

수전해용 가교 음이온 교환막의 개발

Development of Cross-linked Anion Exchange Membrane for Water Electrolysis

이재훈 | Jae Hun Lee

Hydrogen Research Department, Korea Institute of Energy Research,
152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea
E-mail: jhlee@kier.re.kr

1. 서론

오늘날 세계 에너지 소비는 증가하는 인구와 생활 방식의 기준 때문에 점차적으로 증가되었다. 게다가, 지구 온난화와 환경 오염이 증가함에 따라, 재생 에너지 자원의 개발이 더욱 필수적이 되고 있다. 수소는 가장 유망한 청정 및 지속 가능한 에너지 운반체 중 하나이며, 탄소 배출 없이 반응의 부산물로 오직 물을 배출한다. 수소는 화석 연료, 특히 메탄 오일/나프타 개질, 석탄 가스화, 바이오매스, 생물학적 자원 및 물 전기 분해와 같은 다양한 재생 가능 및 비재생 에너지 자원으로부터 생산될 수 있다. 현재 전 세계 수소 생산량의 96%를 재생 불가능한 화석 연료, 특히 메탄의 증기 개질로 생산하고 있다. 그러나 화석연료의 사용은 낮은 순도의 수소와 대량의 온실가스를 수반한다. 또한, 끊임없이 증가하는 세계적인 에너지 수요와 제한된 화석 연료 비축량은 탄소 배출이 없는 새로운 수소 에너지 접근 방식에 대한 요구가 커지고 있다.

물의 전기 분해 즉 수전해 기술은 풍부한 물을 사용하고 부산물로 순수한 산소만을 생산하기 때문에 수소 생산에 있어 가장 친환경적이며 지속가능한 방법 중 하나이다.¹⁻³ 추가적으로, 수전해 과정에서는 태양열, 풍력, 바이오매스와 같은 지속 가능한 에너지 자원으로부터의 재생에너지 전력을 이용할 수 있다. 그러나 수전해를 통한 수소 생산 효율은 높은 에너지 소비량과 낮은 수소 전환율 때문에 경제적인 경쟁력을 갖추기에는 아직 어려운 실정이다. 따라서 효율을 높이고 에너지 소비를 줄이기 위해 많은 연구자들이 고효율 고내구성 촉매 개발, 고효율 분리막 개발 등 효율성 및 에너지 절감과 관련된 연구를 수행하고 있다. 특히 재생에너지의 간헐성을 대응하기 위한 부하변동 대응성을 갖춘 차세대 수전해 기술에 대한 연구개발이 활발히 이루어지고 있다.⁴⁻⁷ 부하변동을 대응하기 위해선 저부하운전 영역에서의 기체 섞임 현상의 방지와 보다 높은 전류 밀도로 운전할 수 있는 고효율 분리막에 대한 필요성이 강조되고 있다. 기존의 다공성 격막을 대체하여 음이온 교환막을 사용하는 수전해기술에서는 전극에서 생성되는 수소와 산소의 섞임을 효과적으로 방지함과 동시에 저가 촉매 소재를 사용할 수 있다는 장점으로 이상적인 수전해 기술로 여겨지고 있다. 특히 음이온 교환막 수전해에서 핵심이 되는 음이온 교환막의 개발은 기체의 투과도 조절과 동시에 높은 이온 전도성 및 알칼리 안정성 확보라는 목표를 가지고 있으며 본 특집에서는 가교를 이용한 음이온 교환막의 개발과 최신 동향을 소개하고자 한다.

Author



이재훈

2014 연세대학교 화공생명공학과 (학사)
2019 연세대학교 화공생명공학과 (박사)
2019-2020 연세대학교 산업기술연구소 (박사후 연구원)
2020-2020 펜실베이니아 대학교 화공생명공학과 (박사후 연구원)
2020-현재 한국에너지기술연구원 선임연구원

