

전바나듐계 레독스-흐름 전지용 Vinylbenzyl Chloride-*co*-Styrene-*co*-Hydroxyethyl Acrylate (VBC-*co*-St-*co*-HEA) 음이온교환막의 합성 및 특성

백영민 · 곽노석 · 황택성[†]

충남대학교 바이오응용화학과

(2011년 6월 1일 접수, 2011년 6월 25일 수정, 2011년 7월 28일 채택)

Synthesis and Characterization of Vinylbenzyl Chloride-*co*-Styrene-*co*-Hydroxyethyl Acrylate (VBC-*co*-St-*co*-HEA) Anion-Exchange Membrane for All-Vanadium Redox Flow Battery

Youngmin Baek, Noh-Seok Kwak, and Taek Sung Hwang[†]

Department of Applied Chemistry and Biological Engineering,

Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received June 1, 2011; Revised June 25, 2011; Accepted July 28, 2011)

초록: 본 연구에서는 전바나듐 레독스-흐름 전지용 음이온교환막의 제조를 위하여 vinylbenzyl chloride-*co*-styrene-*co*-hydroxyethyl acrylate (VBC-*co*-St-*co*-HEA) 공중합체를 합성하였으며, 아민화 및 가교 반응을 통하여 음이온교환막을 제조하였다. 구조확인을 위하여 FTIR, ¹H NMR, TGA, GPC 분석을 하였으며, 음이온교환막의 함수율, 이온교환용량, 전기저항, 이온전도도 및 전바나듐 레독스-흐름 전지의 효율을 측정하였다. 음이온교환막의 이온교환용량, 전기저항, 이온전도도는 각각 1.17 meq/g, 1.9 Ω · cm², 0.009 S/cm이었으며, 전바나듐 레독스-흐름 전지 효율 실험 결과 충·방전효율, 전압효율 및 에너지효율은 각각 99.5, 72.6, 72.1%이었다.

Abstract: In this study, we synthesized vinylbenzyl chloride-*co*-styrene-*co* hydroxyethyl acrylate (VBC-*co*-St-*co*-HEA) copolymer that can be applied to redox the flow battery process. The anion exchange membrane was prepared by the amination and crosslinking of VBC-*co*-St-*co*-HEA copolymer. The chemical structure and thermal properties of VBC-*co*-St-*co*-HEA copolymer and aminated VBC-*co*-St-*co*-HEA (AVSH) membrane were characterized by FTIR, ¹H NMR, TGA, and GPC analysis. The membrane properties such as ion exchange capacity (IEC), electrical resistance, ion conductivity and efficiency of all-vanadium redox flow battery were measured. The IEC value, electrical resistance, and ion conductivity were 1.17 meq/g, 1.9 Ω · cm², 0.009 S/cm, respectively. The charge-discharge efficiency, voltage efficiency and energy efficiency from all-vanadium redox flow battery test were 99.5, 72.6 and 72.1%, respectively.

Keywords: anion exchange membrane, water uptake, ion exchange capacity, electrical resistance, all-vanadium redox flow battery.

서 론

레독스-흐름 전지(redox flow battery, RFB)는 태양열, 풍력 및 조력 에너지와 같은 친환경적 에너지의 저장기술의 하나로써 세계적인 환경문제 및 에너지원의 확보 문제와 맞물려 관심이 증가되고 있다.^{1,2}

RFB는 전해액 중 활물질의 산화 환원반응에 의한 충방전 시스템으로 전해액의 화학적 에너지를 전기에너지 형태로 저장시키는 축전장치이다. 1973년 NASA에서 연구가 시작된 이래 1980년 M. Skyllas-Kazacos 등이 시스템을 제작 운전하였으며 이후 많은 연구자들에 의해 레독스 커

플, 전극소재 및 이온교환막의 개발 및 레독스-흐름 전지 내에서 성능시험에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.³⁻⁵

RFB는 레독스 커플에 따라 Cr/Cr, V/Sn, V/Fe, 및 V/V 등과 같은 종류가 있다. 그 중 전 바나듐 레독스-흐름 전지(All-vanadium redox flow battery, VRB)는 긴 수명, 빠른 반응시간, 높은 충방전 효율로 많은 관심을 받고 있다.⁶⁻⁸

이온교환막은 VRB의 핵심 소재로 전지의 수명 및 가격 결정에 중요한 역할을 하며 전해질로 전이금속 포함 강산성 물질을 사용하고 있어 선택투과성은 물론 내산성, 내산화성이 우수해야 하고 전기저항 및 확산계수가 작고, 내화학성 및 기계적 물성이 우수하고 제조 가격이 저렴해야 한다. 현재 VRB에 적용하는 이온교환막은 Daramic, Selemion사의 CMV

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

막, Selemion사 AMV 막 그리고 Dufone사의 Nafion 등이 있다. 그러나 Daramic, Selemion사의 CMV 막과 Selemion사 AMV 막은 VRB에서 내구성이 낮으며, Dufone사의 Nafion 막은 바나듐 이온 투과에 의한 에너지 효율이 낮은 단점이 있다.⁹⁻¹³

