

공유가교 CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 복합막의 고온 수전해 성능

정혜영¹ · 윤대진¹ · 정장훈² · 문상봉^{1,†}

¹(주)엘켄텍, ²명지대학교 화학과

High Temperature Water Electrolysis of Covalently Cross-linked CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria Composite Membrane

HYEYOUNG JUNG¹, DAEJIN YOON¹, JANGHOON CHUNG², SANGBONG MOON^{1,†}

¹Elchem Tech Co., 123 Gasan digital 2-ro, Geumcheon-gu, Seoul 08505, Korea

²Department of Chemistry, Myongji University, 116 Myongji-ro, Cheoin-gu, Yongin 17058, Korea

†Corresponding author :
sbmoon@elchemtech.com

Received 28 July, 2017
Revised 22 October, 2017
Accepted 30 October, 2017

Abstract >> The high temperature performance of PEM type electrolyser at 120°C based on covalently cross-linked sulfonated poly ether ether ketone (SPEEK) composite membrane was investigated. Ion conductivity and other properties of SPEEK membrane were improved by adding heteropoly acid and Ceria. The membrane electrode assemblies were prepared using commercial PtC and nano-sized IrRuO₂ catalyst by electro-spraying and decal process. Voltage efficiency of MEA equipped with SPEEK membrane was slightly better than that of Nafion[®] membrane, due to its higher proton conductivity at high temperature. The cell performance of MEA with CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria is 1.71 V at 1 A/cm² and 120°C.

Key words : PEMWE(고체 고분자 전해질막 수전해), MEA(막전극접합체), Sulfonated poly ether ether ketone(술폰화 폴리에테르에테르 케톤), Heteropoly acid(다양성 자산), Composite membrane(복합막)

1. 서 론

신재생에너지원으로서 각광받고 있는 수소에너지를 제조하는 방식은 연료의 개질 및 전기분해 방식 등의 여러 가지 방식으로 연구 개발이 진행되고 있다. 이 중 전기분해 방식으로는 크게 알칼리 수전해(alkaline electrolysis, AE), 고분자전해질막 수전해(proton Exchange membrane water

electrolysis, PEMWE) 고온 수증기 수전해(high temperature electrolysis, HTE)의 방식 등이 있다.

고온 수증기 수전해 방식은 수증기를 700°C 이상으로 가열하는 방식으로 추가 열원이 필요하며, 고체전해질의 고온 내구성이 요구되는 등의 한계점이 있다.

고체고분자 전해질막 수전해 방식은 이에 비해 높은 에너지 전류밀도, 낮은 유지비용 등의 장점

이 있다^{1,2)}. 그러나 핵심 부품으로 고체고분자 전해질막을 이용하는데, 전해질막의 재료적 특성상 100°C 이상의 고온에서 운전이 불가능한 단점이 있다^{3,4)}.

최근 이러한 고체고분자 전해질막의 한계점을 극복, 연료전지 및 수전해 분야에 적용하기 위하여 많은 연구들이 진행되고 있다. Polybenzimidazole (PBI)와 polysulfone 등의 고분자를 혼합하여 적용하거나⁵⁾ 고온 안정성을 부여하는 무기 산화물 등을 첨가하여 복합막을 제조하는 등의 시도가 이루어지고 있다⁶⁾.

기존 Nafion® 전해질막에 산화물인 SiO₂ 등을 담지하여 복합막을 제조하는 방식이 개발된 바가 있으나³⁾, 과불소계 소재인 Nafion® 전해질막 자체의 단가가 탄화수소계 전해질막에 비해 높으므로 상용화 측면에서 탄화수소계 전해질막이 보다 유리한 상황이다⁷⁾.

이러한 탄화수소계 멤브레인 중 기계적 강도가 강하며 기타 물성이 우수한 poly ether ether ketone (PEEK)을 술폰화한 후, radical scavenger인 ceria를 담지하고 양이온 전도성을 높이기 위해 HPA (heteropoly acid, 다양성자산) 등을 첨가하여 물성을 향상시키는 연구를 위주로 진행되고 있다^{8,9)}.

본 연구에서는 엔지니어링 플라스틱 중 하나인 PEEK를 술폰화한 후 공유가교한 기본 물질로 하여 전해질막을 제조, 적용하였다. 전해질막의 내구성을 향상시키기 위한 ceria의 첨가 및 HPA 중 tungstosilicic acid (TSiA)를 침적하여 제조한 후 decal법으로 촉매층을 형성하여 막전극접합체의 고온 수전해 성능을 평가하였다.