2. 본론

2.1 수전해 기술

수전해 기술은 크게 고온 수전해와 저온 수전해로 나눌 수 있으며 저온 수전해는 그 메커니즘과 소재에 따라 3가지로 분류된다(그림 1). 고체 산화물을 이용한 고온 수전해는 700 °C 이상의 고온에서 수소 혹은 산소 이온 전도성을 갖는 고체산화물 막을 전해질과 분리막으로 이용하는 기술로서 작동 온도가 증가함에 따라 전기 분해에 필요한 전기 에너지의 양이 감소하는 것을 이용하여 폐열을 활용해 적은 전기에너지로 고효율 수소 생산이 가능하다. Solid oxide electrolysis(SOEC)는 고체 산화물을 전해질로 사용하기 때문에 부식에 대한 내구성이 뛰어나고 유지 보수가 용이하지만 추가적인 열원이 필요로 한다는 점과 구성 소재의 열적 안정성에 대한 문제점들이 있다. 저온 수전해 기술은 전해질의 종류에 따라 알칼리인 수전해(alkaline water electrolysis, AWE), 고분자전해질막 수전해(polymer electrolyte membrane water electrolysis, PEMWE)와 음이온교환막 수전해(anion exchange membrane water electrolysis, AEMWE)로 나눌 수 있다(그림 1).⁸

2.2 음이온 교환막 수전해

일반적으로, 음이온 교환막(anion exchange membrane, AEM)은 폴리머 백본과 양이온 그룹으로 구성되며 공유 결합으로 연결되어 있다. 초기 연구에서, AEM 중합체의 골격은 AEM의 기계적 강도에 영향을 미치고, 양이온 그룹은 수산화 전도도와 화학적 안정성(특히 막의 알칼리 안정성)에 영향을 미치는 것으로 고려되었으나 본질적으로는 수산화 이온의 낮은 이동성과 높은 pH 조건에서 양이온의 열화로 인해 AEM의 활용이 제한되었다.

음이온 교환막의 적용은 기존의 양이온 교환막(proton exchange membrane, PEM) 수전해의 경우 부식성이 큰 산성 조건에서 운전이 되며 이로 인해 값비싼 백금 계열을 촉

매를 사용해야 된다는 단점을 해결하기 위해 PEM 수전해의 장점을 살리면서 동시에 저가 촉매를 사용할 수 있는 알칼리인 환경에서 수전해를 운전하기 위한 방안으로서 제안되었다.

2.3 가교 음이온 교환막

음이온 교환막은 고분자주쇄와 양이온 교환종으로 이루어져 있으나 알칼리 환경의 부식성으로 인해 주쇄와 교환종 구조에 따른 기계적/화학적 안정성 문제가 가장 큰 걸림돌이 되고 있다. 알칼리 조건하에서 OH⁻ 이온에 의해 음이온 교환막의 고분자 주쇄와 이온 교환종 모두에서 화학적 분해가 동시에 일어난다(그림 2). 고분자 주쇄의 분해가 일어나게 되면 고분자 사슬의 길이가 짧아지게 되며 그 결과 고분자의 분자량이 감소하게 된다.⁹ 분자량의 감소는 취성(brittleness)을 증가시키며 결국 음이온교환막의 안정성과 내구성에 부정적인 영향을 미친다.

