

수전해용 공유가교 SPEEK/HPA 복합막의 제조 및 물리화학적 특성

황용구*, 이광문*, 우제영*, 정장훈**, 문상봉***, 강안수†

*명지대학교 화학공학과, **명지대학교 화학과, ***(주)엘켄텍

The Preparation and Physicochemical Characteristics of Covalently Cross-Linked SPEEK/HPA Composite Membranes for Water Electrolysis

YONGKOO HWANG*, KWANGMUN LEE*, JEYOUNG WOO*, JANGHOON CHUNG**,
SANGBONG MOON***, ANSOO KANG*†

*Department of Chemical Engineering, Myongji Univ.

**Department of Chemistry, Myongji Univ., 38-2 Nam-dong, Cheoin-gu,
Yongin-si, Gyeonggi-do 449-728, Korea

**Elchem Tech Co., Ltd., New T Castle 1001, 429-1 Gasan-dong,
Geumchun-gu, Seoul 153-803, Korea

ABSTRACT

In order to improve the electrochemical, mechanical and electrocatalytic characteristics, engineering plastic of polyether ether ketone (PEEK) as polymer matrix was sulfonated (SPEEK) and the organic-inorganic blend composite membranes has been prepared by loading heteropoly acids (HPAs), including tungstophosphoric acid (TPA), molybdophosphoric acid (MoPA), and tungstosilicic acid (TSiA). And then these were covalently cross-linked (CL-SPEEK/HPA) as the electrolyte and MEA of polymer electrolyte membrane electrolysis (PEME). As a result, the optimum reaction conditions of CL-SPEEK/HPA was established and the electrochemical characteristics such as ion conductivity (σ) were in the order of magnitude: CL-SPEEK /TPA30 ($\sigma = 0.128 \text{ S/cm}^{-1}$) < /MoPA40 ($\sigma = 0.14 \text{ S/cm}^{-1}$) < /TSiA30 ($\sigma = 0.22 \text{ S/cm}^{-1}$) at 80 °C, and mechanical characteristics such as tensile strength: CL-SPEEK /TSiA30 \approx /MoPA40 < /TPA30. Consequently, in regards of above characteristics and oxidation durability, the CL-SPEEK/TPA30 exhibited a better performance in PEME than the others, but CL-SPEEK/MoPA40 showed the best electrocatalytic activity of cell voltage 1.71 V among the composite membranes. The dual effect of higher proton conductivity and electrocatalytic activity with the addition of HPAs, causes a synergy effect.

KEY WORDS : Organic-inorganic composite membrane(유-무기 복합막), SPEEK(술폰화 폴리에테르에테르 케톤), HPA(heteropolyacid, 헤테로폴리산), PEME(고분자 전해질막 수전해), Covalently cross-link(공유가교결합), Proton conductivity(이온전도도), Tensile strength-elongation(인장강도-연신율)

†Corresponding author : askang@mju.ac.kr

1. 서 론

현재 수전해에서 Nafion 등의 과불소계 고체 고분자 전해질 막이 상용되고 있으나 가격이 비싸고, 80°C 이상의 고온에서 이온전도도 감소와 기계적 강도의 열화 등 막 성능이 현저하게 저하되는 단점을 보완하기 위하여 탄화수소계 유-무기 복합막의 연구가 필요하다.

HPA(heteropoly acid)를 이용하여 전도도를 향상시킨 유기-무기 복합막에 대한 연구로 Zaidi 등¹⁾은 전기화학적 및 열적 특성을 향상시키기 위하여 HPA를 첨가하여, 술폰화도(degree of sulfonation, DS)에 따른 HPA의 W, Sb 등 천이금속이온(polyatom)의 종류에 따른 첨가 효과를 보고하였으며, HPA를 첨가한 결과 유리 전이온도와 수소 이온 전도도에서의 성능 향상을 가져왔다. 그리고 Kang 등^{2,3)}은 polysulfone(PSf)에 poly(phenylene sulfide sulfone)을 공중합시킨 PSf-co-PPSS 및 sulfonated polyether ether ketone(SPEEK)에 TPA를 첨가한 다음 공유가교시켜 전도도 0.128 S/cm, 기계적 강도 75 MPa를 얻었으며 수전해에 적용하여 조건압 1.75 V의 좋은 결과를 얻었다. Ponce 등⁴⁾은 SPEEK/HPA 복합막을 제조한 다음 ZrO₂와 Si 계통 화합물로 고정화하여 HPA의 침출(bleeding out) 방지에 대한 연구를 하였다.

