

Cs 치환에 따른 수전해용 공유가교 SPEEK/Cs_(n)-MoPA/Ceria 1%(n = 1~3) 복합막의 특성 연구

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

Research of Characterization of Covalently Cross-linked SPEEK/Cs-Substituted MoPA/Ceria 1wt% Composite Membrane for Water Electrolysis

PARK DAEYOUNG¹, HWANG SUNGHA¹, OH SEUNGHEE¹, YOON DAEJIN¹,
KANG ANSOO², MOON SANGBONG³, CHUNG JANGHOON^{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 >> Ceria (CeO₂) was used to scavenge free radicals which attack the membrane in the polymer electrolyte membrane water electrolysis (PEMWE) circumstance and to increase the duration of the membrane. In order to improve the electrochemical, mechanical and electrocatalytic characteristics, engineering plastic of the sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) as polymer matrix was prepared in the sulfonation reaction of polyether ether ketone (PEEK) and the organic-inorganic blended composite membranes were prepared by sol-gel casting method with loading the highly dispersed ceria and cesium-substituted phosphomolybdic acid(Cs-MoPA) with cross-linking agent contents of 0.01mL. In conclusion, CL-SPEEK/Cs_(2.5)-MoPA/ceria(1%) membrane showed the optimum results such as 0.1095S/cm of proton conductivity at 80°C, 2.906meq/g-dry-membrane of ion exchange capacity and mechanical characteristics, and 49.73MPa of tensile strength which were better than Nafion 117 membrane.

Key words : Ceria (Cerium(IV) oxide, 세리아), Cs-MoPA(Cs-substituted MoPA), Oxidative durability(산화내구성), radical scavenger(라디칼 스캐빈저), SPEEK(술폰화 폴리에테르에테르케톤), PEMWE(고체 고분자 전해질막 수전해)

1. 서 론

수소생산은 현재 가장 연구가 활발히 진행되고 있

으며, 전기 에너지 생산에 있어 화석연료보다 더 뛰어난 효율을 나타낸다¹⁾. 다양한 수소 제조 기술 중에서 고체 고분자 전해질 막 수전해 기술은 고전류 밀도에서 운전이 가능 것 등 많은 장점이 있다²⁾. 물 전기분해 기술은 알칼리 수전해, 고체 고분자 전해질 막 수전해, 고온수증기 수전해가 있으며, 그 중 고분

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

[접수일 : 2013.11.22 수정일 : 2014.1.15 게재확정일 : 2014.2.28]

Copyright © 2014 KHNES

자 전해질 막 수전해(polymer electrolyte membrane water electrolysis, PEMWE) 기술은 알칼리 수전해에 비하여 간단한 구조에 따른 높은 전류밀도와 80% 이상의 뛰어난 효율면에서 유리하다. 하지만 장기간의 수전해 과정에서 발생하는 라디칼에 따른 전해질 막의 손상으로 인한 성능저하와 내구성 문제가 상용화를 위해 해결되어야 할 문제점이 되고 있다³⁾. 그렇기에 뛰어난 화학적 내구성을 가진 Dupont사의 Nafion과 같은 과불소계 막을 이용한 수전해 장치만이 상용화 되어 있다. 그러나 Nafion과 같은 과불소계 전해질 막은 80°C이상의 수소 이온전도도의 저하, 높은 가격과 불소 치환에 따른 오염의 단점이 존재한다^{4,6)}. 이러한 단점을 보완하기 위하여 polystyrene (PS), polyethersulfone(PES), polyetheretherketone (PEEK) 과 polybenzimidazole(PBI)과 같은 상대적으로 저렴한 열가소성 엔지니어링 플라스틱을 모체로 술폰화 반응을 통하여 수소 이온전도도를 부여한 탄화수소계 전해질 막에 대한 연구⁷⁾와 라디칼의 막에 대한 첨가 반응으로부터 전해질 막을 보호하기 위하여 radical scavenger 역할을 할 수 있는 MnO₂, SiO₂와 CeO₂ (Ceria)를 첨가한 전해질 막에 대한 연구가 진행되고 있다⁸⁻¹⁰⁾.

Ceria nanoparticle은 생체 내에서 뛰어난 radical scavenger 역할을 나타내며, 산성 조건 하에서 쉽게 재생성 된다¹¹⁾. Ceria는 다공성 물질로 Ce는 다양한 산화상태를 가질 수 있으며, Ce³⁺와 Ce⁴⁺로의 상호 redox 반응이 쉽게 일어나며, 이 특성에 의하여 radical scavenger로서의 기능을 하게 된다¹²⁾.

그러나 Ceria는 낮은 수소 이온전도도를 가지기 때문에 수소 이온전도도를 보완하기 위하여 높은 수소 이온전도도를 가지는 물질의 첨가가 필요하다. 그에 따라 Zhao 등은 Ceria에 Cs_xH_{3-x}PMo₁₂O₄₀를 로딩시킨 Ceria를 Nafion에 첨가하여 전도도의 손실 없이 내구성이 향상된 연구 결과를 발표하였다¹³⁾.

