

## 음이온 교환막의 정확한 OH<sup>-</sup>전도도 및 CO<sub>2</sub> 피독 효과 분석을 위한 전기화학적 측정법

김수연<sup>1,2</sup> · 권후근<sup>1,3</sup> · 이혜진<sup>1</sup> · 정남기<sup>2\*</sup> · 배병찬<sup>1,3</sup> · 신동원<sup>1,2,3\*</sup>

<sup>1</sup>한국에너지기술연구원 연료전지연구실

<sup>2</sup>충남대학교 에너지과학기술대학원

<sup>3</sup>과학기술연합대학원대학교 수소에너지공학

(2022년 4월 7일 접수 : 2022년 4월 20일 수정 : 2022년 4월 21일 채택)

## Electrochemical Method for Measurement of Hydroxide Ion Conductivity and CO<sub>2</sub> Poisoning Behavior of Anion Exchange Membrane

Suyeon Kim<sup>1,2</sup>, Hyeun Kwon<sup>1,3</sup>, Hyejin Lee<sup>1</sup>, Namgee Jung<sup>2\*</sup>,  
Byungchan Bae<sup>1,3</sup>, and Dongwon Shin<sup>1,2,3\*</sup>

<sup>1</sup>Fuel Cell Laboratory, Korea Institute of Energy Research (KIER), 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea

<sup>2</sup>Graduate School of Energy Science and Technology (GEST), Chungnam National University,  
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

<sup>3</sup>Hydrogen Energy Engineering, University of Science & Technology (UST),  
217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34113 Korea

(Received April 7, 2022 : Revised April 20, 2022 : Accepted April 21, 2022)

### 초 록

알칼리막 연료전지에 사용되는 음이온 교환막은 OH<sup>-</sup>을 전달하는 역할을 하며 연료전지의 성능에 많은 영향을 미친다. 따라서 음이온 교환막의 정확한 OH<sup>-</sup> 전도도를 측정하는 것은 매우 중요하다. 그러나 OH<sup>-</sup>은 대기 중의 CO<sub>2</sub>에 의해 중탄산염 형태로 쉽게 피독되어 전해질막의 정확한 OH<sup>-</sup> 전도도를 측정하는 것은 매우 어렵다. 본 연구에서는 음이온 교환막의 정확한 OH<sup>-</sup> 전도도를 측정하기 위하여 전기화학적 이온교환 처리법을 검증하였다. 또한 CO<sub>2</sub>에 노출된 전해질막의 거동을 OH<sup>-</sup> 전도도 변화를 통하여 확인하였다. 상용 음이온 교환 막인 Fumatech사의 FAA-3-50과 Orion Polymer사의 Orion TM1와 함께 본 연구 그룹에서 개발한 QPP-6F를 사용하여 정확한 OH<sup>-</sup> 전도도 측정 및 CO<sub>2</sub> 피독 효과에 대해서 분석하였다.

**Abstract :** The anion exchange membrane used in alkaline membrane fuel cells transports hydroxide ions, and ion conductivity affects fuel cell performance. Thus, the measurement of absolute hydroxide ion conductivity is essential. However, it is challenging to accurately measure hydroxide ion conductivity since hydroxide ions are easily poisoned in the form of bicarbonate by carbon dioxide in the atmosphere. In this study, we applied electrochemical ion exchange treatment to measure the absolute hydroxide ion conductivity of the anion exchange membrane. In addition, we investigated the effect of carbon dioxide poisoning of hydroxide

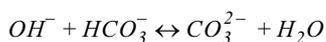
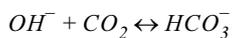
\*E-mail: dwshin@kier.re.kr (D. Shin),  
njung@cnu.ac.kr (N. Jung)

ions on electrochemical performance by measuring bicarbonate conductivity. Commercial anion exchange membranes (FAA-3-50 and Orion TM1) and polyphenylene-based block copolymer (QPP-6F) were used.