따라서 본 연구에서는 이들의 단점을 개선한 VRB의 핵심소재로 사용되는 이온교환막을 제조하기 위하여 클로로메틸화 반응없이 이민화 반응이 가능하여 이온교환능력을 부여하기가 용이하며 화학적으로 안정한 방향족기를 가지고 있는 4-vinylbenzyl chloride와 방향족기를 가지고 있어 화학적으로 안정하며 치수안정성을 부여해주는 styrene 그리고 가교 반응이 가능하며 유연성을 제공하는 2-hydroxyethyl acrylate를 자유라디칼 중합을 통하여 합성하였다. 합성된 vinylbenzyl chloride-co-styrene-co-hydroxyethyl acrylate 공중합체의 이온교환능력을 부여하기 위하여 trimethylamine을 사용하여 이민화 반응을 진행하였으며, glutaric dialdehyde를 가교제로 사용하여 캐스팅 방법으로 음이온교환막을 제조하였다. Vinylbenzyl chloride-co-styrene-co-hydroxyethyl acrylate 공중합체의 구조확인을 위하여 FTIR, ¹H NMR 스펙트럼을 분석하였으며 GPC 및 TGA 분석을 통하여 분자량 및 열안정성을 측정하였다. 제조한 음이온교환막의 함수율, 이온교환용량, 전기저항 및 전기전도도를 측정하였으며 Selemion사의 상용화된 AMV 음이온교환막과 비교하였다. 또한 전 바나듐 레독스 전지 효율 실험 및 내구성 실험을 실시하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서는 중합 단량체로 Aldrich chemicals사의 순도 99%인 4-vinylbenzyl chloride (VBC), styrene (St), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA)를 사용하였으며, 중합 개시제로 Junsei chemical사의 순도 98%인 α,α' -azobis(isobutyronitrile) (AIBN)을 사용하였다. 또한 이민화제로 Aldrich chemical사의 trimethylamine (45 wt% in H₂O, TMA)를 사용하였으며, 가교제로는 Aldrich chemical사의 glutaric dialdehyde (50 wt% in H₂O, GA)를 사용하였다. 용매인 toluene (99%), *N,N*-dimethylformamide (99%, DMF)는 Samchun Chemical사의 시약을 정제 없이 사용하였다.

실험방법.

공중합체의 합성: VBC-co-St-co-HEA 공중합체를 합성하기 위하여 교반기, 냉각기, 질소 주입구, 시료 주입구 장치가 부착된 1 L 4구 플라스크 반응기에 용매인 톨루엔과 4-vinylbenzyl chloride, styrene, 2-hydroxyethyl acrylate 단량체를 넣고 Table 1과 같은 반응조건에서 Figure 1과 같은 반응 메커니즘에 따라 중합 반응을 진행하였다. 중합 반응은 질소분위기 70 °C에서 36시간 동안 반응하였고, 합성물을 증류수로 후처리 후 25 °C 진공오븐에서 12시간 건조시켜 공중합체를 합성하

Table 1. Synthesis Conditions of VBC-co-St-co-HEA Copolymer

Code No.	Weight ratio			AIBN (wt%)	Toluene (wt%)	Reaction time (hr)	Reaction temperature (°C)
	VBC	St	HEA				
VSH-1	2.5	4.5	2.5	1	40	36	70
VSH-2	3.0	4.5	2.5	1	40	36	70
VSH-3	3.5	4.5	2.5	1	40	36	70

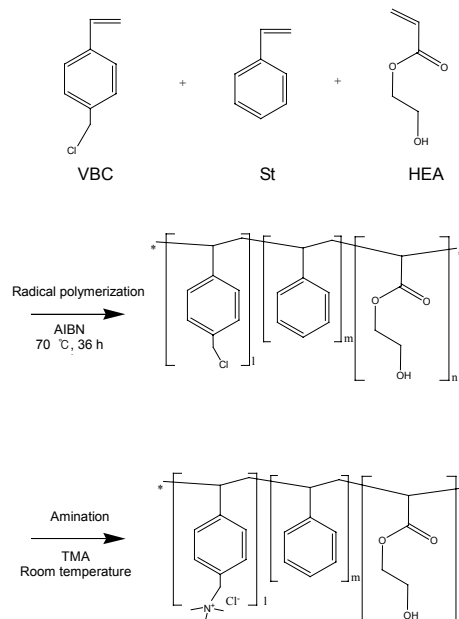


Figure 1. Synthetic mechanism of VBC-co-St-co-HEA copolymer.

였다.

아민화 반응: VBC-co-St-co-HEA 공중합체에 4차 아민기를 도입한 aminated VBC-co-St-co-HEA를 합성하기 위하여 아민화 반응을 진행하였다. 아민화 반응을 위하여 VBC-co-St-co-HEA 공중합체를 DMF에 50 wt%로 용해 후 trimethylamine의 함량을 VBC-co-St-co-HEA 공중합체의 1.5몰 비로 하여 상온에서 3시간 동안 아민화 반응을 진행하였다.

음이온교환막의 제조: 음이온교환막을 제조하기 위하여 aminated VBC-co-St-co-HEA 용액에 가교제인 glutaric dialdehyde (GA)와 촉매인 hydrochloric acid를 혼합하여 균일한 용액을 제조하였다. Glutaric dialdehyde (GA)의 함량은 aminated VBC-co-St-co-HEA의 각 0, 3, 6, 9, 12 wt%를 첨가하였으며, hydrochloric acid는 aminated VBC-co-St-co-HEA의 0.5 wt%를 첨가하였다. 제조한 용액을 doctor blade를 이용하여 두께(150 μm)를 조절하고 캐스팅 방법으로 막을 제조한 후, 80 °C 진공오븐에서 7시간 건조하여 aminated VBC-co-St-co-HEA (AVSH) 음이온교환막을 제조하였다. 제조된 AVSH 이온교환막을 1 M KOH 용액에 24시간 동안 함침시켜 OH⁻ form 음이온교환막을 제조하였다. AVSH 음이온교환막의 가교 반응 조건은 Table 2와 같으며, 가교 메커니즘은 Figure 2에 나타내었다.

분자량 측정: VBC-co-St-co-HEA 공중합체의 분자량을 측정 을 위해서 gel permeation chromatography (GPC) 분석을 실시하였다. GPC 분석을 위하여 Agilent 1100 series를 이용하였으며 분자량 및 분자량 분포의 측정을 위하여 tetrahydrofuran (THF)를 용매로 사용하였다. GPC 분석 시 컬럼은 PLgel Mixed Bed의 5 μm Mixed-C 컬럼을 사용하였다.

