Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 29, No. 6, 2018, pp. 578~586
DOI: https://doi.org/10.7316/KHNES.2018.29.6.578

KHNES
pISSN 1738-7264 • eISSN 2288-7407

고온 PEMFC용 메틸렌 사슬을 포함하는 폴리벤즈이미다졸 랜덤 공중합체의 합성과 특성 분석

한다은[1] · 유동진[1,2,†]

[1]전북대학교 대학원 공과대학교 에너지저장 · 변환공학과 및 수소 · 연료전지 연구센터, [2]전북대학교 자연과학대학 생명과학과

Synthesis and Characterization of Polybenzimidazole Random Copolymers Containing Methylene Chain for High Temperature PEMFC

DAEUN HAN[1], DONG JIN YOO[1,2,†]

[1]Department of Energy Storage/Conversion Engineering of Graduate School, Hydrogen and Fuel Cell Research Center, Chonbuk National University, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju 54896, Korea
[2]Department of Life Sciences, Chonbuk National University, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju 54896, Korea

[†]Corresponding author : djyoo@jbnu.ac.kr

Received 9 October, 2018
Revised 12 December, 2018
Accepted 30 December, 2018

Abstract >> In this study, we prepared the modified PBI random copolymer to reduce the problems of the pristine PBI about low solubility and proton conductivity. The random copolymer was synthesized from suberic acid, 5-aminoisophthalic acid, and 3,3'-diaminobenzidine to obtain X_1Y_9, X_1Y_1, X_9Y_1. Then, the membrane was fabricated by using solvent casting method with methanesulfonic acid at 140℃. Subsequently, the membrane was doped with phosphoric acid at 40℃. The chemical structure of the polymers was characterized by FT-IR. In addition, the physiochemical properties of the PBI were investigated by TGA, oxidative stability, acid uptake. Finally, the proton conductivity was measured at 100-180℃ without humidification. As the result, X_1Y_9 PBI random copolymer membrane showed higher conductivity.

Key words : PBI(폴리벤즈이미다졸), Random copolymer(랜덤 공중합체), HT-PEMFC(고온형 고분자전해질 연료전지), Proton conductivity(양이온 전도도), Phosphoric acid doped membrane(인산도핑 막)

1. 서 론

석유 고갈 및 화석연료의 사용에 따른 환경오염, 인구 증가에 따른 1인당 전력 소비의 증가로 새로운 대체 에너지 수단의 필요성이 증가하고 있다. 이에 대한 방안으로 수소에너지, 석탄액화가스화 및 중질 잔사유 가스화와 함께 신에너지의 한 종류인 연료전지가 크게 대두되고 있다. 연료전지는 높은 에너지 변환 효율, 최소한의 오염물질 방출 등의 장점을 가지는 전기화학 장치이다[1]. 이는 친환경적이며 높은 에너지 효율을 가진다는 특징으로 현재 많은 주목을 받고 있으며, 이 때문에 기존 화석에너지의 대체 에

2018 The Korean Hydrogen and New Energy Society. All rights reserved.

너지원으로 손꼽히고 있다. 연료전지의 종류 중에서 특히 고분자 전해질 막 연료전지(PEMFC)는 자동차와 발전용으로 적용이 유망하기 때문에 최근에 집중적으로 연구되어 왔다[2]. 이는 연료로서 수소, 산화제로서 산소를 사용하여 전기 화학 반응을 통하여 오염물질의 배출 없이 물, 열, 전기만을 생산한다[3-5].

현재 사용되고 있는 고분자 전해질 막(일반적으로 뒤퐁사의 Nafion)을 사용하고 있는 연료전지의 가동온도는 80℃ 이하이다. 나피온 막은 현재 PEMFC에서 가장 선호하는 상용 막들 중 하나이지만, 80℃ 이상에서는 막이 탈수되는 현상 때문에 양이온 전도도가 낮아진다는 단점이 있어, 이를 대체할 수 있는 고분자 전해질 막의 개발이 한창 진행 중이다[6,7].

기존의 저온(30-80℃)에서 가동되는 PEMFC는 한계를 가지고 있으며, 이를 보완하기 위하여 무가습, 100℃ 이상에서 가동되는 고온형 고분자전해질연료전지(HT-PEMFC)가 최근 주목받고 있다. 고온형 PEMFC는 다음과 같은 이점이 있다. 1) 기존의 저온형 PEMFC는 Pt촉매나 고분자 전해질 막이 수소연료에 존재하는 일산화탄소에 오염될 수 있으나, 높은 온도에서는 촉매나 막의 오염, 전압의 손실 없이 일산화탄소에 높은 저항성을 갖는다. 2) 캐소드에서 산소 환원이 될 경우, 온도가 높아질수록 전극의 활성이 빨라진다. 3) 저온에서 발생하던 응축수 문제가 해결된다. 4) 고온에서 가동할수록 발생하는 열을 활용하기가 용이하다[8,9].

