creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사학위논문

술폰화 그래핀 옥사이드 및 세륨 옥사이드로 개질된 연료전지용 나피온 복합 막

Modification of Nafion fuel cell membrane with sulfonated graphene oxide and cerium oxide

2017년 2월

서울대학교 대학원
화학생물공학부
정 은 숙

술폰화 그래핀 옥사이드 및 세륨 옥사이드로 개질된 연료전지용 나피온 복합 막

Modification of Nafion fuel cell membrane with sulfonated graphene oxide and cerium oxide

지도교수 조 재 영

이 논문을 공학석사학위논문으로 제출함

2016년 12월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

정 은 숙

정은숙의 공학석사학위 논문을 인준함

2016년 12월

위 원 장 (인)

부위원장 (인)

위 원 (인)

요 약

고분자 전해질막 연료전지(PEMFC)는 현재 전기 자동차의 친환경적인 전력원으로 각광받고 있다. 특히 대표적인 제품으로 DuPont社의 Nafion이 흔히 사용된다. 본 연구에서는 기존의 Nafion 소재의 물성상 한계를 극복하기 위해 여러 보강재를 도입한 고분자 복합체를 제조하였다. 술폰화 그래핀 옥사이드(SGO) 및 세륨 옥사이드(ceria)를 보강재로 이용하여 기계적 물성, 수소 이온 전도도 및 화학적의 향상을 도모하였다.

유기 합성을 통해 SGO를 제조하였으며, 성분 및 결합 분석을 통해 올바른 합성 여부를 확인하였다. 보강재와 Nafion의 혼합을 통한 캐스팅으로 복합체를 제조하였다. 보강재의 다양한 함량비를 통해 기계적 물성, 수소 이온 전도도, 화학적 내구성과 같은 다양한 특성을 평가하였다. 기계적 강도가 매우 높은 GO와 SGO의 특성이 복합체에 반영되어 높은 인장탄성률을 나타내었다. 또한 SGO의 첨가를 통해 복합체 내의 술폰기 밀도를 높여, 보강재의 도입으로 인한 수소 이온 전도도의 하락을 보완하였다. 이는 SGO의 술폰기가 Nafion 멤브레인 내의 이온 클러스터에 의해 채널이 잘 형성되도록 하였기 때문이라 판단하였다. 이와 같은 거동은 함수율 및 길이 변화율을 통해서도 확인할 수 있었다. 마지막으로, Fenton 시험을 통해 ceria의 도입을 통해 복합체의 화학적 열화를 방지하여 내구성을 향상할 수 있음을 확인하였다. 결과적으로 SGO 2 wt%, ceria 3 phr 함량의 Nafion 복합체는 단일 Nafion 소재 대비 기계적 강도 55.8%(인장탄성률 기준), 화학적 내구성 48.19%가 향상되었으며, 수소 이온 전도도는 기존 소재 대비 88.5%(RH 50, through-plane 기준) 수준을 유지하는 소재를 제조할 수 있었다.

주요어: polymer electrolyte membrane fuel cell, Nafion, sulfonated graphene oxide, cerium oxide, polymer composite

학번: 2015-21084

LIST OF TABLES

Table 1-1. Properties of DuPont™ N115 commercial membrane

Table 1-2. Properties of perfluorosulfonic acid commercial membranes

Table 2-1. Formulations of Nafion/(S)GO/ceria composite

LIST OF FIGURES

Figure 1-1. Schematic of a polymer electrolyte membrane fuel cell(PEMFC)

Figure 1-2. Chemical structure of Nafion

Figure 1-3. Cluster-network model for the morphology of Nafion

Figure 2-1. Preparation of GO using Hummers' method

Figure 2-2. Structural model of graphite

Figure 2-3. Structure of graphene oxide

Figure 2-4. Preparation of SGO

Figure 2-5. Schematic diagram of the sulfonation process of the SGO

Figure 2-6. Fabrication of Nafion composite membranes

Figure 3-1. FT-IR spectra of GO and SGO

Figure 3-2. XPS survey spectrum of SGO

Figure 3-3. C1s deconvoluted XPS spectrum and S2p XPS spectrum of SGO

Figure 3-4. SEM images of GO and SGO

Figure 3-5. Young's modulus and tensile strength of Nafion, G, SG composite membranes

Figure 3-6. Stress-strain curves of Nafion, G composite membranes

Figure 3-7. Young's modulus and tensile strength of Nafion, SG,

SG/C composite membranes
Figure 3-8. Stress-strain curves of Nafion, C composite membranes
Figure 3-9. Stress-strain curves of Nafion, SG/C composite membranes
Figure 3-10. Through-plane and in-plane proton conductivity of G, SG, SG/C composite membranes at RH 50
Figure 3-11. Through-plane and in-plane proton conductivity of G, SG, SG/C composite membranes at RH 100
Figure 3-12. Mechanism of proton transport in SG composite membranes
Figure 3-13. Water uptake of composite membranes
Figure 3-14. Swelling ratio of composite membranes
Figure 3-15. Proposed degradation mechanism involving OH radical attacking the Nafion sulfonic acid group
Figure 3-16. Weight loss of C and G composite membranes degraded by the Fenton test
Figure 3-17. Weight loss of SG/C composite membranes degraded by the Fenton test
Figure 3-18. SEM micrograph of composite membranes after radical corrosion by Fenton test

ABBREVIATIONS AND NOMENCLATURES

DMAc	N,N−dimethylacetamide
FE−SEM	field emission scanning electron microscope
FT−IR	Fourier transform infrared spectrum
GO	graphene oxide
PEMFC	polymer electrolyte membrane fuel cell
SGO	sulfonated graphene oxide
THF	tetrahydrofuran
UTM	universal testing machine
XPS	X−ray photoelectron spectroscopy

차 례

요 약 ---------- i

LIST OF TABLE ---------- ii

LIST OF FIGURES ---------- iii

ABBREVIATIONS AND NOMENCLATURES ---------- v

차 례 ---------- vi

Ⅰ. 서론 ---------- 1

1. 연구배경 ---------- 1

1.1. 고분자 전해질막 연료전지 ---------- 1

1.2. 고분자 복합체 ---------- 2

2. 연구목적 ---------- 4

Ⅱ. 실험 ---------- 11

1. 재료 ---------- 11

2. 복합체의 제조 ---------- 12

2.1. SGO 제조 ---------- 12

2.2. Nafion 복합체 제조 ---------- 13

3. 분석 ---------- 14

3.1. SGO 분석 ---------- 14

3.1.1. 적외선 분광 광도계 ---------- 14

3.1.2. X 선 광전자 분광기 ---------- 14

3.1.3. 전계 방사형 주사 현미경 ---------- 14
3.2. Nafion 복합체 분석 ---------- 15
3.2.1 기계적 물성 ---------- 15
3.2.2. 수소 이온 전도도 ---------- 15
3.2.3. 함수율 및 길이 변화율 ---------- 16
3.2.4. 화학적 내구성 ---------- 16
Ⅲ. 결과 및 고찰 ---------- 25
1. SGO 의 구조 ---------- 25
2. Nafion 복합체의 특성 ---------- 31
2.1. 복합체의 기계적 물성 ---------- 31
2.2. 복합체의 수소 이온 전도도 ---------- 38
2.3. 복합체의 함수율 및 길이 변화율 ---------- 43
2.4. 복합체의 화학적 내구성 ---------- 47
Ⅳ. 결론 ---------- 53
참고문헌 ---------- 55
ABSTRACT ---------- 57

Ⅰ. 서론

1. 연구 배경

1.1. 고분자 전해질막 연료전지 (Polymer electrolyte membrane fuel cell)

고분자 전해질막 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 연료전지의 일종으로, 전기 자동차의 친환경적이고 효율적인 전력원으로 각광받고 있다. [Argun et al., 2008; Winter et al., 2004, Chang et al., 2011] PEMFC는 다른 연료전지에 비해 구동 온도가 낮아 효율이 높고 전류밀도 및 출력 밀도가 크며 시동 시간이 짧은 동시에 부하 변화에 대한 응답 특성이 빠르다. 특히 고분자막을 전해질로 이용하기 때문에 전해질의 손실이 없고 제작이 간단하며, 연료전지 본체 재료로 다양한 소재를를 사용할 수 있다는 장점이 있다.

PEMFC의 기본구조는 고분자 전해질막을 중심으로 양쪽에 다공질의 anode와 cathode가 부착된 형태이다. PEMFC의 개략적인 scheme을 Figure 1-1에 나타내었다. Anode에서는 연료인 수소의 전기화학적 산화가, 그리고 cathode에서는 산화제인 산소의 전기화학적 환원이 일어나 이때 발생되는 전자의 이동으로 인해 전기가 발생된다. 각 전극에서의 반응식과 총 반응식은 다음과 같다.

Anode: $H_2(g) \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

Cathode: $\frac{1}{2}O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O(l)$

Overall: $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$

PEMFC에 사용되는 고분자 전해질막은 주 기능인 수소 전달 이외에 기체 상태의 산소 및 수소를 차단하며 전자의 직접 전달을 방지하기 위한 절연체 역할도 한다. 따라서 전해질막은 높은 수소이온 전도성을 가져야 하며, 전자 전도성은 낮아야 하고 기체 투과도 역시 낮아야 한다. 더불어 막의 수소이온 전달은 물의 도움으로 이루어지므로 연료전지의 반응을 위해서는 운전 중 멤브레인이 가습된 상태로 유지되어야 하며, 이러한 수분에 의한 팽창이 적어야 한다. 이와 더불어 연료전지의 구동 시 필요한 기계적 물성 및 화학적 내구성이 요구된다.

고분자 전해질막의 대표적인 제품으로 1968년 DuPont社에서 개발된 Nafion이 흔히 사용된다. Nafion은 perfluorinated vinyl ether 모노머와 tetrafluoroethylene (TFE)의 공중합으로 제조되며 이온 전도도, 이온 교환능 등이 우수하여 여러 분야에 응용되고 있다. (Figure 1-2) 여러 연구를 통해 밝혀진 Nafion의 가장 큰 특징은 SO_3^{2-}기를 갖는 기능기의 친수성 성향과 모든 수소가 불소로 치환된 퍼플루오로(perfluoro) 주사슬 및 가지 사슬의 소수성 성향의 대립으로 발생하는 미세 상분리 현상이 대표적이다. 이러한 현상으로 인해 물의 존재 시, SO_3^{2-}기가 모여있는 ion cluster라 불리는 부분들이 채널로 연결되어 멤브레인 내에서 프로톤 등의 양이온 교환 전달이 일어날 수 있는 이온 통로를 형성하는 것으로 알려져 있다. **[Gierke et al., 1981; Hsu et al., 1983; Yeager et al., 1981; Mauritz et al., 2004]** Nafion 내부의 ion cluster에 대해 제안된 모델 구조를 Figure 1-3에 나타내었다.

1.2. 고분자 복합체 (Polymer composite)

복합체는 단일 소재에 각종 유, 무기 물질을 첨가하여 물성상의 한계를

개선하기 위해 물리적 또는 화학적으로 개량한 복합 물질을 의미한다. 최근 수십년간, 분자 혹은 나노스케일의 강화를 통해 단일 고분자 매트릭스의 여러 성질을 향상하기 위한 새로운 복합체의 개발이 주목받고 있다. [Paul et al., 2008] 나노클레이, 탄소계 보강재 (filler), 혼합 보강재 등 다양한 보강재와 고분자 매트릭의 혼성을 통한 고분자 복합체가 다양한 분야에서 연구가 활발히 진행되고 있다. [Enotiadis et al., 2012]

2. 연구 목적

최근 SiO_2, 클레이, 그래핀 옥사이드 (graphene oxide, GO), 제올라이트와 같은 친수성 유, 무기 물질을 첨가하여 Nafion 막의 성질을 향상하기 위한 연구가 진행되고 있다. [Enotiadis et al., 2012] 이중 그래핀 옥사이드는 우수한 강도를 지니며 매트릭스와의 상용성이 좋아 Nafion의 기계적 성질을 향상할 수 있다. 그러나 그래핀 옥사이드에 있는 카복실기 및 산소를 포함하는 여러 작용기는 수소이온의 전도에 있어 효율적이지 못하므로, 그래핀 옥사이드를 그대로 Nafion과 혼합하게 되면 막의 수소 전도도 감소를 일으킬 수 있으며 연료 전지 성능의 저하를 불러일으킬 수 있다. 이러한 관점에서 그래핀 옥사이드 표면에 술폰산기($-SO_3H$)를 도입하여, 높은 수소 전도도를 가지는 새로운 유기 나노 보강재를 제조한 사례가 있다. [Chien et al., 2013] 이와 같이 제조된 술폰화 그래핀 옥사이드(sulfonated graphene oxide, SGO)의 경우 복합체의 기계적 물성 향상뿐만 아니라 수소 전도도의 향상도 기대할 수 있으며, 친수성기의 증가로 인해 Nafion 매트릭스와 술폰화 그래핀 옥사이드 사이의 적합성 개선도 기대할 수 있다.

