

알칼리 수전해용 음이온교환막에 관한 연구

최호상*, 유철휘**, 이성운**, 변장섭***, 황갑진**†

*경일대학교 화학공학과, **호서대학교 일반대학원 그린에너지공학과, ***포항공과대학교 나노기술집적센터

Study on Anion Exchange Membrane for the Alkaline Electrolysis

HOSANG CHOI*, CHULHWE RHYU**, SUNGUN LEE**, CHANGSUB BYUN***, GABJIN HWANG**†

*Dep. Chemical Engineering, Kyungil University, Gyeongsan-si 712-701, Korea

**Grad. School, Dep. Green Energy, Hoseo Univ., 165 Sechulri, Baebang-eup, Asan City, Chungnam 336-795, Korea

***National Center for Nanomaterials Technology, Pohang University of Science and Technology, Pohang, Korea

ABSTRACT

The membrane properties (membrane resistance and ion exchange capacity) of the five types of commercial anion exchange membrane, i.e. IOMAC, AHT, APS, AHA, AFN, were evaluated for the application in the alkaline electrolysis. The membrane resistance decreased in the order; in 1M KOH: AHT>IOMAC>AHA>AFN>APS; in 1M NaOH: AHT>IOMAC>AHA>APS>AFN. The ion exchange capacity decreased in the order: AFN>APS>AHT>AHA>IOMAC. The membrane life was determined from the change of membrane resistance in 1M KOH and NaOH with an increase of soaking time in 20 wt% KOH and 30 wt% NaOH solution. AHA membrane had a good membrane life in 20 wt% NaOH with its unchanged membrane resistance. And, AFN and AHA membrane had a good membrane life in 30 wt% NaOH with its unchanged membrane resistance.

KEY WORDS : Hydrogen production(수소제조), Alkaline electrolysis(알칼리 수전해), Membrane(격막), Anion exchange membrane(음이온교환막), Hydrogen(수소)

Nomenclature

R : membrane resistance, $\Omega \cdot \text{cm}^2$

R₁ : resistance with membrane, Ω

R₂ : resistance without membrane, Ω

S : effective membrane area, cm^2

M_{O,HCl} : moles of HCl in flask at the start of titration

M_{E,HCl} : moles of HCl after equilibration

W : wight of dry membrane, g

†Corresponding author : gjhwang@hoseo.edu

[접수일 : 2011.3.28 수정일 : 2011.4.18 게재확정일 : 2011.4.22]

1. 서 론

화석연료 사용에 의한 범지구적인 환경문제와 이를 해결하기 위한 대책의 하나로 청정하고 재생가능한 수소에너지의 개발과 이용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 수소에너지는 청정에너지로서 2차 에너지원이고, 에너지담체로도 사용이 가능하다.

수소에너지는 수소의 제조, 저장, 이용기술에 관한 연구가 같이 진행되어야, 전 세계적으로 진행되고 있는 수소에너지 경제 사회로의 진입이 가능할 것이다.

수소제조 방법 중에서, 특히, 수전해를 이용한 방법은 신재생 에너지원과의 접목을 고려할 때 가장 효율적이고 실용적인 방법으로 여겨지고 있다¹⁾. 수전해 수소제조 기술은 전기를 이용하여 수소를 물로부터 직접 제조하는 방법으로, 화석연료 이용 제조방법과 비교하여 수소를 제조할 때 지구환경 오염물질인 이산화탄소의 배출이 없다.

수전해 기술은 전해액으로 순수한 물을 사용하는 고분자 전해질 수전해(PEME, polymer electrolyte membrane electrolysis), 전기분해에 필요한 전기 중 일부를 열에너지로 공급하는 방식을 채택함으로써 효율을 높이고, 전해액으로 고온수증기를 사용하는 고온 수증기 전기분해(HTSE, high temperature steam electrolysis), 전해액으로 알칼리 용액을 사용하는 알칼리 수전해(AE, alkaline electrolysis)가 있다.

