

수전해 시스템에 적용하기 위한 상용 음이온교환막의 특성평가

박준호* · 임광섭** · 남상용*,**,†

*경상국립대학교 고분자공학과, **경상국립대학교 나노신소재융합공학과
(2022년 12월 19일 접수, 2022년 12월 22일 수정, 2022년 12월 23일 채택)

Evaluation of Commercial Anion Exchange Membrane for the application to Water Electrolysis

Jun Ho Park*, Kwang Seop Im**, and Sang Yong Nam*,**,†

*Department of Polymer Science & Engineering School of Materials Science & Engineering,
Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

**Department of materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea
(Received December 19, 2022, Revised December 22, 2022, Accepted December 23, 2022)

요약: 본 연구에서는 음이온 교환막 수전해 시스템에 적용가능성을 확인하고자 상용 음이온 교환막인 FAA-3-50, Neosepta-ASE, Sustainion grade T, Fujifilm type 10의 관련 물성을 평가하였다. 음이온교환막을 이용하는 특성상 음이온교환막의 확인을 위하여 SEM/EDX를 이용하여 상용막의 모폴로지와 표면의 원소를 분석하여 상용막이 포함하고 있는 작용기의 분포를 확인하였다. 또한, UTM과 TGA를 이용하여 기계적 강도 및 열분해온도를 측정하여 수전해의 구동조건을 만족하는지 확인하였다. 음이온 교환막으로서의 성능을 파악하기 위하여 중요한 특성인 이온교환용량과 이온전도도를 측정하였으며, 알칼리 환경에서 구동되기 때문에 각각의 상용막의 내알칼리성을 확인하기 위한 내구성 테스트를 진행하여 비교하였다. 최종적으로 막-전극 접합체를 제조하여 수전해 single cell test를 진행하여 60°C, 70°C, 80°C의 온도 조건에서 cell 성능을 확인하였고 장기 cell test로 다른 온도에서 20 cycle 측정하여 수전해 성능을 비교하여 상용막의 음이온 교환막 수전해에 적용가능성을 비교하여 확인하였다.

Abstract: In this study, we sought to verify the applicability of anion exchange membrane water electrolysis system using FAA-3-50, Neosepta-ASE, Sustainion grade T, and Fujifilm type 10, which are commercial anion exchange membranes. The morphology of the commercial membranes and the elements on the surface were analyzed using SEM/EDX to confirm the distribution of functional groups included in the commercial membranes. In addition, mechanical strength and decomposition temperature were measured using UTM and TGA to check whether the driving conditions of the water electrolyte were satisfied. The ion exchange capacity and ion conductivity were measured to understand the performance of anion exchange membranes, and the alkaline resistance of each commercial membrane was checked and durability test was performed because they were driven in an alkaline environment. Finally, a membrane-electrode assembly was manufactured and a water electrolysis single cell test was performed to confirm cell performance at 60°C, 70°C, and 80°C. The long-term cell test was measured 20 cycles at other temperatures to compare water electrolysis performance.

Keywords: anion exchange membrane, water electrolysis, commercial membrane, cell test, hydrogen

1. 서론

현대사회에서 석유, 석탄, 천연가스와 같은 화석연료

는 산업 성장에 중요한 역할을 하고 있다. 산업화로 인한 무분별한 화석연료의 사용은 이산화탄소, 메탄, 이산화질소와 같은 온실가스 배출이 증가하였고, 대기 중

†Corresponding author(e-mail: walden@gnu.ac.kr; <http://orcid.org/0000-0002-6056-2318>)

온실가스의 양이 증가시켜 지구온난화를 발생시키고 있다. 이로 인하여 전 세계적인 고온, 가뭄, 호우 등의 이상기후 현상이 발생하고 있어 문제가 되고 있다[1]. 이러한 기후 문제를 해결하기 위해 전 세계의 많은 국가들이 온실가스의 배출을 막기 위한 기후 협약을 합의하여 대처하고 있다. 2015년에 합의된 파리기후협약은 교토의정서를 대체하는 국제기후 협약으로 현재 지구의 온도 상승폭을 산업화 이전인 18세기 중반보다 2°C 이하로 낮추기로 하고 더 나아가 지구의 평균기온 상승을 1.5°C로 제한하고 있다. 파리협약은 이전의 교토의정서와 달리 선진국이외의 참여하는 모든 국가에 온실가스 감축의 의무를 부여하여 참여 국가가 설정한 온실가스 감축목표를 5년마다 제출하여 기후 문제에 대해 자발적으로 이행할 수 있도록 하고 있다[2]. 파리 기후 협약 이외에도 지구온난화를 해결하기 위하여 화석연료를 대체할 수 있는 신재생에너지에 대하여 많은 연구자들이 연구를 진행하고 있다. 신재생에너지는 기존의 화석연료를 변환시켜 이용하거나, 수소 또는 산소의 화학반응을 이용하여 전기, 열에너지로 이용하는 ‘신에너지’와 태양에너지, 수력, 풍력, 지열에너지 등 재생 가능한 에너지를 변환시켜 이용하는 ‘재생에너지’를 의미한다[3]. 재생에너지는 태양, 물, 바람, 지열 등의 자연 에너지를 이용하여 에너지를 생산하기 때문에 화석연료와 같이 고갈에 대한 문제점이 없고 에너지 생산 시 온실가스를 배출하지 않는 친환경적인 에너지이다[4]. 화석연료와 같이 지역편중화 되어 있지 않기 때문에 생산설비를 갖고 있는 경우 지역에 상관없이 에너지를 생산할 수 있다[5]. 하지만 태양에너지, 수력, 풍력, 지열 에너지를 이용하기 위해서는 초기 설비 비용이 많이 필요하고 기존 화석연료를 이용해 생산했을 때와 비교했을 때 생산 단가가 높다는 문제점이 있다. 또한 재생에너지는 주변 환경을 이용하여 발전하기 때문에 에너지의 생산량이 일정하지 않아 일정한 공급이 어렵다는 문제점이 존재한다[6,7]. 신에너지는 수소 또는 산소의 화학반응을 이용하여 전기, 열에너지로 이용하는 에너지이다. 대표적으로 수소에너지가 있으며 수소에너지는 사용 시 온실가스를 배출하지 않는 청정에너지로서 현재 활발히 연구가 진행되고 있는 분야이다[8,9]. 수소는 지구에 풍부하게 존재하고 있으며 화석연료와 달리 지역적 편중성이 없는 자원이다. 또한 수소를 액화 및 압축공정을 통해 수송에 용이하고 장기간, 대용량 저장이 가능하다. 수소는 석유, 천연가스와 비교하였을 때 3~4

배 이상의 에너지 밀도를 가져 다른 자원과 비교하였을 때 높은 에너지 효율을 나타낸다[10]. 하지만 현재 수소 에너지의 생산방법, 생산비용 그리고 수소의 안정성과 같은 문제가 존재하기 때문에 단점을 개선하여 수소에너지의 상용화를 위한 연구들이 많이 진행되고 있다. 현재 수소를 생산하는 방법으로 천연가스, 석유 등의 화석연료와 석유화학 공정 간에 발생한 부생수소를 개질하여 수소를 생산하는 생산방법과 재생에너지를 이용한 물의 전기분해 방법, 열화학법, 광 촉매법 및 생물학적 제조방법 등으로 제조하는 비 화석연료를 이용한 수소 생산 방법이 있다. 그 중 현재 가장 많이 이용되고 있는 방법은 화석연료를 이용하는 방법이며, 화석연료를 이용하여 수소를 생산하기 때문에 생산과정에서 온실가스가 배출되는 문제점이 존재한다. 반면에 재생 에너지를 이용한 수전해 방식을 이용할 경우 물의 전기분해를 이용하여 수소를 생산하기 때문에 수소 생산시에도 온실가스 배출이 없는 친환경적인 방식으로 수소를 생산할 수 있다. 이러한 재생에너지를 이용하여 수소를 생산하는 방법에 대한 연구들이 현재 활발히 진행되고 있다[11,12].

수소는 생산 시 방출되는 CO₂의 배출량에 따라 그레이 수소, 블루 수소, 그린 수소로 나눌 수 있다. 그레이 수소는 수소 생산과정에서 온실가스가 배출되는 경우를 말하며 주로 천연가스와 같은 화석연료에서 추출하거나 석유화학, 제철 등의 공정과정에서 발생하는 부생수소를 이용해 수소를 생산하는 방법이다. 그레이 수소는 현재 우리나라에서 가장 많이 이용하는 수소 생산 방법 중 하나로서 기존의 화석연료를 이용하여 생산하는 방식이기 때문에 다른 수소 생산방법들 보다 훨씬 쉽고 저렴하게 생산할 수 있다는 장점이 있다[13]. 그레이 수소 1 kg 생산 시 약 10 kg의 CO₂가 배출되며 생산 시 발생하는 온실가스 배출 문제를 해결하기 위한 방법으로 블루 수소와 그린 수소 생산 방법에 대한 연구들이 진행되고 있다[14].

블루 수소는 화석연료를 이용해 수소를 생산하는 방법은 동일하지만 그레이 수소와는 달리 탄소포집장치(carbon capture and storage, CCS)를 이용하여 배출해야 하는 탄소를 포집 및 저장함으로써 온실가스의 배출을 줄이는 방식이다. 블루 수소는 화석 연료를 이용하여 생산하는 방식이기 때문에 그레이 수소 생산하는 비용이 비슷하다는 장점을 가진다[15]. 생산 시 발생하는 온실가스를 포집하기 때문에 블루 수소는 1 kg 생산 시

4.4 kg의 온실가스를 배출해 기존의 그레이 수소 방식보다 온실가스의 배출량을 줄일 수 있다. 하지만 블루 수소는 그레이 수소 생산 방식과 달리 탄소포집장치를 이용한다. 탄소포집장치의 경우 고가의 장비이기 때문에 생산 수소의 단가 상승의 원인이 된다. 그리고 탄소포집장치를 이용해도 온실가스의 배출을 완전히 줄일 수는 없기 때문에 온실가스 포집 및 저장기술에 대한 해결 방안이 필요하다. 생산 시 화석연료를 이용하기 때문에 화석연료의 가격이 상승하게 되면 수소 생산 단가 또한 증가하게 된다[16].

