

탄화수소계열 수전해용 공유가교 SPEEK/Cellulose 복합막의 다양한 함량의 가교제에 따른 제조 및 특성

김보영¹ · 김민진¹ · 윤영오¹ · 문상봉² · 정장훈^{1,†}

¹명지대학교 화학과, ²(주)엘켄텍

Preparation and Characterization of Covalently Cross-linked SPEEK/Cellulose Composite Membranes with Various Cross Linkage Contents for Water Electrolysis

BOYOUNG KIM¹, MINJIN KIM¹, YOUNGYO YOON¹, SANG-BONG MOON², JANG-HOON CHUNG^{1,†}

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

²Elchem Tech Co., Ltd, 57 Magokjungang 8-ro 3-gil, Gangseo-gu, Seoul 07793, Korea

†Corresponding author :
chungjh@mju.ac.kr

Received 31 July, 2018
Revised 11 September, 2018
Accepted 30 October, 2018

Abstract >> The polymer electrolyte membranes, CL-SPEEK/Cellulose composite membrane I, II, III with the improved electrochemical and mechanical properties were prepared and characterized. The engineering plastic polyether ether ketone (PEEK) and cellulose were sulfonated and cross-linked. The membranes were prepared by sol-gel casting method with different amount of cross-linking reagent. In conclusion, the composite membranes I, II, III showed improved thermostability, tensile strength and oxidative durability. Proton conductivity of the membranes was also improved and the composite membrane I showed 0.1312 S/cm at 80 °C which was the best of those composite membranes.

Key words : SPEEK(술폰화 폴리에테르에테르케톤), Cellulose sulfate(황산셀룰로오스), PEMWE(고분자 전해질 막 수전해), Proton conductivity(수소 이온 전도도), Covalently cross-link(공유가교결합), Oxidative durability(산화 내구성)

1. 서 론

다양한 에너지원 중에서 가장 큰 비중을 차지하고 있는 화석연료는 우리 사회에 환경오염과 같은 심각한 문제를 가져온 것뿐만 아니라 재생이 불가능하여 비효율적이라는 단점도 가지고 있다. 따라서 이를 대

체할 수 있는 새로운 에너지의 연구개발이 다방면으로 이루어지고 있으며 그중에서도 연료전지는 수소와 산소를 자원으로 이용하기 때문에 환경오염을 일으키지 않아 친환경적이고 무한히 재생 가능하다는 점에서 훌륭한 대안이라고 할 수 있다.

수소를 제조하는 방법 중에는 물을 전기분해하는

수전해 기술이 지속적으로 순도 높은 수소를 제조하기에 효율적이며 이러한 수전해 방식에는 대표적으로 알칼리 수전해, 고체 산화물을 이용한 고온 수증기 전해, 고체 고분자 전해질 막 수전해가 있다¹⁾.

첫 번째로 알칼리 수전해의 경우 가해주는 전압에 따라서 생성된 산소와 수소가 혼합되는 현상으로 전해효율이 다른 수전해 방법에 비하여 낮고, 생성할 수 있는 최대 전류 밀도가 낮으며 높은 압력에서 가동하기가 어려워 대량 생산 구조를 만들기 어렵다는 단점이 있다. 또한 수소 농도가 폭발 가능 수치만큼 높아지는 위험성이 제기된다. 마찬가지로 고체 산화물을 이용한 고온 수증기 전해는 작동 온도가 높다는 단점이 있어 장기간 가동 시에도 고온을 견딜 수 있는 내구성을 가진 세라믹 재료 개발이 필요한 상황이다. 그에 비하여 고체 고분자 전해질 막 수전해(polymer electrolyte membrane water electrolysis)는 지속적으로 수소를 생산하고 이를 태양에너지나 풍력과 같은 에너지원과 결합하여 사용하기에 매우 적합한 방식으로 여겨지고 있다. 높은 전류 밀도에서 작동 가능하여 수전해 가동시 드는 비용이 저렴하며 이온 전도도가 높은 얇은 고분자 막을 통하여 밀도 높은 전류를 얻을 수 있다. 또한 앞서 말한 알칼리 수전해와 달리 다양한 전압으로 가동하여도 효율성이나 위험성에 관한 우려가 적다. 뿐만 아니라 비교적 소형의 시스템을 구축할 수 있어 고압에서의 작동도 가능하다^{2,3)}.

