

수전해용 공유가교 SPEEK/Cs-TPA/Ceria 복합막의 제조 및 특성 연구

송민아¹ · 하성인¹ · 박대영¹ · 유철휘² · 문상봉³ · 강안수⁴ · 정장훈^{1†}
¹명지대학교 화학과, ²호서대학교 그린에너지공학과, ³(주)엘켄텍, ⁴명지대학교 화학공학과

The Preparation and Characteristics of Covalently Cross-Linked SPEEK/Cs-TPA/Ceria Composite Membranes for Water Electrolysis

MINAH SONG¹, SUNGIN HA¹, DEAYONG PARK¹, CHEOLHWI RYU²,
SANGBONG MOON³, ANSOO KANG⁴, JANGHOON CHUNG^{1†}

¹Department of Chemistry, Myongji University, 38-2 Nam-dong Cheoin-gu Yongin-si Gyeonggi-do 449-728, Korea

²Department of Green Energy, Hoseo University, 165, Sechulri, Baebaneup, Asan, Chungnam, 336-795, Korea

³Elchem Tech Co., Ltd., World Merdiang 2 Cha, Gasan-dong, Geumchun-gu, Seoul, Korea

⁴Department of Chemical Engineering, Myongji University, 38-2 Nam-dong Cheoin-gu Yongin-si Gyeonggi-do 449-728, Korea

Abstract >> Ceria (CeO₂) was used to scavenge free radicals which attack the membrane in the polymer electrolyte membrane water electrolysis (PEMWE) circumstance and to increase the duration of the membrane. In order to improve the electrochemical, mechanical and electrocatalytic characteristics, engineering plastic of the sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) as polymer matrix was prepared in the sulfonation reaction of polyether ether ketone (PEEK) and the organic-inorganic blended composite membranes were prepared by sol-gel casting method with loading the highly dispersed ceria and cesium-substituted tungstophosphoric acid (Cs-TPA) with cross-linking agent contents of 0.01 mL. In conclusion, CL-SPEEK/Cs-TPA/ceria (1%) membrane showed the optimum results such as 0.130 S/cm of proton conductivity at 80°C, 2.324 meq./g-dry-membrane of ion exchange capacity and mechanical characteristics, and 65.03 MPa of tensile strength which were better than Nafion 117 membrane.

Key words : Ceria(Cerium(IV) oxide, 세리아), SPEEK(술폰화 폴리에테르에테르케톤), PEMWE(고분자 전해질 막 수전해), Covalently cross-link(공유가교결합), Cs-TPA(Cs-substituted TPA), Oxidative stability(산화내구성), Radical scavenger(라디칼 스캐빈저)

1. 서 론

다양한 수소 제조 기술 중에서 고분자 전해질 막 수전해(polymer electrolyte membrane water electrolysis;

PEMWE) 기술은 높은 전류밀도에서 운전이 가능하고 저항 손실을 적게 받는 등의 장점으로 인하여 많은 연구가 진행되고 있다¹⁾.

현재 PEM 수전해 셀에서 상용화되어 있는 Nafion 등의 과불소계 고체 고분자 전해질 막들은 가격이 비싸고, 80°C 이상의 고온에서 이온전도도의 감소와 기계적인 강도의 열화 등의 막 성능이 현저하게 저하되는 단점을 가지고 있다^{2,3)}. 이러한 과불소계 막의 단점

[†] Corresponding author : chungjh@mju.ac.kr

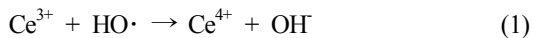
[접수일 : 2012.8.30 수정일 : 2012.10.17 게재확정일 : 2012.10.26]

Copyright © 2012 KHNES

을 보완하기 위한 대체 물질로 polyether ether ketone (PEEK), polysulfone(PSf) 및 polybenzimidazole(PBI) 등과 같은 엔지니어링 플라스틱을 고분자 모체로 하여 탄화수소계 고분자 전해질 막이 연구되고 있다.

고분자 전해질 막은 PEM 수전해 셀 장치의 주요 구성부로 막의 내구성에 의해 셀의 성능과 수명에도 크게 영향을 받는다. 특히 막의 화학적/전기화학적 노후화는 수전해 셀의 가동에 의하여 생성되는 자유 라디칼에 의하여 대부분 진행된다. 고분자 전해질 막의 방향족 고리와 C-H 사슬 및 설펜기로의 라디칼 첨가 반응은 빠르게 막의 분해와 설펜기의 손실을 유발한다. Mikhailenko 등⁴⁾은 SPEEK 막에 폴리 페놀의 일종인 (+)-catechin을 첨가하여 Fenton test를 통해 산화 내구성이 향상되었다고 보고하였다. Trogadas 등⁵⁾은 Nafion 1100에 라디칼 scavenger로써 Ceria(Cerium oxide, CeO₂)를 0.5~3%의 비율로 첨가하여 막의 특성을 연구하였고 고분자 전해질 막의 fluoride emission rate를 측정하여 Ceria 첨가에 의하여 산화내구성이 증가하였음을 확인하였다.

Ceria는 가변적인 원자가를 가지는 금속 산화물로서 다공성 물질이다. Ceria 나노 입자는 넓은 표면적과 빠른 산화환원 반응이 뛰어나기 때문에 자유 라디칼 scavenger로써 뛰어난 역할을 한다. 식 (1)에 Ceria와 자유 라디칼의 반응을 나타내었다.



그러나 Ceria는 낮은 이온전도도를 가지기 때문에 고분자 전해질 막에 응용하기 위해서는 높은 이온전도도를 가지는 물질의 첨가가 요구된다⁶⁾.

Zhao 등⁶⁾은 Ceria의 낮은 이온전도도를 보완하기 위하여 Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀을 로딩시킨 Ceria를 제조하여 Nafion 막에 첨가한 막의 특성을 연구하였고, 이온전도도 및 산화내구성이 더 향상되었음을 보고하였다.

