

고분자 전해질 막 연료전지용 Polybenzimidazole의 축합중합 Condensation Polymerization of Polybenzimidazole for the Proton Exchange Membranes in Fuel Cell

*정은아¹, #이인자², 윤소남¹, 서정균¹
*E. A. Jung¹, #I. J. Lee(lij@dongguk.ac.kr)², S. N. Yun¹, J. k. Seo¹
¹ 한국기계연구원 에너지기계연구소, ² 동국대학교 나노소재화학과

Key words : Condensation Polymerization, Polybenzimidazole, Proton Exchange Membrane, Fuel Cell

1. 서론

산업기술이 발달하고 화석연료의 사용이 증가하면서 지구온난화와 같은 환경오염 문제가 심각해짐에 따라 SOx, NOx 등 환경부화물질을 거의 배출하지 않는 청정 고효율 발전장치가 요구되고 있으며, 최근 화석 연료 사용에 대두되는 환경 문제의 해결방안으로 연료전지가 부상하고 있다. 연료전지는 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환하는데 연료극(anode)에서는 수소 또는 메탄올의 산화반응이, 산소극(cathode)에서는 산소의 환원반응이 일어난다. 모든 연료전지의 기본 구조는 촉매를 담지한 연료극, 산소극 그리고 두 전극 사이에 전해질 막을 넣고 제조된 막-전극접합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)이고, 전극을 외부회로와 연결하여 사용한다. MEA에서 전해질 막은 촉매 작용에 따라 연료극 쪽에서 발생한 수소 이온을 산소극까지 이동시키는 역할과, 연료가 공기와 직접 섞이지 않도록 격막 역할을 담당한다. 아래의 그림은 연료전지 Cell의 구조이다.

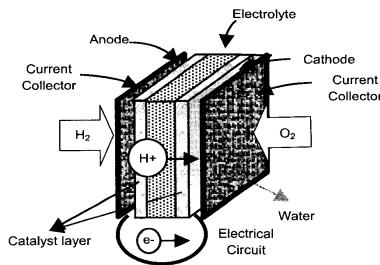


Fig. 1 Cell of PEMFC

연료전지는 사용하는 전해질 재료에 따라 또는 운전 온도에 따라서 분류가 되며, 종류로는 알칼리형 연료전지(AFC), 고분자 전해질막 연료전지(PEMFC), 인산형 연료전지(PAFC), 용융 탄산염형 연료전지(MCFC), 고체산화물형 연료전지(SOFC) 등이 있는데, 이 중에서 고분자 전해질막 연료전지는 다른 연료전지에 비해 작동온도가 낮으며, 전류밀도와 출력밀도가 다른 형태의 연료전지 보다 크고 시동시간이 짧은 동시에 부하변화에 대한 응답특성이 빠르게 나타나며, 재료의 제작이 간단하기 때문에 많은 연구가 이루어지고 있다. 연료전지의 핵심 재료인 전해질 막은 오래 전부터 연구되었으며, 지금까지도 성능향상에 대한 연구가 이루어지고 있으며, 전해질 막은 이온교환능력이 좋아야 하고, 화학적 안정성과 연료와 산소의 분리능력이 좋아야 한다. 왜냐하면 전해질 막은 연료전지의 전체적인 성능 및 효율을 크게 좌우하기 때문이다.

본 연구에서는 고분자 전해질막 연료전지의 효율향상을 목적으로 Polybenzimidazole에 대한 합성 연구를 수행하였다.

2. Polybenzimidazole의 합성

본 연구에서의 합성과정은 축합 중합이며, 합성조건의 향상을 위해서 물리적 인자인 반응온도와 시간에 대한 영향이 논의되었으며, 선행연구 결과와 실험을 통하여 최적의 온도 및 시간을 도출하였다.

반응을 진행하기 위해서는 적절한 온도가 필요로 한다. 왜냐하면 반응의 Solvent 역할을 하는 Polyphosphoric acid는 실온에서는 고점도성을 가지고 있기 때문에 다른 시료를 용해시키려면 온도를 높여서 점성을 낮추어야 한다. 또한 반응과정에서의 질소는 매우 중요한 역할을 한다. 이 반응은 산소에 매우 민감한 반응이기 때문에 산소의 접촉을 차단해야만 부반응이 일어나는 것을 막을 수 있다.

3,3'-4,4'- Tetraaminobiphenyl은 Tokyo Chemical Industry Co.에서 구입하여 건조하여 사용하였으며, Isophthalic acid는 Aldrich에서 구입하여 사용하였다. Polyphosphoric acid는 SAMCHUN에서 구입하여 사용하였다.

먼저 3,3'-4,4'- Tetraaminobiphenyl 과 Isophthalic acid를 1:1의 Mole 비율로 투입한다. 그리고 Polyphosphoric acid를 삼구 둥근 플라스크에 넣고, 기계적인 교반을 가하면서 질소 가스를 충분히 주입한 후, 온도를 190 °C 서서히 올린 후 10 시간 동안 반응시킨다. 반응이 종결되면 질소 치환 하에서 실온까지 냉각한다. 냉각이 되면 고분자의 고유 특성이 생긴 것을 확인할 수 있다. 포화 Sodium carbonate 용액을 제조하여 플라스크 내에 질소 치환 하에서 산소의 접촉을 막아 반응물을 중화시킨다. 이 반응물을 증류수로 수회 세척한다. 진공오븐 100 °C에서 24 시간 동안 건조시킨다. 건조가 끝나면 진한 갈색의 결정형 Product를 얻을 수 있다.

