

Poly(4-vinyl pyridine)(PVPy)과 Poly(1-vinyl imidazole)(PVIm) 4차염의 전기방사에 의한 음이온교환막의 제조 및 특성

이석현 · 김정수^{*,†}

충남대학교 에너지과학기술대학원, *충남대학교 고분자공학과
(2016년 3월 21일 접수, 2016년 4월 18일 수정, 2016년 4월 21일 채택)

Fabrication and Characterization of Anion Exchange Membranes from the Electrospun Quaternized Salts of Poly(4-vinyl pyridine)(PVPy) and Poly(1-vinyl imidazole)(PVIm)

Seok Hyeon Lee and Jeong Soo Kim^{*,†}

Graduate School of Energy Sci. & Tech., Chungnam National Univ., 99 Daehack-Ro, Daejeon 34134, Korea

^{*}Dept. of Polymer Sci. & Eng., Chungnam National Univ., 99 Daehack-Ro, Daejeon 34134, Korea

(Received March 21, 2016; Revised April 18, 2016; Accepted April 21, 2016)

초록: 본 연구에서는 전기방사에 의한 나노섬유 음이온교환막을 제조하기 위해 poly(4-vinyl pyridine)(PVPy)과 poly(1-vinyl imidazole)(PVIm)에 각각 allyl bromide와 butyl bromide를 이용한 반응을 진행하여 네 종류의 이온교환 고분자 4차염을 제조하였다. 이 염들을 각각 서로 다른 비율로 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)(PVdF-HFP)와 함께 DMF에 용해시켰다. 이 고분자 혼합물을 전기방사법에 의해서 전압, 실린지 팁과 콜렉터 사이의 거리, 용액의 유량 등 방사조건을 달리하여 나노섬유 매트(mat)를 만들었고, 이어서 hot pressor를 사용하여 융착된 조밀한 전기방사 나노섬유 음이온교환막을 제조하였다. ATR-IR, ¹H NMR, SEM을 이용하여 구조확인을 하였으며, TGA를 통해 열 분석을 실시하였다. 음이온교환막의 함수율, 이온교환용량, 이온전도도, 산염기 용액에 대한 내구성을 측정하였으며, 고분자 4차염의 함량이 이온교환수지의 특성에 미치는 영향을 분석하였다.

Abstract: The nanofibrous anion exchange membranes based on the quaternary salt of poly(4-vinyl pyridine) (PVPy) or poly(1-vinyl imidazole) (PVIm) were prepared by electrospinning method. The electrospinning solutions were mixture of each quaternary polymer salt with poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) in DMF. The quaternary salts of the polymers were obtained through the reaction with allyl bromide and butyl bromide. The weight fraction of polymer salts in the PVdF-HFP matrix was controlled to adjust the electrospinnability. The chemical structure and surface morphology of membranes were confirmed by ATR-IR, ¹H NMR, and SEM. The properties of membranes, such as thermal stability, ion exchange capacity (IEC), and ionic conductivity, were investigated by using TGA, Mohr titration, and an impedance analyzer, respectively. Also, the chemical stability in acidic and basic conditions was investigated. The performance of prepared membranes as anion exchange membrane dependent on quantity of quaternary polymer salt, was diversely analyzed.

Keywords: anion exchange membrane, electrospinning, quaternary salt, poly(4-vinyl pyridine), poly(1-vinyl imidazole).

서 론

최근 들어 온실가스의 증가로 인한 지구온난화와 같은 기후변화에 대한 문제가 끊임없이 제시되고 있다. 19세기 후반부터 현재까지 지구의 연평균기온이 0.6 °C 상승했으며, 이는 해수면 상승, 생태계 변화 등의 심각한 문제를 야기하고 있

다. 이에 세계 각국은 에너지 발전에 있어서 저 탄소 녹색성장에 큰 관심을 기울이고 있으며, 이것은 신재생에너지의 개발과 보급에 대한 노력으로 이어지고 있다. 태양광, 풍력 등의 신재생에너지는 기존의 화력, 원자력 발전에 비해 친환경, 저 탄소발전임에 의심할 여지가 없지만, 기후와 환경의 영향을 많이 받아 예측 불가능, 불연속적이라는 큰 단점을 안고 있다. 일몰 후나 우천 시에는 태양광 발전이 어렵고, 바람이 약한 지역에는 풍력 발전이 힘들며 이들을 극복하기 위하여 대용량의 에너지 저장설비가 필요한 것 등이 대표적인 단점

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jskim@cnu.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

이라 볼 수 있다. 이에 발전비용 절감과 더불어 레독스 흐름 전지(redox flow battery, RFB), 황화나트륨 전지(sodium sulfide battery) 등의 대용량 에너지저장장치(energy storage system, ESS) 개발이 각광받고 있다. 그중, RFB는 상온작동형이며, 활물질의 산화, 환원반응을 통해 충·방전이 이루어지는 시스템으로 전기에너지를 화학적 에너지로 저장시키는 장치이다. RFB는 활물질의 종류에 따라 그 종류가 나뉘는데, 이들 중, 바나듐 활물질을 사용한 바나듐 레독스 흐름전지(vanadium redox flow battery, VRFB)는 다른 RFB와 비교하여 높은 에너지밀도와 에너지효율, 긴 수명 및 낮은 비용 등의 장점이 있어, 활발한 연구가 진행되고 있다.¹

이차전지에서 이온교환막의 역할은 셀 내의 양쪽 전해질을 분리하며, 선택적으로 이온을 투과시켜 충·방전으로 인한 이온의 불균형을 해소시켜 주는 것이다.² 높은 이온전도도 및 이온 선택성, 낮은 제조가격 등의 조건이 요구된다. 또한 전해질의 종류에 따라 산성, 염기성 등 다양한 조건에 대한 안정성 역시 요구된다.³

