

## Cs<sup>+</sup> 치환에 따른 수전해용 공유가교 SPEEK/HPA 복합막의 안정화

지봉철\*, 하성인\*\*, 송민아\*\*, 정장훈\*\*<sup>†</sup>, 문상봉\*\*\*, 강안수\*

\*명지대학교 화학공학과, \*\*명지대학교 화학과, \*\*\*㈜엘켐텍

## Stabilization of Covalently Cross-Linked SPEEK/Cs-Substituted HPA Composite Membranes for Water Electrolysis

BONGCHUL JEE\*, SUNGIN HA\*\*, MINAH SONG\*\*, JANGHOON CHUNG\*\*<sup>†</sup>,  
SANGBONG MOON\*\*\*, ANSOO KANG\*

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

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

\*\*\*Elchem Tech Co., Ltd., New T Castle 1001, Gasan-dong 429-1,  
Geumchun-gu, Seoul 153-803, Korea

### ABSTRACT

To improve the mechanical properties, such as durabilities and antioxidative characteristics, the covalently cross-linked (CL-) SPEEK (sulfonated polyether ether ketone)/Cs-substituted HPA (heteropoly acid) organic-inorganic composite membranes (CL-SPEEK/Cs-HPAs), have been intensively investigated. The composite membrane were prepared by blending cesium-substituted HPAs (Cs-HPAs), including tungstophosphoric acid (TPA), molybdophosphoric acid (MoPA), and tungstosilicic acid (TSiA) with cross-linking agent content of 0.01 mL. And composite electrolytes composed of Cs-HPAs, prepared by immersion (imm.) and titration (titr.) methods to increase the stability of HPAs in water, were applied to polymer electrolyte membrane electrolysis (PEME). As a result, the proton conductivity of Cs-substituted composite membranes increased rapidly over 60°C but mechanical properties, such as tensile strength, decreased in accordance with added Cs content. The bleeding-out of Cs-TPA membranes by titration method (50 vol.% Cs) decreased steadily to 2.15%. In the oxidative stability test by Fenton solution, the durability of membranes with Cs-HPA significantly increased. In case of CL-SPEEK/ Cs-TPA membrane, duration time increased more than 1200 hours. It is expected that even though CL-SPEEK/Cs-MoPA membrane shows the high proton conductivity, electrocatalytic activity and cell voltage of 1.80 V for water electrolysis, the CL-SPEEK/Cs-TPA (imm.) is more suitable as an alternative membrane in real system with the satisfactory proton conductivity, mechanical properties, anti-oxidative stability and cell voltage of 1.89 V.

**KEY WORDS :** SPEEK(슬픈화 폴리에테르에테르케톤), PEME(고분자 전해질막 수전해), Covalently cross-linking(공유가교결합), Cs-HPA(Cs이 치환된 헤테로폴리산), Oxidative stability(산화내구성), Bleeding out of HPA(헤테로폴리산 침출), Mechanical properties(기계적 특성)

<sup>†</sup>Corresponding author : askang@mju.ac.kr

[ 접수일 : 2011.1.18 수정일 : 2011.2.11 게재확정일 : 2011.2.18 ]

## 1. 서 론

순수한 물로부터 전기분해에 의해 수소를 제조하는 고분자 전해질 막을 이용한 수전해(polymer electrolyte membrane electrolysis, PEME)는 고순도의 수소를 제조할 수 있으며, 소형화, 경제성 및 안정성이 높은 친환경 시스템으로서 전해질의 개발은 필수적이다<sup>1)</sup>. 그러나 현재 PEME에서 상용화되어 있는 Nafion 등의 과불소계 고체 고분자 전해질 막들은 가격이 고가이다. 그리고 80°C 이상의 고온에서 이온전도도의 감소와 기계적인 강도의 열화 등 막성능이 현저하게 저하되는 단점이 있으므로 이를 보완할 수 있는 탄화수소계 유-무기 복합막의 연구가 필요하다<sup>2)</sup>.

이온전도도 등 전기화학적 및 촉매특성을 향상시키기 위하여 고분자 matrix 내에 heteropoly acid(HPA)를 도입한 많은 연구가 진행되어 왔다<sup>3,4)</sup>. Keggin 구조의 HPA는 높은 brönsted 산성도와 이온전도도를 나타내지만, 물에 쉽게 녹는 단점이 있다. 이를 방지하기 위해 HPA의 양이온을 거대 분자로 치환시켜 주거나 담체를 이용하여 불용성 물질로 만들어 사용하게 된다. Ramani 등<sup>5)</sup>은 Nafion/TPA 막의 TPA를 Cs으로 치환하여 막을 안정화 시키는 연구를 보고하였다. Oh 등<sup>6,7)</sup>은 CsHSO<sub>4</sub>를 이용하여 Cs이 치환된 TPA를 제조하여 이온전도도 및 열적 특성이 향상되고 화학적으로 안정한 전해질 막을 연구하였다. 또한, Dogan 등<sup>8)</sup>도 Oh 등과 같은 조건에서 SPEEK 막에 TPA와 Cs(OH)<sub>2</sub>를 이용하여 60% 술폰화한 SPEEK막에 Cs염을 첨가한 경우 이온전도도 및 안정도가 향상하였다고 보고하였다.

본 연구에서는 Nafion막의 단점을 보완하기 위하여 내열성, 기계적 강도, 내흡습성 및 전기화학적 특성 등이 우수한 비불소계 고분자인 polyether ether ketone(PEEK) 엔지니어링 플라스틱 고분자를 모체로 술폰화(SPEEK)하였다. 이 고분자에 tungsto-phosphoric acid(TPA), molybdo-phosphoric acid(MoPA), tungstosilicic acid(TSiA) 등의 HPA의 양이온을 Cs으로 치환한 Cs-HPA를 혼합한 다음 공유가교(CL-)시켜 CL-SPEEK/Cs-HPA 유-무기 복합막을 제조하여 막 물성치 측정 및 수전해에 응용하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 고분자 전해질 막의 제조

#### 2.1.1 SPEEK-SO<sub>2</sub>Cl 및 부분 환원된 SPEEK-SO<sub>2</sub>Cl-SO<sub>2</sub>Li의 제조

PEEK의 술폰화 반응은 Jang 등<sup>4)</sup>의 제조방법과 동일한 방법을 이용하였다. 12시간 동안 100°C에서 건조하여 수분을 완전히 제거하여 준 후, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>로 치환하기 위하여 4구 플라스크에 황산과 PEEK를 넣고 질소 분위기하에서 상온에서 120시간 동안 교반하여 반응시켰다<sup>4,9)</sup>. 제조된 고분자를 얼음물에 침전 후 여러 번 세척을 하고, 진공 건조하여 술폰화된 SPEEK를 제조하였다.