본 연구에서는 상기의 단점들을 보완하기 위하여 비불소계 고분자를 이용하여 내열성, 기계적 강도, 내흡습성(함수율) 및 전기화학적 특성 등이 우수한 PEEK 엔지니어링 플라스틱 고분자를 모체로 술폰화(SPEEK)하였다. 이 고분자에 전기화학적 특성, 기계적 강도 및 촉매 활성을 향상시키기 위해 tungstophosphoric acid(TPA), molybdophosphoric acid(MoPA), tungstosilicic acid(TSiA)와 같은 HPA를 혼합한 다음 공유가교 시켜 CL-SPEEK/HPA 유-무기 복합막을 제조하여 수전해에 응용하였다.

2. 실 험

2.1 고분자 전해질 막의 제조

2.1.1 PEEK의 술폰화 반응

PEEK를 12 h 동안 100°C에서 건조하여 수분을 완전히 제거하여 준 후, -SO₃⁻로 치환하기 위하여 황산 400 mL에 PEEK 20 g을 4구 플라스크에 넣고 질소 분위기하에서 350 rpm을 유지하며 상온에서 120 h 동안 교반하여 완전 용해시켰다^{2,5)}.

제조된 고분자를 얼음물에 침전 후 12 h 동안 증류수에 재 침전한다. 이렇게 침전되어 얻어진 고분자를 pH가 7~8이 될 때까지 증류수로 여러 번 반복 세척을 하고 수분을 제거하기 위하여 100°C에서 12 h 동안 진공 건조하여 술폰화된 SPEEK를 제조하였다.

2.1.2 SPEEK-SO₂Cl 및 부분 환원된 SPEEK-SO₂Cl-SO₂Li의 제조

SOCl₂ 200 mL에 제조된 SPEEK를 12 g을 용해시킨 후, DMF 3 mL를 첨가함과 동시에 60°C에서 3 h 동안 교반하였으며, 여분의 SOCl₂를 제거하기 위하여 85°C에서 45~50 min 동안 90%까지 증류시켜 주었다. 증류가 끝난 고분자를 THF 20 mL에 희석시켜 주었으며, 희석된 용액을 iso-propanol에 침전시킨 후, 생성된 고분자를 여러 번 세척하였다. 이 고분자를 다시 120 mL THF에 용해시킨 후, 다시 iso-propanol에 침전시키고 여러 번 세척해준 후 25°C에서 24 h 동안 진공건조기로 완전 건조하여 PEEK-SO₂Cl를 제조하였다.

부분환원시키기 위하여 제조된 SPEEK-SO₂Cl 8 g을 0.5~2.0 M의 Na₂SO₃용액 200 mL와 함께 4구 플라스크에 넣고 70°C에서 24 h 동안 교반하였으며, 교반이 끝난 후 생성된 흰색 부유물을 분별 깔때기를 이용하여 분리하였다.

부분환원된 고분자를 공유가교 결합을 위한 Li⁺으로 치환하기 위해서 5~10 wt%의 LiCl용액에 1 시간 동안 교반하였으며, 이 때 얻어진 고분자를 증류수에 여러 번 반복 세척하여 여분의 Na₂SO₃용액과 LiCl 용액을 완전 제거한 후, 40°C에서 24 h 동안 진공건조기에서 완전히 건조하여 부분환원

된 PEEK-SO₂Cl-SO₂Li를 제조하였다.

2.1.3 SPEEK/HPA 복합막의 제조

제조된 PEEK-SO₂Cl-SO₂Li 4 g을 TPA(H₃PW₁₂O₄₀ · nH₂O, 99.99% pure, Fluka)의 경우 NMP 또는 MoPA(H₃PMo₁₂O₄₀ · nH₂O, 99.99% pure, Aldrich)와 TSiA(H₄SiW₁₂O₄₀ · nH₂O, 99.99%, Aldrich)의 경우 DMAc 10 wt% 용액으로 유지하면서 완전히 용해 후 HPA 즉, TPA, MoPA 및 TSiA를 0~60 wt% 첨가하여 다시 균일하게 혼합될 수 있도록 장시간 초음파 교반기로 교반하였다.

2.1.4 공유가교 결합 CL-SPEEK/HPA 복합 막의 제조

교반이 끝난 고분자를 여과지를 통과시켜 최종적으로 불순물을 제거해준 후, 0.005 mL의 가교제(1,4-diiodobutane)를 첨가하여 3h 동안 교반하였다. 혼합된 고분자를 doctor knife로 casting하여 상온에서 12h, 60°C에서 4h, 마지막으로 120°C에서 24h 건조하여 0.1~0.20 mm 두께의 공유가교 결합막을 제조하였다. 제조된 막은 증류수 및 황산용액에 담구어 설판기를 슬폰산기로 치환하여 주었으며, 이 때 반응 제조공정을 각각 Fig. 1에 나타내었다.

