

계면을 활용한 이오노머 막의 이온 채널 구조 제어 기술

Control of Ion Channel Morphology in Ion-Selective Ionomer Membranes via Interfacial Engineering

김종민^{1,2} | Jongmin Kim^{1,2}

¹Interface Materials and Chemical Engineering Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT), 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, Korea

²Department of Advanced Materials & Chemical Engineering, University of Science & Technology (UST), 217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34113, Korea
E-mail: jmkim@kRICT.re.kr

1. 서론

이오노머(ionomer)는 비이온성 단위와 카르복실산 또는 술폰산 등 작용기를 포함한 이온성 단위로 구성된 랜덤 공중합체이다. 그 대표적인 예로, NafionTM으로 알려진 과불소계 술폰산 이오노머(perfluorosulfonic acid ionomer, PFSA ionomer)가 있다. 대부분의 반복 단위가 이온성 또는 이온화 가능한 그룹으로 이루어진 고분자 전해질(polyelectrolyte)과는 달리, 이오노머는 주로 비이온성 반복 단위로 이루어져 있으며, 이온성 단위는 전체 구성 단위 중 약 10~20 몰% 이하로 소량 포함된다.¹⁻³ 이처럼 이오노머는 분자 내 소량의 이온성 그룹을 함유하고 있으나, 이로 인하여 이온 선택성 및 이온 전도성 등의 특성을 갖게 되며, 특히, 분리막으로 가공할 경우 이러한 이온성 부분으로 인해 독특한 이온 채널 구조를 형성하게 된다.

특히 대표적인 이온 교환막 중 하나인 과불소계 술폰산 이오노머 막은 일반적으로 압출 공정이나 이오노머 분산 용액의 캐스팅으로 제조된다(그림 1a). 이 과정에서 소수성인 비이온성 주쇄와 친수성인 이온성 측쇄 사이에 미세 상분리가 발생하며, 소수성 매트릭스 내에 이온성 그룹이 집중된 친수성 도메인이 형성된다. 이후 이오노머 막을 수화시키게 되면 친수성 도메인들이 팽윤되면서 서로 연결되어 최종적으로 약 3~6 nm 크기의 무작위로 연결된 친수성 나노 채널 네트워크가 형성된다(그림 1b,c).^{4,8} 형성된 나노 채널 구조는 이오노머 막의 이온 전달 특성을 결정짓는 핵심 요소이며, 이오노머 막은 뛰어난 이온 전도성을 바탕으로 수처리, 에너지 저장 및 전환 장치 등 다양한 분야에서 이온 선택성 분리막으로 활용되고 있다.⁵⁻⁷

한편, 서로 무작위로 연결된 이온 채널 구조는 막을 통한 이온의 이동을 용이하게 하지만, 이온을 선택적으로 통과시키는 것이 요구되는 시스템에서는 배제해야 하는 이온까지 쉽게 통과시키면서 낮은 이온 선택성의 한계를 갖고 있다.

이를 보완하기 위해, 막의 두께를 조절하거나⁹ 채널 내부에 유·무기 물질을 도입하여 채널의 이온 선택성을 높이기 위한 연구들이^{10,11} 진행되었지만, 이온 투과도와 이온 선택도 간의 상충관계(trade-off)로 인해, 이온 선택성을 향상시키기 위한 전략이 이동해야 하는 이온의 투과도를 감소시켜 시스템 성능을 효과적으로 향상시키는 데 어려움이 있었다.

한편, 이오노머 막의 이온 전달 특성이 결국 이온 채널 구조에 의해 발현된다는 점에서 이오노머 막의 이온 전달 특성을 보다 근본적으로 향상시키기 위해 막 내부의 고유한 이온 채널 구조를 제어하려는 노력들이 있었다.

