

수전해용 공유가교 SPEEK/Cs-TSiA 막의 Ceria의 함량에 따른 제조 및 성능 연구

윤대진¹ · 오연선¹ · 서 현¹ · 문상봉² · 정장훈^{1†}
¹명지대학교 화학과, ²(주)엘켄텍

Study of Synthesis and Performance of Covalently Cross-Linked SPEEK/Cs-TSiA Composite Membranes with Ceria Contents for Water Electrolysis

DAE-JIN YOON¹, YUN-SUN OH¹, HYEON SEO¹, SANG-BONG MOON², JANG-HOON CHUNG^{1†}

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

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

Abstract >> The engineering plastic of sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) as a polymer matrix has been developed in this lab to replace Nafion, solid polymer electrolytes of perfluorosulfonic acid membrane which has several flaws such as high cost, and limited operational temperature above 80°C. The SPEEK was prepared in the sulfonation reaction of polyether ether ketone (PEEK). The organic-inorganic blended composite membranes were prepared by sol-gel casting method with loading the highly dispersed ceria and cesium-substituted tungstosilicic acid (Cs-TSiA) with cross-linking agent contents of 0.01 mL. In conclusion, CL-SPEEK/Cs-TSiA/ceria 1% membrane showed the optimum results such as 0.1882 S/cm of proton conductivity at 80°C, and 99.61 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-TSiA(Cs-substituted TSiA), Oxidative stability(산화내구성), Radical scavenger(라디칼 스캐빈저)

1. 서 론

고체 고분자 전해질 막의 수전해(polymer electrolyte membrane electrolysis: PEME) 기술은 친환경적이고, 높은 효율 등의 장점으로 고순도 수소 생산 방법으로 주목 받고 있다¹⁾.

PEM 수전해 셀 중 가장 상용화 되어있는 Nafion[®] 등의 과불소계 고체 고분자 전해질 막의 단점인 비싼 가격, 80°C이상의 고온 조건에서 이온전도도 감소, 낮은 유리 전이 온도로 인한 열 안정성의 문제점 등 막의 화학적·물리적 성능 감소를 보완하기 위한 물질로써 poly ether ether keton (PEEK)을 이용한 탄화수소계 고분자 전해질 막 제조를 연구 하였다^{2,3)}.

연료 전지의 역반응 과정으로 수소를 생산하는 PEM 수전해 셀 장치는 핵심 부품으로 고체 고분자

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

Received : 2015.5.30 in revised form : 2015.6.25 Accepted : 2015.6.30

Copyright © 2015 KHNES

전해질 막이 사용되어 셀의 가동시 성능에 영향을 미치게 된다. 특히 수전해시 발생하는 자유 라디칼에 의하여 진행되는 막의 화학적, 물리적 노후화는 수전해 셀의 성능 저하를 초래하게 된다. J. Parrondo 등⁴⁾은 Nafion[®]에 Cerium Oxide (Cerium CeO₂)를 0.5~2%의 비율로 첨가하여 라디칼 scavenger로서의 작용으로 고체 고분자 전해질 막의 fluoride emission rate 감소와 산화내구성 증가를 확인 하였다.

Ceria는 다공성 금속 산화물로 다양한 산화수의 원자가를 가진다. 식(1)에 Ceria의 원자가 전자를 나타내었다.



양이온의 전도는 막 내의 실핀기 등을 통해 전달되는데 Ceria에는 양이온이 전도가 될 수 있는 음이온 작용기가 없기 때문에 낮은 이온전도도를 갖는다. 고체 고분자 전해질 막을 수전해에 이용하기 위해서는 높은 이온전도도가 막의 성능을 좌우하기 때문에 필수적이다. 그래서 Ceria의 첨가 시 이온전도도를 향상시킬 수 있는 물질의 첨가가 필요하다⁵⁾.

Xing 등⁵⁾은 Ceria 첨가 시 낮아지는 이온 전도도를 보완하기 위하여 다양성자 산인 Hetero poly acid (HPA)를 Nafion[®]에 첨가하여 이온전도도가 향상되었음을 확인 하였다.