Keggin 구조의 HPA는 높은 brönsted 산성도와 이온전도도를 나타내지만, 물에 쉽게 녹는 단점이 있다. 이를 방지하기 위해 TPA를 Cs으로 치환하여 불

용성 물질로 만들어 막을 안정화 시키는 연구가 진행되었다. Ramani 등⁷⁾은 Nafion/TPA 유-무기 복합막의 TPA를 Cs으로 치환하여 막을 안정화 시키는 연구를 하여 Cs의 첨가에 의한 격자 엔탈피의 상승으로 인하여 TPA의 침출이 방지되며 이온 전도도에 영향은 없다고 보고하였다. Oh 등^{8,9)}은 CsHSO₄를 이용하여 Cs이 치환된 Cs-TPA를 제조하여 SPEEK matrix 내에서 Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀의 효과를 확인하였고, 낮은 함수율에서 높은 이온전도도를 나타낸다고 하였다.

본 연구에서는 Nafion의 단점을 보완하기 위하여 내열성, 기계적 강도, 내습성 및 전기화학적 특성 등이 우수한 비불소계 고분자인 PEEK 엔지니어링 플라스틱 고분자를 모체로 술펜화(SPEEK)하였고 이러한 단점을 보충하기 위하여 제조된 고분자를 공유가교(cross-linking, CL-) 시켰다. 또한 막의 산화내구성을 증가시키기 위하여 Ceria를 첨가하였으며 또한 Ceria의 낮은 이온전도도를 보완하기 위하여 Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀을 함침시킨 Ceria 입자를 제조하여 Cs이 치환된 TPA와 함께 CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria 유-무기 복합막을 제조하고자 하였다.

2. 실험

2.1 Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀/Ceria의 합성

Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀가 로딩된 Ceria를 제조하기 위하여 두 단계의 함침법(impregnation method)을 사용하였다.

0.005M Cs₂CO₃(99.9%, Sigma Aldrich) 용액 7.5mL를 Ceria(<25nm, Sigma Aldrich) 0.2g에 1mL/min의 속도로 떨어뜨려 함침시킨다. 30min동안 교반 후에 24h 동안 110°C에서 건조하여 300°C에서 2h 동안 소성(calcination)시킨다. 0.008M TPA(H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O, 99.99% pure, Fluka) 용액 4mL를 Cs₂CO₃를 함침시킨 Ceria에 1mL/min의 속도로 함침시킨 후 30min 동안 교반하여 110°C에서 24h 동안 건조한다. 300°C에서 2h 동안 소성시켜 Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀를 함침시킨 Ceria를 제조하였다⁶⁾.

2.2 고분자 전해질 막의 제조

2.2.1 sulfonated PEEK의 제조

PEEK(oxy-1,4-phenylene-oxy-1,4-phenylene-carbonyl-1,4-phenylene, Victrex 450G, Mn=100,000)를 24h 동안 100°C에서 건조하여 수분을 완전히 제거하여 준 후, $-\text{SO}_3\text{H}^+$ 로 치환하기 위하여 황산(H_2SO_4 , Junsei, 95%) 400mL에 PEEK 20g을 4구 플라스크에 넣고 질소 분위기하에서 350rpm을 유지하며 상온에서 120h 동안 교반하여 완전 용해시켰다.

제조된 고분자를 얼음물에 침전 후 얻어진 고분자를 증류수로 여러 번 반복 세척을 하고 수분을 제거하기 위하여 100°C에서 24h 동안 진공 건조하여 슬 폰화된 SPEEK를 제조하였다.

2.2.2 SPEEK-SO₂Cl의 제조 및 SPEEK-SO₂Cl-SO₂Li의 제조

SOCl₂(Samchun pure chem., 90%) 200mL에 제조된 SPEEK를 12g을 용해시킨 후, DMF(HCON(CH₃)₂, 99.5%, Junsei) 3mL를 첨가함과 동시에 60°C에서 3h 동안 교반하였으며, 여분의 SOCl₂을 제거하기 위하여 85°C에서 45~50min 동안 90%까지 증류시켜 주었다. 증류가 끝난 고분자를 THF(C₄H₈O, 99%, Junsei) 20mL에 희석시켜 주었으며, 희석된 용액을 iso-propanol ((CH₃)₂CHOH, 99.5%, Samchun pure chem.)에 침전 시킨 후, 생성된 고분자를 여러 번 세척하였다. 이 고분자를 다시 120mL THF에 용해시킨 후, 다시 iso-propanol에 침전시키고 여러 번 세척해준 후 25°C에서 24h 동안 진공건조기로 완전 건조하여 PEEK-SO₂Cl를 제조하였다.

부분 환원시키기 위하여 제조된 SPEEK-SO₂Cl 8g을 2M의 Na₂SO₃(98%, Sigma Aldrich)용액 200mL와 함께 4구 플라스크에 넣고 70°C에서 24h 동안 교반하였으며, 교반이 끝난 후 생성된 흰색 부유물을 분별깔때기를 이용하여 분리하였다.

부분 환원된 고분자를 공유가교 결합을 위한 Li⁺으로 치환하기 위해서 7wt%의 LiCl(98%, Junsei) 용액에 1h 동안 교반하였으며, 이 때 얻어진 고분자를 증