**Keywords** : Alkaline Membrane Fuel Cell, Ion Exchange Membrane, Hydroxide Ion Conductivity, CO<sub>2</sub> Poisoning

## 1. 서 론

알칼리막 연료전지(alkaline membrane fuel cell, AMFC)는 염기성 조건에서 빠른 산소 환원 반응으로 니켈, 망간과 같은 비귀금속 촉매를 사용할 수 있어 가격 절감 측면에서 백금 촉매를 사용하는 양이온 교환막 연료전지(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)를 대체할 수 있을 것으로 기대된다.<sup>1,2)</sup> AMFC의 상용화를 위해 음이온 교환막(anion exchange membrane, AEM)에 대한 문제점을 해결하기 위한 연구가 진행되어야 한다. 첫째로, 수소 이온의 이동도인  $36.23 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ 과 비교하여 OH<sup>-</sup>은  $20.64 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ 로 이동도가 저하되어 동일한 두께의 양이온 교환막(proton exchange membrane, PEM) 대비하여 옴저항이 크게 발생한다.<sup>3-5)</sup> 두 번째로 고분자는 알칼리 환경에서 호프만 제거 반응 또는 S<sub>N</sub>2 반응과 같은 다양한 경로로 작용기가 분해되고, 가수분해 반응에 의해서 고분자 주쇄의 아릴렌-에테르 결합의 분해가 발생한다. 따라서 알칼리 환경에서 구동되는 만큼 해당 환경에 대한 기계적 및 화학적 안정성이 요구된다.<sup>6-8)</sup> 세 번째로 OH<sup>-</sup>은 공기 중의 미량의 CO<sub>2</sub>와 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>를 형성한다.<sup>9)</sup> 다음의 반응식에 의해 생성된 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온과 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>이온은 Table 1과 같이 OH<sup>-</sup> 이온보다 이온 크기가 크므로 이동도가 저하된다. 또한, AMFC에서 생성되는 이온은 OH<sup>-</sup>이므로 이온 이동의 효율성이 감소한다.



OH<sup>-</sup>의 낮은 이동도로 인한 AMFC의 낮은 성능 문제를 해결하기 위해 블록 공중합체 기반의 AEM을

**Table 1. Ionic radius and mobility of different anions**

|                               | Ionic radius (pm) | Ion mobility ( $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ ) |
|-------------------------------|-------------------|----------------------------------------------------------------------|
| OH <sup>-</sup>               | 133               | 20.64                                                                |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 156               | 4.61                                                                 |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | 178               | 7.46                                                                 |

개발하여 이온 전도도를 향상시키고, 전극의 조성을 최적화하여 AMFC 성능을 향상시키는 연구가 보고되었다.<sup>10-12)</sup> AEM의 내구성 향상을 위해서는 가교 구조 또는 폴리페닐렌 구조를 도입함으로써 기계적 및 화학적 안정성을 향상시키는 방법들이 제시되고 있다.<sup>13-15)</sup> 그러나 CO<sub>2</sub>에 의한 피독 문제를 해결하기 위한 정확한 해결책은 보고되지 않았다. CO<sub>2</sub>에 노출된 AEM은 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온에 의해 막의 이온 전도도가 수 분 이내에 급격하게 낮아져 정확한 OH<sup>-</sup>의 전도도를 측정하기 어렵고 AMFC의 작동 중의 성능 저하가 발생한다.<sup>16)</sup> 이를 해소하기 위해서는 CO<sub>2</sub> 노출을 회피할 수 있는 불활성 가스 환경과 같은 특수 환경을 조성해야 할 필요가 있으므로 상용화에 걸림돌이 될 수 있다. 따라서 AMFC의 상용화를 위해 개발 중인 AEM의 정확한 OH<sup>-</sup>의 전도도 및 CO<sub>2</sub> 피독 효과 분석이 필요하다.

본 연구에서는 AEM의 CO<sub>2</sub> 피독으로 인한 부정확한 OH<sup>-</sup> 전도도 측정과 성능저하가 AEM 개발을 지연시키는 문제점을 해결하기 위해 Dekel 등이 제안한 측정방식을 통해 정확한 OH<sup>-</sup> 전도도를 측정하고 AEM 자체의 특성과 CO<sub>2</sub> 피독 현상을 분석하였다. Dekel 등은 AEM의 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온 상태의 AEM에 미세 전류를 가하여 탄산염 생성 반응의 역반응-탈탄산화 반응-을 유도해 막을 OH<sup>-</sup> 이온으로 교환하여 정확한 이온전도도 측정방식을 제안하였다.<sup>17-19)</sup> 해당 방법은 CO<sub>2</sub>에 의한 피독 문제로 인한 정확한 이온전도도를 측정할 수 없다는 문제를 해결할 수 있어 막의 순수한 OH<sup>-</sup>을 측정하기에 적합한 방법이라고 판단된다. 연료전지 단위 셀 구동 중 CO<sub>2</sub> 피독에 의한 성능 변화에 관련된 연구 결과들이 보고되었으나, AEM 자체의 특성과 피독에 대한 보고는 거의 전무하다.<sup>20)</sup> AEM의 구조에 따라 흡수율(water uptake, WU), 부피 팽창률(swelling ratio, SR) 및 이온 교환용량(ion exchange capacity, IEC)과 같은 기계적 및 화학적 특성은 서로 연관되어 있다. 이러한 특징은 OH<sup>-</sup>과 CO<sub>2</sub>의 반응 속도에 영향을 줄 수 있을 것으로 판단된다. CO<sub>2</sub> 피독 현상과 AEM의 특성의 상관관계를 규명할 수 있다면 이를 고려하여 AEM을 설계하여 피독의 영향을 줄일 수 있을 것으로 기대할 수 있다. AEM의 특성과 피독 반응의 분석을 위하여

