

산화방지 작용기를 함유한 산화 그래핀이 도입된 과불소화계 복합 막의 고분자 전해질 막 연료전지로의 응용

황 인혁·김 기 현[†]

경상국립대학교 나노신소재융합공학과

(2023년 12월 5일 접수, 2023년 12월 16일 수정, 2023년 12월 17일 채택)

Perfluorosulfonic Acid Composite Membranes Containing Antioxidant Grafted Graphene Oxide for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications

Inhyeok Hwang and Kihyun Kim[†]

*Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University,
Jinju 52828, Republic of Korea

(Received December 5, 2023, Revised December 16, 2023, Accepted December 17, 2023)

요약: 본 연구에서는 산화 방지 특성이 있는 가리워진 아민기를 함유한 산화 그래핀(hindered amine grafted graphene oxide, HA-GO)을 합성하여 이를 도입한 나피온(Nafion) 기반의 복합 막을 제조한 후 고분자 전해질 막 연료전지 시스템에 응용하였다. HA-GO는 4-아미노-2, 2, 6, 6-테트라메틸-4-피페리딘(4-amino-2, 2, 6, 6-tetramethyl piperidine)에 존재하는 아민기와 GO 표면에 존재하는 에폭시기의 개환 반응을 통해 제조하였으며, 합성된 HA-GO의 함량을 달리한 복합 막을 제조하여 순수 Nafion 막과 성능 특성을 비교하였다. HA-GO가 첨가된 복합 막은 Nafion 단일 막에 비해 기계적 물성, 화학적 안정성 및 수소이온 전도 특성이 향상되었다. 특히 HA-GO의 산화 방지 특성으로 인해 HA-GO가 첨가된 복합 막은 펜톤 평가(Fenton's test) 이후 수소이온 전도도의 유지 특성이 Nafion 단일 막에 비해 큰 폭으로 향상된 것을 확인할 수 있었다.

Abstract: In this study, hindered amine-grafted graphene oxide (HA-GO) with antioxidant properties was prepared and incorporated into Nafion-based composite membranes as an effective filler material for polymer electrolyte membrane fuel cell applications. HA-GO was synthesized via a ring-opening reaction between amine groups in 4-amino-2, 2, 6, 6-tetramethyl piperidine and epoxy groups on the surface of GO. Nafion-based composite membranes containing different weight contents of HA-GO were fabricated to compare the polymer electrolyte membrane properties with those of the pure Nafion membrane. The composite membranes with HA-GO were found to have better mechanical properties, chemical stability, and proton conductivity than the pure Nafion membrane. In particular, the conductivity retention behavior confirmed by the decrease in proton conductivity after Fenton's test of the composite membranes was better than that of the pure Nafion membrane due to the incorporation of HA-GO with effective antioxidant properties.

Keywords: Nafion, graphene oxide, antioxidant grafted graphene oxide, composite membranes

1. 서론

고분자 전해질 막 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cells, PEMFCs)는 화석연료 사용으로 인한 자원의 고갈 및 환경오염의 우려를 해결할 수 있는 효

과적인 에너지 변환 장치로서 각광받고 있다[1-3]. 수소를 기반으로 한 연료가 갖고 있는 화학에너지를 전기화학적인 반응을 통해 전기에너지로 변환하여 전류를 생성해내는 PEMFC는 외부 전력원을 사용하여 장시간 충전이 필요한 2차전지에 비해 연료의 산화/환원 반응을 통

[†]Corresponding author(e-mail: kihyun@gnu.ac.kr; <http://orcid.org/0000-0002-8837-7659>)

해 즉시 사용 가능한 전기 발생이 지속적으로 가능할 뿐만 아니라, 수소의 고압 저장 및 암모니아 형태로의 변환을 통한 저장 방식을 활용하여 장기간 손실 없이 보관하여 사용할 수 있다는 장점이 있다[4,5]. 또한, 주 연료로 사용되는 수소의 경우 단위 질량당 에너지 밀도가 높아(142 MJ kg^{-1}) 고효율의 에너지 생산이 가능하며, 환경적 영향으로 전기 생산의 편차가 큰 태양에너지, 풍력에너지와 같은 재생에너지로부터 생산된 전기를 수전해 시스템을 활용하여 청정 수소 생산에 활용한 후 이를 PEMFC 구동을 통해 연간 균일하고 안정적인 전력을 생산할 수 있는 장점도 갖고 있다[6-9].

PEMFC의 구동 과정을 살펴보면 외부에서 공급된 수소가 애노드(anode) 전극 내의 촉매에 의해 수소이온과 전자로 산화되고 수소이온은 고분자 전해질 막(polymer electrolyte membrane, PEM)을 통해 캐소드(cathode) 전극으로 이동한다. 이 때 발생한 전자 역시 외부 회로를 통해 cathode 전극으로 이동하며 전류를 발생하게 되고 cathode로 이동된 수소 이온과 전자는 외부에서 공급되는 산소와 결합하여 물을 생성하게 된다[10]. 이 중 PEM은 두 전극을 나누는 물리적 경계로서 수소와 산소 기체 상호간의 투과를 막아주는 분리막으로의 역할과 수소이온만을 선택적으로 전달하는 전해질로의 역할을 동시에 수행하게 된다[11]. 이러한 역할을 수행하기 위해 PEM은 구동시간 동안 높은 물리화학적 안정성 및 우수한 수소이온 전도 특성을 나타내야 한다[12]. 현재 나피온(Nafion)으로 대표되는 과불소화계술폰화 이오노머(perfluorosulfonic acid ionomers, PFSA)가 PEM의 상용 소재로서 활용되고 있다[13]. 일반적으로 PFSA는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE) 주쇄에 과불화 술폰산기(perfluorosulfonic acid)가 측쇄 말단에 도입된 가지형 공중합체(graft copolymer)의 구조적 특징으로 인해 친수성 주쇄와 소수성 측쇄의 미세상 분리 구조를 통한 수소이온 전달 채널을 형성하여 PEM의 높은 수소이온 전도도를 구현할 수 있도록 한다[14]. 또한 뚜렷한 미세상 분리 구조에 의한 높은 체적 안정성 및 상대적으로 큰 C-F 결합 에너지(485 kJ mol^{-1})에 의해 높은 화학적 안정성을 나타낸다[15]. 하지만, 친수성/소수성의 미세상 분리 구조에 의한 높은 가스 투과도 및 낮은 유리전이 온도로 인해 고온 구동 환경에서 물성 감소는 극복되어야 할 문제점으로서 관련된 다양한 연구들이 진행되고 있다[16-19]. 이와 더불어 장수명 PEMFC 시스템 개발을

위한 중요한 이슈로서 연료전지의 구동 조건에서 발생하는 반응 부산물인 활성 산화물(reactive oxygen species, ROS)에 의한 PEM의 산화성 분해 및 화학적 내구 특성을 향상시키기 위한 다양한 연구들이 진행되고 있다[20-22].

