

표면처리된 실리콘 카바이드 섬유 복합막의 고분자 전해질 막 연료전지 성능

박정호¹ · 김태언^{1,2} · 전소미¹ · 조용일¹ · 조광연^{2†} · 설용건^{1†}

¹연세대학교 화공생명공학과 [†]신에너지전지융합기술 협동과정, ²한국세라믹기술원 나노융합지능소재팀

Performance of Modified-Silicon Carbide Fiber Composites Membrane for Polymer Exchange Membrane Fuel Cells

JEONG HO PARK¹, TAE EON KIM^{1,2}, SOME JUON¹, YONGIL CHO¹,
KWANGYEON CHO^{2†}, YONGGUN SHUL^{1†}

¹Dep. of Chemical and biomolecular Eng. and Grad. Program of New energy and battery Eng., Yonsei Univ.,
134 Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul, 120-749, Korea

²Nano Convergence Intelligence Materials Team, Korea Institute of Ceramic Eng. and Tech.,
233-5, Gasan-dong, Geumcheon-gu, Seoul, 153-801, Korea

Abstract >> The organic-inorganic composite membrane in polymer exchange membrane fuel cells (PEMFCs) have several fascinating technological advantages such as a proton conductivity, thermal stability and mechanical properties. As the inorganic filler, silicon carbide (SiC) fiber have been used in various fields due to its unique properties such as thermal stability, conductivity, and tensile strength. In this study, composite membrane was successfully fabricated by modified-silicon carbide fiber. Modified process, as a novel process in SiC, takes reaction by phosphoric acid after oxidation process (generated homogenously SiO₂ layer on SiC fiber). The mechanical property which was conducted by tensile test of the 5wt% modified-SiO₂@SiCf composite membrane was better than that of Aquivion casting membrane as well as ion exchange capacity(IEC) and proton conductivity. In addition, the single cell performance was observed that the 5wt% modified-SiO₂@SiCf composite membrane was approximately 0.2A/cm² higher than that of a Aquivion casting electrolyte membrane and electrochemical impedance was improved with the charge transfer resistance and membrane resistance.

Key words : Silicon carbide fiber(탄화 규소 섬유), Aquivion(아퀴비온), Composite membrane(복합막), Polarization curve(분극 곡선), Electrochemical impedance spectroscopy analysis(전기화학적 임피던스 분석)

1. 서 론

연료전지는 미래 수소연료사회로 진입할 때 꼭 필요한 전력 시스템 원으로서, 전 세계적으로 많은 연구가 이루어지고 있다¹⁾. 다양한 운전온도를 통해 다수의 연료전지 종류가 있지만, 특히 고분자 전해질 막 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell,

[†]Corresponding author : kycho@kicet.re.kr
shulyg@yonsei.ac.kr

*This authors contributed equally to this work.

[접수일 : 2013.12.3 수정일 : 2014.2.11 게재확정일 : 2014.2.28]

Copyright © 2014 KHNES

PEMFC)는 다른 종류의 연료전지와 비교하여 저온에서 운전되기 때문에 전류 밀도와 발전 효율, 그리고 출력 밀도가 크다. 또한 스택 디자인의 간편성, 큰 압력차에 대한 내구성, 긴 수명 등의 장점으로 앞으로 가정용 전원공급과 자동차의 이동식 전원에 적합한 형태로 상용화에 앞장서 가고 있는 중이다^{2,3)}. 고분자 전해질 막 연료전지의 단위전지를 분석해보면 전해질 막과 전극, 기체 확산 막, 분리판, 집전체 등으로 구성되어 있다⁴⁾. 전해질 막의 경우에는 대표적으로 Dupont의 Nafion이나 Solvey의 Aquivion이 불소계 고분자 전해질 막으로 널리 이용되고 있다⁵⁾. 하지만 비싼 제조공정과 100°C가 넘는 온도에서 수소 이온 전도도가 저하되고, 연료 기체의 투과 등의 이유로 최근 탄화수소계 고분자(hydrocarbon polymer)⁶⁾ 및 세라믹 재료를 추가한 복합막(composites membrane) 형태의 전해질 막의 많은 연구가 진행되고 있다.

특히 유-무기(organic-inorganic) 복합막의 연구에서는 실리콘 옥사이드(SiO₂), 티타늄 옥사이드(TiO₂), 지르코늄 옥사이드(ZrO₂)와 같은 흡습 산화물(hygroscopic oxide)를 이용해 수분을 잘 머금고 있게 하여 낮은 상대습도에서도 높은 이온전도도를 가지며, 무기물의 첨가로 기존 고분자막의 단점을 보완하여 기계적 특성 및 열적안정성을 높이는 연구들이 진행되고 있다.⁷⁻⁸⁾ 대표적인 연구로 Jalani가 발표한 보고에 따르면 Nafion과 ZrO₂, SiO₂, 그리고 TiO₂ 나노입자를 이용해 고온용 PEM 연료전지에 이용한 사례가 있으며, 저온에서 증가된 이온 전도도(ion conductivity)를 확인 할 수 있다⁹⁾.

또한 그래핀(graphene)¹⁰⁾ 또는 탄소나노튜브(carbon nanotube)¹¹⁾를 이용하여 표면 개질을 통해 프로톤 이동 채널(proton pathway channel)을 만들어 기계적 강도와 열적 안정성 나아가 이온전도도를 향상시키는 노력을 다양하게 진행하고 있다.

여기서 실리콘 카바이드(silicon carbide, SiC)는 비산화물 세라믹으로서 현재 Yajima가 만든 유-무기

고분자인 polycarbosilane을 통해 두께가 7~13 μ m를 가지는 연속섬유(continuous fiber)가 제작되고 있다.¹²⁾ 특히 실리콘 카바이드를 섬유로 만들었을 때 1000°C가 넘는 고온에서도 타지 않는 열 안정성(thermal stability)이 뛰어난 섬유이며, 또한 열전도도(thermal conductivity)가 뛰어난 특징이 있다¹³⁾. 뿐만 아니라 매우 우수한 인장 능력(tensile properties)을 가지고 있어 미래 신소재산업에서 카본 섬유(carbon fiber)를 뛰어넘을 다양한 분야에 응용이 가능한 잠재적 가능성이 있는 섬유로 각광받고 있다.

