Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society(2014. 12), Vol. 25, No. 6, pp. 561~569
DOI: http://dx.doi.org/10.7316/KHNES.2014.25.6.561
ISSN 1738-7264
eISSN 2288-7407

Ceria 첨가에 따른 수전해용 공유가교 CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA/Ceria 복합막의 특성 연구

오승희[1] · 박대영[1] · 황성하[1] · 윤대진[1] · 오연선[1] · 문상봉[2] · 정장훈[1†]
[1]명지대학교 화학과, [2](주)엘켐텍

Study of Characteristic of Covalent Cross-linked SPEEK/Silane 4wt%/ Cs-substituted MoPA/Ceria hybrid Membrane for Water Electrolysis

SEUNGHEE OH[1], DAEYONG PARK[1], SUNGHA HWANG[1], DAEJIN YOON[1], YUNSUN OH[1], SANGBONG MOON[2], JANGHOON CHUNG[1†]
[1]Department of chemistry Myongji Univ., Yongin Campus, Nam-dong, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, Korea
[2]Elchem Tech Co., Ltd, World Merdiang 2 Cha, Gasan-dong, Geumchun-gu, Seoul, Korea

Abstract >> Ceria (CeO_2) was used to increase the durability of the membrane in the polymer electrolyte membrane water electrolysis (PEMWE) circumstance. The sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) as polymer matrix was prepared in the sulfonation reaction of polyether ether ketone (PEEK) to improve electrochemical characteristics. After sulfonation reaction, the organic-inorganic blended composite membranes were prepared by means of sol-gel casting method with loading the highly dispersed CeO_2 and Cs-substituted molybdophosphoric acid (Cs-MoPA) with cross-linking agent (tetrapropyl orthosilicate). Consequently, the composite membrane CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA/Ceria(1%) showed the improved characteristics such as 82% of water content, 0.11136 S/cm of proton conductivity at 80℃, 55.50 MPa of tensile strength and 4.37% of breeding out of MoPA.

Key words : Covalently cross-link(공유가교결합), SPEEK(술폰화 폴리에테르에테르케톤), Hybrid membrane(복합막), Ceria(Cerium(IV) oxide, 세리아), Cs-MoPA(Cs-substituted MoPA), PEMWE(고분자 전해질막 수전해)

1. 서 론

수소는 그 양이 한정적이지 않고, 저장이 가능하며 직접수송이 가능하고, 연료전지를 통해 수소를 공기 중의 산소와 반응시켜 직접 전기에너지를 얻을 수 있기 때문에 현재 활발히 연구되고 있으며, 화석연료보다 더 높은 에너지 효율을 가진다[1)].

여러 가지 수소 제조 기술 중에서 고분자 전해질막 수전해(polymer electrolyte membrane water electrolysis; PEMWE) 기술은 수소를 제조하는 가장 간편하고 효율적인 방법이다. 또한 높은 전류밀도에서 운전이 가능하고, 적은 저항 손실 등의 장점을 가진다[2)].

현재 PEM 수전해 셀에 가장 많이 사용되는 막은 dupont사의 Nafion 막으로 과불소계 고체 고분자 전해질 막이다. 그러나 과불소계 막은 가격이 비싸고,

†Corresponding author : hcju@inha.ac.kr
[접수일 : 2014.11.13 수정일 : 2014.12.23 게재확정일 : 2014.12.31]
Copyright ⓒ 2014 KHNES

80℃ 이상의 고온에서 이온전도도의 감소, 기계적 강도의 열화 같은 물리적, 전기적 성능저하의 단점을 가지고 있다[2,3]. 이러한 단점을 보완하기 위해 poly-ether ether ketone(PEEK), polybenzimidazole(PBI) 및 polysulfone(PSf) 등과 같은 엔지니어링 플라스틱을 고분자 모체로 한 탄화수소계 고분자 전해질 막이 활발하게 연구되고 있다.

이 연구에서는 Shaoguang Feng 등[4]이 발표한 실레인 결합을 이용하였고, HPA와 Ceria를 첨가하여 막의 특성을 연구하였다.