Heteropolyacid(HPA)는 Keggin 구조를 가지는 강한 산성도와 수소 이온전도도를 나타내는 물질이지만, 물에 대한 용해도가 큰 단점이 존재한다. 이에 따

라서 HPA를 막 내에서 안정화 시키기 위하여 HPA의 H⁺를 Cs⁺로 치환시키는 연구가 진행되었다¹⁴⁾.

본 연구에서는 앞서 언급한 Nafion의 단점을 보완하기 PEEK를 모체로 술폰화(SPEEK)하였고 술폰화에 따른 물리적 특성 감소의 단점을 보충하기 위하여 제조된 고분자를 공유가교(cross-linking, CL-) 시켰다. 또한 막의 산화내구성을 증가시키기 위하여 Ceria를 첨가하였으며 또한 Ceria의 낮은 이온전도도를 보완하기 위하여 Cs_xH_{3-x}PMo₁₂O₄₀를 함침시킨 Ceria 입자를 제조하여 Cs이 치환된 MoPA(Cs substituted phosphomolybdic acid, Cs-MoPA와 함께 CL-SPEEK/Cs_(n)-MoPA/Ceria 유-무기 복합막을 제조하고 그 특성을 확인하였다.

2. 실 험

2.1 Cs_xH_{3-x}PMo₁₂O₄₀/CeO₂의 합성

Cs_xH_{3-x}PMo₁₂O₄₀가 함침된 CeO₂를 제조하기 위하여 두 단계의 함침법(impregnation method)을 사용하였다.

0.005 M Cs₂CO₃(99.9%, Sigma Aldrich) 용액 7.5 mL를 CeO₂(<25nm, Sigma Aldrich) 0.2g에 1mL/min의 속도로 떨어뜨려 함침시켰다. 30min동안 교반 후에 24h 동안 110°C에서 건조하여 300°C에서 2h 동안 소성(calcination)시켰다. 0.008 M MoPA (H₃PMo₁₂O₄₀nH₂O, 99.99% pure, Fluka) 용액 4mL를 Cs₂CO₃를 함침시킨 CeO₂에 1mL/min의 속도로 함침시킨 후 30min 동안 교반하여 110°C에서 24h 동안 건조한다. 300°C에서 2h 동안 소성시켜 Cs_xH_{3-x}PMo₁₂O₄₀를 함침시킨 CeO₂를 제조하였다¹³⁾.

2.2 Cs_(n)-MoPA(n=1~3)의 제조

H⁺와 Cs⁺의 노르말 농도를 맞춘 MoPA 용액과 Cs₂CO₃(99.9%, Sigma Aldrich)을 준비하고 MoPA

용액 30mL에 Cs₂CO₃ 용액을 1mL/min의 속도로 각 치환비율(Cs_nH_{3-n}PMo₁₂O₄₀, n=1, 2, 2.5, 3)에 맞춰 10, 20, 25, 30mL를 첨가하며 강하게 교반하여 준다. 불투명한 연한 노란빛이 된 용액을 50°C에서 1 시간 건조 후, 200°C에서 3시간 건조 후 잘게 부수어 Cs_(n)-MoPA(n=1~3)를 만들었다¹⁵⁾.

2.3 고체 고분자 전해질 막의 제조

2.3.1 Sulfonated PEEK(SPEEK) 제조

PEEK(Victrex 450G, Mn=100,000)를 24시간 동안 100°C에서 건조하여 여분의 수분을 완전히 제거한 후 사용하였다. benzene 고리의 H를 -SO₃H로 치환하기 위하여 H₂SO₄(95%, Junsei) 400mL에 PEEK 20g을 넣고 350rpm의 속도로 질소 분위기하에서 120시간 동안 교반하여 주었다. 그 후, 얼음물 침전에 완전히 용해된 PEEK 용액을 부어 침전시켰다. 침전이 된 고분자는 증류수로 충분히 세척하여 pH 7이 되게 한 후, 수분의 제거를 위하여 100°C에서 24시간 동안 진공 건조하여 SPEEK를 완성한다.

2.3.2 SPEEK-SO₂Cl과 SPEEK-SO₂Cl-SO₂Li의 제조

앞서 제조된 SPEEK 12g을 SOCl₂(Samchun pure chem, 90%) 200mL에 완전히 용해시킨 후 DMF (HCON(CH₃)₂, 99.5 %, Junsei) 3mL를 넣고 60°C에서 3시간 동안 교반하며 반응시켰다. 반응후 여분의 SOCl₂는 감압기를 이용하여 감압증류로 대부분 제거하였다. 증류가 끝난 고분자는 THF(C₄H₈O, 99%, Junsei) 20mL 용해 시킨 후 iso-propyl alcohol ((CH₃)₂CHOH, 99.5%, Samchun pure chem.)에서 침전시켜 주었다. 침전된 고분자를 여러 번 세척하여 주었다. 이 고분자를 THF에 용해하는 과정과 세척하는 과정을 한번 더 반복한 후 25°C의 진공 건조기에서 24시간 동안 건조하여 SPEEK-SO₂Cl을 제조하였다.

