

전바나듐계 레독스-흐름 전지용 IPA-co-HDO-co-(TPA/MA) 음이온교환막의 합성 및 특성

정재철 · 광노석 · 황택성[†]

충남대학교 바이오응용화학과

(2011년 6월 22일 접수, 2011년 8월 12일 수정, 2011년 10월 18일 채택)

Synthesis and Characterization of IPA-co-HDO-co-(TPA/MA) Anion-Exchange Membrane for All-Vanadium Redox Flow Battery

Jae Chul Jung, Noh-Seok Kwak, and Taek Sung Hwang[†]

Department of Applied Chemistry and Biological Engineering,

Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received June 22, 2011; Revised August 12, 2011; Accepted October 18, 2011)

초록: 본 연구에서는 전바나듐 레독스-흐름 전지용 음이온교환막의 제조를 위하여 isophthalic acid (IPA), 1,6-hexanediol(HDO), terephthalic acid(TPA), maleic anhydride(MA)의 용융 축합중합 방법에 의해 IPA-co-HDO-co-(TPA/MA) (IHTM) 공중합체를 합성하였다. 합성된 IHTM 공중합체 아민화 반응을 trimethylamine으로 하였으며, UV 가교 반응을 통하여 음이온교환막을 제조하였다. IHTM 공중합체의 구조 및 열안정성을 FTIR, ¹H NMR, TGA 분석을 통하여 확인하였다. 또한 IHTM 음이온교환막의 함수율, 이온교환용량, 전기저항, 전기전도도를 중량법, 적정법 및 LCR 미터로 측정하였으며, 전바나듐 레독스-흐름 전지의 효율 실험을 하였다. 막의 이온교환용량, 전기저항, 전기전도도는 각각 1.10 meq/g, 1.98 Ω·cm², 0.009 S/cm로 우수하게 나타났으며, 전바나듐 레독스-흐름 전지의 충·방전효율, 전압효율 및 에너지효율은 각각 96.5, 74.6, 70.0%이었다.

Abstract: The IPA-co-HDO-co-(TPA/MA) copolymers for all-vanadium redox flow battery were synthesized by melt condensation polymerization using isophthalic acid (IPA), 1,6-hexanediol (HDO), terephthalic acid(TPA) and maleic anhydride(MA). The amination of chloromethylated IPA-co-HDO-co-(TPA/MA) (CIHTM) copolymer was carried out using trimethylamine, and the anion exchange membrane was also prepared by UV crosslinking reaction. The structure and thermal stability of IHTM copolymers were confirmed by FTIR, ¹H NMR, and TGA analysis. The anion membrane properties such as water uptake, ion exchange capacity, electric resistance and electrical conductivity, were measured by gravimetry, titration and LCR meter. The efficiency of the all-vanadium redox flow battery was analyzed. The ion exchange capacity, electric resistance and electrical conductivity were 1.10 meq/g, 1.98 Ω·cm², and 0.009 S/cm, respectively. The efficiency of charge-discharge, voltage, and energy for the all-vanadium redox flow battery were 96.5, 74.6, 70.0%, respectively.

Keywords: IPA-co-HDO-co-(TPA/MA) copolymers, all-vanadium redox flow battery, melt condensation, anion exchange membrane, water uptake, ion exchange capacity, electric resistance, electrical conductivity.

서 론

전 세계적으로 화석 에너지의 부족현상이 나타남에 따라 화석 에너지를 대체할 수 있는 방법에 대해 연구가 활발해지게 되었다. 화석 에너지는 지구환경에 적지 않은 영향을 주기 때문에 수력, 풍력, 태양열 및 연료전지와 같은 친환경 신재생 에너지에 대해 많은 관심이 집중되고 있다. 레독스-흐름 전지(redox flow battery, RFB)는 친환경적 에너지의 저장기술의 하나로써 미국의 NASA, 일본의 통산성 산하 전자총합 연구소

등 선진국에서 연구가 진행되고 있는 유망한 재생형 연료전지이다.¹⁻⁴

레독스-흐름 전지에 대해 크게 세 부분으로 연구 분야를 나누어서 생각할 수 있다. 첫째, 활성 물질의 확산에 의한 혼합이 작아야 하며 선택 투과성이 우수한 막의 제조가 가능해야 한다. 둘째, 수용액과 접촉하는 면적이 넓고 가스의 발생이 작은 에너지 효율이 높은 전극의 개발이다. 셋째, 활성 물질의 개발 등을 들 수 있다. 이 세 가지 연구 분야 중에서도 에너지 효율에 영향을 크게 미치는 이온교환막에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.^{5,6}

현재 레독스-흐름 전지에 적용하는 이온교환막은 Daramic, Selemion사의 CMV 막, Selemion사 AMV 막 그리고 Dufone사의 Nafion 등이

