

# 알칼리연료전지용 음이온교환전해질막의 연구 동향 및 전망

배병찬<sup>1),2)\*</sup> · 김은영<sup>1),2)</sup> · 이소정<sup>1)</sup> · 이혜진<sup>1)</sup>

## Research Trends of Anion Exchange Membranes within Alkaline Fuel Cells

Byungchan BAE<sup>1),2)\*</sup> · Eunyoung KIM<sup>1),2)</sup> · Sojeong LEE<sup>1)</sup> · Hyejin LEE<sup>1)</sup>

Received 3 December 2015 Revised 9 December 2015 Accepted 11 December 2015

**ABSTRACT** Recently, alkaline membrane fuel cells (AMFCs) have received a lot of attention as an alternative to proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). AMFCs have a number of advantageous characteristics, including rapid oxygen reduction reaction, which can reduce the amount of platinum catalyst loading. When compared with aqueous KOH-electrolyte alkaline fuel cells, AMFCs do not suffer from the precipitation of potassium carbonate, and may also be operated under high pressure. However, the lack of high performance anion exchange membranes has restricted the commercialization of the AMFC system. Here we review recent research trends in anion exchange membranes and discuss the future prospects of AMFCs.

**Key words** Alkaline membrane fuel cell(알칼리막 연료전지), Anion exchange membrane(음이온교환막), Hydroxide conductivity(수산화이온 전도도), Ammonium(암모늄), Poly arylene ether sulfone(폴리아릴렌에테르술폰)

### 1. 서론

고분자 전해질 연료전지(PEMFC, polymer electrolyte membrane fuel cell)는 높은 전류밀도 및 친환경성이라는 장점으로 인해 최근 많은 연구가 진행되고 있다. 연료전지의 구성 부품 중 양성자(프로톤)전달을 담당하는 고분자 전해질막은 연료전지의 성능을 좌우하는 핵심부품으로 나피온으로 대표되는 과불소화탄소(perfluorocarbon) 계열의 이온 교환막이 주로 사용되어 왔다. 나피온막은 우수한 화

학적/기계적 안정성 및 높은 이온전도도의 장점을 가지고 있으나, 높은 가격과 낮은 유리전이온도로 인해 이를 대체할 수 있는 새로운 전해질막의 연구가 최근 많이 진행되고 있다.

PEMFC 및 직접메탄올연료전지(DMFC)의 산성분위기에서는 전극 상에서 산소환원반응의 열역학적 과전압이 높아 고가의 백금촉매가 다량 사용되고 있다. 2013년 DOE AMR 발표에 의하면 자동차용 연료전지 스택에서 백금촉매가 차지하는 가격비중이 약 50%에 달할 것으로 예상되므로, 백금사용량의 저감이 연료전지시스템의 가격을 결정짓는 중요한 요소기술로 판단된다.

이러한 문제점을 해결할 수 있는 대안으로 음이온(수산화이온, OH<sup>-</sup>)교환전해질막을 이용한 알칼리막연료전지(AMFC, Alkaline Membrane Fuel Cell)가 최근 많은 주목을 받고

1) Fuel Cell Laboratory, Korea Institute of Energy Research (KIER)  
E-mail: bcbae@kier.re.kr  
Tel: +82-42-860-3586 Fax: +82-42-860-3104

2) Renewable Energy Engineering, University of Science & Technology (UST)

있다. 염기성 분위기에서는 전극촉매에서 산소환원반응이 상대적으로 매우 용이하게 일어나므로, 백금대신에 Ni, Mn 등 저가의 비귀금속을 전극촉매로 사용할 수 있다. 이러한 장점으로 인해 알칼리연료전지(AFC, Alkaline Membrane Fuel Cell)는 PEMFC에 비하여 우수한 성능과 더불어 가격 경쟁력 또한 월등히 높은 것으로 알려져왔다.<sup>[1]</sup> 그러나, 기존의 AFC는 액상전해질을 사용하므로, ① 공기 중의 CO<sub>2</sub>에 의한 전해질의 침전 ② 전해질의 강한 부식특성 ③ 액상 전해질 사용에 따른 밀폐성 및 압력 관리 등의 문제가 있었다. 이러한 고질적인 문제점들은 최근에 개발된 음이온교환전해질막에 의해 많은 부분들이 해소되었다(그림 1).

AMFC는 기존의 액상전해질시스템과 PEMFC의 단점을 해결할 수 있는 우수한 기술로 인정되고 있으나, 음이온교환전해질막의 등장과 더불어 비교적 최근에서야 시작되었기 때문에 활발한 연구가 이루어지지 못했다. 그럼에도 불구하고 PEMFC에서 축적된 많은 기술 및 경험이 AMFC에 적용되어 비교적 빠른 시간에 기술적 진보를 보여주었다. 최근까지 연구된 기술개발의 주요 쟁점으로는 ① 음이온교환전해질막의 안정성 및 이온전도도 ② 음극에서의 촉매 활성 ③ 이산화탄소에 의한 피독 ④ 전극층 바인더의 낮은 성능 등이 있으며, 자세한 사항을 표 1에 표기하였다.<sup>[2]</sup>

표 1에 보인 바와 같이 AMFC에는 여러 가지의 당면과제가 있다. 그 중에서 음이온교환전해질막은 AMFC의 성능 및 안정성에 많은 영향을 주는 것을 알 수 있다. 본 기고에서는 현재까지 개발된 음이온교환전해질막의 소개와 더불어

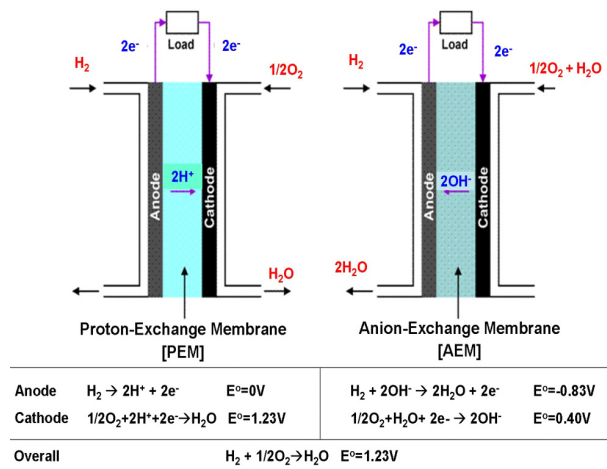


그림 1. PEMFC와 AMFC의 일반적 구성 및 전기화학 반응의 비교

어 개발이슈, 현재 연구 진행방향 및 향후 전망에 대해서 구체적으로 제시하고 그 해결점을 공유하고자 한다.

