

## 술폰화된 Poly(aryl ether benzimidazole)

### 수소이온 전해질막의 합성 및 특성

## Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly(aryl ether benzimidazole) for Proton Exchange Membrane

홍영택\*, 전지현\*, 강영구\*, 전기원\*\*, 백진욱\*\*, 이철위\*\*

\* 한국화학연구원 화학소재연구부, \*\* 한국화학연구원 화학기술부

### 1. 서론

수소이온 전해질 막 (proton exchange membrane, PEM)은 연료전지 개발에 가장 중요한 소재 중의 하나이다. 술폰화된 과불소화계 고분자 전해질은 이온전도성이 우수하고 화학적 안정성 및 기계적 물성이 뛰어나 가장 널리 PEM 막 재료로서 이용되고 있다. 그러나 80°C 이상의 고온에서 이온전도도가 급격히 감소하고 메탄올 투과도가 높아 고분자 전해질 연료 전지(PEMFC) 및 직접메탄올 연료전지(DMFC)로 적용 시 연료전지 성능을 감소시키는 단점이 있다. 이러한 메탄올 투과는 수소이온과 용매인 물과 함께 전달, Nafion 자체의 공극 및 확산을 통해 발생한다. 투과된 메탄올은 음극에서 산화반응을 일으켜 촉매의 활성을 낮추어 전지성능을 떨어지게 하는 원인이 된다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 보다 높은 온도에서 작동이 가능하며 높은 수소이온전도성과 기계적 물성 및 화학적 안정성을 갖으며 메탄올 투과성이 낮은 고분자 전해질의 개발이 경주되고 있다 [1-3].

폴리벤즈이미다졸 (PBI)은 기체 및 메탄올 투과도가 매우 낮으며 기계적, 열적 특성이 뛰어난 재료중의 하나로 고분자 전해질막으로서 가능성 있는 소재중의 하나이다 [4] 본 연구에서는 이와 같은 PBI의 반복단위에 2개의 술폰산 그룹이 함유하고, 가공성을 증가 시키리라 기대되는 에테르 그룹(-O-)과 sulfone (-SO<sub>2</sub>-) 그룹을 포함하는 술폰화된 Poly(aryl ether benzimidazole)를 제조하여 이들의 이온전도도 및 메탄올 투과특성을 평가하고자 한다.

### 2. 실험

a) Disulfonated difluoro diphenyl sulfone (DFDPS) : 7.5g의 4,4'-difluorodiphenyl sulfone과 15mL의 발연황산을 100mL의 플라스크에 넣고 120°C에서 6시간 반응시킨 후 ice-water에 쏟아 붓고 NaCl를 첨가하여 침전을 형성시킨다. 이어서 여과 및 세척, 건조한 뒤 다시 증류수에 용해시켜 2N NaOH로 중화시켰다. 형성된 침전물을 여과한 뒤 감압 건조기에서 건조하였다.

b) 5,5-bis[2-(4-hydroxyphenyl)benzimidazole] (BHPB) : 25.80g의 3,3',4,4'-tetraaminobiphenyl, 52.62g의 phenyl-4-hydroxybenzoate, 95.30g의 diphenyl sulfone, 100mL의 toluene을 첨가하여 150°C에서 2.5시간 반응 시켜 톨루엔을 제거한 뒤 250°C로 승온하여 1.5시간동안 반응하였다. 냉각하여 아세톤 및 톨루엔으로 침전시키고 110°C의 감압 증발기에서 건조하여 BHPB를 얻었다.

c) 중합반응 : PAEBI는 bis(hydroxyphenylbenzimidazole) 과 activated aromatic difluoride를 정량적으로 첨가하여 DMAc 용액에서 무수 potassium carbonate 존재하에 160°C에서 약 3.5시간 동안 반응 시켰다. 반응 후 물에 침전시켜 중합체를 얻었다. 이들의 제조 Scheme 을 Figure 1에 나타내었다. 제조된 단량체 및 중합체는 <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR 및 원소분석 등으로 구조를 확인하였다.

d) 막 제조 : sodium salt 형태의 PAEB는 40°C의 NMP에 다시 용해시키고 0.45 μm의 PTFE membrane filter를 이용하여 여과한 뒤 깨끗한 유리에 캐스팅하는 방법으로 막을 제조하였다. 제조 후 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 이용하여 acid 형태로 전환시켰다.

