

## Vinyl Benzyl Chloride로 제조된 음이온 교환막의 구조적 고찰 및 전기화학적 특성

송 지 혜 · 서 봉 국\* · 최 용 진<sup>†</sup>

동의대학교 화학공학과, \*한국화학연구원 그린정밀화학연구센터  
(2015년 7월 24일 접수, 2015년 8월 10일 수정, 2015년 8월 11일 채택)

### Structural Studies in Anion Exchange Membrane Prepared by Vinyl Benzyl Chloride and its Electrochemical Properties

JeeHye Song, BongKuk Seo\*, and YongJin Choi<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Dong-Eui University, Busan 47340, Korea

\*R&D Center for Green Fine Chemicals, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), 895-4 Yugok-dong, Jung-gu, Ulsan 681-802, Korea

(Received July 24, 2015, Revised August 10, 2015, Accepted August 11, 2015)

**요 약:** 음이온 교환막의 치환체 특성을 파악하기 위하여 탄화수소의 분자구조가 다른 세 종류의 음이온 교환기를 vinyl benzyl chloride (VBC) base 막에 도입하였다. 지방족계로 trimethylamine (TMA), 고리형계로 N-methylpiperidine (MP), 방향족계로 pyridine (Py)은 아민화 반응을 통하여 도입되었다. 각각의 반응속도는 막저항(MER)과 이온교환능력(IEC) 변화의 관측으로부터 Py < MP < TMA의 순서로 반응하고 있음을 보여주었다. 한편 SEM image에서는 Py 치환체 막이 가장 균일하고 치밀한 구조를 보여주었으며, 전기화학적 특성에서도 Py이 상용막(AMX)과 비슷한 막저항( $5.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), in 0.5 mol/L NaCl)을 나타내었다. 이 모든 결과로부터 치환체의 공명구조는 균질한 이온교환막의 제조에 기여하고 있음을 알 수 있었다.

**Abstract:** Three kinds of anion-exchangeable functional groups with different hydrocarbon molecular structures were introduced to vinyl benzyl chloride-based membrane to understand the effect of attached function in anion-exchange membrane. Trimethylamine (TMA) as an aliphatic function, N-methylpiperidine (MP) as an alicyclic function and pyridine (Py) as an aromatic function were introduced by amination. The respective reactivity was observed by the trace of membrane resistance(MER)/ion exchange capacity (IEC) and the increasing order of reactivity was Py < MP < TMA. Meanwhile, SEM photograph showed the attached Py ion-exchange membrane was the most homogenous and compact structure in the study. In electrochemical properties, the attached Py ion-exchange membrane showed the MER ( $5.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), in 0.5 mol/L NaCl), comparable to those of commercial membrane (AMX). All results showed that the resonance structure of attached functional group might contribute to the preparation of homogenous anion-exchange membrane.

**Keywords:** Anion exchange membrane, resonance structure, Alicyclic hydrocarbon, Aromatic hydrocarbon, Amination rate

#### 1. 서 론

분리막 중 하나인 이온교환막은 환경오염을 절감할 수 있는 청정기술로 활발하게 개발되고 있다. 이온교환막을 이용한 대표적인 공정은 전기투석(electrodialysis, ED)이며, 전해질 용액의 농축 및 탈염 등 다양한 산업

분야에서 사용되어 왔다. 이외에도 전기탈이온(electrodeionization, EDI) 공정, 확산투석(diffusion dialysis, DD) 등 초순수의 생산 및 정제, 독성물질이나 중금속 같은 유가자원의 회수를 위한 산업폐수 처리에 적용되고 있다. 최근에는 고성능 이온교환막이 개발됨에 따라 미래의 대체 에너지 자원으로 지속 가능한 연료전지

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: yjchoi64@deu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-4258-3254>)

(fuel cell, FC), 레독스 플로우 전지(redox flow battery, RFB) 등 에너지 전환 기술까지 응용범위가 확대되고 있다[1-14].

특히 연료전지분야에 있어서 수소교환 전해질 막은 나피온 막을 고분자 전해질 막으로 사용하기는 하나 메탄올 크로스오버와 같은 문제점을 내포하고 있으며 [14], 비불소계 전해질 막으로 C. H. Lee[16] 등의 연구가 진행되어 왔다. 그러나 이들의 전해질 막을 이용하는 경우, 연료전지 stack을 제조할 때 사용되는 촉매로 고가의 금속인 플래티늄/루테늄(Pt/Ru)으로 한정되어 사용되고 있다. 추후 연료전지 자동차 등이 개발되어 대량 생산 체제로 전환될 경우, 수요가 지금보다 폭발적으로 증가하고 한정된 플래티늄/루테늄의 자원 부족으로 인해 가격 상승을 불러와 연료전지 상업화에 큰 걸림돌로 작용할 것으로 예상되고 있다[17]. 따라서 최근 고가의 플래티늄/루테늄 금속 대신 상대적으로 저렴하고 풍부한 니켈(Ni) 또는 은(Ag)으로 구성된 전극을 사용하고 제조 단가가 저렴한 알칼라인 연료전지에 대한 관심이 다시 증폭되고 있다[17]. 한편 고체전해질 알칼라인 연료전지(SAFC)에서는 액체전해질을 사용하는 알칼라인 연료전지의 문제점인 이산화탄소와의 부반응 문제를 해결할 수 있지만 현재까지 개발된 SAFC용 음이온교환막은 내구성이 떨어져 장시간 구동해야 하는 연료전지에 사용하기가 부적절하기 때문에 내구성이 높은 SAFC용 음이온 교환막개발이 필요하다[17]. 이에 알칼라인 연료전지에 적용하기 위해서는 전해질 막으로 음이온 교환막에 대한 체계적인 성능 고찰이 따라야 할 것으로 사료된다. 본 연구에서는 보다 안정한 음이온 교환막의 교환체에 따른 특성을 이해하기 위해 관능기의 종류에 따른 구조적 관계를 고찰하였다. Nonporous한 polyvinylchloride (PVC) film에 monomer sorption법[11]을 이용하여 4-vinyl benzyl chloride (VBC) 및 가교제 divinylbenzene (DVB)으로 base 막을 제조하였으며, 제조된 막에 탄화수소의 분자구조가 다른 음이온 교환기(지방족, 지환족, 방향족)를 도입함으로써 음이온 교환막을 완성하였다. 관능기의 영향력을 이해하기 위하여 전기화학적 특성인 막저항(membrane electrical resistances, MER) 및 이온교환능력(ion-exchange capacity, IEC)을 반응추적자로 사용하여 반응속도를 관측하였으며, 제조된 막의 전기화학적 특성 및 형태/성분 분석을 통하여 해석하고자 하였다.

