

PEEK/HPA를 이용한 수전해용 저온형 고체고분자 전해질막의 제조

이혁재*, 정윤교*, 장인영*, 황갑진**, 배기광**, 심규성**, 강안수†*

*명지대학교 화학공학과

**한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터

Preparation of Polyether ether ketone(PEEK)/Heteropolyacid (HPA) Blends Membrane for Hydrogen production via Electrodialysis

Hyuck-Jae Lee*, Yun-Kyo Jung*, In-Young Jang*, Gab-Jin Hwang**,

Ki-Kwang Bae**, Kyu-Sung Sim**, An-Soo Kang†*

*Dep. of Chemical Engineering, Myongji Univ., San 38-2, Nam-dong, Yongin 449-728, Korea

**Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

ABSTRACT

Until recently, only perfluorinated ionomer membrane such as Nafion and Aciflex practically could be successfully used in water splitting. However, these membrane are limited by high cost and loss of membrane performance such as proton conductivity at elevated temperature above 80 °C. The sulfonated aromatic polymers such as PEEK and PSf, polyimides, and polybenzimidazoles are expected to have lower production cost as well as satisfactory chemical and electrochemical properties. HPAs and sulfonated polymers could have a significant influence on water electrolysis performance at elevated temperatures above 80 °C, but these phenomena have received relatively little attention until now. Therefore, it would be desirable to investigate the interrelation between the HPA and sulfonated polymer, such as SPEEK. The SPEEK membrane were prepared by the sulfonation of PEEK, and HPA was blended with SPEEK to increase the mechanical strength and electrochemical characteristics. As a results, electrochemical characteristics such as proton conductivity and ion exchange capacity were improved with the addition of 0.5 g HPA. And the properties of polymer electrolyte, SPEEK/HPA were better than Nafion membrane at elevated temperature above 80 °C

주요기술용어 : PEEK, SPEEK, Ion exchange membrane(이온교환막), water electrolysis(수전해), heteropolyacid (헤테로폴리엑시드), SPEEK/HPA composite membrane(SPEEK/HPA 복합막)

1. 서론

† Corresponding author : askang@mju.ac.kr

수소는 21세기의 중요한 energy, 특히

clean-energy로서 산업계에서 강하게 요구되고 있는 물질이다. 수소는 대량 저장이 용이하고 수송과정에서도 전력 송전보다 손실률이 극히 적으며, 다른 에너지원과 달리 공해가 전혀 발생되지 않는다는 장점이 있다. 이러한 수소는 자동차와 항공기의 연료, 연료전지 등의 발전용 연료, 화학 공정에서 원료 및 각종 에너지의 변환 매체로서 다방면으로 주목을 받고 있다. 이와 같은 수소 제조 방법 중에서도 고체 고분자를 이용, 물의 전기분해에 의한 수소제조는 혁신적인 기술로서 연구 개발과 실용화가 착실히 진행되고 있다. 특징은 compact화에 의한 cost down과 대용량화, 이외에도 장치의 설치가 용이하다는 장점이 있다.

일본에서는 고체고분자 전해법을 이용하여 대규모 수소 생산의 효율 향상을 위한 자체 기술개발을 추진하였고, 대면적화 및 고성능화에 역점을 두어 개발을 진행하였다. WE-NET 프로젝트(1993년 ~ 2002년)로 연구를 진행하여, 낮은 전류밀도 (1 A/cm^2)에서 85 %이상의 에너지효율을 얻을 수 있었다. 그리고 $30 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ 의 수소 생산량을 갖는 플랜트를 운전 중에 있으며, 이 플랜트는 현재 수소 스테이션에서의 수소제조 방법으로 이용되고 있다. 이외에도 미국의 DOE의 연구 프로젝트, 캐나다의 EQHH 프로젝트 및 독일의 HYSOLAR 프로젝트의 일환으로 알칼리 수용액 전해법 또는 PEMFC에 의해 수소를 생산하는 시스템(350 kW 급)을 연구하였다¹⁾.

