



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사 학위논문

고분자 전해질 연료전지용
poly(ether sulfone) 및
polybenzimidazole 유도체의 합성
및 평가

**Synthesis and characterization of poly(ether
sulfone) and polybenzimidazole derivatives for
polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs)**

2014년 8월

서울대학교 대학원

공과대학 화학생물공학부

이 혜 진

고분자 전해질 연료전지용
poly(ether sulfone) 및
polybenzimidazole 유도체의 합성
및 평가

지도 교수 김 화 용

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함
2014년 8월

서울대학교 대학원
공과대학 화학생물공학부
이 혜 진

이혜진의 공학박사 학위논문을 인준함
2014년 8월

위 원 장 _____ (인)

부위원장 _____ (인)

위 원 _____ (인)

위 원 _____ (인)

위 원 _____ (인)

국문초록

이 연구에서는 고분자 전해질 연료전지용 고분자막을 합성 또는 블렌드 하여 우수한 전도도 뿐만 아니라 내구성이 향상된 고분자 막을 제작 하고자 하였다.

고분자 전해질은 고분자에 수소 이온을 전도하는 친수성 작용기를 달거나 산을 도핑하여 만드는데 수소 이온 전도도는 기계적 강도와 상반되는 성질을 갖고 있다. 즉 친수성 작용기를 많이 도입하거나 산을 많이 도핑하면 전도도는 증가하나 기계적 강도가 떨어지며 기계적 강도를 위해서 가교를 하거나 블렌딩을 하게되면 그만큼 전도도가 떨어지는 양상을 보이게 된다. 따라서 전도도에 영향이 없이 기계적 강도가 증가하게 만들거나 전도도가 증가하면서도 기계적 강도는 변함이 없이 만드는 것이 이 연구의 목표이며 이를 위해 블렌딩과 공중합체 합성이라는 두 가지 방법을 시도하였다.

첫 번째로 시도한 방법은 다양한 술폰화도의 Poly(ether sulfone) 고분자를 블렌드 하는 것이다. Thermal gravimetric analysis (TGA), Transmission electron microscopy (TEM), Ultra and small angle neutron scattering (USANS and SANS)를 통해 블렌드 전후 막의 모폴로지를 관찰 하였으며 합성된 막으로 Membrane electrode assembly (MEA)를 제작하여 연료전지 내구성을 평가 하였다. 블렌드 후 내구성뿐만

아니라 전도도도 증가하였으며 이는 모폴로지 변화와 밀접한 연관이 있었다. TGA와 USANS-SANS 분석에서 블렌드막이 이전의 막 보다 물을 더 잘 잡고 있는 성질로 변화 하였으며 TEM 분석을 통해 친수 영역과 소수 영역의 분리가 더 확실하게 이루어진 것을 알 수 있었다. USANS-SANS 분석은 블렌드 막이 나노 사이즈로 친수 영역이 잘 연결되어 전도도가 개선에 도움이 되었으며 마이크로 스케일로 드러난 이질성 (heterogeneity)은 내구성 향상과 연관이 있는 것을 알 수 있었다.

두 번째 방법은 Polybenzimidazole (PBI) 유도체를 합성하여 만들었다. PBI는 염기성 고분자로 인산을 도핑하여 고온용 고분자 전해질 연료전지 전해질막으로 사용하는데 *in-situ* 막 제조 방법을 따르면 인산 도핑률이 너무 높아져 기계적인 강도가 낮아지는 문제점이 있다. 이런 문제점을 해결하기 위해 PBI보다 낮은 염기도의 Polybenzoxazole (PBO) 또는 Polybenzothiazole (PBT)을 도입하여 인산 도핑률을 낮추어 내구성을 높이하고자 하였다. PBI-co-PBO은 3,3'-diaminobenzidine과 terephthalic acid에 3,3'-dihydroxybenzidine 또는 4,6-diaminoresorcinol을 polyphosphoric acid (PPA)하에서 중합하여 얻었으며, PBI-co-PBT은 3,3'-diaminobenzidine와 terephthalic acid에 2,5-diamino-1,4-benzenedithiol을 중합하여 만들었다. PBO 구조의 비율이 높아짐에 따라 기계적 강도와 인산 도핑률, 전도도의 변화를 관찰하였으며 또한 구조가 다른 PBO를 합성하여

고분자의 구조가 막의 성질에 미치는 영향, PBT가 막에 미치는 영향을 비교 하였다. 이렇게 합성된 고분자 전해질막을 연료전지에 응용하기 위해서 MEA 최적화 실험도 진행 하였다. polytetrafluoroethylene (PTFE)를 기초로 전극을 제작 하였으며 PTFE의 량을 25~50%까지 변화하며 성능을 측정 하였고 MEA 제작 시 서브 가스켓의 유무, hot-press가 미치는 영향 PBI 의 첨가가 미치는 영향 등을 관찰하였다. 이렇게 얻어진 MEA 제조 방식으로 합성된 PBI 유도체들을 고온용 연료전지로 응용 하였고 PBI와 거의 유사한 성능을 나타내었다.

주요어: 술폰화 고분자 전해질, 고분자 전해질 연료전지, 이온 채널, 고온용 고분자 전해질 연료전지, 막 전극 접합체, 인산 함침 고분자 전해질막, *in-situ* 제막, polybenzimidazole; poly(benzimidazole-co-benzoxazole); poly(benzimidazole-co-bzothiazole)

학번: 2009-30945

목 차

국문 초록	i
목차	i v
그림목차	v ii
표 목차	x iii
1. 서론	1
1.1 고분자 전해질 연료전지.....	1
1.2 탄화수소계 고분자 전해질막.....	5
1.2.1 저온용 고분자 전해질막	5
1.2.2 고온용 고분자 전해질막	22
1.2 연구의 목적.....	26
2. 저온용 고분자 전해질 연료전지용 PES 블렌드 막의 합성 및	
평가	33
2.1 재료.....	33
2.2 실험 방법.....	33
2.2.1 막 제조 방법	33
2.2.2 이온 교환능, 함수율, 전도도	35

2.2.3	TEM 분석	37
2.2.4	TGA 측정	37
2.2.5	USANS-SANS 측정	37
2.2.6	MEA 제조	38
2.2.7	연료전지 운전 및 성능 평가	39
2.3	결과 및 고찰.....	41
2.3.1	고분자 막의 특성	41
2.3.2	수소이온 전도도	46
2.2.3	단위 전지 성능 비교	49
3	고온용 고분자 전해질 연료전지용 PBI 유도체 막의 합성.....	53
3.1	재료.....	53
3.2	실험 방법.....	53
3.2.1	고분자 합성 및 막 제조 방법	53
3.2.2	인산 도핑량 측정	54
3.2.3	수소 이온 전도도	55
3.2.4	TGA 및 기계적 강도 측정	55
3.2.5	MEA 제조	56
3.2.6	연료전지 운전 및 성능 평가	56
3.2.7	20 W급 스택의 제조	57
3.3	결과 및 고찰.....	58

3.3.1	고분자 막의 특성	58
3.3.2	수소이온 전도도	64
3.3.3	전극의 최적화	67
3.3.4	PBI 유도체의 단위 전지 성능 비교	75
3.3.5	20 W급 스택의 장기 운전 성능	75
4.	결론	82
5	참고 문헌	84

Abstract

그림목차

그림 1.1	Structure of polymer electrolyte fuel cells.	3
그림 1.2	Chemical structure of Nafion membrane.....	4
그림 1.3	Various types of sulfonated hydrocarbon proton exchange membranes (PEMs): (a) sulfonated styrene copolymers (SPSs); (b) sulfonated polyimides (SPIs); (c) sulfonated poly(phenylene)s; (d) sulfonated poly(phosphazene)s; (e) Sulfonated poly(arylene)	7
그림 1.4	Sulfonation of poly(ether sulfone) (PES)	9
그림 1.5	Synthetic route of 3,3'-disulfonated 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone monomer and sulfonated poly(arylene ether sulfone)	10
그림 1.6	Synthesis of segmented sulfonated multiblock copolymers (MB)	11
그림 1.7	AFM tapping phase image for Nafion 112 (upper left), random copolymer (upper right) and multiblock copolymer (bottom images).	12
그림 1.8	Chemical structure of sulfonated poly(ether sulfone)s with (a) 8 sulfonic acid groups and (b) 10 sulfonic acid groups	14
그림 1.9	Performance comparison of various types of sulfonated PEMs at around 25 °C: relationship between water uptake (wt%) and proton conductivity.	15

그림 1.10	Proposed chemical structure of cross-linked polymer electrolyte membrane.	16
그림 1.11	Proton conductivity at 25 °C and 98% R.H. and mass fraction of water in SPEKK2.0/PEI blends: effect of PEI (non sulfonated polymer) composition (wt%)	18
그림 1.12	Micrographs (cross-sectional view) of an 85/15 (w/w) SPEKK2.0/PEI cast at 60 °C from a 5% (w/v) NMP solution.	19
그림 1.13	Proton conductivity (σ at 25 °C, 98% R.H.) and hydration number (λ at 90 °C, immersed) for SPEKK2.0/SPEKK1.2 blends as a function of blend composition.	20
그림 1.14	AFM micrographs of SPEKK2.0/SPEKK1.2 blends: (a) 6/4, (b) 5/5 and (c) 4/6 (w/w) blends cast from DMAc at 60 °C.....	21
그림 1.15	Structure of PBI type polymer	23
그림 1.16	Proton transfer along acid-acid and benzimidazole-acid.....	24
그림 1.17	The procedure for acid doped PBI membrane by in-situ fabrication method.	25
그림 1.18	Conductivities of PA-doped PBI membranes from different processes: membranes made from the sol-gel process (circles), conventional imbibing process (squares), conventional imbibing process (unfilled circle), imbibing from trifluoroacetic acid/PA solvent (triangles), conventional imbibing process (unfilled squares), and sulfonated fluoropolymer (diamonds).	27

그림 1.19	Conductivity and mechanical strength of acid doped PBI membrane as a function of acid doped level.....	28
그림 1.20	Synthesis of <i>p</i> -PBI and <i>m</i> -PBI.	29
그림 1.21	Stress–strain curves of PBIs and Nafion 112.....	30
그림 2.1	Chemical structure of sulfonated PES copolymers. PES 10: n/m=1/9; PES 20: n/m=2/8; PES 30: n/m=3/7; PES 40: n/m=4/6	34
그림 2.2	Voltage profile for fuel cell cycling operation	40
그림 2.3	TEM images of lead exchanged membrane (a) PES 30 (b) PES 40 (c) blend membrane and (d) Nafion 212 membrane	43
그림 2.4	(a) TGA curves and (b) DTG curves of PES 30, 40 and blend membranes.....	45
그림 2.5	USANS-SANS profiles of (a) dry membranes showing residual water bounded in the blend (b) membranes wetted with D ₂ O in double logarithm scale showing structural features of both micro domain and nano ionic channel as well as sharp interfaces between the hydrophobic and hydrophilic phases (c) linear scale showing the distance between ionic channels	47
그림 2.6	Proton conductivity data of membranes as a function of relative humidity at (a) 65 °C and (b) 80 °C	48
그림 2.7	(a) OCV decay for PES30, PES40 and blend membranes by the repetition of cycle operation (b) hydrogen cross-over current for	

	PES 30, 40 and blend membranes	52
그림 3.1	Synthetic route for (a) Poly (2,2-p-(phenylene)-5,5-bibenzimidazole))- <i>co</i> -(2,2-p-(phenylene)-5,5-bibenzoxazole)) (PBI- <i>co</i> -PBO1), (b) Poly (2,2-p-(phenylene)-5,5-bibenzimidazole))- <i>co</i> -(p-phenylenebenzobisoxazole) (PBI- <i>co</i> -PBO2) and (c) Poly (2,2-p-(phenylene)-5,5-bibenzimidazole))- <i>co</i> -(p-phenylenebenzobisthiazole) (PBI- <i>co</i> -PBT2)	59
그림 3.2	Mechanical strength of PBI- <i>co</i> -PBO1 with different concentrations of PBO	62
그림 3.3	TGA curves of PBI- <i>co</i> -PBO1 with different concentrations of PBO	63
그림 3.4	Conductivity of PBI- <i>co</i> -PBO1 with different concentrations of PBO	65
그림 3.5	Conductivity of different PBO structure membranes. The acid doping levels of both PBI- <i>co</i> -PBO1 and 2 are 13.8 mmol and 13.7 mmol per mol copolymer unit, respectively	66
그림 3.6	Conductivity of PBO and PBT structure membranes. The acid doping levels of both PBI- <i>co</i> -PBO2 and PBI- <i>co</i> -PBT2 are 13.1 mmol and 12.9 mmol per mol copolymer unit, respectively..	68
그림 3.7	Schematic drawing of the 8-layered MEA structure	69
그림 3.8	Comparison of MEA shapes after MEA fabrication without (a) and with (b) a sub-gasket. Membrane: <i>p</i> -PBI	70

그림 3.9	The polarization curves of MEAs with different wt.% in the electrode. A number preceded by P refers to the wt.% of PTFE in the electrode. Test conditions: 150 °C; non-humidified; ambient pressure; flow rate of H ₂ 100 sccm and air 300 sccm	72
그림 3.10	Polarization curves of MEAs prepared with and without a hot pressing method. PTFE content: 45wt.% in the electrode. Test conditions: 150 °C; non-humidified; ambient pressure; flow rate of H ₂ 100 sccm and air 300 sccm	73
그림 3.11	Polarization curves of MEAs with 5 wt.% or 10 wt.% <i>m</i> -PBI and without <i>m</i> -PBI in electrodes. Numbers followed by P and PBI are the wt.% of PTFE and <i>m</i> -PBI, respectively, in the electrode. Test conditions: 150 °C; non-humidified; ambient pressure; flow rate of H ₂ 100 sccm and air 300 sccm	74
그림 3.12	The polarization curves of PBI and PBI-co-PBO1 and 2. Test conditions: 150 °C; non-humidified; ambient pressure; flow rate of H ₂ 100 sccm and air 300 sccm	77
그림 3.13	20 W class HTFC. Active area of MEA: 25cm ² ; 7 cell stack	78
그림 3.14	Cell performance of 20 W class HTPEFC at 150 °C under non-humidified and ambient pressure. (a) Constant current operation at 5 A with 750 sccm of H ₂ and 2500 sccm of air; (b) polarization curves of initial, 600, 1200 h operation	79
그림 3.15	Cell performance of 7 cells of a 20 W class HTPEFC at 150 °C under non-humidified and ambient pressure as a function of	

time at 5 A with 750 sccm of H₂ and 2500 sccm of air. (a)
Initial; (b) 600 h operation; (c) 1200 h operation (d) Current
difference between the best and the worst cell of the stack at 0.6
V in initial, 600 and 1200 h operation 81

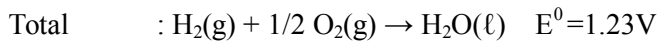
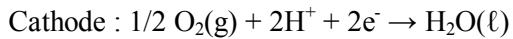
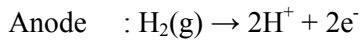
표목차

표 3.1	Physical properties of sulfonated polymers and blend membranes.....	42
표 3.2	Electrochemical changes of initial and final performance for the three membranes).....	51
표 4.1	Key properties of PBI- <i>co</i> -PBO and PBI- <i>co</i> -PBT membranes	61
표 4.2	Single cell performance of PBI, PBI- <i>co</i> -PBO1 and 2 membranes	76

1. 서론

1.1. 고분자 전해질 연료전지

연료전지는 수소나 알코올을 이용하여 바로 전기 에너지를 얻는 시스템으로 에너지 효율이 높고 물 외에 부산물이 거의 나오지 않아 친환경적인 미래의 에너지원으로 각광 받고 있다. 보통의 전지가 전기를 저장하는 시스템이라고 하면 연료전지는 저장 시스템이 아니라 수소라는 화학 에너지를 바로 전기 에너지로 전환 즉 발전하는 시스템이다. 전기 화학 반응은 다음과 같다.[1-3]



즉 음극에서 수소가 수소 이온과 전자로 분해가 되고 양극에서 산소와 수소 이온 전자가 만나서 물이 형성되는 것이다.

연료전지는 전해질이 무엇인가에 따라서 연료전지의 종류가 달라지는데 고분자를 전해질로 사용하면 고분자 전해질 연료전지 (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC), 인산을 전해질로 사용하면 인산형 연료전지 (Phosphoric Acid Fuel Cell, MCFC), 용융

탄산염을 전해질로 사용하면 용융 탄산염 연료전지 (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)등으로 나뉘어 지게 된다. 그 중 고분자 전해질 연료전지 (Polymer electrolyte membrane fuel cell; PEMFC)는 작동범위가 낮고 시스템이 비교적 간단하며 빠른 응답 특성으로 인해 가정용 발전장치, 자동차, 가전제품 등에 이용하려는 노력이 진행되어 왔다. 고분자 전해질 연료전지의 구조는 그림 1.1과 같이 고분자 전해질 (polymer electrolyte; PEM)의 양쪽에 전극(electrode)과 다공질의 탄소 섬유나 탄소 시트로 구성되어 있다. 전극은 산화 환원 반응의 활성을 높이는 역할의 백금 촉매와 산화 환원 반응 후 발생된 수소 이온 또는 물을 이동 시키는 고분자 전해질로 구성되어 있다.

고분자 전해질 연료전지에 핵심 부품인 고분자 전해질은 수소와 산소의 유입은 막고 수소 이온만 음극에서 양극으로 이동시키는 역할을 한다. 현재까지 상용화된 고분자 전해질은 1960년대 Dupont에서 만들어진 과불소계 고분자 (perfluorosulfonic acid; PFSA)인 Nafion이라는 물질이다. (그림 1.2) Nafion은 전도도가 높고 기계적 강도가 우수하며 많이 사용되고 있지만 가격이 비싸고 높은 온도에서 함수율이 떨어지면서 급격히 성능이 저하되는 단점으로 인해 상용화를 가로막는 요인중의 하나로 꼽히고 있다. 따라서 값싼 탄화 수소계로 대체하게 되면 가격대비 성능 면에서 개선의 여지가 상당히 높아 많은 연구가 진행되고 있다.[4]

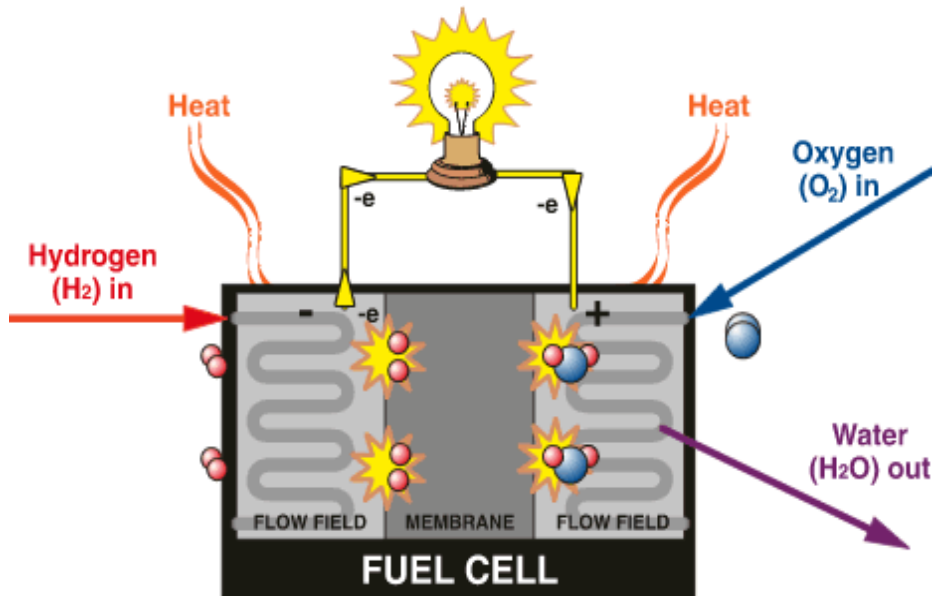


그림 1.1. Structure of polymer electrolyte fuel cells

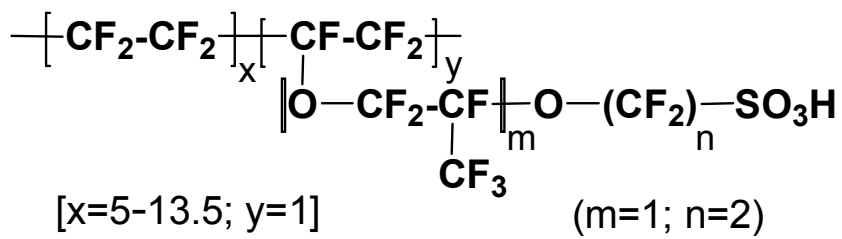


그림 1.2. Chemical structure of Nafion membrane.