A. F. Ismail 등⁶⁾은 HPA 중 Tungstosilicic acid (H₄SiW₁₂O₄₀ :TSiA)를 술폰화된 PEEK 막에 첨가 시 이온전도도 및 함수율이 증가함을 확인 하였다.

HPA는 높은 산성도와 이온전도도를 나타내지만, 물에 대한 수화 엔탈피가 작기 때문에 쉽게 침출되는 특성이 있다. 이러한 침출 특성을 막기 위해서 TSiA의 수소 이온을 Cs으로 치환시켜 용해 엔탈피를 상승시키는 침출방지 연구를 진행 하였다. J. M. Fenton⁷⁾와 M. Amirinejad⁸⁾ 등은 Nafion[®]에 HPA를 첨가 후 HPA의 수소이온을 Cs으로 치환하여 막을 제조하는 연구를 하였다. Cs의 치환은 수소이온은 감소가 되

더라도 침출이 방지되기 때문에 첨가 후 이온전도도가 상승하는 결과를 보였고 막의 전기적인 특성이 향상되었다고 보고하였다.

본 연구는 과불소계 막인 Nafion[®]을 대체하고자 친환경적, 내열성, 기계적 강도, 전기화학적 특성 등이 뛰어난 탄화수소계 고분자인 엔지니어링 플라스틱 PEEK를 모체로 실핀기를 도입시켜 술폰화(SPEEK)하였고 내구성을 향상시키기 위하여 고분자 주쇄 사이에 공유가교(cross-linking, CL-)를 시켰다. 수전해 셀 가동 시 막의 자유 라디칼에 의한 파괴를 막기 위해 Ceria를 함량별로 첨가하여 산화내구성을 증가시켰고 Ceria의 첨가에 따른 이온전도도 감소를 보완하기 위하여 Cs_xH_{4-x}SiW₁₂O₄₀를 loading시킨 Ceria를 제조하여 첨가하고 immersion 방법으로 Cesium을 치환한 TSiA와 함께 CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 막을 제조 하였다.

2. 실험

2.1 Cs_xH_{4-x}SiW₁₂O₄₀/Ceria의 합성

0.005 M Cs₂CO₃ (99.9%, Sigma Aldrich) 용액 7.5 mL를 Ceria (<25 nm, Sigma Aldrich) 0.2 g에 분당 1mL의 속도로 떨어뜨려 함침 시켰다. 용액을 교반시키면서 같은 속도로 모두 떨어뜨린 뒤 용액이 고르게 반응 할 수 있도록 1h 동안 교반시켰다. 교반이 끝난 용액을 건조 시키고 300°C에서 2 h 동안 하소(calcination)시켜 열에 의해 제거될 수 있는 물질을 제거 시켰다. 0.008 M TSiA (H₄SiW₁₂O₄₀nH₂O, 99.99% pure, Fluka) 용액 4 mL를 Cs₂CO₃를 함침 시킨 Ceria에 분당 1 mL의 속도로 떨어뜨려 함침 시킨다. 용액을 교반시키면서 같은 속도로 모두 떨어뜨린 뒤 용액이 고르게 반응 할 수 있도록 1 h 동안 교반시켰다. 마찬가지로 교반이 끝난 용액을 300°C에서 2 h 동안 하소시켜 Cs_xH_{4-x}SiW₁₂O₄₀를 함침 시킨 Ceria를 제조 하였다⁹⁾.

2.2 고체 고분자 전해질 막의 제조

2.2.1 SPEEK의 제조

PEEK (oxy-1,4-phenylene-oxy-1,4-phenylene-carbonyl-1,4-phenylene, Victrex 450G, Mn=100,000)를 12 h 이상 100°C에서 건조 후 수분이 완전히 제거된 PEEK를 사용하였다. PEEK에 $-SO_3H^+$ 기를 도입시키기 위해 황산(H_2SO_4 , Junsei, 95%) 400 mL에 PEEK 20 g을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에서 250 rpm으로 50°C에서 12 h 동안 교반하여 완전히 용해하였다.