따라서 본 연구는 복합막의 새로운 재료로서 실리콘 카바이드 섬유의 표면을 고온(100°C 이상)에서 안정적인 이온전도도를 보이는 인산 작용기(phosphorus functional groups)로 기능화하여 랜덤하게 하여 Aquivion 분산 용액과 함께 혼합하여 캐스팅하였다. 특히, 섬유의 표면에 기능화된 인산 작용기(phosphorus functional groups)는 Grotthus mechanism에 의해 고온 저가습한 조건에서도 좋은 수소 이온 전도도를 보여주고 있다¹³⁾. 이렇게 제조된 복합막의 미세구조 관찰 및 실리콘 카바이드 섬유의 표면처리과정, 그리고 복합막의 인장강도 및 이온 전도도, 단위전지를 75°C/상대습도 100%, 120°C/상대습도 40%에서 측정하여 각각의 성능과 전기화학적 저항 분석을 통해 복합막의 성능특성과 분석을 하였다.

2. 실험 방법

2.1 SiC 섬유의 준비

2.1.1 SiC 표면처리 과정

SiC 섬유는 Ube Industries Ltd.(Japan)에서 제조한 Tyranno-SA3를 사용하였다. 사용 전 1000°C의 불활성 분위기에서 표면의 사이징(sizing)을 제거하였다. Table 1에 전형적인 SiC 섬유에 대한 특성이 정리되어 있다¹⁵⁾. SiC 섬유를 복합막의 필러로 사용하기 위

Table 1 Typical properties of silicon carbide fiber at room temperature¹⁴⁾

SiC fiber	Elemental composition (wt%)	Average diameter (μm)	Density (g/cm^3)	Thermal conductivity (\Rightarrow)(W/mK)	Tensile strength (GPa)
Tyranno-SA3	68Si+32C+0.6Al	7.5	3.1	65(RT)	2.9(RT)

하여 직접 복합막에 들어갈 섬유 길이는 100~300 μm 정도로 글라인딩(grinding)을 통해 짧은 섬유상으로 만들었다. 표면을 기능화하기 위하여 SiC 표면을 박스로(box furnace)에서 산화분위기로 분당 10°C의 온도로 상승하여 1100°C에서 3시간 유지시켜 표면에 SiO₂층을 만들었다. 이후 인산(85% phosphoric acid, 대정화금)을 이용하여 SiO₂로 표면처리된 SiO₂@SiC_f 섬유를 상온에서 24시간동안 교반(stirring) 시키면서 반응시켰다.

2.1.2 복합막의 제조

복합막의 제조는 Aquivion ionomer 분산용액(D83-24B, equivalent weight=830g/eq, Solvay)을 n-propyl alcohol(99.7%, 대정화금)와 섞어 6wt%의 캐스팅 용액을 만들어 어떠한 섬유도 들어가지 않은 캐스팅 전해질 막과 SiO₂@SiC_f 섬유를 각각 1, 5, 10wt%, 그리고 인산처리된 SiO₂@SiC_f 섬유(p-SiO₂@SiC_f)를 1, 5, 10wt%로 각각 50 \pm 5 μm 의 두께로 만들었다. 캐스팅 필름의 건조는 80°C의 오븐에서 약 8시간 건조시키고, 다시 120°C에서 30분 건조시켰다.

2.1.3 막-전극 집합체 제조

40wt% Pt/C(HISPEC 4000, Johnson Matthey), 증류수(deionized water), Iso-propyl alcohol(IPA, 대정화금), 그리고 5wt% Aquivion 분산용액(Solvey)을 사용하여 전극 촉매 슬러리를 제조하였다. 이 혼합용액을 위의 순서대로 1 : 4 : 0.4 : 12의 질량비로 혼합하여 저온에서 교반(stirring)과 초음파(sonication)를 반복하여 제조하였다. 카본 페이퍼(SIGRACET, GDL-

10BC)를 기체 확산층(gas diffusion layer, GDL)으로 사용하였다. 전해질 막에 직접 스프레이 코팅(catalyst-coated membrane, CCM)하는 방법으로 전극의 활성 면적은 1cm²으로 하였고, 균일하게 양극(anode)과 음극(cathode)에 백금촉매를 각각 0.4mg/cm²으로 도포하여 막-전극 집합체를 제조하였다. 마지막으로 도포 후 잔여 용매를 제거하기 위해 60°C의 오븐에서 2시간동안 건조 시켰다.

2.2 표면처리된 SiC 섬유의 분석

산화 된 전후의 SiC 섬유와 복합막의 미세구조 관찰은 FE-SEM(field-emission scanning electron microscope, JSM-6700F, Japan)을 통하여 이루어졌다. 또한 산화된 전후의 SiC 섬유의 결정 및 원소 분석은 XRD(x-ray diffraction, Rigaku Miniflex, Japan)을 통하여 10°에서 90°까지 분당 3°의 스캔 속도로 측정과 EDS(energy dispersive spectroscopy, AMERREK GENESIS XM2, USA)를 통해 원소분석을 하였다. 그리고 SiC 섬유의 표면의 작용기 변화를 확인하기 위하여 FT-IR(fourier transform infrared spectroscopy, Jasco-4100, Japan)을 이용하여 650~4000cm⁻¹까지의 파장에서 관찰하였다.

