

계면활성제가 도입된 이오노머를 함침시킨 ePTFE기반 강화복합막의 제작과 이들의 PEMFC 특성

한동현, 오승주, 이종인, 배진우*
한국기술교육대학교 미래융합공학전공

Fabrication of ePTFE-based Reinforced Composite Membrane Impregnated by Surfactant-introduced Ionomers and Its Properties of PEMFC

Dong-Heon Han, Seung-Ju Oh, Jong In Lee, Jin Woo Bae*
Future Convergence Engineering, Korea University of Technology and Education

요약 고분자 전해질막 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)용 ePTFE기반 강화복합막은 이오노머 막에 비해 낮은 가격과 우수한 내구성으로 인해 주목받고 있다. 그러나, 다공성 ePTFE 강화막의 소수성과 이오노머의 친수성 사이의 반발력으로 인해 강화복합막의 불완전한 함침 문제가 발생한다. 이는 ePTFE기반 강화복합막의 옴 저항과 수소기체투과도를 증가시키기 때문에 PEMFC의 성능과 내구성을 감소시킨다. 본 연구에서는 친수성과 소수성의 반발력을 감소시킴으로써 함침을 개선시키기 위해서 Triton X-100과 Igepal CO-630 계면활성제를 각각 함량별로 이오노머에 도입시켜 용액을 제조하였다. 이를 활용하여 함침을 개선시킨 ePTFE기반 강화복합막을 제작하였으며, 막-전극 접합체(membrane electrode assembly, MEA)로 제작하여 PEMFC에 적용하였다. 계면활성제의 함량이 증가함에 따라서 ePTFE에서 대한 이오노머 용액의 젖음성을 증가되었기 때문에 ePTFE기반 강화복합막의 함침을 개선시켰다. 또한, PEMFC에서 ePTFE기반 강화복합막의 옴 저항과 수소기체투과도를 감소시킨 것을 확인하였다. 더욱이, Triton X-100에 비해서 우수한 젖음성을 가지는 Igepal CO-630 계면활성제는 ePTFE에 대한 이오노머 용액의 함침을 더욱 개선할 수 있기 때문에 ePTFE기반 강화복합막의 PEMFC 성능과 내구성을 효과적으로 개선시킬 수 있었다.

Abstract ePTFE-based reinforced composite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) have attracted attention because of their higher durability and lower cost than ionomer membranes. On the other hand, repulsion between the hydrophobic ePTFE membrane and hydrophilic ionomer causes incomplete impregnation. This problem deteriorates the performance and durability of PEMFCs owing to the increasing ohmic resistance and hydrogen crossover of the ePTFE-based reinforced composite membrane. This study developed ionomer solutions with Triton X-100 or Igepal CO-630 as surfactants, which can improve impregnation by reducing the repulsion between the hydrophobicity and hydrophilicity. The surfactant-introduced ionomer solutions were impregnated directly on the ePTFE membrane and applied to a membrane electrode assembly (MEA) for PEMFC. The presence of the surfactant improved the impregnation of the ePTFE-based reinforced composite membrane due to the increasing wetting properties of ionomer solutions on the ePTFE membrane and thus reduced the ohmic resistance and hydrogen crossover of PEMFC. In addition, the ionomer with the Igepal CO-630 surfactant showed better wetting properties than that with Triton X-100. Therefore, the introduction of a surfactant into the ePTFE-based reinforced composite membrane was expected to increase the performance and durability of PEMFC effectively.

Keywords : Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, Membrane Electrode Assembly, ePTFE-based Reinforced Composite Membrane, Ionomer, Impregnation, Surfactant

본 논문은 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원의 국가핵심클러스터사업(P0015282)과 한국연구재단의 BK21 FOUR 사업 그리고 한국기술교육대학교의 교수교육연구진흥과제(2021) 및 공용장비센터의 지원을 받아 수행된 연구결과임.

