

## Spacer-type 전도기가 도입된 가교형 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) 음이온 교환막의 제조 및 특성평가

임 해 량 · 김 태 현<sup>†</sup>

인천대학교 화학과

(2017년 10월 19일 접수, 2017년 10월 27일 수정, 2017년 10월 27일 채택)

### Preparation and Characterization of Anion Exchange Membrane Based on Crosslinked Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) with Spacer-type Conducting Group

Haeryang Lim and Tae-Hyun Kim<sup>†</sup>

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

(Received October 19, 2017, Revised October 27, 2017, Accepted October 27, 2017)

**요 약:** 화석연료의 무분별한 사용에 따라 이산화탄소 배출 등 환경오염의 문제가 대두되면서, 전 세계적으로 신·재생에너지 및 친환경 에너지에 많은 연구가 이루어지고 있다. 연료전지는 전기에너지를 발생시키며 부산물로써 물만을 생성하는 친환경 에너지 발전 장치이다. 특히, 음이온 교환막을 이용한 알칼리 연료전지(Anion Exchange Membrane Alkaline Fuel Cell, AEMAF)는 수소이온 교환막을 이용한 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)에 비해 보다 높은 촉매의 활성으로 인해 저가의 금속 촉매의 사용이 가능하다는 장점이 있다. 이러한 AEMAF에서 요구되는 AEM의 특성으로 연료전지가 작동하는 높은 pH 조건에서 높은 이온전도도 뿐만 아니라 화학적 안정성이다. 본 연구에서는 화학적 안정성을 극대화 시키기 위하여 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) 고분자에 spacer-type의 전도기를 도입함과 동시에 가교법을 이용하여 높은 이온전도도(80°C, 67.9 mS cm<sup>-1</sup>)와 기계적 성질(영률 : 0.53 GPa) 뿐만 아니라 높은 pH 조건에서 화학적 안정성(80°C, 1000 h, 6.8% loss of IEC)을 갖는 AEMAF용 고분자 전해질 막으로써의 가능성을 제시하였다.

**Abstract:** As the problems related to the environmental pollution such as carbon dioxide emission are emerging, the need for the renewable energy and environmentally friendly energy is getting intense. Fuel cells are eco-friendly energy generation devices that generate electrical energy and produce water as a sole by-product. Compared to the traditional proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), anion exchange membrane alkaline fuel cell (AEMAF) has a main advantage of possibility to use low cost metal catalysts due to its faster kinetics. The AEM, which conducts OH<sup>-</sup> ions, should possess high ion conductivity as well as high chemical stability at high pH conditions. We hereby introduce a crosslinked poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) having a spacer-type conducting group as novel AEM, and report a high ion conductivity (67.9 mS cm<sup>-1</sup> at 80°C) and mechanical properties (Young's modulus : 0.53 GPa) as well as chemical stability (6.8% IEC loss at 80°C for 1,000 h,) for the developed membrane.

**Keywords:** anion exchange membrane, PPO, acylation, crosslinking, alkaline stability

#### 1. 서 론

화석연료의 무분별한 사용으로 인하여 발생하는 이산화탄소 등 온실가스 및 오염가스의 배출로 인한 문제점은 지구의 온난화 및 기후변화를 야기하여 인류의 생

존을 위협하는 등 오래 전부터 많은 이슈가 되었다. 그로 인하여 신·재생에너지 및 친환경 대체에너지원에 대한 많은 연구가 이루어지고 있으며 여러 가지 대체에너지원 중 양이온 교환막 연료전지(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)를 비롯한 연료전지 대한