Ceria 나노입자는 다공성 물질로 넓은 표면적을 가지며 산화환원 반응이 뛰어나기 때문에 자유 라디칼 scavenger로써 뛰어난 역할을 한다. Trogadas 등[5]은 Nafion에 라디칼 scavenger인 Ceria(Cerium oxide, CeO_2)를 0.5~3%의 비율로 첨가하여 막의 특성을 연구하였고 Ceria 첨가에 의한 산화내구성의 증가여부를 확인하였다. 그러나 Ceria는 낮은 이온전도도 성질을 가지기 때문에 이를 보완하기 위해서는 이온전도도를 높여주는 물질의 첨가가 필요하다6). Zhao 등[6]은 낮은 이온전도도를 가지는 Ceria를 보안하기 위해 CsxH3-xPM12O40를 로딩시킨 Ceria를 제조해 막의 특성을 연구하였고, 이온전도도와 산화내구성이 더 증가하였음을 보고하였다.

HPA(Heteropoly Acid)는 Keggin 구조로 높은 brönsted 산성도와 이온전도도를 나타내지만, 물에 쉽게 녹는 단점이 있다. 이를 방지하기 위해 MoPA (Phosphomolybdic acid)를 Cs으로 치환하여 불용성 물질로 만들어 MoPA의 침출을 방지하였다. Jee 등[7]은 TPA, MoPA, TSiA를 Cs 치환방법에 따라서 SPEEK 전해질 막에 적용한 결과 치환 전보다 치환 후 HPA의 침출이 감소하였다고 보고하였다.

본 연구에서는 Nafion의 높은 온도에서의 물리적, 전기적 그리고 반환경적인 단점을 보완하기 위해 기계적 강도, 전기화학적 특성 등이 우수한 탄화수소계를 술폰화시킨 SPEEK를 모체로 하였고 이를 실레인 공유가교 시켰다. 또한 막의 산화내구성을 증가시키기 위해 Ceria를 첨가하였고, Ceria의 단점인 낮은 이온전도도를 보완하기 위해 MoPA를 로딩시킨 Ceria 입자를 제조해 Cs이 치환된 MoPA와 함께 SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA/Ceria 복합막을 제조하여 막의 특성을 평가하였다.

2. 실 험

2.1 $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$/Ceria의 합성

MoPA($Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$)가 로딩된 Ceria는 두 단계의 함침법(impregnation method)을 사용해 제조하였다.

0.005M Cs2CO3(99.9%, Sigma Aldrich) 용액 7.5 mL를 Ceria(<25nm, Sigma Aldrich) 0.2g에 1mL/min의 속도로 떨어뜨려 함침시킨다. 1h 동안 교반 후에 24h 동안 110℃에서 건조하여 300℃에서 2h 동안 소성(calcination)시켰다. Cs_2CO_3를 함침시킨 Ceria에 0.008 M MoPA($H_3PMo_{12}O_{40}\cdot nH_2O$, 99.99% pure, Fluka)를 1mL/min의 속도로 함침시킨 후 1h 동안 교반하여 110℃에서 24h 동안 건조한 후 300℃에서 2 동안 소성시켜 $Cs_xH_{3-x}PMo_{12}O_{40}$가 로딩된 Ceria를 제조하였다[6].

2.2 고분자 전해질 막의 제조

2.2.1 sulfonated PEEK의 제조

PEEK(oxy-1,4-phenlyene-oxy-1,4-phenlyene-car-bonyl-1,4-phenylene, Victrex 450G, Mn=100,000)의 수분을 제거하기 위해 24h 동안 100℃에서 건조하였다.

$-SO_3H^+$로 치환하기 위하여 황산(H_2SO_4, 95%, Junsei) 400mL에 PEEK 20g을 4구 플라스크에 넣고 질소 분위기하에 350rpm을 유지하며 상온에서 120h 동안 교반하여 완전히 용해시켰다.

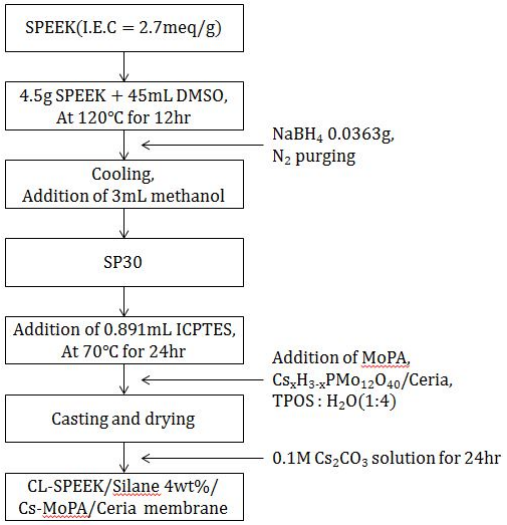

Fig. 1 Scematic production process of polymer electrolyte membrane of CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA/Ceria hybrid membranes

제조된 고분자를 얼음물에 침전 후 얻어진 고분자를 pH가 7이 될 때 까지 증류수로 반복 세척을 하고 수분을 제거하기 위하여 100℃에서 24h 동안 진공건조하여 SPEEK를 제조하였다.