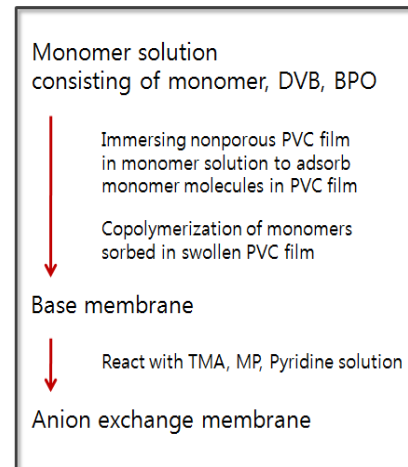


Fig. 1. Procedure of membrane preparation in the study.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

두께가 약 150  $\mu\text{m}$ 인 nonporous한 PVC (polyvinylchloride) film (LG Chem. Co., Korea)을 지지물질로 사용하였다. 모노머 vinyl benzyl chloride (VBC, Sigma-Aldrich Co., USA) 및 가교제 divinylbenzene (DVB, Sigma-Aldrich Co., USA)은 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 칼럼을 통해 중합 억제제를 제거하였고, 개시제 benzoyl peroxide (BPO, Tokyo Kasei, Co., Japan)는 메탄올/물 혼합물  $-5^\circ\text{C}$ 에서 재결정에 의해 정제하였다.

본 연구에서 이온 교환기로 사용되는 지방족계 trimethylamine (TMA, Junsei Chemical Co., Ltd, Japan), 고리형계 N-methylpiperidine (MP, Sigma-Aldrich Co., USA), 방향족계 pyridine (Py, Junsei Chemical Co., Ltd, Japan)은 정제 없이 그대로 사용되었다. 또한, 제조된 막은 상용막인 Neosepta<sup>®</sup> AMX (Tokuyama Co., Japan)와 비교·조사하였다.

### 2.2. 막 제조

제조 방법은 Fig. 1에 도시한 바와 같으며, VBC, DVB, BPO를 포함하는 단량체 용액의 조성은 Table 1에 나타내었다. 지지체인 PVC film을 ( $5 \times 5$ )  $\text{cm}^2$  크기로 자른 후, 그것을 제조한 monomer 용액에 충분히 5시간 이상 침지시킨다. 이를 OHP film 및 유리판 사이에 넣고 monomer가 증발하는 것을 막기 위하여 테이프로 밀봉한다. 침지된 막이 삽입되어 있는 유리판을 오븐에 위치시켜 온도  $80^\circ\text{C}$ 에서 4 hr 이상 열중합 시킨다.

**Table 1.** Composition of Prepared poly(VBC-co-DVB) Membrane in this Study

Membrane	Functional group	VBC/DVB (wt%)	Polymerization time (hr)	Amination time (hr)	BPO content (wt%)
Mem. 1	TMA	99/1			
Mem. 2	MP	99/1	4	1~4	0.01
Mem. 3	Py	99/1			

이후 미반응된 단량체를 제거하기 위하여 상온에서 24 hr 건조시켜 base membrane으로 하였다. Base membrane에 음이온 교환기를 도입하기 위해서 탄화수소의 분자구조가 다른 지방족계 TMA, 고리형계 MP, 방향족계 Py를 각각 0.5 N 용액으로 제조하여 40~50°C에서 1~4 hr 동안 amination 반응을 시켰다. 제조된 막들을 0.5 N HCl과 0.5 N NH<sub>4</sub>Cl 용액에 여러 번 세척한 뒤 0.5 N NaCl에 보관하였다. 음이온 교환기가 도입된 반응식은 Fig. 2에 나타내었다.

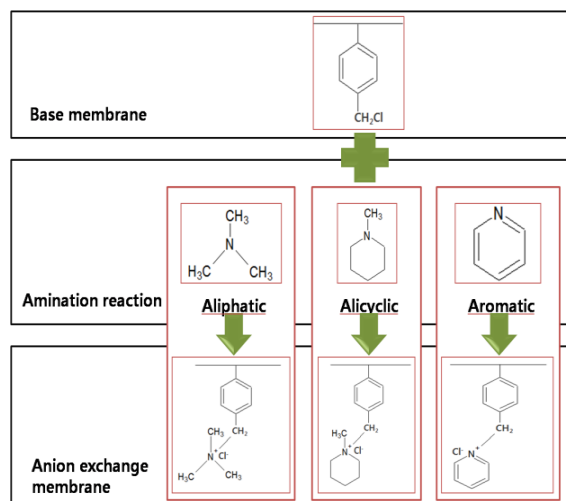
2.3. FT-IR/ATR (Fourier transform infrared/attenuated total reflectance) spectrum 분석  
제조된 음이온 교환막의 중합상태는 적외선 분광법 FT-IR/ATR를 이용하여 확인하였다. FT-IR은 Bruker Optics사의 Vertex 80 V FT-IR Spectrometer에 의해 조사되었다. 주변 공기를 background로 하고, 파장범위 4000-550 cm<sup>-1</sup>에서 spectrum을 분석하였다.

2.4. DSC (Differential scanning calorimetry) 분석

제조된 막의 유리전이온도(T<sub>g</sub>)를 알아보기 위하여 DSC를 측정하였다. DSC는 TA사의 Q2000에 의해 분석되었으며, 제조된 막의 T<sub>g</sub>를 통해 substrate와 monomer 사이의 혼화성을 알 수 있다[16]. 온도 범위는 -50~150°C이며, 가열 속도(heating rate)는 분당 10°C (10 °C/min)로 측정하였다. 이때 실험은 데이터의 재현성을 보장하기 위해 두 번 반복하여 실험하였다.

