

연료전지용 고분자 전해질막을 위한 불소그룹을 포함한 폴리벤즈이미다졸

김동진^{1,2}, 장봉준¹, 김정훈¹, 이수복¹, 주혁종², 이봉근³
한국화학연구원 계면재료공정팀¹, 충남대학교 고분자공학과²
LG화학 CRD연구소³

Fluorinated Polybenzimidazoles for Polymer Electrolyte Membranes

Dong Jin Kim^{1,2}, Bong Jun Chang¹, Jeong Hoon Kim¹, Soo-Bok Lee¹, Hyeok Jong
Joo², Bong Keun Lee³

Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical
Technology¹,

Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University²,
Corporate Reseach & Developent, LG Chem Ltd³

1. 서론

현재 연료전지용 전해질로 고분자가 본격적으로 사용되기 시작된 것은 Du Pont사의 Nafion[®]막이 개발된 이후부터이며 Nafion[®]에 의해 연료전지의 수명이 60,000시간(80°C)정도까지 연장되었다. 하지만 Nafion[®]은 전불소계 고분자막의 복잡한 제조공정으로 인해 제조비용이 아주 높다. 특히 일산화탄소에 의한 촉매의 피독문제를 줄일 수 있는 고온에서 작동할 때 전도도가 급격하게 떨어지는 심각한 단점을 가지고 있다.[1,2].

고온 연료전지용 고분자 전해질로 높은 가능성을 보여주는 고분자중 하나가 PBI(polybenzimidazole)이다[3~7]. PBI는 인산 등으로 도핑된 후 100도이상의 고온에서 연료전지 전해질로 사용시 높은 이온전도도를 나타낼 뿐만 아니라, 내화학적, 내열성, 높은 기계적 강도 등으로 인한 장점으로 인해 많은 연구가 진행 중이다. 그러나 높은 유리전이 온도와 낮은 용해도로 인해 높은 온도에서 용융되거나 산이나 제한된 용매 등에 녹여져서 가공되는데 얇은 필름 및 전극 등 제조하는데 어려움이 있어 실제적인 산업에의 응용을 어렵게 만드는 단점으로 작용해 왔다.

본 연구에서는 PBI의 반복단위 내에 새로운 관능기인 내화학성이 뛰어나고 유연한 불소그룹인 PFCB기(perfluorocyclobutane)를[8,9] 도입하여 이러한 문제점을 해결하고자 하였다. 종래의 PBI의 경우는 방향족 테트라아민계 단량체와 방향족 디에시드계 단량체에 열을 가하여 축중합시켜 제조 하였는데, 본 연구에서는 PFCB기 및 양말단에 디에시드 유도체를 포함하는 단량체를 합성하여 이것으로 기존의 방향족 디에시드계 단량체를 대체하였다. 이렇게 제조된 고분자는 기존의 PBI계 고분자의 내화학적, 높은 강도 등의 물성을 유지함은 물론 기존 PBI 사슬보다 유연한 PFCB기의 도입으로 인해 가공성 및 다양한 용매에 대한 용해도가 향상될 것으로 기대가 되어 본 연구가 수행되어 졌다.

2. 실험

불소화된 PFCB기를 포함하는 디에시드계 단량체는 3단계를 거쳐 Fig.1에서 보는 것과 같이 페놀릭 출발물질에서부터 합성되었다. sodium arylate를 형성하기 위해서 DMSO에서 NaH와 페놀릭 출발물질의 결합은 용액상태에서 원위치에 탈리 건조에 의해서 형성되어진다. 이렇게 생성된 염은 15°C ~ 35°C에서 1,2-dibromotetrafluoroethane과 반응하여 aryl ether를 합성하였다.

화합물 1과 3을 acetonitrile에서 zinc granules와 반응하여 화합물 2와 4를 합성하였다. 화합물 2와 4를 질소분위기에서 열을 가하여 단량체 1과 2를 합성하였다.