SO<sub>2</sub>Cl 200mL에 제조된 SPEEK 12g을 용해시킨 후, DMF(N,N-dimethylformamide, Junsei, 99.5%) 3mL를 첨가함과 동시에 60°C에서 3시간 동안 교반하였으며, 여분의 SO<sub>2</sub>Cl을 제거하기 위하여 85°C에서 45~50분 동안 90%까지 환류시켜 주었다. 환류가 끝난 고분자를 THF(tetrahydrofuran, Samchun pure Chem., 99%) 20mL에 희석시켜 주었으며, 희석된 용액을 iso-propanol에 침전시킨 후, 생성된 고분자를 여러 번 세척하였다. 이 고분자를 다시 20mL THF에 용해시킨 후, 다시 iso-propanol에 침전시키고 여러 번 세척해준 후 25°C에서 24시간 동안 진공건조기로 완전 건조하여 SPEEK-SO<sub>2</sub>Cl을 제조하였다.

부분환원시키기 위하여 제조된 SPEEK-SO<sub>2</sub>Cl 8g을 0.5~2.0M의 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>용액 200mL와 함께 4구 플라스크에 넣고 70°C에서 24시간 동안 교반하였다. 교반이 끝난 후 생성된 흰색 부유물을 분별깔때기를 이용하여 분리하였다.

부분환원된 고분자를 공유가교 결합을 위한 Li<sup>+</sup>으로 치환하기 위해서 5~10wt.%의 LiCl용액에 1시간 동안 교반하였다. 이 때 얻어진 고분자를 중류수에 여러 번 반복 세척하여 여분의 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 용액과 LiCl 용액을 완전 제거한 후, 40°C에서 24시간 동안 진공건조기에서 완전히 건조하여 부분환원된 PEEK-SO<sub>2</sub>Cl-SO<sub>2</sub>Li를 제조하였다. 부분적으로 SO<sub>3</sub>H기는 SO<sub>2</sub>Cl기로 다시 NaO-S=O기로 변화하며 자세한 반

응식 및 단량체의 구조는 황논문<sup>3)</sup>에 나타내었다.

### 2.1.2 공유가교 결합 CL-SPEEK/Cs-HPA 복합막의 제조(titration법)

$\text{Cs}^+$ 과  $\text{H}^+$ 의 노르말농도를 동일하게 한  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  용액과 HPA 용액을 준비하여 HPA 용액에  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  용액을 각 부피비율(10~50vol.%)로 25°C에서 1mL/min의 속도로 천천히 titration법(이하 titr.)으로 첨가하며 강하게 교반시켜 준다. 우유빛 용액이 된 혼합용액을 50°C에서 1시간 건조 후, 200°C에서 3시간 건조하여 Cs-HPA를 제조한 다음 ball-mill로 분쇄하여 첨가하였다<sup>10)</sup>.

제조된 PEEK- $\text{SO}_2\text{Cl}$ - $\text{SO}_2\text{Li}$  4g을 TPA( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 99.99% pure, Fluka)의 경우 NMP 또는 MoPA

( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 99.99% pure, Aldrich)와 TSiA ( $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 99.99%, Aldrich)의 경우 DMAc 10wt% 용액으로 완전히 용해 후 Cs-HPA 즉, Cs-TPA와 Cs-TSiA를 HPA 기준 30wt%, Cs-MoPA를 40wt.% 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 24시간 건조하여 170 $\mu\text{m}$  두께의 공유가교 결합 막을 제조하였다. 제조된 막은 중류수 및 황산용액에 담구어 설피기를 술품산기로 치환하여 주었다.

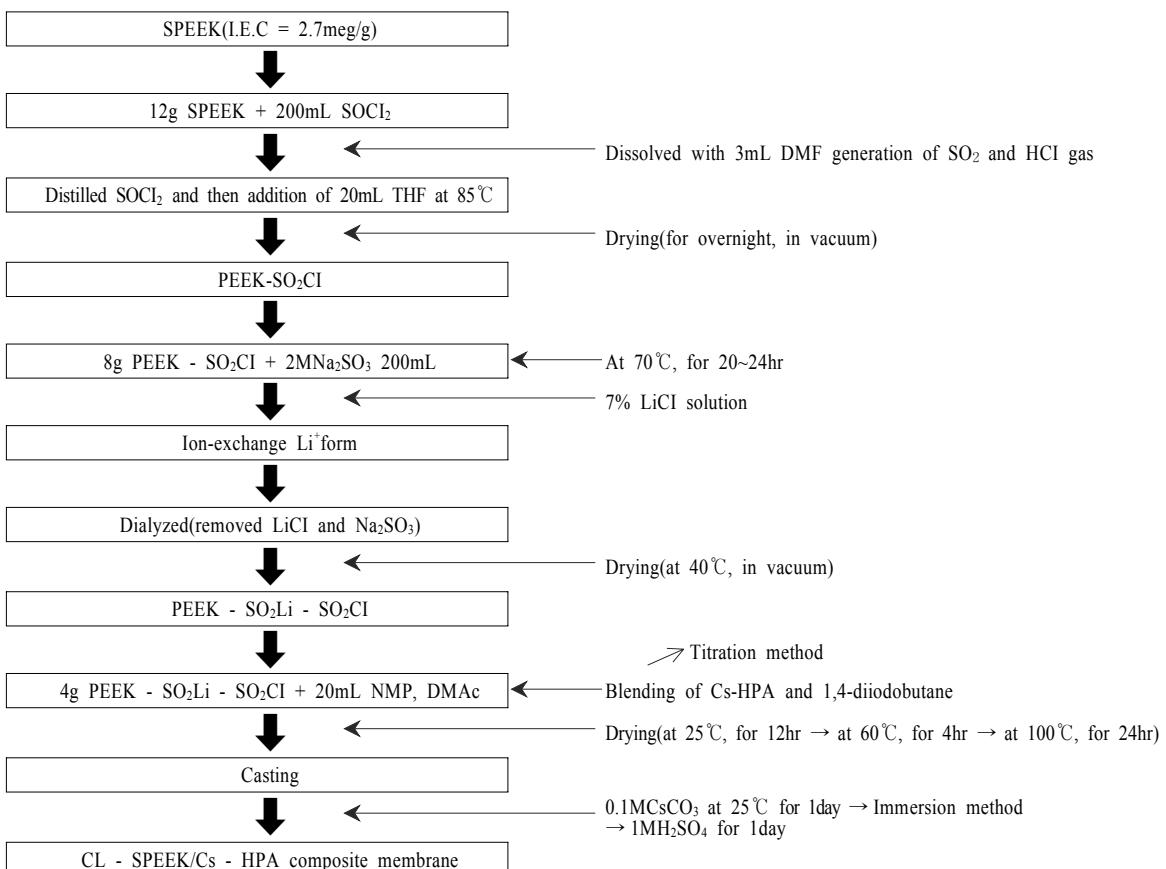


Fig. 1 Preparation procedure of polymer electrolyte membrane of CL-SPEEK/Cs-HPA membranes.