2.5. FE-SEM (Field emission scanning electron microscope) 분석

SEM은 제조된 막의 morphology를 관찰하기 위하여 사용되었다. SEM은 TESCAN사의 MIRA 3 FE-SEM에 의해 조사되었다. 막의 단면을 분석하기 위하여 액체 질소에 넣고 단면을 자른 후 측정하였다. 이때 가속 전압은 7~10 kV를 이용하여 관찰하였다.

**Fig. 2.** Reaction scheme for the aliphatic, alicyclic and aromatic anion exchange membrane.

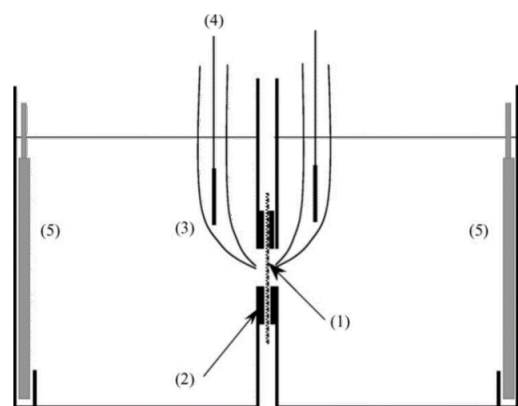
2.6. 막저항(membrane electrical resistances, MER)

막저항(MER)은 원일 과학에서 주문 제작한 clip cell과 LCZ meter (NF electrical instrument, 2321)를 이용하여 측정하였다. 측정하기 전에 제조한 막을 (2 × 2) cm<sup>2</sup> 크기로 자른 후, 0.5 N NaCl 용액에 상온에서 하루 동안 담근다. 막저항을 측정하기 위하여 clip cell 사이에 전처리한 막을 넣고 교류전류(alternating current : AC)를 cell에 적용하였다. LCZ meter는 100 Hz에서 저항을 측정하였으며, 임피던스(impedance) Z와 임피던스 θ의 위상 각은 다음 식 (1)에 의해 MER로 변환된다[9].

$$\text{MER} (\Omega \text{cm}^2) = (|Z|_{\text{memb}} \cdot \cos \theta_{\text{memb}} - |Z|_{\text{blank}} \cdot \cos \theta_{\text{blank}}) \times \text{Area} \quad (1)$$

2.7. 이온교환용량(Ion exchange capacity, IEC)

제조한 막을 0.5 N NaCl 용액에 하루 동안 담가 두어 작용기를 Cl<sup>-</sup> 이온으로 모두 치환시킨다. 평형상태가 된 막을 증류수로 씻은 후, 0.25 N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 mL 용액에 하루 동안 담가 두어 음이온 교환막 내의 Cl<sup>-</sup> 이온이 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온으로 모두 치환되도록 하였다. 치환된 막



- (1) Membrane (유효면적 : 0.785 cm<sup>2</sup>)  
 (2) Rubber gasket  
 (3) Luggin-capillary (포화 KCl로 채워짐)  
 (4) Ag/AgCl wire  
 (5) Ag/AgCl plate electrodes

**Fig. 3.** Schematic diagram of two-compartment electrolytic cell[10].

을 꺼낸 용액에 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 용액을 3~4방울 넣고 0.01 N AgNO<sub>3</sub> 용액으로 적정하여 IEC를 측정하였다. 음이온 교환막의 이온교환용량(IEC)은 다음 식 (2)로부터 계산하였다[11].

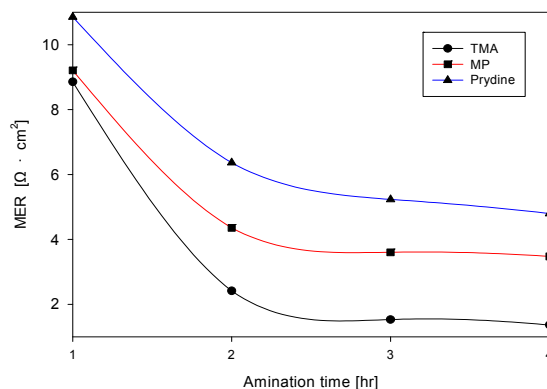
$$IEC = \frac{V_{AgNO_3} \times C_{AgNO_3}}{W_{dry\ mem\ b}} \quad (2)$$

여기서 V<sub>AgNO<sub>3</sub></sub>는 AgNO<sub>3</sub> 용액으로 적정한 양(mL), C<sub>AgNO<sub>3</sub></sub>는 AgNO<sub>3</sub> 용액의 노르말 농도(N), W<sub>dry memb.</sub>는 막의 건조무게(g)이다.

## 2.8. 함수율(Water swelling ratio, WSR)

함수율(WSR)을 측정하기 위하여 막을 증류수에 하루 동안 담가 두고 막에 묻은 물기를 여과지로 닦아 제거한 후, 무게(W<sub>wet memb.</sub>)를 측정한다. 무게 측정이 끝난 막을 건조기에 넣고 60~80°C에서 막의 무게가 일정하게 될 때까지 5~6시간 건조시킨다. 건조된 막의 무게(W<sub>dry memb.</sub>)를 측정하고, 함수율(WSR)은 다음 식 (3)에 의해 계산되었다[10].

$$WSR = \frac{W_{wet\ memb.} \times W_{dry\ memb.}}{W_{dry\ memb.}} \times 100 \quad (3)$$



**Fig. 4.** Behavior of membrane electrical resistance with amination time.

## 2.9. I-V curve 분석

Current-voltage (I-V) 분석은 Fig. 3의 two-compartment cell을 이용하여 측정하였다. Cell은 두 개의 동일한 부피(230 mL)로 구성되어 있으며, 0.025 N NaCl 용액으로 수행하였다. 셀 중앙에 막을 끼운 후 Fig. 3과 동일하게 설치하였다. 전압은 10 mV/s의 스캔 속도로 0 V~5 V 범위에서 측정하였다.

## 2.10. Chronopotentiometry 분석

Chronopotentiometry 분석도 I-V 분석과 마찬가지로 Fig. 3과 같은 two-compartment cell을 이용하였다. 하나의 Ag/AgCl wire 전극과 두 개의 Ag/AgCl 전극판을 이용하여 0.025 N NaCl 용액으로 100초 동안 3.5 mA의 일정한 전류로 측정하였다.

