

수전해용 술폰화 폴리에테르 에테르 케톤과 셀룰로오스 고분자 복합막의 제조 및 특성

송유리¹ · 차진산¹ · 윤영요¹ · 문상봉² · 정장훈^{1†}
¹명지대학교 화학과, ²(주)엘켄텍

Preparation and Characterization of SPEEK/Cellulose Polymer Composite Membranes for Water Electrolysis

YURI SONG¹, JINSAN CHA¹, YOUNGYO YOON¹, SANG-BONG MOON²,
JANG-HOON CHUNG^{1†}

¹Department of chemistry Myongji Univ. Yongin Campus, Nam-dong,
Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, Korea

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

Abstract >> Polyether ether ketone (PEEK) composite membranes have been intensively investigated for polymer electrolyte membrane water electrolysis (PEMWE). Covalently linked (CL) sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) and cellulose polymer composite membranes were prepared and characterized. Polyether ether ketone (PEEK) and cellulose were sulfonated and then were covalently linked by 1,4-diiodobutane to produce covalently linked SPEEK and cellulose polymer composite membranes. The composite membranes showed better thermostability and electrochemical properties than SPEEK. The membranes were prepared by sol-gel casting method. CL-SPEEK/Cellulose composite membrane featured 0.2453 S/cm of proton conductivity at 80°C which was better than that of Nafion.

Key words : PEMWE(고분자 전해질 막 수전해), SPEEK(술폰화 폴리에테르에테르케톤), Cellulose(셀룰로오스), Covalently linked(공유 결합), Proton conductivity (수소 이온 전도도)

1. 서 론

현재 사용하고 있는 대부분의 에너지원은 화석연료이다. 하지만 화석연료는 환경오염이나 고갈의 우려가 존재하기 때문에 태양, 수력, 풍력, 지열 등 다양한 대체에너지 연구가 활발하게 이뤄지고 있다. 그

중 수소 에너지는 생산과 저장, 사용 시에 공해 물질이 거의 배출되지 않기 때문에 친환경 에너지로 주목받고 있다. 수소를 생산하기 위해서 화석연료, 바이오매스(biomass)의 전환, 물 분해 등 다양한 방식이 사용, 연구되고 있다.

수소를 생산하는 방법 중 하나인 polymer electrolyte membrane water electrolysis(PEMWE)는 매우 고순도의 수소를 얻을 수 있으며, cell 운용에서 높은 효율을 보인다. PEMWE는 다른 수소 생산 방식에 비

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

Received : 2016.7.28 in revised form : 2016.8.16 Accepted : 2016.10.30

Copyright © 2016 KHNES

해 연료 장치의 구성이 간단하고, 다양한 조건 하에서 간헐적 운전이 가능하여 운용이 간편하다.

현재 PEMWE 장치에 가장 많이 사용되고 있는 고분자 전해질 막(polymer electrolyte membrane, PEM)은 Dupont 사의 Nafion이다. Nafion은 과불소계 고분자 전해질 막으로 제조 방법이 까다로워 고가에 공급되고 있다. 또한 불소의 함량이 높아 환경오염을 초래할 수 있으며, 고온에서 이온전도도의 감소 및 가스 투과도의 증가로 인해 80°C 이상의 PEMWE에서 효율감소로 사용이 제한된다. 이와 같은 단점을 보완하기 위해 과불소계 막보다 저렴하고 다루기가 쉬우며 친환경적인 열가소성 엔지니어링 플라스틱을 모체로 한 탄화수소계열의 polyether ether ketone (PEEK), polybenzimidazole (PBI), polysulfone (PS)과 같은 물질들이 Nafion을 대체하기 위해 연구가 진행이 되고 있다^{1,2)}.