SPEEK-SO₂Cl을 부분환원 시켜 주기 위하여 제조

된 SPEEK-SO₂Cl을 8g을 2M Na₂SO₃(98%, Sigma Aldrich) 용액 200mL에 넣고 70°C에서 교반하며 24시간 동안 반응시켜 주었다. 반응 후 생성된 흰색 부유물을 분별깔때기를 이용하여 분리하였다.

부분 환원된 SPEEK-SO₂Cl-SO₂Na를 Li+로 치환하기 위하여 7wt% LiCl(98%, Junsei) 용액 200mL에 고분자를 넣고 3시간 동안 교반하였으며, 얻어진 고분자를 증류수로 여러 번 세척하여 여분의 Na₂SO₃와 LiCl을 완전히 제거한 후, 진공건조기에서 24시간 동안 건조하여 부분 환원된 SPEEK-SO₂Cl-SO₂Li를 제조하였다.

2.3.3 공유가교 결합된 SPEEK/Cs_(n)-MoPA/Ceria 1% 복합막의 제조

제조된 SPEEK-SO₂Cl-SO₂Li 4g을 NMP(99% pure, Sigma Aldrich)에 완전히 용해시킨 후, 앞서 제조된 Cs_(n)-MoPA와 Ceria를 고분자 대비 각각 40wt%와

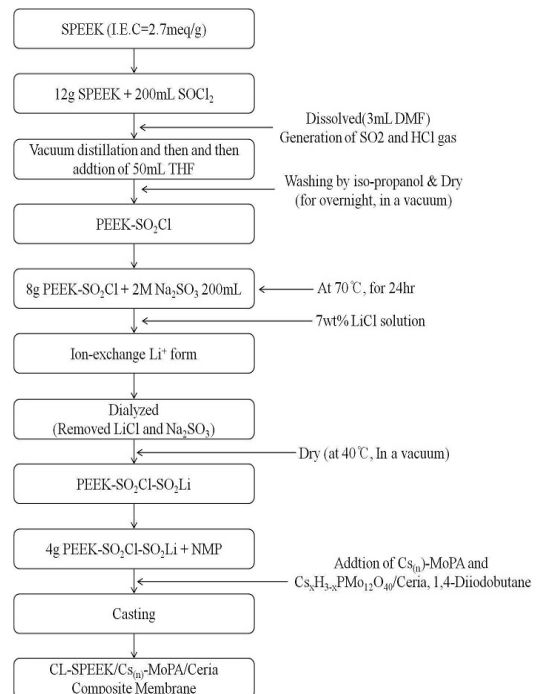


Fig. 1 Synthesis process of CL-SPEEK/Cs_(n)-MoPA/Ceria 1% composite membranes

1wt%로 첨가한 후 균일한 혼합을 위하여 장시간 교반하여 주었다. 교반이 끝난 고분자 용액을 여과지에 여과시켜 불순물을 제거하여 준 후, 가교제로 0.01 mL의 1,4-diiodobutane(99%, Lancaster)를 첨가하고 3시간 동안 교반하였다. 반응 후 고분자 용액을 doctor knife로 casting하여 상온에서 12시간, 60°C에서 4시간, 마지막으로 120°C에서 24시간 동안 건조하여 170 μ m 두께의 공유가교 결합 막을 제조하였다. 건조된 복합막을 H₂SO₄ 용액에 담구어 Li⁺와 설핀기를 H⁺와 설폰산기로 치환하여 주었다. 전체적인 반응 공정은 Fig. 1에 나타내었다.

2.4 CL-SPEEK/Cs_(n)-MoPA/Ceria 1% 복합막의 특성 측정

각 단계별로 도입된 작용기의 존재를 확인하기 위하여 적외선 분광 분석기(BOMEM, MB104)로 분석하였고 막의 열적 안정성을 확인하기 위하여 열질량 분석기(TS 2950, TA Instruments)를 이용하였으며, 건조 막과 습윤 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 전해질 막 삽입 전·후의 저항 차이로 면적 저항을 측정하여 식 (2-1)에 의하여 이온전도도를 구하였다. 식 (2-1)에서 σ 는 이온전도도, A는 면적, R은 전해질 막의 저항, l 은 막의 두께이다.

$$\sigma = \frac{l}{A \cdot R} \quad (2-1)$$

막의 이온교환용량은 산-염기 적정 법으로 측정하여 식 (2-2)에 의해 계산하였다. 식 (2-2)에서 f는 factor, N은 노르말 농도, V는 부피이다.

$$\begin{aligned} \text{I.E.C.} &= \frac{\text{meq. cation exchange capacity}}{\text{gram of dry H}^+\text{form resin}} \\ &= \frac{N_{\text{NaOH}} \times f_{\text{NaOH}} \times \frac{V_{\text{NaOH}}}{1000} - \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{sample}}} \times N_{\text{HCl}} \times f_{\text{HCl}} \times \frac{V_{\text{HCl}}}{1000}}{\text{g dry membrane}} \times 1000 \quad (2-2) \end{aligned}$$

함수율은 습윤 상태의 막과 건조 후 막의 무게를 측정하여 식 (2-3)에 의하여 함수율을 계산하였다.