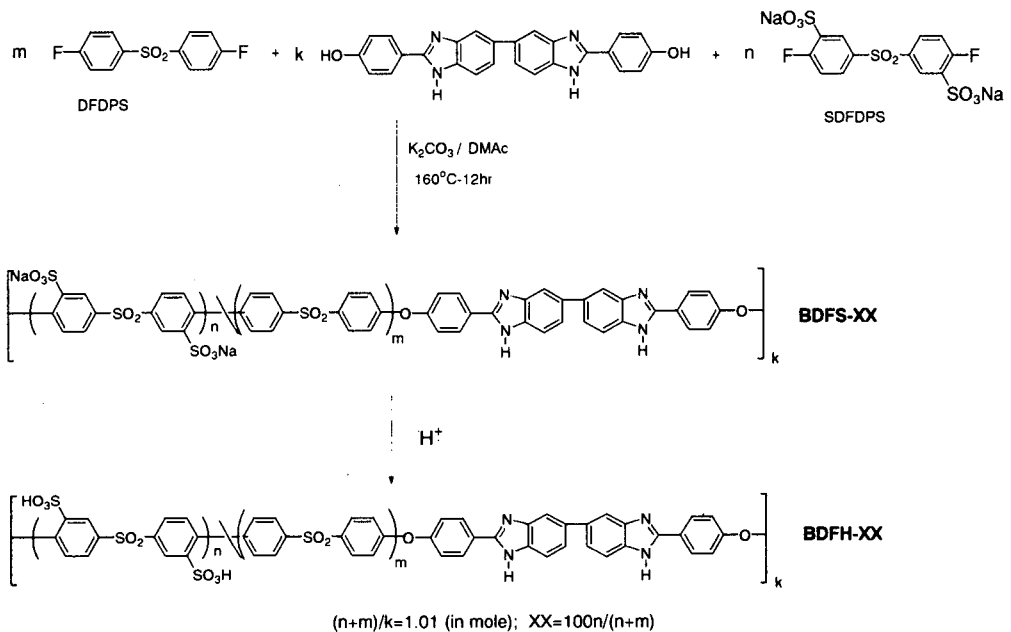


Figure 1. Sulfonated Poly(aryl ether benzimidazole)의 합성

e) 산 처리 된 막을 증류수로 여러 번 세척한 다음 실온에서 정제된 증류수에 24시간동안 침지시키고 꺼내어 표면의 물을 제거한 뒤 무게( $W_{wet}$ )를 측정한다. 이어서 120°C의 감압 건조기에서 24시간 동안 건조한 후 무게( $W_{dry}$ )를 잰 다음 다음식에 의하여 흡수율을 계산하였다.

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

이온 전도도는 기 발표된 문헌 [5]에 따라 측정 셀을 제작하여 4194A Impedance/Gain-Phase Analyzer를 사용하여 10MHz에서 100Hz사이의 값을 측정하였다. 이온 전도도는 측정된 저항으로부터 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

술폰화된 단량체와 술폰화되지 않은 단량체의 몰비를 변화하여 높은 분자량을 갖는 술폰화된 PAEBI를 합성하였다. 또한 BHPB와 함께 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphol (6F-OH)을 첨가하여 반응 시킨 경우에도 높은 분자량의 중합체를 얻었다. (HBDFH-XX series). 이들 중합체의 Inhenet viscosity는 30°C NMP에서 측정한 결과 0.51에서 1.79dL/g의 범위이었다.

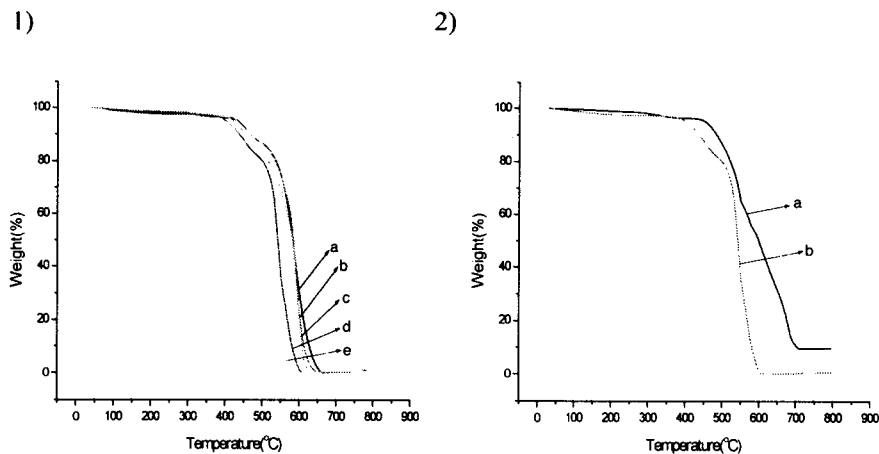


Figure 2. TGA thermograms of sulfonated PAEBI ; 1) a:HBDFH-20, b:HBDFH-30, c:HBDFH-40, d:HBDFH-50, e:HBDFH-60. 2) a:HBDFS-50, b:HBDFH-50

