

## 화학적 가교를 이용한 Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)계 음이온 교환막의 제조 및 알칼리 연료전지용 특성평가

성 승 화<sup>\*,\*\*</sup> · 이 보 련<sup>\*,\*\*</sup> · 최 옥<sup>\*\*</sup> · 김 태 현<sup>\*,\*\*,\*†</sup>

\*인천대학교 화학과, \*\*인천대학교 기초과학연구소  
(2019년 6월 21일 접수, 2019년 6월 27일 수정, 2019년 6월 27일 채택)

### Development of Anion Exchange Membrane based on Crosslinked Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) for Alkaline Fuel Cell Application

Seounghwa Sung<sup>\*,\*\*</sup>, Boryeon Lee<sup>\*,\*\*</sup>, Ook Choi<sup>\*\*</sup>, and Tae-Hyun Kim<sup>\*,\*\*,\*†</sup>

\*Organic Material Synthesis Laboratory, Department of Chemistry, Incheon National University, Incheon 22012, Korea

\*\*Research Institute of Basic Sciences, Incheon National University, 119 Academy-ro, Yeonsu-gu, Incheon 22012, Korea

(Received June 21, 2019, Revised June 27, 2019, Accepted June 27, 2019)

**요 약:** 화석연료 사용이 증가하면서 온실가스 및 대기오염가스 등의 환경오염 문제가 심각해졌다. 이를 해결하기 위한 신재생에너지, 친환경적인 대체에너지원을 찾기 위한 많은 연구가 이뤄지고 있다. 연료전지는 전기에너지를 발생하며 부산물로 물만이 생성되는 친환경 에너지 발생장치다. 특히, 전해질로 음이온 교환막을 사용하는 음이온 교환막 연료전지(Anion Exchange Membrane Fuel Cell)는 높은 촉매의 활성으로 양이온 교환막 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel cell)와 다르게 저가의 금속 촉매를 사용할 수 있는 장점 때문에 관심이 높아지고 있다. 음이온 교환막으로써 요구되는 주요 특성은 높은 이온(OH<sup>-</sup>) 전도도 및 높은 pH의 구동조건에서의 안정성이다. 본 연구에서는 PPO계 고분자의 화학적 가교 반응을 이용해 얻어진 가교형 고분자 막의 낮은 기계적인 특성과 치수 안정성을 높이기 위해 보다 높은 분자량을 갖는 고분자 사용과 함께 가교율 증대를 통해 보다 높은 이온 전도도와 기계적인 성질, 높은 화학적인 안정성뿐만 아니라 실제 연료전지 구동조건에서 높은 셀 성능을 갖는 AEMFC용 고분자 전해질 막을 개발했다.

**Abstract:** Much research has been made for finding new and eco-friendly alternative sources of energy to solve the problems related with the pollution caused by emissions of greenhouse gases such as carbon dioxide as the use of fossil fuels increases worldwide. Among them, fuel cells draws particular interests as an eco-friendly energy generator because only water is obtained as a by-product. Anion exchange membrane-based alkaline fuel cell (AEMFC) that uses anion exchange membrane as an electrolyte is of increased interest recently because of its advantages in using low-cost metal catalyst unlike the PEMFC (potton exchange membrane fuel cell) due to the high-catalyst activity in alkaline conditions. The main properties required as an anion exchange membrane are high hydroxide conductivity and chemical stability at high pH. Recently we reported a chemically crosslinked poly(2-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) by reacting PPO with *N,N,N',N'*-tetramethyl-1,6-hexanediamine as novel anion exchange membranes. In the current work, we further developed the same crosslinked polymer but having enhanced physicochemical properties, including higher conductivity, increased mechanical and dimensional stabilities by using the PPO with a higher molecular weight and also by increasing the crosslinking density. The obtained polymer membrane also showed a good cell performance.

**Keywords:** *polymer electrolyte fuel cell, Anion exchange membrane, Crosslinked membrane, Ion conductivity, Chemical stability*

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [tkim@inu.ac.kr](mailto:tkim@inu.ac.kr), <http://orcid.org/0000-0002-1654-3785>)

## 1. 서 론

전 세계적으로 화석연료 사용량이 증가함에 따라 이산화탄소와 같은 온실가스와 대기 오염가스의 배출 또한 증가하게 되었다. 이러한 대기 오염가스의 배출에 의해 지구 온난화 및 기후변화 문제가 점점 더 심각해져 가고 있다. 위와 같은 이유 때문에 화석연료를 대체하고 환경오염 문제를 해결해줄 수 있는 신재생에너지 및 친환경적인 대체에너지를 찾기 위한 많은 연구가 이뤄지고 있다. 여러 가지의 친환경 대체에너지원 중 연료전지(fuel cell) 분야에 대한 관심이 증가하고 있는데 이는 연료전지가 갖는 높은 효율성과 친환경적인 장점에 기인한다. 여러 종류의 연료전지 중에서도 특히, 양이온 교환막 연료전지(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 및 음이온 교환막 연료전지(anion exchange membrane fuel cell, AEMFC)에 대한 관심이 급격히 증가하고 있다. 양이온 교환막 연료전지는 전지 내부의 산화전극과 환원전극 사이의 분리막으로 수소이온 교환 특성을 갖는 양이온 교환막을 사용하는 연료전지이다. 산화전극에서는 수소를 환원전극에서는 산소를 연료로 사용하며 이론적으로 물 이외의 오염물질이 발생하지 않는 깨끗한 에너지원이면서 기존 디젤엔진이 갖는 20% 정도의 에너지 변환효율을 크게 상회하는 60~80%의 에너지 변환효율을 갖기 때문에 효율성 또한 매우 크다 [1,2]. 이러한 양이온 교환막 연료전지는 다양한 장점이 있지만, 강한 산성조건에서 구동되는 특성상 낮은 산소 환원반응 및 전기화학적 특성 때문에 값비싼 귀금속인 백금을 촉매로 사용해야 하기 때문에 양이온 교환막 연료전지의 상용화를 위해서는 큰 걸림돌이다.