최근 탄소 나노 튜브(carbon nano tube, CNT), 그래핀(graphene), 산화 그래핀(graphene oxide, GO)와 같은 탄소 기반 나노 소재들을 복합소재로 활용하여 고분자 기지체(polymer matrix)의 기계적, 열적, 화학적 특성 및 나아가 이온 전도 특성을 개선하고자 하는 다양한 연구들이 보고되고 있다[23-28]. 이는 탄소 기반 나노 소재들이 갖는 고유의 격자 결함(lattice defect) 및 공공 결함(lattice vacancy) 같은 구조적 특징에서 오는 복합소재로의 물성 강화 효과 및 페놀기와 같은 산화성 작용기에 의한 고분자 기지체의 산화 방지 특성 향상에서 기인되는 것으로 알려져 있다[23,24]. 또한 이러한 특성은 탄소 기반 나노 소재들의 추가적인 개질화 과정을 통해 분산성이 향상될 경우 보강효과가 증가되는 것으로 보고되고 있다[29].

본 연구에서는 GO에 산화 방지 특성이 있는 것으로 알려진 아민 구조에 메틸기가 부착된 가리워진 아민기(hindered amine, HA)기를 도입하여 PEMFC 구동 조건에서 발생하는 ROS를 전자 주개인 메틸기로 인해 전자가 밀집되어 환원 특성이 향상된 HA기를 통해 효과적으로 환원시켜 고분자 기지체의 산화 분해 반응을 억제할 수 있는 HA-GO를 합성하고, 이를 Nafion과 혼합하여 복합 막을 제조한 후 PEMFC에 응용하고자 하였다[30,31]. 또한 도입된 HA 작용기와 고분자 기지체로 사용한 Nafion의 술폰산기와의 산-염기 상호작용 특성에 대해서도 조사하고자 하였다[24]. 특히 HA-GO의 합성 과정 및 분석과 이를 도입한 복합 막의 기계적 강도, 화학적 안정성, 수소이온 전도도의 변화를 본문에 상세히 기술하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서는 고분자 전해질 소재로 Nafion 분산용액(Nafion™ D2021, Chemours)을 사용하였다. HA-GO 합성을 위해 Hummers method로 만든 GO (graphene oxide powder, grapheneAll)를 구매 후 그대로 사용하였다[32-35]. 4-아미노-2, 2, 6, 6-테트라메틸-4-피페리딘

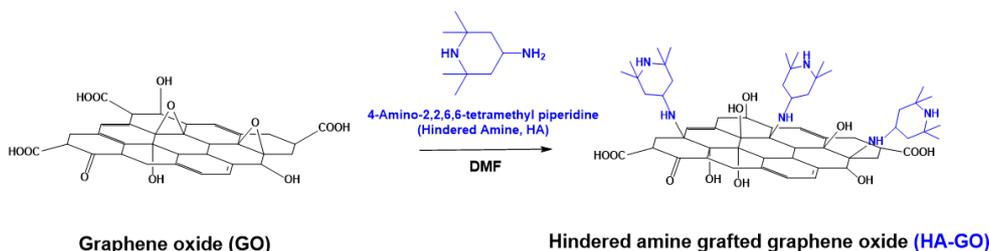


Fig. 1. Synthetic scheme of HA-GO.

(4-amino-2, 2, 6, 6-tetramethyl piperidine, HA, Sigma-Aldrich)는 구매 후 그대로 사용하였으며, 디메틸폼아마이드(dimethyl formamide, DMF, SAMCHUN)는 몰레큘러시브(molecular sieve, SAMCHUN)를 넣어 보관하여 수분을 제거한 후 사용하였다. 막의 산처리를 위해 황산(sulfuric acid, 95.0%, sigma aldrich)을 희석하여 1 M 황산 수용액으로 제조 후 사용하였다. 또한 과산화수소(hydrogen peroxide, 34.5%, SAMCHUN), 황산제일철 7수화물(iron(II) sulfate heptahydrate, 98.0~102.0%, SAMCHUN)은 구매 후 그대로 사용하였다. 기공 크기가 0.2 μm 인 폴리테트라플루오로에틸렌 필터(PTFE filter, HYUNDAI MICRO)를 수득물을 정제하는 데 사용하였다.

2.2. HA-GO 제조

GO 표면에서 HA의 그래프팅 반응은 기존 문헌을 참고하였다[23,24]. 구체적인 합성 방법으로는 250 mL의 1구 둥근 바닥 플라스크에 0.3 g의 GO를 100 mL DMF에 넣고 초음파 분산기를 사용하여 30분간 3차례 분산시킨 후 HA 0.6 g을 GO 용액에 넣고 마그네틱 바를 사용하여 혼합하였다. 이후 혼합 용액을 80°C 온도에서 12시간동안 교반하였다. 수득물을 원심분리기를 통해 8,000 rpm에서 15분 동안 3차례에 걸쳐 분리 정제하였으며, 이후 PTFE 필터를 사용하여 고형물을 수득하는 과정을 진행하였고, DMF로 세척해준 후 80°C 진공오븐에 12시간동안 건조하였다. 최종적으로 0.32 g의 HA-GO를 얻을 수 있었다(Fig. 1).

2.3. Nafion_HA-GO 복합 막 제작

고분자 지지체로 Nafion을 활용하고 복합소재로 HA-GO를 활용한 Nafion_HA-GO 복합 막은 용액 캐스팅 방법 통해 제작하였으며, HA-GO 첨가제의 비율을 Nafion 대비 0.1, 0.5, 1.0 wt%로 다르게 하여 3가지 조

성의 복합 막을 제조한 후 Nafion_HA-GO_X로 명명하였다(X는 Nafion에 대한 HA-GO의 wt%를 표기). 대표적으로 Nafion_HA-GO_0.1는 다음과 같은 제작 과정을 통해 제조되었다. HA-GO 0.26 mg을 4.8 g의 DMF에 혼합하여 초음파 분산기를 사용하여 30분간 3차례 분산시켜 분산된 혼합용액을 만들었다. 이후 Nafion 분산액을 회전증발농축기를 통해 고형으로 얻은 후, 0.26 g의 Nafion 고형분을 HA-GO 혼합용액에 넣어 60°C에서 24시간 동안 교반하여 Nafion_HA-GO_0.1 혼합용액을 제조하였다. 제조된 혼합용액을 지름 9 cm의 PTFE 페트리 접시에 도포 한 후 80°C 진공오븐에서 5시간 동안 건조하여 막을 제조하였다. 제조된 막은 상온 증류수에 침지하여 PTFE 페트리 접시에서 떼어내었다. 수득된 복합 막은 1 M 황산 수용액에서 60°C, 12시간 동안 산 처리 과정을 진행한 후 증류수를 사용하여 수차례 세척하였다. 이후 시트지를 덧댄 유리판 사이에 밀착시켜 데시케이터에서 48시간 이상 건조 보관하였다. 또한 실험의 대조군으로 HA-GO를 첨가하지 않은 순수 Nafion 막을 동일한 용액 캐스팅법을 통해 제조하였다. 제조된 전체 막의 두께는 20~35 μm 의 범위를 나타내었다.