현재 수소제조를 위한 물의 전기분해에서 사용되어지고 있는 고체 고분자 전해질 막으로는 Nafion과 같은 과불소계 고체 고분자 전해질 막이 있다. Nafion은 미국의 Dupont사에서 개발한 막으로서 tetrafluoroethylene과 SO_2 기를 함유하고 있는 perfluorovinyl ether의 공중합체로 이루어진 고체고분자 전해질 막이다²⁾. 이러한 Nafion 막은 화학적 안정성이 좋고 이온전도도가 매우 우수한 특징을 가지고 있으나 가격이 너무 비싸고 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 고온에서 탈수되어 전도도 등 성능이 떨어지는 단점이 있다. 따라서 이를 보완하고 물과 gas의 투과도를 제어하여 높은 전류밀도

에서도 우수한 성능의 고체 고분자 막을 개발 할 필요가 있다³⁾.

이러한 과불소계 막의 단점을 보완하고자 현재 대체 물질로 polyether ether ketone(PEEK), polysulfone(PSf) 및 polybenzimidazole(PBI) 등의 고분자물질이 이용되고 있다. 이러한 고분자막은 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 부근의 온도에서 열처리함에 의해 가교된 막을 얻을 수 있었으며, 전도도 및 열화의 측면에서 매우 우수하여 수소/산소 및 메탄올/공기 연료전지용 막으로 널리 연구되어 지고 있다⁴⁾.

Xing⁵⁾ 등은 PEEK의 술폰화에 대하여 술폰화도, 온도 및 분산매(용매)의 영향등 광범위하게 연구하였으며 $1.6 \sim 1.8 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 의 전도도를 갖는 막을 제조하였다. Manea⁶⁾는 polyether sulfone(PES)/SPSf와 PES/SPEEK를 기초로 한 합성막 제조와 특성에 관한 연구를 하였다. 제조된 합성막은 순수 SPSf와 SPEEK로 제조한 막보다는 이온 교환용량과 이온전도도가 떨어진다. 그러나 약 1:1의 비율로 혼합하였을 경우는 메탄올 투과율이 증가하여 연료전지 막으로 사용이 가능함을 보여 주었다. Kerres⁷⁾는 산성고분자인 SPEEK의 $-\text{SO}_3^-$ 기에 염기성 고분자인 PBI, polyethyleneimine (PEI), ortho-sulfone diamine polysulfone($\text{PSU}(\text{NH}_2)_2$)등의 $-\text{NH}$ 기 간에 가교결합을 통한 블렌드막을 연구하였다. 제조된 블렌드막은 $270 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 뛰어난 열적 안정성을 나타냈으며, 이온교환용량이 1에서 높은 수소이온전도도를 보였다. Kreuer는 설폰화시킨 poly(ether ketone)에 이온 전도성이 있는 imidazole과 같은 물질을 첨가하여 물이 없는 상태에서도 수소이온의 전도성이 있는 고분자 전해질 막을 제조하려고 하였다⁸⁾. 그러나, 제조된 막이 수화된 다른 고분자 전해질 막과 비슷한 이온 전도도를 갖기 위해서는 온도를 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 정도까지 높여야 함으로 실온에서 주로 사용하는 수전해 수소 제조 방법에는 적합하지 않은 것으로 밝혀졌다. 그 외에 여러 연구자에 의해서 우수한 성능을 지니는 고체 고분자 전해질 막을 제조하려는 노력이 있어 왔으나 만족할 만한 성과를 보지 못하였다^{9,10)}.

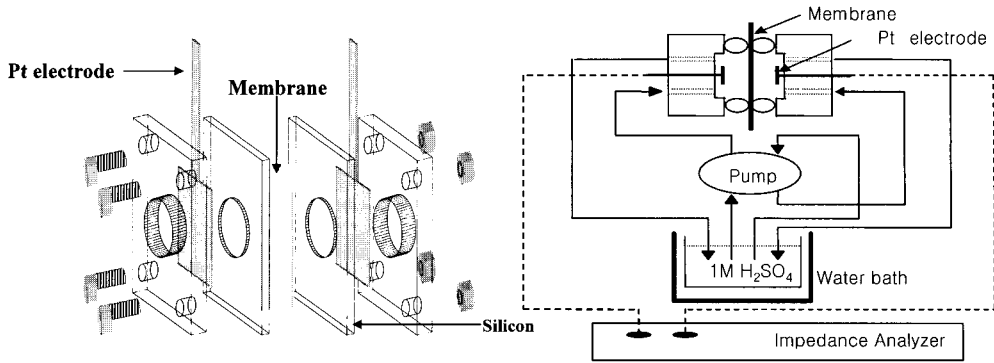


Fig. 1. Cell for measuring ion conductivity of membrane and schematic flow diagram.