2.2.2 CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA/Ceria 복합막의 제조

Dimethyl Sulfoxide(99%, Junsei) 45mL에 제조된 SPEEK 4.5g을 2구 플라스크에 넣고 질소 분위기하에 120℃에서 교반하여 완전히 용해시킨 후 Sodium borohydride(>99.9%, Sigma Aldrich) 0.0363g를 넣고 12h 교반하였다.

이 용액을 상온까지 냉각하고 methanol 3mL를 넣어주었다. 이 용액에(3-isocyanotopropy)triethoxy-silane (95%, Sigma Aldrich)를 0.891mL 넣고 70℃에서 24h 동안 교반하고 MoPA를 40wt% 첨가하여 균일하게 혼합되기 위해 장시간 교반하였다. 이 용액에 Ceria를 0.5~3wt%의 비율로 첨가하여 균일하게 혼합될 수 있도록 장시간 교반하였다.

교반이 끝난 고분자에 Tetrapropyl orthosilicate

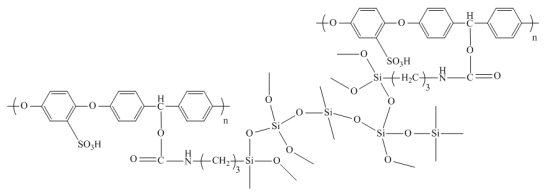

Fig. 2 CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA/Ceria hybrid membranes

(98%, Sigma Aldrich)와 H_2O(pH4)를 1:4의 비율로 혼합한 가교제를 첨가하고 상온에서 4h, 30℃에서 교반하였다. 혼합된 고분자를 유리판위에 casting하여 80℃에서 4h, 100℃에서 24h 동안 건조하여 공유가교 복합막을 제조하였다[4]. 제조된 막은 0.1 M Cs_2CO_3 200mL 용액에 상온에서 24h 교반하여 MoPA의 H^+를 Cs^+로 치환 하였다[8]. 교반이 끝난 막을 증류수 및 황산용액에 담궈 설핀기를 술폰산기로 치환하여 주었다. 이 반응 제조공정을 Fig. 1에 나타내었고 제조된 막의 분자식을 Fig. 2에 나타내었다.

2.2.3 CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA/Ceria 복합막의 특성 측정

복합막의 작용기 유무를 확인하기 위해 적외선 분광 분석기(BOMEM, MB104)를 사용하여 FT-IR을 측정하였고, 막의 인장강도를 알아보기 위해서 25℃의 상온에서 tensile strength machine(LR5K, Lloyd)을 이용해 ASTM D 882에 의해 막의 인장강도와 연신율을 측정하였다. 막의 면적 저항과 이온전도도를 측정하기 위해 Impedance 측정기(solartron 1260 analyzer)를 사용했다[9]. 함수율은 습윤상태의 막과 건조 후 막의 무게를 이용하여 계산하였고[4], 팽윤정도는 80℃의 증류수에 막을 담궜다 뺀 뒤 면적의 변화를 측정해 계산하였다4).

산화내구성 실험을 위하여 Fenton 용액(3ppm FeSO4 + 5wt% H_2O_2)을 제조하여 막이 최종적으로 분해되는 시간을 측정하였다[10]. 막에 첨가된 MoPA의 침출현상을 확인하기 위해 5×5cm^2의 고분자 전해질 막

을 55℃ 증류수 200mL에 24h 동안 침적시킨 후 용액을 UV-VIS 분광기를 사용해 최대 흡광도를 측정, Lambert-Beer's 식을 통해서 침출된 MoPA의 농도를 계산하였다[11].