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

관심이 증가하고 있다. 양이온 교환막 연료전지는 전해질로써 수소이온 교환특성을 가지는 양이온 교환막을 전해질로 사용하며 이것을 사이에 두고 산화전극과 환원전극으로 구성되어 있다. 이론적으로 연료전지는 산소와 수소를 연료로 사용하여 전기에너지와 부산물로써 물 이외에 어떠한 오염물질도 발생시키지 않는 무공해 기술이다. 또한 다른 발전방식과는 다르게 소음 및 발열 등의 공해가 전혀 없는 깨끗한 에너지원일 뿐만 아니라 기존 20%의 에너지 변환효율을 보이는 디젤 기관에 비하여 60%-80%의 효율을 가진다[1,2]. 이러한 장점에도 불구하고 작동조건인 산성분위기 하에서 낮은 산소환원반응 뿐만 아니라 전기화학적 이유로 인하여 값비싼 귀금속인 백금을 사용하여 비용적으로 상용화에 어려운 문제가 발생한다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 최근에 많은 주목을 받는 것이 음이온 교환막 알칼리 연료전지(anion exchange membrane alkaline fuel cell, AEMAFc)이다. 음이온 교환막 연료전지는 양이온 교환막 연료전지와는 다르게  $H^+$ 가 아닌  $OH^-$ 를 전도 매체로 하여 작동하는 원리이다. 높은 pH 조건하에서 연료전지를 작동함으로써 산소환원반응이 매우 빨라 전지 효율이 높고 백금이 아닌 은이나 니켈 같은 저가의 금속촉매를 사용하여도 원하는 활성을 얻음으로써 가격적인 측면에서 상용화에 유리한 이점이 있다[3-6]. 반면 이러한 장점에도 불구하고 양이온 교환막 연료전지에 비하여 낮은 이온전도도 및 알칼리 조건하에서 낮은 화학적 안정성으로 인해 개발에 어려움을 겪고 있다[7,8]. 특히 화학적 안정성을 해결하는 것이 더욱 시급한 문제이며 이를 위해 여러 연구들이 진행되고 있다[9-11]. 음이온 교환막의 화학적 안정성에 영향을 미치는 요소는 주쇄고분자 및 전도기의 열화이다. 주쇄고분자의 경우 전자 끌개가 존재하는 poly(ether ether ketone), poly(ether sulfone ketone) 등은  $OH^-$ 에 의해 열화가 발생하며[12] 따라서 전자 끌개가 없는 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)[13,14] 혹은 탄소원자만으로 이루어진 poly(phenylene)[15], poly(styrene-ethylene-butylene-styrene)[16,17] 등이 안정하다. 전도기의 경우 단량체의 화학적 안정도 실험 결과 벤질자리에 도입된 암모늄 전도기는  $120^\circ C$  물에서 672 h 후 전도기의 양이 87% 감소한 반면 같은 조건에서 알킬에 도입된 전도기는 97% 감소가 일어나 안정성이 많이 향상된다고 보고되었다[18]. 또한, n-butyllithium을 이용한 spacer-type의 전도기를 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)(PPO)

고분자에 도입하여 알칼리 안정도를 향상시키는 연구가 소개되었으나, 반응 도중 고분자의 가교가 발생하여 PDI (Poly Dispersity Index)가 상당히 높아지는 단점이 있다[19]. 본 논문에서는 우수한 알칼리 안정도를 가지는 고분자막을 제조하기 위하여 전자 끌개가 없고 저렴하며 우수한 기계적 강도를 가지는 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) 고분자에 Friedel-Crafts acylation 및 환원을 이용하여 분자량의 변화없이 spacer-type의 전도기를 도입하였다. 합성된 고분자에 가교제로 N,N,N',N'-tetramethyl-1,6-hexanediamine을 사용하여 음이온 교환막을 제조한 후 이온전도도 및 알칼리 안정성, 기계적 강도 등 여러 특성평가를 진행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

본 연구에서 사용된 주쇄 고분자로는 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)(PPO, Asahi kasei, Japan)로  $M_n$  :  $20.5 \text{ kg mol}^{-1}$ ,  $M_w$  :  $49.7 \text{ kg mol}^{-1}$ , PDI : 2.42 제품을 사용하였다. 용매로는 1,2-dichloroethane (DCE, > 99%, Sigma-Aldrich) 및 N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP, 99%, Daejung chemical, Korea)를 사용하였다. 그리고 acylation 반응을 위한 반응화합물로 aluminium chloride ( $AlCl_3$ , 99.9%, Sigma-Aldrich)와 6-bromohexanoyl chloride (97%, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 또, 환원을 위한 반응화합물로 trifluoroacetic acid (TFA, > 99%, TCI), triethylsilane ( $Et_3SiH$ , > 98%, TCI)를 사용하였고 가교제로써는 N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexanediamine (TMHDA, 99%, Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 침전 및 세척 용매로 메탄올(Methanol, Daejung chemical, Korea)을 사용하였고 아민화 반응으로 암모늄을 도입하기 위해서 trimethylamine solution (TMA, ~45 wt% in  $H_2O$ , Sigma-Aldrich)을 사용하였다.

### 2.2. PPO의 acylation 2 (Ac38-PPO) 고분자 제조

먼저, acylation 반응을 진행하기 위한 고분자 용액을 제조하였다. 고분자 용액은 2구 둥근 바닥 플라스크에 PPO 고분자 6 g (50 mmol) 및 1,2-dichloroethane 용매를 90 mL 첨가하여  $40^\circ C$ 로 가열 후 용해하고 상온으로 냉각시켜 제조하였다. 다음으로  $AlCl_3$  (2.66 g, 20 mmol)을 제조된 고분자 용액에 끌고루 분산시켜준 후 6-bromohexanoyl chloride (4.27 g, 20 mmol)를,  $AlCl_3$

와 동일한 당량으로 반응기에 넣어준 후 상온에서 3 h 동안 교반하였다. 충분한 반응이 진행된 뒤, 반응이 종료된 용액을 메탄올(500 mL)에 침전 후 3번 세척을 진행하였다. 그리고 세척된 고분자를 여과로 걸러 80°C 진공오븐에서 건조하였다. 합성된 고분자는 흰색 가루 형태의 수득률은 92%이며 acylation 전환율은 38%이다.