2.2 CL-SPEEK/HPA 복합막의 특성 측정

각 단계별로 도입된 작용기의 존재를 확인하기 위하여 적외선 분광 분석기(BOMEM, MB104)를 사용하여 분석하였다. 또한 막의 열적 안정성을 확인하기 위하여 열질량 분석기(TS 2950, TA Instruments)를 이용하였고, 건조 막과 습윤 막의 인장강도를 알아보기 위해서 25°C의 상온에서 tensile strength machine(LR 5K, Lloyd)을 이용하여 ASTM D 882에 의해 막의 연신율과 인장강도를 측정하였다. Impedance 측정기(solartron 1260 analyzer)를 사용하여 막의 면적 저항 및 이온전도도⁶⁾를 측정하였고, 막의 이온교환용량은 산-염기 적정 법으로 측정하였다. 함수율은 습윤 상태의 막

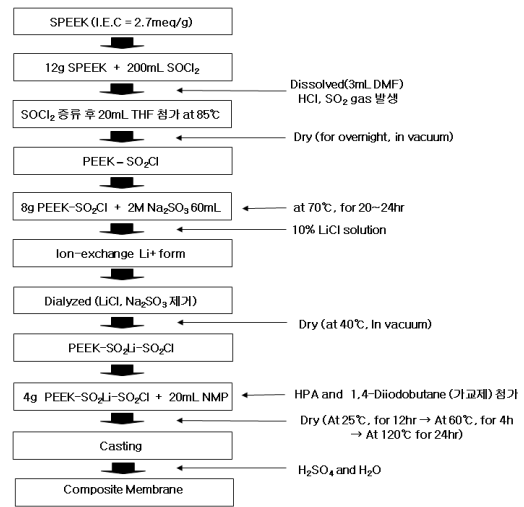


Fig. 1 Schematic preparation procedure of polymer electrolyte membrane of covalently cross linked CL-SPEEK/HPA membranes

과 건조 후 막의 무게를 측정하여 함수율을 계산하였다⁷⁾.

2.3 막-전극 접합체(MEA)의 제조 및 수전해셀 성능

막전극 접합법으로는 수전해에 적합한 비평형 함침-환원법(impregnation-reduction method)을 이용하여 백금 촉매를 함침시켰다⁸⁾. 백금 시약은 백금 양이온 화합물인 tetraammineplatinum(II) chloride hydrate(Pt(NH₃)₄Cl₂ · nH₂O, 98.0% pure, Aldrich)를 사용하였고 Ru 시약은 ruthenium chloride hydrate(RuCl₃ · nH₂O, 99.98% pure, Aldrich)를 사용하였으며, 환원제로는 sodium borohydride(NaBH₄, 98.0% pure, Aldrich)를 사용하였다. 전처리를 통해 불순물을 제거한 막을 5 mmol/L의 Pt(NH₃)₄Cl₂ 수용액에 1 h 담근 후 백금시약을 제거하고, pH 13으로 조정된 환원제 NaBH₄를 사용하여 0.8 mol/L의 농도로 90분 동안 환원하였다⁹⁾. 환원이 끝난 막은 황산에 침적시켜 H⁺형으로 변환 후 건조한 후 질량을 측정하여 담지량을 조사하였다. 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 이용하여 Pt의 전기화학적 활성표면적(electrochemical

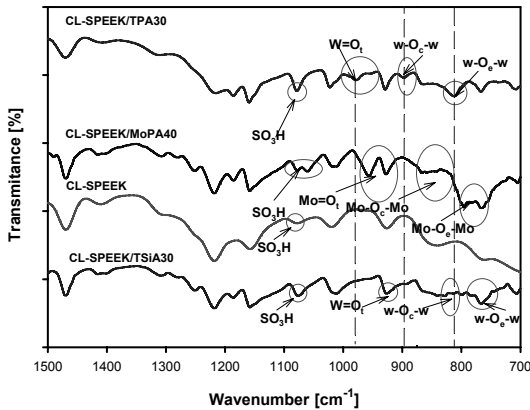


Fig. 2 FT-IR spectroscopy of covalently cross linked CL-SPEEK, CL-SPEEK/TPA, CL-SPEEK/MoPA and CL-SPEEK/TSiA membranes

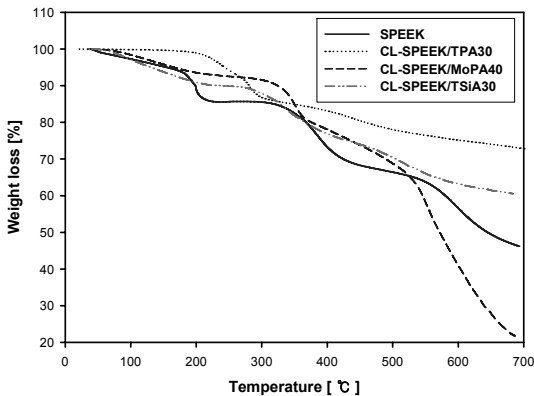


Fig. 3 TGA thermodiagrams of sulfonated SPEEK and covalently cross linked CL-SPEEK/TPA, /MoPA and /TSiA membranes

active surface area, ESA)을 측정하였고, 제조된 전극은 수전해 셀에 적용하여 물 전기분해시의 조전압과 전류밀도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CL-SPEEK/HPA 복합막의 물리화학적 특성