알칼리 수전해는 오래전부터 알려진 수소제조 방법으로 전해액으로 20~30%의 KOH 혹은 NaOH용액을 사용하며, 셀은 수산화이온(OH⁻) 만을 선택적으로 통과시키는 격막, 그리고, 수소와 산소를 발생시키는 전극으로 구성된다.

기존의 알칼리 수전해는 격막으로 다공질 석면 또는 테플론 등을 사용하였지만, 수산화이온에 대한 낮은 선택성과 격막의 다공성에 의해 수소극과 산소극의 용액의 혼합이 발생함으로써 전해효율이 낮다는 문제점이 있었다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 양쪽 극액의 혼합을 방지함과 동시에 수산화이온의 선택투과성이 높은 격막의 개발이

Table 1 Stypes of commercial anion exchange membrane

Company name	Membrane name
Sybron Chem. Co.	IOMAC
Asahi Glass Co. (Selemion)	APS
	AHT
ASTOM Co. (Neosepta)	AHA
	AFN

필요하며, 알칼리 수전해용 격막으로서 음이온만을 선택적으로 투과시키는 음이온교환막이 적당하다고 판단된다. 또한 격막은 수전해 장치의 전압효율을 높이기 위해서 사용하는 전해액에 대해 낮은 막 저항 값을 가지지 않으면 안 된다.

음이온교환막의 수전해에서의 응용에 관한 연구는 많이 발표되지는 않고 있으나, 최근 알칼리 연료 전지용 격막으로서 음이온교환막에 대한 연구가 진행되고 있다²⁾.

본 연구에서는 알칼리 수전해용 격막으로 사용하기 위해 시판중인 음이온교환막의 막 특성평가 연구를 진행하였다. 막 특성 평가는 막 저항과 이온교환용량을 측정함으로써 진행하였다. 또한 막의 내구성 평가를 진행하여 장 수명의 막을 선정하였다.

2. 실 험

2.1 막 특성

시판중인 5종류의 음이온교환막의 막 특성을 측정하여, 알칼리 수전해용 격막으로서 사용가능성에 대해 평가하였다.

Table 1은 본 연구에서 평가한 시판의 음이온교환막을 나타낸다.

2.1.1 막 저항

이온교환막의 막 저항은 전기화학 공정에서 에너지소비(전압효율)에 가장 많이 작용하는 변수이다. 막 저항은 Fig. 1에 나타낸 장치를 이용하여 측정하였다.

막 저항을 측정하기 위해 막 저항 측정 셀을 이용

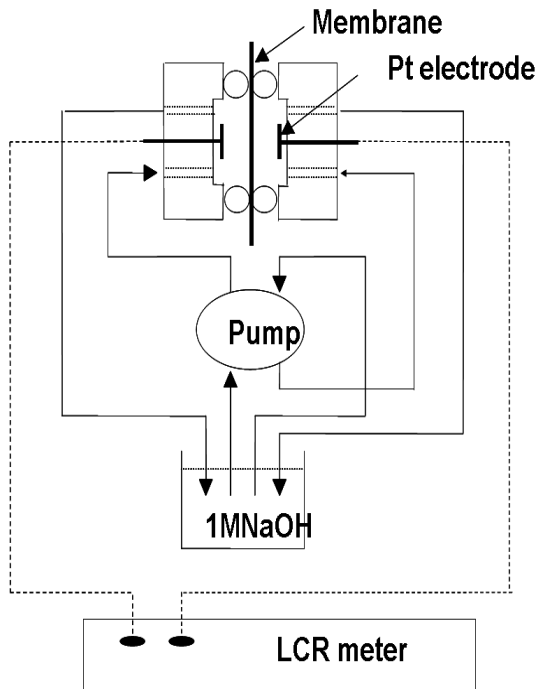


Fig. 1 Membrane resistance measurement apparatus

하였다. 막 저항 측정용 전해액으로는 1M(mol/L)의 KOH와 NaOH 수용액을 사용하였다³⁾.

막 저항은 측정용 전해액을 막 저항 측정 셀에 순환시키고 이때의 저항 값을 LCR meter(Furuka Co, PM-6304)로 읽음으로서 측정하였으며, 막 저항 값은 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$R = (R_1 - R_2) \times S \quad (1)$$

여기서 S는 유효 막 면적으로 0.79cm²이다.