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

있다. 레독스-흐름 전지용 이온교환막은 전해질로 전이금속 포함 강산성 물질을 사용하고 있어 선택투과성은 물론 내산성, 내산화성이 우수해야 하고 전기저항 및 확산계수가 작고, 내화학적 및 기계적 물성이 우수하고 전지의 수명 및 가격 결정에 중요한 역할을 하며 제조 가격이 저렴해야 한다. 그러나 Daramic, Selemion사의 CMV 막과 Selemion사 AMV 막은 VRB에서 내구성이 낮으며, Dufone사의 Nafion 막은 바나듐 이온 투과에 의한 에너지 효율이 낮은 단점이 있다.⁷⁻¹¹

따라서 본 연구에서는 이들의 단점을 개선하여 VRB의 핵심소재로 사용되는 이온교환막을 제조하기 위하여 화학적으로 안정한 방향족기를 가지고 있으며 클로로메틸화 반응과 아민화 반응이 가능한 isophthalic acid (IPA)와 1,6-hexandiol (HDO), terephthalic acid (TPA) 및 maleic anhydride (MA)를 이용하여 IPA-co-HDO-co-(TPA/MA) (IHTM)를 합성하고 chloromethyl methyl ether (CMME)와 trimethyl amine (TMA)을 이용하여 공중합체에 아민기를 도입하여 aminated IPA-co-HDO-co-(TPA/MA) (AIHTM) 음이온 교환막을 제조하였다. 또한 이들의 구조확인을 위하여 FTIR, ¹H NMR 스펙트럼을 분석하였으며 TGA 분석을 통하여 열안정성을 측정하였다. 한편 제조한 AIHTM 음이온교환막의 흡수율, 이온교환용량, 전기저항 및 전기전도도를 측정하였으며, VRB 적용실험을 실시하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에 사용한 isophthalic acid (IPA)는 Tokyo chemical industry (Tokyo, Japan)사의 99% 특급시약을 사용하였고,

1,6-hexandiol (HDO), terephthalic acid (TPA), maleic anhydride (MA), Aldrich (New York, USA)사의 순도 99% 특급시약을 사용하였다. 또한 chloromethyl ethyl ether (CMME, 95%), trimethylamine (TMA, 45% in H₂O)은 Aldrich (New York, USA)사의 일급시약을 사용하였다. 또한 UV 개시제로 사용된 hydroxy dimethyl acetophenone (이하 HP-8로 칭함)과 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenyl phosphine oxide (이하 TPO로 칭함)은 Miwon specialty chemical사의 97% 일급시약을 사용하였다. 가교제로 사용된 pentaerythritol tetraacrylate (이하 PETA로 칭함)는 trimer가 10~40%가 포함된 Aldrich (New York, USA)사의 시약급을 사용하였으며 hydroquinone (이하 HQ로 칭함)은 Aldrich (New York, USA)사의 순도 99% 특급시약을 사용하였다. 점도 조절을 위한 용매 dimethyl acetamide (이하 DMAc로 칭함)는 Duksan Chemical (Seoul, Korea)사의 순도 99% 특급시약을 사용하였다. 이온교환막의 캐스팅 기재로 사용된 nylon-6,6 mesh는 Yamanaka Industry사의 두께 60 μm의 제품을 사용하였다. 기타 시약은 1급 시약을 정제 없이 사용하였다.

공중합체의 합성. IPA-co-HDO-co-(TPA/MA) (IHTM) 공중합체를 합성하기 위하여 Table 1과 같은 반응조건으로 2단계 축합중합을 통하여 합성하였다. 4구 플라스크 반응기에 반응에 필요한 단량체를 넣고 질소 분위기 하에서 용액이 투명해 질 때까지 승온하였다. 용액이 투명해지면 용융 축합법을 이용하여 220 °C에서 8시간 동안 1차 반응시켰다. 중합 시 생성된 축합수는 Dean-Stark 장치를 이용하여 제거하였다.

2차 반응에서는 온도를 140 °C로 낮추고 MA와 TPA를 넣은 후 220 °C로 다시 승온하고 8시간 동안 반응시켰다. 이 때 중합금지제

Table 1. Synthetic Conditions of IHTM Copolymer

Code No.	1st step		2nd step			Temp. (°C)		Reaction time (hr)	
	IPA (mol/L)	HDO (mol/L)	TPA (mol/L)	MA (mol/L)	HQ (mol/L)	1st	2nd	1st	2nd
IHTM-1	1.0	3.73	0.33	0.67	0.001	220	220	8	8
IHTM-2	1.5	3.73	0.33	0.67	0.001	220	220	8	8
IHTM-3	2.0	3.73	0.33	0.67	0.001	220	220	8	8

