Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 28, No. 1, 2017, pp. 24~29
DOI: https://doi.org/10.7316/KHNES.2017.28.1.24

KHNES
pISSN 1738-7264 • eISSN 2288-7407

연료전지용 불소화 폴리벤즈이미다졸 양성자 교환 멤브레인 합성 및 특성평가

김애란†

캔유텍 연구개발센터

Synthesis and Characterization of Fluorinated Polybenzimidazole Proton Exchange Membranes for Fuel Cell

AE RHAN KIM†

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

† Corresponding author :
canutech@hanmail.net

Received 31 January, 2017
Revised 20 February, 2017
Accepted 28 February, 2017

Abstract >> A fluorinated polybenzimidazole (FPBI) was synthesized from 3,3-diaminobenzidine (DAB) of tetraamine, 2,2-bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropane of aromatic biscarboxylic acid, and 4,4-sulfonyldibenzoic acid of aromatic biscarboxylic acid in polyphosphoric acid (PPA). A FPBI was easily cast and made into clear films. The structure of condensation polymers and corresponding membranes were analyzed using GPC (gel permeation chromatography), ^{1}H-NMR (^{1}H nuclear magnetic resonance) and FT-IR (fourier transform infrared). TGA (thermogravimetric analysis) analysis showed that the prepared membranes were thermally stable, so that elevated temperature fuel cell operation would be possible. The proton conductivity of the FPBI membranes increased with increasing temperatures in the polymer. A FPBI membrane has a maximum ion conductivity of 45 mS/cm at 90°C and 100% relative humidity.

Key words : FPBI(불소화폴리벤즈이미다졸), Fuel Cell(연료전지), Proton Exchange Membranes(양성자교환막), Ion conductivity(이온 전도도), Thermal analysis(열 분석)

1. 서 론

고분자전해질 막 연료전지의 주요 구성요소는 고분자전해질 막과 전극(anode, cathode), 그리고 스택을 구성하기 위한 분리판(separator)으로 이루어져졌다. 특히 anode와 cathode의 두 전극을 고분자전해질 막에 고온압착(hot-pressing) 방법으로 부착시킨 것을 고분자전해질 막-전극 접합체(membrane-electrode assembly, MEA)라고 하는데, 이러한 MEA의 구성과 성능이 고분자전해질 연료전지의 핵심이라고 할 수 있다.

고분자전해질 연료전지용 전해질막은 열적·화학

2017 The Korean Hydrogen and New Energy Society. All rights reserved.

적 안정성, 기계적 강도, 전도성, 연료투과성의 성능이 요구되며, 현재는 Nafion이나 Flemion 등으로 대표되는 불소계 고분자 전해질막이 널리 이용하고 있다[1-4]. 그러나 저온 운전용 PEMFC의 경우 현재 가장 일반적으로 사용되는 Nafion은 perfluorosulfonic acid 계 고분자로서 높은 상대습도 조건에서 우수한 전도도를 나타내고 있으며, 화학적 안정성과 기계적 강도도 높지만[5-6], 낮은 수화도에서 낮은 전도도 특성, 고온에서의 부실한 기계적 강도, 낮은 유리 전이 온도 등의 문제점과 함께 무엇보다도 불소화 공정에 따른 지나치게 높은 가격이 문제되어 PEMFC의 상용화에 걸림돌이 되고 있다. 불소계 전해질막을 대체할 수 있는 고분자막을 얻기 위하여 다른 술폰화 고분자, 예를 들어 폴리이미드[7-8], 폴리술폰[9], 폴리(프탈라지논)[10], 폴리페닐렌, PEEK (poly ether ether ketone)[11] 등 여러 가지 고분자가 개발되었다. 또한 폴리벤즈이미다졸(PBIs)은 높은 온도(최대 200℃)에서 열 안정성과 기계적 특성을 제공하기 때문에 많은 관심을 받았으며, 무수조건에서 낮은 메탄올 크로스오버와 높은 양성자전도성을 가지며 고온(>100℃)에서 연료전지 응용분야에서 매력적인 후보가 된다[12-14]. 양성자 교환 막에 주로 사용되는 PBI는 poly[2,2'-(*m*-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole]이다. 폴리[2,2'-(*m*-페닐렌)-5,5'-바이벤즈이미다졸]은 기계적 성질이 매우 우수하지만 매우 단단한 분자구조를 가지므로 양성자 전달에는 좋지 않다. 또한 용액 주조에 의한 막의 제조를 위한 일반적인 유기용매에 용해되기 어렵다[15-16]. 불소화 PBI는 PBI의 유연성과 용해도를 증가시키는 것으로 보고되었다.