이러한 비용적인 한계를 극복하기 위하여 최근에 음이온 교환막을 이용하는 알칼리 연료전지에 대한 연구들이 활발히 일어나고 있다. 수소이온( $H^+$ )을 전도하여 에너지를 얻는 양이온 교환막 연료전지와 다르게 음이온 교환막 연료전지는 수산화이온( $OH^-$ )을 전도하여 에너지를 얻는 작동방식을 가지고 있다. 높은 pH에서 작동하는 조건을 갖기 때문에 산소환원반응이 매우 빨라 백금과 같은 귀금속 촉매 대신 은 혹은 니켈과 같은 상대적으로 낮은 가격의 촉매를 사용하여도 충분히 빠른 반응이 발생되기 때문에 상용화하기 위한 비용적인 측면에서 큰 장점이 있다[3-6]. 하지만 음이온 교환막 연료전지의 경우 작동조건이 강한 알칼리 조건이기 때문에 수산화이온을 전도하는 전해질로 사용하는 고분자 전해

질 막의 낮은 화학적 안정성으로 인한 한계를 갖고 있다[7,8]. 이러한 고분자 전해질 막의 낮은 화학적 안정성은 수산화이온에 의한 고분자주쇄(polymer backbone)와 이온전도기(conducting head group)의 분해(degradation)에 있다. 특히, 공업적으로 많이 사용되는 poly(ether ketone), poly(ether sulfone ketone) 등의 경우 고분자주쇄에 전자를 끌어당기는(electronegative) 작용기(functional group)가 존재하기 때문에 수산화이온에 의한 안정성이 더욱 낮아지게 된다[9]. 반면, 주쇄에 전자를 끌어당기는 작용기가 없는 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)[10,11] 혹은 주쇄가 탄소와 수소만으로 이루어진 poly(phenylene)[12], poly(styrene-ethylene-butylene-styrene)[13,14] 등을 고분자주쇄로 사용하여 화학적 안정성을 증가시킬 수 있다. 이온전도기의 경우 같은 고분자주쇄에 가까운 위치에 도입하는 것에 비해서 주쇄로부터 떨어진 위치에 도입하는 spacer-type형의 안정도가 더욱 높은 것으로 알려져 있다[15].

본 실험실에서는 최근 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)를 고분자주쇄로 사용하여 그 결과지에 4차 암모니움을 이온전도기이며 동시에 가교기로서 비교적 높은 이온전도도와 우수한 화학적 안정성을 갖는 음이온 교환막을 개발하였다[16].

본 논문에서는 앞서 진행되었던 이러한 spacer-type 전도기를 갖는 가교형 음이온 교환막의 추가적인 성능 향상을 위해, PPO 고분자의 분자량 및 가교율 변경을 통해 보다 높은 이온전도도와 기계적 특성 및 화학적 안정성을 갖는 음이온 교환막을 개발하고자 하였다. 또한, 개발된 막을 이용하여 우수한 단일전지 셀(single cell) 성능까지 확보하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

본 연구에서 고분자 전해질 막 합성을 위해 사용된 주쇄고분자로는 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide, PPO) (Asahi Kasei, Japan)를 사용하였고 GPC를 통한 고분자 질량 분석결과  $M_n = 34,000 \text{ kg mol}^{-1}$ ,  $M_w = 59,600 \text{ kg mol}^{-1}$ , PDI = 1.75를 갖는 제품이다. 용매로는 1,2-dichloroethane (DCE > 99%, Sigma-Aldrich) 및 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, 99%, Daejung Chemical, Korea)를 사용하였다. 그리고 Friedel-Crafts acylation 반응을 위한 반응물로 aluminium chloride ( $AlCl_3$ , 99.9%,

Sigma-Aldrich)와 6-bromohexanoyl chloride (97%, Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 이후 acylated PPO의 side chain의 carbonyl기를 환원하기 위한 환원 반응물로 trifluoroacetic acid (TFA > 99%, TCI), triethylsilane ( $\text{Et}_3\text{SiH}$ , > 98%, TCI)을 사용하였고, 고분자 전해질 막 제작 시 가교제로  $N,N,N',N'$ -tetramethyl-1,6-hexanediamine (TMHDA, 99%, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 고분자 세척용 용매로 메탄올(methanol, Daejung Chemical, Korea)을 사용하여 세척하였고, 제작 후 추가적으로 전도기의 도입을 위하여 trimethylamine solution (TMA, ~43 wt% in  $\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich)을 이용하였다.

## 2.2. Acylated PPO(Ac-PPO) 1의 합성

PPO 고분자에 acylation 반응을 위하여 1구 둥근바닥(one-neck round bottom) 플라스크에 고분자(10 g, 83 mmol)를 DCE 100 mL에 넣고 고분자가 완전히 녹을 때까지 교반시켜 주었다. 이후에  $\text{AlCl}_3$  (5.3 g, 39 mmol)와 6-bromo hexanoyl chloride (8.4 g, 39 mmol)을 고분자 용액에 넣어주었다. 이후에 상온에서 교반하여 4시간 동안 반응시켜 주었다. 4시간 후 반응이 종료된 혼합물을 메탄올에 부어 고분자를 침전시키고, 침전된 고분자는 메탄올로 3~4회 가량 세척해 주었다. 세척된 고분자를 감압여과를 통해 걸러내고 80°C의 진공오븐에서 건조하였고  $^1\text{H-NMR}$ 을 통한 분석 결과 44% 정도로 아실화(acylated) 된 PPO를 얻었다.

## 2.3. Acylated PPO(Re-PPO) 2의 환원

Ac-PPO의 side chain에 있는 carbonyl기를 환원하기 위하여 건조 완료한 Ac-PPO (16 g, 81 mmol)와 DCE 150 mL를 1구 둥근바닥 플라스크에 넣고 고분자가 완전히 용해될 때까지 고분자 용액을 교반시켜 주었다. 고분자가 완전히 용해된 후  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (24 mL)와 TFA (60 mL)를 넣고 환류 냉각기를 결합하여 온도를 105°C까지 올려주고 24시간 동안 교반시키며 반응을 진행하였다. 24시간 뒤 반응이 종결된 고분자 용액에 1M KOH 수용액을 넣어서 중화시켜 준 뒤 DCE층만 분리하여 메탄올에 침전시키고 3~4회 세척하였다. 세척된 고분자는 80°C의 진공오븐에서 건조하였고  $^1\text{H-NMR}$ 을 통한 분석 결과 100% 환원이 진행되었음을 확인하였다.

## 2.4. X50QA-PPO 4 고분자 막 제작

합성을 마친 Re-PPO 고분자를 이용하여 고분자 전해

질 막 제조를 진행하였다. 먼저 Re-PPO 고분자 300 mg을 NMP 15 mL에 용해시켜 5 wt% 용액을 제조하였다. 제조된 고분자 용액과 가교제인 TMHDA 59 mg과 섞어준 후 깨끗하게 세척한 petri-dish에 부어준 뒤 진공 오븐에서 60°C에서 12시간 80°C에서 12시간 용매를 휘발시켜 고분자 막을 제작하였다. 제작 후 고분자 막을 증류수에서 3시간 동안 세척해주었다. 세척한 고분자 막을 30 wt%의 TMA 용액에 넣고 40°C로 가열하여 24시간 동안 반응시켰다. 24시간 이후 반응이 끝난 고분자 전해질 막을 증류수를 이용해 3~4회 세척해 준 후 상온에서 건조시켜 주었다.