화합물 1, 3은 물과 ethyl acetate로 추출을 한 후 hexane과 ethyl acetate를 전개 용매로 하여 column chromatography로 분리 정제하였다. 각각 화합물 2, 4와 단량체 1, 2의 정제도 column chromatography를 이용하였다. 합성된 화합물들은 각각 $^1\text{H-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$, FT-IR, MASS spectroscopy를 통하여 분석되었다.

고분자 1과 2는 단량체 1과 2로부터 각각 중합 하였다. 고분자 1, 2는 질소분위기 하에서 인산에 3,3'-diaminobenzidine과 각각 단량체 1, 2로 축중합 하였다. 정제는 산을 제거하기 위해서 반응후 생성물을 증류에 적하 시킨 후 하루동안 stirring 하였다. 그렇게하여 얻어진 침전물을 거른 후 염기성 포화수용액에 넣어 하루동안 보관하였다. 다시 거른 후 증류수와 메탄올로 남아있는 잔량의 인산과 base, 물을 제거하기 위해서 수차례 씻어준 후 진공건조 하여 고분자를 얻었다. 고분자 3은 일반적인 PBI 중합방법으로 중합을 실시하였다. 방향족 테트라 아민계 단량체와 방향족 디에시드계 단량체인 Dimethyl isophthalate와 3,3'-diaminobenzidine을 이용하여 인산에 질소분위기 하에서 중합을 하였다. 정제 방법은 고분자 1, 2와 동일하게 실시하였다.

3. 결과 및 토론

Table 1에서 몇몇 유기용매에 용해도 실험을 한 결과를 나타내었다. 고분자들의 T_g 의 측정결과 각각 247 and 279°C, 고분자들의 TGA 분석결과(at 700°C under N_2) 각각 고분자 1(30.33%), 고분자 2(36.02%), 고분자 3(14.5%)의 무게손실을 나타내었고 교유점도는 고분자 1(0.52dl/g), 고분자 2(0.41dl/g)를 나타내었다. 위의 결과들을 살펴 보면 긴 불소화된 알킬체인의 도입으로 고분자들이 유연해져서 보다 낮은 T_g 와 T_d 를 나타내는 것을 알 수 있다. 불소그룹을 포함하지 않은 기존의 PBI와 비교하여 열적 안정성은 유지하면서 용해도와 낮은 T_g 로 인하여 기대했던 가공의 어려운 점을 해결할 수 있을 것으로 기대된다. 앞으로 인산도핑과 술폰화를 통해 고성능의 연료전지용 전해질 막을 제조할 계획이다.

4. 감사의 글

본 연구는 50W급 DMFC개발을 위해 LG화학과 산자부 수소연료전지 사업단 및 에너지관리공단의 지원 아래 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Thomas A. Zawodzinski, John Davey, Judith Valerio, Shimshon Gottesfeld, "The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes", *Electrochimica Acta*, 40(3), 297-302 (1995).
2. O. Savodogo, "Emerging membrane for electrochemical systems: (I) solid polymer electrolyte membranes for fuel cell systems", *J. New Mat. Electrochem. systems*, 1, 47, (1998)
3. Herward Vogel, C. S. Marvel, "Polybenzimidazoles, New thermally stable polymers", *Journal of Polymer Science, L*, 511-539 (1961).
4. David Mecerreyes, Hans Grande, Oscar Miguel, Estibalitz Ochoteco, Rebeca Marcilla, Igor Cantero, "Porous polybenzimidazole membranes doped with phosphoric acid: Highly proton-conducting solid electrolytes", *Chem. Mater.*, 16, 604-607 (2004).
5. Deborah J. Jones, Jacques Roziere, "Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications", *J. Membr.*