고체 고분자막에서의 물은 이온기 주변의 분자 덩어리(ionic cluster)에 응집되기 때문에 고분자는 물에 심하게 팽윤되거나 심지어 용해될 수 있다¹¹⁾. 기계적 강도와 지나친 팽윤을 막기 위하여 현재까지는 polystyrene divinyl benzene계 고체 고분자막에 화학적 가교결합을 시켜 제조하였다. 그렇지만, 화학적으로 가교결합시킨 막에서 이온 선택성(ion selectivity)은 가교결합도의 증가에 따라 커지지만 선택투과성은 감소하는 문제점이 있다. 즉, 이온교환용량이 증가함에 따라 물에 대한 친화력이 커지기 때문에 고분자 모체의 응집력이 낮아지고 기계적 강도가 떨어지는 단점이 있다¹²⁾. 이온성 고분자의 높은 팽윤성은 기계적 강도를 낮추게 되므로 고체고분자막에 사용되는 고분자는 높은 이온교환용량과 낮은 팽윤성을 가지고 있어야 한다. 그러나 고체고분자막에 대한 높은 이온교환량과 우수한 기계적 강도를 동시에 유지하는 것은 실제 어려운 일이다. 따라서 이온교환막 제조에서 고분자의 팽윤도를 조절할 수 있는 방법이 필요하게 되었다.

본 연구에서는 240 °C 정도 이상의 내열성, 내피로성, 내흡습성 및 내산화성 등이 우수한 PEEK에 황산을 이용하여 술폰화 시켰다. 술폰화된 PEEK를 이용한 막의 기계적 강도를 증가시키기 위하여 heteropolyacid(HPA)를 첨가하였고 HPA 첨가시 최적의 배합비를 찾기 위하여 질량비 0.01

~ 1 g 까지 변화하여 막을 제조하였으며, 이온교환 용량, 이온 전도도 및 함수율 등 물리적, 전기 화학적 특성을 고찰하고자 하였다¹³⁻¹⁶⁾.

2. 실험

2-1. SPEEK/HPA 막의 제조

Polyether ether ketone(PEEK, oxy-1, 4-phenylene-oxy-1, 4-phenylene-carbonyl-1, 4-phenylene, Victrex 450G)을 12시간동안 100 °C에서 건조하여 수분을 완전히 제거하여 준 후, -SO₃-를 치환하기 위하여 황산(Samchun pure chemical, 95 %) 400 ml에 각각 10, 20 및 30 g로 변화를 주어 삼구 플라스크에 넣고 상온에서 질소 분위기를 유지하며 기계적 교반기로 강하게 24시간 동안 교반하여 주었다⁵⁾. 제조된 고분자를 얼음물에 침전 후 12시간동안 증류수에 재 침전한다. 침전되어 얻어진 고분자를 pH가 7 ~ 8이 될 때까지 증류수로 여러 번 반복 세척을 하여 준 후 얻어진 고분자의 수분을 완전히 제거하기 위하여 진공건조기에서 100 °C, 12시간 동안 완전 건조하여 술폰화된 PEEK를 제조하였다.

제조된 PEEK 3g을 n-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, Lancaster)에 10 wt%로 장시간 용해 후 heteropolyacid(HPA, H₃PW₁₂O₄₀, Fluka)를 0.01 ~ 1 g 첨가하여 다시 균일하게 혼합 될 수 있도록

록 16시간 정도 강하게 교반을 하여준다. 혼합된 고분자를 coating machine(Sin-il Eng.)으로 casting 하여 상온에서 12시간 건조 후 60 °C에서 4시간 건조 하고, 120 °C에서 12시간 건조하여 0.2 mm의 정도의 막을 제조하였다. 막제조법인 solution casting법은 비대칭 막을 제조하는 일반적인 방법 중 하나로서, 막을 이루는 고분자와 휘발성 및 비휘발성 유기용매로 구성된 cast film내의 고분자가 고체화되면서 상전(phase inversion)를 이용하여 막을 제조하는 방법이다.

