

음이온교환막 연료전지 응용을 위한 UV 중합법을 이용한 세공 충전 음이온교환막 개발

곽 가 진* · 김 도 형** · 남 상 용*,**,†

*경상국립대학교 나노신소재공학부 고분자공학과, **경상국립대학교 그린에너지융합연구소
(2023년 2월 24일 접수, 2023년 3월 31일 수정, 2023년 4월 13일 채택)

Development of Pore Filled Anion Exchange Membrane Using UV Polymerization Method for Anion Exchange Membrane Fuel Cell Application

Ga Jin Kwak*, Do Hyeong Kim**, and Sang Yong Nam**,†

*Department of Polymer Science & Engineering School of Materials Science & Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

**Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received February 24, 2023, Revised March 31, 2023, Accepted April 14, 2023)

요약: 본 연구에서는 낮은 막 저항과 높은 수산화 이온 전도성을 가지는 세공 충전 이온교환막 제조법으로 연구하였다. 알칼리 내구성을 향상하기 위해 폴리 테트라 플루오 에틸렌 소재인 다공성 지지체를 사용하였고 세공에는 단량체 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA), vinylbenzyl chloride (VBC)를 이용하여 copolymer를 제조했다. 가교제는 divinylbenzene (DVB)를 사용하였고 가교제 함량별로 이온교환막을 제조하여 DMAEMA-DVB와 VBC-DMAEMA-DVB copolymer에서 가교제 함량이 미치는 영향에 관해 연구하였다. 그 결과, PTFE 소재 지지체를 이용하여 화학적 안정성이 향상했고 저압 UV 램프를 사용하여 낮은 온도에서 빠른 광중합이 가능하여 생산성을 높일 수 있는 장점이 있다. 음이온교환 막 연료전지에 요구되는 이온교환막의 물리적 및 화학적 안정성을 확인하기 위해서 인장강도와 내알칼리성 테스트를 진행하였다. 그 결과, 가교도가 증가할수록 인장강도 대략 40 MPa가 증가하였고, 최종적으로 이온전도도와 내알칼리성 테스트를 통해 가교제 함량이 증가할수록 알칼리 안정성이 증가하는 것을 확인하였다.

Abstract: In this study, pore-filled ion exchange membranes with low membrane resistance and high hydroxide ion conductivity was developed. To improve alkali durability, a porous substrate made of polytetrafluoroethylene was used, and a copolymer was prepared using monomers 2-(dimethyl amino) ethyl methacrylate (DMAEMA) and vinyl benzyl chloride (VBC) for pores. divinyl benzene (DVB) was used as the cross-linker, and ion exchange membranes were prepared for each cross-linking agent content to study the effect of the cross-linker content on DMAEMA-DVB and VBC-DMAEMA-DVB copolymers. As a result, chemical stability is improved by using a PTFE material substrate, and productivity can be increased by enabling fast photo polymerization at a low temperature by using a low-pressure UV lamp. To confirm the physical and chemical stability of the ion exchange membrane required for an anion exchange membrane fuel cell, tensile strength, and alkali resistance tests were conducted. As a result, as the cross-linking degree increased, the tensile strength increased by approximately 40 MPa, and finally, through the silver conductivity and alkali resistance tests, it was confirmed that the alkaline stability increased as the cross-linking agent increased.

Keywords: pore-filled ion-exchange membranes, UV-polymerization, anion exchange membrane fuel cell, alkaline stability

†Corresponding author(e-mail: walden@gnu.ac.kr; <http://orcid.org/0000-0002-6056-2318>)

1. 서 론

화석연료의 과도한 사용으로 세계적으로 온실가스(6대 온실가스) 배출량은 2014년 52.72 GtCO₂에서 2030년 65 GtCO₂, 2050년에는 87 GtCO₂까지 지속해서 증가할 전망이다 예상하고 있다. 따라서 지속 가능한 저탄소 녹색사회를 구현하기 위해 2030년까지 온실가스 배출량은 5억 300만 톤으로 줄이고 2°C 온도상승에 대비하는 파리협정에 선진국뿐만 아니라 개발도상국까지 참여하고 있으며 이를 이행하기 위해 국가 대부분이 재생에너지 확대, 수소 및 수소 기반 원료, 바이오 에너지 확대에 많은 관심을 쏟고 있다[1]. 수소 기반으로 한 연료전지(fuel cell)는 기존의 내연기관과 달리 연소를 통해 전기를 얻는 것이 아닌 천연가스와 메탄올 등의 연료로부터 수소를 얻고, 대기 중의 산소와의 전기화학적 반응을 통해 전기를 만들고 동시에 물과 열을 생산한다. 연료전지의 발전 효율은 30~40%, 열효율 40% 이상으로 70~80%의 효율을 갖는 신기술 장치이다[2-6].

여러 연료전지 중에서도 고분자 전해질 연료전지는 멤브레인을 전해질로 사용하고 높은 에너지 밀도를 생성할 수 있어 휴대용 응용 분야에 도움이 된다. 따라서 최근까지도 가장 광범위하고 활발하게 연구가 진행되고 있다[6].

고분자 전해질 연료전지는 가장 큰 장점은 부식성이 강한 화학 물질을 취급하지 않기 때문에 상용화에 용이하고 작동 온도 범위가 60~80°C이므로 작동 비용이 최소화된다. 전해질의 특성에 따라 양성자 교환 연료전지(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)와 음이온교환 막 연료전지(anion exchange membrane fuel cell, AEMFC)로 크게 나눌 수 있다[7,8].

