

## 황산수소 세슘-PAN 복합체의 상전이와 이온 전도성

최병구<sup>†</sup> · 박상희

단국대학교 응용물리학과

(2003년 10월 11일 접수, 2004년 2월 10일 채택)

## Phase Transition and Ionic Conductivity of Cesium Hydrogen Sulfate-PAN Composites

Byoung-Koo Choi<sup>†</sup> and Sang-Hee Park

Department of Applied Physics, Dankook University,

Hannam 8, Yongsan, Seoul 140-714, Korea

<sup>†</sup>e-mail : bkchoi@dankook.ac.kr

(Received October 11, 2003; accepted February 10, 2004)

**초록 :** 황산수소 세슘 (CsHSO<sub>4</sub>) 결정은 140 °C 이상의 온도에서 상온보다 10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup>배 높은 양성자 전도성을 나타내는 초양성자 전도성 물질로서, 최근 연료 전지 분리막으로의 응용성이 크게 부각되고 있다. 그러나 연성과 흡습성 때문에 그 응용성에 한계가 있다. 본 연구에서는 기계적 물성이 우수한 얇은 전해질 막을 얻기 위하여 황산수소 세슘과 폴리아크릴로나이트릴 고분자와의 복합체를 제조하고 복합체의 이온 전도성과 상전이 현상을 조사하였다. 황산수소 세슘의 함량이 80 vol% 정도 되면 분리막으로 응용가능한 전도도인 1 × 10<sup>-3</sup> Scm<sup>-1</sup>에 이르고 기계적 물성이 우수한 막으로 합성할 수 있었다.

**ABSTRACT :** The cesium hydrogen sulfate (CsHSO<sub>4</sub>) crystal is a superprotonic conductor above 140 °C and possesses protonic conductivity three to four orders of magnitude higher than that at room temperature. Recently, the possibility of it as an electrolyte material for fuel cell system draws much attention. However, its plasticity and absorption of humidity place a limitation on its application. In this study, composites consisting of CsHSO<sub>4</sub> and polyacrylonitrile were prepared, and their phase transition properties and the ionic conductivities were evaluated. When the content of CsHSO<sub>4</sub> was about 80 vol%, a mechanically strong film with the protonic conductivity of 1 × 10<sup>-3</sup> Scm<sup>-1</sup> were made.

**Keywords :** cesium hydrogen sulfate (CsHSO<sub>4</sub>), polyacrylonitrile, ionic conductivity, superprotonic conductor, electrolytes.

### 1. 서론

황화 수소 계열인 MHXO<sub>4</sub> (M=Rb, Cs, 혹은 NH<sub>4</sub>, X=S 혹은 Se) 단결정들은 고온상에서 초양성자 전도성 물질 (superprotonic conductor)이며, 이들의 복잡한 상전이 현상과 높은 양성자 전도성에 대한 많은 기초 연구가 수행되었다.<sup>1</sup> 이들 중 대표적 물질인 황산수소 세슘 (CsHSO<sub>4</sub>) 결정은 최근에 연료 전지 (fuel cell)의 전해질 막으로서의 응용 가능성이 보고된 바 있으며 그 응용성이 매우 높게 부각되고 있다.<sup>2,3</sup> 수용액으로부터 성장시킨 CsHSO<sub>4</sub> 결정은 상온에서 상 (phase) III이며, 온도를 올리는 과정에서 57 °C에서 III→II의 전이가 일어나고, 다시 141 °C에서 II

→I의 전이가 일어난다. 냉각 과정에서는 I→II의 전이만 일어난다. 즉, 중간상 II는 상온에서도 존재할 수 있다. 또한 상온상 III을 분말로 연마하면 또 다른 상온상 IV로의 전이가 일어나며, 역으로 상 IV에 압력을 가하거나 수증기에 노출시키면 상 III으로 전이된다. 상 IV는 온도를 올리는 과정에서 IV→II→I의 전이를 한다. 따라서 시료의 상태에 따라 상온에서 상 II, III, IV가 공존할 수 있으므로, 연구자에 따라 다양한 상전이 현상이 보고되고 있다. 하지만 상전이 및 중간상의 존재 여부, 시료의 상태에 따른 상전이 자체의 변화 등에 대해 발표된 많은 논문들을 살펴보면 그 결과가 서로 일치되지 않는 점이 많으며, 상전이 순서뿐만 아니라 심지어 상전이 온도도 저

