

블록 및 랜덤 가교 술폰화 폴리이미드막의 제조 및 연료전지특성 평가

박 치 훈 · 이 창 현 · 정 연 석 · 이 영 무[†]

한양대학교 응용화학공학부
(2006년 8월 30일 접수, 2006년 11월 20일 채택)

Preparation and Characterization of Crosslinked Block and Random Sulfonated Polyimide Membranes for Fuel Cell

Chi Hoon Park, Chang Hyun Lee, Youn Suk Chung, and Young Moo Lee[†]

School of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received August 30, 2006, Accepted November 20, 2006)

요 약: 본 연구에서, 랜덤(*r*-) 및 블록(*b*-) 구조를 가지는 가교 공중합 폴리이미드를 *N,N*-bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulfonic acid와 pentanediol을 가교제로 사용하여 제조하였다. 비교를 위하여 가교되지 않은 *r*- 과 *b*- 술폰화 공중합 폴리이미드도 제조하였다. 술폰산기의 조성에 강한 의존성을 보이는 이온교환능 값은 *r*- 과 *b*- 술폰화 공중합 폴리이미드에서 서로 비슷한 경향을 나타냈다. 카르복실산 기의 dimerization을 통한 물리적 가교현상은, 가교되지 않은 *b*- 술폰화 공중합 폴리이미드 고분자의 평균 사슬 거리를 감소시켰으며, 결과적으로 함수율과 메탄올 투과도를 *r*- 술폰화 공중합 폴리이미드보다 감소시켰다. 동시에, 고분자의 평균 사슬 거리의 감소는 단위 부피당 fixed-charged 이온의 함량을 증가시켰고, 이렇게 높아진 fixed-charged 이온 밀도는 *b*- 술폰화 공중합 폴리이미드의 수소이온 전도도의 향상에 기여하였다. 가교제 및 고분자 구조에 상관없이, 가교구조의 도입은 고분자 사슬간의 평균 거리를 감소시켰고, 메탄올 투과도를 낮추었다. 반면에, 수소이온 전도도는 향상되는 경향을 나타내었는데, 이는 수소이온의 전달을 담당하는 친수성 채널이 효과적으로 형성 될 수 있기 때문이다. 특히, 이러한 경향은 술폰산기를 가진 가교제로 가교된, *r*- 술폰화 공중합 폴리이미드에서 뚜렷하게 나타났다.

Abstract: In this study, crosslinked copolyimides with random (*r*-) and block (*b*-) structure were fabricated using *N,N*-bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulfonic acid and pentanediol as crosslinkers. Linear *r*- and *b*-sulfonated copolyimides were also fabricated for comparison. Ion exchange capacities of *r*- and *b*-copolyimides were very similar to each other owing to their strong dependence of sulfonic acid content. The physical crosslinking via dimerization of carboxylic acid groups induced a reduced average interchain distance in *b*-copolyimide without crosslinkers. Consequently, its water uptake and methanol permeability were lower than those of *r*-sulfonated copolyimides. Simultaneously, the reduced interchain distance increased the content of fixed-charged ions per unit volume. The high fixed-charged ion density contributed to an enhancement of proton conductivity in the *b*-sulfonated copolyimide. Crosslinking caused the reduction of average interchain distance between polymer chains irrespective of types of crosslinker and polymer structure, leading to low methanol permeability. On the contrary, their proton conductivity was improved owing to formation of effective hydrophilic channels responsible for proton conduction. In particular, this trend was observed in *r*-copolyimide containing a fixed charged ion.

Keywords: fuel cell, proton exchange membrane, block copolymer, polyimide

[†]주저자(e-mail : ymlee@hanyang.ac.kr)

1. 서 론

고분자 전해질막(PEM)은 이온 교환능력을 가진 고분자를 이용하여 제조된 막으로서, 이차전지용 분리막, 연료전지용 고체 전해질막 등의 다양한 전기화학적 용도로 연구가 진행 되어 왔다[1-5]. 특히, 수소이온전도성 막이라 불리는 고분자 전해질막을 이용한 연료전지의 경우, 높은 에너지 밀도를 가지면서도, 독성 부산물과 이산화탄소가 거의 방출되지 않기 때문에, 무공해 대체 에너지원으로서 주목을 받아 왔다[6]. 현재, 다양한 종류의 고분자 전해질막(PEM)들이 연료전지용 전해질막으로 개발 및 연구되고 있다. 그 중에서도 Nafion, Aciplex 및 Dow막과 같은 과불소계 술폰화 고분자막은 그 뛰어난 성능으로 실용화 단계에 거의 접어들고 있다[7]. 그러나, 위의 과불소계 술폰화 고분자막들은 비싼 가격과 높은 메탄올 투과도 등의 단점을 가지고 있어서, 아직 개선의 여지가 많이 남아 있다[8]. 이를 해결하기 위하여, 부분 불소계 고분자 전해질막이나 비불소계 고분자 전해질막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[9,10]. 그 중 탄화수소계 술폰화 고분자의 경우, 술폰화된 폴리이미드(PI), 폴리 에테르 에테르 케톤(PEEK), 폴리술폰(PSU) 또는 폴리 에테르 술폰(PES), 폴리 페닐렌 옥시드(PPO), 폴리 페닐렌 술피드(PPS), 폴리 포스파젠(PZ), 폴리 벤즈 이미다졸(PBI) 등의 고분자들에 연구 활동의 초점이 맞춰지고 있다. 이러한 고분자를 술폰화시키는 방법에는, 술폰화제를 이용하여 이미 제조된 고분자에 술폰산기를 도입시키는 Post sulfonation method와 술폰화된 모노머를 이용하여 고분자 주쇄에 이온화기를 직접 도입시키는 방법 등이 있다. 두 가지 술폰화 방법 중에서 Post sulfonation method의 경우, 고분자가 강산의 공격을 받게 되어 고분자사슬의 분해가 촉진되어 분자량의 감소 및 막성능의 급격한 감소가 이루어진 단점을 나타내게 된다[11]. 이렇게 다양한 연구가 진행되고 있으나, 과불소계 술폰화막을 제외한 대부분의 막들이 실제 연료전지에 적용되기 위해서는 낮은 이온 전도도, 높은 가격 및 기타 여러 가지 문제점들을 극복해야만 한다. 그 중에서도 가장 심각한 문제점으로는 연료전지의 성능을 급격히 저하시키는 수화, 산화, 화학 및 기계적 안정성을 들 수 있다.

우리는 선행연구에서, 높은 수소이온전도도 그리고 열적, 화학적 및 기계적 안정성을 가지는 술폰화 폴리이미드(Sulfonated Polyimide; SPI)를 사용하여 다양한

수소이온전도성막을 합성하였다[12]. 특히, 가교된 술폰화 폴리이미드는 낮은 메탄올 투과도와 향상된 안정성을 보여주었다. 가교제로 술폰산기가 함유된 N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulfonic acid (BES)와 술폰산기를 함유하고 있지는 않으나 BES와 비슷한 이온반경을 가지는 1,5-pentandiol을 사용하여, 서로간의 특성을 비교하였다[13].

