

# 음이온교환막연료전지용 음이온교환막의 문제점과 해결방안

손태양 · 김태현\* · 김형준\*\* · 남상용†

경상대학교 나노신소재융합공학과 공학연구원, \*인천대학교 화학과, \*\*한국과학기술연구원 연료전지센터  
(2018년 7월 24일 접수, 2018년 8월 7일 심사, 2018년 8월 26일 채택)

## Problems and Solutions of Anion Exchange Membranes for Anion Exchange Membrane Fuel Cell (AEMFC)

Tae Yang Son, Tae Hyun Kim\*, Hyoung Juhn Kim\*\*, and Sang Yong Nam†

Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute,  
Gyeongsang National University, Jinju 52828, Republic of Korea

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

\*\*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul 02792, Republic of Korea

(Received July 24, 2018; Revised August 7, 2018; Accepted August 26, 2018)

### 초 록

화학에너지를 전기에너지로 전환하는 친환경 에너지 자원으로 각광받는 연료전지에서 고분자 전해질 연료전지(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)의 비싼 백금촉매 사용, 고온가습조건에서의 전도도 감소 등의 문제로 음이온교환연료전지(anion exchange membrane fuel cell, AEMFC)가 주목을 받고 있다. 음이온교환연료전지는 비백금계 촉매를 사용하고 산소환원반응의 활성화 에너지가 낮아 효율이 더 우수한 장점이 있다. 하지만, 이산화탄소에 노출되어 전극 손상, 이온전도도 감소 등의 문제점을 포함하여 여러 가지 해결해야 할 문제점이 있다. 따라서, 본 미니총설은 음이온교환연료전지의 다양한 문제점을 여러 연구논문을 통해서 해결방안을 제시하고자 한다.

### Abstract

Fuel cells are seen as eco-friendly energy resources that convert chemical energy into electrical energy. However, proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) have problems such as the use of expensive platinum catalysts for the reduction of conductivity under high temperature humidification conditions. Thus, an anion exchange membrane fuel cell (AEMFC) is attracting a great attention. Anion exchange fuel cells use non - Pt catalysts and have the advantage of better efficiency because of the lower activation energy of the oxygen reduction reaction. However, there are various problems to be solved including problems such as the electrode damage and reduction of ion conductivity by being exposed to the carbon dioxide. Therefore, this mini review proposes various solutions for different problems of anion exchange fuel cells through a wide range of research papers.

**Keywords:** fuel cell, anion exchange membrane fuel cell, anion exchange membrane

## 1. 서 론

최근 산업화와 도시화에 의한 환경문제가 심각해지고, 이로 인한 지구의 기후변화문제가 심각해지고 있다. 뿐만 아니라 농업과 가축업에 의한 이산화탄소 배출, 메탄가스 배출이 무시하지 못할 만큼 기후변화에 영향을 미치고 있는 상태이다[1,2]. 이렇게 기후변화에 미치는 영향들이 많지만, 그중에서도 전기에너지 생산과 차량에서 배출되는 온실가스로 인한 영향이 가장 크다. 구체적으로, 자동차에서의 이산화

탄소 배출량은 해가 갈수록 점점 증가하는 추세를 나타내고 있으며, 수치적으로 살펴보면 2013년의 149.4 g/km에서부터 2016년 150.9 g/km까지 이산화탄소의 배출량이 증가한 결과를 볼 수 있고, 이로 인하여 기후변화속도가 가속되고 있다[3]. 그렇기 때문에 자동차에서 배출되는 이산화탄소 양을 무시 못하기 때문에, 친환경 자동차에 대한 필요성이 크게 증가되고 있다. 친환경 자동차에는 여러 종류가 있고, 전기자동차, 하이브리드 자동차, 연료전지 자동차 등이 있다. 먼저, 전기자동차는 전기에너지를 이용하여 구동력을 만드는 것으로 화석연료를 전혀 사용하지 않은 자동차이다. 하지만, 전기자동차는 동급 내연자동차에 비해서 2배 정도의 가격으로 비싸며, 충전시간이 최대 6 시간까지 길고, 1회 충전 주행거리가 짧은 단점이 있다. 또 다른 친환경 자동차 중에서 연료전지 자동차가 있고, 수소와 산소를 연료로 사용하는 연료전지를 이용하여 전기를 생산하고, 이를 전기를 구동력으로

† Corresponding Author: Gyeongsang National University,  
Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering  
Research Institute, Jinju 52828, Republic of Korea  
Tel: +82-55-772-1657 e-mail: walden@gnu.ac.kr

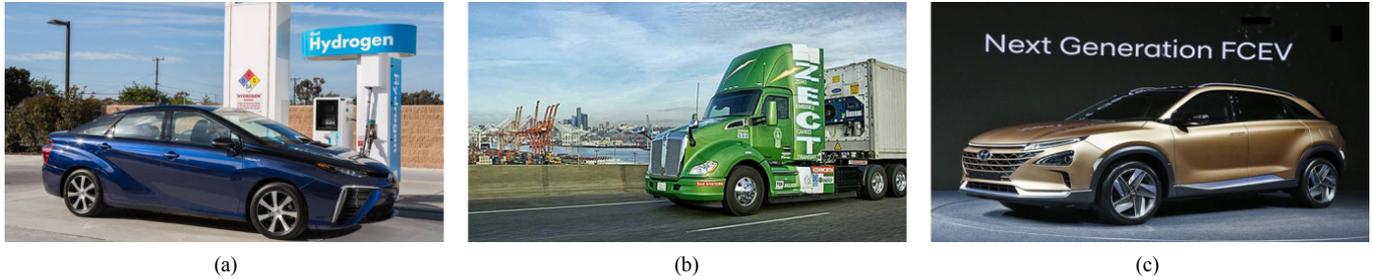


Figure 1. Fuel cell automobile: (a) Toyota Mirai (b) Kenworth T680 fuel cell heavy truck (c) Hyundai NEXO.