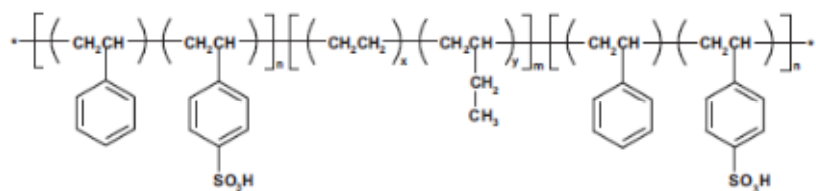
1.2. 탄화수소계 고분자 전해질막

1.2.1. 저온용 고분자 전해질막

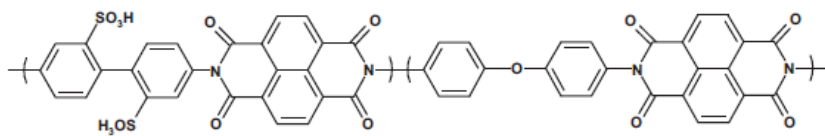
과불소계 고분자를 대체하기 위한 탄화수소계열의 고분자막의 개발이 현재까지 꾸준히 진행 되어 왔고 이러한 연구는 주로 고분자 주사슬에 술폰산기 (sulfonic acid)기를 도입하는 방식으로 개발되어 왔으며 구조는 그림 1.3과 같다.[4-10] 탄화수소계열의 고분자의 가장 큰 장점은 다양한 단량체를 이용하여 다양한 구조의 고분자를 합성할 수 있다는 것이며 PFSA에 비해 상대적으로 싼 단량체를 이용하여 합성할 수 있어서 결과적으로 저렴한 전해질의 합성이 가능하다는 점이다. 탄화수소계열 전해질막해질 막에 요구되는 조건은 높은 이온전도도 (현재 미국의 Department of Energy 타겟은 80 °C, 50% RH에서 0.1 S/cm 이상이다.), 높은 치수 안정성, 높은 기계적 강도 (인장강도 20 MPa 이상)와 동시에 연료와 공기에 대한 차단성 등을 들 수 있다.[2, 4]

탄화수소계 고분자 전해질이 높은 전도도를 띄기 위해서는 두가지 측면이 고려되어야 한다. 첫째는 술폰산기의 산성도가 높아야 하며 두번째로는 친수성 영역과 소수성 영역의 상 분리가 잘 일어나 이온을 전달하는 채널을 잘 형성해야 한다. 탄화수소계에 달려있는 술폰산기의 산도는 술폰산기가 달려있는 주사슬의 전자 밀도에 영향을 받는다. 즉, 전자 주는기 (electron donating group)가

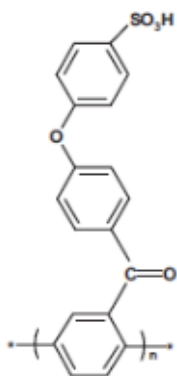
(a)



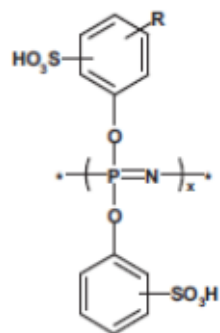
(b)



(c)



(d)



(e)

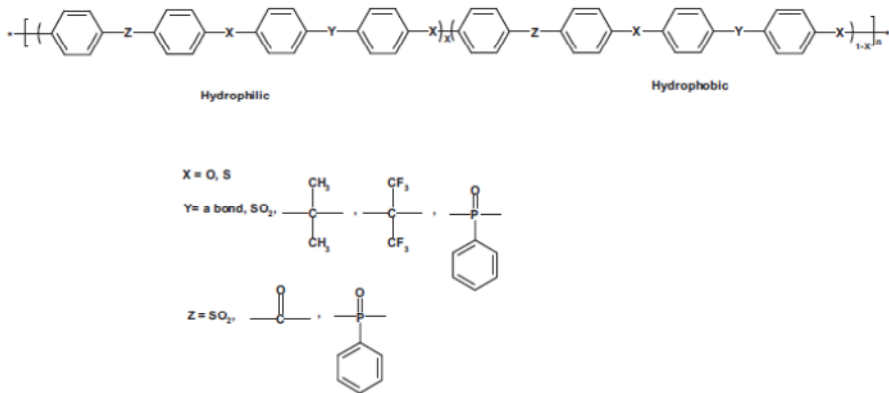


그림 1.3. Various types of sulfonated hydrocarbon proton exchange membranes (PEMs): (a) sulfonated styrene copolymers (SPSs)[5, 6]; (b) sulfonated polyimides (SPIs)[7]; (c) sulfonated poly(phenylene)s[8]; (d) sulfonated poly(phosphazene)s[9, 10]; (e) Sulfonated poly(arylene)[4]

많은 곳에 있는 술폰산기는 산도가 낮으며 상대적으로 전자를 잡아당기는기 (electron withdrawing group) 주변의 술폰산기는 산도가 높아 전도도가 높다. 그림 1.4과 같이 고분자에 직접 술폰화 (post sulfonation)을 하게 되면 술폰산기가 전자가 가장 풍부한 (activated ring)곳에 위치하게 된다.[11] 따라서 그림 1.5와 같이 술폰화된 모노머를 이용하여 전자가 부족한 부분에 술폰산기를 도입한 고분자가 산도가 높아 그램당 술폰산기의 갯수 즉 IEC가 같음에도 불구하고 더 높은 전도도를 띄게 된다. 하지만 상업적으로 술폰화된 모노머를 구하기 어렵고 술폰화된 모노머의 낮은 반응성으로 인해 높은 분자량의 고분자를 얻기 힘들다는 단점이 있다.[12, 13]

술폰화된 탄화수소계열 고분자는 낮은 산성도로 인해 친수성 영역과 소수성 영역의 분리가 어렵다. 따라서 그림 1.6 과 같이 소수성과 친수성의 올리고머를 이용하여 블록 공중합체 (multiblock copolymer)를 형성하여 상 분리를 유도하는 방법이 시도 되었다.[14, 15] 이렇게 얻어진 고분자막은 AFM 을 통하여 고분자의 친수성 부분과 소수성 부분의 상이 랜덤 코폴리머 (random copolymer)에 비해 잘 분리 되었다는 것을 확인 할 수 있었으며 (그림 1.7) 친수성 블록이 수분을 잘 함유하여서 낮은 상대습도에서도 높은 이온 전도도를 보였다. 하지만 블록 공중합체는 합성 법이 매우 까다롭고 올리고머의 반응성이 낮아 고분자량의 물질을 얻기 어렵다는 점 그리고 좀 상분리를 잘 일어나게 하기 위한 방법의 하나로 술폰산

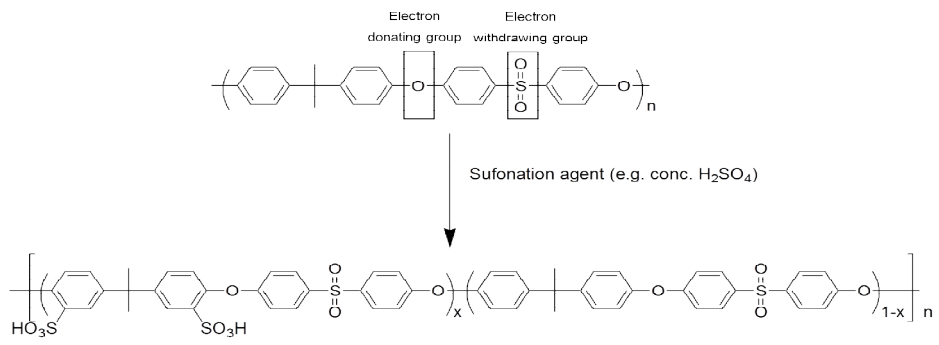


그림 1.4. Sulfonation of poly(ether sulfone) (PES)[11].

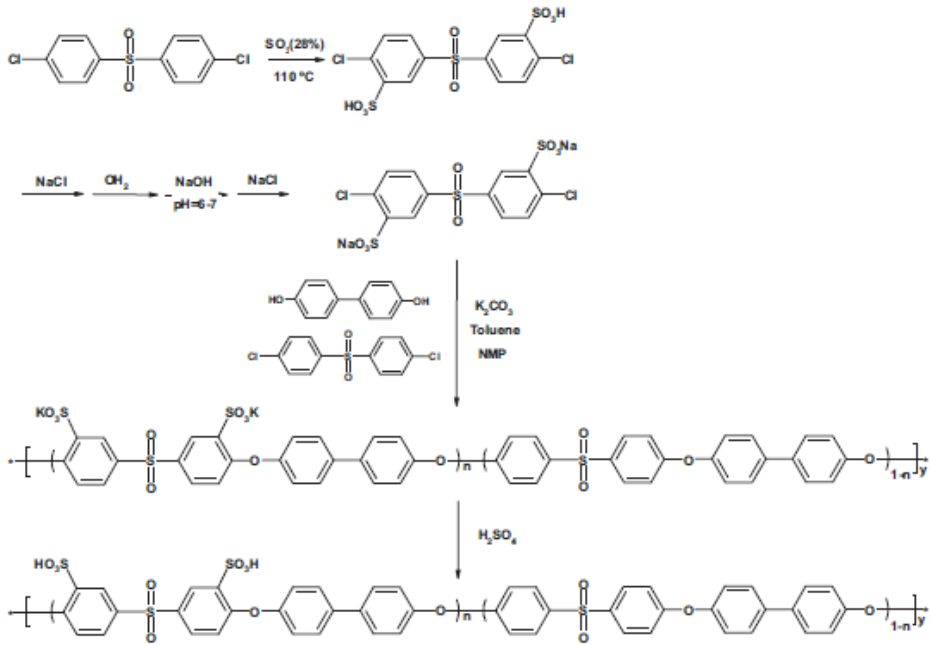


그림1.5 Synthetic route of 3,3'-disulfonated 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone monomer and sulfonated poly(arylene ether sulfone)[12, 13]

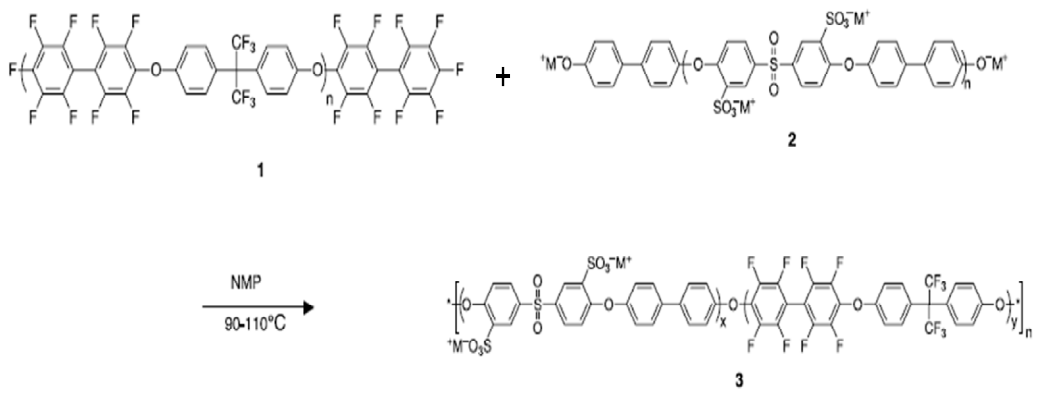


그림 1.6. Synthesis of segmented sulfonated multiblock copolymers (MB)[15]

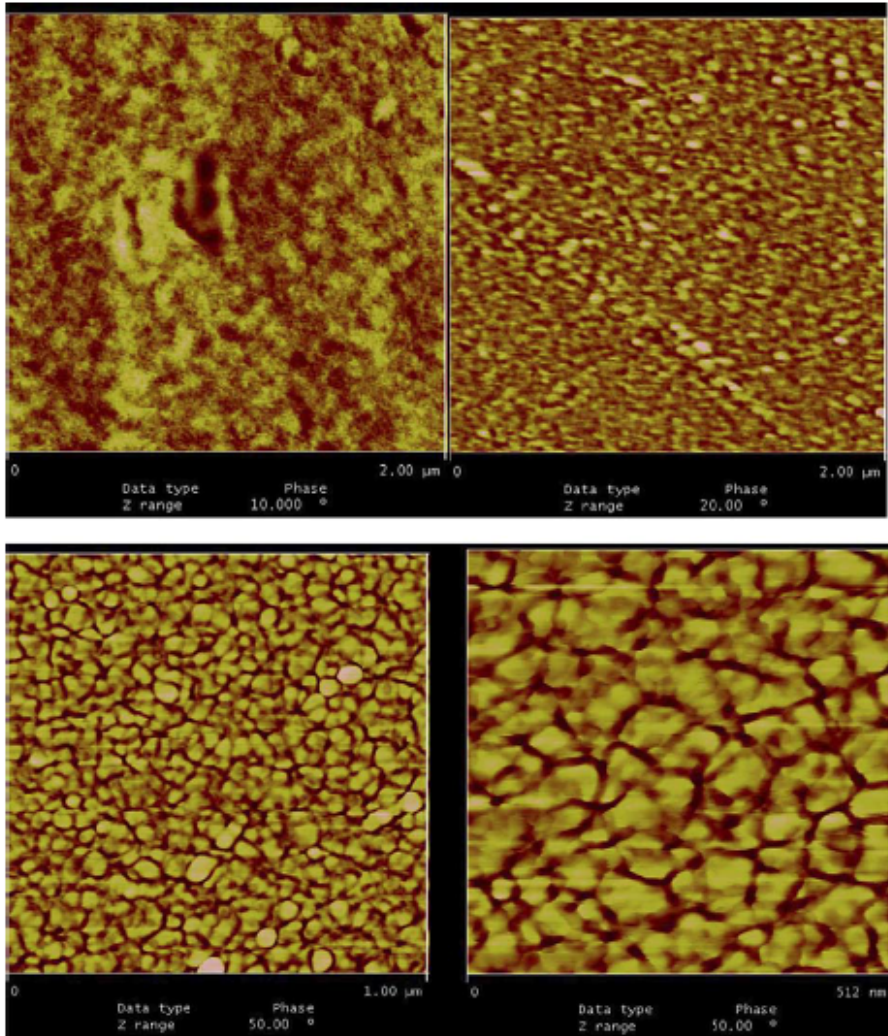


그림 1.7. AFM tapping phase image for Nafion 112 (upper left), random copolymer (upper right) and multiblock copolymer (bottom images)[15].

기가 많이 도입될 수 있는 모노머를 이용하여 고분자를 합성하고 그 후 고분자를 술폰화 시키는 방법도 시도 되었다. 그림 1.8과 같이 고분자의 주 사슬은 전자 끄는기를 배치 함으로써 술폰화에 불리하도록 만들어 원하는 위치에 술폰기가 집약되도록 유도한 것이다.[16, 17] 이렇게 얻어진 고분자막은 넓은 범위의 상대습도에서 Nafion보다 더 좋은 이온 전도도를 보였다. 또한 같은 IEC 값을 갖는 랜덤 공중합체에 비해서 높은 치수 안정성과 산화 및 수화 안정성을 보였다. 하지만 이러한 블록공중합체는 높은 이온 전도도를 보이지만 그림 1.9와 같이 같은 전도도에서 다른 공중합체에 비해 높은 함수율을 갖는다. (빨간색 별모양과 하늘색 삼각형 비교) 높은 함수율은 고분자의 기계적 강도를 낮추고 실제 연료전지로 적용해 운전 했을 때 심각한 문제를 초래한다. 따라서 전도도에는 영향을 미치지 않으면서 기계적 강도를 높이기 위한 방법으로 가교 (crosslinking), 블렌드와 같은 다양한 방법들이 시도 되었다.

그림 1.10은 가교가 가능한 그룹을 고분자에 말단에 도입시키고 가교제와 함께 필름을 형성한 후 열에 의해 가교가 일어나도록 유도 하였다. 이렇게 얻어진 필름은 함수율이 줄어들어 기계적 강도가 증가하였으나 가교 전보다는 낮은 이온 전도도를 보였다.[18]

블렌드는 비교적 쉽게 고분자의 물성을 변화 시키는 방법이다. 현재까지 연구된 블렌딩은 보통 그림 1.11의 친수성의 고분자 (술폰화된

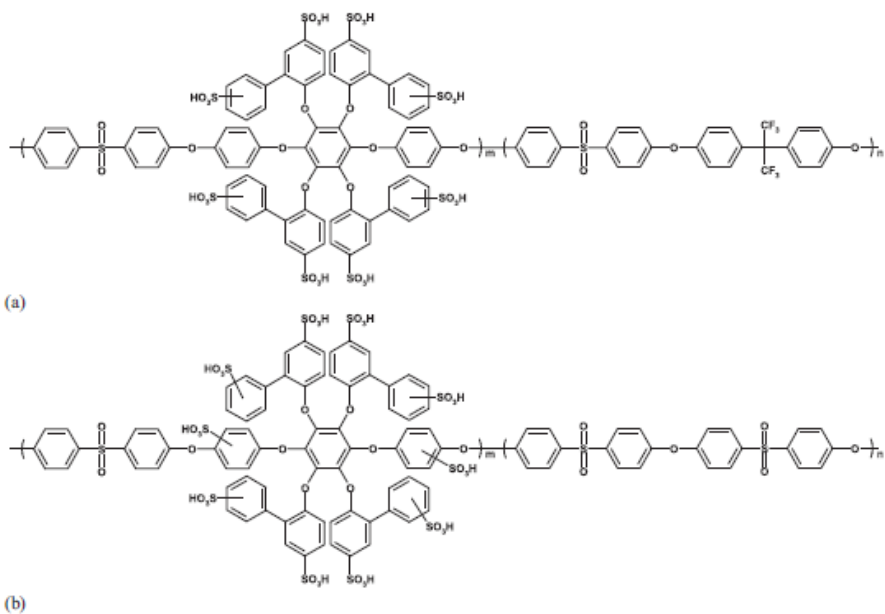


그림 1.8. Chemical structure of sulfonated poly(ether sulfone)s with (a) 8 sulfonic acid groups and (b) 10 sulfonic acid groups [16, 17]

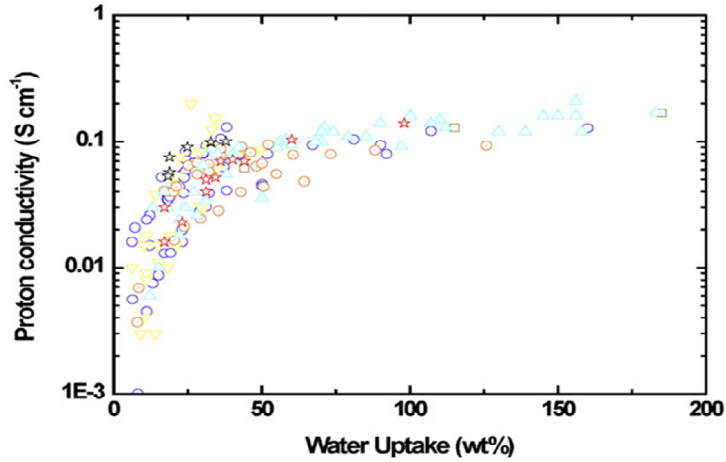


그림 1.9. Performance comparison of various types of sulfonated PEMs at around 25 °C: relationship between water uptake (wt%) and proton conductivity. Here, black stars (Nafion®), red stars (the reference sulfonated hydrocarbon PEMs), blue circles (sulfonated hydrocarbon PEMs with functional groups), cyan triangles (sulfonated hydrocarbon multiblock PEMs), yellow down-triangles (grafted and branched sulfonated hydrocarbon PEMs), dark yellow squares (sulfonated hydrocarbon PEMs with high IEC), and orange dot-center circles (sulfonated hydrocarbon PEMs with highly sulfonatable monomers)[3].