본 논문에서는 충분한 유기용매에 용해성 및 열적 특성을 유지하는 분자변형을 통해 비정질, 유기용해성, 유연성의 신규 불소화 폴리벤즈이미다졸(FPBI)고분자를 설계하고 합성한 후, 프로톤 전도성 FPBI 멤브레인은 용액 주조법을 통해 제막하여 그 특성을 연구하고자 한다.

2. 실 험

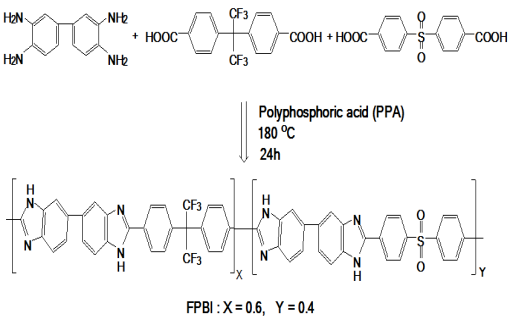
2.1 시약

3,3-Diaminobenzidine (DAB), 2,2-bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropane, 4,4-sulfonyldibenzoic acid, polyphosphoric acid (PPA), N,N-dimethylacetamide (DMAc), dimethyl sulfoxide (DMSO), tetrahydrofuran (THF), toluen은 Sigma–Aldrich 사에서 구입하였으며, N,N-dimethyl formamide (DMF, 99.0%), 무수탄산칼륨(K_2CO_3)은 삼전화학에서 구입하여 사용하였다.

2.2 고분자 합성

반응기 내부에 테트라 아민 종류인 3,3-diaminobenzidine (428 mg, 2 mmol), 방향족 비스카복실릭에시드인 2,2-bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropane (470 mg, 1.2 mmol), 방향족 비스카복실릭에시드인 4,4-sulfonyldibenzoic acid (244 mg, 0.8 mmol)를 polyphosphoric acod (PPA) 8 mL에 녹인 후에 질소분위기에서 혼합하였다. 즉, 반응물질인 3,3-diaminobenzidine과 2,2-bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropane과 4,4-sulfonyldibenzoic acid의 몰 비율은 5 : 3 : 2이다. 반응기의 온도를 180℃로 승온시킨 후 일정한 속도로 교반하여 약 24시간 동안 축합중합을 진행함으로써 점성용액의 고분자를 성공적으로 제조하였다(Scheme 1).

생성된 점성용액인 폴리머는 미 반응된 물질을 분리하기 위해 반응물을 초 순수 증류수 1 L에 적가하였다. 침전된 중합체는 증류수 100%로 결정화하여 얻은 분말을 감압상태에서 필터하고 증류수로 5



Scheme 1. Synthesis of FPBI

회 세척 후 필터하였다. 중합체를 24시간 동안 100℃에서 진공 건조하여 갈색의 분말상태로 불소와 술폰이 함유된 신규 FPBI (X=0.6, Y=0.4)중합체를 얻었다. FPBI 중합체는 불소 부분과 술폰 부분이 3 : 2의 몰 비율에 의해서 조절하였다.

2.3 FPBI 멤브레인 제막

신규 FPBI 중합체을 합성하고 프로톤 전도성을 가진 FPBI 고분자 멤브레인을 제막하였다. 파우더를 막자사발에 넣고 갈은 후 일정량의 분말시료를 취하여 이온교환막을 제작하는데 사용하였다. 합성한 신규 FPBI 파우더 0.3 g 2 중량%, 3 중량% 농도별로 DMSO에 용해시켰다. 또한 용매를 달리하여 제조한 FPBI파우더 0.3 g 2 중량%, 3 중량% 농도별로 DMAC에 용해시켰다.

용해도가 좋은 DMAC 0.3 g 2 중량%로 최적화해 24시간 동안 용해시킨 후, 유리판 위에 캐스팅하여 80℃에서 12시간 건조하고, 건조된 막을 유리판에서 떼어냄으로서 신규 FPBI 고분자 멤브레인을 얻었다. 제작한 FPBI 필름을 신규 FPBI 고분자 멤브레인이라고 명명하였다.