*Corresponding Author : Jin Woo Bae(Korea University of Technology and Education.)

email: jwbae@koreatech.ac.kr

Received October 18, 2021

Revised November 11, 2021

Accepted March 4, 2022

Published March 31, 2022

1. 서론

연료전지는 화석연료기반에서 수소경제사회의 전환을 이끄는 새로운 동력원으로써 전 세계적으로 다양한 관심을 끌고 있다[1,2]. 특히, 고분자 전해질막 연료전지 (Polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 신재생에너지인 수소와 산소만을 이용하여 부산물로 열과 물만을 배출하기 때문에 친환경적이며[3], 타 연료전지에 비해서 간단한 구조와 낮은 구동온도 그리고 높은 효율을 보여 차량이나 드론과 같은 소형화된 모빌리티 분야에 다양하게 사용되고 있다[4]. 이러한 PEMFC의 핵심소재로써 고분자 전해질막은 양극과 음극 사이에 위치하여 수소기체를 차단하고 수소이온만을 이동시킨다. 고분자 전해질막은 대표적으로 DuPont사 Nafion과 유사한 과불소계 술폰산(Perfluorosulfonic acid, PFSA) 이오노머의 구조로 제조되고 있다. 특히 이러한 PFSA 이오노머의 CF₂ 소수성 주사슬(Backbone)과 SO₃H 친수성의 곁사슬(Side chain)을 통해서 이온집합체를 형성하며 우수한 기계적, 내화학적 특성과 높은 이온전도도를 갖는다[5-7]. 하지만, 고분자 전해질막은 가습조건에 따라서 낮은 치수안정성을 보여 촉매와의 접촉이 악화되고 결과적으로 수소연료전지 성능이 감소되는 문제점이 있었다[8,9].

이러한 낮은 치수안정성의 문제점을 개선하기 위해서 다공성 지지체인 폴리테트라플루오르에틸렌(Expanded Polytetrafluoroethylene, ePTFE)의 기공에 이오노머를 함침시킨 강화복합막(Reinforced composite membrane)은 최근 많은 주목을 받고 있다[10]. 하지만 ePTFE의 소수성과 이오노머의 친수성 사이에는 반발력으로 인해 이오노머의 함침이 잘 이루어지지 않는 한계가 존재한다[11]. 이러한 불완전한 함침은 수소이온전도도를 감소시키고, 수소기체투과도를 증가시켜 결과적으로 연료전지의 성능과 내구성은 감소하게 된다[12].

본 연구에서는 다공성 지지체인 ePTFE의 소수성과 함침용 이오노머의 친수성 사이의 반발력을 감소시키기 위해서 친수기는 동일하지만 서로 다른 친유기의 구조를 가진 계면활성제 Triton X-100와 Igepal CO-630를 각각 도입한 함침용 이오노머 용액을 제조하였으며, 이들을 직접 ePTFE에 함침시켜 ePTFE기반 강화복합막을 제작하고, 이를 통해서 연료전지의 성능과 내구성을 개선시키고자 하였다. 계면활성제 도입에 따른 이오노머의 ePTFE에 대한 함침특성을 확인하기 위해서 접촉각을 측정하였으며, 이오노머를 ePTFE에 함침시켜 제작한 강

화복합막의 이온전도도를 확인하기 위해서 Electrochemical impedance spectroscopy(EIS)를 측정하였다. 또한, Scanning electron microscope (SEM)과 Energy dispersive spectroscopy (EDS) 이미지를 촬영하여 강화복합막의 모폴로지와 성분원소를 분석하였다. 연료전지에서 강화복합막의 막 저항과 수소기체투과도를 분석하기 위해서 EIS와 Linear sweep voltammetry (LSV)를 측정하였으며, 연료전지의 성능과 내구성을 분석하기 위해서 I-V curve와 구동시간에 따른 OCV 변화를 측정하였다.

2. 본론

2.1 재료

본 연구에서는 함침용 다공성 지지체인 ePTFE로써 (주)코엠텍에서 제조된 PTFE 다공성 지지체 필름(15 ± 0.2 μm)를 사용하였다. 함침용 이오노머는 이온당량수(EW)가 1100이고 농도는 20 wt%인 D2021을 사용하였다. 계면활성제는 친유기가 가지형인 Triton X-100와 선형인 Igepal CO-630를 시그마 알드리치에서 구매하였으며, 구조를 Fig. 1에 나타냈다. ePTFE기반 강화복합막의 이물질 제거 및 산처리 과정에서는 과산화수소(Hydrogen peroxide, 30%)와 황산(Sulfuric acid, 98%)를 사용하였다. MEA 제작에 사용된 촉매는 Premek사의 60% Pt on Vulcan XC-72이고, 이오노머는 D2021를 사용하였다.