이온교환막은 크게 양이온교환막(cation exchange membrane, CEM)과 음이온교환막(anion exchange membrane, AEM)으로 나뉘는데, CEM이 가지고 있는 대표적인 음이온 그룹은 sulfate, sulfonate, carboxylate 등이며 양이온을 선택적으로 투과시킨다. 한편, AEM은 양전하를 갖는 4차화된 ammonium, phosphonium염 등을 갖고 있어 음이온을 선택적으로 투과시킨다.^{4,5} 이 중, 현재는 높은 이온전도도와 화학적 안정성을 갖는 Nafion과 같은 CEM이 주로 사용되고 있다. 그러나 양이온 활물질을 사용하는 장치에 관해서 CEM은 몇 가지 단점을 안고 있다. 양이온 활물질이 투과될 수 있기 때문에 전지의 수명이 단축되고, 가격이 매우 높다는 것이 그것이다.^{2,6} 이에 일반적으로 CEM에 비해 이온전도도는 낮지만, 분리막 자체가 양전하를 띠고 있어 양이온의 투과를 효과적으로 막을 수 있는 음이온교환막에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.⁷

전기방사(electrospinning)법은 실린지 팁에서 사출된 고분자용액을 전기장에 노출시켜 나노~마이크로 단위의 직경을 갖는 부직포 형태의 나노섬유를 제조할 수 있는 방법으로, 기존 섬유에 비해 직경이 작고 비표면적이 높은 섬유를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 또한 전압, 용액의 농도, 팁과 콜렉터 사이 거리(tip and collector distance, TCD) 등의 공정조건을 조절하여 섬유의 직경과 형태를 조절할 수 있다. 또한 전기방사법에 의해 제조된 나노섬유 분리막은 높은 표면적과 다공성을 지니고 있어 다양한 분야에서 활용이 가능하다.⁸⁻¹⁰

일반적으로 poly(4-vinyl pyridine)(PVPy)과 poly(1-vinyl imidazole)(PVIm)는 전기화학적 특성이 뛰어나고 내산화성, 내산성이 우수하여 이온성액체, 분리막 소재 등으로 널리 사용되고 있다.¹¹⁻¹⁴ PVPy와 PVIm은 공통적으로 질소 원자가 들어간 헤테로 고리를 갖고 있는데, 비 공유 전자쌍을 지닌 질소 원자에 할로젠화 알킬을 사용한 4차화 반응을 진행하여

이온의 특성을 지닌 이오노머(ionomer)를 합성할 수 있다.¹¹⁻¹⁴ 이런 이오노머는 일반적으로 결합된 알킬기의 분자량이 낮을수록 높은 이온전도도와 용해도를 보인다. 그러나 PVPy와 PVIm의 4차 염의 경우, 결합된 알킬기의 길이가 뷰틸기보다 짧으면 큰 조해성을 보이기 때문에 연구를 진행함에 있어 어려움이 있다.

이에, 본 연구에서는 PVPy와 PVIm, 두 고분자를 allyl bromide 또는 butyl bromide로 4차염화 반응을 시켜 이온교환능력을 갖는 poly(4-vinyl pyridinium), poly(1-vinyl imidazolium) 고분자 4차염(quaternary polymer salt, QPS)을 제조하였다. 이들을 각각 열 안정성이 뛰어나고 내산화성, 내산성을 지니며 유연한 특성이 있는 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)(PVdF-HFP)와⁷ 함께 혼합용액을 만들어 전기방사에 의해 나노섬유 매트를 제조하였으며, 압착 및 열처리 과정을 거쳐 조밀한 전기방사 나노섬유 음이온교환막을 제조하였다. 이들 이온교환막의 화학적 구조, 열안정성, 함수율, 이온교환용량, 이온전도도 및 내구성 등 특성 분석을 실시하여 나노섬유 음이온교환막의 성능을 평가하였다.

실 험

재료 및 시약. 실험에 사용된 고분자 PVPy(M_w 160000), PVdF-HFP(M_w 455000)와 단량체 1-vinyl imidazole($\geq 99\%$), 개시제 azobisisobutyronitrile(AIBN)은 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 또한 4차염화 반응에 사용된 allyl bromide는 Junsei Chemical(Japan)에서, butyl bromide는 Kanto Chemical(Japan)에서 구입하여 별도의 정제없이 사용하였다. 그 밖의 용매 에틸 아세테이트, 디메틸포름아마이드(DMF), 톨루엔은 삼전화학에서 구입하여 사용하였다.

PVIm의 중합. PVIm의 중합은 기존에 보고된 방법을 참고하여 시행하였다.¹² 보고된 방법과 같이 개시제로는 AIBN을 사용하여 라디칼 연쇄중합법을 채택하였으며 톨루엔 속에서의 용액중합법에 의해 중합하고 이후의 정제방법도 보고된 방법을 그대로 적용하였다. 점도측정에 의한 분자량은 $M_v=34000$ 정도로 보고되고 있으나 본 실험실에서는 별도로 점도측정에 의한 분자량은 확인하지 않았으며, 다만 브룩필드 점도계에 의한 5% 용액의 점도가 0.8 mPa·s로 고분자량의 PVIm이 얻었음을 짐작할 수 있었다. 얻어진 물질을 60 °C 진공오븐에서 진공건조하여 흰색 분말 형태의 PVIm을 얻었으며 수율은 53%로 확인되었다.

고분자 염 합성. 구입한 PVPy와 합성한 PVIm의 4차염화 반응과정을 Figure 1에 나타내었다. 환류냉각기가 설치된 4구 둥근 플라스크에 DMF와 PVPy를 넣고 80 °C에서 마그네틱바로 교반하며 용해시켰다. PVPy가 완전히 용해되면 4차염화 반응 시약인 allyl bromide 또는, butyl bromide를 넣고 온도를 90 °C까지 올려 질소분위기에서 24시간 동안 반응시

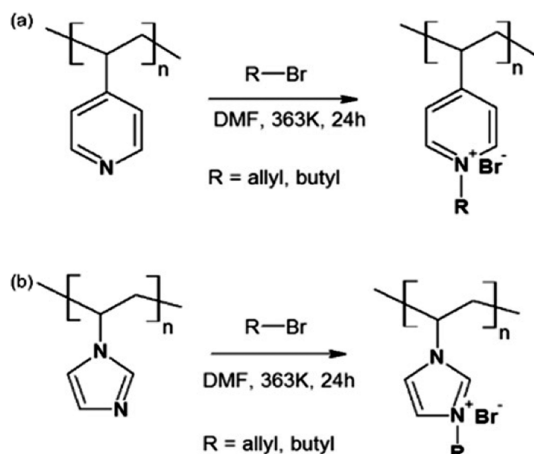


Figure 1. Pathways of quaternization reactions of (a) PVPy; (b) PVIm with allyl bromide and butyl bromide.

