# The Effect of sGO Content in sPEEK/sGO Composite Membrane for Unitized Regenerative Fuel Cell

# 일체형 재생연료전지 적용을 위한 sGO 함량 변화에 따른 sGO/sPEEK 복합막의 특성 평가

Ho-Young Jung\*, Min-Woo Kim\*, Ji-Hun Lim\*\*, Jin H. Choi\*\*, Sung-Hee Roh\*\*\*† 정호영\*, 김민우\*, 임지훈\*\*, 최진혁\*\*, 노성희\*\*\*\*†

\* Department of Environment and Energy Eng., Chonnam National Univ., 77, Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju, 61186, Korea
\*\* KEPCO Research Institute, Korea Electric Power Corporation, 105 Munji-ro Yusung-gu, Daejeon 34056, Korea
\*\*\* College of General Education, Chosun University, 309 Pilmoon-daero, Dong-gu, Gwangju, 61452, Korea
\* rohsh@chosun.ac.kr

#### Abstract

Polymer electrolyte membrane for unitized regenerative fuel cells requires high proton conductivity, high dimensional stability, low permeability, and low cost. However, DuPont's Nafion which is a commercial polymer electrolyte membrane has high permeability, high cost, and decreasing proton conductivity and dimensional stability over 80°C. To address these problems, sulfonated poly ether ether ketone (sPEEK) which is a low cost hydrocarbon polymer is selected as matrix polymer for the preparation of polymer electrolyte membrane. In addition, composite membrane with improved proton conductivity and dimensional stability is prepared by introducing sulfonated graphene oxide (sGO). The fundamental properties of polymer electrolyte membranes are analyzed by investigating membrane's water content, dimensional stability, proton conductivity, and morphology. The cell test is conducted to consider the possibility of application of sPEEK/sGO composite membrane for an unitized regenerative fuel cell.

Keywords : Unitized regenerative fuel cell, electrolyzer, composite membrane, poly (ether ether ketone), graphene oxide

# I. 서론

최근 화석 에너지원의 고갈과 환경 오염 문제 등이 전 세계적인 이슈가 되면서 화석연료의 대안으로 수소 에너지와 이를 사용하는 연료전지의 중요성이 강조되고 있다. 정부에서도 연료전지가 에너지 산업의 환경규제 극복 등 연관 산업의 경쟁력 확보와 대체에너지원에 대 한 미래 투자로서 전략적 의미가 있다고 판단하고 연료 전지를 차세대 동력 산업으로 지정하여, 적극적으로 육 성하고 있는 상황이다.

특히 일체형 재생연료전지는 물을 연료로 하고, 외 부 전장을 통해 수전해 모드에서 수소와 산소를 생산하 여 이를 다시 연료전지 모드에서 직접 전기에너지로 변 환시키는 전기화학적 에너지 변환 장치이다. 일체형 재 생연료전지는 기존 터빈 발전 방식의 발전효율보다 우 수한 효율을 나타내며, 소음이 없고, 기존의 발전 장치 보다 SOx, NOx 등과 같은 환경오염원의 배출이 없다. 또 한, 전력 수요 단지 내에 독립 설치가 용이하여 송변전 설비를 줄일 수 있어서 에너지 수요 및 공급 부분에서 그 중요성이 더욱 커지고 있다 [1]-[5].

한편, 일체형 재생연료전지의 핵심 구성요소는 막-전 극 접합체 (Membrane Electrode Assembly, MEA)로 연료전지 의 성능을 크게 좌우하는 부품이다 [6][7]. 특히 MEA에서 고분자 전해질 막은 연료전지의 핵심으로서 이온을 전달 함으로써 전기화학 반응 및 에너지 변환 과정을 완성한다. 고분자 전해질 막의 대표적 예는 과불화 수지인 듀폰사의 나피온을 들 수 있다. 나피온은 구조적으로 소수성이 강 한 주쇄와 친수성이 강한 측쇄가 상분리를 크게 일으킴으 로써 이온전도가 용이한 클러스터 구조를 형성하여 높은 수소이온전도도와 화학적 안정성을 제공한다. 그러나 나 피온과 같은 과불화수소계열의 고분자 전해질 막은 합성 과정이 복잡하고 친환경적이지 못한 제조 공정으로 높은 생산비용과 생산시설의 운용에 제약이 따른다. 또한 과불 화수소계열의 고분자 막은 투과도가 높고, 고온운전 (80°C 이상)조건에서 수소이온전도도 및 치수안정성이 저 하될 수 있으며, 이러한 문제는 일체형 재생연료전지의 상업화에 커다란 장벽이 되고 있다.