### 2.1.3 공유가교 결합 CL-SPEEK/Cs-HPA 복합막의 제조(immersion법)

2.1.2 항에서 Cs를 치환하지 않고 제조된 막을 0.1 M의 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 200mL 용액에 25°C에서 24시간 교반하면서 immersion시켜 HPA의 H<sup>+</sup>를 Cs<sup>+</sup>로 치환한다. 그리고 70°C에서 24시간 건조하고<sup>11)</sup> 건조된 막을 중류수 및 황산용액에 담구어 설핀기를 술忿산기로 치환하여 주었다. 이 때 반응 제조공정을 각각 Fig. 1에 나타내었다.

## 2.2 CL-SPEEK/Cs-HPA 복합막의 특성 측정

각 단계별로 도입된 작용기의 존재를 확인하기 위하여 적외선 분광 분석기(BOMEM, MB104)를 사용하여 분석하였다. 막의 열적 안정성을 확인하기 위하여 열질량 분석기(TS 2950, TA Instruments)를 이용하였다. 건조 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 이온전도도<sup>12)</sup>를 측정하였다. 막의 이온교환용량은 산-염기 적정 법으로 측정하였다. 함수율은 습윤 상태의 막과 건조 후 막의 무게를 측정하여 함수율을 계산하였다<sup>13)</sup>. 그리고 산화내구성은 Fenton 용액(2ppm FeSO<sub>4</sub> + 3wt.% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)을 이용하여 60°C에서 최종 분해시간을 측정하였다<sup>14)</sup>. 고분자 전해질 막에 첨가된 HPA의 침출현상을 확인하기 위해 5×5cm의 고분자 전해질 막을 중류수 200mL에 55°C에서 24시간 동안 침적시킨다. 그 후 용액을 UV-VIS 분광기를 사용하여 흡광도를 측정한 다음, Lambert-Beer's 식을 이용하여 침출된 HPA의 농도를 구하였다<sup>15)</sup>.

## 2.3 막-전극 접합체(MEA)의 제조 및 수전해셀 성능

막전극 접합체는 수전해에 적합한 비평형함침-환원법(impregnation-reduction method)을 이용하여 백금과 Ru 촉매를 함침시켰다<sup>4,16)</sup>. 백금 시약은 백금 양이온 화합물인 tetraammineplatinum(II) chloride

hydrate{Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, 98.0% pure, Aldrich}를 사용하였다. Ru 시약은 ruthenium chloride hydrate (RuCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, 99.98% pure, Aldrich)를 사용하였다. 환원제로는 sodium borohydride(NaBH<sub>4</sub>, 98.0% pure, Aldrich)를 사용하였다. 전처리를 통해 불순물을 제거한 막을 5mmol/L의 Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> 수용액에 1시간 담근 후 백금시약을 제거하고, pH 13으로 조정된 환원제 NaBH<sub>4</sub>를 사용하여 0.8mol/L의 농도로 90분 동안 환원하였다<sup>17)</sup>. 환원이 끝난 막은 황산에 침적시켜 H<sup>+</sup>형으로 변환 후 건조한 다음 질량을 측정하여 담지량을 조사하였다. 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)은 potentio-galvanostat(EG&G, 273A, USA)를 이용하여 Pt의 전기화학적 활성표면적(electrochemical surface area, ESA)을 측정하였고, 제조된 전극은 수전해 셀에 적용하여 물 전기분해시의 조전압과 전류밀도를 측정하였다<sup>4)</sup>.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 CL-SPEEK/Cs-HPA 복합막의 물리화학적 특성

Fig. 2는 CL-SPEEK/Cs-HPA 복합막의 Cs 치환방법 변화에 따른 FT-IR 결과 그래프이다. 전해질 막의 -SO<sub>3</sub>H와 HPA의 상호작용으로 각각의 고유한 파수(wave number)가 조금씩 이동되며 고분자 전해질 막에 HPA 도입 여부를 확인할 수 있었다<sup>18)</sup>. CL-SPEEK/TPA는 Keggin 구조로서 W=Ot(terminal oxygen)는 980cm<sup>-1</sup>, W-Oc-W(corner-shared oxygen)는 897cm<sup>-1</sup>, W-Oe-W(edge-shared oxygen)는 810cm<sup>-1</sup>에 각각 신축진동을 확인할 수 있는데 MoPA와 TSiA에서도 각각의 고유파수에서 순수HPA에 비교하여 신축진동을 확인하였다<sup>3,18)</sup>. CL-SPEEK/Cs-HPA(imm.)은 각각의 고유 신축진동이 나타나지 않았다. Ramani 등<sup>4)</sup>은 CL-SPEEK/Cs-TPA(imm.)에서 W=Ot의 band가 없어지는 현상은 W=Ot의 분리 현상이 없어지고 이 band가 넓어지며, 대부분의 TPA peak는 고분자 matrix의 I.R과 중첩되어 간섭 받기 때문에 잘 나타나지 않는다고 보고하였다. Cs 치환방법에 따라 고유 파수가 대부분 감소하는 경

