

수전해용 MoPA 결합된 폴리에테르 에테르 케톤 고분자 복합막의 개발 및 특성

김민진¹ · 김보영¹ · 문상봉² · 정장훈^{1,†}

¹명지대학교 화학과, ²(주)엘켄텍

Development and Charateriztion of Molybdophosphoric Acid Bonded Polyether Ether Ketone Polymer Composite Membrane for Water Electrolysis

MIN JIN KIM¹, BO YOUNG KIM¹, SANG-BONG MOON², JANG HOON CHUNG^{1,†}

¹Department of Chemistry, Myongji University, 116 Myongji-ro, Cheoin-gu, Yongin 17058, Korea

²Elchem Tech Co., 123 Gasan digital 2-ro, Geumcheon-gu, Seoul 08505, Korea

†Corresponding author :
chungjh@mju.ac.kr

Received 25 July, 2017
Revised 22 August, 2017
Accepted 30 August, 2017

Abstract >> Polyoxometal molybdophosphoric acid (MoPA) bonded polyether ether ketone (PEEK) composite membrane for water electrolysis has been investigated. The composited membrane, covalently cross linked (CL) sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) with a bonded MoPA, was prepared in sulfonation of PEEK, cross linkage reaction with 1,4-diiodobutane, and addition with MoPA. PEEK was covalently cross-linked with 1,4-diiodobutane to improve mechanical strength and was added with MoPA to increase proton conductivity. MoPA should be fixed to back bone of SPEEK to prevent bleeding out. Therefore, the carbonyl group of SPEEK was reduced with NaBH₄ and 3-isocyanate-propyltriethoxysilane (ICPTES) was added. The MoPA bonded composite was produced in the reaction of MoPA with 3-mercaptopropyltrimethoxvsilane (MPTMS). In conclusion, MoPA bonded CL-SPEEK composite membrane featured 0.129 S/cm of proton conductivity at 80 °C, and 2,156 hours of chemical stability in Fenton test. These properties are better than those of membranes of other SPEEK system.

Key words : PEM(고분자 전해질 막), SPEEK(술폰화 폴리에테르에테르케톤), Covalently cross-link(공유 가교 결합), Proton conductivity(수소 이온 전도도)

1. 서론

현재 주 에너지원인 화석연료는 18세기 와트의 증기기관의 동력원으로 수요가 증가되었고 산업 혁명 이후 사용량이 급격히 증가하였다. 화석연료는 환경오염이나 고갈의 우려가 있지만 지금까지도 전 세계적으로 에너지의 의존량이 80%를 넘기고 있다. 따라서 현재 대체에너지에 대한 연구가 이뤄지고 있으며, 그 예로는 태양, 수력, 풍력, 수소 등이 있다. 그중 신, 재생에너지원인 수소는 자연에 풍부한 물질이며 효율이 높고 다양한 물질에서 얻을 수 있다는 장점들이 있다¹⁾.

수소 분야는 크게 저장, 운반, 생산으로 나눌 수가 있다. 그중 수소를 생산하는 방법에는 열 개질법, 열화학 사이클법, 알칼리 수전해, 고온 수증기 수전해 등이 있다. 그중에 수전해 방식은 대량 생산이 가능하며 신뢰성이 높다. 특히 고체 고분자 전해질 막(poly electrolyte membrane, PEM)의 수전해 방법은 알칼리 수전해 방법에 비하여 간단한 구조로 전류밀도가 높고 효율이 뛰어나다²⁾. 주로 PEM에 사용되는 전해질 막은 과불소계 막인 DUPONT사의 Nafion이 쓰이고 있다. 이러한 과불소계 고체 고분자 전해질 막은 80°C 이상의 고온에서 수소 이온 전도도가 감소하고 가격이 비싸며, 반환경적이라는 단점이 존재하여 이러한 점을 보완하기 위해 과불소계 막보다 저렴하고 다루기가 쉬우며 친환경적인 열가소성 엔지니어링 플라스틱을 모체로 한 탄화수소계열의 poly phenylene (PP), polyethersulfone (PES), polybenzimidazole (PBI), polystyrenopolysulfone (PSf), polyimide (PI), polyetheretherketone (PEEK)와 같은 물질들로 Nafion을 대체하기 위한 연구가 진행이 되고 있다. 본 연구에서는 그중 PEEK를 이용하여 막을 제작하였다. PEEK의 경우 가격이 저렴하고 가공이 쉬우며 열적 안정성 및 수소 이온 전도도가 높다는 장점을 가지고 있다³⁾. PEM에 있어서 고분자 전해질 막은 물을 전기분해하여 산소와 수소로 분리함으로써 고순도의 수소를 얻게 해주는 매우 중요한

역할을 한다.