Author



김종민

2015 인하대학교 고분자공학과 (학사)
2017 인하대학교 고분자공학과 (석사)
2021 한국과학기술원 생명화학공학과 (박사)
2021-2022 한국과학기술원 응용과학연구소 (Post-Doc.)
2022-현재 한국화학연구원 계면재료화학공정연구센터 선임연구원

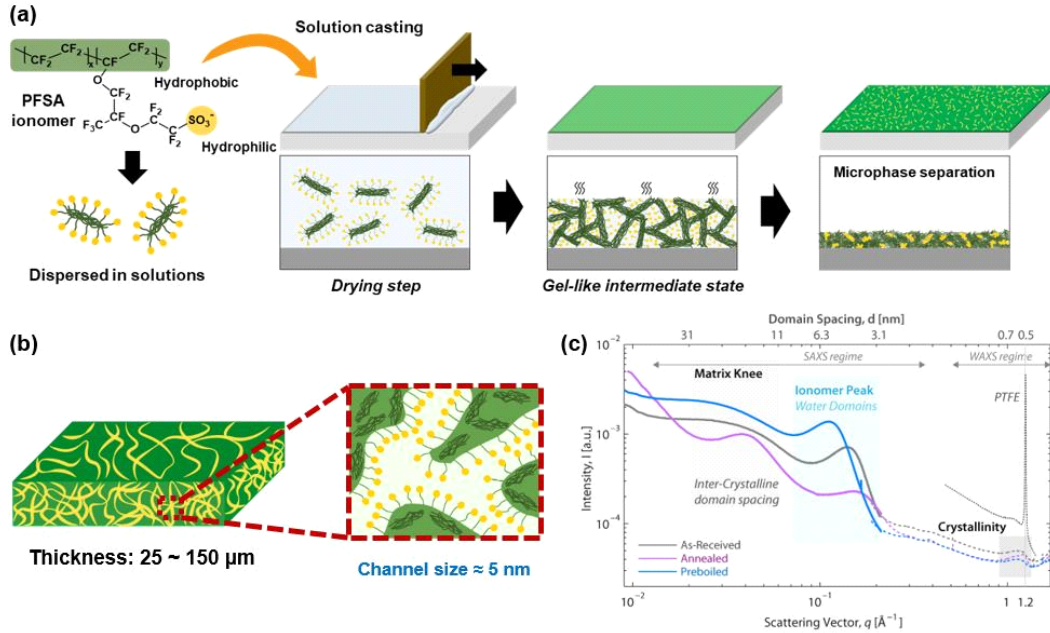


그림 1. (a) 용액 캐스팅을 통한 상용막 제작 과정 모식도와 (b) 상용 과불소계 술폰산 이오노머 막의 구조.⁸ (c) 상용 과불소계 술폰산 이오노머 막의 SAXS/WAXS line profile.⁴

대표적으로, 연신이나 압축 등과 같은 물리적인 방식으로 채널 구조를 제어하거나¹²⁻¹⁴ 혹은 캐스팅 과정에서 전기장 및 자기장 등을 통해 형성되는 채널의 구조를 제어하는 연구들이^{15,16} 보고되었다. 하지만 이미 형성된 채널 구조는 효과적으로 변형되지 않았으며, 캐스팅 과정에서 변형을 유도하더라도 이오노머의 유연한 사슬 구조로 인해 막 성능을 크게 향상시킬 정도의 변화를 유도하는 데 한계가 있었다.

본 특집에서는 기존의 구조 제어 전략과는 달리, 계면을 활용한 새로운 이오노머의 구조 제어 전략을 제시하고, 이를 통해 제작된 과불소계 술폰산 이오노머 나노박막의 이온 전달 특성과 이온 선택성 분리막으로서의 성능을 소개한다.

2. 본론

2.1 과불소계 술폰산 이오노머의 계면 흡착 특성

과불소계 술폰산 이오노머는 polytetrafluoroethylene(PTFE)로 이루어진 불소계 주쇄와 친수성 술폰산기를 포함한 결사슬로 구성되어 양친매성을 나타낸다(그림 2a). 이러한 특성은 계면 활성을 부여하여 물/공기 계면에 안정적으로 흡착할 수 있게 하며, 특히 이 계면 흡착 특성은 이오노머의 구조에 따라 달라질 수 있다.