2.3 복합막의 성능 및 특성, 전기화학적 분석

복합막의 기계적 특성을 측정하기 위하여 직접 제작한 인장강도 측정 시스템을 통해 온도 24°C, 상대 습도 38%에서 전해질 막의 길이를 20mm 폭을 1mm로 잘라 테스트 용지에 붙이고 로드셀(UMI-G200, DACELL, Korea)을 이용하여 분당 0.5mm의 속도로 당겨 인장강도를 측정하였다. 또한 이온교환능력(ion exchange capacity)을 알아보기 위하여 산-염기적정을 통해 측정하였다. 1M의 NaCl 수용액에 각각의 전해질 막을 24시간 동안 침지하여 전해질 막으로부터 양성자(proton)이 유출 될 수 있게 하였다. 그리고 폐

놀프탈레인(phenolphthalein, 대정화금)용액을 사용하여 0.01M의 NaOH를 50 μ l씩 넣어준 양에 따라 방출된 H^+ 를 역적정하는 방법을 사용하였다. 그리고 각각의 복합막에 대하여 단위전지를 연료전지 평가 시스템(Bekk Tech, USA)으로 전압과 전류를 측정하여 출력 특성을 비교하였다. 단위전지 운전 시 반응기체의 유량은 양극과 음극에 수소 기체는 100ml/min로 산소 기체는 150ml/min으로 각각 흐르도록 고정하였으며 외부 압력은 상압을 유지 하였다. 평가 조건은 75°C(상대습도 100%)와 120°C(상대습도 40%)의 스트레스 조건에서 각각 측정하였다. 또한 복합막에 대한 이온전도도(proton conductivity)를 4-probe 방식으로 75°C(상대습도 100%), 90°C(상대습도 100%), 120°C(상대습도 100%), 그리고 140°C(상대습도 20%)에서 각각 측정하였다. 마지막으로 연료전지의 전기화학적 분석을 위하여 전기화학적 분석 측정기(bio-logic, France)로 75°C(상대습도 100%)와 120°C(상대습도 40%)에서 교류 임피던스(alternating current impedance)를 0.6V에서 복합막과 전극에 대한 저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SiC 섬유의 미세구조 관찰 및 성분분석

Fig. 1은 SiC 섬유의 단면과 두께를 관찰한 미세구조 사진이다. 사진에서 관찰된 섬유의 두께는 약 6~8 μ m 정도의 두께를 가지고 있는 것으로 측정되었고, 완전 결정을 가진 SiC 섬유의 표면은 굉장히 매끄러운 것으로 판단된다. 추가적으로 이 섬유에 대한 결정을 분석하기 위하여 XRD를 통한 분석을 수행하였다. Fig. 2는 (a) SiC 섬유와 (b) 섬유를 산화시켜 결면을 SiO_2 로 균일하게 만든 섬유의 XRD 결과이다. XRD 그래프 위에 산화된 섬유의 SEM 사진이 포함되어 있다. SiC 섬유는 고분자인 polycarbosilane에서 시작되어 방사공정이 끝난 후 안정화 공정을 거치게 된다. 여기서 안정화 공정을 거치지 않게 되

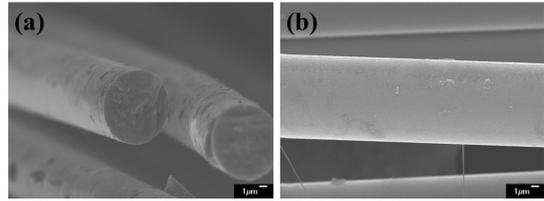


Fig. 1 SiC fiber morphologies of (a) cross-section SEM image and (b) surface image

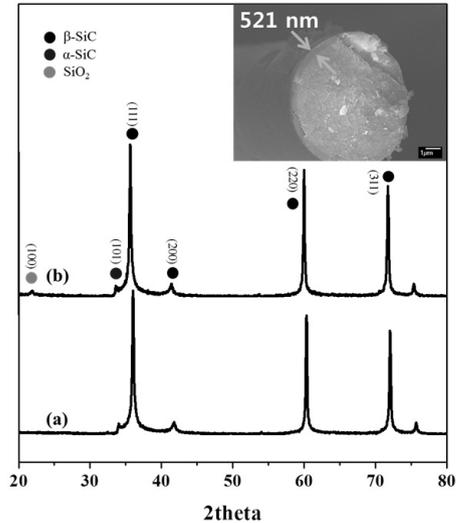


Fig. 2 XRD patterns of (a) SiC fiber, and (b) oxidated-SiC fiber including oxidated-SiC fiber SEM image

면 SiC 섬유는 섬유상을 잃고 용융되게 되어 섬유제작시 중요한 공정 중 하나이다¹⁷⁾. 안정화 공정을 마친 섬유는 300°C부터 열분해가 되기 시작하여 500°C 부근에서 CO 가스로 분해되기 시작한다. 그렇게 800°C 까지 진행되면 Si와 C와의 결합이 이루어져 SiOC 형태의 실리콘 옥시카바이드의 결정을 이룬다¹⁶⁾. 이어서 1300°C까지 열처리를 하게 되면 β -SiC의 결정을 얻게 되고, 1600°C이상에서 α -SiC의 결정이 생기게 되어 특히 1600°C이상에서는 산소원자가 포함되지 않는 완전 결정을 가진 SiC가 되게 된다. 위 XRD 그래프에서는 36.0°, 41.7°, 60.2°, 그리고 72.1°에서 각각 β -SiC의 (111), (200), (220), 그리고 (311)면을 확인 할 수 있다. 그리고 33.9°에서 α -SiC의 (101)면이 관찰된다. 하지만 산화처리 하지 않은 SiC 섬유는

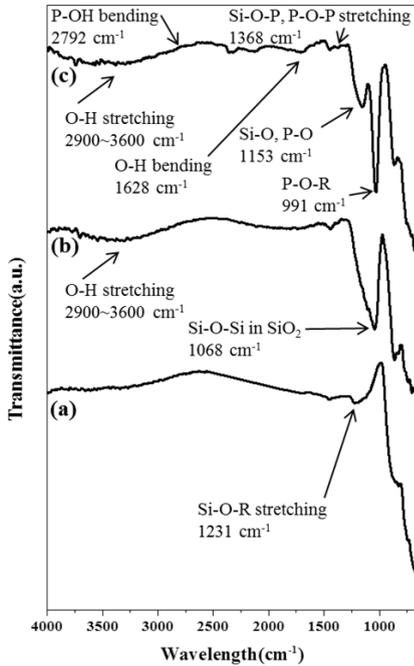


Fig. 3 FT-IR spectra of (a) SiC fiber, (b) oxidated-SiC fiber, and (c) surface modified-SiC fiber

21.9°에서 SiO₂(100) 피크가 관찰되지 않는 반면 산화처리된 섬유는 21.9°에서 작게 피크가 보인다¹⁸⁾. 특히 SEM 관찰에서도 SiC 섬유 표면의 산화층이 생긴 것을 관찰할 수 있는데, 두께는 약 500nm 정도로 생성되는 것을 확인 할 수 있다.

