

전기방사를 이용한 SiO₂/nano ionomer 복합 막의 제조 및 고온 PEMFC에의 응용

나희수^{*,**}, 황형권^{*}, 이찬민^{**}, 실용건^{*,**†}

*연세대학교 화공생명공학과, **연세대학교 신에너지전지융합기술협동과정

Development of the SiO₂/Nano Ionomer Composite Membrane for the Application of High Temperature PEMFC

HEESOO NA^{*,**}, HYUNGKWON HWANG^{*}, CHANMIN LEE^{**}, YONGGUN SHUL^{*,**†}

**Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea*

***The Graduate Program in New Energy and Battery Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea*

ABSTRACT

The SiO₂ membranes for polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) are prepared by electrospinning method. It leads to high porosity and surface area of membrane to accommodate the proton conducting materials. The composite membrane was prepared by impregnating of Nafion ionomer into the pores of electrospun SiO₂ membranes. The SiO₂:heteropolyacid (HPA) nano-particles as a inorganic proton conductor were prepared by microemulsion process and the particles are added to the Nafion ionomer. The characterization of the membranes was confirmed by field emission scanning electron microscope (FE-SEM), thermogravimetry analysis (TGA), and single cell performance test for PEMFC. The Nafion impregnated electrospun SiO₂ membrane showed good thermal stability, satisfactory mechanical properties and high proton conductivity. The addition of the SiO₂:HPA nano-particle improved proton conductivity of the composite membrane, which allow further extension for operation temperature in low humidity environments. The composite membrane exhibited a promising properties for the application in high temperature PEMFC.

KEY WORDS : PEMFC(고분자 전해질 막 연료전지), Electrospinning(전기방사), SiO₂(실리카), Heteropolyacid(헤테로폴리산), Composite membrane(복합막), Nano ionomer(나노 이오노머)

1. 서 론

연료전지(fuel cell)는 기존의 에너지 변환 방식과

는 달리 화학 에너지를 전기 에너지로 직접 변환함으로써 높은 효율을 가지며, 이산화탄소의 배출을 줄일 수 있는 친환경적인 시스템으로 각광받고 있다¹⁾. 고분자 전해질 막 연료전지(PEMFC, polymer electrolyte membrane fuel cell)는 수소와 공기 중

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

[접수일 : 2011.7.31 수정일 : 2011.8.20 게재확정일 : 2011.10.21]

의 산소를 이용하여 물과 열을 발생시키며, 약 60~100°C의 온도에서 작동된다. 그 중 고분자 전해질 막은 연료전지의 상용화에 직접적인 영향을 미치는 중요한 소재로서 음극에서 생성되는 수소 이온을 양극으로 수송할 뿐 아니라, 음극과 양극을 분리시키는 격리판 역할을 한다. 따라서 고분자 전해질 막은 수소 이온 전도도가 높은 반면 전자 전도성은 낮아야 하고, 기계적 강도 및 화학적 안정성을 유지할 수 있어야 한다. 현재 DuPont 사의 Nafion 막이 가장 널리 이용되고 있으나, 이러한 perfluorosulfuric acid 계통의 막은 수화되어 있어야만 수소 이온 전도성을 유지하므로 100°C 이상의 고온에서는 전도도가 저하되고 연료 가스의 투과가 증가하는 점이 문제점으로 남아있는 실정이다.

고분자 전해질 막 연료전지를 100°C 이상의 고온에서 운전할 경우 양극의 반응속도가 향상되고 일산화탄소에 의한 전극의 피독 현상을 줄일 수 있다. 또한 양극에서의 flooding으로 인한 수막현상을 저감할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 이유로 고온, 저가습 조건에서 높은 수소 이온 전도도를 유지하면서 치수안정성을 가지는 전해질 막에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.²⁾

그 중에서도 유기물질인 고분자에 무기물을 첨가하여 고온에서 열적 안정성 및 치수 안정성을 가질 뿐만 아니라 수소 이온 전도도를 유지하는 유-무기 복합막의 개발이 최근 각광받고 있다.^{3,4)} 특히 SiO₂, TiO₂, ZrO₂와 같은 무기산화물은 표면에 있는 산소에 물이 흡착되어 막의 함수율을 높일 수 있다.^{5,6)} 또 다른 예로는 이온전도성을 가지는 고체산 촉매에 대한 응용을 들 수 있다. 대표적인 고체산 촉매인 heteropoly acid(HPA)는 산성이 강하며, 중심 원소인 금속이온을 바꾸어 산성도를 조절할 수 있다는 장점이 있어 산 촉매로 많은 연구가 진행되어왔다. 그 중에서도 12-tungsto(VI) phosphoric acid는 Keggin 구조라 불리는 독특한 결정 구조를 가지고 있는데, 이는 기본 단위 사이의 틈에 물과 같은 극성물질을 채워 형태가 변형되며 이러한 기본단위의 충전방법은 양이온이나 결정수에 따라 달라진다. 또한 HPA에 수착되는 극성물질은 표면에만 흡착되지 않고

내부까지 들어가 액체와 비슷한 형태, 즉 의액상을 이루는 것으로 알려져 있다.^{7,8)} 이를 통하여 표면뿐 아니라 내부 활성점도 촉매반응에 참여할 수 있으나 이러한 극성물질과의 친화성 때문에 HPA가 완전히 용해되어 버리므로 수화상태의 연료전지 운전 조건에서는 적합하지 않다. 따라서 HPA의 침출을 방지하기 위해 실리카에 HPA를 고정하는 연구가 많이 진행되어 왔다.⁹⁻¹¹⁾