또한, 최근 PEMFC의 제한된 수명과 관련하여 Nafion 막의 화학적 내구성에 대한 문제가 제기되고 있다. [Trogadas et al., 2008] 연료 전지를 오랫동안 구동할 경우 Nafion 막의 내구성이 떨어지거나 전도도가 저하되는 현상이 관찰되었다. [Luo et al., 2006; Cleghorn et al., 2006; Chen et al., 2006] 산화 분해 현상은 막을 투과하는 산소로부터 생성되거나 연료 전지 구동 중 전극에서의 불완전 환원으로 인해 생성된 하이드록실 라디칼($OH\cdot$)에 기인한다. PEMFC의 구동을 위해서는 물 분자가 반드시 필요하기 때문에 이러한 활성 산소 라디칼의 생성은 불가피한 현상이다. 이를 완화하기 위해서는 생성된 활성 산소 라디칼을 효과적으로 포착하여 라디칼이 막을 공격하기 전에 그 활

성을 저하시킬 수 있어야 한다. 활성 산소 라디칼을 포획할 수 있는 라디칼 스캐빈저를 막에 도입하는 것이 하나의 해결책이 될 수 있다. 백금, 팔라디움, 금, 은, 티타니아, 실리카, 세륨 옥사이드(CeO_2, ceria), 산화 망간을 비롯하여 헤테로다중산(heteropolyacids) 및 Ce^{3+}, Mn^{2+}등의 양이온들은 라디칼의 공격을 완화할 수 있으며 수소 연료 전지에서 시험된 바가 있다. 그러나 Ce^{3+}에 의한 술폰산기에서의 수소 교환은 수소 전도도의 저하를 일으킬 수 있으며 막으로부터 이온이 유출될 경우 장시간 사용이 어렵다는 단점이 있다. 이에 대한 대책으로 세륨을 세륨 옥사이드의 형태로 막에 첨가한 연구가 보고되었다. [Trogadas et al., 2008]

본 연구에서는 술폰화 그래핀 옥사이드와 세륨 옥사이드를 동시에 보강재로 첨가한 Nafion 복합체를 제조하였다. Nafion 막에 술폰화 그래핀 옥사이드를 첨가하여 기계적 물성 및 수소 전도도의 향상을 도모하며, 세륨 옥사이드를 첨가하여 막의 화학 안전성이 동시에 향상된 고분자 복합체를 제조하고자 하였다. 또한 이를 통해 PEMFC 환경에 필요한 여러가지 특성을 조사 및 평가하였다.

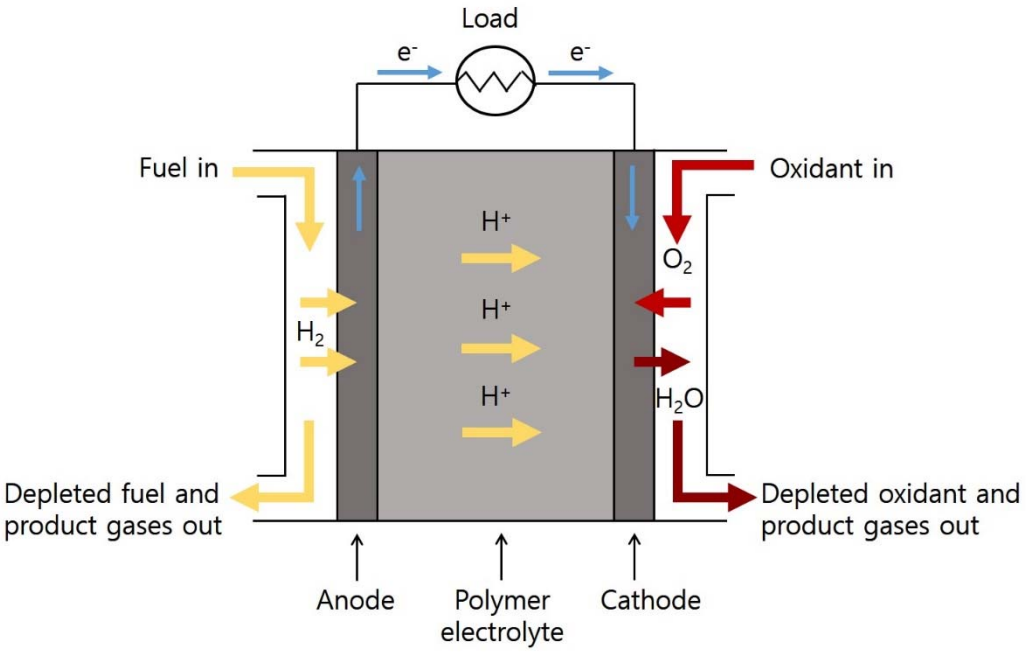


Figure 1-1. Schematic of a polymer electrolyte membrane fuel cell(PEMFC).

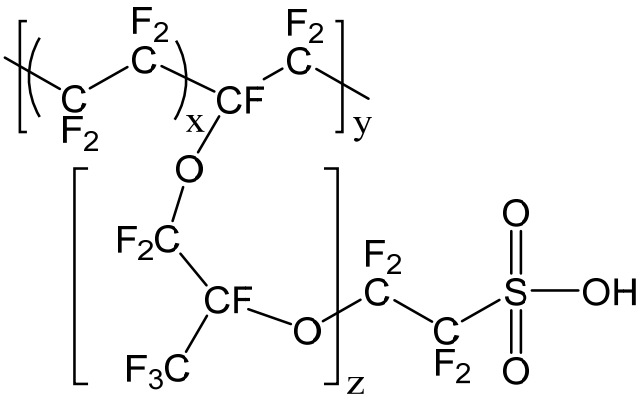


Figure 1-2. Chemical structure of Nafion.

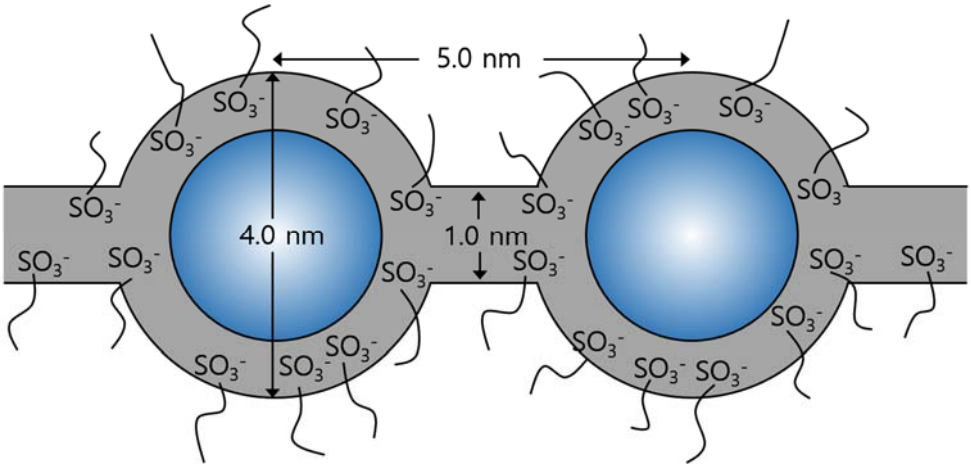


Figure 1-3. Cluster-network model for the morphology of Nafion.

Table 1-1. Properties of DuPont™ N115 commercial membrane

Property	Typical Value
Typical Thickness (μm)	127
Tensile Modulus (MPa)	249
Tensile Strength (MPa)	43 in MD
Elongation at Break (%)	225 in MD
Specific Gravity	1.98
Conductivity (S/cm)	0.10 min
Available Acid Capacity (meq/g)	0.90 min
Total Acid Capacity (meq/g)	0.95 to 1.01

Table 1-2. Properties of perfluorosulfonic acid commercial membrnaes.

Company	Product Name	E.W.	Thickness (μm)	Conductivity (S/cm)	Lifetime (hrs)
DuPont	N 120	1200	250	-	-
	N 117	1100	183		
	N 115	1100	127	2×10^{-1}	60000
	N 112	1100	50	(80 ℃)	
	N 111	1100	25		
	N 105	1000	125	-	-
Dow Chemical	Dow	800-850	125	0.114	10000
Asahi Chemical	Aciplex-S	1000	120	0.108	5000
Asahi Glass	Flemion	1000	50	0.14	3000

Ⅱ. 실험

1. 재료

본 연구에서는 주 고분자로 DuPont社로부터 구매한 5 wt% Nafion D521을 사용하였다. GO를 합성하기 위해 Paragon Manufacturing Inc. 로부터 graphite를 구매하였다. Sulfuric acid (H_2SO_4, Daejung Chemicals)를 용매로 한 graphite에 potassium permanganate ($KMnO_4$, Sigma-Aldrich)를 첨가하여 산화시킨 후 hydrogen peroxide (H_2O_2)를 넣어 GO를 합성하였다. 합성된 GO를 hydrochloric acid (HCl, Daejung Chemicals) 수용액으로 여러 번 씻어내었다. GO를 tetrahydrofuran (THF, Daejung Chemicals)에 분산시킨 후 sodium hydride (NaH, Sigma-Aldrich)와 propane sultone (Sigma-Aldrich)을 이용하여 SGO를 합성하였다. Nafion 복합체를 제조하기 위해 Nafion 및 SGO, ceria를 N,N-dimethylacetamide (DMAc, Daejung Chemicals)에 분산시켰다. 화학적 내구성을 평가하기 위해 iron(Ⅱ) chloride ($FeCl_2$, Sigma-Aldrich)를 포함한 용액을 제조하였다.

2. 복합체의 제조

2.1. SGO 제조

본 실험에서는 Hummers' method를 이용하여 GO를 합성하였다. [Hummers et al., 1958] (Figure 2-1) GO는 $KMnO_4$와 $NaNO_3$를 이용한 graphite의 산화를 통해 제조되었다. 먼저 graphite 2 g을 200 ml H_2SO_4에 분산시켰다. 용해된 graphite에 1.5 g의 $NaNO_3$를 넣고 0 ℃에서 분산시켰다. 그리고 9 g의 $KMnO_4$를 3시간에 걸쳐 천천히 첨가하였고 이후 20시간동안 상온에서 교반시켰다. 이 때 용액의 색깔은 짙은 녹색으로 변한다. 반응이 끝난 후 100ml의 증류수를 첨가하여 1시간동안 교반시켰다. 이 때 용액의 색깔이 짙은 갈색으로 변하며 많은 열이 발생하므로 용액의 온도가 80 ℃ 이상 올라가지 않도록 주의하였다. 그 다음 300 ml의 30 wt% H_2O_2 용액을 첨가하여 반응하지 않은 $KMnO_4$를 제거하였다. 반응물은 필터를 이용해 걸러 3 wt% HCl 용액으로 워싱한 후 원심분리기를 통해 잔여 HCl을 모두 제거하였다. 얻은 GO는 30℃의 진공 오븐에서 하루 동안 건조시켜 용매를 제거하였다. Graphite 및 GO의 구조를 Figure 2-2 및 Figure 2-3에 나타내었다.

실험에 사용된 SGO는 문헌을 참고하여 제조하였다. [Heo et al., 2013] 제조된 GO 0.2 g을 THF 250 ml에 분산시켰다. GO 표면의 하이드록실기의 H를 Na로 대체하기 위해 NaH 1.5 g을 GO/THF 혼합물에 천천히 첨가하여 60℃에서 6시간동안 교반시켰다. 이후 propane sultone 1.5 g을 혼합물에 한 방울씩 첨가하고 80 ℃에서 24시간동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 필터를 이용해 걸러진 반응물은 작용기 말단의 Na를 H로 대체하기 위해 3 wt% HCl 용액에 12시간 동안 분산시켰다. 그 후 잔여 물질을 ethanol로 여러 번 워싱하고 원심 분리를 하여 제거하였다. 얻은 SGO는 진공 오븐에서 80℃에서 24

시간동안 건조하여 용매를 모두 제거하였다. SGO의 술폰화 반응 과정을 Figure 2-4에 나타내었다.