듀폰사에서 제조한 고분자 전해질 막인 나피온[®]이 현재로서는 수전해에 적합한 조건과 성능을 갖추고 있지만 이는 과불소계 전해질 막으로 폐기 과정에서 환경 문제를 야기하며 비싸다는 단점이 있다. 따라서 나피온[®]을 대체할 수 있는 탄화수소 계열의 엔지니어링 고분자를 활용한 고분자 전해질 막의 연구가 계속되고 있다.

다양한 탄화수소 계열의 고분자 중에서도 polyether ether ketone (PEEK)은 비교적 단가가 낮으며 가공하기가 쉽고, 특히 내열성이 뛰어난 뿐 아니라 수소 이온 전도도와 같은 성능도 고분자 전해질 막에 적합하다. 이러한 장점으로 인하여 현재 PEEK를

모체로 한 고분자 전해질 막이 다방면으로 연구 중이다. Parnian 등⁴⁾과 Banerjee와 Kar⁵⁾은 PEEK를 술폰화한 SPEEK를 제조하여 술폰화 정도에 따른 기계적, 열적 내구성과 전기화학적 성능을 분석하였고, Salarizadeh 등⁶⁾은 술폰화된 PEEK에 iron titanate nanoparticle을 첨가하여 제조한 복합막이 나피온[®]을 대체할 만한 성능을 가진다고 보고하였다. 따라서 PEEK 자체를 합성하거나 다른 화합물을 첨가하여 성능이 더욱 향상된 고분자 전해질 막을 제조할 수 있다는 가능성을 확인할 수 있다.

한편 재생 가능한 친환경 자원으로 셀룰로오스도 많은 관심을 받고 있다. 셀룰로오스는 식물에서 얻을 수 있는 자연적 소재로 기능성과 유연성, 기계적 강도 등의 특성이 뛰어나 매우 오랫동안 사용해온 엔지니어링 소재이다. 셀룰로오스의 기본 구조는 평평한 리본모양의 글루코오스 분자 고리이며 -OH기가 수소결합하여 생긴 내부 사슬을 가지는데, 이러한 수소결합들이 셀룰로오스를 안정한 고분자로 만들어준다⁷⁾. 이러한 특성을 이용하여 Xu 등⁸⁾은 술폰화한 폴리에테르술폰에 cellulose 나노 섬유를 첨가하여 수소 이온 전도도가 향상된 PEM을 제조하였고, Wei 등⁹⁾은 술폰화한 polyether ether ketone (SFPEEKKs)에 술폰화한 nanocrystal cellulose를 첨가하여 제조한 복합막의 산화 내구성, 기계적 강도, 수소 이온 전도도가 향상되었다고 보고하였다.

본 연구에서는 앞서 언급된 과불소계 막인 나피온[®]을 대체하기 위해서 친환경적인 탄화수소계열 고분자인 엔지니어링 플라스틱 PEEK를 모체로 한 고분자 전해질 막을 제조하였다. 우수한 내열성, 기계적 강도, 전기화학적 특성을 가지는 PEEK를 술폰화하여 sulfonated PEEK (SPEEK)를 제조하였으며 이러한 성능을 더욱 향상시키기 위하여 셀룰로오스를 술폰화하여 제조한 cellulose sulfate를 첨가하였다. 또한 막의 기계적 강도를 최대한으로 보완하기 위하여 가교제를 첨가하고 그 비율을 달리하여 cross linked-SPEEK/cellulose 복합막 I, II, III을 제조한 뒤 그에 따른 특성의 변화를 확인하였다.