본 연구에서는 랜덤 및 블록의 고분자 구조에 따른 수소이온전도도, 메탄올 투과도 및 함수율과 같은 수소이온전도성 막의 기본특성간의 상관관계를 규명하고자 하였다. 특히, 가교구조의 유무에 따른 구조별 성능평가를 통해, 보다 높은 접근성을 갖는 수소이온전도성 막 설계에 기여하고자 하였다. 이를 위해, 랜덤 및 블록 고분자 주쇄를 제조하였고, 서로 다른 두 종류의 가교제 도입을 통해 전해질막 특성에 따른 가교제의 효과를 관찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료

1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTDA; Aldrich), triethylamine (Et_3N ; Aldrich), benzoic acid (Aldrich)와 *m*-cresol (Aldrich)은 구입하여 사용하였다. 4,4'-Diaminodiphenyl ether-2,2'-disulfonic acid (SODA)는 술폰화도 제어가 용이하도록 직접 술폰화법을 통하여 합성되었다[14,15]. 3,5-Diaminobenzoic acid (DBA; TCI)와 가교제인 N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulfonic acid (BES; TCI)는 사용하기 전 80°C 진공 오븐 안에서 건조시킨 후에 사용되었다. 또 다른 가교제인 1,5-pentanediol ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$; Aldrich)은 구입 후, 다른 처리 없이 사용하였다. 각 단량체의 구조는 Fig. 1에서 확인할 수 있다.

2.2. 합성 및 막 제조

2.2.1. 가교되지 않은 랜덤 술폰화 공중합 폴리이미드 (*r*-HYU-1)의 합성

단량체의 용해도 향상을 위해 Et_3N 0.96 g (9.6 mmol)이 첨가된 14 mL의 *m*-cresol을 용매로 사용하였다. 디아민으로 0.576 g (1.6 mmol) SODA와 0.3652 g (2.4 mmol) DBA를 용매에 넣은 후 교반시켰다. 완전히 용해된 것을 확인한 후, 촉매로 0.68 g (5.68 mmol) benzoic acid를 첨가하고, 디무수물로 1.072 g (4 mmol)

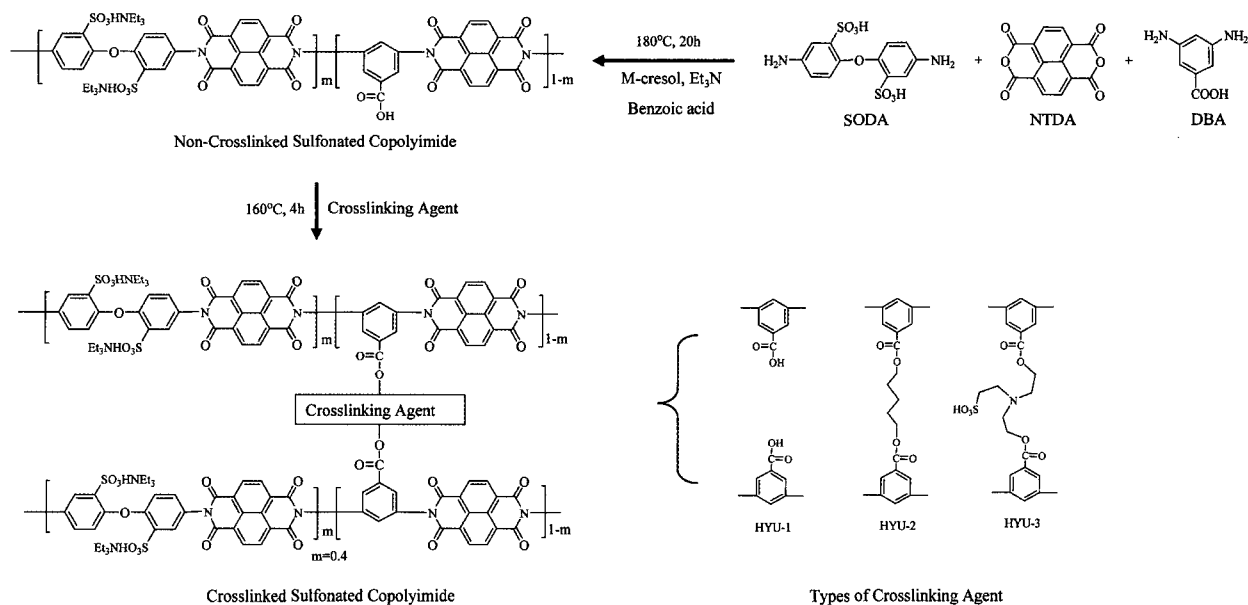


Fig. 1. The Reaction scheme and the structures of crosslinked sulfonated copolyimides (HYU-1 with no crosslinking agent, HYU-2 with crosslinking agent having no sulfonic acid group, HYU-3 with crosslinking agent having additional sulfonic acid group).

NTDA를 첨가하였다. 완전용해된 혼합용액을 1시간 반응시킨 후, 랜덤 구조를 가지는 amic-acid가 제조되었다. 이후에, 80°C에서 4 시간, 180°C에서 20 시간 동안 반응시켜, 랜덤 구조를 가지는 술폰화 공중합 폴리이미드를 제조하였다.

2.2.2. 가교되지 않은 블록 술폰화 공중합 폴리이미드 (*b*-HYU-1)의 합성

NTDA, SODA와 DBA를 첨가하는 순서의 변화에 따라 블록 술폰화 공중합 폴리이미드가 제조되었다. 즉, 질소 분위기 하에서 0.576 g (1.6 mmol) SODA만을 14 mL *m*-cresol과 0.96 g (9.6 mmol) Et₃N이 포함된 삼구 플라스크에 도입시킨 후 교반시켜 완전히 용해시켰다. 이후 0.68 g (5.68 mmol) benzoic acid과 함께 1.072 g (4 mmol) NTDA를 도입시켜 교반시켰다. 혼합용액의 완전 용해 후, 상온에서 1시간 반응시켜 SODA-NTDA로 구성된 아믹산블럭이 제조되었다. 이후, 0.3652 g (2.4 mmol) DBA를 첨가하여 NTDA-DBA로 구성된 아믹산블럭을 추가로 제조하였다. 이후, 80°C에서 4 시간, 180°C에서 20 시간 동안 반응시켜, 블록 구조를 가지는 술폰화 공중합 폴리이미드를 제조하였다. 이를 FT-IR 스펙트럼을 이용하여 다음과 같이 확인하였다.

IR (KBr, cm⁻¹): 1710-1680 (C=O), 1580, 1470, 1390 (C-N-C), 1350, 1250 (S=O), 1200, 1080 (SO₃⁻), 1030, 983, 740-700 (O=C-N).