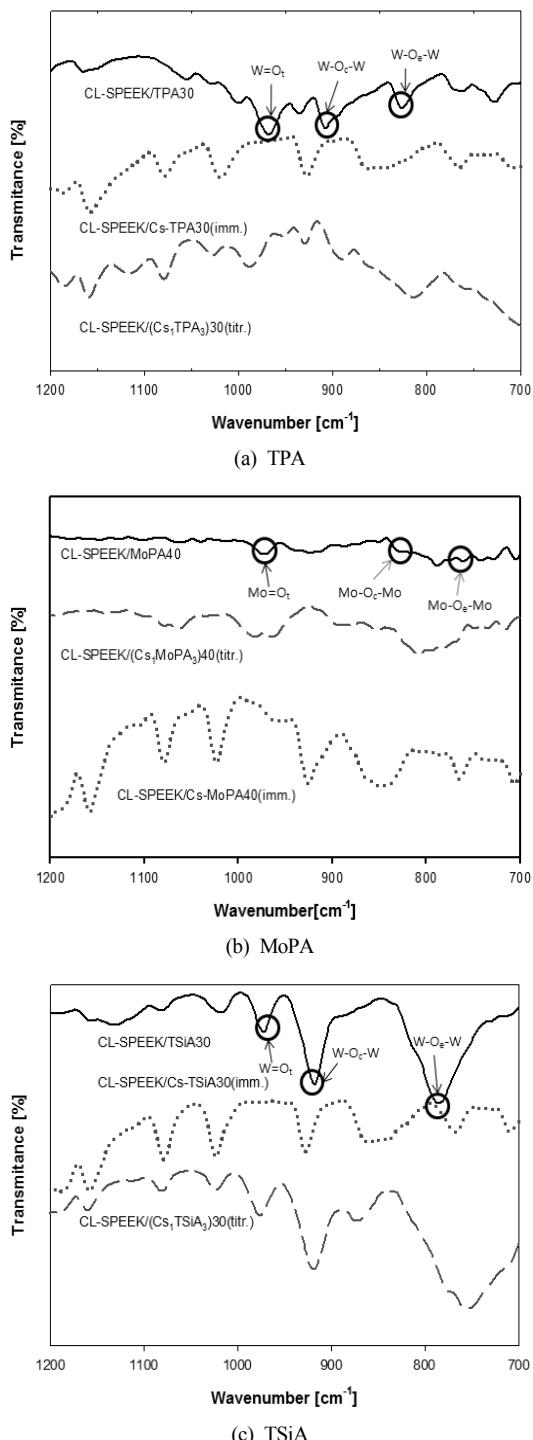


Fig. 2 FT-IR spectroscopy of CL-SPEEK/HPA, CL-SPEEK/Cs-HPA (imm.) and CL-SPEEK/Cs-HPA (titr.) membranes ; (a) TPA, (b) MoPa and (c) TSIA

Table 1 Infrared assignments of HPA, CL-SPEEK/HPA and CL-SPEEK/Cs-HPA composite membranes

Sample	SO <sub>3</sub> H	M=O <sub>t</sub>	M-O <sub>c</sub> -M	M-O <sub>e</sub> -M
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ·nH <sub>2</sub> O/TPA	-	966	883	763
H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ·nH <sub>2</sub> O/MoPA	-	960	878	760
H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ·nH <sub>2</sub> O/TSiA	-	975	910	738
CL-SPEEK/TPA30	1076	980	897	810
CL-SPEEK/Cs-TPA(imm.)	1076	-	898	-
CL-SPEEK/Cs-TPA(titr.)	1076	984	890	812
CL-SPEEK/MoPA40	1076	960	832	790
CL-SPEEK/Cs-MoPA(imm.)	1076	957	-	760
CL-SPEEK/Cs-MoPA(titr.)	1076	966	900	745
CL-SPEEK/TSiA30	1076	972	917	787
CL-SPEEK/Cs-TSiA(imm.)	1076	-	927	764
CL-SPEEK/Cs-TSiA(titr.)	1076	974	916	753

향을 나타내었다. 이 현상은 Cs<sup>+</sup> 또는 부분적으로 남아있는 H<sup>+</sup>이온과 고분자 자체의 술폰기 등과의 상호작용에 기인하는 것으로 생각한다<sup>8,19)</sup>. 이상의 FT-IR 결과를 Table 1에 나타내었다.

TGA 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었으며, 각 HPA 별로 50~200°C에서 막에 함유된 수분 및 결합수분의 증발로 인하여 질량 감소가 발생하였다. Cs이 치환되지 않은 CL-SPEEK와 CL-SPEEK/HPA 전해질 막은 200~400°C<sup>4,20)</sup>에서, Cs이 치환된 막은 200~500°C에서 두 단계의 질량 감소가 나타났다. 술폰산 그룹의 분해로 첫 번째 질량 감소가 발생하며, PEEK 고분자 backbone의 분해로 두 번째 질량 감소가 400°C 이상에서 발생하였다<sup>21)</sup>. Cs을 치환시킴으로써 고분자 backbone의 분해온도가 상승하였으며 Cs의 치환을 통해 TPA의 초기 합수율이 낮아지고 수분이 좀 더 강하게 속박되기 때문이다. TPA

