

## 고분자전해질 연료전지용 인산 도핑 술폰화 폴리아릴에테르벤즈이미다졸 고분자전해질 막의 제조 및 특성

정진주\*\*\* · 윤경석\* · 최준규\* · 김영준\*\* · 홍영택\*†

\*한국화학연구원 고분자나노소재연구팀, \*\*성균관대학교 고성능유기재료연구실  
(2006년 11월 8일 접수, 2006년 12월 15일 채택)

### Preparation and Characterization of the H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-doped Sulfonated Poly(aryl ether benzimidazole) Membrane for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

Jinju Jeong\*\*\*, Kyungsock Yoon\*, Jun-kyu Choi, Young Jun Kim\*\*, and Young Taik Hong\*†

\*Advanced Materials division, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT)

\*\*High Performance Organic Material Lab., Sungkyunkwan University

(Received November 8, 2006, Accepted December 15, 2006)

**요약:** 술폰화 폴리아릴에테르벤즈이미다졸 공중합체를 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 이용한 직접중합법으로 합성하고 인산도핑을 하여 고온운전 연료전지용 고분자전해질 막을 제조하였다. 최적의 전해질 막 제조를 위하여 술폰화도 0~60% 및 도핑을 0.7~5.7의 범위에서 다양한 조성의 전해질 막 제조실험이 수행되었으며, 원자현미경분석 및 열중량분석, 수소 이온 전도도 측정 등을 통해 전해질 막의 기본특성들을 평가하였다. 수소 이온 전도도는 도핑율에 따라 증가하는 것으로 나타났으며, 130°C의 비 가습환경에서 측정된 수소 이온 전도도는 도핑율 5.7의 전해질 막에서 최대 7.3×10<sup>-2</sup> S/cm의 값을 나타내었다.

**Abstract:** Acid-doped sulfonated poly(aryl ether benzimidazole) (S-PAEBI) copolymers were synthesized by a direct polymerization technique and a doping with phosphoric acid as a dopant, and the polymer electrolyte membranes were fabricated from them by a solution casting method. To optimize the reaction condition, the degree of sulfonation and doping level were varied in the ranges of 0~60% and 0.7~5.7, respectively. Physicochemical properties of the doped membranes were investigated by AFM, TGA and the measurement of proton conductivity. It was found that proton conductivities depend on doping levels of membranes. Conductivity determined at the condition of 130°C and no humidity was 7.3×10<sup>-2</sup> S/cm for the H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-doped PAEBI membrane with a doping level of 5.7.

**Keywords:** proton exchange membrane, sulfonated poly(aryl ether benzimidazole), proton conductivity

#### 1. 서론

최근 화석연료를 대체할 차세대 청정에너지원으로 다양한 형태의 연료전지(fuel cell) 시스템이 주목받게 되면서, 가정용 및 수송용 전력공급을 위한 소규모 발전설비에 적합한 고분자 전해질형 연료전지(PEMFC; Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)에 대한 관심이 높아지고 있다[1-3]. 고분자 전해질형 연료전지는 우수한 에너지 변환특성과 높은 전류밀도를 나타내며, 고

분자 막을 전해질로 사용하므로 전해질 손실이 없을 뿐 아니라 반응기체의 압력 변화에도 크게 영향 받지 않는다는 점에서 유용하다. 고분자 전해질형 연료전지는 수소 가스를 연료로 사용하는 수소 이온교환막 연료전지(PEFC; Proton Exchange Fuel Cell)와 액상의 메탄올을 직접 연료로 사용하는 직접 메탄올 연료전지(DMFC; Direct Methanol Fuel Cell)로 구분되며, 전해질로 사용되는 수소 이온교환막(PEM; Proton Exchange Membrane)이 이들 연료전지 시스템의 전체적인 성능 및 효율을 좌우한다.

†주저자(e-mail : ythong@kRICT.re.kr)

현재 사용되고 있는 연료전지용 전해질 막으로는 듀폰(DuPont™)의 나피온(Nafion®)과 아사히초자(Asahi Glass Co., Ltd.)의 플레미온(Flemion®) 등이 대표적이며, 나피온의 경우 이온 전도성이 우수하고 화학적 안정성 및 기계적 특성이 뛰어나 상용화된 대부분의 고분자 전해질형 연료전지에 채용되고 있다[4]. 그러나 이와 같은 과불소계 고분자 전해질 막들은 제조과정에서 발생하는 중간 독성 생성물로 인하여 심각한 환경오염이 야기될 수 있을 뿐 아니라 제조비용이 상대적으로 높고 장기 운전 시 막의 연화가 발생하는 등의 문제점을 수반한다. 특히, 80°C 이상의 고온 운전 시 발생하는 전해질 막의 탈수현상이 이온 전도도의 현저한 감소를 야기함으로써 연료전지 전체의 성능을 크게 저하시킨다는 사실이 보고되면서 이들을 효과적으로 대체할 수 있는 새로운 형태의 고분자 전해질 막 개발에 대한 연구가 적극적으로 진행되어 왔다.

고분자 전해질형 연료전지를 위한 전해질 막의 연구 방향은 크게 두 가지 형태로 집약되는데, 그 하나는 폴리술폰(PSf; polysulfone)계 및 폴리에테르술폰(PES; polyethersulfone)계[5-9], 폴리에테르케톤(PEK; polyetherketone)계 및 폴리에테르에테르케톤(PEEK; polyetheretherketone)계[10,11], 폴리아미드(PI; polyimide)계[12] 등과 같은 비불소계 내열성 고분자에 술폰기를 도입시킨 새로운 이오노머(ionomer) 형태의 고분자 개발에 관한 것이며[13-19]; 다른 하나는 산-염기 고분자의 이온가교(ionic crosslinking)[20], 블록 공중합(block copolymerization)[21], 도핑(doping)[22] 등을 통하여 기존 고분자들의 성능 및 물성을 향상시키고자 하는 것이다. 그러나 전자의 경우, 상대적으로 제조가 용이하고 비교적 높은 이온 전도도를 나타내는 등의 장점에도 불구하고 고분자 구조 내의 술폰기를 중심으로 산 또는 열에 의한 탈수 반응이 쉽게 진행되어 전체적인 이온 전도도 감소가 야기되는 문제점이 발생되었다. 또한, 연료 및 기체 투과도를 낮추기 위한 대부분의 조작은 친수성 이온 교환그룹의 농도 감소를 초래하여 결과적으로 이온 전도도를 낮추는 효과를 유발하였으며, 이로부터 제조된 막의 내구성 및 열적·화학적 안정성 또한 현재까지 만족할 만한 수준을 확보하지 못하고 있다.