고체 고분자 막에 도입된 치환기를 확인하기 위해서 FT-IR을 이용하여 공유 가교 결합된 CL-SPEEK/HPA 막의 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 공유가교 막(CL-SPEEK)은 4단계를 통해

제조 되는 SO_3 (1080 cm^{-1}), PEEK- SO_2Cl ($1385\text{--}1360 \text{ cm}^{-1}$), $-\text{SO}_2\text{Li}$ ($980\text{--}960 \text{ cm}^{-1}$) 및 $980\text{--}960 \text{ cm}^{-1}$ 부근 peak가 사라지는 것으로 공유가교를, 1026 cm^{-1} 에 $-\text{SO}_3^-$ 의 신축진동으로 술폰화 되었음을 확인할 수 있었다³⁾. TPA는 Keggin구조로서 $\text{W}=\text{O}$ (tungsten terminal oxygen, central tetrahedron)는 980 cm^{-1} , $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$ (tungsten-corner-shared oxygen, corner-shared octahedra)는 899 cm^{-1} , $\text{W}-\text{O}_e-\text{W}$ (tungsten-edge-shared octahedra)는 814 cm^{-1} 에 각각 신축진동을 확인할 수 있는데 CL-SPEEK로 제조한 막과는 다르게 CL-SPEEK /TPA30의 복합막에서는 3가지 신축 진동이 모두 나타나는 것을 확인하여 TPA가 혼합되었음을 확인할 수 있었다¹⁰⁾.

전체적으로 MoPA와 TSiA의 wave number는 TPA에 비하여 감소하여 shift가 많이 된 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 HPA가 고분자 매트릭스의 술폰 그룹과 강하게 상호작용(interaction)을 하고 있다는 것을 알 수 있었다¹¹⁾.

TGA실험 결과를 Fig. 3에 나타내었으며, 단순히 술폰화 시킨 SPEEK막은 200°C 부근에서 술폰산기의 분해에 의한 첫 번째 질량감소를 보였다. 그러나 공유가교 결합한 CL-SPEEK/TPA막은 술폰산기의 일부가 설펜화 및 리튬화를 통하여 가교제와 공유 결합하여 $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-$ 를 형성하게 되어 300°C 부근에서 첫 번째 질량감소가 발생하여 열적 특성이 향상되는 결과를 보였다. PEEK의 고분자 backbone의 분해에 의한 두 번째 질량 감소는 400°C 부근에서 발생하였으며, 수전해용 고분자 전해질 막으로서 안정한 열적 특성을 나타내었다¹²⁾.

CL-SPEEK/MoPA 및 TSiA의 경우 SPEEK 막과 비슷하게 50°C 부근에서 약간의 질량 감소가 일어났다. 이것은 완전히 건조된 막에서도 술폰산기에 수화된 결합수분의 증발과 일부 술폰산기의 분해에 의한 것으로 생각된다. 실제적인 술폰산기의 분해는 300°C 부근에서 생겼다.

일반적으로 PEEK의 열적 안정 특성은 두 단계의 질량 감소가 이루어진다. Zaidi 등¹⁾에 의하면 SPEEK에서 첫 번째 질량 감소는 황산그룹의 쪼개짐(splitting-off)에 의한 것으로 PS에서도 비슷

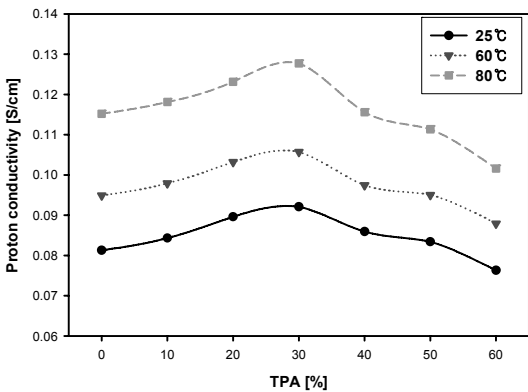


Fig. 4 Proton conductivity of covalently cross-linked CL-SPEEK/TPA membranes at various temperatures in accordance with TPA contents

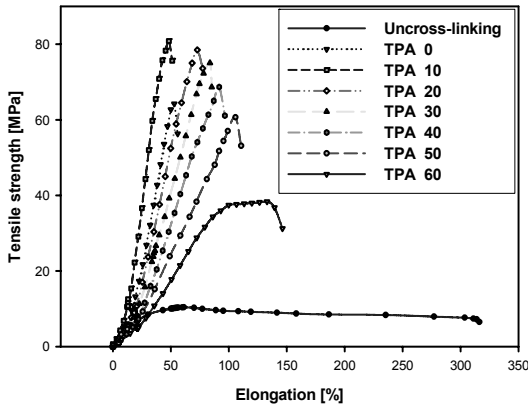


Fig. 5 Stress-strain curves of covalently cross-linked CL-SPEEK/TPA membranes in accordance with TPA contents