2.4. HA-GO 및 Nafion_HA-GO 복합 막 특성 평가

주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM, TESCAN)을 사용하여 제조된 HA-GO의 입자 크기 및 분산도를 확인하였다. 감쇠 전 반사(attenuated total reflectance, ATR) 기법을 사용한 적외선 분광법(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR, Nicolet iS5, Thermo Scientific)을 통해 파장 범위 4000~650 cm^{-1} 내에서 HA-GO의 화학적 구조를 확인하였다. X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, Thermo Scientific)를 사용하여 HA-GO의 구조 분석을 진행하였다. 열 중량 분석(thermogravimetric analysis,

TGA, Q50)을 통해 HA-GO의 열적 안정성 및 GO 표면에 그래프팅 된 HA의 무게비율을 계산하였다. HA-GO에 잔존하는 여분의 수분을 없애기 위해 질소 분위기 하에서 120°C 온도로 10분 동안 유지하고 이후 60°C에서 800°C까지 10°C min⁻¹로 승온하였다. 복합막의 수분 흡수율과 체적 변화율은 건조 막과 80°C 증류수에 12시간 동안 담지 후 표면 수분을 제거한 막과의 무게와 부피 변화를 비교하여 다음의 식을 통해 계산되었다.

$$\begin{aligned} \text{Water uptake (\%)} &= [(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{dry}}] \times 100 \\ \text{Area change (\%)} &= [(A_{\text{wet}} - A_{\text{dry}}) / A_{\text{dry}}] \times 100 \\ \text{Volume change (\%)} &= [(V_{\text{wet}} - V_{\text{dry}}) / V_{\text{dry}}] \times 100 \end{aligned} \quad (1)$$

W_{wet} 와 W_{dry} 는 각각 젖은 막 및 건조 막의 무게를, A_{wet} 와 A_{dry} 는 각각 젖은 막 및 건조 막의 면적을, V_{wet} 와 V_{dry} 는 각각 젖은 막의 부피 및 건조 막의 부피를 나타낸다.

복합막의 기계적 강도는 만능 시험기(universal testing machine, UTM, Lloyd-LS1)를 통해 측정하였으며, ASTM D638 type V 규격에 맞추어 시편을 준비한 후 25°C, 30% RH 조건에서 인장강도를 측정하였다. 시편은 각 시료마다 5개씩 측정하여 평균값을 사용하였다. 막의 화학적 내구도 평가는 Fenton's 평가(Fenton's test) 진행 후 방출되는 불소이온 방출 속도(flouide emission rate, FER)와 불소이온 방출량(flouide emission, FE)를 측정하여 그 수치를 상대 비교하였다. Fenton's 평가를 위해 시편을 Fenton's 용액(3 ppm의 철 이온(Fe²⁺)을 포함하는 2 wt% 과산화수소 용액)에 80°C, 72 h 동안 침지시켰으며, 이후 유출된 불소 이온의 농도를 확인하고 다음의 수식을 활용하여 FER 수치를 계산하였다[36].

$$\text{FER} [\mu \text{ mol hr}^{-1} \text{ g}^{-1}] = d/tW \quad (2)$$

d 는 불소이온의 몰 농도, t 는 측정 시간, W 는 측정된 막의 무게를 나타낸다. 시편은 각 시료마다 5개를 측정하여 평균값을 사용하였다.

복합막의 수소이온 전도도는 80°C 온도 조건에서 상대 습도 20~95%까지 740 막 평가 시스템(MTS-740, BakkTech)을 사용하여 H₂의 유량속도 500 cm³ min⁻¹

조건하에 측정하였다. 각 습도 구간에서 15 분의 유지 시간을 통해 습도 평형을 하였으며, 수소이온 전도도는 다음 수식을 통해 계산된 수치를 습도별로 추출하여 사용하였다.

$$\text{Proton conductivity } (\sigma) [\text{mS cm}^{-1}] = d/RS \quad (3)$$

d 는 전극 사이의 거리(distance), R 은 측정된 막의 저항, 그리고 S 는 측정된 막의 단면적(cross-section area)을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. HA-GO 분석

FT-IR 분석을 통해 GO 표면에 HA가 도입된 여부를 확인하고자 하였다(Fig. 2(a)). GO의 FT-IR 스펙트럼을 통해 표면에 존재하는 하이드록실(hydroxyl)기의 -OH 단일 결합 피크가 3450 cm⁻¹ 부근에서 넓게 나타나는 것과 카르복실(carboxyl)기의 C=O 이중 결합 피크가 1740 cm⁻¹에서 나타나는 것을 확인할 수 있었다[38, 39]. HA-GO는 GO의 에폭시(epoxy) 기와 HA의 아민기 간의 개환 반응을 통해 합성되었으며, GO에서 나오지 않던 피페리딘(piperidine) 고리 구조의 아민기 피크가 HA-GO의 스펙트럼의 2900~3000 cm⁻¹ 구간에서 나타나는 것과 C-N 결합 피크가 1440 cm⁻¹에서 확인되는 것을 통해 성공적으로 합성된 것을 확인할 수 있었다[23,24,40].

HA-GO의 합성 여부를 추가적으로 확인하기 위하여 GO와 HA-GO의 XPS 결과를 비교 분석하였다(Fig. 2(b), Fig. 2(c)). GO의 XPS 스펙트럼에서는 285.0 eV (C 1s)와 532.0 eV (O 1s)에서 뚜렷한 피크가 관찰되었으며, 질소 원소의 피크는 관찰되지 않았다. 반면 HA-GO의 XPS 스펙트럼에서는 C 1s 및 O 1s 피크 외에 400.0 eV에서 N 1s의 강한 피크가 발견되었으며, 이는 GO 표면에 HA가 성공적으로 그래프팅 된 것을 나타낸다[41-43].