과불소계 술폰산 이오노머는 당량질량(equivalent weight, EW)과 결사슬 길이에 따라 구분될 수 있는데, 결사슬이 짧은 과불소계 술폰산 이오노머로는 대표적으로 Solvay사의 Aquivion[®]이 있으며, 결사슬이 긴 과불소계 술폰산 이오노머로는 Chemours사의 Nafion[™]이 있다(그림 2a).

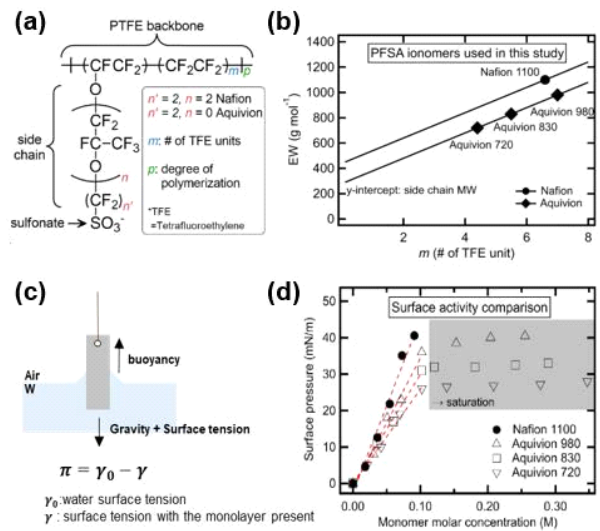


그림 2. 과불소계 술폰산 이오노머의 (a) 화학 구조 및 (b) EW에 따른 TFE 반복 단위 그룹 수. (c) Wilhelmy plate method를 통한 계면압력(π) 측정 과정 모식도. (d) 상용 과불소계 술폰산 이오노머의 단량체 농도에 따른 계면압력 측정 결과.¹⁷

또한, 동일한 결사슬 길이를 가진 경우, EW가 클수록 주쇄의 반복 단위(repeating unit) 내 tetrafluoroethylene(TFE) 그룹의 수가 증가하며, 이는 친수성 결사슬 사이의 주쇄 길이가 증가함을 의미한다(그림 2b).¹⁷

한편, 과불소계 술폰산 이오노머는 계면 활성에 의해 이오노머가 분산된 물과 공기 계면에 자발적으로 흡착하여 깁스 단분자층(Gibbs monolayer)을 형성할 수 있다.

Aquivion[®](EW = 720, 830, 및 980 g/mol)과 Nafion[™]

(EW=1,100 g/mol)이 분산된 수용액을 활용하여, Wilhelmy plate method를 통해 이오노머를 구성하는 단량체의 농도에 따른 흡착 정도를 평가해본 결과(그림 2c),¹⁷ 단량체의 농도가 증가할수록 계면에 흡착되는 분자수가 증가하면서 계면압력(surface pressure)이 증가하였으며, 특정 농도 이상에서 포화되는 경향을 확인할 수 있었다(그림 2d).¹⁷ 특히, 동일한 단량체 농도에서는 EW가 클수록 소수성 영역의 증가로 인해 더 많은 분자가 흡착되어 더 높은 계면압력을 보였다. 최종적으로 Nafion™(1,100 g/mol), Aquivion®(980 g/mol), Aquivion®(830 g/mol), Aquivion®(720 g/mol)의 순으로 계면 활성이 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.¹⁷

2.2 이온 채널 구조가 고도로 정렬된 과불소계 술폰산 이오노머 나노박막

물/공기 계면에 흡착된 과불소계 술폰산 이오노머는 친수성 사슬이 물 쪽으로 정렬되며 인접한 이오노머 분자와 정전기적 반발력에 의해 상호작용을 하게 된다.¹⁷ 이때, 유체의 계면에서 자유롭게 떠 있는 이오노머는 압축과 같은 물리적인 방식으로 계면에서 쉽게 압축될 수 있다.