PEMFC는 양극(Anode)에서의 수소는 H⁺ 이온과 전자를 공급하며, 이 전자가 외부 회로를 통해 흘러서 음극에 도달하며, H⁺ 이온은 수소 이온교환막을 통해 확산하여 음극에 도달하고 산소와 반응하여 물을 생성한다. 양성자가 전도되는 고분자 전해질막은 전기적으로 절연체이지만 수소 이온에 대해서는 좋은 전도체로 수소 이온을 잘 통과시키는 성질을 가지고 있으며 고체 전해질을 이용하여 다루기 쉽고 안전하다는 장점이 있다. 또한 높은 전력 밀도를 제공하여 크기가 작고 가벼우며 물이 PEMFC의 유일한 액체이기 때문에 부식이 최소화되고 밀봉, 취급 및 조립이 쉽다는 장점이 있다, 하지만 작동 온도가 낮으면 CO 피독을 일으킬 수 있

며 산소의 환원 반응이 느리며 고가의 백금 촉매가 있어야 한다는 단점이 있다. AEMFC의 전기화학 반응은 AFC와 같이 음극(Anode)에서 수소는 산화되어 물을 생산하고, 방출된 전자는 회로를 돌며 양극(cathode)에 도달하여 산소를 환원시킨다. 이때 양극에서는 수산화 이온(OH⁻)이 생성되고 음극의 수소 이온과 결합하여 물을 형성한다. 귀금속 촉매가 아닌 니켈(Ni)과 은(Ag)을 사용하기 때문에 가격 경쟁력이 우수하다는 장점이 있다. 그러나 비교적 낮은 이온전도성과 알칼리 안정성이 떨어진다는 단점이 있다. 따라서 AFC의 문제점을 극복할 수 있는 연료전지로 AFC와 다르게 전해질이 액상이 아닌 고체 음이온 교환 막을 사용하여 발화성 및 폭발 가능성을 극복할 수 있으며 음이온교환막을 사용하여 염기성의 내부 환경이 만들어져 촉매 비용을 절감할 수 있고 CO의 피독을 줄일 수 있다는 장점이 있어 최근에 AEMFC에 관한 연구도 활발히 이루어지고 있다[9].

AEMFC 기술의 주요 관심사는 음이온교환막의 낮은 이온전도도였다. 양이온 교환막에서의 수소 이온의 확산 계수와 비교하였을 때 수산화 이온의 확산 계수가 1/4 수준이다. 이를 보완하기 위해 고분자 주쇄(polymer backbone) 및 작용기(functional group)에 대한 연구가 지속적으로 이루어졌고, 훨씬 더 높은 이온 교환 용량의 음이온 교환막이 개발되고 있으며 최근 최대 출력밀도와 전류밀도가 각각 700 mW/cm², 2 A/cm² 이상까지 도달하여 AEMFC 성능의 급속한 발전을 보여주고 있다. 또한 PEMFC보다 산소 환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR)의 활성화 에너지가 낮아 효율이 더 높고, 비 백금계 촉매를 이용해 경제적으로 우수하다는 장점이 있어 더욱 연구개발의 필요성이 강조되고 있다 [10-12].

음이온교환막 연료전지에 쓰이는 전해질 막은 고분자 매트릭스에 고정된 양이온 전하기에 의해 발생하는 정전기적 인력 및 반발력을 이용해 용액 중 음이온을 선택적으로 분리할 수 있는 멤브레인이다. 이온교환막은 막의 기계적 강도를 유지하는 소수성의 고분자 골격을 이루는 주쇄에 이온과의 상호작용을 통해 이동시키는 친수성의 이온교환기를 결합해 제조된다[13].

균질 이온교환막은 이온교환막 내에 이온교환기가 화학적으로 균일하게 분포된 막을 말하며 이온교환기가 있는 단량체를 중합시켜 고분자로 만들거나 고분자에 직접 이온교환기를 도입하는 방법으로 제조할 수 있다. 또한 공중합을 이용한 막 제조 방법으로 이온교환

기가 있는 단량체와 이온교환기가 없는 단량체를 중합하는 블록 공중합법이 있다. 균질 막 같은 경우 분균질 막과 비교하였을 때, 낮은 전기적 저항 및 우수한 이온 선택성을 가지고 있다. 그러나 원료비가 비싸고 공정이 복잡하여 제조단가가 높아지는 문제점이 있다. 이와 비교하여 불균질 이온교환막은 저렴한 이온교환 수지를 분말화하고 이를 바인더 고분자와 혼합하여 고온 압출을 통해 멤브레인으로 성형하여 제조한다. 이러한 방법으로 제조한 막은 이온교환기를 포함한 영역과 포함되지 않은 영역이 혼합되어 있으므로 불균질하고 결과적으로 균질 이온교환막에 비해 전기적 저항이 높고 이온 선택성도 저하 되는 단점을 가지고 있다. 그러나 저가의 원료를 사용하고 공정이 간단하므로 멤브레인 제조 단가가 값싼 장점이 있다[14-16].

상기와 같은 이온교환막의 단점들을 보완하기 위해 세공 충전 이온교환막(pore-filled ion-exchange membranes)에 관한 연구가 큰 관심을 받고 있다. 세공 충전 이온교환막은 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리 테트라 플루오로 에틸렌(poly tetra fluoro ethylene, PTFE) 등의 소재로 이루어진 다공성 지지체의 세공(pore)에 이온교환 고분자를 충전시킨 형태의 멤브레인이다. 이는 얇은 막 두께로 인해 물질 전달 저항이 낮으며 동시에 지지체가 이온교환 고분자를 지지해주기 때문에 기계적 물성이 우수한 장점이 있다. 따라서 균질 막과 불균질 막의 중간적인 형태로 저렴한 지지체의 사용과 원료 사용량의 감소로 인해 제조단가가 저렴하다는 불균질 막의 장점과 동시에 균질 막에 가까운 전기화학적 장점을 동시에 나타낸다[11,12].