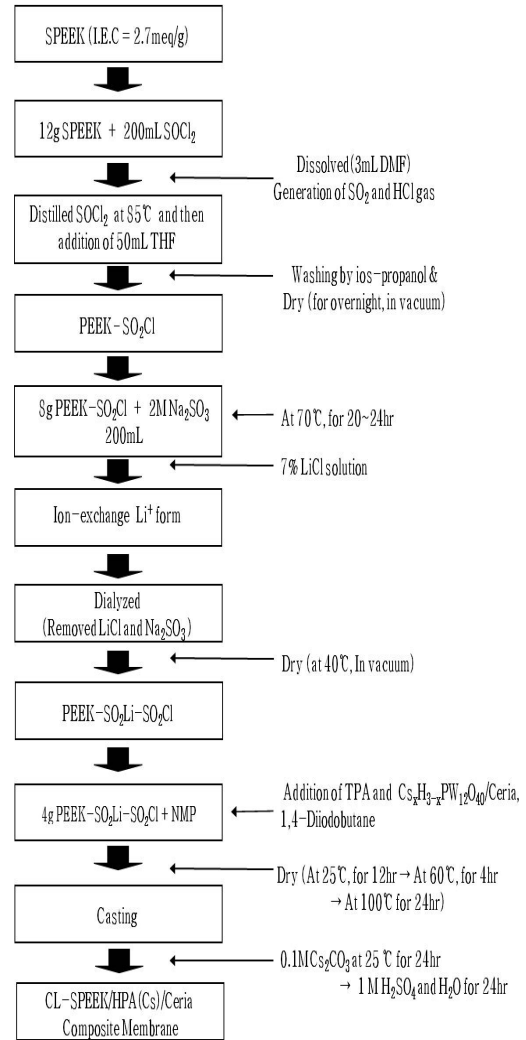


Fig. 1 Schematic preparation procedure of polymer electrolyte membrane of CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria membranes

류수에 여러 번 반복 세척하여 여분의 Na₂SO₃ 용액과 LiCl 용액을 완전 제거한 후, 40°C에서 24h 동안 진공건조기에서 완전히 건조하여 부분 환원된 PEEK-SO₂Cl-SO₂Li를 제조하였다.

2.2.3 공유가교 결합된 SPEEK/Cs-TPA Ceria 복합막의 제조

제조된 PEEK-SO₂Cl-SO₂Li 4g을 NMP(99% pure, Sigma Aldrich)에 10wt%로 완전하게 용해시킨 후, TPA를 30wt% 첨가하여 균일하게 혼합되기 위해 장시간

교반하였다. 이 용액에 Ceria를 0.5~4wt%의 비율로 첨가하여 균일하게 혼합될 수 있도록 장시간 교반하였다.

교반이 끝난 고분자를 여과지를 통과시켜 최종적으로 불순물을 제거해준 후, 0.01mL의 가교제 1,4-diiodobutane(99%, Lancaster)를 첨가하여 3h 동안 교반하였다. 혼합된 고분자를 doctor knife로 casting하여 상온에서 12h, 60°C에서 4h, 마지막으로 120°C에서 24h 동안 건조하여 170 μ m 두께의 공유가교 결합막을 제조하였다. 제조된 막은 0.1M의 Cs₂CO₃ 200mL 용액에 25°C에서 24h 교반하여 TPA의 H⁺를 Cs⁺로 치환한다¹⁰). 그리고 70°C에서 24h 동안 건조하고 건조된 막을 증류수 및 황산용액에 담귀 설핀기를 슬폰산기로 치환하여 주었다. 이 때 반응 제조공정을 각각 Fig. 1에 나타내었다.

2.3 CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria 복합막의 특성 측정

각 단계별로 도입된 작용기의 존재를 확인하기 위하여 적외선 분광 분석기(BOMEM, MB104)를 사용하여 분석하였고 막의 열적 안정성을 확인하기 위하여 열질량 분석기(TS 2950, TA Instruments)를 이용하였으며, 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 이온전도도를 측정하였고¹¹), 막의 이온교환용량은 산-염기 적정 법으로 측정하였다. 함수율은 습윤 상태의 막과 건조 후 막의 무게를 측정하여 함수율을 계산하였다¹²).

그리고 산화내구성 실험을 위하여 Fenton 용액(2 ppm FeSO₄ + 3 wt% H₂O₂)을 제조하여 최종 분해시간을 측정하였다¹³). 고분자 전해질 막에 첨가된 TPA의 침출현상을 확인하기 위해 5×5cm²의 고분자 전해질 막을 증류수 200mL에 55°C에서 24h 동안 침적시킨 후 용액을 UV-VIS 분광기를 사용하여 최대 흡광도를 측정하여, Lambert-Beer's 식을 통해서 침출된

TPA의 농도를 구하였다¹⁴).

2.4 막-전극 접합체(MEA)의 제조 및 수전해셀 성능

막전극 접합체는 수전해에 적합한 비평형함침-환원법(impregnation-reduction method)을 이용하여 백금 촉매를 함침시켰다³). 백금 시약은 백금 양이온 화합물인 tetraammineplatinum(II) chloride hydrate(Pt(NH₃)₄Cl₂·nH₂O, 98.0% pure, Aldrich)를 사용하였고, 환원제로는 sodium borohydride(NaBH₄, 98.0% pure, Aldrich)를 사용하였다. 전처리를 통해 불순물을 제거한 막을 4mmol/L의 Pt(NH₃)₄Cl₂ 수용액에 3h 동안 담근 후 백금시약을 제거하고, NaOH(98.0%, Samchun pure chem.)를 이용하여 pH 13으로 조정된 환원제 NaBH₄를 사용하여 0.4mol/L의 농도로 60min 동안 환원하였다¹⁵). 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 active surface area, ESA)을 측정하였고, 제조된 MEA 전극을 수전해 셀에 적용하기 위해서 전극중심에 manifold path가 있는 순도 99% 이상의 Ti cell frame, Teflon gasket tape(ASF-110, Chukoh Chem., Ltd.) 그리고 구멍(1mm)이 뚫린 Ti plate(Elchem. Tech Co.) 사이에 고정한다. 이는 MEA 전극에 전류를 고르게 공급하며, 생성된 기체들을 분리하고 배출하는 급전체 역할을 한다. 전원 공급 장치로 DC power supply(6541A, Hewlett Packard)를 사용하여, 정전류법으로 물 전기분해시의 조건압을 측정하였다³).