2.1.2 이온교환용량

이온교환용량은 단위중량당 이온교환막의 고분자 모체에 결합된 이온교환기의 수로, 막 저항등에 영향을 미치는 특성 값이다.

이온교환용량은 막을 증류수에 1일 동안 침적시킨 후, 막의 이온 교환기를 OH⁻기로 교환하기 위해 1M NaOH 수용액에 2일 동안 침적시켰다. 이때 NaOH 수용액은 초기 1일 동안은 4시간에 한 번씩

교환해 주었다. 이렇게 이온 교환기를 치환한 막은 다시 증류수에서 4시간 동안 세정하였다.

세정된 막은 50mL의 0.01M HCl 수용액에 넣고 밀폐시킨 뒤 24시간동안 놓아두었다. 이때 산 수용액과 이온교환막 사이에서 이온교환이 이루어진다.

이온교환용량(IEC, ion exchange capacity)은 위의 수용액을 일정량 취한 뒤 0.01M NaOH 수용액을 이용하여 적정함으로써 측정하였다.

이온교환용량은 식 (2)로부터 산출하였다.

$$IEC = (M_{O,HCl} - M_{E,HCl}) / W \quad (2)$$

함수율(WC, water content)은 이온교환용량을 측정된 막의 표면의 수분을 가볍게 닦아 낸 후, 무게를 측정하고, 60°C에서 4시간 건조시킨 후 무게를 측정하여, 식 (3)으로부터 산출하였다.

$$WC = \frac{(g_{wet-membrane}) - (g_{dry-membrane})}{g_{dry-membrane}} \times 100 \quad (3)$$

또한 고정이온농도(FIC, fixed ion capacity)는 이온교환용량과 함수율을 이용하여 식 (4)로부터 산출하였다.

$$FIC = IEC / WC \quad (4)$$

2.2 내구성

내구성은 20wt% KOH 수용액과 30wt% NaOH 수용액에 막을 침적시킨 후, 침적시간 경과와 함께 막 특성(막 저항, 이온교환용량)을 측정함으로써 진행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 막 특성

Table 2는 측정된 막 저항 값을 나타낸다.

1M KOH 수용액에서의 막 저항은 AHT>IOMAC>AHA>AFN>APS의 순으로 저항 값이 작았으며, 1M NaOH 수용액에서의 막 저항은 AHT>IOMAC>AHA>APS>AFN의 순으로 저항 값이 작았다.

Table 2 Membrane resistance of commercial anion exchange membrane

Measurement solution	Membrane name	Membrane resistance ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
1M KOH	IOMAC	3.82
	APS	0.36
	AHT	8.05
	AHA	1.71
	AFN	0.47
1M NaOH	IOMAC	3.05
	APS	0.38
	AHT	5.0
	AHA	1.45
	AFN	0.35

일반적으로 수전해에서 막의 저항 값이 작을수록 높은 전압효율을 기대할 수 있다.

Table 2를 보면 알 수 있듯이, KOH 또는 NaOH 수용액을 사용하는 알칼리 수전해용 격막으로 AHA, APS, AFN막이 낮은 저항 값과 함께 사용가능하다고 판단된다.

Table 3은 측정된 이온교환용량을 나타낸다.

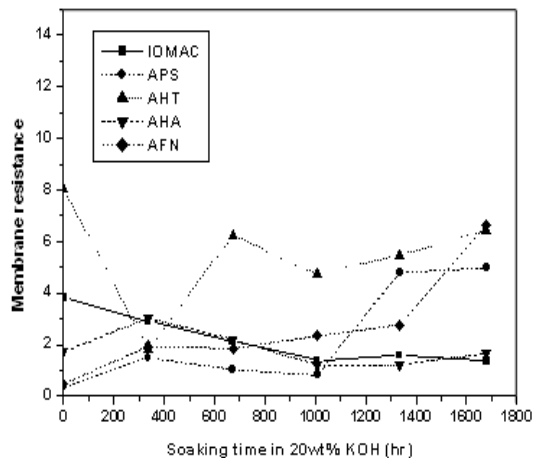
측정한 이온교환용량은 $\text{AFN} > \text{APS} > \text{AHT} > \text{AHA} > \text{IOMAC}$ 순으로 그 값이 작아졌다.