본 연구에서는 세공 충전 이온교환막 제조 방법을 이용하여 강화복합 음이온교환 막을 제조하였으며, 가교형 이온교환 고분자를 충전시켜 음이온교환 막 연료전지 및 알칼라인 수전해에 응용 가능한 음이온교환 막의 특성 평가를 진행하였다. 특히, 가교 구조와 가교제 함량을 조절하여 이온교환막의 기본적인 이온교환 특성 뿐만 아니라 물리적 및 화학적 안정성에 미치는 영향을 연구하였다. 또한 이온교환 고분자를 세공에 충전 후 공중합체를 제조하기 위해 저압 UV 중합반응을 통하여 진행하였다. 이는 환경친화적이고 저온에서도 반응 속도가 빨라서 생산성이 향상되어 에너지 절감하는 방법으로 앞으로의 이온교환막 상업화에도 큰 장점이 있는 막 제조법임을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서는 다공성 지지체로 두께가 20 μm 인 내화학적, 내열성 및 기계적 물성이 우수한 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE, (주)ADVANTEC, Japan)을 사용하였고 단량체로는 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate (DMAEMA, Sigma-Aldrich Co., USA)와 vinyl benzyl chloride (VBC, Sigma-Aldrich Co., USA)를 사용하였다. 또한 가교제는 divinylbenzene (DVB, Sigma-Aldrich Co., USA)를 사용하였고 광 개시제는 2,4,6-Trimethyl benzoyl-diphenyl phosphine oxide (TPO)를 사용하였다. 4차 암모늄 반응을 위해 α, α' -Dichloro-p-xylene (XDC, Sigma-Aldrich Co., USA)/Ethanol 용액과 trimethylamin (TMA, Sigma-Aldrich Co., USA) 용액을 사용했다.

2.2. 세공 충전 음이온교환막 제조

세공 충전 음이온교환막은 크게 2가지 조성으로 제조하여 비교 실험을 진행하였다. 첫 번째 기저막으로는 DMAEMA에 가교제 DVB만을 혼합하여 모노머 용액을 제조하였다. 가교제 DVB의 조성은 5, 10, 15 wt%로 각각 세 가지 조성으로 제조하였다 (DMAEMA-DVB10, DMAEMA-DVB15, DMAEMA-DVB20). 그 후 광중합을 위해 광 개시제 TPO를 2 wt%를 첨가하였다. 그리고 두 번째로 DMAEMA와 VBC를 copolymer로 하는 기저막을 제조하였다. 가교제의 함량은 상기 조성과 동일하게 5, 10, 15 wt%로 각각 세 가지 조성으로 제조하였다(VBC-DMAEMA-DVB10, VBC-DMAEMA-DVB15, VBC-DMAEMA-DVB20). 이렇게 제조된 모노머 혼합용액을 이용하여 친수성 PTFE 다공성 지지체에 도포한 후 이형 필름 사이에 밀착시켜 용액이 고르게 분포하도록 해주었다. 그 후 저압 UV 램프 챔버에서 20분 동안 광중합 반응을 진행하였다. 중합이 완료되면 이형 필름을 제거하고 후처리를 통해 가교 및 quaternization을 진행하였다. 이때 후처리는 0.05 M XDC/Ethanol 용액에서 60°C에서 6시간 동안 반응시켜 가교결합과 4차 암모늄 그룹의 도입을 동시에 수행하였다. 또한 VBC-DMAEMA copolymer 멤브레인의 경우, 마지막으로 0.5 M TMA 용액에서 추가로 quaternization을 진행하였다. 반응이 종료된 다음에는 에탄올 및 증류수로 이온교환막을 세척했다. 그 후 0.5 M NaCl에

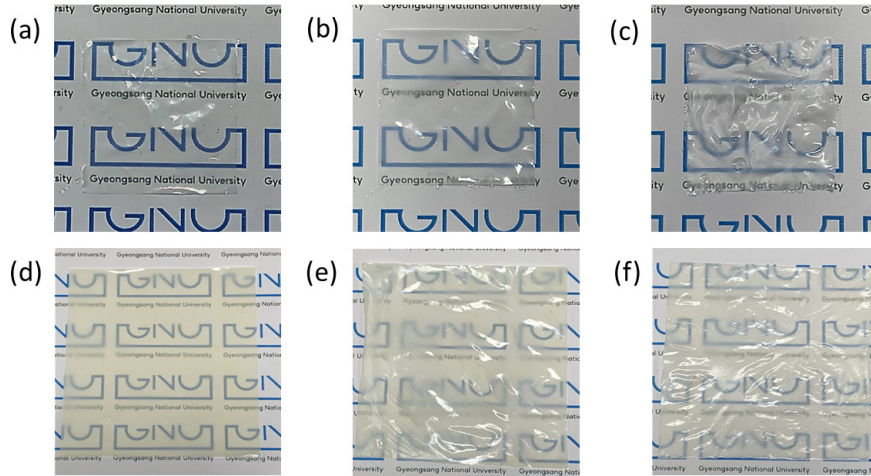


Fig. 1. Photographs of reinforced composite anion exchange membranes. (a) DMAEMA-DVB10, (b) DMAEMA-DVB15, (c) DMAEMA-DVB20, (d) VBC-DMAEMA-DVB10, (e) VBC-DMAEMA-DVB15, (f) VBC-DMAEMA-DVB20.

보관하였다. Fig. 1은 상기 방법으로 제조한 개시제 함량에 따른 세공충진 음이온교환막의 사진이다.