후자의 경우에 있어서는 방향족 폴리벤즈이미다졸(PBI; polybenzimidazole)계 고분자들의 우수한 내열성 및 기계적 특성에 주목하여 이들 고분자 구조 내에 이

온 교환그룹을 도입함으로써 연료전지용 고분자 전해질 막으로 응용하고자 하는 연구가 주목받고 있다. 폴리벤즈이미다졸을 단독으로 사용하고자 하는 경우 황산과의 직접 반응에서 도입되는 술폰기의 양에 제한이 있고, 측쇄에 프로필 술폰산(propyl sulfonic acid) 및 벤질 술폰산(benzyl sulfonic acid) 등의 유도체를 도입하는 경우 저온에서 이온 전도성이 작고 내구성이 감소한다는 문제가 수반되므로, 최근의 연구방향은 대부분 인산 또는 황산 등을 폴리벤즈이미다졸에 도핑하는 형태에 초점을 맞추고 있다[3,23]. 산-폴리벤즈이미다졸 도핑 시스템을 통하여 저습 환경에서도 높은 활동도를 나타낼 뿐 아니라 연료 및 기체 투과도는 비교적 낮은 상태로 유지하면서 연료물질에 의한 팽윤(swelling) 및 촉매 피독현상(被毒現象)을 크게 감소시킬 수 있는 고분자 전해질 막들의 제조가 가능성이 보고되었다[24].

한편, 최근의 연구동향을 살펴볼 때 연료전지 성능 및 효율 향상을 위하여 100°C 이상에서 작동이 가능한 고온 운전용 고분자 전해질 막의 개발이 새로운 화두(話頭)로 떠오르고 있다. 고분자 전해질형 연료전지의 운전온도가 높아지면 연료극 및 공기극의 활성이 크게 향상되며, 연료물질에 의한 백금촉매 피독현상을 현저히 낮출 수 있을 뿐 아니라 운전 시의 열 회수율을 높여 에너지 변환효율을 한층 증가시키는 것이 가능하다. 그러나 운전온도가 물의 끓는점보다 높아지게 되면 급격한 탈수 현상으로 이온전도도 감소가 야기되며 전해질 막의 산화저항성도 함께 저하되는 문제점이 발생된다. 따라서 고온 운전용 연료전지 고분자 전해질 막은 높은 기계적·열적 안정성을 가지는 동시에 고온에서의 화학적 안정성이 우수하여야 하며, 저 가습 혹은 비가습 환경에서도 상대적으로 높은 이온 전도도를 나타내도록 설계되어야 한다.

따라서 본 연구에서는,  $K_2CO_3$ 를 사용하는 직접 중합법(direct copolymerization)을 통하여 부분적으로 술폰기가 도입된 술폰화 폴리아릴에테르벤즈이미다졸(S-PAEBI; sulfonated poly(aryl ether benzimidazole)) 공중합체를 합성한 후 인산(phosphoric acid,  $H_3PO_4$ ) 도핑함으로써 높은 이온 교환 성능과 우수한 열적·화학적 안정성을 나타내는 새로운 형태의 고온 운전용 고분자 전해질 막을 개발하고자 하였다. 이로부터 고분자 전해질 막의 염기성 그룹이 산과 착체를 형성하면서 비가습 환경에서도 높은 수소 이온 전도성을 나타내는 것이 가능하

며, 고분자 구조 내 에테르(-O-) 및 술폰 그룹(-SO<sub>2</sub>-)에 의한 가공성 향상도 함께 기대할 수 있다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

단량체 제조용의 4,4'-difluorodiphenylsulfone (DFDPS, >99%)과 phenyl-4-hydroxybenzoate (PHB, 99%)는 TCI 사로부터 공급받아 에탄올과 톨루엔으로부터 각각 재결정한 후 24시간 이상 감압 건조한 후 사용하였다. 반응 용매로 사용된 TCI사의 Diphenylsulfone (DPS, 99%)은 메탄올로부터 재결정되었으며, N,N-dimethylacetamide (DMAc, Merck)와 톨루엔(Aldrich)은 CaH<sub>2</sub> 존재 하에 감압 증류한 후 건조한 질소 분위기에서 사용 시까지 보관하였다. TCI사로부터 구입된 3,3-Diaminobenzidine (DAB, 97%) 및 발연황산(30% free SO<sub>3</sub>, Aldrich), 인산(85%, 삼전화학)을 비롯한 나머지 시약들은 더 이상의 정제과정 없이 사용되었다.

### 2.2. 단량체 합성

#### 2.2.1. S-DFDPS (Disulfonated-DFDPS)

7.5 g의 DFDPS와 15 mL의 발연황산을 100 mL의 플라스크에 넣고 120°C에서 6시간 반응시킨 후 반응용액을 약 50 g의 물-얼음 혼합물에 붓고 약 60°C까지 자연 냉각시켰다. 이 혼합용액에 약 11 g의 염화나트륨을 첨가하여 침전물을 생성시킨 후 감압 여과 및 감압 건조과정을 거쳐 백색 침상의 고체 분말을 얻었다. 이 생성물을 약 50 g의 탈 이온수에 다시 용해시키고 2 N 수산화나트륨 수용액으로 pH 7까지 중화한 후 상기와 같은 침전-여과-건조 과정을 거치면 나트륨 염 형태의 S-DFDPS 단량체를 얻을 수 있다[25]. 제조된 단량체는 120°C의 진공 건조기에서 24시간 이상 건조된 후 <sup>1</sup>H NMR 분석을 통하여 고찰되었다.

