 carbon 담체에 담지되어 있는 Pt/C 형태가 주로 이용되고 있다. 고분자전해질연료전지에서 막전극접합체를 이루는 전해질막과 전극의 가격이 연료전지를 구성하는 다른 구성 요

†주저자(e-mail: hjkim25@kist.re.kr)

소에 비해 매우 높기 때문에 가격이 높아지게 된다. 따라서 막전극접합체의 가격, 특히 촉매가격의 저감을 통하여 제조 단가를 낮추는 것이 고분자 전해질 연료전지의 상업화에 있어 가장 먼저 해결되어야 과제라 할 수 있다[4].

이러한 이유들로 인하여, 최근 알카라인 연료전지가 다시 주목을 받고 있다. 알카라인 연료전지는 알카라인 미디엄에서의 촉매의 낮은 활성 손실과 비귀금속계 촉매의 사용으로 인한 낮은 가격은 백금과 같은 귀금속 촉매를 사용하는 전형적인 고분자 전해질 연료전지의 가격적인 단점을 극복할 수 있다[5,6]. 그러나, 이러한 장점에도 불구하고, 기존의 알카라인 연료전지는 수산화칼륨(KOH)과 같은 액상 전해질을 이용하기 때문에 액상 전해질의 누수와 계속적인 공급으로 인한 장치의 복잡성, 강염기의 사용으로 인한 부식의 우려 등으로 인하여 상업화에 제한적이기 때문에 널리 쓰이지 않았다[7,8].

그리하여, 백금촉매를 이용하는 수소이온 전도성 고분자 전해질 연료전지와 액상 전해질을 이용하는 알카라인 연료전지의 단점을 극복하는 고분자 전해질로 만들어진 음이온 전도성 막을 이용한 새로운 고체형 알카라인 연료전지의 필요성이 요구되고 있다. 이에 따라, 최근에 Varcoe 등은 폴리에테르술폰과 같은 고분자에 OH 작용기를 가진 ETFE를 grafting시켜 도입한 음이온 전도성 고분자 전해질막으로 알카라인 연료전지에 적용하는 연구를 하였으며[9], Hibbs 등은 chloromethylation된 폴리술폰과 같은 고분자를 이용하여 OH 이온을 전도할 수 있는 고분자 전해질막을 알카라인 연료전지에 적용하는 연구를 하였고[10], Zhou 등은 폴리아릴렌에테르술폰 고분자에 OH 작용기를 도입시킨 음이온 교환막으로 고체형 알카라인 연료전지에 적용하는 연구를 하였다[11].

고분자 전해질 알카라인 연료전지의 주요 구성 성분인 음이온 전도성 고분자 전해질 막은 이온 전도뿐만 아니라 기체 반응물의 침투를 막고, 전지 가운데에서 압력의 불균형을 견딜 수 있는 역할을 한다. 그렇기 때문에, 고분자 전해질 막은 높은 화학적, 기계적, 열적 안정성을 나타내며 높은 음이온 전도도를 가지고 있어야 한다[7,8].

폴리벤지미다졸(PBI)계열의 고분자는 높은 열적 안정성과 기계적 강도를 가지고 있으며, 뿐만 아니라 산과 염기에 대한 내화학성도 우수하여 인산이 함유된 수

소이온교환 고분자 전해질 막으로 사용하는 연구가 많이 진행되고 있다[12,13]. 또한 폴리벤지미다졸에 수산화칼륨(KOH)을 담지시킨 고분자 전해질 막에서 높은 음이온 전도도를 나타내는 것으로 보고되고 있다[14].

본 연구의 목적은, 폴리벤지미다졸계열의 고분자로 수산화칼륨과 같은 액상 전해질을 담지한 형태의 고분자 전해질막이 아닌 음이온을 전도할 수 있는 작용기를 고분자 내에 도입한 새로운 형태의 음이온 전도성 고분자 전해질 막을 제조하는데 있다.