2. 실험

2.1 Cellulose sulfate 합성

Ethanol (absolute, Duksan)과 sulfuric acid (H_2SO_4 , 95%, Jensei)를 $-10^\circ C$ 이하로 냉각시킨 뒤 1:1.4 몰 비율로 넣어 섞는다. 두 용액이 충분히 섞이면 anhydrous sodium sulfate (Na_2SO_4 , $\geq 98\%$, Sigma aldrich)와 cellulose (fibers, sigma aldrich)를 넣고 5시간 동안 반응시킨다. 이 때 반응 온도와 시간에 따라 cellulose의 치환도가 달라진다. 반응이 끝난 cellulose를 냉각시킨 ethanol을 이용하여 세척하였다. 걸러준 cellulose sulfate를 증류수에 30분 동안 교반시키고 2 M NaOH 용액을 이용하여 pH 7로 적정하였다. 마지막으로 iso-propanol을 사용하여 침전시킨 뒤 감압여과하고 24시간 동안 진공건조하였다¹⁰⁾.

2.2 CL-SPEEK/Cellulose 복합막 합성

2.2.1 SPEEK 제조

PEEK (oxy-1,4-phenylene-oxy-1,4-phenylene-carbonyl-1,4-phenylene, Victrex 450 G, Mn=100,000)를 $100^\circ C$ 에서 24시간 이상 건조하여 수분을 모두 제거한 뒤, Benzene 고리의 -H를 $-SO_3H$ 로 치환하기 위하여 sulfuric acid (H_2SO_4 , 95%, Junsei) 400 mL에 PEEK 20 g을 넣고 질소 분위기 하에서 $50^\circ C$ 로 유지하여 250 rpm의 속도로 반응시켰다. 반응이 완료되면 냉각시킨 증류수에 침전시켜 pH 7이 되도록 충분히 세척하고 $100^\circ C$ 오븐에 넣어 24시간 건조시켜 수분을 완전히 제거하였다.

2.2.2 SPEEK-SO₂Cl-SO₂Li 제조

제조된 SPEEK 12 g을 $SOCl_2$ (90%, Samchun pure chem.) 200 mL에 넣어 용해시킨 뒤, 개시제로 Dimethyl formamide ($HCON(CH_3)_2$, 99.5%, Jusei) 3 mL를 가하고 $60^\circ C$ 에서 3시간 동안 교반하였다. 반응 후 여분의 $SOCl_2$ 는 $70^\circ C$ 에서 감압 증류하여 제거하였다.

여분의 $SOCl_2$ 를 제거한 고분자는 Tetrahydrofuran (C_4H_8O , 99%, Junsei) 70 mL에 용해시킨 뒤 iso-propanol ($(CH_3)_2CHOH$, 99.5%, Samchun Pure Chem.)로 세척하였고, 여러 차례로 건조와 세척과정을 반복한 후 $25^\circ C$ 에서 24시간 이상 진공건조시켜 SPEEK-SO₂Cl을 완성하였다.

건조시킨 SPEEK-SO₂Cl 8 g을 2 M Sodium sulfite (Na_2SO_3 , 98%, sigma aldrich) 용액 200 mL에서 $80^\circ C$ 로 24시간 동안 교반한 뒤 잔여물은 증류수를 이용하여 제거하였다. 그 후 말단기를 Na⁺에서 Li⁺로 치환하기 위하여 7 wt% Lithium chloride (LiCl, 98%, Junsei) 용액 200 mL에 3시간 동안 교반시켰다. 반응이 종료되면 증류수로 여러 번 세척하여 반응하지 않은 잔여물들을 제거하고 $25^\circ C$ 에서 24시간 동안 진공건조시켜 부분 환원된 SPEEK-SO₂Cl-SO₂Li를 제조하였다.

2.2.3 CL-SPEEK/Cellulose 복합막 제조

제조된 SPEEK-SO₂Cl-SO₂Li 4 g을 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, 99.5%, sigma aldrich)을 용매로 하여 10 wt%의 비율로 완전히 용해시켰다. 제조된 cellulose sulfate는 8 wt% LiCl/NMP 용액에 고분자 대비 30 wt%의 비율로 넣어 준 뒤 충분히 교반하여 용해시켰다. 두 용액 모두 균일해지면 섞어준 뒤 완전히 혼합될 때까지 충분히 교반하였다.