2.2.3. 가교 랜덤 및 블록 술폰화 공중합 폴리이미드 (HYU-2 and HYU-3)의 합성

앞서 제조된 각 술폰화 공중합체를 *m*-cresol에 재용해시킨 후, 160°C로 승온시켰다. 이후, 가교제인 0.2559 g (1.2 mmol) BES 또는 0.1250 g (1.2 mmol) 1,5-pentanediol를 도입, 4시간 동안 반응시켜, 가교구조를 포함하는 랜덤 (*r*-) 및 블록 (*b*-) 술폰화 공중합 폴리이미드 용액을 제조하였다. 각각 HYU-2와 HYU-3로 명명하였다(Fig. 1. 참조).

2.2.4. 막제조와 산처리

기 제조된 술폰화 폴리이미드 용액을 유리판 위에 캐스팅 한 후, 진공오븐에서 80°C 1시간, 180°C 10시간 연속적으로 열처리시켜 막을 제조하였다. 이후, 제조된 Et₃N염 형태의 막을 2시간 메탄올 용액처리를 통해 잔류용매를 제거하였다. Et₃N염을 수소이온형태로 전환시키기 위해 1 M 염산용액에서 5시간 처리하고, 연속적으로 초순수로 24시간 처리시켜 잔류산을 제거하였다.

2.3 특성 평가

Fourier transform infrared (FT-IR) spectra는 Nicolet Magna IR 760 spectra E.S.P (Madison, WI, USA)으로 측정하였다. 측정용 샘플은 KBr을 이용하여 만든 pellet에 합성된 술폰화 공중합 폴리이미드 용액을 얇게 코팅한 후 진공 오븐에서 건조시켜 제조하였다.

Atomic Force Microscopy (AFM) image는 Nanoscope II atomic microscope (Digital Instruments, Santa Barbara, CA, USA)와 270에서 350 kHz까지 변하는 공명 주파수에서 사용하는 125 μm 길이의 cantilever를 가진 microfabricated cantilever 또는 silicon probe (Nanoprobes, Digital Instruments, Santa Barbara, CA, USA)를 이용하여, 막으로 제조된 술폰화 공중합 폴리이미드의 표면 구조를 관찰하였다.

Rigaku Denki Model RAD-C diffractometer (Rigaku Denki Model RAD-C, Rigaku, Tokyo, Japan)를 이용하여 40 kV, 100 mA하에서 Wide angle X-ray diffraction (WAXD) pattern을 관찰하였다. 평균 d-spacing 값은 다음에 나오는 Bragg's law을 이용하여 계산하였다.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

이때, d 는 격자간 거리, θ 는 입사각(=반사각), n 은 반사차수이고 λ 는 사용한 X선의 파장이다. $n\lambda$ 는 고정되어 있으므로, d 와 θ 는 반비례 관계에 있다. 샘플은 막상태에서 홀더에 고정시켜 측정을 하였다.

함수율은 25°C, 90% 상대습도 조건에서 dynamic vapor sorption analyzer (Model: DVS-1000)을 사용하여 측정하였다. 함수율(WU)은 다음 식을 이용하여 얻는다.

$$WU (\%) = (W_{wet} - W_{dry}) / W_{dry} \times 100 \quad (2)$$

이때 W_{wet} 과 W_{dry} 는 각각 완전히 수화되었을 때의 무게와 건조 되었을 때의 무게이다. 각 샘플은 막상태로 준비한 후, 110°C 진공 상태의 오븐에서 24시간 이상 건조를 시켰다.

이온교환능력(Ion Exchange capacity; IEC) 값은 back titration method (ASTM D2187)법을 이용하여 측정하였다. 미리 무게를 측정한 샘플을 0.1 M HCl에 담가두어 충분히 산처리를 시켰다. 하루 이상 지난 후 다시 1 M NaCl용액에 24시간 동안 담가둔 후, 위의 NaCl 용액에 phenolphthalein 지시약을 넣고 0.01 N

NaOH용액으로 적정하며, 중화될 때까지 들어간 NaOH 용액의 당량을 고분자 샘플의 무게로 나누어 IEC값을 계산하였다.

수소이온전도도는 four-probe AC impedance법을 이용하여 내부에 4개의 전극을 가진 항온-항습 챔버, impedance/gain-phase analyzer (Solatron 1260, Farnborough Hampshire, GU14, ONR, UK) 그리고 electrochemical interface (Solatron 1287, Farnborough Hampshire, GU14, ONR, UK)를 이용하여 측정되었다. 수소이온전도도(σ)는 다음 식에 의하여 계산되었다.

$$\sigma(S/cm) = \frac{l}{R \times S} \quad (3)$$

여기서 R 은 ohmic 저항, l 은 counter electrode와 working electrode간의 거리, 그리고 S 는 막의 단면적을 나타낸다. 수소이온 전도도 측정을 위한 샘플은 막을 1 cm \times 4 cm 크기로 잘라서 사용한다. 또한, 습도 및 온도 조건에 대한 안정화 시간을 줄이기 위하여, 24시간 이상 초순수에 담가두어, 충분히 수화시킨 후 측정을 하였다.

메탄올 투과도의 경우 두 개의 챔버를 가진 diffusion cell을 이용하여 측정하였다. 막으로 제조된 측정하고자 하는 샘플을 사이에 두고, 한쪽 챔버에는 10 M MeOH을 넣고 다른 쪽 챔버에는 초순수를 넣는다. 10 M MeOH이 반대편 챔버로 확산됨에 따라, 반대편 챔버의 MeOH 농도가 변하게 되고 이것을 Shimadzu GC-14B gas chromatography로 측정하였다. 메탄올 투과도(P)는 다음 식에 의하여 얻어진다.

$$P(\text{cm}^2/\text{s}) = \frac{(V_W \times L)}{(C_M \times A)} \times \frac{C_W(t)}{t} \times f \quad (4)$$

여기서, V_W 는 초순수의 초기 부피고, L 은 막의 두께, A 는 막의 표면적, C_M 은 MeOH 용액의 초기 농도, $C_W(t)/t$ 는 단위시간 동안의 확산된 메탄올의 농도변화 그리고 f 는 gas chromatography의 환산인자이다.