2.3. 멤브레인 특성평가

2.3.1. 물리화학적 특성 평가

세공 충진 음이온교환막의 가교제의 함량 조건에 따른 두께 변화와 모폴로지를 관찰하기 위해 주사전자현미경(scanning Electron Microscope, SEM, AIS 2300C, Korea)을 이용하여 멤브레인의 표면 및 단면의 형태학적 특성을 관찰하였다. 또한 에너지 분산형 X-선 분광법 EDX (energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX)를 통해 막의 원소 성분을 분석하였다. 그리고 제조된 강화복합 음이온 교환막의 화학적 구조는 적외선 분광법 (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR, Nicolet Impact 400, thermo scientific, USA)을 이용하여 확인하였다. 파장 범위 $200\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 에서 측정하였다.

2.3.2. 기계적 특성 평가

음이온교환막 연료전지는 $0.5\sim 20\text{MPa}$ 이상의 압력에서 구동됨에 따라 제조된 다공성 분리막 격막의 기계적 강도를 측정하기 위해서 인장강도 시험을 진행하였다. 인장강도 측정은 Universal Testing Machine (UTM, branes wallis road segensworth east fareham hants, UK)를 이용하여 진행하였으며 ASTM D638-5 규격 시편에 맞추어 시편을 만든 후 인장강도 시험을 진행하였다. 샘플은 각각 3개씩 측정하여 평균값을 사용하였다.

2.3.3. 이온교환막 특성 평가 및 알칼리 안정성 평가

이온교환막의 이온교환용량(Ion exchange capacity, IEC) 측정을 위해 제조한 막을 $1 \times 2\text{ cm}^2$ 의 크기로 샘플을 준비했다. 그 후 막을 1 M KOH 용액에 하루 동안 담가 두어 작용기를 OH^- 이온으로 모두 치환시켜 OH^- 이온으로 평형상태가 되도록 하였다. 그 후 증류수를 이용하여 표면에 있는 잉여의 OH^- 이온을 3차례 세척 하였다. 그 후 일정량의 0.01 M HCl 용액에 12시간 동안 담가 두었다. Cl^- 이온으로 모두 치환시킨 용액을 이용하여 0.01 M NaOH 용액으로 적정하여 정량 분석하였다. 실험에 이용된 막은 80°C 드라이 오븐에서 건조하여 막 건조무게를 측정하였다. 따라서 적정부피와 막 건조무게를 이온교환용량 식(1)에 대입하여 이온교환용량을 산출하였다[18,19].

$$IEC = \frac{V_{HCl} - V_{NaOH} \times C_{HCl}}{W_{dry\ membr.}} \left[\frac{meq.}{g_{dry\ membr.}} \right] \quad (1)$$

여기서 V_{HCl} 는 침전시킨 HCl의 부피(mL), V_{NaOH} 는 NaOH의 적정 부피(mL), C_{HCl} 은 HCl의 노르말 농도(N), $W_{dry\ membr.}$ 는 막의 건조무게(g)이다.

이온전도도 측정을 위해 제조한 막을 $1 \times 4\text{ cm}^2$ 의 크기로 자르고 두께를 측정한 뒤 막을 1 M KOH 용액에 하루 동안 담가 두어 OH^- 이온으로 치환시킨 후 이온전도도 측정을 진행하였다. 이온전도도 측정은 100% 가습 조건에서 상온에서 80°C 까지 electrochemical spectroscopy (SP-240, Bio Logic Science Instrument,

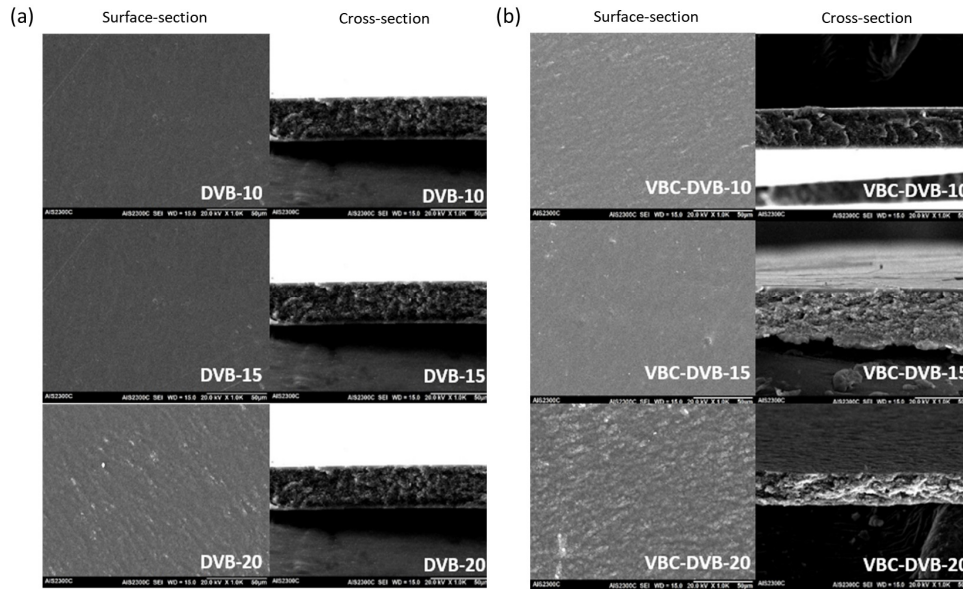


Fig. 2. SEM images of membranes (a) DMAEMA-DVB copolymer (b) VBC-DMAEMA-DVB copolymer.

France)로 임피던스 방법을 이용하여 측정하였다. 이온 전도도는 다음 식(2)으로부터 계산하였다[22].

$$\sigma = \frac{L}{R \times A} \quad (2)$$

여기서 σ (ion conductivity)는 이온전도도를 나타내고, R (resistance)는 측정된 막의 저항, L (thickness)은 측정하는 막의 두께, A (area of membrane)는 막의 면적이다.