2.2. 고체고분자 전해질막의 물성치 측정

제조된 이온 교환막에 도입된 술폰산기와 HPA를 확인하기 위해 FT-IR(Perkin Elmer Co. Model 2000)을 사용하여 2000 ~ 500 cm⁻¹의 범위에서 관능기를 분석하였다. 이온 교환막의 수소 이온전도도(proton conductivity, K), 이온교환용량(ion exchange capacity, I.E.C.) 및 함유율(water content, W.C.)과 같은 전기화학적 물성치를 측정하였고 막의 인장강도와 연신율과 같은 물리적 물성치를 측정하였다.

수소 이온전도도 측정에 사용한 측정 셀과 장치의 계략도를 Fig. 1에 나타내었다. 제조된 고분자 전해질 막을 증류수에 하루 이상동안 침적시킨 후에 1 M H₂SO₄ 전해액에 다시 침적하였다.

준비된 막을 측정 셀의 중앙에 위치시키고 양쪽에 1 M H₂SO₄ 전해액을 채운 후 항온수조에서 25, 60, 80 °C 온도에 도달하게 한 후 막의 면적 저항을 측정하였다. 실험에 사용한 작업전극과 상대전극은 Pt-black이며 기준전극으로는 칼로멜 전극을 사용하여 impedance analyzer를 사용하여 막의 전기저항을 측정하였다. 측정된 전기저항 값으로부터 수소 이온전도도를 식 (1)에 의하여 계산하였다.

$$K = \frac{1}{\rho} = \frac{\ell}{(R_2 - R_1) \cdot S} \quad (1)$$

여기서 K는 이온전도도(S/cm), ρ는 비저항(1/Ω · cm⁻¹), ℓ은 막의 두께(cm), R2와 R1은 각각

막이 있을 때와 없을 때의 전기저항(Ω), 그리고 S는 막의 유효면적(cm²)이다.

막의 이온교환용량은 건조중량과 습윤중량 기준으로 나눌 수 있다. 본 실험에서는 건조중량을 기준으로 이온교환용량을 측정하였다. 건조중량 기준으로 건조된 막 1 g중에 포함된 이온교환기의 밀리당량(meq./g dry membrane)으로 나타낸다. 이온교환용량 측정은 먼저 전처리 과정으로 약 2 ~ 3 g의 고체고분자막을 증류수로 충분히 세척 후 비이커를 이용해서 증류수에 넣고 shaker를 이용해서 24시간 교반한다. 그리고 시료 막을 1N HCl 수용액에 넣고 12시간 동안 3 ~ 4회 용액을 교환해 주며 교반하여 H⁺형으로 치환한다. 이 시료막을 1시간 동안 증류수를 3 ~ 4회 교환하면서 교반한다. 이상의 전처리 과정이 끝나면 이 고체고분자막을 0.01 N NaOH수용액에 50 ml에 밀폐 시켜 넣고 24시간 교반하여 준다.

교반후 0.01 N NaOH 수용액 20 ml를 채취하여 0.01 N HCl 수용액을 이용하여 교반하며 PH meter(pH meter, Hanna instruments, H18424)를 사용하여 적정한다. 이온교환 용량은 식 (2)으로 계산하였다.

$$I.E.C. = \frac{\text{meq. cation exchange capacity}}{\text{gram of dry H}^+\text{form resin}}$$

$$= \frac{N_{\text{NaOH}} \times f_{\text{NaOH}} \times \frac{V_{\text{NaOH}}}{1000} - \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{sample}}} \times N_{\text{HCl}} \times f_{\text{HCl}} \times \frac{V_{\text{HCl}}}{1000}}{\text{g dry membrane}} \times 1000 \quad (2)$$

여기서 f는 factor, N은 노르말 농도 및 V는 부피이다.

함수율은 제조된 이온 교환막을 꺼내어 표면에 부착된 수분을 여과지로 빨리 닦아낸 다음 밀폐 용기에 넣고 칭량한 후 수분이 완전히 제거될 때까지 12시간 이상 30 °C에서 건조한 다음 밀폐 용기에 옮겨 건조된 막의 질량을 전자저울(Mettler AJ180)로 측정하였다. 건조 탈수에 의한 질량 감

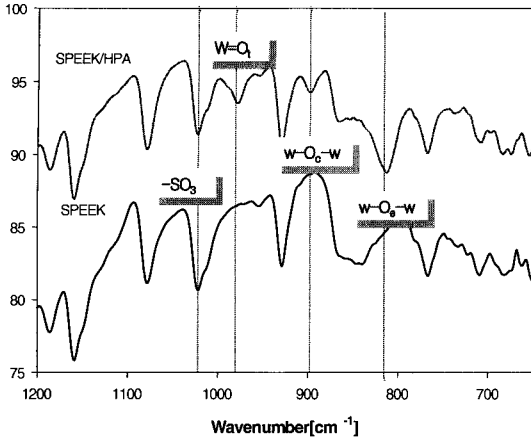


Fig. 2. FT-IR spectra of SPEEK and SPEEK/HPA blends.