고분자 전해질 막에 있어서 중요한 성능 중에 하나인 수소 이온 전도도를 증가시키기 위해 높은 산성도와 이온전도도를 가진 다양성자 산(heteropoly-acid (HPA))이나 silica, graphene oxide와 같은 다른 물질들을 첨가하기도 한다^{3,4)}. 막이 친수성을 띄거나 음이온으로 된 작용기를 많이 가지고 있다면 이온전도도가 증가하기 때문에 본 연구에서는 친수성을 띄고 있는 cellulose를 첨가하였다.

Cellulose는 식물에서 흔히 얻을 수 있는 친환경 물질이며 값이 싸고 독성이 없어 제약이나 화장품, 식품산업에 널리 쓰이고 있다. Cellulose는 D-glucose가 1,4-glycosidic 결합으로 연결된 고분자 이고, cellulose는 각 단량체에 세 개의 hydroxyl group을 가지고 있으며, 수소결합으로 강하게 연결되어 있어 물리적 특성도 높다^{5,6)}.

Cellulose의 이러한 특성을 이용하여 많은 연구가 진행되고 있다. polyurethane에 cellulose를 첨가하여 물리적, 열적안정성을 증가시켰으며, cellulose에 있는 hydroxyl group을 $-CH_3$, $-CH_2CH_3$, $-COCH_3$, $-SO_3H$

등으로 치환하여 화학적, 물리적 성능을 변화시켜 다양한 곳에서 활용되고 있다⁷⁾.

본 연구는 Nafion의 단점을 보완하기 위해 탄화수소계열 엔지니어링 플라스틱 고분자인 Polyether ether ketone(PEEK)을 모체로 하는 고분자 전해질 복합 막을 제조하였다. PEEK에 술폰산기(sulfonic acid group)를 72~75 % 비율로 첨가하여 수소이온의 이동 터널 및 고분자 주사슬 사이의 가교 사이트(site)를 생성하였다. 또한, 막의 수소이온 전도도와 열적 안정성 향상을 위해 cellulose를 술폰화시켜 10, 20, 30 wt % 비율로 첨가하였다. 각각의 가교 사이트를 1,4-diiodobutane을 이용하여 가교시켜 CL-SPEEK/Cellulose 복합막을 제조하고 그 특성을 확인하였다.

2. 실험

2.1 Sulfonated cellulose 합성

ethanol (absolute, Duksan)과 sulfuric acid (95%, Junsei)를 1 : 1.4 몰 비율로 넣어 섞으면서 -10°C까지 냉각시킨다. 두 용액이 다 섞이면 anhydrous sodium sulfate (Sigma aldrich)와 cellulose를 넣고 반응시킨다. 반응 온도와 시간에 따라 cellulose의 치환도가 달라진다. 반응이 끝난 고분자를 거른 뒤, -10°C까지 냉각시킨 ethanol을 이용해 세척해 준다. 세척 후 얻어진 cellulose 고분자를 30분 동안 증류수에서 교반시키고 2 M NaOH용액을 이용하여 pH를 7로 맞춰 준다. 마지막으로 진공필터를 이용해 불순물을 제거한 후, 알코올로 고분자를 침전시킨 뒤, 24 h 건조하여 sulfonated된 cellulose를 얻는다⁸⁾.

2.2 CL-SPEEK/Cellulose 복합막 제조

2.2.1 Sulfonated PEEK(SPEEK)제조

PEEK (Victrex 450G, Mn=100,000)를 24시간 동안 100°C에서 건조하여 수분을 모두 제거한 뒤 사용

했다. PEEK benzene고리의 -H를 $-SO_3H$ 로 치환하기 위해 H_2SO_4 (95%, Junsei) 400 mL에 PEEK 20 g을 넣고 250 rpm의 속도로 $50^\circ C$ 에서 12시간 동안 교반시켜 주었다. 그 후 냉각시킨 증류수에 녹은 PEEK 고분자를 침전을 시킨 뒤 충분히 세척하여 pH 7이 되게 한 후, 수분 제거를 위해 $100^\circ C$ 오븐에서 24시간 건조 하였다.