3.2 표면처리된 SiC 섬유의 분석

Fig. 3은 SiC 섬유가 표면 기능화 됨에 따라 각각의 FT-IR 스펙트럼이다. Fig. 3(a)는 SiC 섬유에 대한 스펙트럼이며 1231cm⁻¹ 부근에 Si-O-R 스트레칭 진동 피크가 보이는 것을 확인 할 수 있다. 또한 Fig. 3(b)는 결면이 산화된 SiC 섬유의 스펙트럼이며 1068cm⁻¹에서 SiO₂에서 보이는 Si-O-Si 스트레칭 진동이 확인된다. 또한 SiO₂는 수분을 함유하고 있으므로 2900cm⁻¹에서 3600cm⁻¹ 사이에 O-H 스트레칭을 가진 것으로 확인 할 수 있다. 따라서 SiC 섬유 표면에 SiO₂로 변화된 것을 판단할 수 있다. 다음 Fig.

Table 2 Elemental composition of SiC fiber and functionalized-SiC fiber from EDS analysis

	SiC fiber		functionalized-SiC fiber	
	Wt%	At%	Wt%	At%
C K	41.00	61.89	20.85	30.53
O K	-	-	42.29	46.49
Al K	0.70	0.47	-	-
Si K	58.30	37.64	35.20	22.04
P K	-	-	1.66	0.94

3(c)를 보면 SiO₂표면에 인산처리가 된 SiC 섬유의 표면 작용기를 나타낸다. 1153cm⁻¹에서 Si-O, P-O와 991cm⁻¹에서 P-O-R 피크가 나타나는 것을 각각 확인할 수 있으며, 1368cm⁻¹에서 P-O-P, Si-O-P가 나타나는 것이 확인된다. 여기서 P-O-P 그리고 P-O-Si 결합은 실리카 매트릭스(silica matrix)에 겹쳐서 보이는 특성 때문에 확실히 구분되지 않는다. Phosphorus는 Si 클러스터(cluster) 또는 SiO₂ 매트릭스와 Si 클러스터 사이에 P 클러스터 또는 P-Si 결합으로 존재하는 것으로 사료된다¹⁹⁾. 이로서 SiO₂표면에 인산으로 기능화 되었다는 것을 확인할 수 있으며, 고온에서 sulfonate group보다 안정적인 phosphonate group이 수소이온전도에 작용하여 보다 뛰어난 기능을 가질 것으로 예상된다.

Table 2는 기능화 전후의 SiC 섬유의 원소 비율을 측정된 결과이다. 표면 처리전의 SiC 섬유는 atomic %의 결과로 61.89at%의 C와 0.47at%의 Al, 그리고 37.64 at%의 Si이 포함된 것을 확인할 수 있다. 하지만 표면처리된 SiC 섬유는 30.53at%의 C와 46.49at%의 O, 22.04at%의 Si, 그리고 0.9at%의 P가 포함된 것을 알 수 있다. 산소의 함량이 급격하게 상승하게 된 원인으로 SiO₂로 표면 산화된 원인과 phosphorus compounds가 처리 된 원인으로 판단할 수 있다.

3.3 복합 전해질 막에 대한 물성평가

복합 전해질 막에 대하여 단면사진을 관찰하기 위하여 Fig. 4에서 SEM 사진과 표면에 대한 광학 현미

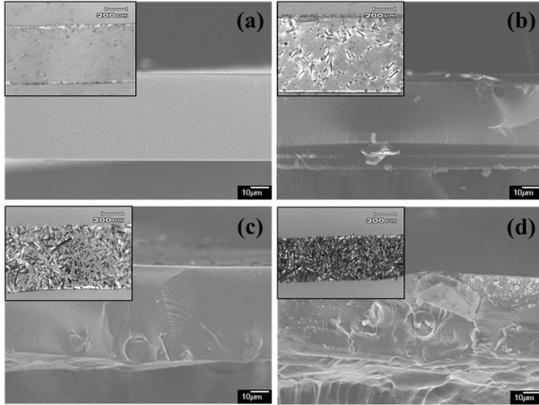


Fig. 4 SEM image and optical microscope image of (a) Aquivion casting membrane, (b) 1wt% $\text{SiO}_2@SiC$, (c) 5wt% $\text{SiO}_2@SiC$, and (d) 10wt% $\text{SiO}_2@SiC$ composites membrane

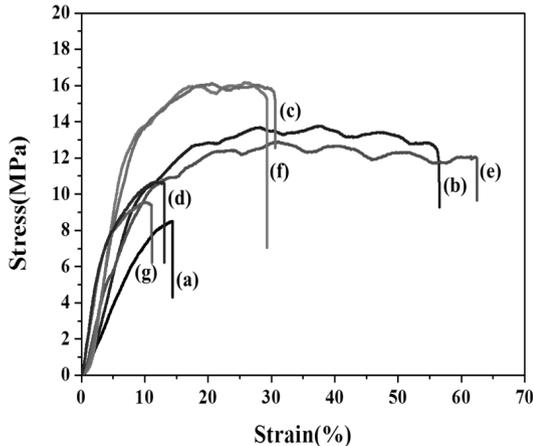


Fig. 5 Tensile strength of (a) Aquivion casting membrane, (b) 1wt% $\text{SiO}_2@SiC$, (c) 5wt% $\text{SiO}_2@SiC$, (d) 10wt% $\text{SiO}_2@SiC$, (e) 1wt% p- $\text{SiO}_2@SiC$, (f) 5wt% p- $\text{SiO}_2@SiC$, and (g) 10wt% p- $\text{SiO}_2@SiC$ composites membrane