$$\text{WC} = \frac{\text{g wet membrane} - \text{g dry membrane}}{\text{g dry membrane}} \times 100 \quad (2-3)$$

고분자 전해질 막에 첨가된 MoPA의 침출현상을 확인하기 위해 5 \times 5cm²의 고분자 전해질 막을 증류수 200mL에 55°C에서 24 시간 동안 침적시킨 후 용액을 UV-VIS 분광기를 사용하여 최대 흡광도를 측정하여, Lambert-Beer 식 (2-4)을 통해서 침출된 MoPA의 농도를 구하였다¹⁶⁻¹⁸.

$$A = \varepsilon \times b \times C \quad (2-3)$$

산화내구성 실험을 위하여 Fenton 용액(3 ppm FeSO₄ + 5 wt% H₂O₂)에서 분해시간을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 물리화학적 특성

3.1.1 FTIR-ATR spectroscopy

Fig. 2에 CL-SPEEK/MoPA, CL-SPEEK/Cs₍₁₎-MoPA와 CL-SPEEK/Cs₍₁₎-MoPA/Ceria 1% 복합막들의 FT-IR 결과를 비교하여 나타내었다.

HPA의 경우 Cs 치환에도 기본적인 구조인 Keggin structure의 변화가 없기 때문에 치환에 따른 IR 피크의 큰 변화는 없다¹⁹.

각 피크에 대해서 살펴보면 1222, 1079과 1023cm⁻¹

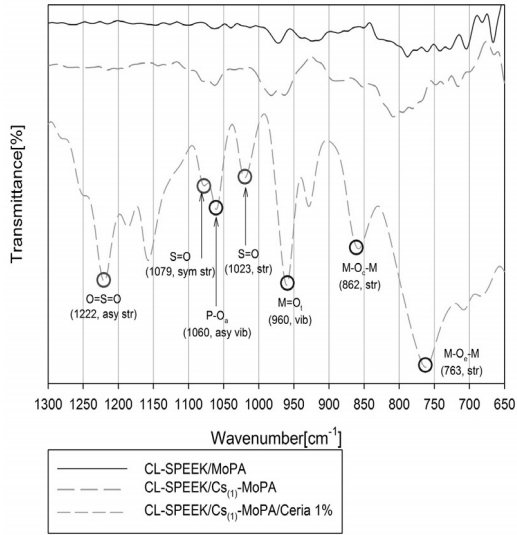


Fig. 2 FT-IR spectroscopy of CL-SPEEK/MoPA, CL-SPEEK/Cs₍₁₎-MoPA and CL-SPEEK/Cs₍₁₎-MoPA/Ceria 1% membranes.

에서 O=S=O의 비대칭 신축진동, S=O 대칭 신축진동을 나타내었으며, 이 피크들을 통하여 PEEK로의 SO₃H기의 도입을 확인 할 수 있었다²⁰⁾.

MoPA의 경우 Keggin structure의 고유 진동이 1060, 960, 862와 763cm⁻¹에서 각각 나타났으며, 각 피크들은 P-O_a(central tetrahedral)의 비대칭 진동, M=O_t(terminal oxygen)의 신축진동, M-O_c-M(corner-sharing)와 M-O_e-M(edge-sharing)의 신축진동이다^{16,17,19)}. 고유진동을 확인하여 복합막 내의 Cs-MoPA의 도입을 확인 할 수 있었다.

3.1.2 Thermal stability

Fig. 3에 CL-SPEEK, CL-SPEEK/MoPA, CL-SPEEK/Cs₍₁₎-MoPA와 CL-SPEEK/Cs_(n)-MoPA/Ceria 1%(n=1~3) 복합막의 TGA 측정 결과를 나타내었다. Cs가 치환된 MoPA가 첨가된 복합막의 경우 50~200°C, 280~350°C, 500~550°C에서 3단계에 걸쳐서 질량변화가 발생하였다. 각각의 경우를 살펴보면 첫 단계에서는 복합막 내의 물리적으로 결합된 수분의 수분의 증발에 따라서 10%정도의 질량 감소가 나타났다²¹⁾. CL-

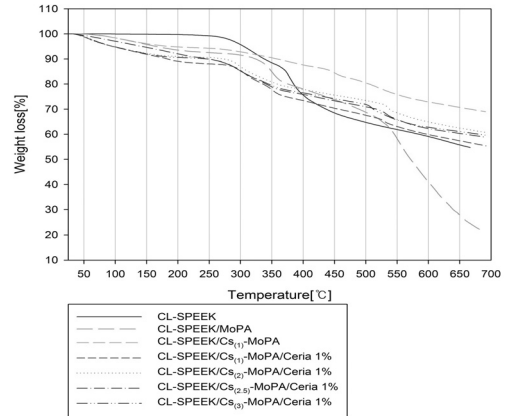


Fig. 3 TGA Date of CL-SPEEK, CL-SPEEK/MoPA, CL-SPEEK/Cs₍₁₎-MoPA and CL-SPEEK/Cs_(n)-MoPA/Ceria 1% membranes

SPEEK의 경우 MoPA가 첨가되지 않았기에 수분량이 적어 질량 감소가 눈에 띄지 않은 것으로 보인다.