3. 결과 및 고찰

3.1 CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria 복합막의 물리화학적 특성

3.1.1 FT-IR spectroscopy

Fig. 2는 CL-SPEEK/TPA, CL-SPEEK/Cs-TPA 및 CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria 막의 FT-IR 결과를 비교하

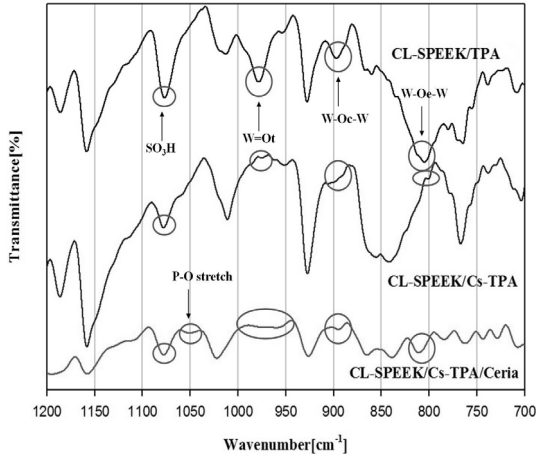


Fig. 2 FT-IR spectroscopy of CL-SPEEK/TPA, CL-SPEEK/Cs-TPA and CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria membranes

여 나타난 스펙트럼이다.

각 전해질 막의 $-SO_3H$ 와 TPA의 상호작용(interaction)으로 각각의 고유한 파수(wavenumber)가 조금씩 낮은 파수로 이동되며 고분자 전해질 막에 TPA 도입 여부를 확일 할 수 있었다¹⁶⁾. TPA는 Keggin 구조로서 4가지 비대칭 신축진동 P-O(in central tetrahedral), W=O_t(terminal oxygen), W-O_e-W(corner-shared octahedral) 및 M-O_e-M(edge-shared octahedral)이 나타난다. CL-SPEEK/Cs-TPA 막의 W=O_t와 W-O_e-W의 비대칭 신축진동은 CL-SPEEK/TPA 막에 비해 매우 약한 봉우리, 또한 W-O_e-W의 경우에는 shoulder로 나타났다. Ramani 등⁷⁾에 따르면 W=O_t band가 넓어지고, W=O_t의 분리 현상이 사라지기 때문에 봉우리가 약하게 나타난다고 보고하였다. W-O_e-W 대칭 신축진동 피크는 가교도가 큰 경우 TPA 입자가 막 내의 술폰산기 등과 강하게 결합하여 전자의 delocalization이 억제되기 때문에 매우 약한 peak를 보였다¹⁷⁾.

CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria(1%) 막은 CL-SPEEK/TPA와 CL-SPEEK/Cs-TPA 막보다 약간 적외선 쪽으로 이동한 1050cm⁻¹에서 P-O 그룹, 1078cm⁻¹에서 SO₃H 그룹의 봉우리를 확인하였고 974, 895, 810cm⁻¹에서 각각 TPA의 W=O_t, W-O_e-W 및 W-O_e-W의 비대칭 신축 진동을 확인하였다. 이 경우 Ceria와 TPA의 상

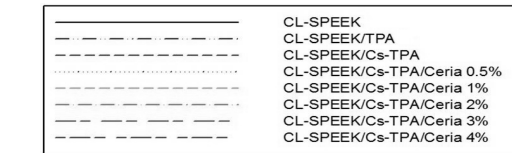
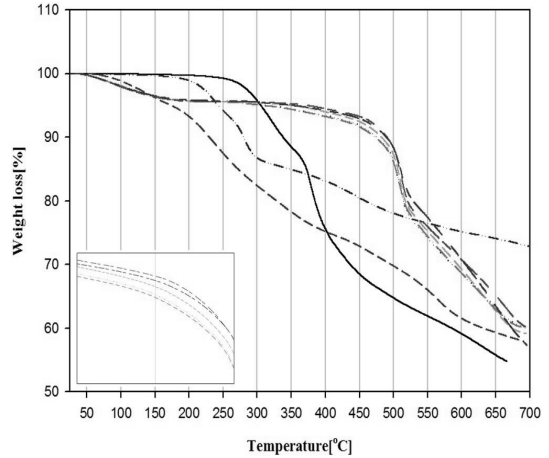


Fig. 3 TGA Date of CL-SPEEK/TPA, CL-SPEEK/Cs-TPA and CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria membranes

호작용에 의해 P-O와 W=O_t 고유 비대칭 신축진동과 함께 각각 1050 및 957cm⁻¹에서 봉우리가 나타났다. Rao와 Rajkumar¹⁸⁾에 의하면 Ceria에 로딩된 Keggin anion은 Ceria와의 상호작용으로 인해 TPA의 고유 밴드뿐만 아니라 적외선 영역으로 이동된 1050과 957cm⁻¹에서 밴드가 약하게 나타난다. Keggin anion은 전자가 풍부한 polyoxoanion으로 금속 양이온의 Lewis 산기가 W=O_t terminal bond를 통해 electron donor로서 작용한다. 957cm⁻¹에서 약하게 나타나는 W=O_t 신축진동은 계면에서 일어나는 Lewis 산-염기 상호작용 때문이다¹⁸⁾. 기타 Ceria 비율에 따른 CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria(0.5~4%) 막 또한 비슷한 결과를 나타내었다.

TGA 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었으며, Cs과 Ceria를 함침시킨 막은 다른 막에 비교하여 50~200°C에서 막에 함유된 수분 및 결합수분의 증발로 인하여 질량 감소가 발생하였다. 두 단계의 질량 감소가 나타났으며 술폰산 그룹의 분해로 첫 번째 질량 감소가 발생하며, PEEK 고분자 backbone의 분해로 두 번

째 질량 감소가 400°C에서 발생하였다. Cs를 치환시킴으로써 고분자 backbone의 분해온도가 약간 상승하였으며 Dogan 등¹⁹⁾에 따르면 Cs으로 치환된 HPA와 SPEEK의 SO₃H 그룹 사이에 수소결합이 형성되어 Cs 치환을 통해 고분자의 열적안정성을 향상시킨다.

CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria 막은 Ceria의 비율에는 크게 영향을 받지 않았으며 첫 번째 질량감소는 위에서 언급한 바와 같이 50~200°C에서 Ceria의 함침에 의하여 수분이 TPA에 강하게 속박되어 함수율이 증가하였기 때문이고⁷⁾ 두 번째는 520~530°C에서 발생하였다. CL-SPEEK/Cs-TPA 막과는 다르게 술폰산 그룹의 분해에 의한 첫 번째 질량 감소가 넓은 온도 구간에서 완만하게 일어나다가 급격하게 감소하였고, 고분자 backbone의 분해온도가 훨씬 높아졌다. 이는 고분자의 설피기 및 backbone과 HPA의 상호작용¹⁶⁾ 뿐만 아니라 HPA와 Ceria의 상호작용¹⁸⁾ 및 Ceria의 친수성에 의한 고분자와의 강한 상호작용²⁰⁾이 복합적으로 작용하여 고분자 막의 설피기 및 backbone의 열적 안정성이 증가된 것으로 생각된다.

또한 CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria 막의 열적 안정성은 Ceria의 첨가율에는 크게 영향을 받지 않았다.

3.2 CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria 복합막의 전기화학적 및 기계적 특성

3.2.1 이온전도도, 이온교환용량 및 함수율 특성

가교제와 TPA 함량을 각각 0.01mL와 30wt%로 고정시키고 Ceria의 첨가량을 0.5~4%로 변화시켜 제조된 CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria 막들의 온도별 이온전도도를 Fig. 4에 나타내었다.

CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria 막의 경우 Ceria 자체는 낮은 이온 전도도를 가지기 때문에 Ceria를 함침시킨 복합막의 이온전도도는 온도에 관계없이 Ceria의 함량이 증가할수록 감소하였다. Zhao 등⁶⁾ 또한 80°C에서 Nafion 전해질 막에 Ceria를 첨가한 막이 순수한 Nafion 막보다 높은 저항을 나타내어 막의 전도도가 낮아진다고 보고하였다. 그러나 25와 80°C에서 측정한

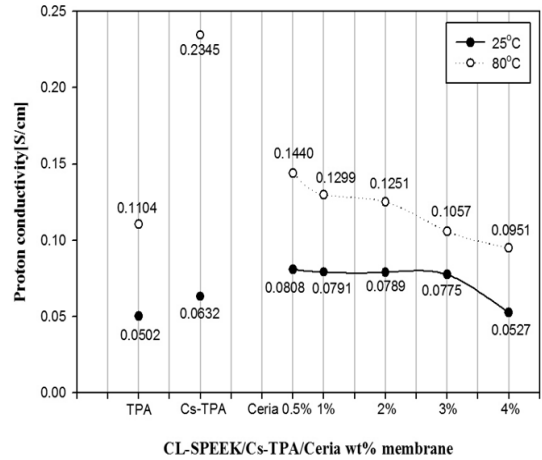


Fig. 4 Proton conductivity of CL-SPEEK/TPA, CL-SPEEK/Cs-TPA and CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria membranes

Ceria의 비율에 따른 복합막의 이온전도도는 완만하게 감소되는 것을 확인하였다. Trogadas 등⁵⁾은 Nafion에 0.5~3% 비율의 Ceria를 첨가하여 막의 이온전도도 감소를 확인하였으나 작은 폭으로 감소하였다고 보고하였다.

이온전도도는 온도가 상승함에 따라 증가하였으며 80°C에서 가장 높은 특성을 나타내어 Nafion 117 막의 이온전도도보다 높은 값을 나타내었다. 이는 TPA가 친수성 고분자 모체와 혼합되면서 수화된 TPA는 고분자 복합막의 기계적 특성을 손상시키지 않으면서 높은 양성자 전도도를 부여하기 때문에 고온에서도 이온전도도가 유지되는 결과를 나타내었다²¹⁾.

Fig. 5는 Ceria의 첨가에 따른 이온교환용량과 함수율을 나타낸 그래프이다. 측정된 이온교환용량과 함수율을 Fig. 4의 이온전도도와 비교할 때 비슷한 경향으로 일치하였다. 이온교환용량은 대체적으로 Ceria의 첨가율이 높을수록 감소하였고, 함수율은 증가하였다. 이는 원래 Mikhailenko 등⁴⁾과 Rao와 Rajkumar¹⁸⁾에 의하면 Ce⁴⁺ 이온에 interaction이 강하게 되어 scavenger 첨가 시에 함수율은 감소한다. 그러나 2%부터 다시 증가하는 이유는 Ceria의 비율이 증가할수록 막 내에서의 공극율(porosity)이 증가하여 표면적이 증가하게 되고 Ceria의 다공성 및 친수성에 의해 기공용적(pore volume)이 커지게 되면서 함수율이

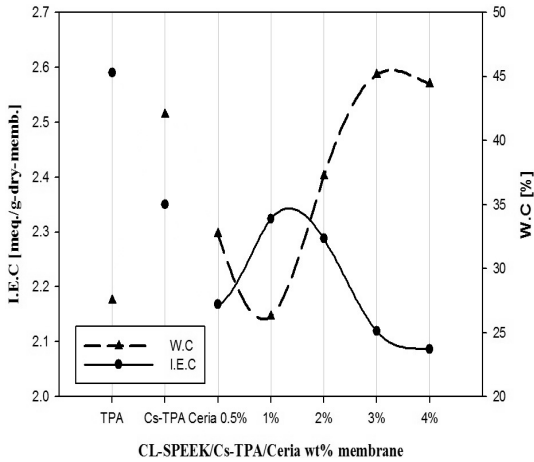


Fig. 5 Ionic exchange capacity (I.E.C) and Water content (W.C) of CL-SPEEK/TPA, CL-SPEEK/Cs-TPA and CL-SPEEK/Cs-TPA/ Ceria membranes

증가하기 시작한다. 또한 이온교환용량의 경우 점점 감소하는데 이는 Ceria와 $-SO_3H$ 그룹의 수소결합으로 인하여²⁰⁾ Ceria의 첨가율이 높아질수록 이온교환용량은 점차 감소한다. Ceria의 적정 첨가율이 1%라는 것을 확인할 수 있었다.