킨다. PVPy와 allyl bromide의 경우 반응초기에 침전물이 생기는데 이때 에틸렌 글리콜을 소량 첨가하여 침전물을 다시 용해시킨다. 반응이 모두 끝난 후, 생성물을 에틸 아세테이트에 재침전시키고 감압여과하여 침전물을 분리해낸다. 이후 침전물을 에틸 아세테이트로 3회 세척 후 60 °C 진공오븐에서 진공건조하여 녹색 파우더형태의 물질을 얻었다(반응 수율 60%).¹⁵ Allyl bromide에 의해서 4차염화된 PVPy 염을 PVPy-A, butyl bromide에 의해 4차염화된 PVPy 염을 PVPy-B로 명명하였다. 4차염화된 PVIm 염도 위와 같은 과정을 통해 노란색 파우더 형태로 합성되었으며 각각 PVIm-A, PVIm-B로 명명하였다.

합성된 염의 구조확인. 합성된 염의 화학적 구조 및 전환율은 ATR-FTIR(ALPHA-P, Bruker)와 ¹H NMR(AVANCE III 600 MHz, Bruker, DMSO-*d*₆)을 통해 분석되었다.

전기방사 섬유 매트(Mat) 제조. Nano NC사의 eS-robot®(ESR200R2D) 전기방사기기를 사용하여 나노섬유 매트를 제조하였다. 먼저 전기방사 가능한 혼합용액에서의 QPS의 함량을 조사하기 위해 일정한 점도에서 혼합용액에 대한 QPS의 함량을 10 wt%에서 50 wt%까지 변화시키며 실험하였다. 그 결과, QPS함량 20 wt%까지의 혼합용액에서 원활한 방사가

가 이루어졌다. 위와 같은 결과에 의해 최종적으로 Table 1과 같은 비율로 PVdF-HFP 공중합체와 각각 네 종류의 QPS를 DMF에 함께 용해시켜 10~20 wt%의 혼합 고분자 용액을 제조하였다. 또한 안정적인 방사조건을 잡기 위해 농도, 인가전압, TCD, 주입속도를 조절하며 전기방사를 진행했다. 그 결과, 150~200 μm의 나노섬유 매트를 얻을 수 있었다.

전기방사 나노섬유 음이온교환막 제조. 제조된 나노섬유 매트에 3000 psi의 압력을 1분 동안 가하고, 120 °C의 열을 1시간 동안 가해 130~150 μm 두께의 용착된 조밀한 나노섬유 음이온교환막을 제조하였다.

표면 분석 및 열 안정성 분석. 전기방사 분리막 표면의 morphology는 시료를 백금 코팅한 뒤, 장방출 전자주사현미경(FE-SEM, Jeol)을 통해 확인하였다. 또한 열 중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA, Mettler-Toledo)을 통해 30 °C에서 10 °C/min의 승온속도로 800 °C까지의 열 안정성을 분석하였다.

이온교환용량 및 함수율 측정. 전기방사 분리막의 이온교환용량을 측정하기 위해 Mohr 적정법을 사용하였다. 먼저, 완전히 건조된 시료를 0.5 M NaCl에 침적시켜 카운터 이온을 Cl⁻로 치환시켰다. 이 시료를 다시 0.5 M NaNO₃용액에 24시간 침적시켜 NO₃⁻ 형태로 치환시킨 후, 이 용액에 지시약으로 5% 크롬산칼륨을 2~3 방울 첨가하고 0.01 M AgNO₃ 용액으로 적정하였다. 적갈색의 침전이 생성될 때의 AgNO₃ 용액의 부피를 측정한 뒤, 식 (1)을 사용하여 이온교환용량을 계산하였다.

$$IEC(\text{meq/g}) = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \times C_{\text{AgNO}_3}}{m_{\text{dry}}} \quad (1)$$

여기서, V_{AgNO_3} 와 C_{AgNO_3} 는 각각 적정에 사용된 AgNO₃의 부피와 농도이고, m_{dry} 는 건조된 막의 무게이다.

분리막의 함수율은 일정크기의 막에 증류수를 24시간 동안 함침시킨 후 표면의 수분을 제거하고 무게를 측정한다(m_{wet}). 막을 다시 완전히 건조시켜 무게(m_{dry})를 측정하고 식 (2)를 통해 함수율을 계산하였다.

$$\text{함수율}(\%) = \frac{m_{\text{wet}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{dry}}} \times 100 \quad (2)$$

이온전도도 측정. 전기방사 분리막의 이온전도도는 AC 임피던스 분석에 의해 측정되었다. Hioki 3532-50을 사용하여 주파수 0.1~100 kHz 범위에서 측정용 셀에 분리막을 고정시켜 전기저항을 측정하였고 식 (3)을 이용하여 이온전도도를 계산하였다.^{16,17}

$$\text{이온전도도}(\text{S/cm}) = \frac{l}{R \times A} \quad (3)$$

여기서, l 은 분리막의 두께이고, R 과 A 는 각각 측정된 전기저항과 막의 표면적이다.

Table 1. Weight Fraction of QPS in Polymer Mixture with PVdF-HFP Copolymer of Electrospun Nanofibrous Membranes and Their Sample Codings

QPSs	Weight fraction of QPS in percent with PVdF-HFP	Sample coding
PVPy-A PVPy-B	5, 10, 15, 20	QPS + weight fraction of QPS in percent
PVIm-A PVIm-B	5, 10, 15, 20	QPS + weight fraction of QPS in percent

또한 고분자의 4차염 그룹이 아닌 이온교환막의 미세기공으로의 투과에 의한 이온의 전달을 확인하기 위하여 고분자 4차염을 넣지 않은 PVdF-HFP만의 나노섬유 분리막을 같은 조건으로 제조하여 임피던스를 측정하였다.

화학적 안정성 시험. 제조된 전기방사 분리막의 산성 및 염기성 용액에서의 안정성을 평가하기 위해 시간에 따른 용해성 실험을 실시하였다. 일정한 크기의 분리막을 각각 2 N H₂SO₄ 용액과 2 N NaOH 용액, 증류수에 넣어두고 무게 변화를 5일간 24시간 단위로 측정하였다.