함수율의 경우 $\text{APS} > \text{AFN} > \text{IOMAC} > \text{AHA} > \text{AHT}$ 순으로 그 값이 작아졌다.

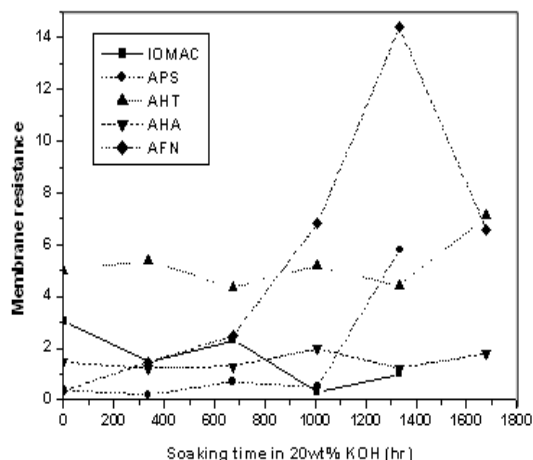
일반적으로 음이온교환막은 이온 교환기로 NH_3^- 기를 많이 이용하고 있으며, 이를 위해서는 함수율이 높아야 한다고 알려져 있다^{3,4)}.

Table 3 Ion exchange capacity of commercial anion exchange membrane

Membrane name	IEC (meq./g-dry-membrane)	water content (g-H ₂ O)	FIC (meq./g-H ₂ O)
IOMAC	0.25	25.0	1.0
APS	0.78	60.3	1.29
AHT	0.63	11.2	5.6
AHA	0.54	19.5	2.74
AFN	0.79	49.8	1.58



(a) Membrane resistance in 1M KOH



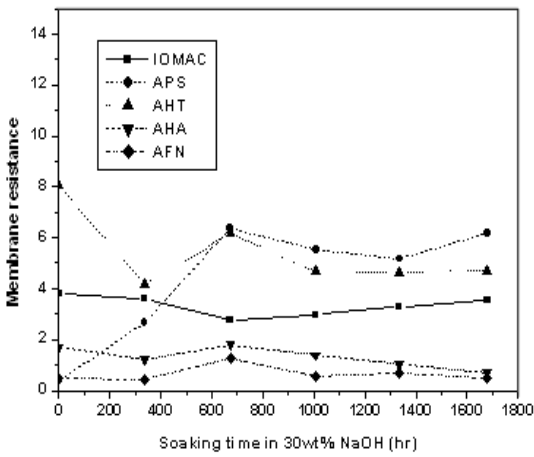
(b) Membrane resistance in 1M NaOH

Fig. 2 Membrane resistance with an increase of the soaking time in 20 wt% KOH

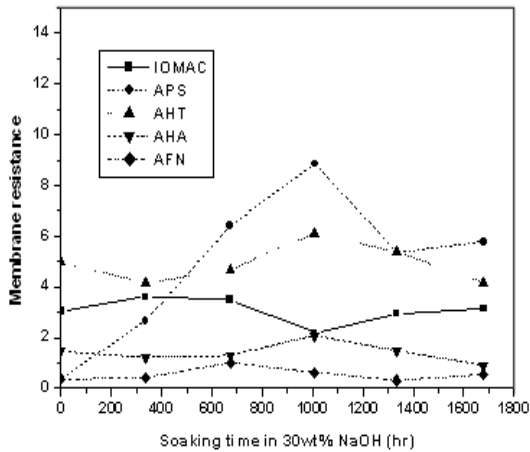
Table 2와 Table 3의 측정값으로부터 5종류의 시판의 음이온교환막 중에서, 낮은 막 저항 값과 높은 이온교환용량 값과 함께, APS와 AFN막이 알칼리 수전해용 격막으로서 충분히 사용 가능하다고 판단 된다.