자에 따라 50 °C 이상씩 차이가 나기도 한다.<sup>4,14</sup>

한편, 황산수소 세습 결정의 고온상 I, 즉 초양성자 전도상에서의 이온 전도도는 상온상에서보다 수천배 이상 높으며 10<sup>-3</sup>~10<sup>-2</sup> Scm<sup>-1</sup>에 이른다. 고온상에서는 O-H...O 수소결합이 동력학적으로 형성·파괴되어 부정렬되며 따라서 초양성자 전도성을 갖는다. 그러나 황산수소 세습 결정은 고온상에서의 높은 이온 전도성에도 불구하고 연성(plasticity)과<sup>15,16</sup> 수용성 때문에 응용에는 많은 제약이 따른다. 황산수소 세습 결정이 연료 전지의 전해질막으로 응용될 수 있음이 보고된 후 이 계열의 여러 혼합 결정<sup>17,18</sup> 혹은 세라믹 복합체가<sup>19,20</sup> 새로운 대안으로 떠오르고 있다. 일반적인 고분자 전해질 연료 전지의 전해질은 습기에 약하고 작동시 온도조건이 까다로운 단점이 있다. 그러나 황산수소 세습 결정은 비수성 양성자 전도를 하며 상당히 고온까지 안정한 장점이 있다. 본 연구에서는 황산수소 세습 결정과 폴리아크릴로나이트릴 (PAN) 고분자를 혼합한 복합체를 합성하여 기계적 물성을 보완한 시편을 제조하고자 하였다. PAN은 리튬 2차전지의 젤 전해질 지지체로 널리 사용되고 있는 고분자이며,<sup>21</sup> 용융온도가 320 °C로 높기 때문에 황산수소 세습의 고온상의 넓은 온도 범위에서 잘 대응할 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 CsHSO<sub>4</sub>-PAN 복합체를 다양한 조성으로 합성하고 그들의 상전이 및 이온 전도성의 변화를 조사하였다.

## 2. 실험

황산수소 세습 결정은 Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 1:1로 혼합한 수용액에서 성장시켰다. 폴리아크릴로나이트릴 (PAN) (Aldrich에서 구입) 고분자와 복합체를 만들기 위하여 아르곤 분위기 속에서 황산수소 세습과 PAN을 연마하여 분말로 만든 후, xCsHSO<sub>4</sub>:(1-x) PAN 복합체의 함량 무게비가 x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1 이 되도록 다양한 조성의 시료를 제조하였다. 혼합된 분말은 상온에서 30분간 압착하여 직경 1 cm, 두께 1 mm 및 100 μm의 원형 형태의 시편을 제조하였다.

열분석은 Shimadzu사의 시차 주사열량계 (DSC) (TA-50 WSI)를 사용하였다. 밀봉하여 봉해진 10 mg의 열분석용 시료를 He 기체 분위기에서 액체 질소를 사용하여 -130 °C로 냉각시킨 후에 -110 °C에서 250 °C까지 10 °C min<sup>-1</sup>의 비율로 가열하면서 실험을 수행하였다.

이온 전도도는 임피던스 분석기 (HP model 4192A LF)로 측정하였다. 이온 전도도를 얻기 위하여 금을 코팅한 후에 100 Hz에서 1 MHz 범위의 주파수 영역에서 복소 임피던스를 측정하였다. 전해질의 직류 저항은 Z'에 대한 Z''의 그림에 나타나는 높은 주파수 영역의 반원과 낮은

주파수 영역의 직선 부분이 Z' 축과 만나는 점으로 정하였다.<sup>22</sup> 한 종류의 조성에 대하여 적어도 세 개 이상의 시편을 택하여 전도도 측정을 하여 평균값을 취하였다.