## Cs<sup>+</sup> 치환에 따른 수전해용 공유가교 SPEEK/HPA 복합막의 안정화

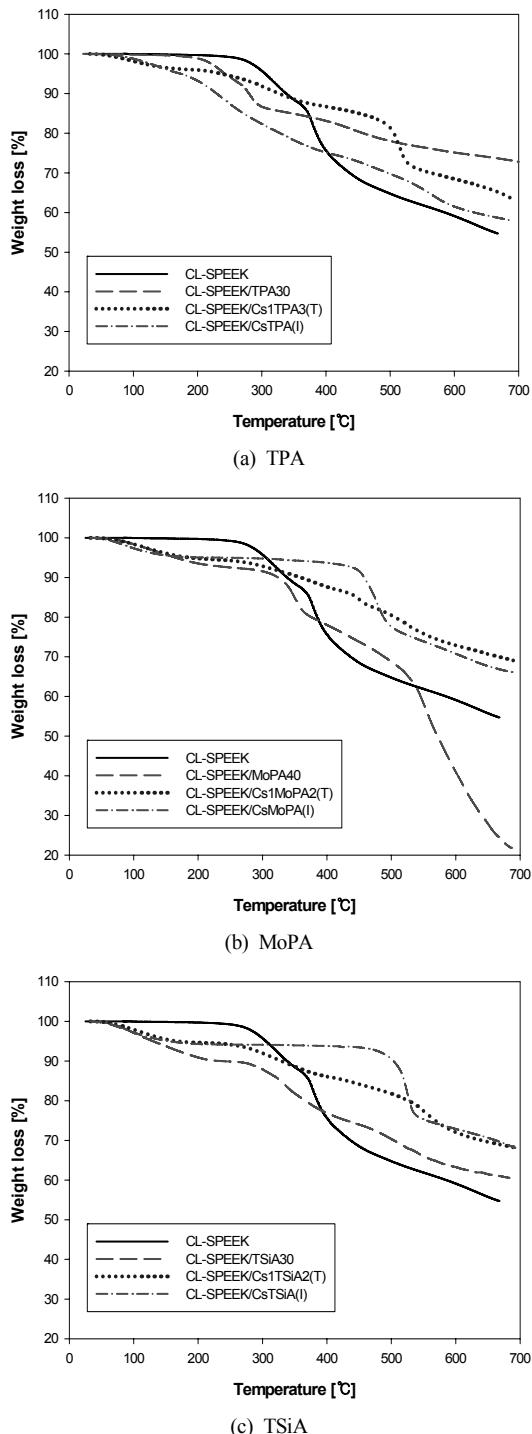


Fig. 3 TGA thermodiagram of CL-SPEEK, CL-SPEEK/HPA, CL-SPEEK/Cs-HPA (imm.) and CL-SPEEK/Cs-HPA (titr.) membranes ; (a) TPA, (b) MoPA and (c) TSiA.

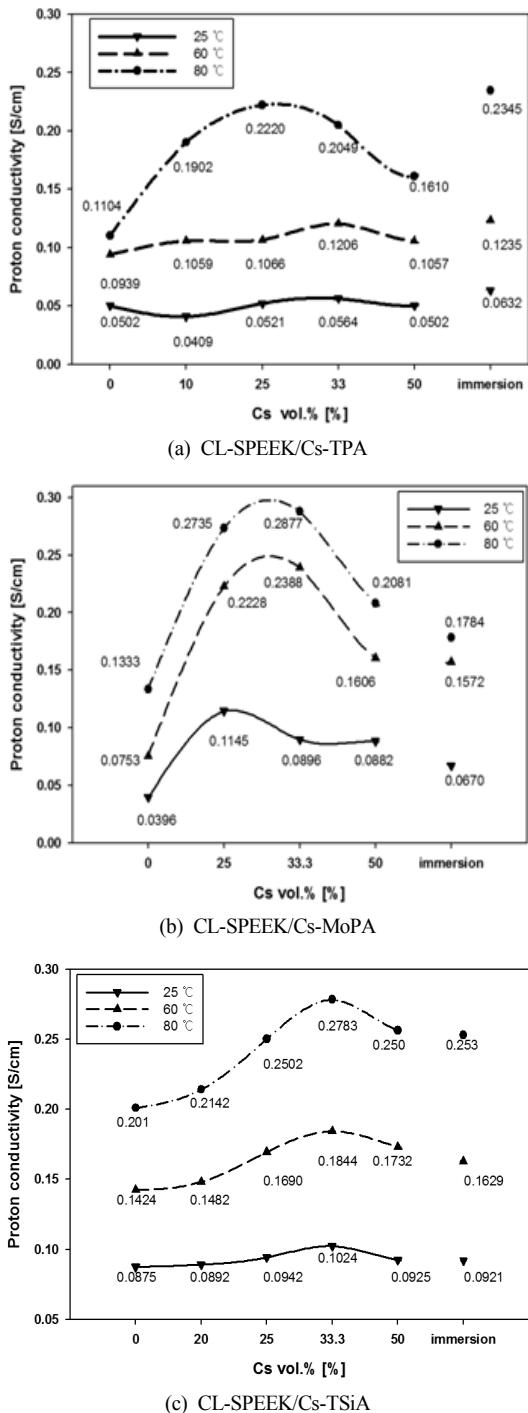


Fig. 4 Proton conductivity of (a) CL-SPEEK/Cs-TPA, (b) CL-SPEEK/Cs-MoPA and (c) CL-SPEEK/Cs-TSiA in accordance with Cs substitution vol.% by titration and immersion at various temperatures.

를 제외하면 immersion법이 titration법보다 열적 특성이 우수하였다.

### 3.2 CL-SPEEK/Cs-HPA 복합막의 전기화학적 및 기계적 특성

#### 3.2.1 이온전도도, 이온교환용량 및 함수율 특성

가교제 0.01mL와 HPA함량을 30 또는 40wt.%로 고정시키고<sup>22)</sup> Cs의 치환방법 및 치환량을 변화시켜 제조된 막들의 온도에 따른 이온전도도를 Fig. 4에 나타내었다.

Cs-TPA는 immersion법으로 제조된 막이 80°C에서  $2.35 \times 10^{-1}$  S/cm로 최대의 이온전도도를 나타내었고, titration법의 경우에는 Cs 치환량이 25vol.% ( $Cs_1TPA_3$  형태)까지 증가하였으나 그 이상에서는 이온전도도가 감소하였다. 또한 Cs이 치환된 막은 60°C 이상의 온도에서 이온전도도가 크게 증가하였다. 이 현상은  $CsHSO_4$ 를 ball mill로 분쇄한 후 혼합한 OH 등의 연구 결과와 완전히 일치하였다<sup>6)</sup>. OH 등<sup>6,7)</sup> 및 Dogan 등<sup>8)</sup>은 Cs-TPA와 SPEEK의  $-SO_3H$  사이에 수소결합이 형성되어 활성화 및 양성자화된 site의 증가가 이온전도도를 향상시켰다고 보고하였다.

MoPA와 TSiA는 titration법으로 Cs의 치환량이 33.3vol.%( $Cs_1HPA_2$  형태) 일 때 80°C에서 각각  $2.88 \times 10^{-1}$  및  $2.78 \times 10^{-1}$  S/cm로 가장 높은 이온전도도를 나타내었으며 Cs을 과량 치환하였을 경우 오히려 이온전도도가 감소하였다. 그리고 TPA와 마찬가지로 60°C 이상의 온도에서 이온전도도가 크게 증가하였으며 80°C에서 가장 높은 특성을 나타냈었다<sup>6)</sup>. 이는 HPA가 친수성 고분자 모체와 혼합되면서 수화된 HPA는 고분자 복합막의 기계적 특성을 손상시키지 않으면서 높은 양성자 전도도를 부여하기 때문에 고온에서도 이온전도도가 유지되는 결과를 나타내었다<sup>23)</sup>.