2.2. Nafion 복합체 제조

DuPont社에서 구매한 Nafion solution을 casting하여 precast Nafion 을 멤브레인 형태로 얻었다. 이 멤브레인 320 mg을 10 ml의 DMAc에 첨가 후 60분 동안 sonication 하였다. 동시에 SGO 및 ceria를 각 함량 별로 DMAc에 60분 분산시켰다. Nafion 멤브레인의 무게 대비 SGO는 0.5, 1, 2, 4 wt%, 그리고 ceria는 1, 3, 5 phr로 첨가하였다. 각 혼합물이 모두 분산되면 원하는 조성비를 가진 용액을 바이알에 합쳐 5시간동안 sonication 하였다. 그 후 지름 90 mm의 dish에 용액을 부어 80 ℃ 온도의 진공 오븐에서 4시간 동안 건조한 후 온도를 140 ℃로 올려 2시간 동안 추가 건조를 하였다. 제조된 복합체 멤브레인은 dish에서 조심스럽게 떼어낸 후, 잔여 유기물 및 무기물 제거를 위해 5 wt% H_2O_2 용액에 담가 70℃에서 1시간 동안 워싱 후 1 M H_2SO_4 용액에 담가 80℃에서 1시간 동안 워싱하였다. 그 후 증류수에 담가 세척하고 60 ℃에서 건조하여 최종 복합체를 얻을 수 있었다. 복합체의 제조 과정을 Figure 2-5에 나타내었다. 두께는 약 50 μm가 되도록 제조하였다.

복합체의 조성비는 Table 2-1에 나타내었다. 샘플의 이름은 GO, SGO, ceria를 나타내기 위해 각각 G, SG, C라 표기하였으며, 각 알파벳 뒤의 숫자는 filler의 함량비를 나타내며 wt% 또는 phr의 단위를 생략하였다. 예를 들어, SG2C3는 SGO 2 wt%와 ceria 3 phr이 혼합된 Nafion 복합체를 의미한다.

3. 분석

3.1. SGO 분석

3.1.1. 적외선 분광 광도계

적외선 분광 광도계 (Fourier transform infared spectrum, FT-IR)를 통해 SGO의 성공적인 합성 여부를 확인하였다. 분석 기기는 Thermo Scientific社의 Nicolet 6700 모델을 이용하였고 resolution 4 cm^{-1}, 스캔 수 32의 측정 조건 및 wavenumber 4000-400 cm^{-1}의 범위에서 스펙트럼을 분석하였다.

3.1.2. X선 광전자 분광기

SGO의 성공적인 술폰화 반응을 확인하기 위해 X선 광전자 분광기 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)를 추가로 이용하였다. KRATOS社의 AXIS-His 모델을 사용했으며, casaXPS 프로그램을 이용해서 분석하였다. 결과 그래프는 C 1s 피크의 가장 낮은 결합 에너지를 가진 피크의 위치를 284.5 eV가 되도록 보정하였으며 다른 원소들도 이와 동일한 간격만큼 shifting 하였다.

3.1.3. 전계 방사형 주사 현미경

GO 와 SGO의 표면 차이를 확인하기 위해 전계 방사형 주사 현미경 (field emission scanning electron microscope, FE-SEM)을 사용하였다. 사

용한 기기는 JEOL社의 JSM-6701F 모델이며 샘플은 carbon film에 부착되어 Pt sputtering 시킨 후 분석하였다.

3.2. Nafion 복합체 분석

3.2.1. 기계적 물성

제조된 Nafion 복합체의 인장 시험을 통해서 GO, SGO 및 ceria가 복합체의 기계적 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 제조된 멤브레인을 ASTM D638 규격으로 시편을 제조하였다. 만능 시험기 (Universal testing machine, UTM) 장비는 Lloyd社의 LR10K 모델을 사용하였다. 시험방법은 gauge length 25.4 mm, 10 mm/min의 cross-head speed로 측정하였다. 측정 환경은 25 ℃, RH 50 이었으며 5회 측정하여 평균값을 사용하였다.

3.2.2. 수소 이온 전도도

수소 이온 전도도(proton conductivity)는 PEMFC 내부의 수소 이온의 움직임을 나타내는 값으로, 이온의 양 및 이동 속도에 영향을 받는다. 즉, 이동하는 이온이 많고 빠르게 움직이게 되면 전도도가 큰 값을 나타내고, 반대의 경우에는 전도도가 작은 값을 나타낸다. 멤브레인을 impedance analyzer를 사용하여 측정하면 저항 값을 얻을 수 있고, 다음의 식으로 이온 전도도의 계산이 가능하다.

$$\sigma_{TP} = h/(R \times S)$$

$$\sigma_{IP} = L/(R \times W \times h)$$

σ_{TP} 와 σ_{IP} 는 각각 through-plane 및 in-plane 수소 전도도를 나타내며 단위는 mS/cm 이다. 여기서 h 는 멤브레인의 두께, R 은 측정된 저항값, S 는 전극의 면적, L 은 전극 사이의 거리, 그리고 W 는 멤브레인의 너비를 의미한다. 반지름 3 mm 의 원형 백금 전극을 이용하였고, 측정장비는 Zahner 社의 IM6ex-4-point-probe 를 이용하였다. 총 5 개의 샘플을 측정하여 평균값을 계산하였다.

3.2.3. 함수율 및 두께 변화율

함수율(water uptake) 및 두께 변화율(swelling ratio)은 멤브레인이 얼마나 많은 양의 용매 흡수가 가능한지를 나타내는 값으로, 무게 및 두께 변화율을 통해 구할 수 있다. 본 연구에서는 용매를 증류수로 선정하였다. 멤브레인은 2×2 cm^2 크기로 자른 후 60℃에서 24시간 동안 건조시킨 후 무게 및 두께를 측정하였다(W_{wet} 및 T_{wet}). 이후 멤브레인을 80℃의 증류수에 24시간 동안 담가둔 후 꺼내어 표면의 물기를 닦아내고 무게 및 두께를 측정하였다(W_{dry} 및 T_{dry}). 함수율 및 두께 변화율은 다음과 같이 계산하여 얻을 수 있었다. 총 5개의 샘플을 측정하여 평균값을 계산하였다.

$$\text{Water uptake}(\%) = 100 \times (W_{wet} - W_{dry}) / W_{dry}$$

$$\text{Swelling ratio}(\%) = 100 \times (T_{wet} - T_{dry}) / T_{dry}$$

3.2.4. 화학적 내구성

PEMFC 구동 시 생성되는 라디칼에 의해 멤브레인의 열화가 일어난다. 이 때 Nafion 복합체의 화학적 내구성을 평가하기 위해 Fenton 시험을 진행하였다. 3 wt% H_2O_2 용액에 4 ppm의 $FeCl_2$를 첨가하여 Fenton 시험 용액을 제조하였다. 멤브레인을 2×2 cm^2 크기로 자른 후 Fenton 시험 용액에 80℃에서 일정시간 동안 담가두었고, 무게를 측정할 때에는 멤브레인을 꺼내어 증류수로 세척하고 건조한 후 측정하였다. 용액은 매 24시간 마다 새 용액으로 교체되었으며 멤브레인의 무게는 용액에 담근 후 각각 24시간, 48시간, 72시간이 되었을 때 측정하였다. 총 5개의 샘플을 측정하여 평균값을 계산하였다.

Fenton 시험 전후로 열화의 차이를 확인하기 위하여 멤브레인의 표면을 관찰하였다. 분석을 위해 전계 방사형 주사 현미경 (field emission scanning electron microscope, FE-SEM)을 사용하였다. 사용한 기기는 JEOL社의 JSM-6701F 모델이며 샘플은 carbon film에 부착되어 Pt sputtering 시킨 후 분석하였다.

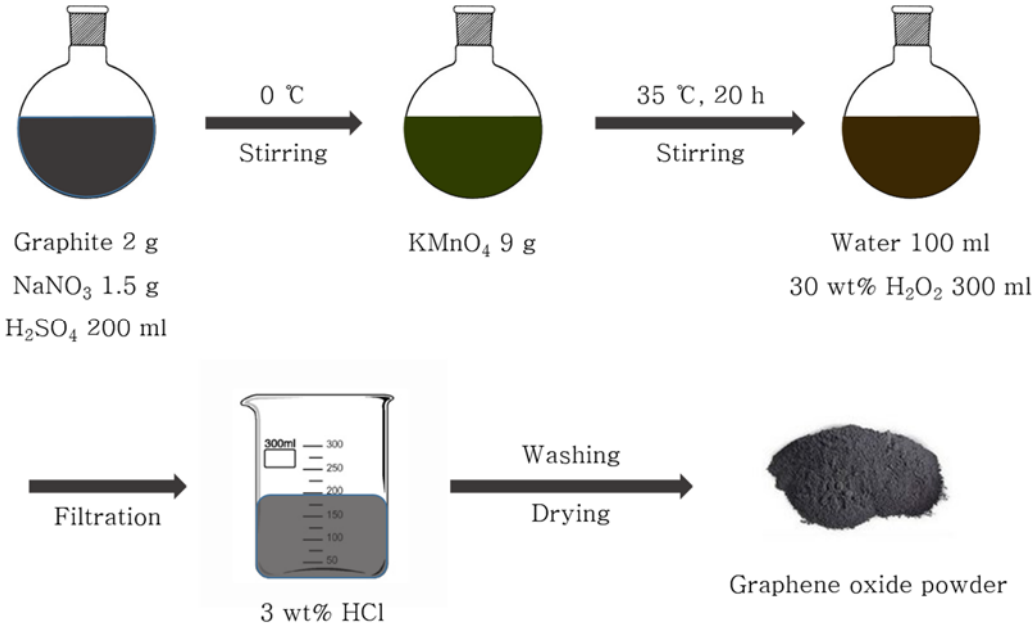


Figure 2-1. Preparation of GO using Hummers' method.

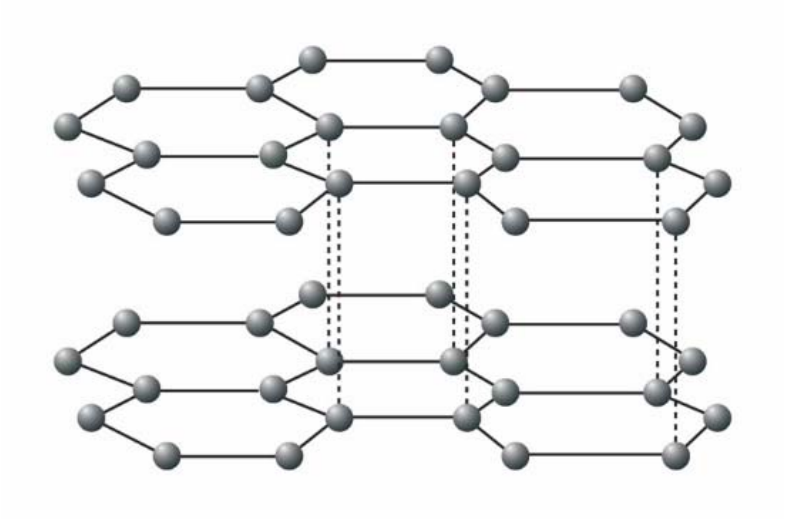


Figure 2-2. Structural model of graphite.

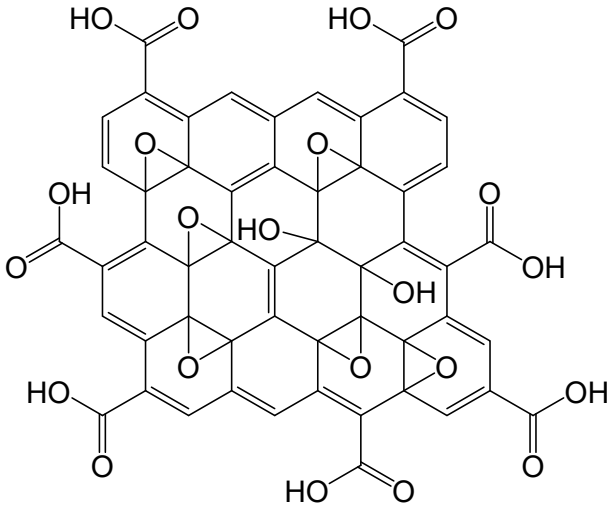


Figure 2-3. Structure of graphene oxide.

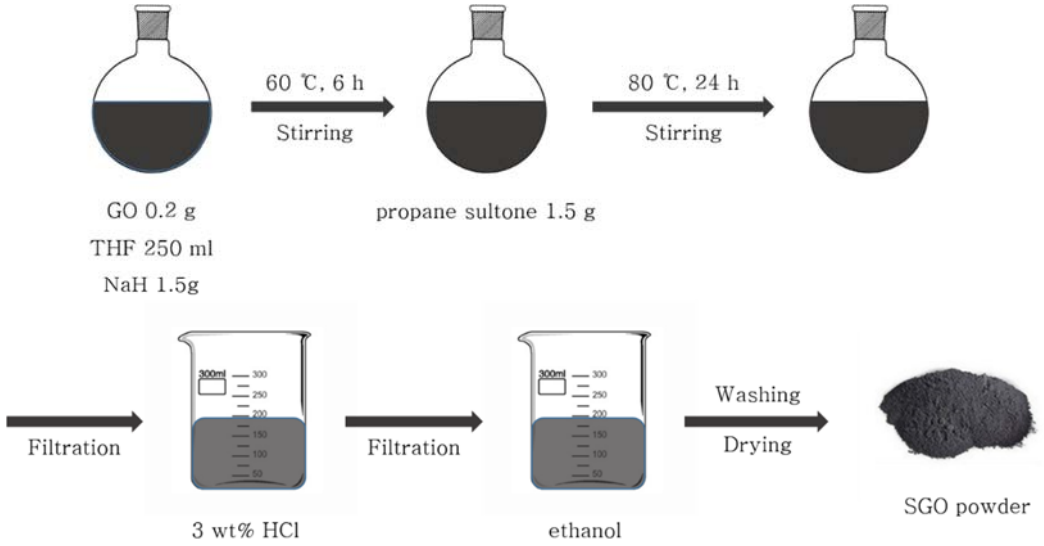


Figure 2-4. Preparation of SGO.