## 3. 결과 및 토론

Figure 1은 CsHSO<sub>4</sub>-PAN 복합체의 DSC 열분석 그림이다. 상전이는 45 °C와 140 °C 근처에서 나타나고 220 °C 부근에서 녹는 것을 볼 수 있다. 즉 45 °C 아래에서는 상 III 상태이며, 중간 영역에서는 상 II, 140 °C 이상의 고온에서는 상 I임을 알 수 있다. 그래프를 자세히 보면 100 °C 근처에 약한 피크를 관찰할 수 있는데 이는 IV→II의 전이가 있음을 나타낸다. 이는 상 IV가 상온에서부터 100 °C까지 존재하고 있음을 나타낸다. 즉, 상온에서의 상은 순수한 상 III 뿐만 아니라, 또 다른 상온상 IV가 소량 공존함을 나타낸다. 이는 시료 제조시 연마과정에서 III→IV 전이가 일어났음을 의미하며, 이와 같은 연마에 의한 상전이 현상은 이미 여러 차례 보고된 바 있다.<sup>8-10</sup> 고분자 PAN의 증가에 따라 상전이 피크들이 선형적으로 감소하지만 상전이 온도 자체는 변하지 않는 것을 확인할 수 있다. 또한 PAN에 의한 열적 피크는 전혀 나타나지 않음을 볼 수 있다 (순수한 PAN의 용융온도는 ~320 °C). 이는 PAN 고분자가 단순한 지지체로서 작용함을 의미한다.<sup>21</sup>

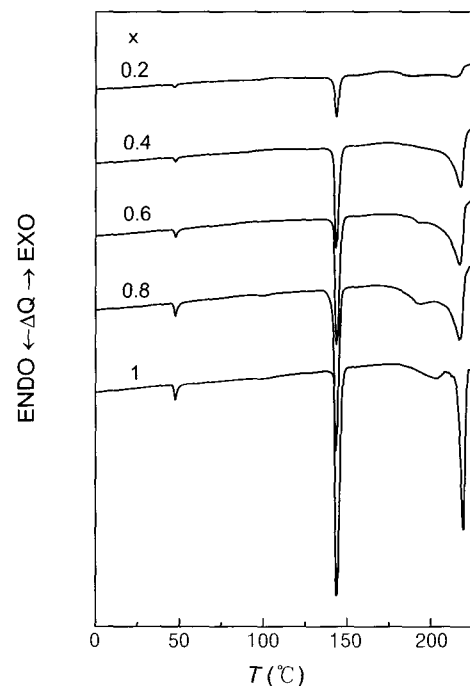


Figure 1. DSC thermograms of xCsHSO<sub>4</sub>:(1-x) PAN composite electrolytes.

Figure 2는 황산수소 세습 결정의 전형적인 이온 전도도 그림이다. 그림에 나타난 바와 같이 첫번째 온도를 올리는 과정은 상당히 복잡하다. 앞의 열분석 그림에서 설명한 바와 같이 상온에서 상 III과 IV가 공존하므로 III→II의 전이가 대략 45 °C에 나타나고 IV→II의 전이가 대략 100 °C 근처에서 일어남을 보여준다. 이 후의 온도를 올리는 과정에서는 II→I의 전이가 143 °C부터 시작되고, 냉각 과정에서는 I→II의 전이가 137 °C에서 가역적으로 나타난다. 시료를 심하게 연마하면 상온에서 III→IV 전이가 일어나며, 따라서 상온에서 상 IV의 부피가 증가하게 된다.

Figure 3은 심하게 연마한 시료에 대한 첫번째 온도를 올리는 과정에서의 이온 전도도 변화에 대한 그림이다. 45 °C 근처에 나타나는 III→II 전이 피크의 크기가 크게 감소한 것을 볼 수 있다. 이후의 냉각, 온도를 올리는 과정

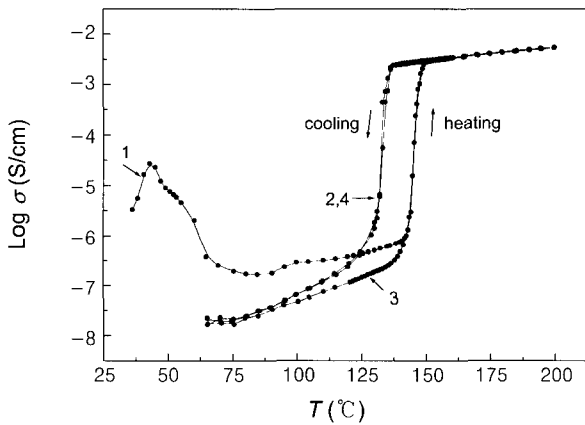


Figure 2. Temperature dependence of the ionic conductivity of CsHSO<sub>4</sub> crystal for several heating and cooling scans. Numbers indicate the sequence of heating/cooling scans.