### 2.3. Acylation화 PPO 2 (Ac38-PPO)의 환원 3 (A38-PPO)

합성 후 건조를 마친 Ac38-PPO (6 g, mmol)를 환류 냉각기를 결합한 2구 둥근 바닥 플라스크에 1,2-dichloroethane (200 mL)를 첨가 후 완전히 용해시켜 고분자 용액을 제조하였다. 완전히 용해가 이루어진 용액에 TFA (150 mL) 및  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (20 g)을 반응기에 넣어준 후 교반하였다. 그 후, 온도를 100°C까지 승온하였고, 24 h 동안 반응을 진행하였다. 충분한 반응이 진행된 후, 반응이 종료된 용액을 2M KOH 수용액에 천천히 넣어 중화시켜주며 2 h 동안 세척을 진행하였다. 그 후 반응 용액 및 KOH 수용액을 분별깔대기를 이용해 층분리를 시켜주었으며 반응 용액층을 메탄올(500 mL)을 이용하여 침전하였다. 그리고 동일하게 메탄올로 3번 세척을 진행해주고 80°C 진공오븐 하에 건조를 진행하였다. 합성된 고분자는 흰색 가루형태이며 수득률은 86%이다.

### 2.4. X11AQ27- PPO membrane의 제조

합성 후 건조를 마친 A38-PPO 고분자 400 mg을 NMP에 완전히 용해시켜 3 wt% 용액을 제조하였다. 완전히 용해가 이루어진 용액에 가교제인 TMHDA 20 mg을 넣고 petri-dish에 부어 진공 오븐 안에서 60°C로 24 h 동안 용매를 휘발시킨 후 80°C에서 4 h 건조를 시켜 막을 제조하였다. 제조된 막의 잔존하는 용매를 제거해주기 위해 물에다 막을 1 h 동안 세척한 후 실온에서 막을 건조하였다. 건조된 가교 PPO membrane을 아민화 시키기 위해 20 wt%의 TMA 용액에 24 h 동안 함침을 하여 암모늄기로 치환하였다. 충분히 치환된 가교 PPO membrane을 증류수에 여러 번 세척을 진행한 후 보관하였다.

## 3. 특성평가

### 3.1. 고분자 분석

본 연구에서 개발된 음이온 교환막 소재의 합성 여부

및 구조를 확인하기 위하여  $^1\text{H}$ -Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR, 400-MR, Agilent) 및 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, PerkinElmer)을 이용하여 분석하였고 각 합성 단계의 고분자의 분자량을 polystyrene ( $600\text{-}10^6$  g/mol)으로 교정된  $\text{CHCl}_3$  Gel permeation chromatography (GPC, Alliance e2695, Waters)을 통해 확인하였다.

### 3.2. 흡수율(Water uptake, WU) 및 치수안정성 (Swelling ratio, SR)

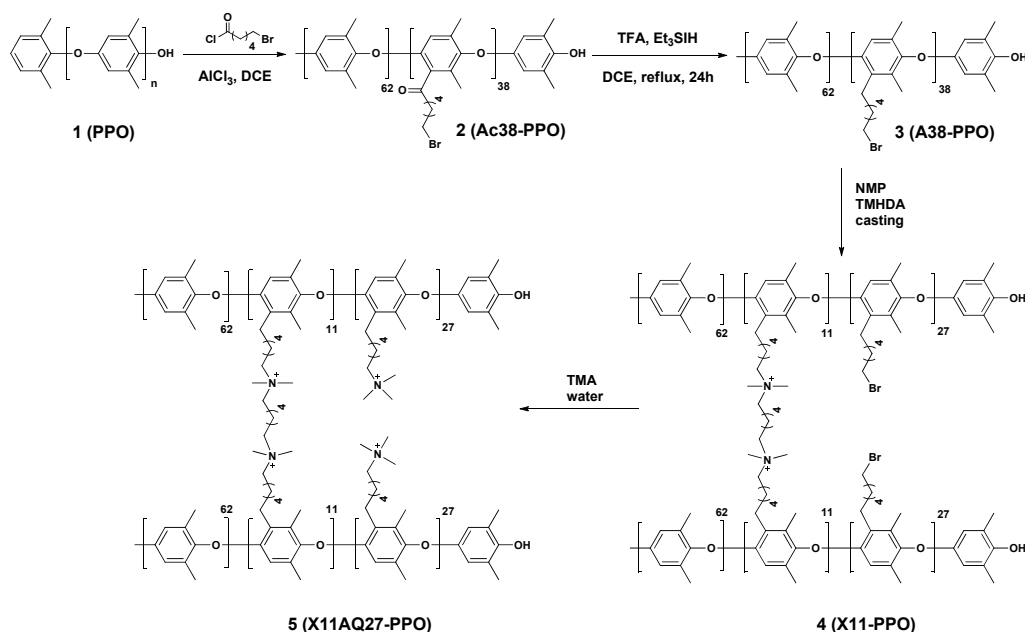
흡수율 및 치수안정성을 측정하기 위해 OH로 치환된 지름 2 cm 및 두께 50  $\mu\text{m}$  정도의 원형 분리막을 각각 20°C 및 80°C 증류수에서 12 h 동안 충분히 팽윤시켰다. 그 후 분리막 표면의 수분을 제거하고 무게( $W_{wet}$ )와 두께( $t_{wet}$ ) 및 길이( $l_{wet}$ )를 측정하였다. 측정이 끝난 분리막은 80°C 진공오븐에서 건조하며 건조된 무게( $W_{dry}$ )와 두께( $t_{dry}$ ) 및 길이( $l_{dry}$ )를 측정하였으며 각 측정값을 아래의 식에 대입하여 흡수율 및 치수안정성을 계산하였다.