완전히 용해된 고분자 용액을 차가운 얼음물에 세척을 여러 번 반복 하고 100°C에서 24 h 동안 진공 건조한 후 SPEEK를 제조 하였다.

2.2.2 SPEEK-SO₂Cl와 SPEEK-SO₂Cl-SO₂Li의 제조

제조된 SPEEK 12 g을 SOCl₂ (Samchun pure chem., 90%) 200 mL에 용해시킨 후 DMF (HCON(CH₃)₂, 99.5%, Junsei) 3mL를 개시제로 사용하고 60°C에서 3h동안 교반하였다. 반응 종료 후 미반응 SOCl₂을 제거하기 위하여 70°C에서 30 min동안 증류과정을 진행하였다. 미반응 SOCl₂을 제거한 고분자를 THF (C₄H₈O, 99%, Junsei) 60 mL에 용해하였으며, 용해된 용액을 iso-propanol ((CH₃)₂CHOH, 99.5%, Samchun pure chem.)로 세척하였고, 세척은 여러번 반복하였다. 세척된 고분자를 다시 60 mL의 THF에 용해시키고, 다시 iso-propanol에 세척시키는 과정을 반복한 후, 상온에서 24°C이상 진공건조 하였다.

건조가 완료된 고분자 SPEEK-SO₂Cl 8 g과 2 M의 Na₂SO₃ (98%, Sigma Aldrich)용액 200 mL를 4구 플라스크에 넣고 70°C에서 24 h 동안 교반시키고, 반응 후 증류수를 이용하여 미반응 부유물들을 제거하고 말단기를 Li으로 치환하기 위하여 7 wt%의 LiCl (98%, Junsei) 용액에 3 h 동안 교반하였다. 교반 후 생성된 고분자를 세척하기 위하여 증류수에 교반시켜 세척 후 상온에서 24 h 동안 진공건조 시켰다.

2.2.3 CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria membrane 합성

PEEK-SO₂Cl-SO₂Li 4 g을 NMP (99% pure, Sigma Aldrich)에 10 wt%로 완전하게 용해한 후, Ceria를 0.5~2 wt%의 비율로 첨가하고 고르게 분산이 될 수 있도록 sonication 시켰다. 이 용액에 TSiA 30 wt%를 첨가하여 장시간 교반하였다.

첨가제를 모두 고르게 분산시킨 용액에 가교제 1,4-diiodobutane (99%, Lancaster)를 10 μL 첨가하여 3 h동안 교반한 후 Casting하였다.

혼합된 고분자는 100°C에서 24 h동안 건조하여 유-무기 복합 막을 제조 하였다. 제조된 막은 0.1 M의 Cs₂CO₃ 200 mL 용액에 25°C에서 24 h 교반하여 TSiA의 수소이온을 Cs으로 치환 한다¹⁰⁾. 그리고 치

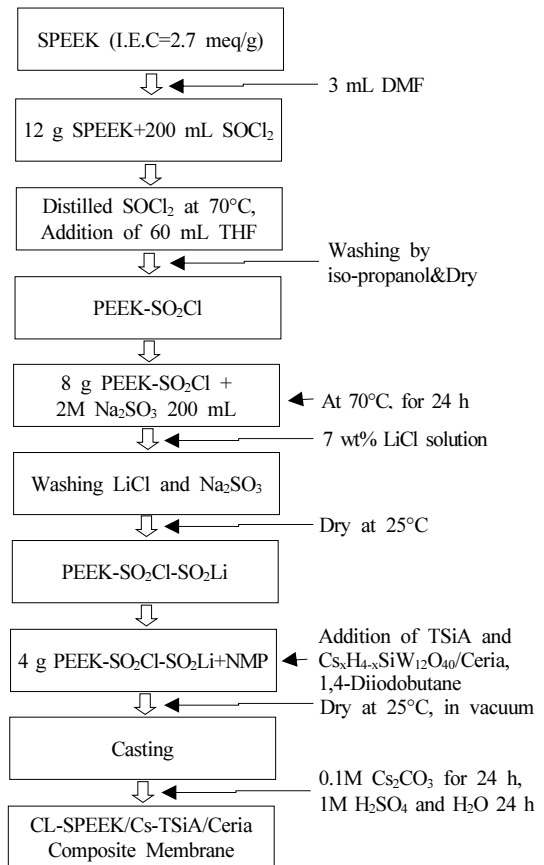


Fig. 1 Schematic synthesis procedure of polymer electrolyte membrane of CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria membrane

환이 완료된 막은 증류수로 세척 후 황산용액에 담구어 설핀기를 술폰산기로 치환하는 과정을 24 h 동안 진행하였다. 유-무기 복합 막의 합성 방법은 Fig. 1에 나타내었다.