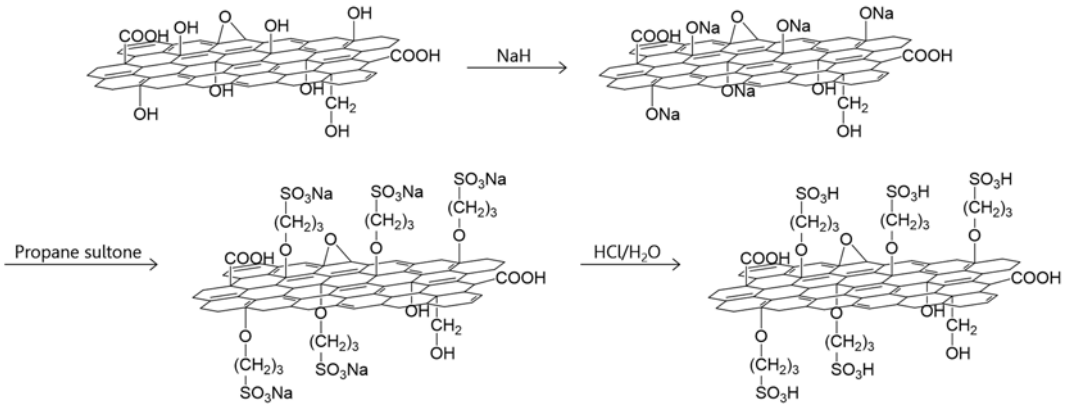


Figure 2-5. Schematic diagram of the sulfonation process of the SGO.

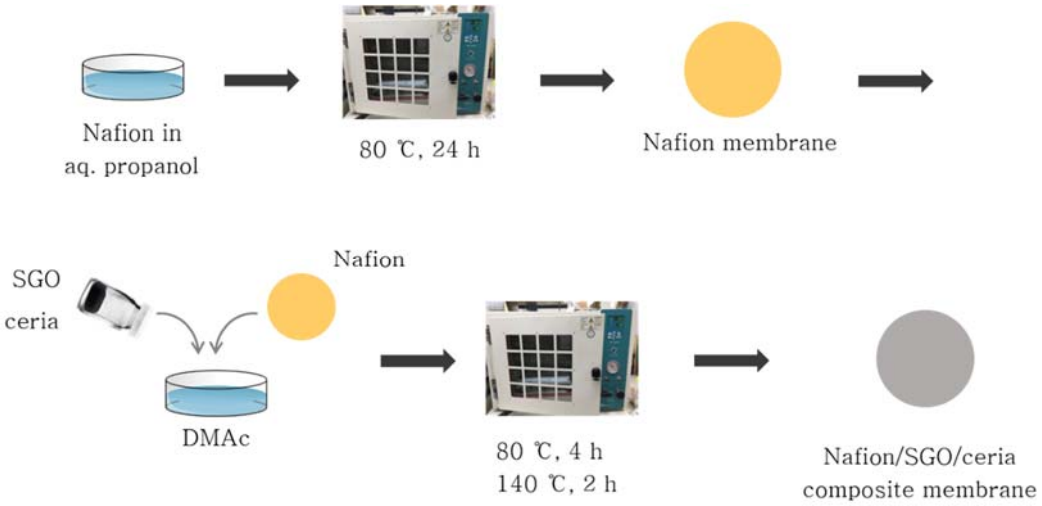


Figure 2-6. Fabrication of Nafion composite membranes.

Table 2-1. Formulations of Nafion/(S)GO/ceria composite.

Code	Nafion (wt%)	(S)GO (wt%)	ceria (phr)
Nafion	100	0	0
C1	100	0	1
C3	100	0	3
C5	100	0	5
(S)G0.5	99.5	0.5	0
(S)G0.5C1	99.5	0.5	1
(S)G0.5C3	99.5	0.5	3
(S)G0.5C5	99.5	0.5	5
(S)G1	99	1	0
(S)G1C1	99	1	1
(S)G1C3	99	1	3
(S)G1C5	99	1	5
(S)G2	98	2	0
(S)G2C1	98	2	1
(S)G2C3	98	2	3
(S)G2C5	98	2	5
(S)G4	96	4	0
(S)G4C1	96	4	1
(S)G4C3	96	4	3
(S)G4C5	96	4	5

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. SGO의 구조

GO 및 SGO의 합성 실험 결과를 확인하기 위해 적외선 분광 광도계(FT-IR)로 분석을 하였고 Figure 3-1에 그 결과를 나타내었다.

GO의 FT-IR 스펙트럼이 Figure 3-1(a)에 잘 나타나 있다. 하이드록실기(-OH), 카복실기(-C=O 및 -C-O), 방향족(-C=C) 및 알콕시기(-C-O)로 인한 흡수 피크가 각각 3422, 1729, 1403, 1640 및 1084 cm^{-1} 에서 형성된 것을 확인할 수 있다. 3422 cm^{-1} 주변에서 발생하는 넓은 흡수 밴드는 하이드록실기(-OH)에 의해 형성되었다. **[Yang et al., 2012]** 산소를 포함하는 여러 작용기들을 확인함으로써 성공적으로 GO가 합성되었음을 알 수 있었다. Figure 3-1(b)의 스펙트럼에서는 GO와 달리 1105 및 1205 cm^{-1}에서 새로운 밴드를 확인할 수 있다. 이는 술폰기($-SO_3H$)로 인한 흡수 피크이며, 이를 통해 SGO가 성공적으로 제조되었음을 확인하였다.

추가로 X선 광전자 분광기(XPS)를 이용해 SGO의 구조를 분석하였다. 0-700 eV의 범위에서 확인한 스펙트럼을 Figure 3-2에 나타내었고, 이를 이용하여 물질 표면을 구성하고 있는 원소를 분석하였다. SGO 스펙트럼에서 O1s의 결합에너지가 531 eV에서, C1s의 결합에너지가 286 eV에서 각각 나타났다. C의 결합을 확인하기 위해 SGO의 C1s 스펙트럼을 deconvolution하여 Figure 3-3(a)에 나타내었다. C-C 결합, C-O 결합, C=O 결합 피크는 각각 284.5 eV, 286.7 eV, 287.3 eV에서 확인할 수 있었다. GO에 술폰화를 한 후 SGO의 스펙트럼에서는 새로운 S2p 피크가 167.5 eV에서 나타났다. (Figure 3-3(b)) 이 S2p 피크는 술폰기의 결합 에너지에 의해 나타났으며 이로 인해 GO 표면에 술폰기가 존재함을 확인할 수 있었다. 또한 GO와 SGO

의 표면 차이를 전계 방사형 주사 현미경(SEM)을 통해 확인하였다. (Figure 3-4) 술폰화로 인해 SGO의 표면이 GO의 표면보다 조금 더 거친 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과들을 통해 GO의 술폰화가 성공적으로 이루어졌음을 확인하였다.

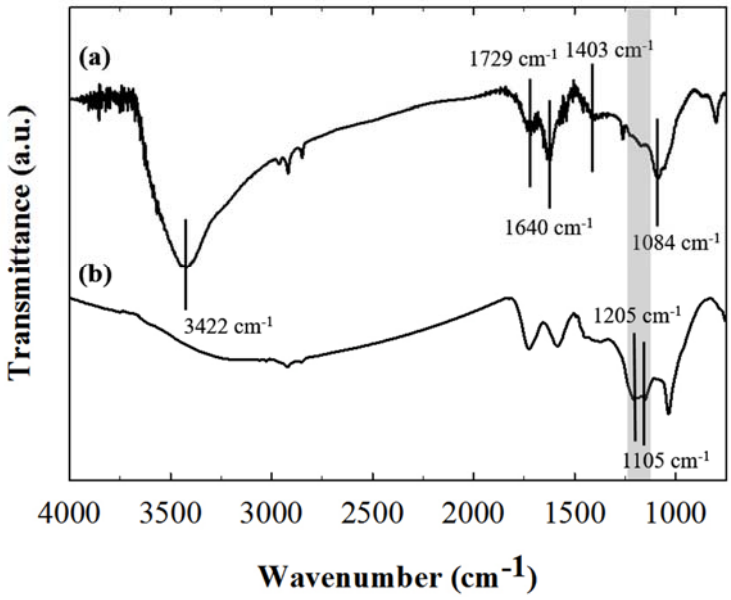


Figure 3-1. FT-IR spectra of (a) GO and (b) SGO

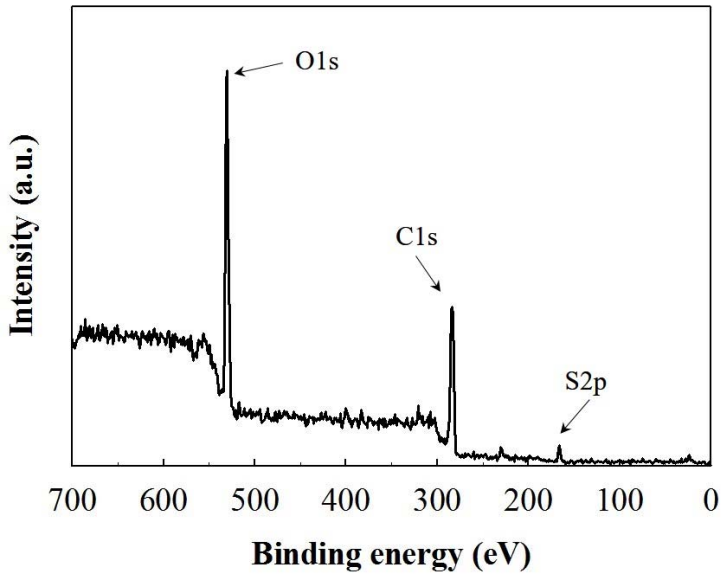


Figure 3-2. XPS survey spectrum of SGO.

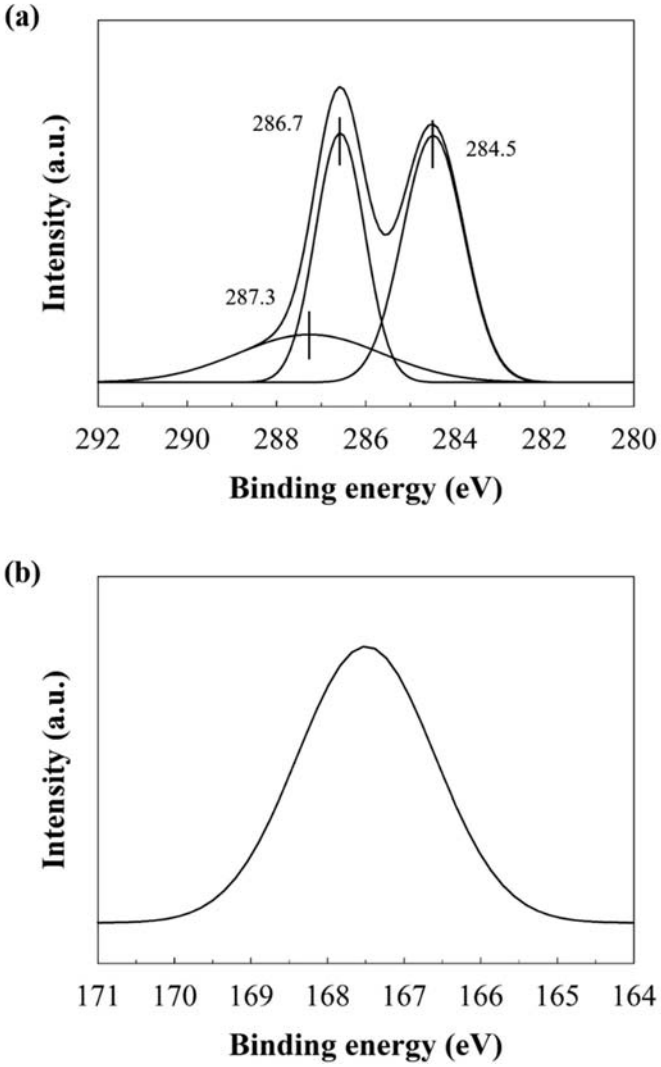


Figure 3-3. (a) C1s deconvoluted XPS spectrum and(b) S2p XPS spectrum of SGO.