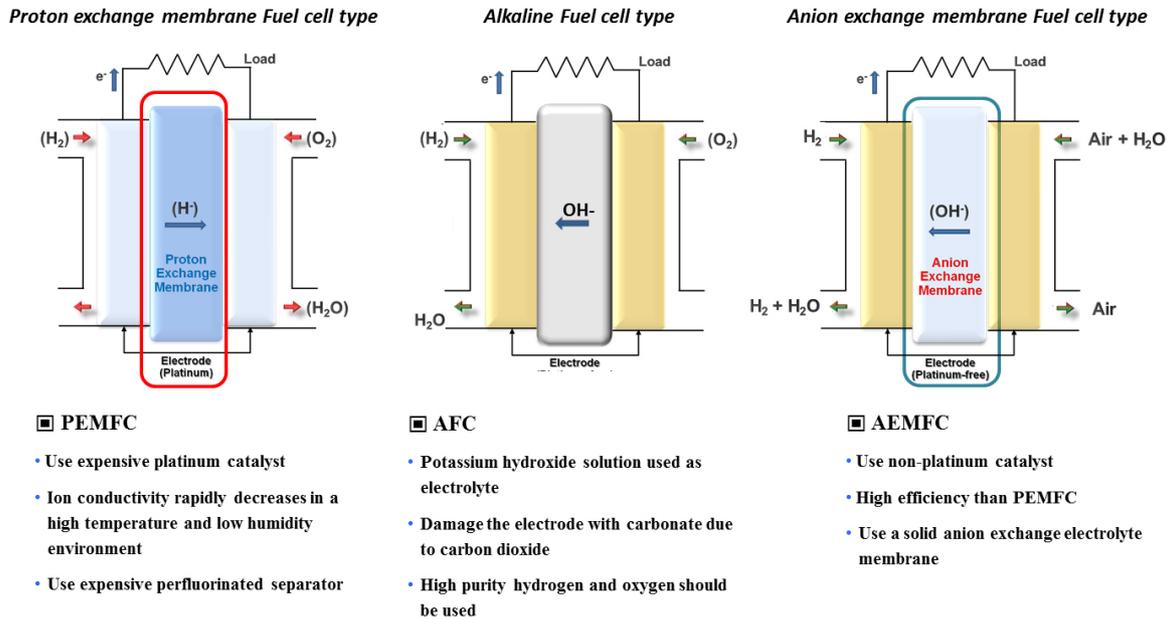


Figure 2. Comparison of various fuel cell systems: PEMFC vs AFC vs AEMFC.

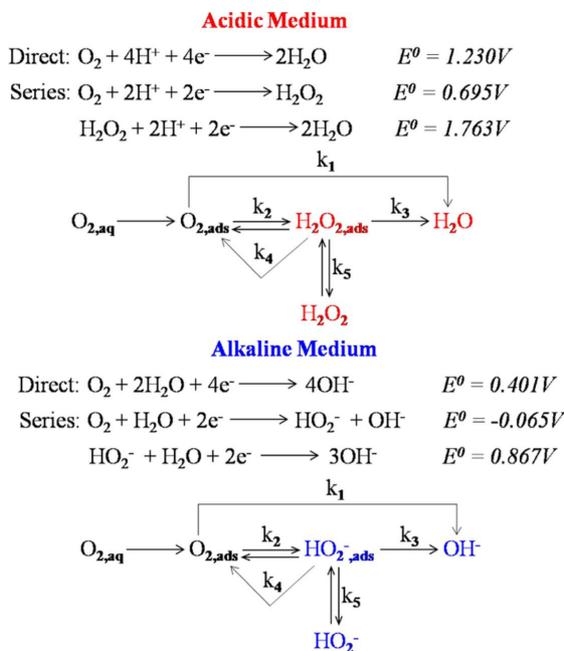


Figure 3. Reaction pathways for oxygen reduction reaction (ORR) in acidic and alkaline media[16].

로 주행되는 자동차이면서, 물과 수증기만을 배출하여 궁극의 친환경 자동차이다. 연료전지 자동차는 전기자동차보다 항속거리가 길고 에너지 효율이 좋은 장점에도 불구하고 수소 저장과 운송의 어려움, 비용의 문제가 있다. 하지만, 친환경자동차 중에서 연료전지 자동차의 장점이 더욱 많기 때문에 많은 연구되고, 차량이 계속 출시되고 있다. 출시된 연료전지 자동차는 Figure 1에서 볼 수 있듯이, Toyota사의 Mirai, Kenworth사의 T680 연료전지 heavy truck, 현대자동차의 NEXO가 있으며, 최근 개발된 NEXO의 경우 1회 충전으로 609 km 주행이 가능하고, 1회 충전 시 6.33 kg의 수소가 충전된다. 이는 1세대 연료전지 자동차로 출시되었던 Tucson에 비해 많은 발전이 이루어졌다. 이러한 연료전지 자동차의 핵심부품인 연료전지는 긴 수명과 높은 에너지 밀도를 가진 에너지 공급 장치로 각광받고 있다. 연료전지는 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 시스템으로써, 환경오염물질 배출, 에너지 생산 및 이송의 어려움, 제한된 사용분야 등 여러 단점들을 보완하는 시스템이다[4-6]. 연료전지 시스템에 대해서 간략하게 Figure 2로 요약하였다. 그리고 연료전지시스템을 자세히 보게 되면, 중에서 가장 연구가 많이 이루어진 고분자 전해질 연료전지(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)가 있고, 이의 경우 비싼 비용의 백금촉매(Pt catalyst)가 사용, 고온 가습조건에서의 이온전도도 감소, 과불소계열(perfluorinated polymer) 이온교환막 사용 등의 단점이 있다[7-12]. 또 다른 종류로 알칼라인 연료전지(alkaline fuel cell,

Table 1. Ionic Mobilities in Water at 298 K: Proton vs Hydroxide Ion

	u (10 <sup>-8</sup> m <sup>2</sup> /s · V)	
H <sup>+</sup>	36.23	OH <sup>-</sup>
		20.64