#### 2.2.2. BHPB (5,5'-bis(2,4-(hydroxyphenyl)benzimidazole))

12.856 g의 DAB (0.06 mol)와 26.349 g의 PHB (0.123 mol)를 47.65 g의 DPS와 30 mL의 톨루엔이 담겨있는 250 mL 용량의 가지달린 플라스크에 첨가한 후 격렬하게 교반하면서 반응온도 150°C에서 4시간동안 환류(reflux)시켜 부산물인 물을 제거하였다. 이 후 약 3시간에 걸쳐 반응용액의 온도를 220°C까지 서서히 증가시

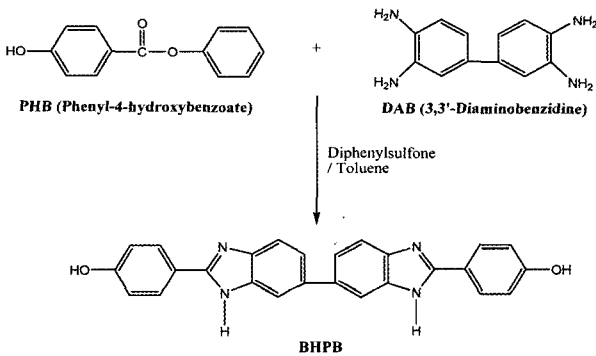
키면서 잔류된 물과 톨루엔을 모두 제거하고, 최종 반응온도인 280°C에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면 반응용액의 온도를 80°C까지 자연 냉각한 후 여과하여 반응용액으로부터 반응 생성물을 분리하고, 고온 건조 및 세척과정을 거쳐 약 15 g의 최종 단량체(수율 약 59%)를 얻었다[26].

### 2.3. 직접 중합법에 의한 S-PAEBI 공중합

질소 가스 주입구(gas sparge tube), 온도계, 딘-스타크(Dean-Stark) 트랩과 냉각기(condenser)가 설치된 100 mL 용량의 가지달린 플라스크에 DFDPS (1.526 g, 0.006 mol), 나트륨 염 형태의 S-DFDPS (1.833 g, 0.004 mol), BHPB (4.185 g, 0.010 mol), 탄산칼륨(potassium carbonate; 1.589 g, 0.0115 mol)을 넣은 후 42 mL의 DMAc와 21 mL의 톨루엔(DMAc/톨루엔 = 2/1, v/v)을 투입하여 70°C에서 1시간 동안 교반시키면서 단량체를 용해시켰다. 용해가 완료되면 혼합용액의 온도를 150°C까지 높이고 톨루엔을 4시간 동안 환류시켜 반응 부산물인 물을 제거한다. 이 후 최종 반응온도인 160°C에서 12시간 동안 반응시켜 높은 분자량의 S-PAEBI 혼합용액을 얻었다. 반응이 종료되면 용액의 온도를 상온까지 냉각시킨 후 증류수에 부어 혼합용액 내의 공중합체를 팽윤된 섬유형태로 침전시킨다. 세척 및 여과를 통하여 공중합체를 분리한 후 120°C에서 24시간 동안 감압 건조하여 얻은 최종 중합체의 수율은 95%였다. 동일한 공정에서 초기 단량체의 혼합비율만을 적절히 변화시켜 각기 다른 술폰화도(degree of sulfonation)를 나타내는 다양한 조성의 S-PAEBI 공중합체를 제조하였다.

### 2.4. 인산 도핑 고분자 전해질 막 제조

나트륨 염 형태로 제조된 S-PAEBI 공중합체를 약 10 wt% 비율로 DMAc에 용해시킨 후 깨끗하고 평평한 유리판에 붓고 질소 분위기 하에서 할로젠램프로 가열하여 캐스팅(casting)하였다. 막(membrane) 내부에 미세한 기공(micro pore)구조를 발달시키기 위하여 초기 12시간 동안 유리판의 온도를 약 60°C로 유지하여 용매의 증발속도를 최소화하였으며, 이 후 약 12시간에 걸쳐 120°C까지 서서히 온도를 높인 후 다시 120°C의 감압 건조기에서 24시간동안 건조하여 잔류 용매를 모두 제거하였다. 제조된 S-PAEBI 막을 0.5M의 황산 수용액에 넣고 80°C에서 2시간 이상 반응시키면 나트륨 염 형태의 술폰그룹을 산(acid) 형태로 전환시킬 수 있다. 최



**Scheme 1.** Synthesis of 5,5'-bis[2,4-(hydroxyphenyl) benzimidazole] monomer.

종적으로, 제조된 각각의 막을 일정 농도의 인산용액에 침지시키고 상온에서 50시간 유지하여 도핑한 후 건조시켰다. 최종 전해질 막의 평균 두께는 대략 70~90  $\mu\text{m}$  범위에 있는 것으로 측정되었다.

2.5. 분석 및 평가

2.5.1. 공중합체 특성

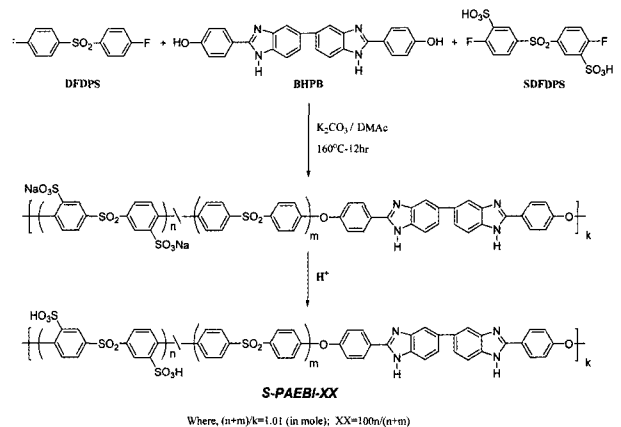
S-PAEBI 공중합체의 상대적인 분자량 변화를 살펴 보기 위해 각각의 공중합체에 대한 점도 측정을 실시하였다. 점도 측정은 30°C로 고정된 항온조 내에서 실시되었으며, 각 공중합체를 DMAc에 0.5 w/v 농도로 용해시킨 후 모세관 점도계를 사용하여 용매 및 혼합용액의 유출시간(efflux time)을 비교 측정한 후 환산점도(reduced viscosity)로 산출하였다. 또한, 중합반응의 성공적인 진행여부를 확인하기 위하여 단량체 및 공중합체에 대한 양성자(<sup>1</sup>H) 핵자기공명(NMR, nuclear magnetic resonance) 분석을 실시하였다.