구조확인: VBC-co-St-co-HEA 공중합체와 AVSH 음이온교환막의 합성 유무를 확인하기 위하여 FTIR, ¹H NMR 스펙트럼을 분석하였다. FTIR 스펙트럼 분석은 Shimadzu FTIR spectrometer을 이용하여 ATR 방법에 의해 4000~600 cm⁻¹ 범위에서 scan number 20,

Table 2. Crosslinking Conditions of Aminated VBC-co-St-co-HEA Membrane

Code No.	Glutaric dialdehyde (wt%)	Hydrochloric acid (wt%)	Reaction time (hr)	Reaction temperature (°C)
AVSH-1	0, 3, 6, 9, 12	0.5	7	80
AVSH-2	0, 3, 6, 9, 12	0.5	7	80
AVSH-3	0, 3, 6, 9, 12	0.5	7	80

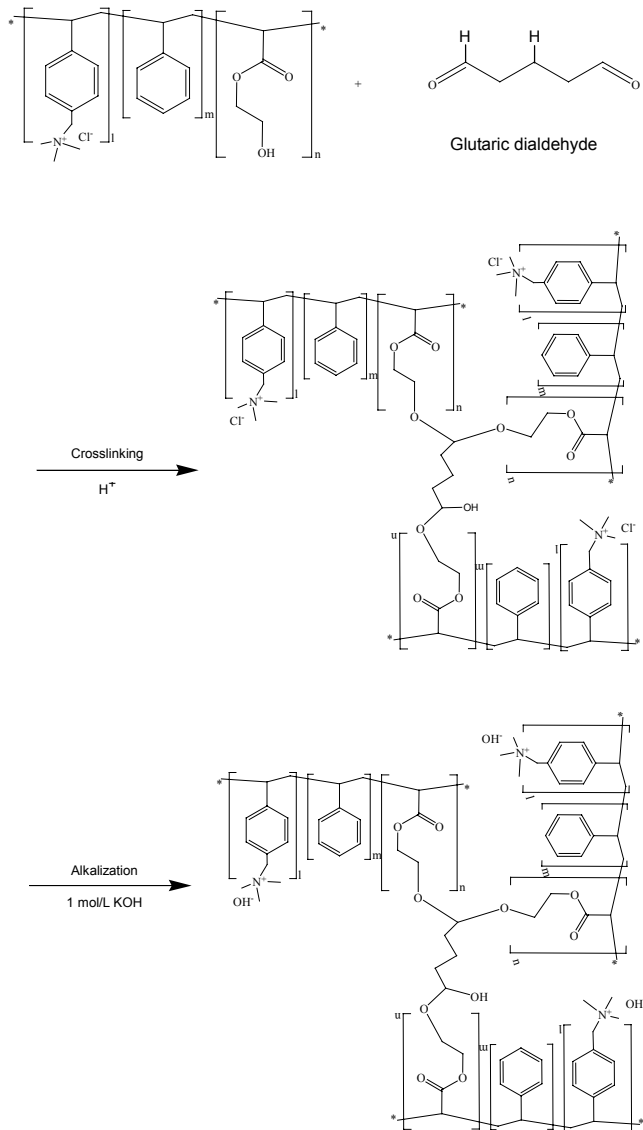


Figure 2. Crosslinking mechanism of aminated VBC-co-St-co-HEA.

resolution 4 cm⁻¹로 분석하였다. 또한 ¹H NMR 스펙트럼은 JEOL Ltd.사의 FT NMR spectrometer (JNM-AL400)를 이용하여 TMS와 DMSO를 각각 표준 물질과, 용매로 사용하여 스펙트럼 분석을 하였다.

열분석: VBC-co-St-co-HEA 공중합체, AVSH 음이온교환

막의 열 안정성을 알아보기 위하여 TA Instrument사의 Q500 열중량 분석기(TGA)를 이용하여 질소 분위기하에서 승온 속도 10 °C/min, 측정온도 범위 0~600 °C로 하여 열분석하였다.

흡수율 측정: AVSH 음이온교환막의 흡수율 측정을 위하여 3 cm × 3 cm로 절단한 건조된 이온교환막의 무게를 측정하고, 이들을 증류수에 24시간 동안 침적시켜 충분히 팽윤시킨 후 이온교환막 표면의 수분을 제거하고 무게를 측정 후 식 (1)에 의해 음이온교환막의 흡수율을 측정하였다.¹⁴

$$\text{Water Uptake (\%)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (1)$$

이온교환용량 측정: AVSH막의 이온교환용량을 측정하기 위하여 Mohr 적정법을 이용하여 시료를 NaCl용액에 침적시켜 제4급 암모늄기를 -N⁺(CH₃)₃Cl⁻ 형태로 완전히 치환시킨 후 다시 0.5 M Na₂CO₃ 용액에 침적시켜 N⁺(CH₃)₃CO₃⁻로 치환하고 이 용액에 5% 크롬산칼륨 용액을 1~2 방울 적기한 후 AgNO₃로 적갈색 침전이 일어날 때까지 적가하여 소모된 AgNO₃의 양을 구하여 식 (2)에 의해 음이온교환막의 이온교환용량을 계산하였다.^{15,16}

$$\text{IEC (meq/g)} = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \times C_{\text{AgNO}_3}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (2)$$

여기서, W_{dry}는 건조된 막의 무게, V_{AgNO₃}은 소모된 AgNO₃의 부피, C_{AgNO₃}은 적정에 사용된 AgNO₃ 용액의 농도이다.

막의 전기저항 측정: AVSH 이온교환막의 전기저항을 측정하기 위하여 HIOKI사의 Model 3522-50 LCR meter (Japan)를 이용하여 2-compartment cell에 24시간 동안 0.5 N NaCl 표준용액에 침적시킨 1.5 cm × 1.5 cm 크기의 음이온교환막을 고정된 후 0.5 N NaCl 전해액을 채운 후 막의 전기저항을 측정(R₁)하고 NaCl 전해질 용액의 저항을 측정(R₂)하여 식 (3)에 의해 음이온교환막의 전기저항 값을 구하였다.^{17,18}

$$ER(\Omega \cdot \text{cm}^2) = (R_1 - R_2) \cdot A \quad (3)$$

이온전도도 측정: AVSH 음이온교환막의 전기전도도를 측정하기 위하여 측정된 음이온교환막의 전기저항 값을 이용하여 식 (4)에 의해 전기전도도를 계산하였다.^{17,18}

$$\sigma(\text{S/cm}) = \frac{L}{ER \times A} \quad (4)$$

여기서, L은 막을 두께(cm)를 나타낸다. 또한 ER은 막의 전기저항(Ω)이고 A는 막의 유효면적(cm²)을 나타낸다.