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

이온교환용량(Ion exchange capacity, IEC)은 고분자 무게 대비 전도기의 양을 나타내는 지표이다. 이온교환용량을 확인하기 위해서 역적정 방법(back-titration)으로 측정하여 계산하였다. 음이온 교환막에 대한 이온교환용량을 측정하기 위해 1 M KOH 용액에 함침하여  $\text{Br}^-$  음이온을 OH $^-$ 기로 치환하였다. 그 후 20-30 mg의 교환막을 0.01 M HCl 20 mL 용액에 함침하여 중화시키고, 잔여  $\text{H}^+$ 기를 0.01 M NaOH 용액으로 역적정하여 이온교환용량을 계산하였다. 아래 식의  $V_{0\text{NaOH}}$ 과  $C_{\text{NaOH}}$ 은 교환막을 넣지 않고 중화한 NaOH 용액의 부피와 몰농도를,  $V_{x\text{NaOH}}$ 와  $C_{\text{NaOH}}$ 는 교환막을 넣고 중화한 NaOH 용액의 부피를,  $W_{dry}$ 는 건조된 sample의 무게를 나타내고 있다.

### 3.4. 기계적 강도

고분자막의 기계적 특성은 Universal Testing Machine (UTM, EZ-TEST E2-L, Shimadzu)를 사용해 OH $^-$  처리가 된( $1 \times 4$ )  $\text{cm}^2$ 의 막으로 상온의 상대습도 50% 하에서 5 mm/min의 속도로 측정하였다.



**Scheme 1.** Synthetic route to the Crosslinked spacer-type quaternary ammonium-functionalized PPO (X11AQ27-PPO).

### 3.5. 이온전도도

음이온 교환막의 이온전도도는 SP-300 electrochemical impedance spectroscopy (Bio Logic Science Instrument, UK)을 사용하였다. 먼저 OH로 처리된 막을 ( $1 \times 4$ )  $\text{cm}^2$  크기로 자르고 4개의 백금 전극의 테프론 셀 전극 사이에 고정하였다. 그 후 물 조건 하에서 2 MHz - 100 Hz의 frequency range의 4-probe AC impedance법으로 측정하였으며 전도도는 아래의 공식으로 계산하였다. 아래 식의  $L$ 은 전극 사이의 거리이며  $R$ 과  $A$ 는 각각 막의 impedance 및 면적이다.

### 3.6. AFM (Atomic Force Microscopy)

AFM은 OH 처리된 음이온 교환막의 morphology를 관찰하기 위하여 사용되었다. AFM은 Bruker사의 multimode instrument를 사용하였으며 non-contact tapping mode로 반지름이 10 nm이고 힘상수가 40 N/m인 silicon cantilever (NCH-8, nanosensors,  $f = 300$  kHz)를 이용하여 상온의 상대습도 50% 하에서 측정하였다.

### 3.7. 알칼리 안정도

고분자막의 화학적 안정도를 측정하기 위하여 OH로 치환된 음이온 교환막을 물이 담긴 유리병에 함침하여  $80^\circ\text{C}$  오븐 하에서 1000 h 동안 보관하였다. 보관 전후 막의 IEC를 측정하여 감소한 수치를 분율(%)로 나타내

었으며 각 음이온 교환막의 구조를 FT-IR를 이용하여 분석하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 고분자의 합성 및 가교형 고분자막의 구조와 분자량 확인

Spacer-type 형태의 전도기를 가지는 가교형 PPO 고분자 **5** (X11AQ27-PPO)를 합성하는 방법은 Scheme 1에 나타내었다. 먼저 고분자 **1** (PPO)에 전도기를 도입하기 위한 전구체인 6-bromohexanoyl chloride 및  $\text{AlCl}_3$ 를 고분자 반복단위(120 g/mol) 기준으로 40 mol%로 사용하여 Friedel-Crafts acylation 반응으로 고분자 **2** (Ac38-PPO)를 합성하였다. 그 후 고분자 **2** (Ac38-PPO)의 카보닐기를  $\text{Et}_3\text{SiH}$  및 TFA와 과량 반응시킨 후  $-\text{CH}_2-$ 으로 환원하여 고분자 **3** (A38-PPO)을 합성하였다. 이는 카보닐기 옆의 산성을 띠는 수소가 OH에 의하여 카보음이온을 형성하고 전도기의 열화를 촉진하는 문제를 야기하기 때문이다. 위와 같은 방법으로 합성된 고분자를 반응 단계마다  $^1\text{H-NMR}$ , FT-IR 및 GPC를 통하여 확인하였다. 먼저 고분자 **2** (Ac38-PPO)는 acylation 이후 도입된 전구체의 영향으로 PPO의 벤젠 수소 피크인  $\text{H}_2$  (6.47 ppm)가  $\text{H}_{2a}$  (6.07 ppm)로 이동하게 되며 추가적으로 카보닐기의 알파수소  $\text{H}_6$  (2.97