2.5.2. 도핑율(Doping Level) 및 전해질 막 특성

인산 도핑된 고분자 전해질 막의 표면을 메탄올로 가볍게 닦아낸 후 약 80°C에서 건조하여 표면에 존재하는 산을 제거한다. 건조된 막을 적량의 탈 이온수에 침지시킨 후 상온에서 0.01 N 수산화나트륨 수용액으로 적정 한 후 다음의 식 (1)을 통하여 도핑율을 산출한다[27].

$$\text{Acid doping level, } X = \frac{(V_{NaOH} \cdot C_{NaOH})}{(W_{dry} / M_w)} \quad (1)$$

상기 식에서, 도핑율은 S-PAEBI 반복단위 1몰당 도입된 인산의 몰수를 의미하며,  $V_{NaOH}$ 와  $C_{NaOH}$ 는 적정에



**Scheme 2.** Synthesis of sulfonated poly(aryl ether benzimidazole) copolymer (S-PAEBI-XX).

사용된 수산화나트륨 수용액의 부피 및 몰 농도를,  $W_{dry}$ 와  $M_w$ 는 사용된 전해질 막의 건조 후 무게와 공중합체 구조 내 반복 단위(repetition unit)의 분자량을 각각 나타낸다.

술폰화도 및 도핑을 변화에 따른 S-PAEBI 전해질 막의 표면 특성 변화를 관찰하기 위하여 Nanoscope-IV (Digital Instruments Inc.)를 통한 원자현미경(AFM; atomic force microscope) 분석이 1 × 1  $\mu\text{m}$ 의 측정 범위에 걸쳐 탭핑(tapping) 모드에서 수행되었다. TA Instrument 2950 열중량분석기(TGA; Thermogravimetric analysis)를 이용하여 각 전해질 막에 대한 열적 안정성 평가가 이루어졌는데, 분석 시 채취된 시료의 양은 대략 20 mg 정도였으며, 공기 분위기의 실온으로부터 800°C 범위에 걸쳐 분당 10°C의 승온속도로 가열하면서 시료의 무게 감량을 측정하였다.

2.5.3. 이온 전도도(Proton Conductivity)

측정하고자 하는 전해질 막을 측정 셀에 고정하고 온도와 습도(relative humidity) 조절이 가능한 챔버(chamber) 내에 위치시킨 후 Solatron-1260 impedance/ gain-phase analyzer를 이용하여 고온 비 가습의 10~10,000 Hz 주파수 범위에서 4-단자법(4-probe method)을 통한 이온전도도 측정이 시행되었다[28].

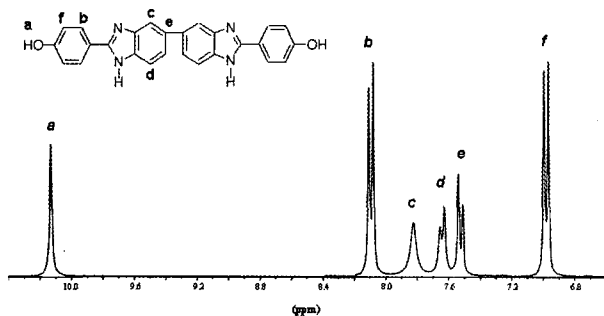
3. 결과 및 고찰

3.1. 단량체 및 공중합체 구조 확인

단량체로 사용된 BHPB의 합성과정을 Scheme 1에

**Table 1.** Degree of Sulfonation of S-PAEBI-XX Determined by the <sup>1</sup>H NMR Analysis

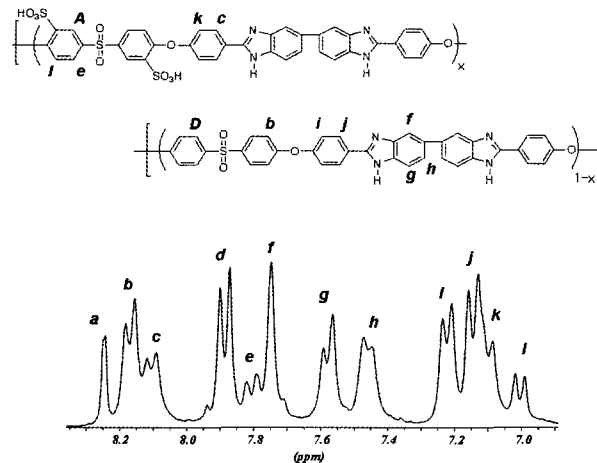
Sample code (S-PAEBI-XX)	Monomer mixing ratio (mole)			Degree of sulfonation (%)	Reduced viscosity (dL/g) in DMAc
	BHPB	DFDPS	S-DFDPS		
S-PAEBI-00	1	1	0	0	1.39
S-PAEBI-20	1	0.8	0.2	19.2	1.46
S-PAEBI-40	1	0.6	0.4	37.8	1.30
S-PAEBI-60	1	0.4	0.6	54.8	1.62



**Fig. 1.** <sup>1</sup>H NMR Spectrum of 5,5'-bis[2,4-(hydroxyphenyl)]benzimidazole monomer.

개략적으로 나타내었다. 용매로 사용된 DPS는 상온에서 고체이며 끓는점이 약 379°C에 이르는 고비점(高沸點) 화합물이므로 반응용액으로부터 합성된 단량체를 분리하는 과정에서 많은 주의가 요구된다. 성공적인 S-PAEBI 제조를 위해서는 미 반응 반응물질 및 잔류 용매의 양을 최소화함으로써 높은 순도의 BHPB를 확보하는 것이 매우 중요하며, 따라서 본 연구에서는 일반적인 세척·여과과정에 더하여 별도의 고온 감압 건조 장치를 통한 반응용매 제거를 시도하였다. 합성된 BHPB의 구조 확인을 위하여 <sup>1</sup>H NMR 분석을 시행하고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

합성된 단량체 BHPB와 S-DFDPS 및 DFDPS로부터 S-PAEBI 공중합체를 제조하는 과정을 Scheme 2에 나타내었다. 공중합체 내의 술폰화도를 조절하기 위하여 BHPB의 단위 몰수에 대한 DFDPS와 S-DFDPS의 전체 혼합 몰수를 일정하게 고정하고, DFDPS에 대한 S-DFDPS의 혼합 몰수를 0~0.6의 비율로 변화시켜 동일 조건에서 반응시킨 후 각각의 환산점도를 측정하였다. 이후 Fig. 2에 도시된 최종 S-PAEBI 공중합체의 <sup>1</sup>H NMR 분석결과와 다음의 식 (2)를 토대로 공중합체 구조 내의 술폰화도를 산출하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다.