이 같은 무기 나노입자가 첨가된 복합막의 경우엔 기계적 물성이 고분자에 비해 우수하지 않아 연료전지 전해질 막에 응용하는데 한계를 가지고 있다. 이를 극복하기 위한 대표적 방안으로 전기방사(electrospinning) 방법이 있다. 전기방사는 수십 또는 수 나노미터 직경의 연속 섬유를 쉽게 제조할 수 있는 방법으로서, 용액의 조성 및 방사 조건에 따라 넓은 표면적과 복잡한 기공구조를 가지므로 넓은 비표면적을 얻을 수 있다. 또한 분자수준의 조절이 가능하여 상전이나 캐스팅과 같은 다른 막 제조 방법에 비해 독특한 분자사슬형태와 결정화도를 얻을 수 있어 새로운 기계적 구성을 확립할 수 있다. 이를 응용하여 다양한 특성의 막을 제조할 수 있기 때문에 다공성 지지체를 이용한 복합막이 상업화에 가장 근접한 기술로 현재 활발한 연구가 진행되고 있다.^{12,13)} 섬유형태의 다공성 고분자에 전해질을 함침하는 연구¹⁴⁾나 또는 무기물질을 전기방사한 섬유형태의 막에 전해질을 함침하는 연구들이 발표된 바 있다.^{15,16)} 앞서 언급했듯이 무기물질의 경우, 열적 안정성이 높음에도 부러지기 쉬운 성질로 인해 막 제조가 어려워 연구가 제한적으로 진행되어 왔으나 최근 전기방사를 통해 이러한 기계적 물성을 개선할 수 있음이 확인되었다.^{15,16)}

본 연구에서는 전기방사의 방법을 이용하여 열적 안정성과 기계적 강도가 좋은 다공성의 SiO₂막을 제조하였으며, 이 막에 nano ionomer를 함침하여 적합한 수소 이온 전도도를 가진 복합막을 제조하였다. Nano ionomer에는 Nafion ionomer와 microemulsion 방법으로 합성한 SiO₂:HPA 나노입자를 사용하여 이에 따른 막의 물성 비교를 진행하였다. 또한 고온, 저가습 조건에서 운전하는 PEMFC에 적용하기 위

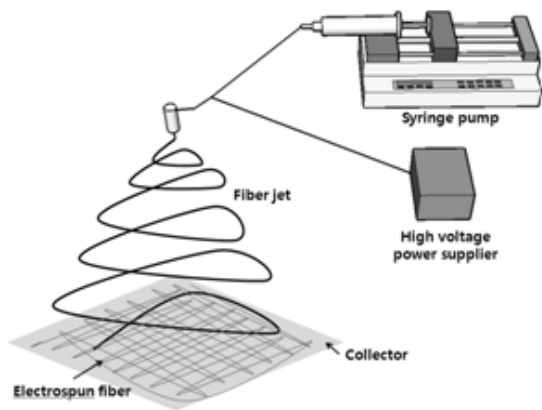


Fig. 1 The schematic diagram of electrospinning setup¹⁶⁾

하여, 막-전극 접합체(MEA, membrane electrode assembly)를 구성하였으며 전기화학적 특성 및 단위 전지 성능평가를 진행하였다.

2. 실험방법

2.1 복합 전해질 막의 제조

2.1.1 다공성 무기 막의 제조

전기방사를 위한 실리카 용액은 졸-겔(sol-gel) 반응을 이용하여 제조하였다. Tetraethyl orthosilicate (TEOS, sigma aldrich), 에탄올, 증류수, 염산을 1 : 2 : 2 : 0.01의 몰 비율로 각각 혼합하여 75°C에서 3시간 동안 반응을 진행하였다. 이 용액에 dimethylformamide (DMF, sigma aldrich)를 첨가해 희석하여 방사용액을 제조하였다. 전기방사 시스템은 Fig. 1과 같이 high voltage power supply(Model 230-30R, Bertan), desktop robot(DTR2-33-10T-EX, DASAROBOT), 그리고 실린지 펌프로 구성하였다. 다공성의 SiO₂ 막을 제조하기 위해 챔버 안의 온도와 습도는 각각 25~30°C, 20~40%로 유지하였으며, 분사노즐과 기판 사이의 거리는 10cm로 조절하였다. 약 19~20kV의 전압에서 25μL/min의 속도로 용액을 분사하여 40~45μm 두께의 다공성 SiO₂막을 제조하였다. 이 막을 200°C에서 12시간 동안 진공 건조하였다.

2.1.2 SiO₂:HPA 나노입자의 합성

SiO₂:HPA 나노입자는 microemulsion 방법으로 합성하였다. Sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT, sigma aldrich)를 계면활성제로 사용하였으며, 이는 AOT/oil 상의 형성으로 cosurfactant의 첨가 없이도 많은 양의 물을 용해시킬 수 있다. AOT를 oil 상인 cyclohexane에 용해시켜 0.2 M의 용액을 제조하였다. 여기에 HPA 일종인 12-tungsto(VI) phosphoric acid(H₃(PW₁₂O₄₀)·nH₂O, Kanto Chemical Co., INC)을 녹인 물을 첨가하여 microemulsion상을 얻었다. 1시간 이상 교반시킨 후, 실리카 전구체인 TEOS를 혼합용액에 적하시키고 다시 24시간 동안 교반하였다. SiO₂:HPA 나노입자가 용액 안에 형성되는 것이 보이면, 15000rpm에서 2시간 동안 원심분리 하여 나노입자를 분리한다. 상등액은 버리고 아세톤과 증류수로 반복 세척한 후 상온에서 12시간 이상 건조시킨다⁹⁾.

2.1.3 유-무기 복합막의 제조

5wt% SiO₂:HPA 나노입자를 Nafion 용액 (Nafion 5wt% soln. of lower aliphatic alcohols/H₂O mix, EW1100, sigma aldrich)에 첨가하여 장시간 교반과 초음파 세척을 진행하였다. 잘 분산된 용액을 단위 면적 당 0.2g이 함침 되도록 고정된 다공성의 SiO₂ 막에 부은 뒤, 60°C 에서 12시간 건조하고 80°C 다시 12시간 동안 진공 건조한다. 건조 후 막의 두께는 80~100μm 이다.