최근 음이온 교환막의 알칼리 안정성과 수화율을 조절하기 위한 전략으로 가교결합이 도입된 음이온 교환막의 연구

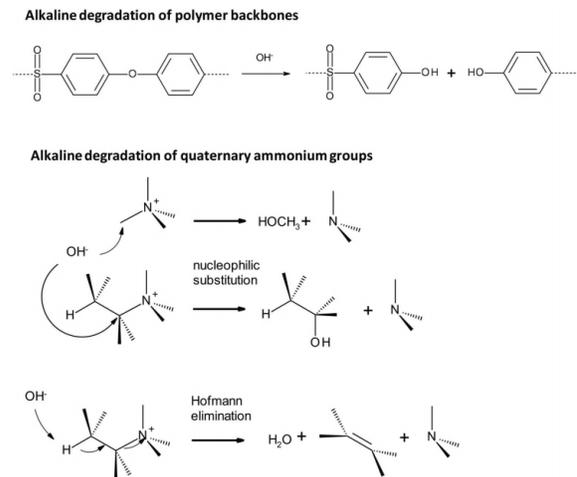


그림 2. 음이온 교환막의 알칼리인 열화메커니즘.⁹

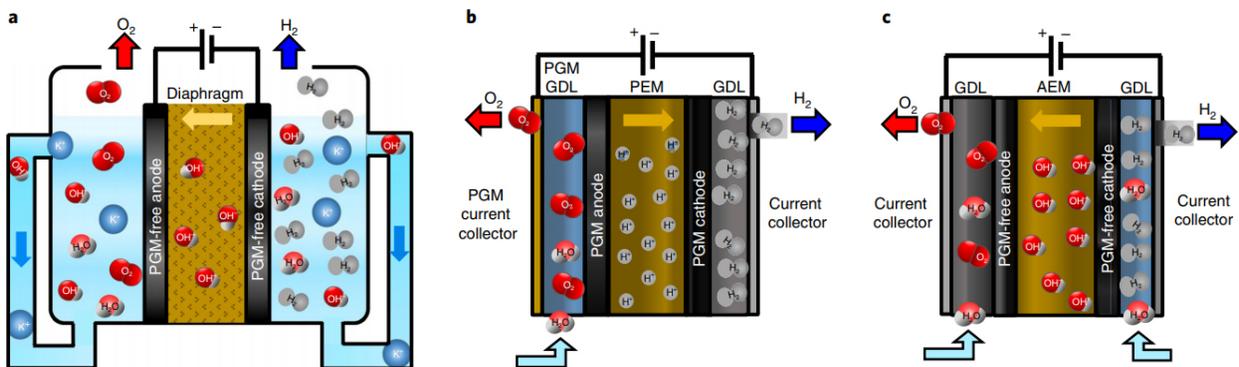


그림 1. 저온 수전해 기술의 분류: (a) 알칼리인 수전해, (b) 고분자 전해질막 수전해, (c) 음이온 교환막 수전해.⁸

개발이 활발히 이루어지고 있다. 특히 ion exchange capacity (IEC) 값이 높은 음이온 교환막을 가교 하면 막의 팽창을 최소화할 수 있으며, 그 동안 수산화 이온이 폴리머 백본 또는 관능기를 공격할 기회를 감소시켜 알칼리성 안정성을 향상시킬 수 있다. photo-induced radical mediated thiol-ene “click” chemistry, Menshutkin reaction between halo-methylated polymer, diamines, ring-opening metathesis polymerization (ROMP), olefin metathesis 및 열 가교 등을 포함한 다양한 방법들이 가교 AEM를 제조하는데 사용되었다. 다음으로는 최근 연구되고 있는 가교 음이온 교환막의 대표적인 사례에 대해서 살펴보고자 한다.

2.3.1 블록 공중합체 기반의 가교 음이온 교환막

블록 공중합체는 고유의 상분리 거동으로 인한 높은 이온 전도도와 개질의 용이성으로 인해 음이온 교환막의 원천 소재로 널리 활용되고 있다. 최근 연구로는 고분자 주쇄에 알칼리 환경에 취약한 arly ether 작용기가 없는 삼중 블록 공중합체인 poly(styrene-ethylene/butylene-styrene) (SEBS)를 가교하여 음이온 교환막으로 활용한 연구가 있다. 본 연구에서는 클로로메틸화된 SEBS를 이용하여 가교제의 길이에 따른 나노 구조 분석과 음이온 교환막의 특성을 평가하였다(그림 3).

상대적으로 물 흡수가 낮을 때 가교 음이온 교환막의 이온 전도성이 높은 이유를 이해하기 위해 가교 음이온 교환막의 나노 구조를 조사하였다. 그림 4는 $PtCl_6^{2-}$ 를 counter ion으로 하는 교차연결 막의 TEM 영상을 나타내며, 가교되지 않은 quaternized SEBS(QASEBS) 막이 비교를 위해 사용되었다. 가교된 분리막에 나타나는 명백한 친수성(어두운) 영역과 소수성(밝은) 영역이 있었고, 이미지에서 어둡고 밝은 영역은 친수성 4차 암모늄 그룹의 집적과 폴리머 주쇄로 구성된 소수성 도메인의 형성에 기인하였다. 위상 분리 미세 구조가 QASEBS 막에서 관찰되었으며 상호 연결된 막의 친수성 이온 군집의 크기는 30-50 nm 사이로 관찰되었다(그림 4).