결과 및 토론

구조 확인. 합성된 고분자 4차염의 화학적 구조를 확인하기 위해 ATR-FTIR과 ¹H NMR 분석을 실시했고, 그 결과를 Figure 2와 Figure 3에 나타내었다. PVIm의 중합은 단량체가 가지고 있는 비닐 그룹의 특성피크인 3개의 4중선이 Figure 3에서처럼 완전히 사라진 것으로 확인되었다. Figure 2(a)는 순수한 PVPy와 합성된 PVPy-A, PVPy-B의 ATR-FTIR 스펙

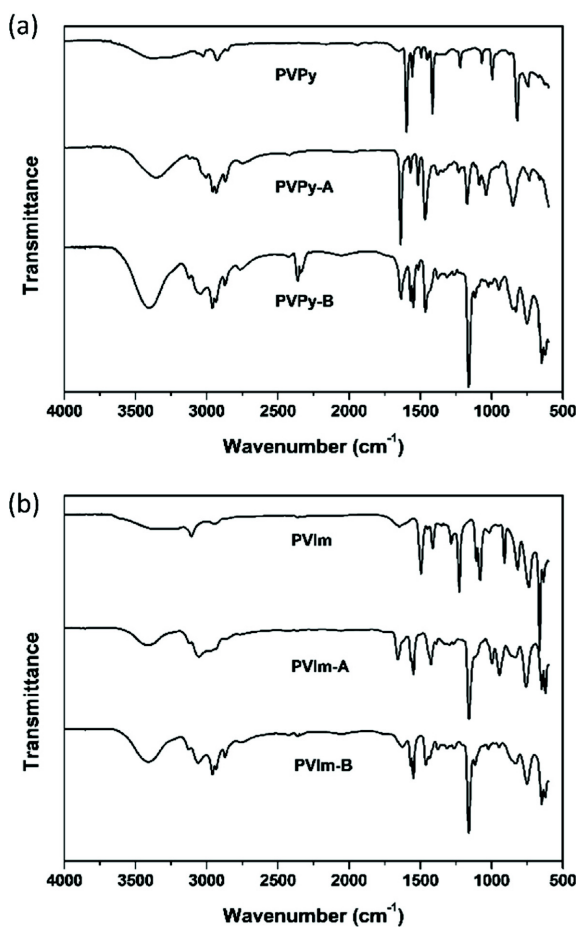


Figure 2. ATR-IR spectra of (a) PVPy, PVPy-A, and PVPy-B; (b) PVIm, PVIm-A, and PVIm-B.

트럼으로, 먼저 2900 cm⁻¹에서 순수한 PVPy에 비해 피크의 크기가 증가하였는데, 이는 피리딘 고리에 알릴기와 뷰틸기가 결합되면서 지방족 탄화수소 C-H의 양이 증가하기 때문으로 보인다. 또한 1580 cm⁻¹에서 피리딘 고리와 결합된 알릴기나 뷰틸기 사이의 N-C 피크를 확인하였다. PVPy-A 스펙트럼에서는 PVPy-B에 비해 1580 cm⁻¹ 부근의 피크의 크기가 큰데, 이는 N-C 피크와 겹친 알릴기의 C=C 피크 때문인 것으로 보인다.^{13,15} 3400 cm⁻¹ 부근에서는 물의 O-H 피크를 확인할 수 있었다. 이는 4차 염 화합물의 특징인 흡습성에 의해 화합물에 흡착된 물분자의 피크인 것으로 판단된다. Figure 2(b)는 PVIm과 합성된 PVIm-A, PVIm-B의 스펙트럼을 나타낸다. Figure 2(a)와 마찬가지로 2900 cm⁻¹에서의 피크의 크기 증가를 확인했고, 1580와 1650 cm⁻¹ 부근에서 각각 C-N 결합과 알릴기의 C=C 피크를 확인할 수 있었다.¹⁵ Figure 3은 각 고분자 염들이 ¹H NMR 스펙트럼으로 각각의 프로톤의 위치는 그림에 직접 나타내었다. 4차화반응 전후의 PVPy와 PVIm 고리 내 프로톤의 화학적 이동값을 비교함으로써 반응이 일어났음을 확인할 수 있었다.^{11,18} 순수한 PVPy의 경우 H_a와 H_b의 화학적 이동값은 각각 6.4와 8.3 ppm이나, 4차화반응 후에는 8.2와 9 ppm으로 이동하였다. 이는 피리딘 고리의 N에 탄화수소가 결합한 영향으로 인해 공명피크의 이동이 일어난 것으로, 4차염의 합성이 정상적으로 진행되었음을 뜻한다. 한편, 순수한 PVIm의 경우는 6.6-7.6 ppm에서 H_a, H_b 및 H_c의 공명피크가 중첩되어 나타나는데, PVIm 염의 공명 피크 역시 PVPy 염과 마찬가지로 이유로 피크 이동이 일어난다. 합성된 PVIm 염은 이동된 H_a의 피크가 9.7 ppm에서 나타나고, H_b와 H_c 두 피크가 중첩되어 7.5-8.3 ppm에서 나타났다. 이를 통해 반응이 진행되었음을 확인하였다.^{11,16} 또한 Figure 3(a)

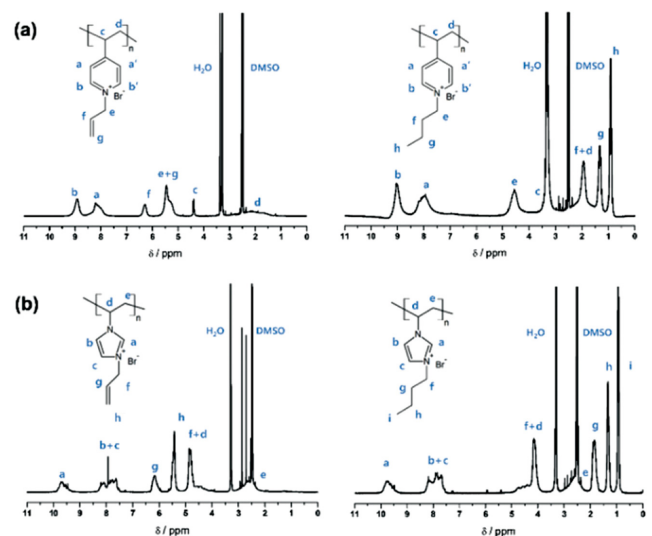


Figure 3. ¹H NMR spectra of (a) PVPy-A and PVPy-B; (b) PVIm-A and PVIm-B in DMSO-d₆.