2.3 CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 막의 분석법

2.3.1 막의 특성 분석

PEEK를 모체로 한 고분자에 각 작용기를 도입 여부를 확인하기 위하여 적외선 분광 분석기(BOMEM, MB104)를 사용하여 작용기 존재를 확인하였다. 막의 열적 내구성은 열질량 분석기(TS 2950, TA Instruments)를 사용하여 측정하였으며, 막의 건조한 상태와 습윤한 상태의 인장강도를 알아보기 위해 tensile strength machine (LR 5K, Lloyd)을 이용하여 ASTM D 882에 따라 측정되었다.

2.3.2 막 저항 및 함수율 측정

막의 이온도도와 면적 저항 측정은 Impedance 측정기(solartron 1260 analyzer)를 사용하여 측정하였다^{11,12}. 함수율은 습윤 상태의 막과 건조 후 막의 무게를 측정하여 함수율을 계산하였다¹².

2.3.2 내구성 평가

막의 화학적 내구성 실험을 위하여 Fenton 용액(3 ppm FeSO₄ + 5 wt% H₂O₂)을 제조하여 막이 라디칼에 의하여 파괴되는 시간을 측정 하였다¹³. 고분자 전해질 막에 이온전도도를 향상시키기 위해 첨가된 TSiA의 침출현상을 확인하기 위해 5×5 cm²의 고분자 전해질 막을 증류수 200 mL에 55°C에서 24 h 동안 침적시킨 후 용액을 UV-VIS 분광기를 사용하여 최대 흡광도를 측정하여, Lambert-Beer's 식을 통해서 침출된 TSiA의 농도를 구하였다¹⁴.

3. 결과 및 고찰

3.1 CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 막의 물리적 특성

3.1.1 FT-IR spectroscopy

Fig. 2는 CL-SPEEK/TSiA, CL-SPEEK/Cs-TSiA, CL-SPEEK/Cs-TSiA Ceria FT-IR 결과를 비교하여 나타낸 그래프이다. PEEK의 술폰화에 의한 SO₃H 그룹의 peak는 1080 cm⁻¹에서 1076 cm⁻¹로 공유가교의 interaction 때문에 약간 이동되었다. HPA는 Keggin 구조이며, 3가지 신축진동[M=O_t(terminal oxygen), M-O_c-M (corner-shared octahedral) 및 M-O_e-M (edge-shared octahedral)]이 발생한다. Kim¹⁵등에 따르면 전해질 막의 -SO₃H와 HPA의 상호작용으로 각각의 고유한 파수(wavenumber)가 조금씩 이동되며 고분자 전해질 막에 HPA 도입여부를 확인 할 수 있다.

CL-SPEEK/TSiA 전해질 막은 신축진동 W=O_t는 927 cm⁻¹, 대칭 신축진동 W-O_e-W는 860 cm⁻¹ 및 W-O_c-W는 795 cm⁻¹에서 각각 3가지 신축진동이 확인되었다^{16,17}.