Fumatech사와 Orion Polymer사의 상용 AEM과 본 연구 그룹에서 개발한 AEM을 샘플로서 선정하였다. CO<sub>2</sub> 농도에 따른 AEM의 피독 효과를 확인하기 위하여 100과 400 ppm의 CO<sub>2</sub>에 노출시켰다. 또한 AEM의 물리적 특성과 이온 전도도의 상관관계를 확인하고자 함수율 및 부피 팽창률을 측정하였다. 전기화학적 처리를 통한 AEM의 정확한 OH<sup>-</sup> 전도도 및 피독 현상에 의한 성능 감소를 이온 전도도 측정을 통하여 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1. AEM의 제조

상용 AEM으로 FAA-3-50 (Fumatech, Germany)와 Orion TM1 (Orion Polymer, USA)를 사용하였고 본 연구 그룹(한국에너지기술연구원)에서 개발한 QPP-6F를 사용하였다.<sup>21)</sup> Orion TM1과 QPP-6F를 각각 10 wt%의 함량의 용액으로 제조 후, 70°C 유리판에서 15시간 동안 건조하여 캐스팅하였다. 이후 80°C 진공 오븐에서 6시간 동안 건조하여 용매를 완전히 제거하였다. 모든 막은 1 M NaHCO<sub>3</sub> 용액에 48시간 동안 담가 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 형태의 AEM으로 변환시켰다. 48시간 동안 1 M NaHCO<sub>3</sub> 용액은 3번 교체되었다.

### 2.2. 함수율 및 부피 팽창률

막의 함수율과 부피 팽창률은 다음의 식에 의하여 계산되었다. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 상태의 막을 2 cm × 2 cm 크기로 준비하여 100°C의 진공 오븐에서 건조 후 무게(W<sub>dry</sub>)와 부피(V<sub>dry</sub>)를 측정하였다. 이후 막을 50°C의 탈 이온수에 24시간 동안 충분히 적신 후 무게(W<sub>wet</sub>)와 부피(V<sub>wet</sub>)를 측정하였다. 무게의 측정은 Precisa의 수분 측정기(EM120-HR, Precisa, Dietikon, Switzerland)로 측정하였으며 젖은 상태의 막은 표면의 수분을 제거 후 측정하였다.

$$WU = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100$$

$$SR = \frac{V_{wet} - V_{dry}}{V_{dry}} \times 100$$

### 2.3. OH<sup>-</sup> 전도도 및 CO<sub>2</sub> 피독

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 상태의 막을 OH<sup>-</sup> 이온 상태로 교환하기 위해 Dekel 등이 제안한 방법과 같이 전기화학적 OH<sup>-</sup> 처리를 위하여 100 μA의 미세전류를 4-전극 전도도 셀(MCC, WonATech, Seoul, Korea)을 이용하여 막에 Zive SP2 (WonATech, Seoul, Korea)를 사용하여 인가하였다. 50°C의 물이 대기 중에 노출되지 않고 지정된 가스 분위기만 조성될 수 있도록 제작한

반응기에서 막의 이온전도도( $\sigma$ )를 EnergyLab XM (Solartron, Farnborough, UK)을 사용하여 아르곤 가스(99.999% Ar)를 15 sccm의 유량으로 흘려보내며 일정 시간마다 측정하였다. 이온 전도도 측정을 통해 막이 OH<sup>-</sup>으로 모두 교환되었음을 확인한 뒤, 가스를 아르곤 가스 기반의 100 및 400 ppm CO<sub>2</sub> 조성의 가스로 교체하여 의도적으로 CO<sub>2</sub>에 노출시켜 막을 피독시켰으며 노출시간에 따른 이온전도도의 변화를 측정하였다. AEM의 전기화학적 OH<sup>-</sup> 처리 과정과 이산화탄소에 의한 피독 과정을 Scheme 1에 나타내었다. 막이 완전히 피독 된 것을 확인 후, CO<sub>2</sub>가 녹아 있는 물을 교체한 후 앞의 과정을 반복하여 재현성을 확인하였다. 이온 전도도는 다음의 식에 의해 계산되었다.

$$\sigma(S/cm) = \frac{D}{L \times T \times R}$$

$D$ 는 전극 사이의 거리,  $L$ 은 막의 폭 길이,  $T$ 는 막의 두께이며  $R$ 은 임피던스 저항 값으로 주파수 10<sup>-1</sup>~10<sup>5</sup> Hz 범위에서 얻어졌다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1. 실험법의 정확성 및 재현성 확인

본 실험을 진행하기에 앞서 실험 방법의 정확성과 재현성을 확인하기 위하여 AEM의 전기화학적 OH<sup>-</sup> 처리와 CO<sub>2</sub>의 피독 과정을 3회 반복하여 검증하였다. 상용 AEM인 FAA-3-50을 사용하여 50°C의 물속에서 실험을 진행한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 평가 결과 다음의 Table 2와 같이 OH<sup>-</sup> 처리 시 전도도가