에서 알릴기의 H_f 피크 및 뷰틸기의 H_c 피크와 피리딘 고리의 H_a , H_b 피크의 적분 값을 비교함으로써 4차화반응이 95% 이상 진행되었음을 확인하였다. Figure 3(b)에서 역시 알릴기의 H_h 및 뷰틸기의 H_g 와 이미다졸 고리의 H_a , H_b , H_c 피크의 적분 값을 비교하여 95% 이상의 전환율을 확인하였다.

전기방사 나노섬유 분리막 제조. 혼합용액에 대한 QPS의 함량이 20 wt%를 초과할 경우 방사된 섬유가 콜렉터에 일정하게 쌓이지 않고 전기장 내에서 분산되거나 섬유들이 숨처럼 뭉치는 현상이 발견되었다. 이는 QPS가 갖는 정전기적 인성질 때문에 일정 함량을 초과하게 되면 전기장에 영향을 받아 위와 같은 현상을 보이는 것으로 판단되어, 혼합용액에 대한 QPS 함량을 최대 20 wt%로 설정하여 실험을 진행하였다. 다음으로, 방사 가능한 각 고분자 염과 PVdF-HFP 블렌드 용액의 농도를 사전실험을 통해 확인한 결과, PVPy 염의 경우 용매인 DMF에 대하여 10~15 wt%의 농도가 적절했고, PVIm 염의 경우 15~20 wt% 농도가 적절했다. 또한 인가전압 20 kV, 토출량 1.0 mL/h, TCD의 경우 15 cm에서 안정적인 방사가 가능하였다. 방사용액의 농도에 따른 분리막의 표면 모폴로지는 SEM 분석을 통해 관찰하였으며, Figure 4에 나타내었다. PVPy 염의 경우 15 wt%, PVIm 염의 경우 17.5 wt%의 농도에서 균일한 섬유가 제조되었다. 그 밖의 농도 범위에서는 섬유가 뭉치는 현상이 발생했다. 이는 점도가 매우 낮은

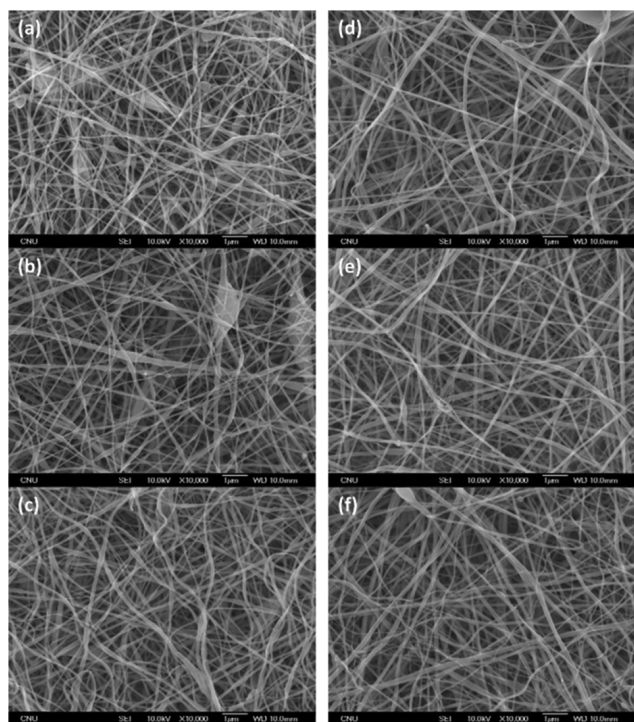


Figure 4. SEM image of nanofiber consisting of electrospun nanofibrous membrane containing PVPy-A; (a) 10 wt%; (b) 12.5 wt%; (c) 15 wt%, PVIm-A; (d) 15 wt%; (e) 17.5 wt%; (f) 20 wt%.

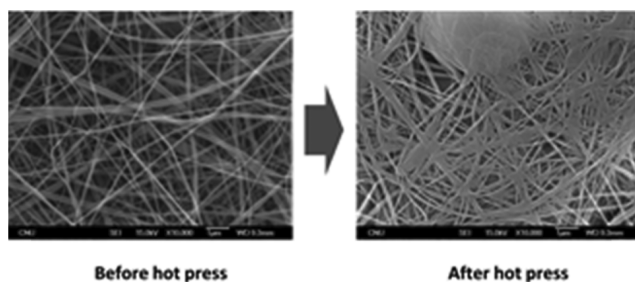


Figure 5. SEM image of surface morphology of PVPy-A20 membrane with before and after hot-pressing process.

경우 표면장력이 높기 때문에 주사기 팁에서 Taylor cone이 정상적으로 형성되지 않아 일정치 않은 속도로 섬유가 방사되어 뭉침이 발생된 것으로 사료된다. 또한 점도가 매우 높은 경우, 용액 내 고분자간 응집력이 매우 높아지기 때문에 전기장 내에서 섬유상 형성이 어려워져 매트 내에 뭉침이 발생된 것으로 사료된다.¹⁶

위와 같은 조건으로 총 8 mL의 용액이 방사되었고, 섬유 매트 두께는 150~200 μm 였다. 섬유의 부피분율을 높이기 위해 매트에 3000 psi의 압력을 1분 동안 가하고, 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 열을 1시간 동안 가한 결과 Figure 5와 같은 상태로 용착이 일어나면서 나노섬유의 부피분율이 증가하여 막이 조밀하게 변하는 것을 관찰할 수 있었다. 최종적으로 100~150 μm 두께의 조밀한 나노섬유 이온교환막을 만들 수 있었다.^{16,19}