3. 결과 및 토의

3.1 Atomic Force Microscopy (AFM) Image

AFM image는 고분자나 무기 막의 표면 구조를 관찰하기 위한 유용한 도구 중 하나로, 이온성 통로나 미세

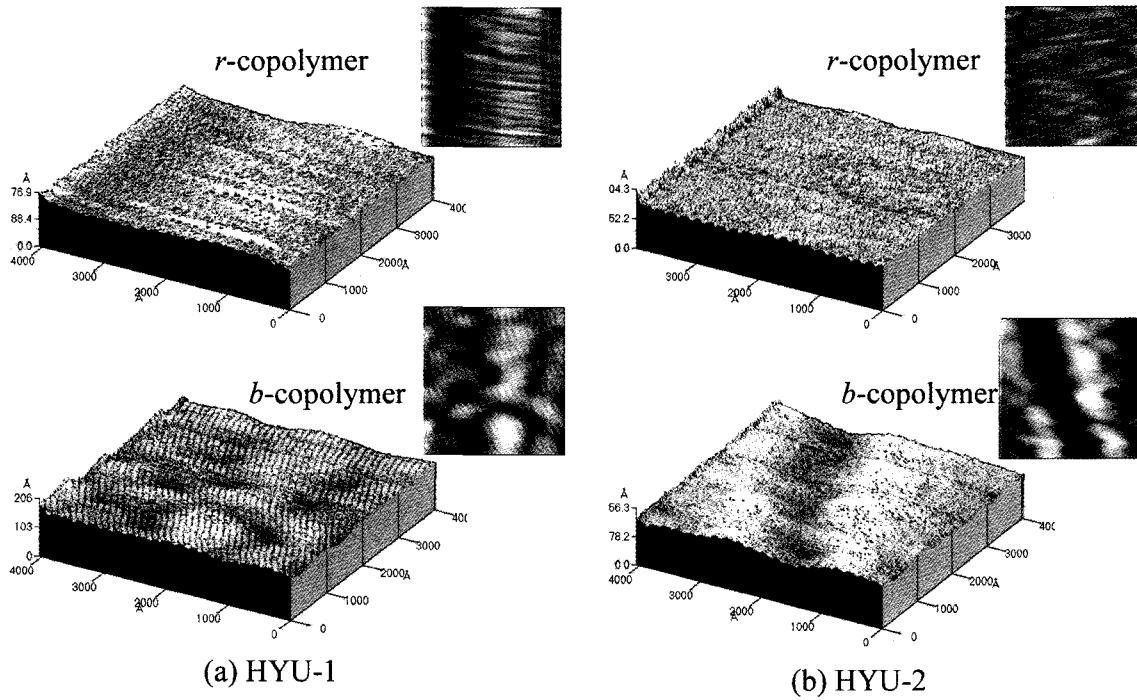


Fig. 2. AFM images of SPIs: (a) *r*- and *b*-HYU-1 (b) *r*- and *b*-HYU-2.

Table 1. The water Uptake Values and the *d*-spacing Values (Å) of Sulfonated Polyimide Membranes

| Type of SPI | Thickness [μm] | Initial weight [g] | Final weight [g] | Water uptake ^a [%] | <i>d</i> -Spacing value ^a [Å] |
|-----------------|----------------|--------------------|------------------|-------------------------------|--|
| <i>r</i> -HYU 1 | 30 | 0.75 | 0.972 | 33.3 | 4.21 |
| <i>b</i> -HYU 1 | 25 | 1.69 | 2.198 | 33.2 | 3.67 |
| <i>r</i> -HYU 2 | 30 | 0.80 | 1.094 | 37.8 | 3.86 |
| <i>b</i> -HYU 2 | 27 | 1.98 | 2.616 | 34.5 | 3.71 |
| <i>r</i> -HYU 3 | 25 | 1.41 | 1.934 | 42.5 | 3.75 |
| <i>b</i> -HYU 3 | 25 | 1.82 | 2.432 | 33.6 | 3.64 |
| Nafion 117 | 183 | | | 38 | not measured |

a. measured at 25°C in 90% RH.

상분리 현상에 의한 표면구조를 관찰하기 위하여 사용되어 왔다[16-21]. Fig. 2는 *b*- 및 *r*-술폰화 공중합 폴리이미드 중, 가교되지 않은 HYU-1과 술폰산기를 갖지 않는 가교제로 가교된 HYU-2의 AFM image를 나타내고 있다. HYU-3의 경우에는 *r*-공중합 폴리이미드의 높은 친수화도로 인하여, AFM image을 촬영하는 동안 막이 주위의 수분을 흡수하며 팽윤되는 현상이 발생하였다. 이로 인하여, *r*-HYU-3의 안정화된 image를 얻지 못하여, 본 논문에서는 제외하였다. Fig. 2에서 보여지는 것처럼, *r*-공중합 폴리이미드는 전체적으로 고른 표

면을 나타내고 있으나, *b*-공중합 폴리이미드의 경우 표면의 거칠기가 상대적으로 증가하는 것이 관찰되었다. 이것은 *b*-공중합 폴리이미드의 동종 작용기간의 미세상 분리 구조의 형성으로 설명될 수 있다. 또한, *b*-공중합 폴리이미드 중에서도 가교되지 않은 HYU-1에서 더 불규칙한 표면 구조를 갖는 것으로 관찰되었다. 이러한 현상을 통하여, *b*-공중합 폴리이미드에서는 강한 상호작용에 의한 응집현상이 일어나며, 가교가 되었을 경우에는 가교되지 않았을 때에 비하여 상대적으로 일정한 표면형태를 나타내는 것을 관찰할 수 있었다.