고분자 전해질 막의 성능 중 수소 이온 전도도를 증가시키기 위해 높은 산성도와 이온 전도도를 가진 Super-ionic인 다양성자 산(heteropolyacid, HPA)이나 silica, graphene oxide와 같은 다른 물질들을 첨가하기도 한다⁴⁾⁶⁾.

PEM의 수전해시 수소 이온 전도 메커니즘은 크게 두 가지로, 수소 음이온이 음이온 site를 통해 다른 음이온 site로 이동하는 hopping mechanism 이론과, 수소 이온이 물을 타고 이동하는 vehicular mechanism 이론이다⁷⁾. 이러한 메커니즘으로 인해 막이 음이온인 작용기를 많이 가지거나 친수성을 띄면 이온 전도도가 증가하게 된다. 그래서 본 연구에서는 Super-ionic인 다양성자 산 중에 MoPA를 첨가하였다.

MoPA는 이온 전도도를 증가시키지만 물에 대한 높은 용해도로 인해 장시간 사용시 막 밖으로 빠져나오게 되는 용출 현상이 일어나게 된다⁸⁾. 용출 현상을 방지하기 위해 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTMS), 3-(Triethoxysilyl) propylisocyanate (ICPTES)를 반응시켜 HPA와 PEEK 간의 결합을 형성하여 막의 열적 안정성, 수소 이온 전도도를 향상시켰다⁹⁾.

본 연구에서는 Nafion의 단점을 보완하고 대체하기 위해 비불소계 고분자인 PEEK를 술폰화(sulfonation)하여 SPEEK를 제조하였다. 그리고 SPEEK의 Carbonyl group (C=O)을 30% 정도 환원시켜 SP30을 제조하였고, ICPTES를 첨가하여 Silane 가교 site를 만들고, 용출을 방지하고자 MoPA를 MPTMS와 반응시켜 MoPA를 고정하였고 이를 SP30과 반응시켜 silane간의 결합을 형성한 뒤 고분자 막의 물리적, 화학적 특성을 향상시키기 위해 1,4-diiodobutane을 가교제로 사용하여 고분자 주쇄 사슬 사이를 공유가교(cross-linking, CL)시켰고, 가교제 함량에 따른 막을 제조하여 그 특성을 확인하였다.

2. 실험

2.1 Fixed MoPA의 합성

MoPA를 고정시키는 과정을 진행하였다. 먼저 H_3PO_4 (Duksan, absolute)에 MoPA를 상온에서 용해시킨 다음, MPTMS (sigma aldrich, 95%)를 넣어 준다.

2.2 SPEEK/Fixed MoPA 복합막의 제조

2.2.1 부분 환원된 SP30 제조

본 연구실에서 보고된 본문에 기재된 방법으로 SPEEK- SO_2Cl-SO_2Li (CL-SPEEK)를 제조하였고¹⁰⁾, CL-SPEEK의 Carbonyl group (C=O)을 부분환원 시켜주기 위해 CL-SPEEK 4g을 NMP (N-methyl-2-pyrrolidone, 99%, sigma aldrich)에 10 wt%로 완전히 용해시킨 후, $NaBH_4$ (99%, sigma aldrich)를 첨가하여 상온에서 24시간 동안 환원시키고 methyl alcohol (99.5%, samchun chem) 3 mL를 첨가하여 약 30% 환원된 SP30을 제조하였다¹¹⁾.

2.2.2 CL-SPEEK/Fixed MoPA 복합막 제조

제조된 SP30에 3-triethoxysilylpropyl isocyanate (ICPTES, 99%, sigma aldrich) 0.89 mL를 첨가하여 silane 가교 site를 만들었다. 그 이후, 제조된 fixed MoPA를 첨가하여 균일하게 혼합되도록 교반시켜 준다. 그 다음에 가교제로 1,4-diodobutane (99%, Sigam Aldrich)를 0.01 mL를 1배로 가정하여 1배, 1.5배, 2배로 첨가하여 3시간 동안 교반한 후 수평을 맞춘 유리판위에 부어서 casting을 하고, 80°C에서 24시간 동안 건조시켜준다. 건조가 완료된 막은 남아있는 설펜기를 설펜기로 바꿔주기 위해 황산 용액에 담지하여 치환한다. 자세한 CL-SPEEK/Fixed MoPA sulfate 복합 막의 합성 방법은 Fig. 1에 나타내었다.