교반이 끝난 용액에 가교제로 1,4-diiodobutane (99%, sigam aldrich)을 각각 0.01 mL, 0.02 mL, 0.03 mL 첨가하여 3시간 동안 교반하고 casting한 뒤, $80^\circ C$ 에서 24시간 동안 건조시켜 주었다. 건조가 끝나면 1 M H_2SO_4 용액에 담지하여 남아있는 설핀기를 설핀기로 치환하여 CL-SPEEK/Cellulose 복합막 I, II, III (I: 1,4-diiodobutane 0.01 mL, II: 1,4-diiodobutane 0.02 mL, III: 1,4-diiodobutane 0.03 mL)을 제조하였다.

2.3 CL-SPEEK/Cellulose 복합막의 특성

2.3.1 복합막의 특성 분석

Cellulose sulfate와 PEEK를 모체로 한 고분자에

도입된 작용기들의 존재를 확인하기 위하여 적외선 분광 분석기(FT/IR-460 plus, JASCO)를 사용하였다. 막의 열적 내구성은 열중량 분석기(DSC 823e, Mettler Toledo)를 사용하여 측정하였으며, 막의 표면 상태와 표면의 성분을 알아보기 위하여 전계방사형주사전자현미경(SU-70, Hitachi) 및 EDS (Energy X-MaxN, Horiba)를 사용하였다.

2.3.2 함수율과 수소 이온 전도도 측정

함수율은 습윤 상태의 막과 건조 후 막의 무게를 측정하여 계산하였다. 수소 이온 전도도는 LCR meter (LCR-6200, GW Instec.)를 사용하여 막의 면적 저항을 측정된 후에 식 (1)에 의하여 구하였다.

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

식 (1)에서 σ 는 이온전도도, A는 면적, R은 막의 저항, l은 막의 두께이다.

2.3.3 막의 내구성 평가

막의 인장강도는 universal testing machine (WL2100, Withlab)을 이용하여 ASTM D882에 준하여 측정하였다.

막의 내화화성을 측정하기 위하여 Fenton 용액(3 ppm FeSO₄+5 wt% H₂O₂)을 제조하고 막이 라디칼에 의하여 파괴되는데 걸린 시간을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CL-SPEEK/Cellulose 복합막의 물리적 특성

3.1.1 FT-IR spectroscopy

Cellulose, cellulose sulfate, CL-SPEEK/Cellulose 복합막의 FT-IR 결과를 Fig. 1에 비교하여 나타내었다. 세 그래프 모두 1,637 cm⁻¹에서 셀룰로오스의 메인 구조에서 나타나는 흡수가 관찰되었다. 1,060 cm⁻¹, 1,073 cm⁻¹에서 관찰되는 피크는 C-O의 신축진동을 나타낸다. Cellulose sulfate의 그래프를 살펴보면

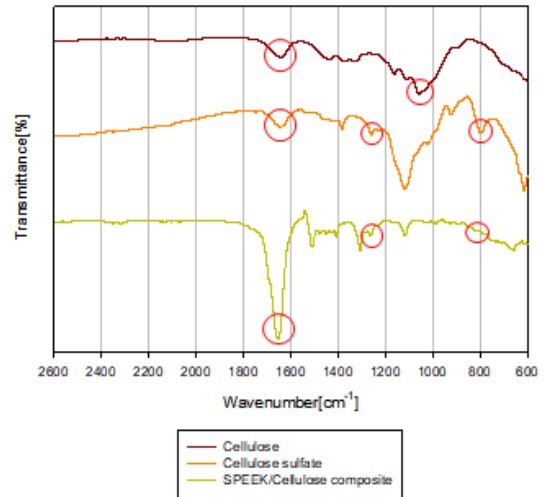


Fig. 1. FT-IR spectroscopy of CL-SPEEK/Cellulose composite membrane

1,260 cm⁻¹과 814 cm⁻¹ 부근에서 새로운 피크가 생기는 것을 볼 수 있다. 이것은 각각 S=O의 진동 피크와 C-O-S의 진동 피크를 나타낸다. 이를 통하여 셀룰로오스의 -OH기가 -SO₃H기로 치환되었음을 확인할 수 있다¹¹⁾.