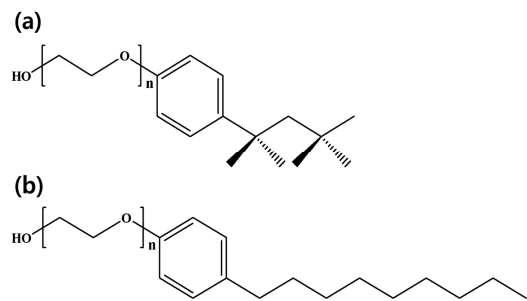


Fig. 1. Structures of surfactants; (a)Triton X-100 (b)Igepal CO-630

2.2 ePTFE기반 강화복합막의 제작

ePTFE기반 강화복합막에 필요한 함침용 이오노머 용액의 조성은 Table 1과 같이 D2021 이오노머 용액에

Triton X-100와 Igepal CO-630 계면활성제를 각각 함량별로 첨가하였다. 진공흡착을 통해 고정된 유리판 위에 ePTFE를 위치한 후 Doctor blade로 함침용 이오노머 용액을 먼저 ePTFE에 코팅시켰다. 50℃에서 5시간 동안 건조시킨 뒤에 반대면으로 뒤집어서 이오노머 용액을 다시 코팅한 후 동일한 건조과정을 통해 $20 \pm 2 \mu\text{m}$ 두께의 강화복합막을 제작하였다. 강화복합막의 수화, 불순물 제거와 슬론기 치환을 위해서 각각 증류수, 과산화수소와 황산으로 전처리를 진행하였다.

Table 1. The formulation of ionomer solution with surfactants (Triton X-100 and Igepal CO-630)

Sample	D2021 (phr)	Triton X-100 (phr)	Igepal CO-630 (phr)
RCM 0	100	-	-
RCM T01	100	0.01	-
RCM T03	100	0.03	-
RCM T05	100	0.05	-
RCM T07	100	0.07	-
RCM T09	100	0.09	-
RCM C01	100	-	0.01
RCM C03	100	-	0.03
RCM C05	100	-	0.05
RCM C07	100	-	0.07
RCM C09	100	-	0.09

2.3 막-전극 접합체(MEA)의 제작

Pt/C 촉매와 분산용매, 이오노머를 첨가한 후 초음파 분쇄와 교반을 통해서 Pt/C 촉매슬러리를 제작하였다. 제작된 강화복합막 양면에 데칼(Decal) 방법에 의해 Pt/C 촉매슬러리를 코팅해 양극(Anode)과 음극(Cathode) 모두 Pt 함량 0.4 mg/cm^2 촉매전극을 제조하였다. 코팅한 촉매전극은 25 cm^2 로 절단 후 강화복합막과 함께 열압착하여 MEA를 제작하였다.

2.4 샘플 분석

ePTFE에 대한 함침용 이오노머 용액의 젖음성을 확인하기 위해서 접촉각 측정기(SEO, PHX 300)를 이용하여 접촉각을 측정하였다. 또한 제작한 ePTFE기반 강화복합막의 이온전도도를 분석하기 위해서 임피던스 측정기(Biologic, SP-240)을 이용하여 EIS 방식으로 진폭 5 mV에서 100 kHz부터 100 mHz까지의 주파수로 측정 한 후 오믹 저항(Ohmic resistance)을 분석하고 다음

식에 따라 강화복합막의 이온전도도를 계산하였다.

$$\text{Ion conductivity (mS/cm)} = \frac{T}{R \times A} \times 1000 \quad (1)$$

Eq. (1)에서 R, A, T는 각각 강화복합막의 오믹 저항(ohm), 면적(cm^2) 그리고 두께(cm)를 나타낸다. 강화복합막의 모폴로지 및 성분원소를 분석하기 위해서 FIB-SEM장비(FEI Company, Helios 600i)로 밀링을 진행한 후 7500배의 배율로 단면을 촬영하고, EDS 원소 매핑을 통해서 F, S, O 성분을 측정하였다.