경 사진을 볼 수 있다. Aquivion casting 전해질 막과 1, 5, 10wt%의 $\text{SiO}_2@SiC_f$ 복합막의 단면사진을 보면 캐스팅 전해질 막의 경우 ionomer 레진으로 매끈하게 제작된 모습을 볼 수 있으며, 1, 5, 10wt%의 $\text{SiO}_2@SiC_f$ 복합막의 경우 섬유가 포함되어 있는 모습을 볼 수 있으며 1wt%와 5wt%의 경우에는 ionomer와 매끈하게 캐스팅 된 모습을 볼 수 있다. 하지만 10wt%의 $\text{SiO}_2@SiC_f$ 복합막의 경우 섬유와 ionomer 사이에 빈 공간(void space)이 보이는 것을 확인 할 수 있

며, 이러한 부분이 수소이온 전도도와 전해질 막의 물성을 저하시킬 것으로 예측된다.

Fig. 5에서는 Aquivion casting 전해질 막과 1, 5, 10wt%의 $\text{SiO}_2@SiC_f$ 복합막, 그리고 1, 5, 10wt%의 p- $\text{SiO}_2@SiC_f$ 복합막의 기계적 물성을 파악하기 위하여 인장강도를 측정된 결과이다. 우선 기준이 되는 Aquivion 캐스팅 전해질 막의 경우 8.47MPa의 강도(tensile strength)와 14.28%의 연신율(elongation)을 가지고 있는 것으로 측정되었다. 이후에 1, 5, 10wt%의 $\text{SiO}_2@SiC_f$ 복합막, 그리고 1, 5, 10wt%의 p- $\text{SiO}_2@SiC_f$ 복합막이 각각의 함유량에 따라 비슷한 경향을 나타내는 것을 확인 할 수 있는데, 1wt%의 $\text{SiO}_2@SiC_f$ 복합막은 13.80MPa의 강도와 55.75%의 연신율을 가지고 있으며, 1wt%의 p- $\text{SiO}_2@SiC_f$ 복합막은 12.89MPa의 강도와 62.28%의 연신율을 가지고 있는 것을 관찰 할 수 있다. 또한 측정된 복합 전해질 막들 중 가장 큰 강도를 볼 수 있는 5wt%의 $\text{SiO}_2@SiC_f$ 복합막과 p- $\text{SiO}_2@SiC_f$ 복합막은 16.09MPa의 강도와 30.19%의 연신율과 16.21MPa의 강도와 15.39%의 연신율을 각각 가지고 있는 것으로 확인된다. 마지막으로 10wt%의 $\text{SiO}_2@SiC_f$ 복합막과 p- $\text{SiO}_2@SiC_f$ 복합막은 앞서 SEM 미세구조 관찰에서도 보였듯이 섬유와 ionomer 계면사이에 빈공간이 많이 자리하고 매끈하게 캐스팅되지 않는 것이 이유로 하여 낮은 강도값과 연신율을 보여주었다. 고분자와 섬유필러 사이에 각각 걸리는 강도가 상호보완적으로 적절하게 작용하는 1wt%가 포함된 $\text{SiO}_2@SiC_f$, p- $\text{SiO}_2@SiC_f$ 복합 전해질 막이 가장 큰 연신율을 보였으며, 5wt%가 포함된 $\text{SiO}_2@SiC_f$, p- $\text{SiO}_2@SiC_f$ 복합 전해질 막이 가장 큰 강도를 가진 복합 전해질 막인 것을 확인 하였다.

Table 3은 Aquivion casting 전해질 막과 1, 5, 10wt%의 $\text{SiO}_2@SiC_f$ 복합막, 그리고 1, 5, 10wt%의 p- $\text{SiO}_2@SiC_f$ 복합막의 이온교환능력(ion exchange capacity, IEC)를 측정된 결과이다. 이온교환능력은

Table 3 Ion exchange capacity(IEC) data of composites membrane

Membrane type	IEC(mmol/g)
Casting Aquivion	0.84
1wt% SiO ₂ @SiCf	0.79
5wt% SiO ₂ @SiCf	0.75
10wt% SiO ₂ @SiCf	0.72
1wt% p-SiO ₂ @SiCf	0.91
5wt% p-SiO ₂ @SiCf	0.98
10wt% p-SiO ₂ @SiCf	0.94

식 (1)에 따라 계산된다.

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{W_d} \quad (1)$$

여기서 IEC는 mmol/g의 단위로 나타내며, SO₃H 및 PO₃H 등의 작용기에 이온교환능력을 나타내며, V_{NaOH}는 동일점에서 추가된 적정량(ml), M_{NaOH}는 적정시약의 몰 농도(mmol/ml), 그리고 W_d는 건조된 샘플의 무게(g)를 나타낸다. 캐스팅 전해질 막의 경우 0.84mmol/g이 측정되었으며, SiO₂@SiC_f 필러를 첨가하였을 때 필러가 전해질 막의 공간을 차지하고 있어서 IEC의 감소를 확인할 수 있다. 하지만 반대로 p-SiO₂@SiC_f 필러를 첨가하였을 때 필러가 전해질 막의 공간을 차지하지만 phosphonate group이 수소이온전달에 참여하여 상승된 IEC 결과를 확인하였다. 하지만 10 wt%의 p-SiO₂@SiC_f에서 ionomer와 필러의 계면사이가 잘 캐스팅되지 않는 등의 이유로 IEC가 낮아지는 결과를 확인할 수 있었다.