현재 고온 고분자전해질 연료전지에 쓰일 수 있는 고분자 전해질 막의 종류로는 polyimide (PI), polyethyleneimine (PEI), polyphenylene sulfide (PPS), polybenzothiazole, polybenzoxazoles, polybenzimidazole (PBI) 등이 있다. 그중 대부분 방향족으로 구성된 PBI는 주사슬이 매우 견고하며 이로 인하여 낮은 용해도와 낮은 가공성을 가진다. 이러한 특성을 갖는 PBI 고분자의 주사슬에 적절한 단량체를 도입하여 구조를 변화시켜 이들의 물성을 향상시킬 수 있다. 특히, 알킬사슬을 포함하는 다이카르복실산 유도체를 도입하여 유연해지는 효과를 얻을 수 있으며, 이러한 지방족 다이카르복실산으로부터 합성된 PBI가

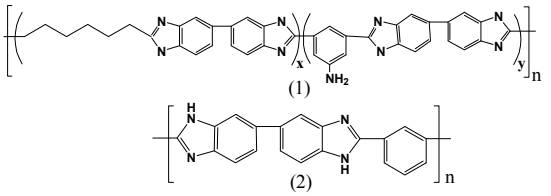

Fig. 1. Structures of (1) polybenzimidazole random copolymer (XY) and (2) *m*-polybenzimidazole (m-PBI) polymer.

보고되어 있다[10]. Methylene 사슬을 포함하고 있는 PBI는 주사슬의 유연성을 증가시키면서, 동시에 온전히 방향족으로 구성된 PBI만큼 높은 열적 안정성을 유지시키는 것으로 알려져 있다[11].

본 연구에서는 기존의 PBI가 가지고 있는 문제점인 낮은 용해도와 가공성을 개선시키기 위하여 주사슬에 알킬기를 도입하고자 한다. 이로 인하여 낮아질 수 있는 물성과 양이온 전도도를 개선하기 위하여 방향족아민을 단량체로 사용하여 PBI계 랜덤 공중합체(Fig. 1)를 고안하여 합성하였고, 이들 PBI 고분자의 화학적인 구조, 양이온 전도도, 인산 함유율, 산화안정성 분석 등으로 양이온 교환 막으로서의 특성을 연구하였다.

2. 실 험

2.1 시약

N,N-dimethylacetamide (DMAc, 99%), dimethylsulfxide (DMSO, 99%), polyphosphoric acid (PPA, 115% H_3PO_4), suberic acid, trifluoroacetic acid (TFA, 99%)는 Sigma-Aldrich사에서 구입하였고, methanesulfonic acid (MSA, 70%), 5-aminoisophthalic acid (95%), 3,3'-diaminobenzidine (99%), iron (II) sulfate heptahydrate (99+% crystalline)은 Alfa Aesar에서, hydrochloric acid (HCl, 37%), sulfuric acid (H_2SO_4, 98%), phosphoric acid (85%), hydrogen peroxide (35%)는 대정화금(주)에서 구입하였다. 또한 완충용액(pH 4.00)은 삼전화학(주)에서 구입하여 사용하였다.

2.2 PBI 랜덤 공중합체와 m-PBI의 합성

PPA 용매에 3,3'-diaminobenzidine (0.5 g, 2.33 mmol)의 몰비율을 고정하고 suberic acid와 5-amino-isophthalic acid의 몰비를 1:9, 1:1, 9:1 각각 비율로 첨가하여 200℃에서 반응시켰으며, 각 생성물은 X_1Y_9, X_1Y_1, X_9Y_1로 명명하였다. 합성 후 3차 증류수에 부어 고체 고분자를 얻은 다음, 24시간 동안 담근 후, 걸러서 생성물을 얻었다. 또한, 아세톤에 또 다시 12시간 동안 담갔다가 거른 후, 오븐에 24시간 동안 건조시켜 최종 생성물을 얻었다. X_1Y_9: FT-IR (KBr, cm^{-1}) 3,371, 2,927, 2,856, 1,631, 1,612, 1,560, 1,522, 1,497, 1,456, 1,382, 982, 872, 808, 710, 487; X_1Y_1: FT-IR (KBr, cm^{-1}) 3,063, 2,923, 2,853, 1,629, 1,567, 1,500, 1,459, 1,177, 1,090, 985, 897, 810, 717, 674, 504; X_9Y_1: FT-IR (KBr, cm^{-1}) 3,050, 2,935, 2,851, 1,627, 1,569, 1,461, 1,545, 1,226, 1,164, 1,083, 982, 894, 808, 707, 483.

m-PBI (Fig. 1) 합성: 3구 반응용기를 사용하여 질소 가스 하에서 PPA 용매에 isophthalic acid 0.3871 g (2.33 mmol)과 3,3'-diaminobenzidine 0.5 g (2.33 mmol)을 첨가하여 200℃에서 18시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 상온으로 식히고 3차 증류수에 부어 고체화 한 후 24시간 동안 담가 놓았다. 다시 아세톤에 12시간 동안 담가 놓았다가 걸러서 60℃ 오븐에서 건조시켜 갈색의 m-PBI를 얻었다[12]. m-PBI: FT-IR (KBr, cm^{-1}) 3,053, 1,610, 1,587, 1,563, 1,530, 1,441, 1,288, 1,123, 986, 851, 799, 687.