이에 본 연구에서는, OH 작용기가 도입된 술폰화 폴리벤지미다졸(sPBI)과 음이온 전도성이 없으며 소수성인 폴리벤지미다졸(PBI)을 축합중합법으로 sPBI-co-PBI를 합성하여 음이온 전도성 막을 제조하였고, 이렇게 만들어진 고분자 전해질 막에 대한 음이온 전도 특성과 기계적 물성을 연구하여, 고체형 알카라인 연료전지를 위한 음이온 전도성 막으로의 적용 가능성에 대하여 알아보았다.

2. 실험 방법

2.1. 실험물질

실험에는 3,3'-diaminobenzidine (99%+), phosphoric acid (85% H₃PO₄), polyphosphoric acid (115% H₃PO₄)를 Aldrich chemical에서 구입하였고 monosodium 2-sulfoterephthalate (>98%)와 terephthalic acid (>99%)를 TCI chemical에서 구입하여 사용하였다.

2.2. 고분자 합성 및 고분자 전해질막 제조

고분자 합성은 Fig. 1에서와 같이, 3,3'-diaminobenzidine, monosodium 2-sulfoterephthalate, terephthalic acid 단량체들을 60°C의 진공오븐에서 하루 동안 건조시켜 단량체의 잔류 수분을 제거하였다. 이렇게 건조된 단량체들을 공중합체의 x:y의 몰 비율에 따라 3구 등근바닥 플라스크에서 polyphosphoric acid와 함께 220°C, 아르곤(Ar) 분위기에서 24시간 동안 축합중합법을 이용하여 술폰화 폴리벤지미다졸과 폴리벤지미다졸 공중합체를 합성하였다.

이렇게 합성된 고분자 용액을 유리판에 직접 casting하여 막을 형성하는 *in-situ*법으로 인산을 함유한 고분자막을 제조하였고, 이 막을 순수로 1~2일 동안 여러 번 세척하여 인산을 제거한 후 건조시켰다. 이렇게 건조된 고분자막을 1 M KOH 용액에 1~2일 동안 담지하

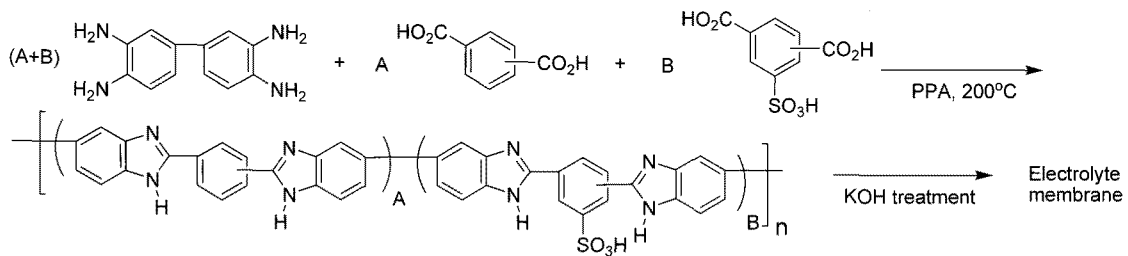


Fig. 1. Schematic diagram of synthesis of sPBI-co-PBI anion exchange membrane for alkaline fuel cells.

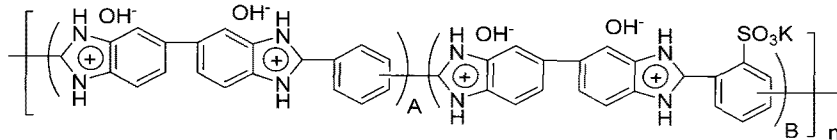


Fig. 2. Structure of sPBI-co-PBI anion exchange membrane for alkaline fuel cells.

여 알칼리화시켜 고분자에 OH^- 이온을 도입하고, 다시 순수로 pH가 7에 이르도록 여러 번 세척하여 불순물을 제거한 후, 건조시켜 음이온전도성 고분자 전해질 막을 제조하였다.