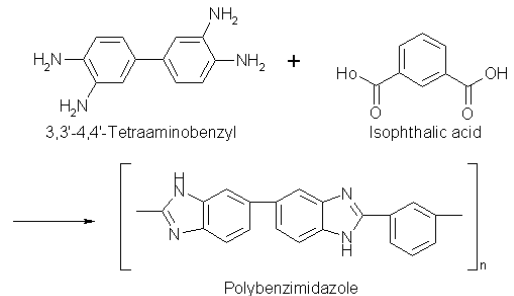


Fig. 2 Chemical structure of Polybenzimidazole synthesis

3. 결과 및 고찰

합성의 확인은 FT-IR Spectrum와 ¹H-NMR Spectrum을 통하여 이루어졌다..

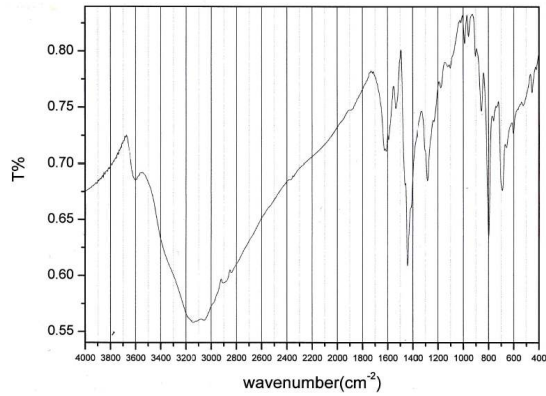


Fig. 3 FT-IR Spectrum of Polybenzimidazole

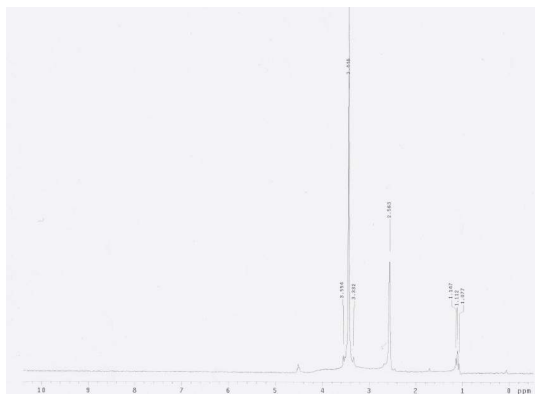


Fig. 4 ¹H-NMR Spectrum of Polybenzimidazole

참고문헌

1. 이진하, 원종옥, “연료전지용 전해질 막과 고분자의 역할,” Poymer Science and Tecnology, Vol. 14, No. 4, PP.1-13, 2003.
2. 이창현, 홍영택, 이재홍, 박호범, 한동완, 이영무, “연료전지용 고분자 전해질 막의 최근 개발동향,” Poymer Science and Tecnology, Vol. 15, No. 5, PP. 1-20, 2004.
3. Ronghuan, He., Qingfeng, Li., Anders Bach., Jens Oluf, Jensen., Niels J, Bjerrum., “Physicochemical properties of phosphoric acide doped polybenzimidazole membranes for fuel cell,” jounal of membrane science, Vol. 277, PP. 38-45, 2006

Fig. 3의 FT-IR Spectrum에서 작용기 N-H는 3195 cm^{-1} , 작용기 C-H는 3075 cm^{-1} , C=C와 C=N은 1630 cm^{-1} , Benzimidazole은 $1400 \sim 1600\text{ cm}^{-1}$, Imidazole은 1289 cm^{-1} 으로 합성이 되었음을 확인하였다.

Fig. 4의 ¹H-NMR Spectrum에서는 2 - 4 ppm의 Peak로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지의 성능 및 효율을 향상시킬 목적으로 핵심요소인 Polybenzimidazole의 합성 과정을 연구하였는데, 실험을 통하여 연구과정에서 이루어지는 목적을 달성할 수 있었다. 본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) Polybenzimidazole의 합성과정에서 반응시료를 모두 혼합한다. 그리고 질소 치환 하에서는 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 10시간 동안 반응시켰을 때가 합성과정의 최적 조건임을 확인하였다.
- 2) 반응을 종결하고 부반응을 막기 위해서 온도를 실온까지 내리고, polybenzimidazole의 고점도성이 관찰되어야만 고분자의 합성이 완료된다는 것을 실험적으로 확인하였다.
- 3) 회수과정에서 반응물을 중화하기 위해서 Sodium carbonate 포화용액을 사용하며, 중화과정에서 중화열로 산소와 반응물의 부 반응이 일어날 수 있기 때문에 회수과정에서도 플라스크 내에 질소 가스를 주입해야 함을 확인하였다.
- 4) Polybenzimidazole은 중합과정에서 부산물로 물이 빠져나가면서 진행되는 축합 중합 과정이 최적의 조건임을 확인할 수 있었다.