음이온 교환막의 이온 전도율은 수전해 장치의 성능에

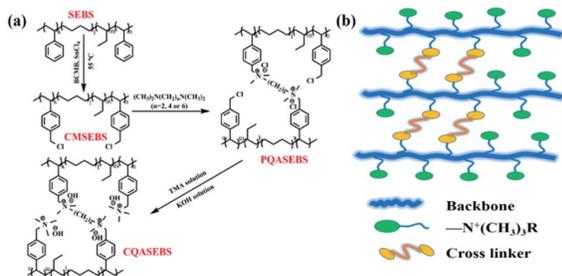


그림 3. (a) SEBS를 기반으로 한 음이온 교환막의 합성 과정, (b) 가교된 이온 교환막의 모식도.¹⁰

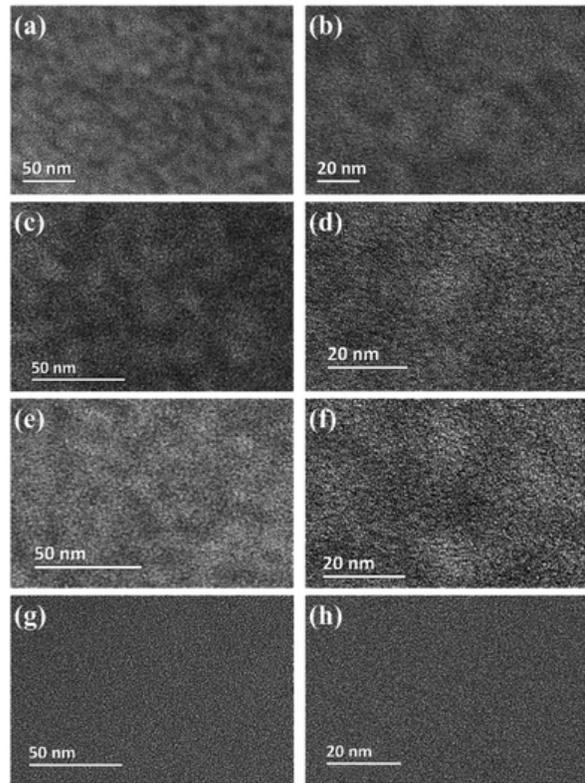


그림 4. 가교된 음이온 교환막의 TEM 사진: (a,b) C₂-CQASEBS, (c,d) C₄-CQASEBS, (e,f) C₆-CQASEBS, (g,h) QASEBS.

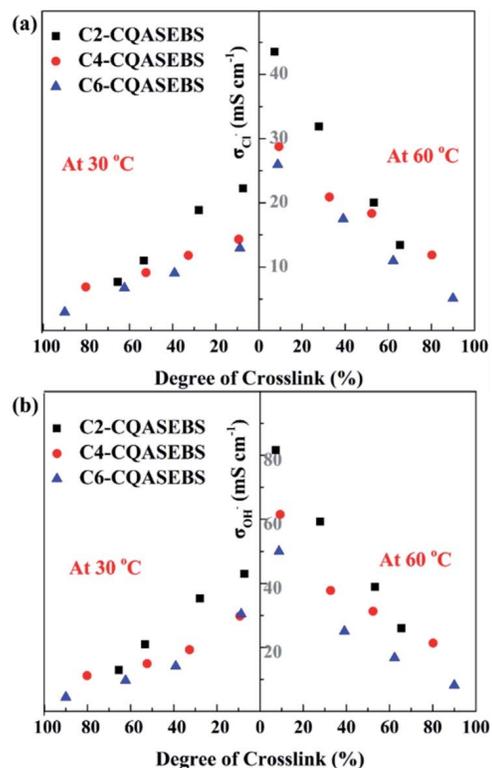


그림 5. SEBS를 기반으로 한 음이온 교환막의 가교화도에 따른 (a) 염화, (b) 수산화 이온 전도도.¹⁰

중요한 역할을 한다. 그림 5는 각각 30 및 60 °C에서 분리막의 가교도에 따른 염화 이온 및 수산화 이온의 전도도를 보여준다. 가교된 음이온 교환막의 이온 전도율은 가교도의 정도가 증가함에 따라 감소하였고 온도가 상승함에 따라 증가하였다. 이온 전도도는 가교도의 정도가 증가함에 따라 현저히 감소했는데, 이는 과도한 가교화도는 치수 안정성을 증가시킬 수 있지만 전도도의 하락을 초래할 수 있으며, 따라서 가교도는 30% 정도로 제한하는 것이 더 나을 수 있음을 나타낸다. 30%의 가교도는 가교된 음이온 교환막의 치수 안정성과 이온 전도성의 균형을 맞추는 것으로 보고되었으며 일반적으로 가교화도는 요구되는 특성에 따라 최적 범위가 있는 것으로 알려져 있다. 또한 동일한 가교도에서 가교제 사슬의 길이가 증가함에 따라 이온 전도성은 감소하는 경향을 나타내었다. 이온 전도도는 가교제 사슬의 길이에 따라 서로 다른 변화 추세를 보였는데, 이는 교차 연결된 막의 미세 구조에서의 차이에 기인한다. diamine 가교제의 알킬 사슬의 길이가 증가함에 따라, 폴리머 골격 사이의 공간은 점점 더 작아졌고, 가수성 함량(water uptake)이 증가하여 가교된 음이온 교환막의 수분 흡수가 감소하였다.