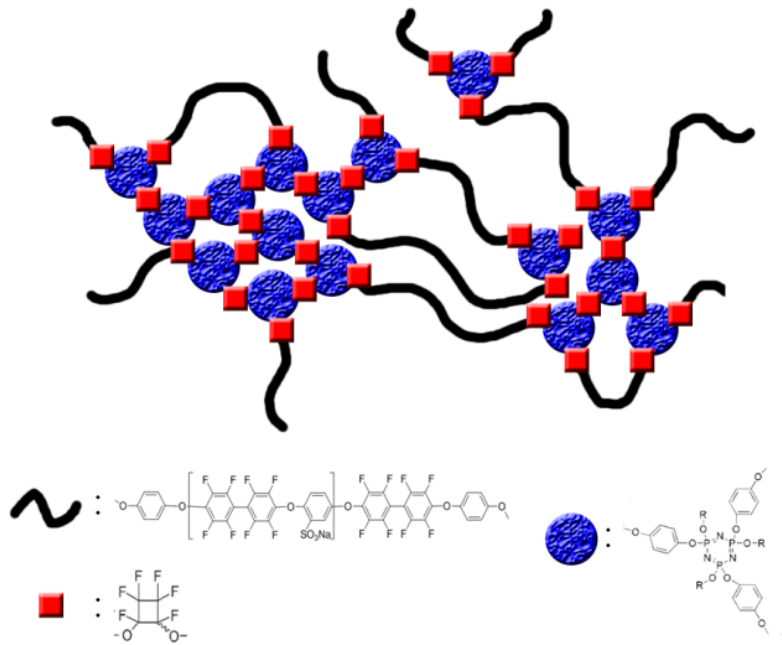
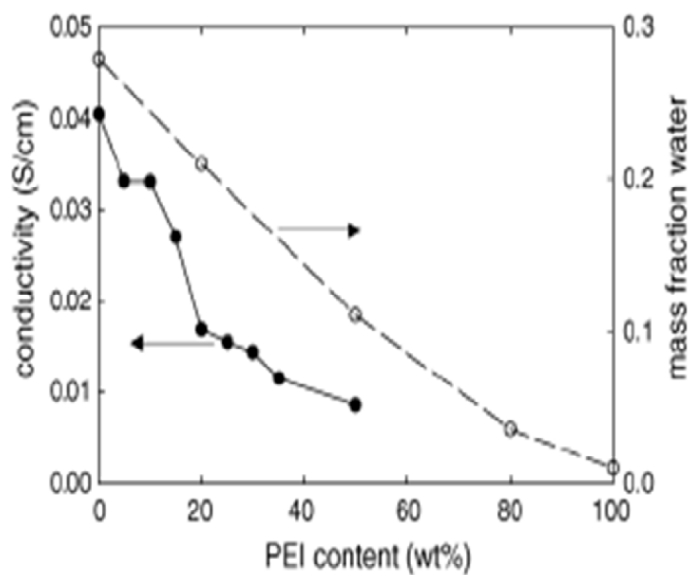


그림 1.10. Proposed chemical structure of cross-linked polymer electrolyte membrane.[18]

고분자, SPEKK2.0)와 소수성 (술폰산기가 없는 고분자, PEI)의 고분자를 섞는 방법이다. 친수성의 고분자와 소수성의 고분자를 섞게 되면 그림 1.11과 같이 소수성 고분자의 비율이 커질 수록 함수율과 함께 이온전도도도 낮아지는 경향을 보인다. 블렌드 된 고분자의 단면을 주사현미경 (Scanning Electron Microscope; SEM)으로 관찰하면 그림 1.12와 같이 소수성의 고분자와 친수성의 고분자가 잘 섞이지 않고 심한 경우 소수성 고분자가 작은 알갱이로 석출된 모습을 볼 수 있다.[19] 친수성 고분자와 소수성 고분자의 섞임성이 좋지 않기 때문에 일어나는 현상으로 이러한 성질을 최소화 하기 위해 다른 술폰화도를 갖는 고분자의 블렌딩도 시도 되었다. 낮은 술폰화도의 고분자 (SPEKK 1.2)와 높은 술폰화도의 고분자 (SPEKK 2.0)를 블렌딩 한 것인데 이와 같은 경우도 앞의 결과와 마찬가지로 이온전도도는 낮은 술폰화도의 고분자와 높은 술폰화도의 고분자의 중간값을 나타내었다. (그림 1.13) 아마도 이런 현상의 원인은 그림 1.14에서 찾을 수 있다. SEM, TEM등으로 고분자막을 관찰 하였을 때에는 소수성 고분자가 친수성 고분자에 둘러쌓여 섞이지 않은 모습을 관찰할 수 있었다. (그림 1.14)[20] 즉, 술폰화 된 고분자라고 할지라도 술폰화도에 따라서 고분자의 성질이 달라 두 고분자가 잘 섞이지 않은 것으로 판단할 수 있다.



1.11. Proton conductivity at 25 °C and 98% R.H. and mass fraction of water in SPEKK2.0/PEI blends: effect of PEI (non sulfonated polymer) composition (wt%) [19]

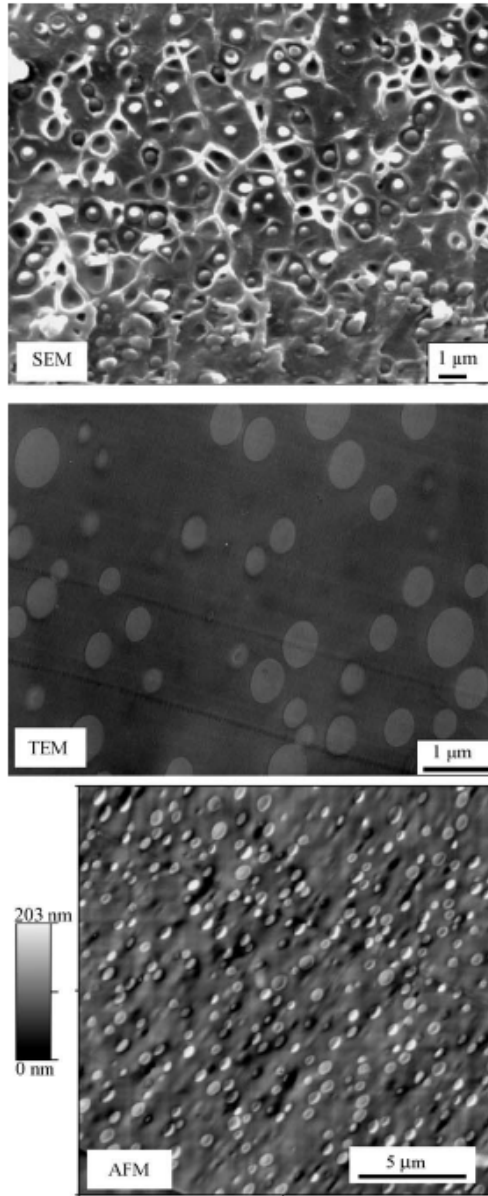


그림 1.12. Micrographs (cross-sectional view) of an 85/15 (w/w) SPEKK2.0/PEI cast at 60 °C from a 5% (w/v) NMP solution. From top to bottom: scanning electron micrograph (SEM) of a freeze-fractured membrane, transmission electron micrograph (TEM) and atomic force micrograph (AFM) of ultra-microtomed membranes.[19]

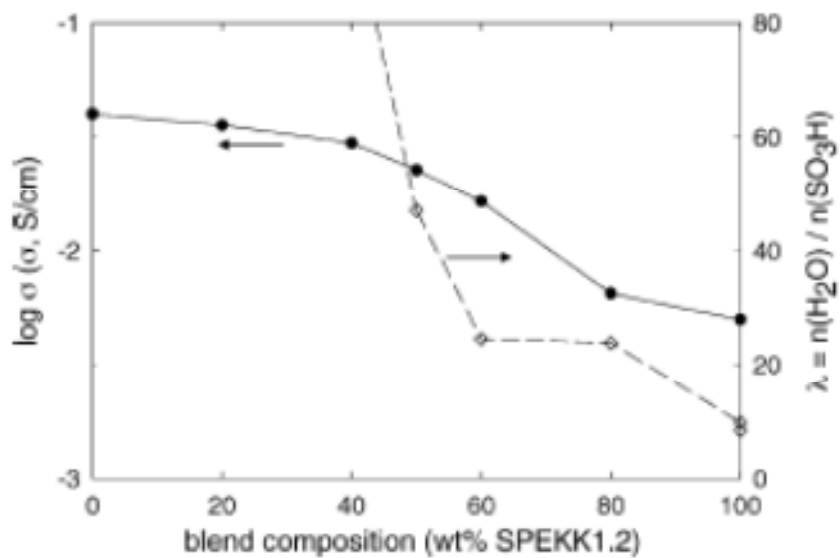


그림 1.13. Proton conductivity (σ at 25 °C, 98% R.H.) and hydration number (λ at 90 °C, immersed) for SPEKK2.0/SPEKK1.2 blends as a function of blend composition. The membranes were cast from DMAc at 60 °C.[20]

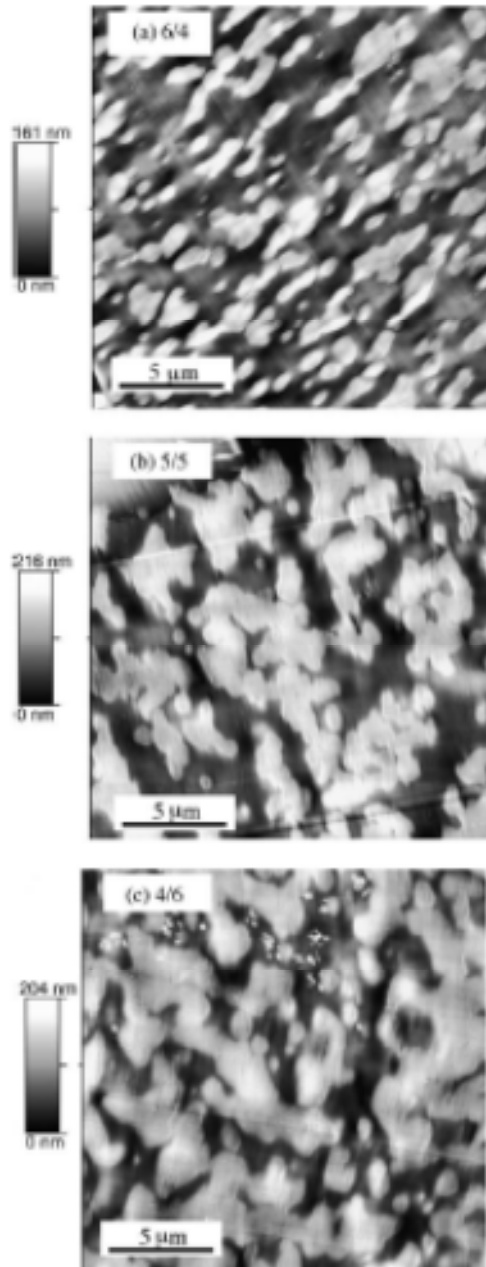
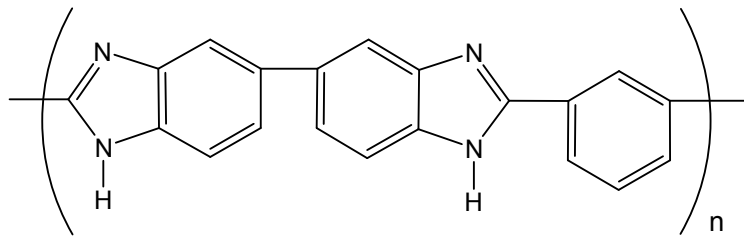


그림 1.14. AFM micrographs of SPEKK2.0/SPEKK1.2 blends: (a) 6/4, (b) 5/5 and (c) 4/6 (w/w) blends cast from DMAc at 60 °C.[20]

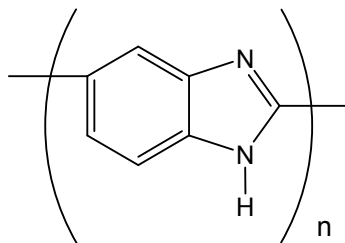
1.2.2. 고온용 고분자 전해질막

연료전지를 고온에서 작동하게 되면 저온에서 작동 할 때 보다 촉매의 활성이 좋아지고 촉매에 악영향을 미치는 일산화탄소(CO)의 피독 현상을 줄일 수 있으므로 고온 (150 °C 이상)에서 운전 할 수 있는 Polybenzimidazole (PBI) 계열의 고분자가 연구 되고 있다(그림 1.15). 염기성 고분자인 PBI 자체는 전도성이 거의 없거나 매우 낮아 인산이나 황산과 같이 산을 도핑하여 전해질막으로 사용하고 있다. 도핑된 산이 그림 1.16와같이 수소이온을 호핑(hopping)하며 전달하므로 이온 전도를위해 수분이 필요하지 않아 무가습 상태에서 연료전지 운전이 가능하다는 장점이 있다.[21]

PBI 는 기계적이나 열적 화학적으로 매우 강하며 매우 낮은 연료투과성을 갖는다. PBI 계열의 고분자 전해질막을 도핑시키는 방법으로 고분자를 합성하고 중합 때 사용한 산을 제거후 용매에 녹여 필름을 형성하고 인산을 함침 시키는 방법 (post-fabrication)과 그림 1.17 과 같이 Polyphosphoric acid (PPA)를 이용하여 합성 하여 바로 sol-gel process 를 통해 필름으로 만드는 방법(*in-situ* fabrication)이 있다. *in-situ* fabrication 에서 중합 용매로 사용하는 PPA 는 필름을 형성하고 나면 공기중의 수분에 의해 인산으로 분해 되기 때문에 따로 인산을 도핑 할 필요도 없이 손쉽게 필름을 제조할 수 있다는 장점이 있다. *In-situ* fabrication 과 post-fabrication 의



PBI, polybenzimidazole
poly[2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole]



ABPBI (poly[2,5-benzimidazole])

그림 1.15. Structure of PBI type polymer.

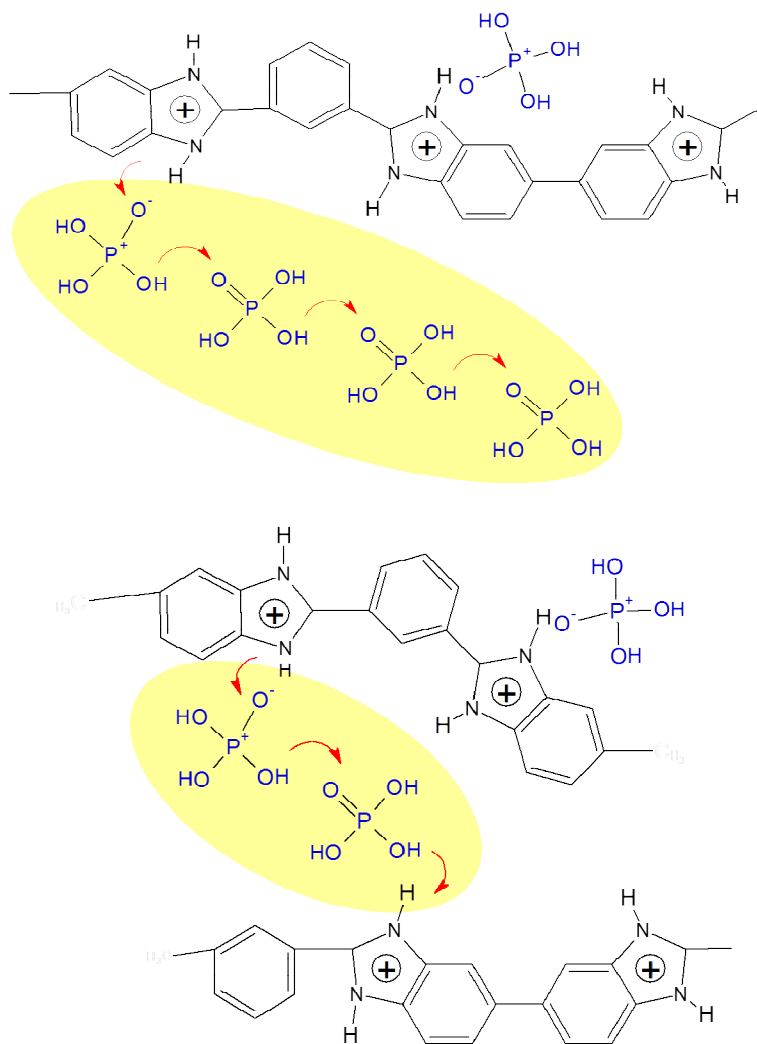


그림 1.16. Proton transfer along acid-acid and benzimidazole-acid. [21]

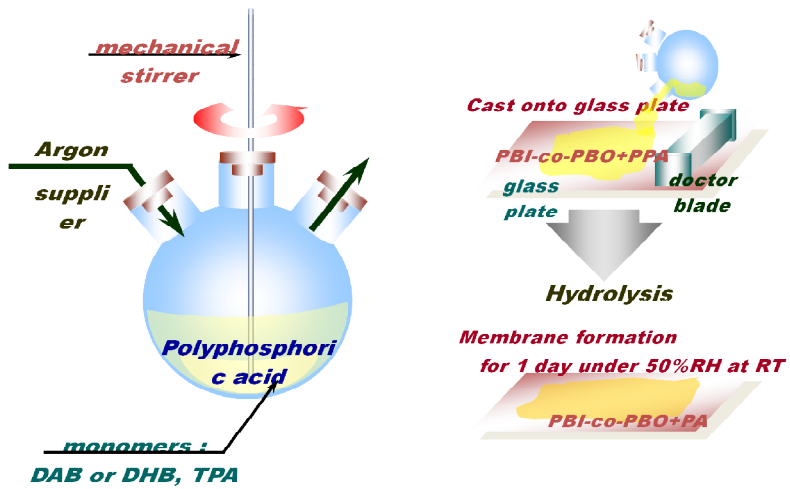


그림 1.17. The procedure for acid doped PBI membrane by in-situ fabrication method.

이온 전도도의 차이는 다음 그래프와 같이 나타났다 (그림 1.18) 인산의 도핑량이 많은 *in-situ* fabrication이 post-fabrication에 비해 3배 이상 높은 이온 전도도를 나타내었다. 하지만 인산 도핑량과 기계적인 강도는 그림 1.19와 같이 나타났다.[22] 즉 인산의 도핑량이 높아질 수록 이온 전도도는 비례해서 높아지지만 기계적 강도는 반대로 급격히 낮아졌다. *in-situ* fabrication의 낮은 기계적 강도를 극복하는 방법으로 PBI의 구조를 변화시켰다 (그림 1.20). 합성된 PBI막의 기계적 강도는 그림 1.21.에 나타난 바와 같이 post-fabrication한 *m*-PBI는 기계적으로는 우수한 강도를 나타내었지만 낮은 산도핑률 (4 mol H₃PO₄/PBI unit)로 인한 낮은 이온 전도도를 보였으며 파라 구조의 PBI는 메타구조의 PBI 보다 높은 산 도핑률 (*m*-PBI: 21 mol H₃PO₄/PBI unit, *p*-PBI 29 mol H₃PO₄/PBI unit)을 보였음은 물론이고 기계적인 강도도 *in-situ* fabrication된 *m*-PBI보다 우수하게 나타났다.[23]

1.3. 연구의 목적

고분자 전해질은 고분자 전해질 연료전지의 성능과 내구성에 지대한 영향을 끼치는 핵심 부품이다. 따라서 높은 이온 전도도와 내구성 그리고 저렴한 가격의 고분자 전해질의 개발은 연료전지의

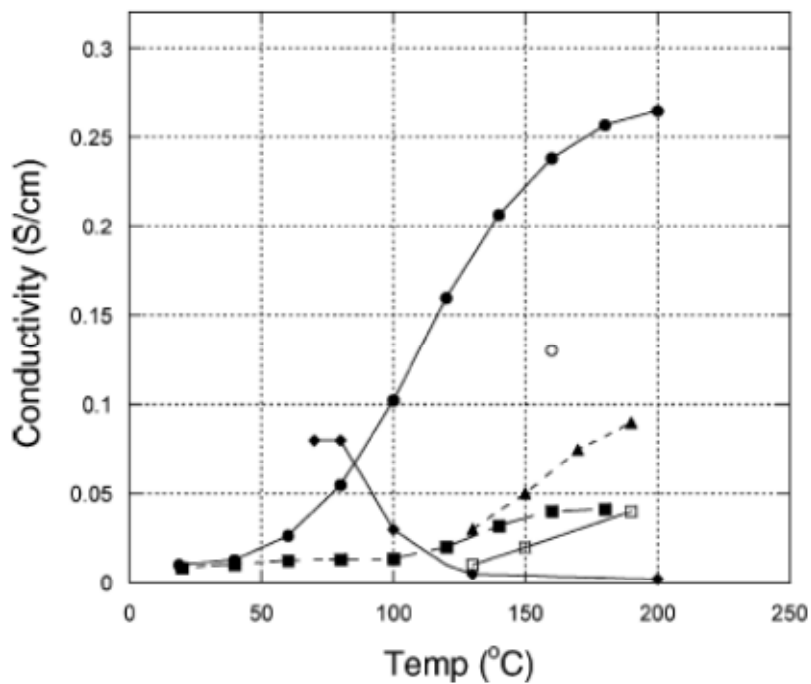


그림 1.18. Conductivities of PA-doped PBI membranes from different processes: membranes made from the sol-gel process (circles), conventional imbibing process (squares), conventional imbibing process (unfilled circle)[24], imbibing from trifluoroacetic acid/PA solvent (triangles)[25], conventional imbibing process (unfilled squares)[25], and sulfonated fluoropolymer (diamonds)[25].