2.2.2 SPEEK-SO₂Cl-SO₂Li의 제조

앞서 제조한 SPEEK 12 g을 Thionyl Chloride ($SOCl_2$, 90%, Samchun pure chem.) 200 mL에 넣은 후, Dimethyl formamide (99.5 %, Jusei) 3 mL를 개시제로 사용하여 $60^\circ C$ 에서 3 h 동안 교반하였다. 반응 후 미 반응 $SOCl_2$ 를 제거하기 위해 $70^\circ C$ 에서 감압 증류하였다. $SOCl_2$ 를 제거한 고분자를 THF (C_4H_8O , 99%, Junsei) 50 mL에 용해하여 iso-propanol ($(CH_3)_2CHOH$, 99.5%, Samchun pure chem.)로 세척하였고, 건조 시킨 뒤 세척과정을 여러 번 반복 한 후, 상온에서 24 h 진공 건조 시켰다.

건조가 완료된 고분자 SPEEK- SO_2Cl 8 g을 2 M Na_2SO_3 (98 %, Sigma aldrich)용액 200 mL에 넣고 $80^\circ C$ 에서 24 h 동안 교반시킨 후, 증류수를 이용하여 부유물들을 제거하였다.

제조된 SPEEK- SO_2Cl - SO_2Na 고분자 말단기의 Na^+ 를 Li^+ 로 치환하기 위해 7 wt % LiCl (98%, Junsei)용액 200 mL에 3 h 동안 교반하였으며, 반응 후 증류수에 여러번 세척하여 잔여물을 제거한 뒤 상온에서 24 h 동안 진공건조 시켜 부분 환원된 SPEEK- SO_2Cl - SO_2Li 를 제조하였다.

2.2.3 CL-SPEEK/Cellulose 복합막 합성

제조된 SPEEK- SO_2Cl - SO_2Li 4 g을 N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP, 99%, Sigma aldrich)를 용매로 사용하여 10 wt %으로 완전히 용해시키고, 8 wt % LiCl / NMP 용액에 sulfonated cellulose를 10, 20, 30 wt

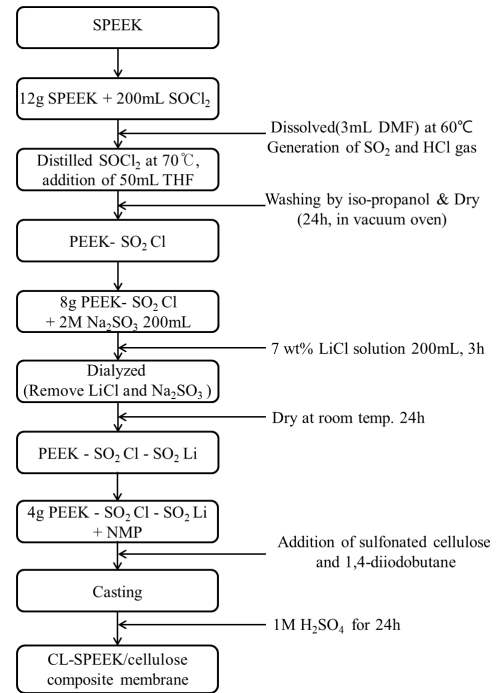


Fig. 1 Schematic preparation procedure of CL-SPEEK/Cellulose composite membrane

%의 비율로 첨가하여 용해시킨다. 두 용액을 섞고 균일하게 혼합이 될 수 있도록 충분히 교반 해준다.

고르게 분산된 용액에 가교제인 1,4-diiodobutane (99%, Sigma aldrich)을 이용해 3 h 가교 한 후, 수평을 맞춘 유리판에 부어 $60^\circ C$ 에서 24 h 동안 건조시켜 casting 하였다. 건조가 완료된 막은 남아있는 설핀기를 설핀기로 치환시키기 위해 1 M 황산용액에 24 h 하였다. 자세한 CL-SPEEK/Cellulose 복합 막의 합성 방법 및 합성된 막의 모식도를 Fig. 1, 2에 나타내었다⁹⁾.