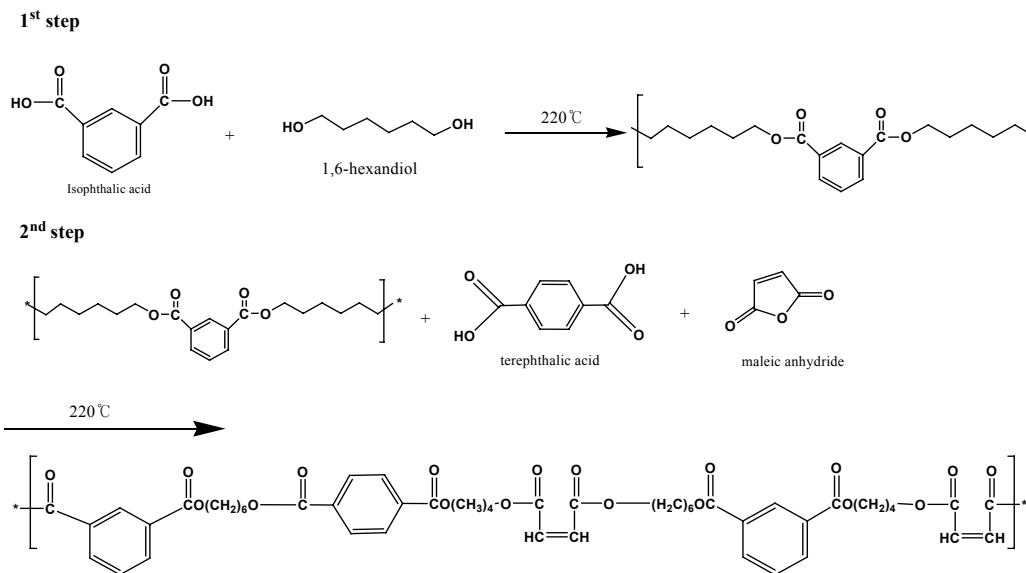


Figure 1. Synthetic scheme of IPA-co-HDO-co-(TPA/MA) copolymer.

인 HQ를 MA와 TPA의 0.1 wt% 투입하여 MA의 이중결합이 개시되는 것을 방지하였고 중합 시 생성되는 축합수는 1차 반응과 마찬가지로 Dean Stark 장치를 이용하여 제거하였다. 반응은 축합수의 양이 급격히 감소하여 더 이상 생성되지 않을 때 점도가 급격히 증가하게 되는 데 이 때 용매인 DMAc를 넣어 점도를 조절한 후 상온까지 온도를 떨어뜨려 중결하였다.

축합반응 메커니즘을 Figure 1에 나타내었으며 반응 조건은 Table 1에서 보는 바와 같이 단량체인 IPA를 물 비로 변화시켰다.

관능화 반응. Figure 2와 같은 메커니즘으로 IHTM 공중합체에 관능기를 부여하기 위해서 먼저 chloromethylation 반응을 진행하였다. $ZnCl_2$ 를 촉매로 하여 chloromethyl methyl ether(CMME)를 IHTM 공중합체의 30% 몰비로 넣고 상온에서 12시간 정도 반응을 진행하였다. 반응물을 메탄올에 quenching시켜 미반응물을 제거한 후 오븐에서 2시간 정도 건조시켰다. 클로로메틸화반응된 공중합체에 TMA를 사용하여 공중합체의 아민화 반응을 진행하였다. Table 2와 같은 조건으로 클로로메틸화된 공중합체를 DMF에 용해 후 시간에 따른 아민화 반응을 진행하여 반응시켰으며 메탄올로 미반응물을 제거하고 진공오븐에서 6

시간 동안 건조시켰다.

이온교환막 제조. 아민화된 공중합체 용액에 UV 가교를 통해 레독스전지(RFB)용 음이온교환막을 제조하기 위하여 가교제인 PETA (15 wt%)와 UV 개시제인 HP-8(3.5 wt%) 및 TPO(1.5 wt%)를 혼합하여 맴브레인 용액을 제조하였다. 맴브레인 제조를 위하여 60 μm nylon 6,6 기재에 bar coater를 이용하여 막의 두께 100 μm 이 되도록 양면 코팅한 후 가교시켜 IHTM 음이온교환막을 제조하였다. 이때 UV 조사 조건은 에너지량 2152 mJ/cm^2 , 파장 340~360 nm, 램프와 시료의 간격은 15 cm로 고정하여 2회 반복 조사시켰다.