음이온 교환막의 내알칼리성은 측정은 1 M KOH에 막을 넣고 100% 가습 조건에서 60, 80°C로 측정하였고, 시간은 24, 48, 72, 100, 150, 200시간에 따른 이온 전도도를 측정하여 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

SEM 분석을 통해 제조된 세공 충전 이온교환막의 표면과 단면을 확인하였다. 그 결과 다공성 지지체에 이오노머가 충전된 것을 확인할 수 있었고, 두께가 33~37 μm 사이로 균일하게 제조된 것을 관찰하였다. 또한 가교제 함량이 증가할수록 이온교환막의 표면 morphology가 거칠어지는 것을 확인하였다. 이는 가교제 함량이 증가하면서 고분자가 촘촘하게 가교되면 수축에 의한 결과라고 해석된다. 이는 Fig. 1에서의 멤브레인의

사진에서도 확인할 수 있다. 제조된 막에 대한 표면 및 단면 SEM 사진은 Fig. 2에 정리하였다. Fig. 3에는 N 원소에 대한 강화복합 음이온 교환막의 표면 EDX의 이미지를 나타내었다. DMAEMA-DVB 조성의 이온교환막과 VBC-DMAEMA-DVB 조성의 이온교환막 모두 DVB의 함량이 증가할수록 질소 원소가 촘촘하게 분포하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 가교제 함량이 증가하면서 주 사슬 고분자가 가교 구조가 형성되었기 때문에 고정된 이온교환기가 촘촘하게 분포된 것으로 보인다. 반대로 가교제 함량이 감소하면 주 사슬 고분자가 느슨하게 가교가 되기 때문에 넓게 질소 원소가 분포된 것이라고 볼 수 있다.

두께가 약 34 μm 인 저항이 적은 얇은 막이 제조되었으며 제조된 막의 중합 상태를 확인할 수 있는 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 4 (a)은 다공성 PTFE 지지체와 DMAEMA-DVB copolymer 멤브레인의 XDC/EtOH 처리 전과 후를 FT-IR 스펙트럼을 통해 화학구조를 비교한 것이고 Fig. 4 (b)는 다공성 PTFE 지지체와 VBC-DMAEMA-DVB copolymer 멤브레인의 XDC/EtOH 처리 및 TMA 처리 전과 후에 대한 화학구조를 비교한 것이다. (a)의 경우 2840 부근에서 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 피크가 나타나며 XDC/EtOH 처리 후에는 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 가 4차 암모늄으로 치환되므로 3048~3040 cm^{-1} 의 피크가 증가한다. (b)의 경우에는 VBC로 인해 C-Cl기가 도입되어있다. 이는 800~810 cm^{-1} 부근에서

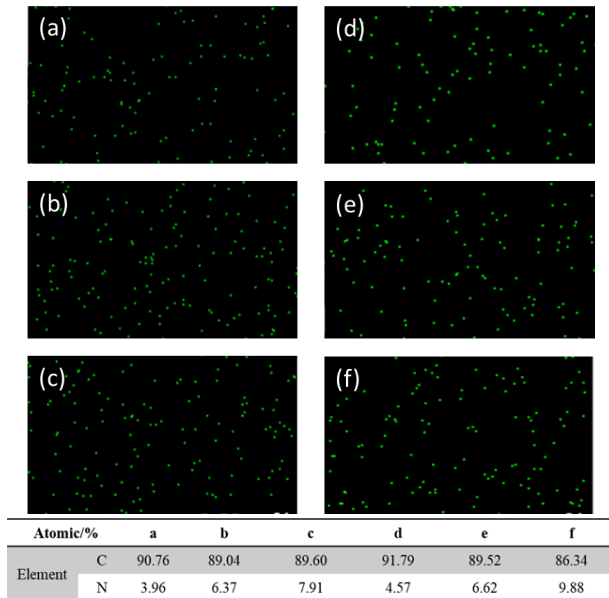


Fig. 3. EDX N element mapping images of reinforced composite anion exchange membranes (a) DMAEMA-DVB10, (b) DMAEMA-DVB15, (c) DMAEMA-DVB20, (d) VBC-DMAEMA-DVB10, (e) VBC-DMAEMA-DVB15, (f) VBC-DMAEMA-DVB20.

나타나는 C-Cl 피크로 확인할 수 있으며, TMA 용액을 사용하여 4차 암모늄화를 통해 C-Cl 피크가 감소하고 3048~3040 cm⁻¹의 4차 암모늄 기의 피크가 증가함을 확인할 수 있다. 이는 4차 암모늄 그룹이 도입되면서 C-Cl기가 치환되고 이온교환 그룹이 생성되었음을 입증한다. 또한 (b)에서 나타나는 3500 cm⁻¹ 부근의 피크에서도 -N(CH₃)₂와 -OH의 흡수 피크로 이온교환기 도입되었음을 확인하였다.

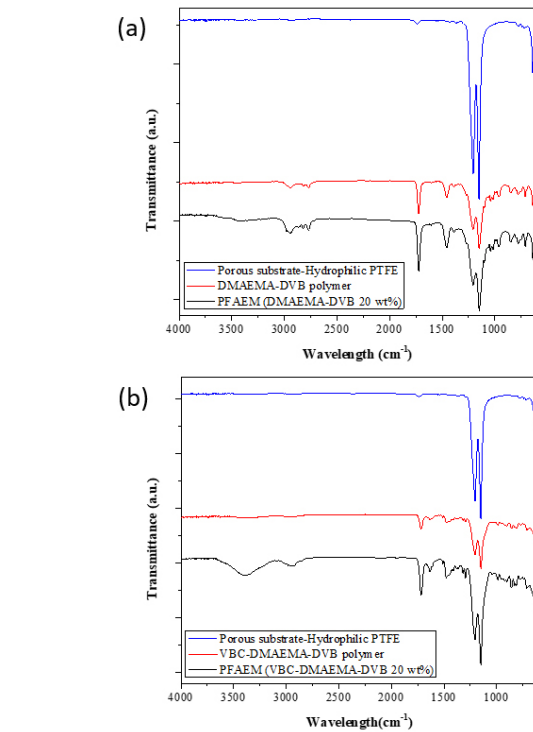
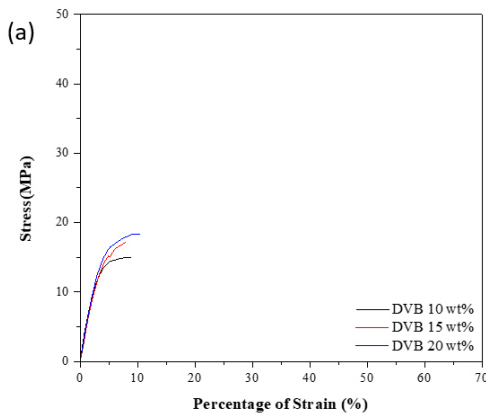