2.3. 특성분석

음이온전도성 고분자 전해질 막의 이온전도도는 전기화학적 임피던스 분석장비(IM6, ZAHNER-Elektrik GmbH & Co.)를 이용하여 측정하였다. 음이온전도는 백금으로 만들어진 4전극의 전도도 측정셀에 $1\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 크기의 고분자 전해질 막을 장착하여 항온항습기 내에서 온도와 습도를 변화시키며 측정하였다. 얻어진 측정 결과들을 아래와 같은 식으로 계산하여 전도도를 얻었다.

$$\sigma = L/RA \quad (1)$$

여기서, σ 는 전도도, L 은 막의 두께, R 은 막의 저항, A 는 막의 면적을 각각 나타낸다.

고분자 전해질 막의 기계적 특성은 만능재료시험기(Universal Testing Machine, SHIMADZU Corporation)를 이용하여 $0.5\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 크기의 막을 강도측정용 고정틀에 장착하고 상온, 대기 중에서 인장강도를 측정하였다.

3. 결과 및 토의

술폰화 폴리벤지미다졸-폴리벤지미다졸 공중합체(sPBI-

co-PBI)로 제조된 음이온교환막(Fig. 2)에서 음이온 전도성을 갖는 것은 sPBI의 SO_3H 이고 sPBI-co-PBI 음이온교환막에서 OH^- 이온을 갖는 sPBI의 물에 대한 팽윤을 억제하고 기계적 강도를 증가시키기 위해서 OH^- 이온이 붙지 않는 소수성의 PBI를 도입했다.

이렇게 제조된 sPBI-co-PBI 음이온교환막을 전기화학적 임피던스분석장치(Electrochemical Impedance Analyzer)를 이용하여 이온전도도를 측정하였다. 음이온전도성 고분자 전해질 막은 KOH가 함유되지 않은 순수를 사용하여 상대습도 100%의 가습조건에서 30°C 에서 90°C 까지 온도를 상승시키며 OH^- 의 이온전도도를 측정하였다. Table 1에는 다양한 비율의 PBI계열 공중합체로 만들어진 음이온전도성 고분자 전해질 막의 무게 변화, 1 M KOH의 함유량, 그리고 이온전도도의 최대 값을 정리하여 각각 나타내었고, 측정온도에 따른 음이온교환막의 이온전도도 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Table 1에서, 음이온교환막의 1 M KOH의 함유량과 무게변화를 보면 sPBI의 함량이 높을수록 높은 값을 나타내어 순수한 sPBI막의 경우, 최대 17.2 M의 KOH 함유량과 6.7%의 무게변화를 보였으며, 이때의 OH^- 이온전도도는 90°C , 100% 가습조건에서 $5.11 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$ 의 높은 이온전도도를 보였다.

Fig. 3을 보면, sPBI만 사용한 음이온교환막의 경우, 90°C 에서 $5.11 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$ 의 이온전도도를 나타내었고, 공중합체의 경우, x:y의 몰 비율 0.75의 sPBI를 함유한 막은 90°C 에서 $2.98 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$, 몰 비율 0.50의 sPBI를 함유한 막은 $2.55 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$ 의 이온전도도를 각각

Table 1. Summary of PBI-based Copolymer Anion Exchange Membrane for Polymer Electrolyte Membrane Alkaline Fuel Cells

sPBI _x -co-PBI _y (x : y)	1 M KOH doping level (mol KOH/mol copolymer unit)	Weight difference* (%)	Maximum ionic conductivity** (S/cm)
1 : 0	17.2	6.7	5.11×10^{-2}
0.75 : 0.25	14.7	4.6	2.98×10^{-2}
0.50 : 0.50	11.7	2.5	2.55×10^{-2}

* Weight difference between pristine membrane and anion exchange membrane.