구조 확인. 합성된 IHTM 공중합체, 아민화된 음이온교환용액의 합성 유무를 확인하기 위하여 FTIR, ^1H NMR 스펙트럼을 분석하였다. FTIR 스펙트럼 분석은 Shimadzu FTIR spectrometer를 이용하여 ATR 방법에 의해 4000~600 cm^{-1} 범위에서 scan number 20, resolution 4 cm^{-1} 로 분석하였다. 또한 ^1H NMR 스펙트럼은 JEOL Ltd.사의 FT NMR spectrometer(JNM-AL400)를 이용하여 TMS와 CDCl_3 를 각각 표준 물질과, 용매로 사용하여 스펙트럼 분석을 하였다.

열분석. 합성된 이오노머 공중합체, 아민화된 음이온교환막의 열 안정성을 알아보기 위하여 TA Instrument사의 Q500 열중량분석기(TGA)를 이용하여 질소 분위기하에서 승온 속도 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 측정 온도 범위를 20~680 $^\circ\text{C}$ 로 하여 열분석하였다.

함수율 측정. 아민화된 음이온교환막의 함수율 측정을 위하여 3 cm \times 3 cm로 절단한 건조된 이온교환막의 무게를 측정하고, 이들을 증류수에 24시간 동안 침적시켜 충분히 팽윤시킨 후 이온교환막 표면의 수분을 제거하고 무게를 측정한 후 식 (1)에 의해 음이온교환막의 함수율을 계산하였다.¹²

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

여기서 W_{dry} 는 건조된 막의 무게이며 W_{wet} 는 팽윤된 막의 무게이다.

이온교환용량 측정. 아민화된 음이온교환막의 이온교환용량을 측정하기 위하여 Mohr 적정법을 이용하여 시료를 NaCl용액에 침적시켜 제4급 암모늄기를 $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ 형태로 완전히 치환시킨 후 다시 0.5 M Na_2CO_3 용액에 침적시켜 $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{CO}_3^-$ 로 치환하고, 이 용액에 5% 크롬산칼륨 용액을 1~2방울 적가한 후 AgNO_3 로 적갈색 침전

Table 2. Amination Conditions of Chloromethylated IHTM Copolymer

Code No.	CIHTM(g)	TMA(g)	DMF(g)	Temp.($^\circ\text{C}$)	Time(hr)
AIHTM-1	50	30	100	30	1
AIHTM-2	50	30	100	30	2
AIHTM-3	50	30	100	30	3
AIHTM-4	50	30	100	30	4
AIHTM-5	50	30	100	30	5

Table 3. Comparison of Characteristics for AIHTM and AMV Membranes

Item	AMV	AIHTM Membrane
Thickness(μm)	130	150
Water uptake (%)	20	55
Ion exchange capacity (meq/g)	0.9	1.10
Electrical conductivity (S/cm)	0.007	0.009
Electrical resistance ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	2	1.98

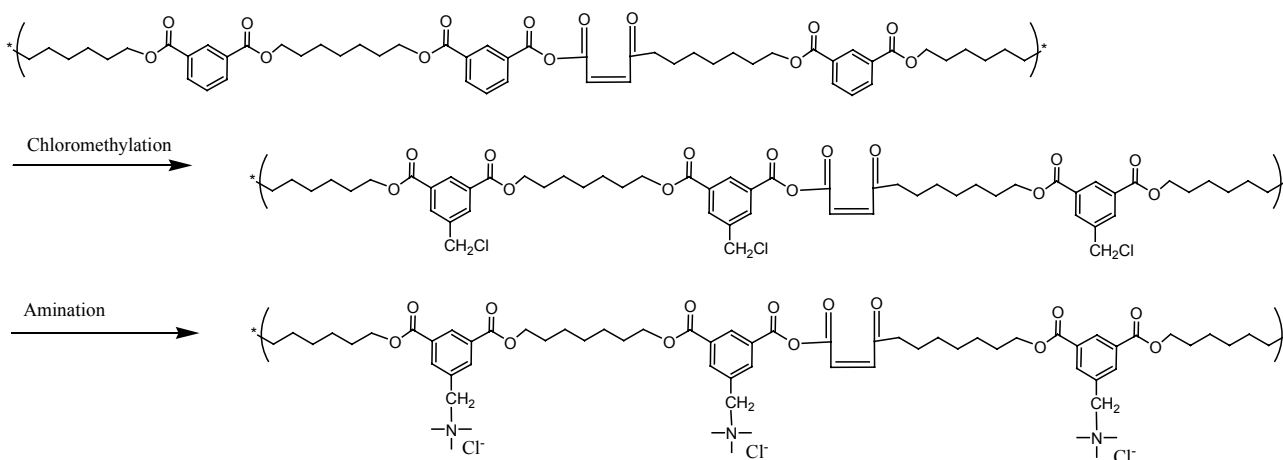


Figure 2. Amination of chlorinated IPA-co-HDO-co-(TPA/MA) copolymer.