Fig. 4. FT-IR Spectrum of (a) base membranes after photo polymerization, (b) reinforced composite anion exchange membranes after quaternization.

알칼라인 조건에서 막을 이용하기 위해서는 막의 화학적 안정성뿐만 아니라 기계적 안정성 또한 우수해야 한다. 따라서 제조한 막의 기계적 물성을 평가하기 위해 인장강도를 측정하였다. 그 결과는 Fig. 5에 나타내었으며, (a)는 DMAEMA-DVB copolymer가 충전된 막이고 (b)는 VBC-DMAEMA-DVB copolymer가 충전된 막

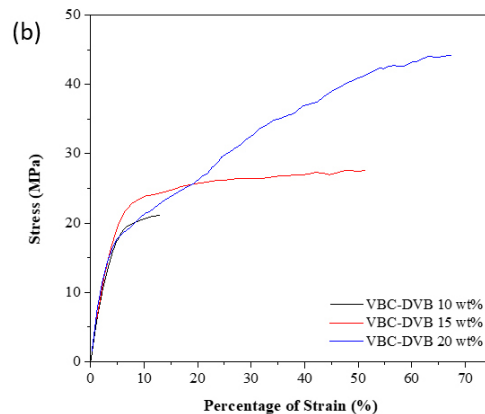


Fig. 5. Mechanical properties of reinforced composite anion exchange membranes (a) DMAEMA-DVB, (b) VBC-DMAEMA-DVB.

막이다. Fig. 5에서 확인할 수 있듯이 가교제의 함량이 증가함에 따라 인장강도의 최대값이 증가함을 확인할 수 있다. 또한 DMAEMA-DVB와 VBC-DMAEMA-DVB 막을 비교하였을 때, 전체적으로 VBC-DMAEMA-DVB의 막이 전체적인 인장강도 값이 증가하였고, 가교제의 함량이 20 wt%인 막이 인장강도의 최대값이 42.22MPa로 기계적 물성이 가장 우수하였다. 이 결과를 통해 DMAEMA의 단일 단량체를 이용한 단일 고분자에 대한 가교보다 VBC-DMAEMA의 공중합체 고분자가 기계적 물성이 더 우수하다는 것을 확인하였다.

3.4. 이온교환용량

이오노머의 이온교환용량은 폴리머 그램당 양이온성 이온 그룹의 밀리당량으로 정의할 수 있으며, 고분자 전해질막에서 이온교환을 담당하는 작용기의 총합을 나타낸다. 이는 산-염기 적정법을 사용하였고 측정된 결과를 Table 1에 나타내었다. 막의 이온교환용량은 전반적인 이온교환막 특성에 가장 중요한 특성으로 함수율 및 이온전도도에 큰 영향을 미친다. DMAEMA-DVB 막의 경우 가교제 함량이 증가함에 따라 막 내부의 free volume이 감소하여 다소 이온교환용량이 감소하는 경향을 보였다. 이는 Fig. 6에 나타난 25°C에서의 이온전도도 값과 같은 경향을 보인다. 반면 VBC-DMAEMA-DVB 막의 경우, VBC의 말단의 Cl기가 4차 암모늄화 반응을 통해 이온교환기가 도입되었기 때문에 가교제 함량이 증가하여 가교 부분이 증가하였지만, 이온교환용량이 DMAEMA-DVB 막보다 높은 것을 확인하였다. 이는 VBC-DMAEMA 공중합체에서, VBC 말단에 이온교환기의 도입과 DMAEMA의 가교구조 이온교환기의 도입으로 인해 일정 이온교환용량 이상의 값을 가지고 있기 때문이다. 또한 이 구조에 가교제 함량을 증가시킴으로써 화학적 안정성을 증가시킬 뿐만 아니라, 미세 상분리 구조가 형성되어 이온전도도가 증가된 것으로 해석된다. 또한 동일한 공중합체 막에서 가교제가 증가함에 따라 막 두께가 37 μm 에서 34 μm 으로 미세한 두께 감소를 관찰하였다. 가교제로 인해 free volume이 감소하고 물에서의 막의 부피가 크게 팽창되지 않는다는 것을 의미한다. 이는 연료전지뿐만 아니라 수전해와 같이 셀을 조립할 때 중요한 영향을 미친다. 또한 MEA를 제조할 때, 촉매 층과의 친밀성에도 영향을 미치기 때문에 막을 개발할 때 고려해야 하는 특성 중 하나이다.