상기 나피온 막의 문제점 해결을 위해, 본 연구에서 는 Fig. 1과 같이, 투과도가 낮고 저가형인 탄화수소계 고분자를 매트릭스로 사용하고, 수소이온전도도와 치수 안정성 및 기계적 물성 향상을 위해 무기입자 도입을 시도한 복합막을 제조하였다. 구체적으로 sPEEK 고분자 에 sGO를 도입하였으며, sPEEK는 술폰화정도가 60% 이 하로 낮은 경우, 장기구동시 기계적/화학적 안정성이 우 수하고, sGO의 경우에도 통상의 탄소소재보다 전도도가 낮아 수전해모드에서 고전압에 의한 산화안정성이 우수



Fig. 1. Chemical structures of (a) sulfonated poly (ether ether ketone)(sPEEK) and (b) sulfonated graphene oxide (sGO)

하다. 따라서, sPEEK와 sGO의 조합을 통한 복합막을 제 조하여 이온전도도와 치수안정성 등의 물성을 파악하고 일체형 재생연료전지 셀 구동을 통해 상업적 이용 가능 성을 검토하였다.

#### II. 실험

#### A. 시약 및 재료

본 실험에서 PEEK는 SOLVAY Co. Ltd에서 구입하여 사용하였다. 황산 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 98%)은 대정 (DAEJUNG Co. Ltd)에서 구입하였다. 첨가제로 도입되는 술폰화된 그래 핀 옥사이드 제조를 위해 150 μm 미만의 그라파이트는 Sigma Aldrich에서 구입하여 사용하였다. 제조된 그래핀 옥사이드의 술폰화를 위한 시약으로 tetrahydrofuran (THF), sodium hydride (NaH), propane sultone (PS), HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 를 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 복합막 제조를 위한 캐스팅 용매인 dimethylacetamide (DMAc)도 Sigma-Aldrich 에서 구입하여 사용하였다.

# B. sPEEK 및 sGO의 합성

2 g의 PEEK를 80℃ 진공오븐에서 12시간 건조시킨 후 3구 플라스크에 넣고 진한 황산 (98%)으로 녹여 교 반하였다. sPEEK 고분자의 술폰화 정도 (degree of sulfonation, DS)는 고분자 합성 시간에 크게 의존한다. 반 응 종료 후 얻어진 반응물을 증류수로 3회 세척을 실시 하여, 최종적으로 얻어진 sPEEK를 증류수에 넣고 NaOH (1 M) 수용액을 이용해서 pH 적정을 5-6정도까지 수행하 였다. 그 후에 증류수를 이용해서 3회 정도 세척을 실시 하여, 최종적으로 얻어진 sPEEK를 수분 필터링을 하여 50℃의 오븐에서 건조하였다.

Hummers method [6]를 이용해 얻어진 0.2 g의 그래핀 옥사이드 (GO)를 3구 플라스크에 250 mL의 THF와 함께 넣고 질소 기체 하에서 50°C로 유지한 상태에서 30분간 교반하였다. 그 후, 1.5 g의 NaH를 천천히 넣어주고 60°C 로 유지한 상태에서 6시간 동안 교반한 후에, 1.5 g의 propane sultone을 혼합물에 넣어주고 80°C로 가열하면서 24시간 동안 격렬하게 반응시켰다. 혼합물을 1 M HCl 용 액에 넣어서 12시간 반응 시킨 후, 필터링을 하고 에탄 올로 세척한 후 50°C 오븐에서 건조하였다.