2.3 CL-SPEEK/Cellulose 막의 분석

PEEK를 모체로 한 고분자에 각 작용기들의 도입 여부를 확인하기 위하여 적외선 분광 분석기(BOMEM, MB104)를 사용하여 각 작용기의 존재를 확인하였다. 막의 열적 내구성은 열·질량 분석기(Mettler Toledo, DSC 823e)를 사용하여 측정하였으며, 막의 표면 상

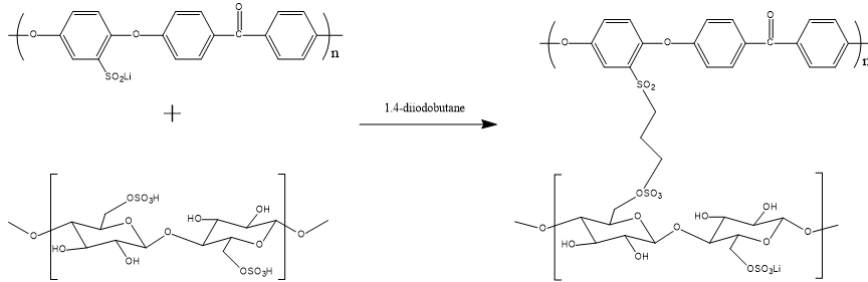


Fig. 2 Schematic diagram of CL-SPEEK/Cellulose composite membrane

태와 표면의 성분을 알아보기 위해 전계방사형주사 전자현미경(SU-70, Hitachi) 및 EDS(Energy X-MaxN, Horiba)를 사용하였다.

막의 이온전도도와 면적 저항 측정은 LCR meter (SR 715, SRS)를 사용하여 측정하였다. 함수율은 습윤 상태의 막과 100°C에서 건조 후 막의 무게를 측정하여 함수율을 계산하였다¹⁰⁾.

막의 화학적 내구성 실험을 위하여 Fenton 용액(3 ppm FeSO₄ + 5 wt % H₂O₂)을 제조하여 막이 라디칼에 의해 파괴되는 시간을 측정하였다¹¹⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1 CL-SPEEK/Cellulose 복합막의 물리 화학적 특성

3.1.1 FT-IR spectroscopy

Fig. 3은 Cellulose, Sulfonated cellulose, CL-SPEEK/

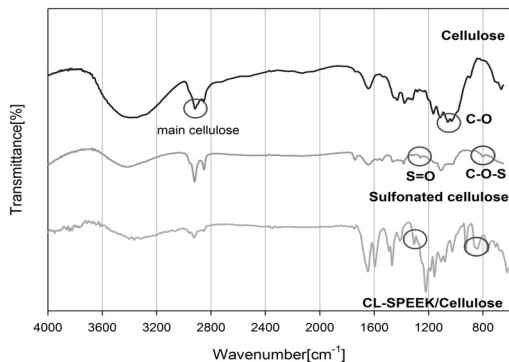


Fig. 3 FT-IR spectroscopy of Cellulose, Sulfonated cellulose, CL-SPEEK/Cellulose membrane

Cellulose의 FT-IR 결과를 비교하여 나타낸 그래프이다. Cellulose의 그래프를 보면 1637 cm⁻¹에서 cellulose main구조 흡수 peak가 관찰 된다. C-O의 신축진동 peak는 1060 cm⁻¹, 1073 cm⁻¹에서 관찰 된다. Cellulose와 Sulfonated cellulose의 그래프를 비교하여, 1637 cm⁻¹의 기본구조는 변하지 않을 것을 확인 하였고, 1260 cm⁻¹과 814 cm⁻¹ 부근에서 각각 S=O와 C-O-S 진동 peak가 관찰되었다. 이것을 통해 Cellulose의 -OH기가 술폰기로 치환된 것을 확인 할 수 있다⁸⁾.