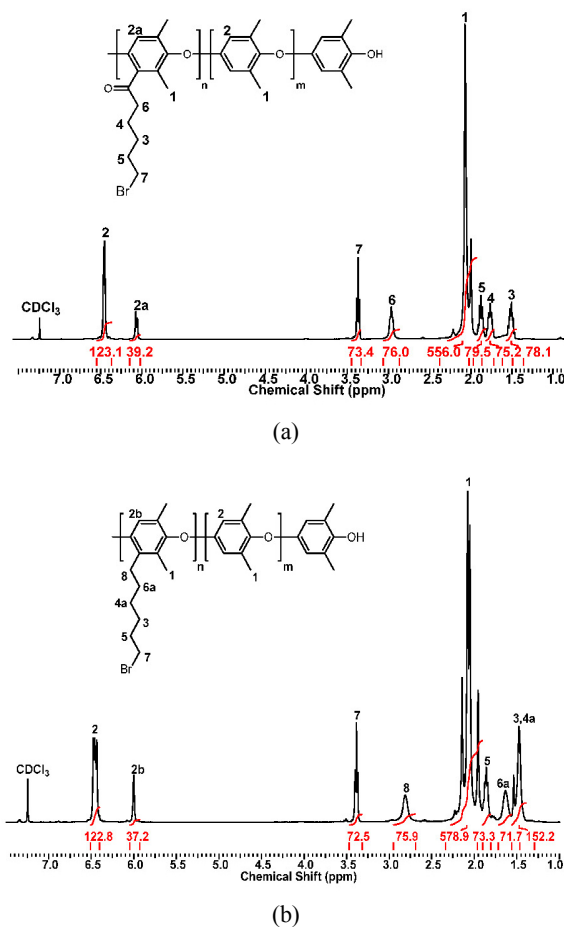
**Table 1.** Molecular Weights of PPO, Ac38-PPO and A38-PPO Measured by GPC

Membrane Code	$M_n$	$M_w$	PDI
PPO	22,000	52,000	2.37
Ac38-PPO	31,000	66,000	2.11
A38-PPO	26,000	54,000	2.09

ppm) 및 브롬기 옆에 수소인  $H_7$  (3.37 ppm)가 관찰이 되었다. 이때 도입된 아실 단량체의 전환율은  $H_2$  (6.47 ppm) 및  $H_{2a}$  (6.07 ppm) 혹은  $H_7$  (3.37 ppm) 및  $H_1$  (2.07 ppm)의 비율로 계산하였으며 그 결과 38% 비율의 아실 단량체가 도입되었음을 확인하였다(Fig. 2a). 그 후 환원시킨 고분자 **3** (A38-PPO)의 카보닐기의 환원을 확인하기 위하여  $^1H$ -NMR 및 FT-IR 분광법을 이용하여 분석을 진행하였다. 먼저  $^1H$ -NMR상에서 환원 이후에  $H_{2a}$  (6.07 ppm)의 수소피크들이 모두 사라지고  $H_{2b}$  (6.00 ppm)에 새로운 피크가 나타났으며 마찬가지로 카보닐기 옆의  $H_6$ 이 모두 사라지고 새로운 벤질의  $H_8$ 이 생성되었다. 이때 사라진 피크의 적분비와 생성된 피크의 적분비가 일치하였으며 이를 통해 환원이 모두 일어났다고 간주하였다(Fig. 2b). 추가적으로 카보닐기의 환원을 확인하기 위하여 FT-IR을 측정하였으며 그 결과 스펙트럼에서 acylation 이후에  $1700\text{ cm}^{-1}$ 에서 카보닐기의  $C=O$  진동모드 피크가 관찰되었으나 환원 이후에는 관찰되지 않았다(Fig. 3). 또한 각 합성단계마다 고분자들의 분자량을 측정하였으며 그 결과를 Table 1 및 Fig. 4에 나타내었다. acylation 이후 고분자 **2** (Ac38-PPO)의 분자량은 고분자 **1** (PPO) 대비  $M_n$ 과  $M_w$  모두 증가하나 그 증가폭이 단량체의 무게정도이며 PDI의 큰 변화가 없다. 또한 환원 이후 고분자 **3** (A38-PPO)  $M_n$ 과  $M_w$  모두 고분자 **2** (Ac38-PPO)보다 감소하나 고분자 **1** (PPO)보다 높은 수치이며 PDI의 변화는 관찰되지 않았다. 이를 통하여 각 반응 단계에서 추가적인 가교나 고분자 주쇄의 열화가 일어나지 않았음을 확인하였다.