CL-SPEEK/TSiA막은 순수 HPA에 비하여 TSiA의 대부분 파수가 약간 높은 쪽으로 이동하였다. 이 현상은 HPA가 술폰산기의 ionomer와 강하게 상호작용하고 있는 것을 나타낸다¹⁶. 이들 band는 PEEK

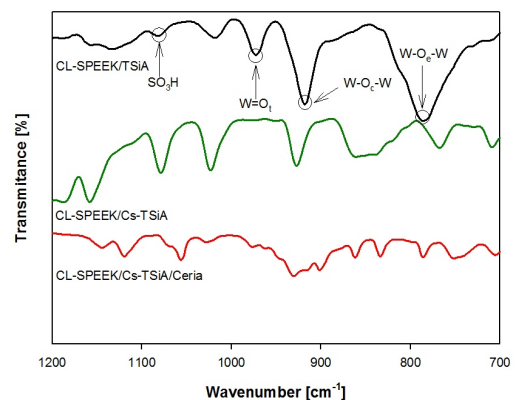


Fig. 2 FT-IR spectroscopy of CL-SPEEK/TSiA, CL-SPEEK/Cs-TSiA and CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria membranes

donor의 OH 그룹과 HPA염 사이의 쿨롱인력에 기인하며, TSiA 입자가 막 내 술폰기 등의 ionomer와 강하고 복잡하게 결합하고 있는 것을 나타낸다.

Cs이 치환된 TSiA를 첨가하여 제조된 복합막의 경우 $W=O_t$ 의 신축진동이 나타나지 않았다. $W=O_t$ 의 band가 없어지는 현상은 $W=O_t$ 의 분리 현상¹⁸⁾이 없어지고 이 band가 넓어진다는 J. M. Fenton⁷⁾등의 문헌에서 확인할 수 있었다. 또한 대부분의 피크는 Nafion[®] 등 고분자 matrix의 I.R과 중첩되어 간섭받기 때문에 잘 나타나지 않는다고 보고하였다⁷⁾. 특히 $W=O_c$ -W 대칭 신축진동 피크는 가교도가 큰 경우 HPA입자가 막내 술폰산기 등과 강하게 결합하여 전자의 delocalization이 억제되기 때문이다¹⁸⁾.

Keggin anion은 전자가 풍부한 polyoxoanion으로 금속 양이온의 Lewis 산기가 $W=O_t$ terminal bond를 통해 electron donor로서 작용한다. 957 cm^{-1} 에서 약하게 나타나는 $W=O_t$ 신축진동은 계면에서 일어나는 Lewis 산-염기 상호작용 때문이다¹⁶⁾.

Fig. 3은 TGA를 측정한 결과이다. 공유가교 결합한 CL-SPEEK 막은 술폰산기의 일부가 설펜화 및 리튬화를 통하여 가교제와 공유결합하여 $-SO_2-CH_2-$ 를 형성하게 되어 300°C 부근에서 첫 번째 질량 감소가 일어났으며, 두 번째 질량 감소는 400°C 이상에서 발생하였다. CL-SPEEK/TSiA의 첫 번째 질량 감소는

$290\sim 380^\circ\text{C}$, 두 번째 질량 감소는 400°C 에서 발생하였다. CL-SPEEK/Cs-TSiA의 첫 번째 질량 감소는 $480\sim 540^\circ\text{C}$, 두 번째 질량 감소는 540°C 이상에서 발생하였다.

Ceria를 막에 첨가한 TGA 결과 값은 모두 넣기 전보다 열적 안정성이 감소하였다. 즉, Fig. 3에서와 같이 Ceria 함량이 0%에서 2%로 증가함에 따라 급격한 감소를 보였다. 열적 안정성이 높은 TSiA가 막내 고분자의 설펜기와 결합하고 있어서 안정성이 높지만, Ceria가 첨가됨에 따라 설펜기와 결합이 경쟁적으로 작용하게 되어 상대적으로 설펜기와 TSiA의 결합이 줄어들게 되어 열적 안정성이 감소한다.

3.2 CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 막의 화학적 특성

3.2.1 이온전도도, 함수율, 팽윤의 측정 및 특성

CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria를 합성하기 위하여 가교제를 $10\ \mu\text{L}$ 첨가하고 TSiA를 30 wt%를 넣은 후 Ceria를 0.5~2%로 첨가량을 변화시켜 막을 제조하였다. 측정된 막의 이온전도도는 Fig. 4에 나타내었다.