** Operating condition: at 90°C under 100% RH

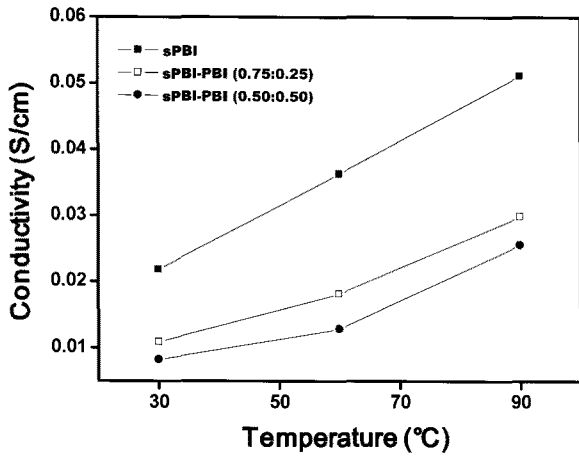


Fig. 3. Ionic conductivities of sPBI-co-PBI anion exchange membranes as a function of operating temperature.

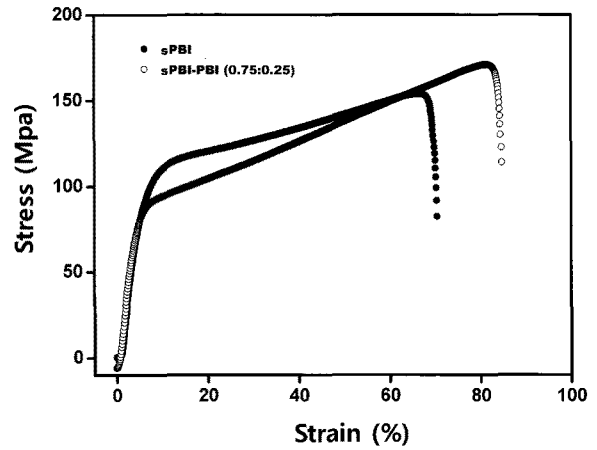


Fig. 4. Tensile strength of sPBI-co-PBI anion exchange membranes for alkaline fuel cells.

나타내었다.

이러한 결과들로 보면, 음이온전도성 고분자 전해질막의 OH⁻ 이온전도도는 온도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 또한, 음이온전도성막에서 sPBI의 함량이 높을수록 OH⁻ 이온전도도가 증가하는 것으로 나타났는데, 이러한 결과는, sPBI-co-PBI 음이온교환막에서 OH⁻ 이온이 선택적으로 붙는 SO₃H를 가진 sPBI의 함량이 OH⁻ 이온전도도에 영향을 주기 때문이다.

Fig. 4에서는, 술폰화 폴리벤지미다졸(sPBI) 음이온교환막과 술폰화 폴리벤지미다졸-폴리벤지미다졸 공중합체(sPBI-co-PBI)로 제조된 음이온교환막의 기계적 특성을 알아보기 위하여 만능재료시험기를 이용하여 인장강도를 측정하였고, 이에 대한 결과를 나타내었다. sPBI 음이온교환막의 경우 인장강도는 150 MPa, 연신율은 67%를 나타내었고, sPBI-co-PBI 음이온교환막은 인장강도 171 MPa, 연신율 82%를 각각 나타내었다. 이와 같은 결과로 보면, sPBI-co-PBI 음이온교환막이 sPBI 음이온교환막보다 인장강도에서 14%, 연신율에서 22%의 기계적 특성이 좋은 것으로 나타났다. 이러한 결과

는 sPBI 음이온교환막보다 기계적 강도가 높은 PBI가 sPBI-co-PBI에 도입되었기 때문에 나타난 현상이다.

