

# 직접메탄올 연료전지용 술폰화된 6원환 폴리이미드의 합성 및 물성

## Synthesis and Properties of Sulfonated 6-Membered Ring Polyimides for Direct Methanol Fuel Cell

홍영택, 이재홍

한국화학연구원, 고분자 나노소재연구팀

### 1. 서론

직접메탄올 연료전지(DMFC)는 메탄올을 연료로 사용하여 개질장치 없이 연료전극에 메탄올을 흘려 산화시킴으로서 전기를 발생시키는 간단하고 이상적인 연료전지 시스템으로 기대가 높지만 메탄올 크로스오버, 다량의 백금촉매의 사용 및 저출력 밀도 등의 해결해야 할 문제점들이 많이 있으나 상온에서 작동이 가능하고 액체인 메탄올을 바로 사용할 수 있어 부피를 크게 줄일 수 있으며 시스템의 간소화와 부하응답성이 향상될 수 있는 장점이 있다. 또한 기존의 2차전지보다 에너지 밀도가 높아 높은 경제성을 가지고 있어 유럽, 일본 및 미국 등을 중심으로 DMFC에 큰 매력을 가지고 활발한 연구경쟁을 벌이고 있다. DMFC 핵심 소재중의 하나인 수소 이온 교환막 (proton exchange membrane, PEM)으로 가장 널리 이용되는 과불소계 막으로는 Dupont사의 Nafion 등이 이온전도도가 우수하고 화학적 안정성, 내산화성 및 기계적물성이 우수하여 많이 이용되고 있으나 높은 가격과 제조 시 발생하는 독성 물질로 인한 환경오염, DMFC로 적용 시 높은 메탄올 투과도등의 단점을 가지고 있다 [1].

이와 같은 연료전지의 상용화를 위한 노력의 일환으로 많은 연구자들은 저가이며 우수한 이온전도성, 열적특성 및 낮은 메탄올 투과도를 갖는 PEM 개발하기 위하여 많은 노력을 기울이고 있다. 특히 과거 수년간 여러 종류의 방향족 주쇄를 갖는 고분자에 대한 연구가 진행되었는데 최근 불소계 고분자에 상응하는 화학적, 기계적 안정성으로 인해 과불소화막을 대체 할 수 있는 탄화수소계 고분자가 주목을 받고 있으며 대표적인 예로 술폰화된 폴리에테르에테르케톤(PEEK), 폴리아릴렌에테르술폰(PAES), 폴리벤즈이미다졸(PBI), 폴리벤조옥사졸(PBO), 폴리이미드(PI) 등이다 [2-3].

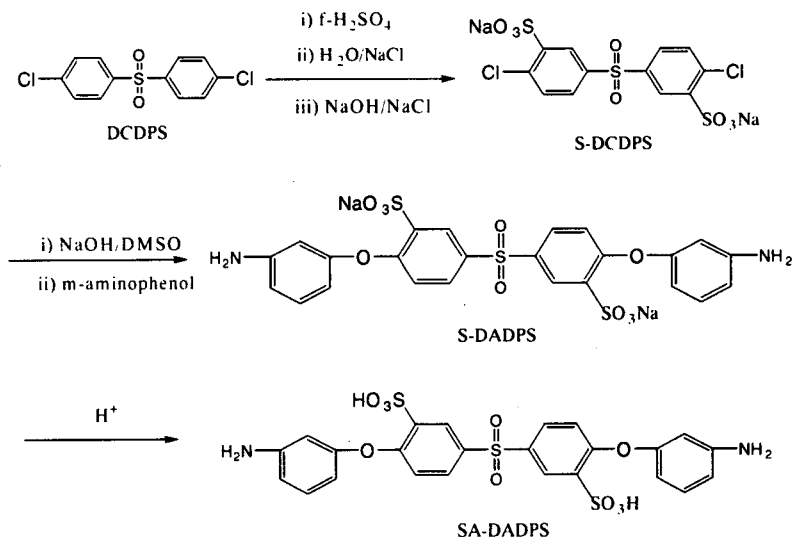
본 연구에서는 저가의 4,4'-dichloro diphenyl sulfone (DCDPS)을 기반으로 한 신규 술폰화 디아민 단량체과 술폰화되지 않은 방향족 디아민을 bis (naphthalic anhydride)과 고온 축중합법 (one-pot high temperature polycondensation) 에 의하여 6원환 구조를 갖으며 술폰화도가 조절된 폴리이미드를 제조하여 분자 구조의 확인과 연료전지용 PEM의 물성을 조사하였다.