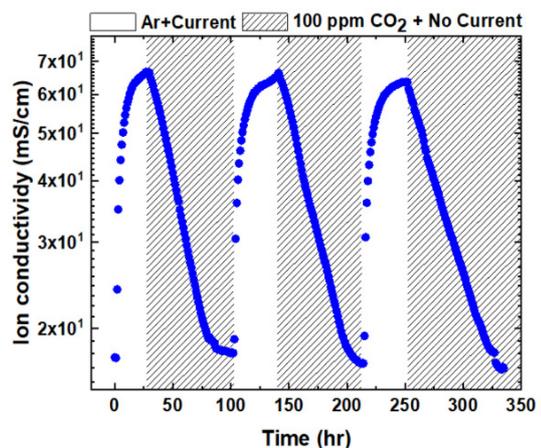


Fig. 1. Time-dependent conductivity of FAA-3-50 according to decarbonization and CO<sub>2</sub> poisoning.

**Table 2. Conductivity of OH<sup>-</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> according to repeated cycles**

|                                            | 1 <sup>st</sup> | 2 <sup>nd</sup> | 3 <sup>rd</sup> |
|--------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Max. Ion conductivity (mS/cm) <sup>a</sup> | 67              | 66              | 64              |
| Min. Ion conductivity (mS/cm) <sup>b</sup> | 18              | 17              | 17              |

<sup>a</sup> OH<sup>-</sup> ion form <sup>b</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ion form

66 ± 2 mS/cm, 피독 후의 전도도가 17 ± 1 mS/cm으로 반복 실험에도 안정적으로 측정되는 것이 확인되었다. 이를 통하여 전기화학적 OH<sup>-</sup> 처리 방법이 재현성 있고 안정적으로 이온전도도를 측정할 수 있는 방법임을 확인하였다. 또한 CO<sub>2</sub>에 피독된 막을 전기화학적 처리를 통해 다시 OH<sup>-</sup>으로 처리할 수 있음을 확인하였다.

### 3.2. 함수율과 부피 팽창률의 측정

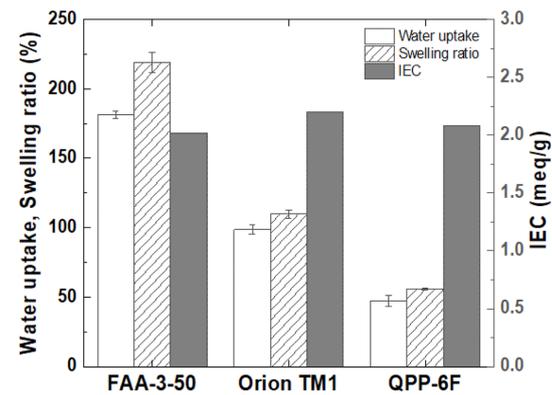
AEM의 이온전도도 및 CO<sub>2</sub> 피독과 기계적 특성의 상관관계를 확인하기 위하여 FAA-3-50, Orion TM1, QPP-6F 막의 함수율과 부피 팽창률을 측정하였다. 평가를 위하여 모든 막은 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온으로 치환되었으며 100°C의 건조 상태 및 50°C 물의 수화 조건에서 측정되었다. 실험 결과를 Fig. 2에 정리하여 나타내었다.

FAA-3-50의 정확한 구조는 알려지지 않았으나 poly(phenylene oxide)의 주쇄에 4급 암모늄 그룹의 작용기를 가지고 있는 고분자인 것으로 보고되었다.<sup>22)</sup> Orion TM1은 m-terphenyl 구조에 alkyl ammonium 작용기를 가지고 있으며 QPP-6F는 4급 암모늄 그룹을 작용기로 갖는 poly(phenylene) 기반의 블록 공중