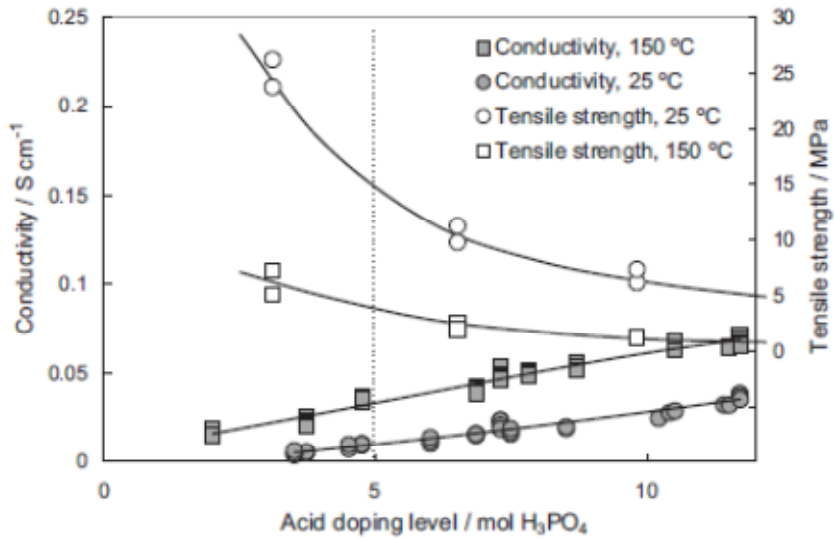


그림 1.19. Conductivity and mechanical strength of acid doped PBI membrane as a function of acid doped level. [22]

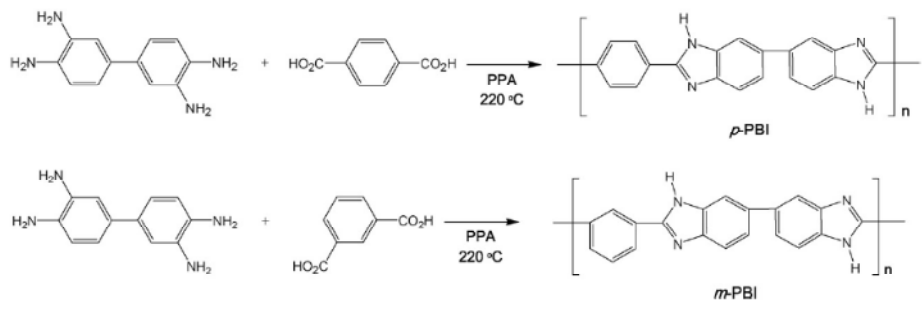


그림 1.20. Synthesis of *p*-PBI and *m*-PBI.[23]

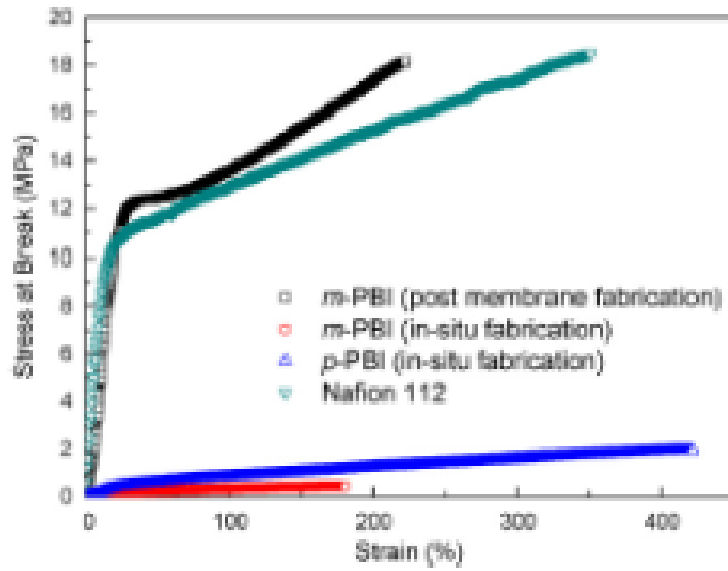


그림 1.21. Stress-strain curves of PBIs and Nafion 112.[23]

상용화를 크게 연관이 있다. 따라서 본 실험에서는 대표적인 고분자 전해질인 나피온을 대체할 수 있는 우수한 성능과 내구성을 갖는 탄화수소계열의 고분자 전해질을 합성 하고자 하였다.

고분자 전해질 막의 이온 전도도와 내구성은 반비례 관계에 있다. 즉, 이온 전도도를 높이기 위해 술폰산기를 많이 도입하거나 (저온용) 인산을 많이 도핑 (고온용)하게 되면 기계적 강도가 낮아지는 문제점이 있다. 현재까지 다양한 방법으로 이온 전도도는 높이면서 기계적 강도도 높이하고자 하는 많은 전략적인 시도가 있었음에도 불구하고 대부분의 경우 이온 전도도가 높아지면 기계적 강도가 낮아지거나 기계적 강도가 높아지면 이온 전도도가 낮아지는 경향을 나타내었다. 따라서 가장 좋은 전략은 최소한의 친수성기로 최대한의 이온 전도도를 창출하는 것이 될 것이다. 따라서 이 실험에서는 두 가지 방법을 시도하였다. 하나는 고분자 블렌딩이고 다른 하나는 공중합체의 합성이다. 제 2 장에서는 기존의 논문에서 시도했던 방법 즉 친수성 고분자와 소수성 고분자를 섞는 방법과는 다른 블렌드를 시도하였다. 즉, 네 종류의 다양한 술폰화도의 고분자를 섞어서 이온전도도, 기계적인 강도 모두 증가 한 전혀 다른 형태의 고분자 막을 합성하였다. 블렌드 고분자막은 기존 고분자막보다 개선된 친수성 소수성 영역의 상 분리를 나타냈고 이는 Transmission electron microscope (TEM), Ultra-small angle neutron scattering (USANS-SANS) 등을 통해 관찰하였다.

수소이온 전도도 측정을 통해 블렌드 막이 기존의 막 보다 낮은 IEC 에도 불구하고 개선된 전도도를 보였다. 또한 이를 실제 연료전지 운전 전에 적용하여 내구성 테스트를 진행하였을 때 블렌드 막이 내구성도 크게 증가하였음을 확인하였다. 제 3 장에서는 *in-situ* 로 제조된 막이 높은 인산 도핑률로 인해 기계적인 강도가 떨어지는 단점을 보완하기 위해 PBI 유도체를 합성하였다. 즉, 인산 도핑률을 줄일 수 있는 Polybenzoxazole (PBO) 혹은 Polybenzithiazole (PBT)를 PBI 에 도입하였다. 공중합체의 물비를 변화하며 최적의 공중합체 비율을 찾고자 하였으며 고분자 주사슬의 구조를 바꾸거나 작용기를 변화 시켜 어떠한 공중합체가 이온 전도도에는 부담을 덜 가하면서 기계적인 강도를 우수하게 만드는데 도움이 되는지 비교 하였다. 합성된 고분자막의 연료전지 운전을 위한 선행 실험으로 전극과 바인더의 최적화 실험과 membrane electrode assembly (MEA)제조 법을 개발하고 20 W 급 스택의 장기 운전 실험도 진행 하였다.

2. 저온용 고분자 전해질 연료전지용 PES 블렌드 막의 합성 및 평가

2.1. 재료

술폰화도 (degree of sulfonation)가 각각 10, 20, 30, 40%인 PES는 Yanjin Technology (Beijing, China)에서 구매 하였으며 별 다른 정제 과정 없이 사용하였다. 고분자의 구조는 그림3.1과 같으며 숫자 n은 고분자에서 친수성 영역의 분율을 숫자 m은 소수성 영역의 분율을 나타낸다. (PES 10: n/m=1/9; PES 20: n/m=2/8; PES 30: n/m=3/7; PES 40: n/m=4/6). N,N-dimethylacetamide (DMAc)은 알드리치 코리아 (Aldrich Chemical Co.)에서 구입하였으며 정제과정 없이 바로 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 막 제조 방법

각각의 PES30 및 PES40 고분자 용액은 실온에서 각각의 고분자를 DMAc에 15 wt.%가 되도록 녹여서 만들었다. 블렌드 용액은 술폰화도가 10, 20, 30, 40%인 고분자를 0.5:1:1:1의 무게비로 섞어서 DMAc에 녹여서 제조하였다. 만들어진 고분자 용액은 유리 기판위에 올린뒤 스핀코팅 방법에 의해서 고분자 용액이 평평하게

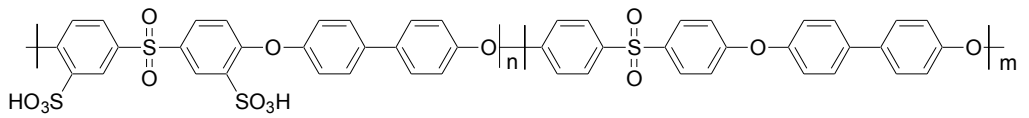


그림 2.1. Chemical structure of sulfonated PES copolymers. PES 10:

$n/m=1/9$; PES 20: $n/m=2/8$; PES 30: $n/m=3/7$; PES 40: $n/m=4/6$.

퍼지도록 만든 뒤 고분자 용액을 60 °C 진공 오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 유리 기판위에 있는 고분자막은 증류수에 담가 고분자 막만 따로 분리해 내고 10% 염산(HCl)용액에 60 °C에 한 시간 동안 담그어 Acidification 하였다. 그 후 막은 60 °C의 증류수에 여러번 닦아서 표면에 남아있는 산을 제거하였다. 이와 같은 방법으로 PES10, 20, 30, 40 고분자 막과 블렌드 막을 제조하였다.

2.2.2. 이온 교환능 (ion exchange capacity), 흡수율(water uptake), 전도도(proton conductivity)

이온 교환능은 산-염기 적정 방법에 의해서 측정하였다. 산형태로 건조된 막을 염화나트륨 포화 수용액에 넣어 하루동안 교반 하였다. 포화 수용액속에 해리된 수소이온은 0.01 M의 NaOH용액을 사용하여 페놀프탈레인을 지시약을 사용하여 적정하였다.[26] 사용된 NaOH의 량과 고분자 막의 무게로 이온 교환능은 다음 식으로 계산 하였다.

$$IEC \text{ (meq/g)} = \frac{0.01 \times V_{\text{NaOH}}}{m}$$

여기서 V_{NaOH} 는 적정에 사용된 NaOH의 부피이며 m 은 건조된 고분자 필름의 무게이다.

흡수율은 고분자 막을 30 °C의 증류수에 24시간 담근 후

표면의 물기를 닦아내고 재빨리 무게를 잰 후, 진공 오븐에서 60 °C, 24시간 건조 후 무게를 측정하여 그 무게 차이로 계산 하였다. 계산식은 다음과 같다.

$$\text{water uptake (\%)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100$$

W_{wet} 은 고분자 막이 물에 젖었을 때의 무게이며 W_{dry} 는 건조 후 고분자 막의 무게이다.

전도도는 고분자 막을 1 x 4 cm²로 자른 후 네 프루브 (four-probe) 전도도 셀을 온도와 습도가 조절되는 챔버에 넣어서 IM6 (ZAHNER-Elektrik)기계를 사용하여 측정 하였다. 전도도는 다음의 식으로 계산하였다.[27]

$$\sigma = \frac{L}{R \times A}$$

L 은 두 전극간의 길이이며 R 은 막의 저항, A 는 막 단면의 면적 (두께 x 높이)이다. 임피던스 스펙트럼은 10 MHz 부터 1 MHz 까지 측정 하였다.

2.2.3. TEM (Transmission electron microscope)

고분자 막의 상분리 (phase separation)을 관찰하기 위해서 산형태의 고분자 막을 1 M 의 lead acetate 용액에 24 시간 담근 후 증류수로 여러번 세척하고 진공오븐에서 60 °C 24 시간동안 건조하였다. 이렇게 얻어진 고분자 막은 에폭시 레진 (Epoxy resin)에 넣어 굳히고 마이크로톰을 이용하여 단면을 90 nm 의 두께로 잘랐다. 그 후 막은 cryo-TEM (cryo Technai F20G²)로 관찰하였다.

2.2.4. TGA (Thermal gravimetric analysis)

TGA 는 질소 분위기 하에서 분당 10 °C 로 온도를 올려가며 TA instrument 사의 Q50 을 가지고 측정하였다.

2.2.5. USANS-SANS

고분자 막은 산란 강도를 높이기 위해서 여러겹으로 쌓았다. 투과도는 다중 산란(multiple scattering)을 막기위해 SANS 와 USANS 둘 다 80%이상이 되도록 하였다. SANS 는 한국 원자력 연구원 (Korea Atomic Energy Research Institute)에서 설치한 HANARU 의 냉중성자 가이드 (cold neutron guide)에서 40 m 와 18 m 기계를 사용하여 측정하였다. 모든 측정은 샘플의 두께, 투과도, 암전류, 검출기의 감도등을 표준화하여 절대량으로 수정되었다. 산란벡터

Q 는 $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ 로 정의 하였다. 2θ 는 산란각이며 Q 는 4×10^{-3} 에서부터 $7 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ 까지 적용할 수 있다.

Ultra small angle neutron scattering (USANS)은 HANARO 냉중성자 설비에서 한국과학기술연구원 (KIST)의 장비로 측정하였다. USANS 는 단색으로 분석기 파장이 4 \AA 인 한 쌍의 Bonse-Hart-Agamalian channel-cut 크리스탈로 구성되어 있다. 최소 Q -resolution 은 $2 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$ 까지 내려갈 수 있다. USANS 와 SANS 의 комбина이션으로 넓은 범위의 Q 값($2 \times 10^{-5} \sim 7 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$)을 커버 할 수 있다. 측정된 1 차원의 USANS 인텐시티는 $1/Q$ 를 곱하여 핀홀 SANS 인텐시티로 변환하였다.[28] 데이터 환원은 KIST-USANS 를 위해 수정된 데이터 환원 패키지로 수행하였다.

2.2.6. MEA의 제조

MEA는 catalyst coated membrane (CCM)방식으로 제조되었다.[29] 촉매/이오노머 (ionomer) 혼합물은 카본에 담지된 백금 촉매(Pt/C; Tanaka Kikinokogyo K. K., Pt 45.5 wt.%), 5 wt.%의 Nafion dispersion (EW 1100, Dupont Inc.), 아이소프로필 알콜 (Baker Analyzed HPLC Reagent)과 3차 증류수를 가지고 만들었으며 이것을 오토 스프레이 기계를 사용하여 막위에 고르게 분포 하였다. Pt/C와 이오노머의 무게비는 80:20이 되도록 하였으며 활성면적은 25 cm^2 로 양극과 음극 모두 단위면적당 0.4 mg 의 Pt가 올라가도록 하였다.

2.2.7. 연료전지 운전 및 성능 측정

단위 전지의 온도는 65 °C이며 가습된 수소와 공기가 상압에서 버블타입 가습기를 통해서 공급되도록 하였다. 수소와 공기의 화학양론비는 각각 1.5와 2.0이 되도록 제어하였다. 포텐셜 사이클링 운전을 하기 이전에 단위 전지는 0.45 V에서 24 시간 동안 정전압 운전하여 액티베이션 하였다. 포텐셜 사이클링 테스트는 세 개의 막 (PES30, PES40, Blend)에 적용 하였으며 실험 중단 시점 (failure criteria)는 Open circuit voltage (OCV)가 0.9 V이하로 떨어지는 지점으로 정하였다.

단위 전지의 포텐셜은 0.9, 0.6 그리고 0.4 V를 각각 1분씩 반복 하였으며 voltage profile 은 그림 2.2 와 같다. polarization curve (iV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV)와 Linear sweep voltammetry (LSV)와 같은 전기화학적 분석은 매 2000 사이클 마다 측정 하였다. 이러한 전기화학적 분석 방법은 이전 논문에서 설명한 방법 대로 수행하였다.[30]

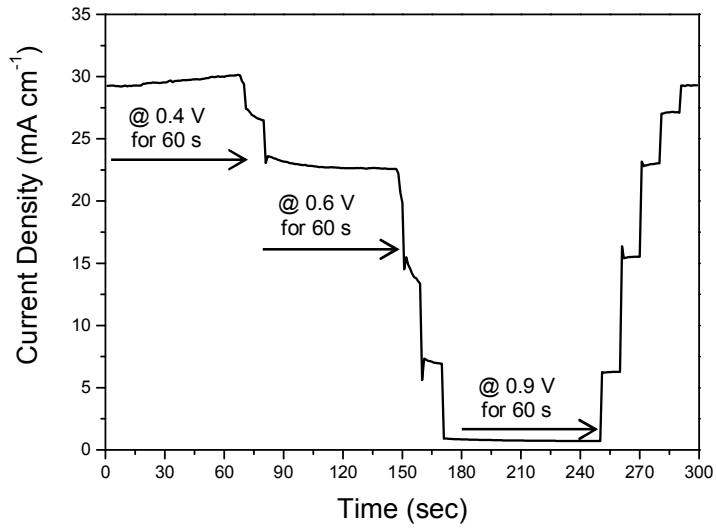


그림 2.2. Voltage profile for fuel cell cycling operation.

2.3. 결과 및 고찰

2.3.1. 고분자 막의 특성

블렌드막은 서로 다른 술폰화도를 가진 PES10, PES20, PES30, PES40 을 무게비 0.5:1:1:1 로 섞은 뒤 DMAc 용액에 녹여 제조하였다. PES10, PES20, PES30, PES40 의 각각의 고분자 막도 준비하였다. 기본적인 고분자 막의 성질은 표 2.1 에 나타나 있다. 낮은 가습 조건 또는 높은 가습조건에서 블렌드 막의 기계적인 강도는 PES30 과 PES40 과 비슷하다. IEC 는 블렌드 막이 $1.14 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 으로 세 고분자 중에서 가장 낮은 값을 내지만 함수율은 PES30 과 비슷한 값을 나타내었다.

고분자 막의 모폴로지는 TEM 을 사용하여 확인 하였다. TEM 으로 확인한 이미지는 그림 2.3 과 같다. TEM 을 측정 하기 전에 모든 막은 lead acetate 수용액에 하루 동안 두어 친수성 영역을 납 이온으로 착색하였다. 따라서 TEM 이미지에 나타나는 검은 부분은 친수성 영역을, 하얗게 보인 부분은 소수성 영역을 나타낸다. PES30 과 PES40 의 모폴로지는 많은 랜덤 고분자에서 나타나듯이 친수성 영역과 소수성 영역의 분리가 덜 발달한 것을 알 수 있다[12, 31]. 반면에 블렌드는 흡사 Nafion 과 비슷하게 확연하게 친수 영역과 소수 영역의 분리가 일어난 것을 볼 수 있다. 이러한 상분리는 흡사 블록 코폴리머에서 보여지는 것과 유사하였다.