SiO₂:HPA 나노입자의 첨가로 인한 막의 특성을 비교하기 위해 Nafion 용액만이 첨가된 SiO₂막을 같은 방법으로 제조하였으며 막의 두께는 30~50μm 이다. 또한 연료전지 성능 비교를 위해 상용 막인 Nafion 212(50μm thickness, DuPont)를 사용하였다.

2.2 막-전극 접합체의 제조

전극 제조를 위한 촉매 슬러리는 40wt% Pt/C (HISPEC 4000, A Johnson Matthey company)와 5wt% Nafion 용액을 사용하여 제조하였다. 백금과 증류수, Nafion 용액, isopropyl alcohol(IPA, Daejung)

을 1 : 4 : 0.4 : 12의 질량 비율로 혼합하였으며, 막의 양 면에 백금이 0.4mg/cm²가 도포되도록 spray하여 막-전극 접합체를 제조하였다.

2.3 막의 특성 분석

다공성의 SiO₂막의 형태학적 특성은 주사전자현미경(FE-SEM, field emission scanning electron microscope, JSM-6701F, JEOL)을 이용하여 확인하였다. 또한 막의 공극률은 물질의 이론적인 질량 계산을 통한 apparent porosity (1)와 부탄올 분위기 내의 습윤 상태 막과 건조 막의 무게를 통한 buthanol porosity (2)를 통해 확인하였으며 계산식은 다음과 같다.

$$\text{Apparent porosity} = \left(1 - \frac{M_m}{M_a}\right) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Buthanol porosity} = \left(\frac{M_{BuOH}/\rho_{BuOH}}{M_{BuOH}/\rho_{BuOH} + M_m/\rho_m}\right) \quad (2)$$

위의 식에서 M_m 은 건조된 상태에서의 막의 실제 질량(g)이며, M_a 은 막의 공극률이 0이라고 가정할 때의 막의 질량(g)이다. M_{BuOH} 은 부탄올을 흡수한 막의 질량(g)이며, ρ_{BuOH} 와 ρ_m 은 각각 부탄올의 밀도(g/cm³)와 실리카 막의 밀도(g/cm³)이다.

SiO₂:HPA 나노입자의 합성은 적외선 분광 분석기(FT-IR, fourier transform infrared, spectrum 100 FTIR spectrometer, perkin elmer)을 통해 확인하였으며, X선 회절 분석기(XRD, X-Ray diffraction, Miniflex, Rigaku)를 이용하여 회절각을 0에서 80° 사이에서 변화시키면서 구조변화를 관찰하였다. 복합막의 형태학적 특성은 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였고, 막의 열정 안정성을 확인하기 위하여 열중량 분석기(TGA, thermo gravimetric analyzer, TGA/DSC 1, mettlertoledo)를 이용해 질소분위기에서 50에서 800°C 까지 10°C/min의 속도로 가열하면서 무게변화를 측정하였다.

2.4 연료전지의 단위전지 성능평가

제조된 막-전극 접합체는 고분자 전해질 막 연료전

지에 적용되어 단위전지를 구성하고 전압과 전류를 측정하였으며, 전기화학적 분석 및 막의 저항과 이온 전도도를 확인하기 위해 AC impedance(PGSTAT-30, Autolab) 측정기를 이용하였다. 수소 이온 전도도 값을 계산할 때 사용된 식은 다음과 같다.

$$\sigma = \frac{L}{(R \times A)} \quad (3)$$

(3)의 식에서, σ 는 수소 이온 전도도(S/cm), L 은 막의 두께(cm), 그리고 A 는 막의 접촉면적(cm²)을 나타내며, R 은 막의 bulk 저항(Ohm)을 나타내고 있다.

연료전지 운전 시 반응기체의 유량은 막-전극 접합체의 활성 표면적 1cm²기준에서 음극과 양극에 수소와 산소 기체를 각각 100ml/min와 150ml/min이 흐르도록 고정하였으며 외부 압력은 상압을 유지하였다. 또한 고온에서 셀의 성능 평가를 위해 운전온도를 달리하여 110, 130, 150°C(각각 상대습도 50, 30, 15%)에서의 성능을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 막의 특성

전기방사의 경우, 섬유의 형성은 물질의 분자량, 용해도와 같은 고유 특성 및 방사용액의 점도, 농도, 표면장력 등에 따라 큰 영향을 받는다. 뿐만 아니라 용매의 증발과 주변의 상대습도, 용액의 공급속도, 자기장 강도 등도 중요한 인자로 작용하여 섬유의 형성 및 형태 특성에 큰 영향을 미친다. 따라서, 실험적인 경험을 통해 전기방사에 적합한 방사용액 조건 및 주변 환경 조성 등 전기방사에 영향을 미치는 복합적인 인자를 확인하였다. 전기방사를 위한 실리카 용액은 DMF를 첨가하여 희석한 후 150~170cp의 점도를 가지는 것이 적합하였다. 또한, 이렇게 전기방사된 다공성 실리카 막을 200°C에서 소결하면 유기물질 및 불순물이 제거되어 결정화도가 높은 막을 얻을 수 있다. Fig. 2는 전기방사한 실리카 막의 SEM image이다. 실리카가 원형단면을 갖는 매끄러운 섬유 형태로 분사되어 적층되어 있는