AFC)가 있고, 이의 경우 potassium hydroxide 용액이 전해질로 사용되어, 이산화탄소에 노출되면 탄산염이 생성되어 전극에 손상을 주는 문제점이 있기 때문에 순수한 수소와 산소만 사용이 가능하다. 더하여, 음이온 교환막 연료전지(anion exchange membrane fuel cell, AEMFC)는 비백금계촉매(Pt free catalyst)를 이용하기 때문에 촉매비용이 저렴하고, 알칼라인 연료전지(AFC)와 다르게 액상전해질이 아닌 고체 음이온교환 전해질막을 사용하는 장점이 있다[13-17]. 추가로 Figure 3에서 알 수 있듯이, 음이온교환막 연료전지(AEMFC)는 고분자 전해질막 연료전지(PEMFC)보다 산소환원반응(oxygen reduction reaction, ORR)의 활성화 에너지가 낮아 효율이 더 높은 장점이 있기 때문에 더욱 연구개발의 필요성이 강조되고 있다[18]. 하지만, 많은 장점에도 불구하고 음이온 교환막 연료전지(AEMFC)는 여러 가지 극복해야 할 문제점이 있다. 첫째로 Table 1에서 볼 수 있듯이 298 K 물에서 proton의 이동성(36.23 × 10<sup>-8</sup> m<sup>2</sup>/s · V)이 hydroxide 이온의 이동성(20.64 × 10<sup>-8</sup> m<sup>2</sup>/s · V)이 떨어진다. 둘째로 알칼라인 안정성이 떨어진다 단점이 있다[19,20]. 음이온 교환막 연료전지(AEMFC)의 경우 강알칼리 조건에서 구동이 되기 때문에 알칼라인 안정성이 요구되지만, 알칼라인 조건에서 막저항이 증가하는 단점이 있다[21]. 더하여, 앞서 언급한 대로 이산화탄소 안정성이 문제점이고, Figure 4의 그래프에서 볼 수 있듯이, 이산화탄소에 노출되면서 전극손상 또는 탄산염생성으로 전도도가 저하되는 문제점이 있다[22,23]. 이것뿐만 아니라 음이온 교환막 연료전지에서 사용되는 바인더의 부족 또한 큰 문제점이며, 세계적으로 판매하는 제품이 더 줄어들고 있는 문제도 포함하고 있다.

따라서, 이러한 문제점을 극복하기 위하여 여러 나라에서 음이온 교환막 연료전지(AEMFC)에 대한 연구가 많이 이루어지고 있고, 그에 따른 논문 및 특허도 출간되고 있다. 이에 본 총설에서는 음이온 교환막 연료전지(AEMFC)의 소개 및 개발 이슈, 더 나아가 문제점 해결방안에 대해서 구체적으로 제시하고자 하였다.

## 2. 음이온 교환막 연료전지 (Anion Exchange Membrane Fuel Cell, AEMFC)

### 2.1. 음이온 교환막 연료전지(AEMFC) 개요

음이온 교환막 연료전지에 앞서 알칼라인 연료전지는 1965년 미국의 아폴로 우주계획에서 제미니 3호의 전원으로 채택되어 최초로 실용화되었다. 알칼라인 연료전지는 연료로써 순수 수소와 산소로 사용되고, 운전온도는 대기압에서 60~120 °C에서 구동된다. 하지만, 전해질로 사용되는 수산화칼륨이 대기 중의 이산화탄소와 반응하여 탄산염이 생겨 전극효율이 떨어지는 단점이 있다. 따라서, 음이온 교환막을 전해질로 사용하게 되면 고분자 전해질막 연료전지의 장점과 알칼라인 연료전지의 장점을 모두 가지는 음이온 교환막 연료전지가 된다[24,25]. 음이온 교환막 연료전지 구성은 기본적으로 산화·환원반응이 일어나는 양전극(음극과 양극), 이온들이 이동하는 전해질막(음이온 교환막) 등으로 이루어져 있다.

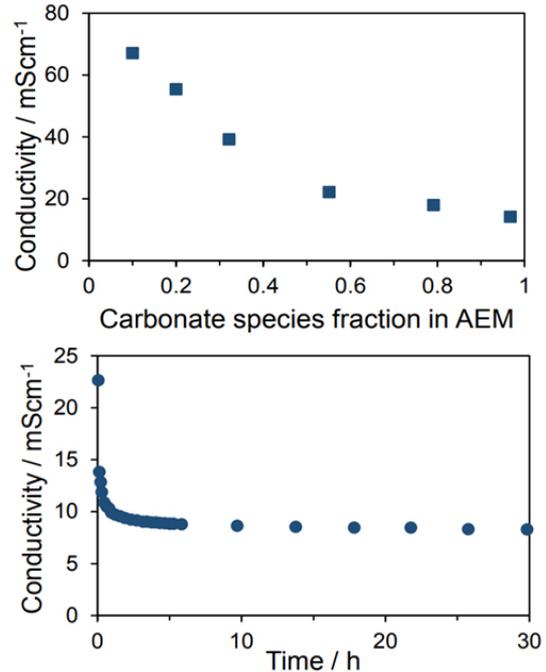
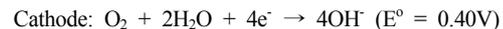
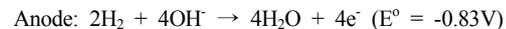


Figure 4. Conductivity of AEM (A201, Tokuyama Co.) at 50 °C as a function of equivalent fraction of carbonate ion species to quaternary-ammonium base (95%RH)[20,21].

### 2.2. 음이온 교환막 연료전지(AEMFC)의 원리

음이온 교환막 연료전지의 기본적인 작동원리는 알칼라인 물 전기분해의 역반응을 기초로 하며, 아래와 같다[26]. Anode에서는 H<sub>2</sub>가 OH<sup>-</sup>와 반응하여 H<sub>2</sub>O와 전자를 생성하고, 이 전자는 외부회로를 통해 cathode로 이동하며, cathode에서는 O<sub>2</sub>가 H<sub>2</sub>O와 반응하여 OH<sup>-</sup>를 생성하는 전체적인 반응으로 전기에너지를 생성한다[27].