3. 결과 및 고찰

3.1 CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA/Ceria 복합막의 물리화학적 특성

3.1.1 FT-IR spectroscopy

Fig. 3는 CL-SPEEK/MoPA, CL-SPEEK/Cs-MoPA, CL-SPEEK/Silane 4wt% 및 CL-SPEEK/Silane 4wt%/Ceria 막의 FT-IR 결과를 비교한 스펙트럼이다. MoPA는 Keggin 구조로 4가지 비대칭 신축진동 P-O(in central tetrahedral), Mo=O_t(terminal oxygen), Mo-O_c-Mo (corner-shared octahedral) 및 Mo-O_e-Mo(edge-shared octaheral)이 나타난다. 막내에 도입된 술폰기는 1080 cm^{-1}의 SO_3H의 대칭 신축진동을 통해 확인할 수 있었다. CL-SPEEK/MoPA40 막은 953cm^{-1}에서 Mo=O_t, 851cm^{-1}에서 Mo-O_c-Mo, 765cm^{-1}에서 Mo-O_e-Mo 신축진동을 각각 나타내었으며[12] MoPA와 술폰산기의 강한 상호작용으로 인해 몇 가지 진동을 제외하면 순수한 MoPA에 비해 대부분 파수가 높은 쪽으로 약간 이동하였다.

CL-SPEEK/Silane 4wt%/MoPA40 막의 Si-O-Si 비대칭 신축진동은 1153cm^{-1}부근에서 확인할 수 있었고, Cs로 치환된 막과 Ceria가 첨가된 막에서도 동일한 peak를 확인할 수 있었다[4,13].

CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA/Ceria 막은 CL-SPEEK/MoPA40와 CL-SPEEK/Cs-MoPA 막에 비해 peak가 적외선 방향으로 이동하여 962cm^{-1}에서 Mo=O_t, 852cm^{-1}에서 Mo-O_c-Mo, 768cm^{-1}에서 Mo-O_e-Mo peak를 나타내었다. Rao와 Rajkumar[14]는 Ceria에 로딩된 Keggin anion과 Ceria의 상호작용으로 인해

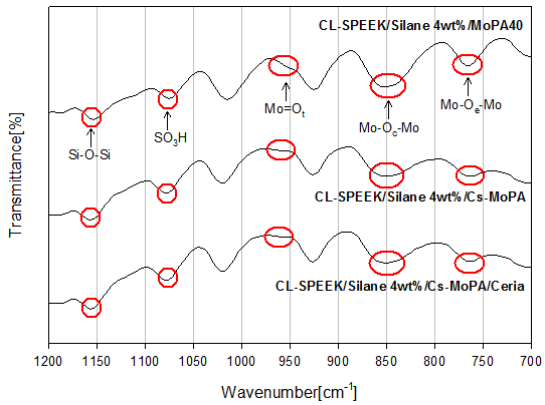

Fig. 3 FT-IR spectroscopy of CL-SPEEK/MoPA40, CL-SPEEK/Cs-MoPA and CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA/Ceria membranes

peak가 적외선 방향으로 이동하였다고 보고하였다.

Cs-MoPA와 Cs-MoPA/Ceria가 첨가된 막의 경우 Mo=O_t, Mo-O_c-Mo, Mo-O_e-Mo의 신축진동이 CL-SPEEK/Silane 4wt%/MoPA40 막에 비해 약한 peak를 나타내었다. 이러한 현상에 관련해서 Ramani 등은 순수한 TPA의 peak는 고분자 matrix의 IR과 중첩되어 간섭을 받기 때문에 잘 나타나지 않고, W-O_e-W 대칭 신축진동 peak는 가교도가 큰 경우 TPA 입자가 막 내의 술폰산기 등과 강하게 결합하여 delocalization이 억제되기 때문에 약한 peak를 보인다고 보고하였고, MoPA도 이와 같은 원인으로 peak의 세기가 약해진 것이라 할 수 있다[15,16].

MoPA와 같은 Keggin anion은 polyoxoanion으로 전자가 풍부하여 금속 양이온의 Lewis 산기가 Mo=Ot terminal bond를 통해 electron donor로서 작용하고, 따라서 Mo=Ot 신축 진동의 Lewis acid-base 상호작용을 통해 peak의 이동이 나타난 것이다[14]. Ceria의 첨가량을 달리한 다른 CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA/Ceria(0.5%~3%) 막 또한 동일한 결과를 나타냈다.

