

PEMWE를 위한 Cs치환에 따른 공유가교 SPEEK/Cs_(x)-TPA/Ceria막의 합성 및 특성 연구

황성하¹ · 박대영¹ · 오승희¹ · 윤대진¹ · 오연선¹ · 서 현¹ · 강안수² · 문상봉³ · 정장훈^{1†}
¹명지대학교 화학과, ²명지대학교 화학공학과, ³(주)엘켄텍

The Synthesis and Characteristics of Covalently Cross-Linked SPEEK/Cs-substituted TPA/CeO₂ Composite Membranes for PEMWE

SUNGHWA HWANG¹, DAEYOUNG PARK¹, SEUNGHEE OH¹, DAEJIN YOON¹, YUNSUN OH¹,
HYEON SEO¹, ANSOO KANG², SANGBONG MOON³, JANGHOON CHUNG^{1†}

¹Department of chemistry Myongji Univ.

²Department of engineering chemistry Myongji Univ. Yongin Campus, Nam-dong,
Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, Korea

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

Abstract >> CL-SPEEK/Cs-TPA/CeO₂ composite membrane was prepared for polymer electrolyte membrane water electrolysis (PEMWE). In order to improve the electrochemical, mechanical, durabilities and electrocatalytic characteristics, engineering plastic of polyether ether ketone (PEEK) as polymer matrix was sulfonated and the organic-inorganic blend composite membranes was prepared by loading cesium-substituted tungstophosphoric acid (Cs-TPA) by titration method with cross-linking agent contents of 0.01mL. Ceria (CeO₂) was used to scavenge free radicals which attack the membrane in the PEMWE circumstance and to increase the duration of the membrane. In conclusion, CL-SPEEK/Cs₍₁₎-TPA/Ceria 1% membrane showed the optimum results such as 0.119 S/cm at 80°C of proton conductivity and 62MPa of tensile strength.

Key words : PEMWE(고분자 전해질 막 수전해), SPEEK(술폰화 폴리에테르에테르케톤), Covalently Cross-Link (공유가교결합), Cs_(x)-TPA(Cs-substituted TPA), Ceria(Cerium(IV) oxide, 세리아), Titration method (적정법)

1. 서 론

수소 연구는 크게 제조, 저장 및 활용으로 구분되며, 저장 및 활용에 앞서 고순도의 수소를 제조하는 것이 가장 중요한 과제이다. 수소를 제조하는 방법은

개질법, 전기분해법, 열화학법 및 생물학적 방법 등이 있다¹⁾. 그 중에서 물을 전기분해하여 수소를 제조하는 기술이 가장 간단하면서도 대량생산이 가능하고 고순도의 수소를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 물 전기분해 기술에는 알칼리 수전해, 고온 수증기 수전해, 고분자 전해질막 수전해(polymer electrolyte membrane water electrolysis; PEMWE)기술로 분류된다. 그 중에서 PEMWE 기술은 높은 전류밀도에서 운전이 가

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

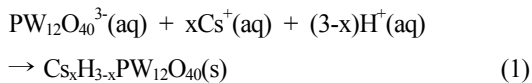
[접수일 : 2014.3.21 수정일 : 2014.4.18 게재확정일 : 2014.4.30]

Copyright © 2014 KHNES

능하고 적은 양의 저항손실로 인해 가장 많이 사용되고 있다²⁾.

현재 수전해에서 상용화되어 있는 막으로 Nafion 등의 과불소계 고체 고분자 전해질 막들이 가격이 비싸고, 80°C 이상의 고온에서 이온전도도의 감소와 기계적인 강도의 열화 등 막성능이 현저하게 저하되는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 대체 물질로 polyether ether ketone (PEEK), polybenzimidazole (PBI), polysulfone (PSf) 등과 같은 엔지니어링 플라스틱을 고분자 모체로 하여 탄화수소계 고분자 전해질 막이 연구되고 있다³⁾.

Keggin 구조의 HPA (Heteropoly acid)는 높은 brønsted 산성도와 이온전도도를 나타내지만, 물에 쉽게 녹는 단점이 있다. Zaidi 등⁴⁾은 전기화학적 및 열적 특성을 향상시키기 위하여 HPA를 첨가하여 T_g와 수소 이온전도도에서의 성능 향상을 가져왔다. Ramani 등⁵⁾은 Nafion/TPA 유-무기 복합막에서 Cs의 첨가에 의한 격자 엔탈피의 상승으로 인하여 TPA의 침출이 방지되며 이온전도도에 영향이 없다고 하였다. HPA의 Cs 치환 반응은 식 (1)과 같다.