2. 실험

2.1 CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 전해질막 제조

CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 복합 전해질막의 제조 공정을 Fig. 1에 나타내었다. 복합막의 주재료인 SPEEK 전해질막을 제조하기 위해 PEEK (Poly

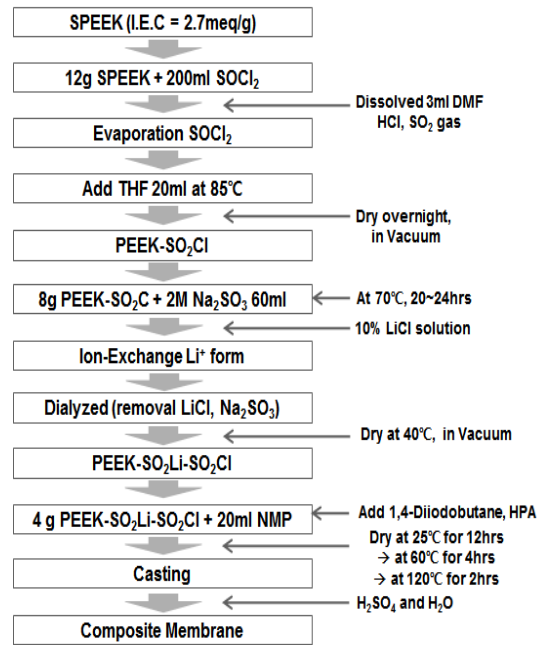


Fig. 1. Fabrication procedure of CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria composite membrane

oxy-1,4-phenylene-oxy-1,4-phenylene-carbonyl-1,4-phenylene, Vitrex 450 G, MW=100,000)를 100°C에서 12시간 이상 건조하였다. 술폰화 과정은 건조한 PEEK 20 g을 황산(H₂SO₄, 95%) 400 mL에 넣고 질소 분위기 하에서 50°C를 유지하여 12시간 동안 250 rpm으로 교반하여 용해하였다.

용해된 PEEK 고분자 용액을 여러 번 반복 세척한 후 100°C에서 24시간 이상 진공 건조하였다.

상기 제조한 SPEEK 12 g을 200 mL SOCl₂에 용해한 후 3 mL DMF (HCON(CH₃)₂, 99.5%) 3 mL를 첨가하여 3시간 동안 60°C를 유지하며 중합반응을 진행한다.

침전된 고분자는 여러 번 세척하고, 여분의 SOCl₂를 제거하기 위해 THF (C₄H₈O)로 추가 세척한 후 진공건조기에서 24시간 동안 25°C에서 건조하여 SPEEK-SO₂Cl을 제조한다.

건조된 SPEEK-SO₂Cl 8 g과 2 M Na₂SO₃ 60 mL를 플라스크 내에서 70°C를 유지하여 24시간 교반하여 부분 환원시키고, 미반응물은 증류수를

이용하여 제거한다. 부분 환원된 Na^+ 를 Li^+ 로 치환하기 위해 7 wt%의 LiCl 용액에 3시간 교반하였다. 교반이 끝난 고분자는 증류수에서 재교반하여 세척 후 24시간 진공 건조하였다.

건조된 SPEEK- $\text{SO}_2\text{Cl-SO}_2\text{Li}$ 4 g을 20 mL의 NMP ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$, 99%)에 용해한 후, ceria를 0.5 wt%의 비율로 첨가하여 초음파 분산을 진행하였다. HPA로 TSiA를 첨가하여 고르게 분산하기 위해 장기간 교반하였다. 분산용액에 1,4-diiodobutane ($\text{I}(\text{CH}_2)_4\text{I}$, 99%)를 18 μL 첨가하여 3시간 동안 가교반응을 진행한다.

교반 반응이 완료된 용액을 casting하여 복합막을 제조한 후 TSiA의 H^+ 이온을 Cs^+ 로 치환하기 위해 Cs_2CO_3 200 mL에 침적하여 25°C에서 24시간 교반한다. Cs^+ 치환이 완료된 복합막은 증류수로 여러 번 세척 후 1 M H_2SO_4 용액에 24시간 침적하여 설핀기를 sulfon산기로 치환하였다.

2.2 막전극접합체의 제조

2.2.1 촉매 제조

Anode극 촉매로는 IrRuO_2 촉매를 Ir, Ru 비율 4:6으로 하여 Adam's fusion 방법을 통해 합성하였다. 전구체인 $\text{IrCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 증류수에 교반하여 완전히 용해한 후 Solid solution의 분산매인 NaNO_3 를 과량 넣고 교반하면서 온도를 80°C 이상 유지하여 증류수를 증발시킨다.