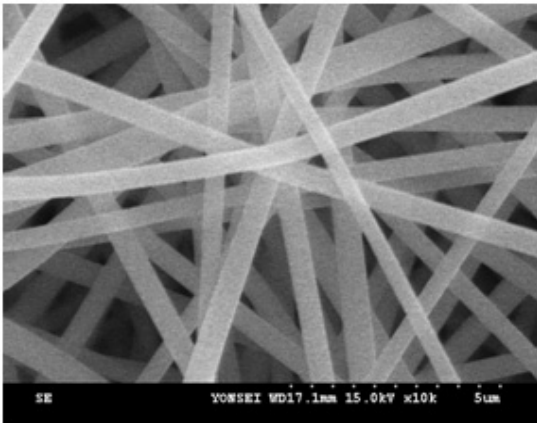


Fig. 2 SEM images of the electrospun SiO₂ membrane

것을 확인할 수 있으며, 섬유 두께는 약 0.5~1.0 μm로 적층된 섬유 사이로 많은 기공이 형성되어 있다. 전기방사한 실리카 막의 공극률을 확인해 보면 apparent porosity는 92%, buthanol porosity는 96%로, SiO₂막의 많은 기공으로 인해 유-무기 복합막 제조 시 무기 나노입자가 첨가된 이오노머가 충분히 함침된 막을 얻을 수 있었다.

Fig. 3은 microemulsion 방법으로 합성된 SiO₂:HPA 나노입자의 SEM image이며, Fig. 4는 HPA과 SiO₂:HPA 나노입자의 적외선 분광 분석기를 통한 흡수 스펙트럼을 나타내었다. 합성에 사용한 Keggin 구조를

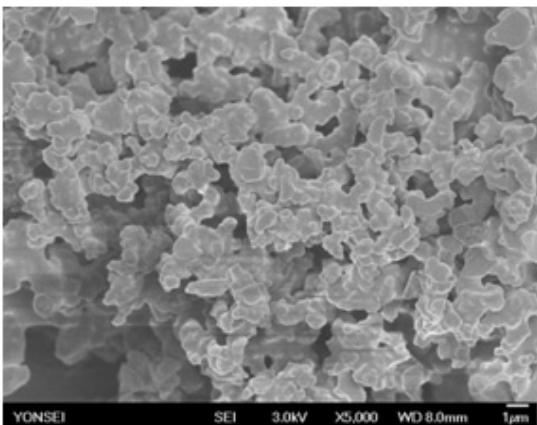


Fig. 3 SEM images of SiO₂:HPA nano-particles

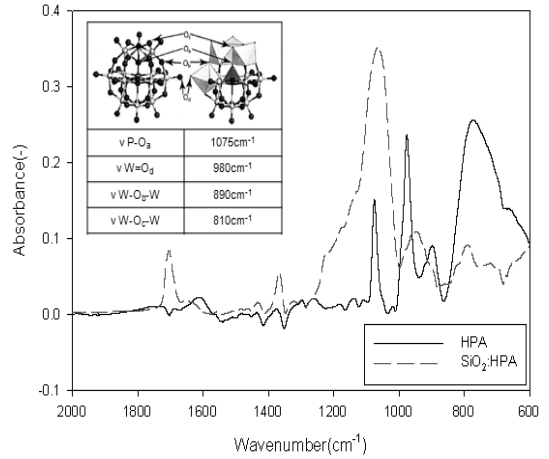


Fig. 4 FT-IR spectrum of HPA and SiO₂:HPA nano-particles (and the Keggin structure of PW₁₂O₄₀³⁻, identifying the four type of oxygen in the structure)

가지는 HPA의 흡수 스펙트럼은 $\nu P-O_a$ 는 1075 cm^{-1} , $\nu W=O_d$ 는 980 cm^{-1} , $\nu W-O_b-W$ 는 890 cm^{-1} , 그리고 $\nu W-O_c-W$ 는 810 cm^{-1} 에서 나타난다. SiO₂:HPA 나노입자의 흡수 스펙트럼에서는 $\nu P-O_a$ 의 비대칭 신축진동이 1064 cm^{-1} 에서, $\nu W=O_d$ 의 비대칭 신축진동이 950 cm^{-1} 에서 나타난다. 또한 $\nu W-O_b-W$ 은 898 cm^{-1} 에서 매우 약하게 나타나며, $\nu W-O_c-W$ 은 792 cm^{-1} 에서 신축진동이 나타남을 확인하였다.