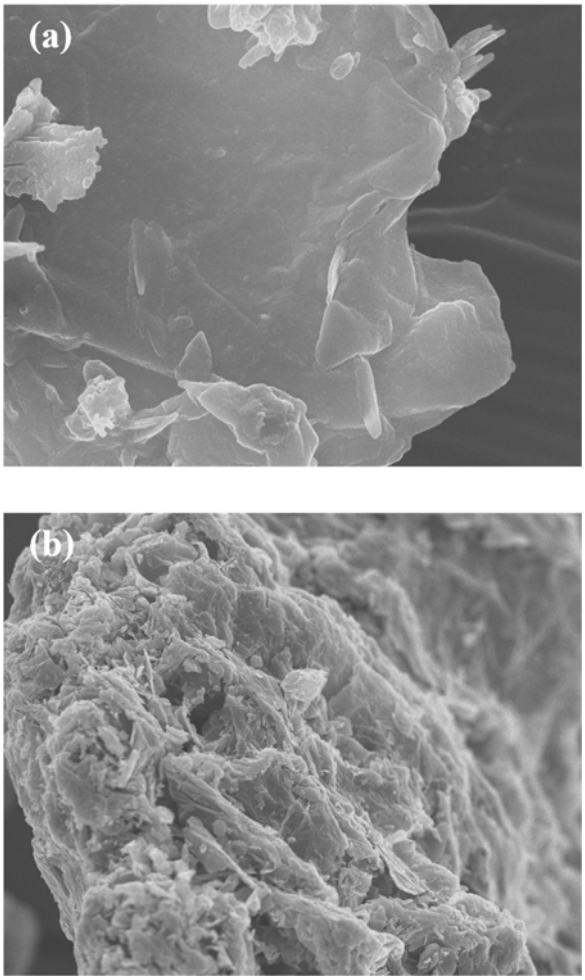


Figure 3-4. SEM images of (a) GO and (b) SGO.

2. Nafion 복합체의 특성

2.1. 복합체의 기계적 물성

GO, SGO 및 ceria의 첨가가 Nafion 멤브레인의 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 만능시험기(UTM)를 통한 인장 시험을 수행하였다. 각 보강재의 함량을 다르게 한 복합체의 인장탄성률(Young's modulus) 및 인장강도(tensile strength)를 각각 Figure 3-5에 나타내었다.

GO와 SGO의 함량이 높아질수록 인장탄성률이 Nafion에 비해 증가하는 것을 확인하였다. (Figure 3-5(a)) SG4 시편의 경우 Nafion 대비 약 200% 향상된 인장탄성률을 보인다. 이는 Nafion에 기계적 강도가 매우 높은 GO, SGO의 특성이 그대로 반영된 것으로 GO, SGO와 Nafion 고분자 사슬이 강한 상호작용을 하기 때문이라 판단된다. G0.5-4 시편과 SG0.5-4 시편을 비교했을 때 SG0.5-4 복합체가 더 높은 인장탄성률을 나타낸다. 이러한 현상은 친수성기가 더 많이 포함된 SGO 입자가 Nafion 매트릭스의 술폰기와 더 많은 수소결합을 하여 interfacial adhesion이 향상되었기 때문에 일어난다. 'Rule of mixture'에 따르면 복합소재의 인장탄성률은 보강재와 매트릭스의 부피 분율에 의해 결정된다. 강성이 매우 높은 그래핀계 보강재를 도입하게 되면 복합 소재의 인장탄성률이 증가하는 것을 이로써 설명할 수 있다. GO 및 SGO의 함량에 따른 인장강도의 변화를 Figure 3-5(b)에 나타내었다. GO 및 SGO에 의해 복합체의 인장강도가 약간 향상된 것을 확인할 수 있다. 인장탄성률에 비해 인장강도가 크게 증가하지 않은 이유는 GO 및 SGO 보강재에 의해 신율이 낮아지기 때문이다. Figure 3-6에 GO의 함량에 따른 인장 시험의 결과를 stress-strain curve로 나타내었다. 매트릭스와 보강재는 이종 물질로, 그 사이의 계면 친화성이 단일 소재에 비해 떨어지기 때문에 신율이 감

소한다고 판단하였다. 또한 고강도의 그래핀계 보강재의 도입에 의해 소재가 전체적으로 취성(brittle)을 띄는 것이 신율 저하의 원인이라 판단하였다. [Forati et al., 2013]

다음으로, ceria의 함량에 따른 복합체의 기계적 물성을 조사하였다. (Figure 3-7) ceria의 함량이 증가함에 따라 인장탄성률은 큰 변화가 없었으며 인장강도가 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 ceria와 Nafion 매트릭스 간의 낮은 interfacial adhesion으로 인해 신율이 낮아졌기 때문이다. Figure 3-8에 ceria의 함량에 따른 인장 시험의 결과를 stress-strain curve로 나타내었다. 일반적으로 ceria를 첨가하게 되면 연성이 감소하게 되는데, 이로 인한 현상이라 판단된다. 각각의 보강재를 모두 첨가한 시편의 stress-strain curve를 Figure 3-9에서 확인할 수 있다.

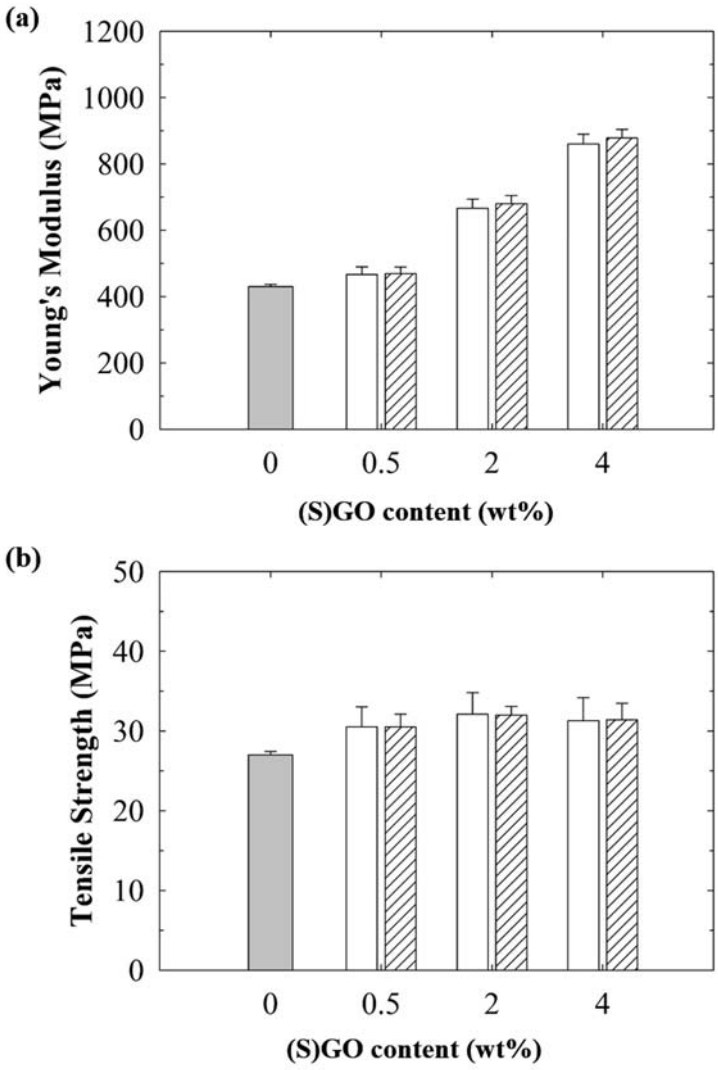


Figure 3-5. (a) Young's modulus and (b) tensile strength of composite membranes. ■ Nafion; □ G; ▨ SG composite membranes.

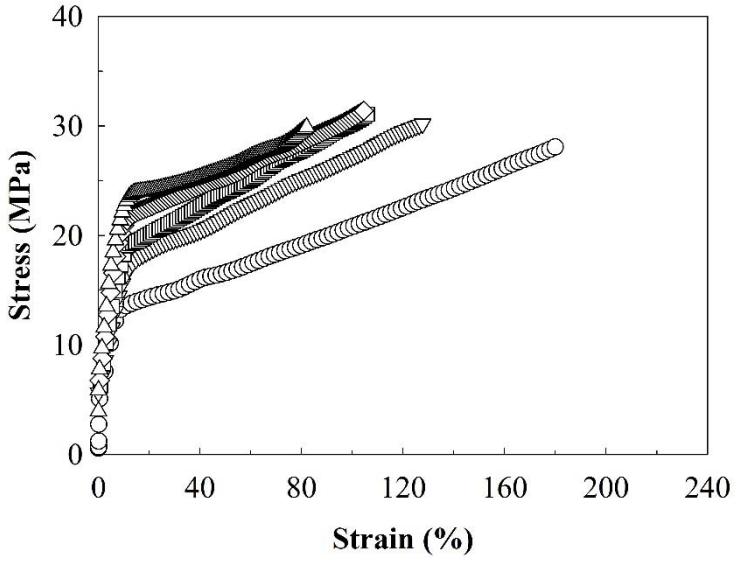


Figure 3-6. Stress-strain curves of composite membrane.
○ Nafion; ▽ G0.5; □ G1; ◇ G2; △ G4 composite membranes.

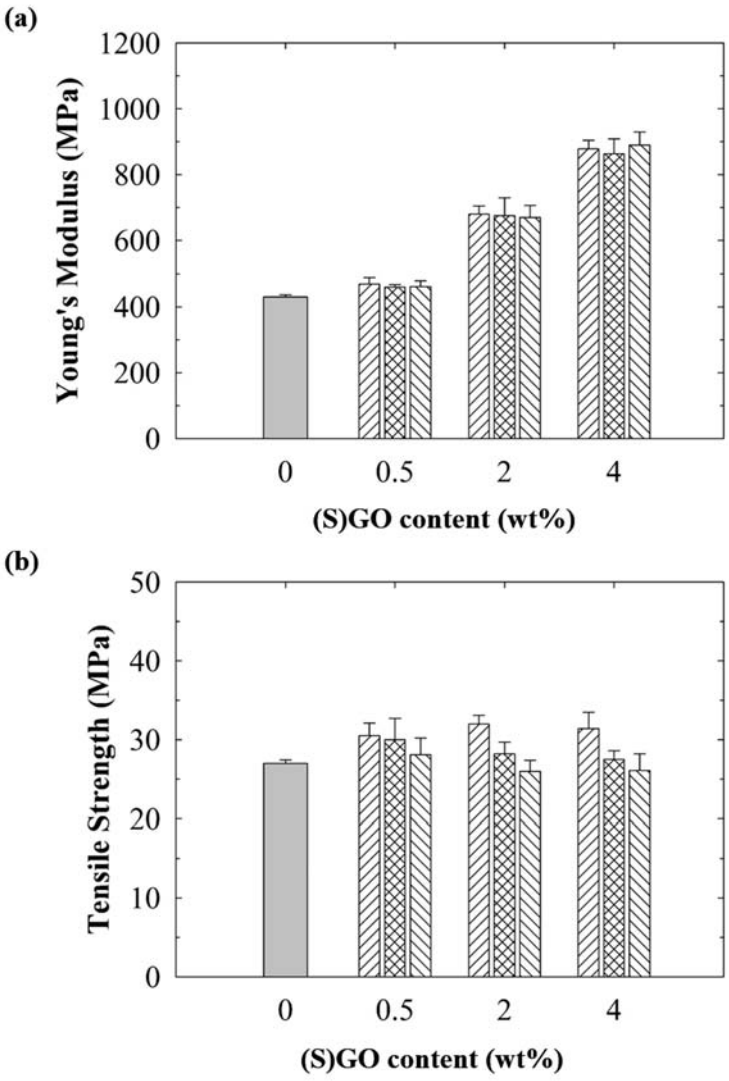


Figure 3-7. (a) Young's modulus and (b) tensile strength of composite membranes. ■ Nafion; ▨ SG; ▩ SG/C1; ▧ SG/C3 composite membranes.