### 2.3. 음이온 교환막(Anion exchange membrane)

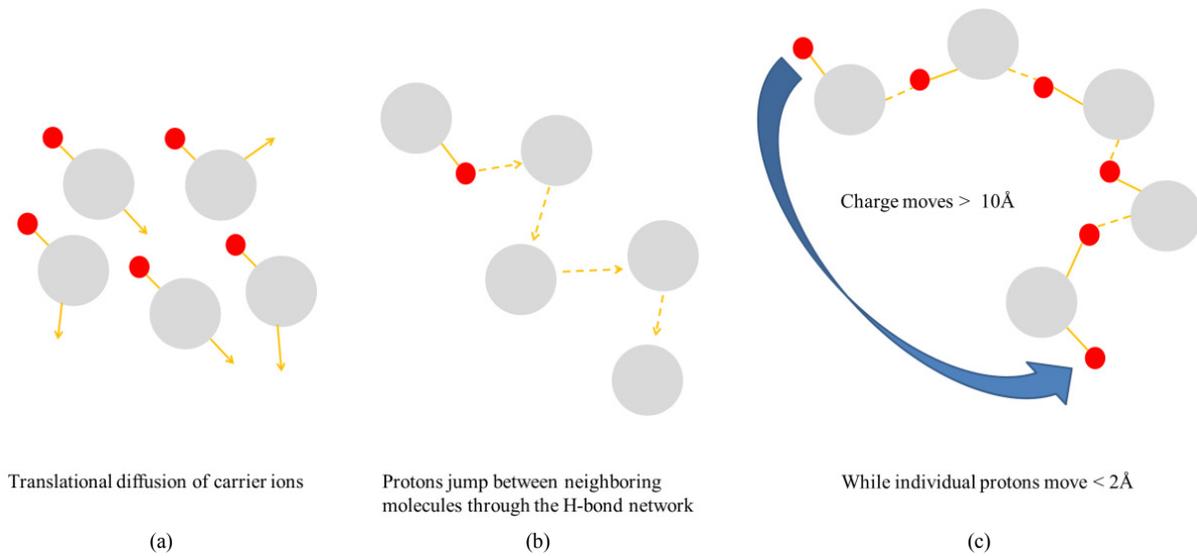
먼저, 이온 교환막은 양이온 또는 음이온을 선택적으로 통과시키는 분리막으로, 각종 농축 및 탈염 그리고 연료전지에 적용이 가능하다. 이온교환막은 양이온 교환막 또는 음이온 교환막으로 분류가 되고, 양이온의 경우 -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -COO<sup>-</sup> 등의 음전하를 띠는 이온그룹을 가져 양이온을 통과시키고, 음이온의 경우 -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, -NRH<sub>2</sub><sup>+</sup>, -NR<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, -NR<sub>3</sub><sup>+</sup> 등의 양이온을 띠는 이온그룹을 가져 양이온은 반발력으로 양이온은 통과시키지 않고, 음이온을 선택적으로 통과시킨다[28]. 이 중, 음이온 교환막은 음이온 교환막 연료전지 구성 중에서 가장 중요한 핵심부품에 해당되고, OH<sup>-</sup>이온을 양극에서 음극으로 빠르게 전달하는 중요한 역할을 수행한다. 또, 높은 이온전도도, 낮은 연료 투과율을 가지며, 전기전도성이 없어야 하고 기계적, 화학적 안정성이 요구된다[26].

### 2.4. 음이온 교환막(Anion exchange membrane)의 문제점

음이온 교환막 연료전지의 핵심부품인 음이온 교환막은 극복해야

**Table 2. Recent Major Issues Related to Anion Exchange Membrane Fuel Cells**

Institution	Items	Conductivity	References
Surrey University	AEM: Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) grafted with vinylbenzyl chloride (radiation grafting)	0.089 S/cm (60 °C, in DI water)	[29]
Los Alamos	AEM: Poly(terphenylene)	0.112 S/cm (60 °C, in DI water)	[30]
Tokuyama	AEM: Composite membrane using LDPE film (A201)	0.038 S/cm (23 °C, 90%RH)	[31]
Fumatech	AEM: 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane-Poly(ether sulfone)(FAA series)	0.062 S/cm (70 °C, in DI water)	[32]
University of Delaware	AEM: Poly(aryl piperidinium)(ether-free form)	0.1 S/cm (95 °C, in DI water)	[33]
Colorado School of Mines	AEM: Poly(phenylene oxide)-block-poly(vinyl benzyl trimethyl ammonium)	0.12 S/cm (60 °C, 95%RH)	[34]
Incheon National University	AEM: Terminally-crosslinked polymer (ex. PES, PPO etc.)	0.073 S/cm (80 °C, in DI water)	[35]
KIST	Binder: Poly(arylene ether sulfone) based binder	0.028 S/cm (60 °C, 100%RH)	[36]
Gyeongsang National University	AEM: Poly(ether ether ketone) containing ammonium and imidazolium	0.075 S/cm (80 °C, in DI water)	[37]



**Figure 5. Conductivity mechanism in ionic systems: (a) Vehicular motion (b) Proton hopping (c) Grotthuss mechanism.**

할 여러 문제점이 있으며, 구체적으로 음이온 교환막의 안정성, 음이온 교환막의 전도도, 음극에서의 촉매활성, 이산화탄소에 의한 피독, 전극층 바인더의 낮은 성능의 문제점이 존재한다[26]. 먼저, proton과 hydroxide ion의 이동메커니즘은 Figure 5와 같이, Grotthuss hopping mechanism과 vehicle mechanism에 의해 동일하게 전달된다. 하지만, 음이온 교환막에서는 고분자전해질막 연료전지에서의 양이온 교환막과 다르게 hydroxide ion이 이동하게 되는데, 앞서 언급한대로 proton의 이동성이 더 우수하기 때문에 동일한 전해질막 두께가 같다고 가정하면 음이온 교환막의 저항이 더 큰 문제점이 있다[19]. 또, 이산화탄소에 의한 피독으로 전극에서 탄산염이 생성되어 전극효율이 떨어지고, 연료전지 성능이 저하된다는 단점이 있다. 마지막으로 양이온교환 바인더보다 아직까지 음이온교환 바인더의 부족 문제가 존재한다.

**2.5. 음이온 교환막 연료전지(AEMFC)의 주요개발이슈**

다음 Table 2는 최근 음이온 교환막에 대한 주요개발이슈에 대해서 정리한 결과이다. 최근 영국의 Surrey University에서는 주로 전자빔(electro-beam)을 이용하여 방사-그라프트 방법(radiation-grafting method)으로 음이온 교환막을 제조하는 방법이 주로 이루어지고 있으며, 자세히 poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene)(ETFE) film에 vinylbenzyl chloride (VBC) monomer를 전자빔을 이용하여 그라프트 시킨 후, trimethylamine을 이용하여 치환하여 quaternary ammonium을 포함하는 음이온교환막을 제조한 연구 내용이였다. 그 결과로, 60 °C 증류수 조건에서 OH<sup>-</sup>전도도가 0.089 S/cm의 값을 가지는 결과를 제시하였다[29]. 그리고, 미국의 Los Alamos 연구소에서는 poly(terphenylene) 고분자를 이용하여 음이온 교환막을 제조하는 방법을 제시하였고, 60 °C 증류수 조건에서 0.112 S/cm의 결과를 제시하였다[30]. 세