## 3 고찰 및 토의

### 3.1. 반응속도의 고찰

제조된 음이온 교환막의 반응속도를 알아보기 위하여 amination시간에 따른 막저항(MER) 및 이온교환능력(IEC)을 tracer로 이용하였다. 즉, amination 시간에 따라 반응이 진행되면서 이온교환기의 형성으로 인해 막저항(MER)은 감소할 것이며, 이온교환기는 상대적으로 증가하게 될 것이다.

Fig. 4에 amination 시간에 따른 막저항(MER)의 변화를 도시하였다. TMA, MP, Py 모두 amination시간에 따라 막저항(MER)이 감소하고 있으며, 모든 amination 반응은 3시간 이후 정상상태에 도달하였다. 이를 기초로 한 반응속도는 지방족계인 TMA의 경우 약 6.4 Ω ·

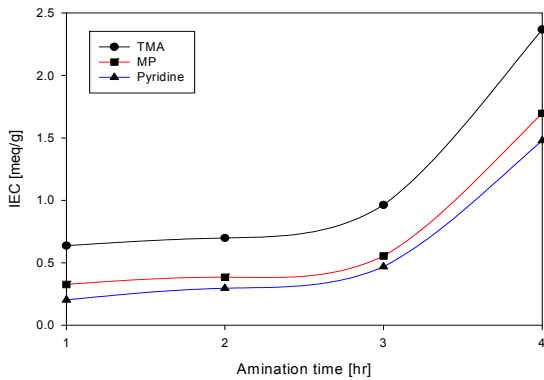


Fig. 5. Behavior of ion exchange capacity with amination time.

$\text{cm}^2/\text{hr}$ , 지환측계인 MP는 약  $4.9 \Omega \cdot \text{cm}^2/\text{hr}$ , 방향족계인 Py는 약  $4.5 \Omega \cdot \text{cm}^2/\text{hr}$ 이다. 즉,  $\text{Py} < \text{MP} < \text{TMA}$ 의 순으로 4급 아민 반응이 일어나고 있음을 알 수 있다. 반응성 측면에서 보면, base membrane인 poly(vinyl benzyl chloride)의 de-chlorination 반응이 TMA가 가장 빠르고 반응 수율이 높음을 의미한다. 문헌에 의하면 관능기의 반응에 참여하는 3급 질소(N)는 비공유전자쌍을 가지고 있다. 이 비공유전자쌍의 세기는 de-chlorination 화를 유도하는 반응 척도가 된다. 즉 지방족의 경우는 이 비공유전자쌍이 질소 분자에 편재화되어 그 세기가 커진다. 반면 지환족 및 특히 방향족의 경우에 있어서는 질소 비공유전자쌍의 전자 밀도는 근접원소의 전자밀도에 관여함으로써 비편재화를 이루게 되고 그 세기는 지방족에 비하여 상대적으로 낮아지게 될 것이다. 요약하면 전기 음성도의 경우는 방향족 < 지환족 < 지방족 순으로 증가되고 있으며, de-chlorination은 이 순서에 의해 진행되게 될 것이다. 본 실험의 결과 또한 상기에 설명한 바에 따라 반응하고 있음을 보여주고 있다[19].

Fig. 5는 시간에 따른 이온교환능력(IEC)의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 amination 시간에 따라 이온교환능력이 증가함을 보여주고 있다. 3급 아민의 4급화가 진행됨에 따라 이온교환능력이 증가되고 있음을 예측할 수 있으며 예상한 바와 같이 시간에 따라 IEC가 증가함을 보여주고 있다. 4시간 이후는 변화가 없었으며 이후의 데이터는 그림에 나타내지 않았다. 그래프를 기초로 한 반응 속도는 TMA의 경우 약  $1.4 \text{ meq./g} \cdot \text{hr}$ , MP는 약  $1.1 \text{ meq./g} \cdot \text{hr}$ , Py는 약  $1.0 \text{ meq./g} \cdot \text{hr}$ 이다. 이 결과 또한 Fig. 4의 막저항 결과와 동일하게  $\text{Py} < \text{MP} < \text{TMA}$ 의 순으로 4급 아민 반응이

빠르게 일어나고 있음을 보여주고 있다. 한편 Figs. 4, 5의 비교로부터 amination time 1~2 hr 구간에서 이온교환용량은 소폭 증가하였는데 전기적 저항은 크게 감소하였고, 반대로 3~4 hr 구간에서는 이온교환용량이 크게 증가하였음에도 불구하고 전기적 저항은 크게 감소하지 않음을 보여 주고 있다. 일반적으로 이온교환량의 증가는 막저항을 일차적 이상의 감소를 나타내나 본 실험에서는 3~4 hr에 이르러 cross-linker인 DVB의 급작스런 반응으로 인하여 이온교환량의 증가에도 불구하고 막저항이 크게 감소하지 않은 것으로 판단된다.

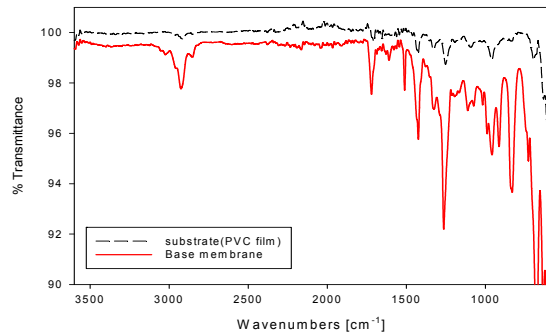
### 3.2. FT-IR에 따른 구조확인

두께가 약  $200 \mu\text{m}$ 이고 적당한 유연성과 강도를 갖는 membrane이 제조되었다. 제조된 막의 중합상태를 확인하기 위하여 Fig. 6에 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. Fig. 6(a)는 지지체인 PVC film과 base membrane의 스펙트럼을 비교하였다. 그림에서 보는 바와 같이  $1600 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 방향족의 C=C peak가 나타난 것은 PVC film에 VBC와 DVB가 도입되었다는 것을 입증하고 있다. 또한 VBC 및 DVB의 벤젠고리가 para 위치의 치환임을 나타내는  $850\sim 800 \text{ cm}^{-1}$  부근의 peak로부터 성공적으로 가교결합이 형성되었음을 보여준다. Fig. 6(b)~(d)는 base membrane과 세 종류의 음이온 교환기를 도입한 막을 비교하였다. Fig. 6(b)~(d) 모두  $1360\sim 1115 \text{ cm}^{-1}$  부근에서 C-N peak가 나타난 것을 볼 수 있으며, 이는 base membrane에 아민기가 도입되었다는 것을 의미한다. 이 결과로 monomer sorption법인 semi-IPN으로 제조한 모든 막(membrane)들이 성공적으로 제조되었다는 것을 확인하였다.