2.4 측정방법과 기기

Gel permeation chromatography (GPC)는 Tosoh Corporation (HLC-8320 GPC)을 사용하여 평균분자량을 측정하였다. Fourier transform infrared (FT-IR) 스펙트럼은 Nicolet Impact 400 FT-IR spectrometer를 사용하였다. ^{1}H-NMR 스펙트럼은 JNM-ECA 600 instrument (JEOL Ltd)를 사용하였다. 열 중량분석(TGA)는 TA instruments thermal analysis system사의 Q50을 사용하였고, 질소 분위기와 공기 분위기에서 각각 측정하였으며 실온에서 800°C까지 10°C min^{-1}속도로 상승하면서 온도에 따른 시료의 무게 감소를 측정하였다. 이온전도도는 전해질 막을 2.5 cm × 0.5 cm 크기로 만들고 Bekk Tech conductivity test cell을 사용하여 PGZ 301 dynamic EIS voltammeter와 함께 측정하였다. 모든 고분자 전해질 막은 100% 가습조건에서 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 및 90°C로 온도조건을 변화시키며 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

위 Scheme 1에서 합성한 FPBI 고분자에 대한 수평균분자량(M_n), 중량평균분자량(M_w), 최대평균분자량(M_z) 및 다분산지수(PDI) 등의 물리적인 특성을 측정하고 이의 결과를 아래의 Table 1에 나타내었다.

상기에서 각각의 공중합체에 대한 수평균분자량(M_n)은 7,124 g mol^{-1}이며, 중량평균분자량(M_w)은 56,019 g mol^{-1}이며, 최대평균분자량(M_z)은 181,956 g mol^{-1}으로 각각 나타났다. 공중합체 40 mg를 0.025 M LiBr이 첨가된 DMF 2 mL에 용해시키고, 겔 투과크로마토그래피로 측정하였다[17]. 상기에서 공중합체에 대한 다분산지수(PDI, M_w/M_n)는 겔투과크로마토그래피를 통해 얻은 값으로 7.86이었다.

불소와 술폰이 함유된 위 Scheme 1에서 합성한 FPBI 분말은 적외선분광기(FT-IR)[18]을 통해 구조분석을 하고 이들의 결과를 아래에 나타내었다. Fig. 1인 신규 FPBI의 IR 스펙트럼에서와 같이 폴리머로 인해 N의 신축진동에 N-H 그룹의 3532cm^{-1}에서 C=N그

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

Polymer	Molar ratio[a]	Mn [g mol^{-1}]	Mw [g mol^{-1}]	Mz [g mol^{-1}]	Mw/Mn (PDI)
FPBI	3 : 2	7,124	56,019	181,956	7.86

[a]fluorine : sulfone segments

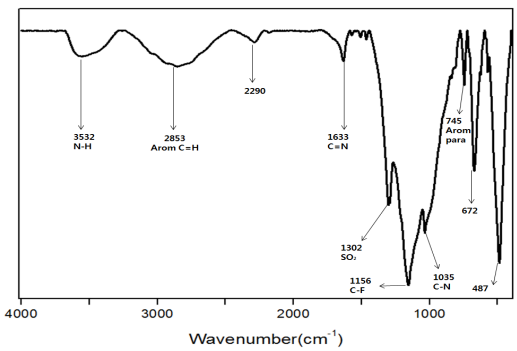


Fig. 1. IR spectrum of FPBI

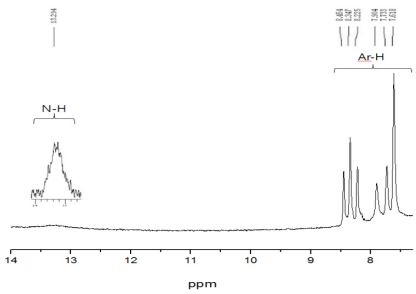


Fig. 2. ^{1}H-NMR spectrum of FPBI

Table 2. Solubility of FPBI

Solvent	Solubility[a]
NMP	++
DMAc	++
DMSO	++
DMF	+
MC	-
Methanol	-
THF	-
Chloroform	-
acetone	-

[a]++ = very soluble; + = soluble; - = insoluble

Table 3. Ion conductivity of the FPBI membrane and Nafion-117

Membrane	Ion conductivity (mS cm^{-1})					
	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
FPBI	22	26	29	31	37	45
Nafion-117	55	62	71	93	106	127

룹의 1633 cm^{-1}과 C-N그룹의 1035 cm^{-1} 특성흡수밴드를 나타냄을 확인하였다. 방향족 =C-H 그룹의 2853 cm^{-1}, 술폰그룹(O=S=O)의 1302 cm^{-1}, 불소그룹(C-F)의 1156 cm^{-1}이 강한 피크로 나타남으로써 술폰그룹과 불소그룹이 성공적으로 합성되었음이 확인하였다.