**Fig. 2.** <sup>1</sup>H NMR Spectrum of sulfonated poly(aryl ether benzimidazole) copolymer.

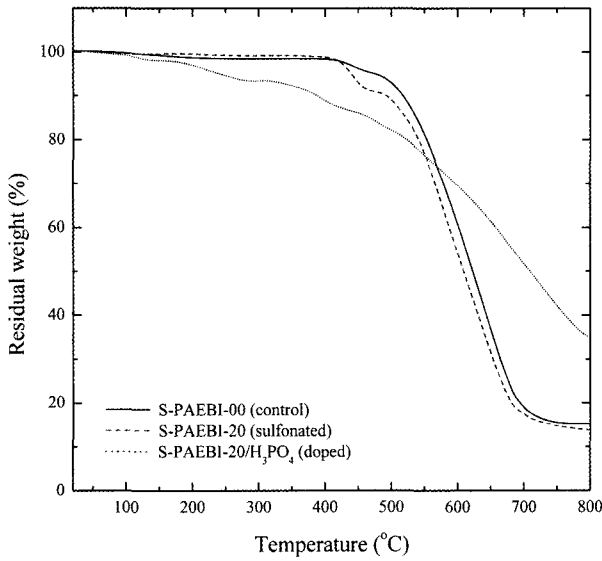
$$\text{Degree of sulfonation, } DG(\%) = \frac{(A/2)}{(A/2 + D/4)} \quad (2)$$

여기서, A와 D는 Fig. 2의 <sup>1</sup>H NMR 분석결과로부터 계산된 해당 피크의 적분 값이다.

Table 1의 결과로부터, <sup>1</sup>H NMR 분석결과를 기초로 산출된 각 공중합체의 술폰화도가 반응물 혼합비로부터 예측된 초기 값들과 비교적 잘 일치함을 알 수 있었으며, S-DFDPS의 함량이 높아질수록 최종 공중합체의 점도도 함께 증가함을 확인할 수 있었다. 술폰그룹과 같이 상대적으로 부피가 큰 벌크(bulk)그룹이 공중합체 내에 도입되면 이들의 함량 증가에 따라 분자량이 비례적으로 증가함이 보고된 바 있다[29].

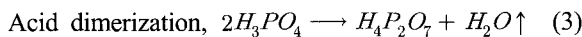
**3.2. 열적 특성**

술폰기가 함유되지 않은 PAEBI (S-PAEBI-00) 전해질 막, 술폰화된 S-PAEBI-20 고분자 전해질 막, 술폰화 및 인산 도핑된 S-PAEBI-20/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 고분자 전해질 막에 대한 열중량분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. 여기서

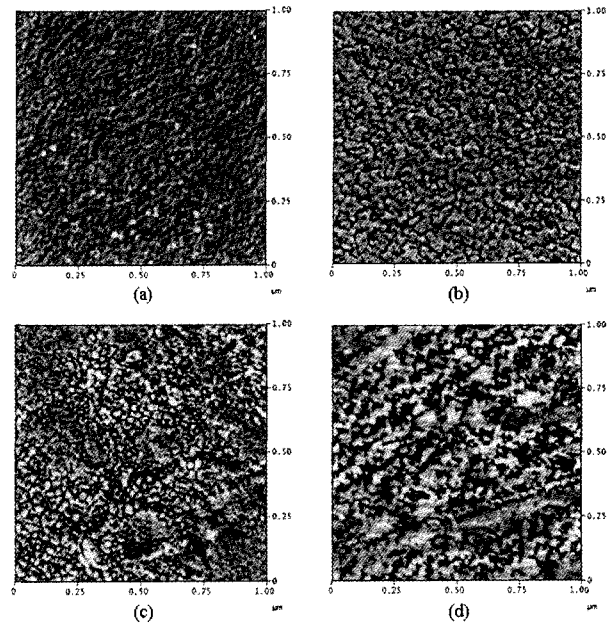
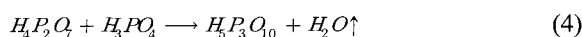


**Fig. 3.** Weight losses of various S-PAEBI membranes on TGA with air flowing at the heating rate of 10°C/min.

인산이 도핑된 전해질 막은 S-PAEBI-20으로부터 성형된 고분자 막을 10 M의 인산 수용액에 침지시키고 상온에서 50시간 동안 유지한 후 감압 건조하여 사용하였다. 그림에서 알 수 있듯이, 술폰기를 함유하지 않는 S-PAEBI-00 전해질 막의 경우 약 450°C 및 500°C 근처에서 아릴(aryl) 그룹과 벤즈이미다졸(benzimidazole) 그룹의 열분해에 해당되는 중량 감소가 각각 관찰되었다. 술폰기가 약 20%로 함유된 S-PAEBI-20 전해질 막의 경우 약 450°C에 이르기까지 S-PAEBI-00 전해질 막보다 낮은 중량 감소율을 보였는데, 이에 대하여 열적으로 보다 안정한 술폰산 그룹이 폴리벤즈이미다졸의 열안정성을 향상시켜준다고 보고된 바 있다[30]. S-PAEBI-20에 인산이 도핑된 S-PAEBI-20/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 전해질 막의 경우 100~200°C의 온도 범위에서 다른 막들과 차별되는 중량 감소가 관찰되었는데, 이는 다음의 식 (3)과 (4)에 의해 생성된 물 분자의 증발에 의한 것으로 보고되었다 [31].