그린 수소는 그레이 수소, 블루 수소와 달리 화석연료를 이용하지 않고, 물과 재생에너지를 이용해 수소 생산 방법이다. 그린 수소를 이용한 수소 생산 방법은 그레이 수소, 블루 수소 생산 방식과 달리 태양광, 풍력과 같은 재생에너지를 이용하여 물을 전기 분해하는 수전해 방법을 이용하여 수소를 생산한다. 하지만 재생에너지의 경우 전력생산량이 일정하지 않기 때문에 수소 생산과정에서 일정하게 전력을 공급할 수 없는 문제점이 존재한다[17,18]. 그리고 수전해 방식을 이용하여 수소를 생산하기 때문에 생산설비를 구축하는데 비용과 재생에너지 발전 비용이 높기 때문에 다른 수소생산 방법과 비교했을 때 생산 단가가 높다는 단점이 있다. 하지만 수전해 방식을 이용한 물의 전기분해 방식을 이용해 수소를 생산하면 다른 부산물이 생성되지 않으며 생산 과정에서 온실가스 배출이 없는 청정에너지로 각광받고 있다. 그린 수소를 생산하는데 많은 문제점에도 불구하고 온실가스로 인한 지구온난화 문제를 대처할 수 있는 대표적인 방법으로서 수소에너지 생산과정과 비용에 대한 문제를 해결하기 위한 많은 연구들이 진행 중이다[19,20].

현재 그린 수소 생산 방법 중 많은 연구가 진행되고 있는 방법은 물을 이용한 수전해 방법이다. 수전해는 물의 전기분해를 통한 수소발생반응(Hydrogen evolution reaction, HER)과 산소발생반응(Oxygen evolution reaction, OER)을 이용하여 수소를 생산하는 방법이다[21]. 수전해는 1800년 Nicholson과 Carlisle이 물의 전기 분해 현상을 발견함으로써 연구가 시작되었으며 이후 알칼리 수전해, 고분자 전해질을 이용한 수전해, 고체 산화물을 이용한 수전해 등 다양한 방식의 수전해 시스템들이 개발되고 현재까지 연구가 진행되고 있다[22]. 수전해를 이용한 생산 방법은 전해질의 종류에 따라 알칼리 수전해, 고체 산화 수전해, 고분자 전해질 막

수전해 등으로 나눌 수 있다.

먼저 고체 산화물 수전해(solid oxide electrolysis cell, SOEC)는 이온 전도성을 갖는 고체 산화물을 전해질로 이용하는 수전해 시스템이다. 고체 산화물 수전해는 고온에서 작동하기 때문에 전극의 계면에서 빠른 화학반응이 일어난다. 그렇기 때문에 Pt, IrO₂와 같은 귀금속 촉매를 이용하지 않아도 되고, 수소 이외의 암모니아, 메탄과 같은 다른 에너지를 이용할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 고체 산화물 수전해의 경우 800°C 이상의 고온에서 작동할 수 있도록 요구되고 있으며, 이러한 고온의 환경에서의 전기화학적 반응을 이용하는 방식이기 때문에 셀의 내구성 문제를 해결할 필요가 존재한다. 현재 고체 산화물을 이용하는 수전해 방법은 기초적인 연구가 대부분이기 때문에 기술적인 한계가 존재한다[23].

알칼리 수전해(alkaline water electrolysis, AWE)는 다공성 격막을 이용하는 수전해 시스템으로서 수산화칼륨(KOH), 수산화나트륨(NaOH)와 같은 알칼리 수용액을 전해질로 수산화이온(OH⁻)을 전달하여 물의 산화환원 반응을 이용하는 수전해 방법이다. 알칼리 수전해의 경우 현재 가장 오래된 수전해 방법으로서 20세기 초부터 MW급 수소 생산에 이용한 방법이고 상업화된 수전해 방식이다. 알칼리 수전해의 경우 알칼리 전해질을 이용하기 때문에 Pt, IrO₂와 같은 귀금속 촉매가 아닌 니켈, 코발트와 같은 안정한 전이 금속을 촉매로 이용할 수 있다. 하지만 알칼리 수전해의 경우 알칼리 환경에서 작동되기 때문에 부식과 같은 내구성에 대한 문제가 있다. 알칼리 전해질을 이용하기 때문에 생산되는 수소의 순도가 99.5%로 상대적으로 낮으며 생산되는 최대전류 밀도가 0.45 A/cm²으로 상대적으로 낮다. 알칼리 수전해에 이용되는 다공성 격막은 주로 석면을 이용하기 때문에 인체에 유해하며 환경적인 문제가 존재한다. 그리고 다공성 격막은 빠른 생산을 위한 고압 운전시 수소와 산소의 cross-over 현상이 발생하기 때문에 안정성 문제가 존재한다[24,25].

고분자 전해질 막 수전해는 전해질로서 고분자 전해질 막을 이용하는 수전해 방식으로서 사용하는 고분자 전해질 막의 특징에 따라 양이온 교환막 수전해, 음이온 교환막 수전해로 나눌 수 있다.

양이온 교환막 수전해(proton exchange membrane water electrolysis, PEMFC)는 물을 전기 분해하여 얻은 수소이온(H⁺)을 양이온 교환기가 달려있는 고분자 전해

질 막을 이용하여 선택적으로 이동시켜며 고순도의 수소를 생산할 수 있는 수전해 방식이다. 양이온 교환막 수전해의 경우 10초 이내의 짧은 시동 시간이 필요하며 알칼리 수전해 방법과는 다르게 높은 전류밀도를 가지기 때문에 높은 수소생산량을 가질 수 있으며 생산되는 수소의 순도가 높다는 장점이 있다. 고분자 전해질 막을 이용하기 때문에 전해질이 차지하는 부피가 작기 때문에 전반적인 생산 장비를 소형화 시킬 수 있다[26, 27]. 양이온 교환막 수전해는 반응 시 고온에서 장시간 운전해야 하기 때문에 이에 따른 고분자 전해질 막에 물리적인 열화가 발생하여 성능저하에 영향을 준다. 또한 전기화학적 반응에 의하여 물이 수소, 산소 라디칼로 분해되는데 이때 생성되는 산소 라디칼이 고분자 전해질 막의 열화의 원인이 된다[28]. 양이온 교환막 수전해는 고분자 분리막으로서 듀폰사의 나피온과 같은 과불소화설포산계 분리막을 많이 이용한다. 과불소화설포산계 분리막은 높은 이온전도도를 가지고 있으며 기계적, 화학적으로 안정하지만 낮은 유리전이온도로 인하여 고온에서의 성능저하 문제가 있다. 또한 양이온 교환막 수전해는 산성의 환경에서 이용되기 때문에 다른 수전해 방식과는 달리 양극과 음극에 Pt, IrO₂와 같은 귀금속 촉매를 이용해야 한다. 양이온 교환막에 사용되는 과불소화설포산계 분리막과 사용되는 귀금속 촉매의 비싼 비용에 대한 문제점이 존재한다. 양이온 교환막 수전해 방법은 높은 전류밀도와 고순도의 수소를 생산할 수 있지만, 산성환경에서의 구동으로 인한 부품에 대한 내구성, 고분자 전해질 막의 열화 현상에 따른 성능저하와 귀금속 촉매의 사용, 과불소화설포산계 분리막의 비용의 문제점이 있다[29,30].

음이온 교환막 수전해(anion exchange membrane water electrolysis, AEMWE)는 Fig. 1에서와 같이 N⁺, S⁺, P⁺와 같은 부분적인 양전하를 띠어 수산화이온을 이동시킬 수 있는 음이온 교환기를 가진 고분자 전해질막을 이용한다. 또한 알칼리 환경에서 수산화이온(OH⁻)을 선택적으로 투과하여 산화전극에서 산소를 환원전극에서 수소를 생산하는 수전해 방식이다[31,32]. 현재 음이온 교환막 수전해의 경우 기존의 양이온 교환막 수전해의 나피온과 같이 대표적으로 사용되는 상용막이 없으며 막-전극 접합체에 이용할 수 있는 적절한 이오노머 바인더(ionomer binder)에 대한 상용화된 제품이 없어 성능에 대한 문제점이 존재한다[33]. 음이온 교환막의 낮은 이온 전도성과 내 알칼리성으로 인한 성능 저하가

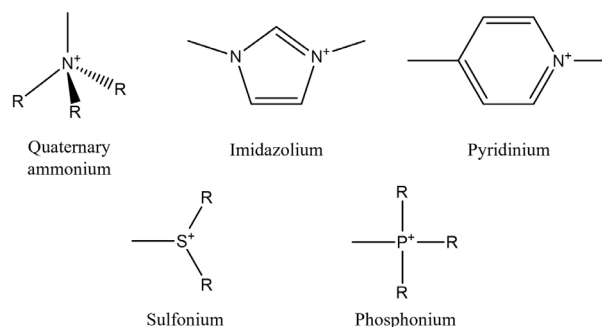


Fig. 1. Various anion exchange functional groups in commercial anion exchange membranes (AEMs).

발생한다. 음이온 교환막의 경우 수산화이온의 이동성에 따라 성능이 결정되는데 양이온 교환막 수전해의 수소이온의 이동성과 비교했을 때 낮은 이동성을 가진다. 그렇기 때문에 상대적으로 낮은 이온 전도성을 가지는 특징을 가진다. 이를 해결하기 위해 음이온 교환막의 이온교환능력을 높이는 방법을 이용한다. 하지만 이온교환능력을 높이기 위해 음이온 교환막에서 작용기를 늘리게 된다면, 음이온 교환막의 팽윤 현상이 발생하고 기계적 강도가 낮아지는 현상이 발생하게 된다[34]. 음이온 교환막 수전해는 알칼리 수용액을 이용하기 때문에 수산화이온에 의한 음이온 교환막의 고분자 주쇄 또는 작용기의 분해가 발생한다. 음이온 교환막에 사용되는 대표적인 작용기는 4차 암모늄이온이다. 4차 암모늄이온과 수산화 이온이 만나게 되면 SN2 반응 혹은 호프만제거 반응이 일어나게 되어 4차 암모늄이온을 3차 아민으로 분해해 음이온 교환막의 이온교환능력 저하의 원인이 된다[35]. 음이온 교환막 수전해는 이용되는 음이온 교환막의 낮은 이온전도성과 내알칼리성 문제에도 불구하고 음이온 교환막 수전해는 알칼리 수전해와 양이온 교환막 수전해의 장점을 동시에 가질 수 있기 때문에 차세대 수전해 시스템으로서 성능 향상을 위한 많은 연구들이 진행되고 있다. 음이온 교환막 수전해는 알칼리 수전해와 같은 알칼리 환경에서 구동되기 때문에 니켈, 코발트와 같은 비금속계 촉매를 이용할 수 있지만 알칼리 수전해와는 다르게 물이나 저 농도의 알칼리 용액을 이용하여 운전할 수 있다[36]. 또한 고분자 전해질 막을 이용하여 수산화 이온을 선택적으로 투과하여 생산할 수 있기 때문에 양이온 교환막 수전해와 같이 고압에서의 운전이 가능하며 높은 전류 밀도를 가지기 때문에 고순도의 수소를 생산할 수 있다. 분리막

Table 1. Characteristics of Commercial Anion Exchange Membranes (AEMs)

Membrane	Membrane type	Reinforcement	Functional group	Thickness (μm)	Ref.
FAA-3-50	polyphenylene oxide	None	Quaternary ammonium	50	[39]
Neosepta-ASE	poly(styrene-divinylbenzene)	Mixture of polyethylene and polypropylene	Quaternary ammonium	150	[40]
SustainionX37-50 T	Poly(4-vinylbenzyl chloride-co-styrene)	PTFE	1,2,4,5-tetramethylimidazole	50	[41]
Fujifilm type 10	Aliphatic Polyamide	Polyolefin	Quaternary ammonium	125	[42]

을 이용하기 때문에 장비의 소형화가 가능하며 기존의 알칼리 수전해의 다공성 격막과는 달리 음이온 교환막을 이용해 전극에서 생성되는 수소와 산소의 섞임 현상을 더욱 효과적으로 막을 수 있고 높은 전류밀도를 이용하여 구동할 수 있기 때문에 재생에너지와 같이 부하 변동이 있는 에너지를 이용하기에 유리하다고 알려져 있다[37,38].