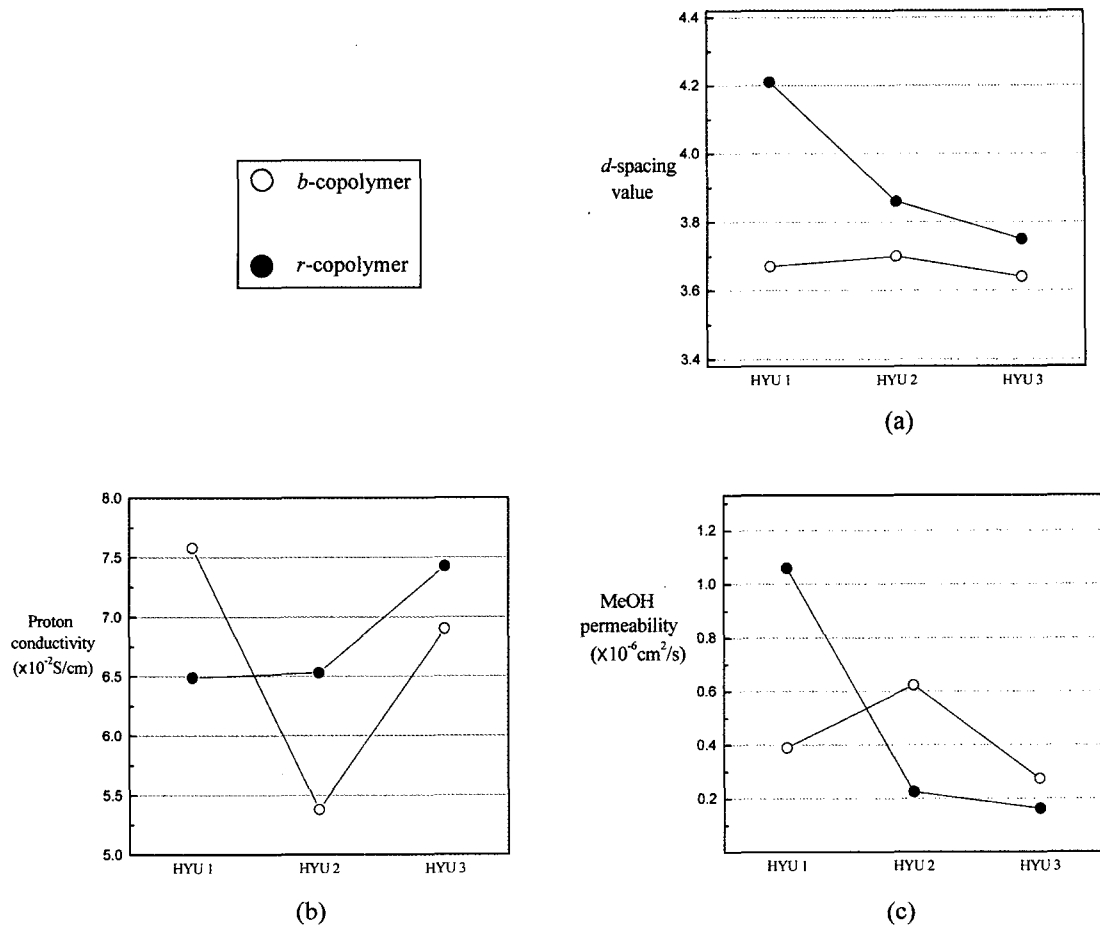


Fig. 3. The characterization of *r*- and *b*-sulfonated copolyimides (HYU-1, HYU-2 and HYU-3) (a) Wide angle X-ray diffraction (WAXD) patterns recorded at 2 between 5 and 50 by the reflection scan with nickel-filtered Cu K α radiation. (b) The proton conductivity measured at 80°C at 90% RH. (c) The methanol permeability measured at 25°C with 10 M methanol solution.

3.2. Wide Angle X-ray Diffraction (WAXD) 측정

술폰화 공중합 폴리이미드막을 완전히 팽윤시킨 상태에서 WAXD pattern을 조사하였다. 술폰화 공중합 폴리이미드막과 같은 무정형 고분자에서는 *d*-spacing 값을 값으로부터 환산하여, 평균적인 사슬간의 거리를 구할 수 있다. Table 1 및 Fig. 3(a)에서 보면, 본 실험에서 제조된 술폰화 공중합 폴리이미드 막들은, 지금까지 보고된 방향족 폴리이미드의 평균 사슬간 거리 4에서 7 Å 정도에 비하여[22,23], 상대적으로 좁은 4.21에서 3.64 Å 사이의 값을 가지며, 이러한 결과는 선행 연구와 일치함을 확인하였다[13]. 이러한 경향은 술폰화 공중합 폴리이미드막의 내부에 존재하는 술폰산기와 카르복실산기에 의한 수소결합의 효과에 의해서 나타나게 된다.

Fig. 3(a)에서는 가교되었는지 여부와 관계없이, *r*-술폰화 공중합 폴리이미드가 *b*-술폰화 공중합 폴리이미드에 비하여 더 넓은 사슬간 거리를 가지고 있는 것을 확인할 수 있다. 술폰산기나 카르복실산기와 같은 이온성 기로부터 형성된 친수성 부분은 *r*-공중합 폴리이미드에서는 상대적으로 고르게 분포하게 된다. 따라서, 친수성기가 고르게 분포된 술폰화 공중합 폴리이미드막은 더 약한 이온밀도를 가지게 되고, 결과적으로 수소결합과 같은 물리적 상호작용력의 감소가 일어나게 되어, *b*-공중합 폴리이미드에 비하여 더 넓은 사슬간 거리를 가지게 되는 것이다. 또한 가교와 가교제에 따른 영향을 살펴 보면, 고분자 사슬간의 상호작용은 술폰산기를 가진 가교제가 첨가된 HYU-3에서 더 강하게 일어나기 때문에, 술폰산기 없는 가교제로 가교된 HYU-2에 비하여

Table 2. The IEC Values of Sulfonated Polyimide Membranes

| Sample | Thickness (μm) | IEC ^a (mequiv/g) | Proton conductivity (×10 ⁻² S/cm) |
|-----------------|----------------|-----------------------------|--|
| <i>r</i> -HYU 1 | 30 | 1.90 | 6.49 |
| <i>b</i> -HYU 1 | 25 | 1.92 | 7.58 |
| <i>r</i> -HYU 2 | 30 | 1.45 | 6.53 |
| <i>b</i> -HYU 2 | 27 | 1.43 | 5.38 |
| <i>r</i> -HYU 3 | 25 | 1.94 | 7.43 |
| <i>b</i> -HYU 3 | 25 | 1.93 | 6.9 |
| Nafion 117 | 183 | 0.90 | 5.09 |

^a measured using the back-titration method.

더 좁은 사슬간 거리를 가지게 된다. 반면에, 가교되지 않아서 사슬간 거리에 제한이 존재하지 않는 HYU-1은 가장 넓은 사슬간 거리를 가지게 된다. 이러한 가교에 따른 평균 사슬간 거리의 감소는 *b*-공중합 폴리이미드에서는 동종 작용기간의 강한 상호작용으로 인하여, *r*-공중합 폴리이미드보다 상대적으로 작게 나타나게 된다.

3.3. 함수율

함수율은 고분자 전해질막의 수소이온 전달 능력과 밀접한 상관관계를 가지고 있다. 수소이온 전달 방식 중에서는 vehicle mechanism과 hopping mechanism의 두 가지 이론이 가장 설득력 있는 것으로 받아들여지고 있다[24-27]. Vehicle mechanism에서는, 수소이온(H⁺)은 주위의 물분자와 결합을 하여, H₃O⁺나 H₉O₄⁺같은 (H₂O)_nH⁺ 형태의 하이드로늄 이온을 형성한다. 이렇게 형성된 하이드로늄 이온은 수소이온 교환막 내부의 물분자 간에 형성된 수소결합망을 통하여, 하나의 물분자에서 다른 물분자로 차례대로 전달된다[25-27]. 반면, Hopping mechanism에서는 수소이온이 술폰산기나 카르복실산기 같은 이온성 작용기 사이에 의해서 직접 전달된다[28]. 이러한 mechanism을 통하여 수소이온 교환막의 수소이온 전달 거동은 함수율에 높게 의존하게 되고, 결과적으로 효과적인 수소이온 전달을 위하여서는 막 내부에 충분한 수분 보유량을 유지하여야 한다.