Table 1. Thickness and Ion Exchange Capacity of the Reinforced Composite Anion Exchange Membranes

Membrane	IEC (meq./g)	Thickness (μm)
DMAEMA-DVB10	3.27	37
DMAEMA-DVB15	2.99	34
DMAEMA-DVB20	2.45	34
VBC-DMAEMA-DVB10	3.29	36
VBC-DMAEMA-DVB15	3.16	35
VBC-DMAEMA-DVB20	3.09	33

3.5. 이온전도도, 내알칼리성

음이온 교환막의 낮은 이온전도도는 극복해야 하는 문제점 중 하나로 수산화 이온의 전도성은 연료전지 자체의 성능에 큰 영향을 미친다. 제조한 막의 이온전도도는 각각 25, 40, 60, 80°C에서 측정하였고 Fig. 6에 나타내었다. VBC-DMAEMA-DVB막의 경우 DMAEMA-DVB 막에 비해 상대적으로 이온교환기가 많아 전체적으로 이온전도도의 값이 높은 경향을 보였다. 또한 VBC-DMAEMA-DVB20 막의 경우 각각의 온도에서 가장 우수한 이온전도도를 나타내었으며 막에 따른 이온전도도의 변화는 Table 2과 Fig. 6에서 확인할 수 있다. 가교제 함량이 20 wt%으로 가장 높음에도 불구하고 VBC-DMAEMA-DVB20 막이 이온전도도가 높은 것은 Fig. 3의 (f)의 사진 및 원소의 비율에서 볼 수 있듯이 이온교환기와 백분의 미세 상분리가 우수한 구조로 형성되고 이온교환기의 거리가 촘촘하게 형성되어 있어 이온의 물질 이동 저항이 감소하였기 때문이라고

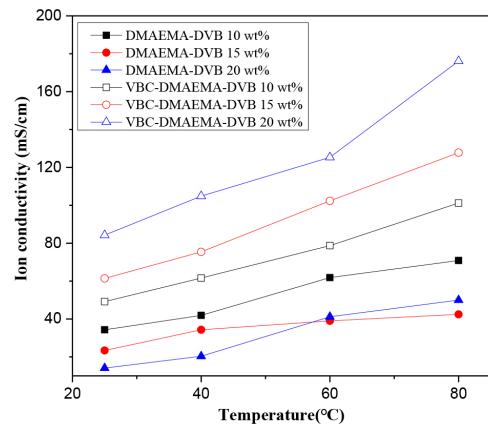


Fig. 6. Ion conductivity according to temperature for the reinforced composite anion exchange membrane I.

Table 2. Alkaline Stability of Reinforced Composite Anion Exchange Membranes

Membrane	Thickness (μm) @ 80°C		Remaining ion conductivity @ 200 h (%)	
	Initial	200 h	60°C	80°C
DMAEMA-DVB10	37	52	73.1	72.7
DMAEMA-DVB20	34	51	78.6	76.5
VBC-DMAEMA-DVB10	36	55	85.8	80.1
VBC-DMAEMA-DVB20	33	50	89.3	87.3

해석된다.

음이온 교환막의 또 다른 문제점으로는 알칼라인 안정성이 떨어진다는 단점이 있다. 따라서 알칼라인 조건에서 막을 사용하기 위해서는 알칼라인 안정성에 관한 결과가 매우 중요하다. 제조된 막의 알칼라인 안정성 테스트는 1 M KOH에 막을 각각 넣어주고 200시간 동안 60, 80°C에서의 잔류 이온전도도 변화량을 측정하였다. 그 결과는 Table 2에 나타냈다. DMAEMA-DVB 막과 VBC-DMAEMA-DVB 막 모두 가교제 함량이 높을수록 이온전도도 감소율이 낮은 것을 확인하였다. 이는 가교 구조로 인해 화학적 안정성이 증가한 것을 의미한다. 그리고 DMAEMA-DVB 막과 VBC-DMAEMA-DVB 막을 비교하였을 때, VBC-DMAEMA-DVB 막이 좀 더 내알칼리성이 우수하다는 것도 알 수 있었다.

또한 초기 막 두께와 1 M KOH, 80°C 용액에 담가 둔 후 200시간 후의 두께를 측정하여 막 두께의 변화를 관찰하였다. 4가지 막 모두 15~19 μm 정도 막 두께가 증가된 것을 확인하였다. 이는 알칼라인 조건에서 이온교환기 및 가교 구조가 분해되면서 고분자가 팽창되면서 막 두께도 증가한 것으로 보인다. 따라서 알칼라인 조건에서 막의 이온전도도뿐만 아니라 막의 기계적 및 치수안정성에도 영향을 주기 때문에 막 개발에 있어 우수한 이온전도도 특성과 더불어 기계적 및 화학적 안정성을 증가시키기 위해 고분자의 가교 시스템은 연료전지 성능에 큰 영향을 미칠 것이라고 여겨진다.

4. 결 론

본 연구에서는 음이온 교환막 연료전지에서의 응용을 위하여 내화학적, 내열성 및 기계적 물성이 우수한 다공성 PTFE를 사용하였고, 음이온 교환막 연료전지의 성능을 높이기 위해 막의 저항이 낮고, 높은 이온전도도를 가질 수 있는 세공 충전 이온교환막을 제조하였

다. 이때 저압 UV 중합반응을 통해 에너지 효율과 생산성을 높일 수 있었다.

SEM 분석을 하여 막의 단면 및 표면에 대한 모폴로지 관찰한 결과, 다공성 지지체 내에 고분자 층이 결합 없이 형성되었음을 확인하였다. 또한 EDX mapping 분석을 통해 VBC-DMAEMA-DVB20 막이 N 원소가 가장 많이 분포된 것을 확인하였다. 이는 가교제인 DVB의 함량이 증가하면서 주 사슬 고분자가 가교 구조가 형성되었기 때문에 고정된 이온교환기가 촘촘하게 분포가 되었고, VBC-DMAEMA의 각각의 단량체에 이온교환기를 도입하였기 때문에 VBC-DMAEMA-DVB20 막이 N 원소가 가장 많이 분포된 것으로 보인다.