요약하자면, 가교된 SEBS 기반의 음이온 교환막은 가교 이전에 비해 향상된 기계적 특성과 치수 안정성을 나타내었으며 가교 되지 않은 막에 비해 4배 이상 높은 인장강도를 나타내었다. 가교된 음이온 교환막은 상대적으로 낮은 IEC와 water uptake에서 높은 이온 전도도를 보였으며, 이는 가교제의 첨가에 따른 친수성/소수성 미세상분리 효과에 의한 것으로 확인되었다.

2.3.2 폴리 설펀 기반의 가교 음이온 교환막

내화학성이 뛰어난 폴리 설펀 기반의 가교 음이온 교환막 연구에서는 방향족 고리에 클로로메틸화를 통해 작용기를 도입한 뒤 가교시켜 음이온 교환막을 제조하였다. 기존 연구에서는 가교를 위해 첨가된 가교제가 주쇄들을 가교시킴과 동시에 이온 전도성을 부여하는 4차 아민 작용기로 활용되는 방식을 사용하였다. Diamine은 3차 아민기를 포함하는 단량체이며, diamine 기반의 가교제는 음이온 교환막의 화학적 안정성과 기계적 안정성을 향상시키기 위해 교차 결합제 역할을 할 뿐만 아니라 이온 전도성을 부여하는 관능기의 역할도 동시에 수행한다. 그러나, 4차 반응과 가교화 반응 동안, 부피가 큰 diamine 가교제와 조밀한 가교 구조가 입체성 장애(steric hindrance)를 형성한다. 그러므로, 4차 암모늄 그룹은 분리막 구조에 충분히 활용될 수 없고, 이는 음이온 교환 능력의 감소로 이어진다.

이러한 문제점을 해결하고자 본 연구에서는 4차 결합에 대한 가교제의 영향을 줄이기 위해 이온전도성을 부여하는 4차 아민 반응을 먼저 진행한 뒤 그 다음에 가교 반응을 진

행하여 앞서 설명한 이온 교환 능력 감소를 방지하는 전략을 취하였다(그림 6).¹¹

음이온 교환막은 클로로메틸화, 4차 아민 반응 및 가교화에 의해 제조되었다. 그림 6에서 보듯이, 반응의 순서는 폴리 설펀의 방향족 고리에 클로로메틸화를 통한 작용기가 부착되었으며 4차 아민 반응을 통해 음이온 전도성 작용기로 개질되었다. 기존의 연구와의 차별성은 기존의 연구는 4차 아민 반응과 가교화가 동시에 일어나는데 반해 본 연구에서는 4차 아민 반응을 먼저 진행한 다음 가교화를 통해 음이온 교환막에 충분한 활성 그룹을 확보할 뿐만 아니라 동시에 안정적으로 고분자가 가교된 구조를 형성하도록 한다.

일반적으로 가교 구조는 음이온 교환막의 치수 안정성을 높이지만, 음이온 교환막의 이온전도율은 감소시킨다. 그러나 가교 구조가 있는 음이온 교환막의 이온전도율은 가교되지 않은 음이온 교환막에 비해 크게 낮지 않았다. 실제로, 가교된 음이온 교환막(AEM-2, AEM-2.5)의 이온 전도율