이 일어날 때까지 적가하여 소모된 AgNO_3 의 양을 구하여 식 (2)에 의해 음이온교환막의 이온교환용량을 계산하였다.^{13,14}

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

여기서 W_{dry} 는 건조된 막의 무게, V_{AgNO_3} 은 소모된 AgNO_3 의 부피, C_{AgNO_3} 는 적정에 사용된 AgNO_3 용액의 농도이다.

막의 전기저항 측정. 아민화된 음이온교환막의 전기저항을 측정하기 위하여 HIOKI 사의 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(R_1)하고 NaCl 전해질 용액의 저항을 측정(R_2)하여 식 (3)에 의해 음이온교환막의 전기저항 값을 구하였다.¹⁵

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

전기전도도 측정. 아민화된 음이온교환막의 전기전도도를 측정하기 위하여 측정된 음이온교환막의 전기저항 값을 이용하여 다음 식 (4)에 의해 전기전도도를 계산하였다.¹⁵

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

여기서 L 는 막을 두께(cm)를 나타낸다. 또한 ER은 막의 전기저항(Ω)이고 A 는 막의 유효면적(cm^2)을 나타낸다.

막의 VRB 총방전 효율 시험. 음이온교환막의 VRB 효율 시험을 위해서 Maccor사의 Maccor 4000을 이용하여 효율 측정을 실시하였다. 이온교환막의 반응이 일어나는 면적은 6 cm^2 이고 충·방전을 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. 충·방전 시 전압의 최고와 최저점을 각각 1.6 V와 0.8 V로 고정하였으며 전류밀도는 20 mA/cm^2 으로 하여 충방전을 100회 반복하여 IHTM 이온교환막의 방전효율과 에너지효율 및 전압효율을 측정하였다.^{16,17}

결과 및 토론

구조확인. 합성한 IHTM 공중합체의 합성유무를 확인하기 위해서 FTIR 스펙트럼을 분석하였는데 그 결과가 Figure 3에 나타나 있다. Figure 3(a)에서 보는 바와 같이 3060 과 2941 cm^{-1} 부근에서 IPA의 C-H와 MA의 C-H 및 HDO의 CH_2 신축진동 피크가 나타나며 3450 및 1712 cm^{-1} 에서 HDO 분자내 OH 및 C=O 특성피크가 나타나고 $1435, 1058 \text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 C-O-C 대칭과 비대칭 신축진동 피크가 나타났다. 또한 1637 cm^{-1} 에서 MA의 C=C 이중결합 피크가 나타나는 것으로 보아 IHTM 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 한편 Figure 3(b)는 IHTM 공중합체의 아민화 반응에 의한 아민기의 도입여부를 확인하기 위해 분석한 FTIR 스펙트럼으로 Figure 3(b)에서 보는 바와 같이 아민화가 진행됨에 따라 IHTM 공중합체에서 나타나지 않던 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 에 의한 피크가 1000 cm^{-1} 부근에서 나타나고 700 cm^{-1}

에서의 C-Cl 특성피크가 사라지는 것으로 보아 IHTM 공중합체의 아민화 반응이 진행되었음을 확인할 수 있었다. 한편 IHTM 공중합체의 구체적인 구조 확인을 위하여 $^1\text{H NMR}$ 스펙트럼 분석을 하였는데 $\delta=6.5\sim 9.0$ (m, 5H, aromatic H), $\delta=2.4\sim 2.8$ (m, 2H, CH_2Cl), $\delta=1.7\sim 2.0$ (m, 2H, CH_2), $\delta=4.0\sim 4.3$ (m, 2H, C= CH_2) 피크가 나타나는 것으로 보아 IHTM 공중합체가 합성되었음을 다시한번 확인할 수 있었다.

열분석. 아민화된 음이온교환막의 열에 대한 내구성을 확인하기 위하여 TGA 분석을 하였는데 그 결과가 Figure 4에 나타나 있다. Figure 4에서 보는 바와 같이 IHTM 음이온교환막은 $100\sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 막의 열용해에 의해 약 5% 정도의 중량감소가 일어났으며, $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서는 아민기의 탈리에 의한 열분해가 시작되었으며 약 10%의 중량감소가 일어났다. 한편 $345\sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 IHTM 공중합체 주사슬의 열분해에 의해 약 40% 중량감소가 일어났으며, $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서 중량감소가 없는 것으로 보아 IHTM 막의 열분해가 완전히 이루어 졌음을 확인할 수 있었다.¹⁸⁻²⁰

함수율 측정. 함수율은 이온교환막의 이온선택성에 매우 중요한 인자이다. 따라서 본 연구에서도 제조한 아민화된 음이온교환막의 함수율을 측정하였는데 그 결과가 Figure 5에 나타나 있다. Figure 5에서 보는 바와 같이 음이온교환막의 함수율은 아민화 시간과 주단량체인 IPA의 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며, IHTM의 함수율은