Formation of triphosphoric acid,



**Fig. 4.** AFM tapping phase images for PAEBI, S-PAEBI and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> doped S-PAEBI membranes; (a) PAEBI control, (b) 20% sulfonated S-PAEBI, (c) 60% sulfonated S-PAEBI and (d) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-doped 20% sulfonated S-PAEBI membranes.

S-PAEBI-20/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 전해질 막에서의 중량 감소는 Fig. 3에서와 같이 거의 모든 열중량분석 온도범위에서 서서히 나타나는데, 이는 도핑된 인산들이 식 (3)과 (4)와 유사한 반응구조를 통하여 계속적으로 높은 차수로 전이하면서 발생하는 물 분자들의 증발에 의한 것으로 보인다. 한편, S-PAEBI-20/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 전해질 막이 고온에서도 상대적으로 우수한 열 안정성을 보이는 것은 공중합체 내부에 염기 특성을 나타내는 벤즈이미다졸 그룹과 산 특성을 나타내는 술폰 그룹이 공존하면서 분자 내 이온 가교(ionic crosslinking)를 형성하기 때문으로 생각되지만 이에 대한 본 연구진의 논의는 아직까지 명확하게 정리되지 않았으며, 다만 인산 그룹의 낮은 휘발성이 연료전지용 고분자 전해질 막의 운전온도를 200°C 이상까지 유지할 수 있음이 보고된 바 있다[32].

### 3.3 표면 특성의 형태학적(Morphological) 고찰

Fig. 4에 술폰화된 S-PAEBI 공중합체와 술폰화된 공중합체에 다시 일정량의 인산이 도핑된 공중합체로부터 제조된 고분자 전해질 막의 표면 AFM 사진을 나타내었다. 여기서, 어둡게 관찰되는 부분은 보다 큰 위상

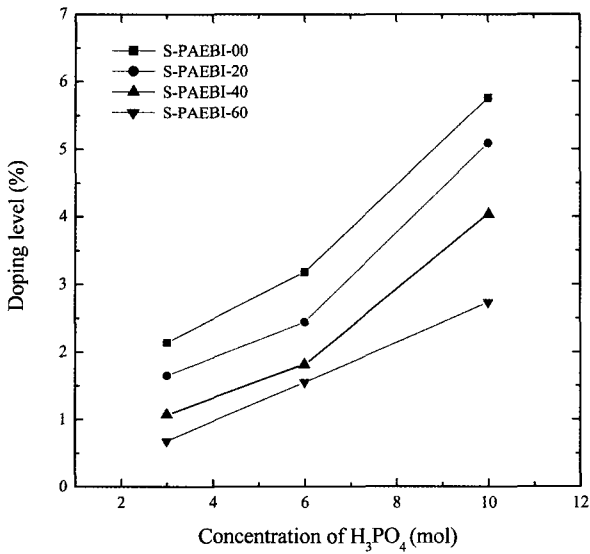


Fig. 5. Acid doping levels with various degree of sulfonations at different H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentrations.

지연(phase lag)이 발생하는 부드러운(soften) 친수성 술폰그룹이며, 밝은 부분은 보다 견고한(harder) 소수성의 방향족 사슬구조를 나타낸다. 그림 (a)는 술폰기가 도입되지 않은 순수 PAEBI (S-PAEBI-00) 전해질 막의 표면 사진인데, 술폰기가 부분적으로 도입된 그림 (b)와 (c)의 경우와 비교할 때 상대적으로 밝고 고른 표면을 나타냄을 알 수 있다. 이는 비이온성 랜덤(random) 공중합체로부터 제조된 고분자 막의 전형적인 표면 형태이며, 분자구조 내에 친수성 이온그룹이나 회합(assembly)이 가능한 반복단위(moiety)가 존재하지 않아 상 분리(phase separation)현상이 전혀 관찰되지 않는다. 반면, 술폰화도가 20%인 S-PAEBI-20의 경우 고분자 사슬 내에 도입된 친수성 이온그룹(ionic domains)들이 인접된 이온그룹들과 결합하면서 부분적인 상 분리현상을 야기하였으며, 이에 따라 그림 (b)에서와 같이 대략 5 nm 크기의 어두운 이온 클러스터(ion cluster)들이 형성되면서 비이온성의 고분자 주 사슬(backbone)과 분리되었다. 이러한 현상은 고분자 사슬 내에 도입되는 친수성 이온그룹의 함량이 증가하면서 더욱 심화될 것으로 생각되며, 그림 (c)와 (d)로부터 이러한 결과를 쉽게 확인할 수 있다. 즉, 그림 (c)에 나타난 S-PAEBI-60의 경우 그림 (b)에서 관찰된 어두운 색상의 이온 클러스터들이 10~20 nm 크기로 한층 발달하였을 뿐만 아니라 부분적으로는 인접한 클러스터들과 서로 연결되면서 어두운 협곡(canyon)의 형태로 나타났으며, 술폰화된 고분자

내에 더욱 높은 이온 밀도의 인산 그룹이 도핑된 그림 (d)의 경우 어두운 친수성 이온 그룹과 상대적으로 밝은 소수성 비 이온 그룹이 한층 확연하게 분리되어 나타남을 확인할 수 있었다. 친수성 이온 그룹과 소수성 고분자 사슬 사이에 이러한 상 분리 현상이 과도하게 발생하는 경우 이온 전도도 감소를 유발할 수 있는데, 이는 양성자 혹은 전자 움직임의 기점이 되는 친수성 이온 그룹들이 고분자 전해질 막 내에 불균일하게 분포되면서 이동 경로가 차단되거나 우회(迂廻)되기 때문이다[33]. 따라서 고분자 전해질 막으로의 활용을 전제할 때는 고분자 구조 내 친수성 이온그룹의 함량을 적절히 조절하여야 하며, 친수성 이온 그룹이 지나치게 적은 경우에는 이온 교환 능력의 저하에 따르는 이온 전도도 감소가, 과도하게 많은 경우에는 상 분리 현상에 의한 이온 전도도 감소가 발생할 수 있다.