3.1.2 TGA와 SEM&EDS

CL-SPEEK/Cellulose 복합막 I, II, III의 TGA 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 첫 번째로 발생한 질량 감소는 50-200℃ 사이에서 나타났으며 이는 막이 함유하고 있던 수분이 증발하면서 발생하였다. 두 번째 질량 감소는 200-350℃ 사이에서 -SO₃H기 분해로 인하여 발생하였으며, 세 번째로 500℃ 부근에서 PEEK의 backbone이 분해되어 질량이 감소한다. 마지막으로 700℃ 부근에서 셀룰로오스의 backbone이 분해되는 것을 관찰하였다. CL-SPEEK/Cellulose 복합막 I, II, III의 열적 안정성을 비교하였을 때는 가교제 함량의 변화에 따라 약간의 차이만 존재하지만 대체적으로 cellulose sulfate가 첨가된 복합막이 첨가하지 않은 복합막보다 열적 안정성이 증가하였음을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 cellulose sulfate를 첨가하지 않은 CL-SPEEK 막과 CL-SPEEK/Cellulose 복합막 I, II, III의 SEM

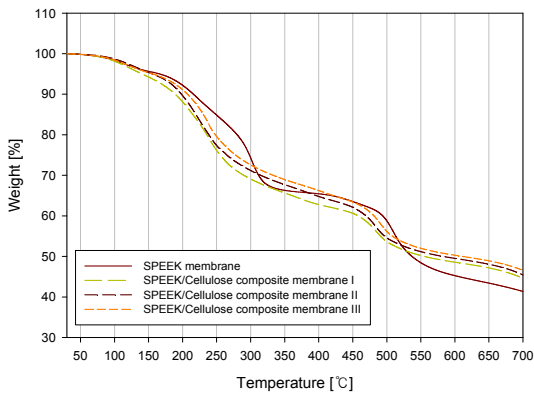


Fig. 2. TGA data of CL-SPEEK, CL-SPEEK/Cellulose composite membrane I, II, III

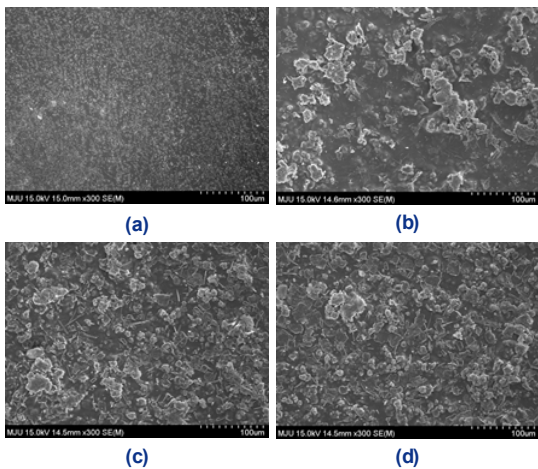


Fig. 3. SEM image of (a) CL-SPEEK, CL-SPEEK/Cellulose composite membranes, (b) I, (c) II, (d) III

Table 1. EDS of CL-SPEEK, CL-SPEEK/Cellulose composite membrane I, II, III

Content (%)	C	O	S
CL-SPEEK	62.9	30.8	6.2
CL-SPEEK/Cellulose composite I	54.7	37.3	8.0
CL-SPEEK/Cellulose composite II	52.3	39.7	8.0
CL-SPEEK/Cellulose composite III	50.9	40.3	8.9

측정 결과이고, Table 1은 각각의 EDS 결과를 나타낸 표이다. Fig. 3을 통하여 CL-SPEEK/Cellulose 복합막 I, II, III의 표면에는 아무것도 첨가하지 않은 CL-SPEEK 막의 표면과 달리 많은 입자가 존재하는