## 3. 특성평가

### 3.1. 고분자 구조 분석

본 연구에서 합성한 고분자 소재의 합성 여부 및 고분자의 구조 확인을 위하여  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR, 400-MR, Agilent) 및 fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, PerkinElmer)를 사용하여 분석하였다.

### 3.2. 흡수율(water uptake, WU) 및 팽윤율(wwelling ratio, SR)

제작한 고분자 전해질 막의 흡수율 및 치수안정성 측정을 위해 원형으로 준비한 고분자 전해질 막을 OH로 치환한 뒤 각각 20°C와 80°C의 증류수에 12시간 동안 충분히 담갔다. 이후 증류수에서 꺼낸 분리막 표면의 수분을 제거해주고 무게( $W_{wet}$ ), 길이( $l_{wet}$ ) 및 두께( $t_{wet}$ )를 측정하였다. 측정 후 분리막을 80°C 진공오븐에서 건조하고, 건조 후 무게( $W_{dry}$ ), 길이( $l_{dry}$ ) 및 두께( $t_{dry}$ )를 측정하였고 각각의 측정 값을 아래 식 (1)~(3)에 대입하여 흡수율 및 팽윤율을 계산하였다.

$$\text{WU (\%)} = \frac{(W_{wet} - W_{dry})}{W_{dry}} \times 100 \quad (1)$$

$$\Delta l = \frac{l_{wet} - l_{dry}}{l_{dry}} \times 100 \quad (2)$$

$$\Delta t = \frac{t_{wet} - t_{dry}}{t_{dry}} \times 100 \quad (3)$$

### 3.3. 이온교환용량(ion exchange capacity, IEC)

이온교환용량(ion exchange capacity, IEC)은 고분자 질량 대비 전도기의 양을 나타내는 지표로서 이를 측정하기 위하여 역적정(back titration) 방법을 이용하였다. 고분자 전해질 막을 1M KOH 용액에 넣어 OH<sup>-</sup>로 모두 치환한 뒤 0.01M HCl 용액 10 mL에 넣어 24시간 동안 H<sup>+</sup> 이온이 중화되길 기다린다. 24시간 후 남은 H<sup>+</sup> 이온을 0.01M NaOH 용액으로 적정하여 종말점을 체크하고 다음의 식을 이용해 계산하였다.  $V_{xNaOH}$ 와  $C_{NaOH}$ 는 고분자 전해질 막을 넣은 용액의 중화를 위해 사용한 NaOH 용액의 부피와 농도를,  $W_{dry}$ 는 건조된 sample의 무게이다.

### 3.4. Gel fraction 실험

제막한 가교형 고분자 전해질 막의 가교도를 확인하기 위해 적당한 크기로 자른 고분자 전해질 막을 80°C의 진공오븐에 24시간 동안 건조한 뒤 무게를 측정하여 실험 전 초기 무게( $W_i$ )를 측정하였다. 이후 고분자 전해질 막을 제막에 사용한 용매인 상온의 NMP에 24시간 동안 담가둔 후, 용매에서 고분자 전해질 막을 꺼내 표면을 충분히 닦아준 뒤 80°C의 오븐에 24시간 동안 건조하여 실험 이후의 무게( $W_f$ )를 측정하였다. 측정한 무게를 이용해 다음의 식을 이용하여 Gel fraction을 계산하였다.

### 3.5. 기계적인 특성

제막한 고분자 전해질 막의 기계적인 특성은 OH<sup>-</sup>로 치환된 1 cm × 4 cm의 아령모양 막을 universal testing machine (UTM, EZ-TEST E2-L, Shimadzu)을 이용해 상대습도 50%의 상온에서 측정하였다.

### 3.6. 이온전도도

제막한 고분자 전해질 막의 수산화이온전도도는 OH<sup>-</sup>로 치환된 1 cm × 4 cm 크기의 고분자 막을 결합시킨 4전극 셀과 SP-300 electrochemical impedance spectroscopy (EIS, Bio Logic Science Instrument, UK)를 이용하여 측정하였다. 20~100 Hz의 frequency range로 20~80°C 구간의 물속에서 측정하였다.

### 3.7. 열적 안정성

고분자 전해질 막이 연료전지 작동온도 구간에서 안정성을 갖는지 확인하기 위해서 열적 안정성에 대하여

측정하였다. 열적 안정성은 thermogravimetric analysis instrument (TGA, shimadzu TGA-2950 instrument)를 사용하였고, 승온 속도를 10°C min<sup>-1</sup>으로 하여 측정하였다.

### 3.8. 알칼리 안정성

고분자 전해질 막의 화학적인 안정성을 측정하기 위하여 알칼리 안정성을 측정하였다. OH<sup>-</sup>로 치환된 고분자 전해질 막을 1M KOH 수용액에 넣고 80°C 오븐에서 300시간 동안 보관하였다. 보관 전후의 고분자 전해질 막의 IEC와 FT-IR을 측정하여 고분자 전해질 막의 변화를 통해 알칼리 안정성을 측정하였다.