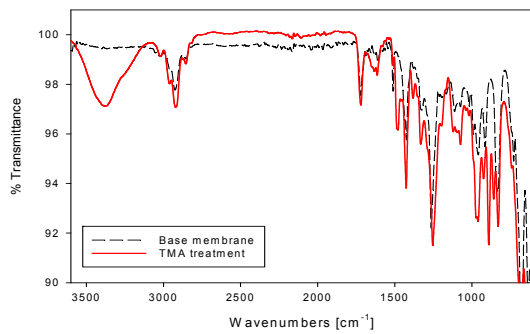
### 3.3. DSC 분석에 의한 균일도 확인

Fig. 7은 지지체인 PVC와 poly(VBC-co-DVB) membrane의 중합시간에 따른 DSC 분석을 나타내었다. 변곡점을  $T_g$ 로 간주하는데, 그림에서 보는 바와 같이 하나의  $T_g$ 가 나타난 것을 볼 수 있다. 만약 한 성분이 다른 성분과 완전히 혼합되지 않았다면, 두 개의  $T_g$ 가 관찰되었을 것이다[15]. 그러나 두 개의  $T_g$ 가 관찰되지 않았다는 것은 PVC film과 poly(VBC-co-DVB)가 잘 혼합되었다는 사실을 알 수 있다.

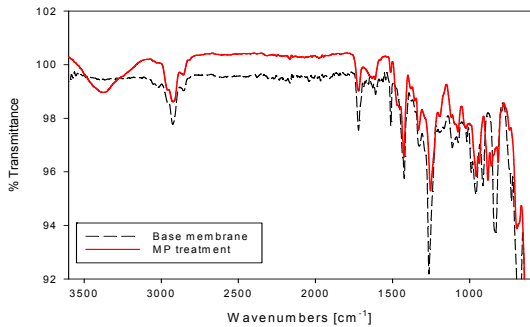
본 연구에서는 중합시간이 증가할수록  $T_g$  값이 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 가소제가 고분자의 free volume을 증가시킴으로써 분자 사슬간의 영킴이 약



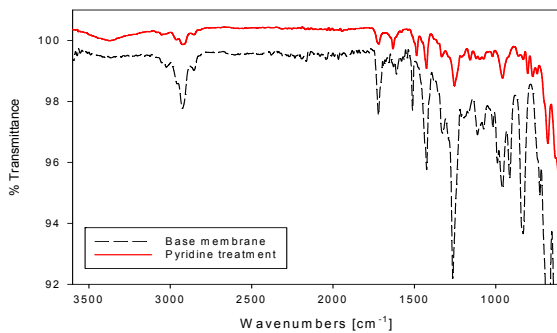
(a) PVC film and VBC-DVB/PVC membrane (base membrane)



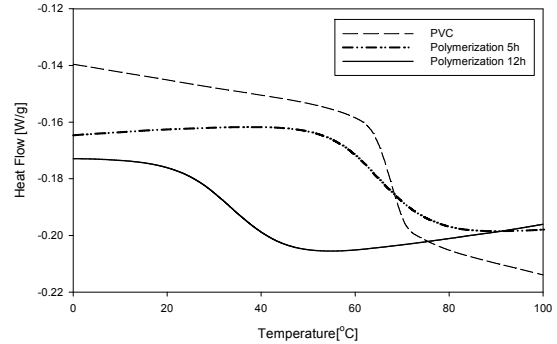
(b) Base membrane and Mem. 1 (TMA)



(c) Base membrane and Mem. 2 (MP)



(d) Base membrane and Mem. 3 (Py)

**Fig. 6.** FT-IR spectrum of prepared membrane with various amines.**Fig. 7.** Thermal behavior of poly(VBC-co-DVB) membrane through DSC analysis.

해지고 유연성이 증가하게 된다. 즉, 사슬 간에 인력이 약해지므로  $T_g$ 도 저하된다고 보고되고 있다[17-19]. 그러므로 본 연구에서 poly(VBC-co-DVB)가 가소제 역할을 하기 때문에 시간에 따라 poly(VBC-co-DVB)의 양이 증가할수록  $T_g$  값이 감소함을 보여준다[17].

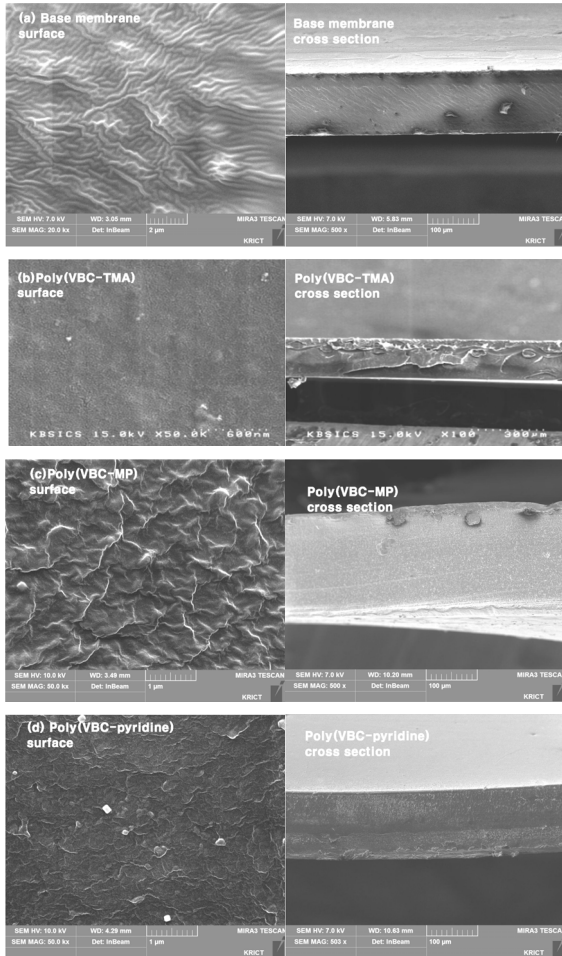
### 3.4. SEM 분석에 의한 형태학

제조된 막의 morphology는 FE-SEM에 의해 관찰하였으며, Fig. 8은 아민 종류에 따라 제조된 막의 SEM image 변화를 보여준다.