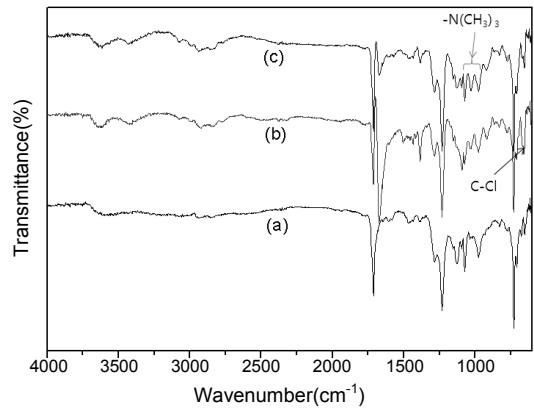


Figure 3. FTIR spectra of IHTM anion exchange membrane: (a) IHTM; (b) CIHTM; (c) AIHTM.

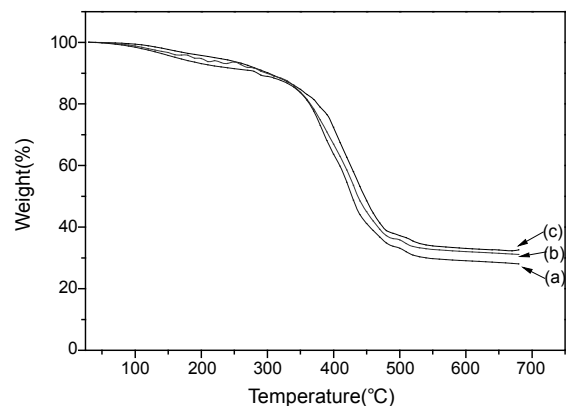


Figure 4. TGA curves of IHTM anion exchange membrane: (a) IHTM-1; (b) IHTM-2; (c) IHTM-3.

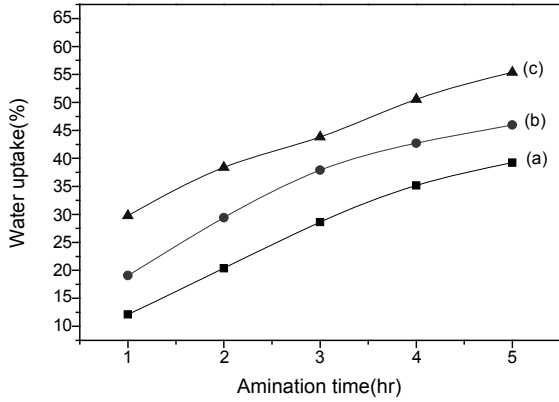


Figure 5. Water uptake of IHTM anion exchange membrane: (a) IHTM-1; (b) IHTM-2; (c) IHTM-3.

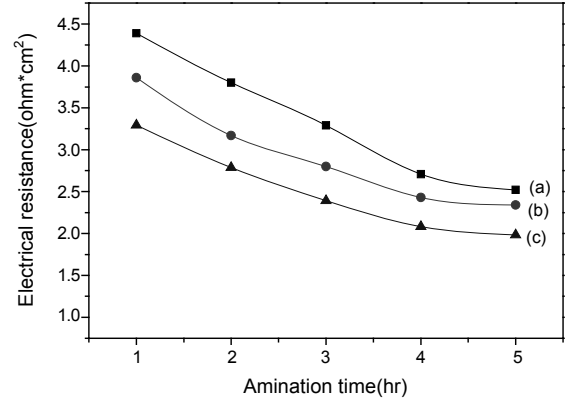


Figure 7. Electrical resistance of IHTM anion exchange membrane: (a) IHTM-1; (b) IHTM-2; (c) IHTM-3.

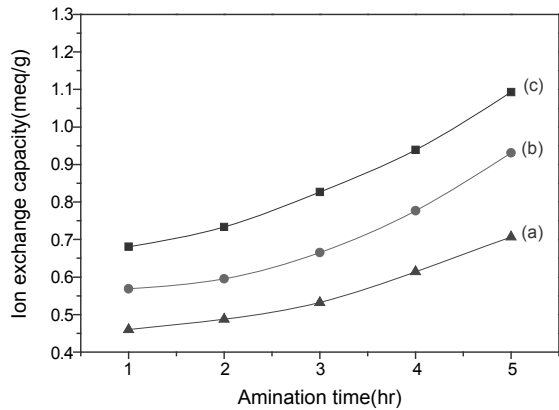


Figure 6. Ion exchange capacity of IHTM anion exchange membrane: (a) IHTM-1; (b) IHTM-2; (c) IHTM-3.