### 3.9. 단일 전지 성능 평가

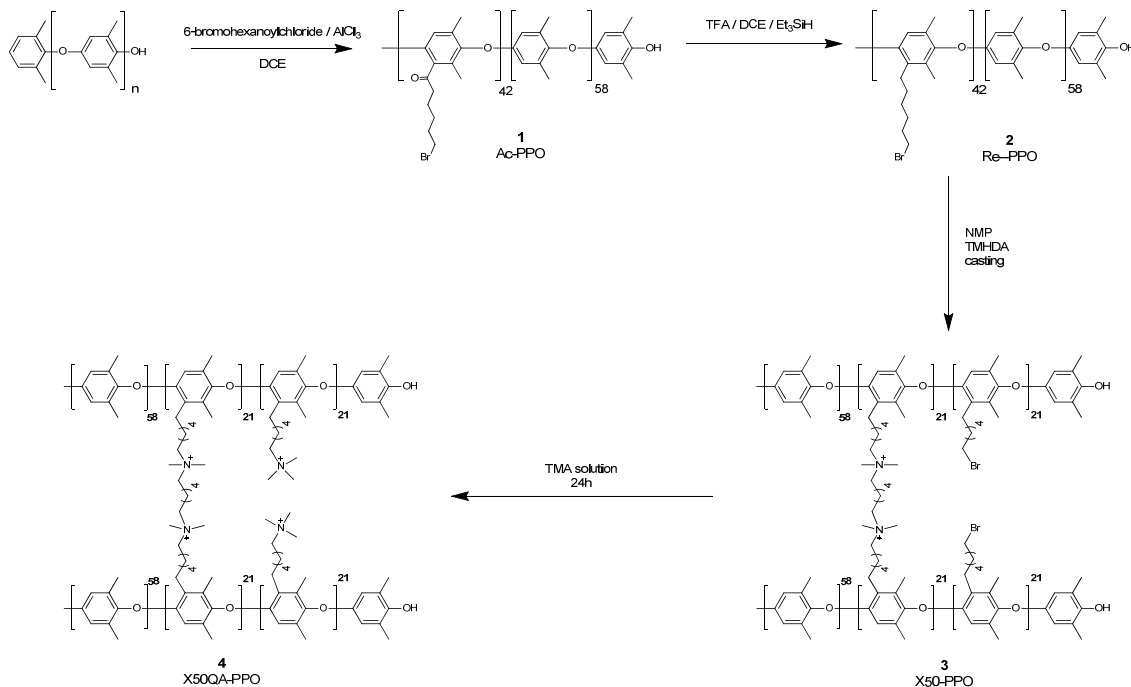
제막한 고분자 전해질 막이 실제 연료전지 구동조건에서 어느 정도의 성능을 나타내는지 확인하기 위하여 단일 전지 성능 평가를 진행하였다. 46.2 wt% Pt/C 촉매, Tokuyama AS-4 ionomer 수용액을 준비하였다. Catalyst-coated membranes (CCM) 방식으로 고분자 전해질 막을 촉매와 ionomer로 코팅하였다. 이와 같이 준비한 CCM과 39BX gas diffusion layer (GDL)와 gasket (Teflon)을 결합하여 MEA를 제작하였다. 60°C 95% RH 조건하에서 수소와 산소를 연료로 200, 400 cc/min으로 주입시키며 single cell performance를 측정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

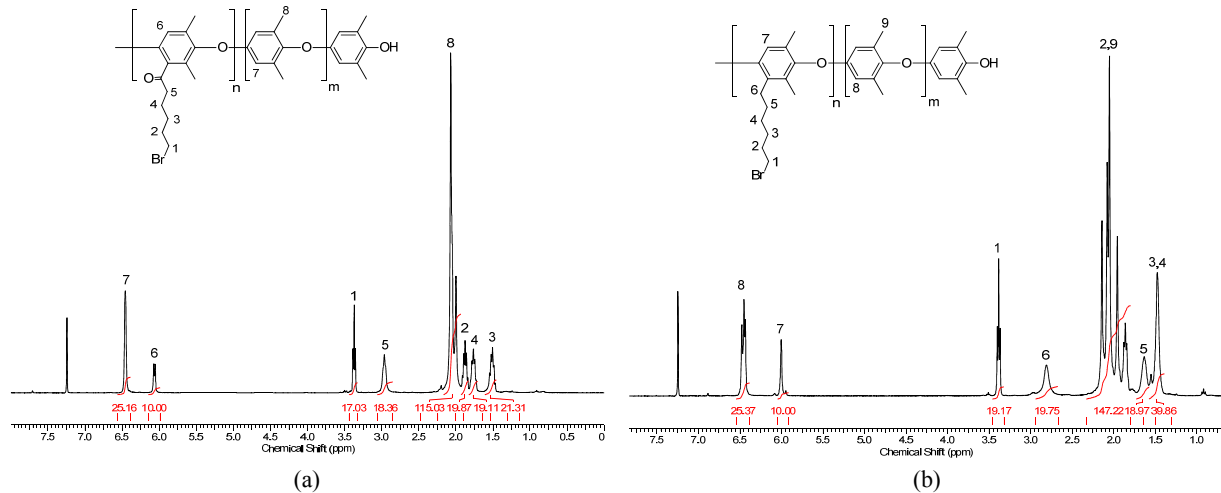
### 4.1. 고분자의 합성과 구조분석 및 가교형 고분자 전해질 막의 제막

Spacer-type의 전도기를 갖는 PPO 고분자는 Scheme 1에서 나타난 합성 방법을 통해 합성하였다. 선행 연구에서 사용한 PPO 고분자는  $M_n$  22,000 g/mol,  $M_w$  52,000 g/mol 그리고 PDI가 2.37인 고분자를 사용하였다. 이러한 고분자를 이용해 얻는 가교 고분자의 경우 높은 이온전도도와 알칼리 안정도에도 불구하고 다소 낮은 기계적인 물성과 치수안정성을 갖는 단점을 나타내었다. 이에 본 연구에서는 고분자의 기계적인 물성과 치수안정성 증가를 위해  $M_n$  34,000 g/mol,  $M_w$  59,600 g/mol 그리고 PDI 1.75로 좀 더 높은 분자량과 낮은 PDI를 갖는 PPO 고분자를 이용하여 실험을 진행하였다. 이는 일반적으로 고분자의 분자량이 물성에 큰 영향을 미치기 때문이다.

먼저 주쇄 고분자인 PPO에 수산화이온을 전도할 전



**Scheme 1.** Synthetic route to the crosslinked PPO polymer (X50QA-PPO).



**Fig. 1.**  $^1\text{H-NMR}$  spectra of Ac-PPO 1 (a) and Re-PPO 2 (b).

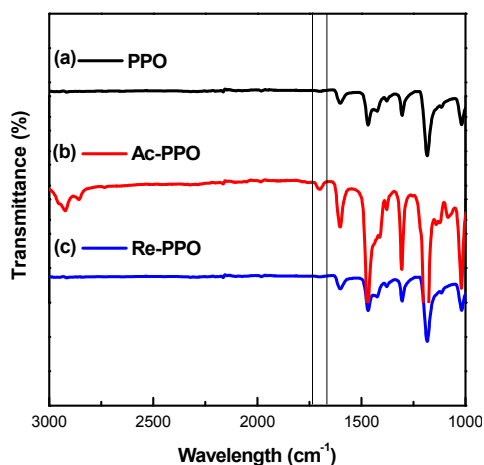
도기(conducting head group)를 도입하기 위해 Friedel-Crafts acylation을 진행하여서 고분자 1 (Ac-PPO)을 합성하였다. 이후 고분자 1의 side-chain에 있는 carbonyl 작용기를 제거하기 위하여  $\text{Et}_3\text{SiH}$ 와 TFA를 이용하여 환원을 진행하여 고분자 2를 합성하였다. 이는 carbonyl 기가 알칼리 조건하에서 수산화이온의 공격을 받아 열화되는 것을 방지하지 위해서이다.