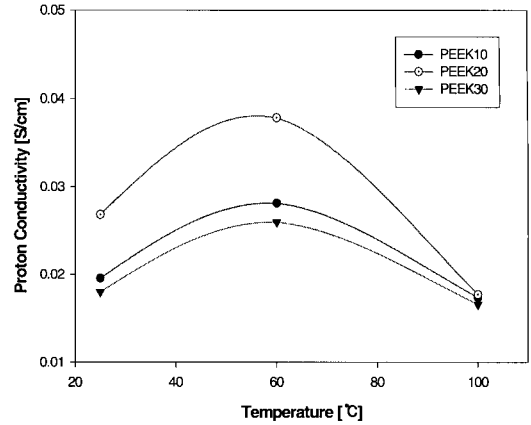


Fig. 3. Proton conductivity of pure SPEEK with temperature.

소량을 건조수지 1 g 기준으로 구하여 함수율을 식 (3)에 의하여 계산하였다¹⁷⁾.

$$W.C. = \frac{g \text{ wet membrane} - g \text{ dry membrane}}{g \text{ dry membrane}} \times 100 \quad (3)$$

고체 고분자막의 기계적 강도를 측정하기 위하여 LLOYD사의 LR5K를 이용하여 ASTM D 882에 의하여 인장 강도를 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. FT-IR 분석

고체 고분자막에 도입된 치환기를 확인하기 위하여 SPEEK, SPEEK/HPA의 FT-IR 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. $-\text{SO}_3^-$ 는 1026 cm^{-1} 에 신축진동이 나타나 SPEEK와 SPEEK/HPA 모두 술폰화가 되었음을 확인 할 수 있었고, SPEEK/HPA의 합성에서는 $\text{W}=\text{O}$ 는 980 cm^{-1} , $\text{W}-\text{O}-\text{C}-\text{W}$ 는 899 cm^{-1} , $\text{W}-\text{O}-\text{e}-\text{W}$ 는 814 cm^{-1} 에 각각 신축 진동이 나타나 HPA가 합성되었음을 확인할 수 있었다¹⁵⁾.

3.2. 고체고분자 전해질의 전기 화학적/

물리적 특성

SPEEK의 제조에서 황산 400 ml에 PEEK를 각각 10, 20 및 30 g 을 용해시켜 고체 고분자 막을 제조한 막의 이온전도도를 Fig. 3에 나타내었다. SPEEK의 제조시 PEEK를 20 g을 용해하였을 때, 상온에서 이온전도도가 $2.68 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 로 가장 높게 나타났다. PEEK를 10 g 넣고 제조하였을 경우는 PEEK의 양에 비하여 과잉의 황산이 작용하여 이온전도도가 낮았다. 30 g을 투입하였을 시에는 PEEK에 대하여 술폰화 비율이 적어 이온 전도도가 감소한 것으로 사료된다.

순수한 SPEEK 막의 온도에 따른 이온전도도는 상온에서 보다 고온으로 갈수록 점차적으로 이온전도도가 증가하는 특성을 보였다. $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $3.78 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 가장 좋은 특성을 보였다. $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서는 막의 가수분해에 의해 점차 이온전도도가 감소하는 것을 볼 수 있었다¹⁶⁾.

고온에서의 막의 가수분해 및 막의 열화를 방지하고자 SPEEK에 HPA를 각각 0.01, 0.1, 0.3, 0.5 및 1 g을 blend 시킨 후 막을 제조하여 25, 60, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서의 이온전도도를 Fig. 4에 나타내었다.