알칼라인 조건에서 응용되는 음이온 교환막 연료전지 및 알칼라인 수전해에 적용하기 위해서는 막의 알칼라인 안정성이 큰 영향을 미치기 때문에 1M KOH에 함침하여 알칼라인 안정성 실험을 진행하였다. 그 결과, 가교제 함량이 증가함에 따라 이온전도도 감소율이 낮아졌다. 이는 가교 구조로 인해 화학적 안정성이 증가했기 때문이다. 그리고 DMAEMA-DVB 막보다 VBC-DMAEMA-DVB 막이 내알칼리성이 우수하다는 결과를 얻었다. 추가적으로 알칼라인 조건에서 막의 두께 변화를 관찰하여 알칼라인 안정성이 낮아질수록 두께 증가가 높아지는 것을 확인하였다. 진행한 막 특성 평가를 종합하였을 때, 특히 VBC-DMAEMA-DVB20의 강화복합 이온교환막이 최대 인장강도 42.22 MPa, 이온교환용량 3.27 meq/g, 이온전도도 176.11 mS/cm (@ 80°C, RH 100%)으로 우수한 이온전도도 특성을 나타내었다. 또한 알칼라인 안정성 실험에서도 200시간 80°C에서 진행한 결과, 12.7%의 이온전도도 감소율로 가장 감소율이 낮았다. 음이온 교환막 수전해에 적용가능성을 확인할 수 있었다.

따라서 알칼라인 조건에서 작동되는 음이온 교환막 연료전지의 분리막으로 VBC-DMAEMA-DVB20 조성

의 강화복합 이온교환막이 가장 적용 가능성이 높다는 것을 확인하였다. 강화 복합 음이온교환막은 고분자를 지지해주는 지지체가 있기 때문에 균질 고분자 이온교환막과 비교하였을 때보다 뛰어난 기계적 및 화학적 안정성이 높지만, 세공에 충전시키는 고분자는 동일하기 때문에 충전시킬 고분자의 화학구조를 안정성 있게 설계하는 것이 중요하다. 따라서 연료전지 성능에 영향을 미치는 이온전도도, 기계적 물성, 화학적 안정성 및 치수안정성을 향상하기 위해서는 고분자의 이온교환기 구조와 가교 구조가 중요한 영향을 미친다는 것을 확인하였다.

감 사

이 성과는 2022년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업(No.2020R1A6A03038697)의 지원을 받아 수행된 연구이며 이에 감사를 드립니다.

Reference

1. S. J. Yoon, "Korea's 2050 carbon neutral scenario: Contents and challenges", *Energy Econ. Inst.*, **82**, 18 (2021)
2. G. Das, J.-H. Choi, P. K. T. Nguyen, D.-J. Kim, and Y. S. Yoon, "Anion exchange membranes for fuel cell application: A review", *Polymers*, **14**, 1197 (2022)
3. T.-Y. Son, T.-H. Kim, H. J. Kim, and S.-Y. Nam, "Problems and solutions of anion exchange membranes for anion exchange membrane fuel cell (AEMFC)", *Appl. Chem. Eng.*, **29**, 489 (2018).
4. D. R. Dekel, "Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells", *J. Power Sources*, **375**, 158 (2017).
5. T. S. Mayadevi, S. Sung, L. Varghese, and T.-H. Kim, "Poly (meta/para-terphenylene-methyl piperidinium)-based anion exchange membranes: The effect of backbone structure in AEMFC application", *Membranes*, **10**, 329 (2020).
6. R. Cownden, M. Nahon, and M. A. Rosen, "Exergy analysis of a fuel cell power system for transportation applications", *Int. J. Exergy*, **1**, 112-121 (2001),
7. R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. G. Colella, and F. B. Prinz, "Fuel Cell Fundamentals", John Wiley & Sons, New Jersey, United States (2016).
8. M. Hren, M. Božič, D. Fakin, K. S. Kleinschek, and S. Gorgieva, "Alkaline membrane fuel cells: anion exchange membranes and fuels", *Sustain. Energy Fuels*, **5**, 604 (2021).
9. H. Choi, C. Rhyu, S. Lee, C. Byun, and G. Hwang, "Study on anion exchange membrane for the alkaline electrolysis", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **22**, 184 (2011).
10. K.-B. Heo, M. Kim, K.-H. Jung, and B.-S. Kim, "Study of anion-exchange membrane by 2-hydroxyethyl methacrylate", *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **11**, 235 (2005).
11. T. Yamaguchi, F. Miyata, and S. Nakao, "Pore filling type polymer electrolyte membranes for a direct methanol fuel cell", *J. Membr. Sci.*, **214**, 283 (2003).
12. D.-H. Kim and M.-S. Kang, "Development and applications of pore-filled ion-exchange membranes", *Membr. J.*, **28**, 307 (2018).
13. J. H. Song, B. K. Seo, and Y. J. Choi, "Structural studies in anion exchange membrane prepared by vinyl benzyl chloride and its electrochemical properties", *Membr. J.*, **25**, 310 (2015).
14. D. Shin, "Improvement in chemical stability of polymer electrolyte membranes for alkaline membrane fuel cell applications", *KIC News*, **21**, 25 (2018).
15. 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).
16. J. Wang, S. Gu, R. Xiong, B. Zhang, B. Xu, and Y. Yan, "Structure-property relationships in hydroxide-exchange membranes with cation strings

- and high ion-exchange capacity”, *ChemSusChem*, **8**, 4229 (2015).
17. S. Sung, B. Lee, O. Choi and T.-H. Kim, “Development of anion exchange membrane based on crosslinked poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) for alkaline fuel cell application”, *Membr. J.*, **29**, 173 (2019).
18. 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).
19. 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).