2.3 CL-SPEEK/Fixed MoPA 막의 특성

2.3.1 막 저항 측정

막의 이온전도도와 면적 저항은 LCR meter (GW Instec LCR-819)를 사용하였다.

2.3.2 막의 특성 분석

PEEK를 모체로 한 고분자에 각 작용기들의 도입 여부를 확인하기 위하여 적외선 분광 분석기 (BOMEM, MB104)를 사용하여 각 작용기의 존재를 확인하였다.

2.3.3 막의 함수율 및 팽윤율 측정

함수율은 습윤 상태의 막과 건조 후 막의 무게를 측정하여 계산하였다¹²⁾. 팽윤율은 건조된 막을

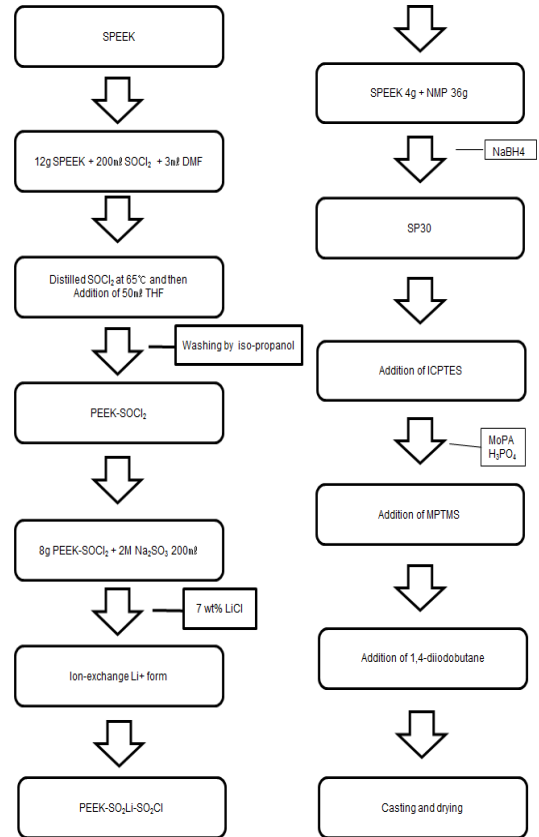


Fig. 1. Schematic synthesis procedure of polymer electrolyte membrane of CL-SPEEK/Fixed MoPA composite membrane

100°C 증류수에 일정시간 넣은 후 막의 증가된 부피를 측정하여 계산하였다.

2.3.4 HPA 용출 평가

막의 첨가제인 MoPA가 용출되는 현상에 관한 특성을 알아보기 위해 55°C 증류수에 제조된 막을 넣어두고 24시간 후에 막을 제거한 용액을 UV-Vis 분광기로 측정하고, Beer-Lambert 법칙을 이용하여 용출된 MoPA의 양을 계산하여 구하였다.

2.3.5 막의 산화 내구성 평가

막의 화학적 내구성 실험을 위하여 Fenton 용액 (3ppm +FeSO₄ + 5 wt% H₂O₂)을 제조하여 막이 라디칼에 파괴되는 시간을 측정하였다¹³⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1 CL-SPEEK/Fixed MoPA막의 전기화학적 특성

CL-SPEEK/Fixed MoPA를 합성하기 위하여 가교제의 함량을 1.0-2.0배로 첨가량을 변화하여 막을 제조하였다. 측정된 막의 수소 이온 전도도는 Fig. 2에 나타냈었다.