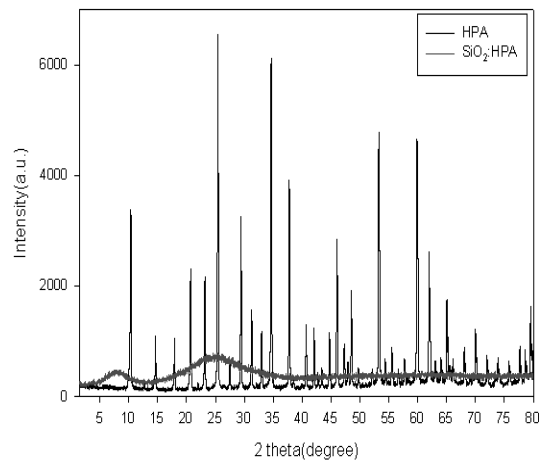


Fig. 5 XRD data of HPA and SiO₂:HPA nano-particles

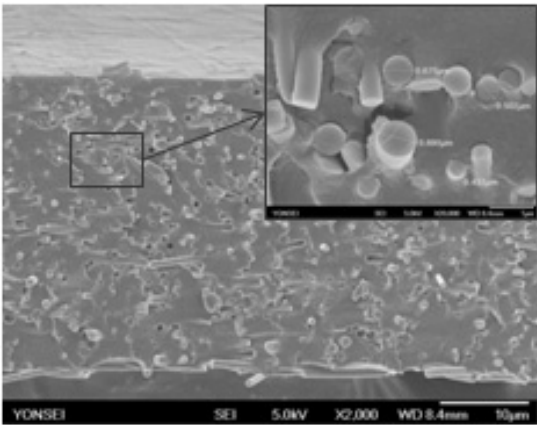


Fig. 6 SEM images of the SiO₂/Nafion-SiO₂/HPA ionomer composite membrane

이러한 스펙트럼의 변화는 합성과정 중 TEOS의 가수분해반응 동안 Keggin anion이 SiO₂ matrix에 매여서 고정되므로 이 안에서의 Keggin구조가 관찰되기 때문이다⁹⁾. 또한 SiO₂/HPA 나노입자의 흡수 스펙트럼에서 H₃O⁺이온이 1705cm⁻¹에서 확연하게 나타나는데, 이는 polyanion 안에서 acidic proton의 이동이 H₃O⁺ 또는 H₅O₂⁺에 의해 나타나기 때문에 매우 중요한 요소 중 하나이다. Fig. 5는 HPA과 SiO₂/HPA 나노입자의 X선 회절 분석의 결과를 보

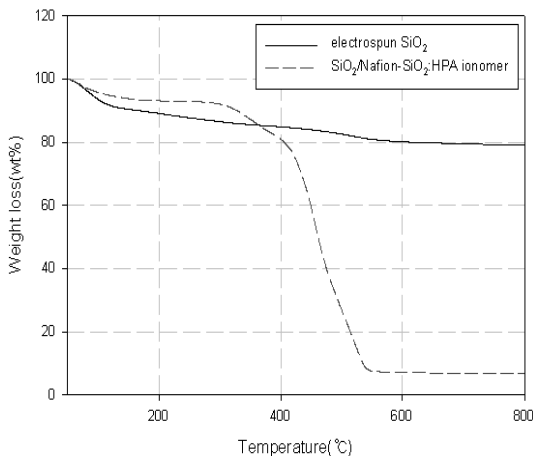


Fig. 7 TGA data of the SiO₂/Nafion-SiO₂/HPA ionomer composite membrane

여준다. HPA는 0에서 80°의 회절각에서 피크가 나타나는데, SiO₂/HPA 나노입자에서는 이 피크들이 사라지면서 완만한 곡선의 형태를 보이는 것을 알 수 있다. 이는 HPA이 SiO₂ matrix안에서 균일하게 분산되어 고정되어 있기 때문이다.

SiO₂/nano ionomer 복합막의 단면은 Fig. 6에서 확인할 수 있다. 단면을 보면 섬유상의 SiO₂막 사이로 nano ionomer가 함침되어 있는 것을 확인할 수 있다. Fig. 7은 열중량 분석 결과로, 전기방사한 SiO₂막과 SiO₂/nano ionomer 복합막의 온도에 따른 질량 변화를 나타낸다. 전기방사한 SiO₂막의 경우 800°C의 온도까지 약 20%의 질량감소를 보여 열적인 안정성이 확보됨을 확인하였다. SiO₂/nano ionomer 복합막의 경우, 막의 수화로 인한 질량감소가 나타나는 영역인 50~200°C에서는 약 7%의 질량감소를 보였으며, 이후 320°C부터는 유기물질인 Nafion ionomer의 구조 붕괴에 의해 급격한 감소를 보였다.

3.1 막의 전기화학적 특성 및 단위전지 성능평가

Nano ionomer 종류에 따른 막의 특성을 분석하기 앞서, 전기방사한 SiO₂막과 상용막인 Nafion 212 막의 연료전지 성능을 비교하였다. 상용막이 가장 최적화된 성능을 보이는 조건인 75°C와, 이에 비해 고온 저가습 조건인 110°C에서 연료전지를 운전하였으며 성능곡선을 비교하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8의 (a)는 75°C의 온도에서, (b)는 110°C의 온도에서 연료전지 운전 시 상용 막과 전기방사를 이용한 복합 막의 성능 곡선이다. 75°C에서는 상용막인 Nafion 212 막이 더 우수한 성능을 보이지만 110°C에서는 전기방사한 실리카 막의 matrix에 Nafion 용액을 함침하여 만든 막이 더 좋은 성능을 보인다. Nafion 막은 충분히 수화된 환경에서만 수소 이온 전도도를 유지할 수 있으므로, 100°C이상의 고온에서는 상대습도가 낮아져 급격한 수소 이온 전도도의 감소로 성능이 줄어든다고 알려져 있다. 그러나 전기방사를 통해 제조된 막은 나노 섬유 3차원으로 연결된 기공구조와 높은 기공도가 이온이 막을

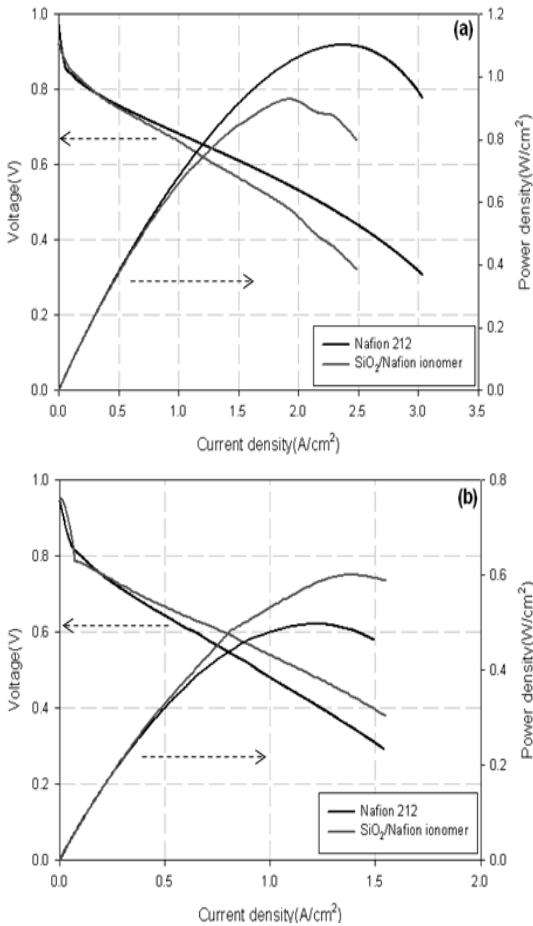


Fig. 8 Polarization curve of the commercial Nafion 212 membrane and the SiO₂/Nafion ionomer composite membrane (a) 75°C (b) 110°C