Fig. 8(a)는 sorption법으로 제조한 base membrane의 표면과 단면이다. 표면을 보면 monomer가 지지체인 PVC film에 가교된 형태로 주름모양의 모폴로지를 나타내고 단면은 monomer가 내부까지 잘 침투되고 있음을 보여주고 있다. Fig. 8(b)~(d)는 base membrane에 도입된 음이온 교환기의 아민 종류에 따른 SEM image 변화이며, Fig. 4의 시간에 따른 막저항 변화에서 설명한 바와 같이 de-chlorination의 진행속도에 따라 형태의 변화가 다름을 보여준다. Fig. 8(b)에서 지방족계 아민인 TMA는 반응속도가 가장 빨라 표면에서 활발하게 반응하기 때문에 내부까지 잘 침투되지 않아서 단면이 치밀하지 않음을 볼 수 있다. Fig. 8(c)는 지환족계 아민 MP가 TMA보다 반응 속도가 느리기 때문에 표면에 반응하지 않은 MP가 단면 내부까지 침투하여 반응이 유도된 것으로 TMA막(Fig. 8(b))보다는 내부까지 잘 침투된 것을 관찰할 수 있다. Fig. 8(d)는 반응속도가 가장 느린 Py 때문에 보다 내부까지 잘 침투하여 표면 및 단면이 가장 균일한 것을 볼 수 있으며, co-ion을 충분히 배제시킬 수 있는 치밀한 구조를 보여주고 있다. 이 결과 sorption법에 의해 균일한 막이 제조되었음을 증명할 수 있다.

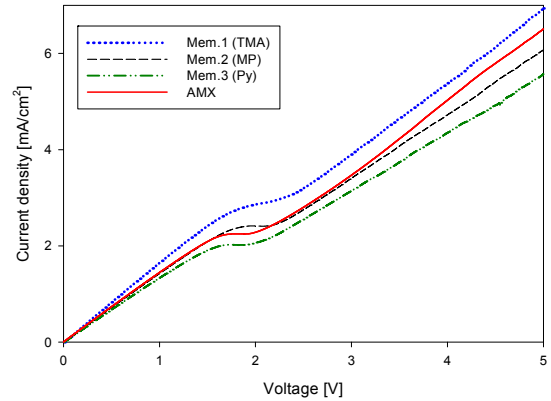
**Table 2.** General Properties of poly(VBC-co-DVB) Membranes Prepared in this Study

Membrane	MER ( $\Omega \text{cm}^2$ )	Electric conductivity (mS/cm)	IEC (meq./g)	WSR (%)
Mem. 1	1.36	20.2	2.4	137
Mem. 2	3.52	6.56	1.6	110
Mem. 3	4.63	4.15	1.3	59
AMX	3.24	7.21	1.4	21

**Fig. 8.** FT-SEM image of prepared membrane with various amines.

### 3.5. 전기화학적 특성

Table 2는 poly(VBC-DVB) membrane의 아민 종류에 따른 음이온 교환막과 상용막 AMX에 대한 일반적인 전기특성을 비교하였다. 앞서 SEM image에서 확인된 바와 같이, 가장 치밀했던 방향족계 Py으로 처리한 막의 막저항(MER)이 가장 높게 나오긴 하였으나  $5.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$  미만으로 상용막과 큰 차이를 나타내진 않았다. 이 값은 이온교환막으로 충분한 기능을 나타낼 수

**Fig. 9.** I-V curves of Mem.1, Mem.2, Mem.3, and AMX.

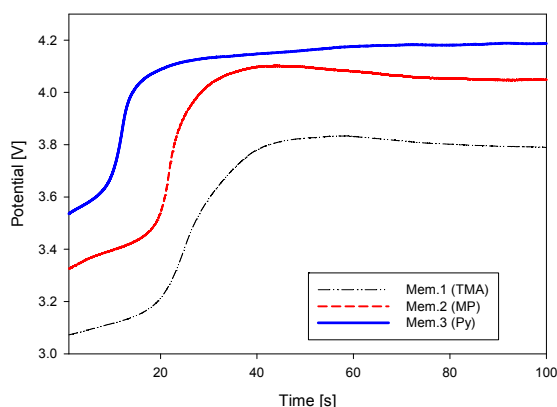
있는 수치에 해당된다. 이렇게 상대적으로 높은 막저항 값을 나타내는 것은 Py방향족 특성은 VBC와의 반응에 관여하는 질소(N)의 전기음성도를 떨어뜨릴 가능성을 나타내고 있다. 왜냐하면 질소의 비공유 전자쌍이 벤젠링의 공명효과에 관여하기 때문으로 해석될 수 있으며, 이로 인해 반응속도가 느리고 저항도 높게 나타날 것으로 추론될 수 있다. 전기전도도는 막저항과 반비례하고 이온교환능력(IEC)과는 비례하므로, 막저항이 가장 낮고 이온교환용량이 가장 높은 TMA가 높은 전기전도도를 보여주었다. 그러나 너무 높은 함수율을 보이고 있으며, 이로 인해 이온교환막의 선택성이 떨어질 수 있다. 이 결과로 적절한 특성을 갖는 Mem. 3이 상용막 AMX와 가장 유사한 특성을 나타내고 있다.