Oh 등⁶⁾은 CsHSO₄를 이용하여 Cs이 치환된 TPA (Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀)을 SPEEK matrix 내에서 Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀의 효과를 확인하였다.

수전해 셀의 기술 향상에 중요한 요인 중 하나는 고분자 전해질 막의 수명이다. 고분자 막 노후화는 막의 화학적/전기화학적 요인과 물리적인 요인으로 구분된다. 특히 수전해 셀의 가동에 의하여 생성되는 자유라디칼에 의하여 막의 노후화가 진행된다. Mikhailenko 등⁷⁾은 SPEEK 막에 폴리 페놀의 일종인 (+)-catechin을 첨가하여 Fenton test를 통해 산화 내구성이 향상되었다고 보고하였다. Trogadas 등⁸⁾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. 그러나 Zhao 등⁹⁾은 Ceria는 낮은 이온전도도를 가지기 때문에 보완하기 위하여 Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀을 로딩시킨 Ceria를 제조하여 Nafion 막에 첨가한 막의 특성을 연구하였고, 이온전도도 및 산화내구성이 더 향상되었음을 보고하였다.

본 연구에서는 현재 상용화되어 있는 Nafion 막의 단점을 보완하기 위하여 기계적 강도, 내흡습성 및 내화확성이 우수한 PEEK를 모체로 술폰화(SPEEK)하였고 고분자를 공유가교(covalently cross-linking, CL-) 시켰다. 막의 산화내구성 증가와 Ceria의 낮은 수소이온전도도 보완을 위하여 Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀를 담지한 Ceria를 제조하여 첨가하였다. 또한, 복합막에 첨가된 TPA의 안정화와 균일한 Cs 치환을 위하여 적정법(titration method)으로 Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ (x=1, 2, 3)를 제조하여 CL-SPEEK/Cs_(x)-TPA/Ceria 복합막을 제조하고 Cs 치환비에 따른 특성 변화를 확인하였다.

2. 실험

2.1 Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀의 합성 [titration.]

Cs⁺과 H⁺의 노르말 농도를 동일하게 한 Cs₂CO₃용액과 TPA용액을 준비하여 TPA용액에 Cs₂CO₃용액을 각 부피비율별로 25°C에서 1ml/min의 속도로 느리게 첨가하며 강하게 교반시켜준다. 우유빛 용액이

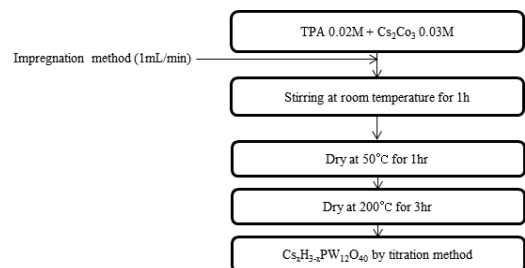


Fig. 1 Preparation of the Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ by a titration method

된 혼합용액을 50°C에서 1시간 건조 후, 200°C에서 3시간 건조하며 H₂를 제거한 후 결과물을 잘게 부수어 사용하였다¹⁰⁾. 이 때 반응 제조공정을 각각 Fig. 1에 나타내었다.

2.2 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 (H₃PW₁₂O₄₀nH₂O, 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 제조하였다⁹⁾. 이 때 반응 제조공정을 각각 Fig. 2에 나타내었다.

2.3 고분자 전해질 막의 제조

2.3.1 sulfonated PEEK의 제조

PEEK (oxy-1,4-phenylene-oxy-1,4-phenylene-

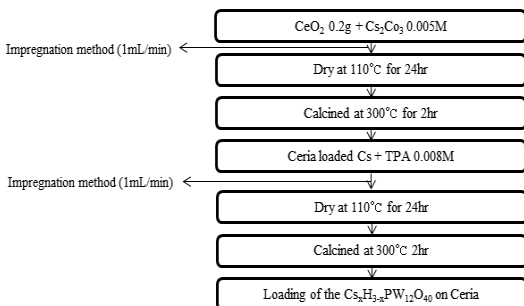


Fig. 2 Preparation procedure of the loading of the Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ on Ceria

carbonyl-1, 4-phenylene, Victrex 450G, Mn=100,000)를 24h 동안 100°C에서 건조하여 수분을 완전히 제거하여 준 후, -SO₃H⁺로 치환하기 위하여 황산(H₂SO₄, Junsei, 95%) 400mL에 PEEK 20g을 4구 플라스크에 넣고 질소 분위기하에서 350rpm을 유지하며 50°C에서 12h 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.