두 번째에서 발생한 질량 감소는 고분자의 결합의 열분해에 따른 질량 감소이며, 마지막 질량 감소의 경우 고분자 주쇄의 분해에 따른 질량 변화이다. Cs이 치환된 경우 치환되지 않은 MoPA를 넣은 경우보다 열적 안정성이 향상되었음을 확인하였다. 이는 Cs으로 치환된 HPA와 SO₃H 그룹 사이에 수소결합이 형성되어 고분자의 열적 안정성이 향상되었다는 Dogan¹⁵⁾의 연구결과와 일치한다. Ceria가 1% 첨가된 복합막의 경우 첨가되지 않은 막보다 열적 안정성이 다소 감소하였다. 이는 Ceria의 도입에 의하여 Cs이 치환된 HPA와 SO₃H 그룹 사이의 수소결합이 감소하여 감소한 것으로 보인다.

3.2 전기화학적 및 기계적 특성

3.2.1 이온전도도, 이온교환용량 및 함수율 특성

CL-SPEEK/MoPA, CL-SPEEK/Cs₍₁₎-MoPA와 CL-SPEEK/Cs_(n)-MoPA/Ceria 1%(n=1~3) 복합막의 수소 이온전도도를 Fig. 4와 Fig. 5에 이온교환용량(ion exchange capacity, I.E.C)와 함수율(water contents, W.C)을 나타내었다. 수소 이온전도 메커니즘은 크게

수소이온이 음이온 site를 통해 다른 음이온 site 이동하는 Proton hopping 또는 Grotthus mechanism과 물을 타고 이동하는 diffusion mechanism 또는 vehicular mechanism으로 크게 2가지로 나눈다²²⁾. 치환이 되지 않은 MoPA의 경우 큰 이동도에 의하여 수소 이온을 전도할 수 있는 고정된 음이온 site가 되지 못하지만²³⁾, Cs 치환을 통하여 이동도를 감소시킴으로써 Cs-MoPA는 막내 수분과 복합막의 SO₃H와의 수소 결합을 통하여 ion cluster를 형성하여²⁴⁾, Cs 치환의 경우가 그렇지 않은 경우보다 조금 더 높은 수소 이온전도도가 나타났다. 또한, Ceria의 첨가에 따라 수소 이온전도도가 0.0896S/cm에서 0.1384S/cm(25°C)로 증가하였다. 이는 Ceria의 단점을 보완하기 위하여 합침시킨 Cs-MoPA와 Ceria 자체의 친수성 성질에 의하여 막내 수분 함량이 증가하여 이온을 전도할 수

있는 ion cluster가 더 많이 생성되어 증가한 것으로 보인다. 또한 Cs 치환 정도가 증가할수록 수소 이온전도도의 감소는 Cs-MoPA의 수소 자체의 감소에 따른 영향으로 보인다.

함수율의 경우를 살펴보면 Ceria의 첨가에 따라서 다소 증가하였으며 이는 Ceria의 친수성 성질에 기인한다. Cs을 치환에 따른 함수율의 감소는 Cs치환에 따라 수소의 감소로 물과의 수소결합 능력 감소로 보인다. 하지만 Cs 치환이 증가할수록 함수율이 증가한 것은 Cs 치환에 의하여 Cs-MoPA 사이 간의 간격이 증가하여 그 사이로 물이 더 많이 침투하였기 때문이다²⁵⁾.

이온교환용량은 Cs 치환이 증가함에 따라서 감소하는 결과를 보였으며, 이는 Cs이 증가함에 따라 SO₃H 작용기를 가리우는 효과가 증가하여 효율적인 이온교환을 감소시켜 나타난 결과이다²⁶⁾.

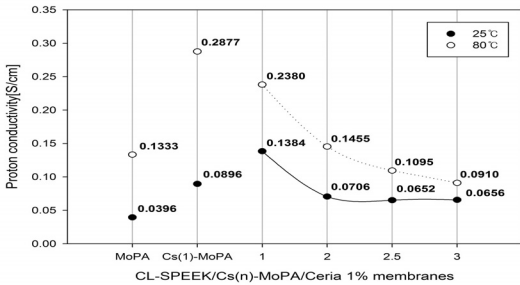


Fig. 4 Proton conductivity of CL-SPEEK/Cs_(n)-MoPA/Ceria 1% membranes

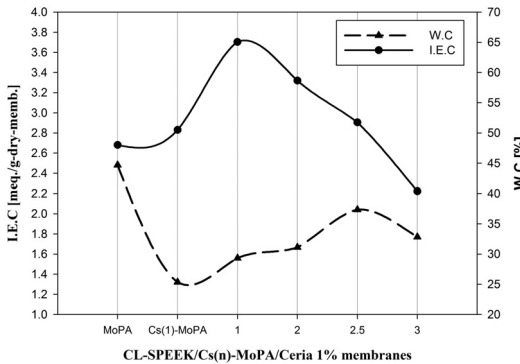


Fig. 5 Ion exchange capacity(I.E.C) and Water contents (W.C) of CL-SPEEK/Cs_(n)-MoPA/Ceria 1% membrane