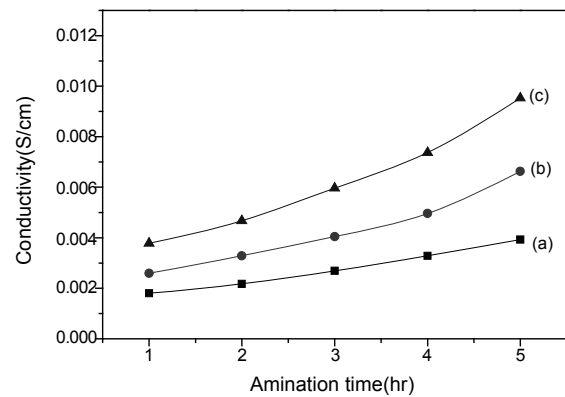


Figure 8. Ion conductivity of IHTM anion exchange membrane: (a) IHTM-1; (b) IHTM-2; (c) IHTM-3.

13~55%로 AMV 상용화 막의 함수율(20%)에 비해 아민화 반응시간 1시간 이내에서는 함수율이 13~30%로 낮거나 약간 높게 나타났으며 그이상의 반응시간에서는 최대 55%로 높게 나타났는데 함수율이 증가하는 이유는 이온교환막에 도입된 아민기의 친수화도가 증가하기 때문으로 사료되었다. 그러나 본 연구에서 합성한 IHTM 음이온교환막의 경우 상용화막의 이온교환용량과 비슷한 1시간 이내의 아민화 반응에 의한 함수율은 AMV와 비슷하기 때문에 레독스 막에 적용시 함수율에 의한 막의 성능저하가 없을 것으로 판단되었다. 또한 다른 연료전지용 polyimide 막,²¹ poly(arylene ether sulfone) 막,²² polysulfone 막의²³ 함수율과 비교하였을 시에 40~70%의 함수율 값을 나타냈으며, 따라서 전지 적용에는 큰 영향이 없을 것으로 사료되었다.

이온교환용량 측정. Figure 6은 합성한 AIHTM 음이온교환막의 이온교환용량을 측정한 결과로 Figure 6에서 보는 바와 같이 이온교환막 내의 IPA의 조성과 아민화 시간이 증가할수록 이온교환용량은 증가하는 경향을 보였다. 이들의 최대 이온교환용량은 1.10 meq/g으로 상용화막인 AMV의 이온교환용량 0.9 meq/g보다 우수한 성능을 나타내는데 이는 IPA의 조성이 증가할수록 염화메틸기가 증가하여 아민기의 도입량이 증가하기 때문으로 사료되었다.

막의 전기저항 및 전기전도도 측정. Figure 7은 음이온교환막의 전기저항을 측정한 결과로 Figure 7에서 보는 바와 같이 아민화 시간

이 증가할수록 전기저항은 낮아지는 경향을 보였으며, 전기전도도는 높아지는 경향을 보였다. IHTM 음이온교환막의 최소 전기저항 값은 $1.98 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 으로 AMV 상용화막의 전기저항 값인 $2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 과 거의 비슷하게 나타났다. 이는 전기저항에 영향을 주는 아민기가 증가되어 이온교환용량이 증가되고 이로 인한 이온선택성이 증가되어 막의 전기저항이 낮아지는 것으로 사료되었다.

또한 IHTM 음이온교환막의 전기전도도를 측정한 결과가 Figure 8에 나타나 있는데 Figure 8에서 보는 바와 같이 IPA의 조성과 아민화 시간이 증가함에 따라 IHTM 음이온교환막의 전기전도도 값은 증가하였으며 음이온 교환막의 최대 전기전도도는 0.009 S/cm로 AMV의 전기전도도 0.007 S/cm보다 약간우수한 것으로 나타났는데 이는 앞에서 설명한 바와 같이 막내의 이온교환기의 양이 증가되어 이온선택성이 향상되기 때문으로 사료되었다.

전반나뉘름 흐름 전지 효율 시험. 음이온교환막의 전지 적용 가능성을 시험하기 위하여 VRB 단위셀을 이용한 음이온교환막의 성능을 시험하였는데 그 결과가 Figure 9에 나타나 있다. Figure 9은 단위셀 내 총방전 회수와 VRB 효율을 나타낸 것으로 Figure 9에서 보는 바와 같이 이온교환막의 총방전 및 전압효율과 에너지 효율은 각각 96.5, 76.6, 72.1%로 나타났다. 또한 충·방전 횟수가 100회까지는 이들 효율이 급격히 증가하였으나 그 이상에서는 효율의 변화가 없었던 것으로 보아 막의 효율

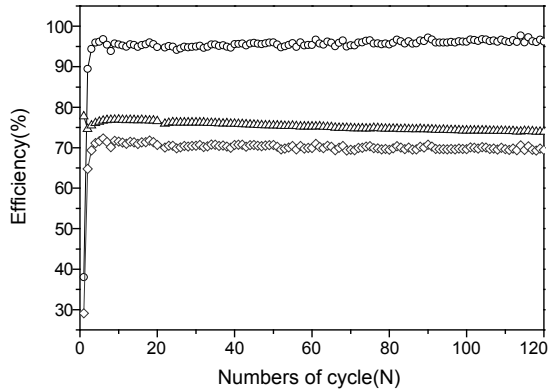


Figure 9. VRB efficiency for IHTM-3 anion exchange membrane during cycling (current density: 40 mA/cm^2): (a) charge-discharge efficiency; (b) voltage efficiency; (c) energy efficiency.