열 안정성 분석. 열에 대한 안정성 역시 이차전지용 음이온교환막 활용에 있어서 중요한 요소이다. 본 연구에서는 전기방사 분리막의 열 안정성을 분석하기 위해 PVPy-A20, PVPy-B20, PVIm-A20, 그리고 PVIm-B20의 네 가지 분리막에 대하여 TGA 분석을 실시하였고, 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 일반적으로 고분자 염을 포함한 이온교환막에서는 수분의 증발, 고분자 염의 열분해, 고분자 사슬의 열분해와 같이 세 차례에 걸쳐 열에 의한 분해가 일어난다.¹³ 본 전기방사 분리막에서도 마찬가지로 100 $^{\circ}\text{C}$ 근처, 280~350 $^{\circ}\text{C}$ 그리고 350 $^{\circ}\text{C}$ 이상 세 구간의 중량감소를 관찰할 수 있었다. 먼저, 100 $^{\circ}\text{C}$ 근처에서는 친수성기인 pyridinium과 imidazolium에 의해 흡수된 수분의 증발이 관찰되었고, 280~350 $^{\circ}\text{C}$ 와 350 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서의 중량 감소는 각각 QPS의 열분해 및 PVdF-HFP 주사슬의 열분해로 인한 것으로 보여졌다. Pyridinium의 경우 200~250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열분해가 일어났고, imidazolium의 경우 240~260 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열분해가 일어난 것으로 판단되었다. 비록 이온교환기의 도입으로 순수한 PVPy, PVIm, PVdF-HFP보다 전체적으로 열 안정성이 낮아졌지만, 200 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서 안정성을 보였기 때문에, 두 종류의 분리막 모두 지방족 4차 ammonium 형태의 AEM보다 열 안정성이 더 우수하다고 판단되었다.^{11,14} 또한 알릴염의 경우가 뷰틸염보다 열 안정성이 우수했는데, 이는 알릴기의 경우 피리딘과 이미다졸 그룹까

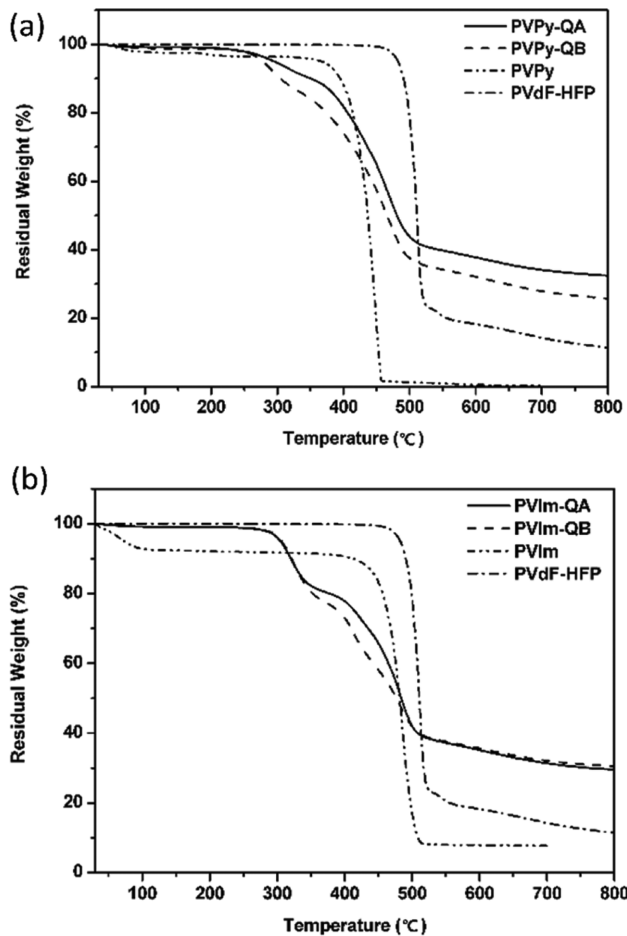


Figure 6. Thermogravimetric analysis curves of pure polymers, PVdF-HFP and electrospun nanofibrous membranes composed of (a) PVPy-A and PVPy-B; (b) PVIm-A and PVIm-B.

지 부분적으로 콘쥬게이션이 일어나 결합이 안정되기 때문에 사료되었다.

함수율 및 이온교환용량. 함수율과 이온교환용량의 경우 이온교환막의 이온전도도에 직접적인 영향을 미치는 요인으로, 이온교환막의 성능에 있어서 중요한 요소로 여겨지고 있다. 분리막에 흡착되어 있는 물의 양을 나타내는 함수율은 그 값이 클수록 이온의 이동을 더욱 원활하게 한다. 전기방사에 의해 제조된 나노섬유 음이온교환막은 특유의 다공성 구조와 높은 부피분율을 지니고 있기 때문에 일반적으로 다른 종류의 분리막보다 높은 함수율을 갖는다.^{16,19} 그러나 그 값이 너무 커지게 되면 일반적으로 이온전도도는 높아지지만 이온선택성이 낮아지게 되어 이온전도도를 신뢰할 수 없게 된다. 또한 이온교환용량은 분리막에 존재하는 이온교환기의 양을 나타내는 척도로, 역시 그 수치가 높을수록 이온의 이동을 원활하게 한다. Figure 7과 Figure 8에 전기방사 이온교환막들의 함수율과 이온교환용량을 나타내었다. 두 그래프에서 보여지듯이 함수율과 이온교환용량 모두 고분자 4차염의 비율

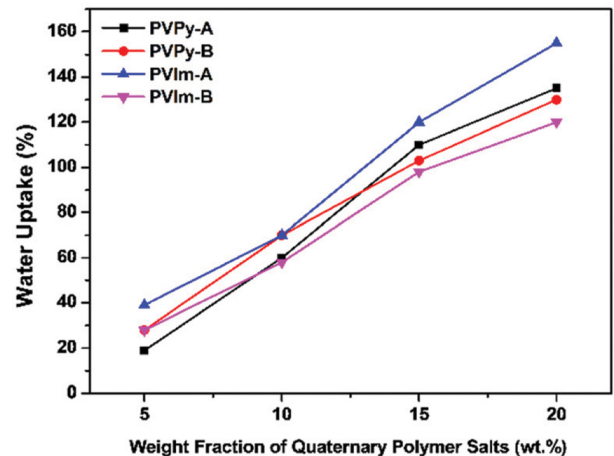


Figure 7. Water uptake of electrospun nanofibrous membranes with various weight fractions of QPSs.

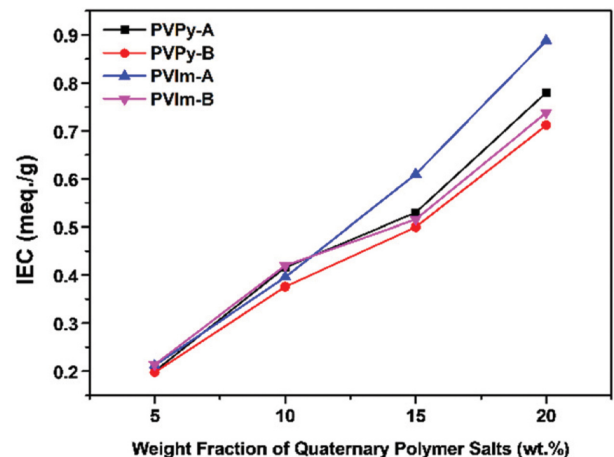


Figure 8. Ion exchange capacity of electrospun nanofibrous membranes with various weight fraction of QPSs.