4. 결 론

OH⁻ 이온을 전도할 수 있는 작용기를 도입한 술폰화 폴리벤지미다졸-폴리벤지미다졸 공중합체(sPBI-co-PBI)를 합성하여 음이온전도성 고분자전해질막을 제조하였다. 이렇게 제조된 sPBI-co-PBI 음이온교환막은 볼비율 0.75의 sPBI함량에서 90°C, 100% RH에서 2.98×10^{-2} S/cm의 높은 이온전도도를 나타내었으며, 인장강도 171 MPa, 연신율 82%로 sPBI 음이온교환막 보다 좋은 기계적 특성을 나타내는 것을 확인하였다. 이러한 결과로, sPBI-co-PBI 음이온교환막 내에서 OH⁻ 이온은 OH⁻ 작용기가 도입된 sPBI영역으로 선택적으로 전도하고, OH⁻ 작용기가 없고 소수성인 PBI영역은 음이온전도성이 없이 물에 대한 팽윤을 억제하고 기계적 강도를 증가시키는 역할을 하는 것으로 확인되었다. 결론적으로, 술폰화 폴리벤지미다졸-폴리벤지미다졸 공중합체로 제

조된 음이온교환막은 고분자전해질 알카라인 연료전지를 위한 음이온 전도성막으로의 적용이 가능할 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업(과제번호: M2009010025)의 일환으로 수행되었습니다. 이 연구에 참여한 연구자(의 일부)는 [2단계 BK21사업]의 지원을 받았기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. J. C. Cleghorn, X. Ren, T. E. Springer, M. S. Wilson, C. Zawodzinski, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, "PEM fuel cells for transportation and stationary power generation applications", *Int. J. Hydrog. Energy*, **12**, 1137 (1997).
2. A. Bauen and D. Hart, "Assessment of the environmental benefits of transport and stationary fuel cells", *J. Power Sources*, **86**, 482 (2000).
3. Y. M. Lee and H. B. Park, "Development of membrane materials for direct methanol fuel cell", *Membrane Journal*, **10**, 103 (2000).
4. B. C. H. Steele and A. Heinzl, "Materials for fuel-cell technologies", *Nature*, **414**, 345 (2001).
5. G. F. McLean, T. Niet, S. Prince-Richard, and N. Djilali, "An assessment of alkaline fuel cell technology", *Int. J. Hydrog. Energy*, **27**, 507 (2002).
6. T. Burchardt, P. Guerec, E. Sanchez-Cortezon, Z. Karichev, and J. H. Miners, "Alkaline fuel cells: contemporary advancement and limitations", *Fuel*, **81**, 2151 (2002).
7. J. R. Varcoe and R. C. T. Slade, "Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells", *Fuel Cells*, **5**, 187 (2005).
8. B. Y. S. Lin, D. W. Kirk, and S. J. Thorpe, "Performance of alkaline fuel cells: a possible future energy system?", *J. Power Sources*, **161**, 474 (2006).
9. J. R. Varcoe, R. C. T. Slade, E. L. H. Yee, S. D. Poynton, D. J. Driscoll, and D. C. Apperley, "Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene)-derived radiation-grafted anion-exchange membrane with properties specifically tailored for application in metal-cation-free alkaline polymer electrolyte fuel cells", *Chem. Mat.*, **19**, 2686 (2007).
10. M. R. Hibbs, M. A. Hicker, T. M. Alam, S. K. McIntyre, C. H. Fujimoto, and C. J. Cornelius, "Transport properties of hydroxide and proton conducting membranes", *Chem. Mat.*, **20**, 2566 (2008).
11. J. Zhou, M. Unlu, J. A. Vega, and P. A. Kohl, "Anionic polysulfone ionomers and membranes containing fluorenyl groups for anionic fuel cells", *J. Power Sources*, **190**, 285 (2009).
12. L. Xiao, H. Zhang, E. Scanlon, L. S. Ramanathan, E.-W. Choe, D. Rogers, T. Apple, and B. C. Benicewicz, "High-temperature polybenzimidazole fuel cell membranes via a sol-gel process", *Chem. Mater.*, **17**, 5328 (2005).
13. Q. Li, J. O. Jensen, R. F. Savinell, and N. J. Bjerrum, "High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells", *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 449 (2009).
14. B. Xing and O. Savadogo, "Hydrogen/oxygen polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) based on alkaline-doped polybenzimidazole (PBI)", *Electrochem. Commun.*, **2**, 697 (2000).