2.3.2 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-propyl alcohol ((CH₃)₂CHOH, 99.5%, Samchun pure chem.)에 침전시킨 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^{11,12)}.

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 증류수에 여러 번 반복 세척하여 여분의 Na₂SO₃ 용

액과 LiCl 용액을 완전 제거한 후, 40°C에서 24h 동안 진공건조기에서 완전히 건조하여 부분 환원된 PEEK-SO₂Cl-SO₂Li를 제조하였다.

2.3.3 CL-SPEEK/Cs_(x)-TPA/Ceria 복합막의 제조

제조된 PEEK-SO₂Cl-SO₂Li 4g을 TPA(H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O, 99.99% pure, Fluka)인 경우 NMP 10wt% 용액으로 유지하면서 완전히 용해 후 Cs-HPA 즉, Cs-TPA를 30wt%와 Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀/Ceria를 1wt%첨가하여 다시 균일하게 혼합될 수 있도록 장시간 초음파 교반기로 교반하였다.

교반이 끝난 고분자를 여과지를 통과시켜 최종적으로 불순물을 제거해준 후, 0.01ml의 가교제(1,4-diiodobutane)를 첨가하여 3시간 동안 교반하였다. 혼합된 고분자를 doctor knife로 casting하여 상온에서 12시간, 60°C에서 4시간, 마지막으로 120°C에서 24

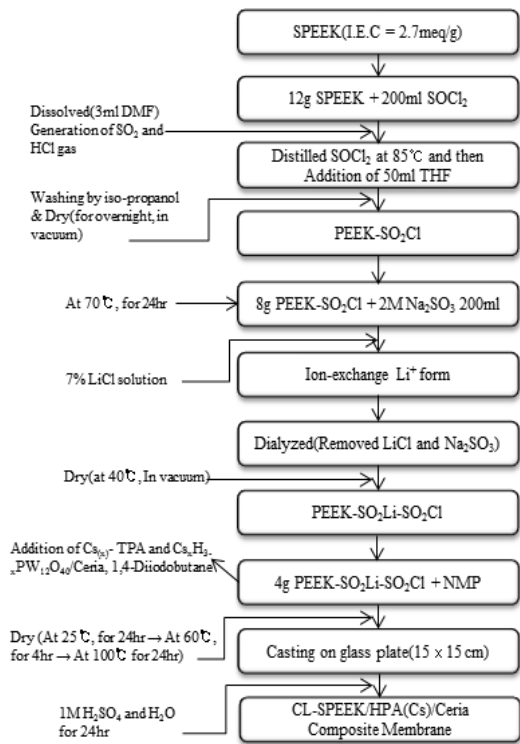


Fig. 3 Schematic preparation procedure of polymer electrolyte membrane of CL-SPEEK/Cs_(x)-TPA/Ceria membranes

시간 건조하여 0.17mm 두께의 공유가교 결합 막을 제조하였다. 제조된 막은 증류수 및 황산용액에 담구어 설핀기를 술폰산기로 치환하여 주었다. 이 때 반응 제조공정을 Fig. 3에 나타내었다.

2.4 CL-SPEEK/Cs_(x)-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 위하여 상온에서 Tensile strength machine (LR5K, Lloyd)을 이용하여 ASTM D 882에 의해 막의 연신율과 인장강도를 측정하였다. 함수율은 습윤 상태의 막과 건조 후 막의 무게를 측정하여 함수율을 계산하였다¹³⁾. Impedance 측정기(solartron 1260 analyzer)를 사용하여 막의 면적 저항 및 이온전도도를 측정하였다¹⁴⁾.