### 2. 실험

#### a. 단량체 제조

설계된 신규 디아민 단량체는 다음 Scheme 1에 따라 제조하였다. Sodium 3,3'-disulfonate-4,4'-dichlorodiphenylsulfone (S-DCDPS)는 기 발표된 논문 [4-5]에 따라 제조하였다. Sodium 3,3'-disulfonate-bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl sulfone) (S-DADPS) 의 제조방법은 다음과 같다 : 3구 플라스크에 21.8g의 amino phenol 과 8g의 NaOH, 300mL의 DMSO 및

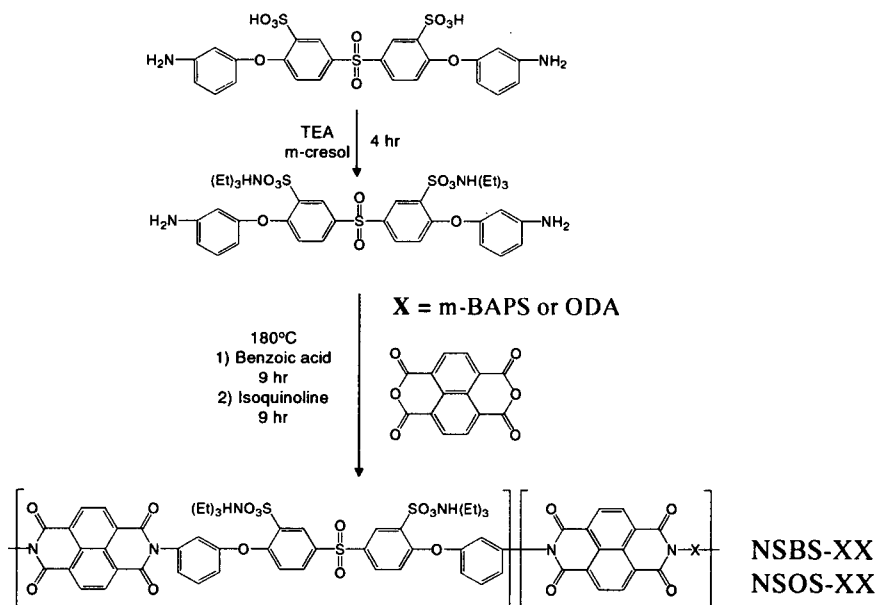
130mL의 toluene 을 첨가하여 160°C 까지 승온하는 동안 생성된 물은 공비혼합물로 제거하였다. 실온으로 냉각한 뒤 47.4g의 S-DCDPS를 첨가하고 170°C 에서 24시간 반응시킨 후 IPA에 침전시켰다. 이어서 침전물을 여과, 세척한 뒤 진공오븐에서 건조시키고 에탄올/물 용매에서 재결정하여 순수한 S-DADPS를 얻었고 d-HCl 을 사용하여 3,3'-disulfonic acid-bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfone (SA-DADPS)을 얻었다. 이들의 구조는 <sup>1</sup>H- <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR 및 MASS spectrum으로 확인하였다.