HPA를 0.5 g을 첨가한 막의 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 이온전도도가 $5.94 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 로 가장 좋게 나타났다. 일반적으로 HPA의 첨가량 및 온도가 증가할 수

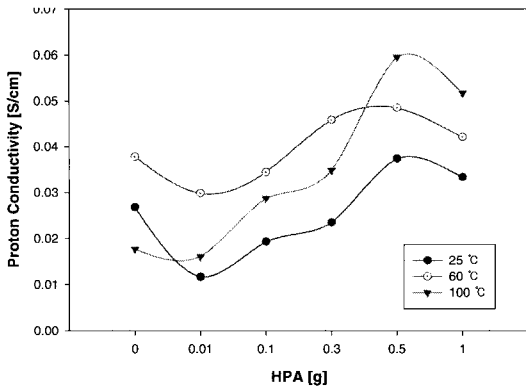


Fig. 4. Proton conductivity of SPEEK/HPA with temperature.

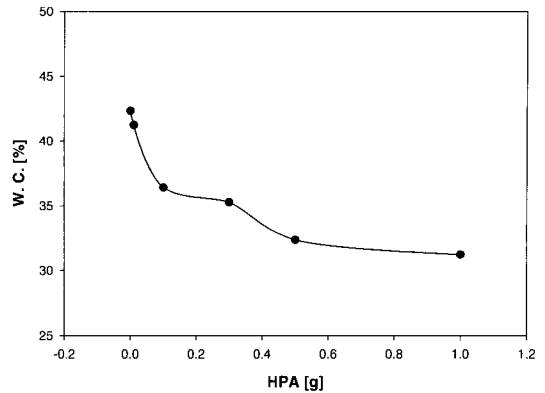


Fig. 6. Effect of added HPA on the water uptake of SPEEK/HPA membrane.

록 이온전도도가 증가하였으나 HPA가 1g 과량 첨가된 경우 0.5g 첨가시 보다 전도도가 감소하였다. 그리고 25 °C와 60 °C의 경우와는 달리 100 °C의 경우에는 HPA를 0 ~ 0.3 g 첨가시는 60 °C보다도 이온 전도도가 낮았으나 0.5, 1 g 첨가시 보다 높은 이온전도도를 나타내었다. 이것은 HPA가 고온에서 고체고분자와 더욱 결합하여 특성을 나타내는 것으로 생각된다. HPA는 무기 고체 전해질 중 가장 전도도가 높은 고체로, 극성 용매에 용해하여 안정한 Keggin형 음이온을 형성

하고 HPA가 친수성 이온교환체와 blend되면 수화된 HPA는 composite 막에 고분자 막의 본연의 기계적 물성치를 손상하지 않으면서 높은 양성자 전도도를 부여하기 때문에 이온성 고분자에 HPA를 첨가한 막이 고온에서도 높은 이온전도도를 나타낸다¹⁵⁾. 그러나 1g의 과량 첨가시 0.5 g 첨가시 보다 전도도가 떨어지는 것은 과량 첨가시 SPEEK의 슬폰기와 결합하지 못한 과잉의 HPA가 전도도를 낮추는 결과로 생각한다. HPA를 첨가하지 않았을 때보다는 이온전도도의 증가의 폭이 작았으나 고온에서는 보다 좋은 성능을 보여 주었다¹⁶⁾.

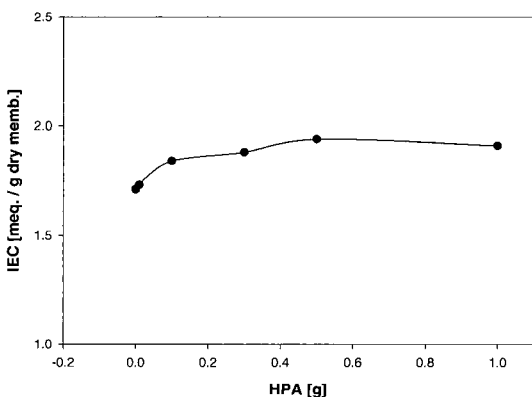


Fig. 5. Effect of added HPA on the ion exchange capacity of SPEEK/HPA membranes.