계 최고 성능 및 내구성을 보유하고 있는 일본의 Tokuyama사에서는 LDPE film과 hydrocarbon polymer 주사슬에 quaternary ammonium salts를 도입한 고분자를 사용하여 복합막 형태의 음이온 교환막을 제조하였고, 23 °C, 90% relative humidity에서 0.038 S/cm의 결과를 제시하였으며, 이는 세계 최고의 성능과 내구성을 가지는 A201 제품을 보유하고 있다[31]. 또 다른 선진사인 독일의 Fuma-tech사에서 poly(ether sulfone) 고분자에 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) hydroxide를 도입하여 음이온 교환막을 제조하였고, 위 구조를 가지는 FAA series를 보유하고 있으며, 70 °C 증류수 조건에서 0.062 S/cm의 결과와 우수한 알칼라인 안정성을 가지는 음이온 교환막을 제시하였다[32]. University of Delaware에서 고분자 주쇄에 piperidium을 포함하는 ether-free한 poly(aryl piperidinium) 고분자를 합성하였으며, 위 고분자를 이용하여 음이온 교환막을 제조하였다. Ether-free한 구조 때문에 알칼라인 조건에서 안정성을 가지며, 95 °C 증류수 조건에서 0.1 S/cm의 전도도를 가지는 결과를 제시하였다[33]. 그리고 Colorado School of Mines에서는 poly(phenylene oxide)고분자 주사슬과 poly(vinylbenzyl chloride)를 합성하여, poly(vinylbenzyl chloride)로 가교 또한 진행하였다. 그리고 poly(vinylbenzyl chloride)에 있는 chloride 말단을 4차 암모늄으로 치환하여 블록공중합체를 합성하였고, 이 고분자를 이용하여 음이온 교환막을 제조하였다. 이 음이온 교환막은 질소분위기에서 9,000 min 동안 안정하였고, OH<sup>-</sup> 전도도는 60 °C, 95% relative humidity에서 0.12 S/cm의 결과를 제시하였다[34]. 계속해서 국내 주요개발 이슈이며, 인천대학교에서 poly(ether sulfone)과 poly(phenylene oxide) 고분자를 이용하여 말단가교를 통하여 음이온 교환막을 제조하였으며, OH<sup>-</sup> 전도도는 80 °C 증류수 조건에서 0.073 S/cm 결과의 논문을 최근 제시하였다[35]. 또, 경상대학교에서 용해성이 우수한 poly(ether ether ketone)계 고분자를 합성하고, 4차 암모늄 또는 이미다졸륨을 도입한 음이온 교환막을 제조하였다. 80 °C 증류수 조건에서 OH<sup>-</sup> 전도도는 0.075 S/cm의 결과를 제시하였다[36]. 종합적으로 Figure 6에서 최근 10년간 제시된 OH<sup>-</sup> 전도도를 정리한 데이터이며, 상온조건에서 최대 0.14 S/cm의 값을 나타내는 결과를 포함하였다[37]. 위 주요개발이슈의 내용을 확인할 수 있듯이, 수많은 국내외 연구기관에서 음이온 교환막의 문제점을 극복하기 위한 연구가 많이 이루어지는 것을 알 수 있었다.

### 3. 음이온 교환막 연료전지(AEMFC) 문제점 해결 방안

#### 3.1. 가교(Crosslink)

가교란 두 원자 또는 두 개의 고분자 사슬 사이를 연결하는 다리 모양으로 이루어진 3차원 그물모양 구조의 결합을 뜻한다. 가교반응이 이루어진 고분자 사슬은 자유롭게 움직이지 못하고, 높은 치수 안정성을 가진다. 뿐만 아니라 용매에 녹지 않고 팽윤(swelling)만 이루어져 물리적·화학적으로 안정성을 가진다. 따라서, 가교방법을 적용한 음이온 교환막의 경우 물리적·화학적 안정성을 가질 수 있다는 가능성이 있다. 첫째로, Shuchun Yun연구팀에서 poly(vinyl benzyl chloride) 고분자에 화학적 가교제로 polybenzimidazole를 이용하여 가교한 음이온 교환막을 제조하였고, 이 음이온 교환막의 경우 60 °C 1 M KOH 용액에서 500 h 동안 안정성을 유지하면서, 전도도는 최초의 0.04 S/cm의 값에서 감소가 거의 이루어지지 않고 유지되는 결과가 있었다[38]. 둘째로, 한국원자력연구원에서는 polyethylene-co-tetrafluoroethylene (ETFE)에 vinylbenzyl chloride를 물리적 가교방법 중 하나인

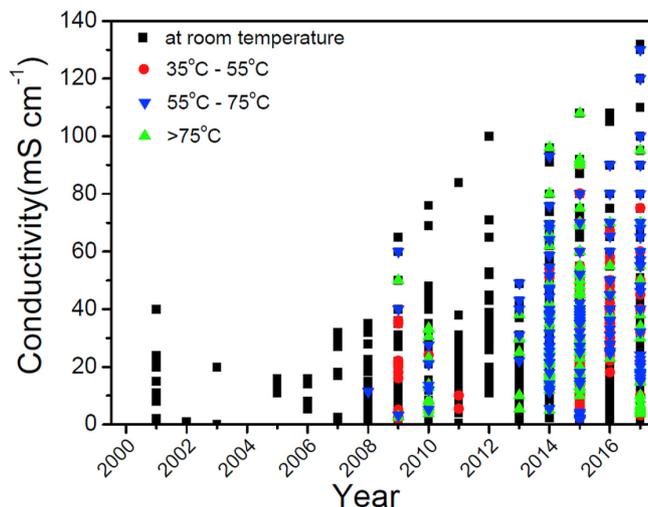


Figure 6. Anion conductivities reported in the literature for AEMs in the past decades[35].

방사선으로 그래프트와 가교를 동시에 진행하여 필름을 제조하고, 다양한 4차 암모늄을 도입하여 음이온 교환막 제조하는 연구를 진행하였다[39,40]. 이와 같이 물리적, 화학적 가교를 통해서 음이온 교환막이 제조가 이루어지고, 음이온 교환막 연료전지의 고체 전해질막으로 상용화된 음이온 교환막보다 안정성이 뛰어나고 성능면에서도 우수한 가능성이 있다고 제시하고 있었다.