증류수가 건조된 촉매 슬러리를 도가니에 넣고 490°C에서 30분 동안 소결, 냉각 후 증류수로 생성된 염 및 불순물을 증류수를 통해 반복 여과, 세척하여 준비한다. Cathode 촉매로는 상용 촉매로 30 wt% Pt가 담지된 Vulcan XC-72 (Premetek)을 사용하였다.

2.2.2 막전극접합체의 제조

Anode극 촉매인 IrRuO_2 를 IPA와 순수 용액에 4 mg/cm^2 담지량을 정량하여 초음파 분산한다. 이때 ionomer로는 casting 전의 최종 합성된 SPEEK

solution을 사용하여 촉매 대비 25 wt%의 비율로 첨가였다. 성능 비교 실험을 위한 Nafion[®] 전해질 막에는 Nafion[®] ionomer solution (20 wt%)을 촉매 대비 25 wt% 첨가하여 spray 용액을 제조하였다.

Anode극 촉매층을 decal방식으로 제조하기 위해 electro-spray system (Nano-NC)를 통해 Teflon sheet 위에 spray하였다.

Cathode극 촉매층은 담지량 1.5 mg/cm^2 로 IPA와 순수 혼합용매에 SPEEK 및 Nafion[®] ionomer를 각각 촉매 대비 30 wt% 첨가하여 초음파 분산 후 electro-spray로 Micro-porous layer (MPL)이 형성된 carbon paper (JNTG)에 바로 spray하여 준비하였다.

Anode극 촉매층은 SPEEK 복합막 및 Nafion[®] 117 전해질막에 전사된 촉매층 sheet를 접촉한 후 120°C, 20 MPa의 압력으로 5분간 hot press하여 촉매층을 각 전해질막 위로 전사하였다.

Diffusion layer로 anode극은 Ti fiber electrode (Bekarert), cathode극은 상기 spray한 carbon paper를 각각 위치한 후 120°C, 10 MPa로 2분간 hot press하여 최종적으로 막전극접합체를 제조한다.

2.3 물성평가

2.3.1 제조된 SPEEK막의 물성 평가

합성한 CL-SPEEK/ Cs-TSiA/Ceria 복합막의 열적 내구성은 열질량 분석기(TS 2950, TA Instrument)를 사용하여 측정하였다.

막의 인장강도 등의 기계적 물성을 확인하기 위해 ASTM D882 표준에 제시된 방식으로 tensile strength machine (LR 5K, Lloyd)을 이용하여 측정

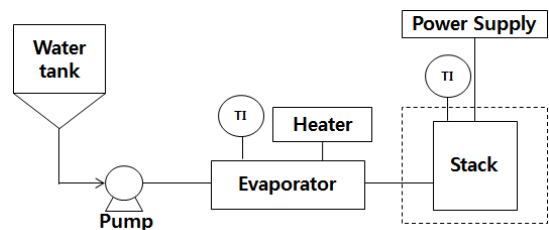


Fig. 2. Schematic diagram of water electrolysis single cell test

하였다.

막의 이온 전도도는 LCR meter (GW Instek, LCR-819)를 사용하여 1 M H₂SO₄를 전해질로 하여 100% 상대습도 조건으로 각 측정 온도에서 측정하였다.

2.3.2 막전극접합체의 수전해 성능 평가

막전극접합체의 반응면적은 20 cm²로 막전극 접합체 및 각 급전판 사이의 접촉을 위한 pinch 보상 및 누수 방지를 위해 viton gasket을 양쪽 극에 추가하여 반응 면적 외곽에서 토크렌치로 고르게 체결하였다. 수전해 성능을 평가하기 위해, Fig. 2의 구성과 같이 고온의 순수 및 증기를 evaporator를 열선으로 heating하여 전단에서 정량펌프를 통해 공급하였다. 정류기를 통해 0-1.5 A/cm²의 전류밀도 범위에서 전압 성능을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 복합막의 물성 평가

3.1.1 UV-VIS spectroscopy

Fig. 3에 CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 0.5 wt%에 복합막 내의 TSiA 함량을 확인하기 위해 UV-VIS 분광기를 사용하여 측정된 흡광도 곡선을 나타내었다. 이를, Lambert-Beer 법칙에 적용하여 최대