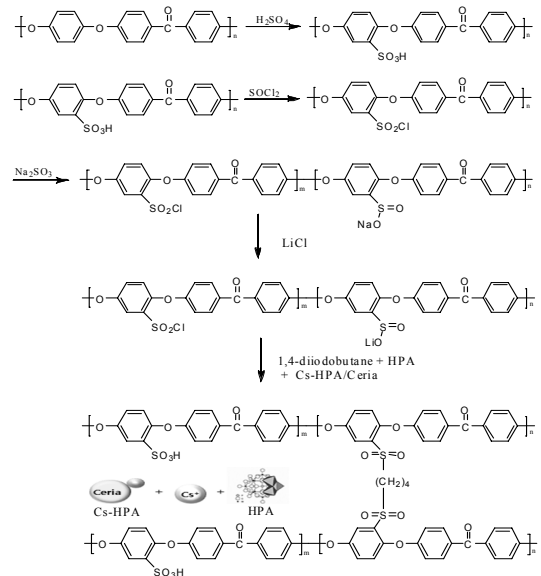


Fig. 4 Schematic diagram of sulfonation of PEEK by sulfuric acid and covalently cross linked SPEEK membrane

또한, 산화내구성 실험을 위하여 Fenton 용액(3ppm $\text{FeSO}_4 + 5\text{wt}\% \text{H}_2\text{O}_2$)을 제조하여 최종 분해시간을 측정하였다¹⁵⁾. 고분자 막에 첨가된 TPA의 침출현상을 확인하기 위하여 $5 \times 5\text{cm}^2$ 의 고분자 전해질 막을 증류수 200mL에 55°C 에서 24h 동안 침적시킨 후 용액을 UV-VIS 분광기를 사용하여 최대 흡광도를 측정하였고, Lambert-Beer's 식을 사용하여 TPA의 농도를 구하였다¹⁶⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1 FT-IR spectroscopy 및 TGA 분석

CL-SPEEK/TPA, CL-SPEEK/Cs-TPA, CL-SPEEK/Cs-TPA(imm.)/Ceria 및 CL-SPEEK/Cs-TPA(tit.)/Ceria 막의 FT-IR 결과를 Fig. 5에 비교하여 나타내었다.

고분자 전해질 막에 TPA 도입 여부를 각 전해질 막의 $-\text{SO}_3\text{H}$ 와 TPA의 상호작용(interaction)으로 확인할 수 있었다¹⁷⁾. TPA는 Keggin 구조로서 4가지 비대칭 신축진동 P-O (in central tetrahedral), $\text{W}=\text{O}_t$ (terminal oxygen), $\text{W}-\text{O}_e-\text{W}$ (corner-shared octahedral) 및 $\text{M}-\text{O}_e-\text{M}$ (edge-shared octahedral)이 나타난다. CL-SPEEK/Cs-TPA

막의 $\text{W}=\text{O}_t$ 와 $\text{W}-\text{O}_e-\text{W}$ 의 비대칭 신축진동은 CL-SPEEK/TPA 막에 비해 매우 약한 봉우리, 또한 $\text{W}-\text{O}_e-\text{W}$ 의 경우에는 shoulder로 나타났다. Ramani 등⁵⁾에 따르면 $\text{W}=\text{O}_t$ band가 넓어지고, $\text{W}=\text{O}_t$ 의 분리 현상이 사라지기 때문에 봉우리가 약하게 나타난다고 보고하였다. $\text{W}-\text{O}_e-\text{W}$ 대칭 신축진동 피크는 가교도가 큰 경우 TPA 입자가 막 내의 술폰산기 등과 강하게 결합하여 전자의 delocalization이 억제되기 때문에 매우 약한 peak를 보였다¹⁸⁾.

CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria막은 CL-SPEEK/TPA와 CL-SPEEK/Cs-TPA 막보다 약간 적외선 쪽으로 이동한 $1,050\text{cm}^{-1}$ 에서 P-O 그룹, $1,078\text{cm}^{-1}$ 에서 SO_3H 그룹의 봉우리를 확인하였고 $974, 895, 810\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 TPA의 $\text{W}=\text{O}_t$, $\text{W}-\text{O}_e-\text{W}$ 및 $\text{W}-\text{O}_e-\text{W}$ 의 비대칭 신축 진동을 확인하였다. 이 경우 Ceria와 TPA의 상호작용에 의해 P-O와 $\text{W}=\text{O}_t$ 고유 비대칭 신축진동과 함께 각각 1050 및 957cm^{-1} 에서 봉우리가 나타났다. Rao와 Rajkumar¹⁹⁾에 의하면 Ceria에 로딩된 Keggin anion은 Ceria와의 상호작용으로 인해 TPA의 고유 밴드뿐만 아니라 적외선 영역으로 이동된 1050 과 957cm^{-1} 에서 밴드가 약하게 나타난다. Cs 치환율에 따른 CL-SPEEK/Cs(x)-TPA/Ceria(1%) ($x=1, 2, 3$) 막 또한 비슷한 결과를 나타내었다.