Fig. 2(d)에 표기된 GO 및 HA-GO에 대한 TGA 온도 기록도(thermogram) 비교를 통해 GO에 도입된 HA 작용기의 비율을 계산하였다. 일반적으로 GO 및 개질된 GO의 TGA 온도 기록도에서 300°C 이하에서 감지되는 중량 변화는 GO에 존재하는 에폭시기, 하이드록실기, 카복실기와 같은 산화 작용기의 열분해에 의한 것이며,

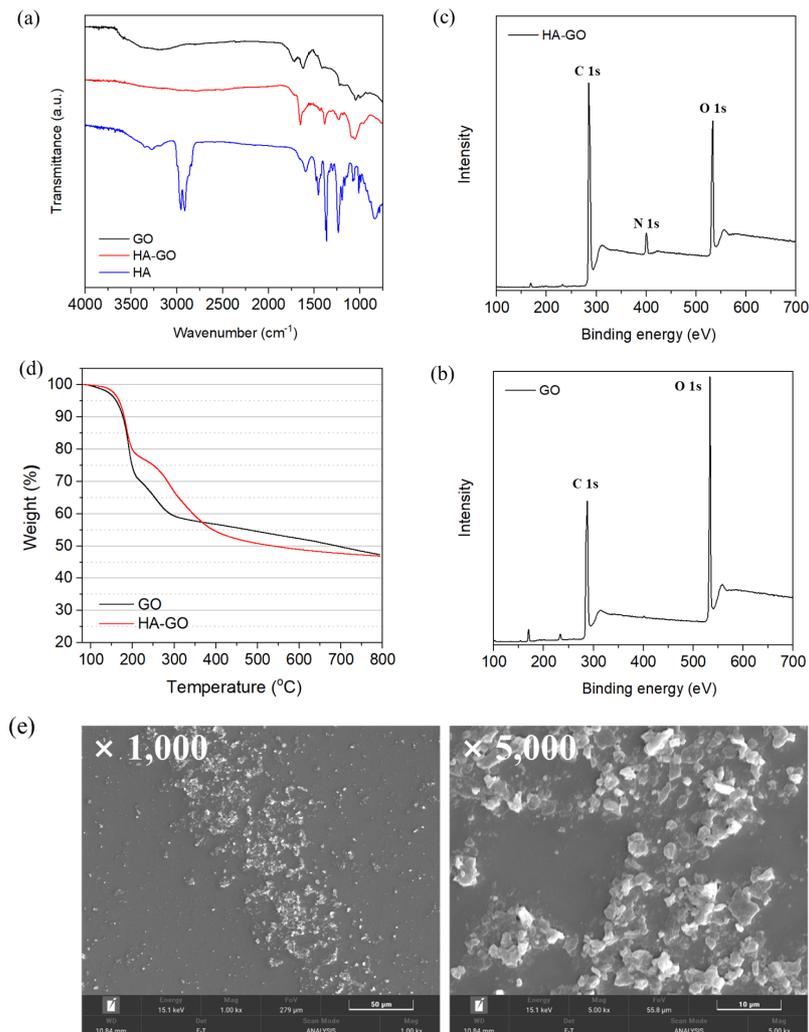


Fig. 2. (a) FT-IR spectra of GO, HA and HA-GO. (b) XPS spectra of GO and (c) HA-GO. (d) TGA curves of GO and HA-GO. (e) SEM images of HA-GO.

300~500°C 온도 구간에서의 중량 변화는 산화성 작용기 외에 도입된 유기계 작용기의 열분해에 의한 것으로 알려져 있다[42,44,45]. Fig. 2(d)에서 HA-GO가 GO에 비해 300°C 이하 온도 구간에서 상대적으로 낮은 중량 변화를 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 이는 GO에 있는 에폭시 작용기가 합성 과정에서 개환 반응을 통해 소모된 것이라 할 수 있다. HA-GO 내에 존재하는 HA의 비율은 300~500°C 온도 구간의 중량 손실 비율을 통해 16.1 wt%의 HA가 HA-GO에 도입된 것을 확인할 수 있었다[46].

SEM 분석을 통하여 제조된 HA-GO의 입자 크기를 확인하였다(Fig. 2 (e)). DMF 용매를 사용하여 HA-GO

입자를 분산 후 측정하였으며 분산된 입자의 크기가 50 nm~3 μm 범위에서 분포하는 것을 확인할 수 있었으며, 평균 직경은 200 nm 내외 인 것을 확인할 수 있었다. 이는 HA-GO의 합성에 사용한 GO의 입자 크기와 매우 유사하며(평균 직경 200 nm), 개환 반응을 통한 HA의 도입이 GO 크기 변화에 영향을 주지 않았다는 것을 확인할 수 있었다[37].

3.2. Nafion_HA-GO 제막과 기계적 물성

HA-GO의 분산성 저하에 의한 복합 막의 물성 저하 효과를 최소화하기 위해 본 연구에서는 HA-GO에 대한 분산성 평가를 선행적으로 진행하였고, 상대적으로

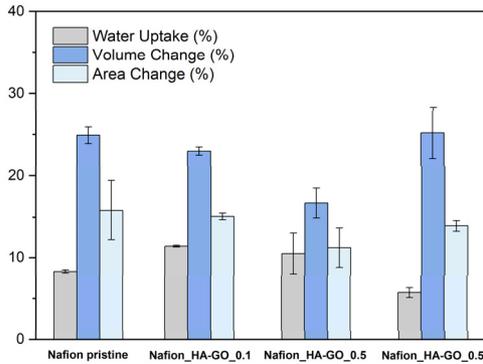


Fig. 3. Water uptake and dimensional change graph of Nafion and composite membranes.

HA-GO의 분산성이 우수한 DMF를 복합 막 제조의 용매로 사용하고자 하였다. 따라서 Nafion 분산 용액 제조에 사용된 알코올 및 물을 회전증발농축기를 통해 휘발한 후 Nafion 고형분을 수득하여 DMF에 일정 비율의 HA-GO와 같이 분산하는 방법을 통해 복합 막을 제조하였다. Nafion 대비 HA-GO가 1.0 wt% 이상일 경우 HA-GO가 고분자 지지체 내에서 낮은 분산성에 의한 뭉침(aggregation) 현상이 확인되었기 때문에 본 연구에서는 복합 막 제조에 있어 HA-GO의 함량을 Nafion 대비 1.0 wt% 이하로 제한하였다.