본 연구에서는 나피온과 같은 상용화된 고분자 분리막이 존재하는 양이온 교환막 수전해와는 달리 현재 대표적으로 적용가능한 고분자 분리막이 존재하지 않는 음이온 교환막 수전해에 적용하기 위한 상용 음이온 교환막의 특성평가를 진행하고자 하였다. 현재 상용화 되어있는 음이온 교환막인 FAA-3-50, Neosepta-ASE, Sustainion X37-50 grade T, Fujifilm type 10을 이용했다. 음이온 교환막 수전해에서의 활용 가능성을 확인하기 위하여 상용막의 모폴로지 분석 및 열적, 기계적 특성평가를 진행하였다. 또한 상용막의 이온교환막으로서의 성능을 평가하기 위하여 전기화학적 특성평가를 진행하였으며, 알칼리 환경에서 구동되기 때문에 각각의 상용막들의 내알칼리성 테스트를 진행하였다. 최종적으로 상용막을 음이온 교환막 수전해에 적용하기 위하여 막-전극 접합체를 제조하여 온도에 따른 수전해 cell test를 실시하여 상용막의 cell 성능을 비교하고자 한다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서는 상용 음이온 교환막으로 FAA-3-50 (FAA-3-50, Fumatech, Germany), Neosepta-ASE (ASE, Astom, Japan), Sustainion X37-50 grade T (Sustainion, Dioxide materials, USA), Fujifilm type 10 (Fujifilm,

Fujifilm Manufacturing Europe B.V., Netherlands)을 사용하였다. Table 1에 상용막들의 고분자 주쇄, 강화제 및 작용기의 정보와 두께를 나타냈다. FAA-3-50은 독일 Fumatech에서 생산하는 음이온 교환막으로 다른 제품들 보다 상대적으로 저렴한 가격과 성능으로 인하여 현재 음이온 교환막 수전해에 사용되고 있는 대표적인 막이다. FAA-3-50은 50 마이크로미터의 두께를 가지며 polyphenylene oxide 주쇄에 이온교환종으로 4차 암모늄을 이용한다고 알려져 있다[39]. FAA 교환막의 경우 고온에서의 이온전도도와 알칼리 내구성에 대한 문제점을 가지고 있다. Neosepta-ASE는 일본의 Astom에서 생산하는 음이온 교환막으로서 Astom에서 판매하는 표준모델이다. ASE는 poly(styrene-divinylbenzene)의 공중합체로 이루어져 있다고 알려져 있으며, 4차 암모늄을 작용기로 이용한다. 또한 polyethylene과 polypropylene을 강화제로 이용하여 우수한 기계적 강도를 가진다[40]. Sustainion X37-50 grade T는 미국의 Dioxide materials에서 판매하는 음이온 교환막으로서 poly(4-vinylbenzyl chloride-co-styrene)을 주쇄로 이용하며 작용기로서 1,2,4,5-tetramethylimidazole을 이용한다고 알려져 있다. Sustainion은 우수한 성능을 가지고 있다고 보고되고 있지만 polystyrene을 이용하기 때문에 건조 상태에서의 기계적 강도에 대한 문제점을 가지고 있다[41]. Fujifilm type 10은 네덜란드의 Fujifilm에서 판매하는 음이온 교환막으로서 고분자 주쇄가 polyamide로 이루어져 있으며 작용기로서 4차 암모늄기를 이용한다 알려져 있다. Fujifilm의 경우 polyolefin 계열을 이용하여 강화제로서 이용한다[42].

2.2. 특성평가

2.2.1. 상용막의 모폴로지 분석

본 실험에서 사용하는 음이온 교환막은 이온교환종

으로서 4차암모늄, 이미다졸과 같은 N⁺기를 포함하는 작용기를 이용한다. 이러한 음이온 교환막의 작용기인 N의 존재와 분포도를 확인하기 위하여 주사전자현미경 (SEM, Scanning Electron Microscope, AIS 2300C, Korea)의 에너지 분산 X선 분광법(EDX, Energy dispersive X-ray spectroscopy)를 이용하여 분석하였다. EDX는 SEM에 검출기를 부착하여 사용하는 장비로서 측정하는 시료와 전자빔의 상호작용으로 인해 방출되는 물질의 고에너지 x-ray를 검출하여 시료의 화학성분을 정성분석할 수 있는 장비이다[43]. EDX를 이용하여 상용막 별로 50회 scanning을 진행해 SEM 이미지에 상용막이 포함되어 있는 N을 mapping을 이용하여 나타냈다. Mapping된 spectrum을 이용하여 C와 N의 원소 비율을 비교하였다.

2.2.2. 열적 특성 및 기계적 특성 평가

음이온 교환막의 열적 특성을 파악하기 위하여 열중량분석기(TGA, TA instruments, USA)를 이용했다. 상용막을 상온에서 600°C까지 10 °C/min의 속도로 올려가며 분해온도를 측정하였다.

음이온 교환막 수전해의 경우 30 bar 이하에서 구동되기 때문에 음이온 교환막의 기계적 강도를 측정하기 위해 건조된 사용막과 실제 구동상태에서의 인장강도 비교를 위하여 팽윤상태(100 RH%)에서의 상용막의 인장 강도 시험을 진행하였다[44]. 인장 강도 시험은 Universal Testing Machine (UTM, barns wallis road segensworth east fareham hants, UK)를 이용해 ASTM D638-5 규격의 시편을 제작하여 인장 강도 시험을 진행하였다. 인장 시편의 경우 5 mm/min의 속도로 인장 강도를 측정하였으며, 재현성을 확인하기 위하여 막 별로 5회 측정을 진행하였다.

2.2.3. 이온교환용량, 팽윤도, 수분함수율

이온교환용량은 이온교환막이 포함하고 있는 작용기의 양을 나타내는 지표로서 이온교환막의 전기적 저항 및 이온선택도의 성능을 결정한다. 이온교환용량이 높을수록 이온교환막의 이온전도도는 증가하나 이온교환용량이 과다하게 높을 경우 팽윤 효과가 발생하게 되어 낮은 이온선택도를 보인다[45]. 음이온교환막의 이온교환용량을 측정하기 위하여 산-염기 적정법을 이용하여 막의 이온교환용량을 측정하였다. 상용막을 1 cm × 2 cm로 자른 다음 1M KOH에 24시간동안 넣어 막의 작

용기를 OH⁻기로 치환해 준다. 이후 1M KOH에 넣어 둔 막을 증류수로 세척한 다음 0.01M HCl에 24시간 동안 넣어 막에 치환되어 있는 OH⁻기를 Cl⁻기로 치환해 준다. 마지막으로 0.01M NaOH를 이용하여 적정 시켰다. 적정이 끝난 막을 60도 오븐에 건조시켜 준 다음 건조된 막의 무게를 측정한다. 이온교환용량은 다음과 같은 식(1)을 이용하여 계산한다.

$$IEC(meq/g) = \frac{[(V_{HCl} \times M_{HCl}) - (V_{NaOH} \times M_{NaOH})]}{W_{dry}} \quad (1)$$

식에서 V_{HCl}과 V_{NaOH}는 산-염기 적정시에 사용된 HCl, NaOH의 부피를 의미하고 M_{HCl}과 M_{NaOH}는 사용한 HCl과 NaOH의 몰농도, W_{dry}는 건조된 막의 무게를 의미한다.

상용막의 팽윤도(swelling ratio)와 수분함수율(water uptake)를 측정하기 위해서 막을 1 × 2 cm 자른 다음 두께와 무게를 측정한 다음 1M KOH에 하루 동안 넣어 두었다. 이후 상용막의 길이와 두께를 비교하여 다음과 같은 식 (2), (3), (4)를 이용하여 계산했다.

$$\Delta l = \frac{l_{wet} - l_{dry}}{l_{dry}} \quad (2)$$

$$\Delta t = \frac{t_{wet} - t_{dry}}{t_{dry}} \quad (3)$$

$$\Delta w = \frac{w_{wet} - w_{dry}}{w_{dry}} \quad (4)$$

식에서 Δl, Δt와 Δw는 각각 길이, 두께와 무게변화를 의미한다. l_{wet}, t_{wet}와 w_{wet}은 1M KOH에 넣은 막의 길이, 두께와 무게를 의미하고, l_{dry}, t_{dry}와 w_{dry}는 건조된 막의 길이, 두께와 무게를 의미한다.

2.2.4. 이온전도도, 내알칼리성

음이온 교환막 수전해에서 음이온 교환막의 수산화이온의 이동성에 따라 성능이 결정된다. 수산화이온의 전도성은 막의 저항을 측정하여 음이온 교환막의 수산화이온 전도도를 측정하였다. 이온전도도 측정은 100% 가습 조건에서 상온에서 80°C까지 electrochemical spectroscopy (SP-240, Bio Logic Science Instrument, France)로 임피던스 방법을 이용하여 측정하였다. 이온전도도는 아래와 같은 식 (5)를 이용하여 계산하였다.

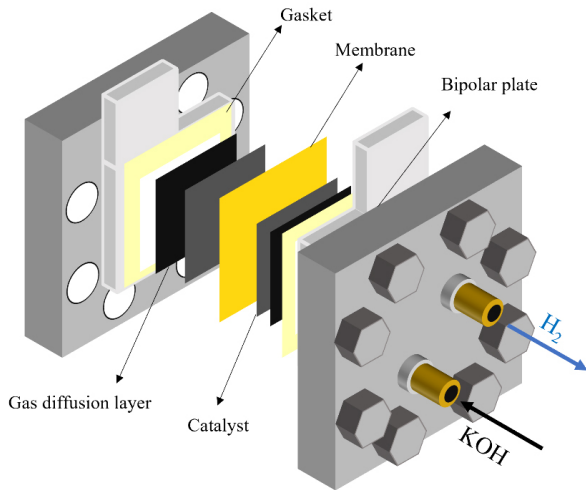


Fig. 2. Schematic diagram of membrane electrode assembly for AEMWE.

$$\sigma = \frac{L}{R \times A} \quad (5)$$

위 식에서 σ (ion conductivity)는 이온전도도를 나타내고 R (Resistance)는 측정된 막의 저항을 나타내며, L (Thickness)는 측정하는 막의 두께, A (area of membrane)는 막의 면적을 나타낸다.