#### 3.2. 복합막(Composite membrane)

복합막의 사전적 정의는 분리기능을 가지는 막층과 다공질의 지지층이 기본적으로 다른 소재로 구성되어 있는 막을 말한다. 연료전지의 전해질막은 양이온 교환막의 개발이 먼저 이루어졌고, 복합막을 통해 고내구성을 가지는 연구가 많이 진행되었고, 그 내용으로 하는 논문이 많은 계제가 이루어졌다. 음이온 교환복합막으로, 한남대학교에서 PVA/PSSA-MA 고분자를 PE 다공성지지체에 함침하여 복합막을 제조하였고, 제조된 복합막이 열적, 기계적 안정성을 가진 연구내용을 발표하였다[41]. 따라서, 음이온교환고분자용액을 다공성지지체에 함침하여 복합막 형태로 제조를 할 수 있고, 동일하게 복합막으로써 안정성 향상을 기대할 수 있다. 이때 음이온 교환막은 우수한 전기 화학적 성질을 요구하는데, 이때 음이온 교환막의 두께가 얇거나 이온교환용량, 즉 이온교환기가 도입된 양이 많아야 한다. 하지만, 전기 화학적 성질을 위해서 이온교환기 도입을 많이 시키게 되면 기계적 물성이 약해지고, 안정성 또한 떨어진다. 때문에 많은 음이온교환기가 도입된 음이온교환고분자를 다공성지지체에 함침하여 복합막을 제조하여, 치수안정성, 기계적 강도 및 안정성을 가질 수 있다. 중국 Zhengzhou 대학교에서 키토산 다공성 지지체에 다양한 음이온교환고분자를 함침하여 복합막을 제조하였고, 80 °C 1 M KOH용액에서 240 h 후에도 기계적 강도를 그대로 유지하는 안정성이 향상된 연구결과를 제시하였다[42].

#### 3.3. 외부 오염 최소화를 위한 표준 가습 셀(Standard humidification cell for minimizing external pollution)

연료전지의 고체 전해질로 사용되는 이온 교환막의 경우 전도도를 유지하기 위해서 이온 교환막의 무게의 20% 정도가 수화가 이루어져야 한다. 그 이유는 연료전지 운전 중에 이온 교환막은 항상 수화가

Table 3. Types of Major Anion-exchange Polymeric Binders

Ionomer	Power density @ maximum (mW cm <sup>-2</sup> )	Durability @ 100 mA cm <sup>-2</sup> (hours)	Ref.
ETFE-g-poly(VBTMAC)	1,160	-	[48]
QASEBS	375	550	[49]
S-PFSO <sub>2</sub> NH-GCI-Cl	138	-	[50]
QAPVA	173	-	[51]
AS-4 (Tokuyama)	338	234	[52]
QPMBV	180	-	[53]
QAPS	100	-	[54]
FAA	200	146	[55]

되어있어야 하며, 수분을 잃어 건조해질 경우 이온전도도가 떨어지고, 막의 수축으로 MEA의 분리가 이루어져 저항이 증가하게 된다. 즉, 연료전지의 성능이 감소하게 된다[43]. 이러한 연료전지의 전해질막, 이온교환막에 물을 공급하는 방법에는 내부가습법과 외부가습법이 있다. 외부가습법은 외부가습기를 지나는 anode가스와 cathode가스를 공급하여 냉각수로 온도 조절하여 가습하는 방법이고, 시스템의 복잡하다는 단점이 있다. 계속해서 내부가습법의 경우 외부가습 없이 냉각수로 가습하는 방법인데, 시스템디자인은 간단하지만, 내부가습기를 사용할 수 있는 이온교환막이 상당히 제한적이라는 단점이 있다[44]. 뿐만 아니라 전도도 측정 시 물에서 측정하게 되면, 공기 중의 오염물질로 인한 전도도 증가가 이루어질 수 있고, 가습 챔버에서 측정하게 되면 습도와 온도에 영향을 민감하게 받아 전도도 변화가 크게 일어나는 문제점이 있다[45,46]. 따라서, 온도와 습도 조절이 용이할 뿐만 아니라 외부 공기 중의 이산화탄소뿐만 아니라 오염물질로부터 차단이 가능한 표준 가습 셀로 해결할 수 있다. 더하여 글로브 박스(glove box)에서 불활성기체를 충진한 후 표준 가습 셀을 이용하여 이산화탄소에 의한 피독을 방지하고, MEA 셀 성능을 저하되는 것을 방지할 수 있는 해결방법이라 할 수 있다.

### 3.4. 음이온 교환막 연료전지(AEMFC) 바인더 개발

음이온교환 바인더의 부족으로 막-전극접합체(MEA, membrane electrode assembly)의 개발이 어렵기 때문에, 촉매를 물리적으로 잡는 바인더 역할과 OH<sup>-</sup> 이온의 촉매 층에서의 이온전도 역할을 수행하는 음이온교환 바인더 연구가 필수적이다[47]. 따라서, 높은 이온전도도와 끊는점이 낮은 용매에 대해 용해성이 높은 이오노머(ionomer)를 개발하여 해결할 수 있다. 그중에서 University of Surrey에서 촉매와 균일하게 파우더 형태로 갈아서 IPA 용매에 분산이 잘 이루어지는 ETFE-g-poly(VBTMAC) 고분자 형태의 이오노머를 개발하였고, 1,160 mW/cm<sup>2</sup>의 power density를 가지는 결과를 제시하였다[48]. 또, Chinese Academy of Science에서 poly(styrene-ethylene/butylene-styrene) 고분자에 quaternary ammonium을 도입한 형태의 고분자 이오노머를 개발하였고, 375 mW/cm<sup>2</sup>의 power density를 제시한 결과를 발표하였다[49]. 뿐만 아니라 Table 3를 통하여 정리된 여러 기관에서의 음이온교환바인더 문제 해결 연구가 진행되고 있기 때문에, 바인더 문제를 해결하여 음이온 교환막 연료전지의 문제점을 해결할 수 있을 것으로 예상된다[50-55].