Fig. 5는 HPA 첨가량의 변화에 따른 막의 이온교환 용량 측정 결과를 나타낸 그림이다. 상온에서 이온 교환용량의 변화 폭은 크지 않았으나, 순수 SPEEK 막에서 보다 SPEEK/HPA막에서 더 우수한 교환용량을 보여 주었다. HPA를 0.5 g 첨가하여 제조한 고체 고분자 막에서 1.94 meq/g dry memb. 로 가장 좋은 교환용량을 보여 주었으나, 1 g의 과량을 첨가하였을 경우는 이온 교환 용량이 Fig. 5의 경향과 같이 소폭 감소하는 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 6은 HPA 첨가량의 변화에 따른 막의 수분함율을 나타낸 것이다. 함수율이 높아지게 되면 막이 팽윤되어 막의 물리적인 특성을 저하시키는 요인 중의 하나로서 적정 수준을 유지해 주

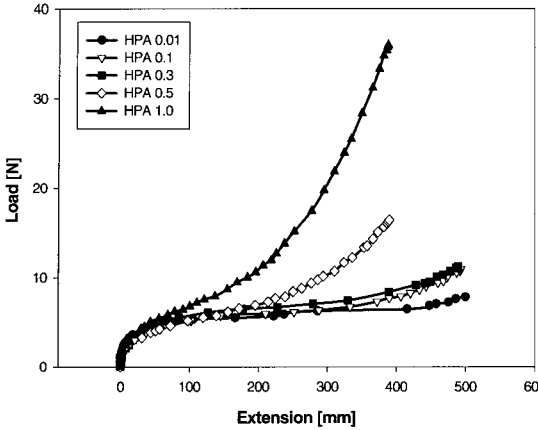


Fig. 7. Effect of HPA content on the load behavior.

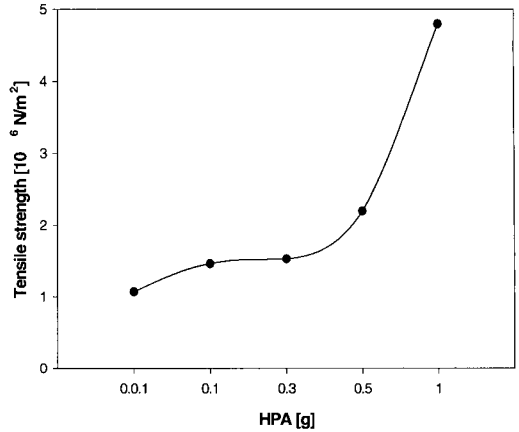


Fig. 8. Effect of HPA content on the tensile strength behavior.

는 것이 좋다. SPEEK/HPA 고체 고분자 막에 HPA를 첨가 할수록 함수율은 감소하는 결과를 보였는데 이는 술폰산기와 HPA의 강한 상호작용으로 막 내에서 물을 흡수할 수 있는 술폰산기가 감소하게 되어 함수율이 감소한다는 Kim¹⁵⁾의 결과와 일치하였으며 본 연구실의 Psf/HPA 막에서도 동일한 결과를 얻었다. HPA를 0.5 g 첨가한 SPEEK/HPA 고체 고분자 막의 함수율은 32 %로 Nafion117(34 %)의 함수율과 비슷하였고, 술폰화된 막의 높은 함수율을 HPA를 첨가함으로써 최적의 함수율을 유지하게 하여 고분자의 팽윤으로 인한 낮은 물리적 특성을 보완하였다.

SPEEK막 과 SPEEK/HPA막의 기계적 강도를 측정하기 위하여 ASTM D 882 규격의 의거하여 연신율과 인장강도를 측정하여 그 결과를 Fig. 7 및 Fig. 8에 나타내었다. HPA첨가량을 점차적으로 증가 시켜 1 g까지 증가하였을 때는, 전기화학적 특성이 가장 우수하였던 HPA 0.5 g을 첨가하여 제조한 고분자막에서 기계적 강도가 $2.192 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 을 보였으며, HPA를 1 g 첨가하였을 때는 이보다 더 좋은 $4.796 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 을 보여 HPA가 첨가 될수록 더 좋은 인장 강도를 나타내었다. 반면 HPA의 첨가량이 적을수록 연신율은 좋아지는 특성을 보였다. 전기화학적 특성이 우수하였던 HPA가 0.5 g 첨가한 막은 인장강도가 $2.192 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 로서 약 4.8 MPa의 압력까지 유

지 할 수 있으며 657 % 연신율을 가지고 있어 우수한 기계적 특성을 보였다.