상용막의 내알칼리성은 1M KOH에 상용막을 넣고 80°C 100% 가습조건에서의 저항값과 두께를 이용해 0, 24, 48, 72, 100, 150, 200 h에 따른 이온전도도의 변화를 측정하였다.

2.3. 수전해 특성평가

2.3.1. 막-전극 접합체 제조

상용 음이온 교환막의 수전해 시스템에서의 성능을 분석하기 위하여 막-전극 접합체(Membrane electrode assembly, MEA)를 제조하였다. 촉매는 cathode에 Pt/C (46.2 wt%, Tanaka, Japan), anode에 IrO₂ (84.5%, Alfa Aesar, USA)를 이용한다. 촉매와 Ionomer (FAA-3-solute-10, Fumatech, Germany)를 2-propanol (99.5%, Damul Chem, Korea)에 분산시켜 슬러리 형태로 제조하였다. 제조한 촉매 슬러리는 ultra-sonication을 이용하여 분산시켰다. 막-전극 접합체는 촉매를 코팅하는 방식에 따라 catalyst coated membrane (CCM), catalyst coated substrate (CCS)의 방법으로 나눌 수 있다. CCM 방법은 제조한 촉매를 막에 직접적으로 분사하여 코팅

하는 방식이다. CCM 방법은 제조한 촉매 슬러리를 air spray gun을 이용하여 막에 직접적으로 분사하는 형태로 제조하였다. FAA-3-50, Neosepta-ASE, Fujifilm type 10의 막-전극 접합체를 CCM 방법을 이용하여 제조하였다. CCS 방법은 막이 아닌 기체확산층에 촉매를 분사하여 촉매층을 기체확산층에 코팅하는 방법이다. Sustainion grade T의 막-전극 접합체를 CCS 방법을 이용하여 제조하였다. 60°C hotplate에서 기체확산층 (CNL energy, Korea)에 촉매 슬러리를 분사하였다. 촉매가 코팅된 기체확산층을 1M KOH에 1시간 넣어 준 다음, 증류수를 이용하여 세척하였다. 50°C 진공오븐에서 하루간 건조시켰고, sustainion 막을 1M KOH에 하루간 넣어 두었다. 이후 측정 시 IrO₂와 Pt/C가 로딩 되어 있는 기체확산층을 막에 샌드위치 형태로 쌓는 형태로 막-전극 접합체를 제조하였다.

2.3.2. 수전해 single cell test

상용 음이온 교환막의 수전해 성능을 측정하기 위하여 Alkaline electrolysis station (CNL energy, Korea)을 이용하였다. Fig. 2와 같이 제조한 막-전극 접합체를 이용하여 cell에 상용막, 기체확산층, 가스켓을 함께 샌드위치 형태로 체결하였다. Fig. 3과 같은 방법을 이용하여 Single cell test를 진행하였으며, 유효면적은 9 cm², feed로는 1M KOH를 이용하였다. Feed는 300 ml/min으로 주입되었으며, 1.35 V에서 2 V까지 0.01 V 간격으로 전압을 변경하면서 cell에 흐르는 전류밀도를 측정하였다. 본 연구에서는 온도에 따른 수전해 성능을 평가하기 위하여 상용막 별로 60°C, 70°C, 80°C에서의 수전해 성능을 측정하였으며 장기간 cell test를 조건별로 20cycle을 측정하여 횟수에 따른 수전해 성능을 비교하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 상용막의 모폴로지 분석

상용막의 SEM/EDX를 이용하여 표면과 단면의 이미지를 확인하였고, 원소분석을 진행하였다. 상용막의 실제 이미지를 Fig. 4에 나타냈고, SEM 이미지, EDX mapping 이미지와 스펙트럼 데이터는 Fig. 5에 나타냈다. (a)는 FAA-3-50, (b)는 ASE, (c)는 Sustainion 그리고 (d)는 Fujifilm의 데이터이다. 먼저 SEM을 통해 상용막들의 모폴로지를 분석했을 때, 4가지 상용막 모두 균질한 막인 것을 표면과 단면 SEM 이미지를 통하여

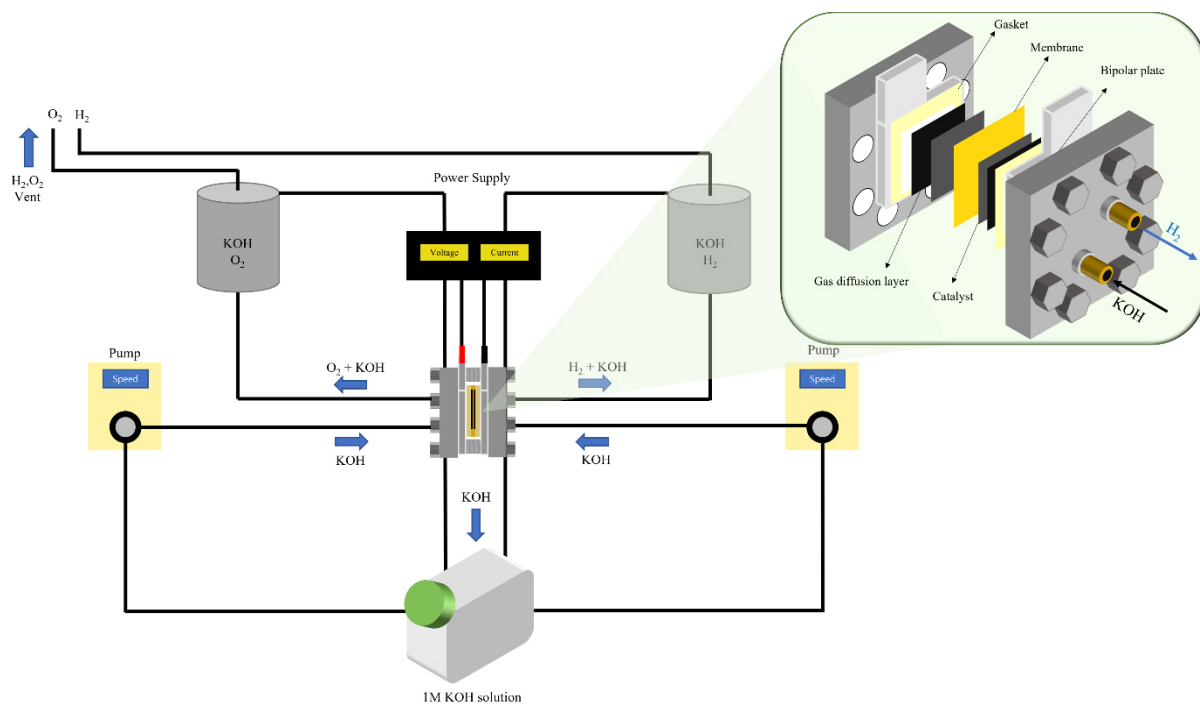


Fig. 3. Schematic diagram of water electrolysis cell testing apparatus.

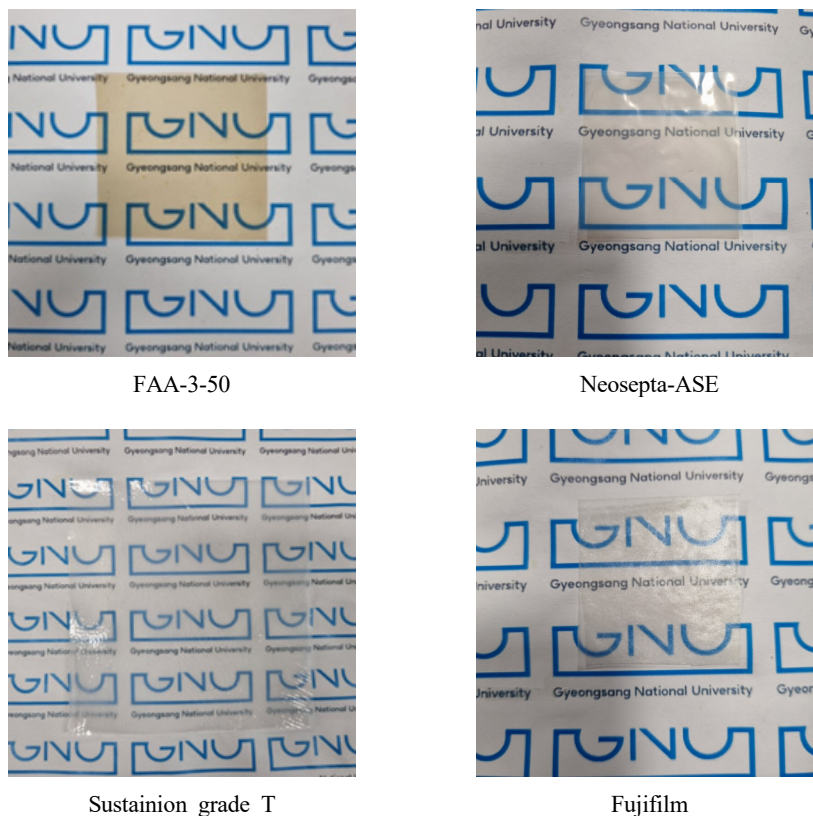


Fig. 4. Photographs of various commercial AEMs. (a) FAA-3-50, (b) Neosepta-ASE, (c) Sustianion grade T and (d) Fujifilm.