### 3.6. I-V Curve

Fig. 9는 아민 종류에 따른 음이온 교환막과 상용막 AMX의 I-V 특성을 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이 모든 I-V 곡선들이 세 개의 영역을 나타낸다. 첫 번째 영역은 Ohm의 법칙에 따라 정비례 관계를 보이며, 두 번째 영역은 막 표면에서 전해질의 농도가 0이 되는 한계전류밀도(LCD)가 나타나는 영역이다. Nernst-Planck 이론에 따르면 전압을 계속 증가시켜도 한계전류밀도

**Table 3.** Characteristic Values of I-V Curves

Membrane	Mem. 1	Mem. 2	Mem. 3	AMX
$R_{1st}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	623.25	720.16	792.37	715.93
$R_{3rd}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	635.19	760.66	831.45	765.98
$R_{3rd}/R_{1st}$	1.02	1.06	1.05	1.07
$\Delta V$ (V)	0.610	0.485	0.456	0.427
LCD ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	2.86	2.43	2.02	2.26

**Fig. 10.** Chronopotentiometric curves of Mem. 1, Mem. 2, Mem. 3.

(LCD)에 도달하게 되면 전류는 더 이상 증가하지 않게 된다. 그러나 그림에서처럼 다시 비례하여 증가하는 세 번째 영역을 볼 수 있다. 이 영역은 아직까지 명확한 이론이 없는 상황이지만, I. Rubinstein에 의해 제안된 전기 대류(electro-convection) 현상이 현재 가장 일반적으로 받아들여지고 있다[21-23]. I-V 곡선의 특성 값들을 Table 3에 요약하였다.  $R_{1st}$ 은 첫 번째 영역의 전기저항을 나타낸다. 표를 보면 Mem. 1의  $R_{1st}$  값은 상용막 AMX의  $R_{1st}$  값보다 낮게 나왔으며, Mem. 2와 Mem. 3의  $R_{1st}$  값은 상용막 보다 높게 나왔다. 이는 Table 2에서 설명했던 일반적인 전기특성의 막저항의 결과에 따른다. J. H. Choi 외의 사람들이 다양한 전해질 용매에서 양이온 교환막의 I-V를 분석했다[26]. 그들은  $R_{3rd}/R_{1st}$  값과  $\Delta V$  (plateau length) 값이 한계전류밀도(LCD)에 대한 전기 대류 효과에 기인한다고 제안했으며, 특히 낮은  $R_{3rd}/R_{1st}$  값과 짧은  $\Delta V$  값이 활발한 전기대류 효과를 나타낸다고 보고했다. 본 연구에서 제조한 막은 상용막 보다 낮은  $R_{3rd}/R_{1st}$  값을 나타냈다. 이 결과 Mem. 3이 제조한 막 중에서 낮은  $R_{3rd}/R_{1st}$  값과 짧은  $\Delta V$  값을 갖고, 상용막과 비슷한 수준임을 확인하였다.

### 3.7. Chronopotentiometry

Chronopotentiometry는 이온교환막과 용액 사이의 계면에서 일어나는 이온 이동현상을 조사하기 위해 연구하였다. Fig. 10은 일정한 전류밀도( $25\text{ A}/\text{m}^2$ )에서 아민 종류에 따른 음이온 교환막의 chronopotentiometric 곡선을 보여준다. Fig. 9에서와 같이 전형적인 세 개의 영역을 나타내고 있으며, 일정한 전류밀도를 공급할 때 첫 번째 영역에서 potential은 시간에 따라 천천히 증가한다. 이는 I-V curve에서 설명했듯이, Ohm의 법칙에 의한 현상으로 볼 수 있다. 또한 첫 번째 영역에서 가장 높게 나타나는 potential은 막저항이 가장 높다는 의미이다. Table 2의 막저항 결과에 따라 방향족계인 Py가 가장 높은 potential을 나타내었다. 두 번째 영역에서는 전이기간 동안 potential이 급격하게 증가하는 모습을 볼 수 있으며, 마지막 영역에서는 potential이 떨어지는 것을 볼 수 있다. 또한 곡선의 첫 번째와 두 번째 영역의 접선 교점인 전이시간은 막저항이 낮아질수록 증가하는데, 여기서 전이시간이란 막 표면에서 이온농도가 농도분극 현상에 의해 0이 될 때까지 걸리는 시간으로 정의된다. 이 결과로 일정한 전류밀도에서 막저항이 높을수록 potential은 높아지고, 전이시간은 Mem. 1 (20.6 s) > Mem. 2 (19.7 s) > Mem. 3 (10.3 s) 순으로 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 potential에 반응 작용기의 화학적 특성 이외에 앞서 SEM 결과에서 나타난 바와 같이 구조적 치밀성이 작용한 것으로 판단된다.

## 4. 결론

본 연구에서는 탄화수소의 구조가 다른 관능기(지방족, 지환족, 방향족)의 영향력을 고찰하였다. 먼저 반응 시간에 따른 막저항 및 이온교환능력을 통하여 방향족계인 Py < 지환족계 MP < 지방족계 TMA 순으로 반응속도가 빨라짐을 알 수 있었다. FT-IR/ATR은 PVC



film에 poly(VBC-co-DVB)가 성공적으로 합성되었음을 보여주고 (방향족의 C=C peak가  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) 있었고 각각의 아민류가 base membrane에 잘 고착되었음을 확인하였다( $1360\sim 1115\text{ cm}^{-1}$  부근에 C-N peak). DSC 분석에서 단일  $T_g$ 가 나타난 것으로 보아 지지체와 monomer의 중합에 따른 고분자가 균일하게 잘 혼합되었음을 확인하였다. SEM image에서 반응속도가 가장 빠른 지방족계 TMA는 표면에서 활발하게 반응하여 내부까지 잘 침투하지 못해 치밀한 구조를 보이지 못하였고 지방족 MP는 TMA에 비해 치밀한 구조였으나 방향족 Py 보다는 치밀하지 못하였다. 반응 속도가 가장 느렸던 Py은 표면 및 단면 모두 가장 균일한 모폴로지를 나타내었고 co-ion을 충분히 배제시킬 만큼 치밀한 구조를 보여주었다. 또한 전기화학적 특성에서도 방향족계 Py이 상용막과 비슷한 수준을 보였다. 이 모든 결과로 보아 세 종류의 amine 중에 방향족계 amine인 Py이 공명효과로 인한 이온교환기의 균질성에 영향을 끼쳤다고 판단된다.