이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 함수율의 경우 최소 30%에서 최대 155%(PVIm-A20)까지 측정되었다. 이는 분리막에서 고분자 염의 비율이 증가할수록 친수성기인 pyridinium과 imidazolium의 절대적인 양이 증가하기 때문으로 사료된다. 또한 이온교환용량의 경우 PVIm-A20에서 최대치인 0.9 meq/g 값이 측정되었다. 이는 앞서 ¹H NMR 결과를 통해 예측한 4차염 전환율과 다소 일치하는 값으로, 100% 반응이 일어났을 경우의 이론적인 이온교환용량의 96% 값을 보였으며, 다른 이온교환막 역시 이론적인 이온교환용량에 비해 90% 이상의 값을 보였다. 특히, 알릴기에 의해서 4차화된 PVPy-A와 PVIm-A 이온교환막의 이온교환용량이 뷰틸기에 의해 4차화된 이온교환막보다 약간 높게 측정되었는데, 이것은 뷰틸기와 알릴기의 약간의 크기차이로 인한 입체장애 차이 때문인 것으로 사료되었다.¹³

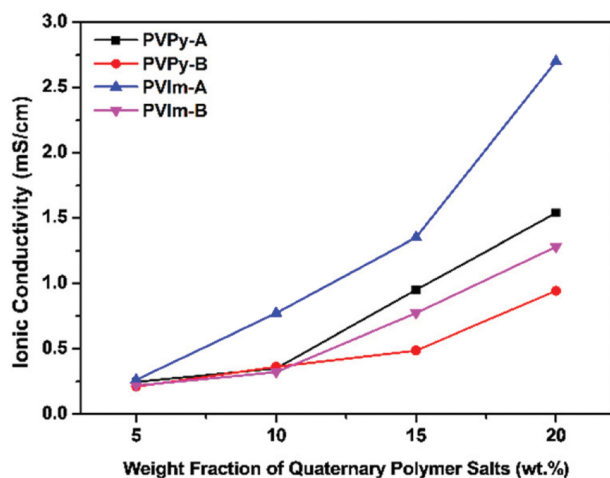


Figure 9. Ionic conductivities of electrospun nanofibrous membranes with various weight fractions of QPSs.

이온전도도 측정. 나노섬유 이온교환막에서 4차화된 PVPy, PVIm염의 함량에 따른 이온전도도를 측정하여 Figure 9에 나타내었다. 그래프와 같이 이온전도도는 PVPy, PVIm염의 함량이 증가함에 따라 증가하였고, 최대값은 PVdF-HFP와 PVIm염의 비율이 8:2인 PVIm-A20 이온교환막에서 측정된 2.7 mS/cm의 값이었다. 이는 분리막에서 고분자염의 함량이 증가함에 따라 음이온을 선택적으로 투과시키는 음이온교환기인 pyridinium과 imidazolium의 양이 증가하면서 함수율과 이온교환용량이 증가하여 이온의 수송이 원활해지기 때문으로 사료된다. 또한 분리막의 미세 기공을 통한 전해질의 투과여부를 확인하기 위해 QPS를 전혀 포함하지 않은 순수한 PVdF-HFP 분리막의 전해질 내에서의 전기저항 측정실험을 실시한 결과, 임피던스 값이 약 3700 Ω 으로, 분석된 이온교환막 중 가장 높은 임피던스 값을 갖는 PVPy-B5에 비해 30배 이상 높게 측정되었다. 이것으로 보아 전해질이 기공으로 투과되는 현상에 의한 전도도는 거의 무시할 수 있는 매우 적은 양으로 판단되었다.

화학적 안정성 측정. 이차전지에서 분리막은 산성, 염기성 등 다양한 전해질 조건에서 사용된다. 그러나 일반적으로 PVdF-HFP 공중합체는 NaOH 등의 염기성 용액에서 분해가 되는 것으로 알려져 있다.²⁰ 이를 확인하기 위해 나노섬유 음이온교환막의 산, 염기 분위기에서의 안정성을 측정하였고, 결과를 Figure 10과 Figure 11에 나타내었다. 먼저 산성용액에서는 매우 미미한 정도의 중량감소를 보이며, 외관상으로도 변화를 발견할 수 없었다. 반면, 염기 분위기에서는 Figure 11에서 보여지듯이 3일까지 급격한 중량감소가 일어났고 그 후로 5일까지 완만하게 감소하였으며, 분리막이 변색되는 현상이 확인되었다. 이는 염기성 용액에 존재하는 OH⁻이온에 의해 PVdF-HFP의 분해반응이 일어났기 때문으로 보인다.²⁰ 또한 변색은 PVdF-HFP가 분해되면서 수용성인 PVPy, PVIm

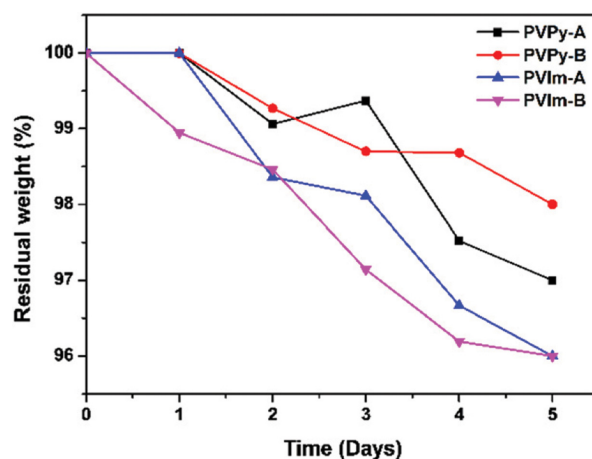


Figure 10. Weight loss of electrospun nanofibrous membranes in 2.0 N H₂SO₄ aqueous solution.