PEM의 기계적 물성 평가는 응력에 의한 전해질 막의 내구 특성을 확인할 수 있는 중요한 지표로 활용되므로 순수 Nafion막과 Nafion_HA-GO 복합 막에 대한 기계적 물성 평가를 UTM을 사용하여 진행하였다(Fig. 4, Table 1). 순수 Nafion막과 Nafion_HA-GO의 비교를 통해 HA-GO의 첨가는 Nafion의 응력(stress)과 변형률(strain)이 동시에 증가됨으로써 단순히 기계적 강도를 증가시키는 것이 아닌 Nafion의 인성(toughness)을 향상시키는 것을 확인할 수 있었다. 이는 몇몇 문헌을 통해 보고되는 산성 작용기를 갖고 있는 고분자 지지체에 염기성 작용기를 갖고 있는 GO 기반의 복합소재가 고르게 분산된 상태로 도입될 경우 나타나는 인성 증가 효과(toughening effect)로 해석할 수 있다[47,48]. HA-GO의 함량 변화에 따른 기계적 물성 변화를 비교해 보면 HA-GO의 함량이 0.1 wt%에서 0.5 wt%로 증가될수록 인장강도 및 연신율이 증가하는 것을 확인할 수 있으나, HA-GO의 비율이 1.0 wt%가 될 경우 그 수치가 감소되는 것을 확인할 수 있다. 이를 바탕으로 기계적 물성에서 최대 수치를 나타내는 HA-GO의 비율은

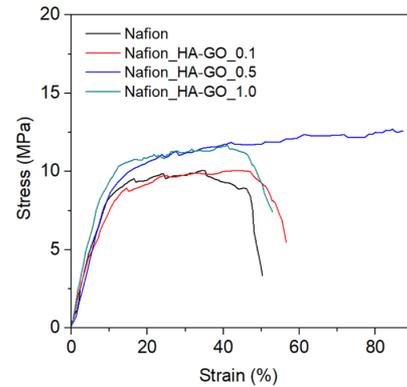


Fig. 4. Strain-stress curves of Nafion and composite membranes.

Table 1. Mechanical Properties of Nafion and Composite Membranes

Membrane	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
Nafion	9.90 ± 0.46	51.92 ± 6.16
Nafion_HA-GO_0.1	10.67 ± 0.79	62.57 ± 16.61
Nafion_HA-GO_0.5	12.71 ± 0.66	81.12 ± 18.56
Nafion_HA-GO_1.0	12.64 ± 1.69	67.83 ± 11.49

0.5 wt%이며 Nafion_HA-GO_0.5의 인장강도와 연신율 최대값은 각각 12.71 MPa, 81.12%로 확인되었다. Nafion_HA-GO_0.5 대비 상대적으로 낮은 기계적 물성을 나타낸 Nafion_HA-GO_1.0의 경우 고분자 지지체 내에서 HA-GO의 함량의 증가로 인한 뭉침 현상 및 낮은 분산성에 의해 기계적 물성 감소가 나타난 것으로 해석할 수 있다[49].

3.3. 불소이온 방출 속도

HA-GO의 고분자 지지체 내에서의 산화 방지 효과를 확인하기 위해 Nafion_HA-GO 복합 막을 80°C Fenton's 용액(3 ppm의 Fe^{2+} 을 2 wt% 과산화수소에 혼합한 용액)에 72 시간 동안 함침시킨 후 불소이온 방출 속도 (fluoride emission rate, FER) 및 불소이온 방출량 (fluoride emission, FE)을 측정하였다(Table 2). FER 평가는 다량의 라디칼이 생성된 Fenton's 용액 내에서 라디칼에 의한 Nafion의 화학적 분해에 대해 방출되는 불소이온 농도를 통해 확인함으로써 PEM의 화학적 내구성을 확인할 수 있는 지표로 활용 가능하다[50,51]. 순수 Nafion 막의 FER 수치가 $2.59 \mu\text{mol hour}^{-1} \text{g}^{-1}$ 반면 Nafion_HA-GO_0.1 및 Nafion_HA-GO_0.5의 FER 수

Table 2. FER and FE of Nafion and Composite Membranes

Membrane	FER ($\mu\text{ mol hour}^{-1} \text{ g}^{-1}$)	FE ($\mu\text{ mol g}^{-1}$)
Nafion	3.38 ± 1.57	243.08 ± 112.89
Nafion_HA-GO_0.1	1.95 ± 0.33	140.51 ± 23.93
Nafion_HA-GO_0.5	2.73 ± 0.50	196.74 ± 36.40
Nafion_HA-GO_1.0	3.87 ± 0.43	278.55 ± 31.13

치는 각각 1.95와 2.73 $\mu\text{mol hour}^{-1} \text{ g}^{-1}$ 로 감소된 것을 확인할 수 있었다. 이는 산화방지 작용기가 도입된 HA-GO를 Nafion에 고르게 분산시킴으로써 라디칼에 의한 고분자 지지체의 화학적 분해를 효과적으로 감소시킨 것이라 할 수 있다. 그러나 HA-GO의 비율이 1.0 wt%로 증가할 경우 FER 수치가 순수 Nafion 막에 비해 증가되는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 앞서 설명한 HA-GO의 특정 함량 이상 (≥ 1.0 wt%)에서 낮은 분산성에 의한 복합소재와 고분자 지지체와의 상분리에서 오는 물성 저하에 기인한 결과로 해석할 수 있다 [49].

3.4. 수소이온 전도도

HA-GO 도입에 따른 복합막의 수소이온 전도도 변화를 80°C 전 습도 구간에 대해 측정하였다(Fig. 5, Table 3). Nafion_HA-GO_0.1 과 Nafion_HA-GO_0.5의 경우 순수 Nafion 막에 비해 높은 수소이온 전도도 수치를 나타내었으며, 전도도의 향상 폭은 저 습 구간 ($\leq 50\%$ RH)에서 더 크게 나타난 것을 확인할 수 있었다. 예를 들어 전 습도 구간에 대해 가장 우수한 수소이온 전도도를 나타낸 Nafion_HA-GO_0.5의 경우 30%와 50% RH에서 각각 9.8와 25.7 mS cm^{-1} 의 수치를 나타내는 것을 확인하였으며, 이는 제시된 습도 구간에서의 순수 Nafion 막의 7.5와 20.4 mS cm^{-1} 에 비해 각각 31%와 26% 향상된 수치를 나타낸다. 저 습 조건에서 향상된 전도도를 나타낸 이유는, 1) 도입된 HA-GO

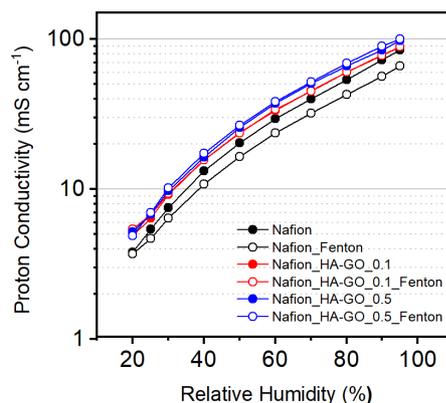


Fig. 5. Proton conductivity of Nafion and composite membranes before (closed symbol) and after (open symbol) Fenton's test using Fenton's reagent at 80°C for 24 h. The proton conductivities were measured at 80 °C under different RH conditions from 20% to 95% RH.