합성한 고분자를  $^1\text{H-NMR}$ 과 FT-IR을 통해 분석하였

다. 먼저  $^1\text{H-NMR}$ 에서 고분자 1과 같은 경우 추가적인 side-chain의 도입으로 인하여 benzene 고리의 수소가  $\text{H}_7$  (6.47 ppm)와  $\text{H}_6$  (6.07 ppm)으로 나누어지게 된다. 또 도입된 알킬기의 수소들  $\text{H}_1$  (3.37 ppm),  $\text{H}_2$  (1.87 ppm),  $\text{H}_3$  (1.50 ppm),  $\text{H}_4$  (1.76 ppm) 그리고  $\text{H}_5$  (2.98 ppm)의 peak이 새로 나타나는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 1(a)). Acyl화 반응의 비율은  $\text{H}_6$ 과  $\text{H}_7$ 의 상대적인 적분 비율을 통해 계산하였고, 계산결과 44%의 acyl기가 도입된

**Table 1.** Solubility and Gel Fraction Results of the X50QA-PPO

Membrane code	Gel fraction (%)	Solubility test		
		DMF	DMSO	NMP
X50QA-PPO	97.9	X	X	X

**Fig. 2.** IR spectra of PPO (a), Ac-PPO (b) and Re-PPO (c).

것을 확인할 수 있었고, 이는 선행되었던 연구에서 반응을 통해 합성하였던 38%의 acyl기를 갖는 고분자보다 조금 더 acylation이 된 것을 확인하였다. 이와 같이 증가된 아실화 정도는 후후 가교도의 증가를 유도하여 이를 통해 추가적으로 고분자의 기계적인 특성의 증대를 유도하기 위함이다.

고분자 1을 사용하여 고분자 2를 합성하였고  $^1\text{H-NMR}$  분광법을 이용한 분석결과 환원반응이 진행되면서 carbonyl기가 사라지면서 carbonyl기의 알파자리의 수소인  $\text{H}_5$ 가 알킬기 수소로 변하게 되고 이에 따라  $\text{H}_5$  peak이 2.98 ppm에서 1.63 ppm으로 이동하는 것을 확인할 수 있었고 벤질 자리 수소  $\text{H}_6$  (2.81 ppm) peak이 새로 생겨나는 것을 통해 환원이 정량적으로 이루어졌다는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 1(b)). 또한 추가적으로 carbonyl기의 생성과 제거를 확인하기 위하여 FT-IR 분광법을 통해 확인하였으며, acylated PPO의 경우  $1,700\text{ cm}^{-1}$  부근에 carbonyl peak이 생기는 것을 확인할 수 있었고(Fig. 2(b)), 환원 이후에는 이러한 carbonyl peak이 다시 사라지는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 2(c)). 이를 통해 전도기 도입을 위한 PPO 고분자에 알킬 곁가지(alkyl side-chain)의 도입이 성공적으로 이루어졌음을 확인하였다.

#### 4.2. 화학적 가교형 고분자 전해질 막 제조

합성이 완료된 고분자 2를 이용해 고분자 전해질 막을 제조하였다. 선행되었던 연구에서는 합성한 고분자 400 mg을 NMP에 용해시켜 20 mg의 가교제를 첨가하여 28%의 가교율을 갖는 고분자 전해질 막을 제작하였고 이를 TMA 용액에 처리하여 가교가 발생하지 않은 부분은 암모늄기를 도입한 고분자 전해질 막을 X28QA-PPO라고 명명하였다. 반면, 본 연구에서는 Re-PPO 300 mg을 NMP에 녹여준 뒤 가교제 59 mg을 넣어 50%의 가교율을 갖는 고분자 전해질 막 3을 제작하였고 이를 TMA 용액에 처리하여 가교가 발생하지 않은 부분은 암모늄기를 도입한 고분자 전해질 막을 X50QA-PPO라고 명명하였다. 가교율은 넣어준 가교제가 모두 반응을 하여 모두 가교되었다고 가정하여 계산하였다. 그 후 제조된 막을 이용해 용해도 테스트 및 gel fraction test를 진행하였다. Gel fraction test는 고분자 전해질 막을 제작한 용매인 NMP에 고분자 전해질 막을 넣어두고 24시간 뒤의 무게변화를 측정하여 분율로 나타내었다. 측정 결과 제작한 고분자 전해질 막은 97.9%의 gel fraction을 나타내었고 DMF, DMSO 그리고 NMP에 용해도가 없는 것을 보아 성공적으로 가교가 일어났음을 확인할 수 있었다(Table 1).

#### 4.3. 이온교환용량 및 이온전도도

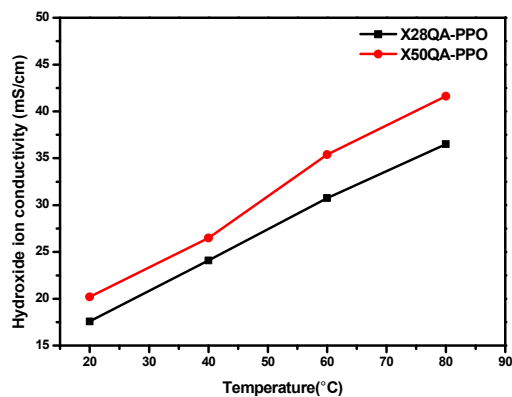
이온교환용량(ion exchange capacity, IEC)은 고분자의 질량 대비 전도기의 양을 나타내는 지표로서 IEC가 높을수록 같은 양이 고분자 전해질 막 내에 전도기의 양이 많음을 의미한다. 즉, IEC가 높으면 일반적으로 이온전도도가 같이 향상되는 효과가 있지만 너무 높은 IEC는 함수율 및 치수안정성이 과도하게 증가하기 때문에 오히려 막의 성능을 감소시킬 수 있다. 이 연구에서 제작한 X50QA-PPO 고분자 전해질 막의 경우 환원된 Re-PPO 고분자의  $^1\text{H-NMR}$ 을 통해 이론적인 IEC를 계산하였고, 역적정 방법을 통해 실험적인 IEC를 측정하였다. IEC 측정 결과 실험적인 IEC가 이론적인 IEC보다 약간 낮은 값을 가지는 것을 확인할 수 있는데, 이