# C. sPEEK / sGO 복합막의 제조

sGO/sPEEK 복합막을 제조하기 위해서 건조된 sPEEK와 sGO를 준비하였다. 매트릭스 폴리머는 sPEEK 를 두고 sGO를 sPEEK 중량대비 0, 1, 2, 5%를 각각 DAMc에 용해하여 13 wt% 농도의 고분자 용액을 제조하 였다. 이 용액을 10시간 이상 충분히 교반한 후, 소니케 이터에서 5시간 동안 sGO를 분산시켰다. 얻어진 혼합용 액을 유리판에 캐스팅 한 후 50℃ 오븐에서 12시간 동 안 건조하였다. 그 후에 단계별로 진공오븐에서 10 °C/h 의 온도 상승속도로 130℃까지 올려서 5시간동안 추가 로 건조하였다. 복합막은 전처리를 위해 10×10 cm 크기 로 자른 후에 3% H₂O₂ 수용액 1L에 넣고 60℃로 1시간 유지한 후, 증류수 1L에 넣어 60°C로 1시간 유지하고, 1L 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 1시간 유지한 후 최종적으로 60°C의 증류수에 넣어 전처리하였다. 이후 상온의 증류 수에 넣어서 보관하였다.

#### D. 복합막의 특성 분석

설폰화된 PEEK의 술폰화 정도 (DS)를 확인하기 위 하여 <sup>1</sup>H-NMR (JNM-EX400, JEOL Co. Ltd., Japan)을 분석하 였다. <sup>1</sup>H-NMR 샘플 준비는 10 mg의 sPEEK를 DMSO-d<sub>6</sub> 용액에 녹인 후 분석하였다.

GO와 제조된 sGO 간의 관능기 비교 분석을 위해 FT-IR (NICOLET -6700 FT-IR INSTRUMENT)를 사용하여 500-4000 cm<sup>-1</sup>의 스캔 범위에서 측정하였다.

제조한 sPEEK/sGO 복합막의 단면 몰폴로지 분석을 위해 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM, SUPRA40VP, Carl Zeiss, Germany)으로 실험하였다. 몰폴로 지 분석을 위한 샘플 준비는 5 × 1 cm 크기의 막을 액체 질소에 20분간 넣어 둔 후, 단면을 절단하여 분석하였다. 함수율 분석을 위해 제조한 고분자 전해질 막을 실 온의 증류수에 넣고 24시간 이상 유지하여 꺼낸 후, 고 분자 막 표면 물방울을 제거한 후 막의 함습 상태 질량 을 측정하였다. 이후 고분자 막을 24시간 동안 진공 오 븐에 넣고 80°C에서 건조하여 수분을 완전히 제거한 후, 막의 건조 상태 질량을 측정하였다. 고분자 전해질 복합 막의 함수율은 아래 식을 이용하여 계산하였다.

Water Uptake (%) = 
$$\frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100\%$$
(1)

여기에서  $W_{wet}$  (g)은 수화된 상태의 고분자 막 중량,  $W_{drv}$ (g)는 진공 건조된 상태의 고분자막 중량이다.

함습된 상태의 막과 건조된 상태의 막의 길이 변화를 측정하고 아래 식을 이용하여 치수변화율을 확인하였다.

Dimensiona Change (%) = 
$$\frac{L_{wet} - L_{dry}}{L_{dry}} \times 100\%$$
 (2)



Fig. 2. <sup>1</sup>H NMR spectrum of sPEEK



Fig. 3. FT-IR spectra of GO and sulfonated GO (sGO)

여기에서  $L_{wet}(g)$ 은 수화된 상태의 고분자 막의 길이,  $L_{dry}(g)$ 은 진공 건조된 상태의 고분자 막의 길이이다.

수소이온전도도는 Electrochemical Impedance Spectroscopy (IviumStat, IVIUM technologies)를 이용하여 측정하였 다. 제조된 고분자 전해질 막을 증류수에 넣고 24시간 이상 유지한 후, 이온 전도도 측정 셀에 고정하여 증류 수로 채운 항온수조에서 막의 전기저항을 측정하였다. 주파수 범위는 1000 Hz에서 1 MHz였으며, 진폭은 10 mV 를 이용하였다. 전기저항 값을 측정한 후 아래 식에 대 입하여 수소이온전도도를 구하였다.