고분자 전해질막 연료전지에서 강화복합막의 저항, 수소기체투과도, 성능 및 내구성을 확인하기 위해서 강화복합막으로 제작된 MEA를 GDL (Gas diffusion layer, SGL 39BB)과 유리 면적이 67%인 분리판에 80토크로 단위전지를 체결하였다. 제작된 단위전지를 활성화 후에 연료전지 스테이션(WonATech, SMART2)과 임피던스 측정장비(WonATech, WEIS510)로 분석을 진행하였다. MEA 단위전지의 성능평가와 분석은 일반적인 PEMFC 구동 조건인 $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 100% relative humidity (RH), 1.0 bar에서 진행하였고, 성능을 분석하기 위해서 anode 1.5 stoi. (stoichiometric ratio), cathode 2.0 stoi.의 유량으로 각각 수소와 공기를 공급하고 1 A/min으로 전류를 증가시키기에 따라서 0.4 V이하로 전압이 감소될 때까지 전류와 전압을 측정하였다. 또한, EIS는 Anode와 Cathode에 각각의 수소(300 mL/min)와 공기(300 mL/min)를 공급하고, 100 kHz부터 100 mHz까지의 범위에서 진폭 100 mA 조건으로 측정 한 후 오믹 저항을 분석하였으며, LSV는 Anode와 Cathode에 각각 수소(300 mL/min)와 질소(300 mL/min)를 공급하고, scan rate 1 mV/sec로 0.05 V부터 0.6 V까지의 범위에서 전압을 변화시키면서 전류를 측정하였다. MEA 단위전지의 내구성을 평가하기 위해서 미국 DOE (Department of Energy) 프로토콜에 따라서 $90 \text{ }^\circ\text{C}$, 수소(1,000 mL/min), 공기(1,000 mL/min) 조건으로 Wet (100%RH, 45 sec)/Dry (0%RH, 30 sec)를 반복하여 시간에 따른 OCV를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 계면활성제가 도입된 이오노머 함침특성 분석

본 연구에서는 ePTFE의 소수성과 이오노머의 친수성

사이에 반발력을 줄이고자 계면활성제를 첨가시켜 강화복합막의 불완전한 함침 문제를 개선시키고, 이를 통해 고분자 전해질막 연료전지의 성능과 내구성을 개선시키고자 하였다. 친유기가 가지형인 Triton X-100와 선형인 Igepal CO-630 계면활성제를 이오노머에 함량별로 도입하였고, 이들 용액의 ePTFE에 대한 접촉각 측정 결과를 각각 Fig. 2에 나타냈다. 계면활성제가 도입되면서 ePTFE에 대한 함침용 이오노머 용액의 접촉각이 급격하게 감소된 것을 알 수 있었다. 또한, 이오노머 용액 내의 계면활성제의 농도가 증가함에 따라서 ePTFE에 대한 함침용 이오노머 용액의 접촉각은 점차 감소되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 통해서 이오노머에 도입된 계면활성제는 함량이 증가할수록 ePTFE의 소수성과 이오노머의 친수성간의 반발력을 감소시켜서 ePTFE에 함침용 이오노머 용액의 젖음성이 증가된 것으로 판단되었다 [13].

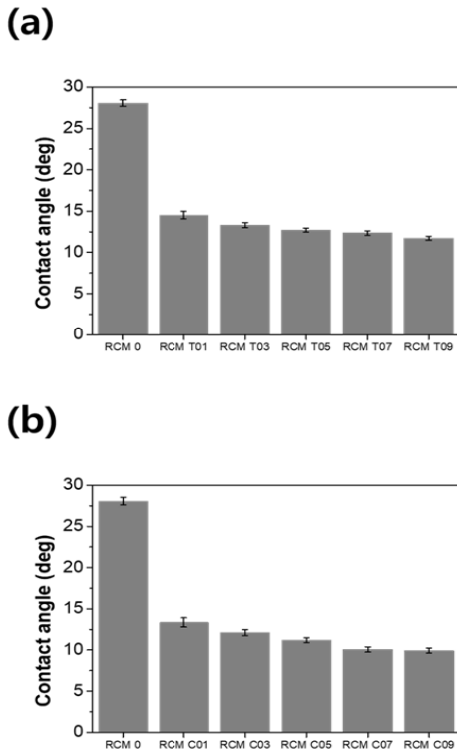


Fig. 2. Contact angles of ionomer solution with (a)Triton X-100 (b)Igepal CO-630 on ePTFE membrane