TGA 측정 결과를 Fig. 6에 나타내었으며, Cs과 Ceria를 함침시킨 막은 다른 막에 비교하여 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 에서 막에 함유된 수분 및 결합수분의 증발로 인하여 질량 감소가 발생하였다. CL-SPEEK막의 경우, TPA가 첨가되지 않아 함수율이 작아 수분의 증발로 인한 질량 감소가 크지 않다. 두 단계의 질량 감소가 나타났으며 술폰산 그룹의 분해로 첫 번째 질량 감소가 발생하며, PEEK 고분자 backbone의 분해로 두 번째 질량 감소가 400°C 에서 발생하였다. Cs을 치환시킴으로써 고분자 backbone의 분해온도가 약간 상승하였으며 Dogan 등²⁰⁾에 따르면 Cs으로 치환된 HPA와 SPEEK의 SO_3H 그룹 사이에 수소결합이 형성되어

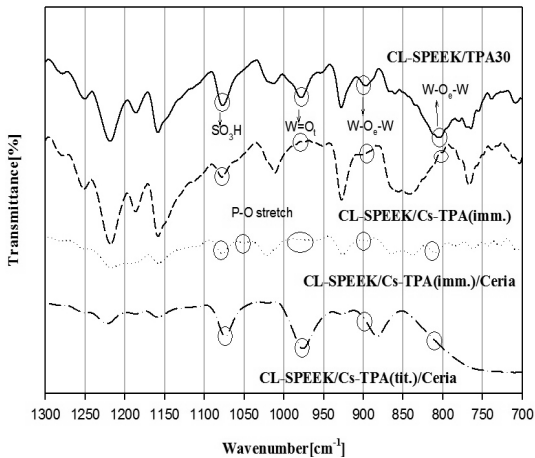


Fig. 5 FT-IR spectroscopy of CL-SPEEK/TPA, CL-SPEEK/Cs-TPA, CL-SPEEK/Cs-TPA(imm.)/Ceria and CL-SPEEK/Cs-TPA(tit.)/Ceria membranes

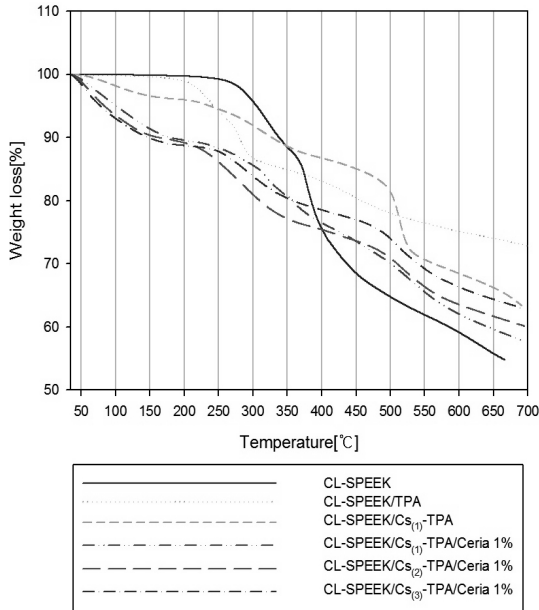


Fig. 6 TGA Data of CL-SPEEK/TPA, CL-SPEEK/Cs(1)-TPA and CL-SPEEK/Cs_(x)-TPA/Ceria(1%) membrane

Cs 치환을 통해 고분자의 열적안정성을 향상 시킨다.

CL-SPEEK/Cs_(x)-TPA/Ceria (1%) 막은 Cs의 치환율에는 크게 영향을 받지 않았으며 첫 번째 질량감소는 위에서 언급한 바와 같이 50~200°C에서 Ceria의 함침에 의하여 수분이 TPA에 강하게 속박되어 흡수율이 증가하였기 때문이고⁵⁾ 두 번째는 520~530°C에서 발생하였다. CL-SPEEK/Cs-TPA 막과는 다르게 술폰산 그룹의 분해에 의한 첫 번째 질량 감소는 넓은 온도 구간에서 완만하게 일어나다가 급격하게 감소하였다. Ceria가 첨가되면서 막의 열적안정성이 감소되었는데 그러한 이유는 막에 첨가된 Ceria가 TPA와 결합이 이루어지게 되면서 SO₃H와 TPA와의 결합이 상대적으로 약해졌기 때문이다.