3.4 복합막의 전도도와 단위전지의 성능 평가 측정결과

Fig. 6은 Aquivion casting 전해질 막과 1, 5, 10wt%의 SiO₂@SiC_f 복합막, 그리고 1, 5, 10wt%의 p-SiO₂@SiC_f 복합막의 수소 이온전도도(proton conductivity)의 측정결과를 나타내며, Table 4는 그 결과를 수치로 나타낸 것이다. 전도도는 각각 75°C/100% RH,

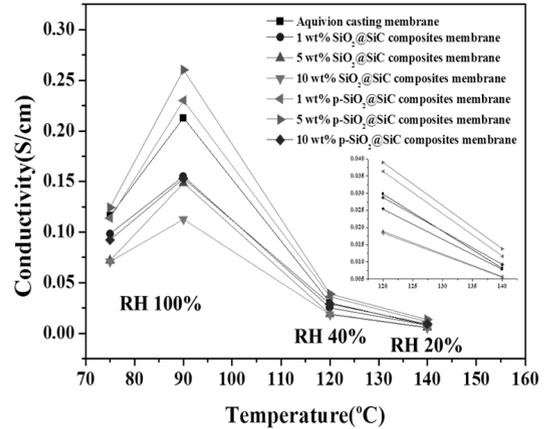


Fig. 6 Proton conductivity of composites membrane at 75°C/100% RH, 90°C/100% RH, 120°C/40% RH, and 140°C/20% RH for different condition

Table 4 Numerical value of proton conductivity results

Conductivity(S/cm)	75°C/ 100%RH	90°C/ 100%RH	120°C/ 40%RH	140°C/ 20%RH
Casting Aquivion	0.1162	0.2128	0.0298	0.0081
1wt% SiO ₂ @SiC	0.0980	0.1548	0.0254	0.0078
5wt% SiO ₂ @SiC	0.0722	0.1485	0.0188	0.0056
10wt% SiO ₂ @SiC	0.0707	0.1125	0.0183	0.0055
1wt% p-SiO ₂ @SiC	0.1140	0.2303	0.0364	0.0116
5wt% p-SiO ₂ @SiC	0.1240	0.2603	0.0389	0.0138
10wt% p-SiO ₂ @SiC	0.0923	0.1529	0.0287	0.0092

90°C/100% RH, 120°C/40% RH, 그리고 140°C/20% RH에서 측정하였다. 수소이온전도도의 계산은 식 (2)에 따라 계산할 수 있다.

$$\sigma = \frac{L}{(R \times W \times T)} \quad (2)$$

여기서 σ 는 수소이온전도도(S/cm), L은 전압과 측정 전극사이의 거리(cm), W는 복합막의 너비(cm), 그리고 T는 복합막의 두께(cm), R은 복합막의 전기적 저항(Ohm)을 나타낸다. 수소 이온전도도는 IEC 결과에서 예측할 수 있듯이 5wt%의 p-SiO₂@SiC 복합막이 우수한 전도성을 가지고 있는 것으로 판단된다. SiO₂로 표면 산화된 SiC 함유 필러가 포함된 복

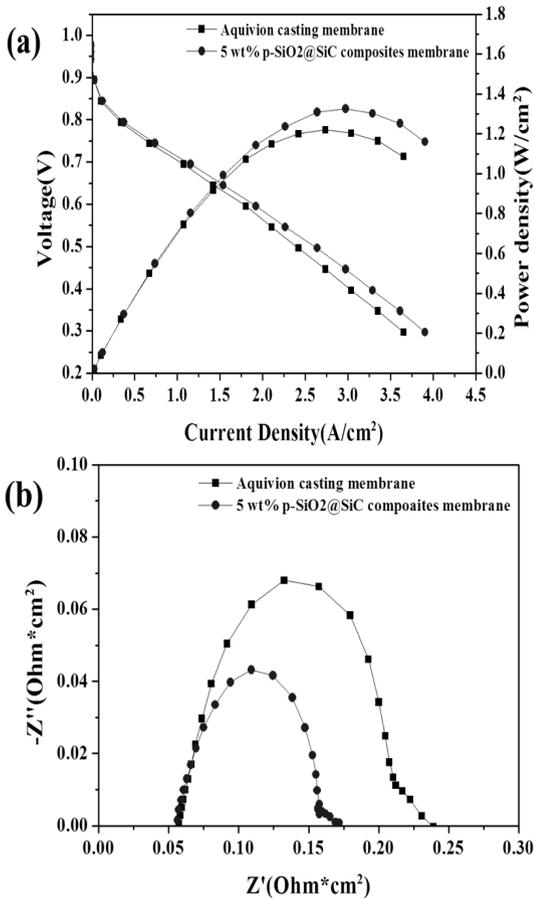


Fig. 7 Single cell performance of (a) polarization curve, and (b) AC impedance curve at 75°C/100% RH

합막의 경우 SiO₂의 함수를 때문에 고온 저기습 조건에서 향상된 전도도를 가질 것으로 예측했으나, 섬유 필러가 ionomer 전해질 막에서 차지하는 공간이 오히려 부정적으로 작용하여 낮은 전도율을 보이는 것으로 판단된다. 하지만 p-SiO₂@SiC_f 복합막은 표면의 phosphonate group으로 긍정적인 영향을 미쳐 전도도가 향상된 영향을 미친 것을 확인 할 수 있다. 특히 5wt%의 p-SiO₂@SiC_f 복합막이 가장 적절하게 캐스팅되어 IEC와 인장강도, 그리고 이온전도도결과에서 향상된 수치와 결과를 나타내는 것으로 판단되었다. 따라서 단위전지의 성능평가는 기준이 되는 Aquivion casting 전해질 막과 5wt%의 p-SiO₂@SiC_f 복합막을

각각 측정하였다.

Fig. 7(a), (b)은 75°C, 상대습도 100%에서 측정한 Aquivion casting 전해질 막과 5wt%의 p-SiO₂@SiC_f 복합막의 분극곡선(polarization curve)과 전기적 임피던스 스펙트럼(electrochemical impedance spectrum)이다. 개로전압(open circuit voltage, OCV)는 두 전해질 막 모두 0.976V를 나타냈으며, 0.6V에서 Aquivion casting 전해질 막은 1.804A/cm²이며 5wt%의 p-SiO₂@SiC_f 복합막은 1.921A/cm²으로 약 0.1A/cm²의 전류밀도의 향상을 볼 수 있었다. 임피던스 측정결과에서 일사분면의 영점에서 x 축 거리가 전해질 막에서의 막 저항(membrane resistance)를 나타낸다. 또한 반원이 그리는 x축 거리는 전해질 막과 촉매층사이의 계면 이중층의 전하 전달 저항(charge transfer resistance)를 나타내며, 촉매층과 전해질 막 사이의 저항에 대한 평가를 할 수 있다²⁰. 따라서 Fig. 7(b)에서 Aquivion casting 전해질 막의 막 저항은 0.058 Ωcm²이며, 5wt%의 p-SiO₂@SiC_f 복합막은 0.055Ωcm²를 나타내 비슷한 저항을 가진 것으로 판단된다. 뿐만 아니라, Aquivion casting 전해질 막의 전하 전달 저항은 0.181Ωcm²이며, 5wt%의 p-SiO₂@SiC_f 복합막은 0.118Ωcm²으로 촉매층과 전해질 막 사이에 계면 저항이 Aquivion casting 전해질 막보다 작은 것으로 확인되었다.