것을 확인할 수 있다. 매끄러운 것을 관찰할 수 있다. CL-SPEEK/Cellulose 복합막 I, II, III의 경우 각각의 막에 첨가된 cellulose sulfate의 양이 동일하지만 막을 제조할 때 캐스팅하는 과정에서 가교제의 함량에 따라 수축되는 정도에 약간의 차이가 발생한다. 이로 인하여 가교제 함량이 높아질수록 cellulose sulfate의 뭉침 현상이 잘 나타나므로 같은 면적에 존재하는 cellulose sulfate의 양이 다소 증가하는 것처럼 보인다. 이러한 현상은 EDS 결과를 보여주는 Table 1에서도 확인할 수 있다. CL-SPEEK 막에 비하여 cellulose sulfate 첨가에 따른 -SO₃H기 증가로 산소(O)와 황(S)의 비율이 증가하였으며, CL-SPEEK/Cellulose 복합막끼리 비교할 때는 가교제 함량이 많을수록 그 비율이 미세하게 증가하는 것으로 나타난다.

3.2 CL-SPEEK/Cellulose 복합막의 내구성

3.2.1 산화 내구성

Fig. 4는 각 복합막의 산화 내구성 테스트 결과를 나타낸 그래프이다. 수전해시 발생하는 라디칼은 막을 손상시켜 성능을 저하시킨다. 따라서 막이 라디칼에 의하여 최종 분해되는 시간을 측정하였다. 그 결과, 가교제의 함량이 증가할수록 산화 내구성 또한 증가하는 경향을 보인다. 가교제의 함량이 증가할수록 고분자 사슬 간의 가교 결합 수가 많아지고, 이로 인해 복합막내 분자 간의 간격이 조밀해지면서 라디칼이 막의 내부까지 침투할 가능성이 적어지기 때문에 산화 내구성이 향상된 것으로 보인다. 따라서 CL-SPEEK/Cellulose 복합막 III이 1,632시간으로 가장 높은 산화 내구성을 보였다.

3.2.2 인장강도와 연신율의 측정 및 특성

Fig. 5는 CL-SPEEK/Cellulose 복합막의 인장강도를 나타낸 것으로 CL-SPEEK/Cellulose 복합막 III이 13.79 MPa로 가장 높은 인장강도를 보였다. 가교제의 함량이 증가할수록 고분자 사슬 간의 가교 결합 수가 많아져 인장강도가 증가하는 것을 확인하였다. 또한 친수성을 띠는 셀룰로오스의 첨가로 복합막이

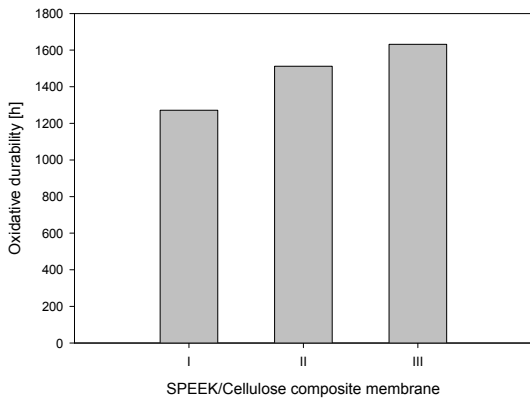


Fig. 4. Oxidative durability of CL-SPEEK/Cellulose composite membrane I, II, III

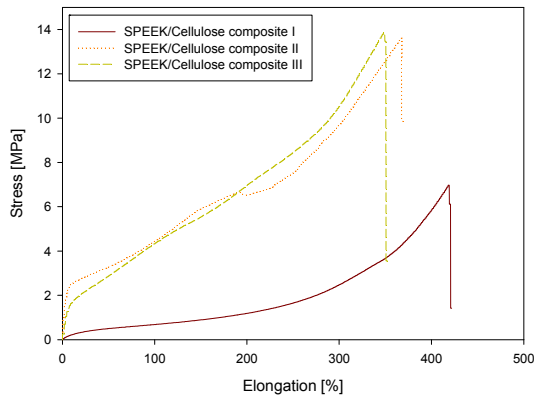


Fig. 5. Tensile strength of CL-SPEEK/Cellulose composite membrane I, II, III

가지고 있는 수분의 양이 증가하면서 막의 유연성이 향상되었고 이로 인하여 대체로 높은 연신율이 나타나는 경향을 확인하였다.