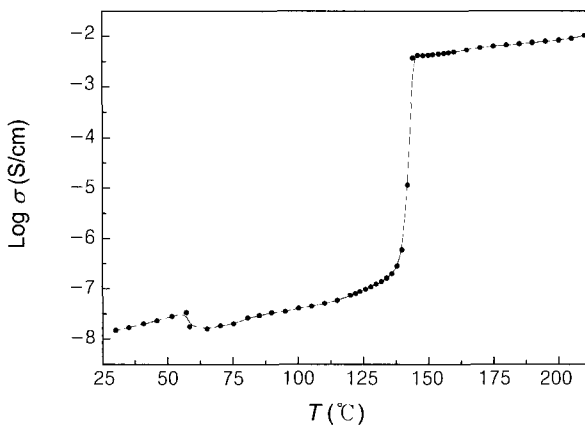


Figure 3. Temperature dependence of the ionic conductivity of grinded CsHSO<sub>4</sub> crystal for first heating scan.

정에서는 Figure 2와 같은 II↔I의 가역적 전이가 나타난다. 즉, 상의 공존이나 중간상의 존재에 관계 없이 모두 고온상 I로 전이한다. 고온상 I은 초양성자 전도상으로서 중간상 II에 비해서 전도도가 10<sup>4</sup>배 이상 크다. 이와 같이 높은 이온 전도성은 연료 전지 분리막으로 널리 쓰이는 Nafion에 버금가는 것이며, 특히 황산수소 세습은 수분에 영향받지 않고 100 °C 이상에서 작동될 수 있는 장점이 있다. 그러나 순수한 결정만으로는 응용 가능한 얇은 전해질막으로 만드는데 문제점이 있다.

Figure 4는 xCsHSO<sub>4</sub> : (1-x) PAN의 무게비 (x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1)에 따른 전도도를 나타낸 그림이다. Figure 4(a)는 첫번째 온도를 올리는 과정의 결과이며, 복잡한 전이를 거친 후에 최종적으로 초양성자 전도상 I로 전이하는 것을 볼 수 있다. Figure 4(b)는 두번째 온도를 올리는 과정 이후의 결과이며 II→I의 전이만 일어난다. 이들 결과로부터 고온상으로의 전이 온도가 고분자의 존재에 거의 영향을 받지 않음을 볼 수 있다.

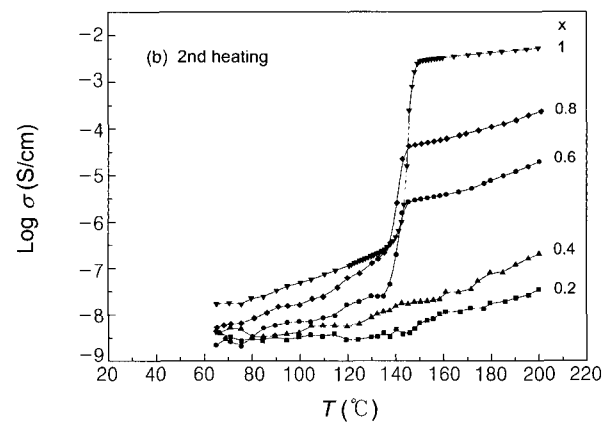
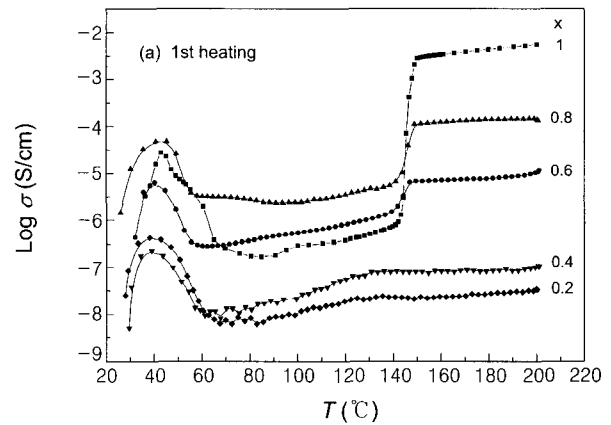
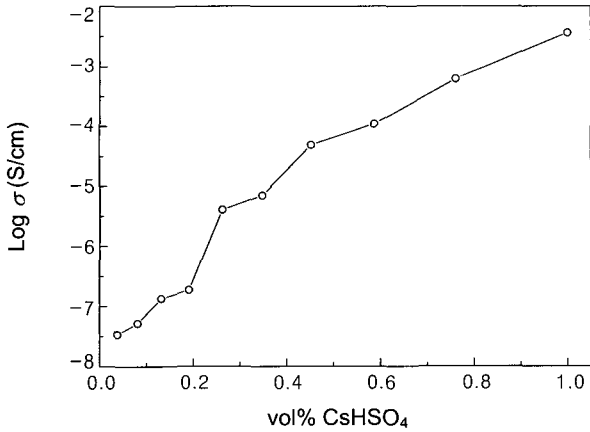