3.2.2 인장강도 및 연신율 특성

Fig. 6은 막의 인장강도와 연신율을 나타낸 것으로

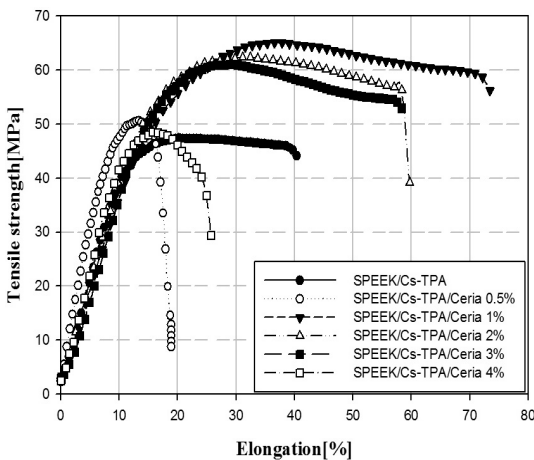


Fig. 6 Tensile strength of CL-SPEEK/Cs-TPA and CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria membranes

CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria 막은 CL-SPEEK/Cs-TPA 막보다 높은 인장강도를 나타내었다. Ceria를 첨가한 막 중에서 CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria(1%) 막은 인장강도 65.03MPa, 연신율 75.45%로 가장 좋은 특성을 나타내었다.

그러나 CL-SPEEK/Cs-TPA와 CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria 막은 CL-SPEEK/TPA 막의 인장강도 78.6MPa에 비해 낮은 특성을 나타내었다. 이는 Cs이 치환될수록 비표면적 및 세공의 용적이 커지기 때문에^{8,9)} Cs이 치환되지 않은 막보다 인장강도와 연신율이 감소하였고, 이는 phosphatoantimonic acid를 PSf에 적용하여 인장강도와 연신율에 대하여 연구한 결과에서 확인할 수 있었다²²⁾. Ceria를 첨가하여 CL-SPEEK/Cs-TPA 막보다 높은 기계적 강도를 확인하였으나 CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria(4%) 막은 기계적 강도가 크게 감소하여 인장강도 48.46MPa, 연신율 19.96%로 CL-SPEEK/Cs-TPA 막보다 낮은 특성을 나타내었다. 이는 Ceria에 TPA를 함침시켰을 때 Ceria의 표면적과 세공 용적이 감소되어¹⁸⁾ 일정 비율의 Ceria를 첨가하였을 때 막 내에서 차지하는 부피가 작아 인장강도가 증가하지만 비율이 증가할수록 막 내에 차지하는 Ceria의 표면적과 세공 용적이 증가하기 때문에 인장강도와 연신율이 감소하였다. 이는 Zhang 등²⁰⁾의 결과 실리콘으로 도핑된 Ceria를 PSf에 적용하였을 때 일정 비율의 증가 시에 입자가 잘 분산되지 않고, 막 내에서의 세공 용적이 증가하여 막의 성질이 깨지기 쉬워지고 인장강도 및 연신율에 영향을 끼친다는 결과와 일치한다.

3.3 CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria 복합막의 TPA 침출 및 산화내구성 특성

Table 1에 제조된 막의 TPA 침출 특성을 나타내었다. Cs로 치환된 CL-SPEEK/Cs-TPA와 CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria 막의 TPA 침출율은 CL-SPEEK/TPA 막의 10.07%보다 크게 감소하였다. 그러나 CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria 막의 침출율은 Ceria의 첨가에 따라 CL-SPEEK/Cs-TPA 막보다 조금씩 증가하였다. Ceria

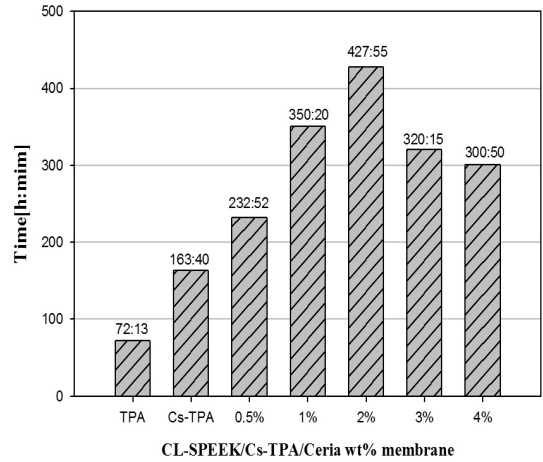
Table 1 Bleeding out of TPA in accordance with various membranes

Properties Sample	TPA in membrane [g]	Bleeding out of TPA [g]	Bleeding out of TPA [%]
SPEEK/TPA	0.0688	0.0069	10.07
SPEEK/Cs-TPA	0.1014	0.0031	3.18
SPEEK/Cs-TPA/ Ceria 0.5%	0.1011	0.0033	3.26
SPEEK/Cs-TPA/ Ceria 1%	0.0978	0.0042	4.07
SPEEK/Cs-TPA/ Ceria 2%	0.1034	0.0053	4.27
SPEEK/Cs-TPA/ Ceria 3%	0.1011	0.0058	5.78
SPEEK/Cs-TPA/ Ceria 4%	0.1001	0.0099	9.93

를 첨가한 막은 CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria(0.5%)가 3.25%로 가장 높은 침출 방지 효과를 나타내었고, 복합막 내의 Ceria의 첨가율이 증가할수록 TPA 침출율이 증가하였다.