3.2 내구성

Fig. 2는 20wt% KOH수용액에서의 침적시간 경과에 따른 1M KOH와 1M NaOH수용액에서의 막



(a) Membrane resistance in 1M KOH



(b) Membrane resistance in 1M NaOH

Fig. 3 Membrane resistance with an increase of the soaking time in 30 wt% KOH

저항의 변화를 나타낸다.

20wt% KOH 수용액에서의 침적시간에 따른 1M KOH 수용액의 막 저항의 변화는, IOMAC막의 경우 감소하는 경향을 보이고, AHT막의 경우 감소 후 증가하는 경향을 보이고, APS와 AFN막의 경우 증가하는 경향을 보이고 있으며, AHA막의 경우 큰 변화 없이 거의 일정한 경향을 보이고 있다.

20wt% KOH 수용액에서의 침적시간에 따른 1M NaOH 수용액의 막 저항의 변화는, IOMAC막의 경

우 감소하는 경향을 보이고, AHT막의 경우 서서히 증가하는 경향을, APS와 AFN막의 경우 증가하는 경향을 보이고 있으며, AHA막의 경우 큰 변화 없이 거의 일정한 경향을 보이고 있다.

일반적으로 내구성 측정 시, 막의 저항 값이 증가하는 경우는 막에 포함된 이온교환기가 감소하거나, 막의 오염에 의한 것으로 판단되고 있으며, 막 저항 값이 감소하는 경우는 막의 두께가 얇아지거나, 핀홀이 형성됨에 의한 것으로 판단되고 있다⁵⁾.

Fig. 2가 나타낸 바와 같이, 20wt% KOH 수용액에서의 내구성은 1M KOH와 NaOH 용액에서의 막 저항이 약 $1.5\Omega\cdot\text{cm}^2$ 로 1,680시간의 침적시간에도 거의 변함이 없는 AHA막이 제일 좋다는 것을 알 수 있었다.

위의 결과로부터, 전해액으로 KOH수용액을 사용하는 알칼리 수전해용 격막으로 그 내구성과 함께 AHA막이 가장 적절하다고 판단된다.

Fig. 3은 30wt% NaOH수용액에서의 침적시간 경과에 따른 1M KOH와 1M NaOH수용액에서의 막 저항의 변화를 나타낸다.

30wt% KOH 수용액에서의 침적시간에 따른 1M KOH 수용액의 막 저항의 변화는, IOMAC막의 경우 큰 변화 없이 거의 일정한 경향을 보이고, AHT막의 경우 서서히 감소하는 경향을, APS막의 경우 어떤 시간까지 증가한 후 일정한 경향을 보이고 있지만 초기 값보다 높으며, AHA와 AFN막의 경우 큰 변화 없이 거의 일정한 경향을 보이고 있다.

30wt% KOH 수용액에서의 침적시간에 따른 1M NaOH 수용액의 막 저항의 변화는, IOMAC막의 경우 큰 변화 없이 거의 일정한 경향을 보이고, AHT막의 경우 증가한 후 감소하는 경향을, APS막의 경우 어떤 시간까지 증가한 후 다소 감소하는 경향을 보이고 있지만 초기 값보다 높으며, AHA와 AFN막의 경우 큰 변화 없이 거의 일정한 경향을 보이고 있다.

Fig. 3이 나타낸 바와 같이, 30wt% KOH 수용액에서의 내구성은 1M KOH와 NaOH 용액에서의 막 저항이 약 $0.5\Omega\cdot\text{cm}^2$ 인 AFN막, 약 $1.5\Omega\cdot\text{cm}^2$ 인 AHA막이 1,680시간의 침적시간에도 거의 변함이 없이

안정된 값을 갖는다는 것을 알 수 있었다.

위의 결과로부터, 전해액으로 NaOH수용액을 사용하는 알칼리 수전해용 격막으로 그 내구성과 함께 AFN막과 AHA막이 가장 적절하다고 판단된다.