Ceria는 이온을 전도 시킬 수 있는 음이온 작용기가 없으므로 자체적으로 낮은 이온전도도를 가지고 막에 첨가 시 이온전도도를 감소시킨다⁵⁾. Xing 등⁵⁾은 Nafion[®] 전해질 막과 Nafion[®]에 Ceria를 첨가한

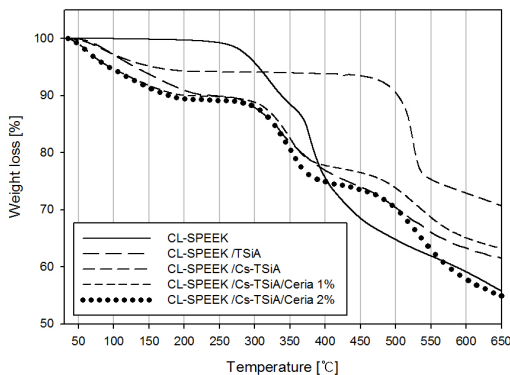


Fig. 3 TGA Data of CL-SPEEK, CL-SPEEK/TSiA, CL-SPEEK/Cs-TSiA and CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria membranes

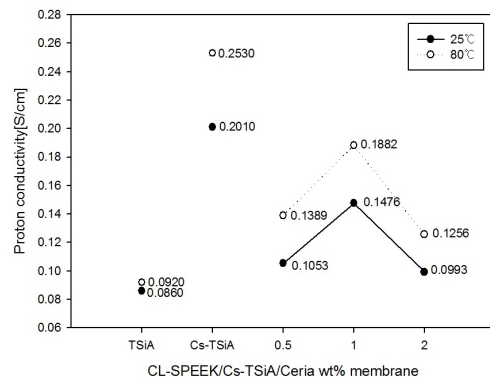


Fig. 4 Proton conductivity of CL-SPEEK/TSiA, CL-SPEEK/Cs-TSiA and CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria membranes

막의 이온전도도를 비교하여, Ceria 첨가 시 이온전도도가 감소된 것을 보고하였다.

Fig. 4는 25°C보다 80°C에서의 이온전도도가 더 높음을 보여준다. Keggin 구조를 가지는 TSiA는 수화된 상태에서는 물의 H_3O^+ 의 존재 하에 다른 Keggin 이온들과 서로 분자 구조를 이루는 경향이 있다⁶⁾. TSiA는 수소가 4개 있는 산으로 고분자 전해질 막 내부에서 이런 분자 형성으로 수소 이온이 전달될 수 있는 음이온 작용기의 형성이 더 수월해지고, 그 결과 더 높은 이온전도도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다⁶⁾.

Ceria 1% 복합막의 이온전도도는 0.1476 S/cm로 Nafion[®]의 0.092 S/cm보다 우수한 특성을 보였다.

Fig. 5은 Ceria의 첨가에 따른 상온에서의 함수율과 100°C일 때의 물속에서 막의 팽윤 정도를 나타낸 그래프이다. 측정된 값을 Fig. 4의 이온전도도와 비교할 때 같은 경향성을 따르는 것을 확인할 수 있었다. 막의 팽윤, 함수율, 전도도 모두 Ceria 함량이 0.5%일 때 보다 1%일 때 증가하고 2%일 때 감소하였다. Ceria는 다공성 및 친수성 물질로 첨가 시 함수율이 증가하지만 2%첨가 시 감소하는 이유는 S. G. R. Rao¹⁶⁾과 Kaliaguine 등¹⁹⁾에 의하면 가변적인 원자가를 가지는 Ceria가 Ce^{4+} 이온에 강하게 결합하게 되기 때문에 함수율은 감소한다. 함수율은 이온전도도와 막의 팽윤에 직접적으로 연관이 되어있기 때문

에 같은 경향성을 보인다. 따라서 함수율이 가장 높은 Ceria 1% 첨가막이 가장 높은 팽윤현상을 보였고 함수율이 가장 낮은 Ceria 0.5% 첨가막이 가장 낮은 팽윤 현상을 보였다.

3.2.2 인장강도, 연신율의 측정 및 특성

Fig. 6은 CL-SPEEK/Cs-TSiA와 CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria wt%의 인장강도 및 연신율 결과 값이다. CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 막은 CL-SPEEK/Cs-TSiA 막보다 높은 인장강도를 나타내었다. Ceria를 첨가한 막 중에서 CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 0.5% 막은 인장강도 99.61 MPa, 연신율 21%로 가장 좋은 특성을 나타내었다.