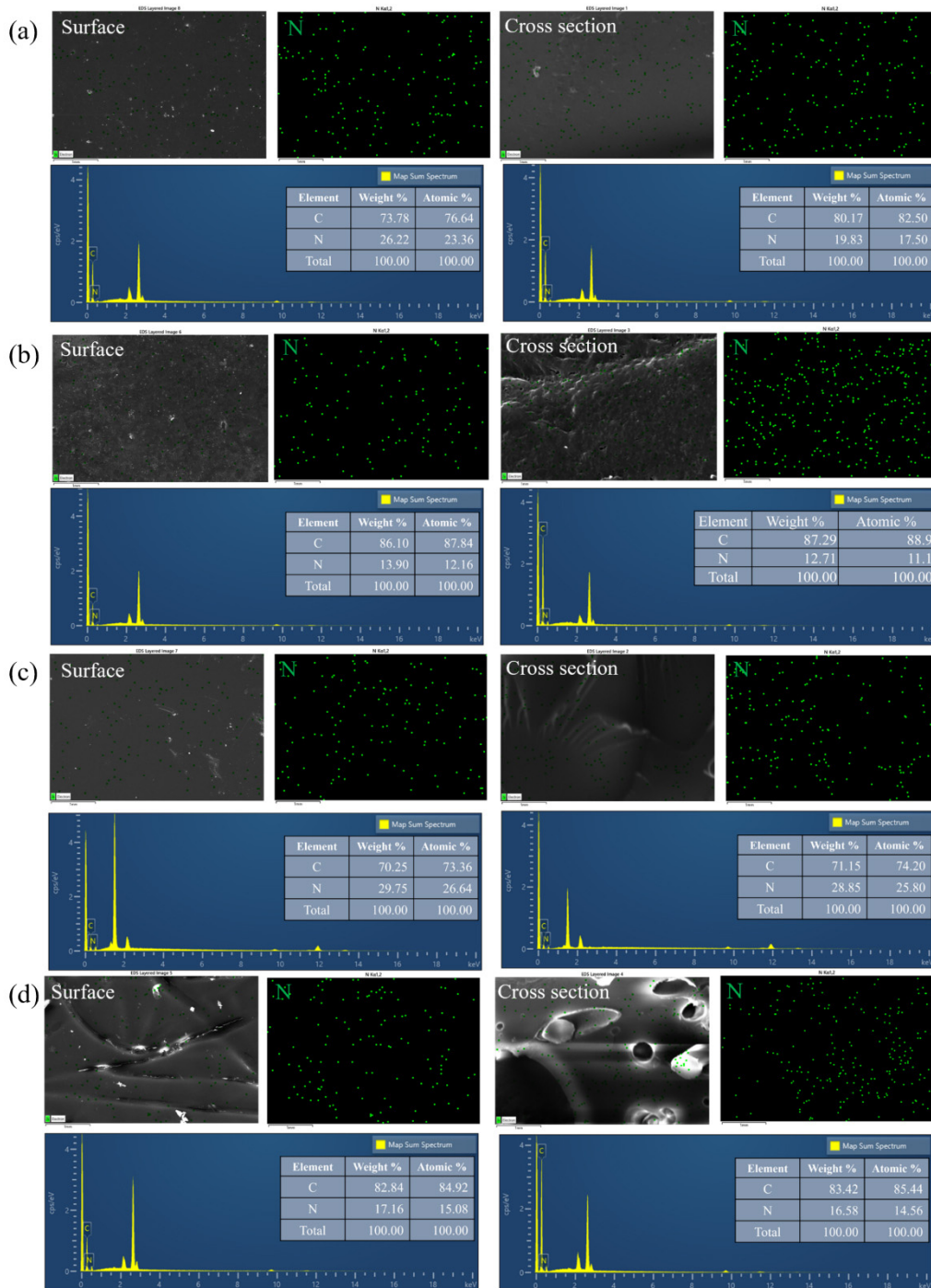


Fig. 5. EDX mapping and spectra of commercial AEMs. (a) FAA-3-50, (b) Neosepta-ASE, (c) Sustainion grade T and (d) Fujifilm.

확인했다. Fujifilm의 경우에는 표면과 단면에서 강화제로 이용된 polyolefin 섬유를 확인할 수 있었다.

EDX를 통한 원소 분석을 통하여, 4가지 상용막 모두 N을 포함하고 있음을 mapping된 이미지를 통해 확인할

수 있었다. EDX 원소 분석을 각각 30회 측정하였을 때, 단면보다 표면에서의 존재하는 작용기의 비율이 더 높다는 것을 확인하였다. 작용기의 분포가 가장 많은 상용막은 Sustainion이었으며, N 원자의 존재 비율이

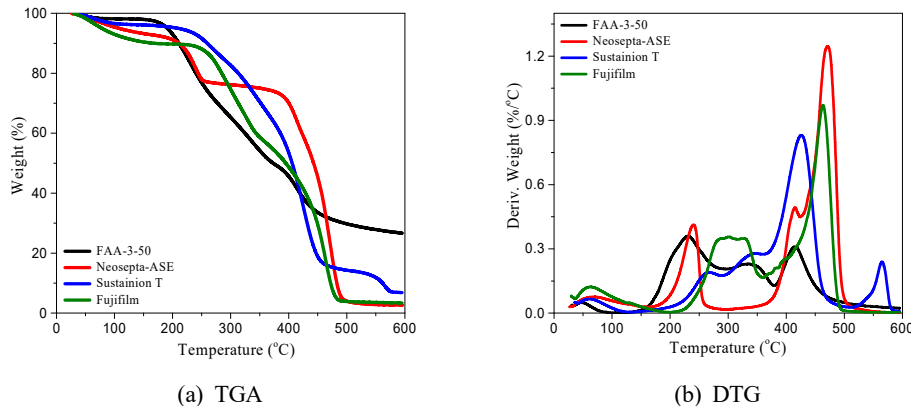


Fig. 6. Thermal properties of various commercial AEMs. (a) TGA and (b) DTG.

표면 26.64%, 단면 25.8%를 나타냈다. 다음으로 FAA-3-50이 표면 23.36%, 단면 17.5%를 나타내 다음으로 많은 N 원자의 분포를 나타냈다. Fujifilm의 경우 표면 15.08%, 단면 14.56%를 나타냈으며 ASE의 경우 표면 12.16%, 단면 11.1%로 4가지 상용막 중 가장 작은 N 원자의 분포를 나타냈다.

3.2. 열적 특성 및 기계적 특성 평가

음이온 교환막 수전해는 60~80°C에서 구동된다. 상용막의 열적 특성을 평가하기 위해서 열중량분석기를 이용했다. Fig 6(a)의 TGA, (b)의 DTG 커브를 분석하여 상용막을 이루고 있는 고분자의 분해온도를 분석했다. Fig 6(b)에서 100°C이하에서의 무게 감소를 확인할 수 있는데 이는 상용막이 포함하고 있는 수분이 제거되면서 나타나는 무게 감소라고 판단된다. 4가지 상용막 모두 200°C에서의 분해가 시작되는 것을 DTG 커브를 통하여 확인할 수 있었다. 200°C 부근에서의 분해는 상용막의 음이온 작용기로서 상용되는 4차 암모늄과 이미다졸륨 작용기의 분해가 시작되는 지점이라 판단된다 [46-48]. FAA-3-50는 작용기 분해 이후 300°C에서 추가적인 물질 분해를 확인하였고, 이는 고분자 주쇄의 분해가 300°C 이후 시작되는 것을 확인하였다. ASE는 150°C 전후에서의 무게 감소를 확인할 수 있는데, 이는 강화제로 사용되는 polyethylene (t_m : 137°C)과 polypropylene (t_m : 160°C)의 분해에 의한 무게 감소라고 판단된다. 작용기 분해 이후, 350°C 이후에서 고분자 주쇄의 분해가 시작됨을 확인할 수 있었다. Sustainion은 작용기 분해 이후 300°C, 350°C에서의 추가적인 물질 분해가 되는 것을 확인했다. 300°C에서 강화제로 이용

된 PTFE (t_m : 327°C)의 분해가 시작되고, 마지막으로 350°C 이후에 고분자 주쇄의 분해가 시작되는 것을 확인하였다. Fujifilm은 100°C 이후에서 질량감소가 있는데 이는 막이 함유하고 있는 잔류 수분 이외에 강화제로 이용된 polyolefin계 섬유의 분해로 인한 것 판단된다. 작용기의 분해 이후 300°C 구간에서 고분자 주쇄의 분해가 시작되는 것을 확인할 수 있었다. 열중량분석기를 이용한 열적 특성 평가를 진행하여 음이온 교환막 수전해의 구동온도인 60°C, 70°C, 80°C에서 상용막의 열적 안정성을 확인했다.

음이온 교환막 수전해는 1~30 bar의 환경에서 구동된다. 상용막의 인장강도를 측정하여 음이온 교환막 수전해의 구동환경에 적합하지 확인하였다. 건조된 상용막을 ASTM D 638 5 규격으로 시편을 제작해 5 mm/min의 속도로 측정하였으며, 결과값의 재현성을 확인하기 위하여 상용막 별로 5개의 시편을 제작하여 측정했다. Fig. 7은 건조된 상용막의 인장강도를 나타내고, Fig. 8은 100% 가습 조건에서의 상용막의 인장강도를 나타낸다. Fig. 7에서 FAA-3-50가 최대 54.7 MPa로 4가지 상용막 중에서 가장 우수한 인장강도를 나타내는 것을 확인했으며 FAA-3-50는 평균 51.0 MPa의 인장강도를 나타냈다. ASE와 Fujifilm의 경우 각각 최대 인장강도 35.6 MPa, 27.1 MPa를 나타냈으며, 평균 30.7 MPa, 23.9 MPa의 값을 나타냈다. ASE의 경우 Fig. 7(b)에서 확인할 수 있듯이 다른 상용막들과 다르게 최대 369.75%의 높은 변형율을 나타냈다. Sustainion의 경우 최대 4.5 MPa의 인장강도를 나타냈으며, 평균 3.4 MPa의 인장강도로 다른 상용막들에 비해 낮은 인장강도를 나타내는 것을 Fig. 7(c)를 통해 확인했다. Sustainion의 경우

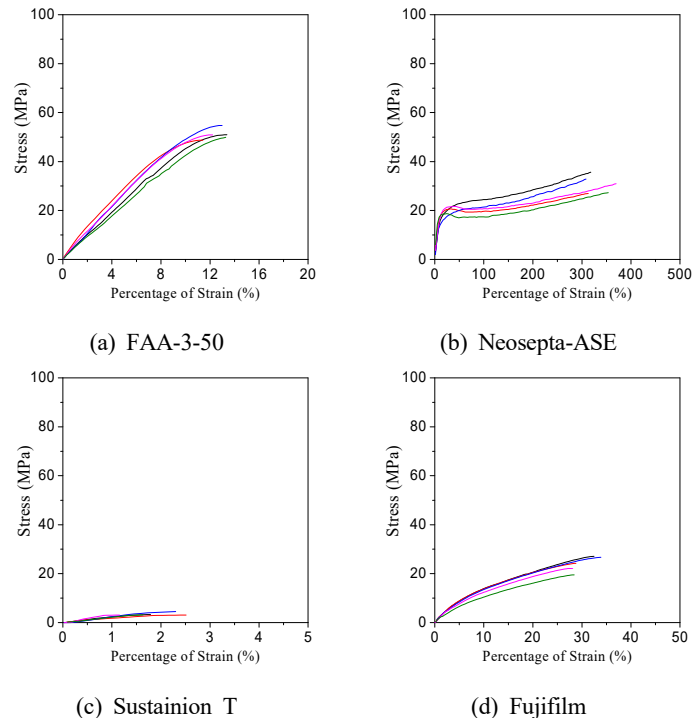


Fig. 7. Mechanical properties of various commercial AEMs. (a) FAA-3-50, (b) Neosepta-ASE, (c) Sustainion grade T and (d) Fujifilm.