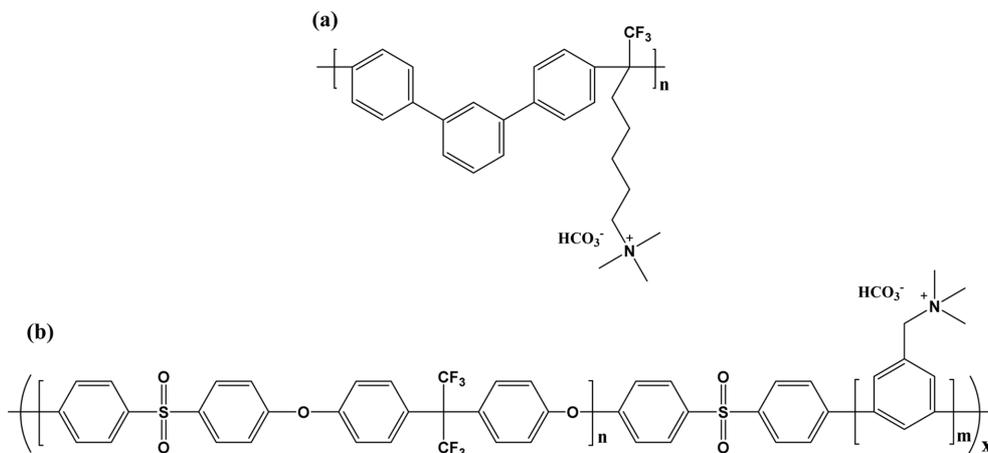
합체이다(Fig. 3).<sup>11,21)</sup> FAA-3-50과 Orion TM1의 이온 교환 용량은 data sheet에 따른 값이며 QPP-6F의 IEC는 <sup>1</sup>H-NMR 분석을 통해 계산되었다. Orion TM1과 QPP-6F는 FAA-3-50보다 높은 IEC에도 불구하고 낮은 함수율과 부피 팽창률을 나타냈다. 일반적으로 IEC가 증가하면 함수율이 증가하여 기계적 안정성이 감소하는 경향성을 보인다. 그러나 Orion TM1과 QPP-6F는 주쇄의 phenylene 구조인 방향족 고리의 탄소-탄소 결합에 의한 경직된 구조로 인해 함수율 및 치수 변화가 낮은 것으로 추정할 수 있다.

### 3.3. OH<sup>-</sup> 전도도 측정 및 100 ppm CO<sub>2</sub>에 의한 AEM의 피독

앞서 검증한 실험 방법을 바탕으로 50°C의 물속에서 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 상태의 FAA-3-50, Orion TM1과 QPP-6F를 전기화학적으로 처리하여 정확한 OH<sup>-</sup>의 전



**Fig. 2. Water uptake, swelling ratio, and IEC of FAA-3-50, Orion TM1, and QPP-6F.**

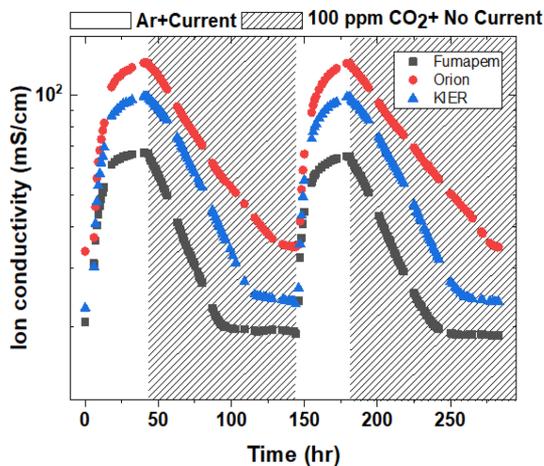


**Fig. 3. Structures of (a) Orion TM1 and (b) QPP-6F.**

**Table 3. Absolute conductivity of AEM and conductivity after the exposure to 100 ppm CO<sub>2</sub>**

|                                       | FAA-3-50              |                       | Orion TM1             |                       | QPP-6F                |                       |
|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                       | 1 <sup>st</sup> cycle | 2 <sup>nd</sup> cycle | 1 <sup>st</sup> cycle | 2 <sup>nd</sup> cycle | 1 <sup>st</sup> cycle | 2 <sup>nd</sup> cycle |
| Max.                                  |                       |                       |                       |                       |                       |                       |
| Ion conductivity (mS/cm) <sup>a</sup> | 66                    | 65                    | 125                   | 125                   | 99                    | 99                    |
| Min.                                  |                       |                       |                       |                       |                       |                       |
| Ion conductivity (mS/cm) <sup>b</sup> | 19                    | 19                    | 35                    | 35                    | 24                    | 24                    |
| Slope (mS/cm·h)                       | 1.04                  | 0.93                  | 0.96                  | 0.90                  | 1.01                  | 0.98                  |

<sup>a</sup> OH<sup>-</sup> ion form <sup>b</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ion form



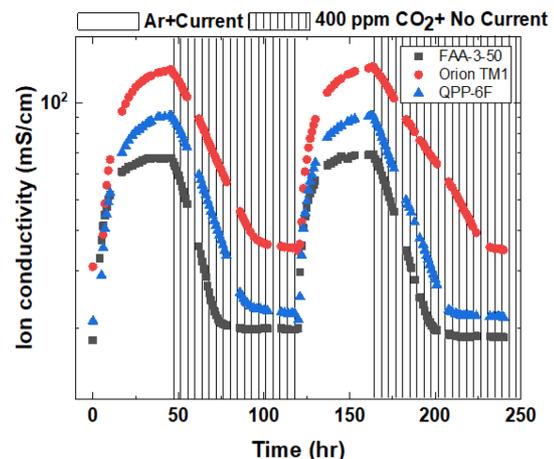
**Fig. 4. Time-dependent conductivity of AEM after decarbonization and exposure to 100 ppm CO<sub>2</sub>.**