Scheme 1. 단량체의 합성

#### b. 중합체 제조

대표적인 술폰화된 폴리이미드는 다음 scheme 2에 따라 제조하였으며 제조방법은 다음과 같다 : Dean-Stark trap, mechanical stirrer 및 질소 투입장치가 부착된 3구 플라스크에 9.0 mmol의 SA-DADPS, 80g의 m-cresol, 21.6 mmol의 triethylamine (TEA)을 첨가하고 상온에서 약 4시간동안 교반하여 술폰화된 디아민을 완전히 용해시켰다. 이어서 15mmol의 NDA, 6.0mmol의 unsulfonated aromatic diamine, 30mL의 benzoic acid을 첨가하여 80°C에서 4시간 180°C에서 9시간동안 교반하였다. 이어서 30mmol의 benzoic acid를 첨가하고 180°C에서 9시간 더 중합시킨 뒤 냉각하고 IPA에 침전시켰다. 침전된 폴리이미드는 여과하고 메탄올로 여러번 세척한 뒤에 150°C의 감압건조기에서 24시간 건조하여 정제된 폴리이미드를 얻었다. 이들의 구조는 <sup>1</sup>H-NMR 및 FT-IR로 구조를 확인하였고 intrinsic viscosity를 25°C의 NMP에서 Ubbelohde viscometer를 이용하여 측정하였다.



Scheme 2. Sulfonated polyimide 제조

### c. 막 제조

TEA salt 형태의 폴리이미드는 40°C의 NMP에 다시 용해시키고 0.45 $\mu$ m의 PTFE membrane filter를 이용하여 여과한 뒤 깨끗한 유리에 캐스팅하는 방법으로 막을 제조하였다. 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 이용하여 acid 형태로 전환시켰다.

### d. 막의 물 흡수율 및 이온 전도도 측정

산처리 된 막을 증류수로 여러번 세척한 다음 실온에서 비이커에 정제된 증류수에 24시간 동안 침지시키고 꺼내어 표면의 물을 제거하고 무게를 잰다 ( $W_{wet}$ ). 이어서 120°C의 감압건조기에서 24시간 동안 건조한 후 무게를 잰( $W_{dry}$ ) 다음 아래식에 의하여 흡수율을 계산하였다.

$$\text{물 흡수율 (\%)} = (W_{wet} - W_{dry}) / (W_{dry}) \times 100$$

이온 전도도는 기 발표된 문헌 [6]에 따라 측정 셀을 제작하여 Solatron 1260 Impedance/Gain-Phase analyzer을 이용하여 측정하였고 impedance spectrum은 10MHz부터 10Hz 까지 기록되었다.

## 3. 결과 및 고찰

반응성이 낮은 단량체를 산/염기 촉매를 이용한 고온 축중합에 의해 높은 분자량을 갖는 6원환 구조를 갖는 폴리이미드를 합성하였다. 제조된 술폰화된 폴리이미드는 <sup>1</sup>H-NMR 과 FT-IR 에 의하여 구조 확인을 하였다. <sup>1</sup>H-NMR 은 아래 Figure 1에 정리하여 나타내었다. FT-IR 스펙트럼에서 1719cm<sup>-1</sup> (symmetric C=O), 1680cm<sup>-1</sup> (asymmetric C=O), 1345 cm<sup>-1</sup> (C-N stretching)에서 나프탈렌 이미드 흡수밴드 특성 피크를 나타낸다. 술폰산 그룹의 도입은 1030 cm<sup>-1</sup> (symmetric S=O), 1097 cm<sup>-1</sup> (unsymmetric S=O), 1470 cm<sup>-1</sup> (aromatic C=C with

sulfonic acid)에서 각각 확인할 수 있었다. 이들 피이크의 크기는 술폰화도가 증가함에 따라서 증가하였다.