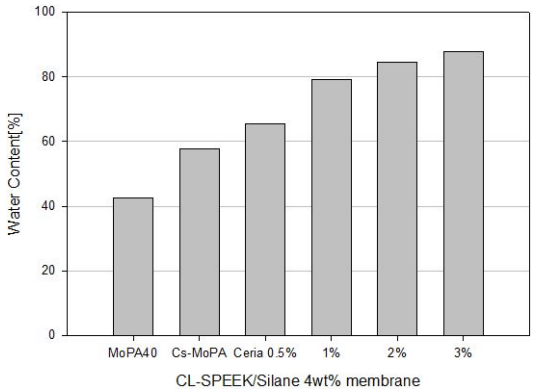

Fig. 4 Water Content of CL-SPEEK/Silane 4wt%/MoPA40, CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA and CL-SPEEK/Silane 4 wt%/Cs-MoPA/Ceria membranes

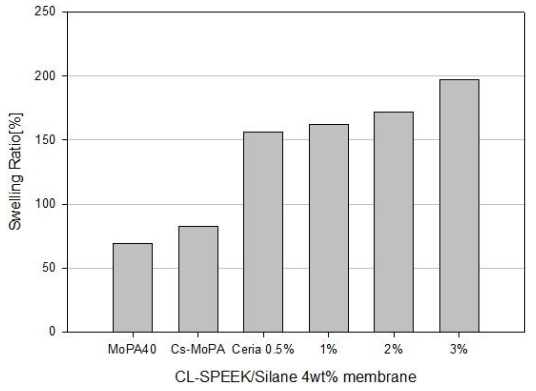

Fig. 5 Swelling Ratio of CL-SPEEK/Silane 4wt%/MoPA40, CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA and CL-SPEEK/Silane 4 wt%/Cs-MoPA/Ceria membranes

3.2 CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA/Ceria 복합막의 기계적 및 전기화학적 특성

3.2.1 팽윤정도, 함수율 및 이온전도도 특성

가교제와 MoPA의 함량을 고정하고 Ceria의 첨가량을 0.5~3%로 변화시켜 제조된 CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA/Ceria 막들의 팽윤정도와 함수율 그리고 이온전도도를 Fig. 4, Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타내었다.

Fig. 4와 Fig. 5는 각각 Ceria의 첨가량에 따른 함수율과 팽윤정도를 나타낸 그래프이다. 대체적으로 Ceria의 첨가율이 높아질수록 막의 함수율과 팽윤정도가 증가하였다. Ceria의 비율이 증가할수록 막 내에서의 공극률(porosity)이 커져 표면적이 증가하게 되고 Ceria 자체의 특성인 다공성 및 친수성에 의해 가공용적(pore volume)이 커지게 되면서 함수율과 팽윤정도가 증가하는 것을 확인하였다[17]. SEM 사진으로는 Ceria 증가에 따른 함수율과 팽윤도의 증가를 확인할 수 없지만, Ceria 함량 증가에 따라 함수율과 팽윤도가 증가한 것은 Ceria가 차지하고 있는 volume이 커졌음에 기인한 것으로 판단된다.

또한 낮은 온도(<300℃)에서의 졸겔 공정법은 겔 반응을 제한하고 높은 silanol 을 포함하게 된다. 이런 silanol group의 증가는 높은 흡습성(hygroscopic)을 가지게 한다. 또한 silane bridge 자체가 공유가교될 때 고분자간 간격이 매우 크기 때문에 물을 담아둘 수 있는 면적이 더 크다. 이런 흡습성과 고분자간 간격으로 인해 막의 함수율과 팽윤정도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다[4].

Fig. 6은 Ceria의 첨가에 따른 이온전도도를 나타낸 그래프이다. Ceria 자체는 낮은 이온 전도도를 가지기 때문에 온도에 관계없이 막내의 Ceria의 함량이 증가할수록 이온전도도는 감소하여야 한다[5]. 하지만 Fig. 6의 그래프를 보면 Ceria의 함량이 증가할수록 이온전도도가 증가하는 경향을 나타냈다. 이온전도도는 두 가지 메카니즘에 의해 진행되는데, 하나는 수소이온이 $H3O^{+}$같이 이온을 타고 이동하는 Vehicle mechanism, 다른 하나는 수소이온이 수소결합 네트워크에서 공유결합의 형성/깨짐을 반복하여 확산해 이동하는 Grotthuss mechanism이다[17]. CL-SPEEK/Silane 4wt%은 함수율이 크고, 흡습성을 가지는 silanol gorup의 포함, 그리고 silane bridge로 인한 고분자간의 넓은간격으로 막자체가 가지고 있는 수분의 함량이 많을 것이다. 따라서 수소이온이 $H3O^{+}$이온을 타고 Vehicle 메카니즘에 더 영향을 받을 것이다. 때문에 낮은 전도도를 가지는 Ceria의 함량에는 관계없이 Ceria에 로딩된 MoPA에 더 큰 영향을 받을 것이다. 또한 분자간 네트워크가 크고 복잡하기 때문에 수소