3.3 CL-SPEEK/Cellulose 복합막의 전기화학적 특성

3.3.1 이온 전도도 측정 및 특성

Cellulose sulfate의 첨가량을 30%로 고정시키고 가교제 첨가량을 0.01-0.03 mL로 변화시켜 CL-SPEEK/Cellulose 복합막 I, II, III을 제조하고 각각의 수소 이온 전도도를 측정하여 Table 2에 나타내었다.

SPEEK는 모체인 PEEK에 -SO₃H기가 치환되었기 때문에 수소 이온 전도도가 PEEK보다 높게 나타난다.

Table 2. Proton conductivity of CL-SPEEK/Cellulose composite membrane I, II, III

	25℃	80℃
CL-SPEEK/Cellulose composite I	0.0869	0.1312
CL-SPEEK/Cellulose composite II	0.0685	0.1199
CL-SPEEK/Cellulose composite III	0.0586	0.0897

Table 3. Water contents of CL-SPEEK/Cellulose composite membrane I, II, III

	Water contents (%)
CL-SPEEK/Cellulose composite I	44.15
CL-SPEEK/Cellulose composite II	42.83
CL-SPEEK/Cellulose composite III	45.76

다. 셀룰로오스는 다량의 -OH기를 가지고 있어서 친수성을 띄며, cellulose sulfate는 SPEEK와 마찬가지로 -SO₃H기가 치환되어 있어 양이온을 잘 이동시킬 수 있다. 따라서 수소 이온 전도도를 더 증가시킬 수 있는 조건을 갖추고 있다. 수소 이온 전도도는 각각 상온 25℃와 실제 작동온도를 고려한 80℃, 두 가지 온도 조건하에 측정되었다. 80℃에서 측정된 수소 이온 전도도가 대체로 높은 전도도 값을 갖는다. 이러한 경향은 앞선 연구 결과와 일치한다¹²⁾. 또한 가교제 함량이 많아질수록 점차 감소하는 경향을 보이는데, 이는 고분자 사슬 간의 결합이 증가할수록 간격이 조밀해져 막이 상대적으로 더 수축하게 되고 이로 인하여 이온을 전달해줄 site가 노출되는 양이 감소하기 때문이다. 결과적으로 가장 높은 수치를 보여주는 막은 CL-SPEEK/Cellulose 복합막 I이며 80℃에서 0.1312 S/cm의 전도도를 갖는다. 현재 상용화되어 있는 고분자 전해질 막인 나피온[®]의 경우 이온 전도도가 0.092 S/cm임을 고려하였을 때, CL-SPEEK/Cellulose 복합막의 경우 적합한 수소 이온 전도도를 가지고 있다고 할 수 있다.

3.2.2 함수율 측정 및 특성

함수율은 막이 함유하고 있는 수분의 양을 측정하는 것으로, Table 3은 CL-SPEEK/Cellulose 복합막의

가교제 함량에 따른 함수율을 그래프로 나타낸 것이다. 셀룰로오스는 친수성기인 -OH기를 포함하고 있는 분자이기 때문에 셀룰로오스의 첨가에 의하여 높은 함수율을 보인다. CL-SPEEK/Cellulose 복합막 I, II, III 모두 동일한 양의 cellulose sulfate를 첨가하였기 때문에 함수율이 비슷하게 관찰되었다.