통과하는 것을 쉽게 하고, 넓은 표면적은 두 성분 사이의 친화성과 더불어 전해질에 의한 삼투의 수화를 개량할 수 있게 한다. SiO₂ matrix는 TEOS의 축합 반응을 통해 Si-O-Si 형태로 연결되며, hydrolysis 반응에 의해 얻어진 nano silica 입자 형태로 이뤄져 있다. 따라서 SiO₂/nano ionomer 복합막이 고온에서도 구조적으로 안정된 지지체 역할을 한다. 또한 실리카의 -OH 기가 수분을 머금고 있기 때문에 단일막에 비해 hydrophillic한 부분이 증가하는데, 이러한 함수율의 증가는 주로 bound water molecule 함량의 증가에 의한 것으로, 이로 인해 가습조건이

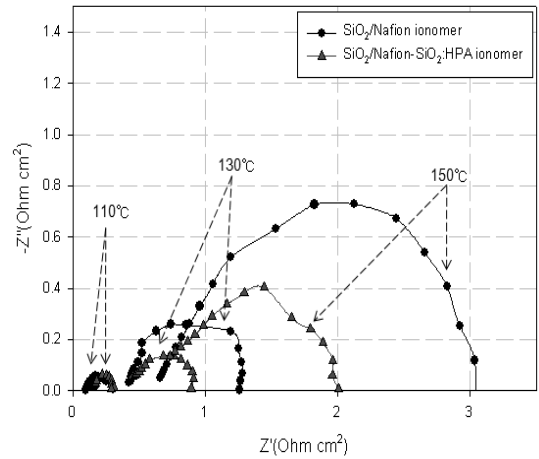


Fig. 9 AC impedance data of the SiO₂/Nafion ionomer composite membrane and the SiO₂/Nafion-SiO₂:HPA ionomer composite membrane at 110, 130, 150°C

낮아지는 100°C 이상의 운전환경에서도 연료전지 성능을 유지할 수 있는 것으로 보인다.

전기방사한 SiO₂막에서 nano ionomer의 영향에 따른 전기화학적 특성은 Fig. 9의 AC Impedance 측정결과로 설명할 수 있다. 일반적인 전해질 막의 Impedance 결과는 Fig. 9와 같은 Nyquist plot으로 나타나는데, 원점에서부터 plot이 시작되는 점까지의 x축 저항 값이 막에 의한 bulk 저항 값이며, 반원형의 plot에서 반원의 지름에 해당하는 x축 저항 값이 계면이중층에서의 charge transfer 저항이다¹⁷⁾. 온도가 높아질수록 반응 활성도가 낮아지므로 charge transfer 저항이 확연히 증가하는 것을 볼 수 있다. SiO₂:HPA 나노입자를 첨가한 막이 그렇지 않은 막보다 더 작은 charge transfer 저항을 나타냈으며, 특히 100°C 이상에서 두 저항 값 사이에 더욱 큰 차이가 보였다. 이는 SiO₂:HPA 나노입자의 첨가로 인해 막-전극 접합체 내에서 열적 안정성 및 수분함량이 좋아져 수소 이온의 이동이 더욱 원활해졌음을 예상할 수 있다. Fig. 10에서는 다양한 온도에서 AC Impedance 측정으로 얻은 막저항 값을 막의 단위 두께 μm 당 저항값으로 도식화하여 나타내었다. 막저항은 100°C 이상의 온도에서 상대습도가 줄어들어서 막의 수화도가 떨어져 그 값이 크게 증

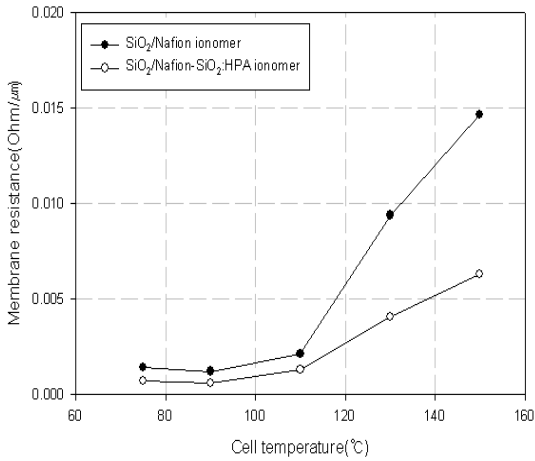


Fig. 10 Membrane resistance data of the SiO₂/Nafion ionomer composite membrane and the SiO₂/Nafion-SiO₂:HPA ionomer composite membrane

가하게 되는데, SiO₂:HPA 나노입자를 첨가한 막이 그렇지 않은 막보다 확연히 더 작은 저항 값 및 증가율을 보였다. 이로 인해 Fig. 11과 같은 막의 수소 이온 전도도 결과를 얻을 수 있다. 수소 이온 전도도 결과를 보면, 두 가지 막 모두 90°C에서 가장 좋은 전도도를 나타냈으며, SiO₂:HPA 나노입자를 첨가하였을 경우 수소이온전도도가 $1.62 \times 10^{-1} \text{S/cm}$ 로 첨가