2.3 제막 및 인산 도핑

합성한 PBI 랜덤 공중합체 0.25 g을 100℃에서 MSA 10 mL에 녹여서 용액을 준비하였다. 그 후, 깨끗한 시계 접시에 제막하여 16시간 동안 140℃에서 건조시켜 막을 얻었다. 막의 겉 표면에 묻어 있는 산을 제거하기 위하여 50℃에서 3차 증류수에 담가두었다.

양이온 전도도 측정을 위한 인산 도핑은 40℃에서 14 M 농도의 인산에서 각 비율별로 합성된 막을 잘라 일정 시간 담가 놓았다. 그 후, 막을 건져내어 겉 표면의 인산을 닦아내고 100℃에서 남아있는 수분을 증발시킨 후, 저항을 측정하였다.

2.4 측정

용해도 측정은 각 비율별로 합성한 고분자를 염산, 황산, 인산, TFA, DMAc, DMSO 용매에 담가 80℃에서 48시간 동안 담가 놓은 후, 녹는 정도를 관찰하였다.

Fourier transform infrared (FT-IR) 스펙트럼은 Perkin Elmer사의 Nicolet Impact 400 FT-IR spectrometer 기기를 사용하여 측정하였다.

Thermogravimetric analysis (TGA)는 TA instruments사의 thermal analysis system 기기를 사용하여 1분당 10℃씩 온도를 올리면서 800℃까지 측정하였다.

양이온 전도도 시험[13]은 4전극 EIS System인 GAMRY instruments사의 reference 600 제품을 사용하여 주파수 10 Hz에서 1,000,000 Hz 범위까지 galvanostat mode에서 저항을 측정하였고 WonaTech사의 DH2 dual humidifier로 무가습, 고온 환경을 조성하여 저항을 측정하였다.

저항 측정은 질소 분위기 하에서 100℃에서 180℃까지 측정하여, 아래의 식을 이용하여 양이온 전도도로 변환시켰다.

$$\delta[mS/cm] = \frac{L}{R \times A}$$

여기서, L은 두 전극 간의 길이, R은 막의 저항, A는 막의 단면적의 넓이이다.

SEM-EDAX 분석은 가속 전자빔을 시료에 조사하여 시료 표면의 형상인 입자의 크기와 배열 상태를 확인할 수 있다. 동시에 EDAX 분석을 하여 시료의 화학적 조성도 확인한다. 본 연구에서는 JEOL사의 JSM-6400 기기를 이용하여 고분자 막의 표면상태와 화학적 조성(탄소와 질소)을 확인하였다.

산화 안정성 분석[13]은 3 wt%의 H_2O_2에 4 ppm Fe^{2+}의 Fenton 용액을 제조하여 70℃에서 최대 336시간까지 여러 비율로 합성된 고분자 막을 각각 담그고 24시간

간격으로 변화되는 무게를 측정하였다.

Acid uptake 분석[14]은 제조한 고분자 막이 어느 정도로 인산을 흡수할 수 있는지 평가하는 분석법이다. 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 M 농도의 인산을 제조하여 각 비율별로 합성된 고분자막을 담가 변화되는 무게를 측정한다. 즉, 고분자 막을 오븐에서 건조시켜 무게를 측정하고, 40℃에서 인산에 막을 담근 후 인산에 담근 막을 건져 표면의 인산을 닦아내고 100℃에서 건조시킨 후, 무게 변화를 측정하였다. 측정한 무게 값은 아래 식에 넣어 acid uptake를 계산한다.

$$\text{Acid uptake (\%)} = \frac{W_a - W_d}{W_d} \times 100\%$$

여기서 W_a와 W_d는 각각 인산을 흡수한 막과 건조한 막의 무게(g)이다.

Swelling ratio 분석[14]은 먼저, 인산 도핑 전 건조된 고분자 막의 가로, 세로 길이와 막의 두께를 측정한 다음, 다시 40℃에서 14 M 농도의 인산에 막을 일정 시간 동안 담갔다 꺼내어 막의 가로, 세로 길이와 막의 두께를 측정하여 아래 식에 대입하여 계산한다.

$$\text{Swelling ratio (\%)} = \frac{(V_{wet} - V_{dry})}{V_{dry}} \times 100\%$$

여기서, V_{wet}는 인산 도핑한 막의 부피, V_{dry}는 건조된 막의 부피이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조 분석

Fig. 2는 PBI 랜덤 공중합체를 몰비율별로 합성하여 PBI의 작용기와 몰 비율 간의 스펙트럼 변화를 확인한 FT-IR 그래프이다. 모든 PBI 랜덤 공중합체의 FT-IR 스펙트럼에서 3,400 cm^{-1} 근처에서 imidazole 고리의 N-H 신축진동을 확인하였다. 또한, 1,628, 1,459 cm^{-1} 근처에서 각각 C=N의 신축피크와 imidazole 고리의 평면 내 변형피크를 확인하였다. 또한 도입한 알킬기 단량체의 몰 비율이 높아질수록 1,568 cm^{-1}

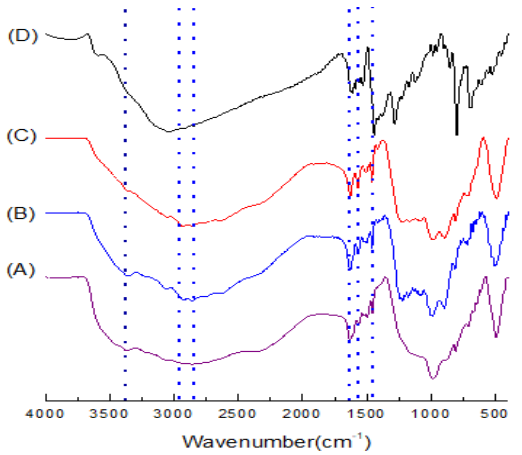

Fig. 2. FT-IR spectroscopy of the PBI random copolymers: (A) X_1Y_9, (B) X_1Y_1, (C) X_9Y_1, and (D) m-PBI.