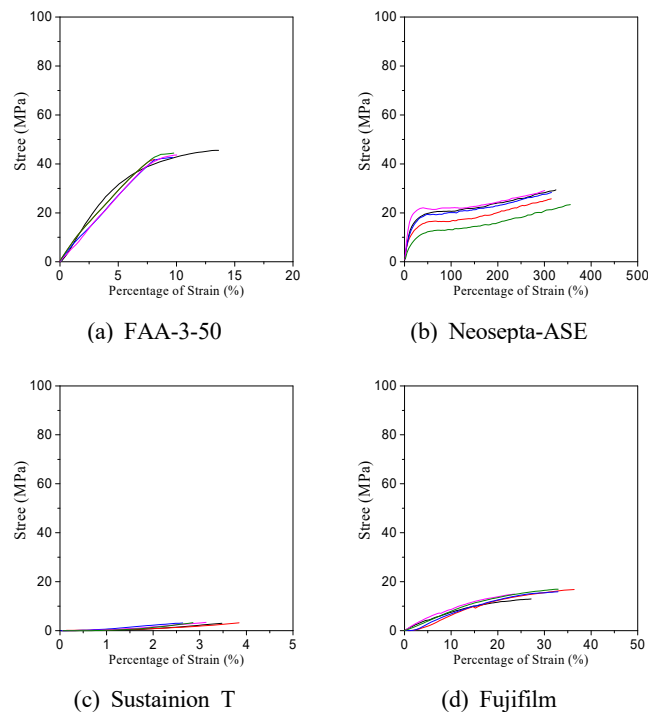


Fig. 8. Mechanical properties of various commercial AEMs under humidification conditions. (a) FAA-3-50, (b) Neosepta-ASE, (c) Sustainion grade T and (d) Fujifilm.

Table 2. Physical Properties of Commercial AEM Membranes; IEC, Swelling Ratio and Water Uptake

Membrane	IEC (meq/g)	Swelling ratio (%)		Water Uptake (%)
		Δl	Δt	
FAA-3-50	2.24 ± 0.25	4.66	13.85	51.72
Neosepta-ASE	2.57 ± 0.07	4.86	8.15	38.06
Sustainion grade T	4.56 ± 0.03	1.54	41.50	72.55
Fujifilm type 10	2.76 ± 0.12	5.31	11.59	41.12

고분자의 주쇄가 polystyrene으로 이루어져 있어 건조 상태에서의 기계적 물성이 우수하지 못해 쉽게 깨지는 성질을 가지고 있다. 그렇기 때문에 인장강도 시험을 진행했을 때 다른 상용막들에 비해 인장강도가 낮게 측정되었다. 4가지 상용막 모두 3 MPa 이상의 인장강도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 수전해의 경우 가습조건에서 구동되기 때문에 가습조건에서의 인장강도를 측정하였다. 인장강도 측정 결과 Fig. 8에서 FAA-3-50이 최대 45.6 MPa로 가습조건에서도 가장 높은 인장강도 값을 나타냈으며 평균 43.6 MPa의 인장강도를 나타냈다. ASE와 Fujifilm은 각각 최대 인장강도 29.4 MPa, 17 MPa를 나타냈으며 평균 27.2 MPa, 15.5 MPa의 인장강도를 나타냈다. Sustainion의 경우 평균 3.19 MPa로 가장 낮은 인장강도를 나타냈다. 가습조건에서의 인장강도 측정 시 건조 상태의 상용막의 인장강도보다 낮은 값을 나타냈다. 이는 시편의 가습조건으로 인해 팽윤과 수분함수로 인한 감소라 판단된다[49]. 그러나, 건조된 상용막과 가습조건에서의 상용막의 인장강도 측정을 통해 4가지 상용막 모두 3 MPa 이상의 인장강도를 나타냈다. 이는 음이온 교환막 수전해의 구동 압력을 충족할 수 있는 기계적 강도를 가진다고 판단할 수 있다.

3.3. 이온교환용량, 팽윤도, 수분함수율

상용막의 수산화이온의 교환능력을 평가하기 위해 산-염기 적정법을 이용하여 각각의 막의 이온교환용량 (Ion exchange capacity, IEC)를 측정하였고, 1M KOH에서의 팽윤도와 수분함수율을 측정하여 Table 2에 나타냈다. 수분함수율은 막 내부에서의 이온교환에 영향을 끼친다. 수분함수율이 높을 경우 막 내부에서의 이온의 확산 속도가 빨라져 이온교환능력을 향상시켜준다. 하지만 수분함수율이 너무 높아지게 되면, 막의 치수안정성이 감소하게 되어 기계적강도의 저하의 원인

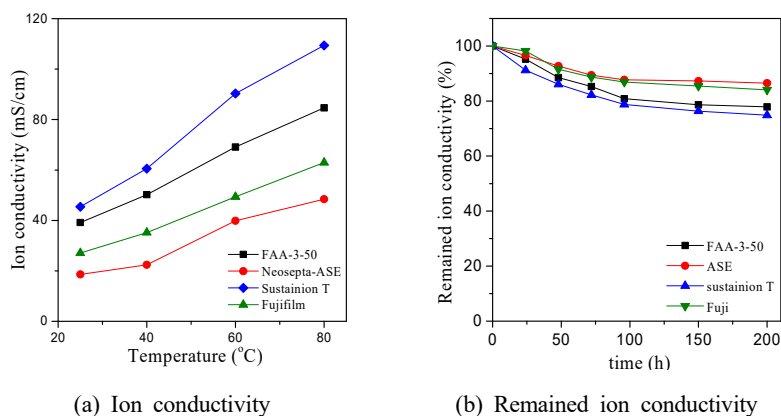
이 된다[50,51]. 산-염기 적정법을 통해 측정된 이온교환용량은 Sustainion이 4.56 meq/g으로 가장 높은 이온교환용량을 나타냈다. 이는 Sustainion가 포함하고 작용기가 수산화이온을 다른 상용막보다 쉽게 교환할 수 있다는 것을 나타낸다. 다음으로는 Fujifilm이 2.76 meq/g, ASE가 2.57 meq/g, FAA-3-50이 2.24 meq/g으로 4가지 상용막 중 가장 낮은 이온교환용량을 나타냈다. 4가지 상용막 중 가장 높은 이온교환용량 값을 가진 Sustainion은 길이의 변화는 크게 없었지만 두께와 수분함수율의 경우 각각 41.5%, 72.5%로 다른 상용막보다 높은 값을 나타냈다. 이는 높은 수분흡수율로 인한 두께 증가가 발생하고 막 내부에서의 수산화이온의 양이 증가하여 다른 상용막들보다 높은 이온교환용량의 값을 나타낸다고 판단된다. Fujifilm은 41.12%의 수분함수율과 11.59%의 두께 변화를 보였으며, ASE는 38.06%의 수분함수율과 8.15%의 두께변화를 보였다. ASE의 경우 다른 상용막들과 비교했을 때 가장 낮은 수분함수율과 두께변화를 보였다. FAA-3-50은 2.24 meq/g으로 다른 상용막보다 상대적으로 낮은 이온교환용량을 나타냈다. 하지만 수분함수율이 51.72%로 다른 상용막들보다 높은 것을 확인했다. 이로 인하여 두께에 대한 팽윤도가 다른 상용막들에 비해 13.85%로 높았다. ASE와 Fujifilm과 비교하였을 때 FAA-3-50의 경우 높은 수분함수율을 보이기 때문에 다른 상용막들보다 더 큰 팽윤도가 나타난다고 판단된다.

3.4. 이온전도도, 내알칼리성

음이온 교환막에서 수산화이온의 전도성에 따라 성능이 결정된다. 상용막에 대한 이온전도도를 온도를 다르게 하여 25°C, 40°C, 60°C, 80°C의 측정하였고, 전하를 주었을 때 발생하는 막의 전하와 두께를 이용하였다. 음이온 교환막 수전해의 경우 KOH, NaOH와 같은 알칼리 환경에서 구동되기 때문에 상온에서 1M KOH

Table 3. Alkaline Stability of Commercial AEM Membranes with Ion Conductivity and Thickness Changes

Membrane	Ion conductivity (mS/cm)				Thickness (μm)		Swelling ratio Δt (%)	200h Remained ion conductivity (%)
	25°C	40°C	60°C	80°C	dry	200 h		
FAA-3-50	39.2	50.2	69.1	84.7	49	81	65.3	77.9
Neosepta-ASE	18.6	22.4	39.8	48.5	140	159	13.6	86.5
Sustainion grade T	45.4	60.5	90.3	109.4	52	91	75	74.9
Fujifilm type 10	27.1	35.2	49.4	62.9	126	157	24.6	84.1

**Fig. 9.** Ion conductivity and alkaline stability of various commercial AEMs. (a) ion conductivity at different temperatures and (b) remained ion conductivity for 200 h at 80°C.

에 상용막들을 넣어두고, 200시간까지의 80°C에서의 이온전도도의 변화를 측정하여 관찰하였다. 온도에 따른 이온전도도, 막의 두께변화와 200시간 이후의 이온전도도 변화의 결과는 Table 3과 Fig. 9에 나타냈다. Table 3과 Fig. 9(a)에서 볼 수 있듯이 이온전도도는 온도가 증가함에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이온전도도의 경우 Sustainion이 80°C에서 가장 높은 109.4 mS/cm의 값을 나타냈고 FAA-3-50, Fujifilm, ASE의 순으로 84.65 mS/cm, 62.93 mS/cm와 48.45 mS/cm의 이온전도도를 나타냈다. 이러한 이유로는 이전의 EDX mapping 데이터에서 볼 수 있듯이 Sustainion의 막이 4가지 상용막 중 가장 많은 이온교환기를 가지고 있으며, water uptake 값이 가장 높다. 이는 물을 흡수하여 온도가 증가함에 따라 수산화이온의 수송을 촉진하기 때문에 전도도가 높아지며, 온도가 높아짐에 따라 고분자 내의 공간이 증가하여 높은 이온 전도 채널이 형성되기 때문이다[52,53].

내알칼리성 테스트를 진행했을 때, Fig. 9에서 200시간 이후의 이온전도도 변화는 ASE가 86.52%로 4가지 상용막 중 가장 높은 내알칼리성을 보였다. 하지만

Sustainion의 경우 74.86%로 낮은 내알칼리성을 보였다. ASE의 경우 200시간 이후에도 측정된 저항값과 두께의 변화가 4가지 상용막 중 가장 작아 비교적 적은 이온전도도 감소를 나타냈다. Sustainion의 경우 측정된 저항값이 증가하였고 200시간 이후의 두께가 91 μm 로 75%의 두께변화를 보였다. 그렇기 때문에 200시간 이후의 이온전도도의 감소율이 커 낮은 내알칼리성을 나타냈다고 판단된다. FAA-3-50 또한 200시간 이후 측정된 저항값이 증가하였고, 또한 200시간 이후에 65.3%의 두께 변화를 나타내 상대적으로 낮은 내알칼리성을 보이는 것을 확인했다.