#### 4.2. 가교 고분자막의 제조(X11AQ38-PPO)

합성된 고분자 **3** (A38-PPO) 400 mg를 NMP에 용해시켜 만든 3 wt%의 용액에 20 mg 가교제를 첨가하여 가교율 28%의 고분자막 **4** (X11-PPO)을 제조하였다(Fig. 1). 제조된 고분자막의 가교도는 첨가한 가교제가 모두 반응이 되었다고 가정하였다. 첨가한 가교제의 함

**Fig. 1.** Photographs of Crosslinked spacer-type quaternary ammonium-functionalized PPO (X11AQ27-PPO) membranes.**Fig. 2.**  $^1H$  NMR spectra of Ac38-PPO (a) and A38-PPO (b) in  $CDCl_3$ .

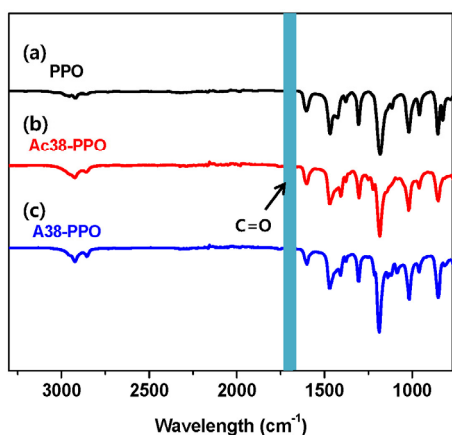
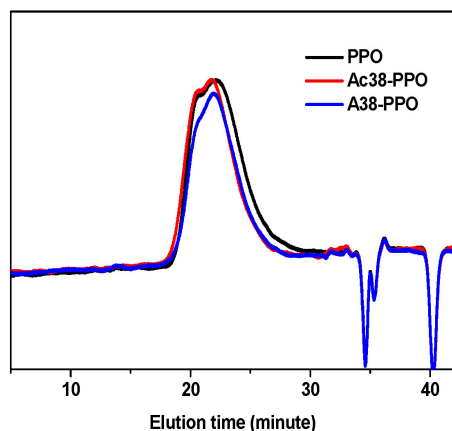
량(20 mg, 116 mmol)을 400 mg 고분자 **3** (A38-PPO)에 있는 총 반응자리의 몰 수(834 mmol)로 전환하여 계산한 결과( $116/834 \times 100\%$ )  $\times 2$  (가교제는 반응 자리가 2개)로 가교율은 28%이다. 그 후 24 h 동안 20% TMA 용액에 함침하여 암모늄을 도입하여 고분자막 **5** (X11AQ38-PPO)를 제조하였으며 가교의 성공여부를 확인하기 위하여 겔 분율 테스트 및 용해도 테스트를 진행하였다. 겔 분율 테스트는 NMP 용매에 무게가 측정된 건조한 고분자막을 넣어 상온에서 24 h 보관하였

**Table 2.** Solubility and Gel Fraction Data of Crosslinked X11AQ27-PPO

Membrane Code	Gel fraction (%)	Solubility			
		DMF	DMAc	DMSO	NMP
X11AQ27-PPO	96.2	X	X	X	X

**Table 3.** IEC and Ion Conductivity Values of Crosslinked X11AQ27-PPO

Membrane Code	Theoretical IEC	Experimental IEC	OH <sup>-</sup> Conductivity (mS/cm)			
			20°C	40°C	60°C	80°C
X11AQ27-PPO	2.03	1.86 ± 0.04	32.7 ± 0.3	44.8 ± 0.3	57.2 ± 1.7	67.9 ± 1.5

**Fig. 3.** FT-IR spectra of PPO (a), Ac38-PPO (b) and A38-PPO (c).**Fig. 4.** GPC traces of PPO, Ac38-PPO and A38-PPO.

으며, 용매 처리 후 남아있는 무게를 측정하여 이를 고분자막의 무게 분율(%)로 계산하여 구해졌다. 측정 결과 96.2%의 겔 분율이 나왔으며 NMP, DMSO, DMF, DMAc 등 가교하기 전에 용해되었던 용매들에 전혀 용

해되지 않는 등 높은 가교도를 나타내었다(Table 2).