Fig. 5는 각 HPA별 이온교환용량과 함수율을 나타낸 그래프이다. 이는 이온전도도와 비교할 때 비슷한 경향으로 일치하였고<sup>4,18,20,23)</sup>, Cs의 치환량에 따라

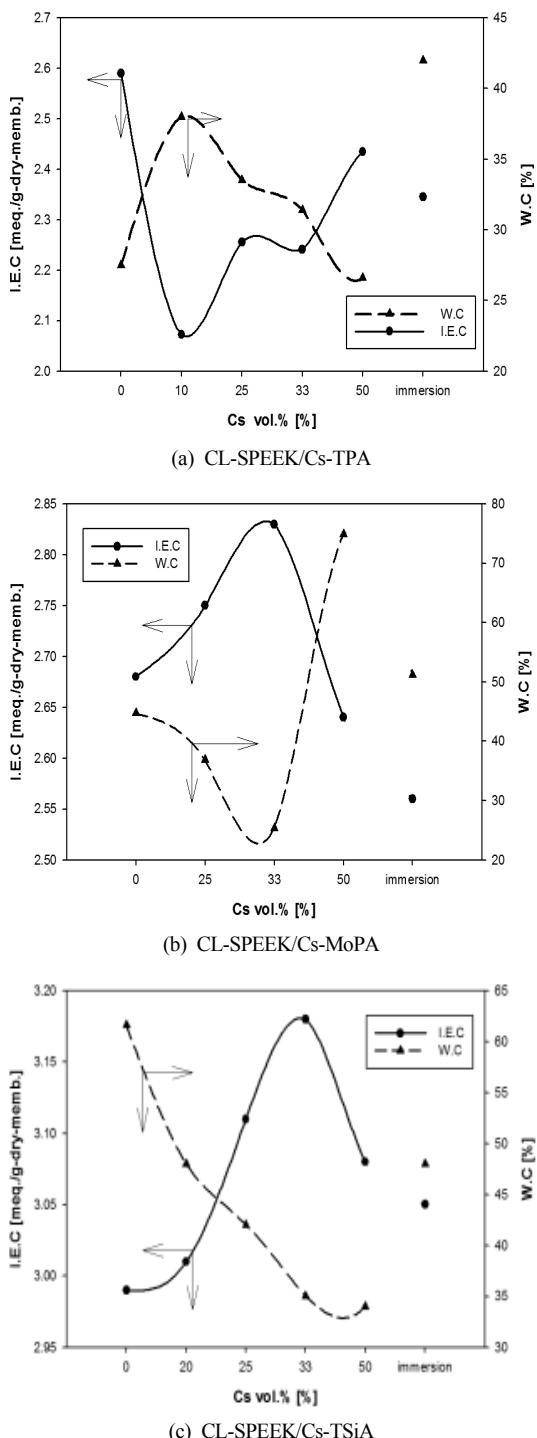


Fig. 5 Ion exchange capacity and water content of (a) CL-SPEEK/Cs-TPA, (b) CL-SPEEK/Cs-MoPA and (c) CL-SPEEK/Cs-TSiA in accordance with Cs substitution vol.% at 25°C.

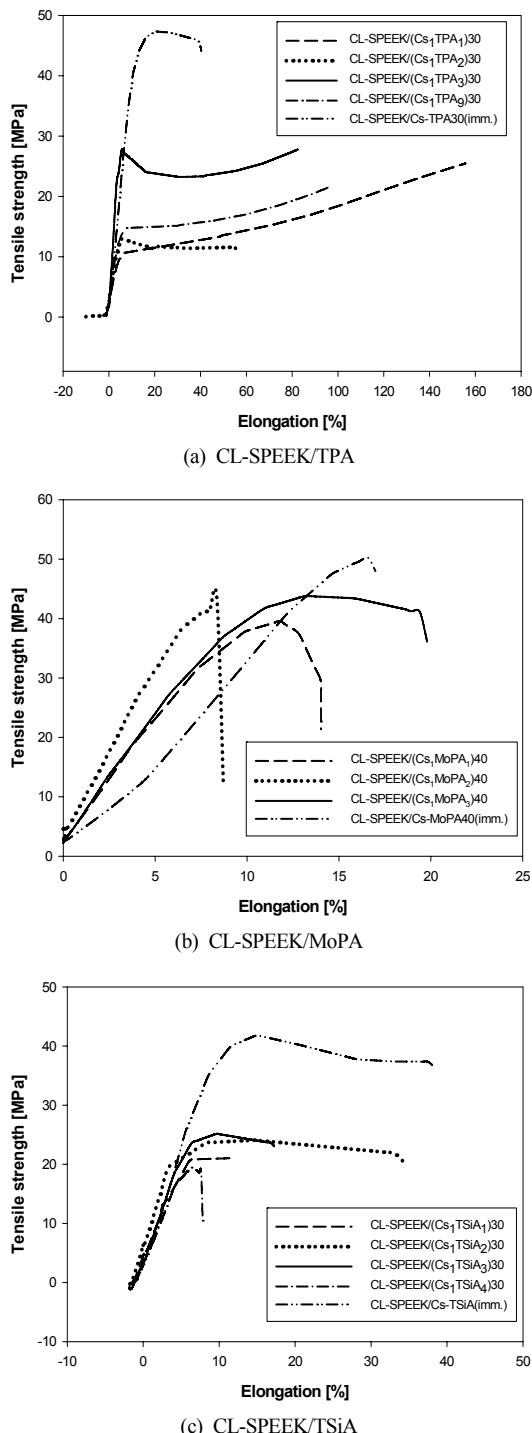


Fig. 6 Stress-strain curves of (a) CL-SPEEK/Cs-TPA, (b) CL-SPEEK/Cs-MoPA and (c) CL-SPEEK/Cs-TSiA in accordance with Cs substitution ratio in titration and immersion method.