내에 존재하는 산화 작용기에 의한 함수율 증가와 2) HA-GO에 존재하는 아민기의 수소이온을 전달하고 받는 과정(protonation-deprotonation loop)을 통해 증가된 호핑 메커니즘(hopping mechanism)으로 인한 저습 구간의 전도도 향상을 설명할 수 있다[52-54]. 하지만, Nafion_HA-GO_1.0의 경우 HA-GO의 고분자 지지체 내에서의 낮은 분산성 및 뭉침 현상으로 인해 오히려 순수 Nafion 막에 비해 낮은 수소이온 전도도 수치를 나타내었다[49,53].

HA-GO가 도입된 복합 막의 향상된 산화 안정성이 가혹한 구동 조건하에서 복합 막의 수소이온 전도도 유지 특성에 주는 영향을 확인하기 위해 순수 Nafion 막과 분산성 문제가 없는 Nafion_HA-GO_0.1과 Nafion_HA-GO_0.5에 대해 Fenton's 평가 후의 수소이온 전도도를 측정하여 앞서 기술한 수소이온 전도도 수치와 비교하였다. Fenton's 평가 후 시료를 준비하기 위해 본문 3.3에 기술한 Fenton's 용액에 함침시키는 조건은 동일하게 유지하였으며, 막의 함침 시간만을 24 시간으로

Table 3. Proton Conductivity of Nafion and Composite Membranes Before and After Fenton's Test at 80°C for 24 h

Membrane	Proton conductivity (mS cm^{-1}) Before			Proton conductivity (mS cm^{-1}) After		
	30%	50%	70%	30%	50%	70%
Nafion	7.5	20.4	40.1	6.4	16.5	32.2
Nafion_HA-GO_0.1	9.2	23.8	45.2	9.4	23.7	45.0
Nafion_HA-GO_0.5	9.8	25.7	50.5	10.2	26.6	52.0

Table 4. Water Uptake and Dimensional Change of Nafion and Composite Membranes

Membrane	Water uptake (%)	Volume change (%)	Area change (%)
Nafion	8.3 ± 0.2	24.9 ± 1.0	15.8 ± 3.6
Nafion_HA-GO_0.1	11.4 ± 0.1	23.0 ± 0.5	15.1 ± 0.4
Nafion_HA-GO_0.5	10.5 ± 2.5	16.7 ± 1.8	11.2 ± 2.4
Nafion_HA-GO_1.0	5.7 ± 0.6	25.2 ± 3.1	13.9 ± 0.7

조절하였다. Fenton's 평가 후의 막의 전도도 수치는 Fig. 5 내에 색이 채워지지 않은 기호(open symbol)를 사용하여 표기하였으며, Table 4에 Fenton's 평가 전/후의 전도도 수치를 기입하였다. Fenton's 평가 전/후 수소이온 전도도를 비교해 본 결과 순수 Nafion 막에서는 수소이온 전도도의 감소가 전 습도 구간에서 관찰되었지만, Nafion_HA-GO_0.1, Nafion_HA-GO_0.5의 경우 Fenton's 평가 전의 수소이온 전도도 수치가 유지되거나, 흡수된 수분에 의한 함수율 증가로 인해 전도도의 소폭 증가가 관찰되었다(Fig. 3, Table 4). 이는 산화방지 특성이 있는 HA-GO도입으로 인해 가혹한 조건에서도 라디칼에 의한 Nafion의 이온 교환 작용기의 손실이 억제된 것으로 해석할 수 있다[55]. 또한 Nafion_HA-GO_0.5의 경우 Nafion_HA-GO_0.1보다 높은 FER 값을 나타냄에도 불구하고 Fenton's 평가 후에 상대적으로 좀 더 높은 수소이온 전도도 수치를 나타내는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 Nafion_HA-GO_0.5가 높은 함수율에도 불구하고 낮은 체적 변화율을 가짐에 따라 막의 단위 면적 당 술폰산기의 밀도가 높은 상태로 유지되는 것에 기인된 결과라 할 수 있다[24,56,57].

4. 결 론

본 연구에서는 산화방지 작용기인 가리워진 아민기가 도입된 그래핀 옥사이드(HA-GO)를 합성하였고, 이를 도입한 Nafion 복합 막(Nafion_HA-GO)를 제조하여 PEMFC로의 응용 가능성을 확인하고자 하였다. 기계적 물성 평가를 통해 도입된 HA-GO가 고분자 기지체 내에 고르게 분산될 경우 Nafion 기반 복합 막의 응력(stress)과 변형율(strain)을 모두 증가시킴으로써 복합 막의 인성(toughness)을 향상시킨 것을 확인할 수 있었다. 불소이온 방출 속도(FER) 측정 실험을 통해 HA-

GO가 갖고 있는 고유의 산화 방지 특성은 이를 도입한 복합 막의 화학적 안정성을 향상시킬 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 수소이온전도도 측정 결과, Nafion_HA-GO 복합 막은 도입된 HA-GO의 산화 작용기에 의한 함수율 증가 및 고분자 기지체와 HA의 산-염기 상호작용을 통한 추가적인 수소이온 전달 사이트를 제공함으로써 순수 Nafion 막에 비해 향상된 전도도 수치가 나타나는 것을 확인하였다. 또한 HA-GO를 첨가할 경우 라디칼에 의한 Nafion에 존재하는 술폰산기의 감소를 효과적으로 저하시킴으로써 전도도 유지 특성을 향상시키는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구 결과를 바탕으로 전해질 막의 성능 및 내구 특성을 개선하기 위해 기능성 작용기 및 고분자가 도입된 복합소재에 대한 연구가 활발히 진행될 경우 다양한 PEMFC 응용 분야에 적용 가능한 고성능/장수명의 복합 막 개발이 가능할 것으로 기대된다.

감 사

이 연구는 2023년도 정부의 재원으로 한국연구재단 사업 (NRF-2022M3J7A1062940, NRF-2020R1A6A1A03038697, NRF-2022R1F1A1072548)의 지원을 받아 수행되었습니다.

Reference

1. S. Bose, T. Kuila, T. X. H. Nguyen, N. H. Kim, K. T. Lau, and J. H. Lee, "Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges", *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 813-843 (2011).
2. N. G. Moreno, M. C. Molina, D. Gervasio, and J. F. P. Robles, "Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells", *Prog. Energ. Combust.*, **37**, 221-291 (2011).
3. K. Jiao and X. Li, "Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells", *Prog. Energ. Combust.*, **37**, 221-291 (2011).
4. P. Costamagna, "Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells", *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 323-332 (2001).