**Table 2.** IEC and Hydroxide Ion Conductivity of the X50QA-PPO Compared with the Previously Developed X28QA-PPO

Membrane code	The IEC	Exp IEC	Hydroxide ion conductivity (mS/cm)					
			20°C	40°C	60°C	80°C	95% RH (80°C)	
X50QA-PPO	2.22	2.02	40.8	53.5	71.5	84.1	50.0	This work
X28QA-PPO	2.03	1.86	32.7	44.8	57.2	67.9	-	[16]

**Table 3.** Water Uptake and Swelling Ratio of the X50QA-PPO Compared with the Previously Developed X28QA-PPO

Membrane code	Water uptake (%)		Swelling ratio (%)				
	20°C	80°C	20°C( $\Delta$ )	80°C( $\Delta$ )	20°C( $\Delta$ t)	80°C( $\Delta$ t)	
X50QA-PPO	83.0	141.9	23.0	33.3	25.6	43.5	This work
X28QA-PPO	42.1	81.2	10.8	25.2	6.3	13.8	[16]

**Fig. 3.** The hydroxide conductivity as a function of temperature.

는 역적정 과정에서 고분자 전해질 막이 가지는 OH가 부분적으로 중화반응을 일으키지 못했기 때문으로 판단된다(Table 2). 선행된 연구에서 제작한 X28QA-PPO 고분자 전해질 막보다 고분자에 도입된 acyl기의 양이 더 많기 때문에 조금 더 높은 IEC 값을 갖는 것을 볼 수 있었다. 수산화이온전도도 측정결과 20°C에서 40.8 mS/cm를 80°C에서 84.1 mS/cm의 전도도를 나타내었다. 이 결과와 선행되었던 연구결과를 이용하여 평준화된(normalized) IEC 대비 전도도(conductivity versus IEC)를 비교하였다. 평준화된 IEC를 두고 보았을 때 본 연구에서 제작한 X50QA-PPO 고분자 전해질 막의 수산화이온전도도가 모든 온도구간에서 더 높은 것으로 보아 고분자 전해질 막으로서의 이온전도특성이 향상되었음을 알 수 있었다(Fig. 3). 또 연료전지가 실제 작동하는 조건인 80°C 95% RH 조건에서 수산화이온전도도를 측정한 결과 50.0 mS/cm의 값을 가지는 것을 확

인했다. 이를 통해 물에서만뿐만 아니라 실제 연료전지 구동조건인 가습상태에서 또한 높은 이온전도도 성능을 갖는 것을 확인하였다(Table 2).

#### 4.4. 함수율(WU) 및 팽윤율(SR)

고분자 전해질 막에서 물은 수산화이온을 전도하는 중요한 매개체 역할을 하고, 최근 발표된 논문들에 따르면 물이 수산화이온의 친핵성을 감소시켜주기 때문에 고분자 전해질 막의 화학적인 안정성을 증가시켜줄 수 있는 역할도 한다[17]. 그러나 너무 높은 함수율은 막의 팽윤현상을 일으켜 치수안정성의 감소 및 막의 물리적인 물성을 감소시키게 되고, 물에 의해 수산화이온의 상대적인 비율이 작아지면서 오히려 전도도가 감소하는 부정적인 영향을 초래하기도 한다. 때문에 적절한 양의 물을 함유하고 있는 것이 고분자 전해질 막의 특성에 바람직하다. 제작한 고분자 전해질 막의 함수율 및 팽윤율을 각각 20°C와 80°C에서 측정하였다. 측정 결과 20°C의 물에서는 83.0%의 물을 함유하고 있고, 80°C의 물에서는 141.9%의 물을 함유하는 것을 알 수 있었다(Table 3). 선행되었던 연구결과와 비교하면 함수율이 20°C에서는 2배가량, 80°C에서는 1.7배가량 크게 증가한 것을 볼 수 있다. 이는 IEC가 높아짐에 따라 고분자 전해질 막이 갖는 전도도의 양이 많아졌기 때문에 더 많은 물을 함유하는 것으로 생각된다. 더 많은 물을 함유함에 따라 선행된 연구에서보다 팽윤율이 증가하는 것을 볼 수 있지만, 이 값은 높은 함수율에 대비하여 볼 때 팽윤율(swelling ratio)이 크게 증가하지 않아 적합한 치수안정성을 갖는다고 볼 수 있다.

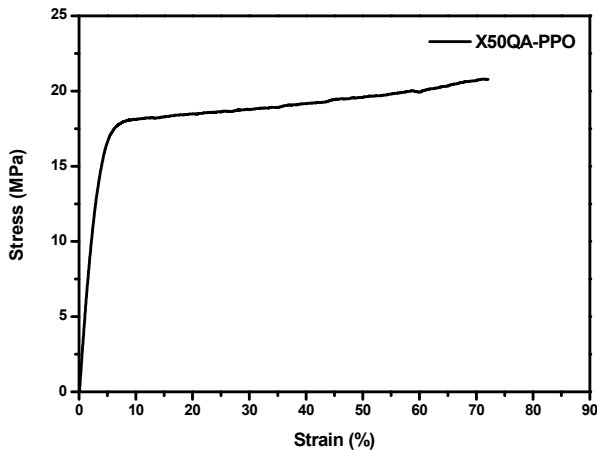


Fig. 4. Stress-strain curve of X50QA-PPO.

#### 4.5. 기계적인 특성

본 연구에서 제작한 고분자 전해질 막은 연료전지에서 수산화이온을 전도하는 역할뿐만 아니라 양극(양극과 음극)이 만나지 않도록 하는 분리막의 역할도 수행해야 하기 때문에, 어느 정도의 기계적인 특성을 가져야 안정적인 전지의 구동이 가능하다. 따라서 제작한 고분자 전해질 막을 OH로 치환한 뒤 기계적인 성질을 측정하였다. 측정 결과 20.8 MPa의 인장강도(tensile strength)와 72.2%의 인장을(elongation)을 가지는 것을 확인할 수 있었고(Fig. 4), 선행된 연구에서 제작한 고분자 막이 가진 16.4 MPa의 인장강도와 36%의 인장을 결과와 비교하였을 때 기계적인 성질 또한 크게 증가한 것을 확인할 수 있었다[16]. 이러한 결과는 분자량이 높고 PDI가 높은 고분자를 사용하고 증가된 가교율을 갖기 때문으로 추측되고, 제작된 고분자 전해질 막이 연료전지 구동에 충분히 안정적인 기계적인 특성을 갖는 것으로 판단할 수 있다.