Table 2 Bleeding out of HPA in accordance with various membranes

Property Sample	HPA in membrane [g]	Bleeding out of HPA [g]	Bleeding out of HPA [%]
CL-SPEEK/ TPA30	0.0688	0.0069	10.07
CL-SPEEK/ 10vol.% Cs-TPA	0.132	0.0197	14.92
CL-SPEEK/ 25vol.% Cs-TPA	0.134	0.0102	7.61
CL-SPEEK/ 33vol.% Cs-TPA	0.126	0.0087	6.90
CL-SPEEK/ 50vol.% Cs-TPA	0.130	0.0028	2.15
CL-SPEEK/ Cs-TPA(imm.)	0.112	0.0028	2.54
CL-SPEEK/ MoPA40	0.0488	0.0412	84.34
CL-SPEEK/ 25vol.% Cs-MoPA	0.0925	0.0130	14.03
CL-SPEEK/ 33vol.% Cs-MoPA	0.1017	0.0020	1.93
CL-SPEEK/ 50vol.% Cs-MoPA	0.1241	0.0407	32.83
CL-SPEEK/ Cs-MoPA(imm.)	0.1154	0.0005	0.44
CL-SPEEK/ TSiA30	0.0878	0.0825	93.99
CL-SPEEK/ 20vol.% Cs-TSiA	0.1312	0.0959	73.1
CL-SPEEK/ 25vol.% Cs-TSiA	0.1231	0.0628	51.05
CL-SPEEK/ 33vol.% Cs-TSiA	0.1187	0.0571	48.12
CL-SPEEK/ 50vol.% Cs-TSiA	0.0965	0.0206	21.31
CL-SPEEK/ Cs-TSiA(imm.)	0.1085	0.0055	5.11

최적 치환량이 존재하였으며 함수율은 Cs의 치환량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

### 3.2.1 인장강도 및 연신율 특성

Fig. 6은 각 HPA별 인장강도와 연신율을 나타낸 것으로 Cs이 치환된 막의 경우 Cs이 치환될수록 비표면적 및 세공의 용적이 커지기 때문에<sup>5,6)</sup> 황논문<sup>3)</sup>에서 보고되어진 CL-SPEEK/HPA 복합막에 비하여 인장강도와 연신율이 감소하였다. 이는 phosphatoantimonic acid를 polysulfone에 적용하여 인장강도와 연신율에 대

Table 3 Oxidative stability of CL-SPEEK/Cs-HPA in accordance with Cs substitution ratio by Fenton reagent (unit : h)

Cs vol.% \ HPA	TPA	MoPA	TSiA
0	163	47	48
10	1200 >	-	-
20	-	-	325
25	1200 >	282	356
33	1200 >	211	378
50	1200 >	115	400
Immersion	1200 >	574	315

하여 연구한 결과에서 확인 할 수 있었다<sup>23,24)</sup>.

Immersion법으로 Cs을 치환한 막이 titration법으로 Cs을 치환한 막보다 높은 인장강도를 나타내었다.

### 3.3 CL-SPEEK/Cs-HPA 복합막의 HPA 침출 및 산화내구성 특성

Table 2에 HPA별 침출율을 나타내었다. HPA가 Cs으로 치환됨에 따라 침출율이 낮아졌고 Cs이 치환된 막은 titration법으로 Cs을 치환한 막보다 비슷하거나 낮은 침출율을 나타내었다. 하지만 TSiA가 첨가된 막은 여전히 높은 침출율을 보였다. 이는 TSiA가 첨가된 막이 구조적 특성 및 고분자 전해질 막과의 상호작용으로 인하여 함수율이 다른 HPA에 비교하여 높았기 때문에 막의 팽윤현상이 커져서<sup>24)</sup> TSiA입자를 막 내에 잘 봉쇄시키지 못한 것이다.

Table 3에 HPA별 산화내구성을 나타내었다. Cs을 치환시킬 경우 Fenton 시약에 의한 막의 분해시간이 증가하였으며, 특히 Cs-TPA를 첨가한 막은 1200시간 이상의 내구성을 나타내었다. 이는 Cs을 치환함으로써 HPA의 용해도 저하 및 HPA의 침출량이 감소함으로써 고분자 전해질 막의 팽윤에 의한 가수분해가 저하되었기 때문이다. 그러나 MoPA와 TSiA가 첨가된 고분자 전해질 막은 함수율 자체가 높기 때문에 TPA가 첨가된 막에 비교하여 Cs의 치환 효과가 작았다. 이 결과는 Zhang 등<sup>25)</sup>이 보고한 SPEEK 전해질 막보다 우수한 특성을 나타내었다.

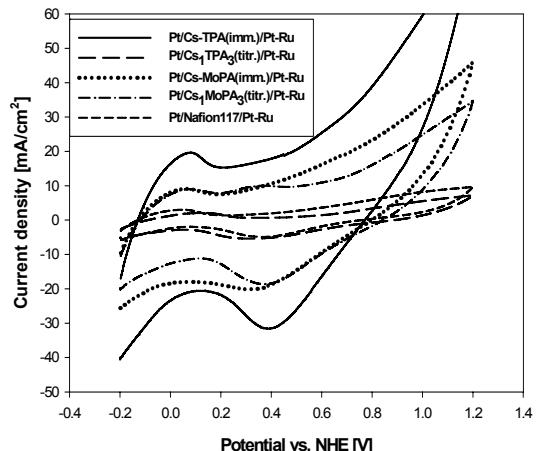


Fig. 7 Cyclic voltammograms of Pt/PEM/Pt-Ru electrodes prepared by non-equilibrium I-R method in accordance with various membranes ; geometrical area : 1.0 cm<sup>2</sup>, scan rate : 20 mV/s.

### 3.4 Pt/PEM/Pt-Ru MEA의 전기화학적 특성

Fig. 7은 Pt/PEM/Pt-Ru MEA의 CV를 나타낸 것이다.

MEA 특성은 CL-SPEEK/Cs-HPA 막이 Nafion 117 막보다 우수하였으며 특히 titration법으로 25vol.%의 Cs이 치환된 Cs-MoPA를 사용한 막이 37.87m<sup>2</sup>/g으로 가장 우수하였다.

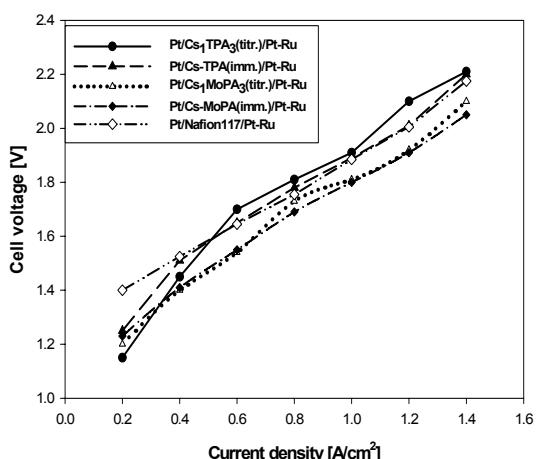


Fig. 8 Cell voltage-current density relation of Pt/PEM/Pt-Ru MEA in accordance with various membranes.