## 2. 음이온교환전해질막 기술

### 2.1 국내외 개발 현황

양이온교환막은 미국의 듀폰사에 의해서 비교적 일찍 상용화가 되었으나, 음이온교환전해질막은 일본의 Tokuyama사가 전해질막을 개발하여 판매하고 있다. 최근에는 독일의 Fuma Tech사, 이태리 Acta사가 전해질과 전극에 사용되는 이오노머를 공급하고 있다. 이 외에도 많은 회사들이 음이온교환전해질막을 제조하는 것으로 알려져 있으나<sup>[3]</sup> 실제로 구입하여 사용하기는 용이하지 않다. 표 2에 대표적인 연구기관 및 관련회사를 나열하였다. 현재까지는 연구초기 단계이나 최근들어 음이온교환전해질막의 연구보고서 및 논문발표건수가 급격히 증가하고 있다.<sup>[4]</sup> 또한 AMFC 시스템을 개발하는 회사로는 토요타자동차의 자회사인 일본 다이하츠사가 액체연료인 히드라진을 이용한 AMFC 시스템을 개발중이고, 이스라엘의 CellEar사가 수소를 이용한 AMFC시스템개발에 동참하고 있다.

표 1. AMFC의 주요 개발이슈<sup>[2]</sup>

연구개발부분	중요 핵심사항
음이온교환전해질막의 안정성	일본 Tokuyama사 상용막을 이용한 전해질막의 안정성이 상용화의 근접 수준으로 도달하였으나, 양이온교환막과 비교하면 많이 떨어지는 상황임.
음이온교환전해질막의 전도도 및 물이동	음이온교환전해질막의 이온전도도는 양이온교환막에 비하여 낮음. 음이온교환전해질막에서 물이동에 관한 축적 데이터의 확보가 필요하며 AMFC에서 매우 중요한 이슈임
높은 pH환경에서의 전기화학촉매 반응	염기조건하에서 높은 산소환원반응 성능 및 안정성을 지닌 비백금촉매의 사용이 가능한 것으로 보고됨. 음극 촉매에서는 아직도 많은 개선이 필요함
MEA	현재까지 보고된 가장 좋은 성능을 보이는 AMFC는 추가 전해질을 사용하지 않으면서 수소를 원료로 하고 있음. 대략 $\sim 500mW/cm^2$ 으로 수천 시간 운전이 가능한 MEA가 보고되고 있음.
AMFC 시스템	아직까지 많은 연구결과가 없으나, 공기중의 이산화탄소와 연료가 시스템설계에 많은 영향을 줄 것으로 판단됨.

표 2. 음이온교환전해질막을 개발하는 대표적인 (연구)기관 및 관련사

기관명	중요 핵심사항 및 특징
영국 Surrey대학교	- 학계 선두 주자 : 그래프팅 반응을 이용하여 다양한 형태의 음이온교환전해질막 제조 - OH <sup>-</sup> 이온 전도도 4.5×10 <sup>-2</sup> S/cm @ 50°C
미국 샌디아국립연구소	- 우수한 화학적 내구성을 지닌 p-phenylene계 음이온교환전해질막 개발 - 최근에는 구아니디늄을 도입한 음이온교환전해질막 개발
일본 Tokuyama사	- 저밀도폴리에틸렌 필름에 음이온교환 고분자 복합막화(A201, A901) - OH <sup>-</sup> 3.85×10 <sup>-2</sup> S/cm @ 상온 - 세계 최고 성능 및 내구성 보유
독일 Fuma-tech사	- 불소계 음이온교환전해질막(Fuma sepFAB) - 최근에 알칼리 연료전지로 응용 개발 중

이에 반하여, 국내에는 현재 AMFC 및 음이온교환전해질막을 본격적으로 개발하는 회사는 알려져 있지 않으며, 한국에너지기술연구원과 한국과학기술연구원 등 정부출연 연구소에서 전해질막과 MEA에 관한 기초연구를 수행하고 있는 중이다. 최근에는 국내 몇몇 대학에서도 음이온교환 전해질막에 대한 연구가 시작된 것으로 파악되고 있다.

### 2.2 음이온교환전해질막의 작동원리

음이온교환전해질막의 가장 중요한 역할은 OH<sup>-</sup> 이온을 양극에서 음극으로 빠르게 전달하는 것이다. 빠르게 이온전달이 이루어지기 위해서는 OH<sup>-</sup> 이온의 이동도가 매우 중요한데, 양성자의 이동메카니즘과 동일하게 Grotthuss hopping 메카니즘과 vehicle 메카니즘에 의해 전달되어진다.<sup>[5,6]</sup> 일반적으로 OH<sup>-</sup> 이온전도도는 양성자이온의 전도도보다 낮다고 알려져있다. 이는 동일한 이온전달메카니즘을 가지고 있음에도 불구하고, 298K의 100V/m의 전압구배에서 OH<sup>-</sup> 이온의 이동도는 20.64µm/s로 36.23µm/s의 양성자이온에 비하여 약 57%에 해당하기 때문이다.<sup>[7]</sup> 따라서 동일한 구조의 고분자전해질 연료전지에서는 전해질막 두께가 같다고 가정하면 AMFC의 막저항이 PEMFC보다 클 수 밖에 없다.

현재까지 개발된 양이온교환 전해질막에서는 나피온과 같이 대체적으로 술폰산기가 이온종으로 사용된다. 포스포닉산등이 제안된 적은 있으나 비교적 낮은 전도도로 인하여 그 응용연구가 적은 상황이다. 이에 반하여 음이온교환

전해질막의 이온종에는 암모늄, 피리디늄, 포스포늄, 소디움, 구아니디늄 등 상대적으로 많은 종류의 음이온교환종의 사용이 가능하다. 대체적으로 염기도가 높은 이온종이 물과의 해리도가 우수하여 높은 OH<sup>-</sup> 이온전도도를 나타내므로 유리한 장점이 있지만, 음이온교환종 자체의 화학적 안정성도 이온종 선정에 있어서 중요인자이다. 현재는 암모늄을 중심으로 이동도와 안정성을 고려한 여러 가지 음이온교환종이 연구되고 있는 추세이다. (3.2절 참조)

### 2.3 주요개발이슈

음이온교환전해질막에 대한 연구가 최근 활발히 이루어지면서 전해질막에 대한 화학적/기계적 안정성문제가 대두되었다.<sup>[3]</sup> 알칼리조건하에서 음이온교환전해질막의 화학적 안정성은 크게 두 가지로 나누어 볼 수 있는데, 첫째는 고분자주쇄의 안정성이고, 둘째는 양이온종과 관련된 주변 구조의 안정성이다. 최근의 Choe 등은 그림 2에 보이는 바와 같이 벤질 트리메틸암모늄을 포함하는 음이온교환전해질막의 안정성에 관한 논문을 발표하였는데, 이 내용에 따르면 음이온교환전해질막에서는 주쇄와 양이온기 주변에서 동시에 화학적분해기구가 발생됨을 알 수 있다.<sup>[8]</sup>