한국화학연구원의 김종민 박사팀은 상용 Nafion™ 분산 용액(D520, EW=1,000 g/mol, 물/1-프로판올 혼합용액 내 5 w/w% 분산)을 직접적으로 물/공기 계면에 뿌려주어, 랑뮤어 단분자막(Langmuir monolayer)을 형성하고, 반복적인 압축과 팽창 과정을 통해 고밀도로 압축된 단분자막을 제작하였다(그림 3a).⁸

이후 계면에 형성된 과불소계 술폰산 이오노머 단분자막을 랑뮤어-블라젯(Langmuir-Blodgett, LB) 방식으로 반복적으로 적층하여, 3 nm 수준의 이온 채널이 지지체에 수평으로 잘

정렬된 50 nm 이하의 나노박막을 제작하는데 성공하였다(그림 3b).

특히, 계면을 활용한 구조 제어 방식은 스핀 코팅과 같은 방법과 비교하여 더 높은 구조적 정렬성을 유도하였다(그림 3c,d).^{8,19} 이로 인해 나노박막은 무작위로 연결된 채널 구조를 가진 상용막과는 완전히 다른 이온 전달 특성을 나타냈다. 바나듐 이온의 투과 및 수소 이온의 전도 특성을 평가한 결과(그림 4a-d), 나노박막의 정렬된 채널 구조는 상용막 대비 약 10,000배 더 복잡한 이온 전달 경로를 제공하였으며, 축소된 채널 크기로 인해 바나듐 이온의 이동성이 약 5배 감소하였다.

결과적으로, 나노박막의 바나듐 이온 대비 수소 이온의 선택도가 상용 Nafion™에 비해 500배 향상되었다. 반면, 막 저항은 50 nm 수준의 얇은 두께로 인하여 상용막 대비 약 3배 감소하였다. 이러한 특성으로, 40~200 mA/cm²의 전류밀도에서 진행된 바나듐 흐름 전지 성능 평가에서도 50 nm 두께의 나노박막은 25 μ m 두께의 상용막(N211)에 상응하는 전지 성능을 보여주었다(그림 4e). 특히, 고전류 밀도(200 mA/cm²)에서는 75%의 에너지 효율과 800회 이상의 충/방전 사이클에서도 안정적인 전지 성능을 보이며 두께가 약 1,000배 두꺼운 상용 Nafion™을 능가하는 특성을 보여주었다(그림 4f).⁸

2.3 과불소계 술폰산 이오노머의 분자 구조에 따른 채널 구조 및 열적 가공에 따른 채널 구조 제어

계면을 활용한 구조 제어 방식은 과불소계 술폰산 이오노머의 EW에 따라 서로 다른 크기의 채널 구조를 형성하였다. EW가 각각 1,100 g/mol과 1,000 g/mol인 Nafion™을 사용하는 경우, 나노박막 내부에 형성된 채널 구조의 크기는 각각