한 현상이 발생한다. 두 번째 질량 감소는 PEEK 자체 벤젠고리의 분해에 의한 것으로 보고하였다. 본 연구에서 술폰화 시킨 SPEEK막에서도 300°C 부근과 500°C에서의 두 번의 질량 감소를 확인 할 수 있었으며, CL-SPEEK/TPA30로 제작한 고분자막 또한 비슷하게 질량 감소가 일어나는 것을 확인 할 수 있었다.

3.2 CL-SPEEK/HPA 복합막의 전기화학적 및 기계적 특성

TPA의 조성(wt%)이 이온전도도에 미치는 최

적함량을 조사하기 위하여 2 M의 Na₂SO₃로 부분 환원 후 리튬화제인 LiCl 7 wt%에 가교제 0.005 mL를 첨가하여 TPA 함량을 0~60 wt%로 변화시켜 제조된 막들의 온도별 이온전도도를 Fig. 4에 나타내었다.

일반적으로 TPA의 함량이 증가할수록 이온전도도가 증가하였으며, 30 wt%에서 상온과 80°C에서 각각 9.21×10^{-2} 과 12.8×10^{-2} S/cm로 최대의 이온전도도를 나타내었고, 30 wt% 이상에서는 이온전도도가 감소하였다. TPA는 H₃O⁺와 같은 hydronium이온을 형성하며, Bronsted산으로 작용하여 물의 수화와 깊은 관계를 갖으며, 높은 이온전도도와 밀접한 관계를 유지한다¹⁰⁾. 결론적으로 TPA의 전도도는 Keggin 구조와 연관된 자체의 높은 전도도 및 물분자의 수와 깊은 관계를 유지한다. 30 wt% 이상에서 이온전도도가 감소하는 현상은 술폰기와 HPA나노입자간의 수소교결합이 증가하여 술폰기의 수가 감소¹²⁾ 및 수분함율의 감소¹³⁾ 때문이다.

Fig. 5는 TPA 함량에 따른 인장강도와 연신율을 나타낸 것으로 TPA를 첨가하지 않은 막보다 전체적으로 인장강도가 증가하였으며, 특히 비공유 가교 막에 비하여 인장강도가 크게 증가하였고, TPA 10 wt%에서 80.9 MPa로 가장 우수하였으나 10 wt%이상 첨가시에는 인장강도는 감소하는 경향을 보였다. 그러나 연신율은 TPA 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 이는 TPA가 적정량을 첨가되었을 경우 수소교 결합 등으로 보강제 역할을 하여 인장강도가 증가하였으나 과량이 첨가되었을 시에 막 내의 술폰산기와 TPA가 수소교 결합을³⁾ 하여 고분자 매트릭스가 취성의 형태에서 연성으로 바뀌어 인장강도는 감소하고, 연신율은 증가하는 결과를 보였다¹⁴⁾.

Fig. 6은 CL-SPEEK/MoPA 막의 MoPA함량별 이온전도도를 나타내었다. MoPA의 함량이 증가할수록 이온전도도가 증가하였으나, 0~20 wt% 범위에서는 Fig. 4의 CL-SPEEK/TPA막과 달리 첨가하지 않은 막보다 오히려 이온전도도가 감소하였고, 20~40 wt%에서 점차 증가하여, 80°C와

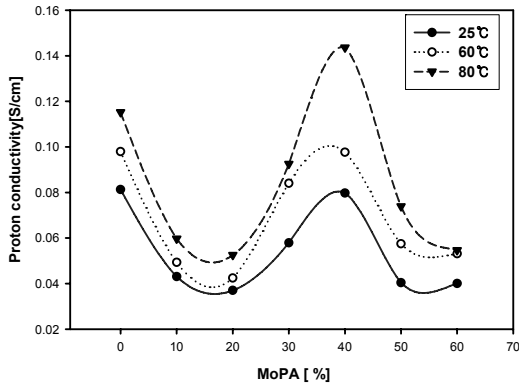


Fig. 6 Proton conductivity of covalently cross-linked CL-SPEEK/MoPAmembranes at various temperatures in accordance with MoPA contents