Table 1. Solubility tests of the PBI polymers

Solvent	X_1Y_9	X_1Y_1	X_9Y_1	m-PBI
DMAc	—	—	—	—
DMSO	—	—	—	—
HCl	—	—	—	—
H_2SO_4	++	++	++	+
TFA	++	++	++	+
MSA	+++	+++	+++	++

피크의 크기가 증가하고 1,503 cm^{-1} 근처의 두 개로 갈라진 피크가 하나로 합하여지고, 반대로 1,628 cm^{-1} 피크는 두 개로 갈라지는 차이점으로 합성이 되었음을 확인하였다. 알킬기의 C-H 신축진동은 2,933과 2,859 cm^{-1}에서 볼 수 있다.

3.2 용해도 시험

Table 1은 각 몰 비율 별로 합성한 PBI 랜덤 공중합체의 용해도 시험 결과이다. 모든 용액은 80℃에서 48시간 동안 용해도 시험을 진행하였고, 그 결과 모든 고분자들은 DMAc나 DMSO와 같은 유기용매에는 녹지 않았다. 이는 PBI의 단단한 구조에 기인한다[15-17]. 그러나 산성 용매를 사용한 경우, 염산에서는 전혀 녹지 않았고 TFA와 황산에는 비교적 잘 녹았다. 반면, m-PBI는 산에 대한 용해도가 비교적 낮은 경향

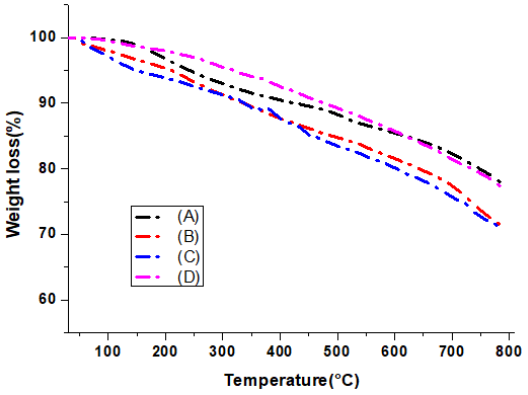

Fig. 3. TGA curves of the PBI copolymers: (A) X_1Y_9, (B) X_1Y_1, (C) X_9Y_1, and (D) m-PBI.

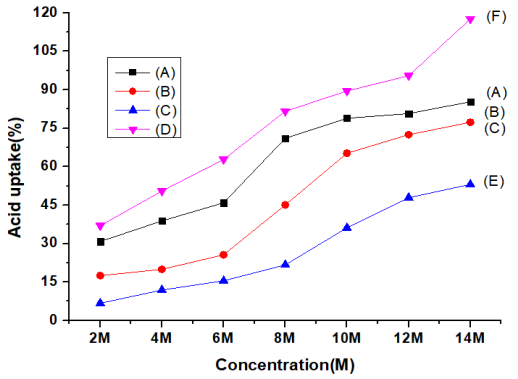

Fig. 4. Acid uptake of the PBI polymers: (a) X_1Y_9, (b) X_1Y_1, (c) X_9Y_1, and (d) m-PBI.

성을 보였다. MSA에서 가장 좋은 용해도를 보였기 때문에 막을 제조할 때에 제막용 용매로 사용하였다.

3.3 열적 특성 분석

Fig. 3은 TGA를 통하여 열적 특성을 확인한 그래프이다. 각 비율로 합성된 고분자들이 300-350℃ 근처에서 무게가 최초로 감소하는 것이 관찰되었다. 이는 고분자 주 사슬에 있는 알킬 그룹의 분해를 나타낸다. 그 후로 방향족 고리의 분해로 인한 꾸준한 무게감소를 보여주고 있다. 반면에 m-PBI는 방향족 고리로 인한 무게 감소만을 보여주고 있다.

Table 2. (a) Swelling ratio and (b) acid uptake of the PBI polymers[a]

(a)	X_1Y_9	X_1Y_1	X_9Y_1	m-PBI
14 M	163%	152%	74%	162%
(b)	X_1Y_9	X_1Y_1	X_9Y_1	m-PBI
2 M	30.8	17.5	6.7	37.0
4 M	38.8	19.9	11.8	50.5
6 M	45.9	25.6	15.5	62.8
8 M	71.0	45.1	21.7	81.6
10 M	78.9	65.2	36.1	89.5
12 M	80.7	72.5	47.9	95.5
14 M	85.3	77.3	53.1	117.6

[a]Conditions of measurement: (a) 14 M H_3PO_4, 40℃, (b) 2-14 M H_3PO_4, 40℃.