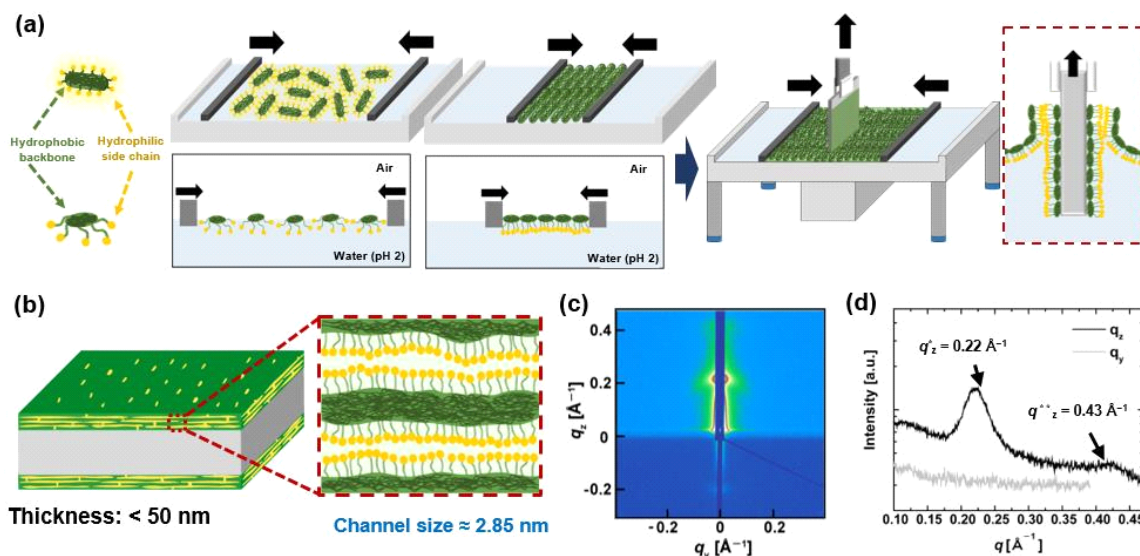


그림 3. (a) 계면을 활용한 과불소계 술폰산 이오노머의 구조 제어 과정과 LB방식을 통한 단분자막 적층 과정 모식도 및 (b) 최종적으로 제작된 과불소계 술폰산 이오노머 나노박막의 구조. 나노박막의 GI-SAXS (c) 2D 산란패턴 및 (d) line profile 결과.^{8,18}

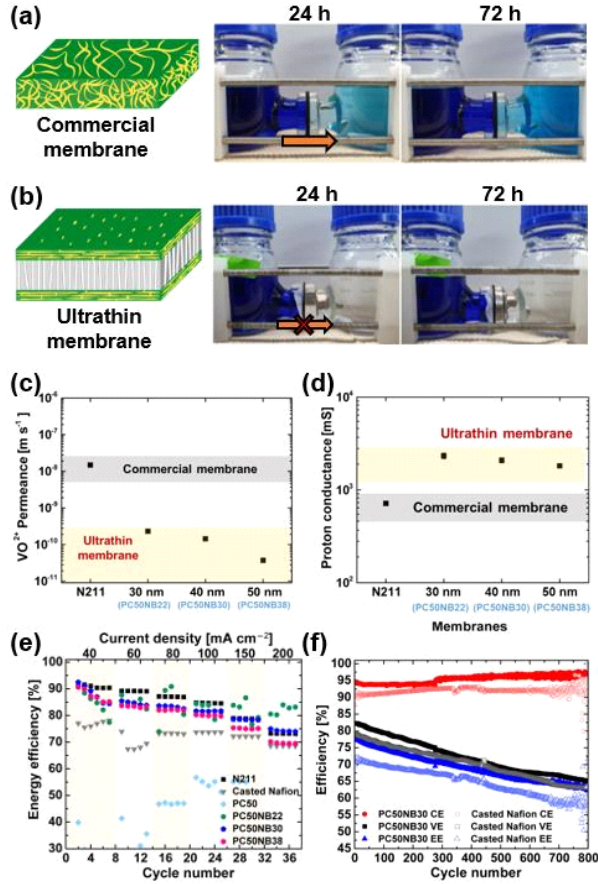


그림 4. (a) 상용 Nafion™ 막(N211)과 (b) 과불소계 술폰산 이오노머 나노박막의 바나듐 이온(VO^{2+}) 투과 실험 사진. (c) 바나듐 이온 투과 및 (d) 수소 이온 전도성 실험 결과. (e) 상용막, 지지막, 나노박막이 각각 적용된 바나듐 흐름 전지의 energy efficiency(EE)(전류밀도: 40~200 mA/cm²) 및 (f) 장기 전지 성능 평가 결과(전류밀도: 200 mA/cm², 800회 충전-방전 사이클).⁸

2.94 nm와 2.82 nm로 나타났다. 이는 동일한 결사슬 구조를 가지더라도 EW에 따라 주쇄 길이가 달라지기 때문으로 추정된다.¹⁸ 즉, 계면에서 물리적 압축을 통해 단분자막을 형성하는 과정에서, EW가 큰 과불소계 술폰산 이오노머는 친수성 결사슬 사이에 더 긴 주쇄를 포함하기 때문에 압축으로 인해 더 두꺼운 소수성 층을 형성할 수 있음을 시사한다. 결과적으로, EW에 따라 형성되는 채널 구조의 크기는 달라 지지만, 계면에서 구조 제어를 통해 제작된 나노박막은 EW와 관계없이 수평 방향으로 고도로 정렬된 채널 구조를 형성하였다.