## 4. 결 론

연료전지는 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 친환경 에너지로 각광받고 있으며, 세계적으로 많은 연구가 이루어지고 있다. 연료전지 중에서 고분자 전해질 막을 이용하는 고분자 전해질막 연료전지(PEMFC)가 많은 장점에도 불구하고 비싼 비용의 백금촉매(Pt catalyst)가 사용, 고온 가습조건에서의 이온전도도 감소, 과불소계열(perfluorinated polymer) 이온교환막 사용 등의 단점이 있기 때문에 음이온 교환막 연료전지(AEMFC)가 많은 주목이 이루고 있다. 하지만, 알칼라인 조건에서 막저항이 증가, 이산화탄소 노출로 인한 전극손상 또는 탄산염생성, 바인더의 부족의 문제점이 존재한다. 따라서, 많은 연구결과들을 토대로 고분자 사슬 사이를 가교, 다공성지지체를 이용하여 복합막을 제조하여 많은 이온교환기의 도입으로 발생하는 안정성 문제들 해결할 수 있고, 이산화탄소 등 외부 오염 물질을 차단할 수 있는 표준 가습 셀, 그리고 우수한 음이온교환바인더의 개발로, 현재의 음이온 교환막에 대한 문제점을 해결하여 음이온 교환막 연료전지에 적용할 수 있을 것으로 예상된다.

## 감 사

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2015M1A2A2058028).

## References

1. Scribd, Inc., <http://pt.scribd.com/doc/3323459/Effect-of-Climate-change-in-agriculture-and-livestock-production>, July 11 (2018).
2. Eastern Research Group, Inc., <https://www.erg.com/project/digital-transformation-epas-greenhouse-gas-emissions-report>, July 11 (2018).
3. Korea Energy Agency, 2017 *Vehicle Fuel Economy and CO<sub>2</sub> Emissions: Data and Analyses*, pp. 53-58, Korea (2017).
4. Toyota Motor Sales, U.S.A. Inc., <https://ssl.toyota.com/mirai/fcv.html>, July 11 (2018).
5. Hydrogen Cars Now, <http://www.hydrogencarsnow.com/index.php/kenworth-t680-fuel-cell-heavy-truck/>, July 11 (2018).
6. Money Today, <http://news.mt.co.kr/mtview.php?no=2017091216144652060>, September 12 (2017).
7. C. H. Park, S. Y. Nam, and Y. T. Hong, Molecular dynamics (MD) study of proton exchange membranes for fuel cells, *Membr. J.*, **26**, 329-336 (2016).
8. D. J. Kim and S. Y. Nam, Research trend of organic/inorganic

- composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cell, *Membr. J.*, **22**, 155-170 (2012).
9. T. Zhang, P. Wang, H. Chen, and P. Pei, A review of automotive proton exchange membrane fuel cell degradation under start-stop operating condition, *Appl. Energy*, **223**, 249-262 (2018).
  10. E. H. Majlan, D. Rohendi, W. R. W. Daud, T. Husaini, and M. A. Haque, Electrode for proton exchange membrane fuel cells: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **89**, 117-134 (2018).
  11. C. H. Woo, Current patents and papers research trend of fuel cell membrane, *Membr. J.*, **26**, 407-420 (2016).
  12. W. G. Jang, S. H. Ye, S. K. Kang, J. T. Kim, and H. S. Byun, Preparation and characterization of ion exchange membrane using SPEEK for fuel cell application, *Membr. J.*, **21**, 270-276 (2011).
  13. D. H. Lee, S. J. Kim, S. Y. Nam, and H. J. Kim, Synthesis and ion conducting properties of anion exchange membranes based on PBI copolymers for alkaline fuel cells, *Membr. J.*, **20**, 217-221 (2010).
  14. S. Gottesfeld, D. R. Dekel, M. Page, C. S. Bae, Y. Yan, P. Zelenay, and Y. S. Kim, Anion exchange membrane fuel cells: Current status and remaining challenges, *J. Power Sources*, **375**, 170-184 (2018).
  15. Z. F. Pan, L. An, T. S. Zhao, and Z. K. Tang, Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **66**, 141-175 (2018).
  16. G. Gupta, K. Scott, and M. Mamlouk, Soluble polystyrene-b-poly(ethylene/butylene)-b-polystyrene based ionomer for anion exchange membrane fuel cells operating at 70 °C, *Fuel Cells*, **2**, 137-147 (2018).
  17. Z. Sun, B. Lin, and F. Yan, Anion-exchange membranes for alkaline fuel cell applications: The effects of cations, *ChemSusChem*, **11**, 58-70 (2018).
  18. Q. He and E. J. Cairns, Review-recent progress in electrocatalysts for oxygen reduction suitable for alkaline anion exchange membrane fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, F1504-F1539 (2015).
  19. Z. Wojnarowska and M. Paluch, Recent progress on dielectric properties of protic ionic liquids, *J. Phys. Condens. Matter.*, **27**, 073202-07321 (2015).
  20. P. Atkins, J. D. Paula, and J. Keeler, *Atkins' Physical Chemistry*, 702, Oxford University Press, Oxford, UK (2006).
  21. J. Chen, C. Li, J. Wang, L. Li, and Z. Wei, A general strategy to enhance the alkaline stability of anion exchange membranes, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 6318-6327 (2017).
  22. S. Suzuki, H. Muroyama, T. Matsui, and K. Eguchi, Influence of CO<sub>2</sub> dissolution into anion exchange membrane on fuel cell performance, *Electrochim. Acta*, **88**, 552-558 (2013).
  23. N. Ziv, W. E. Mustain, and D. R. Dekel, The effect of ambient carbon dioxide on anion exchange membrane fuel cells, *ChemSusChem*, **11**, 1136-1150 (2018).
  24. E. Agel, J. Bouet, and J. F. Fauvarque, Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells, *J. Power Sources*, **101**, 267-274 (2001).
  25. J. R. Varcoe and R. C. T. Slade, Prospects for alkaline anion exchange membranes in low temperature fuel cells, *Fuel Cells*, **5**, 187-200 (2005).
  26. B. C. Bae, E. Y. Kim, S. J. Lee, and H. J. Lee, Research trends of anion exchange membranes within alkaline fuel cells, *New Renew. Energy*, **11**, 52-61 (2015).
  27. H. H. Lee, Development trend of anion exchange membrane for alkaline fuel cell, *KOSEN Expert Review*, **1**, 1 (2012).
  28. H. J. Lee, J. H. Choi, B. J. Chang, and J. H. Kim, Research and development trends of ion exchange membranes processes, *Korean Ind. Chem. (KIC) News*, **14**, 21-28 (2011).
  29. 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 Ion.*, **277**, 38-43 (2015).
  30. W. H. Lee, E. J. Park, J. Y. Han, D. W. Shin, Y. S. Kim, and C. S. Bae, Poly(terphenylene) anion exchange membranes: The effect of backbone structure on morphology and membrane property, *ACS Macro Lett.*, **6**, 566-570 (2017).
  31. H. Yanagi and K. Fukuta, Anion exchange membrane and ionomer for alkaline membrane fuel cells (AMFCs), *ECS Trans.*, **16**, 257-262 (2008).
  32. B. Bauer, H. Strathmann, and F. Effenberger, Anion-exchange membranes with improved alkaline stability, *Desalination*, **79**, 125-144 (1990).
  33. Y. Yan, B. Xu, J. Wang, and Y. Zhao, Poly(aryl piperidinium) polymers for use as hydroxide exchange membranes and ionomers, WO2017172824A1, March 28 (2016).
  34. T. P. Pandey, H. N. Sarode, Y. Yang, Y. Yang, K. Vezzu, V. D. Noto, S. Seifert, D. M. Knauss, M. W. Liberatore, and A. M. Herring, A highly hydroxide conductive, chemically stable anion exchange membrane, poly(2,6 dimethyl 1,4 phenylene oxide)-b-poly(vinyl benzyl trimethyl ammonium), for electrochemical applications, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, H513-H520 (2016).
  35. S. H. Kwon, A. H. N. Rao, and T. H. Kim, Anion exchange membranes based on terminally crosslinked methyl morpholinium-functionalized poly(arylene ether sulfones)s, *J. Power Sources*, **375**, 421-432 (2018).
  36. D. J. Kim, B. N. Lee, and S. Y. Nam, Synthesis and characterization of PEEK containing imidazole for anion exchange membrane fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 23759-23767 (2017).
  37. D. R. Dekel, Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, **375**, 158-169 (2018).
  38. S. Yun, X. Ma, H. Liu, and J. Hao, Highly stable double cross-linked membrane based on poly(vinylbenzyl chloride) for anion exchange membrane fuel cell, *Polym. Bull.*, **75**, 5163-5177 (2018).
  39. B. S. Ko, J. Y. Sohn, Y. C. Nho, and J. H. Shin, A study on the radiolytic synthesis of PVBC-grafted ETFE films and their quaternarization with diamines for the preparation of anion exchange membranes, *J. Radiat. Ind.*, **5**, 179-184 (2011).
  40. J. H. Shin, J. Y. Sohn, Y. C. Nho, T. J. Kang, D. S. Kim, D. S. Im, B. H. Lee, and J. H. Kim, Current R&D status of fuel cell membranes by radiation in Korea, *J. Radiat. Ind.*, **6**, 289-297 (2012).
  41. B. S. Lee, S. K. Jung, and J. W. Rhim, Preparation and characterization of the impregnation to porous membranes with PVA/PSSA-MA for fuel cell applications, *Polymer(Korea)*, **35**, 296-301 (2011).
  42. H. Zhang, B. Shi, R. Ding, H. Chen, J. Wang, and J. Liu, Composite anion exchange membrane from quaternized polymer spheres with tunable and enhanced hydroxide conduction property, *Int. Eng. Chem. Res.*, **55**, 9064-9076 (2016).
  43. M. Watanabe, Y. Satoh, and C. Shimura, Management of the water content in polymer electrolyte membranes with porous fiber wicks, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3190-3193 (1993).
  44. K. H. Choi, D. J. Park, Y. W. Rho, Y. T. Kho, and T. H. Lee,