3.2 이온전도도, 흡수율 및 Swelling

Ceria의 첨가량을 1%로 고정시키고 가교제의 함량 또한 0.01mL로 고정하였다. Cs으로 치환된 TPA, Cs_(x)-TPA (x=1, 2, 3) 첨가제를 30wt%로 넣어 제조

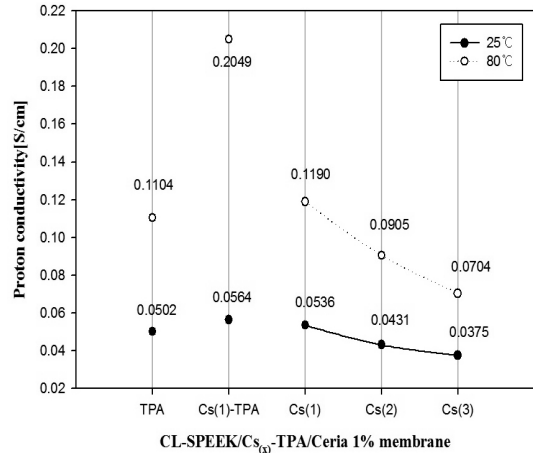


Fig. 7 Proton conductivity of CL-SPEEK/TPA, CL-SPEEK/Cs(1)-TPA and CL-SPEEK/Cs_(x)-TPA/Ceria(1%) membrane

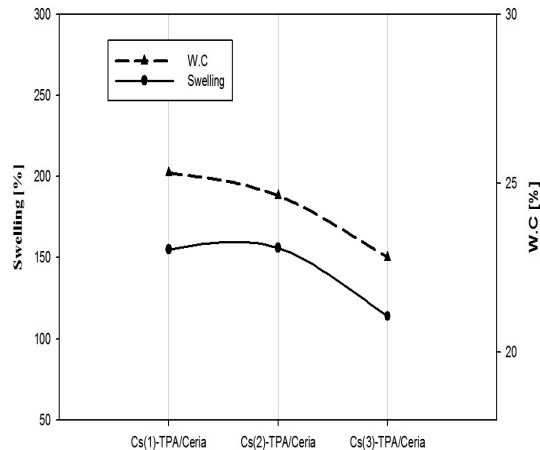


Fig. 8 Water content(W.C) and Swelling ratio of CL-SPEEK/Cs_(x)-TPA/Ceria(1%) membrane (x=1, 2, 3)

한 CL-SPEEK/Cs_(x)-TPA/Ceria (1%) 막들의 온도별 이온전도도를 Fig. 7에 나타내었다.

Ceria가 첨가되지 않은 CL-SPEEK/Cs(1)-TPA 막의 경우 80°C에서 0.2049S/cm의 이온전도도 값을 갖는다. 그러나 Ceria가 첨가된 CL-SPEEK/Cs_(x)-TPA/Ceria (1%) 막의 경우는 낮은 이온전도도를 갖는 결과를 얻었다. 그 이유는 Ceria 자체가 낮은 이온전도도를 갖기 때문이다. Zhao 등⁹⁾ 80°C에서 Nafion 전해질 막에 Ceria를 첨가한 막이 순수한 Nafion 전해질 막보다 높은 저항을 나타내어 막의 전도도가 낮아진다

고 보고하였다.

CL-SPEEK/Cs_(x)-TPA/Ceria (1%) 막은 Cs으로 치환된 H⁺의 개수가 증가할수록 이온전도도는 감소하는 결과를 얻었다²⁰⁾. TPA에 있는 H⁺가 Cs⁺으로 치환되게 되면 이온을 전달해줄 site가 사라지기 때문에 이온전도도의 측정값이 감소하게 되는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 8은 Cs치환에 따른 함수율과 Swelling ratio를 나타낸 그래프이다. 측정된 함수율과 이온전도도를 비교해보면 비슷한 경향을 확인할 수 있다. Cs치환 정도가 많아질수록 함수율은 감소하였다. 이온전도도도 마찬가지로 Cs치환율이 증가할수록 감소한다. Swelling은 함수율과 비슷한 경향으로 Cs치환율이 증가할수록 감소하는 결과가 나왔다.