이 우수하여 바나듐 흐름 전지에 응용이 가능한 것으로 사료된다.

결 론

본 연구에서는 IHTM 공중합체를 합성하고 이들을 이용하여 음이온 교환막을 제조하고 특성을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) IHTM 공중합체의 초기 열분해 온도는 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 였으며 $345 \text{ }^\circ\text{C}$ 이후에서 완전 열분해가 일어났으며 UV 가교된 아민화된 IHTM 이온교환막의 열안정성이 우수하였다.

2) 아민화된 IHTM 이온교환막의 함수율 및 이온교환용량은 아민화 시간이 증가할수록 증가하였다. 최대 함수율과 이온교환용량은 각각 55%, 1.10 meq/g 이었다.

3) IHTM 이온교환막의 최적 전기저항, 전기전도도는 $1.98 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 0.009 S/cm 이었으며, 이온교환막의 아민화 시간이 증가할수록 증가하였다. Table 3에 AMV 막을 비교하여 작성하였다.

4) IHTM 음이온교환막의 전 바나듐 흐름 전지 효율 시험을 통해 얻은 충방전효율, 전압효율 및 에너지효율은 각각 96.5, 74.6, 70.0%로 VRB 적용이 가능하였다.

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

1. 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).
2. D.H. Lee, Y. S. Kang, and J. H. Kim, *Macromol. Res.*, **17**, 104 (2009).
3. H. Ohya, T. Ohto, T. Sawamura, H. Honda, K. Matsumoto, and Y. Negish, *Denki Kagaku*, **56**, 34 (1988).
4. F. de Korosy and J. Shorr, *DeChema Progr.*, **47**, 477 (1992).
5. A. S. Kang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **4**, 393 (1993).
6. Y. W. Lee, Y. Y. Kim, H. C. Kang, S. J. Shin, B. C. Lee, and A. S. Kang, *Memb. J.*, **5**, 109 (1995).
7. Z. Mai, H. Zhang, X. Li, S. Xiao, and H. Zhang, *J. Power Sources*, **10**, 1016 (2010).
8. J. Qiu, M. Li, J. Ni, M. Zhai, J. Peng, L. Xu, H. Zhou, J. Li, and G. Wei, *J. Memb. Sci.*, **297**, 174 (2007).
9. Q. Luo, H. Zhang, J. Chen, P. Qian, and Y. Zhai, *J. Memb. Sci.*, **311**, 98 (2008).
10. F. Grossmith, P. Llewellyn, A. G. Fane, and M. S. Kazacos, *Proc. Electrochem. Soc. Symp.*, Honolulu, Oct., p 363 (1988).
11. T. Mohammadi and M. S. Kazacos, *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 153 (1997).
12. I. H. Cho, K. W. Baek, C. S. Lee, Y. C. Nho, S. K. Yoon, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **31**, 1 (2007).
13. K. J. Choi, J. H. Choi, E. H. Hwang, Y. W. Rhee, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **31**, 247 (2007).
14. D. J. Kim, B. J. Chang, J. H. Kim, S. B. Lee, and H. J. Joo, *Memb. J.*, **16**, 221 (2006).
15. B. Y. Jeong, S. H. Song, K. W. Baek, I. H. Cho, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **30**, 486 (2006).
16. X. Luo, Z. Lu, Z. Wu, W. Zhu, and X. Qui, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 20310 (2005).
17. M. S. Kazacos, G. Kazacos, G. Poon, and H. Verseema, *Int. Energ. Convers. Manage.*, **51**, 2816 (2010).
18. S. Mallakpour and Z. Rafiee, *React. Funct. Polym.*, **69**, 252 (2009).
19. S. Mallakpour and Z. Rafiee, *React. Funct. Polym.*, **68**, 91 (2008).
20. S. Mallakpour and Z. Rafiee, *Polymer*, **49**, 3007 (2008).
21. J. Won, H. D. Cho, and Y. S. Kang, *Macromol. Res.*, **17**, 725 (2009).
22. C. H. Park, D. W. Shin, and Y. M. Lee, *Macromol. Res.*, **17**, 825 (2009).
23. D. H. Kim and S. C. Kim, *Macromol. Res.*, **16**, 457 (2008).