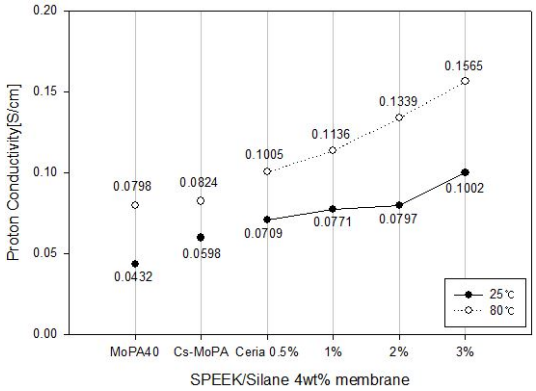

Fig. 6 Proton Conductivity of CL-SPEEK/Silane 4wt%/MoPA40, CL-SPEEK/Cs-MoPA and CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA/Ceria membranes

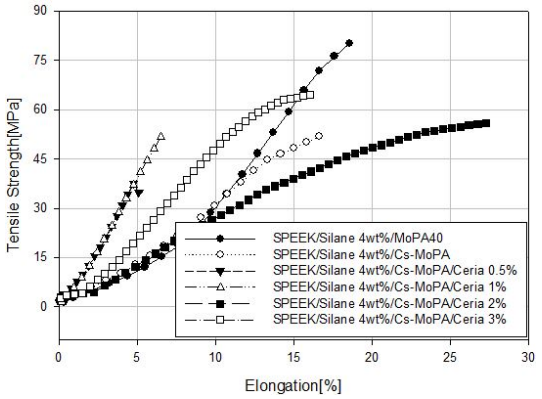

Fig. 7 Tensile strength of CL-SPEEK/Silane 4wt% and CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA/Ceria membranes

이온이 확산하는 Grotthuss 메카니즘도 원활하게 이뤄질 것이다. 이러한 메카니즘적인 측면을 고려해보면 Ceria의 함량이 증가할수록 이온전도도도 증가하는 것을 확인할 수 있다[18].

3.2.2 인장강도 및 연신율 특성

Fig. 7은 막의 인장강도와 연신율을 나타낸 그래프이다. Ceria를 첨가한 막들 중에서 CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA/Ceria 3% 막이 인장강도 64.59 MPa, 연신율 16%로 가장 좋은 특성을 나타내었다. 그러나 Cl-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA막과 CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA/Ceria 막의 인장강도는 CL-SPEEK/Silane 4wt%/MoPA40 막의 인장강도 80.23 MPa 보다는 다소 떨어지는 특성을 나타내었다. 이러한 이유는 Cs이 치환되면 비표면적과 세공의 용적이 커지기 때문에 Cs이 치환된 막이 치환되지 않은 막보다 인장강도와 연신율이 감소하기 때문이고[19,20], 이는 phosphoatoantimonic acid를 PSf에 적용하여 인장강도와 연신율에 대해 연구한 보고에서도 확인 할 수 있다[21]. 또한 Ceria에 MoPA를 함침하게 되면 Ceria의 표면적 및 세공 용적이 감소하여[22] 일정비율의 Ceria를 첨가하게 되면 막 내에서 차지하는 부피가 작아 인장강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

3.3 CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA/Ceria 복합막의 MoPA 침출 및 산화내구성 특성

Table 1은 제조된 막의 MoPA 침출 특성을 나타낸 표이다. Cs이 치환된 CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA와 CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA/Ceria 막의 MoPA의 침출율은 CL-SPEEL/Silane 4wt%/MoPA40 막의 84.34%보다 매우 크게 감소하였다. 그러나 CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA/Ceria 막의 침출율은 Ceria의 첨가량이 점점 증가할수록 CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA 막의 침출율보다 증가하였다. Ceria가 첨가된 막중 CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA/Ceria 0.5% 막이 4.37%로 가장 낮은 침출율을 나타내었으며, 막내의 Ceria의 함량이 증가할수록 MoPA의 침출율이 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 Ceria가 가지는 친수성과 다공성의 구조적 특성 때문에 막내에서 물을 흡착하고, 이로 인해 함수율이 증가하여 막의 팽윤 현상이 커져 MoPA의 용해도가 증가하며[23], Ceria 기공 내에 Cs-MoPA가 로딩되어 Cs이 MoPA의 용출을 억제하는 힘을 약하게 만든다. 일정비율 이상의 Ceria를 첨가하게 되면 Ceria의 표면적과 세공 용적이 증가하기 때문에 MoPA 입자를 막내에 잘 잡아두지 못해 침출율이 점차 증가하였다.