먼저 전자의 알칼리환경에서의 주쇄의 안정성에 대해서는 비교적 최근에서야 자세히 밝혀졌다. 일반적으로 방향족고분자는 OH<sup>-</sup> 이온의 친핵성공격 또는 가수분해반응에서 안정하므로, 이전까지는 대부분의 연구가 양이온종의 분해에 집중되었다. 최근에, Fujimoto 등은 주쇄에 에테르-아릴 그룹을 포함하는 고분자와 포함하지 않는 고분자를 합성하여 NaOH용액내에서의 안정성을 FT-IR과 NMR을 이용하여 면밀히 분석한 결과, 암모늄기가 치환된 벤젠 주변의 에테르-아릴 결합부분에서 가수분해반응이 일어나는 것을 관찰하였다.<sup>[9]</sup> 또한 최근에는 Bis-Phenol A를 포

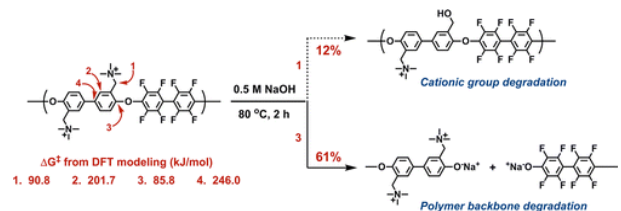


그림 2. 벤질트리메틸 암모늄을 포함한 방향족 음이온교환전해질막의 알칼리안정성 검토 결과<sup>[8]</sup>

합하는 고분자주쇄의 4차탄소에서 가수분해 반응이 일어나는 것이 알려졌다.<sup>[10]</sup> 이와 더불어 잘 알려진 4차암모늄의 호프만제거반응의 반응자유에너지가 아릴-에테르 부분의 그것보다 오히려 더 낮다는 시뮬레이션 결과도 보고되었다.<sup>[8]</sup>

후자인 양이온종 주변의 분해반응 중 가장 많이 알려진 호프만제거 반응은 암모늄기의 베타탄소의 수소가 OH<sup>-</sup> 이온의 공격을 받아서 이중결합으로 환원되면서 분해가 일어나는 반응이다(그림 3 위쪽그림).<sup>[11]</sup> 이외에도 OH<sup>-</sup> 이온이 암모늄그룹의 알파탄소의 수소를 공격하여 알코올과 삼차아민으로 돌아가는 SN<sub>2</sub> 치환반응<sup>[12]</sup>과 OH<sup>-</sup> 이온이 암모늄그룹의 메틸그룹을 공격하여 물과 질소 일라이드(Ylide, -C=N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>)를 만드는 반응이 알려졌다.<sup>[13]</sup> 이를 해결하기 위한 새로운 양이온종에 대한 연구가 최근 많이 진행되고 있으며 3.2절에 설명하겠다.

### 3. 음이온교환전해질막의 종류 및 연구 동향

#### 3.1 고분자주쇄의 화학종에 따른 분류

##### 3.1.1 Poly(styrene) 계열

폴리스티렌 계열의 고분자는 합성방법의 용이성 때문에 음이온교환전해질막의 연구초기부터 많이 사용되어왔다. 또한 스티렌의 벤젠구조는 쉽게 음이온교환기로 치환이 가능하여 폴리스티렌 단독으로 사용되거나 그래프팅반응 또는 공중합체형태를 이용하여 합성이 되었다. 매우 간단한 예로 스티렌모노머와 가교가 가능한 다이비닐벤젠을 이용하여 가교 고분자를 만든 후 클로로메틸화 및 사차암모늄화를 통하여 쉽게 합성이 가능하다.<sup>[14,15]</sup> 이러한 형태의 고

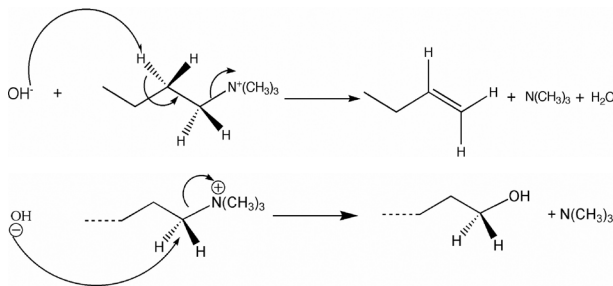


그림 3. (위) 호프만제거반응 (아래) SN<sub>2</sub> 치환반응<sup>[3]</sup>

분자는 Tokuyama사의 Neosepta라는 상용이름으로 판매되고 있으나(<http://www.astom-corp.jp>), 높은 가교도로 인하여 일반적으로 기계적안정성이 낮은 것으로 알려져 있다.<sup>[3]</sup>

이러한 기계적 단점을 극복하기 위해 폴리스티렌-에틸렌부틸렌-폴리스티렌(SEBS) 공중합체를 이용하는 방법이 있다. 이 SEBS 블록공중합체는 메탄올연료전지용 양이온교환고분자막으로 연구가 진행된 적이 있는데,<sup>[16]</sup> 이를 음이온교환전해질막에 적용시키면 유사한 방법으로 블록공중합체의 형태를 이용해서 폴리스티렌의 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.<sup>[17,18]</sup> 다만 에틸렌부틸렌 그룹의 낮은 유리전이온도로 인하여 연료전지 작동온도에서의 응용이 제한적인 것으로 알려져있다(최근에는 80도 부근의 고온운전을 지향하는 추세).

폴리스티렌을 이용하여 가장 적극적으로 사용된 예는 영국의 서레이대학교의 연구진이 사용하는 전자빔을 이용한 그래프팅방법이다(그림 4).<sup>[19]</sup> 이와 같은 방법은 기계적으로 우수한 고분자 지지체필름에 전자빔, UV, 플라즈마 등을 이용하여 폴리스티렌을 그래프팅시킨 후 음이온교환전해질막을 만드는 방법으로 지지체의 우수한 기계적 강도를 이용할 수 있는 장점을 가지고 있다. 많이 사용되는 필름에는 폴리에틸렌,<sup>[20]</sup> 폴리비닐리덴디플루오리드,<sup>[21]</sup> 에틸렌-테트라플루오로에틸렌,<sup>[22]</sup> 플루오리네이티드 에틸렌프로필렌, 폴리테트라 플루오로에틸렌-플루오리네이티드 에틸렌 프로필렌등이 가능하며 다양한 연구들이 진행되고 있으나, 매트릭스 물질의 화학적안정성<sup>[23]</sup>과 그래프팅 가능한 고분자가 폴리스티렌에 한정되는 것이 문제점으로 지적된다.