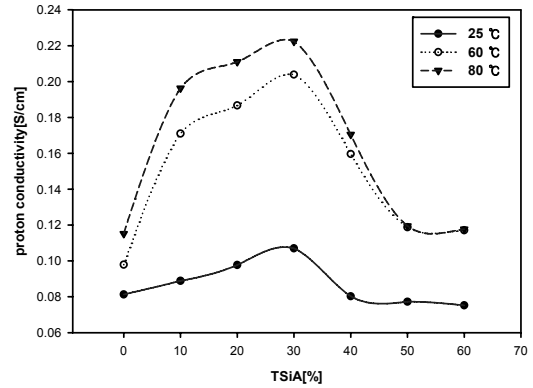


Fig. 8 Proton conductivity of covalently cross-linked CL-SPEEK/TSiA membranes at various temperatures in accordance with TSiA contents

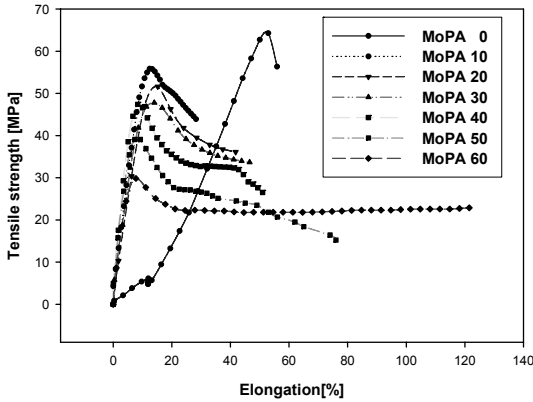


Fig. 7 Stress-strain curves of covalently cross-linked CL-SPEEK/MoPA membranes in accordance with MoPA contents

상온에서 각각 1.44×10^{-1} 과 8.0×10^{-2} S/cm로 CL-SPEEK/TPA30의 1.28×10^{-1} S/cm 보다 높은 최대의 이온전도도를 나타내었고, 다시 40 wt% 이상에서는 이온전도도가 감소하였다. 여기에서 전도도가 오히려 감소하는 현상은 MoPA의 첨가 비율이 작은 경우 SPEEK와 MoPA의 수소교 결합 등의 상호작용이 강하여 MoPA의 특성이 충분히 나타나지 못하는 것으로 생각되며, FT-IR의 상호작용에서도 확인할 수 있었다.

Fig. 7는 MoPA 함량에 따른 인장강도와 연신율을 나타낸 것으로 MoPA를 첨가하지 않은 막보

다 전체적으로 인장강도가 감소하였으며, MoPA의 함량이 증가할수록 인장강도는 감소하였다. 이는 TPA첨하였을 경우와 동일한 이유에 의한 것으로 판단된다. 연신률의 증가와 함께 이온전도도가 최대인 40 wt%에서는 47.4 MPa로 인장강도가 Nafion의 43.0 MPa 보다는 높았다.

Fig. 8은 CL-SPEEK/TSiA 막의 TSiA 함량별 이온전도도를 나타내었다. TSiA의 함량이 증가할수록 이온전도도가 증가하였으며, 0~10 wt%범위에서는 급격히 증가 하였고, 10~30 wt%에서 서서히 증가하여, 80°C와 상온에서 각각 22.2×10^{-2} 과 10.7×10^{-2} S/cm로 CL-SPEEK/TPA30의 12.8×10^{-2} S/cm 보다 거의 2배정도 높은 최대의 이온전도도를 나타내었고, 다시 30 wt% 이상에서는 이온전도도가 감소하였다.

Fig. 9는 TSiA 함량에 따른 인장강도와 연신율을 나타낸 것으로 TSiA를 첨가하지 않은 막보다 전체적으로 인장강도가 감소하였으며, TSiA의 함량이 증가할수록 인장강도는 감소하였고 연신률은 증가하여 이온전도도가 최대인 30 wt%에서는 43.1 MPa로 Nafion의 43 MPa 과 비슷하였다.

기타 막 두께, 전도도, 흡수율, 인장강도 및 연신율 등을 종합하여 Table 1에 나타내었다.

3.3 Pt/PEM/Pt-Ru MEA의 조건압 특성

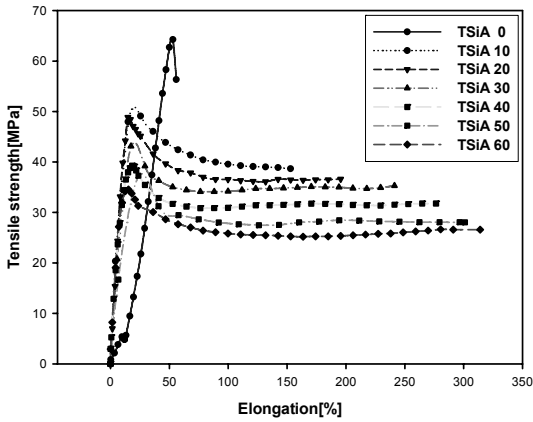


Fig. 9 Stress-strain curves of covalently cross-linked CL-SPEEK/TSiA membranes in accordance with TSiA contents