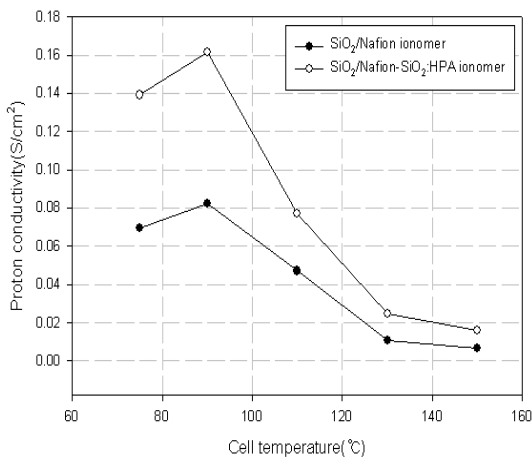


Fig. 11 Proton conductivity of the SiO₂/Nafion ionomer composite membrane and the SiO₂/Nafion-SiO₂:HPA ionomer composite membrane

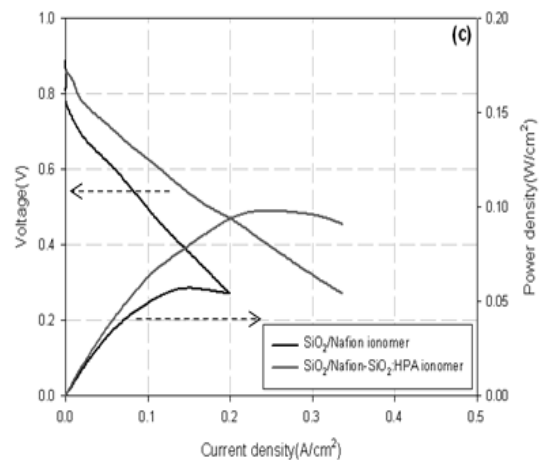
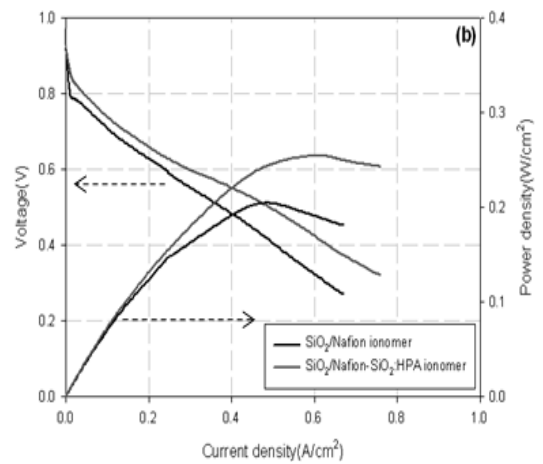
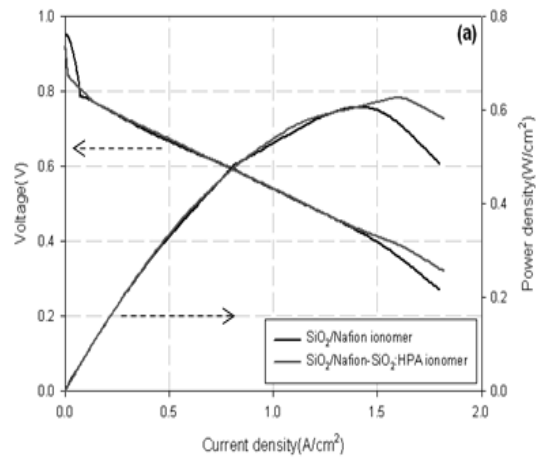


Fig. 12 Polarization curve of the SiO₂/Nafion ionomer composite membrane and the SiO₂/Nafion-SiO₂:HPA ionomer composite membrane (a) 110 °C (b) 130 °C (c) 150 °C

하지 않은 막에 비해 2배 가량 더 크게 나타났다. 100°C 이상의 온도 범위에서는 수소이온 전도도가 감소하였지만 SiO₂:HPA 나노입자를 첨가한 막이 일정하게 더 높은 수소 이온 전도도를 유지함을 확인하였다. 일반적으로 Nafion 상용 막이 75°C 부근에서 최대 성능을 갖는다는 사실을 고려하였을 때, 전기방사한 SiO₂ matrix가 막 내부의 함수율을 향상시킴으로써 고온에서 Nafion의 수소 이온 전도도를 유지하는데 긍정적인 영향을 미치는 것으로 사료된다. 또한 SiO₂:HPA 나노입자는 100°C 이상의 고온, 저가습 조건에서도 함수율을 유지하도록 하고, HPA의 이온 전도성으로 인해 수소이온전도도가 크게 향상되었다.

100°C 이상 고온에서의 단위전지 성능 평가 곡선은 Fig. 12에 나타내었다. 110°C에서는 SiO₂:HPA 나노입자의 첨가에 따라 성능에 큰 차이가 나타나지 않았으나, 온도가 130, 150°C로 증가하면서 성능 차이가 커지는 것을 확인하였고, SiO₂:HPA 나노입자를 첨가한 막이 더 높은 OCV(open circuit voltage)를 유지함을 확인하였다. 150°C, 상대습도 15%에서 비교해보면, 0.6V의 일정한 전압에서 SiO₂:HPA 나노입자를 첨가하지 않은 막이 0.06A/cm², 첨가한 막이 0.11A/cm²의 전류밀도로 2배 정도의 성능 차이를 보인다. 이는 앞서 확인한 막의 수소 이온 전도도의 결과와도 경향이 일치한다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기방사를 이용하여 다공성의 SiO₂ 막을 제조하였으며 수소이온전도도를 가지는 nano ionomer를 기공에 함침하여 복합막을 제조하였다. nano ionomer로 Nafion ionomer와 SiO₂:HPA 나노입자를 사용하여 이에 따른 막의 물성 비교를 진행하였으며 고온 PEMFC에 적용하여 전기화학적 특성 및 단위전지 성능평가를 진행하였다.