☒ 2.1. Physical properties of sulfonated polymers and blend membranes

	IEC ^a / meqg ⁻¹	WU ^b / %	@ 80 °C, 30% RH		@ 80 °C, 90% RH	
			Tensile strength / Mpa	Elong- ation / %	Tensile strength / Mpa	Elong- ation / %
PES30	1.36	10	53	91	33	164
PES40	1.64	24	45	100	28	184
Blend	1.14	12	46	99	35	157

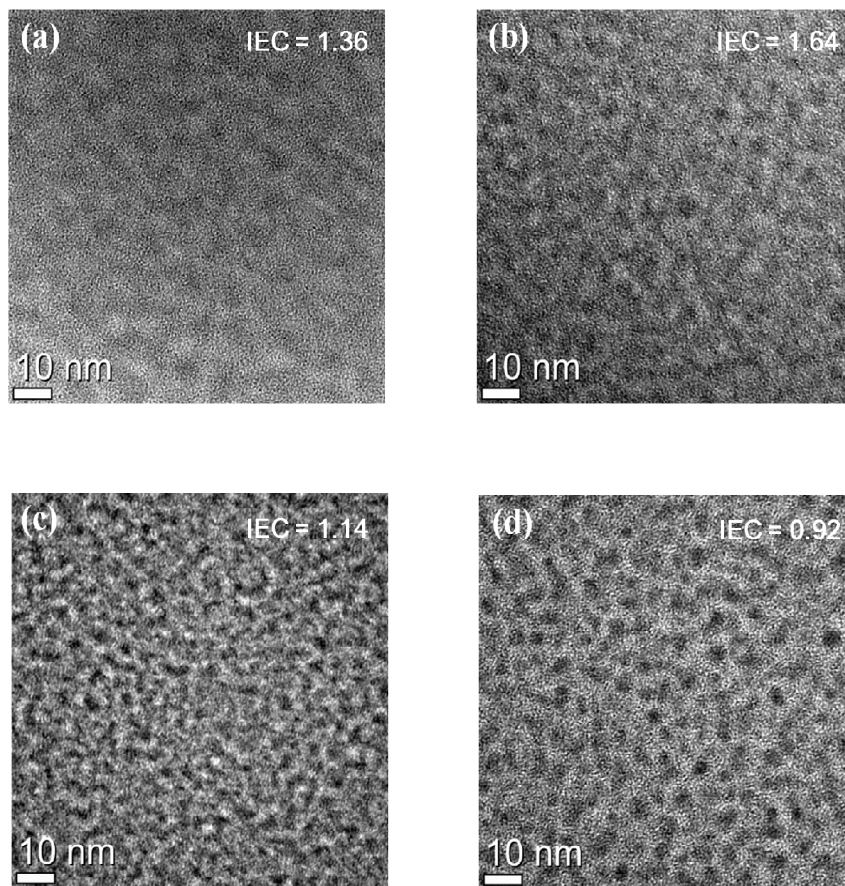


그림 3.3. TEM images of lead exchanged membrane (a) PES 30 (b) PES 40 (c) blend membrane and (d) Nafion 212 membrane.

PES30, PES40 을 각각 DMAc 용액에 녹였을 때, 고분자 용액은 아주 깨끗하게 녹았다. 하지만 PES10 과 40 을 섞었을 때에는 우유처럼 하얀 용액이 만들어졌다. 즉, PES10 과 40 은 잘 섞이지 않은 것이다. 하지만 PES20 과 30 을 첨가 했을 때에는 용액이 좀 더 투명하게 변하는 것을 관찰할 수 있었다. 즉 PES20 과 30 이 고분자 영역에서 가소제 역할을 하여 PES10 과 40 이 섞이도록 한 것이다. 즉, 낮은 술폰화도의 고분자가 소수성 영역을 구성하고 반면에 높은 술폰화도의 고분자는 친수영역을 구성하면서도 각각의 고분자는 술폰산기의 수소결합에 의해서 잘 섞이는 것이다.

TGA 결과는 그림 2.4 에 나타내고 있다. PES30, 40 그리고 블렌드 막의 탈수 과정은 300 °C 까지 일어나고 있다. 하지만 블렌드 막은 PES30, 40 과 다른 패턴을 보여주고 있다. 그림 4 (b)에서 보여주듯이 물이 약 150 °C 와 250 °C 에서 두 번에 걸쳐 증발하는 것을 볼 수 있다. 첫 번째 탈수 현상은 친수성 영역 주변의 물이 증발하면서 나타나는 현상이며 두 번째 탈수 현상은 친수성 영역에 강하게 결합하고 있는 물이 증발 되는 것으로 판단하고 있으며[32] 이 물은 TGA 측정 전 60 °C 에서 24 시간 진공 오븐으로 건조 하는 과정에서도 없어지지 않았던 것으로 판단된다. 따라서 블렌드 막이 PES30 와 비슷한 IEC 와 함유율을 가지고 있지만 블렌드 막에서 물이 탈수되는 양이 PES30 보다 훨씬 많은 것을 알 수 있다. 건조된 PES 는 소각 산란 (small angle scattering)에서 일관되지 않은 모양을

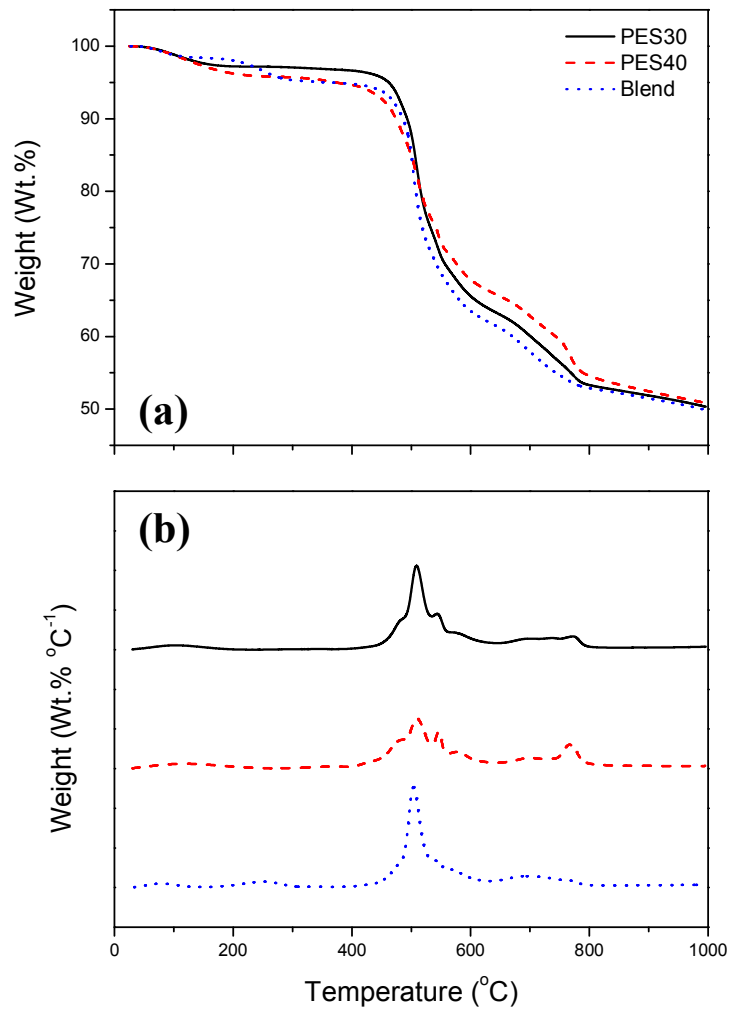


그림 3.4. (a) TGA curves and (b) DTG curves of PES 30, 40 and blend membranes.

보여주며 블렌드는 약한 둥근 모양을 보여준다. (그림 2.5 (a)). 둥근 모양이 나타났다는 것은 블렌드막이 다른 상태의 상 (phase)를 가지고 있음을 나타내며 즉 건조된 상태임에도 다른 막과는 달리 불구하고 물을 가지고 있는 부분이 있음을 의미한다. 이때 채널간의 간격 Q 는 약 0.09 \AA^{-1} 이다. 건조한 상태의 고분자막을 D_2O 에 담그고 측정 하였을 때에는 그림 2.5 (b)와 같이 나타났다. 이온 채널의 거리는 그림 2.5 (c)에서 보는 바와 같이 채널간의 간격은 약 0.07 \AA^{-1} 로 블렌드의 경우 건조 상태보다 채널의 간격이 줄어 든 것을 알 수 있다. 이는 D_2O 로 막이 적셔지면서 이온 채널이 확장해서 나타난 현상으로 설명할 수 있다. 또한 블렌드막이 다른 PES 막에 비해서 강도 (intensity)가 센 것을 볼 수 있는데 이는 블렌드막의 이온 채널이 다른 막들보다 더 잘 발달했다는 것을 확인할 수 있다. 블렌드막의 또 다른 특성은 2.5(b)에 $Q \approx 5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ 부근에서 Guinier scattering 이 나타나는 것을 볼 수 있는데 이것은 블렌드 막이 다른 막과는 다르게 이질성 (heterogeneity)를 띄고 있음을 의미한다.

3.3.2. 수소이온 전도도

PES30, 40 과 블렌드 막의 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 와 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 상대습도의 변화에 따른 전도도는 그림 2.6 에 나타내었다. 모든 막의 수소 이온 전도도는 상대 습도가 낮아질 수록 감소했다. 일반적인 술폰화 된

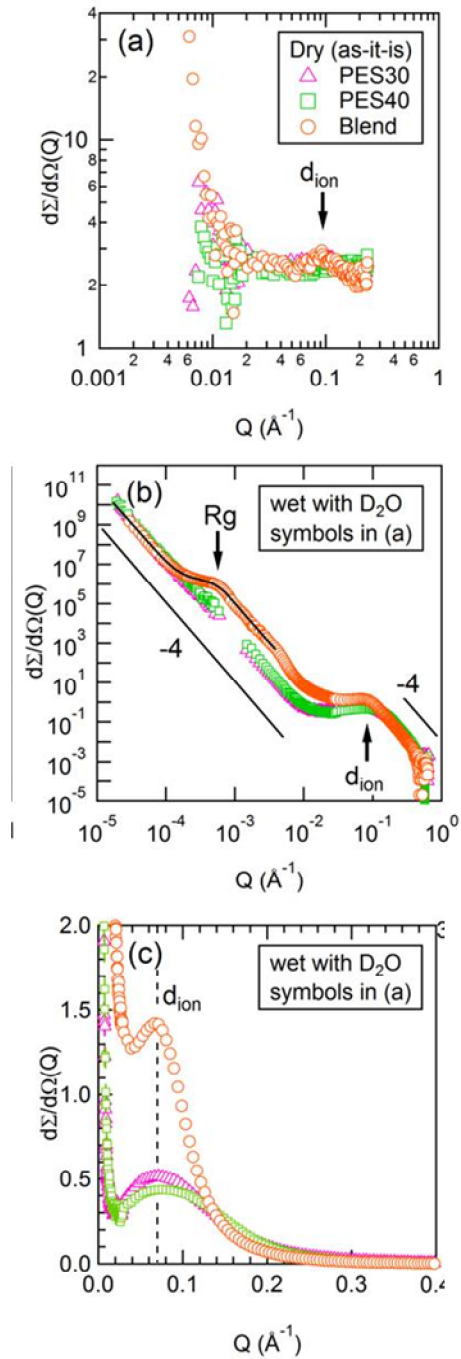


그림 2.5. USANS-SANS profiles of dry (a) and wet (b) membranes and (c) linear scale showing the inner distance of ionic channels.

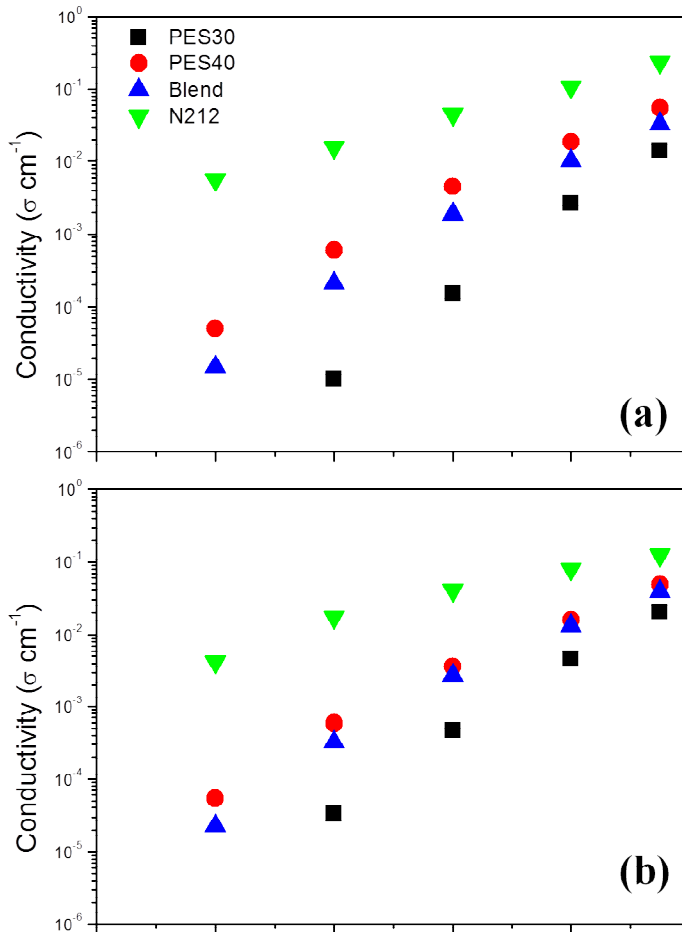


그림 2.6. Proton conductivity data of membranes as a function of relative humidity at (a) 65 °C and (b) 80 °C.

고분자 막은 IEC 가 높아질 수록 전도도가 증가 한다. 하지만 블렌드 막에서 특이한 행태가 관찰되었다. PES30 과 블렌드 막이 비슷한 IEC 값과 함수율을 가지고 있음에도 불구하고 모든 상대습도에서 더 높은 전도도를 가지는 것으로 나왔다. 이러한 현상은 TGA 와 SANS 결과로 설명할 수 있다. 수소 이온 전도도는 막 안에 존재하는 수소 이온의 이동통로 (즉 물의 경로)의 구조에 의해 지배되어 진다고 알려져 있으며 따라서 잘 연결된 이온 채널과 물을 잘 함유 할 수 있는 능력의 블렌드가 높은 전도도를 띄게 되는 것이다.

3.3.3. 단위 전지 성능 비교

PES30, PES40 그리고 블렌드를 같은 조건으로 MEA 를 제작하고 이를 연료전지 운전하여 평가한다면 각각의 막이 가지고 있는 내구성을 비교 할 수 있을 것이다. Weidner 는 운전중에 막이 얇아지거나 마이크로 핀홀이 생기게 되면 OCV 가 낮아진다고 발표 하였다.[33, 34] 그러므로 시간에 따른 OCV 감소를 비교하면 화학적 기계적인 막의 안정성을 평가하는 좋은 방법이 될 것이다. 각각의 MEA 는 그림 2.2 에 나타낸 포텐셜로 사이클 운전 하였다. 포텐셜은 낮은, 중간, 높은 전압에서 운전 되었고 낮은 포텐셜 조건에서는 (0.4 V) 물이 많이 형성되어 막이 축축한 상태가 되고 높은 포텐셜에서는 물이 적게 형성되어 건조한 상태가 될 것이다. 따라서

이러한 포텐셜 사이클 운전하게 되면 막의 열화를 가속화 시키게 된다. 많은 전기화학적 특성이 표 2.2 와 그림 2.7 에 정리되어 있다. 모든 막에 대해 OCV 는 사이클 운전이 진행 될 수록 점점 낮아졌다. 블렌드 막으로 제작된 단위 전지는 48000 사이클을 PES30 과 40 은 각각 32000 및 16000 사이클 이었다. OCV 값의 감소는 주로 수소 교환 전류 밀도에 의해 나타난다. 수소 교환 전류 밀도의 결과는 그림 3.8 (b)에 나타난다. 초기 수소 교환 전류 밀도 값은 세 막이 거의 비슷하다. PES40, 30 그리고 블렌드 막은 13000, 24000, 40000 사이클 까지는 안정한 것으로 보인다. 하지만 OCV 가 0.9 V 이하로 떨어지는 지점에서 수소 교환 전류 밀도는 급격하게 증가 하는 것을 볼 수 있다. 마지 막 지점 즉 운전 종료 시점에서는 수소 교환 전류 밀도가 15 mA/cm^2 가 넘는 것을 알 수 있다. 포텐셜 사이클 운전을 통해서 블렌드 막이 가장 안정적인 성능을 나타내었다. 블렌드 막이 화학적 안정성과 합리적인 성능을 보여주었다. TEM 과 SANS 분석에 따르면 블렌드가 마이크로 스케일로 뚜렷한 친수성 소수성 영역의 분리를 나타내었다. 블렌딩 과정에서 소수성 영역이 친수성 영역을 둘러 쌓아서 친수성 영역이 부풀어 오르는 것을 방지하였으며 이러한 결과로 포텐셜 사이클 운전에서 치수 안정성을 보여준 것으로 생각 하고 있다.

㉟ 2.2. Electrochemical changes of initial and final performance for the three membranes.

	PES30		PES40		Blend	
	initial	32000 cycles	initial	16000 cycles	initial	48000 cycles
OCV / V	1.01	0.88	1.01	0.89	1.01	0.916
Current Density @0.6 V (IR-free) / mAcm ⁻¹	675 (1040)	647 (892)	808 (1126)	781 (996)	677 (954)	538 (713)
Ohmic Resistance / Ωcm ²	0.24	0.18	0.149	0.122	0.22	0.16
EAS / m ² g ⁻¹ (Relative EAS, %)	71.86 (100)	16.81 (23)	67.4 (100)	22.74 (34)	75.68 (100)	9.02 (12)
H ₂ crossover rate @ 0.4 V / mAcm ⁻¹	0.27	29.35	0.22	18.77	0.24	25.07

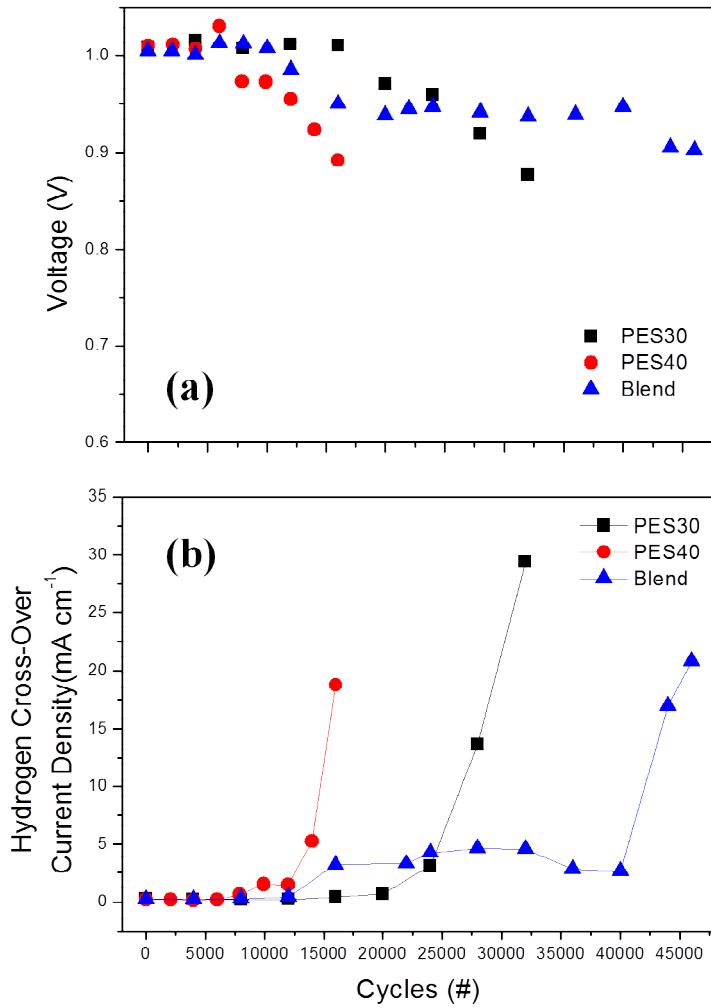


그림 2.7. (a) OCV decay for PES30, PES40 and blend membranes by the repetition of cycle operation (b) hydrogen cross-over current for PES 30, 40 and blend membranes.

3. 고온용 고분자 전해질 연료전지용 PBI-co-PBO 및 PBI-co-PBT 공중합체 막의 합성 및 평가

3.1. 재료

3,3'-Diaminobenzidine (99%), 3,3'-dihydroxybenzidine (99%, TCI), 4,6-diaminoresorcinol dihydrochloride (>99%), 2,5-diamino-1,4-benzenedithiol dihydrochloride (>97%)은 TCI (Tokyo Chemical Industry)에서 구매하였다. Terephthalic acid (>99%), isophthalic acid (>99%)는 Acros에서 구매하였다. Phosphoric acid (85%)와 polyphosphoric acid (PPA) (115% phosphoric acid equivalent)는 Aldrich에서 구매하였다. 모든 시약은 정제 과정 없이 바로 사용하였다. 46.1 wt.% Pt/C catalyst (Tanaka), gas diffusion cloth (with microporous layer, HT1410-W from E-Tek), 그리고 60 wt.% PTFE dispersion in water (Aldrich)은 MEA 제작에 사용 하였다.