Fig. 2에서와 같이 FPBI의 핵자기공명분광기(^{1}H-NMR) 스펙트럼은 DMSO-d_6로 측정하였고 이들의 결과를 아래에 나타내었다. 이미다졸 프로톤 피크(N-H)를 13.29 ppm에서 관찰하였고, 모든 방향족 양성자 피크(Ar-H)는 8.45, 8.34, 8.22, 7.90, 7.62 ppm에서 확인하였다.

Table 2은 FPBI 중합체의 용해도를 요약한 것이다[19]. 여러 가지 유기용매에서 용해도 시험을 실시하였다. PBI의 대략적인 용해도는 실온에서 실시하였다. 각 테스트 튜브에서 실험 조건은 용매 2 mL에 대해 FPBI 0.001 g이었다.

위 Scheme 1에서 합성한 FPBI으로 제막한 고분자 멤브레인을 2.5 cm × 0.5 cm로 만든 뒤 아래의 식을 사용하여 이온전도도 값을 얻었다[20].

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

위 식에서 σ은 이온전도도를 나타내고, L은 두 전극사이의 거리(cm), R은 막의 저항(Ω), T는 막의 두께(cm), W는 막의 너비를 나타낸다.

Table 3에서 이온전도도는 온도별로 실시하여 측정된 값이며, 온도 증가에 따라 이온전도도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. FPBI 멤브레인 이온전도도는 100% 가습조건에서 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C 및 90°C로 온도조건을 변화시키며 측정하여 22, 26, 29, 31, 37, 및 45 mS cm^{-1}임을 확인하였다.

위 Scheme 1에서 합성한 FPBI으로 제막한 FPBI 고분자 멤브레인을 공기조건, 질소조건 그리고 나피온 117은 질소조건에서 열 중량분석(TGA)를 측정하여 각각 분석하여 10% 무게 감소를 비교 확인한 결과, 150℃, 508℃ 및 350℃로 각각 확인되었다. 공기조건에서는 산소가 포함되어 산화반응이 일어나기 때문에 더 낮은 온도에서 열분해와 무게감소가 일어남을 알 수 있다. 또한 질소조건에서 구조적 비교군인 상용 나피온 117보다 더 높은 온도에서 열분해가 관찰됨은 FPBI의 기본 골격이 방향족 구조로 매우 안정한 구조임으로 고온에서 열적으로 매우 안정함을 확인하였다(Fig. 3).

또한 800℃의 온도에서 FPBI 공기조건 및 나피온 117 질소조건에서는 62% 그리고 0%의 무게만 남아있는 반면, FPBI 질소조건에서는 최대 83%의 무게가 남아있음을 보여주었다. 그러므로 FPBI고분자 멤브레인은 질소조건에서 높은 열적 안정성을 확인하였다.

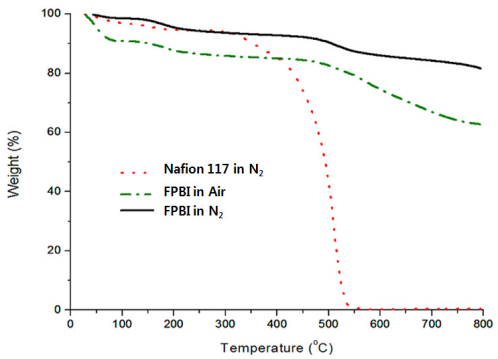


Fig. 3. TGA datas of FPBI membrane and Nafion-117

4. 결 론

방향족 테트라아민인 3,3-diaminobenzidine, 비스카복실릭에시드인 2,2-bis (4-carboxyphenyl) hexafluoropropane 및 비스카복실릭에시드인 4,4-sulfonyldibenzoic acid를 한 단계 고분자축합반응으로 설계하고 합성하여 불소화 폴리벤즈이미다졸(FPBI) 고분자 멤브레인을 연구하였다.