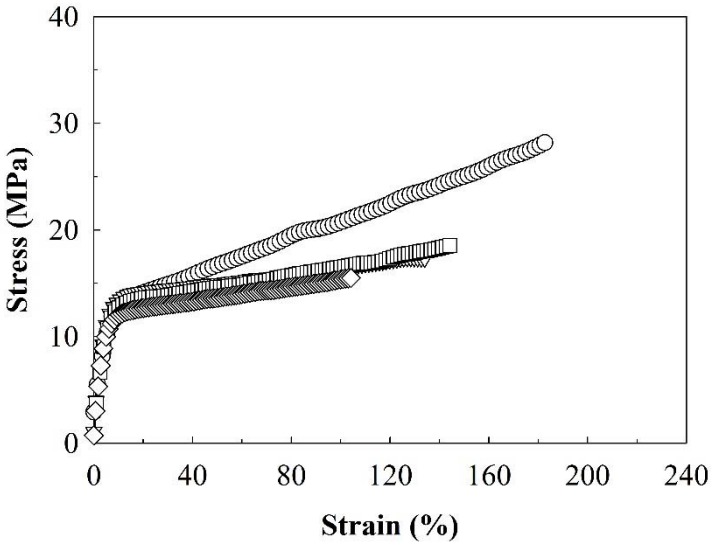


Figure 3-8. Stress-strain curves of composite membrane.
○ Nafion; □ C1; ▽ C3; ◇ C5 composite membranes.

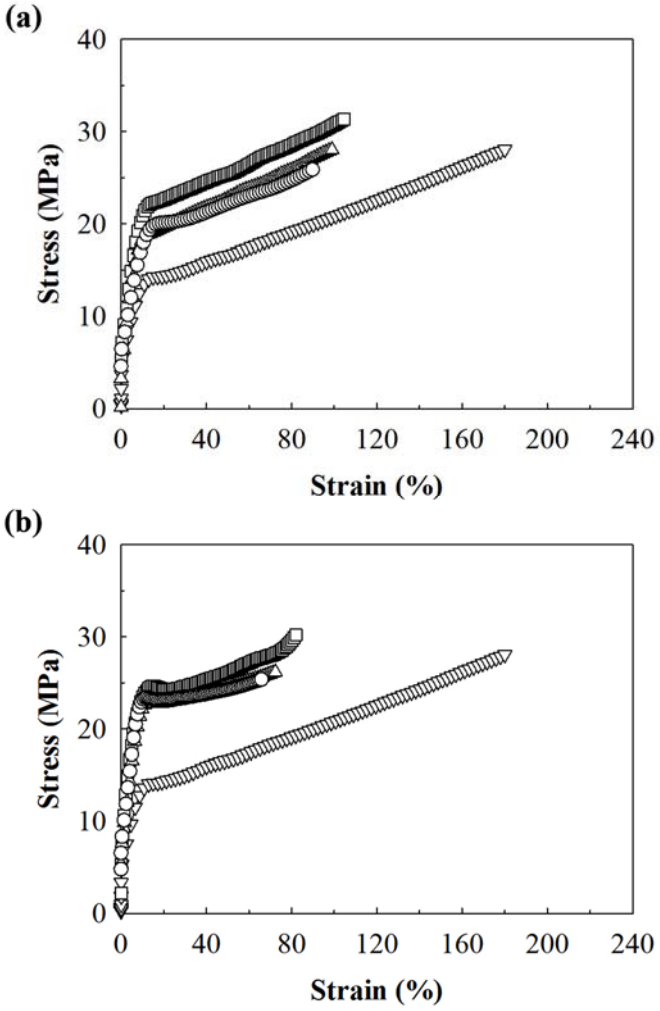


Figure 3-9. Stress-strain curve of composite membranes at (a) 2 wt% and (b) 4 wt% of SGO content. ▽ Nafion; ○ SG/C3; △ SG/C1; □ SG composite membranes.

2.2. 복합체의 수소 이온 전도도

수소전도도는 PEMFC 응용 분야에 있어 가장 필수적인 특성이다. G, SG, SG/C 복합체의 수소전도도를 측정하여 Figure 3-10 및 3-11에 나타내었다. Figure 3-10에서 RH 50 조건에서 측정한 through-plane 및 in-plane 수소전도도를 나타내었다. 두 종류의 수소전도도에서 모두 GO 함량이 증가할수록 복합체의 수소전도도가 낮아지는 양상을 보인 반면, SG 복합체의 경우 낮은 함량(0.5, 1 wt%)에서는 전도도가 증가하거나 비슷한 양상을 보였다. SG/C 복합체의 경우 모두 G 복합체에 비해 전도도가 높은 것을 확인할 수 있었다. RH 100 조건에서 측정한 through-plane 및 in-plane 수소전도도는 GO 및 SGO의 함량이 증가함에 따라 증가하는 양상을 보였으며 각 함량이 4 wt% 일 때는 감소하는 양상을 보였다. (Figure 3-11)

멤브레인이 머금고 있는 물 분자들은 H_3O^+, $H_5O_2^+$ 및 $H_9O_4^+$의 형태로 수소 운반체의 역할을 수행한다. 따라서 G 복합체의 하이드록실기에 의한 수소 결합으로 인한 수소전도도의 향상을 기대하였다. 그러나 RH 50 조건에서의 결과는 그와 달리 수소전도도가 증가하지 않았다. 이러한 이유는 이온 채널을 형성하여 수소 이온을 효과적으로 이동시킬 수 있는 술폰기가 GO에 존재하지 않았기 때문이다. 멤브레인 내에서 수소 이온이 원활하게 운반되기 위해서는 친수성 술폰기의 이온 클러스터에 의해 채널들이 형성되고 연결되어야 한다. SG 복합체 내 SGO의 첨가는 멤브레인 내에 이러한 술폰기의 밀도를 높여주고 이온 채널이 잘 연결될 수 있도록 한다. [Heo et al., 2013] 따라서 수소 이온이 이 채널 내에서 빠르게 이동할 수 있으며 이로 인한 수소전도도의 향상을 도모할 수 있다. (Figure 3-12) 그러나 SGO를 4 wt% 이상 첨가하게 되면 차단 효과(blocking effect)가 커져 수소전도도가 감소하였다. 이는 판상 형태의 SGO 입자를 많이 첨가하게 되면 이온 클러스터 내의 고분자 사슬의 움직임에 방해가 되기 때문이다. 따라서 SGO를 적절한 함량으로 첨가하

여야(약 2 wt%) 수소의 운송이 원활히 진행될 수 있다. [Heo et al., 2013] RH 50 및 100 조건에서 모두 ceria를 첨가하면 복합체의 수소전도도가 감소하였다. 이는 멤브레인 내부의 ceria 입자에 의한 차단 효과에 의해 전도도가 감소한 것이라 판단하였다.

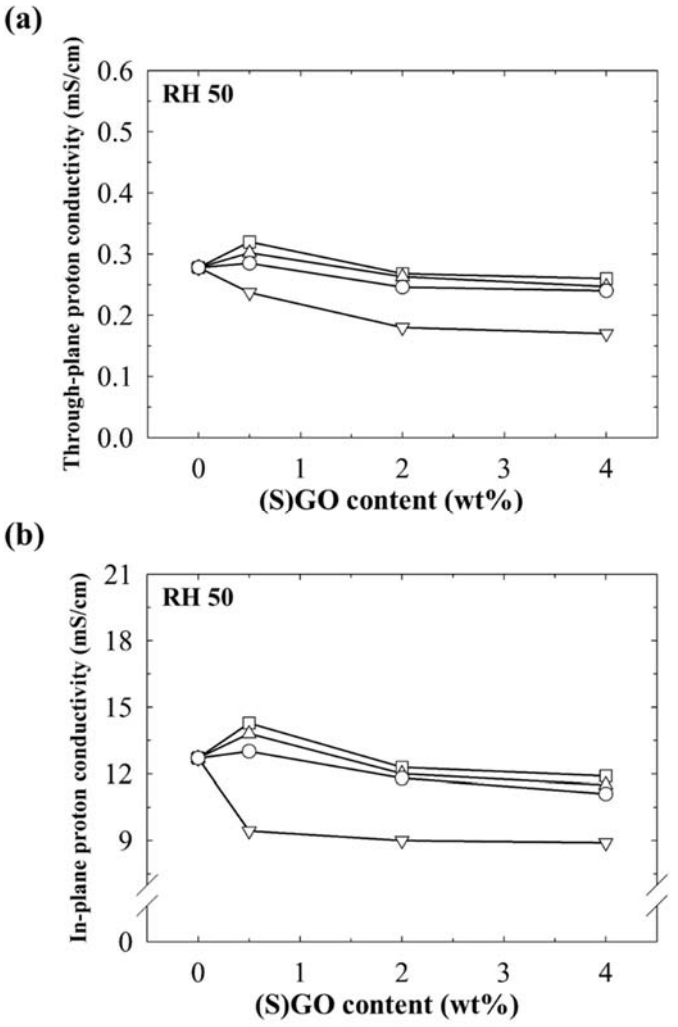


Figure 3-10. (a) Through-plane and (b) in-plane proton conductivity at RH 50. ▽ G; ○ SG/C3; △ SG/C1; □ SG composite membranes.

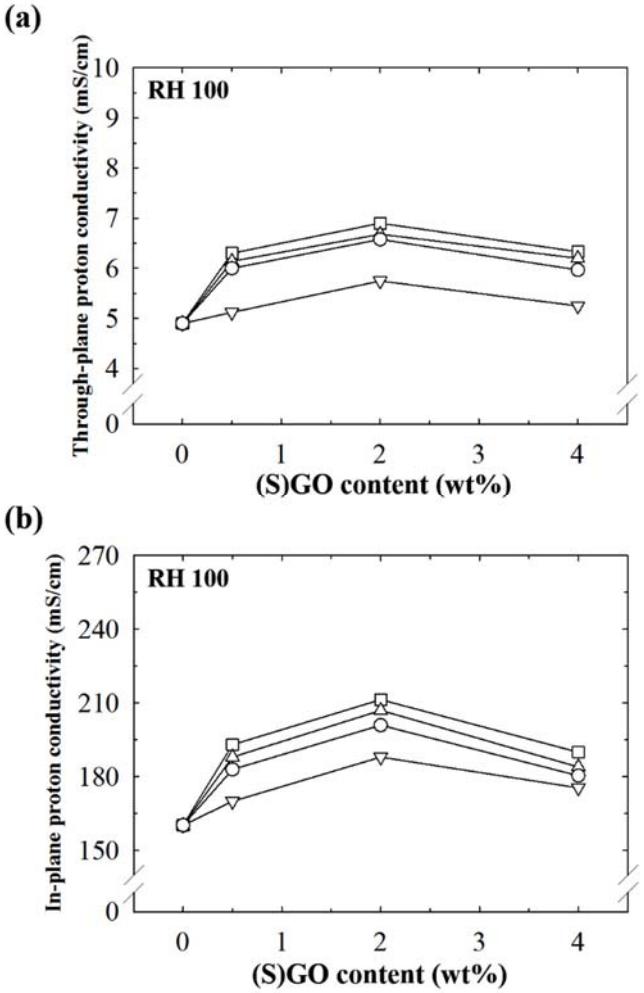


Figure 3-11. (a) Through-plane and (b) in-plane proton conductivity at RH 100. ▽ G; ○ SG/C3; △ SG/C1; □ SG composite membranes.

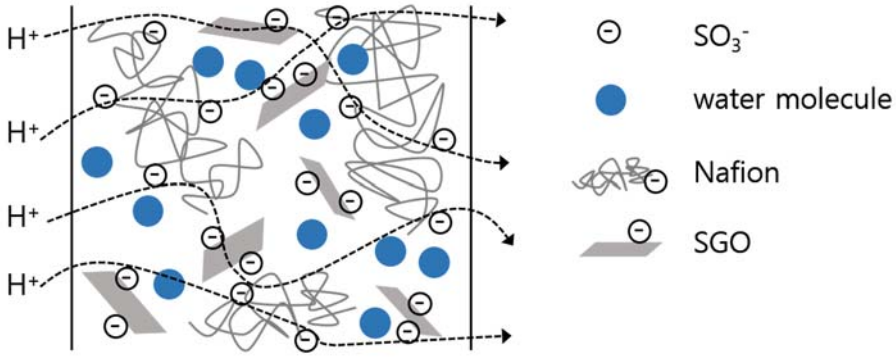


Figure 3-12. Mechanism of proton transport in SG composite membrane.

2.3. 복합체의 함수율 및 두께 변화율

수소 교환 막에서의 물 분자는 멤브레인에 흡수되어 수소의 이동을 촉진할 수 있기 때문에 수소 전도에 있어 매우 중요한 역할을 한다. 즉, 멤브레인 내에 유효한 산성 작용기와 이것이 물 속에서 해리할 수 있는 능력은 수소전도도를 결정하는 요소라 할 수 있다. 그러나 너무 많은 물의 흡수는 기계적 물성을 저하시키며, 멤브레인의 크기에 큰 변화를 가져올 수 있어 기능의 저하를 일으킬 수 있다. 따라서 함수율(water uptake) 및 두께 변화율(swelling ratio)은 멤브레인의 특성을 결정하는 중요한 특성이므로 적절한 수치를 결정할 수 있어야한다.