도도를 측정하였다. 이후 100 ppm 농도의 CO<sub>2</sub> 분위기 기로 교체하여 AEM을 CO<sub>2</sub>에 노출시켜 피독에 의한 이온 전도도의 감속을 측정하였다. 해당 실험의 결과를 Fig. 4와 Table 3에 나타내었다. OH<sup>-</sup>의 처리 속도는 IEC에 기인하여 FAA-3-50, QPP-6F, Orion TM1 순으로 빠르게 진행되었다. OH<sup>-</sup> 전도도는 Orion TM1이 125 mS/cm로 가장 높았으며 QPP-6F는 99 mS/cm, FAA-3-50이 66 mS/cm로 IEC가 높을수록 이온 전도도가 높은 것을 확인하였다. 유사한 IEC를 갖는 QPP-6F와 FAA-3-50을 비교하였을 때 유사한 IEC에도 QPP-6F가 더 우수한 이온 전도도 및 낮은 함수율을 보였다. 이는 블록 공중합체 구조로 인한 효과로, 소수성-친수성의 상 분리가 잘 이루어져 있어 적은 물 함유량에도 이온 채널을 잘 형성하여 높은 이온 전도도를 가지는 것으로 여겨진다. CO<sub>2</sub> 피독 실험 결과 FAA-3-50과 QPP-6F가 유사한 기울기를 보이며 피독 되는 것을 확인하였으며 완전히 피독 되어 이온 전도도가 안정화되는 시간은 FAA-3-50이 QPP-6F보

다 적게 소요되었다. 이후 Orion TM1이 더 낮은 기울기를 보이며 피독 되었으며 가장 늦게 완전히 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온 상태로 바뀌고 이후 평형에 도달되었다. 이러한 결과로부터 IEC가 가장 낮은 FAA-3-50이 CO<sub>2</sub>의 피독에 취약한 것으로 판단된다. 낮은 IEC로 인해 빠른 시간 내에 완전히 피독 되는 것으로 추측된다. 해당 실험을 통해 IEC와 CO<sub>2</sub>의 피독과 상관관계가 존재함을 확인할 수 있었다.

### 3.4. OH<sup>-</sup> 전도도 측정 및 400 ppm CO<sub>2</sub>에 의한 AEM의 피독

앞의 실험과 동일하게 전기화학적 방법을 통하여 OH<sup>-</sup> 상태로 처리 후 AEM을 대기 중의 조건과 유사하게 조성한 400 ppm의 CO<sub>2</sub> 환경에 노출시킨 후 그 결과를 Fig. 5와 Table 4에 나타내었다. 100 ppm 농도의 CO<sub>2</sub> 조건과 동일하게 FAA-3-50, QPP-6F, Orion TM1의 순으로 피독이 진행되었으며 농도가 증가하여 피독의 속도가 더 빠르게 진행되었다. 100과