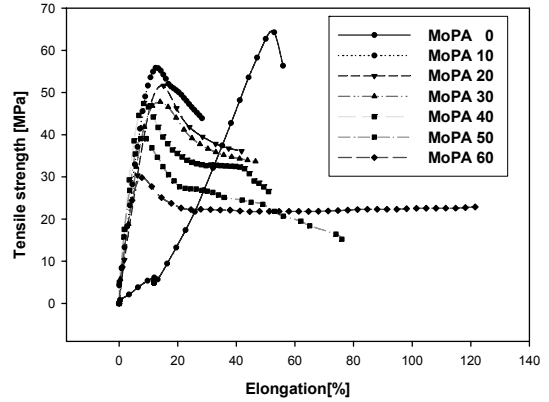


Fig. 10 Stress-strain curves of covalently cross-linked CL-SPEEK/MoPA membranes in accordance with MoPA contents

Table 1 The Physical and electrochemical properties of Nafion 117 and hydrocarbon polymer membranes prepared

Property	Nafion 117	CL-SPEEK/TPA30	CL-SPEEK/MoPA40	CL-SPEEK/TSiA30
Thicknes [μ m]	183	170	160	160
Basis weight[g/m^2]	360	185	237	236
Conductivity [S/cm]	25 $^{\circ}C$	0.092	0.092	0.080
	80 $^{\circ}C$	-	0.128	0.143
IEC [meq./g-memb.]	0.91	1.81	2.76	3.61
WC[%]	38	38.5	105.2	108.8
FIC [meq/g-H ₂ O]	2.39	4.70	2.62	3.32
Tensile strength [MPa]	43	75.01	47.4	43.1
Elongation at break[%]	225	87.84	50.97	241.2
Thickness change[%]	14	12	16	17
Linear expansion[%]	15	14	15	16

Fig. 10은 CL-SPEEK막에 첨가제 TPA, MoPA 및 TSiA를 첨가하였을 경우와 첨가하지 않은 경우를 비교한 것으로 no addition > TSiA > TPA > MoPA의 순서로 조건압이 낮아졌다. 이것은 Stanis 등¹⁵⁾이 여러 종류의 HPA의 0.2 A/cm²에서의 power를 발표하였는 바 본 연구와 일치하였다.

Table 2 Cell voltage and voltage efficiencies of Pt/Nafion/Pt and Pt/CL-SPEEK-HPA/Pt-Ru composite electrodes at optimum conditions for water electrolysis

MEA	Electrocatalyst loadings [mg/cm ²]	Cell Voltage [V], at 1A/cm ²	Voltage efficiency[%]
Pt/Nafion/Pt	1.31	1.85	80.5
Pt/CL-SPEEK-TPA30/Pt-Bn	1.40	1.75	84.8
Pt/CL-SPEEK-MoPA40/Pt-Bn	1.40	1.71	86.7
Pt/CL-SPEEK-TPA30/Pt-Bn	1.24	1.83	80.9

HPA를 무첨가(CL-SPEEK)한 경우 전류밀도 1 A/cm²에서 조건압 2.19 V이었으나 CL-SPEEK/MoPA40의 경우 1.71 V로 0.48 V의 전압차가 발생하였는데 이것은 MoPA에 의한 이온전도도의 증가와 촉매 작용의 영향임을 알 수 있었으며, 물의 이론 분해전압 1.23 V와 이온교환 막에 의한 전압 강하 0.15 V¹³⁾를 고려 할 때 MoPA의 촉매작용이 더욱 크게 작용한 것으로 생각한다. 즉, Pt-Ru-HPA의 공촉매 및 HPA첨가에 의한 이온전도도의 상승에 기인한 시너지 효과로 생각한다.

제조한 Pt/PEM/Pt-Ru MEA의 전기화학적 특성을 Table 2에 나타내었으며, 산화 내구성¹³⁾ 및 인장강도 등을 종합하여 볼 때 가장 우수한 CL-SPEEK /TPA30 전해질 막을 사용하고 양극촉매

로 Pt와 Ru를 이용하여 Pt/PEM/Pt-Ru MEA를 제조하는 것이 본 연구에서 가장 적절하다고 생각된다.

4. 결 론

술폰화한 SPEEK에 TPA, MoPA 및 TSiA 등의 HPA를 blending한 다음 물리-화학적 특성 및 수전해 실험 결과, 탄화수소계 고분자 전해질 막의 이온전도도 등의 전기화학적 특성은 Table 1과 같이 CL-SPEEK/TSiA30 > CL-SPEEK/MoPA40 > CL-SPEEK/TPA30의 순서이었고, 인장강도와 연신율 등 기계적 특성은 CL-SPEEK/TPA30 > CL-SPEEK/MoPA40 ≍ CL-SPEEK/TSiA30의 순서를 나타내었다.