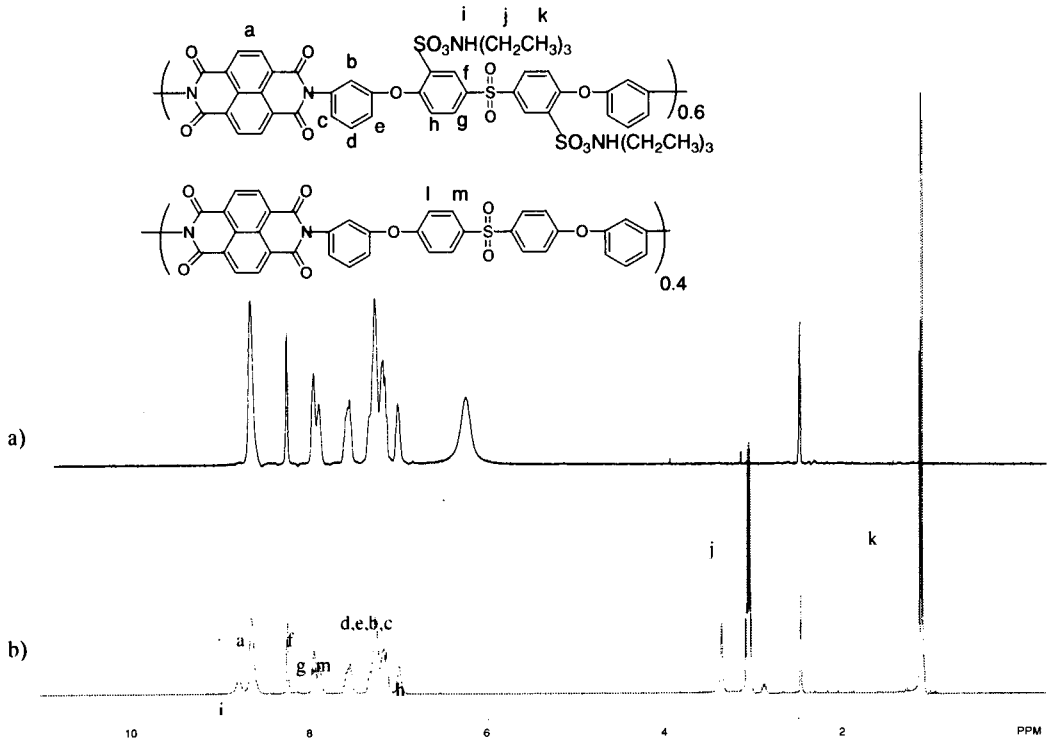


Figure 1.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of sulfonated polyimide copolymers ( $\text{DMSO-d}_6$ )  
 a) NSBH-60, b) NSBS-60

술폰화된 폴리이미드의 물 흡수율 및 이온전도도 측정 결과를 Table 1에 정리하였다. 술폰화도가 증가함에 술폰산 그룹의 강한 친수성으로 인해 물 흡수율이 증가하였는데 특히 70%에서 80%에서 빠르게 증가하였다. 이온교환능력 (IEC)은 계산값과 실험치가 잘 일치하였고 이온 전도도는 70% 이상의 술폰화도에서는 0.09-0.10 S/cm에 이르고 있음을 알 수 있었는데 이것은 Nafion과 비교 시 매우 좋은 이온전도도를 나타내고 있음을 알 수 있다.

Table 1. Water uptake and conductivity of sulfonated polyimides

Polymers	Thickness (mm)	IEC (meq/g)		Water uptake (wt.%)	Conductivity (S/cm)
		Cal.	Exp.		
NSBH-00	0.178	-	-	7.6	-
NSBH-30	0.129	0.86	0.95	11.5	0.008
NSBH-40	0.179	1.12	1.02	29.3	0.027
NSBH-50	0.127	1.36	1.30	38.0	0.041
NSBH-60	0.110	1.59	1.50	52.8	0.054
NSBH-70	0.153	1.82	1.74	65.1	0.088
NSBH-80	0.169	2.03	2.01	91.1	0.116
NSOH-30	0.027	1.09	1.05	21.5	0.027
NSOH-40	0.035	1.36	1.25	32.4	0.035
NSOH-50	0.045	1.58	1.56	43.4	0.045
NSOH-60	0.074	1.80	1.72	57.4	0.074
NSOH-70	0.107	1.98	1.94	70.8	0.107
NSOH-80	0.123	2.14	2.01	101.5	0.123
Nafion 1135	0.112	0.91	-	19.0	0.114