3.5. 수전해 single cell test

상용막의 음이온 교환막 수전해에서의 성능을 확인하기 위하여 수전해 single cell test를 진행하였다. 4가지 상용막의 막-전극 접합체를 제조하였으며, 1M KOH를 feed로 이용하였다. 60°C, 70°C, 80°C에서 1.35 V부터 2 V까지 10초당 0.01 V를 상승시키며 전류변화에 따른 전류밀도를 측정했다. 상용막의 온도, 조건에 따라 20 cycle을 측정하여 성능변화를 관찰하였고 수전해 성

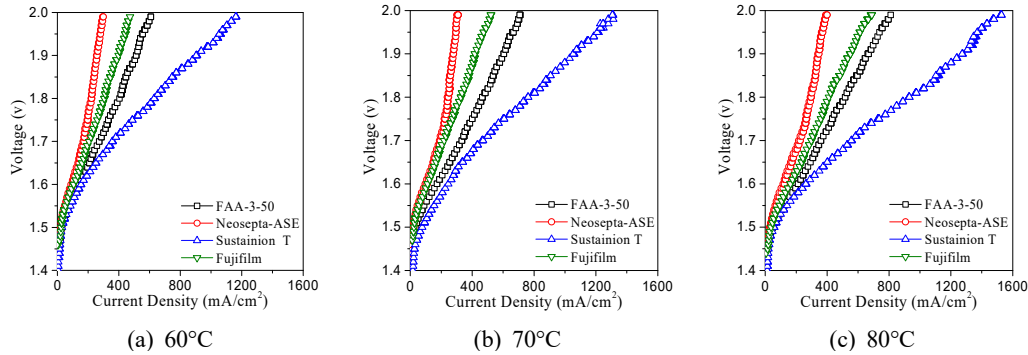


Fig. 10. Water electrolysis cell performance of various commercial AEMs with different temperatures. (a) 60°C, (b) 70°C and (c) 80°C.

Table 4. Anion Exchange Membrane Electrolysis Cell Performance of Commercial AEM Membranes

Membrane	Current Density (mA/cm ²) at 1.8 V		
	60°C	70°C	80°C
FAA-3-50	404	469	517
Neosepta-ASE	224	248	298
Sustainion grade T	634	760	932
Fujifilm type 10	308	330	412

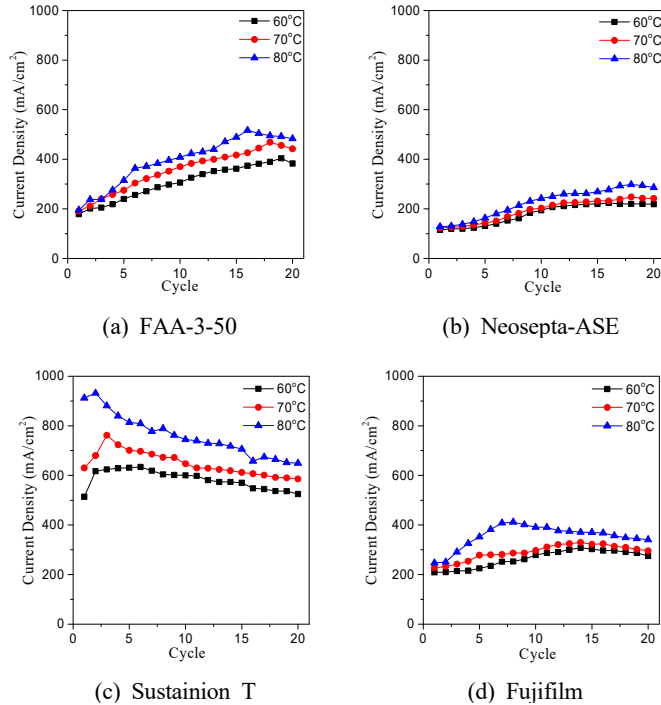


Fig. 11. AEM water electrolysis cell cycle tests of various commercial AEMs at different temperatures. (a) FAA-3-50, (b) Neosepta-ASE, (c) Sustainion grade T and (d) Fujifilm.

능은 1.8 V에서의 전류밀도를 비교하였다. 온도에 따른 상용막의 수전해 cell test 데이터를 Fig. 10에 나타냈고,

1.8 V에서의 전류밀도는 Table 4에 나타났다. 20 cycle 동안의 1.8 V에서의 전류밀도를 Fig. 11에 나타냈다.

Table 4를 통해 온도가 증가함에 따라 1.8 V에서의 전류밀도가 증가함을 확인했다. Table 3에서 4가지 상용막 모두 80°C에서 가장 높은 이온전도도를 나타냈으며, Fig. 10, Table 4에서 온도가 증가할수록 전류밀도가 높아지는 것을 확인했다. 이를 통하여 온도가 증가할수록 수전해 성능이 향상되는 것을 확인했다. Fig. 10에서 4가지 상용막 중 Sustainion이 가장 우수한 수전해 성능을 나타냄을 확인했다. FAA-3-50, Fujifilm, ASE 순으로 성능을 나타냄을 확인했다. Table 4를 통해 80°C, 1.8 V에서 Sustainion은 932 mA/cm²으로 측정된 조건에서 가장 우수한 성능을 나타냈다. 다음으로는 FAA-3-50이 517 mA/cm², Fujifilm이 412 mA/cm²을 나타냈으며, ASE가 298 mA/cm²으로 가장 낮은 성능을 보였다. FAA-3-50 또한 ASE, Fujifilm의 비해 이온전도도가 높아 다른 막보다 80°C에서 더 좋은 성능을 보였다.

장기간 cell test로 20 cycle 측정을 진행했을 때, Fig 11에서 FAA-3-50, ASE와 Fujifilm은 80°C에서 각각 16 cycle, 18 cycle, 8 cycle에서 최고 성능을 나타냈다. 수전해 cell test 진행 시 최고 성능을 나타낸 다음 성능 감소를 확인했으며, 온도와 상관없이 최고 성능을 보인 다음 성능감소를 나타냈다. 20 cycle 측정결과 막 별로 최고 성능을 나타내는 cycle 횟수는 달랐지만 최고 성능을 나타낼 때까지 안정화가 필요하다고 판단했다. Sustainion의 경우 Fig. 11(c)에서 80°C 2 cycle에 가장 우수한 성능을 보였다. 이후 점점 전류밀도가 감소함을 확인할 수 있었으며, 온도가 증가할수록 성능의 감소폭이 큼을 확인할 수 있었다. 60°C, 70°C에서도 각각 2 cycle, 3 cycle에서 최고 성능을 보이고 성능이 감소함을 확인하였다. 따라서 Sustainion은 우수한 성능을 나타냈지만 다른 상용막과 비교하였을 때 높은 팽윤도와 약한 기계적 물성의 영향으로 장기 구동성이 떨어진다고 판단했다. Fig. 8과 Table 4를 바탕으로 상용막의 수전해 성능을 분석하였을 때 80°C에서 상용막들이 가장 좋은 성능을 나타냈고, sustainion과 FAA-3-50이 932 mA/cm², 517 mA/cm²의 우수한 성능을 나타냈다.

4. 결 론

본 연구에서는 음이온 교환막 수전해에 적용하기 위하여 FAA-3-50, Neosepta-ASE, Sustainion grade T,

Fujifilm type 10 4가지 상용막의 특성평가를 진행하였다. EDX를 이용하여 상용막의 작용기인 4차 암모늄기와 이미다졸기의 존재를 N mapping을 통하여 확인할 수 있었다. 음이온 교환막 수전해의 구동조건을 충족하는지 확인하기 위하여 인장 강도와 열분해 온도를 측정하였으며, 4가지 상용막 모두 3 MPa 이상, 200°C 이상에서의 작용기 분해를 나타내 음이온 교환막 수전해의 구동조건을 충족함을 확인하였다. 이온교환막의 성능을 확인하기 위하여 이온교환용량, 이온전도도를 측정하였으며 이온전도도는 온도가 상승함에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있었고 수분함수율이 높은 막이 높은 이온전도도를 가지는 것을 확인했다. 4가지 상용막 중에서 Sustainion이 80°C에서 109.38 mS/cm로 가장 우수한 이온전도도를 나타냈으며, FAA-3-50, Fujifilm, Neosepta-ASE 순으로 이온전도도를 나타냈다. 최종적으로 상용막의 수전해 cell test를 진행하였을 때, cell의 온도를 증가시킬수록 수전해 성능이 상승하는 것을 확인할 수 있었으며 이온전도도가 높은 막일수록 수전해 성능이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 20 cycle을 측정하여 상용막들의 최고 성능을 확인할 수 있었고 장기 구동성을 확인할 수 있었다. 80°C, 1.8 V에서 Sustainion이 932 mA/cm²으로 가장 우수한 성능을 보였으며, 다음으로 FAA-3-50이 517 mA/cm²의 성능을 나타냈다. Fujifilm과 Neosepta-ASE의 경우 각각 412 mA/cm², 298 mA/cm²의 상대적으로 낮은 성능을 나타냈다. Sustainion은 우수한 성능을 나타냈지만 다른 상용막과 비교하였을 때 높은 팽윤도와 약한 기계적 물성의 영향으로 장기 구동성이 떨어지는 것을 확인할 수 있었고 다른 3가지 상용막은 성능이 낮아도 장기 구동성은 우수함을 확인할 수 있었다. 4가지 상용막의 물리적, 전기화학적 특성평가와 수전해 cell test를 통하여 우수한 성능을 보인 Sustainion과 FAA-3-50의 경우 932 mA/cm², 517 mA/cm²의 전류밀도를 나타내 음이온 교환막 수전해에 적용가능성을 확인할 수 있었다.