Table 4 Electrochemical property of Pt/PEM/Pt and Pt/PEM/Pt-Ru electrodes prepared by non-equilibrium I-R method

PEM	E.S.A [m <sup>2</sup> /g]	Cell voltage [V, at 1 A/cm <sup>2</sup> ]	Voltage efficiency [%]
Nafion 117	12.3	1.89	78.3
CL-SPEEK/ 25vol.% Cs-TPA	15.06	1.91	77.5
CL-SPEEK/ Cs-TPA(imm.)	18.59	1.89	78.3
CL-SPEEK/ 25vol.% Cs-MoPA	37.87	1.81	81.7
CL-SPEEK/ Cs-MoPA(imm.)	26.75	1.80	82.2

Fig. 8은 Fig. 7과 같은 조건에서 전류-전압 곡선을 나타낸 것이다. 전류밀도 1A/cm<sup>2</sup>에서 물의 전기분해 전압은 immersion법으로 치환시킨 Cs-MoPA 막이 1.80V로 가장 우수하였다. Table 4에 다른 MEA의 ESA 및 조전압 결과를 나타내었다.

#### 4. 결 론

공유가교 시킨 SPEEK에 Cs이 치환된 TPA, MoPA 및 TSiA 등의 HPA를 첨가한 막의 특성을 측정한 결과, Cs의 치환으로 인하여 60°C 이상의 온도에서 이온전도도가 크게 상승하였으며 HPA 침출율이 titration법으로 Cs이 치환된 TPA의 경우 2.15%까지 낮아지고 산화내구성이 크게 향상되었다. 인장강도와 연신율 등 기계적 특성은 약화되었으나 immersion법으로 제조된 막은 50MPa 정도의 인장강도를 나타내어 수전해에서 충분한 특성을 나타내었다.

제조된 막들을 수전해에 적용한 결과, CL-SPEEK/Cs-MoPA(imm.)막이 전류밀도 1A/cm<sup>2</sup>에서 조전압 1.80V로 가장 우수하였으나 HPA 침출, 인장강도 및 산화내구성 등 막의 안정성을 종합하여 볼 때 CL-SPEEK/Cs-TPA(imm.)막이 Nafion 117과 비슷한 전류밀도 1A/cm<sup>2</sup>에서 조전압 1.89V와 전압효율 78.3%로 MoPA를 사용한 막에 비해 낮은 전기화학적 특성을 나타내었으나 막의 안정성 측면을 고려하여 보았을 때, CL-SPEEK/Cs-TPA(imm.)막

이 수전해 셀에 가장 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

- P. Millet, F. Andolfatto and R. Durand, “Design and performance of a solid polymer electrolyte water electrolyzer”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 21, No. 2, 1996, pp. 87-93.
- 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.
- 황용구, “수전해용 SPEEK 전해질막의 제조 시 HPA 첨가제의 영향”, 박사학위논문. 명지대학교 대학원, 용인, 2008, pp. 48-50.
- I. Y. Jang, O. H. Kweon, K. E. Kim, G. J. Hwang, S. B. Moon, 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.
- V. Ramani, H. R. Kunz and J. M. Fenton, “Stabilized heteropolyacid/Nafion composite membranes for elevated temperature/low relative humidity PEFC operation”, Electrochim. Acta, Vol. 50, No. 5, 2005, pp. 1181-1187.
- 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, No. 18, 2010, pp. 5822-5828.
- 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.
- 8) 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, No. 15, 2010, pp. 7784-7795.
- 9) 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. Membr. Sci., Vol. 229, 2004, pp. 95-106.
- 10) Y. Zhang, H. Zhang, C. Bi and X. Zhu, "An inorganic/organic self-humidifying composite membranes for proton exchange membrane fuel cell application", Electrochim. Acta, Vol. 53, No. 12, 2008, pp. 4096-4103.
- 11) 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.
- 12) 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.
- 13) F. G. Helfferich, "Ion Exchange", McGraw-Hill Book Co., New York, 1962.
- 14) 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.
- 15) M. L. Ponce, "Organic-Inorganic hybrid membranes with heteropolyacids for DMFC applications", Ph. D. Dissertation, University of Hamburg, Hamburg, 2004.
- 16) N. Fujiwara, K. Yasuda, T. Ioroi, Z. Siroma and Y. Miyazaki, "Preparation of platinum-ruthenium onto solid polymer electrolyte membrane and the application to a DMFC anode", Electrochim. Acta, Vol. 47, 2002, pp. 4079-4084.
- 17) 장두영, 장인영, 권오환, 김경언, 황갑진, 강안수, "합침-환원법으로 제조된 수전해용 Pt-SPE 전극촉매의 특성", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 17, No. 4, 2006, pp. 440-447.
- 18) 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.
- 19) G. D. Yadav and N. S. Asthana, "Selective decomposition of cumene hydroperoxide into phenol and acetone by a novel cesium substituted heteropolyacid on clay", Appl. Catalysis A: General, Vol. 244, No. 2, 2003, pp. 341-357.
- 20) I. Y. Jang, O. H. Kweon, K. E. Kim, G. J. Hwang, S. B. Moon, A. S. Kang, "Application of polysulfone (PSf)-and polyether ether ketone (PEEK)-tungstophosphoric acid (TPA) composite membranes for water electrolysis", J. Membr. Sci., Vol. 322, No. 1, 2008, pp. 154-161.
- 21) 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. Membr. Sci., Vol. 173, No. 1, 2000, pp. 17-34.
- 22) K. M. Lee, J. Y. Woo, B. C. Jee, Y. K. Hwang, C. H. Yun, J. H. Chung, S. B. Moon and A. S. Kang, "Effect of Cross-Linking Agent and Heteropolyacid (HPA) Contents on Physicochemical Properties of Poly(ether ether ketone) Composite Membranes", J. Membr. Sci., Vol. 322, No. 1, 2008, pp. 154-161.

- mical Characteristics of Covalently Cross-Linked Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone)/HPAs Composite Membranes for Water Electrolysis”, J. Ind. Eng. Chem., in press.
- 23) 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, No. 2, 2009, pp. 87-98.
- 24) 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 phosphatoanimonic acid”, J. Membr. Sci., Vol. 185, 2001, pp. 59-71.
- 25) L. Li, J. Zhang and Y. Wang, “Sulfonated Poly (ether ether ketone) Membranes for Direct Methanol Fuel Cell”, J. Membr. Sci., Vol. 226, 2003, pp. 159-167.