이상의 결과로부터, AHA막의 경우, 낮은 막 저항 값과 높은 내구성과 함께 전해액으로 KOH 또는 NaOH 수용액을 사용하는 알칼리 수전해용 격막으로 사용이 가능하고, AFN막의 경우, 낮은 막 저항 값과 높은 내구성과 함께 전해액으로 NaOH수용액을 사용하는 알칼리 수전해용 격막으로 사용이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

일반적으로 알칼리 수전해는 작동온도를 80°C까지 고려하는 경우가 많다⁶⁾.

앞으로 고온에서 막의 내구성 평가와 위에서 선정된 막을 활용한 전해 셀의 성능평가 연구가 필요하다고 판단된다.

4. 결 론

알칼리 수전해용 격막으로 사용하기 위하여 시판의 음이온교환막의 막 특성을 평가하였다. 막 특성은 1M KOH와 NaOH 수용액에서의 막 저항과 이온교환용량을 측정하였다. 또한 막의 내구성 평가를 위하여 20wt% KOH와 30wt% NaOH 수용액에 막을 침적시켜, 침적시간에 따른 막의 저항변화를 측정하였다.

위의 실험으로부터 아래와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 1M KOH 수용액에서의 막 저항은 AHT>IOMAC >AHA>AFN>APS의 순으로 저항 값이 작았으며, 1M NaOH 수용액에서의 막 저항은 AHT>IOMAC>AHA>APS>AFN의 순으로 저항 값이 작았다.
- 2) 측정된 이온교환용량은 AFN > APS > AHT > AHA > IOMAC 순으로 그 값이 작아졌다.
- 3) 내구성 평가를 위하여 20wt% KOH와 30wt% NaOH 수용액에 막을 침적시키고, 침적시간의 경과에 따른 막의 저항을 측정하였다.

4) 20wt% KOH 수용액에서의 내구성은 1M KOH와 NaOH 용액에서의 막 저항이 약 $1.5\Omega\cdot\text{cm}^2$ 로 1,680시간의 침적시간에도 거의 변함이 없는 AHA막이 제일 좋다는 것을 알 수 있었다.

5) 30wt% KOH 수용액에서의 내구성은 1M KOH와 NaOH 용액에서의 막 저항이 약 $0.5\Omega\cdot\text{cm}^2$ 인 AFN막, 약 $1.5\Omega\cdot\text{cm}^2$ 인 AHA막이 1,680시간의 침적시간에도 거의 변함이 없이 안정된 값을 갖는다는 것을 알 수 있었다.

6) 실험 결과로부터, AHA막의 경우, 낮은 막 저항 값과 높은 내구성과 함께 전해액으로 KOH 또는 NaOH 수용액을 사용하는 알칼리 수전해용 격막으로 사용이 가능하고, AFN막의 경우, 낮은 막 저항 값과 높은 내구성과 함께 전해액으로 NaOH수용액을 사용하는 알칼리 수전해용 격막으로 사용이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 지경부 대구경북광역권 선도사업의 “수소연료전지 사업”으로 추진된 것으로 지식경제부의 재정지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 황갑진, 강경석, 한혜정, 김종욱, “특허분석에 의한 수전해 수소제조 기술동향”, 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 18, No. 1, 2007, pp. 95-108.
- 2) J.R. Varcoe and R.C.T. Slade, “Prospects for alkaline anion-exchange membrane in low temperature fuel cells”, Fuel Cells, Vol. 15, No. 2, 2005, pp. 187-200.
- 3) Gab-Jin Hwang and Haruhiko Ohya, “Preparation of anion exchange membrane based on block copolymers PartI. Amination of the chloromethylated copolymers”, J. Membr. Sci., 140, 1998, pp. 195-203.
- 4) Gab-Jin Hwang and Haruhiko Ohya, “Preparation

- of anion exchange membrane based on block copolymers PartII. the effect of the formation of macroreticular structure on the membrane properties”, J. Membr. Sci., 149, 1998, pp. 163-169.
- 5) Gab-Jin Hwang and Haruhiko Ohya, “Preparation of cation exchange membrane as a separator for the all-vanadium redox flow battery”, J. Membr. Sci., 120, 1996, pp. 55-67.
- 6) 김종원, 최호상, 황갑진 등, “수소에너지”, 아진출판사, 서울, 2005, pp. 15-106.