5. J. Graetz, "New approaches to hydrogen storage", *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 73-82 (2009).
6. Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, and X. C. Adroher, "A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research", *Appl. Energy.*, **88**, 981-1007 (2011).
7. F. Zhang, P. Zhao, M. Niu, and J. Maddy, "The survey of key technologies in hydrogen energy storage", *Int. J. Hydrogen. Energ.*, **41**, 14535-14552 (2016).
8. A. Züttel, A. Remhof, A. Borgschulte, and O. Friedrichs, "Hydrogen: the future energy carrier", *Philos. T. Roy. Soc. A.*, **368**, 3329-3342 (2010).
9. A. Hassanpouryouzband, E. Joonaki, K. Edlmann, and R. S. Haszeldine, "Offshore geological storage of hydrogen: is this our best option to achieve net-zero?", *ACS. Energy. Lett.*, **6**, 2181-2186 (2021).
10. M. Kim, H. Ko, S. Y. Nam, and K. Kim, "Study on control of polymeric architecture of sulfonated hydrocarbon-based polymers for high-performance polymer electrolyte membranes in fuel cell applications", *Polymers*, **13**, 3520 (2021).
11. W. R. W. Daud, R. E. Rosli, E. H. Majlan, S. A. A. Hamid, R. Mohamed, and T. Husaini, "PEM fuel cell system control: A review", *Renew. Energy.*, **113**, 620-638 (2017).
12. T. Ko, K. Kim, M. Y. Lim, S. Y. Nam, T. H. Kim, S. K. Kim, and J. C. Lee, "Sulfonated poly (arylene ether sulfone) composite membranes having poly (2, 5-benzimidazole)-grafted graphene oxide for fuel cell applications", *J. Mater. Chem. A.*, **3**, 20595-20606 (2015).
13. H. Nguyen, C. Klose, L. Metzler, S. Vierrath, and M. Breitwieser, "Fully hydrocarbon membrane electrode assemblies for proton exchange membrane fuel cells and electrolyzers: An engineering perspective", *Adv. Energy. Mater.*, **12**, 2103559 (2022).
14. K. Kim, P. Heo, J. Han, J. Kim, and J. C. Lee, "End-group cross-linked sulfonated poly (arylene ether sulfone) via thiol-ene click reaction for high-performance proton exchange membrane", *J. Power. Sources.*, **401**, 20-28 (2018).
15. A. Vitale, R. Bongiovanni, and B. Ameduri, "Fluorinated oligomers and polymers in photopolymerization", *Chem. Rev.*, **115**, 8835-8866 (2015).
16. H. Lee, J. Han, K. Kim, J. Kim, E. Kim, H. Shin, and J. C. Lee, "Highly sulfonated polymer-grafted graphene oxide composite membranes for proton exchange membrane fuel cells", *J. Ind. Eng. Chem.*, **74**, 223-232 (2019).
17. J. Lee, J. Q. Kim, H. Ko, I. Hwang, Y. Lee, K. Kim, and S. Q. Choi, "Sub-20 nm ultrathin perfluorosulfonic acid-grafted graphene oxide composite membranes for vanadium redox flow batteries", *J. Membrane. Sci.*, **688**, 122150 (2023).
18. C. Choi, S. Hwang, and K. Kim, "Research trends on developments of high-performance perfluorinated sulfonic acid-based polymer electrolyte membranes for polymer electrolyte membrane fuel cell applications", *Membr. J.*, **32**, 292-303 (2022).
19. H. B. Song, J. H. Park, J. S. Park, and M. S. Kang, "Pore-filled proton-exchange membranes with fluorinated moiety for fuel cell application", *Energies*, **14**, 4433 (2021).
20. X. Wang, S. Wei, Y. Wu, H. Cai, Z. Qu, and P. He, "Achieving high electrochemical performance of PEMFCs with ultrathin and highly conductive graphite-resin composite bipolar plates", *Int. J. Hydrogen. Energ.*, **55**, 654-664 (2023).
21. J. Sharma, P. Upadhyay, S. Mishra, and V. Kulshrestha, "Hydrophilic tailoring of s-PEEK polyelectrolyte with CeMnOx bimetal oxide to sustain oxidative dilemma and improve PEMFC performance", *Int. J. Hydrogen. Energ.*, **48**, 10941-10954 (2023).
22. J. Y. Chu, K. H. Lee, A. R. Kim, and D. J. Yoo, "Improved electrochemical performance of composite anion exchange membranes for fuel cells through cross linking of the polymer chain with functionalized graphene oxide", *J. Membrane. Sci.*, **611**, 118385 (2020).