4. 결론

PEEK를 sulfonation화 시켜 SPEEK를 제조하였으며 전기화학적, 기계적강도를 보완하고자 HPA를 첨가 하여 SPEEK/HPA composite막을 제조하였고 면적저항, 이온 교환용량 및 함수율 등 전기화학적 물성치를 측정하였으며, FT-IR을 분석 결과 양이온교환막의 관능기를 확인하였고, ASTM D 882 규격의 의거하여 연신율과 인장강도를 측정하여 고체고분자막의 기계적 특성을 측정하였다. 제조된 고체고분자막을 통하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

- 1) PEEK에 20 g 황산을 이용하여 SPEEK를 제조하였을 때 가장 좋은 전기화학적특성을 나타내었다. 상기 제조한 SPEEK에 HPA 첨가량이 증가할수록 고온에서 전기화학적 특성인 면적저항, 이온전도도 및 이온교환용량등의 특성이 좋아 졌으며, HPA 0.5 g을 첨가하였을 때 면적저항 $0.286 \Omega\text{cm}^2$, 이온전도도 $5.94 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 의 가장 좋은 결과를 보였다.
- 2) HPA가 0.5 g 첨가한 SPEEK/HPA의 고체고

분자 막은 이온교환 용량과 함수율이 각각 1.94 meq/g dry memb.와 32 %이었고, 인장강도가 $2.192 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 로서 약 4.8 MPa의 압력까지 유지 할 수 있으며 657 % 우수한 연신율을 지니고 있어서 새로운 고분자 전해질 막으로의 응용 가능성을 확인할 수 있었다.

후 기

이 논문은 2004년도 고효율 수소에너지 제조·저장·이용기술개발사업단의 연구비지원에 의해 연구되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- 1) NEDO-WE-NET, 平成 7年度 成果報告書, 1995.
- 2) J. Cruickshank and K. Scott : "The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell", J. power Sources, Vol. 70, 1998, P. 40.
- 3) J. M. Bae and I. Honma : "Properties of selected sulfonated polymers as proton-conducting electrolytes for polymer electrolyte fuel cells", Solid state Ionics, Vol. 147, 2002, P. 189.
- 4) H. B. Park and Y. M. Lee : "Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell", J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 13, No.1, 2002.
- 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. memb. Sci, Vol. 229, 2004, pp. 95-106.
- 6) C. Manea and M. Mulder : "Characterization of polymer blends of polyether ether sulfone/sulfonated polysulfone and polyethersulfone/ sulfonated polyether

etherketone for direct methanol fuel cell applications", J. memb. Sci, Vol 206, 2002 pp. 443-453.

- 7) J. Kerres , A. Ullrich, F. Meier and T. Haring, "Synthesis and characterization of novel acid-base polymer blends for application in membrane fuel cells", Solid State Ionics, Vol 125, 1999, pp. 243-249.
- 8) K. D. Kreuer : "On the development of proton conducting materials for technical applications", Solid State Ionics, Vol. 97, No. 1, 1997.
9. W. Cui, J. Kerres and G. Eigenberger : "Development and characterization of ion exchange polymer blend membranes", Sep. Pur. Tech., Vol. 14, 1998, P.145.
- 10) H. S. Cheon, M. Oh and S. U. Hong : "Preparation and Their Characterization of Blend Polymer Electrolyte Membranes of Polysulfone and Sulfonated Poly(ether ether ketone)", Memb. J., Vol. 13, No.1, 2003.
- 11) A. E. Rodrigues : "Ion exchange Science and Technology", Dordrecht, Martinus Nijhoff Pub., 1986.
- 12) D. S. Flett : "Ion Exchange Membranes", Ellis Horwood, London, 1983.
- 13) O. Savadogo : "Emerging membranes for electrochemical systems Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell(PEFC) applications", J. Power Sources, Vol. 127, 2004, P 135~161.
- 14) S. D. Mikhailenko, S. M. J. Zaidi and S. Kaliaguine : "Sulfonated polyether ether ketone based composite polymer electrolyte membranes", Catalysis Today, Vol. 67, 2001, pp. 225-236.
- 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. Memb. Sci., Vol. 212, 2003, pp. 263-282.

- 16) 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, 2000, pp.17-34.

- 17) S. I. Jung, C. H. Ryo, A. S. Kang and H. S. Lee : "Manufacture and Current/Voltage Characteristics of Bipolar Membrane with Polysulfone", J. Korea. Ind. Eng. Chem. Vol. 14, No.1, 2003, pp. 95-102.