Proton Conductivity 
$$(s/cm) = \frac{L}{R \cdot S}$$
 (3)

여기에서 L은 전극간의 거리, R은 막의 저항, S는 막 의 단면적이다.

AFM (Atomic Force Microscope)을 이용하여 막 표면의 몰폴로지를 확인하였다. 실험을 진행하기 위해서 각각의 막을 1 × 1 cm로 자르고 80°C의 진공오븐에서 24시간 건 조하였다. AFM은 tapping mode로 실험하였고, 분석 범위 는 500 × 500 nm로 진행하였다.

# Ⅲ. 결과 및 고찰

A. sPEEK 및 sGO의 합성

PEEK의 술폰화 정도는 반응 시간 또는 온도에 따라



Fig. 4. SEM images of sPEEK/sGO composite membranes. (a) 99.0% sPEEK / 1.0% sGO, (b) 98.0% sPEEK / 2.0% sGO, (c) 95.0% sPEEK / 5.0% sGO)

조절할 수 있으며, 상온에서 4-5일 동안 술폰화시킨 PEEK 의 술폰화 정도를 Fig.2와 같이 <sup>1</sup>H NMR로 확인하였다.

Fig. 2에서, H<sub>L</sub>J 프로톤의 경우 7.00 ppm에서 doublet 을 나타내며, H<sub>N</sub>, H<sub>E,F</sub> 프로톤의 경우 각각 7.12 ppm에서 doublet을 7.27 ppm에서 triplet을 나타낸다. H<sub>H,O,I</sub>J 프로톤 의 다중 시그널의 경우 7.87-7.92 ppm 사이에서 나타남을 확인 할 수 있다. sPEEK 고분자에서 -SO<sub>3</sub>H 그룹의 존재 는 H<sub>M</sub> 시그널로 확인하며 7.50 ppm에서 나타난다. 'H NMR 분석을 통한 술폰화 정도는 아래 식 (5)를 이용하 여 구할 수 있다.

$$\frac{N}{(12-2N)} = \frac{A_{H_M}}{\sum A_{H_{A,B,C,D,E,F,G,H,I,J,L,N,O}}}$$
(0\le n\le 1) (5)

여기에서 N은 각 반복단위의 H<sub>M</sub>의 수를 의미한다. 따 라서 복합막의 술폰화 정도는 DS=N×100(%)로 계산한다.

본 연구에서 사용한 sPEEK 고분자의 술폰화 정도는 상기 식을 통해 계산한 결과 54% 임을 확인하였다.

GO의 술폰화 여부를 판단하기 위해서 측정한 FT-IR의 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 600-700, 1060-1030, 1250-1150 cm<sup>-1</sup> 에 각각 -SO<sub>3</sub>H 그룹의 특성 피크가 관찰 되었다. 특히 1250-1150 cm<sup>-1</sup>에서 나타난 피크는 O=S=O 의 황과 산소 간의 대칭 및 비대칭 신축 진동에 의한 것이다. 600-700 cm<sup>-1</sup>에 나타나는 피크는 황과 산소 간의 가위질 (scissoring) 진동에 의한 것이다. 상기 FT-IR 분석 을 통해 GO의 술폰화 과정을 분명하게 확인할 수 있었다.

# B. 복합막의 특성 분석

제조한 고분자 복합막의 단면을 SEM으로 확인한 결과, sGO 도입량에 따라 단면 몰폴로지 변화를 관찰할 수 있었다. Fig. 4에서 알 수 있듯이, sGO 함량이 증가함 에 따라 복합막 내에서 수 마이크론 크기의 sGO 입자들 이 sPEEK 고분자와 결착되어 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 복합막 구성 요소간 밀착성은 Fig. 5에 나타난 바와 같이, sPEEK의 -SO<sub>3</sub>H 그룹의 수소와 sGO의 산소간 수소 결합에 기인한 것으로 판단된다. 따라서, 복합막의 단면은 대체로 결점이 없는 것으로 확인되었 고 이를 바탕으로 물성 평가 및 단위셀 성능 평가를 진 행하였다.