1) 전기방사 방법을 이용하여 제조된 다공성의 SiO₂ 막은 우수한 열적안정성 및 치수안정성을 가지며, 약 95%의 높은 공극률을 가지므로 nano ionomer

가 충분히 함침된 복합막을 제조할 수 있었다.

- 2) microemulsion 방법을 통해 합성된 SiO₂:HPA 나노입자는 FT-IR과 XRD를 통해 확인하였으며, HPA가 SiO₂에 잘 분산된 상태로 고정되어있어 물에 용해되지 않으면서도 넓은 활성표면적으로 인해 좋은 수소 이온 전도도를 가짐을 확인하였다.
- 3) 전기방사된 SiO₂막은 기존의 상용 Nafion 막에 비해 저온에서는 낮은 연료전지 성능을 보였지만 고온, 저가습 조건에서는 더 높은 성능을 보여, 구조적 지지체 역할을 하는 섬유형태의 SiO₂ 막이 고온에서 ionomer의 구조붕괴 및 수분함유량을 개선하여 수소 이온 전도도를 유지함을 확인하였다.
- 4) SiO₂:HPA 나노입자를 nano ionomer에 첨가한 막은 첨가하지 않은 막에 비해 고온에서 저항의 감소 및 수소 이온 전도도의 개선을 확인하였다. 150°C 온도의 연료전지 성능평가에서는 0.6V에서 0.11A/cm²의 높은 전류밀도를 보여 고온, 저가습 조건에서도 안정적인 성능을 확인하였다.

후 기

이 논문 또는 저서는 2011년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(한국연구재단-2009-C1AAA001-2009-0092926).

본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술 평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20104010100500).

참 고 문 헌

- 1) B. C. H. Steele, A. Heinzel, "Materials for fuel-cell technologies", Nature, Vol. 414, 2001, pp. 345-352.
- 2) S. Bose, T. Kuila, T. X. H. Nguyen, N. H. Kim, K. Laua, J. H. Lee, "Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges", Prog. Polym. Sci., Vol. 36, 2011, pp. 813-843.

- 3) B. P. Tripathi, V. K. Shahi, "Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications", *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 36, 2011, pp. 945-979.
- 4) O. Savadogo, "Emerging membranes for electrochemical systems Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell(PEFC) applications", *J. Power Sources*, Vol. 127, 2004, pp. 135-161.
- 5) Y. M. Kim, S. H. Choi, H. C. Lee, M. Z. Hong, K. Kim, H. I. Lee, "Organic-inorganic composite membranes as addition of SiO₂ for high temperature-operation in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs)", *Electrochim. Acta*, Vol. 49, 2004, pp. 4787-4796.
- 6) 박기태, 전정환, 최동웅, 김성현, "고온/저가습 PEMFC운전을 위한 Nafion[®]/ZrO₂-TiO₂ 복합 전해질 막의 특성연구, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 22, No. 1, 2011, pp. 60-68.
- 7) F. Meng, N. V. Aieta, S. F. Dex, J. L. Horan, D. Williamson, M. H. Frey, P. Pham, J. A. Turner, M. A. Yandrasits, S. J. Hamrock, A. M. Herring, "Structural and transport effects of doping perfluorosulfonic acid polymers with the heteropoly acids, H₃PW₁₂O₄₀ or H₄SiW₁₂O₄₀", *Electrochim. Acta*, Vol. 53, 2007, pp. 372-1378.
- 8) 황용구, 이광문, 우제영, 정장훈, 문상봉, 강안수, "수전해용 공유가교 SPEEK/HPA 복합 막의 제조 및 물리화학적 특성", *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol. 20, No. 2, 2009, pp.95-103.
- 9) H. J. Kim, Y. G. Shulm H. Han, "Synthesis of heteropolyacid(H₃PW₁₂O₄₀)/SiO₂ nano-particles and their catalytic properties", *Appl. Catal. A-Gen.*, Vol. 299, 2006, pp. 46-51.
- 10) Y. Izumi, K. Hisano, T. Hida, "Acid catalysis of silica-included heteropolyacid in polar reaction media", *Appl. Catal. A-Gen.*, Vol. 181, 1999, pp. 277-282.
- 11) H. J. Kim, Y. G. Shul, H. Han, "Sulfonic-functionalized heteropolyacid-silica nanoparticles for high temperature operation of a direct methanol fuel cell", *J. Power Sources*, Vol. 18, No.1, 2006, pp. 137-142.
- 12) A. Greiner, J. H. Wendorff, "Electrospinning: A fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers", *Angew. Chem. -Int. Edit.*, Vol. 46, 2007, pp. 5670-5703.
- 13) J. Choi, K. M. Lee, R. Wycisk, P. N. Pintauro, P. T. Mather, "Nanofiber Network Ion-Exchange Membranes", *Macromolecules*, Vol. 41, No. 13, 2008, pp. 4569-4572.
- 14) 이홍연, 황형권, 박상선, 최성원, 설용건, "Nafion 용액 함침과 전기방사를 이용한 고분자 전해질 연료전지용 폴리에테르술폰 막", *멤브레인*, Vol. 20, No.1, 2010, pp. 1-7.
- 15) Y. Liu, S. Sagi, R. Chandrasekar, L. Zhang, N. E. Hedin, H. Fong, "Preparation and Characterization of Electrospun SiO₂/Nano fibers", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, Vol. 8, No. 3, 2008, pp. 1528-1536.
- 16) S. W. Lee, Y. U. Kim, S. S. Choi, T. Y. Park, Y. L. Joo, S. G. Lee, "Preparation of SiO₂/TiO₂ composite fibers by sol-gel reaction and electrospinning", *Mater. Lett.*, Vol. 61, No. 3, 2007, pp. 889-893.
- 17) T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson, S. gottesfeld, "Charaterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy" *J. Electrochem. Soc.*, Vol.143, No. 2, 1996, pp. 587-599.