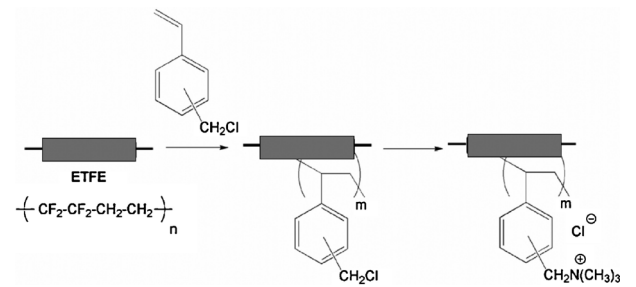


그림 4. 전자빔을 이용한 에틸렌-테트라플루오로에틸렌-그래프트-폴리스티렌 음이온교환전해질막의 예시<sup>[3,19]</sup>

### 3.1.2 Poly(arylene ether) 계열

전자빔을 이용한 그래프팅형태의 전해질막의 경우에는 불활성 매트릭스에 의존해야하는 한계를 지니고 있다. 따라서 본질적으로 기계적 강도가 우수하면서 다양한 관능기의 도입이 용이한 방향족고분자는 매력적인 재료가 아닐 수 없다. 양이온전도 전해질막과 유사하게 이온기의 도입이 가능한 방향족고분자는 모두 그 대상이 될 수 있으며, 폴리 아릴렌에테르,<sup>[24]</sup> 폴리이미드,<sup>[25]</sup> 폴리페닐렌옥사이드<sup>[26]</sup> 등의 다양한 방향족 고분자가 연구되었다. 이러한 방향족고분자들은 몇 가지 중요한 이점들을 가지고 있는데, 첫 번째로 모노머의 가격이 대체로 싸고 합성공정이 단순하여 최종 고분자들이 불소계 및 그래프팅고분자에 비해 저렴하게 공급될 수 있다. 둘째로는 방향족고분자들은 대체적으로 유리전이온도가 매우 높고 기계적 강도가 우수하여 물을 흡수한 상태에서도 높은 온도 영역에서 사용이 가능하다. 특히 최근에는 이산화탄소의 피독을 피하기 위하여 AMFC의 운전온도가 80도 이상을 목표로 하고 있으므로, 방향족 고분자의 높은 열적안정성이 장점으로 부각되고 있다. 마지막으로 벤젠그룹에 다양한 관능기의 도입이 가능하여 다양한 종류 및 형태의 이온종의 도입이 가능하다.

상기의 장점으로 인해 방향족 고분자에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있고, 특히 폴리아릴렌에테르(케톤, 술폰)은 상대적으로 합성이 용이함과 동시에 기계적/열적 안정성이 우수하여 방향족고분자 중에서도 가장 많이 연구되고 있다. 이들 연구의 대부분은 상용화되어있는 전해질막 또는 기존의 양이온교환막으로 사용되던 폴리아릴렌에테르케톤 또는 술폰을 고분자를 전구체로하여 알킬할로젠화(주로 클로로메틸화)를 통하여 음이온교환전해질막을 제조하는 연구가 많이 이루어져 왔다.<sup>[24,27]</sup>

최근에는 앞의 그림 2에서 언급한 바와 같이 고분자주쇄 자체의 알칼리조건하에서의 안정성 때문에 주쇄의 안정성을 향상을 도모한 폴리아릴렌에테르 전해질막이 합성되었다. Miyatake 등은 헥사플로로벤젠 모노머를 이용하여 부분불소화된 아릴렌에테르를 합성하였는데, 기존의 불소성분이 없는 그들의 고분자에 비해서<sup>[28]</sup> 알칼리조건에서의 안정성이 향상된다는 것을 알아내었다.<sup>[29]</sup> 추후에는 이를 블록고분자로 확장시켜 안정성 향상과 동시에 이온전도도를 향상시킨 연구도 발표되었다.<sup>[30]</sup> 최근에는 이온기가 도

입되는 주쇄부분에 에테르-아릴결합을 제거한 새로운 구조도 제안되었다.(3.1.3에 추가설명)<sup>[31]</sup>

주쇄의 안정성과 더불어 클로로메틸화를 대체할 수 있는 방법도 제안되었는데, 이는 클로로메틸화에 주로 사용되는 클로로메틸메틸에테르 화합물의 독성때문이다. Hickner 등은 메틸기를 포함하는 아릴기를 주쇄에 포함시켜 브롬화 반응을 통하여 음이온교환기를 도입할 수 있는 방법을 제안하였다.<sup>[32]</sup> 최근에는 이 방법을 이용하여 다중의 음이온교환기를 도입할 수 있는 방법도 제안되었다.<sup>[33]</sup> 이외에도 Wang 등은 아민기를 포함하는 다이히드록시기 모노머<sup>[34]</sup>를 이용하여 고분자중합체도 제안되었는데, 이 방법은 클로로메틸화 공정을 포함하지 않으므로 고분자 합성에서 유리한 조건을 가질 수 있다.<sup>[35]</sup> 나중에 이 방법은 음이온교환기를 다중으로 함유하는 모노머를 이용하여 전해질막을 합성하는 방법으로 발전되었다.<sup>[36]</sup>

음이온교환전해질막에서의 OH<sup>-</sup>이온의 전도성의 이해에 대해서는 아직 관련연구가 많이 진행되지 않아서 명확하게 밝혀지지 않았으나, 대체적으로 양이온교환 고분자의 구조에서 유사성을 찾을 수 있다. Kreuer는 양이온교환 탄화수소 전해질막의 낮은 이온전도도를 모폴로지와의 낮은 산성도로 설명하였는데, 그림 5에서는 나피온막과 술폰

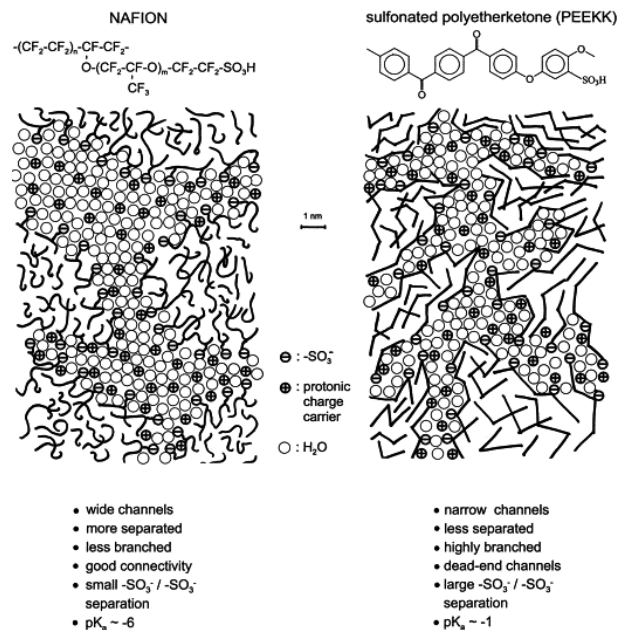


그림 5. (a) 나피온 (b) SPEK의 모폴로지 모식도. (b)의 SPEK가 소수성과 친수성기 사이의 상분리가 잘 일어나지 못함을 알 수 있다.<sup>[37]</sup>

산화 폴리에테르케톤(SPEK)의 미세구조 모폴로지를 나타내고 있다.<sup>[37]</sup> (b)의 술폰산화 폴리에테르케톤(SPEK)은 나피온에 비하여 물의 통로(양이온기 클러스터)가 좁고 잘 연결되지 못함을 알 수 있다. 또한, 나피온막의 pKa값은 약 -6으로 산성도가 매우 강한 반면, SPEK는 -1로 상대적으로 산성도가 낮은 것으로 알려져 있다. 낮은 산성도는 친수성기(술폰산기)의 극성을 감소시켜 (b)에서와 같이 나피온에 비하여 물의 통로(술폰산기 클러스터)가 발달하지 못하므로 동등한 물의 함량에서 낮은 이온전도도를 보여주고 있다.