Ceria를 첨가하여 CL-SPEEK/Cs-TSiA 막보다 높은 기계적 강도를 확인하였는데, 이는 Ceria에 TSiA를 함침 시켰을 때 Ceria의 표면적과 세공 용적이 감소되어²⁰⁾ 일정 비율의 Ceria를 첨가하였을 때 막 내에서 차지하는 부피가 작아 인장강도가 증가한다.

3.3 CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 막의 TSiA 침출 및 산화내구성 특성

Table 1은 CL-SPEEK/TSiA, CL-SPEEK/Cs-TSiA, CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 막의 침출율을 나타내었다. CL-SPEEK/Cs-TSiA막의 TSiA 침출율은 CL-SPEEK/

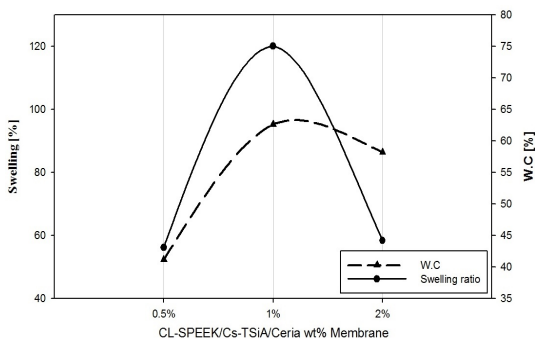


Fig. 5 Swelling ratio and Water content(W.C) of CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria membranes

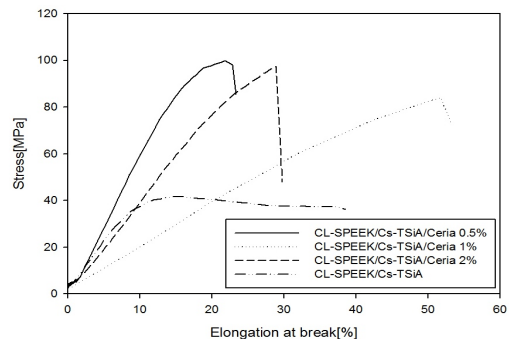
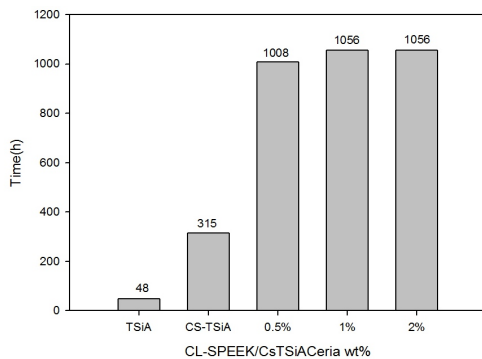


Fig. 6 Tensile strength and Elongation of CL-SPEEK/Cs-TSiA and CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria membranes

Table 1 Bleeding out of TSiA of CL-SPEEK/TSiA, CL-SPEEK/Cs-TSiA and CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria membranes

Sample	TSiA in membrane [g]	Bleeding out of TSiA [g]	Bleeding out of TSiA [%]
SPEEK/TSiA	0.0878	0.0825	93.99
SPEEK/Cs-TSiA	0.1085	0.0055	5.11
SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 0.5%	0.0811	0.0145	17.97
SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 1%	0.0913	0.0345	37.84
SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 2%	0.0796	0.0224	22.96

**Fig. 7** Oxidation durability of CL-SPEEK/Cs-TSiA, CL-SPEEK/Cs-TSiA and CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria membranes

TSiA 막보다 크게 감소하여 5.11%가 측정되었다. 막의 침출 정도는 함수율과 같은 경향성을 보였다. TSiA는 고분자 막내에서 수화된 상태에서는 Keggion 이온으로 존재하기 때문에 물의 침투가 많아 질수록 수화 엔탈피가 증가하게 된다. 따라서 막의 물속에서 팽창율과 함수율이 가장 큰 Ceria 1% 첨가막이 가장 높은 37.84%의 TSiA 침출율을 보였다.