3.4 Acid uptake와 swelling ratio

Acid uptake는 양이온 전도도의 성능과 직결되는 중요한 척도 중에 하나이다[18-21]. Fig. 4는 각 몰 비율별로 합성한 고분자 막의 acid uptake 측정 결과이다. 모든 고분자가 인산의 농도가 높아질수록 산을 흡수하는 정도가 높아졌다. 각 막의 흡수정도는 X_9Y_1, X_1Y_1, X_1Y_9, m-PBI 순서대로 높아졌다. 즉, 알킬기 단량체의 비율이 적어질수록 산을 더 잘 흡수하였다.

Table 2는 몰비율별로 합성한 PBI 랜덤 공중합체와 m-PBI의 swelling ratio와 acid uptake 결과를 나타내고 있다. X_9Y_1, X_1Y_1, X_1Y_9, m-PBI 순서로 swelling 정도가 컸다. 이는 acid uptake의 결과와 같은 경향으로 나타난 것으로 보아 swelling ratio와 acid uptake가 깊은 관련이 있음을 보여준다. 고분자 막이 인산을 많이 흡수하면 acid uptake 수치가 높아지고 막이 swelling되는 정도도 커진다. 즉, 고분자 전해질 막이 인산을 많이 흡수하게 되면 양이온 전도도를 직접적으로 높이는 것을 알 수 있다[22,23].

3.5 산화 안정성 분석

PBI는 산화 반응에 비교적 안정한 고분자 중 하나이다[24]. Fig. 5와 Table 3은 24시간 간격으로 측정한

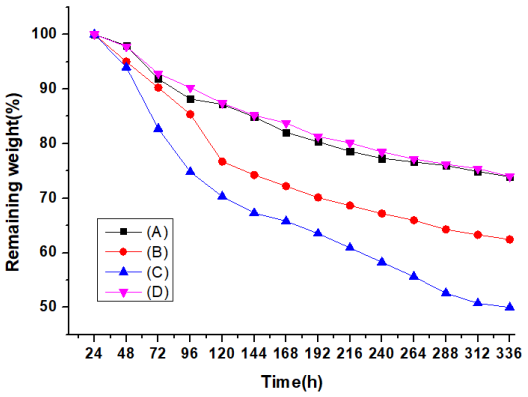

Fig. 5. Oxidative stability of the PBI polymers: (A) X_1Y_9, (B) X_1Y_1, (C) X_9Y_1, and (D) m-PBI.

Table 3. Oxidative stability of the PBI polymers

Time	X_1Y_9	X_1Y_1	X_9Y_1	m-PBI
24	100	100	100	100
48	98.0	95	94.0	97.8
72	91.8	90.2	82.7	92.8
96	88.2	85.4	74.8	90.2
120	87.2	76.7	70.3	87.4
144	84.9	74.3	67.3	85.2
168	82.1	72.2	65.8	83.8
192	80.3	70.1	63.5	81.3
216	78.6	68.7	60.9	80.1
240	77.3	67.2	58.3	78.5
264	76.6	66.0	55.6	77.2
288	76.0	64.3	52.6	76.2
312	74.9	63.3	50.8	75.4
336	73.9	62.4	50	74

고분자의 Fenton 시약에 대한 안정성 결과이다. 비율별로 X_1Y_9, X_1Y_1, X_9Y_1 순서로 산화 안정성이 높았다. m-PBI는 Fenton 시약에서 용해되는 정도가 X_1Y_9와 비슷한 것으로 확인되었다. 336시간으로 비교적 오랜 시간 동안 막이 원래의 모습을 거의 유지하는 것으로 보아 좋은 산화 안정성을 갖는 것으로 평가되었다.

3.6 형태학적 분석

Fig. 6은 SEM으로 측정한 각 고분자들의 표면 이미지이고 Table 4는 SEM과 동시에 측정한 EDAX 분석 결과이다. 각 고분자는 알킬기의 비율이 줄어들수록 질소(N) 원소의 wt%가 증가하였고 m-PBI보다 주사슬에 아민 단량체를 많이 함유하기 때문에 탄소대 질소 함량이 높은 것으로 확인되었다.

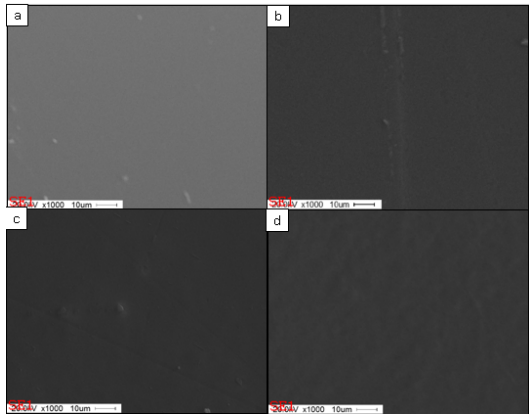

Fig. 6. SEM images of the PBI polymers: (a) X_1Y_9, (b) X_1Y_1, (c) X_9Y_1, and (d) m-PBI.