#### 4.6. 열적 안정성 및 알칼리 안정성

제작한 고분자 전해질 막이 연료전지가 구동되는 온도 혹은 pH 환경에서의 안정성을 확인하기 위하여 열적 안정성과 알칼리 안정성 실험을 진행하였다. 열적 안정성은 TGA를 통해 실험하였는데 온도를 750°C까지 올리면서 고분자 전해질 막의 분해를 보았다. 측정결과, 100°C 부근까지 발생하는 첫 번째 질량 감소는 남아있던 물과 용매가 휘발됨에 따라 발생하는 질량 감소이다. 200°C 부근 이후에 발생하는 두 번째 질량 감소는 전도기인 4차 암모늄 그룹이 분해됨에 따라 발생하는 질량

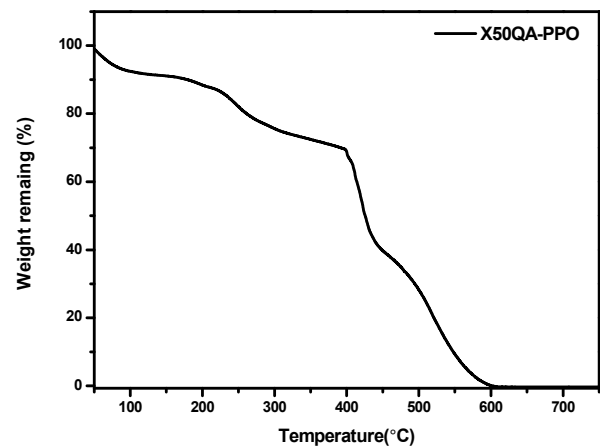


Fig. 5. TGA curve of X50QA-PPO.

감소이고 400°C 부근의 질량 감소는 고분자의 side-chain이 분해됨에 따라 발생하는 질량 감소이다. 마지막으로 500°C 부근부터 발생하는 질량 감소는 고분자 주쇄의 분해로 인한 질량 감소이다. TGA 측정결과 연료전지 구동조건인 60~80°C에서 고분자 전해질 막이 열적으로 충분한 안정성을 가지는 것을 볼 수 있었다(Fig. 5).

알칼리 안정성 실험은 고분자 전해질 막을 1M KOH 용액에 담가 80°C의 오븐에 300시간 동안 보관한 뒤 실험 전후의 IEC와 FT-IR 측정을 통해 비교하였다. 측정결과, IEC는 테스트 전 IEC 대비 8.3% 감소한 IEC를 갖는 것으로 측정되었다. 선행되었던 연구는 6.8%의 IEC 감소를 보였지만 이는 알칼리 조건이 아닌 단순한 증류수에서 가열한 결과로, 본 연구에서는 80°C 1M KOH 용액에 보관한 결과이기 때문에 어느 것이 더 높은 화학적 안정성을 갖는지 이야기하기 어렵다. IR 측정결과 알칼리 안정성 실험 후 1,900  $\text{cm}^{-1}$ 부터 2,300  $\text{cm}^{-1}$  부근의 peak들의 변화가 미세하게 발생한 것을 확인할 수 있었다. 이 IR의 미세한 변화는 고분자 전해질 막의 분해가 거의 발생하지 않았음을 이야기하고, IEC 측정에서와 마찬가지로 알칼리 조건에서 고분자 전해질 막의 안정성이 높은 것을 확인할 수 있었다(Fig. 6). 이와 같은 결과를 통해 제작한 고분자 전해질 막의 전도기가 고분자 주쇄의 큰 변화가 없다는 것으로 알칼리 안정성 또한 우수한 것을 확인하였다.

#### 4.7. Single cell performance

제작한 고분자 전해질 막이 실제 연료전지 구동조건에서 어느 정도의 성능을 나타내는지 확인해보기 위하



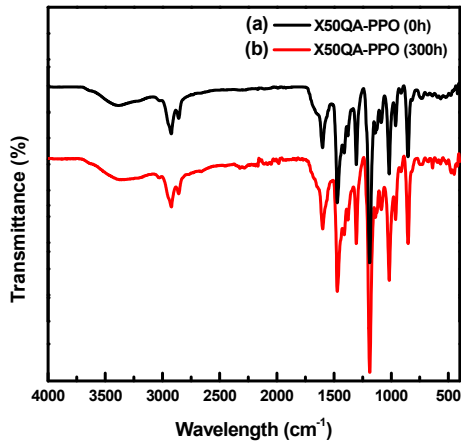


Fig. 6. IR spectra of the initial X50QA-PPO membrane (a), after soaked in 1M KOH solution at 80°C for 300 h.

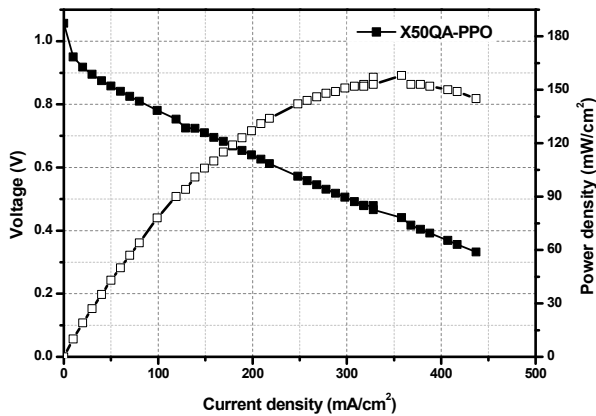


Fig. 7. A single cell performance data of the X50QA-PPO membrane measured under 95% RH at 60°C.