Fig. 8은 막의 산화내구성을 나타낸 그래프이다.

Table 1 Bleeding out of MoPA in accordance with various membranes

Properties / Sample	MoPA in membrane[g]	Bleeding out of MoPA[g]	Bleeding out of MoPA[%]
MoPA40	0.0488	0.0412	84.34
Cs-MoPA	0.1154	0.0005	0.44
Cs-MoPA/ Ceria 0.5%	0.1779	0.0078	4.37
Cs-MoPA/ Ceria 1%	0.1718	0.0094	5.44
Cs-MoPA/ Ceria 2%	0.1668	0.0206	12.32
Cs-MoPA/ Ceria 3%	0.1669	0.0279	16.72

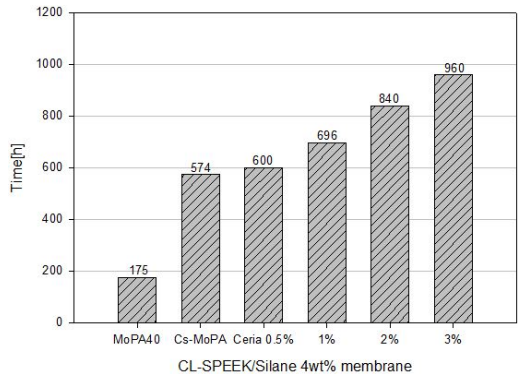

Fig. 8 Oxidative durability of CL-SPEEK/Silane 4wt%/MoPA, CL-SPEEK/Silane 4wt%/Cs-MoPA and CL-SPEEK/Silane 4wt%/ Cs-MoPA/Ceria membranes

Ceria의 첨가량이 증가 할수록 막이 최종 분해되는 시간이 증가하였고 그 중 CL-SPEEK/Silane 4wt%/ Cs-MoPA/Ceria 3% 막이 960시간으로 가장 높은 산화내구성을 나타내었다.

Ceria는 자유라디칼과의 빠른 산화환원 반응을 통해 라디칼 scavenger의 역할을 한다. 때문에 Ceria의 첨가량이 증가 할수록 막의 내구성이 증가되었다. Zhao 등[6]은 Nafion에 Cs-TPA가 로딩된 Ceria를 첨가해 산화내구성이 증가되었음을 보고하였다.

4. 결 론

술폰화한 SPEEK를 silane bridge로 공유가교 한 후 Cs이 함침된 MoPA 및 Ceria를 첨가한 막의 특성을 측정한 결과, Ceria의 함량이 증가 할수록 막의 산화내구성이 증가하는 것을 확인하였다. 인장강도와 연신율 등 기계적 특성은 Ceria를 첨가한 CL-SPEEK/ Silane 4wt%/Cs-MoPA/Ceria 3% 막이 인장강도 64.59 MPa, 연신율 16% 가장 좋은 특성을 나타내었다. 또한 높은 함수율로 인해 Ceria의 첨가량이 증가해도 이온전도도가 증가함을 확인하였다.

제조된 막들 중 실제로 수전해에 적용할 수 있는 막은 이온전도도나 인장강도, 산화내구성은 다소 떨어지지만 함수율과 침출율이 높지 않은 CL-SPEEK/ Silane 4wt%/Cs-MoPA/Ceria 1% 막이 적합할 것이다.

후 기

본 연구는 ㈜엘켐텍에서 지원하는 “수전해용 고분자 전해질 막 개발”의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Asier Goñi-Urtiaga, Dimitrios Presvytes and Keith Scott, “Solid acids as electrolyte materials for proton exchange membrane (PEM) electrolysi”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 37, No. 4, 2012, p. 3358-3372.
2. P. Millet, N. Mbemb, S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, A. Aukauloo and C. Etiévant, “Electro-chemical perfomances of PEM water electrolysis cells and perspectives”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 36, No. 6, p. 4134-4142.
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)/ tungstophosphric acid composite membranes for water electrolysis application”, J. Power Sources, Vol. 181, No. 1, 2008, p. 269-283.