합성된 고분자와 멤브레인은 FT-IR, ^{1}H-NMR, 용해도 특성, GPC 분석으로 확인하였으며, 고분자 멤브레인의 열적 안정성은 TGA로 확인하였다.

FPBI 고분자 멤브레인의 양이온 전도도는 온도 증가에 따라 증가하여 90℃ 온도 및 100% 상대습도 조건에서 45 mS cm^{-1} 양성자 이온전도도를 나타내었다.

후 기

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

References

1. C. Heitner-Wirguin, “Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications”, J. Membr. Sci., 120, 1996, pp. 1-33.
2. K. A. Mauritz, R. B. Moore, “State of understanding of nafion”, Chem. Rev., 104, 2004, pp. 4535-4586.
3. V. Ramani, H. R. Kunz, J. M. Fenton, “Investigation of nafion/HPA composite membrnaes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation”, J. Membr. Sci., 232, 2004, pp. 31-44.
4. 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, pp. 4896-4915.
5. J. A. Kerres, “Development of ionomer membranes for fuel cells“, J. Membr. Sci., 185, 2001, pp. 3-27.
6. M. Rikukawa, K. Sanui, “Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers”, Prog. Polym. Sci., 25, 2000, pp. 1463-1502.
7. Y. Woo, S. Y. Oh, Y. S. Kang, B.S. Jung, “Synthesis and characterization of sulfonated polyimide membranes for direct methanol fuel cell”, J. Membr. Sci., 220, 2003, pp. 31–45.
8. C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, R. Petiaud, N. Cornet, G. Gebel, M. Pineri, "Stability study of sulfonated phthalic and naphthalenic polyimide structures in aqueous medium", Polymer, 42, 2001, pp. 5097-5105.
9. F. Lufrano, I. Gatto, P. Staiti, V. Antonucci, E. Passalacqua, "Sulfonated polysulfone ionomer membranes for fuel cells", Solid State Ionics, 145, 2001. pp. 47–-51
10. Y. Gao, G.P. Robertson, M.D. Guiver, X.G. Jian, "Synthesis and characterization of sulfonated poly(phthalazinone ether ketone) for proton exchange membrane materials", J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 41, 2003, pp. 497-507.
11. Y.J. Liu, X.G. Jian, S.J. Liu, "Synthesis and properties of novel poly(phthalazinone ether ketone ketone)", J. Appl. Polym. Sci., 82, 2001, pp. 823-826.
12. L. Xiao, H. Zhang, T.Jana, E.Scanlon, R.Chen, E-W. Choe, L.S. Ramanathan, S.Yu, B.C. Benicewicz, "Synthesis and characterization of pyridine-based polybenzimidazoles for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell applications", B. C. Fuel Cells, 5, 2005, pp. 287-295.
13. H. J. Kim, S. J. An, J. Y. Kim, J. K. Moon, S. Y. Cho, Y. C. Eun, H. K. Yoon, Y. M. Park, H. J. Kweon, E. M. Shin, "Polybenzimidazoles for high temperature fuel cell applications", E. M. Macromol Rapid Commun, 25, 2004, pp. 1410-1413.
14. S. W. Chuang, S. L. C. HSU, "Synthesis and properties of a new fluorine-containing polybenzimidazole for high- temperature fuel-cell applications", J. of Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 44, 15, 2006, pp. 4508-4513
15. R. F. Hutzler, D. L. Meurer, K. Kimura, P. E. Cassidy, "Synthesis and chacaterization of polybenzazoles containing hexafluoroisopropyl idene", High perform. polym., 4, 1992, pp. 161-171.
16. Y. Suegusa, M. Horikiri, S. Nakurnura, "Aromatic polybenzimidazoles from 4,4’’- (hexafluoroisopropy1idene)di-

benzoic acid and aromatic tetramine tetrahydrochlorides", Macromol. Chem. Phvs., 198, 1997, pp. 619-625.

17. G. Kumar, A. R. Kim, K. S. Nahm, D. J. Yoo, R. Elizabeth, “High ion and lower molecualr transportation 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, pp. 5922-5928.
18. 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 biphenylmoiety: structural, thermal, electrochemical and morphological characteristics”, Polym. Int., 60, 2011, pp. 80-92.
19. A. R. Kim, "Synthesis and characterization of di and triblock copolymers containing a naphthalene unit for polymer electrolyte membranes", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy society, 27, 6, 2016, pp. 660-669.
20. 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, corrected proof, available online 18 december 2016. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.161.