3.2.2 인장강도 및 연신율 특성

Fig. 6에 CL-SPEEK/Cs₍₁₎-MoPA, CL-SPEEK/Cs_(n)-MoPA/Ceria 1% 복합막의 인장강도와 연신율을 나타내었다. Ceria 첨가에 따라서 인장강도의 증가를 확인하였다. Ceria와 같은 다공성 물질에 HPA를 함

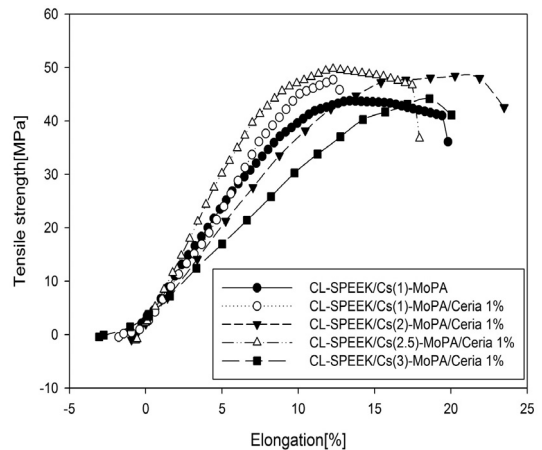


Fig. 6 Tensile strength of CL-SPEEK/Cs_(n)-MoPA/Ceria 1% membranes

침 시킬 경우 표면적과 세공의 부피가 감소하여 복합막 내에서의 부피가 작아서 인장강도의 증가를 나타내었다^{27,28)}.

Cs의 치환 정도가 2.5가 될 때까지 인장강도는 소폭 증가하였으며, 모두 치환 되었을 경우 감소하는 결과를 나타내었다. MoPA는 Cs의 치환 정도에 따라서 그 산성도와 촉매적 활성이 변하며 그 정도는 표면적에 비례한다. 또한, Cs의 치환비가 2.5일 때 최대의 산성도와 촉매적 활성을 나타내게 된다²⁹⁾. 따라서 Cs의 치환비가 2.5일 때 촉매적 활성과 산성도가 최대가 되어 복합막과의 상호작용 또한 최대가 되어 수소결합을 통한 인장강도가 증가한 것으로 보이며, 치환 정도가 증가에 따라 산성도와 활성도가 감소한 영향으로 인장강도 또한 감소한 것으로 보인다.

3.3 MoPA 침출 및 산화내구성 특성

3.3.1 MoPA 침출 특성

Table 1에 각 복합막의 침출율을 나타내었다. Cs의 치환정도가 증가함에 따라서 침출율이 감소하였다. Cs 치환에 따라 MoPA가 수용액 상에서 안정화

되며 용해도가 감소하기 때문이다³⁰⁾.

이는 Cs을 치환하지 않은 복합막에 비하여 높은 침출 방지 효과를 나타내었다. 또한, Ceria의 첨가한 CL-SPEEK/Cs₍₁₎-MoPA/Ceria 1% 복합막의 경우 첨가하지 않은 CL-SPEEK/Cs₍₁₎-MoPA 복합막에 비하여 침출율이 다소 높게 나타났다. 이는 앞서 함수율과 동일하게 Ceria의 친수성에 의한 것으로 보인다.

3.3.2 산화내구성 특성

Fig. 7에 각 복합막의 산화내구성 결과를 표시하였다. HPA 중에서 MoPA는 뛰어난 redox 촉매로서 Ceria와 함께 이용시 뛰어난 공촉매적 효과를 나타내어 Ceria의 radical scavenger의 기능을 향상시켰다^{13,31)}. CL-SPEEK/MoPA 복합막에 비하여 Cs 치환과 Ceria 첨가에 따라 큰 폭의 산화내구성 향상을 나타내었다.

이는 Cs-MoPA가 H₂O₂의 고분자로의 확산을 방해하여 복합막을 보호한 것¹⁷⁾과 radical scavenger 기능을 가진 Ceria의 첨가에 의한 것으로 보이며, 이는 D. Zhao¹³⁾와 Trogadas³²⁾의 연구결과와도 일치한다. Cs 치환 정도에 따른 산화내구성의 변화는 Cs_(n)-MoPA 크기에 의해 사이클을 통해 침투하는 H₂O₂의 접근성을

Table 1 Bleeding out of MoPA in various membranes

properties	MoPA in membrane [g]	Bleeding out of MoPA [g]	Bleeding out of MoPA [%]
sample			
CL-SPEEK/MoPA40	0.0488	0.0412	84.34
CL-SPEEK/Cs ₍₁₎ -MoPA	0.0925	0.0130	14.03
CL-SPEEK/Cs ₍₁₎ -MoPA/Ceria 1%	0.1509	0.0565	37.48
CL-SPEEK/Cs ₍₂₎ -MoPA/Ceria 1%	0.1564	0.0087	5.59
CL-SPEEK/Cs _(2.5) -MoPA/Ceria 1%	0.138	0.0009	0.63
CL-SPEEK/Cs ₍₃₎ -MoPA/Ceria 1%	0.1663	0.0016	0.98