이러한 낮은 이온전도성을 해결하기 위하여 최근에 멀티블록고분자의 연구가 많이 진행되고 있으며, 기존의 랜덤 고분자에 비하여 월등히 높은 이온전도도를 보여주고 있다. 위와 유사한 방법으로 음이온교환전해질막에서도 블록공중합체를 도입하여 이온전도도를 매우 향상 시킨 결과들이 발표되었다. 이미 1990년대 말에 Hwang등은 폴리아릴렌에테르술폰 블록공중합체를 합성하여 음이온교환전해질막으로의 가능성을 보여주었다.<sup>[38]</sup> 최근에 Tanaka등은 양이온전해질막의 블록공중합체의 특징을 음이온교환전해질에 도입시켜 기존의 랜덤형 폴리아릴렌에테르 고분자에 비해서 같은 이온교환용량에서 더욱 우수한 이온전도도 및 연료전지 성능을 나타낸다고 발표하였다.<sup>[28]</sup>

3.1.3. Poly(phenylene) 계열

그림 2에 나타난 바와 같이 알칼리 조건하에서 주쇄의 화학적안정성을 유지하는 가장 좋은 방법으로는 친핵성 OH분자의 공격으로부터 안정한 주쇄를 만드는 방법이다. 이를 해결하기 위한 방법으로는 아릴-에테르 결합이 없는 고분자주쇄를 이용하는 구조가 제안되었다. 그림 6에 나타난 바와 같이 페닐간의 탄소-탄소 결합을 이용하면 아릴-에테르 결합을 회피할 수 있다. 완전한 형태의 페닐고분자

는 미국 샌디아국립연구소의 Hibbs등에 의하여 디엘-엘더 반응을 이용하여 중합되었는데, 알칼리조건하에서 화학적 안정성이 매우 우수한 막으로 평가받고 있다.<sup>[9,39]</sup> 다만 이러한 사다리형 고분자는 합성방법이 까다롭고 주쇄의 유연성이 떨어져 고분자량을 얻기가 힘든 것으로 알려져있다. 이와 유사한 형태로 Yokota등은 친수성블록에 아릴-에테르를 함유하지 않은 선형의 아릴렌에테르-블록-페닐렌 고분자를 합성하여 1M KOH용액에서 1,000시간 이상의 이온전도도가 유지되는 결과를 보고하였다. 또한 이 전해질막은 30도 물에서 최대 0.08 S/cm를 나타내고, 연료전지 성능에서도 매우 우수한 결과를 보여주었다.<sup>[31]</sup>

3.1.4. 불소계 고분자와 그 외의 고분자

음이온교환전해질막의 대부분의 연구가 탄화수소 방향족고분자를 중심으로 이루어져왔으나, 화학적으로 매우 안정한 과불소화 전해질막에 대한 연구도 진행되어 왔다. Kiyohide등은 나피온의 유기산을 아마이드로 변환한 후 4차암모늄으로 바꾸는 방법을 이용하여 과불소화 음이온교환전해질막을 제조하였다.<sup>[40]</sup> 최근에는 유사한 방법으로 나피온의 벤질아마이드로 치환 후 구아니디늄을 양이온종으로 치환하는 연구가 진행되었다.<sup>[41]</sup> 현재까지 과불소화 음이온교환전해질막은 대체로 나피온을 전구체로 사용하므로 긴 측쇄를 함유하는 연구로 주류를 이루었으나, 최근 단측쇄를 함유한 바스프사의 아퀴비온등을 사용하면 높은 이온교환용량을 가지는 과불소화막의 개발도 기대가 된다.

상기 전해질막 외에도 여러가지 고분자가 사용되었는데, 방향족고분자가 아닌 경우에는 대부분은 가교된 고분자를 이용하여 음이온교환종을 도입하였다. 예를 들어 Stoica등은 폴리에피클로히드린 가교고분자를 이용하여 양이온종을 도입하는 연구를 진행하였으나, 고분자의 화학적 안정

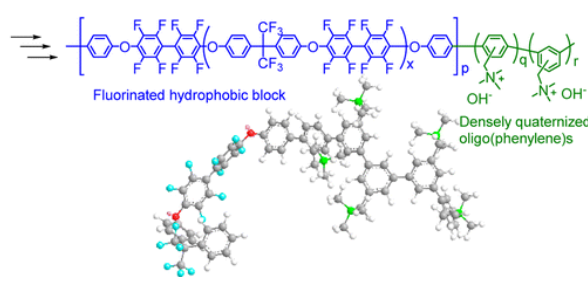
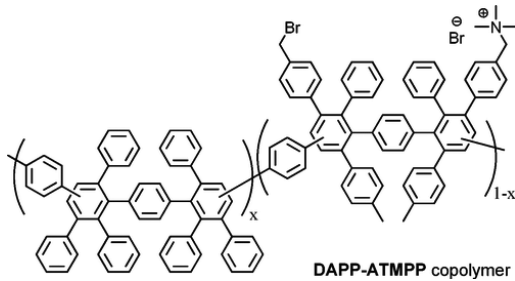


그림 6. 페닐렌 탄소-탄소 결합을 도입한 음이온교환전해질막의 예<sup>[31,39]</sup>

성은 알려지지 않았다.<sup>[42]</sup> 폴리에틸렌글리콜을 이용하는 연구도 발표되었는데, 암모늄기를 가지는 고분자를 가교공정 중에 도입하는 방법을 이용하였다.<sup>[43]</sup>

### 3.2 음이온교환종에 따른 분류

앞 절에서는 대부분 고분자주쇄의 종류에 따른 음이온교환전해질막의 분류를 살펴보았다. 그러나, 그림 2와 3에서 보인 바와 같이 4차암모늄은 알칼리조건하에서 쉽게 분해반응이 일어난다. 따라서 이러한 4차암모늄의 문제를 해결하기 위하여 최근에 다양한 음이온교환종이 제안되고 이에 관한 연구가 활발히 진행중이다. 그림 7에 현재까지 개발된 다양한 종류의 음이온교환종을 나타내었는데, 대부분이 기존의 4차암모늄기의 안정성과 이온전도성을 향상시키기 위하여 제안되었다.<sup>[4]</sup>