감 사

이 연구는 2022년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(20015599) 그리고 이 논문은 2022년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임

(No.2020R1A6A03038697)

Reference

1. K. R. Paik and Y. S. Woo, "Changing climate in our lifetime: A review", *J. Korea Water Resour. Assoc.*, **51**, 1045-1056 (2018).
2. J. Michael, "High pressure for low emissions: How civil society created the Paris climate agreement", *Juncture*, **22**, 314-323 (2018).
3. S. H. Kim and C. S. Lee, "A Study on Consumers' Perception and Willingness to Pay for Fruits and Vegetables Using Renewable Energy", *Korean J. Org. Agric.*, **29**, 485-505 (2015).
4. N. L. Panwar, S. C. Kaushik, and S. Kothari, "Role of renewable energy sources in environmental protection: A review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **15**, 1513-1524 (2011).
5. S. H. Kang, S. J. Choi, and J. W. Kim, "Analysis of the world energy status and hydrogen energy technology R&D of foreign countries", *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, **18**, 216-223 (2007).
6. K. S. Shin, H. R. Choi, and H. C. Lee, "Topic model analysis of research trend on renewable energy", *Journal of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society*, **16**, 6411-6418 (2015).
7. J. H. Park, C. H. Kin, H. S. Cho, S. K. Kim, and W. C. Cho, "Techno-economic analysis of green hydrogen production system based on renewable energy sources", *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, **31**, 337-344 (2020).
8. B. H. Park, "Simulation of temperature behavior in hydrogen tank during refueling using cubic equations of state", *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, **30**, 385-394, (2019).
9. J. Daechun, "A study on safety policies for a transition to a hydrogen economy", *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, **25**, 161-172 (2014).
10. S. K. Ryi, J. Y. Han, C. H. Kim, H. K. Lim, and H. Y. Jung, "Technical trends of hydrogen production", *Clean Technol.*, **23**, 121-132 (2017).
11. O. S. Joo, "Hydrogen Production Technology", *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 688-696 (2011).
12. J. Y. Lee, Y. M. Yi, and S. H. Uhm, "Understanding underlying processes of water electrolysis", *Appl. Chem. Eng.*, **19**, 357-365 (2008).
13. Y. C. Bak and K. J. Cho, "Status for the technology of hydrogen production from natural gas", *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**, 344-351 (2005).
14. K. M. H. Ali, D. Rahman, N. Peter, H. Nawshad, M. Iain, and A. Rose, "A framework for assessing economics of blue hydrogen production from steam methane reforming using carbon capture storage & utilisation", *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**, 22685-22706 (2021).
15. M. Yu, K. Wang, and H. Vredenburg, "Insights into low-carbon hydrogen production methods: Green, blue and aqua hydrogen", *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**, 21261-21273 (2021).
16. W. S. Lee, Y. M. Kim, Y. J. Shin, J. H. Wang, Bryan Moon, H. J. Park, S. J. Chang, and O. K. Kwon, "Role of Blue Hydrogen for Developing National Hydrogen Supply Infrastructure", *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, **58**, 503-520 (2021).
17. H. E. Lee, D. T. Linh, W. K. Lee, and T. K. Kim, "Study on the Improvement of Electrochemical Performance by Controlling the Surface Characteristics of the Oxygen Electrode Porous Transport Layer for Proton Exchange Membrane Water Electrolysis", *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 332- 339 (2021).
18. J. Chi, and H. Yu, "Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production", *Chin. J. Catal.*, **39**, 390-394 (2018).
19. Forst & Sullivan., "Growth Opportunities in Green Hydrogen Production, Hydrogen Fuel Cells and Power-to-X-to-Power", *KEPCO Journal*, **6**, 381-387 (2020).
20. D. S. Kim, T. I. Yun, M. Y. Seo, H. I. Cho, Y. M. Lee, and S. Y. Nam, "Preparation of ion-exchange membranes for fuel cell based on cross-linked PVA/PSSA_MA/silica hybrid", *Desalination*,

- 200**, 634-635 (2006).
21. M. S. Kim, J. Y. Ha, Y. T. Kim, and J. S. Choi, "Technology Trends in Stainless Steel for Water Splitting Application", *J. Korean Electrochem. Soc.*, **24**, 13-27 (2021).
 22. E. Zoulias, E. Varkaraki, N. Lymberopoulos, Christodolou, N. Christodoulos, Karakgiorigis, and N. George, "A review on water electrolysis", *Tcst*, **4**, 41-71 (2004).
 23. S. H. Lee, S. W. Lee, S. J. Kim, and T. H. Shin, "Recent advances in high temperature electrolysis cells using LaGaO₃-based electrolyte", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **24**, 424-437 (2021).
 24. K. S. Im, T. Y. Son, H. N. Jeong, D. J. Kwon, and S. Y. Nam, "A research trend on diaphragm membranes alkaline water electrolysis system", *Membr. J.*, **31**, 133-144 (2021).
 25. S. M. Han, K. S. Im, H. N. Jeong, D. H. Kim, and S. Y. Nam, "Preparation and evaluation of hybrid porous membrane for the application of alkaline water electrolysis", *Membr. J.*, **31**, 443-455 (2021).
 26. D. J. Kim, H. Y. Hwang, S. B. Jung, and S. Y. Nam, "Sulfonated poly(arylene ether sulfone)/Laponite-SO₃H composite membrane for direct methanol fuel cell", *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 556-562 (2012).
 27. J. H. Lee, W. C. Cho, and C. H. Kim, "Research trend and prospect of membranes for water electrolysis", *KIC News*, **24**, 1-21 (2021).
 28. 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).
 29. J. H. Jeong, E. K. Shin, J. J. Jeong, I. C. Na, C. H. Chu, and K. P. Park, "Degradation of electrode and membrane in proton exchange membrane fuel cell after water electrolysis", *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**, 695-700 (2014).
 30. K. S. Im, T. Y. Son, K. H. Kim, J. F. Kim, and S. Y. Nam, "Research and development trend of electrolyte membrane applicable to water electrolysis system", *J. Ind. Eng. Chem.*, **30**, 389-398 (2019).
 31. C. H. Park, T. H. Kim, D. J. Kim, and S. Y. Nam, "Molecular dynamics simulation of the functional group effect in hydrocarbon anionic exchange membranes", *Iny. J. Hydrog. Energy*, **42**, 20895-20903 (2017).
 32. L. Zeng, T. S. Zhao, L. Wei, H. R. Jiang, and M. C. Wu, "Anion exchange membranes for aqueous acid-based redox flow batteries: Current status and challenges", *Applied Energy*, **233**, 622-643 (2019).
 33. 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).
 34. L. Zhu, J. Pan, Y. Wang, J. Han, L. Zhuang, and M. A. Hickner, "Multication side chain anion exchange membranes", *Macromolecules*, **49**, 815-824, (2016).
 35. J. H. Lee, "Research Trend of anion exchange membranes for Water Electrolysis", *News & Information for Chemical Engineers*, **40**, 498-506 (2022).
 36. D. J. Kim, C. H. Park, and S. Y. Nam, "Characterization of a soluble poly(ether ether ketone) anion exchange membrane for fuel cell application", *Int. J. Hydrog. Energy*, **41**, 7649-7658 (2016).
 37. T. Y. Son, T. H. Kim, H. J. Kim, and S. Y. Nam, "Problems and Solutions of Anion Exchange Membranes for Anion Exchange Membrane Fuel Cell (AEMFC)", *Appl. Chem. Eng.*, **29**, 489-496 (2018).
 38. J. H. Lee and J. H. Ryu, "A Simulation Study of Renewable Power based Green Hydrogen Mobility Energy Supply Chain Systems", *Korean Chem. Eng. Res.*, **60**, 34-50 (2022).
 39. S. Y. Kim, H. G. Kwon, H. J. Lee, N. G. Jung, B. C. Bae, and D. W. Shin, "Electrochemical method for measurement of hydroxide ion conductivity and CO₂ poisoning behavior of anion exchange membrane", *J. Korean Electrochem. Soc.*,

- 25, 88-94 (2022).
40. Z. Zhao, Y. Li, D. Jin, and B. Van der Bruggen, "Modification of an anion exchange membrane based on rapid mussel-inspired deposition for improved antifouling performance", *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **615**, 126267 (2021).
 41. D. Henkensmeier, M. Najibah, C. Harms, J. Zitka, J. Hnat, and K. Bouzek, "Overview: State-of-the-art commercial membranes for anion exchange membrane water electrolysis", *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*, **18**, 024001 1-18 (2021).
 42. V. Sarapulova, I. Shkorkina, S. Mareev, N. Pismenskaya, N. Kononenko, C. Larchet, L. Dammak, and V. Nikonenko, "Transport characteristics of fujifilm ion-exchange membranes as compared to homogeneous membranes AMX and C MX and to heterogeneous membranes MK-40 and MA-41", *Membranes*, **9**, 84 (2019).
 43. J. H. Song, S. G. Yang, W. J. Kim, G. Y. Choi, and B. C. Moon, "Studies on element analysis of the original species, *Cryptotympana atrata* as a Cicadidae Periostracum and related species using scanning electron microscope/energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX)", *Korean Herb. Med. Inf.*, **7**, 181-188 (2019).
 44. R. R. R. Sulaiman, W. Y. Wong, and K. S. Loh, "Recent developments on transition metal-based electrocatalysts for application in anion exchange membrane water electrolysis", *Int. J. Energy Res.*, **46**, 2241-2276 (2022).
 45. V. Vijayakumar, T. Y. Son, H. J. Kim, and S. Y. Nam, "A facile approach to fabricate poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide) based anion exchange membranes with extended alkaline stability and ion conductivity for fuel cell applications", *J. Membr. Sci.*, **591**, 117314 (2019).
 46. 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. Hydrog. Energy*, **42**, 23759-23767 (2017).
 47. T. Y. Son, D. J. Kim, V. Vijayakumar, K. H. Kim, D. S. Kim, and S. Y. Nam, "Anion exchange membrane using poly (ether ether ketone) containing imidazolium for anion exchange membrane fuel cell (AEMFC)", *J. Ind. Eng. Chem.*, **89**, 175-182 (2020).
 48. S. H. Sung, T. S. Mayadevi, J. E. Chae, H. J. Kim, and T. H. Kim, "Effect of increasing hydrophilic-hydrophobic block length in quaternary ammonium-functionalized poly (ether sulfone) block copolymer for anion exchange membrane fuel cells", *J. Ind. Eng. Chem.*, **81**, 124-134 (2020).
 49. D. M. Chun and S. H. Ahn, "Change of Mechanical Properties of Injection-Molded Glass-Fiber-Reinforced Plastic(GFRP) According to Temperature and Water Absorption for Vehicle Weight Reduction", *Trans. Korean Soc. Mech. Eng.*, **37**, 2, 199-204 (2013).
 50. A. Z. Al Munsur, I. Hossain, S. Y. Nam, J. E. Chae, and T. H. Kim, "Hydrophobic-hydrophilic comb-type quaternary ammonium-functionalized SEBS copolymers for high performance anion exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **599**, 117829 (2020).
 51. D. J. Kim, C. H. Park, and S. Y. Nam, "Molecular Dynamics simulations of modified PEEK polymeric membrane for fuel cell application", *Int. J. Hydrog. Energy*, **41**, 7641-7648 (2016).
 52. Q. Duan, S. Ge, and C. Y. Wang, "Water uptake, ionic conductivity and swelling properties of anion-exchange membrane", *J. Power Source*, **243**, 773-778 (2013).
 53. S. J. Oh, "A Study on the Electrochemical Properties of SPEEK/PWA/Silica Composite Membranes", *Journal of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society*, **14**, 2529-2535 (2013).