Fig. 2를 통해 25°C보다 80°C에서 전도도가 더 높은 것을 확인할 수가 있다. 온도가 올라갈수록 분자 운동이 더욱 활발하여 수소 이온의 전달이

더 활발해지므로 더 높은 수소 이온 전도도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

가장 높은 특성을 보여주는 것은 가교제 함량의 1.0배 수치이다. 25°C에서는 모든 막의 성능이 Nafion의 0.0745 S/cm보다 낮은 수치를 나타냈지만, 80°C에서는 모든 막이 Nafion보다 더 높은 수치를 보여주고 있다. 이것은 fixed MoPA가 수소 이온 전도도를 증가시키는 역할을 하지만 가교제의 함량이 증가하면서 수소 이온 전도도가 감소되어 성능이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

3.2 CL-SPEEK/Fixed MoPA 막의 물리적 특성

3.2.1 FT-IR spectroscopy

Fig. 3은 CL-SPEEK/Fixed MoPA 복합막의 FT-IR spectroscopy의 결과를 나타낸 그래프이다. 그림에서 1,080 cm⁻¹부근의 -SO₃H 작용기의 피크를 통해 PEEK의 Sulfonation을 확인하였고 MoPA의 진동은 760 cm⁻¹ (Mo-Oe-Mo 신축진동), 880 cm⁻¹ (Mo-Oc-Mo 신축진동), 960 cm⁻¹ (Mo=Ot 신축진동) 부근에서 확인하였다. 그리고 2270 cm⁻¹ 부근에 있어야 할 ICPTES의 O=C=N의 피크가 없고 1,680 cm⁻¹ 부근에 O-CO-NH의 피크를 확인하였다. 이것으로 보아 SP30의 -OH와 ICPTES의 O=C=N가 결합되었음을 확인하였다. 1,129cm⁻¹에서는 Si-O-Si의 피크로 ICPTES와 MPTMS의 silane 결합이 형성되었음을

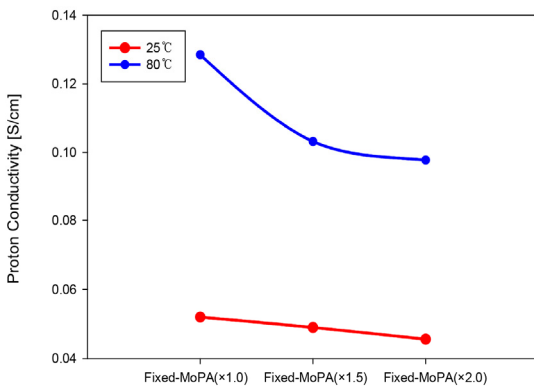


Fig. 2. Proton conductivity of CL-SPEEK/Fixed MoPA composite membrane

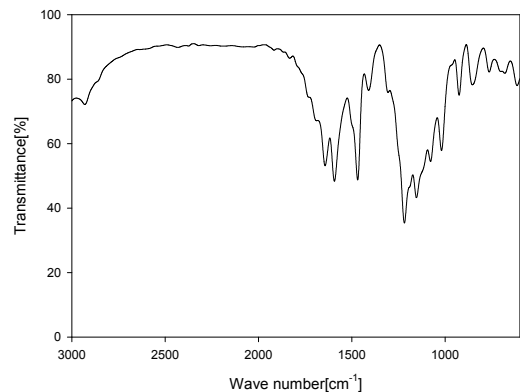


Fig. 3. FT-IR spectroscopy of CL-SPEEK/Fixed MoPA composite membrane

확인하였다. 마지막으로 $2,565\text{ cm}^{-1}$ 부근에서는 MPTMS의 -SH의 피크가 보이지 않으므로 MoPA와 MPTMS의 결합되었음을 확인하였다¹⁴⁻¹⁶⁾.

3.2.2 TGA 특성

Fig. 3은 TGA를 측정한 결과이다. 공유가교 결합한 CL-SPEEK/Fixed MoPA 복합막은 첫 번째로 100-200°C에서 막에 함유된 수분 및 결합수분의 증발로 인하여 질량감소가 나타났다.

두 번째 300°C 부근에서 질량감소는 숯폰기 그룹의 분해에 따라서 발생하였으며, 세 번째는 500°C 부근에서 모체인 고분자 PEEK의 backbone의 분해에 의해 발생하였다. 가교제의 함량에 따라 열적안정성이 달라지는 것을 확인할 수 있다. CL-SPEEK/fixed MoPA 복합막은 가교제 첨가량에 따라 질량감소의 온도 구간은 비슷하지만 가교제 첨가량이 많아질수록 질량감소의 폭이 낮아 열적 안정성이 증가한 것을 알 수 있다.