4. 결론

엔지니어링 플라스틱 고분자인 PEEK를 모체로 하여 탄화수소계열 수전해용 전해질 막을 제조하였다. PEEK를 술폰화하여 제조한 SPEEK에 cellulose sulfate를 첨가하고 가교제를 사용하여 공유가교 결합을 한 뒤 캐스팅을 통하여 복합 막을 제작하였다. 이때 가교제 함량을 다르게 하여 CL-SPEEK/Cellulose 복합막 I, II, III을 제작하였고 물리적, 화학적 특성에 대한 측정을 진행하였다. 그 결과 cellulose sulfate를 첨가한 복합막은 첨가제가 들어가지 않은 SPEEK 막보다 열적 안정성이 상승하였고, 함수율이 증가하면서 수소 이온 전도도 또한 비교적 높은 수치를 보였다. 또한 가교제의 함량에 따라 비교하였을 때, 가교제를 많이 첨가할수록 인장강도와 산화 내구성과 같은 내구성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 가장 좋은 내구성을 가진 복합막은 CL-SPEEK/Cellulose 복합막 III으로 인장강도는 13.79 Mpa, 산화 내구성은 1,632 시간의 수치를 보였다. 수소 이온 전도도의 경우 가교제 함량이 증가할수록 점차 감소하여 CL-SPEEK/Cellulose 복합막 I이 80°C에서 0.1312 S/cm로 가장 높게 나타났다. CL-SPEEK/Cellulose 복합막 II, III은 이에 비하여 상대적으로 낮은 수소 이온 전도도 수치를 보이나 전반적으로 적합한 수소 이온 전도도를 가지고 있다고 할 수 있다.

후 기

본 연구는 2017년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제이다(No. 20153010041750).

References

1. A. Ursua, L. M. Gandia, and P. Sanchis, "Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends", *Proceedings of the IEEE*, Vol. 100, No. 2, 2012, pp. 410-426.
2. M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, and D. Stolten, "A comprehensive review on PEM water electrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 12, 2013, pp. 4901-4934.
3. P. Medina and M. Santarelli, "Analysis of water transport in a high pressure PEM electrolyzer", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 11, 2010, pp. 5173-5186.
4. M. J. Parnian, S. Rowshanzamir, and F. Gashoul, "Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications", *Energy*, Vol. 125, 2017, pp. 614-628.
5. S. Banerjee and K. K. Kar, "Impact of degree of sulfonation on microstructure, thermal, thermomechanical and physicochemical properties of sulfonated poly ether ether ketone", *Polymer*, Vol. 109, 2017, pp. 176-186.
6. P. Salarizadeh, M. Javanbakht, and S. Pourmahdian, "Fabrication and physico-chemical properties of iron titanate nanoparticles based sulfonated poly (ether ether ketone) membrane for proton exchange membrane fuel cell application", *Solid State Ionics*, Vol. 281, 2015, pp. 12-20.
7. R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsenf, and J. Youngblood, "Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 40, No. 7, 2011, pp. 3941-3994.
8. X. Xu, R. Li, C. Tang, H. Wang, X. Zhuang, Y. Liu, W. Kang, and L. Shi, "Cellulose nanofiber-embedded sulfonated poly (ether sulfone) membranes for proton exchange membrane fuel cells", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 184, 2018, pp. 299-306.
9. Y. Wei, Y. Shang, C. Ni, H. Zhang, X. Li, B. Liu, Y. Men, M. Zhang, and W. Hu, "Modified nanocrystal cellulose/fluorene-containing sulfonated poly(ether ether ketone) composites for proton exchange membranes", *Applied Surface Science*, Vol. 416, 2017, pp. 996-1006.
10. G. Chen, B. Zhang, J. Zhao, and H. Chen, "Improved process for the production of cellulose sulfate using sulfuric acid/ethanol solution", *Carbohydrate Polymers*, Vol. 95, No. 1, 2013, pp. 332-337.
11. Y. Song, J. Cha, Y. Yoon, S. Moon, and J. Chung, "Preparation and characterization of SPEEK/Cellulose polymer composite membranes for water electrolysis", *Trans.*

- of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 27, No. 5, 2016, pp. 478-484.
12. M. Kim, D. Park, Y. Song, B. Kim, S. Moon, and J. Chung, "Preparation and electrochemical characterization of poly-oxometal molybdophosphoric acid included polyether ether ketone composite for water electrolysis", Bulletin of the Korean Chemical Society, Vol. 38, No. 12, 2017, pp. 1523-1526.