마지막으로 고온 저기습 조건에서의 단위전지 성능을 평가하기 위하여 Fig. 8(a), (b)은 120°C, 상대습도 40%에서 측정한 Aquivion casting 전해질 막과 5wt%의 p-SiO₂@SiC_f 복합막의 분극곡선(polarization curve)과 전기적 임피던스 스펙트럼(electrochemical impedance spectrum)이다. 두 전해질 막의 OCV는 0.96V를 나타냈다. 단위전지의 성능을 파악하기 위하여 0.6V에서의 전류밀도는 Aquivion casting 전해질 막은 0.522A/cm²이며 5wt%의 p-SiO₂@SiC_f 복합막은 0.769A/cm²으로 약 0.2A/cm²이상의 전류밀도가 향상된 것을 볼 수 있다. 이는 고온에서 안정한 phosphonate group이 작용하여 향상된 결과가 나온

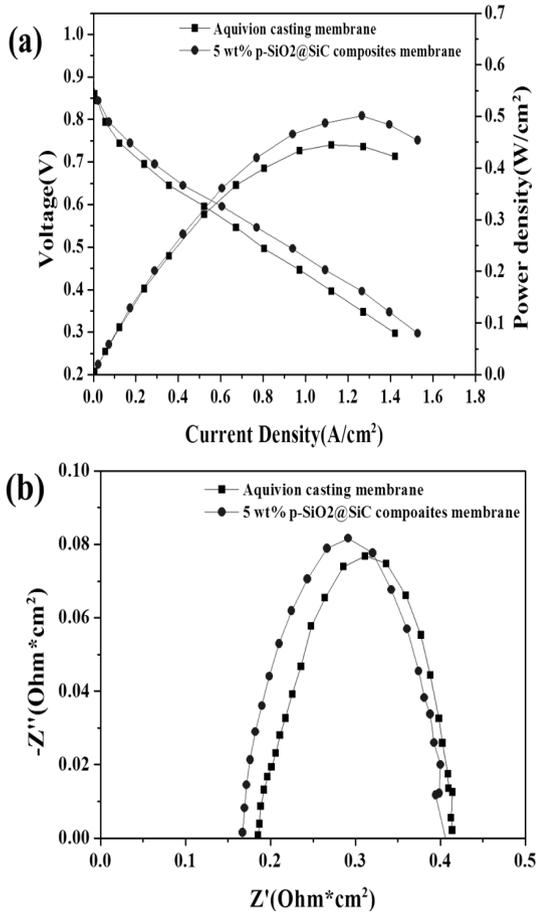


Fig. 8 Single cell performance of (a) polarization curve, and (b) AC impedance curve at 120°C/40% RH.

것으로 판단된다. 또한 Aquivion casting 전해질 막의 막 저항은 $0.186\Omega\text{cm}^2$ 이며, 5wt%의 p-SiO₂@SiC 복합막은 $0.167\Omega\text{cm}^2$ 를 나타냈다. 전하 전달 저항은 Aquivion casting 전해질 막에서 $0.239\Omega\text{cm}^2$ 이며, 5wt%의 p-SiO₂@SiC 복합막은 $0.231\Omega\text{cm}^2$ 으로 확인되었다. 이로서 phosphate group으로 표면처리된 SiO₂@SiC가 복합된 전해질 막에 대한 연구에 대하여 알아보았다. 앞으로는 복합막과 촉매층사이의 관계에 대하여 연구가 필요할 것으로 판단되며, 나아가 장기 성능 평가를 통해 복합막의 성능 평가를 해볼 필요가 있다고 생각된다.

4. 결론

본 연구에서 실리콘 카바이드 섬유(silicon carbide fiber)를 기능화 하여 복합막의 필러로 사용하였다. SiC 섬유 기능화의 확인은 FT-IR과 EDS로 각각 확인하였으며, Aquivion ionomer와 복합하여 전해질 막을 제작하였다. SiO₂@SiC와 p-SiO₂@SiC를 각각 1, 5, 10wt% 첨가하여 제작된 복합막과 Aquivion 캐스팅 전해질 막과 인장강도, IEC, 수소이온전도도를 측정하였다. 우수한 5wt% p-SiO₂@SiC 복합막과 캐스팅 전해질 막을 각각 단위전지를 제작하고 복합막의 특성 및 성능 평가와 전기화학적 저항을 분석하였으며, 결과를 아래에 정리하였다.