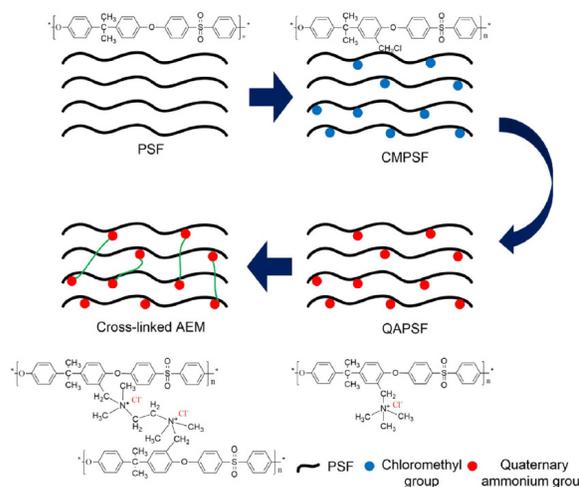


그림 6. *N,N,N,N*-Tetramethylethylenediamine(TEMED)를 기반으로 한 음이온 교환막이 제작 과정.¹¹

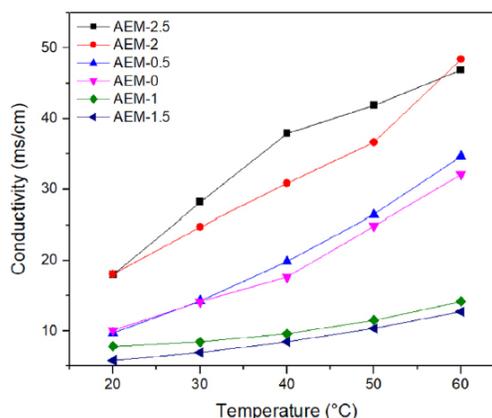


그림 7. 폴리 설펀 기반의 음이온 교환막의 이온 전도도.¹¹

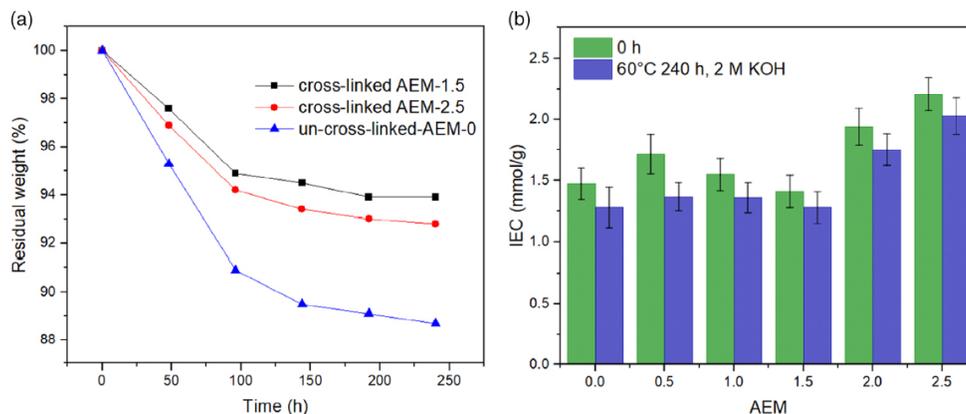


그림 8. 알칼리안 안정성 테스트 전 후의 음이온 교환막의 (a) 무게변화, (b) IEC 변화 그래프.¹¹

은 가교 되지 않은 음이온 교환막(AEM-0)의 전도도를 초과했다. 이것은 4차 아민 반응이 가교 반응에 의해 영향을 받지 않았다는 사실을 증명하는 근거가 될 수 있다. 가교 반응 전에 4차 아민 반응은 많은 수의 4차 암모늄 그룹을 PSF 주쇄로 도입했고, TEMED의 첨가는 4차 암모늄의 수를 증가시켰다. 또한, 각 음이온 교환막의 전도율은 물의 흡수 추세와 같이 온도에 따라 증가하며, 음이온 교환막은 더 많은 자유 부피(free volume), 더 유연한 폴리머 사슬 및 온도를 증가시킴으로써 더 빠른 이온 전달을 갖는다는 것을 그림 7에서 명확하게 확인할 수 있다.