기존의 메틸암모늄에 비해 벤질암모늄, 퀴누크리디늄, 피리디늄 등의 다양한 종류의 음이온교환종들이 개발되어 왔으나, 최근의 음이온교환종의 개발은 주로 4차암모늄기의 안정성 및 이온전도성 향상에 중점을 두고 있다. 그 중에서 최근에 주목받은 구조는 염기성이 매우 높다고 알려진 포스포늄이다.<sup>[44-46]</sup> 포스포늄기를 포함하는 고분자는 15M KOH 용액에서 한 달간 분해가 일어나지 않아, 화학

적으로 매우 안정한 것으로 보고되었다. 또한 Kim등은 공명구조로 안정된 구아니디늄을 고분자 사슬에 성공적으로 도입하였고,<sup>[47]</sup> 이후에 과불소화 전해질막으로 확장시켜 그 가능성을 검토하였다.<sup>[41]</sup> 합성된 고분자는 전극층의 바인더로 사용되어 안정성을 평가하였는데, 300시간이후의 타펠기울기를 비교한 결과, 구아니디늄기가 암모늄기보다 우수한 안정성을 보유한다고 보고하였다. 이외에도 이미다졸륨에 대한 보고가 있었는데,<sup>[48]</sup> 입체적으로 보호된 벤질 이미다졸륨의 경우에는 60도 2M KOH에서도 13일간 안정한 것으로 보고되었다.<sup>[49]</sup> 가장 최근에는 안정성과 이온전도성을 동시에 만족할 수 있는 2가의 멀티이온금속종도 보고되었다. 그림 7의 J에 나타난 구조로 루테튬과 피리딘과의 착물은 2가의 음이온교환종을 형성하며 우수한 이온전도성을 가지고 있는 것으로 보고되었다.<sup>[50]</sup> 본 전해질은 메탄올연료전지로서의 가능성이 제안되었다.

### 4. 결론 및 향후 전망

최근 일본의 가정용 연료전지시스템인 “ENE-FARM”의 성공적인 시장안착(2015년 8월집계 누적 13만대 판매)과

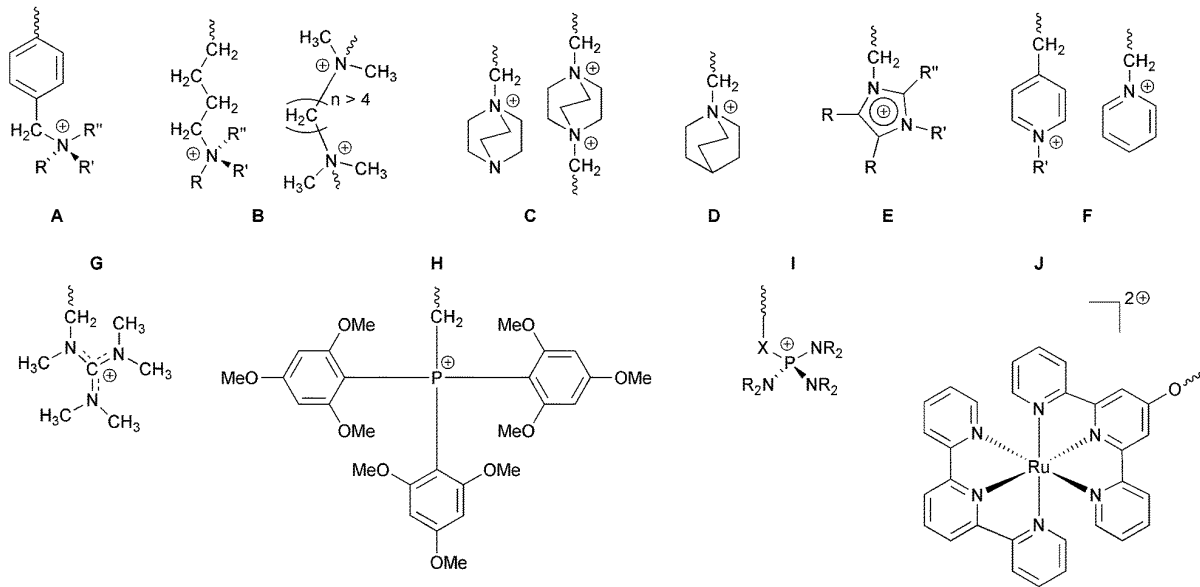


그림 7. 현재까지 연구된 다양한 형태의 음이온교환종의 예시<sup>[4]</sup>

A, benzyltrialkylammonium, B, alkyl-side-chain quaternary ammonium (QA), C, DABCO-based QA groups, D, quinuclidinium-based QA group, E, imidazolium groups, F, pyridinium groups, G, pentamethylguanidinium, H, alkali stabilised quaternary phosphonium, I, P-N systems J, metal containing cationic group

연료전지자동차의 본격적인 시장진입으로 연료전지개발사 및 연구자들은 연료전지시스템의 가격경쟁력에 주목하고 있다. PEMFC의 시장이 커짐에 따라 주변장치들의 대량 생산으로 인하여 시스템가격의 하락이 예상되지만, 촉매 및 전해질막의 원천재료들에 대한 가격하락에는 한계가 있을 것으로 예상된다. 이러한 근본적인 가격경쟁력들을 해결하기 위해 백금촉매로부터 자유로울 수 있는 알칼리막연료전지의 개발은 더욱 가속화 될 것으로 예상된다.

최근 들어 신재생에너지의 불균일한 공급의 해결방안으로 “Power-to-Gas”(P2G)기술이 주목을 받고 있다. 이는 수소연료전지시장의 확대가 기대되는 대목이며 연료전지에 대한 수요가 더욱 늘어날 전망이다. 또한 P2G기술의 중심에 있는 알칼리수전해시스템에도 동일한 음이온교환전해질막이 사용되기 때문에, 향후 이 분야에 대한 산업적 요구는 더욱 커질 것으로 예상된다.

상기에서 제시한 음이온교환전해질막의 문제점을 해결하기 위한 많은 연구들이 있어왔으나, 기존의 오랜 역사를 지닌 양이온교환막에 비해서는 학술연구자료가 충분하지 않다. 지금까지가 주로 전해질막의 화학적안정성에 초점을 맞추어 연구가 진행되었다고 한다면, 향후에는 이온전도도 향상 및 촉매층내에서의 바인더로서의 음이온교환전해질의 중요성도 강조될 것으로 예상된다. 양극에서의 산소환원반응은 PEMFC를 통해 비교적 잘 알려져있으나 PEMFC에서 쉽게 다루어졌던 음극의 수소산화반응은 아직까지 많이 알려져 있지 않다. 이와 더불어, 양이온교환막의 사례처럼 저습도영역에의 연료전지운전은 가습기를 비롯한 주변 장치의 사용을 급격히 감소시킨다. 특히, AMFC에서는 이산화탄소 용해도가 낮아지는 80도 이상의 고온에서의 운전이 요구된다. 따라서 향후 고온/저가습 영역에서 운전이 가능한 음이온교환전해질막에 대한 연구가 주류를 이룰 것으로 예상된다.