4. Shaoguang Feng, Yuming Shang, Guoshun Liu, Wenqi Dong, Xiaofeng Xie, Jingming Xu and V.K. Mathur. “Novel modification method to prepare crosslinked sulfonated poly(ether ether ketone)/silica hybrid membranes for fuel cells”, J. Power Sources, Vol. 195, No. 19, 2010, p. 6450-6458.
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, p. 1725-1733.
6. D. Zhoa, B. l. yi, H. M. Zhang, H. M. Yu, L. wang, Y. M. Ma and D. M. Ma and D. M. Xing, “Cesium substituted 12-tungstophosphoric (CsxH3－xPW12O40) loaded on ceria-degradation mitigation in polymer electrolyte membranes”, J. Power Sources, Vol. 190, 2009, p. 301-306.
7. BC. Jee, MA. Song, JH. Chung, SB Moon, and AS Kang, “Stabilization of Covalently Cross-Linked SPEEK/Cs-Substituted HPA Composite Membranes for Water Electrolysis”, Trans Korean Hydrogen New Energy Soc., 22, 1~12(2011)
8. S. L. Rhoden and C. A. Linkous, “The optimization of SPEEK membranes using Phosphotungstic acid as a dopant”, ECS Trans., Vol. 6, No. 2, 2008, p. 1461-1469.
9. C. Amold 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, p. 2317-2330.
10. 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, p. 511-519.
11. M. L. Ponce, "Organic-Inorganic hybrid membranes with heteropolyacids for DMFC applications", Ph. D. Dissertation, University of Hamburg, Hamburg, 2004.
12. A. Zurowski, A. Kolary-Zurowska, S. Dsoke, P. J. Barczuk, R. Marassi and P. J. Kulesza “Activation of carbon-supported platinum nanoparticles by zeolite-type cesium salts of polyoxometallates of molybdenum and tungsten towards more efficient electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol”, J. Electronalytical Chemistry., Vol. 649, 2010, p. 238-247.
13. L. Gent, y. He, D. Liu, X. Dai and C. Lü, “Facile in situ template synthesis of sulfonated polyimide_mesoporous silica hybrid proton exchange membrane for direct methanol fuel cells”, Microporous and Mesoporous Materials., Vol. 148, 2012, p.8-14.
14. G. R. Rao and T. Rajkumar, “Interaction of Keggin anions of 12-tungstophosphoric acid with $Ce_xZr_{1-x}O_2$ solid solutions”, J. Collid Interface Sci., Vol. 324, 2008, p. 134-141.
15. V. Ramani, H. R. Kunz, and J. M. Fenton, “Stabilized heteropolyacid/Nafion® composite membranes for elevated temperature/low relative humidity PEFC operation”, Electro-chimica Acta., Vol. 50, No. 5, 2005, p. 1181-1187.
16. Ganapati D. Yadav, Navinchandra 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, 2003, p. 341-357.
17. W. Hong, H. Weiqiang, W. Jingtao, X. Lulu and J. Zhongyi “Preparation and properties of hybrid direct methanol fuel cell membranes by embedding organophosphorylated titania submicrospheres into a chitosan polymer matrix”, J. Power Source., Vol. 195, 2010, p. 4104-4113.
18. Tao Xu, Weiqiang Hou, Xiaohui Shen, Hong Wu, Xicheng Li, Jingtao Wang and Zhongyi Jiang “Sulfonated titania submicrosphere-doped

sulfonated poly(ether ether ketone) hybrid membranes with enhanced proton conductivity and reduced methanol permeability", J. Power Sources., Vol. 196, No. 11, 2011, p. 4934-4942.

19. 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, p. 5822-5828.
20. 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, p. 260-266.
21. P. Genova-Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinsignon and J. Y. Sanchez, "Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): sulfonated polysulfone associated with phosphoatoanimonic acid", J. Membrane Sci., Vol. 185, 2001, p. 59-71.
22. Doo-Young Jang, In-Young Jang, Oh-Hwan Kweon, Kyoung-Eon Kim, Gab-Jin Hwang and 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, p. 440-447.
23. 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, p. 676-681.