3.1.2 TGA 및 SEM & EDS

Fig. 4는 제조한 막의 TGA를 측정한 결과이다. 먼저 50~200°C에서 CL-SPEEK와 CL-SPEEK/Cellulose X wt % (X=10,20,30)막에 함유되어있던 수분의 증발로 첫 번째 질량감소가 나타났다. 두 번째 질량감

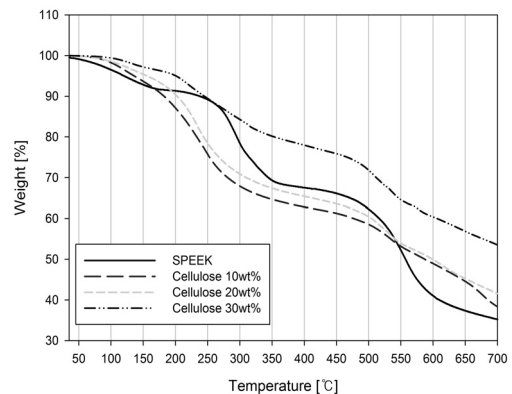


Fig. 4 TGA data of CL-SPEEK, CL-SPEEK/Cellulose X wt % membranes

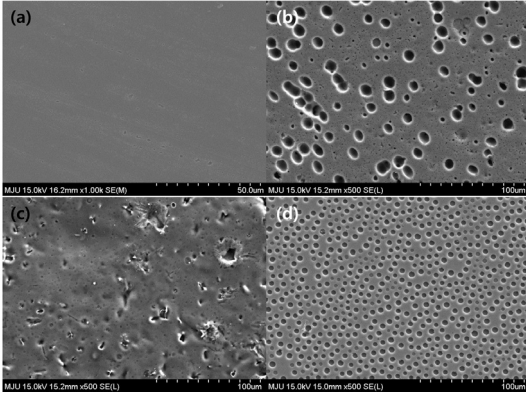


Fig. 5 SEM image of CL-SPEEK/Cellulose X wt % composite membranes (a) 0, (B) 10, (c) 20, (d) 30

소는 300°C 부근에서 술폰기 그룹의 분해에 의해 발생하였으며, 세 번째는 500°C 부근에서 모체가 되는 고분자 PEEK의 backbone의 분해로 일어났다. 네 번째는 Cellulose backbone의 분해에 따른 질량감소이며, 700°C 이상에서 일어났다. Cellulose의 함량이 증가함에 따라 열적안정성이 증가하는 것을 확인할 수 있다. CL-SPEEK/Cellulose 복합막은 SPEEK에 비해 술폰산기는 더 낮은 온도에서 분해가 되며 PEEK의 backbone의 경우 비슷한 온도에서 분해된다. PEEK의 backbone의 분해가 일어난 다음에도 Cellulose의 분해가 일어나지 않은 것을 확인할 수 있으며, 30 wt %의 경우 분해온도는 비슷하지만 질량감소의 폭이 SPEEK보다 낮아 열적 안정성이 증가한 것을 알 수 있다.

Fig. 5와 Table 1은 각각 제조된 막의 표면을 찍은 SEM과 EDS를 통해 성분함량을 나타낸 표이다. SEM을 통해 Cellulose를 첨가하지 않은 CL-SPEEK 막의 경우 표면이 매끄러운 것을 관찰할 수 있다. Cellulose의 함량이 증가함에 따라 표면이 거칠어지며 hole의 개수가 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다. 동시에 EDS를 통해 Cellulose 함량이 증가함에 Cellulose에 결합시킨 술폰기 수의 증가로 황(S)의 비율이 증가함을 관찰 할 수 있었다.