- Sci., 185, 41-58 (2001).
6. Alex Schechter, Robert F. Savinell, "Imidazole and 1-methyl imidazole in phosphoric acid doped polybenzimidazole, electrolyte for fuel cells", *Solid State Ionics*, 147, 181-187 (2002).
 7. Jacques Roziere, Deborah J. Jones, Mathieu Marrony, Xavier Glipa, Bernard Mula, "On the doping of sulfonated polybenzimidazole with strong bases", *Solid State Ionics*, 145, 61-68 (2001).
 8. David A. Babb, Bob R. Ezzell, Katherine S. Clement, W. Frank Richey, Alvin P. Kennedy, "Perfluorocyclobutane aromatic ether polymers", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer chemistry*, 31, 3465-3477 (1993).
 9. Dennis W. Smith Jr, David A. Babb, Hiren V. Shah, Adrienne Hoeglund, R. Traiphol, Dvora Perahia, Harold Q. Boone, Charles Langhoff, Mike Radler, "Perfluorocyclobutane (PFCB) polyaryl ethers: versatile coatings materials", *journal of fluorine chemistry*, 104, 109-117 (2000).

Table 1. Solubility of PBI containing PFCB(perfluorocyclobutane) group.

PBI	DMAc	DMF	DMSO	NMP	THF	CHCl ₃
polymer 1	○	○	○	○	△	×
polymer 2	○	○	○	○	△	×
polymer 3	○	△	○	○	×	×

※ O: denotes soluble at room temperature; △: denotes partially soluble; ×: denotes insoluble.

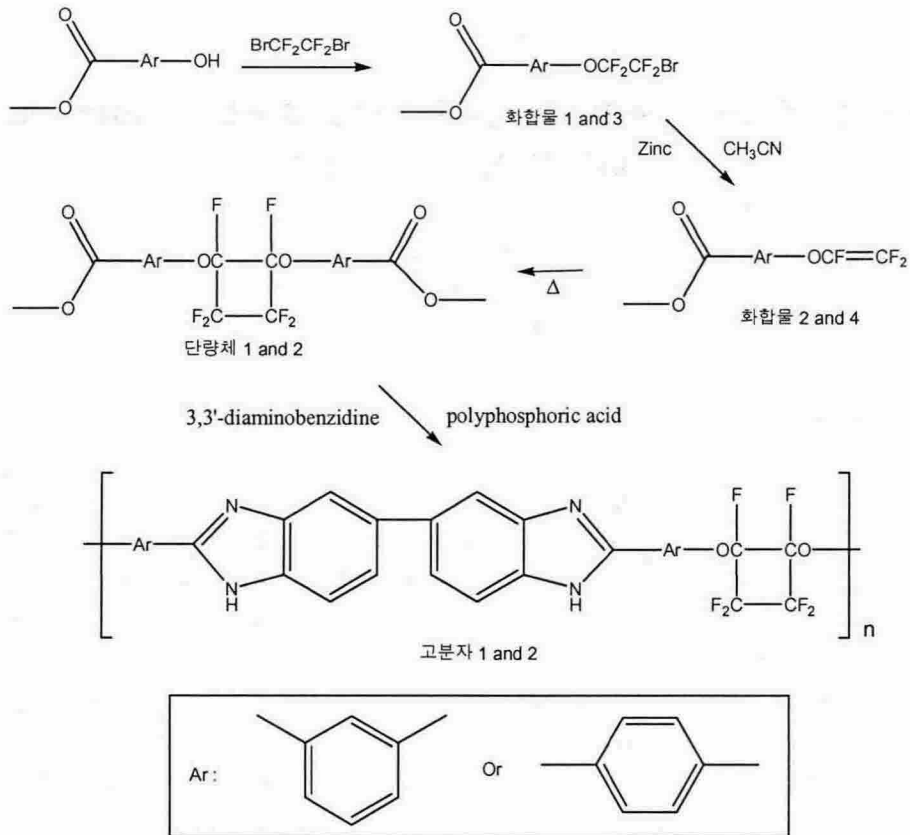


Fig. 1. Schematic representation of the preparation of the PBIs containing PFCB unit.