## 감 사

이 논문은 2015학년도 동의대학교 교내연구비에 의해 연구되었음(과제번호 : 2015AA092).

## Reference

1. T. Xu, "Ion exchange membranes: State of their development and perspective", *J. Membr. Sci.*, **263**, 1 (2005).
2. M. Higa, N. Tanaka, M. Nagase, K. Yutani, T. Kameyama, K. Takamura, and Y. Kakihana, "Electrodialytic properties of aromatic and aliphatic type hydrocarbon-based anion-exchange membranes with various anion-exchange groups", *Polymer*, **55**, 3951 (2014).
3. S. Maurya, S.-H. Shin, M.-K. Kim, S.-H. Yun, and S.-H. Moon, "Stability of composite anion exchange membranes with various functional groups and their performance for energy conversion", *J. Membr. Sci.*, **443**, 28 (2013).
4. M. Vaslbehagh, H. Karkhanechi, R. Takagi, and H. Matsuyama, "Surface modification of an anion exchange membrane to improve the selectivity for monovalent anions in electrodialysis-experimental verification of theoretical predictions", *J. Membr. Sci.*, **490**, 301 (2015).
5. J.-H. Park, S.-Y. Bong, C.-H. Ryu, and G.-J. Hwang, "Study on the preparation of polyvinyl chloride anion exchange membrane as a separator in the alkaline water electrolysis", *Membr. J.*, **23**(6), 469 (2013).
6. S. Maurya, S.-H. Shin, K.-W. Sung, and S.-H. Moon, "Anion exchange membrane prepared from simultaneous polymerization and quaternization of 4-vinyl pyridine for non-aqueous vanadium redox flow battery applications", *J. Power Sources*, **255**, 325 (2014).
7. H. J. Choi, K. S. Yang, K. B. Heo, B. S. Kim, and M. Kim, "Adsorption characteristics of ammonia by the cation-exchange membrane", *Membr. J.*, **17**(1), 54 (2007).
8. N. W. Kim, "Preparation and characteristics of fouling resistant nanofiltration membranes", *Membr. J.*, **17**(1), 44 (2007).
9. S. D. Poynton and J. R. Varcoe, "Reduction of the monomer quantities required for the preparation of radiation-grafted alkaline anion-exchange membranes", *Solid State Ionics*, **277**, 38 (2015).
10. D.-J. Kim, M.-K. Jeong, and S.-Y. Nam, "Research trends in ion exchange membrane processes and practical applications", *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 1 (2015).
11. Y.-J. Choi, M.-S. Kang, and S.-H. Moon, "Characterization of semi-interpenetrating polymer network polystyrene cation-exchange membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 1488 (2003).
12. D.-H. Kim, J.-S. Park, and M.-S. Kang "Controlling water splitting characteristics of anion-exchange membranes by coating imidazolium polymer", *Membr. J.*, **25**, 152-161 (2015).
13. J.-G. Hong and Y. Chen, "Nanocomposite reverse electrodialysis (RED) ion-exchange membranes for salinity gradient power generation", *J. Membr. Sci.*, **460**, 139 (2014).

14. Y.-J. Choi, M.-S. Kang, S.-H. Kim, J.-W. Cho, and S.-H. Moon, "Characterization of LDPE/polystyrene cation exchange membrane prepared by monomer sorption and UV radiation polymerization", *J. Membr. Sci.*, **223**, 201 (2003).
15. B. Chee, "Radiolytically prepared poly(vinylbenzyl chloride)-grafted fluoropolymer membranes for uel cells", Ph. D. Dissertation, Univ. of Chunbuk (2007).
16. C.-H. Lee, "Non-perfluorinated polymer electrolyte membranes and their fuel cell systems", Ph. D. Dissertation, Univ. of Hangyang (2007).
17. Kaeri, "Development of anion exchange membranes for alkaline fuel cell by a radiation grafting technique", *National science report (No. 2011-0030586)* (2012).
18. Y.-J. Choi, M.-S. Kang, and S.-H. Moon, "A new preparation method for cation-exchange membrane using monomer sorption into reinforcing materials", *Desalination*, **146**, 287 (2002).
19. R. J. Fessenden and J. S. Fessenden, "Organic chemistry 3<sup>rd</sup> ed.", p. 458-519, *Brooks Cole Publishing co.*, Monterey California (1986).
20. Y.-H. Choi and W.-K. Lee, "Effect of plasticizer on physical properties of poly(vinyl acetate-co-ethylene) emulsion", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 459 (2009).
21. M. M. Feldstein, G. A. Shandryuk, and N. A. Plate, "Relation of glass transition temperature to the hydrogen-bonding degree and energy in poly(N-vinyl pyrrolidone) blends with hydroxyl-containing plasticizers. Part 1. Effects of hydroxyl group number in plasticizer molecule", *Polymer*, **42**, 971 (2001).
22. H.-J. Kwon, D.-H. Yeo, and H.-S. Shin, "Physical properties of green sheets according to glass transition temperature of binder", *J. KIEEME*, **26**, 33 (2013).
23. Y.-J. Choi, E.-H. Hwang, and T.-S. Hwang, "Preparation and Property of SBS Ion-exchange Membrane Via Post-sulfonation", *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 731 (2010).
24. T. Sata, K. Kawamura, and K. Matsusaki, "Electrodialytic transport properties of anion-exchange membrane prepared from poly(vinyl alcohol), poly(N-ethyl 4-vinylpyridinium salt) and  $\beta$ -cyclodextrin", *J. Membr. Sci.*, **181**, 167 (2001).
25. R.-S. Juang, S.-W. Wang, and L.-C. Lin, "Simultaneous recovery of EDTA and lead (III) from their chelated solutions using a cation exchange membrane", *J. Membr. Sci.*, **160**, 225 (1999).
26. J.-H. Choi, S.-H. Kim, and S.-H. moon, "Heterogeneity of ion-exchange membranes: the effects of membrane heterogeneity on transport properties", *J. Colloid Interface Sci.*, **241**, 120 (2001).