Fig. 7는 막의 Ceria 첨가량에 따른 화학적 내구성을 나타내었다. 측정 시간은 막이 전해질 막으로써의 기능을 상실하는 분해시간으로 측정 하였고 그 중 CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 1, 2% 막이 1056 h으로 가장 높은 산화 내구성을 보였다. Ceria는 가변적인 원자가를 가지는 물질로 라디칼 scavenger로써 작용한다. 그래서 Ceria의 첨가 시 산화내구성이 월등히 증가한 것을 확인 할 수 있었다. J.Parrondo 등⁴⁾은

Nafion[®] 막에 Ceria를 첨가하여 산화내구성을 측정 한 결과 Ceria를 넣은 막과 넣지 않은 막을 비교 하였을 때 산화내구성이 향상되었음을 확인 하였다.

4. 결 론

엔지니어링 플라스틱인 고분자 PEEK를 모체로 하여 술폰화하여 SPEEK를 제조 하였다. SEEEK에 가교제를 사용하여 공유가교 결합을 하여 막을 Casting 하였고, 첨가제로써 Cs-TSiA와 Ceria를 사용하였다. 이 수전해용 고체 고분자 전해질 막의 특성을 측정 해본 결과 Ceria의 첨가로 인하여 라디칼에 대한 화학적 내구성이 증가한 것을 확인 하였고, TSiA의 첨가로 이온전도도가 상승하였음을 확인했다. 또한 인장강도와 연신율 등 물리적 특성은 CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 0.5%막이 인장강도 99.61 MPa, 연신율 21%로 가장 높은 특성을 나타내었으며, 이온전도도는 CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 1%막이 80°C에서 0.1882 S/cm로 가장 높은 값이 측정 되었다. CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 1%막은 Nafion[®] 막보다 높은 이온전도도 수치를 나타내었다. 여러 결과를 종합적으로 고려하여 볼 때, 수전해에 중요한 성능요소인 이온전도도가 가장 높은 CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 1%막이 수전해 셀에 가장 적합할 것으로 여겨진다.

후 기

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

References

1. P. Millet, N. Mbemba, S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, A. Aukauloo, and C. Etiévant, “Electro-

- chemical 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. 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.
 5. 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.
 6. S. S. Mohtar, A. F. Ismail, and T. Matsuura, “Preparation and characterization of SPEEK/MMT-STA composite membrane for DMFC application”, *J. Membrane Science*, Vol. 371, 2011, pp. 10-19.
 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. M. Amirinejad, S. S. Madaeni, E. Rafiee, and S. Amirinejad, “Cesium hydrogen salt of heteropolyacids/Nafion nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells”, *J. Membrane Science*, Vol. 377, 2011, pp. 89-98.
 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. 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, pp. 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. A. F. Ismail, N. H. Othman, and A. Mustafa, “Sulfonated polyether ether ketone composite membrane using tungstosilicic acid supported on silica-aluminium oxide for direct methanol fuel cell (DMFC)”, *J. Membrane Science*, Vol. 329, pp. 18-29.
 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. 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.
 16. 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.
 17. 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, and A. M. Herring, “Structural and transport effects of doping perfluorosulfonic acid polymers with the heteropoly

- acids, $H_3PW_{12}O_{40}$ or $H_4SiW_{12}O_{40}$ ”, *Electrochim. Acta.*, Vol. 53, 2007, pp. 1372-1378.
18. T. Okuhara, H. Watanabe, T. Nishimura, K. Inumaru, and M. Misono, “Microstructure of Cesium Hydrogen Salts of 12-Tungstophosphoric Acid Relevant to Novel Acid Catalysis”, *Chem. Mater.*, Vol. 12, 2000, pp. 2230-2238.
19. 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.
20. S. Guhan, and D. Sangeetha, “Evaluation of sulfonated poly(ether ether ketone) silicotungstic acid composite membranes for fuel cell applications”, *Int. J. Polym. Mater.*, Vol. 58, 2009, pp. 87-98.