23. M. Y. Lim, J. Oh, H. J. Kim, K. Y. Kim, S. S. Lee, and J. C. Lee, "Effect of antioxidant grafted graphene oxides on the mechanical and thermal properties of polyketone composites", *Eur. Polym. J.*, **69**, 156-167 (2015).
24. K. Kim, J. Bae, M. Y. Lim, P. Heo, S. W. Choi, H. H. Kwon, and J. C. Lee, "Enhanced physical stability and chemical durability of sulfonated poly(arylene ether sulfone) composite membranes having antioxidant grafted graphene oxide for polymer electrolyte membrane fuel cell applications", *J. Membrane. Sci.*, **525**, 125-134 (2017).
25. D. C. Lee, H. N. Yang, S. H. Park, and W. J. Kim, "Nafion/graphene oxide composite membranes for low humidifying polymer electrolyte membrane fuel cell", *J. Membrane. Sci.*, **452**, 20-28 (2014).
26. N. Üregen, K. Pehlivanoglu, Y. Özdemir, and Y. Devrim, "Development of polybenzimidazole/graphene oxide composite membranes for high temperature PEM fuel cells", *Int. J. Hydrogen. Energ.*, **42**, 2636-2647 (2017).
27. C. Yin, J. Li, Y. Zhou, H. Zhang, P. Fang, and C. He, "Enhancement in proton conductivity and thermal stability in nafion membranes induced by incorporation of sulfonated carbon nanotubes", *ACS. Appl. Mater. Inter.*, **10**, 14026-14035 (2018).
28. N. P. Cele and S. S. Ray, "Effect of multiwalled carbon nanotube loading on the properties of Nafion® membranes", *J. Mater. Res.*, **30**, 66-78 (2015).
29. M. Shabani, H. Younesi, M. Pontié, A. Rahimpour, M. Rahimnejad, H. Guo, and A. Szymczyk, "Enhancement of microbial fuel cell efficiency by incorporation of graphene oxide and functionalized graphene oxide in sulfonated polyethersulfone membrane", *Renew. Energ.*, **179**, 788-801 (2021).
30. R. Gensler, C. J. G. Plummer, H. H. Kausch, E. Kramer, J. R. Pauquet, and H. Zweifel, "Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene at high temperatures: Phenolic antioxidants versus HAS", *Polym. Degrad. Stab.*, **67**, 195-208 (2000).
31. E. T. Denisov, "The role and reactions of nitroxyl radicals in hindered piperidine light stabilisation", *Polym. Degrad. Stab.*, **34**, 325-332 (1991).
32. W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, and L. Jie, "Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review", *RSC. Adv.*, **10**, 15328-15345 (2020).
33. D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, and J. M. Tour, "Improved synthesis of graphene oxide", *ACS. Nano.*, **4**, 4806-4814 (2010).
34. W. S. Hummers Jr and R. E. Offeman, "Preparation of graphitic oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339-1339 (1958).
35. J. Shim, D. G. Kim, H. J. Kim, J. H. Lee, J. H. Baik, and J. C. Lee, "Novel composite polymer electrolytes containing poly(ethylene glycol)-grafted graphene oxide for all-solid-state lithium-ion battery applications", *J. Mater. Chem. A.*, **2**, 13873-13883 (2014).
36. J. M. Fenton, M. P. Rodgers, D. K. Slattery, X. Huang, V. O. Mittal, L. J. Bonville, and H. R. Kunz, "Membrane degradation mechanisms and accelerated durability testing of proton exchange membrane fuel cells", *Ecs. Transactions.*, **25**, 233 (2009).
37. J. Ali, Y. Li, E. Shang, X. Wang, J. Zhao, M. Mohiuddin, and X. Xia, "Aggregation of graphene oxide and its environmental implications in the aquatic environment", *Chinese. Chem. Lett.*, **34**, 107327 (2023).
38. M. Cano, U. Khan, T. Sainsbury, A. O'Neill, Z. Wang, I. T. McGovern, and J. N. Coleman, "Improving the mechanical properties of graphene oxide based materials by covalent attachment of polymer chains", *Carbon*, **52**, 363-371 (2013).
39. S. Gao, H. Xu, Z. Fang, A. Ouadah, H. Chen, X. Chen, and C. Zhu, "Highly sulfonated poly(ether ether ketone) grafted on graphene oxide as nano-hybrid proton exchange membrane applied in fuel cells", *Electrochem. Acta.*, **283**, 428-437 (2018).
40. S. Chakraborty, S. Saha, V. R. Dhanak, K.

- Biswas, M. Barbezat, G. P. Terrasi, and A. K. Chakraborty, "High yield synthesis of amine functionalized graphene oxide and its surface properties", *RSC Adv.*, **6**, 67916-67924 (2016).
41. J. Dong, J. Weng, and L. Dai, "The effect of graphene on the lower critical solution temperature of poly (N-isopropylacrylamide)", *Carbon*, **52**, 326-336 (2013).
42. Z. Xu and C. Gao, "In situ polymerization approach to graphene-reinforced nylon-6 composites", *Macromolecules*, **43**, 6716-6723 (2010).
43. Z. Wang, Y. Dong, H. Li, Z. Zhao, H. Bin Wu, C. Hao, and X. W. Lou, "Enhancing lithium-sulphur battery performance by strongly binding the discharge products on amino-functionalized reduced graphene oxide", *Nat. Commun.*, **5**, 5002 (2014).
44. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, and R. S. Ruoff, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon*, **45**, 1558-1565 (2007).
45. W. Ai, W. Zhou, Z. Du, Y. Du, H. Zhang, X. Jia, and W. Huang, "Benzoxazole and benzimidazole heterocycle-grafted graphene for high-performance supercapacitor electrodes", *J. Mater. Chem.*, **22**, 23439-23446 (2012).
46. J. Li, G. Xiao, C. Chen, R. Li, and D. Yan, "Superior dispersions of reduced graphene oxide synthesized by using gallic acid as a reductant and stabilizer", *J. Mater. Chem. A.*, **1**, 1481-1487 (2013).
47. A. Choudhury, "Preparation and characterization of nanocomposites of poly-p-phenylene benzobisthiazole with graphene nanosheets", *RSC Adv.*, **4**, 8856-8866 (2014).
48. M. Y. Lim, H. J. Kim, S. J. Baek, K. Y. Kim, S. S. Lee, and J. C. Lee, "Improved strength and toughness of polyketone composites using extremely small amount of polyamide 6 grafted graphene oxides", *Carbon*, **77**, 366-378 (2014).
49. X. Meng, M. Wang, L. Yang, H. Ye, C. Cong, Y. Dong, and Q. Zhou, "Effects of amino-functionalized graphene oxide on the mechanical and thermal properties of polyoxymethylene", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**, 15038-15048 (2017).
50. M. Bodner, B. Marius, A. Schenk, and V. Hacker, "Determining the total fluorine emission rate in polymer electrolyte fuel cell effluent water", *ECS Transactions.*, **80**, 559 (2017).
51. R. Singh, P. C. Sui, K. H. Wong, E. Kjeang, S. Knights, and N. Djilali, "Modeling the effect of chemical membrane degradation on PEMFC performance", *J. Electrochem. Soc.*, **165**, F3328 (2018).
52. J. S. Stevens, S. J. Byard, C. C. Seaton, G. Sadiq, R. J. Davey, and S. L. Schroeder, "Crystallography aided by atomic core-level binding energies: Proton transfer versus hydrogen bonding in organic crystal structures", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 9916-9918 (2011).
53. P. Gilli, L. Pretto, V. Bertolasi, and G. Gilli, "Predicting hydrogen-bond strengths from acid-base molecular properties. The p K a slide rule: Toward the solution of a long-lasting problem", *Accounts. Chem. Res.*, **42**, 33-44 (2009).
54. K. U. Ingold and D. A. Pratt, "Advances in radical-trapping antioxidant chemistry in the 21st century: a kinetics and mechanisms perspective", *Chem. Rev.*, **114**, 9022-9046 (2014).
55. J. Han, H. Lee, J. Kim, S. Kim, H. Kim, E. Kim, and J. C. Lee, "Sulfonated poly (arylene ether sulfone) composite membrane having sulfonated poly-triazole grafted graphene oxide for high-performance proton exchange membrane fuel cells", *J. Membrane. Sci.*, **612**, 118428 (2020).
56. K. Kim, H. Heo, W. Hwang, J. Baik, E. Sung, and J. Lee, "Cross-linked sulfonated poly(arylene ether sulfone) containing a flexible and hydrophobic perfluoropolyether cross-linker for high-performance proton exchange membrane", *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **10**, 21788- 21793 (2018).
57. T. Ko, K. Kim, S. Kim, and J. Lee, "Organic/inorganic composite membranes comprising of sulfonated Poly(arylene ether sulfone) and core-shell silica particles having acidic and basic polymer shells", *Polymer*, **71**, 70-81 (2015).