3.2. 실험 방법

3.2.1. 고분자 합성 및 막 제조 방법

일반적으로 막은 다음과 같은 방법으로 합성 하였다. 3,3-Diaminobenzidine (3.47 g, 16.2 mmol), 3,3'-dihydroxybenzidine (0.39 g, 1.8

mmol) 그리고 terephthalic acid (3.00 g, 18 mmol)를 목이 세 개인 플라스크 안에 넣었다. 플라스크 한쪽에는 콘덴서를 그리고 다른 한쪽에는 기계 교반기를 설치하였다. 그 후 Polyphosphoric acid를 아르곤 분위기 하에서 플라스크 안에 넣었다. 그 후 플라스크를 150 °C에서 5시간, 220 °C에서 15시간을 두었다. 점도가 높은 고분자 용액을 유리 기관 위에 올려놓고 닥터 블레이드를 이용하여 고분자 용액을 두께가 일정하도록 만들었다(300 μm). 고분자 막은 상온(25 °C, 45% 상대습도)에 두어 PPA가 공기중의 수분에 의해 가수분해되어 Phosphoric acid가 되도록 하였다. 이러한 방법으로 인산 도핑하는 과정 없이 인산이 함침 된 고분자 막을 합성하였다. 각기 다른 비율의 PBI-co-PBO 공중합체도 위의 방법에 의해서 합성하였다.

3.2.2. 인산 도핑량 측정

인산 도핑량은 인산이 도핑된 막을 12시간 동안 오븐에 넣어 막에 남아있는 물기를 제거 한 후 무게를 측정 하고 그 후 암모니아수 용액으로 막에 인산을 제거하고 80 °C의 진공 오븐에서 24 시간 동안 막을 건조 한 후 무게를 재어 그 차이로 계산 하였다. 계산 식은 다음과 같다.

$$\frac{(W_{\text{acid}} - W_{\text{dry}})/M_{\text{W}_{\text{H}_3\text{PO}_4}}}{W_{\text{dry}}/M_{\text{W}_{\text{polymer}}}}$$

W_{acid} 는 acid가 도핑된 막의 무게, W_{dry} 는 acid 제거 후 건조된 막의 무게, $MW_{polymer}$ 는 이론적으로 계산된 고분자의 분자량을 나타낸다. 따라서 인산 도핑 레벨은 단위 유니트 당 인산의 갯수를 나타낸다.

3.2.3. 수소 이온 전도도 측정

전도도는 네 개의 백금 전극과 IM6(ZAHNER electric Inc.)를 이용하여 하였으며 설정 조건은 갈바노 모드, 1 Hz ~ 1MHz의 주파수로 측정 하였다. 막은 1x4 cm²로 잘라 온도가 조절 되는 챔버에 넣어서 질소 분위기 하에서 30 에서 170 °C 까지 측정 하였다. 이온 전도도는 다음과 같이 계산 하였다.

$$\sigma = \frac{L}{R \times A}$$

L은 두 전극간의 길이이며 R은 막의 저항, A는 막 단면의 면적 (두께 x 높이)이다.

3.2.4. TGA 및 기계적 강도

열중량은 샘플의 표면의 인산을 티슈로 닦아내고 질소 분위기 하에서 분당 10 °C씩 올라가며 1000 °C 까지 측정하였다(Universal V4.2E TA instruments, 2050 TGA).

기계적 강도 측정은 ASTM 표준 D638 방법으로 준비 하였다.
기계적 강도는 상온 주변습도에서 H5KT 기계(Tinius Olsen; 10 mm/min of crosshead speed)로 측정 하였다.

3.2.5. MEA 제조

일반적으로 45% PTFE가 함침 된 전극은 다음과 같이 만들었다.
Pt/C 촉매 1 g, PTFE dispersion 2 g, iso-propyl alcohol 100 ml, water 25 ml는 homogenizer로 한 시간 동안 잘 섞어주었다. 촉매 슬러리는 카본 크로스에 오토 스프레이로 뿌렸으며 단위 면적당 1 mg의 Pt가 올라가면 진공 오븐에 넣어서 남아 있는 용매를 모두 건조 하였다. 촉매가 올라간 카본 클로스는 질소 분위기 하에서 350 °C에서 30 분간 열처리 하였다. *m*-PBI가 들어간 전극은 *m*-PBI를 DMAc에 1.5 wt.% 용액을 만들어 촉매 슬러리 만들 때 원하는 양만큼 넣어 주었다. 촉매가 올라간 전극/인산이 도핑된 막/촉매가 올라간 전극의 순서로 샌드위치 하여 MEA를 제작 하였다. 막을 보호 하기 위해 막 주변에 250 μ m의 PTFE 서브 가스켓을 넣어 준 뒤 140 °C, 400 kPa의 압력으로 4분간 hot-press 하였다. 전극의 활성 면적은 10.24 cm²였다.

3.2.6. 연료전지 운전 및 성능 평가

단위 전지의 온도는 150 °C로 건조한 수소와 공기를 유입하며

연료전지를 운전 하였다. 다른 전기화학적인 분석은 이 전 논문에서 설명한 방법 대로 실험하였다.[23]

3.2.7. 20 W급 스택의 제조

20 W급 스택의 MEA는 단위 전지 실험 방법 대로 전극을 만들어 MEA를 제조하였다. 전극의 활성 면적은 25 cm^2 이며 7장의 단위 전지를 쌓아서 만들었다.

3.3. 결과 및 고찰

3.3.1. 고분자 막의 특성

인산이 함침된 고분자 막을 합성하는 방법은 크게 두 가지로 나뉘어 진다. 고분자를 합성 하고 산을 제거한 뒤 고분자를 용매에 녹여 막을 형성하고 인산에 담그어 인산이 함침 된 막을 형성하는 post membrane fabrication 방법과 고분자를 합성과 동시에 막을 형성하는 *in-situ* membrane fabrication 방법이 있다. *in-situ* membrane fabrication은 post membrane fabrication에 비해 막의 제조 방법이 간단하고 인산의 함침양이 많아 전도도가 높아지기는 하나 기계적인 강도가 떨어진다는 문제점을 가지고 있다. 따라서 본 실험에서는 *in-situ*로 막을 형성하여 막의 전도도는 우수하면서도 기계적인 강도는 향상된 막을 합성 하고자 하였다. 그러기 위해서 그림 4.1과 같이 benzoxazole (BO) 또는 benzothiazole (BT)이 도입된 공중합체를 합성 하였다. BO나 BT는 benzimidazole (BI)보다 덜 염기성을 띄기 때문에 인산의 함침을 줄일 수 있고 인산의 함침량이 작아지면 기계적인 강도가 증가할 수 있다고 할 수 있다.

공중합체는 다음과 같은 방법으로 합성 하였다. polyphosphoric acid (PPA)를 용매로 terephthalic acid, 3,3'-diaminobenzidine, 3,3'-dihydroxybenzidine으로 PBI-co-PBO1을 합성 하거나 3,3'-dihydroxybenzidine 대신에 4,6-diaminoresorcinol을 넣어 PBI-co- PBO2

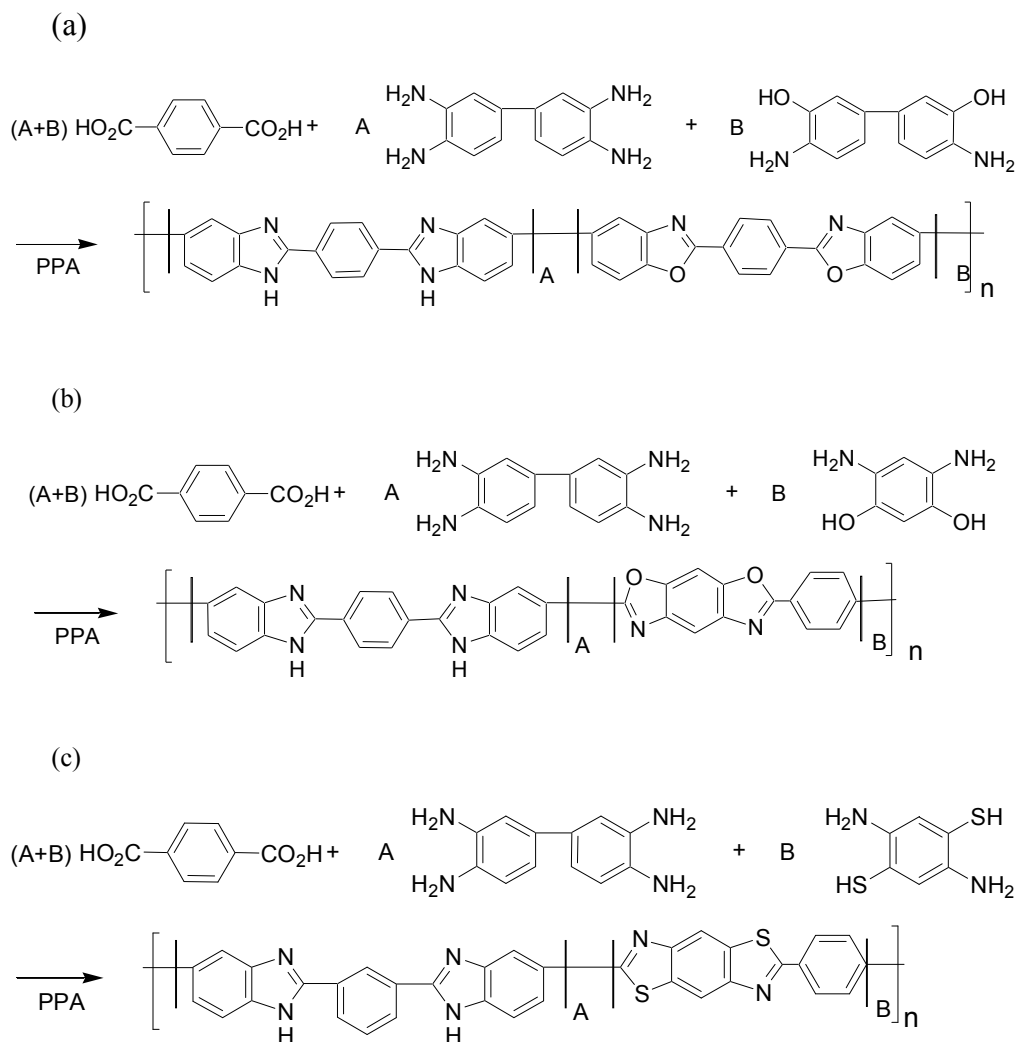


그림 3.1. Synthetic route for (a) Poly (2,2-p-(phenylene)-5,5-bibenzimidazole)-co-(2,2-p-(phenylene)-5,5-bibenzoxazole) (PBI-co-PBO1), (b) Poly (2,2-p-(phenylene)-5,5-bibenzimidazole)-co-(p-phenylenebenzobisoxazole) (PBI-co-PBO2) and (c) Poly (2,2-p-(phenylene)-5,5-bibenzimidazole)-co-(p-phenylenebenzobisthiazole) (PBI-co-PBT2).

를 합성 하였다. PBI-co-PBT2 는 4,6-diaminoresorcinol 대신에 2,5-diamino-1,4-benzenedithiol 을 넣어 합성하였다. 모든 종류의 공중합체는 같은 실험 조건에서 합성 하였으며 *in-situ* 로 막을 제작하였다. 합성된 막의 기본적인 물성은 표 3.1 에 나타내었다.

그림 3.2 는 PBI-co-PBO1 에서 PBO 가 0, 10, 50% 도입된 공중합체의 기계적인 강도를 나타냈다. 최대 인장강도는 3.4 MPa 로 10%의 PBO 가 도입 된 막에서 나왔으며 이것은 PBO 가 도입 되지 않은 막 보다 1.7 배나 높은 결과를 보여 주었다. 공중합체의 열적 안정성은 그림 3.3 에 나타냈다. PBI-co-PBO1 은 세 번에 걸쳐 무게 변화가 일어났는데 처음 실온에서 약 130 °C 까지는 고분자 막에 존재는 물이 증발 함에 따라 일어나는 무게 변화 이며, 두 번째 무게 변화는 인산이 축합 반응을 일으키면서 발생하는 물이 증발하면서 생기는 현상이며 600 °C 이후에는 고분자의 주사슬이 분해 되면서 나타나는 현상이다.[35] TGA 분석을 통해 모든 고분자가 600 °C 까지 안정한 것을 알 수 있었으며 PBI 가 두 번째 무게 변화가 가장 큰 것을 볼 수 있는데 이는 PBI 가 PBI-co-PBO1 보다 인산 도핑량이 더 많기 때문에 일어나는 것이다. 10% 및 50% 공중합체의 경우 무게 변화가 비슷한 것을 볼 수 있는데 이는 인산 도핑률이 비슷하기 때문인 것으로 판단 되며 이는 앞서 표에서 계산한 인산 도핑률과 잘 맞는 것을 확인할 수 있다.

☒ 3.1. Key properties of PBI-*co*-PBO and PBI-*co*-PBT membranes.

Membranes	Acid doping level (mol H ₃ PO ₄ /mol copolymer unit)	Tensile strength (MPa)	Conductivity at 170 °C (S/cm)	Cell performance at 0.6V (mA/cm ²)
PBI	22.6	2.0	1.29 x 10 ⁻¹	250
PBI- <i>co</i> -PBO1 (0.9:0.1)	13.8	3.4	1.09 x 10 ⁻¹	210
PBI- <i>co</i> -PBO1 (0.5:0.5)	13.3	2.1	9.56 x 10 ⁻²	
PBI- <i>co</i> -PBO2 (0.9:0.1)	13.1	4.1	8.78 x 10 ⁻²	210
PBI- <i>co</i> -PBT2 (0.9:0.1)	12.9	4.5	8.11 x 10 ⁻²	--

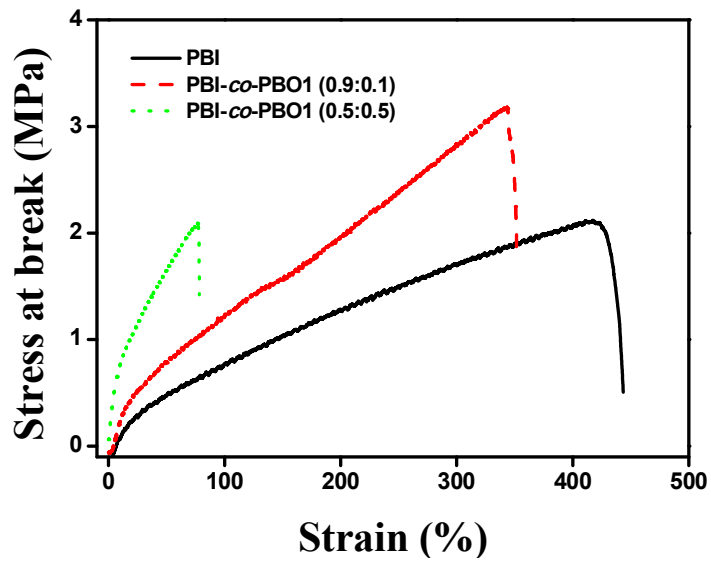


그림 3.2. Mechanical strength of PBI-co-PBO1 with different concentrations of PBO.

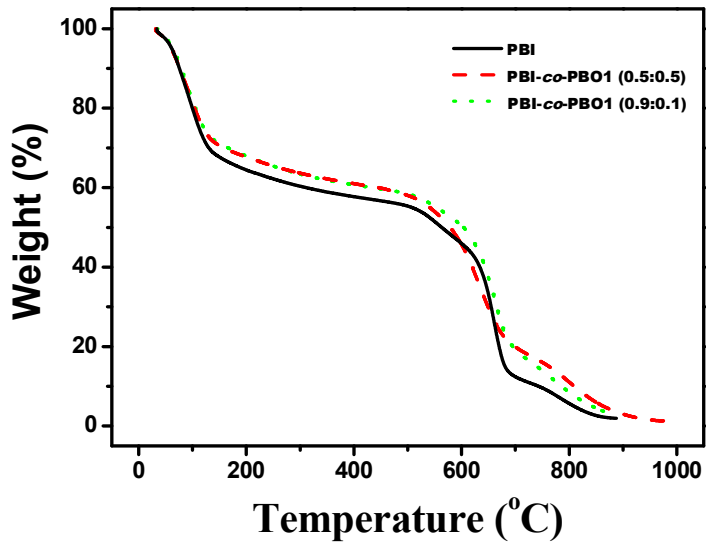


그림 3.3. TGA curves of PBI-co-PBO1 with different concentrations of PBO.

3.3.2. 수소 이온 전도도

그림 3.4는 온도에 따른 수소이온 전도도의 변화를 그래프로 도시화 한 것이다. 온도가 올라갈 수록 전도도가 증가 하였으며 BO가 많이 도입 될 수록 전도도는 감소 하는 것을 알 수 있다. 30 °C에서 PBI와 10%의 BO가 도입된 PBI-co-PBO1은 각각 0.033과 0.023 S · cm⁻¹의 전도도를 보였다. 온도가 올라갈 수록 전도도의 차이는 떨어져서 170 °C에서 PBI는 0.13 S · cm⁻¹를 PBI-co-PBO는 0.11 S · cm⁻¹의 전도도를 보였다. 이러한 이유는 표3.2에 도시하였듯이 BO가 많이 도입 될 수록 인산의 도핑량이 떨어졌기 때문이라고 할 수 있다. BO의 구조가 전도도에 미치는 영향은 그림 3.5에 나타내었다. 10%의 BO가 도입된 PBI-co-PBO1과 PBI-co-PBO2는 PBI-co-PBO1이 좀 더 높은 전도도를 보이는 것으로 나타났다. 최고 전도도는 170 °C에서 PBI-co-PBO1이 0.11 S/cm, PBI-co-PBO2가 0.088 S/cm였는데 인산 도핑률 또한 마찬가지로 PBO1이 13.8 mmol/unit PBO2가 13.1 mmol/unit로 PBO1의 높은 인산 도핑량이 전도도에 영향을 준 것을 알 수 있다. PBO1이 더 높은 인산 도핑율을 가질 수 있는 것은 PBO 그룹의 구조 때문으로 설명할 수 있다. PBO1은 flexible한 두 개의 페닐 그룹 사이에 인산을 보다 많이 함유할 수 있어 인산 도핑률이 높아짐으로써 결과적으로 같은 몰 비의 PBO1과 PBO2이지만 수소 이온 전도도에 영향을 끼친 것으로 볼 수 있다.

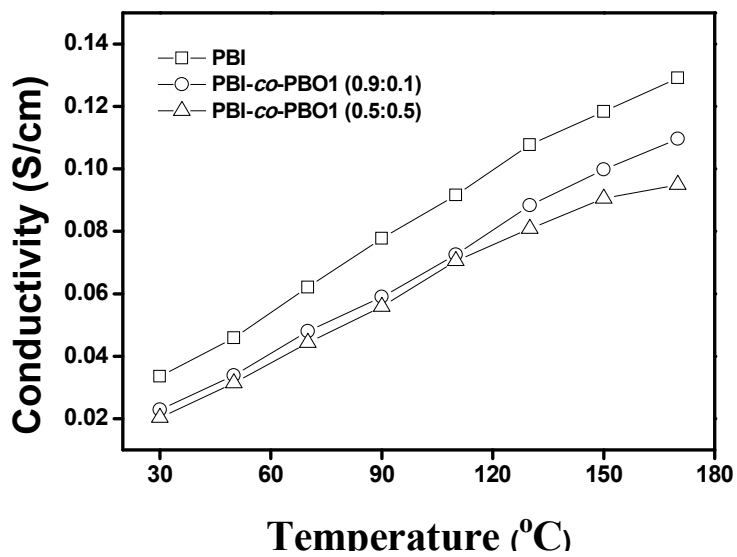


그림 3.4. Conductivity of PBI-co-PBO1 with different concentrations of PBO.