이는 Ceria가 첨가된 막이 Ceria의 친수성과 다공성의 구조적 특성 때문에 고분자 전해질 막내에서 물을 흡착하여 함수율이 증가하여 막의 팽윤 현상이 커져서 TPA의 용해도가 증가하며²⁰⁾, Ceria의 기공 내에 Cs-TPA가 로딩되어 Cs의 용출 억제력이 저하된다고 생각된다. Ceria의 표면적과 세공 부피가 감소되어¹⁸⁾ 일정 비율의 Ceria를 함침시켰을 때 막 내에서 차지하는 부피가 작지만 비율이 증가할수록 막 내의 Ceria의 표면적과 세공 용적이 증가하기 때문에 TPA 입자를 막 내에 잘 봉쇄시키지 못 하여 침출율이 점차 증가하였다. 그러나 Ceria의 첨가에 의한 침출율 증가는 0.5~2%의 비율의 막에서는 크게 증가하지 않고, 3% 이상 첨가하였을 때 침출율이 큰 폭으로 증가하였다.

Fig. 7에 막의 산화내구성을 나타내었다. Ceria를 첨가에 의하여 CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria 막의 최종 분해시간이 증가하였고 그 중 CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria (2%) 막이 427 시간 55 분으로 가장 높은 산화내구성을 나타내었다.

**Fig. 7** Oxidative stability of CL-SPEEK/TPA, CL-SPEEK/Cs-TPA and CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria membranes by Fenton test

Ceria는 $\cdot\text{OH}$ 라디칼과 빠르게 산화환원 반응을 하여 라디칼 scavenger로서 작용한다. 때문에 Ceria를 첨가할수록 산화내구성이 증가되었다. Zhao 등⁶⁾은 Nafion에 Cs-TPA가 로딩된 Ceria를 첨가하여 산화내구성이 증가되었음을 보고하였다. 그러나 Ceria를 3% 이상 첨가하였을 때 전해질 막의 최종 분해시간이 감소하기 시작하였다. 이는 Trogadas 등⁵⁾의 Nafion 막에 Ceria를 0.5~3%의 비율로 첨가하여 산화내구성을 측정된 결과 0.5~1%의 비율에서는 산화내구성이 증가하다가 3%에서는 다시 감소한 결과와 일치한다.

3.4 Pt/PEM/Pt MEA의 전기화학적 특성

막 제조의 결과를 종합하여 볼 때, CL-SPEEK 막에 Ceria를 첨가하였을 경우 CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria (1%) 고분자 전해질 복합막이 가장 우수한 특성을 나타내었다. 수전해 셀에서의 성능을 확인하기 위하여 Nafion, CL-SPEEK/Cs-TPA 막과 CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria(1%) 고분자 전해질 복합막을 가지고 비평형 함침-환원법으로 제조한 Pt/PEM/Pt 막-전극 접합체의 CV를 Fig. 8에 나타내었다. 실제 수전해 셀을 조작할 때, 수소 흡·탈착 과정이 일어나는 전기화학적 활성표면적 특성은 Pt/Nafion/Pt 막-전극 접합체

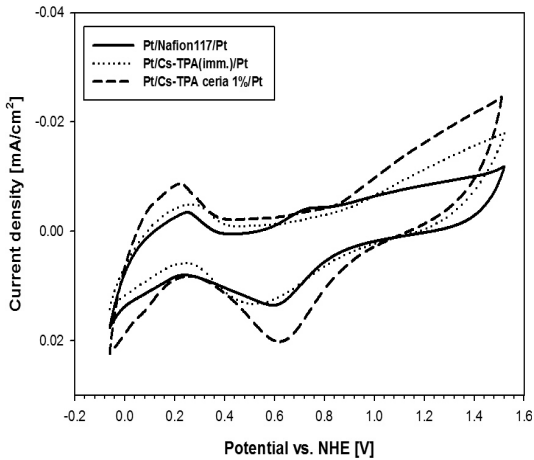


Fig. 8 Cyclic voltammograms of Pt/PEM/Pt electrodes prepared by non-equilibrium I-R method in accordance with various membranes ; geometrical area : 1.0 cm², scan rate : 20 mV/s

의 20.6m²/g보다 높은 22.7m²/g으로 CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria(1%) 막이 가장 우수하였다.

Fig. 9는 비평형 함침-환원법으로 제조한 Pt/PEM/Pt MEA의 전류-전압 곡선을 나타내었다. 사용한 고분자 전해질 막은 CV 측정과 같은 Nafion 117, CL-SPEEK/Cs-TPA, CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria(1%) 막이다. 전류밀도 1A/cm²에서 물 전기분해 전압은 CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria(1%) 막이 1.82V로 가장 우수

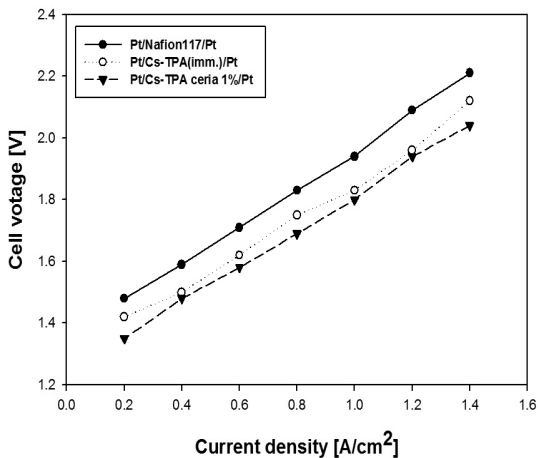


Fig. 9 Cell voltage-current density relation of Pt/PEM/Pt MEA in accordance with various membranes

하였으나 CL-SPEEK/Cs-TPA 막은 약간 높은 조전압을 나타내었다.

4. 결 론

술폰화한 SPEEK에 공유가교 한 다음 Ceria 및 Cs 이 함침된 TPA를 첨가한 막의 특성을 측정한 결과, Ceria의 첨가로 산화내구성이 증가한 것을 확인하였다. 또한 인장강도와 연신율 등 기계적 특성은 Ceria를 첨가하여 CL-SPEEK/Cs-TPA 막보다 상승하여 Ceria를 첨가한 막 중 CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria(1%) 막이 인장강도 65.03MPa, 연신율 75.45%로 가장 높은 특성을 나타내었으며, Ceria의 함량이 증가함에 따라 이온전도도 및 이온교환용량 등의 전기화학적 특성은 감소하였으나, CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria(0.5~2%) 막은 Nafion의 이온전도도보다 높은 값을 나타내었다.