음이온 교환막은 알칼리 환경의 수전해 장치에서 운전되기 때문에 분리막의 알칼리 안정성을 개선하는 것은 성능을 최적화하는 중요한 작업이다. AEM의 알칼리성 안정성은 60 °C에서 240시간 동안 2 M KOH에 담그기 전과 후에 막의 무게와 IEC 값 변화를 비교하여 평가되었다. 그림 8(a)와 같이, 모든 시료의 무게는 처음 100시간 동안 알칼리성 용액에서 가속 변형 시험 동안 빠르게 감소하였다. 가교되지 않은 음이온 교환막과 비교하였을 때 가교된 막의 잔류 중량이 더 높은 것으로 나타났으며, 최초 100시간 동안 빠르게 분해된 후 가교된 음이온 교환막의 중량의 느린 감소가 관찰되었으며, 이는 가교 구조의 형성이 효과적으로 막의 알칼리 안정성을 개선할 수 있음을 보여준다. 그림 8(b)는 KOH 용액 처리 전후의 모든 음이온 교환막의 IEC 값을 나타낸다. 용액 내 수산화물이 분리막 내 4차 암모늄 그룹을 공격하기 때문에 알칼리성 실험 후 모든 음이온 교환막에서 IEC 감소가 관찰되었다. 친핵성 치환 반응과 호프만 분해 반응은 중합체에서 4차 암모늄 그룹의 감소를 유발하며 모든 음이온 교환막의 IEC 값을 비교한 결과 가교된 분리막(AEM-2.5, 8.2%)의 감소된 IEC 값이 가교되지 않은 막(AEM-0, 23.1%)보다 낮았다. 이러한 결과는 TEMED의 첨가가 알칼리성 조건에서 4차 암모늄기의 분해를 효과적으로 완화시킬 수 있다는 것을 보여주며, 이는 음이온 교환막

의 알칼리 안정성에 향상에 유리한 전략이다.

본 연구에서는, 가교 음이온 교환막에 대한 간단한 합성 경로를 설계하였고, 우수한 종합 성능을 가진 음이온 교환막을 성공적으로 합성하였다. 가교된 구조로 인해 가교 음이온 교환막은 물 흡수율과 팽창비, 인장강도, 알칼리성 안정성 등이 향상되었으며 가교된 막은 240시간 알칼리 안정성 시험 후 IEC의 85%를 유지했다.

3. 결론

차세대 수전해 기술로서 음이온 교환막 수전해가 관심을 받으면서 핵심 소재인 고효율 고내구성 음이온 교환막에 대한 개발에 대한 필요성이 강조되고 있다. 음이온 교환막은 기존의 양이온 교환막에서 사용되는 양성자가 아닌 수산화이온과 같은 음이온을 이온 전달 매개체로 사용하기 때문에 상대적으로 낮은 이온 전도도를 나타낸다. 또한, 알칼리 환경에서의 고분자 주쇄와 관능기의 안정성 문제 또한 해결해야 할 과제로 남아 있다. 최근 연구에서는 이러한 이슈들을 해결하고자 가교를 도입한 음이온 교환막이 활발히 연구되고 있으며 가교화된 음이온 교환막은 기계적 치수 안정성의 향상뿐 아니라 알칼리 안정성 측면에서도 크게 개선되었다. 하지만 여전히 낮은 이온 전도성이라는 한계점이 있으며 수전해용 음이온 교환막의 상용화를 위해선 가교를 통한 알칼리 안정성과 동시에 높은 이온 전도성을 가질 수 있는 방안 에 대한 연구가 필요하다.

참고문헌

1. S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, D. G. Bessarabov, and P. Millet, *Int. J. Hydrog. Energy*, **45**, 26036 (2020).
2. O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, and S. Few, *Int. J. Hydrog. Energy*, **42**, 30470 (2017).
3. X. Liu, R. Guo, K. Ni, F. Xia, C. Niu, N. Wen, and L. Mai, *Adv.*

- Mater.*, **32**, 2001136 (2020).
4. A. Buttler and H. Spliethoff, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **82**, 2440 (2018).
 5. P. Chen and X. Hu, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 2002285 (2020).
 6. Q. Feng, G. Liu, B. Wei, Z. Zhang, H. Li, and H. Wang, *J. Power Sources*, **366**, 33 (2027).
 7. H. Ito, N. Kawaguchi, S. Someya, T. Munakate, N. Miyazaki, M. Ishida, and A. Nakano, *Int. J. Hydrog. Energy*, **43**, 17030 (2018).
 8. D. Li, E.J. Park, W. Zhu, Q. Shi, Y. Zhou, H. Tian, Y. Lin, A. Serov, B. Zulevi, and E.D. Baca, *Nat. Energy*, **5**, 378 (2020).
 9. D. Henkensmeier, M. Najibah, C. Harms, J. Žitka, J. Hnát, and K. Bouzek, *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*, **18**, 24001 (2021).
 10. X. Gao, H. Yu, F. Xie, J. Hao, and Z. Shao, *Sustain. Energy Fuels*, **4**, 4057 (2020).
 11. L. Wang, Y. Liu, and J. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 48169 (2019).