## 감사의 글

본 논문은 한국에너지기술평가원 “연료전지 상용화 가격 및 성능달성을 위한 고체알칼리연료전지핵심원천기술 개발 - 20143030031340”의 지원을 받아 수행되었음.

## References

- [1] V. I. Matryonin, A. T. Ovchinnikov and A. P. Tzedilkin, 1997, “Investigation of the operating parameters influence on H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> alkaline fuel cell performance”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 22(10-11), 1047-1052.
- [2] B. Pivovar, 2012, “2011 Alkaline Membrane Fuel Cell Workshop Final Report”.
- [3] G. Merle, M. Wessling and K. Nijmeijer, 2011, “Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review”, *J. Membr. Sci.*, 377(1-2), 1-35.
- [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 and K. Scott, 2014, “Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems”, *Energ. Environ. Sci.*, 7(10), 3135-3191.
- [5] D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter and M. Parrinello, 1999, “The nature of the hydrated excess proton in water”, *Nature*, 397(6720), 601-604.
- [6] M. E. Tuckerman, D. Marx and M. Parrinello, 2002, “The nature and transport mechanism of hydrated hydroxide ions in aqueous solution”, *Nature*, 417(6892), 925-929.
- [7] P. Atkins, 2002, “Physical Chemistry 7th Ed.”
- [8] Y.-K. Choe, C. Fujimoto, K.-S. Lee, L. T. Dalton, K. Ayers, N. J. Henson and Y. S. Kim, 2014, “Alkaline Stability of Benzyl Trimethyl Ammonium Functionalized Polyaromatics: A Computational and Experimental Study”, *Chem. Mater.*, 26(19), 5675-5682.
- [9] C. Fujimoto, D.-S. Kim, M. Hibbs, D. Wroblewski and Y. S. Kim, 2012, “Backbone stability of quaternized polyaromatics for alkaline membrane fuel cells”, *J. Membr. Sci.*, 423-424, 438-449.
- [10] C. G. Arges and V. Ramani, 2013, “Two-dimensional NMR spectroscopy reveals cation-triggered backbone degradation in polysulfone-based anion exchange membranes”, *P. Natl. Acad. Sci. USA.*, 110(7), 2490-2495.
- [11] A. W. von Hofmann, 1851, “Beiträge zur Kenntniss der flüchtigen organischen Basen”, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 78(3), 253-286.
- [12] S. Chempath, J. M. Boncella, L. R. Pratt, N. Henson and B. S. Pivovar, 2010, “Density Functional Theory Study of



- Degradation of Tetraalkylammonium Hydroxides”, *J. Phys. Chem. C*, 114(27), 11977-11983.
- [13] S. Chempath, B. R. Einsla, L. R. Pratt, C. S. Macomber, J. M. Boncella, J. A. Rau and B. S. Pivovar, 2008, “Mechanism of Tetraalkylammonium Headgroup Degradation in Alkaline Fuel Cell Membranes”, *J. Phys. Chem. C*, 112(9), 3179-3182.
- [14] M. Y. Kariduraganavar, R. K. Nagarale, A. A. Kittur and S. S. Kulkarni, 2006, “Ion-exchange membranes: preparative methods for electrodialysis and fuel cell applications”, *Desalination*, 197(1-3), 225-246.
- [15] M. Tomoi, K. Yamaguchi, R. Ando, Y. Kantake, Y. Aosaki and H. Kubota, 1997, “Synthesis and thermal stability of novel anion exchange resins with spacer chains”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64(6), 1161-1167.
- [16] J. Kim, B. Kim and B. Jung, 2002, “Proton conductivities and methanol permeabilities of membranes made from partially sulfonated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene copolymers”, *J. Membr. Sci.*, 207(1), 129-137.
- [17] R. Vinodh, A. Ilakkiya, S. Elamathi and D. Sangeetha, 2010, “A novel anion exchange membrane from polystyrene (ethylene butylene) polystyrene: synthesis and characterization”, *Mater. Sci. Eng.*, 167(1), 43-50.
- [18] Q. H. Zeng, Q. L. Liu, I. Broadwell, A. M. Zhu, Y. Xiong and X. P. Tu, 2010, “Anion exchange membranes based on quaternized polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene for direct methanol alkaline fuel cells”, *J. Membr. Sci.*, 349(1-2), 237-243.
- [19] J. R. Varcoe, R. C. T. Slade and E. Lam How Yee, 2006, “An alkaline polymer electrochemical interface: a breakthrough in application of alkaline anion-exchange membranes in fuel cells”, *Chem. Commun.*, (13), 1428-1429.
- [20] Y.-J. Choi, M.-S. Kang, J. Cho and S.-H. Moon, 2003, “Preparation and characterization of LDPE/polyvinylbenzyl trimethyl ammonium salts anion-exchange membrane”, *J. Membr. Sci.*, 221(1-2), 219-231.
- [21] T. N. Danks, R. C. T. Slade and J. R. Varcoe, 2003, “Alkaline anion-exchange radiation-grafted membranes for possible electrochemical application in fuel cells”, *J. Mater. Chem.*, 13(4), 712-721.
- [22] J. R. Varcoe and R. C. T. Slade, 2006, “An electron-beam-grafted ETFE alkaline anion-exchange membrane in metal-cation-free solid-state alkaline fuel cells”, *Electrochem. Commun.*, 8(5), 839-843.
- [23] P. Hinksman, D. H. Isaac and P. Morrissey, 2000, “Environmental stress cracking of poly(vinylidene fluoride) and welds in alkaline solutions”, *Polym. Degrad. Stabil.*, 68(2), 299-305.
- [24] P. Zschocke and D. Quellmalz, 1985, “Novel ion exchange membranes based on an aromatic polyethersulfone”, *J. Membr. Sci.*, 22(2-3), 325-332.
- [25] G. Wang, Y. Weng, D. Chu, D. Xie and R. Chen, 2009, “Preparation of alkaline anion exchange membranes based on functional poly(ether-imide) polymers for potential fuel cell applications”, *J. Membr. Sci.*, 326(1), 4-8.
- [26] T. Xu, Z. Liu and W. Yang, 2005, “Fundamental studies of a new series of anion exchange membranes: Membrane prepared from poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) and triethylamine”, *J. Membr. Sci.*, 249(1-2), 183-191.
- [27] X. Wu, W. Chen, X. Yan, G. He, J. Wang, Y. Zhang and X. Zhu, 2014, “Enhancement of hydroxide conductivity by the di-quaternization strategy for poly (ether ether ketone) based anion exchange membranes”, *J. Mater. Chem. A*, 2(31), 12222-12231.
- [28] M. Tanaka, K. Fukasawa, E. Nishino, S. Yamaguchi, K. Yamada, H. Tanaka, B. Bae, K. Miyatake and M. Watanabe, 2011, “Anion Conductive Block Poly(arylene ether)s: Synthesis, Properties, and Application in Alkaline Fuel Cells”, *J. Am. Chem. Soc.*, 133(27), 10646-10654.
- [29] H. Ono, J. Miyake, B. Bae, M. Watanabe and K. Miyatake, 2013, “Synthesis and Properties of Partially Fluorinated Poly(arylene ether) Block Copolymers Containing Ammonium Groups as Anion Conductive Membranes”, *B. Chem. Soc. Jpn.*, 86(5), 663-670.
- [30] N. Yokota, H. Ono, J. Miyake, E. Nishino, K. Asazawa, M. Watanabe and K. Miyatake, 2014, “Anion Conductive Aromatic Block Copolymers Containing Diphenyl Ether or Sulfide Groups for Application to Alkaline Fuel Cells”, *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, 6(19), 17044-17052.
- [31] N. Yokota, M. Shimada, H. Ono, R. Akiyama, E. Nishino, K. Asazawa, J. Miyake, M. Watanabe and K.