막의 VRB 충방전 효율 시험: AVSH 음이온교환막의 VRB 효율 시험을 위해서 Figure 3과 같은 셀을 이용하여 Maccor사의 Maccor 4000을 이용하여 효율 측정을 실시하였다.¹⁹ 이온교환막의 반응이 일어나는 면적은 6 cm²이고 충방전을 시작할 때 2.0 mol/L V(IV) 용액 3 mL와 2.0 mol/L V(III) 용액 3 mL를 carbon felt에 주입하고 진공펌프를 이용하여 carbon felt에 남아있는 잔여 공기를 완전히 제거한 후에 실험을 진행하였다. 충방전 시 전압의 최고와 최저점을 각각 1.6 V와 0.8 V로 고정하였으며 전류밀도는 40 mA/cm²으로 하여 충·방전을

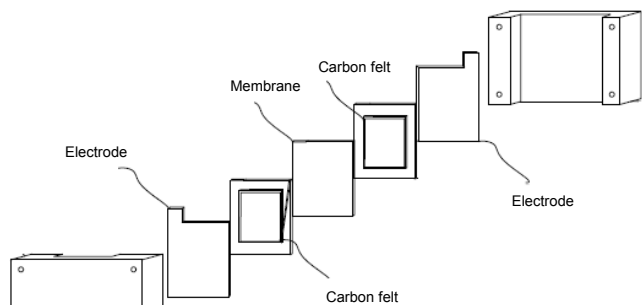


Figure 3. Cell diagram for measuring VRB efficiency.

100회 반복하여 AVSH 이온교환막의 방전효율과 에너지효율 및 전압 효율을 측정하였다.²⁰

내구성 시험: 바나뎡 용액에서 AVSH 음이온교환막의 내구성을 알아보기 위해 용해성 실험을 하였다. 먼저, AVSH 음이온교환막을 일정한 크기(5×5 cm)로 자른 후 진공오븐에서 24시간 동안 완전히 건조시킨 후에 각각 2.0 mol/L의 황산 용액에 용해되어 있는 2.0 mol/L의 V(III) 용액에 넣어 시간에 따른 무게 변화를 관찰하여 식 (5)에 의해 계산하였다.

$$\text{Durability (\%)} = \frac{W_2}{W_1} \times 100 \quad (5)$$

결과 및 토론

공중합체의 합성. 레독스 전지용 음이온교환막을 제조하기 위한 전구체로 4-vinylbenzyl chloride와 styrene 및 2-hydroxyethyl acrylate를 라디칼 중합하여 VBC-co-St-co-HEA 공중합체를 합성하였는데 그 결과가 Table 3에 나타나 있다. Table 3은 4-vinylbenzyl chloride의 함량을 변화시켜 합성한 공중합체의 수율 및 분자량 변화를 나타낸 것으로 VBC-co-St-co-HEA 공중합체의 수율은 주단량체인 4-vinylbenzyl chloride 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며 최대 수율은 81.4%이었다. 한편 VBC-co-St-co-HEA 공중합체의 분자량은 Figure 4에서 보는바와 같이 4-vinylbenzyl chloride 함량이 증가함에 따라 증가하였으며 최대 분자량은 $M_w=32000 \text{ g/mol}$ 이었는데 이는 4-vinylbenzyl chloride의 함량이 증가함에 따라 비닐기의 활성화 라디칼이 증가되어 스티렌의 비닐기와 생장반응이 진행되어 긴 사슬(long chain)이 형성되기 때문으로 사료되었다.

구조확인. VBC-co-St-co-HEA 공중합체의 구조를 확인하기 위해서 ¹H NMR 스펙트럼 분석을 한 결과로 Figure 5에서 보는 바와 같이 δ=6.86~7.20 ppm에서 4-vinylbenzyl chloride와 스티렌의 방향족 피크²¹ 및 δ=4.53~4.78 ppm에서 4-vinylbenzyl chloride의 CH₂-Cl 피크가^{21,22} 나타나고, δ=3.64 ppm에서 2-hydroxyethyl acrylate의 CH₂ 피크가^{23,24} 나타나는 것으로 보아 VBC-co-St-co-HEA 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 4-vinylbenzyl chloride의 몰비가 증가함에 따라 4-vinylbenzyl chloride의 특성피크인 CH₂Cl의 피크 intensity가 증가하는 경향을 나타내는 것으로 보아 VBC-co-St-co-HEA 공중합체가 몰비에 따라 합성이 되었음을 확인할 수 있었다.

Table 3. Characteristics of VBC-co-St-co-HEA Copolymer

Code	Feed ratio in copolymer			MW (g/mol)	PDI	Conversion (%)
	VBC	St	HEA			
VSH-1	32	55	13	2.6×10^4	3.4	81.4
VSH-2	47	34	19	2.9×10^4	3.1	80.2
VSH-3	51	29	20	3.1×10^4	2.9	78.6

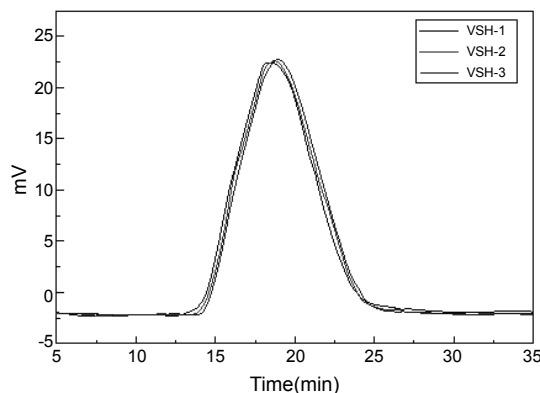


Figure 4. GPC curve of VBC-co-St-co-HEA copolymer.