3.2.3 함수율 및 팽윤률 측정 특성

Fig. 4는 fixed MoPA 첨가에 따라 가교제 함량 별 상온에서의 함수율과 100°C에서의 팽윤율을 측정된 값이다. 팽윤율과 함수율의 경우 가교제 2.0 배에서 가장 낮은 값을 보여주고 있다. 가교제 첨가량이 증가함에 따라 가교가 많아지므로 물리적 성

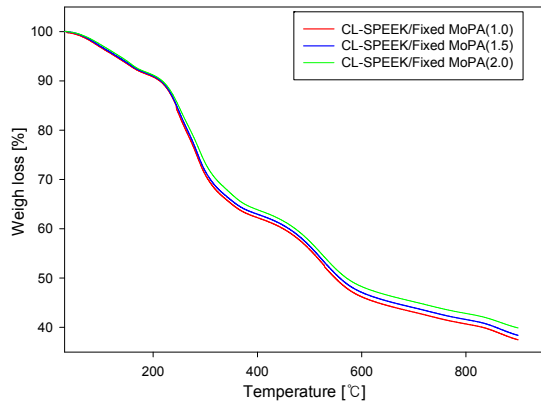


Fig. 3. TGA Data of CL-SPEEK/Fixed MoPA composite membrane

능이 향상되어 팽윤율, 함수율이 감소하게 된다.

3.3 CL-SPEEK/Fixed MoPA 복합막의 용출 특성

Fig. 5는 CL-SPEEK/Fixed MoPA 복합막의 가교제 함량별 MoPA 용출 정도를 나타내었다. MoPA만 첨가한 막에 비해 현저히 낮은 수치를 나타내었고, 가교제 첨가량이 증가할수록 용출 정도가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

3.4 CL-SPEEK/Fixed MoPA 복합막의 산화내구성

Fig. 6은 산화내구성에 대한 그래프이다. 산화내구성은 수전해시 발생하는 라디칼에 의해 막이 파괴되는 시간을 측정한 것이다. 측정시간은 막이

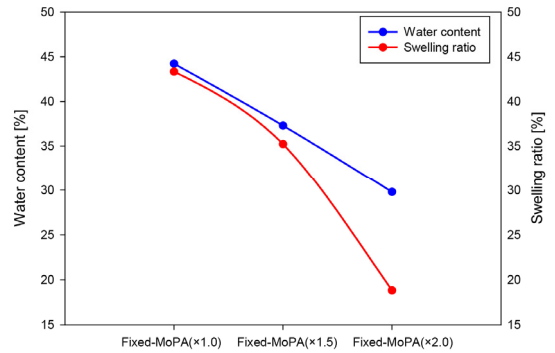


Fig. 4. Water content and Swelling ratio of CL-SPEEK/Fixed MoPA composite membrane

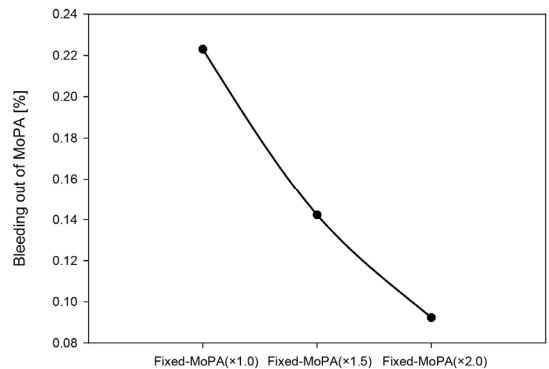


Fig. 5. Bleeding out of MoPA composite membrane

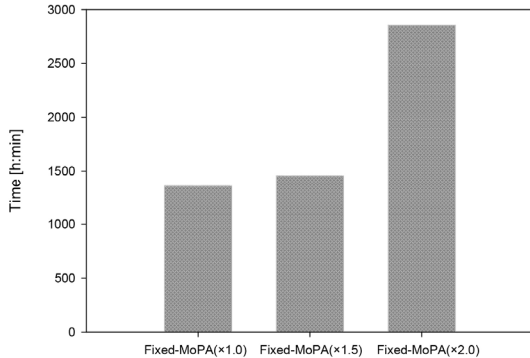


Fig. 6. Oxidative durability of CL-SPEEK/Fixed MoPA composite membrane

기능을 상실한 시간을 측정하였다. Fixed MoPA가 첨가된 막의 경우 가교제의 함량이 증가함에 따라 산화내구성이 향상된 모습을 보여주었다.