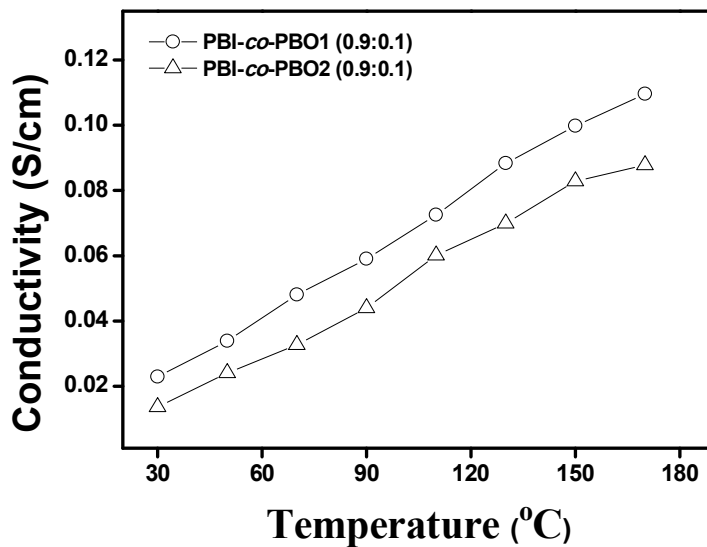


그림 3.5. Conductivity of different PBO structure membranes. The acid doping levels of both PBI-co-PBO1 and 2 are 13.8 mmol and 13.7 mmol per mol copolymer unit, respectively.

같은 구조의 PBI-co-PBO2와 PBI-co-PBT2의 온도에 따른 전도도 차이는 그림 3.6과 같다. 10%의 PBO2 또는 PBT2가 도입 되었지만 PBO2가 좀 더 높은 전도도를 보였다. 표3.1에서 도시한 바와 같이 PBO2는 13.1 mmol의 인산이 도핑 된 반면에 PBT2는 12.9 mmol의 인산이 도핑 되었기 때문에 이러한 전도도의 차이를 보인 것으로 예상 할 수 있다.

3.3.3. 전극의 최적화

*in-situ*로 제작된 막은 기계적 강도가 매우 낮아서 MEA 제작 뒤 단위전지 실험을 진행하게 되면 막이 찢어지거나 구멍이 쉽게 생기는 문제점을 가지고 있다.(그림 3.8 (a)를 보면 알 수 있다.) 특히 전극의 테두리 부분이 약해져서 쉽게 파손되는데 이러한 문제점을 해결하기 위해서 그림 3.7에 나타낸 바와 같이 막의 주변에 막 두께보다 약간 얇은 서브 가스켓을 막 주변에 둘러 쌓이도록 제작하여 단위전지를 체결 하여도 막이 눌리지 않도록 보호 하였다. 서브 가스켓의 유무에 따라 단위전지 체결 후 MEA의 상태를 그림 3.8에 나타내었다. 서브 가스켓이 존재하는 MEA가 단위 전지 체결 후에도 막의 손상이 훨씬 줄어든 것을 볼 수 있다.

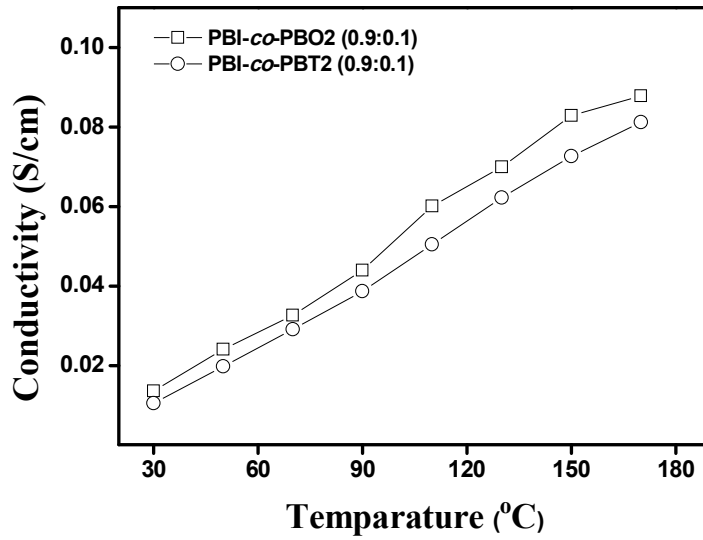


그림 3.6. Conductivity of PBO and PBT structure membranes. The acid doping levels of both PBI-co-PBO2 and PBI-co-PBT2 are 13.1 mmol and 12.9 mmol per mol copolymer unit, respectively.

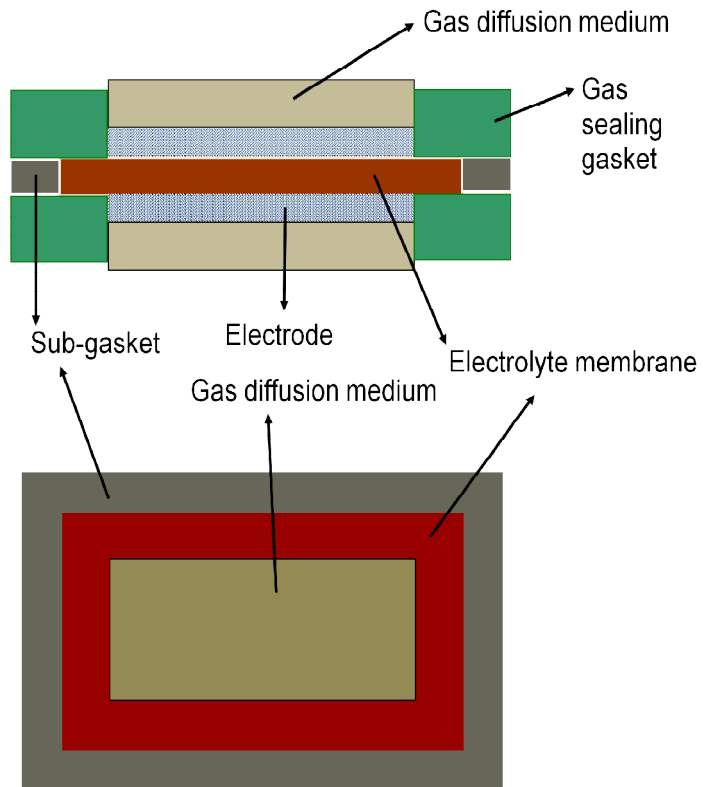


그림 3.7. Schematic drawing of the 8-layered MEA structure.

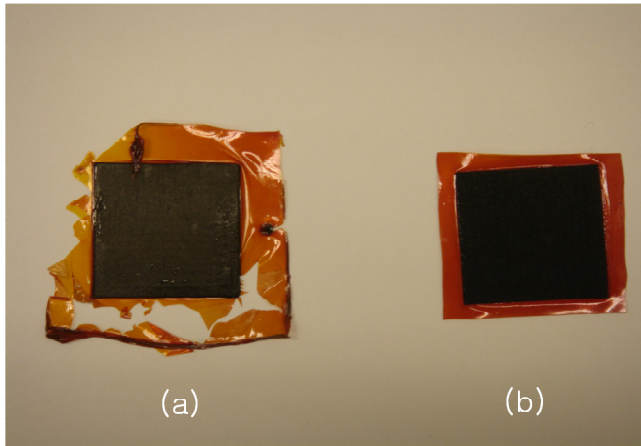


그림 3.8. Comparison of MEA shapes after MEA fabrication without (a) and with (b) a sub-gasket. Membrane: *p*-PBI.

전극에서의 PTFE 의 양에 따른 단위 전지의 polarization curve 는 그림 3.9 에 나타내었다. PTFE 의 무게비가 25 ~ 50 wt.%까지 변화하며 MEA 를 제작하여 단위 전지 성능을 비교 하였는데 PTFE 의 양이 증가 할 수록 성능도 증가 하는 것을 알 수 있었다. 하지만 PTFE 의 양이 50 wt.%가 되면 성능이 급격하게 감소 하였다. 전극에서 PTFE 의 양이 많아 지면 촉매들 간의 묽임이 좋아져서 전지 성능이 좋아지게 되지만 전극에 너무 많은 PTFE 는 촉매 표면을 가로 막아 저항이 증가하기 때문으로 생각 하게 된다. 결과 적으로 45 wt.%의 전극이 0.6 V 에서 약 120 mA/cm² 로 가장 좋게 나타났다. 따라서 이 조성에서 hot press 가 단위 전지 성능에 미치는 영향은 그림 3.10 에 나타내었다. 140 °C 에서 4 분간 hot-press 한 MEA 가 hot-press 하지 않은 MEA 보다 성능이 더 뛰어난 것을 확인 할 수 있었으며 임피던스 측정 결과 그림 3.10 에서 나타낸 바와 같이 hot-press 로 인해 ohmic 저항이 줄어든 것이 성능에 좋은 결과를 끼친 것으로 판단하였다. 전극층에 PTFE 뿐만 아니라 PBI 를 넣어 성능에 미치는 영향을 비교 하였다. 기존 실험결과에서 PBI 바인더와 인산이 전극에서 삼상계면(three phase boundary) 형성에 끼치는 영향을 밝혔으며 [36, 37] J. Lobato 의 실험 결과에 따르면 PBI 바인더와 인산의 양이 전극에서 아주 중요한 역할을 한다고 발표 하였다.[38] 그림 3.11 에서 PTFE 는 45 wt.%로 고정하고 PBI 를 5~10 wt.%로 변화 했을 때 PBI 가 성능에 좋은 영향을 주는 것을 확

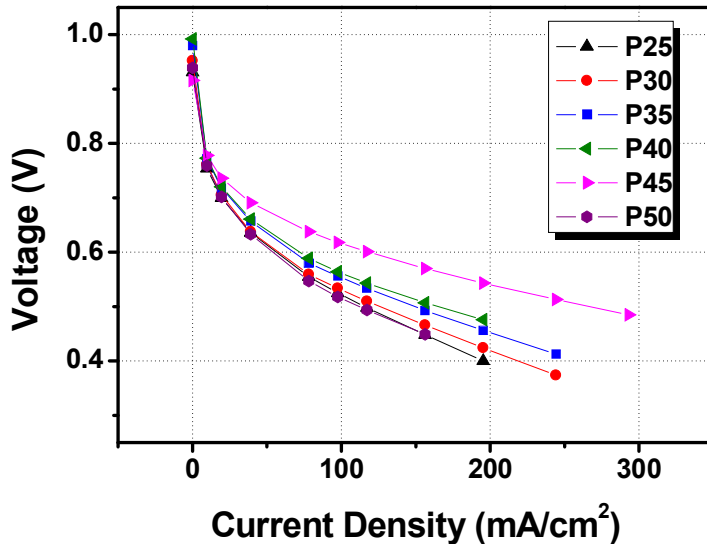


그림 3.9. The polarization curves of MEAs with different wt.% in the electrode. A number preceded by P refers to the wt.% of PTFE in the electrode. Test conditions: 150 °C; non-humidified; ambient pressure; flow rate of H₂ 100 sccm and air 300 sccm.

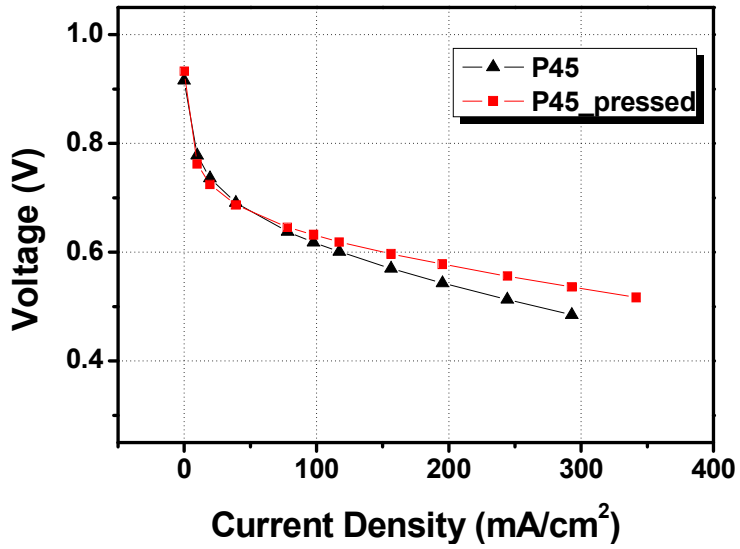


그림 3.10. Polarization curves of MEAs prepared with and without a hot pressing method. PTFE content: 45wt.% in the electrode. Test conditions: 150 °C; non-humidified; ambient pressure; flow rate of H₂ 100 sccm and air 300 sccm.

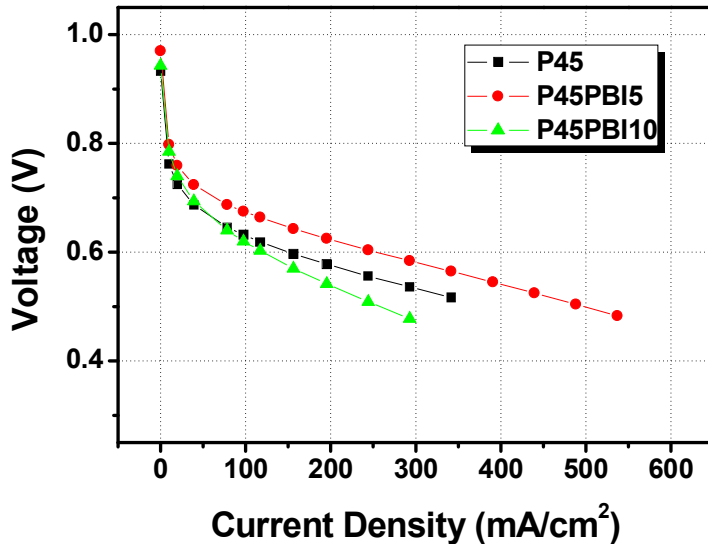


그림 3.11. Polarization curves of MEAs with 5 wt.% or 10 wt.% *m*-PBI and without *m*-PBI in electrodes. Numbers followed by P and PBI are the wt.% of PTFE and *m*-PBI, respectively, in the electrode. Test conditions: 150 °C; non-humidified; ambient pressure; flow rate of H₂ 100 sccm and air 300 sccm.

인할 수 있었다. 즉 전극에 PBI 가 수소이온을 전달하는 데에 좋은 영향을 미치는 것을 알 수 있었고 PBI 가 5 wt.%일 때 가장 좋은 성능을 나타내었다.

3.3.4. 공중합체의 단위 전지 실험

그림 3.12는 앞서 제조한 전극을 사용하여 막에 따른 성능의 영향을 비교한 것이다. 각각의 단위전지 실험의 성능은 표3.2에 요약하였다. 0.6 V에서 PBI가 253 mA/cm²로 PBO 공중합체 보다는 좋은 성능을 나타내었지만 (PBI-co-PBO1: 210 mA/cm², PBI-co-PBO2: 220 mA/cm²) 인산의 도핑량에 따른 수소 이온 전도도 차이에 비하면 그 성능 격차가 많이 줄어든 것을 알 수 있다. 공중합체가 PBI에 비해서 기계적 강도가 우수한 것을 가정 한다면 (PBI-co-PBO1: 1.7배, PBI-co-PBO2: 2배) PBO 공중합체가 고온용 연료전지의 전해질막으로 사용되기에 좀 더 적합한 물질이 될 수 있다고 판단하고 있다.

3.3.5. 20 W급 스택의 장기 운전 성능

앞서 제조한 전극을 이용하여 20 W 급 스택을 제조 하였다 (그림 3.13). 그림 3.14 (a)는 5 A 에서 시간에 따른 스택의 성능을 나타낸 것이다. 1200 시간이 넘도록 스택의 성능에는 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다. 처음, 600 시간, 1200 시간에서 측정한 polarization curves

☒ 3.2. Single cell performance of PBI, PBI-*co*-PBO1 and 2 membranes.

Membranes	OCV (V)	@ 0.6 V (mA cm ⁻²)	@0.5 V (mA cm ⁻²)
PBI	0.970	253	498
PBI- <i>co</i> -PBO1 (0.9:0.1)	0.973	210	463
PBI- <i>co</i> -PBO2 (0.9:0.1)	0.979	220	478

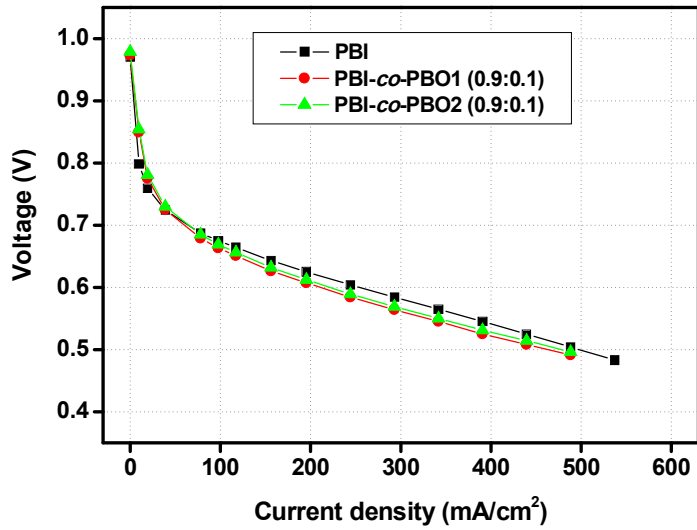


그림 3.12. The polarization curves of PBI and PBI-co-PBO1 and 2. Test conditions: 150 °C; non-humidified; ambient pressure; flow rate of H₂ 100 sccm and air 300 sccm.

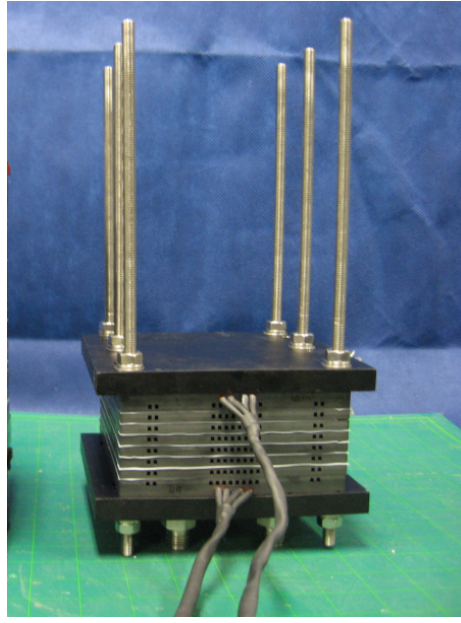
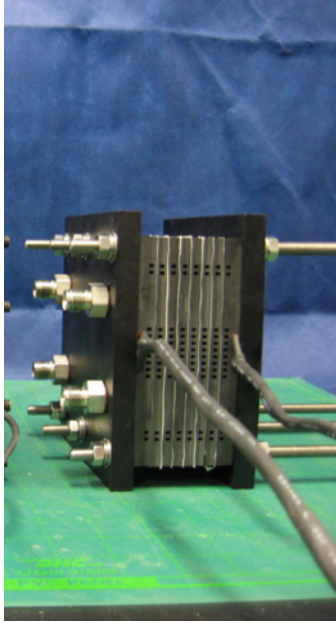


그림 3.13. 20 W class HTFC. Active area of MEA: 25cm²; 7 cell stack.