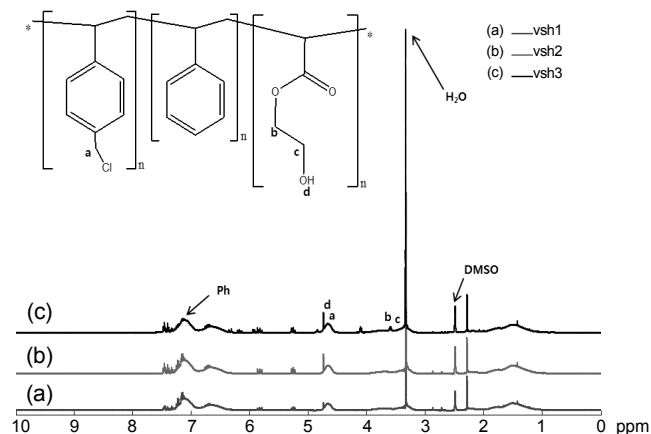


Figure 5. ¹H NMR spectra of VBC-co-St-co-HEA (VSH) copolymer.

한편 합성한 VBC-co-St-co-HEA 공중합체 및 AVSH 음이온교환막의 구조를 확인하기 위하여 FTIR 스펙트럼 분석을 하였는데 그 결과가 Figure 6에 나타나 있다. Figure 6(a)에서 보는 바와 같이 VBC-co-St-co-HEA 공중합체의 경우 3060 cm⁻¹에서 4-vinylbenzyl chloride와 스티렌의 방향족 C-H 신축진동 피크와²⁵ 2850 cm⁻¹ 부근에서 비닐기의 C-H 신축진동 피크가 나타나며 4-vinylbenzyl chloride의 C-Cl 특성피크가 800 cm⁻¹ 부근에서 나타나고,²⁵ 2-hydroxyethyl acrylate의 에스테르기(COO-) 특성피크가 1712 cm⁻¹ (C=O) 및 1435, 1058 cm⁻¹에서 C-O-C에 의한 피크가 나타나고, 3500 cm⁻¹ 부근에서 O-H 의한 특성피크가 나타나는 것으로 보아 VBC-co-St-co-HEA 공중합체가 합성되었음을 확인하였다. 한편 (b)는 공중합체에 아민기가 도입된 음이온교환막의 FTIR 스펙트럼으로 아민화가 진행됨에 따라 공중합체에서 나타나지 않던 -N(CH₃)₃

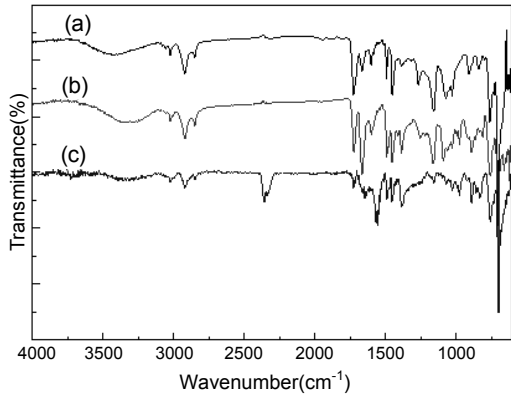


Figure 6. FTIR spectra: (a) VBC-co-St-co-HEA copolymer; (b) non-crosslinked AVSH; (c) crosslinked AVSH.

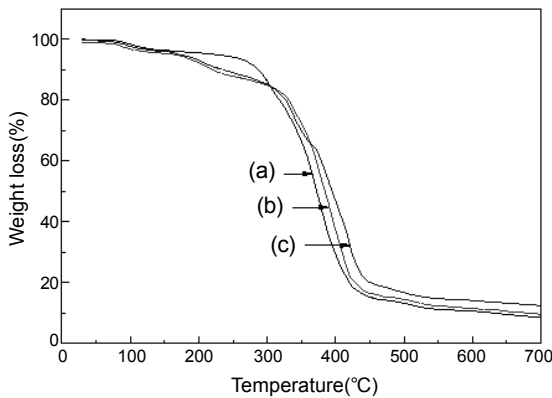


Figure 7. TGA curves of AVSH membrane before and after crosslinking: (a) VBC-co-St-co-HEA copolymer; (b) non-crosslinked AVSH; (c) crosslinked AVSH.

에 의한 980, 898, 그리고 812 cm^{-1} 에서 나타나고²⁶ 802 cm^{-1} 에서의 $\text{CH}_2\text{-Cl}$ 특성피크가 사라짐을 통하여 이민화 반응이 진행되었음을 확인할 수 있었다. 또한 (c)는 가교된 AVSH 음이온교환막의 FTIR 스펙트럼으로 (c)에서 보는바와 같이 가교 반응이 진행됨에 따라 3450 cm^{-1} 부근의 OH 피크 intensity가 감소하고 1435, 1058 cm^{-1} 에서 C-O-C에 의한 피크 intensity가 증가하는 것으로 보아 가교반응이 진행되었음을 확인할 수 있었다.

열분석. AVSH 이온교환막의 열안정성을 확인하기 위하여 TGA 분석을 하였는데 그 결과가 Figure 7에 나타나 있다. Figure 7(a)에서 보는 바와 같이 VBC-co-St-co-HEA 공중합체는 300 °C 부근에서 급격한 중량감소가 일어난 경향을 보였으며 AVSH 이온교환막은 (b)와 (c)에서 보는 바와 같이 190 °C 부근에서 $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 의 열분해가 일어나고 300 °C에서 급격한 중량감소가 일어남을 확인할 수 있었다. 또한 glutaric dialdehyde를 가교제로 사용하여 가교반응이 진행된 (c)는 가교제를 사용하지 않은 (b)보다 무게 감소가 보다 낮게 나타났는데 이는 가교에 의한 분자간 결합력의 증가로 분자결합력이 증가되어 열안정성이 약간 높아진 것으로 사료되었다.