#### 4.3. 이온교환용량(IEC)

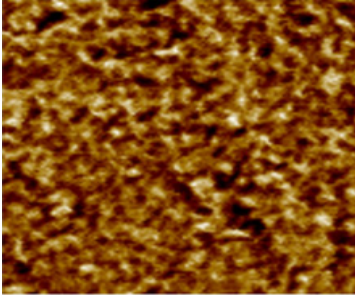
이온교환용량(Ion Exchange Capacity, IEC)은 고분자의 분자량 대비 전도기의 양을 나타내는 지표로써 IEC가 높을수록 고분자 전해질 막에 전도기가 많이 도입되어 있음을 의미한다. 가교된 spacer형 X11AQ27-PPO 막의 이론적인 IEC는 가교제의 양과 acylation의 전환율을 통하여 계산하였으며 이론적인 IEC는 NaOH를 이용한 역적정법으로 계산하였다. 각각의 이론 IEC 및 실험 IEC는 2.03 및 1.86으로 실험 IEC가 이론 IEC에 비해 낮은 이유는 OH<sup>-</sup>와 전도기의 강한 정전기적 인력 및 고분자 입체장애로 인한 H<sup>+</sup>와 OH<sup>-</sup>의 중화반응이 완전히 이루어지지 않음에 기인한 것으로 보여진다[16] (Table 3).

#### 4.4. 함수율(WU) 및 치수안정성(SR)

음이온 교환막에서 물은 OH<sup>-</sup>의 전도에 중요한 역할을 미치기 때문에 일반적으로 함수율이 증가할수록 OH<sup>-</sup> 전도도가 향상된다. 뿐만 아니라 최근 문헌들에 의하면 물은 OH<sup>-</sup>를 전도기로부터 해리시키어 OH<sup>-</sup>의 친핵성을 감소시키므로 전도기 및 주쇄고분자의 열화를 낮추는 역할을 한다[20]. 그러나 일반적으로 높은 함수율은 막의 팽윤현상을 증가시키어 막의 기계적 성질을 낮추기 때문에 치수안정성 또한 중요한 요소이다. 가교된 음이온 교환막의 함수율 및 치수안정성을 20°C 및 80°C에서 측정하였으며 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 함수율의 경우 20°C 대비 80°C에서 2배 정도 증가하였으며 상당히 많은 물을 함유하였다. 반면에 가교의 영향으로 인하여 두께 및 길이의 치수안정성은 20°C 및 80°C에서 모두 함수율에 비해 낮은 수치를 나타내고 있다.

**Table 4.** Water Uptake and Swelling Ratio of Crosslinked X11AQ27-PPO

Membrane Code	Water uptake (%)		Swelling ratio (%)			
	20°C	80°C	20°C ( $\Delta l$ )	80°C ( $\Delta l$ )	20°C ( $\Delta t$ )	80°C ( $\Delta t$ )
X11AQ27-PPO	42.1 ± 3.3	81.2 ± 7.0	10.8 ± 1.2	25.2 ± 3.3	6.3 ± 0.7	13.8 ± 1.7

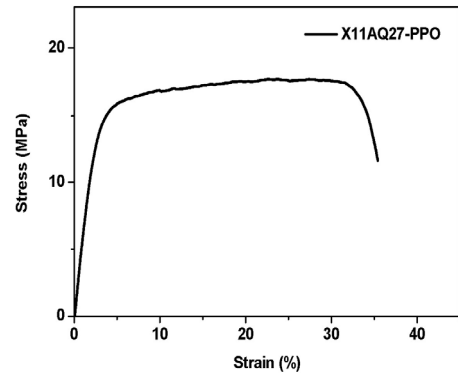
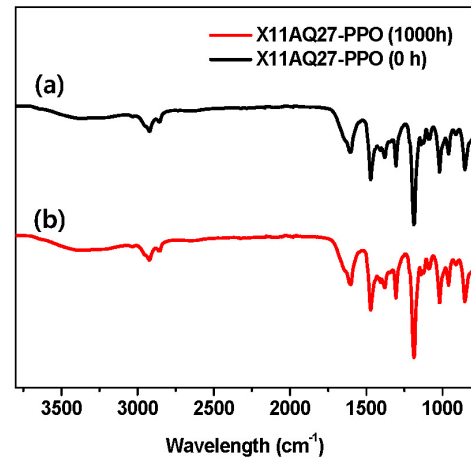
**Fig. 5.** AFM images of the crosslinked X11AQ27-PPO.

#### 4.5. 모폴로지 및 이온전도도

가교된 X11AQ27-PPO 막의 모폴로지를 분석하기 위해 AFM 이미지를 얻었다(Fig. 5). 고분자 주쇄가 블록형 고분자나 공중합체가 아님에도 불구하고 뚜렷한 상분리와 큰 크기의 이온클러스터들이 관찰되었는데 이는 spacer-type의 전도기를 도입함으로 전도기의 유동성이 증가하고 그로 인하여 이온클러스터가 형성된 것으로 보여진다. 이처럼 뚜렷한 상분리가 이루어진 AFM 이미지의 결과는 고분자막이 높은 이온전도도를 가질 수 있음을 의미하고 이를 바탕으로 물에서 20°C부터 80°C까지의 온도범위에서 OH<sup>-</sup> 이온전도도를 측정하였다(Table 3). 가교율이 28%임에도 불구하고 제조된 X11AQ27-PPO 막은 20°C에서 32.7 mS cm<sup>-1</sup> 및 80°C에서 67.9 mS cm<sup>-1</sup>의 높은 전도도를 보임을 확인하였다.