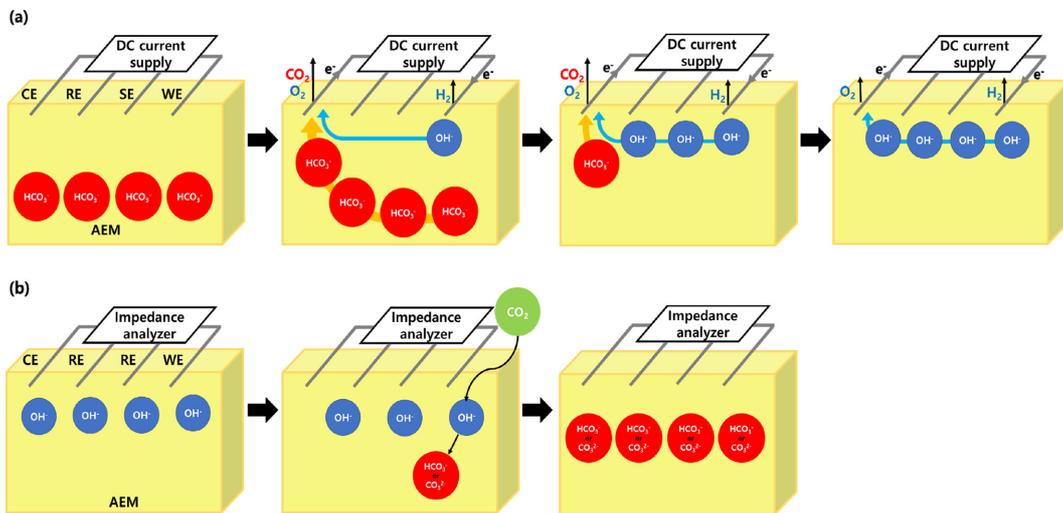


**Fig. 5. Time-dependent conductivity of AEM after decarbonization and exposure to 400 ppm CO<sub>2</sub>.**

**Table 4. Absolute conductivity of AEM and conductivity after the exposure to 400 ppm CO<sub>2</sub>**

|                                       | FAA-3-50              |                       | Orion TM1             |                       | QPP-6F                |                       |
|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                       | 1 <sup>st</sup> cycle | 2 <sup>nd</sup> cycle | 1 <sup>st</sup> cycle | 2 <sup>nd</sup> cycle | 1 <sup>st</sup> cycle | 2 <sup>nd</sup> cycle |
| Max.                                  |                       |                       |                       |                       |                       |                       |
| Ion conductivity (mS/cm) <sup>a</sup> | 67                    | 69                    | 126                   | 125                   | 91                    | 91                    |
| Min.                                  |                       |                       |                       |                       |                       |                       |
| Ion conductivity (mS/cm) <sup>b</sup> | 19                    | 19                    | 34                    | 35                    | 21                    | 22                    |
| Slope (mS/cm·h)                       | 1.60                  | 1.38                  | 1.49                  | 1.30                  | 1.53                  | 1.41                  |

<sup>a</sup> OH<sup>-</sup> ion form <sup>b</sup> HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ion form



**Scheme 1. (a) Electrochemical treatment method for measuring OH<sup>-</sup> conductivity of AEM and (b) AEM's CO<sub>2</sub> poisoning process.**

400 ppm 피독 결과를 비교하면 CO<sub>2</sub> 농도가 증가하여도 완전히 평형에 도달하였을 때의 AEM의 전도도는 동일하게 나타났다. 그러나 피독이 되는 속도는 400 ppm에서 매우 빠른 속도로 진행되는 것이 확인되었으며, 약 1.3-1.5배 빠른 속도로 피독이 진행되는 결과를 보여주었다. 이는 외부의 CO<sub>2</sub>의 농도가 4배 증가한 수치에 비해서는 낮은 결과이며, CO<sub>2</sub>의 농도와 수용액에서의 농도가 정비례하지 않는 것이 원인으로 판단된다. 이러한 이유는 물에 대한 CO<sub>2</sub>의 용해도의 한계로 인해서 400 ppm으로 증가시켜도 CO<sub>2</sub>의 용해도가 동일하게 4배로 증가하지 않는 것으로 판단된다. 물에 용해되는 CO<sub>2</sub>의 농도가 매우 중요한 피독 인자임을 예측할 수 있으며 온도에 따른 CO<sub>2</sub>의 물에 대한 용해도가 실제로 피독에 많은 영향을 미칠 수 있는 간접적인 증거가 될 것으로 판단된다. 또한, 피독 실험 전후의 OH<sup>-</sup> 전도도를 비교하면 탄산 이온은 OH<sup>-</sup> 전도도 대비 70-75% 낮은 값으로 관찰되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 AEM의 정확한 OH<sup>-</sup> 전도도를 측정하기 위해서 전기화학적 처리를 통한 OH<sup>-</sup> 전도도의 측정 방법을 제시하였다. 이러한 방법은 기존의 KOH 또는 NaOH 수용액을 사용하여 AEM의 OH<sup>-</sup> 전도도를 측정하는 방법과 비교하여 좀 더 수월하게 AEM의 OH<sup>-</sup>의 전도도를 측정할 수 있다. 또한 구조가 다른 AEM들을 CO<sub>2</sub> 환경에 노출시켜 피독에 의한 성능 감소 영향을 관찰하였다. 그 결과, 피독 속도는 AEM의 특성에 따라 CO<sub>2</sub> 피독이 달라지는 경향을 보여주었다. 반복 실험을 통하여 AEM이 CO<sub>2</sub>에 의해 피독 되어도 성능회복이 가역적으로 이루어진다는 것을 확인하였고, 피독의 속도는 CO<sub>2</sub>의 용해도에 상당한 영향을 받는 결과를 보여주었다. 이를 통하여 AEM의 OH<sup>-</sup> 전도도 측정 방법의 단순화와 더불어 정확한 이온전도도의 측정이 가능한 것으로 여겨진다.