함수율 측정. 함수율은 이온교환막의 이온선택성에 매우 중요한 인자이다. 따라서 본 연구에서도 제조한 AVSH 이온교환막의 함수율을 측정하였는데 그 결과가 Figure 8에 나타나 있다. Figure 8에서 보는 바와 같

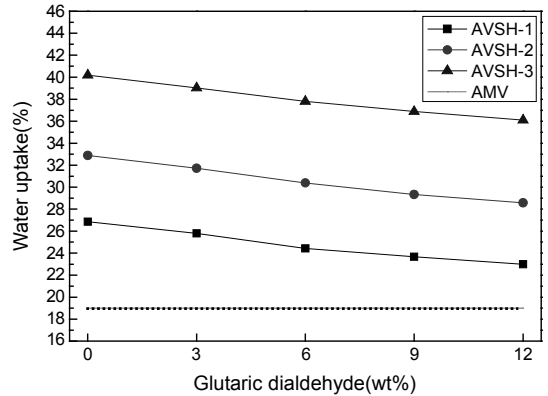


Figure 8. Water uptake of AVSH anion exchange membrane.

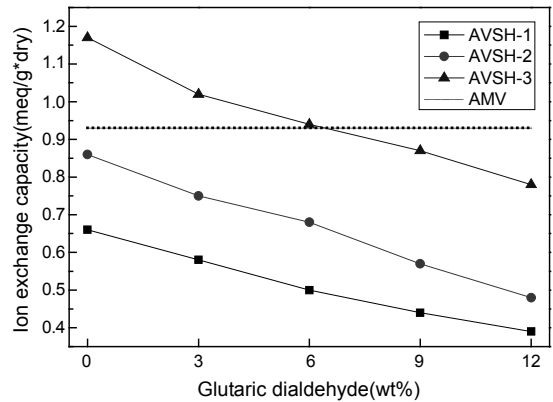


Figure 9. Ion exchange capacity of AVSH anion exchange membrane.

이 AVSH 이온교환막의 함수율은 4-vinylbenzyl chloride의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 가교제의 양이 증가할수록 낮아지는 경향을 보였다. 이는 4-vinylbenzyl chloride의 조성을 증가시키면 염화메틸기의 증가함에 따라 이민화 반응 시 4-vinylbenzyl chloride 내의 친수성기인 $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 의 도입량이 증가하기 때문으로 사료되며, 이온교환막이 가교됨에 따라 분자간의 이동도가 낮아져 분자운동이 낮아지기 때문으로 사료되었다. AVSH 이온교환막의 함수율은 각각 22.1~40.2%로 나타났으며 이들 값은 상용화막 AMV의 함수율보다 높게 나타났으나, 다른 연료전지용 poly(ether ether ketone)막,²⁷ poly(arylene ether ketone)막^{28,29} 또는 전기투석용 poly(vinylbenzyl ammonium chloride)막의³⁰ 논문과 비교해보았을 때 본 연구에서 제조한 음이온교환막의 함수율은 적합한 것으로 사료되었다.

이온교환용량 측정. Figure 9는 AVSH 이온교환막의 이온교환용량을 측정된 결과이다. Figure 9에서 보는 바와 같이 4-vinylbenzyl chloride의 조성이 증가할수록 이온교환용량은 증가하였으며 가교제의 양이 증가함에 따라 이온교환용량은 감소하는 경향을 보였고, 최대 이온교환용량은 1.17 meq/g로 상용화막 AMV의 이온교환용량인 0.93 meq/g 보다 높게 나타났으며, AVSH-3의 경우 가교제 glutaric dialdehyde가 6 wt% 이하 첨가된 막들은 AMV막 보다 우수한 성능을 나타내었다. 이렇게 4-vinylbenzyl chloride의 함량이 증가함에 따라 이온교환용량이 증가하는 이유는 4-vinylbenzyl chloride의 조성을 증가시키면 염화메틸기의 증가함에 따라 이민화 반응 시 4-vinylbenzyl

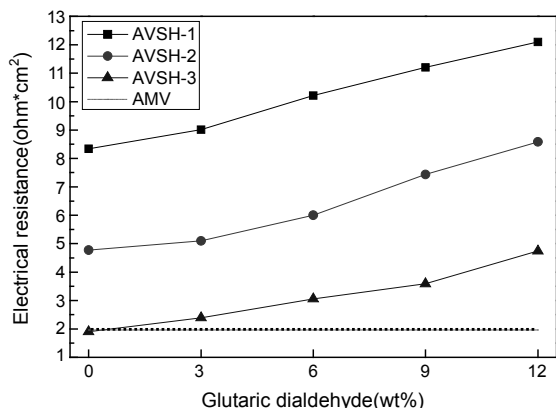


Figure 10. Electrical resistance of AVSH anion exchange membrane.

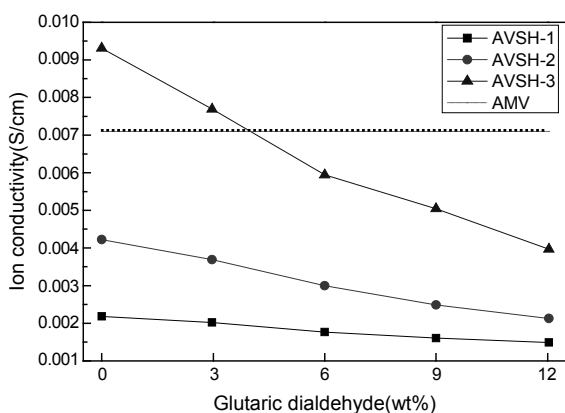


Figure 11. Ion conductivity of AVSH anion exchange membrane.

chloride 내의 이온교환능력을 부여해 주는 $-N(CH_3)_3$ 의 도입량이 증가하기 때문에 사료되며, 가교제의 함량이 증가함에 따라 이온교환용량이 낮아지는 이유는 가교로 인한 고분자 사슬의 이동도가 감소하여 이온의 이동이 자유롭지 않아 이온선택성이 낮아져 이온교환용량이 감소하는 것으로 사료되었다.