3.4. 도핑율

Fig. 5에 인산 수용액의 농도가 S-PAEBI 고분자 전해질 막의 도핑율에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 인산 수용액의 농도가 높을수록 도핑율도 함께 증가하는 것이 확인되었다. 그러나 술폰화된 공중합체 내의 술폰 함량이 증가함에 따라 도핑율은 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 공중합체에 도입된 술폰 그룹이 이미다졸 그룹의 질소원자와 상호작용(ionic interaction)하면서 인산의 도핑 활성(doping site)을 감소시키기 때문으로 판단된다. 이 외에도, 술폰화도가 증가함에 따라 상대적으로 큰 부피의 벌크 그룹에 해당되는 술폰기 및 인산기가 서로 반발하여 발생하는 입체 장애(steric hinderance)도 인산 그룹의 원활한 도입을 제한하게 된다.

3.5. 수소 이온 전도도(Proton Conductivity)

각기 다른 술폰화도의 S-PAEBI 전해질 막을 10 M의 인산 수용액에 도핑한 후 고온 비 가습 상태에서의 수소 이온 전도도를 측정하여 Fig. 6에 도시하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 술폰화도가 증가할수록 이온 전도도는 감소하는 경향을 보였으며, Fig. 5의 결과를 고려할 때 이러한 결과는 술폰화도 증가에 따라 인산의 도핑율이 감소하였기 때문에 야기되는 현상으로 해석된다. 또한, 상기 언급된 Fig. 4에서와 같이 높은 술폰화도의 S-PAEBI 공중합체에 인산이 도핑되면 전해질 막 제조과정에서의 상 분리현상 발생이 필연적이며,

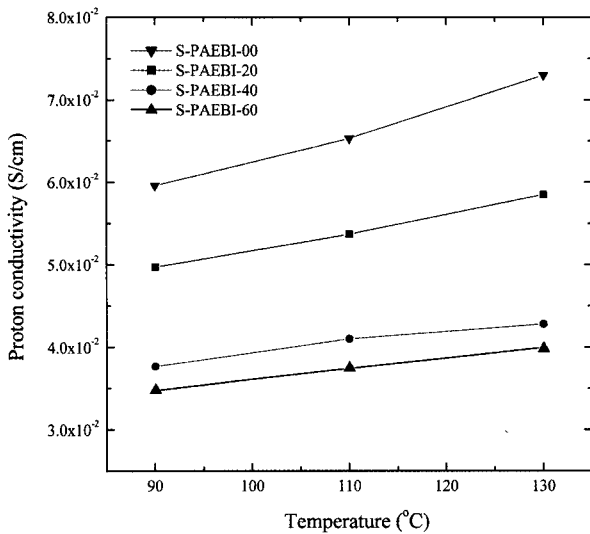


Fig. 6. Proton conductivities of S-PAEBI membranes doped in 10 M  $H_3PO_4$  solution with various temperatures at the condition of no humidity.

따라서 술폰화된 공중합체에 인산이 높은 도핑율로 도입된다고 하더라도 이에 따르는 이온 전도도 증가의 기대할 수 없게 된다. 결국, 폴리아릴에테르벤즈이미다졸 공중합체에 술폰산과 인산을 함께 도입하는 시스템에 있어서, 직접 중합법에 의해 도입되는 술폰기가 이온 전도도에 미치는 영향보다는 도핑에 의해 도입되는 인산기의 함량이 미치는 영향이 우선함을 알 수 있다. 술폰기의 도입 없이 인산만이 도핑된 S-PAEBI-00 고분자 전해질 막에 대하여 130°C에서 측정된 수소 이온 전도도는 최대  $7.3 \times 10^{-2}$  S/cm이었으며, 이온 전도도 측정이 고온 비 가습 조건에서 이루어졌음을 감안할 때 고온 운전 연료전지를 위한 새로운 고분자 전해질 막으로의 응용 가능성이 매우 높음을 알 수 있다.

#### 4. 결론

직접 중합법에 의한 친핵성 치환반응을 통하여 높은 중합도의 술폰화 폴리아릴에테르벤즈이미다졸 공중합체를 합성하였고 이로부터 인산이 도핑된 고분자 전해질 막을 제조하였다. 공중합체에 도입된 이온 그룹의 함량이 증가함에 따라 친수성 이온 그룹과 소수성 비이온 그룹 사이의 상 분리현상이 발생되어 이온 전도도 감소가 야기되었으나, 술폰화도가 낮은 공중합체로부터 제조된 전해질 막에는 그 영향이 크지 않았다. 제조된

고분자 전해질 막의 도핑율은 공중합체의 술폰화도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었으며, 이온 전도도는 도핑율이 증가함에 따라 함께 증가하였다. 본 연구에서 제조된 고분자 전해질 막의 경우 90°C 이상의 고온 비 가습 환경에서도 비교적 우수한 수소 이온 전도 특성을 나타내어 고온 운전 연료전지용 고분자 전해질 막으로의 적용 가능성이 높음을 확인할 수 있었다.

#### 참고 문헌

1. J. M. Bae, I. Honma, M. Murata, T. Yamamoto, M. Rikukawa, and N. Ogata, "Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells", *Solid State Ionics*, **147**, 189 (2002).
2. M. J. Escudero, E. Hontanon, S. Schwartz, M. Boutonnet, and L. Daza, "Development and performance characterization of new electrocatalysts for PEMFC", *Journal of Power Sources*, **106** (1-2), 206 (2002).
3. 이영무, 박호범, "직접 메탄올 연료전지용 고분자 전해질 분리막 소재의 개발", *한국막학회지: 멤브레인*, **10**(3), 103 (2000).
4. S. Gottesfeld and T. A. Zawodzinski, "In advances in electrochemical science and engineering", R. C. Alkire, H. Gerischer, D. M. Kolb, C. W. Tobias, Eds., 5, pp. 195, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1997).
5. J. Kerres, W. Cui, and S. Reichle, "New sulfonated engineering polymers via the Metalation, Route. 1.: Sulfonated Poly(ethersulfone) PSU Udel via Metalation-Sulfination-Oxidation", *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, **1**(34), 2421 (1996).
6. M.-H. Chen, T.-C. Chiao, and T.-W. Tseng, "Preparation of sulfonated polysulfone/ polysulfone and aminated polysulfone/polysulfone blend membranes", *Journal of Applied Polymer Science*, **61**, 1205 (1996).
7. Jochen Kerres, Wei Cui, and Ralf Disson, Wolfgang Neubrand, "Development and character-