- Comparison and characteristics of the membranes for internal humidification of PEMFC, *Proc. 16th KSIEC Meeting*, October 24-25, Daejeon, Korea (1997).
45. R. Yadav and P. S. Fedkiw, Analysis of EIS technique and Nafion 117 conductivity as a function of temperature and relative humidity, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, B340-B346 (2012).
46. Y. Kim, K. Ketpang, S. Jaritphun, J. S. Park, and S. Shanmugam, A polyoxometalate coupled graphene oxide-Nafion composite membrane for fuel cells operating at low relative humidity, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 8148-8155 (2015).
47. M. S. Shin, D. H. Kim, M. S. Kang, and J. S. Park, Development of ionomer binder solutions using polymer grinding for solid alkaline fuel cells, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **19**, 107-113 (2016).
48. L. Wang, E. Magliocca, E. L. Cunningham, W. E. Mustain, S. D. Poynton, R. Escudero-Cid, M. M. Nasef, J. Ponce-Gonzalez, R. Bance-Souahli, R. C. T. Slade, D. K. Whelligan, and J. R. Varcoe, An optimized synthesis of high performance radiation-grafted anion exchange membranes, *Green Chem.*, **19**, 831-843 (2017).
49. X. Gao, H. Yu, J. Jia, J. Hao, F. Xie, J. Chi, B. Qin, L. Fu, W. Song, and Z. Shao, High performance anion exchange ionomer for anion exchange membrane fuel cells, *RSC Adv.*, **7**, 19153-19161 (2017).
50. X. D. Liu, H. R. Gao, X. H. Chen, Y. Hu, S. P. Pei, H. Li, and Y. M. Zhang, Synthesis of perfluorinated ionomers and their anion exchange membranes, *J. Membr. Sci.*, **515**, 268-276 (2016).
51. M. S. Shin, Y. J. Byun, Y. W. Choi, M. S. Kang, and J. S. Park, On-site crosslinked quaternized poly(vinyl alcohol) as ionomer binder for solid alkaline fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 16556-16561 (2014).
52. Y. Zhao, H. Yu, D. Yang, J. Li, Z. Shao, and B. Yi, High-performance alkaline fuel cells using crosslinked composite anion exchange membrane, *J. Power Source*, **221**, 247-251 (2013).
53. Y. Luo, J. Guo, C. Wang, and D. Chu, Fuel cell durability enhancement by crosslinking alkaline anion exchange membrane electrolyte, *Electrochem. Commun.*, **16**, 65-68 (2012).
54. J. Pan, S. Lu, Y. Li, A. Huang, L. Zhuang, and J. Lu, High-performance alkaline polymer electrolyte for fuel cell applications, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 312-319 (2010).
55. S. Gu, R. Cai, T. Luo, Z. Chen, M. Sun, Y. Liu, G. He, and Y. Yan, A soluble and highly conductive ionomer for high performance hydroxide exchange membrane fuel cells, *Angew. Chem.*, **121**, 6621-6624 (2009).