또한, 구조 제어를 통해 형성된 나노박막의 채널 구조는 열적 후가공을 통해 추가적으로 제어할 수 있었다. 나노박막을 열처리할 경우, 처리 온도가 증가함에 따라 3 nm 수준의 채널 구조는 정렬된 구조를 유지하면서 최대 2.8 nm까지 감소하였다. 또한, 처리 온도를 사슬의 유동성이 증가하는 T_g 온도($T_g = 90\sim115^\circ\text{C}$)^{4,21} 이상까지 높일 경우 정렬된 구조는 무작위한 채널 구조로 변형될 수 있음을 확인하였다(그림 5a,b). 이에 따라 이오노머 나노박막의 이온 전달 특성에도 변화가 발생

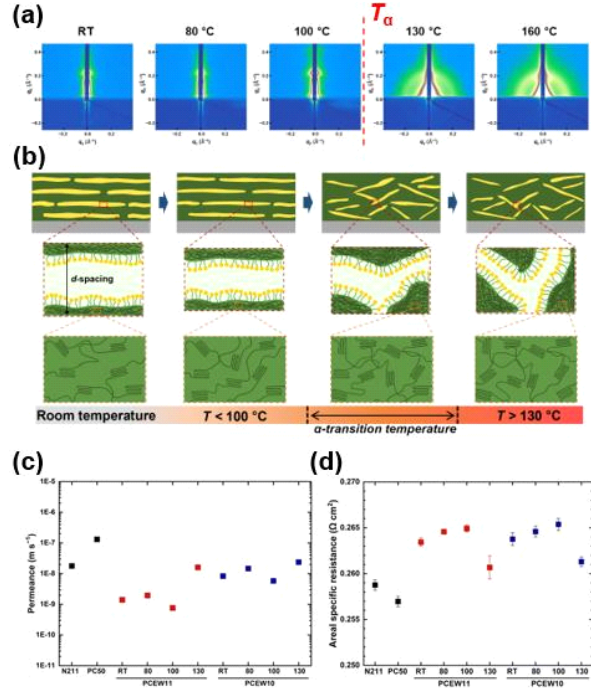


그림 5. 열처리 온도에 따른 과불소계 술폰산 이오노머 나노박막의 (a) GI-SAXS 2D 산란패턴 변화 및 (b) 이온 채널 구조 변화 모식도. EW와 열처리 온도에 따른 막의 (c) 바나듐 이온 투과 및 (d) 면적 저항 측정 실험 결과.¹⁸

하였다(그림 5c,d). 최종적으로, 100 °C에서 열처리된 나노 박막이 정렬된 형태를 유지하면서 가장 작은 2.8 nm 수준의 채널 구조를 형성하였으며, 해당 조건에서 처리된 나노박막은 30 nm 정도의 초박막임에도 200 mA/cm²의 전류 밀도에서 76%의 에너지 효율로 가장 우수한 바나듐 흐름 전지 성능을 나타냈다.¹⁸

2.4 계면을 활용한 복합 나노박막 제작

계면을 활용한 구조 제어 방식은 형성되는 채널 구조의 변형 없이 정렬된 구조를 유지하며, 다른 소재와의 복합체를 형성할 수 있다. 이러한 방식은 채널 구조 제어에 의한 성능 향상과 더불어 나노박막의 추가적인 특성 향상 또는 새로운 기능을 부여할 수 있다.