- ization of crosslinked ionomer membranes based upon sulfinated and sulfonated PSU Crosslinked PSU blend membranes by disproportionation of sulfonic acid groups”, *Journal of Membrane Science*, **139**, 211 (1998).
8. C. Hasiotis, V. Deimede, and C. Kontoyannis, “New polymer electrolytes based on blends of sulfonated polysulfones with polybenzimidazole”, *Electrochimica Acta*, **46**, 2401 (2001).
  9. F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, and E. Passalacqua, “Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cells”, *Journal of Applied Polymer Science*, **77**, 1250 (2000).
  10. M. Rikukawa and K. Sanui, “Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers”, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1463 (2000).
  11. Takeshi Kobayashi, Masahiro Rikukawa, Kohei Sanui, and Naoya Ogata, “Proton-conducting polymers derived from poly(ether-etherketone) and poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene)”, *Solid State Ionics*, **106**, 219 (1998).
  12. C. Geniesa, R. Merciera, B. Silliona, N. Cornetb, G. Gebelb, and M. Pineric, “Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes”, *Polymer*, **42**, 359 (2001).
  13. K. D. Kreuer, “On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells”, *Journal of Membrane Science*, **185**, 29 (2001).
  14. Deborah J. Jones and Jacques Rozière, “Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications”, *Journal of Membrane Science*, **185**, 41 (2001).
  15. 남상용, 박병길, 공성호, 김영진, “직접메탄올 연료 전지용 유기 하이브리드 전해질 - 술폰화된 SEBS (SSEBS)-clay 하이브리드 막의 제조 및 물성”, *한국막학회지: 멤브레인*, **15(2)**, 165 (2005).
  16. 유민철, 장봉준, 김정훈, 이수복, 이용택, “연료전지를 위한 술폰화된 perfluorocyclobutyl biphenylene 고분자 전해질막”, *한국막학회지: 멤브레인*, **15(4)**, 355 (2005).
  17. 김정훈, 신정필, 박인준, 이수복, 서동화, “직접 메탄올 연료전지를 위한 술폰화 폴리스티렌/테플론 복합막 제조 및 특성연구”, *한국막학회지: 멤브레인*, **14(2)**, 173 (2004).
  18. G. Inzelt, M. Pineri, J. W. Schultze, and M. A. Vorotyntsev, “Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects”, *Electrochimica Acta*, **45**, 2403 (2000).
  19. 이영무, 이선용, “술폰산기를 함유한 PVA막의 직접 메탄올 연료전지 응용”, *한국막학회지: 멤브레인*, **14(3)**, 240 (2004).
  20. Jochen A. Kerres, “Development of ionomer membranes for fuel cells”, *Journal of Membrane Science*, **185**, 3 (2001).
  21. W. L. Harrion, M. A. Hickner, Y. S. Kim, and J. E. McGrath, “Poly(arylene ether sulfone) copolymers and related systems from disulfonated monomer building block: synthesis, characterization, and performance - A topical review”, *Fuel Cells*, **5**, 201 (2005).
  22. J. J. Fontanella, M. C. Wintersgill, J. S. Wainright, R. F. Savinell, and M. Litt, “High pressure electrical conductivity studies of acid doped polybenzimidazole”, *Electrochimica Acta*, **43**, 1289 (1998).
  23. J. S. Wainright, J-T. Wang, D. Weng, R. F. Savinell, and M. Litt, “Acid-doped polybenzimidazoles: A new polymer electrolyte”, *J. electrochem. Soc.*, **142**, L121 (1995).
  24. Qingfeng Li, Ronghuan He, Ji-An Gao, Jens Oluf Jensen, and Niels. J. Bjerrum, “The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200°C”, *Journal of the Electrochemical Society*, **150(12)**, A1599 (2003).
  25. M. Sankir, V. A. Bhanu, W. L. Harrison, H. Ghassemi, K. B. Wiles, T. E. Glass, A. E. Brink, M. H. Brink, and J. E. McGrath, “Synthesis and characterization of 3,3'-disulfonated-4,4'-dichlorodiphenyl sulfone (SDCDPS) monomer for proton exchange membranes (PEM) in fuel cell applications”, *J. of Applied Polymer Science*, **100**, 4595 (2006).

26. P. M. Hergenrother, J. G. Smith Jr, and J. W. Connell, "Synthesis and properties of poly(arylene ether benzimidazole)s", *Polymer*, **34**, 856 (1993).
27. Lixiang Xiao, Haifeng Zhang, Eugene Scanlon, L. S. Ramanathan, Eui-Won Choe, Diana Rogers, Tom Apple, and Brian C. Benicewicz, "High-temperature polybenzimidazole fuel cell membranes via a sol-gel process", *Chem. Mater.*, **17**, 5328 (2005).
28. 임지원, 천세원, 전지현, 남상용, "폴리비닐알콜을 이용한 직접메탄을 연료전지용 이온교환막 제조에 관한 연구", *한국막학회지: 멤브레인*, **13(3)**, 191 (2003).
29. William L. Harrison, Feng Wang, Jeffery B. Mecham, Vinayak A. Bhanu, Elinda Hill, Yu Seung Kim, and James E. McGrath, "Influence of the bisphenol structure on the direct synthesis of sulfonated poly(arylene ether) copolymers. I", *J. of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **41**, 2264 (2003).
30. Xavier Glipa, Mustapha El Haddad, Deborah J. Jones, and Jacques Roziere, "Synthesis and characterisation of sulfonated polybenzimidazole: a highly conducting proton exchange polymer", *Solid State Ionics*, **97**, 323 (1997).
31. Y.-L. Ma, J. S. Wainright, M. H. Litt, and R. F. Savinell, "Conductivity of PBI membranes for high-temperature polymer electrolyte fuel cells", *Journal of The Electrochemical Society*, **151(1)**, A8 (2004).
32. Qingfeng Li, Ronghuan He, Jens Oluf Jensen, and Niels J. Bjerrum, "Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100°C", *Chem. Mater.*, **15**, 4896 (2003).
33. B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, "Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review", *Journal of Membrane Science*, **259**, 10 (2005).