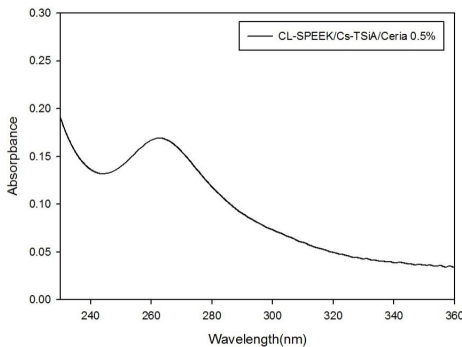


Fig. 3. UV - VIS absorbance spectra of TSiA (Tungstosilicic acid) in CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 0.5% membrane

흡광도를 통해 계산된 TSiA 농도를 측정하였다. TSiA는 수요성 매체에서 높은 침출 현상을 보인다. 이러한 성질을 완화시키기 위해 TSiA 내 양이온인 H⁺를 큰 사이즈의 Cs⁺로 치환시켜 수용성 산을 불용성으로 변화시켰다. 크기가 큰 TSiA 음이온은 격자 엔탈피가 일정할 때, 양이온 크기가 증가함에 따라 전하밀도는 감소하고 용해열과 수화 엔탈피가 증가한다. 따라서 수화 엔탈피와 격자 엔탈피의 차이에 의한 용해열은 더 발열이 적게 됨으로 용해도는 낮아지게 된다.

3.1.2 열적 안정성

제조한 복합막의 열적 안정성을 확인하기 위해 TGA를 측정된 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 첫 번째 단계에서 발생하는 질량 감소는 복합막 내의 수분 증발에 의한 질량 감소이다. 두 번째 단계인 250-420°C에서 관찰되는 질량 감소는 술폰산기 (-SO₃H) 분해에 의한 것이며, 세 번째 질량 감소는 450°C 부근에서 일어나는데 이 때 PEEK backbone이 분해된다.

Nafion[®] 전해질막의 고분자 사슬이 분해되는 시점이 400°C 부근¹⁰⁾인 것에 비해 공유가교 SPEEK 복합막이 고온에서 열적으로 보다 안정적인 구조임을 확인하였다.

3.1.3 이온 전도도

각 온도에서의 복합막의 이온 전도도와 Nafion[®]의 이온전도도를 측정된 결과를 Table 1에 나타내

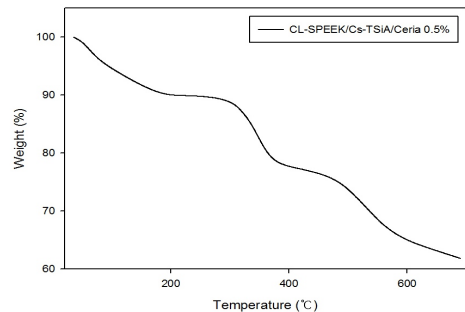


Fig. 4. TGA data of CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 0.5% membrane

Table 1. Electrochemical and physical properties of CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria composite membrane and Nafion® membrane

Property	Unit	Nafion® 117	CL-SPEEK/ Cs-TSiA/ Ceria 0.5%
Thickness	μm	180	180
Ion Conductivity	25°C	S/cm	0.092
	80°C	S/cm	0.102
	100°C	S/cm	0.127
Tensile strength	MPa	43	99.61
Elongation at break	%	225	215.3

었다. 80°C에서의 복합막의 이온 전도도는 0.139 S/cm로 Nafion®의 이온 전도도 0.092 S/cm에 비해 우수한 결과를 나타내었다.

3.1.4 인장강도, 연신율의 측정 및 분석

CL-SPEEK/CS-TSiA/Ceria 복합막의 인장강도와 연신율에 대한 결과 값을 Table 1에 나타내었다. SPEEK 복합막의 인장강도는 Nafion® 전해질막에 비해 약 2배 가량 높은 성능을 확인하였다. 이는 backbone으로 적용된 PEEK 복합막의 인장강도는 Nafion® 전해질막에 비해 약 2배 가량 높은 성능을 확인하였고, 이는 backbone으로 적용된 PEEK의 가교결합으로 기계적 강도가 향상되는 결과를 나타내었다. 탄화수소계 복합막은 과불소계 복합막에 비교하여 back-bone이 더 친수성을 나타내기 때문에 높은 elongation at break 수치를 나타내는 것을 확인하였다.