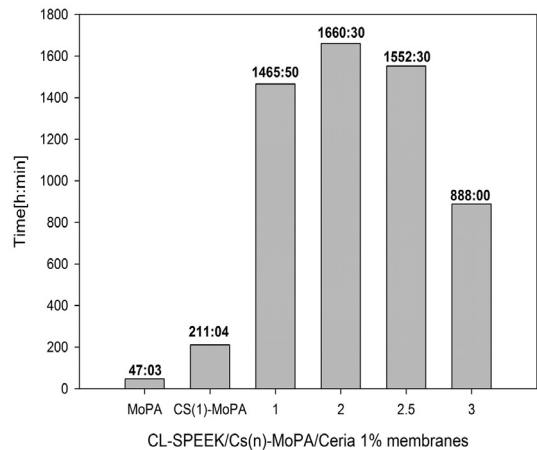


Fig. 7 Oxidative durability of CL-SPEEK/Cs_(n)-MoPA/Ceria 1% membranes

고려하면 Cs 치환 정도가 증가하면 감소하여야 하지만 앞서 언급한 활성 변화에 따른 공촉매적 활성의 변화 두 가지의 영향으로 나타난 것으로 보인다.

4. 결 론

sulfonated PEEK를 제조하여 공유가교 결합 및 Ceria와 Cs이 다양한 비율로 치환된 Cs_(n)-MoPA를 첨가하여 고체 고분자 전해질 복합막을 제조하고 그 특성을 측정하였다. 그 결과, Cs 치환과 Ceria의 첨가에 따라서 수소 이온전도도와 이온교환용량은 감소하였지만, 그 수치는 CL-SPEEK/Cs₍₃₎-MoPA/Ceria 1% 복합막의 경우 25°C 0.0656S/cm로 오히려 치환하지 않은 CL-SPEEK/MoPA 복합막보다 높은 수치를 나타내며 수소이온전도도와 이온교환용량의 감소치는 미비하였다. 하지만 Cs 치환과 Ceria 첨가에 의하여 인장강도, 열적 안정성이 증가하였으며, HPA의 높은 용해도를 감소시켜 막내에서의 침출을 크게 낮추었다. 또한 Ceria의 뛰어난 radical scavenger 기능과 Cs-MoPA의 공촉매적 효과에 의하여 탄화수소계 전해질 막의 큰 문제점 중 하나인 산화내구성이 큰 폭으로 향상되어 CL-SPEEK/Cs₍₂₎-MoPA/Ceria 1% 복합막의 경우 1660시간의 분해 시간을 보였다. 이상의 특성들을 종합적으로 고려 하였을 때, 수소 이온전도도 0.0652(25°C), 0.1095(80°C) S/cm를 나타내며 인장강도 49.73MPa(연신율 12.28%)로 뛰어난 물리적 특성과, 침출율 0.63%로 MoPA를 복합막 내에 잘 안정화시키며 그에 따라 1552시간의 뛰어난 산화내구성을 지닌 CL-SPEEK/Cs_(2.5)-MoPA/Ceria 1% 복합막이 수전해에 적합한 고체 고분자 전해질 막으로 여겨진다.

후 기

본 연구는 중소기업청이 출연한 산학연 도약기술 개발 사업인 “고효율 수전해용 탄화수소계열(SPEEK)

전해질 막 개발” 연구과제로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Asier Goñ i-Urtiaga, Dimitrios Presvytes, Keith Scott, “Solid acids as electrolyte materials for proton exchange membrane (PEM) electrolysis: Review”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 37, 2012, pp. 3358-3372.
2. Min-Ah Song, Sung-In Ha, Dea-Young Park, Cheol-Hwi Ryu, Sang-Bong Moon, An-Soo Kang, Jang-Hoon Chung, “The Preparation and Characteristics of Covalently Cross-Linked SPEEK/Cs-TPA/Ceria Composite Membranes for Water Electrolysis”, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 23, 2012, pp. 437-447.
3. Helmut Tributsch, “Photovoltaic hydrogen generation”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 33, 2008, pp. 5911-5930.
4. F. Ng, J. Pe'ron, D. J. Jones, J. Rozi'ere, “Synthesis of novel proton-conducting highly sulfonated polybenzimidazoles for PEMFC and the effect of the type of bisphenyl bridge on polymer and membrane properties”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol.49, 2011, pp. 2107-2117.
5. F. Lufrano, V. Baglio, O. Di Blasi, P. Staiti, V. Antonucci, A. S. Aricò, “Solid polymer electrolyte based on sulfonated polysulfone membranes and acidic silica for direct methanol fuel cells”, *Solid State Ionics*, Vol. 216, 2012, pp. 90-94.
6. F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, E. Passalacqua, “Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cells”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 77, 2000, pp. 1250-1256.
7. R.S.L. Yee, R.A. Rozendalb, K. Zhange, B.P. Ladewiga, “Cost effective cation exchange mem-