한편 0.5M 메탄올을 이용하여 실온에서 측정된 메탄올 투과도의 측정 결과 및 DMFC 용으로 분극특성을 조사하여 Figure 2에 나타내었다. 여기서 알 수 있듯이 Nafion에 비하여 한 지수 이하로 메탄올 투과도가 감소함을 알 수 있었는데 이것은 DMFC에서 문제가 되는 메탄올 크로스오버를 줄이는데 술폰산 이미드가 매우 효과적 소재임을 알 수 있었다. 또한 DMFC의 성능을 조사하기 위해 0.5M 메탄올을 이용하여 80°C에서 측정된 연료전지 성능을 조사해보면 Nafion과 비교 시 매우 우수한 연료전지 성능을 나타내어 뛰어난 전해질 후보 소재로서 가능성을 보여 주었다.

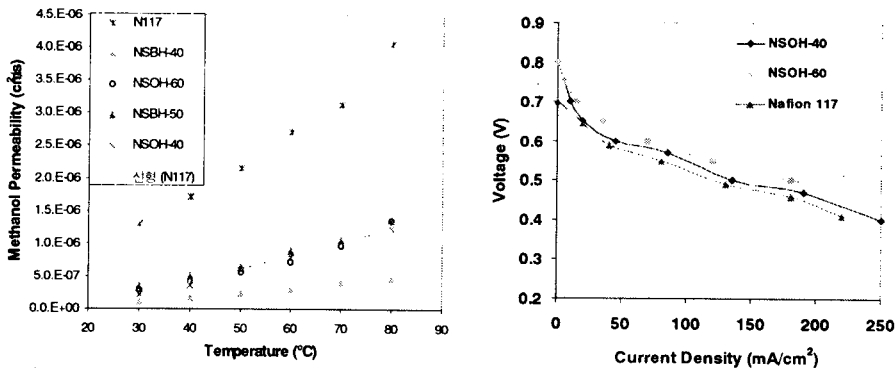


Figure 2. Methanol permeability and fuel cell performance of sulfonated polyimides

#### 4. 결론

새로운 술폰화된 디아민을 설계 및 제조하여 고온 축중합에 의해서 술폰화도가 조절된 고분자량의 술폰화된 폴리이미드를 제조하여 DMFC용 고분자 전해질 막으로서의 특성을 조사하였다. DMAc 및 NMP와 같은 극성 용매에 용해도가 좋아 용액 캐스팅 법에 의해 매우 우수한 기계적, 열적 안정성을 지닌 이온교환막을 제조하였다. 술폰화도가 70%인 경우 상온에서 이온 전도도가 0.09 S/cm ~ 0.10 S/cm 로 Nafion 에 필적할 만한 이온전도도를 나타내었으며 특히 메탄올 투과도가 Nafion 과 비교 시 한 지수 이하로 감소됨을 알 수 있었다. 또한 분극특성을 평가한 결과 우수한 연료전지 성능을 나타내어 전기화학적, 기계적 특성이 우수한 수소이온 교환막 후보 소재로서의 가능성을 확인 할 수 있었다. 현재 고분자 구조와 연관된 연료전지 특성 및 장기 안정성에 대한 연구를 진행 중에 있다.

#### 참고문헌

1. L. Jorissen, V. Gogel, J. Kerres, J. Garche, *J of Power Sources* **105** (2002) 267-273
2. M. Rikukawa, K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.* **25** (2000) 163-1502
3. O. Savadogo, *Electrochem. Process. Techno.* 83-112 (1997)
4. M. Ueda, H. Toyota, T. Ochi, J. Sugiyama, K. Yonetaka, T. Masuko, *J. Polym. Sci., Poly. Chem. Ed.* **31** (1993) 85
5. F. Wang, M. Hickner, Yuseung Kim, T. A. Zawodinski, J. E. McGrath, *J. of Memb. Sci.* **197** (2002) 231-242
6. T. A. Zawodinski et al. *J Phys. Chem.*, **95** (15) (1991) 6040