Table 1은 RH 90%에서 술폰화 공중합 폴리이미드막의 함수율을 나타내고 있다. *r*-술폰화 공중합 폴리이미드는 상대적으로 더 넓은 *d*-spacing 값과 친수성 작용기의 고른 분포로 인하여, 블록 술폰화 공중합 폴리이미드에 비하여 높은 함수율을 가지고 있다. 그러나, 가

교되지 않은 술폰화 공중합 폴리이미드에서는 *b*-과 *r*-술폰화 공중합 폴리이미드의 함수율 차이가 그다지 크지 않았으며, 가교된 술폰화 공중합 폴리이미드와 비교하였을 때 상대적으로 낮은 친수화도를 나타낸다. 그 원인으로는 수화 상태에서 고분자 사슬의 내부에 있는 카르복실산기 간의 또는 서로 다른 고분자 사슬에 있는 카르복실산기 간의 물리적 가교 현상을 들 수 있다. 그러나, 가교된 술폰화 공중합 폴리이미드의 경우에는 가교제에 의하여 물분자를 확보할 수 있는 공간이 생기게 되므로, 가교되지 않은 술폰화 공중합 폴리이미드에 비하여 높은 함수율을 나타내고 있다[10]. 특히, 술폰산기를 함유한 가교제가 첨가된 HYU-3의 *r*-술폰화 공중합 폴리이미드는 추가적인 술폰산기의 영향으로 인하여 가장 높은 친수화도를 나타내었다. 그러나, HYU-3의 *b*-술폰화 공중합 폴리이미드에서는 약간 다른 경향을 보이고 있다. 미세상분리 현상이 강하게 일어나는 *b*-술폰화 공중합 폴리이미드의 경우에는, 술폰산기가 함유된 가교제가 공간을 만들어주는 역할을 하지 못하고 카르복실산의 물리적 상호작용에 참여하게 되면서, 상대적으로 낮은 함수율을 나타내었다.

3.4. 이온교환능력(Ion Exchange Capacity; IEC)

이온교환능력이란 고분자 단위 무게당 존재하는 술폰산기의 당량을 나타내는 값이다. 이온교환능력은 고분자의 구조에 크게 의존하여, 고분자 구조식의 반복단위에 있는 술폰산기의 양을 통하여, 이론치를 계산할 수 있다. 이러한 이온교환능력은 함수율과 특히 수소이온 전도도에 직접적으로 영향을 미치는 요소이다. 일반적으로, 높은 이온교환능력을 가지는 막은 함수율도 상대적으로 높게 나타나며, 높은 수소이온전도도를 가지게 된다. Table 2에서 나타나듯이, 본 실험에서 제조된 모든 술폰화 공중합 폴리이미드는 Nafion 117에 비하여 두배 가까이 높은 이온교환 능력을 가지고 있다. 이는 두개의 술폰산기를 가지는 SODA를 고분자 구조에 도입하였기 때문이며, 이로 인하여 Nafion 117에 비하여 높은 수소이온 전도도를 나타내고 있다. 다만, Nafion 117의 경우 긴 결사슬에 술폰산기가 도입되어 있는 grafting 구조를 가지고 있어서, 술폰산기가 친수성 channel을 형성하기에 용이하고 높은 free volume을 가지고 있으므로, 함수율의 경우에는 오히려 술폰화 공중합 폴리이미드보다 높은 값을 나타내며, 수소이온 전

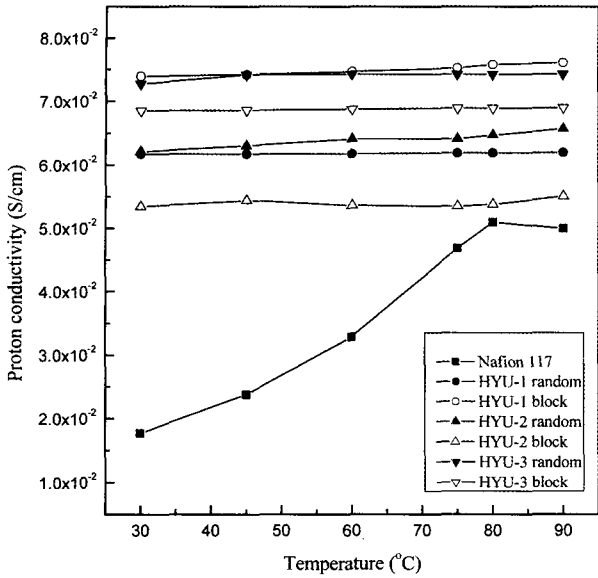


Fig. 4. The proton conductivity of sulfonated copolyimide membranes as a function of temperature at 90% RH: *r*- and *b*- HYU-1 (●,○), HYU-2 (▲,△) and HYU-3 (▼,▽), respectively. Nafion 117 (■) as reference.

도도 값 또한 낮은 이온교환능력을 감안하면 상대적으로 우수한 수소이온 전도성을 나타내는 것으로 조사되었다.

각 술폰화 공중합 폴리이미드의 랜덤 및 블록에 따른 이온교환능력이 차이를 Table 2에서 살펴보면, 가교여부 및 가교제의 종류에만 영향을 받고, 랜덤 구조일 때와 블록 구조일 때의 차이는 거의 나타나지 않았다. 이는 랜덤 구조의 술폰화 공중합 폴리이미드나 블록 구조의 술폰화 공중합 폴리이미드, 두 경우 모두 술폰산기를 가지는 모노머의 비율은 일정하게 고정되어 있으므로, 이온교환능력 값은 이론상으로 동일한 값을 가지게 되기 때문이다. 그러나, 가교가 되었을 경우, 전체 고분자의 질량에 가교제의 질량이 추가되게 되므로, 고분자 단위 g당 술폰산기의 개수는 상대적으로 줄어들게 되어, HYU-2의 이온교환능력이 감소하는 것이 관찰되었다. 그러나, HYU-3의 경우에는, 가교제의 첨가로 전체 고분자 질량을 증가하였음에도 불구하고, 추가적인 술폰산기의 도입으로 이온교환능력의 감소를 방지할 수 있었다.

3.5. 수소이온전도도

수소이온전도도는 four point probe AC impedance spectroscopic technique을 이용하여 30°C, 90% RH 조건에서 측정하였다. 우선, 문헌에 보고된 값[29]과 본

실험실에서 측정된 Nafion 117의 수소이온전도도 값을 비교하여 서로 일치하는 것을 확인하였다[30]. 고분자 전해질막의 수소이온전도도는 그 막이 가지고 있는 여러 가지 다양한 특성 들에 의존한다. 예를 들면, 이온교환능(IEC) 값 또는 술폰화도, 친수성 부분과 소수성 부분간의 미세상분리, 수용액상에서의 고체 고분자 전해질의 산도, 그리고 각 고분자 구조와 고분자 사슬의 유연성 등에 강하게 의존한다[14,31-34].

수용액 상태에서의 수소이온은 위에서 언급한 vehicle 및 hopping mechanism에 의한 특이한 전달 거동을 나타내며, 친수성과 밀접한 관련을 맺고 있다. 또한, 수소이온전도도는 온도가 증가함에 따라, 고분자 전해질내의 free volume증가 및 수소이온의 활성화 증가 등에 의해 일반적으로 증가하는 경향을 나타낸다.