Figure 4. Temperature dependence of the ionic conductivity of xCsHSO<sub>4</sub>:(1-x)PAN composites for (a) first and (b) second heating scans.



**Figure 5.** Ionic conductivities of  $x\text{CsHSO}_4:(1-x)\text{PAN}$  composites as a function of vol % of  $\text{CsHSO}_4$  at 180 °C.

고온상 I에서의 전도도는 황산수소 세습의 함량에 따라 크게 변하며, 변화 양상을 Figure 5에 나타내었다. 복합체에서의 전도도는 각 요소의 전도도, 그들 각각의 부피 및 공간적 분포에 의존한다. 따라서, Figure 5의 x축은 황산수소 세습의 밀도  $3.34 \text{ gcm}^{-3}$ 과 PAN의 밀도  $1.184 \text{ gcm}^{-3}$ 을 고려하여 vol%로 환산하여 나타내었다. 전형적인 스며들기 계 (percolative system)에서 전도성 상의 부피비  $\phi$ 가 증가함에 따라 전도도가 증가하며, 스미기 문턱 (percolation threshold)  $\phi_c$ 에서 급격한 전도도 증가를 나타내고, 이후  $\phi=1$ 이 될 때까지 지속적인 증가를 나타낸다. 그림에서  $\phi_c$ 는 대략 0.2 정도로 나타난다.  $\phi > \phi_c$  일 때는 혼합계의 전도도  $\sigma$ 는 대략 다음과 같은 식을 따른다.<sup>23</sup>

$$\sigma_m = \sigma_c [(\phi - \phi_c)/(1 - \phi_c)]^t$$

여기서  $\sigma_m$ 은 측정된 전도도 값이고,  $\sigma_c$ 는 전도성 상의 전도도이며,  $t$ 는 스미기 지수이다. Figure 5의 결과를 fitting 하면  $t \approx 4.7$ 이다. 분말을 압축한 스며들기 계에서는 각 분말의 크기, 형태, 빈틈 (void)의 크기 등에 따라 문턱값  $\phi_c$ 와 지수  $t$ 가 다양하게 나타나기 때문에 본 연구의 결과만으로는 적절한 스며들기 모형으로 규정하기가 쉽지 않다. 단순한 모형으로서, 단단한 같은 크기의 구들로 이루어진 3-차원 밀집 (close-packed) 스며들기 계에서 최인접 이웃만 접한다고 할 때의 문턱값은  $\phi_c = 0.16$ 이다.<sup>24</sup> 이는 본 연구 결과에서  $\phi_c$ 가 대략 0.2로 나타난 것과 크게 다르지 않다. 따라서  $[\text{CsHSO}_4 + \text{PAN}]$  복합체는 전도체-부전도체 마구잡이 혼합물로 볼 수 있다.

황산수소 세습의 함량 감소에 따라 복합체의 전도도는 크게 감소하지만 반대 급부로 응용 가능한 막 형성이 수월해진다. 황산수소 세습가 전해질막이 되기 위해서는

전도도의 크기가  $1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  정도 되어야 하며, 또한 iR drop을 줄여야 하므로 두께를 수십  $\mu\text{m}$  크기 이하로 얇게 제조할 수 있어야 한다. 순수한 황산수소 세습은 두께 100  $\mu\text{m}$  이하의 펠렛 시편으로 제조할 경우, 시료 제작 도중이나 취급 도중에 쉽게 으스러지는 큰 단점이 있지만 PAN과 복합체를 형성함으로써 단단하고 안정적인 시편이 된다. Figure 5에서 황산수소 세습의 부피비가 80% 이상만 되면 전도도는 대략  $1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  이상이 되는 것을 볼 수 있다. 본 연구에서는 황산수소 세습의 무게비가 90%일 때 (부피비는 대략 76.1%) 100  $\mu\text{m}$  정도의 기계적 물성이 우수한 막 형성이 가능함을 확인하였다. 따라서  $[\text{CsHSO}_4 + \text{PAN}]$  복합체에서 전도도의 크기와 기계적 강도 사이의 최적 조건을 구한다면 연료 전지 분리막으로 응용 가능한 우수한 무수성 양성자 전도체 막을 제조할 수 있을 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