이들 중합체의 공기 중에서 10°C/min 속도로 열안정성을 평가한 결과 250°C 부근에서 SO<sub>3</sub>H가 분해 되기 시작하여 500°C 부근에서는 주쇄가 급격히 분해 되었다. 또한 술폰화도가 높을수록 열분해 온도가 낮아지는 경향을 나타내었고 salt 형태의 고분자가 산(acid)형태의 고분자 보다 열안정성이 높았다.(Figure 2.)

합성된 고분자는 NMP, DMSO 등의 극성용매에 용해가 가능하여 용액 캐스팅에 의해 용이하게 막을 제조하였다. Table 1에는 합성된 고분자의 이온전도도 및 물 흡수율을 정리하였다. 여기서 알 수 있는바와 같이 benzimidazole 함량이 높은 BDFH 시리즈가 HBDFH 보다 이온전도도가 작았다, Nafion에 코팅하여 복합막을 제조한 경우에는 0.1 S/cm 정도의 높은 이온전도도를 나타내었으며 메탄올 투과도도 감소하였다. 6-FOH를 첨가하여 사용한 경우에는 (HBDFH-XX) 물 흡수율이 감소하였는데 이는 친수성기의 감소와 함께 소수성이 강한 CF<sub>3</sub> group의 증가로 판단된다.

Table 1. Water uptake, conductivity and methanol permeability of sulfonated PAEBIs at 30°C

Polymers	Thickness (mm) <sup>a</sup>	IEC(meq/g) <sup>b</sup>	Water Uptake <sup>c</sup> (wt.%)	Conductivity <sup>d</sup> (S/cm)	Methanol Permeability (cm <sup>2</sup> /s)
BDFH-30	0.196	0.08	22.9	0.003	-
BDFH-40	0.119	0.10	22.9	0.005	-
BDFH-50	0.112	-	27.3	0.004	-
Nafion/BDFH-30*	0.101	-	-	0.050	3.04E-07
Nafion/BDFH-40*	0.114	-	-	0.073	1.21E-07
Nafion/BDFH-50*	0.104	-	-	0.100	7.38E-07
HBDFH-20	0.111	0.07	8.50	0.007	-
HBDFH-30	0.104	0.09	9.20	0.009	9.90E-09
HBDFH-40	0.143	0.51	14.0	0.010	1.30E-08
HBDFH-50	0.118	0.54	19.0	0.017	3.07E-08
HBDFH-60	0.090	0.84	25.3	0.034	1.75E-07
Nafion <sup>®</sup> 1135	0.084	0.91	26.0	0.162	8.20E-07

a. Film thickness in hydrate state.

b. IEC was obtained by titration method.

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

d. Conductivity was measured at 30°C

e. Nafion<sup>®</sup> 1135 coated with BDFS-XX and acidified with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### 3. 결론

새로운 수소이온교환막으로서 diphol과 activated dihalide를 carbonate process를 이용하여 nucleophilic substitution 반응으로 고분자량의 술폰화된 poly(aryl ether benzimidazole)을 제조하였다. 제조된 전해질의 술폰화도는 술폰화된 단량체와 술폰화 되지 않은 단량체의 볼비를 변화하여 쉽게 조절 할 수 있었으며 diphenol 을 변화하여서도 제조됨을 확인할 수 있었다. PAEBI의 이온전도도는 크게 높지 않았으나 Nafion 위에 코팅하여 제조된 복합막은 이온전도도가 크게 감소하지 않으면서 메탄올 투과도를 줄일 수 있어 이온교환막재료로의 응용가능성을 확인할 수 있었다. 기타 연료전지 물성은 진행 중에 있다.

### 참고문헌

1. J. M. Bae, I. Honma, M. Murata, T. Yamamoto, M. Rikukawa, N. Ogata, *Solid State Ionics* **147** (2002) 189-194
2. M. J. Ariza, D. J. Jones, J. Roziere, *Desalination* **147** (2002) 183-189
3. M. Rikukawa, K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.* **25** (2000) 163-1502
4. H. A. Vogel, C. S. Marvel, *J Polym Sci.*, **50**, (1961) 511
5. T. A. Zawodinski et al. *J Phys. Chem.*, **95** (15) (1991) 6040