- 1) SiC 섬유 표면이 산화되어 SiO₂로 균일하게 섬유를 둘러싼 것을 확인하고 XRD로 SiO₂ 피크를 확인하였다. 이후 인산으로 phosphonate group을 기능화 하여 FT-IR 및 EDS로 SiC 섬유 표면을 확인하였고, 고온 저가습 조건에서 뿐만 아니라 전해질 막의 물성 향상을 기대할 수 있는 필러를 제작하였다.
- 2) SiO₂@SiC와 p-SiO₂@SiC를 각각 1, 5, 10wt% 첨가한 복합막의 인장강도 및 IEC, 수소 이온전도도를 측정된 결과 같은 함량이 들어간 복합막의 인장강도는 서로 비슷한 경향을 가지는 것으로 확인되며, IEC와 수소 이온전도도 결과는 SiO₂@SiC의 필러가 많이 포함된 복합막일수록 낮아지고, p-SiO₂@SiC의 필러가 많이 포함된 복합막일수록 높아지는 경향을 보이거나 10wt%의 경우 필러와 ionomer간의 계면에서 빈 공간(void space)이 생기는 등의 이유로 인하여 수소이온 전달에 영향을 받는 것으로 판단된다.
- 3) 따라서 가장 우수하게 측정된 5wt% p-SiO₂@SiC의 복합막과 Aquivion 캐스팅 전해질 막의 75°C, 상대습도 100%와 고온 저가습 조건인 120°C, 상

대습도 40%의 단위전지 성능 평가결과에 75°C, 상대습도 100%에서 5wt% p-SiO₂@SiC_f 복합막이 Aquivion 캐스팅 전해질 막보다 약 0.1A/cm² 향상된 성능과 낮은 막 저항과 계면 저항이 측정되었다. 또한 고온 저가습조건인 120°C, 상대습도 40%에서 5wt% p-SiO₂@SiC_f 복합막이 Aquivion 캐스팅 전해질 막보다 약 0.2A/cm² 상승한 성능과 임피던스 분석에서 막 저항과 계면 저항이 낮게 측정되어 Aquivion 캐스팅 전해질 막보다 기계적, 전도도적인 면에서 우수한 복합막으로 확인되었다. 앞으로 복합막의 장기성능과 촉매가 전해질 막에 미치는 영향 등이 연구되어야 할 것이다.

후 기

The authors are appreciated for the financial supports from Korean Ministry of Knowledge and Economy, under the program of Industrial Convergence Resources Research Program and “Ceramic fiber commercial center” and the Fundamental R&D Program for Core Technology of Materials. This work was supported by the National Research Foundation of Korea Grant funded by the Korean Government (MEST) (NRF-2009-C1AAA001-2009-0092926).

References

1. A. Bauen, and D. Hart, “Assessment of the environmental benefits of transport and stationary fuel cells”, *J. Power. Sources.*, Vol. 86, 2000, pp. 482-494.
2. B. C. H. Steele, and A. Heinzl, “Materials for fuel cell technologies”, *Nature*, Vol. 414, 2001, pp. 345-352.
3. M. L. Perry, and T. F. Fuller, “A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 419, No. 7, 2002, pp. S59-S67.
4. S. J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, “Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 35, 2010, pp. 9349-9384.
5. A. Stassi, I. Gatto, E. Passalacqua, V. Antonucci, A. S. Arico, L. Merlo, C. Oldani, and E. Pagano, “Performance comparison of long and short-side chain perfluorosulfonic membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell operation”, *J. Power. Sources.*, Vol. 196, 2011, pp. 8925-8930.
6. M. Rikukawa, and K. Sanui, “Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers”, *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 25, 2000, pp. 1463-1502.
7. Y. T. Kim, K. H. Kim, M. K. Song, and H. W. Rhee, “Nafion/ZrSPP composite membrane for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells”, *Curr. Appl. Phys.*, Vol. 6, 2006, pp. 614-615.
8. R. Hammami, Z. Ahanmed, K. Charradi, Z. Beji, I. B. Assaker, J. B. Naceur, B. Auvity, G. Squadrito, and R. Chtourou, “Elaboration and characterization of hybrid polymer electrolytes Nafion-TiO₂ for PEMFCs”, *Int. J. Hydrogen. Energy.*, Vol. 38, 2013, pp. 11583-11590.
9. N. H. Jalani, K. Dunn, and R. Datta, “Synthesis and characterization of Nafion[®]-MO₂(M=Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells”, *Electrochim. Acta.*, Vol. 51, 2005, pp. 553-560.
10. Y. S. Ye, C. Y. Tseng, W. C. Shen, J. S. Wang, K. J. Chen, M. Y. Cheng, J. Rick, Y. J. Huang, F. C. Chang, and B. J. Hwang, “A new graphene-modified protic ionic liquid-based composite membrane for solid polymer electrolytes”, *J. Mater. Chem.*, Vol. 21, 2011, pp. 10448-10453.
11. R. Kannan, B. A. Kakade, and V. K. Pillai,

- “Polymer electrolyte fuel cells using Nafion-based composite membranes with functionalized carbon nanotubes”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 47, 2008, pp. 2653-2656.
12. S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura, and T. Matsuzawa, “Development of high tensile strength silicon carbide fiber using an organosilicon polymer precursor”, *Nature*, Vol. 273, 1978, pp. 525-527.
 13. N. Agmon, “The Grotthuss mechanism”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 244, 1995, 456-462.
 14. H. A. Liu, and K. J. Balkus Jr., “Electrospinning of beta silicon carbide nanofibers”, *Mater. Lett.*, Vol. 63, 2009, 2361-2364.
 15. A. R. Bunsell, and A. Piant, “A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres”, *J. Mater. Sci.*, Vol. 41, 2006, pp. 823-839.
 16. Y. Hasegawa, “Synthesis of continuous silicon carbide fibre-Part 6: Pyrolysis process of cured polycarbosilane fibre and structure of SiC fibre”, *J. Mater. Sci.*, Vol. 24, 1989, pp. 1177-1190.
 17. H. Q. Ly, R. J. Day, F. Heatly, “Conversion of Polycarbosilane(PCS) to SiC-Based Ceramic part 1. Characterization of PCS and Curing Products”, *J. Mater. Sci.*, Vol. 36, 2001, pp. 4037-4043.
 18. J. J. Sha, J. S. Park, T. Hinoki, A. Kohyama, “Heat treatment effects on creep behavior of polycrystalline SiC fibers”, *Materials Characterization*, Vol. 57, 2006, pp. 6-11.
 19. M. Kamal, I. K. Battisha, M. A. Salem, “Structural and thermal properties of monolithic silica-phosphate($\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$) gel glasses prepared by sol-gel technique”, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, Vol. 58, 2011, pp. 507-517.
 20. T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson, and S. Gottesfeld, “Characterization of polymer electrolyte fuel cell using AC impedance spectroscopy”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, 1996, pp. 587-599.