3.2 CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 복합막 수전해 성능

3.2.1 고온 수전해 성능 비교 평가

Fig. 5에 각 80°C와 120°C의 온도에서 Nafion® 117과 CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 복합막의 전해 성능을 측정한 결과 및 이를 통해 전압효율을 산출한 결과를 도시하였다. 각 온도에서의 전압효율은 higher heating value (HHV)의 경우 1.48 V, lower

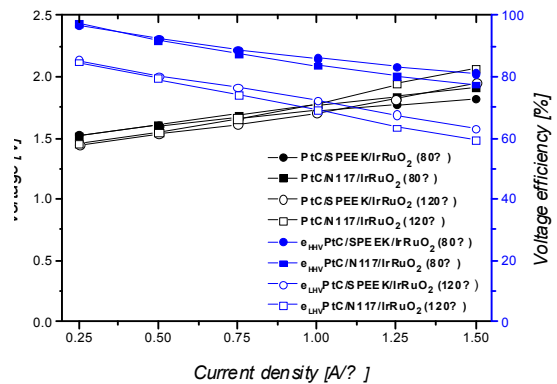


Fig. 5. I-V curves of the membrane electrode assemblies equipped with CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria and Nafion® 117 membrane at 80°C and 120°C

heating value (LHV)의 경우 1.23 V를 기준으로 계산한 값을 도시하였다.

80°C와 120°C에서 모두 공유가교된 SPEEK 복합막의 수전해 성능이 보다 우수하였다. 이는 SPEEK 복합막의 이온 전도도가 Nafion에 비해 우수한 결과로서 확인할 수 있다.

80°C에서 120°C로 온도가 증가함에 따라 촉매 활성에 의존하는 저전류밀도 영역의 성능은 증가되는 경향을 보였는데 반하여, ohmic 저항 영역에서의 과전압이 온도가 증가함에 따라 급격히 증가하는 양상을 나타내었다. 이는 100°C 이상의 온도에서 셀 내의 ohmic 저항이 전해질막의 탈수 현상으로 인해 증가된 것으로 보인다. 또한 고전류 밀도 영역에서 전해수에 대한 낮은 이용도가 물질 전달을 방해하여 성능 저하가 관찰되었다.

3.2.3 고온 수전해 연속 운전 평가

Fig. 6은 120°C에서 2시간 연속 운전하여 수전해 전압 성능을 측정한 결과이다. 1 A/cm²의 전류 밀도에서 1.71 V로 2시간 동안 전압 성능의 큰 변화 없이 운전이 이루어졌다. Nafion® 전해질막의 경우, 지속적으로 운전시, 촉매 탈착 등으로 전기 분해 전압이 서서히 증가하는 경향을 볼 수 있으나, 복합막의 경우 전압이 서서히 감소하는 경향을 보였다.

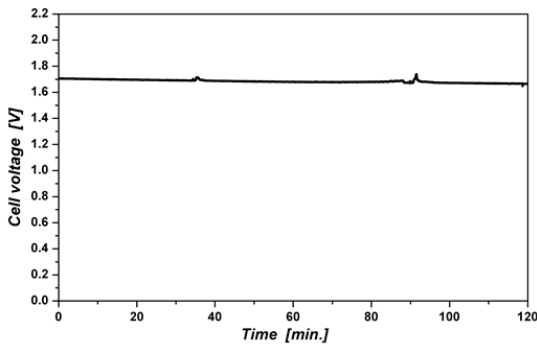


Fig. 6. Continuous operation at 120°C and 1 A/cm² of membrane electrode assemblies equipped with CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria composite membrane

이는 복합막의 이온 전도성을 향상시키기 위하여 첨가한 HPA 성분으로 친수성이 부여되어 전해질막 성분과 더불어 침출되는 속도가 더 빨라 전해질막이 얇아지기 때문인 것으로 추정된다. 침출률을 개선하기 위하여 Cs를 치환하여 TSiA의 침출률을 H결합형태에 비해 5% 정도로 낮출 수는 있었으나, Ceria의 첨가로 인해 함유율이 상승하여 20% 정도의 속도로 개선할 수 있었다.

통상적인 Nafion® 복합막 또는 탄화수소계 전해질막의 장기 내구성은 약 100여 시간 이상 운전한 데이터 등이 보고되고 있다¹¹⁾. 본 연구에서는 2시간 여의 내구성 데이터를 얻을 수 있었는데, 막전극접합체 내부의 핀홀 발생으로 인한 쇼트 문제에서 야기된 것으로 막전극접합체 제조 과정에서의 취급 문제 및 셀 조립 구성요소 등의 문제 등을 보완하여 Nafion의 내구성과 비교하는 연구를 후속연구로 보완할 예정이다.