#### 4.6. 기계적 안정성 및 알칼리 안정성

음이온 교환막 연료전지를 오랜 시간 구동시키기 위해서는 막의 강한 기계적 강도 및 화학적 안정성이 요구된다. 제조된 가교막의 기계적 성질을 상온 상대습도 50%에서 측정한 결과 인장강도 16.4 MPa, 인장강도 36% 및 영률 0.53 GPa의 연료전지 구동에 적합한 수치를 보여주었다(Fig. 6). 이러한 결과는 고분자의 가교로 인하여 고분자의 사슬간 상호작용이 증가하는 것에 기인한다. 또한 가교 고분자막의 장기 안정성을 확인하기 위하여 OH<sup>-</sup> 처리를 시킨 막을 80°C 물에서 1000 h 동안 보관하였으며, 보관 후 가교막의 IEC 측정 및 IR로 구조변화를 확인하였다(Fig. 7). 이는 연료전지가 실

**Fig. 6.** Stress-strain curves of the crosslinked X11AQ27-PPO.**Fig. 7.** FT-IR spectra of the crosslinked X11AQ27-PPO membrane before (a) and after (b) they were soaked in water at 80°C for 1000 h.

제로 구동되는 조건은 일반적으로 KOH 용액이 아닌 60°C 95%의 상대습도이기 때문이다. 배철성 교수는 단량체 전도기의 화학적 안정성을 확인하기 위하여 OH<sup>-</sup> 이온을 가지는 전도기를 KOH 용액이 아닌 60°C 및 120°C 물에서 측정하였다[18]. 보관 전 측정한 IEC와 비교하여 감소율을 계산한 결과 1000 h 후 가교막의 IEC는 6.8% 감소율을 나타냈었으나 FT-IR의 경우 변화가 관찰되지 않았다. 이는 보관 동안 가교막의 고분자 주쇄나 전도기에 별다른 영향이 없다는 것을 의미하

며 IEC의 경우 오차범위로 추정되어 이러한 결과를 바탕으로 제조된 가교막은 연료전지의 장기간 구동에 적합함을 확인하였다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 acylation 및 환원을 이용하여 spacer-type의 전도기를 가지는 PPO 고분자를 합성하였다. 합성된 고분자의 구조 및 전환율을  $^1\text{H}$  NMR 및 FT-IR로 확인하였으며 각 합성 단계의 고분자량은 GPC를 통하여 확인하였다. 그 후 합성된 고분자를 N,N,N',N'-tetramethyl-1,6-hexanediamine로 가교 및 TMA로 암모늄 전도기를 도입하여 높은 화학적 안정성을 가지는 음이온 교환막을 제조하였다. 제조된 X11AQ27-PPO 가교막의 경우 DMSO, NMP, DMF 등의 유기용매에 용해되지 않았으며 96.2%의 겔 분율을 나타내어 가교가 성공적으로 되었음을 확인하였고 이러한 가교를 통한 고분자들의 상호작용으로 인하여 영률이 0.53 GPa의 높은 기계적 성질을 가지었다. 뿐만 아니라 AFM 이미지를 통하여 우수한 상분리 및 80°C 물에서 67.9 mS cm<sup>-1</sup>의 높은 전도도 및 1000 h 동안 80°C 물에서 전혀 변화가 관찰되지 않는 등 우수한 화학적 안정성을 가짐을 확인하였다. 이러한 결과를 통해 제조된 가교막은 음이온 교환막 연료전지에 전해질 막으로써 사용될 수 있는 훌륭한 소재가 될 수 있다고 판단된다.

## 감 사

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MEST)(NRF-2015M1A2A2058013).

## 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. E. A. Weiber and P. Jannasch, "Ion distribution in quaternary ammonium functionalized aromatic polymers: Effects on the ionic clustering and conductivity of anion exchange membranes", *ChemSusChem*, **7**, 2621 (2014).
10. L. Wu, T. Xu, D. Wu, and X. Zheng, "Preparation and characterization of CPPO/BPPO blend membranes for potential application in alkaline direct methanol fuel cell", *J. Membr. Sci.*, **310**, 577 (2008).
11. L. Zhu, T. J. Zimudzi, Y. Wang, X. Yu, J. Pan, J. Han, D. I. Kushner, L. Zhuang, and M. A. Hickner, "Mechanically robust anion exchange membranes via long hydrophilic cross-linkers", *Macromolecules*, **50**, 2329 (2017).
12. 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 functional-



- ized polyaromatics: A computational and experimental study” *Chem. Mater.*, **26**, 5675 (2014).
13. 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).
  14. 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).
  15. 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).
  16. 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).
  17. 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).
  18. 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).
  19. H. -S. Dang, E. A. Weiber, and P. Jannasch, “Poly(phenylene oxide) functionalized with quaternary ammonium groups via flexible alkyl spacers for high-performance anion exchange membranes”, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 5280 (2015).
  20. 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).