Fig. 3(b)는 80°C RH 90%의 조건에서 측정한 수소이온전도도를 나타내고 있다. *r*-술폰화 공중합 폴리이미드의 경우에는 HYU-1 < HYU-2 < HYU-3의 순서로 수소이온 전도도가 높아지면서, 함수율과 동일한 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이와 달리, *b*-술폰화 공중합 폴리이미드의 경우에는 가교되지 않은 HYU-1의 수소이온 전도도가 가장 높은 값을 가지는 것으로 관찰되었다. 이는 고분자 평균사슬간 거리가 *r*-HYU-1에 비해 상대적으로 매우 작은 *b*-HYU-1이 동일한 이온교환능을 가지고 있기 때문에, 한정된 부피안에 들어있는 fixed-charged 이온의 수가 상대적으로 증가를 하게 되고, 이렇게 높아진 fixed-charged 이온 밀도는 수소이온전도도를 향상시키게 되었다. *b*-HYU-3에서도 함수율은 감소함에도 불구하고, 가교제에 함유된 술폰산기의 영향에 의하여 fixed-charged 밀도가 높아지면서 수소이온전도도는 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 4는 온도를 변화 시키면서 측정한 Nafion 117과 각 술폰화 공중합 폴리이미드들의 수소이온전도도를 나타내고 있다. Nafion 117이 온도가 증가함에 따라 수소이온전도도가 같이 증가하는 경향을 나타내는 것과는 달리, 술폰화 공중합 폴리이미드는 가교여부 및 *b*-, *r*-에 상관없이 온도가 증가함에도 불구하고 큰 전도도 차이를 보이지 않는 것으로 관찰되었다. 이러한 경향은 술폰화 공중합 폴리이미드에서 일반적으로 나타나는 경향으로서, Nafion에 비하여 상대적으로 높은 bound water의 비율로 설명될 수 있다[13].

3.6. 메탄올 투과도

앞에서 설명한 수소이온 전달 mechanism 중 Vehicle mechanism에서는, 수소이온은 물분자 뿐만 아니라 메탄올과도 결합하여, $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+$ 형태의 혼합체를 형성할 수 있게 된다. 따라서, 실제 수소이온 전달은 $(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$ 뿐만 아니라 $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+$ 혼합체의 이동을 통해서도 이루어질 수 있게 된다[35]. 이때에 메탄올 또한 이러한 친수성 통로를 통하여 투과 될 수가 있는데, 이러한 메탄올 투과도는 미세상분리 현상에 의하여 형성되는 이온 통로의 크기 및 수소이온전도성 고분자의 평균 사슬 거리 등과 같은 다양한 인자들에 의하여 조절될 수 있다.

본 연구에서는, 실제적인 DMFC응용을 고려한, 좀 더 가혹한 조건하에서의 측정을 위하여 10 M 메탄올 용액을 사용하였다. 메탄올 투과도는 막을 통과하는 메탄올의 농도에 비례하여 증가한다[36]. 본 연구에서 메탄올 투과 특성은 각 술폰화 공중합 폴리이미드의 평균 사슬간 거리와 비슷한 거동을 나타내었고 이는 Fig. 3(c)에서 확인할 수 있다. *r*-술폰화 공중합 폴리이미드에서는 가장 넓은 사슬간 거리를 가지고 있는 HYU-1이 가장 높은 메탄올 투과도를 나타내었고, 가교에 의하여 좀더 밀집된 구조를 가지는 HYU-2와 HYU-3는 더 낮은 메탄올 투과도를 보였다. 평균 사슬간 거리와 메탄올 투과도와와의 이러한 상관관계는 *b*-술폰화 공중합 폴리이미드에서도 동일하게 나타났다. 하지만, 각 그룹에서의 *r*-및 *b*-술폰화 공중합 폴리이미드를 각각 비교하여 보면, 가교된 HYU-2와 HYU-3의 경우에는 평균 사슬간 거리 결과와는 달리, *b*-술폰화 공중합 폴리이미드가 *r*-술폰화 공중합 폴리이미드에 비하여, 더 높은 메탄올 투과도를 가지는 것으로 조사되었다. 이는, 메탄올의 투과에 장애물로 작용할 수 있는 가교제가 상대적으로 균일하게 분포되어 있는 *r*-술폰화 공중합 폴리이미드에서, 가교제 도입에 따른 메탄올 배리어성 증가가 좀 더 뚜렷하게 나타난다.

4. 결 론

b-술폰화 공중합 폴리이미드는 *r*-술폰화 공중합 폴리이미드와 매우 다른 특성을 가지고 있음이 관찰되었다. 특히, *b*-술폰화 공중합 폴리이미드가 가교되었을 때, *r*-술폰화 공중합 폴리이미드의 가교에 따른 성능 변화와 상이한 양상을 보였다.

r-술폰화 공중합 폴리이미드의 경우, 술폰산기를 가

지는 부분과 카르복실산기를 가지는 부분 모두 균일하게 분산된다. 반면에, *b*-술폰화 공중합 폴리이미드에서는 미세상분리 현상에 의한 친수성 domain을 형성하게 되고, 각각의 작용기들은 서로 강한 상호작용력을 가지게 된다. 이러한 현상에 의하여, *b*-술폰화 공중합 폴리이미드가 상대적으로 좁은 고분자 주쇄간의 평균 사슬간 거리를 가지고 있는 것으로 관찰되었고, 이러한 좁은 고분자 평균 사슬거리와 친수성 작용기의 불균일한 분포로 인하여, *r*-술폰화 공중합 폴리이미드에 비하여 상대적으로 낮은 함수율을 보이게 되었다. 이러한 경향은 수소이온전도도에서도 비슷하게 나타났다. 다만, 가교되지 않은 *b*-술폰화 공중합 폴리이미드는, *r*-술폰화 공중합 폴리이미드에 비하여 좁은 고분자 평균 사슬거리와 비슷한 이온교환능으로 인하여, fixed-charged 밀도가 증가하게 되어 높은 수소이온전도도를 갖게 되었다. 메탄올 투과도의 경우에는 고분자의 평균 사슬간 거리에 크게 영향을 받는 것으로 조사 되었으나, 술폰산기 없는 가교제로 가교된 *r*-술폰화 공중합 폴리이미드의 경우 가교부분이 친수화도가 높은 술폰산기 부분까지 고른 분산에 의하여 상대적으로 낮은 메탄올 투과도를 나타내었다.

이러한 결과를 종합하여 볼 때, 가교 구조의 도입은 *r*-술폰화 공중합 폴리이미드에서 더욱 큰 효과를 나타내며, 수소이온전도도와 메탄올 배리어성의 향상을 가져오는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. B. Scrosati, "Applications of Electroactive Polymers", Chapman & Hall, London (1993).
2. Y. K. Jun and H. K. Seong, "Ionic conduction behavior of network polymer electrolytes based on phosphate and polyether copolymers", *Solid State Ionics*, **124**, 91 (1999).
3. A. R. Blythe, "Electrical Properties of Polymers", Cambridge Univ. Press, New York (1979).
4. F. M. Gray, "Solid Polymer Electrolytes; Fundamentals and Technological Applications", VCH publishers, New York (1991).
5. G. Harsanyi, "Polymer Films in Sensor Applications", Technomic publishing, Lancaster, USA (1995).
6. A. J. Appleby and F. R. Foules, "Fuel Cell