막의 전기저항 및 전기전도도 측정. 막의 전기저항은 이온교환막의 이온 선택성을 좌우하는 매우 중요한 변수이다. 따라서 본 연구에서도 제조한 음이온교환막의 전기저항을 측정하였는데 그 결과가 Figure 10에 나타나 있다. Figure 10에서 보는 바와 같이 4-vinylbenzyl chloride의 조성이 증가할수록 전기저항이 낮아지는 경향을 보였으며, 가교제의 함량이 증가할수록 전기저항의 값은 높아지는 경향을 보였다. 이는 4-vinylbenzyl chloride의 조성을 증가시키면 염화메틸기의 증가함에 따라 아민화 반응 시 4-vinylbenzyl chloride 내의 이온채널을 형성시키는 $-N(CH_3)_3$ 의 도입량이 증가하기 때문에 사료되며, 가교제의 함량이 증가함에 따라 이동도가 작아져 리간드 내 이온의 이동이 자유롭지 못하므로 사료되었으며 최적의 전기저항 값은 $1.9 \Omega \cdot cm^2$ 으로 나타내었다. 가교제가 0 wt% 첨가된 AVSH-3막은 상용화 막인 AMV의 전기저항과 비슷하게 나타났으며, 다른 조건의 막은 보다 높게 나타났다. 이는 막 제조 시 이온교환막의 두께가 상용화 막보다 $30 \mu m$ 더 두껍기 때문에 사료되었으며 전기저항을 낮추기 위해 4-vinylbenzyl chloride의 조성을 증가시키면 아민화 반응 시 4-vinyl-

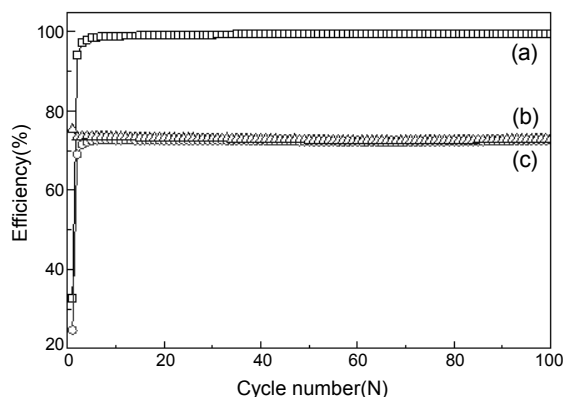


Figure 12. VRB efficiency for AVSH-3 (in 6 wt% glutaric dialdehyde) anion exchange membrane during cycling (current density: $40 mA/cm^2$): (a) charge-discharge efficiency; (b) voltage efficiency; (c) energy efficiency.

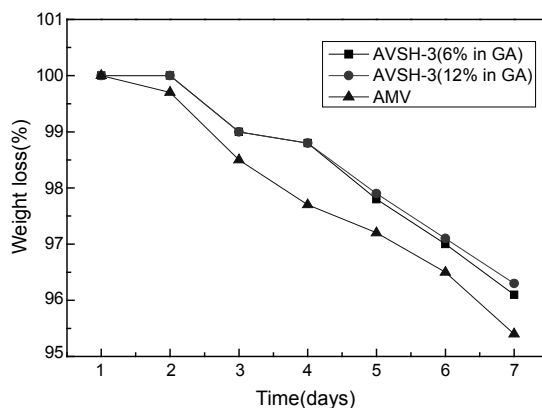


Figure 13. Weight loss of AVSH-3 anion exchange membrane in vanadium ions with different concentrations of glutaric dialdehyde (wt%).

benzyl chloride내의 염화메틸기에 $-N(CH_3)_3$ 의 도입량이 증가하기 때문에 막의 함유율이 증가되어 이온선택성이 없어지며, 레독스 전지에 적용이 어려운 문제점이 있다.

한편 AVSH 이온교환막의 전기전도도 값을 Figure 11에 나타내었다. Figure 11에서 보는 바와 같이 4-vinylbenzyl chloride 조성이 증가함에 따라 전기전도도 값이 높아지는 경향을 보였으며, 가교제의 함량이 증가할수록 전기전도도는 낮아지는 경향을 보였다. 이는 전기저항에 관한 설명과 마찬가지로 4-vinylbenzyl chloride의 조성이 증가하면 염화메틸기의 증가에 따라서 아민화 반응 시 4-vinylbenzyl chloride 내의 이온채널을 형성시키는 $-N(CH_3)_3$ 의 도입량이 증가하기 때문에 판단되며, AVSH막의 가교됨에 따라 이온교환막의 이온활동도가 낮아짐으로 판단되며 최적 전기전도도 값은 $0.009 S/cm$ 로 상용화막 AMV보다 우수하게 나타났다.

전바나뎡 흐름 전지 효율 시험. AVSH 음이온교환막의 전지 적용 가능성을 시험하기 위하여 VRB 단위셀을 이용한 음이온교환막의 성능을 시험하였는데 그 결과가 Figure 12에 나타나 있다. Figure 12에서 보는 바와 같이 이온교환막의 충·방전 및 전압효율과 에너지효율은 각각 99.5, 72.6, 72.1%로 우수하게 나타났으며 또한 충·방전 횟수가

100회까지 효율의 변화가 없는 것으로 보아 막의 내구성이 우수하여 바나듐 흐름 전지에 응용이 가능한 것으로 사료된다.

내구성 시험. RFB의 전해액은 황산과 같은 강산성 액체가 사용되고 있어 여기에 사용되는 이온교환막은 강한 내구성이 요구된다. 따라서 본 연구에서도 이러한 환경에 적용가능성을 알아보기 위하여 AVSH 음이온 교환막의 내구성을 시험하였는데 그 결과가 Figure 13에 나타나 있다. Figure 13은 바나듐 이온 전해액 내에서 충·방전을 반복하고 이에 따른 이온교환막의 무게변화로부터 내구성을 시험한 결과로 AVSH 이온교환막은 충·방전 시간이 증가함에 따라 무게가 감소하는 경향을 보였으며 상용회막 AMV막에 비하여 무게 감소의 기울기가 작은 것으로 내구성이 우수하여 바나듐 흐름 전지에 응용이 가능한 것으로 사료된다.