여 본 연구에서 개발한 고분자 전해질 막을 이용하여 MEA를 제작하고, 이를 이용해 single cell test를 진행하였다. 60°C 95% RH 하에서 수소와 산소를 연료로 주입하면서 측정하였고, 측정 결과 0.6 V에서 전류밀도 226 mA/cm<sup>2</sup>, 출력밀도 158 mW/cm<sup>2</sup>의 값을 가지는 것을 확인하였다(Fig. 7). 이러한 결과를 통해 합성하여 제작한 XQA50-PPO 고분자 전해질 막이 실제 연료전지 구동조건에서도 우수한 셀 성능을 나타낸다고 판단할 수 있다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 선행되었던 연구를 바탕으로 PPO 고분자에 acylation 및 reduction 반응을 통하여 spacer type의 양이온 전도기를 갖는 고분자를 합성하였다. 합성된

고분자의 구조는 <sup>1</sup>H-NMR과 FT-IR 분광법을 통해 확인하였고, 이 고분자와 *N,N,N',N'*-tetramethyl-1,6-hexanediamine를 가교제로 사용하여 고분자 막을 제작하고, TMA 용액에 처리를 하여 고분자 전해질 막을 제조하였다. 본 연구에서 제작한 고분자 전해질 막의 경우 선행되었던 연구에서 사용한 고분자의 분자량( $M_n$  22,000 g/mol,  $M_w$  52,000 g/mol, PDI = 2.37)보다 크고 균일한 고분자( $M_n$  34,000 g/mol,  $M_w$  59,600 g/mol, PDI = 1.75)를 사용하였고, 가교율을 28%에서 50%로 증가시켜 제작하였다. 이러한 방법으로 제조된 X50QA-PPO 고분자 전해질 막은 다양한 유기용매에 용해되지 않고, gel-fraction 실험 결과 97.99%로 가교가 잘 일어났음을 확인하였다. 고분자 전해질 막은 80°C의 물에서 흡수율이 141.9%에 비해 33.3~43.5%의 낮은 치수안정성을 갖고 인장강도 20.8 MPa, 인장을 72.2%의 우수한 기계적 특성을 가지는 것을 확인하였다. 뿐만 아니라 가장 중요한 전해질로서의 성능으로 80°C의 물에서 84.1 mS/cm의 높은 수산화이온전도도를 가지고, 실제 연료전지 구동조건인 80°C 95% RH 조건에서도 50.0 mS/cm의 높은 수산화이온전도도를 갖는 것을 확인하였다. 열적 안정성 및 알칼리 안정성 측정결과 연료전지 구동조건인 80°C에서 안정한 열적 안정성을 갖고, 80°C의 알칼리 환경에서 우수한 화학적 안정성을 가짐을 확인할 수 있었다. 또한 MEA를 제작하여 실제 연료전지를 구동하였으며, 이러한 결과들을 통해 본 연구에서 개발한 고분자 전해질 막은 선행 개발된 고분자 전해질 막의 성능을 크게 향상시켰고, 음이온 교환막 연료전지에 전해질로써 사용될 수 있는 적합한 소재를 개발하였다. 연료전지 구동조건에서 측정하였을 때 높은 전류밀도와 출력밀도를 얻었지만 상용화된 양이온 교환막 연료전지의 Nafion에 비하면 상대적으로 낮은 값을 가지기 때문에 보다 더 높은 셀 성능을 갖는 음이온 교환막 연료전지용 고분자 전해질 막의 개발이 필요할 것으로 보인다.

## Acknowledgements

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MEST) (NRF-2015M1A2A2058013). Part of this work was also supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education

(NRF-2017R1A6A1A06015181).

## Reference

1. J.-E. Son, "Hydrogen & fuel cell technology", *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**, 1 (2004).
2. M. I. Ahmad, S. M. J. Zaidi, and S. U. Rahman, "Proton conductivity and characterization of novel composite membranes for medium-temperature fuel cells", *Desalination*, **193**, 387 (2006).
3. B. Bae, E. Kim, S. Lee, and H. Lee, "Research trends of anion exchange membranes within alkaline fuel cells", *New & Renewable Energy*, **11**, 52 (2015).
4. J. R. Varcoe, P. Atanassov, D. R. Dekel, A. M. Herring, M. A. Hickner, P. A. Kohl, A. R. Kucernak, W. E. Mustain, K. Nijmeijer, K. Scott, T. Xu, and L. Zhuang, "Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems", *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3135 (2014).
5. G. Couture, A. Alaaeddine, F. Boschet, and B. Ameduri, "Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells", *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 1521 (2011).
6. G. Merle, M. Wessling, and K. J. Nijmeijer, "Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review", *Membr. Sci.*, **377**, 1 (2011).
7. Y. Zha, M. L. Disabb-Miller, Z. D. Johnson, M. A. Hickner, and G. N. Tew, "Metal-cation-based anion exchange membranes", *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 4493 (2012).
8. O. D. Thomas, K. J. W. Y. Soo, T. J. Peckham, M. P. Kulkarni, and S. Holdcroft, "A stable hydroxide-conducting polymer", *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 10753 (2012).
9. Y.-K. Choe, C. Fujimoto, K.-S. Lee, L. T. Dalton, K. Ayers, N. J. Henson, and Y. S. Kim, "Alkaline stability of benzyl trimethyl ammonium functionalized Preparationized polyaromatics: A computational and experimental study", *Chem. Mater.*, **26**, 5675 (2014).
10. Y. Yang and D. M. Knauss, "Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) b poly(vinylbenzyltrimethylammonium) diblock copolymers for highly conductive anion exchange membranes", *Macromolecules*, **48**, 4471 (2015).
11. H.-S. Dang and P. Jannasch, "Alkali-stable and highly anion conducting poly(phenylene oxide)s carrying quaternary piperidinium cations", *J. Mater. Chem. A*, **4**, 11924 (2016).
12. M. R. Hibbs, C. H. Fujimoto, and C. J. Cornelius, "Synthesis and characterization of poly(phenylene)-based anion exchange membranes for alkaline fuel cells", *Macromolecules*, **42**, 8316 (2009).
13. A. D. Mohanty, C. Y. Ryu, Y. S. Kim, and C. S. Bae, "Stable elastomeric anion exchange membranes based on quaternary ammonium-tethered polystyrene b poly(ethylene-cobutylene) b polystyrene triblock copolymers", *Macromolecules*, **48**, 7085 (2015).
14. C. X. Lin, X. Q. Wang, E. N. Hu, Q. Yang, Q. G. Zhang, A. M. Zhu, and Q. L. Liu, "Quaternized triblock polymer anion exchange membranes with enhanced alkaline stability", *J. Membr. Sci.*, **541**, 358 (2017).
15. A. D. Monhanty and C. S. Bae, "Mechanistic analysis of ammonium cation stability for alkaline exchange membrane fuel cells", *J. Mater. Chem. A*, **2**, 17314 (2014).
16. H. R. Lim and T. H. Kim, "Preparation and characterization of anion exchange membrane based on crosslinked poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) with spacer-type conducting group", *Mem. Journal*, **27**(5), 425 (2017).
17. D. R. Dekel, M. Amar, S. Willdorf, M. Kosa, S. Dhara, and C. E. Diesendruck, "Effect of water on the stability of quaternary ammonium groups for anion exchange membrane fuel cell applications", *Chem. Mater.*, **29**, 4425 (2017).