3.3 인장강도 및 연신율 특성

Fig. 9는 막의 인장강도와 연신율을 나타낸 것으로 CL-SPEEK/Cs_(x)-TPA/Ceria (1%) 막은 CL-SPEEK/Cs₍₁₎-TPA 막보다 높은 인장강도를 나타냈다. Cs치환율이 증가할수록 인장강도는 감소하는 실험 결과를 얻었다. CL-SPEEK/Cs₍₁₎-TPA/Ceria (1%) 막의 인장강도가 62MPa, 연신율 12%로 가장 좋은 특성을 나

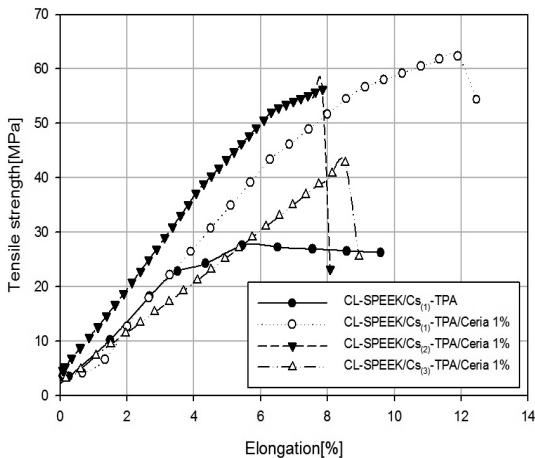


Fig. 9 Tensile strength of CL-SPEEK/Cs₍₁₎-TPA and CL-SPEEK/Cs_(x)-TPA/Ceria(1%) membranes (x=1, 2, 3)

타내었다. Cs이 치환될수록 비표면적 및 세공의 용적이 커지기 때문에 Cs치환율이 증가할수록 인장강도와 연신율이 감소하였다⁹⁾.

Ceria를 첨가하여 CL-SPEEK/Cs_(x)-TPA/Ceria (1%) 막의 기계적강도가 증가하는 것을 확인하였는데 이는 Ceria에 TPA를 함침시켰을 때 Ceria의 표면적과 세공 용적이 감소되어 일정량의 Ceria를 첨가하였을 때에 막 내에서 차지하는 부피가 작아 인장강도가 증가하는 것이다. 이는 Zhang 등²¹⁾의 결과 실리카로 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 결과가 일치한다.

3.4 TPA용출 및 산화내구성 특성

HPA의 양이온인 H⁺를 큰 사이즈의 Cs⁺으로 치환시켜 수용성 산을 불용성의 산염으로 변화 시킬 수 있다. 크기가 큰 HPA 음이온에서 격자 엔탈피가 일정할 때, 양이온 크기가 증가함에 따라 전하밀도가 감소하여 용해열이 증가하며 수화 엔탈피가 증가한다. 따라서 수화 엔탈피와 격자 엔탈피의 차이에 의한 용해열은 점점 더 발열이 적게 됨으로 용해도는 낮아지게 된다⁵⁾. HPA의 양이온을 크기가 큰 Cs으로 치환하여 HPA의 침출현상을 방지하고자 하였다. Table 1에 제조된 막의 TPA 침출 특성을 나타내었다. Cs로

Table 1 Bleeding out of TPA in accordance with various membranes

Sample	Properties	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 ₍₁₎ -TPA/Ceria(1%)		0.1090	0.0134	12.33
SPEEK/Cs ₍₂₎ -TPA/Ceria(1%)		0.0905	0.0083	9.18
SPEEK/Cs ₍₃₎ -TPA/Ceria(1%)		0.1091	0.0074	6.79

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_(x)-TPA/Ceria (1%) 막의 침출율은 Ceria의 첨가에 따라 CL-SPEEK/Cs-TPA 막보다 조금 증가하였다.

이는 Ceria가 첨가된 막이 Ceria의 친수성과 다공성의 구조적 특성 때문에 고분자 전해질 막내에서 물을 흡착하여 함수율이 증가하여 막의 팽윤 현상이 커져서 TPA의 용해도가 증가하며²¹⁾, Ceria의 기공 내에 Cs-TPA가 로딩되어 Cs의 용출 억제력이 저하된다고 생각된다. Ceria의 표면적과 세공 부피가 감소되어¹⁹⁾ 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. 또한 침출율이 함수율과 비슷한 경향을 갖는 것으로 확인되었다.

Fig. 10은 막의 산화내구성을 나타내었다. CL-SPEEK/Cs₍₃₎-TPA/Ceria (1%)막이 624시간으로 가장 높은 산화내구성을 나타내었다.