$[\text{CsHSO}_4 + \text{PAN}]$  복합체에서 DSC 열분석과 이온 전도도 실험에서 PAN 고분자가 단순한 지지체로서 작용하는 것으로 나타났다. 황산수소 세습의 함량 감소에 따라 황산수소 세습의 초양성자 전도상 I의 전도도는 크게 감소하지만 반대 급부로 응용 가능한 막 형성이 수월해진다. 황산수소 세습의 무게비가 90%일 때 기계적 물성이 우수하고 양성자 전도도가  $1 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  이상이 되는 얇은 막 형성이 가능함을 확인하였다.

**감사의 글:** 이 연구는 2001학년도 단국대학교 대학원 구비의 지원으로 연구되었음.

#### References

1. M. M. Abdel-Kader, A. El-Shawarby, W. M. Housny, Z. H. El-Tanahy, and F. El-Kabbany, *Mat. Res. Bull.*, **29**, 317 (1994).
2. S. M. Haile, D. A. Boysen, C. R. I. Chisholm, and R. B. Merle, *Nature*, **410**, 910(2001).
3. T. Norby, *Nature*, **410**, 877 (2001).
4. M. Komukae, T. Osaka, Y. Makita, T. Ozaki, K. Itoh, and E. Nakamura, *J. Phys. Soc. Japan*, **50**, 3187 (1981).
5. A. I. Baranov, L. A. Shuvalov, and N. M. Shchagina, *JETP Lett.*, **36**, 459 (1982).
6. M. Pham-Thi, Ph. Colomban, A. Novak, and R. Blinc, *Solid State Commun.*, **55**, 265 (1985).
7. A. I. Baranov, V. V. Sinitsyn, E. G. Ponyatovskii, and L. A. Shuvalov, *JETP Lett.*, **44**, 237 (1986).
8. Ph. Colomban, M. Pham-Thi, and A. Novak, *Solid State Ionics*,

- 24, 193 (1987).
9. M. Friesel, A. Lunden, and B. Baranowski, *Solid State Ionics*, **35**, 91(1989).
10. A. Lunden, B. Baranowski, and M. Friesel, *Ferroelectrics*, **124**, 103 (1991).
11. V. V. Synistyn, E. G. Ponyatovskii, A. I. Baranov, A. V. Tregubshenko, and L. A. Schvalov, *Sov. Phys. JETP*, **73**, 386 (1991).
12. L. Kirpichnikova, M. Polomska, J. Wolak, and B. Hilczer, *Solid State Ionics*, **97**, 135 (1997).
13. C. R. I. Chisholm and S. M. Haile, *Mat. Res. Bull.*, **35**, 999 (2000).
14. J. Baran and M. K. Marchewka, *J. Mol. Structure*, **614**, 133 (2002).
15. L. F. Kirpichnikova, A. A. Urusovskaya, and V. I. Mozgovi, *JETP Lett.*, **62**, 638 (1995).
16. A. A. Urusovskaya and L. F. Kirpichnikova, *Cyrstal. Rep.*, **43**, 307 (1998).
17. C. R. I. Chisholm and S. M. Haile, *Solid State Ionics*, **136-137**, 229 (2000).
18. S. Bouattour, T. Mhiri, A. W. Kolsi, F. Romain, and J. Jaud, *J. Phys. Chem. Solids*, **62**, 1985 (2001).
19. V. G. Ponomareva, N. F. Uvarov, G. V. Lavrova, and E. F. Hairetdinov, *Solid State Ionics*, **90**, 161 (1996).
20. V. G. Ponomareva and G. V. Lavrova, *Solid State Ionics*, **145**, 197 (2001).
21. Y. J. Lee and B. K. Choi, *Polymer(Korea)*, **22**, 765 (1998).
22. J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 1987.
23. J. Wu and D. S. McLachlan, *Phys. Rev. B*, **56**, 1236 (1997).
24. R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley, New York, Ch. 4 (1983).