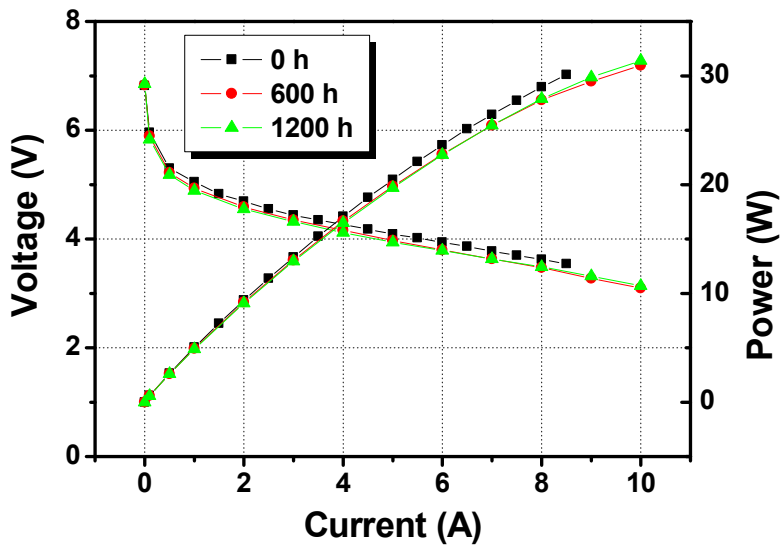
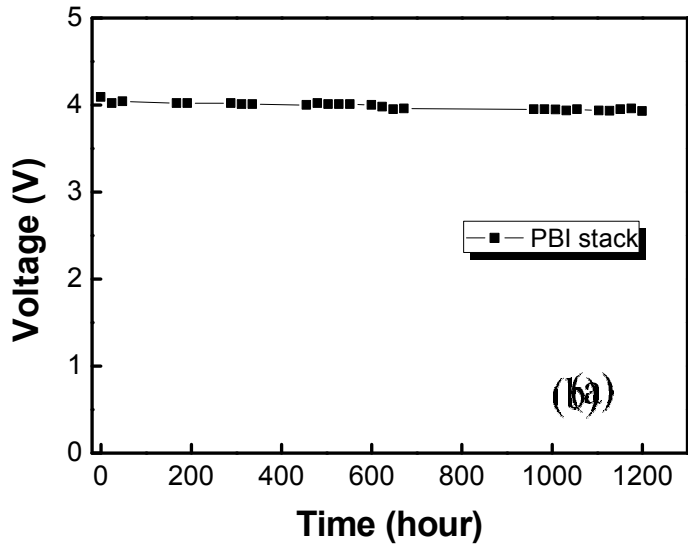


그림 3.14. Cell performance of 20 W class HTPEFC at 150 °C under non-humidified and ambient pressure. (a) Constant current operation at 5 A with 750 sccm of H₂ and 2500 sccm of air; (b) polarization curves of initial, 600, 1200 h operation.

를 나타낸 그림 4.14 (b)를 봐도 스택의 성능에 큰 손상이 없는 것을 알 수 있다.모두 7개의 각각의 단위 전지의 성능은 그림 4.15에 나타내었다. 처음 7개의 단위 전지의 성능의 차는 63 mA/cm^2 로 나타났는데 놀랍게도 시간이 지나면 지날수록 단위 전지의 성능 차이는 점점 줄어드는 것을 알 수 있었다. 즉 600 시간에서는 성능의 차가 35 mA/cm^2 , 1200 시간에서는 26 mA/cm^2 로 줄어 든 것으로 측정 되었다. 아직까지 이러한 성능차 감소의 이유가 명확하게 밝혀지지 않았으나 시간이 지날 수록 각각의 단위 전지에서 인산의 분포가 고르게 되면서 생긴 현상이 원인이라고 생각하고 있다. 즉 인산의 함량이 많은 막은 시간이 지날 수록 인산이 많이 빠져나가고 인산의 함량이 적었던 막은 상대적으로 덜 빠져 나가면서 각각의 막의 도핑률이 비슷해 졌을 가능성이 존재한다.

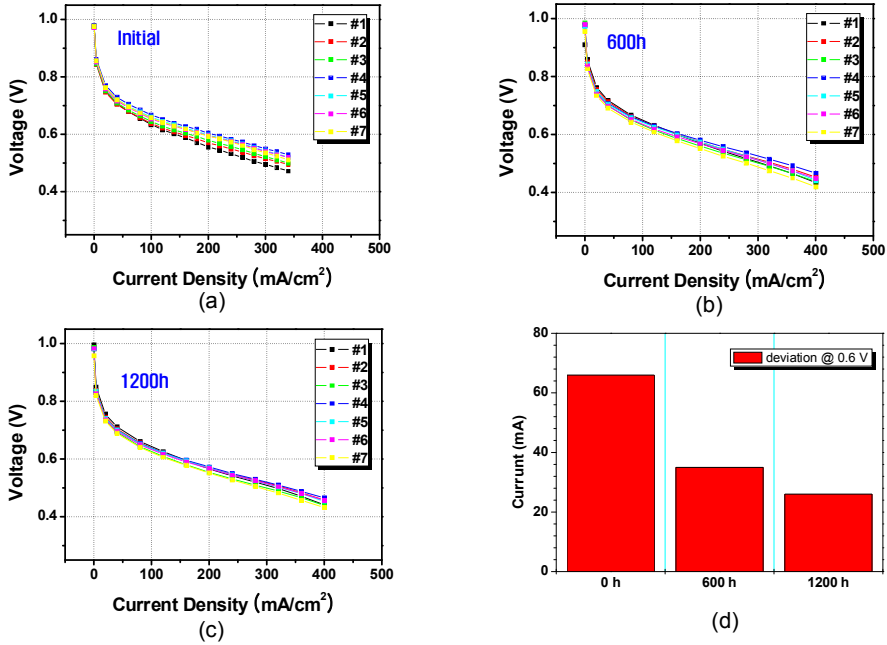


그림 3.15. Cell performance of 7 cells of a 20 W class HTPEFC at 150 °C under non-humidified and ambient pressure as a function of time at 5 A with 750 sccm of H₂ and 2500 sccm of air. (a) Initial; (b) 600 h operation; (c) 1200 h operation (d) Current difference between the best and the worst cell of the stack at 0.6 V in initial, 600 and 1200 h operations.

4. 결론

본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지용 탄화수소계 고분자 전해질을 합성하고 이를 연료전지에 응용 평가하였다. 고분자 막은 블렌딩 방법과 공중합체 합성을 통해서 제조 하였다.

술폰화도가 각기 다른 PES 블렌딩을 통해서 기계적 화학적으로 더욱 안정되고 적절한 수소 이온 전도도를 갖는 고분자 막을 합성 하였다. TEM 을 통해서 블렌드 막이 친수성/소수성 상분리가 본래의 고분자 보다 더 잘 일어난 것을 알 수 있었으며 TGA 를 통해 블렌드막이 물을 잘 잡고 있는 성질이 있음을 알 수 있었다. USANS 와 SANS 를 통해 블렌드막이 나노 스케일과 마이크로 스케일에서 본래의 고분자와는 다른 확연히 다른 성질을 확인 할 수 있었다. 나노 스케일에서는 물과 수소 이온이 이동하는 경로가 잘 구분 되어 있으며 또한 서로 잘 연결되어 있다는 것과 마이크로 스케일에서 기존 고분자에서는 보이지 않은 이질성 (heterogeneity)를 보였다는 점이다. 이 두 가지 이유로 인해 블렌드 막이 전도도와 내구성이 개선 된 것으로 유추해 볼 수 있다. 이러한 성질이 단위전지 포텐셜 사이클 운전에서 가장 뛰어난 내구성을 (48000 cycle)을 나타낸 것으로 판단 할 수 있다.

고분자 막 합성의 편의성과 높은 내구성, 그리고 우수한 성능은 PES 블렌드 막이 고분자 전해질 연료전지용 전해질 막으로 적용 가능성이 높음을 시사하고 있다.

고온용 고분자 전해질 연료전지를 위해 공중합 반응을 통한 인산이 도핑된 PBI 유도체의 합성이 성공적으로 이루어 졌다. *in-situ* 방법에 의해서 PBI-co-PBO 또는 PBI-co-PBT 고분자 막이 성공적으로 제작 되었으며 PBO 나 PBT 함량이 높아질 수록 기계적 강도는 높아 졌으나 인산 도핑률이나 수소 이온 전도도는 낮아졌다. 합성된 막을 고온용 고분자 전해질 연료전지에 적용하기 위해 MEA 최적화 실험을 진행하였다. MEA 에 막 보호용 서브 가스켓을 첨가하고 hot press 와 전극에 *m*-PBI 를 섞는 것이 연료전지 성능을 증가 시켰으며 이렇게 최적화 된 MEA 제조 방식으로 PBI 유도체들을 평가 하였다. 단위전지 실험에서 PBI 유도체들은 PBI 와 거의 유사한 성능을 나타내었다. 그 후 7 장의 MEA 로 스택을 만들어 20 W 급의 연료전지를 운전 하였으며 정전류 운전에서 1200 시간까지 성능의 큰 변화 없음을 확인 하였다. PBI 유도체들이 PBI 보다 우수한 기계적 성질을 갖고 있고 수소 이온 전도도와 연료전지 성능에서는 큰 차이가 없는 것을 중점에 두면 이것들을 고온용 고분자 전해질 연료전지에 전해질 막으로 적용 가능 하다는 것을 알 수 있다.

5. 참고문헌

- [1] 이창현, 홍연택, 이재홍, 박호범, 한동완, 이영무, 연료전지용 고분자 전해질막의 최근 개발동향, *Polyme Science and Technology*, 15 (2004) 578-597.
- [2] 고주환, 박정태, 김종학, 차세대 에너지 소자용 고분자 전해질, *Polymer Science and Technology*, 19 (2008) 204-211.
- [3] C.H. Park, C.H. Lee, M.D. Guiver, Y.M. Lee, Sulfonated hydrocarbon membranes for medium-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs), *Progress in Polymer Science*, 36 (2011) 1443-1498.
- [4] M.A. Hickner, H. Ghassemi, Y.S. Kim, B.R. Einslaand, J.E. McGrath, Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs), *Chemical Reviews*, 104 (2004) 4587-4612.
- [5] J.M. Serpico, S.G. Ehrenberg, J.J. Fontanella, X. Jiao, D. Perahia, K.A. McGrady, E.H. Sanders, G.E. Kellogg, G.E. Wnek, Transport and Structural Studies of Sulfonated Styrene-Ethylene Copolymer Membranes, *Macromolecules*, 35 (2002) 5916-5921.

- [6] J. Kim, B. Kim, B. Jung, Proton conductivities and methanol permeabilities of membranes made from partially sulfonated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene copolymers, *Journal of Membrane Science*, 207 (2002) 129-137.
- [7] C. Genies, R. Mercier, B. Silliona, N. Cornet, G. Gebel, M. Pineri, Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes, *Polymer*, 42 (2001) 359–373.
- [8] T. Kobayashi, M. Rikukawa, K.S.N. Ogata, Proton-conducting polymers derived from poly(ether-etherketone) and poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene), *Solid State Ionics*, 106 (1998) 219–225.
- [9] Q. Guo, P.N. Pintauro, H. Tang, S. O'Connor, Sulfonated and crosslinked polyphosphazene-based proton-exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 154 (1999) 175-181.
- [10] R. Wycisk, P.N. Pintauro, W. Wang, S. O'Connor, Polyphosphazene Membranes. 1. Solid-state Photocrosslinking of Poly[(4-ethylphenoxy)-(phenoxy)phosphazene], *Journal of Applied Polymer Science*, 59 (1996) 1607-1617.
- [11] M.-S. Kang, Y.-J. Choi, I.-J. Choi, T.-H. Yoon, S.-H. Moon, Electrochemical characterization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) (S-

PES) cation-exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 216 (2003) 39-53.

[12] F. Wang, M. Hickner, Y.S. Kim, T.A. Zawodzinski, J.E. McGrath, Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 197 (2002) 231–242.

[13] F. Wang, M. Hickner, Q. Ji, W. Harrison, J. Mechem, T.A. Zawodzinski, J.E. McGrath, Synthesis of highly sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers via direct polymerization, *Macromolecular Symposia*, 175 (2001) 387-395.

[14] Y.A. Elabd, M.A. Hickner, Block Copolymers for Fuel Cells, *Macromolecules*, 44 (2011) 1-11.

[15] H. Ghassemi, J.E. McGrath, T.A. Zawodzinski, Multiblock sulfonated–fluorinated poly(arylene ether)s for a proton exchange membrane fuel cell, *Polymer*, 47 (2006) 4132-4139.

[16] K. Matsumoto, T. Higashihara, M. Ueda, Locally and Densely Sulfonated Poly(ether sulfone)s as Proton Exchange Membrane, *Macromolecules*, 42 (2009) 1161-1166.

- [17] K. Matsumoto, T. Higashihara, M. Ueda, Locally sulfonated poly(ether sulfone)s with highly sulfonated units as proton exchange membrane, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47 (2009) 3444-3453.
- [18] B.G. Kim, H.-J. Kim, J.H. Jang, E.A. Cho, D. Henkensmeier, S.-K. Kim, I.-H. Oh, S.-A. Hong, T.-H. Lim, Crosslinked monosulfonated poly(arylene ether) using cyclodimerization of trifluorovinyl ether groups for fuel cell applications, *Polymer International*, 60 (2011) 685-691.
- [19] S. Swier, M.T. Shaw, R.A. Weiss, Morphology control of sulfonated poly(ether ketone ketone) poly(ether imide) blends and their use in proton-exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 270 (2006) 22-31.
- [20] S. Swier, V. Ramani, J. Fenton, H. Kunz, M. Shaw, R. Weiss, Polymer blends based on sulfonated poly(ether ketone ketone) and poly(ether sulfone) as proton exchange membranes for fuel cells, *Journal of Membrane Science*, (2005).
- [21] Y.L. Ma, J.S. Wainright, M.H. Litt, R.F. Savinell, Conductivity of PBI Membranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004) A8.
- [22] L. Xiao, H. Zhang, E. Scanlon, L.S. Ramanathan, E.-W. Choe, D. Rogers, T. Apple, B.C. Benicewicz, High-Temperature Polybenzimidazole Fuel Cell

Membranes via a Sol-Gel Process, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 5328-5333.

[23] J.W. Lee, D.Y. Lee, H.-J. Kim, S.Y. Nam, J.J. Choi, J.-Y. Kim, J.H. Jang, E. Cho, S.-K. Kim, S.-A. Hong, Synthesis and characterization of acid-doped polybenzimidazole membranes by sol-gel and post-membrane casting method, *Journal of Membrane Science*, 357 (2010) 130-133.

[24] L. Qingfeng, H.A. Hjuler, N.J. Bjerrum, Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes: Physicochemical characterization and fuel cell application, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 (2001) 773-779.

[25] R.F. Savinell, J.S. Wainright, M.H. Litt, *Proc. Electrochem. Soc.*, 98-27 (1998) 81.

[26] P. Krishnan, J.-S. Park, C.-S. Kim, Preparation of proton-conducting sulfonated poly(ether ether ketone)/boron phosphate composite membranes by an in situ sol-gel process, *Journal of Membrane Science*, 279 (2006) 220-229.

[27] H.-J. Lee, J. Choi, J.Y. Han, H.-J. Kim, Y.-E. Sung, H. Kim, D. Henkensmeier, E. Ae Cho, J.H. Jang, S.J. Yoo, Synthesis and characterization of poly(benzimidazolium) membranes for anion exchange membrane fuel cells, *Polymer Bulletin*, 70 (2013) 2619-2631.

- [28] S.R. Kline, Reduction and analysis of SANS and USANS data using IGOR Pro, *Journal of Applied Crystallography*, 39 (2006) 895-900.
- [29] N.N. Krishnan, H.-J. Lee, H.-J. Kim, J.-Y. Kim, I. Hwang, J.H. Jang, E.A. Cho, S.-K. Kim, D. Henkensmeier, S.-A. Hong, T.-H. Lim, Sulfonated poly(ether sulfone)/sulfonated polybenzimidazole blend membrane for fuel cell applications, *European Polymer Journal*, 46 (2010) 1633-1641.
- [30] Y.Y. Jo, E.A. Cho, J.H. Kim, T.-H. Lim, I.-H. Oh, J.H. Jang, H.-J. Kim, Effects of a hydrogen and air supply procedure on the performance degradation of PEMFCs, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 13118-13124.
- [31] K. Miyatake, H. Zhou, H. Uchida, M. Watanabe, Highly proton conductive polyimide electrolytes containing fluorenyl groups. Supplementary information (ESI) available: experimental section. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b2/b210296j>, *Chemical Communications*, (2003) 368-369.
- [32] M.K. Mistry, N.R. Choudhury, N.K. Dutta, R. Knott, Z. Shi, S. Holdcroft, Novel organic-inorganic hybrids with increased water retention for elevated temperature proton exchange membrane application, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 6857–6870.

- [33] V.A. Sethuraman, J.W. Weidner, A.T. Haug, L.V. Protsailo, Durability of Perfluorosulfonic Acid and Hydrocarbon Membranes: Effect of Humidity and Temperature, *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (2008) B119.
- [34] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi, Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 5746-5753.
- [35] G. Qian, B.C. Benicewicz, Synthesis and characterization of high molecular weight hexafluoroisopropylidene-containing polybenzimidazole for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47 (2009) 4064-4073.
- [36] J.-H. Kim, H.-J. Kim, T.-H. Lim, H.-I. Lee, Dependence of the performance of a high-temperature polymer electrolyte fuel cell on phosphoric acid-doped polybenzimidazole ionomer content in cathode catalyst layer, *Journal of Power Sources*, 170 (2007) 275-280.
- [37] H.-J. Kim, S.J. An, J.-Y. Kim, J.K. Moon, S.Y. Cho, Y.C. Eun, H.-K. Yoon, Y. Park, H.-J. Kweon, E.-M. Shin, Polybenzimidazoles for High Temperature Fuel Cell Applications, *Macromolecular Rapid Communications*, 25 (2004) 1410-1413.
- [38] J. Lobato, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, J.J. Linares, F.J. Pinar, Study of

the influence of the amount of PBI-H₃PO₄ in the catalytic layer of a high temperature PEMFC, International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 1347-1355.

Abstracts

Synthesis and characterization of poly(ether sulfone) (PES) and polybenzimidazole (PBI) derivatives for polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs)

Hye-Jin Lee

School of Chemical and Biological Engineering

The Graduate School

Seoul National University

In this paper, synthesis and characterization of hydrocarbon polymer electrolytes for polymer electrolyte membrane fuel cell were investigated.

Firstly, for low temperature polymer electrolyte membrane fuel cell, the sulfonated polymers' morphological and electrochemical properties were investigated. Sulfonated poly(ether sulfone)s (PESs) with different degree of sulfonation were selected for blending materials. Blend membrane's long-term durable properties for fuel cell application were improved compared to pristine sulfonated polymers

that have one sulfonation degree. Thermalgravimetric analysis (TGA), transmission electron microscopy (TEM), ultra small angle neutron scattering (USANS) and small angle neutron scattering (SANS) were used for investigation of membrane morphology from nano to micro scale. Also, fuel cell potential cycling tests were used for the durability of the membranes. The long-term stability of the blend membrane is quite related to its morphology which is confirmed by the analysis of USANS and SANS. The blend membrane consists of the better-defined interconnected nano sized ionic phases with the high specific surface area that enhances proton conductivity and water flow. The micro heterogeneous domain was also observed only in the blend, which can be a structural factor to improve the mechanical stability (or durability).

Secondly, for high temperature polymer electrolyte membrane, poly(benzimidazole-*co*-benzoxazole)s (PBI-*co*-PBO) are synthesized by polycondensation reaction with 3,3'-diaminobenzidine, terephthalic acid and 3,3'-dihydroxybenzidine or 4,6-diaminoresorcinol in polyphosphoric acid (PPA) and 3,3'-diaminobenzidine, terephthalic acid and 2,5-diamino-1,4-benzenedithiol in PPA are used for poly(benzimidazole-*co*-benzothiazole)s (PBI-*co*-PBT). All polymer membranes are prepared by the direct casting method (*in-situ* fabrication). The introduction of benzoxazole units (BO units) or benzothiazole into a polymer backbone lowers the basic property and

H₃PO₄ doping level of the copolymer membranes, resulting in the improvement of mechanical strength. The proton conductivity of H₃PO₄ doped PBI-*co*-PBO membranes decrease as a result of adding amounts of BO units. The maximum tensile strength reaches 4.1 MPa with a 10% molar ratio of BO units in the copolymer. To find the optimum PTFE content for the catalyst layer, the PTFE ratio in the electrodes was varied from 25 to 50 wt.%. To improve the performance of the electrodes, PBI was added to the catalyst layer. This MEA consisted of 8 layers (1 phosphoric acid-doped PBI membrane, 2 electrodes, 1 sub-gasket, 2 gas diffusion media, 2 gas sealing gaskets). The sub-gasket mitigated the destruction of a highly acid-doped PBI membrane and provided long-term durability to the fuel cell. As a result, the H₃PO₄ doped PBI-*co*-PBO membranes could be utilized as alternative proton exchange membranes in high temperature polymer electrolyte fuel cells.

Keywords: sulfonated polymer electrolyte membrane; proton exchange membrane fuel cell. blend membrane; ionic channel; specific surface area; macro heterogeneity; high-temperature polymer electrolyte fuel cell; membrane electrode assembly;

polybenzimidazole; poly(benzimidazole-*co*-benzoxazole);
poly(benzimidazole-*co*-benzothiazole)

Student number: 2009-30945