Fig. 5. Schematic diagram of interaction (hydrogen bonding) between sPEEK and sGO

한편, 연료전지 모드에서 가습된 가스가 공급되고, 수전해 모드에서 고온의 액체 물이 공급되는 일체형 재 생연료전지는 구동 과정에서 막/전극 접합체 (MEA) 내 의 고분자 전해질 막이 극심한 수화와 탈수를 겪게 된 다. 이러한 일체형 재생연료전지 작동시 발생하는 수화/ 탈수 과정 때문에 막의 치수 변화는 막과 전극간의 계 면 탈리 현상을 유발하여 셀의 장기 성능 저하를 일으 킬 수 있다. 이러한 측면에서, 일체형 재생연료전지 적 용을 위한 복합막의 치수 변화는 최소화하는 것이 바람 직하다. 본 연구에서 제조한 복합막의 치수 변화를 측정 한 결과, Fig. 6과 같이 나피온보다 다소 낮게 나타났다. 또한, sGO의 함량이 높아져도 복합막의 치수변화에는 큰 차이를 나타내지 않았다. 이는 Fig. 5에서 설명하였듯이 sGO와 sPEEK 고분자간 수소결합을 통해 막의 치수 변 화가 작게 나타난 것으로 판단된다.

상기에서 제조한 복합막의 수소이온전도도는 고분 자 내의 수소이온 양이 일정한 경우, 고분자 막의 점도 에 영향을 미치는 함수량에 크게 의존한다. Fig. 7에서 관 찰할 수 있듯이, 기존의 상용막인 나피온은 함수율 25% 정도를 나타냈고, sPEEK막은 그보다 조금 높은 28% 정 도였다. 그리고 sGO의 함량이 1%, 2%일 때 각각 23%와 25%를 보였다. 함수량 측정에서 나피온과 0, 1, 2%의 sGO를 도입한 복합막들은 큰 차이를 보이지 않았지만, sGO 함량이 5%일 때 함수량은 40%까지 상승하였다. 이 는 친수성 관능기인 -SO<sub>3</sub>H 그룹 수의 증가와 밀접한 관 련이 있다. 즉 sGO의 구조 내에 존재하는 -SO<sub>3</sub>H 그룹 수의 증가로 인해 복합막의 친수 특성이 증가하여 함습 량도 크게 증가한 것으로 판단된다.

고분자 복합막의 수소이온전도도는 일체형 재생연 료전지 운용에 있어 매우 중요한 인자 중 하나이다. 복 합막의 수소이온전도도가 높으면 셀저항이 낮아 높은 셀성능을 기대할 수 있기 때문이다. Fig. 8에 sGO의 함량 에 따른 복합막의 수소이온전도도를 나타내었다. 80℃에 서 상용 나피온 막은 0.15 S/cm를 나타냈다. 복합막은 sGO 함량이 5%일 때 나피온보다 높은 0.16 S/cm를 나타



Fig. 6. Dimensional change of sPEEK/sGO composite membranes



Fig. 7. Water uptake of sPEEK/sGO composite membranes



Fig. 8. Proton conductivity of sPEEK/sGO composite membranes (at 80°C)

냈다. 이는 -SO<sub>3</sub>H의 증가에 따른 프로톤 소스가 증가하 여 친수 특성이 커져서 프로톤 전달에 용이한 고분자 막 몰폴로지를 형성했기 때문으로 판단된다. 이를 확인 하기 위해 Fig. 9와 같이 TM-AFM 분석을 통해 막의 표 면상 몰폴로지를 관찰하였다. sGO의 함량에 따른 복합막 표면 상변화 관찰 결과, sGO의 함량 증가에 따라 상분리 가 극명하게 나타남을 확인할 수 있다. 이는 sGO와 sPEEK의 -SO<sub>3</sub>H 그룹간에 상호작용이 이루어져 친수성 채널의 연결고리인 수소이온의 이동경로가 잘 형성되었 음을 나타내는 것이다. 이를 통해 수소이온이 전달되기 용이한 채널이 형성되어 복합막의 수소이온전도도가 증 가한 것으로 판단된다.