Table 1 EDS of CL-SPEEK and CL-SPEEK/Cellulose composite membranes

Contents [%]		C	O	S
CL-SPEEK		69.2	25.3	4.5
CL-SPEEK/ Cellulose	10 wt %	67.2	27.2	5.6
	20 wt %	64.5	29.2	6.3
	30 wt %	67.1	26.1	6.8

3.2 CL-SPEEK/Cellulose 복합막의 전기 화학적 특성

3.2.1 수소 이온전도도 측정 및 특성

CL-SPEEK와 CL-SPEEK/Cellulose X wt % (X=10, 20, 30) 복합막의 수소 이온 전도도를 25°C와 80°C에서 측정하여 Fig. 6에 나타냈었다.

SPEEK는 술폰산기가 치환되어 있어, PEEK에 비해 수소 이온전도도 성능이 높다. Cellulose는 -OH가 작용기로 붙어 있어 친수성을 띄며^{6,7)}, 합성시킨 Sulfonated cellulose에는 양이온을 이동시킬 수 있는 술폰기가 치환이 되어 있다. 그렇기 때문에 수소 이온 전도도를 더욱 향상시킬 수가 있다. 측정 결과, 25°C에서 보다 80°C가 더 높은 것을 확인 할 수가 있다. 이는 온도가 올라갈수록 분자 운동이 더욱 활발해 지기 때문에 수소 이온이 전달이 더 활발해 지

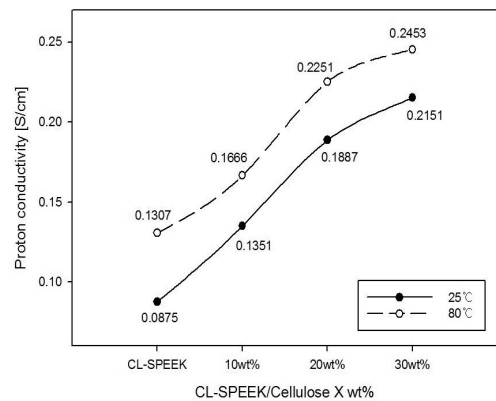


Fig. 6 Proton conductivity of CL-SPEEK and CL-SPEEK/Cellulose composite membranes

Table 2 Water contents and Oxidative durability of CL-SPEEK and CL-SPEEK/Cellulose composite membranes

		Water contents [%]	Oxidative durability [h]
CL-SPEEK		43.60	324
CL-SPEEK/ Cellulose	10 wt %	40.39	504
	20 wt %	41.92	480
	30 wt %	48.48	408

기 때문이다.

Sulfonated cellulose의 함량이 증가하면 증가할수록 높은 수소 이온전도도 특성을 보였고, 가장 높은 수소 이온전도도 특성을 보여주는 것은 CL-SPEEK/Cellulose 30 wt %로 80°C에서 0.2453 S/cm를 나타냈다. 이를 통해 Sulfonated cellulose가 수소 이온 전도도를 증가시키는 역할을 한다는 것을 확인 할 수 있었다.

3.2.2 함수율 측정 및 특성

Sulfonated cellulose 첨가에 따른 상온에서의 함수율을 측정한 결과 10 wt %에서 40.39%로 가장 낮은 값을 보여주었다. 10 wt %와 20 wt %의 경우 함수율은 크게 차이가 나지 않지만 30 wt %의 경우 큰 폭으로 증가한 것을 알 수가 있다. Sulfonated cellulose의 첨가량이 증가할수록 함수율도 함께 증가함을 관찰할 수 있었는데 이는 Cellulose가 친수성을 띄고 있는 물질이기 때문이다.

3.3 CL-SPEEK/Cellulose 복합막의 산화 내구성 특성

산화 내구성 테스트를 통해 막이 분해되는 시간을 측정하였다. 수전해시 발생하는 라디칼에 의해 막이 파괴되어 분리막의 기능을 잃어버리게 되기 때문에 측정해야 하는 중요한 물성 중의 하나이다. 아무것도 첨가 되지 않은 CL-SPEEK의 경우 324시간을 나타냈지만, Sulfonated cellulose를 첨가한 막들이 보다 높은 산과 내구성을 나타냈다. 하지만, Sulfonated

cellulose의 함량이 증가할수록 산화내구성이 감소되는 모습을 관찰할 수 있었다. 이는 Sulfonated cellulose가 막에 첨가됨에 따라 물을 끌어당기는 능력이 증가하고, 물로 인해 부피가 증가된 막 사이에 Fenton 용액이 더 잘 침투하여 막을 빠르게 분해시키는 것으로 생각된다.