Table 4. EDAX results of the PBI polymers.

wt%	X_1Y_9	X_1Y_1	X_9Y_1	m-PBI
C	56.4	58.8	61.0	75.1
N	43.6	41.2	39.0	25.0

3.7 양이온 전도도

고분자 막의 양이온 전도도는 인산이 도핑된 막의 양이온교환 성능을 평가하는 핵심적인 척도이며, 측정하는 온도와 습도, 인산도핑 정도가 양이온 전도도에 많은 영향을 미친다[25-30]. Fig. 7는 본 연구에서 제조한 PBI 랜덤 공중합체의 무가습 조건에서 온도별로 측정한 양이온 전도도를 나타내고 있다.

양이온 전도도 값은 X_1Y_9, X_1Y_1, X_9Y_1 순서로 나타났다. 가장 높은 양이온 전도도를 보인 것은 X_1Y_9로, 160℃에서 15.9 mS/cm 값을 보였고, X_1Y_1는 11.9 mS/cm로, X_9Y_1은 9 mS/cm의 양이온 전도도를 보였다. 이미 알려진 m-PBI가 무가습 조건, 160℃에서 35 mS/cm의 양이온 전도도를 보인다는 것을 감

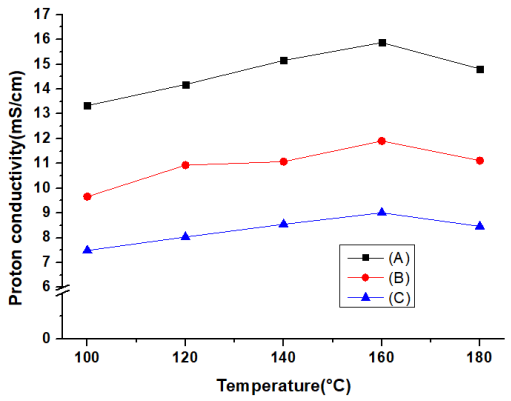

Fig. 7. Proton conductivity of the PBI copolymers(XY): (A) X_1Y_9, (B) X_1Y_1, and (C) X_9Y_1.

안하면, 우리가 제조한 XY, PBI 랜덤 공중합체 막은 비록 낮은 양이온 전도도를 갖지만, 대부분 온도가 올라 갈수록 양이온 전도도가 높아지는 것을 보여주고 있다. 이는 온도가 올라갈수록 양이온 이동과 구조적인 재배치로 인하여 이온 전도도를 증가시키는데 도움을 준다는 사실과 일치한다[31-33]. 그러나 180℃ 부근에서 양이온 전도도가 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 인산(phosphoric acid)이 고온에서 pyrophosphoric acid로 변하여 양이온 전도도를 감소시키기 때문이다[25,34-36].

4. 결 론

본 연구는 고온형 연료전지에 사용되는 고분자전해질 막의 종류 중에서 폴리벤즈이미다졸(PBI)의 용해도와 내구성 향상을 위하여 알킬사슬과 벤젠고리를 갖는 단량체를 이용하여 새로운 고분자 전해질 막을 합성하고자 하였다. 따라서 견고하며 수소 결합으로 이루어진 PBI 주사슬의 용해도를 개선시키기 위하여 두 가지 단량체를 비율별로 반응시켜 3가지 공중합체를 합성하였다. 알킬기 단량체의 도입은 사슬을 유연하게 함으로서 제막을 용이하게 하였다. 합성한 PBI 랜덤 공중합체는 FT-IR을 사용하여 기 개발된 m-PBI 막과 비교하여 구조를 분석하였다. 용해도 시험 결과에서는 예상하는 바와 같이 제조한 PBI 랜덤 공중합체 막이 m-PBI보다 산성 용매에 대한 용해도가 훨씬 개선됨을 보여 주었다.

TGA를 통한 열안정성에서는 m-PBI와 비슷한 결과를 보였고, Fenton 시약으로 측정한 산화안정도는 거의 m-PBI와 비슷하지만, 특히 X_1Y_9 비율로 합성된 PBI 랜덤 공중합체가 m-PBI와 유사한 안정성을 보여 산화 안정도가 우수하다고 평가되었다. 또한, acid uptake와 swelling ratio 결과값은 인산 함유율이 m-PBI와 상응하였다. 이 중 X_1Y_9 PBI 막은 무가습 조건, 160℃에서 최대 15.9 mS/cm의 성능을 보였다.

본 연구에서 알킬기와 벤젠고리를 도입한 고온형 연료전지용 고분자 막을 합성하여 연구한 결과, 용해도는 우리가 제조한 PBI 랜덤 공중합체가 좋은 반면, 열적 안정성, 산화 안정도, 양이온 전도도는 m-PBI가 더 우수함을 확인하였다. 본 연구를 바탕으로 메틸렌 사슬을 포함하는 고분자 구조를 도입하고 동시에 막의 인산도핑 비율을 증가시키는 전략을 구사한다면, 우수한 성능을 갖는 새로운 고온용 PBI계 전해질 막을 개발할 수 있을 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)이 지원을 받아 수행한 연구 과제이다(No.20184030202210).