대표적인 2D 물질인 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)는 넓은 표면적으로 물/공기 계면에 쉽게 흡착될 수 있으며, 우수한 물리적 특성(Young's modulus~200 GPa)²²을 가져, 과불소계 술폰산 이오노머 나노박막의 물리적 특성을 강화하는 소재로 활용될 수 있다.

김종민 박사팀은 경상국립대학교 김기현 교수팀과 공동 연구를 통해, GO에 과불소계 술폰산 이오노머를 그래프팅(grafting)하여 합성된 PFSA-*g*-GO를 물/공기 계면에서 과불소계 술폰산 이오노머 나노박막을 제작하는 과정에 도입하여 20 nm 수준의 복합 나노박막을 제작하는데 성공

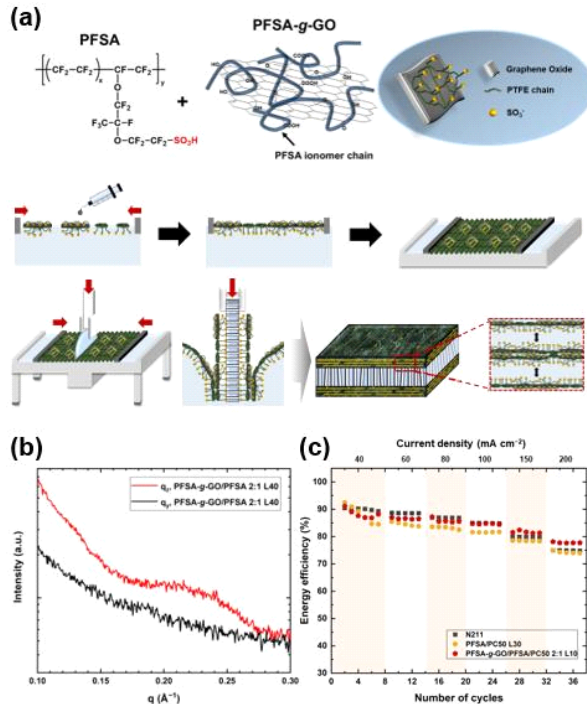


그림 6. (a) 과불소계 술폰산 이오노머와 합성된 PFSA-g-GO를 이용한 20 nm 두께의 복합 나노박막 제작 과정 모식도. (b) 복합 나노박막의 GI-SAXS line profile. (c) 상용 NafionTM 막(N211)과의 바나듐 흐름 전지 energy efficiency(EE) 비교(전류밀도: 40~200 mA/cm²).²⁰

하였다(그림 6a). 특히, GO 표면에 그래프팅된 과불소계 술폰산 이오노머는 분산 용액 내에서 GO의 분산성을 향상시키고 과불소계 술폰산 이오노머와의 상용성을 높여, GO가 균일하게 분포된 복합 단분자막을 형성할 수 있도록 하였다. 또한, GO가 도입되었음에도 나노박막 내에 채널 구조는 여전히 높은 정렬성을 유지하며, 3 nm 수준의 채널 크기를 가지는 것을 확인할 수 있었다(그림 6b). 그 결과, 복합 나노박막은 여전히 NafionTM 대비 100배 우수한 바나듐 이온 대비 수소 이온 선택성을 보이며, 20 nm 수준의 두께임에도 200 mA/cm²에서 78%의 에너지 효율을 보이며 25 μ m 수준의 상용막보다 우수한 바나듐 흐름 전지 성능을 보였다(그림 6c).

3. 결론

본 특집에서는 계면을 활용한 이오노머의 새로운 구조 제어 기법과 이를 기반으로 제작된 과불소계 술폰산 이오노머 나노박막의 성능을 소개하였다. 계면을 통해 제작된 이오노머 나노박막은 지지체에 수평으로 정렬된 이온 채널 구조를 가지며, 무작위로 배열된 이온 채널 구조를 가진 기존 상용막과 차별화된 성능을 보여주었다. 특히, 정렬된 이온 채널 구조 덕분에 상용 NafionTM 대비 수백 배 향상된 이온 선택성을 나타냈으며, 수십 나노미터 수준의 초박막 두께로 낮은 막저항을 구현할 수 있었다. 이에 따라, 바나듐 흐름 전지

성능 평가에서 상용막 이상의 성능을 입증하였으며, 구조 제어를 통해 이온 전달 특성이 향상된 과불소계 술폰산 이오노머 나노박막이 상용막을 대체할 수 있는 새로운 가능성을 확인하였다.