## References

1. S. Gottesfeld, D. R. Dekel, M. Page, C. Bae, Y. Yan, P. Zelenay, and Y. S. Kim, Anion exchange membrane fuel cells: Current status and remaining challenges, *J. Power Sources*, **375**, 170-184 (2018).
2. H. S. Yoon, W. S. Jung, and M. H. Choe, Recent advances in studies of the activity of non-precious metal catalysts for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **23(4)**, 90-96 (2020).
3. P. Atkins and J. d. Paula, *Physical Chemistry*, 8th ed., pp. 765, Oxford University Press, UK (2006).
4. M. R. Hibbs, M. A. Hickner, T. M. Alam, S. K. McIntyre, C. H. Fujimoto, and C. J. Cornelius, Transport properties of hydroxide and proton conducting membranes, *Chem. Mater.*, **20(7)**, 2566-2573 (2008).
5. H. Kim, B. Koo, and H. Lee, Comparison of arrhenius and VTF description of ion transport mechanism in the electrolytes, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **23(4)**, 81-89 (2020).
6. C. G. Arges, V. K. Ramani, and P. N. Pintauro, The chalkboard: Anion exchange membrane fuel cells, *Electrochem. Soc. Interface*, **19(2)**, 31-35 (2010).
7. M. G. Marino, and K. D. Kreuer, Alkaline stability of quaternary ammonium cations for alkaline fuel cell membranes and ionic liquids, *ChemSusChem*, **8(3)**, 513-523 (2015).
8. Y. K. Choe, C. Fujimoto, K. S. Lee, L. T. Dalton, K. Ayers, N. J. Henson, and Y. S. Kim, Alkaline stability of benzyl trimethyl ammonium functionalized polyaromatics: a computational and experimental study, *Chem. Mater.*, **26(19)**, 5675-5682 (2014).
9. Z. Siroma, S. Watanabe, K. Yasuda, K. Fukuta, and H. Yanagi, Mathematical modeling of the concentration profile of carbonate ions in an anion exchange membrane fuel cell, *J. Electrochem. Soc.*, **158(6)**, B682-B689 (2011).
10. E. Yuk, H. Lee, N. Jung, D. Shin, and B. Bae, Electrochemical characteristics of electrode by various preparation methods for alkaline membrane fuel cell, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **24(4)**, 106-112 (2021).
11. W. H. Lee, E. J. Park, J. Han, D. W. Shin, Y. S. Kim, and C. Bae, Poly (terphenylene) anion exchange membranes: the effect of backbone structure on morphology and membrane property, *ACS Macro Lett.*, **6(5)**, 566-570 (2017).
12. H. Yanagi, and K. Fukuta, Anion exchange membrane and ionomer for alkaline membrane fuel cells (AMFCs), *ECS trans.*, **16(2)**, 257-262 (2008).
13. K. H. Lee, D. H. Cho, Y. M. Kim, S. J. Moon, J. G. Seong, D. W. Shin, J.-Y. Sohn, J. F. Kim, and Y. M. Lee, Highly conductive and durable poly (arylene ether sulfone) anion exchange membrane with end-group cross-linking, *Energy Environ. Sci.*, **10(1)**, 275-285 (2017).
14. Li, N., Wang, L., and Hickner, M., Cross-linked comb-shaped anion exchange membranes with high base stability, *Chem. Commun.*, **50(31)**, 4092-4095 (2014).
15. N. Yokota, M. Shimada, H. Ono, R. Akiyama, E. Nishino, K. Asazawa, J. Miyake, M. Watanabe, and K. Miyatake, Aromatic copolymers containing ammonium-functionalized oligophenylene moieties as highly anion conductive membranes, *Macromolecules*, **47(23)**, 8238-8246 (2014).
16. A. G. Wright, J. Fan, B. Britton, T. Weissbach, H.-F. Lee, E. A. Kitching, T. J. Peckhama, and S. Holdcroft, Hexamethyl-p-terphenyl poly (benzimidazolium): a universal hydroxide-conducting polymer for energy conversion devices, *Energy Environ. Sci.*, **9(6)**, 2130-2142 (2016).
17. N. Ziv, and D. R. Dekel, A practical method for measuring the true hydroxide conductivity of anion exchange membranes, *Electrochem. Commun.*, **88**, 109-113 (2018).
18. N. Ziv, A. N. Mondal, T. Weissbach, S. Holdcroft, and D. R. Dekel, Effect of CO<sub>2</sub> on the properties of anion exchange membranes for fuel cell applications, *J. Membr. Sci.*, **586**, 140-150 (2019).
19. J. Müller, A. Zhegur, U. Krewer, J. R. Varcoe, and D. R. Dekel, Practical ex-situ technique to measure the chemical stability of anion-exchange membranes under conditions simulating the fuel cell environment, *ACS Mater. Lett.*, **2(2)**, 168-173 (2020).
20. Y. Zheng, T. J. Omasta, X. Peng, L. Wang, J. R. Varcoe, B. S. Pivovar, and W. E. Mustain, Quantifying and elucidating the effect of CO<sub>2</sub> on the thermodynamics, kinetics and charge transport of AEMFCs, *Energy Environ. Sci.*, **12(9)**, 2806-2819 (2019).
21. A. F. Nugraha, S. Kim, S. H. Shin, H. Lee, D. Shin, and B. Bae, Chemically durable poly (phenylene-co-arylene ether) multiblock copolymer-based anion exchange membranes with different hydrophobic moieties for application in fuel cell, *Macromolecules*, **53(23)**, 10538-10547 (2020).
22. A. M. Barnes, B. Liu, and S. K. Buratto, Humidity-dependent surface structure and hydroxide conductance of a model quaternary ammonium anion exchange membrane, *Langmuir*, **35(44)**, 14188-14193 (2019).