- branes: A review”, *Chemical Engineering Research and Design*. Vol. 90. 2012, pp. 950-959.
8. M. Lei, T.Z. Yang, W.J. Wang, K. Huang, Y.C. Zhang, R. Zhang, R.Z. Jiao, X.L. Fu, H.J. Yang, Y.G. Wang, W.H. Tang, “One-dimensional manganese oxide nanostructures as radical scavenger to improve membrane electrolyte assembly durability of proton exchange membrane fuel cells”, *Journal of Power Sources*, Vol. 230, 2013, pp. 96-100.
 9. D. Zhao, B.L. Yi, H.M. Zhang, H.M. Yu, “MnO₂/SiO₂-SO₃H nanocomposite as hydrogen peroxide scavenger for durability improvement in proton exchange membranes”, *Journal of Membrane Science*, Vol. 346, 2010, pp. 143-151.
 10. Zhao Wang, Haolin Tang, Huijie Zhang, Ming Lei, Rui Chen, Pan Xiao, Mu Pan, “Synthesis of Nafion/CeO₂ hybrid for chemically durable proton exchange membrane of fuel cell”, *Journal of Membrane Science*, Vol. 421-422. 2012, pp. 201-210.
 11. S. Tsunekawa, R. Sivamohan, S. Ito, A. Kasuya, T. Fukuda, “Structural study on monosize CeO_{2-x} nano-particles”, *Nanostruct. Mater.*, Vol. 11, 1999, pp. 141
 12. S. Deshpande, S. Patil, S. Kuchibhatla, S. Seal, “Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 87, 2005, pp. 133.
 13. 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 W₁₂O₄₀) loaded on ceria-degradation mitigation in polymer electrolyte membranes”, *Journal of Power Sources*, Vol. 190, 2009, pp. 301-306.
 14. 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.
 15. 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.
 16. Yanxin Xiao, Yan Xiang, Ruijie Xiu, Shanfu Lu, “Development of cesium phosphotungstate salt and chitosan composite membrane for direct methanol fuel cells”, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 98, 2013, pp. 233-240.
 17. Mehdi Amirinejad, Sayed Siavash Madaeni, Ezzat Rafiee, Sedigheh Amirinejad, “Cesium hydrogen salt of heteropolyacids/Nafion nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells”, *Journal of Membrane Science*, Vol. 377, 2011, pp. 89-98.
 18. M. L. Ponce, “Organic-Inorganic hybrid membranes with heteropolyacids for DMFC applications”, Ph. D. Dissertation, University of Hamburg, Hamburg, 2004.
 19. Artur Zurowski, Aneta Kolary-Zurowska, Sonia Dsoke, Piotr J. Barczuk, Roberto Marassi, Pawel 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”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 649, 2010, pp. 238-247.
 20. Jianbin Chen, Qiang Guo, Dan Li, Juying Tong, Xia Li, “Properties improvement of SPEEK based proton exchange membranes by doping of ionic liquid sand Y₂O₃”, *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol. 22, 2012, pp. 26-30.
 21. Zheng Cui, Yan Xiang, Jiangju Si, Meng Yang, Qi Zhang, Tao Zhang, “Ionic interactions between sulfuric acid and chitosan membranes”, *Carbohydrate*

- Polymer, Vol. 73, 2008. pp. 111-116.
22. S.J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, "Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 35, 2010. pp. 9349-9384.
 23. I.V. Kozhevnikov, "Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions", *Chemical Review*, Vol. 98, 1998, pp. 171-198.
 24. Matachowski L., Drelinkiewicz A., Lalik E., Mucha D., Gil B., Broz'ek-Mucha Z., "The influence of reagent used for the precipitation of Cs₂HPW₁₂O₄₀ salt on its textural and catalytic properties.", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 144, 2011, pp. 46-56.
 25. A. Corma, "Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions", *Chemical Review*, Vol. 95, 1995, pp. 559-614.
 26. L. Barbora, S. Acharya, R. Singh, K. Scott, A. Verma, "A novel composite Nafion membrane for direct alcohol fuel cells", *Journal of Membrane Science*, Vol. 326, 2009, pp. 721-726.
 27. J.G. Hernandez-Cortez, E. Lopez-Salinas, Ma. Manriquez, J.A. Toledo, M.A. Cortes-Jacome, "Acid and base properties of molybdophosphoric acid supported on zirconia: Characterized by IR spectroscopy, TPD and catalytic activity", *Fuel*, Vol. 100, 2012, pp. 144-151.
 28. G. R. Rao and T. Rajkumar, "Interaction of Keggin anions of 12-tungstophosphoric acid with Ce_xZr_{1-x}O₂ solid solutions", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 324, 2008, pp. 134-141.
 29. A. Coma, "Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions", *Chem. Rev.*, Vol. 95, 1995, pp. 559-614.
 30. Matsuda A., Kikuchi T., Katagiri K., Daiko Y., Muto H., Sakai M., "Mechanochemical synthesis of proton conductive cesium hydrogen salts of 12-tungstophosphoric acid and their composites", *Solid State Ionics*, Vol. 178, 2007, pp. 723-727.
 31. Noritaka Mizuno and Makoto Misono, "Heterogeneous Catalysis", *Chem. Rev.*, Vol. 98, 1998, pp. 199-217.
 32. 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.