결 론

본 연구에서는 VBC-co-St-co-HEA 공중합체를 합성한 후 아민화 반응 및 가교반응을 통하여 AVSH 음이온교환막을 제조하였으며 이들의 특성을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) VSH 공중합체의 전환율과 분자량은 각각 최대 81.4%, 32000이었으며 분자량은 VBC의 함량이 증가할수록 증가하였다. 또한 AVSH 음이온교환막의 열분해 온도는 300 °C 전후였으며 가교된 AVSH 이온교환막의 중량감소율이 감소함을 확인하였다.

2) AVSH 이온교환막의 함수율 및 이온교환용량은 4-vinylbenzyl chloride의 함량이 증가할수록 증가하였고 가교도가 증가함에 따라 감소하였으며 최대 함수율과 이온교환용량은 각각 40.2%, 1.17 meq/g이었다.

3) AVSH 이온교환막의 최적 전기저항, 전기전도도는 $1.9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 0.009 S/cm이었으며, 이온교환막 내 4-vinylbenzyl chloride의 함량이 증가할수록 증가하였으며 가교도가 증가할수록 감소하였다.

4) AVSH 음이온교환막의 전바나듐 흐름 전지 효율 시험을 통해 얻은 충·방전효율, 전압효율 및 에너지효율은 각각 99.5, 72.6, 72.1%이었으며, 내구성 실험의 결과 상용회막 AMV보다 우수한 내구성을 나타내었다.

감사의 글: 본 연구는 교육과학기술부 한국연구재단의 지역혁신인력 양성사업(과제번호 : I00087) 및 중소기업청 중소기업 기술개발지원사업(과제번호 : S1073137) 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- V. M. Barragan, J. P. G. Villaluenga, M. P. Godino, M. A. Izquierdo-Gil, C. Ruiz-Bauza, and B. Seoane, *J. Colloid Interface Sci.*, **333**, 497 (2009).
- D. H. Lee, Y. S. Kang, and J. H. Kim, *Macromol. Res.*, **17**, 104 (2009).
- M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1982.
- H. Ohya, T. Ohto, T. Sawamura, H. Honda, K. Matsumoto, and Y. Negish, *Denki Kagaku*, **56**, 34 (1988).
- F. de Korosy and J. Shorr, *DeChema Mogr.*, **47**, 477 (1992).
- C. J. Rydh, *J. Power Sources*, **80**, 21 (1999).
- A. Shibata and K. Sato, *Power Eng. J.*, **13**, 130 (1993).
- Ch. Fabjan, J. Garche, B. Harrer, L. Jorissen, C. Kolbeck, F. Philippi, G. Tomazic, and F. Wagner, *Electrochim. Acta*, **47**, 825 (2001).
- T. Mohammadi and M.S. Kazacos, *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 153 (1997).
- G. J. Hwang and H. Ohya, *J. Membrane Sci.*, **120**, 55 (1996).
- Q. Luo, H. Zhang, J. Chen, P. Qian, and Y. Zhai, *J. Membrane Sci.*, **311**, 98 (2008).
- J. Qiu, M. Li, J. Ni, M. Zhai, J. Peng, L. Xu, H. Zhou, J. Li, and G. Wei, *J. Membrane Sci.*, **297**, 174 (2007).
- Z. Mai, H. Zhang, X. Li, S. Xiao, and H. Zhang, *J. Power Sources*, **10**, 1016 (2010).
- Y. Choi, H. S. Lee, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **33**, 608 (2007).
- K. J. Choi, J. H. Choi, E. H. Hwang, Y. W. Rhee, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **31**, 247 (2007).
- D. J. Kim, B. J. Chang, J. H. Kim, S. B. Lee, and H. J. Joo, *Memb. J.*, **16**, 221 (2006).
- B. Y. Jeong, S. H. Song, K. W. Baek, I. H. Cho, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **30**, 486 (2006).
- I. H. Cho, K. W. Baek, C. S. Lee, Y. C. Nho, S. K. Yoon, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **31**, 239 (2007).
- X. Luo, Z. Lu, Z. Wu, W. Zhu, and X. Qui, *J. Phys. Chem.*, **109**, 20310 (2005).
- M. S. Kazacos, G. Kazacos, G. Poon, and H. Verseema, *Int. Energ. Conv. Manag.*, **51**, 2816 (2010).
- W. H. Ting, S. A. Dai, Y. F. Shih, I. K. Yang, W. C. Su, and R. Jeng, *Polymer*, **49**, 1497 (2008).
- J. F. Quinn, R. P. Chaplin, and T. P. Davis, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **40**, 2956 (2002).
- R. Paris and J. Fuenta, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **45**, 2538 (2007).
- M. A. Dube and A. Penlidis, *Polymer*, **36**, 587 (1995).
- J. C. Yang, M. J. Jablonsky, and J. W. Mays, *Polymer*, **43**, 5125 (2002).
- Y. J. Choi, M. S. Kang, J. Cho, and S. H. Moon, *J. Membrane Sci.*, **221**, 219 (2003).
- G. Y. Moon and J. W. Rhim, *Macromol. Res.*, **15**, 379 (2007).
- H. S. Lee, A. Roy, A. S. Badami, and J. E. McGrath, *Macromol. Res.*, **15**, 160 (2007).
- J. Li, C. H. Lee, H. B. Park, and Y. M. Lee, *Macromol. Res.*, **14**, 438 (2006).
- J. S. Lee, M. Yoo, B. J. Chang, J. H. Kim, H. Kang, and S. Lee, *Memb. J.*, **18**, 138 (2008).