참고문헌

1. M. Martín, X. Centelles, A. Solé, C. Barreneche, A. I. Fernández, and L. F. Cabeza, *Constr. Build. Mater.*, **230**, 116897 (2020).
2. B. P. Kirkmeyer, R. A. Weiss, and K. I. Winey, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **39**, 477 (2001).
3. L. Zhang, N. R. Brostowitz, K. A. Cavicchi, and R. A. Weiss, *Macromol. React. Eng.*, **8**, 81 (2014).
4. A. Kusoglu and A. Z. Weber, *Chem. Rev.*, **117**, 987 (2017).
5. C. Lei, D. Bessarabov, S. Ye, Z. Xie, S. Holdcroft, and T. Navessin, *J. Power Sources*, **196**, 6168 (2011).
6. X. Li, H. Zhang, Z. Mai, H. Zhang, and I. Vankelecom, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 1147 (2011).
7. S. Siracusano, V. Baglio, A. Stassi, L. Merlo, E. Moukheiber, and A. S. Arico', *J. Membr. Sci.*, **466**, 1 (2014).
8. J. Q. Kim, S. So, H. T. Kim, and S. Q. Choi, *ACS Energy Lett.*, **6**, 184 (2021).
9. D. Chen, M. A. Hickner, E. Agar, and E. C. Kumbur, *J. Membr. Sci.*, **437**, 108 (2013).
10. L. Zhai, Y. L. Zhu, G. Wang, H. He, F. Wang, F. Jiang, S. Chai, X. Li, H. Guo, L. Wu, and H. Li, *Nano Lett.*, **23**, 3887 (2023).
11. X. Teng, Y. Zhao, J. Xi, Z. Wu, X. Qiu, and L. Chen, *J. Membr. Sci.*, **341**, 149 (2009).
12. J. Li, J. K. Park, R. B. Moore, and L. A. Madsen, *Nat. Mater.*, **10**, 507 (2011).
13. S. So, M. S. Cha, S. W. Jo, T. H. Kim, J. Y. Lee, and Y. T. Hong, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 19689 (2018).
14. A. Kusoglu, A. Hexemer, R. Jiang, C. S. Gittleman, and A. Z. Weber, *J. Membr. Sci.*, **421**, 283 (2012).
15. S. Ryu, J. H. Kim, J. Y. Lee, and S. H. Moon, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 20836 (2018).
16. J. Hyun, G. Doo, S. Yuk, D.-H. Lee, D. W. Lee, S. Choi, J. Kwen, H. Kang, R. Tenne, S. G. Lee, and H.-T. Kim, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 4619 (2020).
17. B. Q. Kim, J. Chae, J. Q. Kim, K. Kim, and S. Q. Choi, *J. Rheol.*, **63**, 947 (2019).
18. J. Q. Kim, Y. Rho, S. So, and S. Q. Choi, *J. Mater. Chem. A*, **11**, 23798 (2023).
19. A. Kusoglu, T. J. Dursch, and A. Z. Weber, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 4961 (2016).
20. J. Lee, J. Q. Kim, H. Ko, I. Hwang, Y. Lee, K. Kim, S. So, and S. Q. Choi, *J. Membr. Sci.*, **688**, 122150 (2023).
21. M. Tesfaye, D. I. Kushner, B. D. McCloskey, A. Z. Weber, and A. Kusoglu, *ACS Macro Lett.*, **7**, 1237 (2018).
22. J. W. Suk, R. D. Piner, J. An, and R. S. Ruoff, *ACS Nano*, **4**, 6557 (2010).