향후 SPEEK 복합막의 고온 수전해 내구성을 증가시키기 위해서 복합막의 침출속도를 늦추는 후속 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

4. 결론

기존 과불소계 전해질막에 비해 기계적 물성 및 열적 안정성이 보다 우수한 PEEK를 주원료로 하여 CL-SPEEK/Cs-TSiA/Ceria 복합막을 제조하

였다.

물성 평가를 통해 SPEEK 복합막의 이온 전도도가 기존 Nafion® 전해질막에 비해 온도가 증가함에 따라 100°C에서 0.224 S/cm로 우수한 결과를 확인할 수 있었다.

열적 안정성은 PEEK backbone의 분해 온도가 450°C 이상으로 과불소계 전해질막에 비해 50°C 가량 더 높은 온도까지 안정적인 결과를 얻었다.

기계적 강도는 99.61 MPa로 약 2배 이상 과불소계 전해질막인 Nafion®에 비해 우수함을 확인하였다.

또한 고온인 120°C에서의 수전해 성능 역시 1 A/cm²의 전류밀도에서 1.7 V로 향상된 성능을 확인하였고, 약 2시간 이상 연속 전기분해 시 성능이 유지되는 결과를 나타내었다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구과제이다(No. 20153010041750).

References

1. Y. Tanaka, S. Uchinashi, Y. Saihara, K. Kikuchi, T. Okaya, and Z. Ogumi, "Dissolution of hydrogen and the ratio of the dissolved hydrogen content to the produced hydrogen in electrolyzed water using SPE water electrolyzer", *Electrochim. Acta*, Vol. 48, 2003, pp. 4013-4019.
2. E. Rason, G. Hagen, and R. Tunold, "Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte", *Electrochim. Acta*, Vol. 48, 2003, pp. 3945-3952.
3. V. Antonucci, A. D. Blasi, V. Baglio, R. Ornelas, F. Matteucci, J. Ledesma-Garcia, L. G. Arriaga, and A. S. Arico, "High temperature operation of a composite membrane-based solid polymer electrolyte water electrolyser", *Electrochim. Acta*, Vol. 53, 2008, pp. 7350-7356.
4. J. Malis, P. Mazur, M. Paidar, T. Bystron, and K. Bouzek, "Nafion 117 stability under conditions of PEM water electrolysis at elevated temperature and pressure", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 41, 2016, pp. 2177-2188.
5. C. Hasiotis, V. Deimede, and C. Kontoyannis, "New poly-

- mer electrolyte based on blends of sulfonated polysulfones with polybenzimidazole”, *Electrochim. Acta*, Vol. 46, 2001, pp. 2401-2406.
6. G. Alberti and M. Casciola, “Layered metalIV phosphoantes, a large class of inorganic-organic proton conductors”, *Solid State Ionics*, 1997, pp. 177-186.
 7. A. S. Arico, S. Siracusano, N. Briguglio, V. Baglio, A. D. Blasi, and V. Antonucci, “Polymer electrolyte membrane water electrolysis: status of technologies and potential application in combination with renewable power sources”, *J. Applied Electrochemistry*, Vol. 43, No. 2, 2013, pp. 107-118.
 8. D. Zhao, B. L. Yi, H. M. Zhang, H. M. Yu, L. Wang, Y. M. Ma, and D. M. Xing, “Cesium substituted 12-tungstophosphoric (CsxH3-xPW12O40) loaded on ceria degradation mitigation in polymer electrolyte membranes”, *J. Power Sources*, Vol. 190, 2009, pp. 301-306.
 9. M. A. Song, S. I. Ha, D. Y. Park, C. H. Ryu, A. S. Kang, S. B. Moon, and J. H. Chung, “Development and characterization of covalently cross-linked SPEEK/Cs-TPA/CeO2 composite membrane and membrane electrode assembly for water electrolysis”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 38, 2013, pp. 10502-10510.
 10. K. Park, J. Chun, D. Choi, S. Kim, and H. Chung, “A characterization study on Nafion®/ZrO2-TiO2 composite membrane for PEMFC operation at high temperature”, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 22, No. 1, 2011, pp. 60-68.
 11. J. Mališ, P. Mazúr, M. Paidar, T. Bystron, and K. Bouzek, “Nafion 117 stability under conditions of PEM water electrolysis at elevated temperature and pressure” *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, No. 4, 2016, pp. 2177-2188.