- Miyatake, 2014, "Aromatic Copolymers Containing Ammonium-Functionalized Oligophenylene Moieties as Highly Anion Conductive Membranes", *Macromolecules*, 47(23), 8238-8246.
- [32] J. Yan and M. A. Hickner, 2010, "Anion Exchange Membranes by Bromination of Benzylmethyl-Containing Poly(sulfone)s", *Macromolecules*, 43(5), 2349-2356.
- [33] W. Mei, C. Lü, J. Yan and Z. Wang, 2014, "Anion exchange membranes by bromination of benzylmethyl-containing poly (fluorene ether sulfone) s", *RSC Adv.*, 4(52), 27502-27509.
- [34] Y. Song, T. Tian, P. Wang, H. He, W. Liu, X. Zhou, X. Cao and X. L. Zhang, 2006, "Phenol quaternary ammonium derivatives: Charge and linker effect on their DNA photo-inducible cross-linking abilities", *Org. Biomol. Chem.*, 4(17), 3358-3366.
- [35] J. Wang, Z. Zhao, F. Gong, S. Li and S. Zhang, 2009, "Synthesis of Soluble Poly(arylene ether sulfone) Ionomers with Pendant Quaternary Ammonium Groups for Anion Exchange Membranes", *Macromolecules*, 42(22), 8711-8717.
- [36] J. Choi, Y.-J. Byun, S. Y. Lee, J. H. Jang, D. Henkensmeier, S. J. Yoo, S.-A. Hong, H.-J. Kim, Y.-E. Sung and J.-S. Park, 2014, "Poly(arylene ether sulfone) with tetra (quaternary ammonium) moiety in the polymer repeating unit for application in solid alkaline exchange membrane fuel cells", *Int. J. Hydrogen Energy*, 39(36), 21223-21230.
- [37] K. D. Kreuer, 2001, "On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells", *J. Membr. Sci.*, 185(1), 29-39.
- [38] G.-J. Hwang and H. Ohya, 1998, "Preparation of anion-exchange membrane based on block copolymers: Part 1. Amination of the chloromethylated copolymers", *J. Membr. Sci.*, 140(2), 195-203.
- [39] M. R. Hibbs, C. H. Fujimoto and C. J. Cornelius, 2009, "Synthesis and Characterization of Poly(phenylene)-Based Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells", *Macromolecules*, 42(21), 8316-8321.
- [40] K. Matsui, E. Tobita, K. Sugimoto, K. Kondo, T. Seita and A. Akimoto, 1986, "Novel Anion Exchange Membranes Having Fluorocarbon Backbone: Preparation And Stability", *J. Appl. Polym. Sci.*, 32(3), 4137-4143.
- [41] D. S. Kim, C. H. Fujimoto, M. R. Hibbs, A. Labouriau, Y.-K. Choe and Y. S. Kim, 2013, "Resonance Stabilized Perfluorinated Ionomers for Alkaline Membrane Fuel Cells", *Macromolecules*, 46(19), 7826-7833.
- [42] D. Stoica, F. Alloin, S. Marais, D. Langevin, C. Chappey and P. Judeinstein, 2008, "Polyepichlorhydrin Membranes for Alkaline Fuel Cells: Sorption and Conduction Properties", *J. Phys. Chem. B*, 112(39), 12338-12346.
- [43] O. Brylev, F. Alloin, M. Duclot, J. L. Souquet and J. Y. Sanchez, 2003, "New family of anion conducting polymers: Synthesis and characterization", *Electrochim. Acta*, 48(14-16), 1953-1959.
- [44] C. G. Arges, J. Parrondo, G. Johnson, A. Nadhan and V. Ramani, 2012, "Assessing the influence of different cation chemistries on ionic conductivity and alkaline stability of anion exchange membranes", *J. Mater. Chem.*, 22(9), 3733-3744.
- [45] S. Gu, R. Cai, T. Luo, Z. Chen, M. Sun, Y. Liu, G. He and Y. Yan, 2009, "A Soluble and Highly Conductive Ionomer for High-Performance Hydroxide Exchange Membrane Fuel Cells", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48(35), 6499-6502.
- [46] K. J. T. Noonan, K. M. Hugar, H. A. Kostalik, E. B. Lobkovsky, H. D. Abruña and G. W. Coates, 2012, "Phosphonium-Functionalized Polyethylene: A New Class of Base-Stable Alkaline Anion Exchange Membranes", *J. Am. Chem. Soc.*, 134(44), 18161-18164.
- [47] D. S. Kim, A. Labouriau, M. D. Guiver and Y. S. Kim, 2011, "Guanidinium-Functionalized Anion Exchange Polymer Electrolytes via Activated Fluorophenyl-Amine Reaction", *Chem. Mater.*, 23(17), 3795-3797.
- [48] F. Zhang, H. Zhang and C. Qu, 2011, "Imidazolium functionalized polysulfone anion exchange membrane for fuel cell application", *J. Mater. Chem.*, 21(34), 12744-12752.
- [49] O. D. Thomas, K. J. W. Y. Soo, T. J. Peckham, M. P. Kulkarni and S. Holdcroft, 2012, "A Stable Hydroxide-Conducting Polymer", *J. Am. Chem. Soc.*, 134(26), 10753-10756.
- [50] Y. Zha, M. L. Disabb-Miller, Z. D. Johnson, M. A. Hickner and G. N. Tew, 2012, "Metal-Cation-Based Anion Exchange Membranes", *J. Am. Chem. Soc.*, 134(10), 4493-4496.