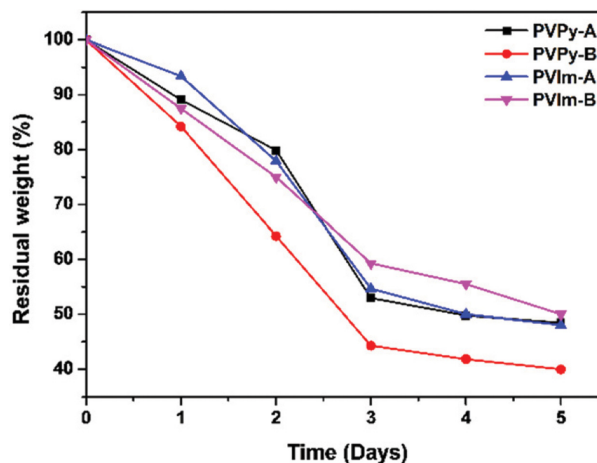


Figure 11. Weight loss of electrospun nanofibrous membranes in 2.0 N NaOH aqueous solution.

고분자 염이 NaOH 수용액에 용해되었기 때문으로 사료된다. 이와 같이 염기성 용액에서 분리막이 분해되는 현상이 발생했지만, 강한 산성의 전해질이 사용되는 장치에는 PVPy 및 PVIm 나노섬유 음이온교환막의 적용이 가능할 것으로 판단되었다.

PVPy, PVIm의 4차염들은 일반적으로 수용성이기 때문에 나노섬유 음이온교환막의 증류수에 대한 안정성 역시 평가되었다. 그 결과, 5일간의 안정성 실험에서 변색은 물론 중량 감소도 일어나지 않았다. 이는 강한 소수성을 지닌 PVdF-HFP가 효과적으로 고분자 염과 물과의 접촉을 차단했기 때문인 것으로 사료된다.

결론

본 연구에서는 PVPy와 PVIm에 allyl bromide와 butyl

bromide를 사용한 4차염화 반응을 진행하였다. 또한 이 염들을 각각 PVdF-HFP와 함께 DMF에 용해시켜 전기방사법에 의해 나노섬유 매트를 만들었고, hot pressor를 사용하여 융착된 조밀한 전기방사 나노섬유 음이온교환막을 제조하였으며 특성분석을 통해 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

4종류의 PVPy와 PVIm 염 모두 4차염화 반응이 95% 이상 진행되었음을 ATR과 ^1H NMR 분석을 통해 확인하였다. 또한 전기방사에 있어서 20 kV의 전압, 15 cm의 TCD, 1.0 mL/h의 속도로 정상적인 나노섬유를 제조할 수 있었다. 이 때, 나노섬유매트 상에 뭍침이 생기지 않는 PVPy 및 PVIm 블렌드 용액의 최적 농도는 각각 15와 17.5%였다.

나노섬유 음이온교환막의 열 안정성 분석 결과 네 종류의 분리막 모두 250 °C 전후에서 열분해가 일어났으며 이는 지방족 4차 ammonium 염의 열분해 온도에 비해 우수하였다.

나노섬유 음이온교환막의 이온교환용량 및 함수율은 고분자 혼합용액에서 PVPy, PVIm 염의 비율이 증가함에 따라 증가하였으며, 최대값은 PVIm-A20 분리막의 155%, 0.9 meq/g 이었다. 이온전도도 역시 고분자 염의 비율이 증가함에 따라 증가하였으며, 최대값은 PVIm-A20 분리막의 2.7 mS/cm였다.

각 분리막들의 산, 염기성 용액에 대한 안정성 분석결과, 염기성 용액에 대해 PVdF-HFP가 분해되는 등 좋지 않은 안정성을 보인데 반해 강한 산성 용액에서는 높은 안정성을 보였다.

감사의 글: 이 연구는 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었습니다.

참 고 문 헌

1. A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, and Q. Liu, *J. Appl. Electrochem.*, **41**, 1137 (2011).
2. H. Prifti, A. Parasuraman, S. Winardi, T. M. Lim, and M. Skyllas-Kazacos, *Membranes*, **2**, 275 (2012).
3. D. Chen, M. A. Hickner, E. Agar, and E. C. Kumbur, *ACS Appl. Mater. Interface*, **5**, 7559 (2013).
4. T. Xu, *J. Membr. Sci.*, **263**, 1 (2005).
5. S. Gu, R. Cai, T. Luo, Z. Chen, M. Sun, Y. Liu, G. He, and Y. Yan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 1 (2009).
6. Q. Luo, H. Zhang, J. Chen, P. Qian, and Y. Zhai, *J. Membr. Sci.*, **311**, 98 (2008).
7. J. R. Varcoe and C. D. Slade, *Fuel Cells*, **5**, 187 (2005).
8. W. J. Jang, J. Hou, and H. S. Byun, *Desalin. Water Treat.*, **34**, 315 (2011).
9. S. W. Choi, S. M. Jo, W. S. Lee, and Y. R. Kim, *Adv. Mater.*, **15**, 2027 (2003).
10. B. D. Li and Y. Xia, *Adv. Mater.*, **16**, 1151 (2004).
11. M. Guo, J. Fang, H. Xu, X. Lu, C. Lan, and K. Li, *J. Membr. Sci.*, **362**, 97 (2010).
12. K. Yao, Z. Wang, J. Wang, and S. Wang, *Chem. Commun.*, **48**, 1766 (2012).
13. S. Maurya, S. H. Shin, K. W. Sung, and S. H. Moon, *J. Power Sources*, **255**, 325 (2014).
14. H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, and A. B. McEwn, *Thermochim. Acta*, **357**, 97 (2000).
15. J. Yuan, A. G. Marquez, J. Reinacher, C. Giordano, J. Janek, and M. Antonietti, *Polym. Chem.*, **2**, 1654 (2011).
16. N. S. Kwak, E. J. Choi, and T. S. Hwang, *Polym. Korea*, **36**, 155 (2012).
17. Y. M. Baek, N. S. Kwak, and T. S. Hwang, *Polym. Korea*, **35**, 596 (2011).
18. H. Mi, Z. Jiang, and J. Kong, *Polymers*, **5**, 1203 (2013).
19. A. Park, F. Turley, R. Wycisk, and P. Pintauro, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, F560 (2015).
20. N. A. Hashim, Y. Liu, and K. Li, *Chem. Eng. Sci.*, **66**, 1565 (2011).