G, SG, SG/C 복합체의 water uptake와 swelling ratio를 각각 Figure 3-13, Figure 3-14에 나타내었다. Figure 3-13에서 GO의 함량이 증가할수록 water uptake가 증가하는 양상을 확인할 수 있다. Figure 3-14에서 swelling ratio의 경우, GO 함량이 2 wt% 일 때 까지는 증가하지만 이 이상의 함량에서는 크게 증가하지 않았다. GO의 함량이 증가함에 따라 water uptake와 swelling ratio가 모두 증가하는 양상은 GO의 친수성 성질에 기인한다. Nafion 멤브레인은 소수성 도메인 내에 친수성 입자들이 분포되어있는 형태를 지닌다. 적정 수준 이상의 보강재가 투입되면 이러한 양친매성 성질에 방해가 되기 때문에 특정 함량 이상에서는 water uptake 및 swelling ratio가 증가하지 않는다. SG 복합체의 경우 G 복합체에 비해 water uptake 및 swelling ratio 값이 약간 증가한 것을 확인할 수 있다. GO에 비해 SGO의 경우 술폰기(-SO_3H)의 존재에 의해 물과의 수소결합에 참여할 수 있는 친수성 작용기가 더 많다. 따라서 SG 복합체와 H_2O 간의 상호작용이 G 복합체와 H_2O 간의 상호작용보다 더 강하며, SG 복합체가 물을 더욱 효과적으로 흡수할 수 있도록 한다. SG/C 복합체의 경우 ceria 함량 3 phr 까지는 water uptake 및 swelling ratio가 감소하는 양상을 보였다. 이는 Nafion 멤브레인

에 무기 보강재를 첨가할 경우 물의 흡수를 방해하기 때문이다. 언급했던 바와 같이, 복합체의 낮은 수소 전도도는 앞서 말한 이유와 더불어 ceria의 첨가에 의한 물의 흡수가 감소하기 때문이라 판단하였다.

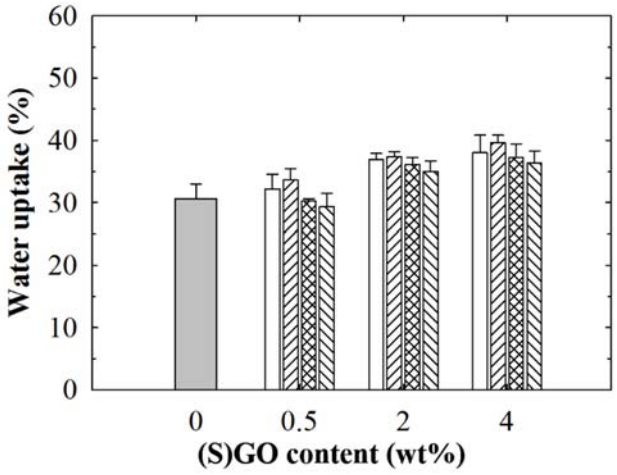


Figure 3-13. Water uptake of composite membranes. ■ Nafion; □ G; ▨ SG; ▩ SG/C1; ▧ SG/C3 composite membranes.

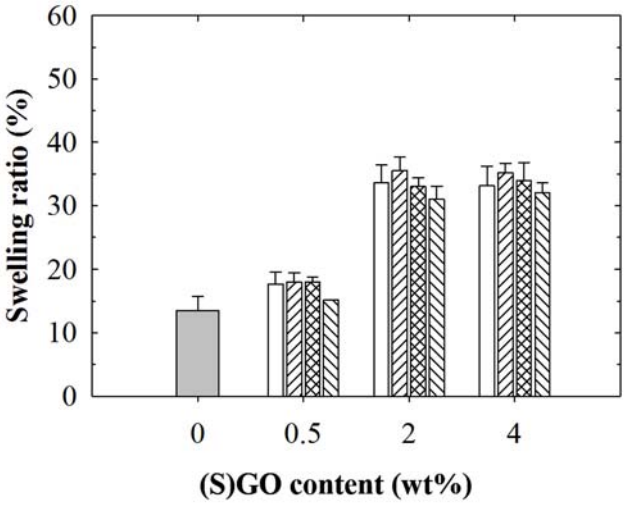


Figure 3-14. Swelling ratio of composite membranes. ■ Nafion; □ G; ▨ SG; ▩ SG/C1; ▧ SG/C3 composite membranes.

2.4. 복합체의 화학적 내구성

복합체의 화학적 내구성을 평가하기 위해 Fenton 시험을 수행하였다. 하이드록실 라디칼에 의한 멤브레인의 열화 현상은 Fenton 시험을 통해 확인할 수 있다. Fenton 시험 용액은 과산화 수소 및 Fe^{2+} 이온을 혼합함으로써 제조할 수 있다. 이를 통해 다음과 같은 라디칼 생성반응을 유도한다.

Fenton's reaction: $H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH\cdot + OH^-$

Fenton 시험을 진행하는 동안 이와 같이 생성된 하이드록실 라디칼은 멤브레인을 공격한다. 반응 과정은 다음과 같다.

Radical attack on the S atom: $-CF_2SO_3^- + OH\cdot \rightarrow -CF_2\cdot + HSO_4^-$

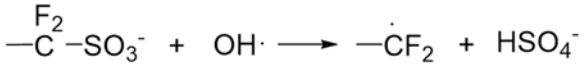
이로 인해 멤브레인의 무게 손실이 일어나게 되며, 이를 측정하여 열화의 정도를 확인하였다. 열화 과정은 복합체 내의 불안정한 술폰기의 말단이 풀어짐으로써 일어난다. OH 라디칼은 Nafion의 술폰기를 공격하여 C-S 결합이 절단된다. 이는 에폭사이드를 형성하여 곁가지로부터 떨어져 나오도록 한다. 이러한 epoxide unzipping 반응은 ether 그룹이 완전히 사라질때까지 곁가지를 따라 계속해서 반응이 진행된다. [Yu et al., 2011] (Figure 3-15)

Fenton 시험을 통한 G 및 C 복합체의 무게 손실을 Figure 3-16에 나타내었다. C 복합체의 무게 손실은 ceria 함량이 증가할 수록 감소하였다. ceria는 산화수(oxidation state)가 +3 및 +4인 상태로 존재할 수 있으며, 반응동안 생성된 하이드록실 및 하이드로퍼옥실 라디칼과 반응한다. 이중의 산화수를 가지는 것은 ceria 입자가 산소 결함(oxygen vacancy, oxygen defect)을

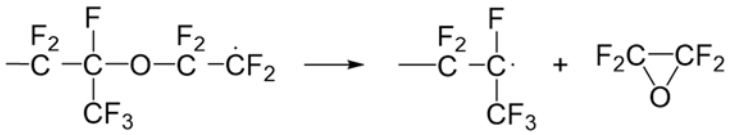
지님을 의미한다. 산소의 손실 및 Ce^{4+}에서 Ce^{3+}로의 환원은 산소 결함이 생성됨으로써 발생한다. 이러한 산소 결함은 산소 자유라디칼을 흡수할 수 있으며, 중화 후 주변 매질에 산소 분자 형태로 방출한다. 이러한 성질은 ceria 입자의 산화 환원 반응에 의한 것이며, 촉매로서의 적용 가능성을 보여준다. SG/C 복합체의 무게 손실을 Figure 3-17에 나타내었다. SGO에 의해 복합체의 화학적 내구성이 약간 증가된 것을 확인할 수 있다. 이는 SGO를 첨가함으로서 barrier 효과가 증가하였기 때문이다. 또한 GO 및 SGO의 2차원 판상 구조는 자유라디칼을 소거할 수 있는 매우 넓은 표면적 및 물리적 장벽을 지니고 있어 산화 방지제의 역할을 할 수 있다. 그러나 sp^2 탄소로 이루어진 그래핀에 비해, GO 혹은 SGO의 sp^3 탄소는 라디칼 구조를 이루었을 때 공명 안정화가 불가능하여 스캐빈저 역할을 완벽하게 수행하지 못한다. 무게 손실이 크게 감소하지 않은 현상을 이와 같이 설명할 수 있다.

멤브레인의 내구성 차이를 확인하기 위해, Nafion, SG, SG/C 복합체의 화학적 라디칼 열화 현상을 전계 방사형 주사 현미경(FE-SEM)을 통해 관찰하였다. (Figure 3-18) 라디칼 열화가 일어나기 전 멤브레인의 표면은 매끈한 것을 알 수 있다. 이후 Fenton 시험을 통해 열화가 일어나자 작은 기포들이 표면에 생겼으며, 화학적 부식에 의해 핀홀 형태로 바뀌어 가는 것을 확인하였다. 멤브레인의 표면은 불투명했으나 Fenton 시험을 진행할수록 투명하게 변하였다. Nafion과 SG 복합체의 경우 시험 용액에 담근지 24 시간 후에 기포가 형성되었으며, 이는 고분자 말단의 낮은 화학적 내구성을 의미한다. 예상했던 대로 ceria 함량이 1-5 phr인 SG/C 복합체는 시험 용액에 담근지 48시간 후에도 형태학적으로 손상이 가장 적은 것을 확인할 수 있었다.

A) Radical substitution:



B) Epoxide formation:



C) Epoxide hydrolysis:

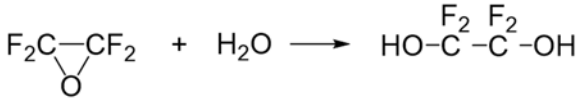


Figure 3-15. Proposed degradation mechanism involving OH radical attacking the Nafion sulfonic acid group.

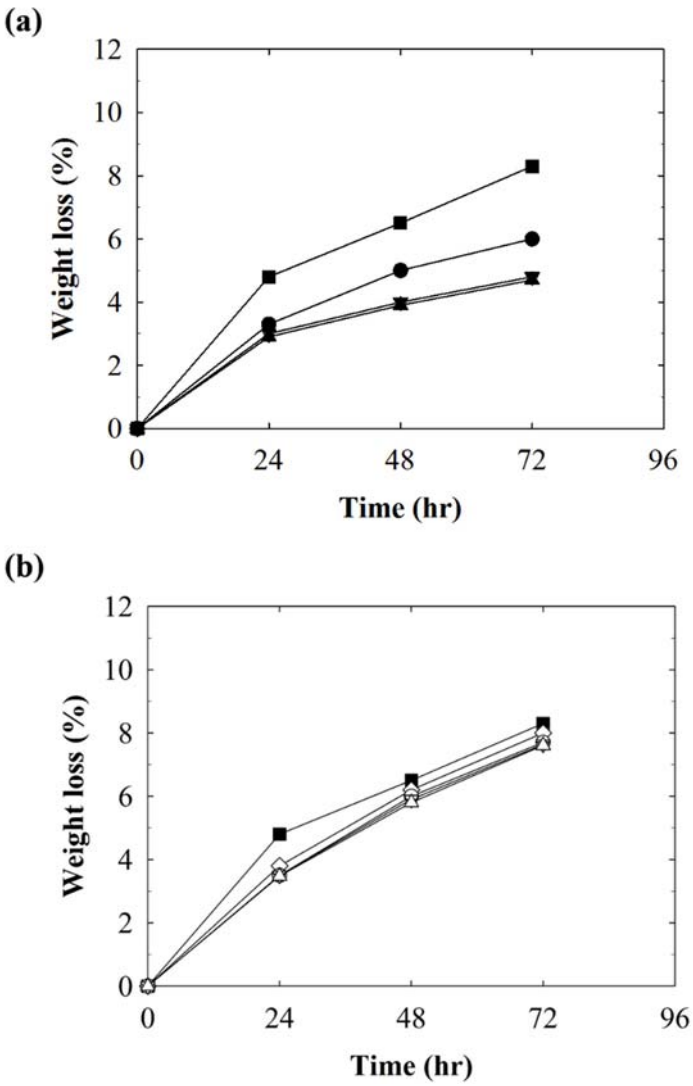


Figure 3-16. Weight loss of (a) C and (b) G composite membranes degraded by the Fenton's reagent solution. ■ Nafion; ● C1; ▼ C3; ▲ C5; ◇ G0.5; ○ G1; ▽ G2; △ G4 composite membranes.