제조된 막들을 수전해에 적용한 결과, CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria(1%) 막의 E.S.A 특성은 22.7m²/g로 Nafion 및 CL-SPEEK/Cs-TPA 막보다 우수하였고, 물 전기분해 전압인 조전압을 측정한 결과 1.82V로 Nafion의 1.91V 및 CL-SPEEK/Cs-TPA 막의 1.85V보다 좋은 특성을 나타내었다. 여러 결과를 종합적으로 고려하여 볼 때, 수전해 셀에 적합할 것으로 여겨진다.

후 기

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

참 고 문 헌

1. P. Millet, N. Mbemba, S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, A. Aukauloo and C. Etiévant, “Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 36, No. 6, 2011, pp. 4134-4142.

2. P. W. T. Lu and J. H. Russel, "Advances in Water Electrolysis Technology with Emphasis on Use of the Solid Polymer Electrolyte", *J. Appl. Electrochem.*, Vol. 9, No. 3, 1979, pp. 269-283.
3. I. Y. Jang, O. W. Kweon, K. E. Kim, G. J. Hwang, S. B. Moon, and A. S. Kang, "Covalently cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone)/tungstophosphoric acid composite membranes for water electrolysis application", *J. Power Sources*, Vol. 181, No. 1, 2008, pp. 127-134.
4. S. D. Mikhailenko, F. Celso and S. Kaliaguine, "Properties of SPEEK based membranes modified with a free radical scavenger", *J. Membr. Sci.*, Vol. 345, 2009, pp. 315-322.
5. P. Trogadas, J. Parrondo, and V. Ramani, "Degradation Mitigation in Polymer Electrolyte Membranes Using Free-Radical Scavengers", *ECS Transactions*, Vol. 16, No. 2, 2008, pp. 1725-1733.
6. D. Zhao, B. L. Yi, H. M. Zhang, H. M. Yu, L. Wang, Y. M. Ma and D. M. Xing, "Cesium substituted 12-tungstophosphoric ($Cs_xH_{3-x}P W_{12}O_{40}$) loaded on ceria-degradation mitigation in polymer electrolyte membranes", *J. Power Sources*, Vol. 190, 2009, pp. 301-306.
7. V. Ramani, H. R. Kunz and J. M. Fenton, "Stabilized heteropolyacid/Nafion composite membranes for elevated temperature/low relative humidity PEFC operation", *Electrochimica Acta*, Vol. 50, No. 5, 2005, pp. 1181-1187.
8. S. Y. Oh, T. Yoshida, G. Kawamura, H. Muto, M. Sakai and A. Matsuda, "Proton conductivity and fuel cell property of composite electrolyte consisting of Cs-substituted heteropoly acids and sulfonated poly(ether-ether ketone)". *J. Power Sources*, Vol. 195, 2010, pp. 5822-5828.
9. S. Y. Oh, T. Yoshida, G. Kawamura, H. muto, M. Sakai and A. Matsuda, "Composite electrolytes composed of Cs-substituted phosphotungstic acid and sulfonated poly(ether ether ketone) for fuel cell systems", *Mater. Sci. Eng. B*, Vol. 173, 2010, pp. 260-266.
10. S. L. Rhoden and C. A. Linkous, "The optimization of SPEEK membranes using Phosphotungstic acid as a dopant", *ECS Trans.*, Vol. 16, No. 2, 2008, 1461-1469.
11. 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.
12. F. G. Helfferich, "Ion Exchange", McGrawHill Book Co., New York, 1962.
13. N. Li, Z. Cui, S. Zhang, S. Li and F. Zhang, "Preparation and evaluation of a proton exchange membrane based on oxidation and water stable sulfonated polyimides", *J. Power Sources*, Vol. 172, 2007, pp. 511-519.
14. M. L. Ponce, "Organic-Inorganic hybrid membranes with heteropolyacids for DMFC applications", Ph. D. Dissertation, University of Hamburg, Hamburg, 2004.
15. Doo-Young Jang, In-Young Jang, Oh-Hwan Kweon, Kyoung-Eon Kim, Gab-Jin Hwang, An-Soo Kang, "Characterizations of Pt-SPE electrocatalysts prepared by an impregnation-reduction method for water electrolysis", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 17, No. 4, 2006, pp. 440-447.
16. 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. Membr. Sci.*, Vol. 212, 2003, pp. 263-282.
17. G. D. Yadav and N. S. Asthana, "Selective decomposition of cumene hydroperoxide into phenol and acetone by a novel cesium substituted heteropolyacid on clay", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 244, No. 2, 2003, pp. 341-357.
18. G. R. Rao and T. Rajkumar, "Interaction of Keggin anions of 12-tungstophosphoric acid with $Ce_xZr_{1-x}O_2$ solid solutions", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 324,

- 2008, pp. 134-141.
19. H. Dogan, T. Y. Inan, E. Unveren and M. Kaya, "Effect of cesium salt of tungstophosphoric acid (Cs-TPA) on the properties of sulfonated polyether ether ketone(SPEEK) composite membranes for fuel cell applications", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 35, 2010, pp. 7784-7795.
 20. Y. Zhang, Tingdong Du, Xuan An, Zhengyu Tu, Guodong Zhang, "Study on Ce-doped nonstoichiometric nanosilica for promoting properties of polysulfone membranes", *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 33, No. 4, 2010, pp. 676-681.
 21. R. W. Kopitzke, C. A. Linkous, H. R. Anderson and G. L. Nelson, "Conductivity and water uptake of aromatic-based proton exchange membrane electrolytes", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 147, 2000, pp. 1677-1681.
 22. P. Genova-Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinson and J. Y. Sanchez, "Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): sulfonated polysulfone associated with phosphatoanionic acid", *J. Membr. Sci.*, Vol. 185, 2001, pp. 59-71.