References

1. G. J. K. Acres, “Recent advances in fuel cell technology and its applications”, J. Power Sources, Vol. 100, 2001, pp. 60-66.
2. H. S. Lee, A. Roy, O. Lane, and J. E. McGrath, “Synthesis and characterization of poly(arylene ether sulfone)-b-polybenzimidazole copolymers for high temperature low humidity proton exchange membrane fuel cells”, Polymer, Vol. 49, 2008, pp. 5387-5396.
3. Y. Shao, G. Yin, Z. Wang, and Y. Gao, “Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: material challenges”, J. Power Sources, Vol. 167, 2017, pp. 235-242.
4. S. Y. Lee and D. J. Yoo, “Comparison of properties of two

kinds of anion exchange membranes with different functional group for alkaline fuel cells", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 29, No. 5, 2018, pp. 458-465.
5. D. S. Han and D. J. Yoo, "Synthesis and properties of sulfonated poly (arylene ether sulfone) block copolymers with naphthalene moiety for polymer electrolyte fuel cells", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 29, No. 4, 2018, pp. 331-338.
6. A. R. Kim, "Synthesis and characterization of fluorinated polybenzimidazole proton exchange membranes for fuel cell", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 28, No. 1, 2017, pp. 24-29.
7. J. A. Asensio, E. M. Sanchez, and P. Gomez-Romero, "Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells. A chemical quest", RCS Advances, Vol. 39, 2010, pp. 3210-3239.
8. G. Gnana kumar, A. R. Kim, K. S. Nahm, D. J. Yoo, and R. Elizabeth, "High ion and lower molecular trasportation of the poly vinylidene fluoride-hexafluoro propylene hybrid membranes for the high temperature and lower humidity direct methanol fuel cell application", J. Power Sources, Vol. 195, No. 18, 2010, pp. 5922-5928.
9. A. R. Kim, "Preparation and characterization of hybrid membrane for block copolymer containing diphenyl unit increasing cationic conductivity for fuel cells", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 28, No. 5, 2017, pp. 465-470.
10. X. Li, X. Chen, and B. C. Benicewicz, "Synthesis and properties of phenylindane-containing polybenzimidazole(PBI) for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells(PEMFCs)", J. Power Sources, Vol. 234, 2013, pp. 796-804.
11. R. S. Bhavsar, S. B. Nahire, M. S. Kale, S. G. Patil, P. P. Aher, R. A. Bhavsar, and U. K. Kharul, "Polybenzimidazoles based on 3,3′-diaminobenzidine and aliphatic dicarboxylic acids: synthesis and evaluation of physicochemical properties toward their applicability as proton exchange and gas separation membrane material", J. Appl. Polym. Sci, Vol. 120, No. 2, 2011, pp. 1090-1099.
12. Y. Ozdemir, N. Ozkan, and Y. Devrim, "Fabrication and characterization of cross-linked polybenzimidazole based membranes for high temperature PEM fuel cells", Electrochim. Acta, Vol. 245, 2017, pp. 1-13.
13. M. Li, G. Zhang, H. Zuo, M. Han, C. Zhao, H. Jiang, Z. Liu, L. Zhang, and H. Na, "End-group cross-linked polybenzimidazole blend membranes for high temperature proton exchange membrane", J. Membr. Sci., Vol. 423-424, 2012, pp. 495-502.
14. J. W. Lee, D. Y. Lee, H. J. Kim, S. Y. Nam, J. J. Choi, J. Y. Kim, J. H. Jang, E. A. Cho, S. K. Kim, S. A. Hong, and T. H. Lim, "Synthesis and characterization of acid-doped polybenzimidazole membranes by sol–gel and post-membrane casting method", J. Membr. Sci., Vol. 357, 2010, pp. 130-133.
15. J. C. Chen, P. Y. Chen, S. W. Lee, G. L. Liou, C. J. Chen, Y. H. Lan, and K. H. Chen, "Synthesis of soluble polybenzimidazoles for high-temperature proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) applications", React. Funct. Polym., Vol. 108, 2016, pp. 122-129.
16. A. R. Kim, M. Vinothkannan, J. S. Kim, and D. J. Yoo, "Proton-conducting phosphotungstic acid/sulfonated fluorinated block copolymer composite membrane for polymer electrolyte fuel cells with reduced hydrogen permeability", Polym. Bull., Vol. 75, No. 7, 2018, pp. 2779–2804.
17. D. Aili, L. N. Cleemann, Q. Li, J. O. Jensen, E. Christensen, and N. J. Bjerrum, "Thermal curing of PBI membranes for high temperature PEM fuel cells", J. Mater. Chem., Vol. 22, 2012, pp. 5444-5453.
18. Y. Cai, Z. Yue, X. Teng, and S. Xu, "Phosphoric Acid doped crosslinked polybenzimidazole/modified graphene oxide composite membranes for high temperature proton exchange membrane applications", J. Electrochem. Soc, Vol. 165, No.11, 2018, pp. 914-920.
19. L. Wang, J. Ni, D. Liu, C. Gong, and L. Wang, "Effects of branching structures on the properties of phosphoric acid-doped polybenzimidazole as a membrane material for high-temperature proton exchange membrane fuel cells", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 43, No. 34, 2018, pp. 16694-16703.
20. A. R. Kim, M. Vinothkannan, and D. J. Yoo, "Sulfonated fluorinated multi-block copolymer hybrid containing sulfonated (poly ether ether ketone) and graphene oxide: a ternary hybrid membrane architecture for electrolyte applications in proton exchange membrane fuel cells", J. Energy Chem., Vol. 27, No. 4, 2018, pp. 1247-1260.
21. B. Zhao, L. Cheng, Y. Bei, S. Wang, J. Cui, H. Zhu, X. Li, and Q. Zhu, "Grafted polybenzimidazole copolymers bearing polyhedraloligosilsesquioxane pendant moieties", Eur. Polym. J., 2017, Vol. 94, pp. 99-110.
22. X. Li, Z. Liu, J. Peng, C. Shi, W. Hu, Z. Jiang, and B. Liu, "Arylether-type polybenzimidazoles bearing benzimidazolyl pendants for high-temperature proton exchange membrane fuel cells", J. Power Sources, Vol. 393, 2018, pp. 99-107.
23. R. P. Singh, X. Li, K. W. Dudeck, B. C. Benicewicz, and K. A. Berchtold, "Polybenzimidazole based random copolymers containing hexafluoroisopropylidene functional groups for gas separations at elevated temperatures", Polymer, Vol. 119, 2017, pp. 134-141.