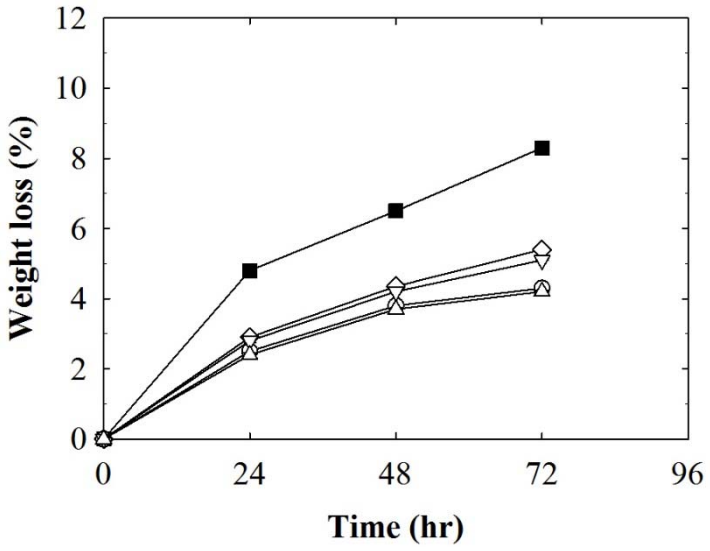


Figure 3-17. Weight loss of SG/C composite membranes degraded by the Fenton's reagent solution. ■ Nafion; ◇ SG2C1; ▽ SG4C1; ○ SG2C3; △ SG4C3 composite membranes.

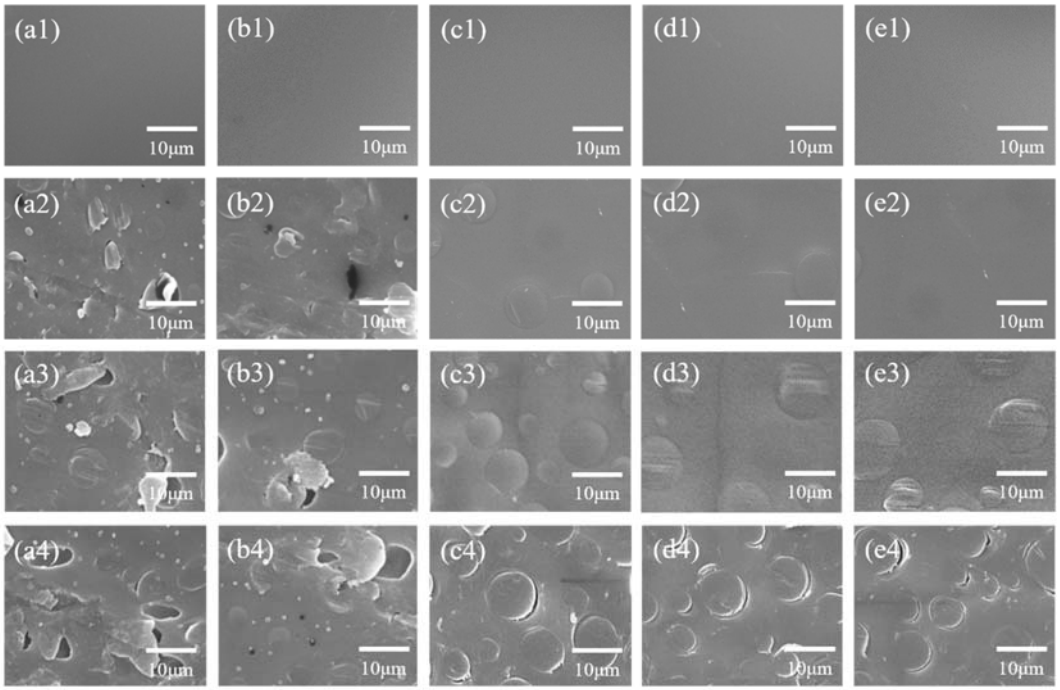


Figure 3-18. SEM micrograph of Nafion membranes after radical corrosion for 0 h (series 1), 24 h (series 2), 48 h (series 3) and 72 h (series 4), where series (a) is Nafion; series (b) is SG2; series (c) is SG2C1, series (d) is SG2C3, and series (e) is SG2C5 composite membrane, respectively.

Ⅳ. 결론

본 연구에서는 고분자 전해질막 연료전지(PEMFC)의 전해질 막을 개질하여 기계적 물성 및 화학적 내구성을 향상하고자 하였다. 기존 단일 소재 고분자의 물성상의 한계를 개선하기 위해 여러 보강재를 도입한 고분자 복합체를 제조하였다. 고분자 전해질 막으로는 대표적인 제품으로 Nafion을 사용하였으며, 술폰화 그래핀 옥사이드(SGO) 및 세륨 옥사이드(ceria)를 보강재로 첨가한 Nafion 복합체를 제조하였고, 여러 가지 특성을 조사하였다.

유기 합성을 통한 그래핀 옥사이드 및 술폰화 그래핀 옥사이드를 제조하였다. GO 및 SGO의 올바른 합성 여부를 FR-IR과 XPS를 통해 분석하였으며, 추가로 FE-SEM을 통해 GO와 SGO의 표면 차이를 확인하였다.

복합체를 제조하여 UTM을 통해 각 보강재의 첨가가 복합체의 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 그래핀 옥사이드 계열 보강재의 우수한 기계적 성질 및 수소결합에 의한 SGO와 Nafion 멤브레인 간의 계면 상호작용 향상으로 인해 SG 복합체의 인장강도가 크게 향상된 것을 확인하였다. GO, SGO, ceria의 보강재를 첨가하게 되면 복합체의 취성이 증가하여 신율이 낮아진다. 따라서 인장탄성률은 증가하지 않거나 감소하였다.

복합체의 수소 이온 전도도를 측정하여 GO의 술폰화가 복합체에 미치는 영향을 조사하였다. Nafion 멤브레인에 SGO를 도입하게 되면 GO를 도입한 복합체에 비해 수소 전도도가 향상되었음을 확인할 수 있다. 이는 GO의 술폰화에 의한 술폰기 양의 증가가 더 밀도있는 수소 전도 환경을 조성했기 때문이다. 즉, Nafion 내의 이온 클러스터 내부에 술폰기의 밀도를 높여주어 이온 채널이 잘 연결될 수 있도록 하였기 때문이다. GO 및 SGO를 일정 수준 이상 첨가하게 되면 차단 효과(blocking effect)에 의해 수소전도도가 감소하였다. 수소 전도 효과를 추가로 확인하기 위해 함수율(water uptake) 및 두께 변화

율(swelling ratio)를 측정하였다. GO 및 SGO를 도입한 복합체의 경우 water uptake와 swelling ratio가 증가하였다. 이는 보강재 내에 물과의 수소 결합에 참여할 수 있는 친수성 작용기가 존재하기 때문이다. ceria 입자를 도입했을 경우 물 분자의 함유를 차단하여 water uptake 및 swelling ratio가 감소하였다. ceria가 포함된 복합체의 낮은 수소 전도도는 이러한 이유에 의한 것이라 판단하였다.

마지막으로, 복합체의 화학적 내구성을 Fenton 시험을 통해 복합체의 무게 손실을 측정하여 평가하였다. ceria 입자는 라디칼 스캐빈저로서 산화 환원 반응을 통해 멤브레인의 열화 과정 동안 생성된 하이드록실 라디칼을 산소 분자의 형태로 방출할 수 있다. ceria를 도입한 복합체의 경우 Fenton 시험시 무게 손실이 줄어드는 것을 확인하였다. 이를 통해 ceria의 도입이 복합체의 화학적 열화를 막을 수 있으며 Nafion 멤브레인의 화학 안전성을 향상하는데 기여하였음을 확인하였다. FE-SEM을 통한 형태학 분석을 통해 Fenton 시험 중 시간에 따른 멤브레인 표면의 열화 현상을 관찰하였다.

본 연구에서는 SGO 와 ceria의 도입을 통해 기계적 물성 및 화학 안전성이 향상된 Nafion 복합체를 제조하였다. 제조한 복합체는 기존의 Nafion 멤브레인에 비해 SGO의 우수한 기계적 성질에 기인하여 더 높은 인장강도를 나타내며, ceria의 라디칼 스캐빈저 역할을 통해 향상된 화학적 내구성을 지니는 것을 확인하였다. 또한, 판상 형태의 보강재가 이온 클러스터 내부를 차단하여 수소 전도도가 감소하는 현상을 GO 보강재에 술폰기를 도입함으로써 해결하였다. 추후 추가적인 연구를 통해 기계적 물성의 향상을 위한 SGO와 Nafion 멤브레인 간의 분산성 및 compatibility를 개선할 수 있을 것이라고 기대한다.

참고문헌

Argun, A. A.; Ashcraft, J. N.; Hammond, P. T., *Advanced Materials*, 2008, 20, 1539

Chang, Y.; Han, G.; Li, M.; Gao, F., *Carbon*, 2011, 49, 5158

Chen, W. M.; Sun, G. Q.; Guo, J. S.; Zhao, X. S.; Yan, S. Y.; Tian, J.; Tang, S. H.; Zhou, Z. H.; Xin, Q., *Electrochimica Acta*, 2006, 51, 2391

Chien, H. C.; Tsai, L. D.; Huang, C. P.; Kang, C. Y.; Lin, J. N.; Chang, F. C., *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38, 13792

Choi, B. G.; Huh, Y. S.; Park, Y. C.; Jung, D. H.; Hong, W. H.; Park, H. S., *Carbon*, 2012, 50, 5395

Cleghorn, S.; Mayfield, D.; Moore, D.; Moore, J.; Rusch, G.; Sherman, T.; Sisofo, N.; Beuscher, U., *Journal of Power Sources*, 2006, 158, 446

Enotiadis, A.; Angjeli, K.; Baldino, N.; Nicotera, I.; Gournis, D., *Small*, 2012, 21, 3338

Forati, T.; Atai, M.; Rashidi, A. M.; Imani, M.; Behnamghader, A., *Polymers Advanved Technologies*, 2014, 25, 322

Gierke, T. D.; Munn, G. E.; Wilson, F. C., *Journal of Polymer Science*, 1981, 19, 1687

Heo, Y. S.; Im, H. G.; Kim, J. H., *Journal of Membrane Science*, 2013, 425, 11

Hsu, W. Y.; Gierke, T. D., *Journal of Membrane Science*, 1983, 13, 307

Hummers, W. S.; Offeman, R. E., *Journal of the American Chemical Society,* **1958**, 80, 1339

Luo, Z.; Li, D.; Tang, H.; Pan, M.; Yuan, R., *International Journal of Hydrogen Energy*, **2006**, 31, 1831

Mauritz, K. A.; Moore, R. B., *Chemical Reviews*, **2004**, 104, 4535

Paul, D. R.; Robeson, L. M., *Polymer*, **2008**, 49, 3187

Trogadas, P.; Parrondo, J.; Ramani, V., *Electrochemical and Solid-state Letters*, **2008**, 11, B113

Winter, M.; Brodd, R. J., *Chemical Reviews*, **2004**, 104, 4245

Yang, T.; Liu, L. H.; Liu, J. W.; Chen, M. L.; Wang, J. H., *Journal of Materials Chemistry*, **2012**, 22, 21909

Yeager, H. L.; Steck, A., *Journal of the Electrochemical Society*, **1981**, 128, 1880

Yu, T. H.; Sha, Y.; Liu, W. G.; Merinov, B. V.; Shirvanian, P.; Goddard, W. A., *Journal of the American Chemcal Society*, **2011**, 133, 19857

ABSTRACT

Modification of Nafion fuel cell membrane with sulfonated graphene oxide and cerium oxide

Eunsuk Jeong
Polymer Structures Laboratory
Department of Chemical and Biological Engineering
Seoul National University

Polymer electrolyte membrane fuel cells(PEMFCs) have received much attention as efficient power source for electric vehicles. DuPont's Nafion is commonly used as a typical product. In this study, polymer composites incorporating various fillers were fabricated in order to overcome the physical limitations of existing Nafion materials. We focused on mechanical and chemical property of polymer composite membranes, which consist of Nafion, sulfonated graphene oxide(SGO) and cerium oxide(ceria) as radical scavenger.

SGO was prepared by organic synthesis, and the synthesis was confirmed by analysis for composition and bonding of the material. Composites were prepared by casting through mixing of filler and Nafion matrix. Various properties such as mechanical property, proton conductivity, and chemical durability were evaluated through various contents of filler. The characteristics of GO and SGO, which have very high mechanical strength, were reflected in the composites and showed

high modulus. The addition of SGO improves the density of sulfonic acid groups and thus compensates for the decrease in proton conductivity due to the introduction of fillers. This is because the sulfonic acid groups in SGO formed the channel well by the ion clusters in Nafion membrane. These behaviors were also confirmed by the water uptake and swelling ratio. Finally, we confirmed by Fenton's test that the introduction of ceria can prevent the chemical deterioration of composite membranes by improving chemical durability. As a result, the Nafion composites containing 2 wt% of SGO and 3 phr of ceria which had mechanical property 155.8% (based on Young's modulus), chemical durability 148.19%, and proton conductivity 88.5% (based on RH 50, through-plane) compared to neat Nafion material was successfully fabricated.

Key word: polymer electrolyte membrane fuel cell, Nafion, sultonated graphene oxide, cerium oxide, polymer composite

Student number: 2015-21084