4. 결 론

탄화수소계열 수전해용 전해질 막을 제조하기 위해 엔지니어링 플라스틱 고분자인 PEEK를 72~75%로 Sulfonation 시켰다. 제조한 SPEEK와 Sulfonated cellulose를 함량별로 첨가하여 잘 교반 시킨 후 1,4-diiodobutane 가교제를 이용해 공유 가교 결합하여 sol-gel casting 방법을 통해 복합막을 제작하였다. 복합막의 물리적, 화학적 특성을 확인한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

이 수전해용 고분자 막의 경우 열적안정성이 증가하여 수전해 작동 온도인 80~120°C에서 충분한 성능을 발휘할 수 있는 것을 확인하였다.

첨가제로 Sulfonated cellulose를 첨가할수록 수소 이온전도도와 함수율이 증가함을 관찰할 수 있었고, CL-SPEEK/Cellulose 30 wt % 막이 이온전도도의 경우 25°C에서 0.215 S/cm, 80°C에서 0.245 S/cm, 함수율은 48.48%로 가장 높은 값이 측정되었다.

산화내구성 또한 Sulfonated cellulose를 첨가한 막이 넣지 않은 막보다 더 좋은 내구성을 보였으나 실용화를 위해서 보다 장시간 사용가능한 막의 연구가 계속 진행되어야 한다.

후 기

본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20153010041750).

References

1. M. Conte, A. Iacobazzi, M. Ronchetti, and R. Vellone, "Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives", *J. power sources*, Vol. 100, 2001, pp. 171-187.
2. S. H. Kang, "Analysis of the World Energy Status and Hydrogen Energy Technology R&D of Foreign Countries", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 18, No. 2, 2007, pp. 216-223.
3. S. M. J. Zaidi, S. D. Mikhailenko, G. P. Robertson, and M. D. Guiver, "Proton Conducting Composite Membrane from Polyether ether ketone and Hetero-poly acids for Fuel Cell Applications", *J. Membr. Sci.*, Vol. 173, 2000, pp. 17-34.
4. Z. Jiang, X. Zhao, Y. Fu, and A. Manthiram, "Composite membranes based on sulfonated poly (ether ether ketone) and SDBS-adsorbed graphene oxide for direct methanol fuel cells", *J. Mater. Chem.*, Vol. 22, 2012, pp. 24862-24869.
5. M. Bruno, and L. Bjorn, "Brief overview on cellulose dissolution / regeneration interactions and mechanisms", *Advances in colloid and interface science*, 2015, pp. 502-508.
6. S. Sen, J. D. Martin, and D. S. Argyropoulos, "Review of cellulose non-derivatizing solvent interactions with emphasis on activity in inorganic molten salt hydrates", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, pp. 858-870.
7. Zhang, Q. Lei, D. Q. Lin, and S. Yao, "Review on biomedical and bioengineering applications of cellulose sulfate", *Carbohydrate polymers*, Vol. 132, 2015, pp. 311-322.
8. G. Chen, "Improved process for the production of cellulose sulfate using sulfuric acid/ethanol solution", *Carbohydrate polymers*, Vol. 95, 2013, pp. 332-337.
9. H. Seo, "Synthesis and characterization of covalently cross-linked SPEEK/Cs-substituted Mosia/Ceria membranes with Mosia for water eletrolysis", *Trans. of the Korean Society of Hydrogen Energy*, Vol. 26, No. 6, 2015, pp. 524-531.
10. F. G. Hellferich, "Ion Exchange", McGraw-Hill Book Co., New York, 1962.
11. 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.