수전해에 적용한 결과, CL-SPEEK/MoPA40막이 작동온도 80℃ 및 전류밀도 1 A/cm²에서 조건압 1.71 V로 가장 우수하였으나 산화내구성¹³⁾ 및 인장강도 등을 종합하여 볼 때 CL-SPEEK/TPA30막이 조건압 1.75 V로 가장 좋았으며, 전압효율은 84.8 %이었다. 따라서 공유가교 결합한 TPA30막과 양극에서 Pt-Ru 촉매를 이용하여 수전해 셀에 적용 가능성을 확인하였다.

후 기

본 연구는 과학기술부 21C 프론티어 “고효율 수소 제조·이용·저장 연구 개발사업”의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) S. M. J. Zaidi, S. D. Mikhailenko, G. P. Robertson, and M. D. Guiver, “Proton Conducting Composite Membrane from Polyether ether ketone and Hetero-polyacids for Fuel Cell Applications”, *J. Memb. Sci.*, Vol. 173, No. 1, 2000, pp. 17-34.
- 2) I. Y. Jang, O. H. Kweon, K. E. Kim, G. J. Hwang, S. B. Moon, A. S. Kang, “Covalently cross-linked sulfonated poly (ether ether ketone)/tungstophos phoric acid composite membranes for water electrolysis application”, *J. Power Sources*, Vol. 181, No. 1, 2008, pp. 127-134.
- 3) I. Y. Jang, O. H. Kweon, K. E. Kim, G. J. Hwang, S. B. Moon, A. S. Kang, “Application of polysulfone (PSf) - and polyether ether ketone (PEEK) - tungstophosphoric acid (TPA) composite membranes for water electrolysis”, *J. Memb. Sci.*, Vol. 322, No. 1, 2008, pp. 154-161.
- 4) M. L. Ponce, L. Prado, B. Ruffmann, K. Richau, R. Mohr, S.P. Nunes, “Reduction of methanol permeability in polyetherketone-heteropolyacid membranes”, *J. Memb. Sci.*, Vol. 217, No. 1-2, 2003, pp. 5-15.
- 5) P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, K. Wang, and S. Kaliaguine, “Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly(ether ether ketone) for Proton Exchange Membranes”, *J. Membr. Sci.*, Vol. 229, No. 1-2, 2004, pp. 95-106.
- 6) C. Arnold and R. A. Assink, “Structure- Property Relationships of Anionic Exchange Membranes for Fe/Cr Redox Storage Batteries”, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 29, No. 7, 1984, pp. 2317-2330.
- 7) F. G. Helfferich, “Ion Exchange”, McGraw-Hill Book Co., New York, 1962.
- 8) N. Fujiwara, K. Yasuda, T. Ioroi, Z. Siroma and Y. Miyazaki, “Preparation of platinum-ruthenium onto solid polymer electrolyte membrane and the application to a DMFC anode”, *Electrochimica Acta*, Vol. 47, 2002, pp. 4079-4084.
- 9) 장두영, 장인영, 권오환, 김경언, 황갑진, 강안수, “함침-환원법으로 제조된 수전해용 Pt-SPE 전극촉매의 특성”, *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol. 17, No. 4, 2006, pp.

- 440-447.
- 10) Y. S. Kim, F. Wang, M. Hickner, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, "Fabrication and characterization of heteropolyacid/directly polymerized sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell applications", *J. Memb. Sci.*, Vol. 212, No. 1-2, 2003, pp. 263-282.
 - 11) F. Meng, N. V. Aieta, S. F. Dec, J. L. Horan, D. Williamson, M. H. Frey, P. Pham, J. A. Turner, M. A. Yandrasits, S. J. Hamrock, A. M. Herring, "Structural and transport effects of doping perfluorosulfonic acid polymers with the heteropoly acids, $H_3PW_{12}O_{40}$ or $H_4SiW_{12}O_{40}$ ", *Electrochimica Acta*, Vol. 53, No. 3, 2007, pp. 1372-1378.
 - 12) J. A. Seo, D. K. Roe, J. K. Koh, and J. H. Kim, Preparation and Characterization of Proton Conducting Composite Membranes From P (VDF_CTFE)-g-PSPMA Graft Copolymer and Heteropolyacid, *Kor. Membr. J.*, Vol. 10, No 1, 2008, pp. 20-25.
 - 13) 황용구, "수전해용 SPEEK 전해질 막의 제조시 HPA 첨가제의 영향", 명지대학교 대학원, 박사학위논문, 용인, 2008.
 - 14) N. E. Dowling, "Mechanical Behaviour of Materials", Prentice-Hall, New Jersey (1993).
 - 15) R. J. Stanis, Mei-Chen Kuo, A. J. Rickett, J. A. Turner, A. M. Herring, "Investigation into the activity of heteropolyacids towards the oxygen reduction reaction on PEMFC cathodes", *Electrochimica Acta*, Vol. 53, No. 28, 2008, pp. 8277-8286.