상기 복합막 중 1% sGO를 도입한 고분자 막을 일체 형 재생연료전지 단위셀에 조립하여 연료전지 모드와 수전해 모드의 셀 성능 평가를 진행하였다. 비교막은 상 용 나피온 112 막을 도입하여 실험하였다. 단위셀 실험 결과 복합막은 다소 낮은 수소이온전도도로 인해 연료



Fig. 9. Morphology of the sPEEK/sGO composite membranes; (a) 100% sPEEK, (b) 99.0% sPEEK / 1.0% sGO, (c) 98.0% sPEEK / 2.0% sGO, (d) 95.0% sPEEK / 5.0% sGO, (e) Nafion

전지 모드에서 나피온 막에 비해 다소 낮은 성능을 보 여주었다. 그러나, 수전해 모드에서 복합막을 도입한 셀 성능은 나피온 막을 도입한 셀 성능과 상응하는 수준의 셀 성능을 구현하였다. 이를 통해, sGO를 도입한 복합막 의 일체형 재생연료전지 적용 가능성을 초기 성능을 통 해 확인해 볼 수 있었다.

## IV. 결론

일체형 재생연료전지 적용을 위해 PEEK와 GO를 각각 술폰화하고, 이들의 블렌딩을 통해 복합막을 제조 하여 물성 분석 및 단위셀 성능 평가 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) sPEEK의 술폰화는 NMR 분석을 통해서 54% 정 도임을 확인하였고, sGO의 술폰화는 FT-IR을 통해 GO와 의 비교 분석에서 술폰산 그룹의 특성 피크를 1250-1150 cm<sup>-1</sup>에서 관찰할 수 있었다.

(2) 복합막의 치수변화는 sGO의 함량 증가에 따라 서 안정적인 수치를 나타냈다. 이는 sGO와 sPEEK 간의 수소결합으로 인한 결과로 판단된다.

(3) 복합막의 함수율은 sGO의 함량 증가에 따라서 40%까지 증가했다. 이는 sGO의 친수성 관능기인 -SO<sub>3</sub>H 그룹의 증가로 인해 함수량이 늘어난 것으로 확인되었 다.

(4) 복합막의 수소이온전도도는 sGO의 함량 증가에 따라 -SO<sub>3</sub>H 그룹의 증가로 인해 함수량이 증가하였고, 이는 수소이온전달이 용이한 몰폴로지를 형성함으로써 복합막의 수소이온전도도가 상승함을 알 수 있었다.

(5) 복합막을 도입한 일체형 재생연료전지의 초기 셀성능은 나피온 막에 상응하는 수준으로 나타났고, 이 를 통해 일체형 재생연료전지 구동을 위한 나피온 대체 막으로서 복합막의 적용 가능성을 확인할 수 있었다.



Fig. 10. Performance of unit cell with composite membrane and Nafion 112 membrane. (a) fuel cell mode, (b) electrolyzer mode

#### ACKNOWLEDGMENT

This research was supported by Korea Electric Power Corporation (KEPCO) through Korea Electrical Engineering & Science Research Institute. [grant number : R15XA03-30] This work was supported by the Energy Efficiency & Resources Core Technology Program of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP), granted financial resource from the Ministry of Trade, Industry & Energy, Republic of Korea. (No. 20153030031670)

#### REFERENCES

- S. Srinivasan, O. A. Velev, A. Parthasarathy, D. J. Manko, and A. J. Appleby, j. Power sources, 36(3), 299 (1991).
- [2] A. J. Appelby, J. Power Sources, 37(1~2), 223 (1992).
- [3] J. Larminic and A. Dicks, Fuel cell systems explained, John Wiley & Sons, Ltd. Chichester (2000).
- [4] S. J. Lee, S. Mukerjee, J. McBreen, Y. W. Rho, Y. T. Kho, and T. H. Lee, Electrochim. Acta, 43(24), 3693 (1998).
- [5] M. Rikukawa and K. Sanui, Polym. Sci., 25(10), 1463 (2000).
- [6] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, and P. Ozil, Electrochimica. Acta, 43(24), 3681 (1998).
- [7] D. Chu and R. Jiang, J Power Sources, 80(1-2), 226 (1999).