24. A. R. Kim, M. Vinothkannan, G. Gnana kumar, and D. J. Yoo, “Sulfonated graphene oxide/nafion composite membranes for high temperature and low humidity proton exchange membrane fuel cells”, RSC Advances, Vol. 8, No. 14, 2018, pp. 7494-7508.
25. M. Moradi, A. Moheb, M. Javanbakht, and K. Hooshyari, “Experimental study and modeling of proton conductivity of phosphoric acid doped PBI-Fe2TiO5 nanocomposite membranes for using in high temperature proton exchange membrane fuel cell(HT-PEMFC)”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 41, No. 4, 2016, pp. 2896-2910.
26. G. Gnana kumar, A. R. Kim, K. S. Nahm, and D. J. Yoo, “High proton conductivity and low fuel crossover of polyvinylidene fluoride-hexafluoro propylene silica sulfuric acid composite membranes for direct methanol fuel cells”, Curr. Appl. Phys., Vol. 11, No. 3, 2011, pp. 896-902.
27. B. Sana and T. Jana, “Polymer electrolyte membrane from polybenzimidazoles: Influence of tetraamine monomer structure”, Polymer, Vol. 137, 2018, pp. 312-323.
28. Z. Xia, L. Ying, J. Fang, Y. Du, W. Zhang, X. Guo, and J. Yin, “Preparation of covalently cross-linked sulfonated polybenzimidazole membranes for vanadium redox flow battery applications”. J. Membr. Sci., Vol. 525, 2017, pp. 229-239.
29. M. Vinothkannan, A. R. Kim, K. S. Nahm, and D. J. Yoo, “Tenary hybrid (SPEEK/SPVdF-HFP/GO) based membrane electrolyte for the applications of fuel cells: profile of improved mechanical strength, thermal stability and proton conductivity”, RCS Advances, Vol. 6, No. 110, 2016, pp. 108851-108863.
30. H. R. Jang, E. S. Yoo, R. Kannan, J. S. Kim, K. Lee, and D. J. Yoo, “Facile tailor-made enhancement in proton conductivity of sulfonated poly(ether ether ketone) by graphene oxide nanosheet for polymer electrolyte membrane fuel cell applications”, Colloid. Polym. Sci., Vol. 6, No. 295, 2017, pp. 1059-1069.
31. J. A. Mader and B. C. Benicewicz, “Synthesis and properties of random copolymers of functionalised polybenzimidazoles for high temperature fuel cells”, Fuel Cells, Vol. 11, No. 2, 2011, pp. 212-221.
32. S. Wang, G. Zhang, M. Han, H. Li, Y. Zhang, J. Ni, W. Ma, M. Li, J. Wang, Z. Liu, L. Zhang, and H. Na, “Novel epoxy-based cross-linked polybenzimidazole for high temperature proton exchange membrane fuel cells”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 36, 2011, pp. 8412-8421.
33. P. Muthuraja, S. Prakasha, V. M. Shanmugam, S. Radhakrsihnan, and P. Manisankar, “Novel perovskite structured calcium titanate-PBI composite membranes for high-temperature PEM fuel cells: Synthesis and characterizations”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 43, No. 9, 2018, pp. 4763-4772.
34. D. C. Seel and B. C. Benicewicz, “Polyphenylquino xaline-based proton exchange membranes synthesized via the PPA Process for high temperature fuel cell systems”, J. Membr. Sci., Vol. 405-406, 2012, pp. 57-67.
35. S. Angioni, P. P. Righetti, E. Quartarone, E. Dilena, P. Mustarelli, and A. Magistris, “Novel aryloxy-polybenzimidazoles as proton conducting membranes for high temperature PEMFCs”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 36, No. 12, 2011, pp. 7178-7182.
36. S. Anand and A. Muthusamy, “Optical, thermal and electrical properties of polybenzimidazoles derived from substituted benzimidazoles”, J. Mol. Struct., Vol. 1148, 2017, pp. 254-265.