4. 결론

엔지니어링 플라스틱 고분자인 PEEK를 모체로 하여 PEEK를 술폰화하여 SPEEK를 제조하고 SPEEK에 fixed MoPA를 첨가하고 가교제 양을 1.0-2.0배로 첨가하여 공유가교 결합을 하여 sol-gel casting 방법을 통해 복합막을 제작하였다. 이 수전해용 복합막의 경우 열적 안정성이 증가하여 수전해 작동 온도인 80-120°C에서 충분한 성능을 발휘할 수 있는 것을 확인하였고, 첨가제로 들어간 Fixed MoPA로 인해 수소 이온 전도도 또한 증가하였으며 가장 좋은 수치는 가교제량이 1.0배 일 때 CL-SPEEK/fixed MoPA (1.0)로 25°C에서 0.0520 S/cm, 80°C에서 0.1285 S/cm로 가장 높은 값이 측정되었다. 함수율과 팽윤율의 경우 높은 수치를 나타내지 않았지만 Nafion보다는 높은 수치를 나타냈기 때문에 연구를 통해 보완해야 하며, 산화내구성 또한 성능이 향상되었지만 팽윤율과 함수율에 관한 후속 연구가 진행되어야 한다.

후 기

본 연구는 중소기업청의 기술혁신개발사업(S231 1744, 고효율 수전해용 탄화수소계열 고분자 전해질 복합막 개발)과 2017년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(No. 20153010041750) 사업의 일환으로 수행하였다.

References

1. 수소, 연료전지 에너지관리공단 신, 재생에너지 센터 2008. 7.10
2. SS. A. Grigoriev, V. I. Porembsky, and V. N. Fateev, "Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 31, No. 2, 2006, pp. 171-175.
3. A. Iulianelli, I. Gatto, F. Trotta, M. Biasizzo, E. Passalacqua, A. Carbone, and A. Basile, "Electrochemical characterization of sulfonated PEEK-WC membranes for PEM fuel cells", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 1, 2013, pp. 551-557.
4. K. M. Lee, J. Y. Woo, B. C. Jee, Y. K. Hwang, C. H. Yun, S. B. Moon, and A. S. Kang, "Effect of cross-linking agent and heteropolyacid (HPA) contents on physicochemical characteristics of covalently cross-linked sulfonated poly (ether ether ketone)/HPAs composite membranes for water electrolysis", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 17, No. 4, 2011, pp. 657-666.
5. S. J. Zaidi, S. D. Mikhailenko, G. P. Robertson, M. D. Guiver, and S. Kaliaguine, "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.
6. 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.
7. S. J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, "Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 35, 2010, pp. 9349-9384.
8. 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.
9. U. Thanganathan and M. Nogami, "Synthesis of mixed composite membranes based polymer/HPA : Electrochemical

- performances on low temperature PEMFCs", *Journal of Membrane Science*, Vol. 411-412, 2012, pp. 109-116.
10. H. Seo, Y. R. Song, Y. S. Oh, S. B. Moon, and J. H. Chung, "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.
 11. S. Feng, Y. Shang, G. Liu, W. Dong, X. Xie, J. Xu, and V. K. Mathur, "Novel modification method to prepare cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone)/silica hybrid membranes for fuel cells", *J. Power Sources*, Vol. 195, 2010, pp. 6450-6458.
 12. C. Arnold and R. A. Assink, "Structure-property relationships of anionic exchange membranes for Fe/Cr redox storage batteries." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 29, No. 7, 1984, pp. 2317-2330.
 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." *Journal of Power Sources*, Vol. 172, No. 2, 2007, pp. 511-519.
 14. L. Trudell and D. F. Boltz, "Indirect Ultraviolet Spectrophotometric Determination of Silicon", *Anal. Chem.*, Vol. 35, No. 13, 1963, pp. 2122-2124.
 15. S. U. I. Wenjie, Z. H. A. O. Wenjie, L. Q. Xing ZHANG, P. E. N. G. Shusen, W. U. Xuedong, and X. U. E. Qunji, "Influence of TEOS Content on Anti-corrosion Property of Mercapto Functional Organic Silane Based Sol-gel Coatings on Copper Alloy Surface", *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, Vol. 36, 2016, pp. 52-58.
 16. L. Matachowski, A. Drelinkiewicz, E. Lalik, D. Mucha, B. Gil, Z. Brożek-Mucha, and Z. Olejniczak, "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.