Ceria는 ·OH 라디칼과 빠르게 산화환원 반응을 하여 라디칼 scavenger로써 작용한다. 때문에 Ceria를

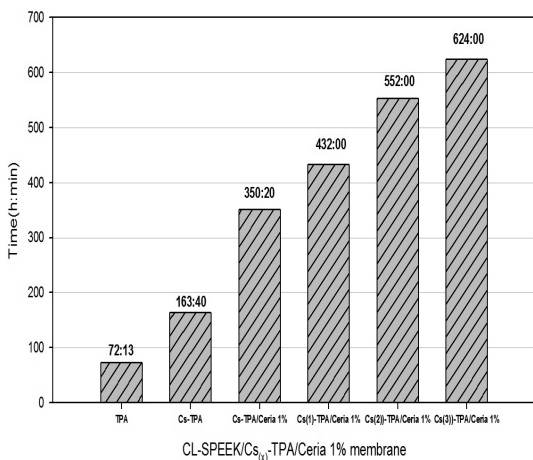


Fig. 10 Oxidative stability of CL-SPEEK/TPA, CL-SPEEK/Cs-TPA, CL-SPEEK/Cs-TPA/Ceria(1%) and CL-SPEEK/Cs_(x)-TPA/Ceria(1%) membranes by Fenton test (x=1, 2, 3)

첨가할수록 산화내구성이 증가되었다. Zhao 등⁹⁾은 Nafion에 Cs-TPA가 로딩된 Ceria를 첨가하여 산화내구성이 증가되었음을 보고하였다.

4. 결 론

Cs 치환량을 변화 시켜 CL-SPEEK/Cs_(x)-TPA/Ceria 1% 복합막을 제조하여 FT-IR 및 TGA 분석결과 각 성분 및 HPA와 고분자 전해질 막 간의 강한 상호작용을 확인 하였다. CL-SPEEL/Cs₍₁₎-TPA/Ceria (1%) 막이 80°C에서 0.1190S/cm로 가장 높은 이온전도도를 나타내었다. 또한 인장강도와 연신율 등 기계적 특성은 Ceria를 첨가하고 Cs치환율이 감소함에 따라 증가하는 결과를 나타내었다. Cs치환율이 증가할수록 함수와 Swelling은 감소하였고 그에 따른 침출량도 감소하였다. Ceria첨가에 따른 전해질막의 산화내구성은 함량이 증가할수록 산화내구성도 증가하였다. 따라서, 제조된 복합막 중 우수한 물리적 특성을 가진 CL-SPEEK/Cs₍₁₎-TPA/Ceria (1%) 막이 수전해 용으로 가장 적합하다고 할 수 있다.

후 기

본 연구는 중소기업청의 산학연협력 도약기술개발사업 “고효율 수전해용 탄화수소계열(SPEEK) 전해질 고분자막 개발”의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. D. H. Smith, “Industrial Water Electrolysis”, in “Industrial Electrochemical Processes”, Elsevier, Chap. 1, 1971.
2. 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.
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. M. J. Zaidi, S. D. Mikhailenko, G. P. Robertson, and M. D. Guiver, "Proton Conducting Composite Membrane from Polyether ether ketone and Heteropolyacids for Fuel Cell Applications", *J. Membr. Sci.*, 173, 2000, pp. 17-34.
 5. 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.
 6. 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.
 7. 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.
 8. 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.
 9. 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.
 10. O. Savadogo, "On the concept of synergetic systems of composite or modified materials and their electrocatalytic properties: (1) General approach", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 27, No. 2, 2002, pp. 157-169.
 11. S. M. Weinreb, C. E. Chase, P. Wipf, and S. Venkatraman, "2-trimethylsilylethanesulfonyl chloride (SES-Cl)", *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 75, 1998, pp. 161-164.
 12. I. Y. Jang, O. H. 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, 2008, pp. 127-134.
 13. F. G. Helfferich, "Ion Exchange", McGrawHill Book Co., New York, 1962.
 14. 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.
 15. 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.
 16. M. L. Ponce, "Organic-Inorganic hybrid membranes with heteropolyacids for DMFC applications", Ph. D. Dissertation, University of Hamburg, Hamburg, 2004.
 17. 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.
 18. 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.
 19. G. R. Rao, and T. Rajkumar, "Interaction of Keggin anions of 12-tungstophosphoric acid with $CexZr1-xO_2$ solid solutions", *J. Colloid Interface*

- Sci., Vol. 324, 2008, pp. 134-141.
20. 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.
21. 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.