- Handbook”, Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
7. O. Savadogo, “Emerging Membranes for Electrochemical Systems: (I) Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Systems”, *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **1**, 47 (1998).
 8. M. Eikerling, Yu. I. Kharkats, A. A. Kornyshev, and M. Yu. Volkovich, “Phenomenological theory of electroosmotic effect and water management in polymer electrolyte proton-conducting membranes”, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2648 (1998).
 9. 유민철, 장봉준, 김정훈, 이수복, 이용택 “연료전지를 위한 술폰화된 Perfluorocyclobutyl Biphenylene 고분자 전해질막”, *Membrane Journal*, **15**, 355 (2005).
 10. 이영무, 박호범, “직접 메탄올 연료전지용 고분자 전해질 분리막 소재의 개발”, *Membrane Journal*, **10**, 103 (2000).
 11. J. Meier-Haack, A. Taeger, C. Vogel, K. Schlenstedt, W. Lenk, and D. Lehmann, “Membranes from sulfonated block copolymers for use in fuel cells”, *Separation and Purification Technology*, **41**, 207 (2005).
 12. 이창현, 손준용, 박호범, 이영무, “에스테르기를 도입한 술폰화 프탈계 폴리이미드와 나프탈렌계 폴리이미드의 수화안정성에 관한 연구”, *Membrane Journal*, **13**, 110 (2003).
 13. C. H. Lee, H. B. Park, Y. S. Chung, Y. M. Lee, and Benny D. Freeman, “Water Sorption, Proton conduction, and Methanol Permeation Properties of Sulfonated Polyimide Membranes Cross-Linked with N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulfonic Acid (BES)”, *Macromolecules*, **39**, 755 (2006).
 14. J. Fang, X. Guo, S. Harada, T. Wateri, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, “Novel Sulfonated Polyimides as Polyelectrolytes for Fuel Cell Application. 1. Synthesis, Proton Conductivity, and Water Stability of Polyimides from 4,4'-Diaminodiphenyl Ether-2,2'-disulfonic Acid”, *Macromolecules*, **35**, 9022 (2002).
 15. J. McMurry, “Organic chemistry”, Brooks/Cole publishing company, A Division of Wadsworth, Inc. 3rd ed., 560 (1992).
 16. W. R. Bowen, N. Hilal, R. Lovitt, and P. Williams, “Atomic Force Microscope Studies of Membranes: Surface Pore Structures of Diaflo Ultrafiltration Membranes”, *J. Colloid Interface Sci.*, **180**, 350 (1996).
 17. W. R. Bowen, N. Hilal, R. Lovitt, and P. Williams, “Visualisation of an ultrafiltration membrane by non-contact atomic force microscopy at single pore resolution”, *J. Membr. Sci.*, **110**, 229 (1996).
 18. W. R. Bowen and T. Doneva, “Atomic force microscopy studies of nanofiltration membranes: surface morphology, pore size distribution and adhesion”, *Desalination*, **129**, 163 (2000).
 19. A. Bessières, M. Meireles, R. Coratger, J. Beauvillain, and V. Sanchez, “Investigations of surface properties of polymeric membranes by near field microscopy”, *J. Membr. Sci.*, **109**, 271 (1996).
 20. S. Singh, K. C. Khulbe, T. Matsuura, and P. Ramamurthy, “Membrane characterization by solute transport and atomic force microscopy”, *J. Membr. Sci.*, **142**, 111 (1998).
 21. N. A. Ochoa, P. Pradános, L. Palacio, C. Pagliero, J. Marchese, and A. Hernández, “Pore size distributions based on AFM imaging and retention of multidisperse polymer solutes: Characterisation of polyethersulfone UF membranes with dopes containing different PVP”, *J. Membr. Sci.*, **187**, 227 (2001).
 22. Yexin Xu, Cuixian Chen, Pengxia Zhang, Benhui Sun, and Jiding Li, “Pervaporation Properties of Polyimide Membranes for Separation of Ethanol + Water Mixtures”, *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 1841 (2006).
 23. E. Sacher and J. R. Susko, “Water permeation of polymer films. I. Polyimide”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2355 (2003).
 24. T. J. F. Day, U. W. Schmitt, and G. A. Voth, “The Mechanism of Hydrated Proton Transport in

- Water”, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12027 (2000).
25. M. Eikerling, A. A. Kornyshev, A. M. Kuznetsov, J. Ulstrup, and S. Walbran, “Mechanisms of Proton Conductance in Polymer Electrolyte Membranes”, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 3646 (2001).
 26. A. A. Kornyshev, A. M. Kuznetsov, and E. Spohr, J. Ulstrup, “Kinetics of Proton Transport in Water”, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 3351 (2003).
 27. E. Spohr, P. Commer, and A. A. Kornyshev, “Enhancing Proton Mobility in Polymer Electrolyte Membranes: Lessons from Molecular Dynamics Simulations”, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 10560 (2002).
 28. J. O. Won, H. H. Park, Y. J. Kim, S. W. Choi, H. Y. Ha, I. H. Oh, H. S. Kim, Y. S. Kang, and K. J. Ihn, “Fixation of Nanosized Proton Transport Channels in Membranes”, *Macromolecules*, **36**, 3228 (2003).
 29. T. A. Zawodzinski, M. Neeman, L. O. Sillerud, and S. Gottesfeld, “Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes”, *J. Phys. Chem.*, **95**, 6040 (1991).
 30. H. B. Park, C. H. Lee, Y. M. Lee, B. D. Freeman, and H. J. Kim, “Effect of Crosslinked Chain Length in Sulfonated Polyimide Membranes on Water Sorption, Proton Conduction, and Methanol Permeation Properties”, *J. Membr. Sci.* in Press (2004).
 31. C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, R. Petiaud, N. Cornet, G. Gebel, and M. Pineri, “Stability study of sulfonated phthalic and naphthalenic polyimide structures in aqueous medium”, *Polymer*, **42**, 5097 (2001).
 32. X. Guo, J. Fang, T. Wateri, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, “Novel Sulfonated Polyimides as Polyelectrolytes for Fuel Cell Application. 2. Synthesis and Proton Conductivity of Polyimides from 9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorene-2,7-disulfonic Acid”, *Macromolecules*, **35**, 6707 (2002).
 33. Y. Yin, J. Fang, Y. Cui, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, “Synthesis, proton conductivity and methanol permeability of a novel sulfonated polyimide from 3-(2',4'-diaminophenoxy)propane sulfonic acid”, *Polymer*, **44**, 4509 (2003).
 34. T. Watari, J. Fang, K. Tanaka, H. Kita, and K. Okamoto, “T. Hirano, Synthesis, water stability and proton conductivity of novel sulfonated polyimides from 4,4'-bis(4-aminophenoxy)biphenyl-3,3'-disulfonic acid”, *J. Membr. Sci.*, **230**, 111 (2004).
 35. J. W. Rhim, H. B. Park, C. S. Lee, J. H. Jun, D. S. Kim, and Y. M. Lee, “Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes”, *J. Membr. Sci.*, **238**, 143 (2004).
 36. B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, “Polyelectrolyte Complexes of Chitosan and Poly(acrylic acid) As Proton Exchange Membranes for Fuel Cells”, *Macromolecules*, **37**, 2233 (2004)