또한 ePTFE에 대해서 친유기의 구조가 다른 Triton

X-100과 Igepal CO-630이 0.09 phr로 첨가된 RCM T09와 RCM C09 함침용 이오노머 용액의 접촉각 이미지를 Fig. 3에 나타냈다. 동일한 함량의 계면활성제가 첨가된 함침용 이오노머 용액에 대해서 Igepal CO-630이 Triton X-100에 비해 접촉각이 더 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이는 함침용 이오노머 용액에 첨가된 계면활성제의 친유기의 구조가 선형일수록 ePTFE에 대한 함침용 이오노머 용액의 젖음성이 증가하기 때문에 접촉각이 감소된 것으로 판단할 수 있었다[14].

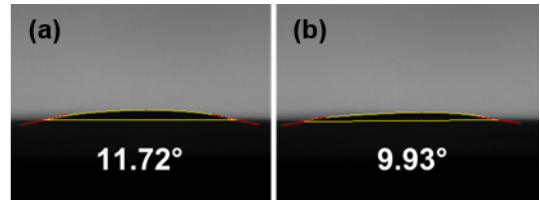


Fig. 3. Contact angle images of (a)RCM T09 (b)RCM C09 ionomer solution on ePTFE membrane

3.2 계면활성제가 도입된 강화복합막의 특성 분석

친유기의 구조가 가지형인 Triton X-100과 선형인 Igepal CO-630 계면활성제를 다양한 함량으로 함침용 이오노머 용액에 도입하고 ePTFE에 직접 함침시켜 ePTFE기반 강화복합막을 제작하였다. 제조된 강화복합막의 특성을 분석하기 위해서 이온전도도 측정을 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 각각 나타냈다. Fig. 4(a)는 함침용 이오노머에 계면활성제의 함량이 증가할수록 강화복합막의 이온전도도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 계면활성제의 첨가량에 따라서 강화복합막 내의 함침용 이오노머 용액의 젖음을 증가시켰기 때문에 ePTFE에 대한 이오노머 용액의 함침이 개선된 것으로 판단되었다. Fig. 4(b)에서는 Igepal CO-630 계면활성제가 도입된 이오노머로 함침된 강화복합막이 Triton X-100 계면활성제가 도입된 이오노머로 함침된 강화복합막보다 더 높은 이온전도도를 보였다. 이러한 경향은 ePTFE에 대한 함침용 이오노머 용액의 접촉각을 측정할 때 Fig. 2의 결과와 일치하였다. Igepal CO-630 계면활성제가 도입된 이오노머로 함침된 강화복합막의 이온전도도가 높은 이유는 ePTFE에 대해서 Triton X-100보다 Igepal CO-630을 첨가시킨 함침용 이오노머 용액의 젖음성이 더 높기 때문으로 판단되었다. 그러나, Igepal CO-630 계면활성제가 0.07 phr으로 도입된 RCM C07 함침용 이오노머 용액으로 제작한 강화복합막은

0.09 phr로 도입된 RCM C09 기반 강화복합막의 이온전도도보다 더 높은 이온전도도를 보였다. 이것은 많은 함량으로 도입된 계면활성제가 함침용 이오노머 내의 친수성의 주사슬인 CF₂와 소수성의 결사슬인 SO₃H의 상분리를 억제시키기 때문에 이온클러스터가 원활하게 형성되지 않았기 때문으로 판단되었다[15,16]. 따라서 강화복합막의 모폴로지와 연료전지의 특성 분석은 RCM C07과 RCM T07 함침용 이오노머 용액으로 제작된 강화복합막으로 진행하였다.

되지 않은 RCM 0은 함침이 모두 이루어지지 않아 강화복합막 중간층에 ePTFE만이 분포하고 있는 것을 확인할 수 있다. 이것은 이미 알려진대로 ePTFE의 소수성과 이오노머의 친수성 사이에 반발력으로 인해 이오노머의 함침이 어렵기 때문이다. 이러한 결과는 Fig. 5(a)의 EDS 성분맵핑을 통해서도 ePTFE 성분인 CF₂기의 F 성분이 가운데에 치밀하게 분포하고 있으며, 함침용 이오노머 말단기인 SO₃⁻의 S와 O성분이 보이지 않는 것을 통해서도 확인할 수 있었다.

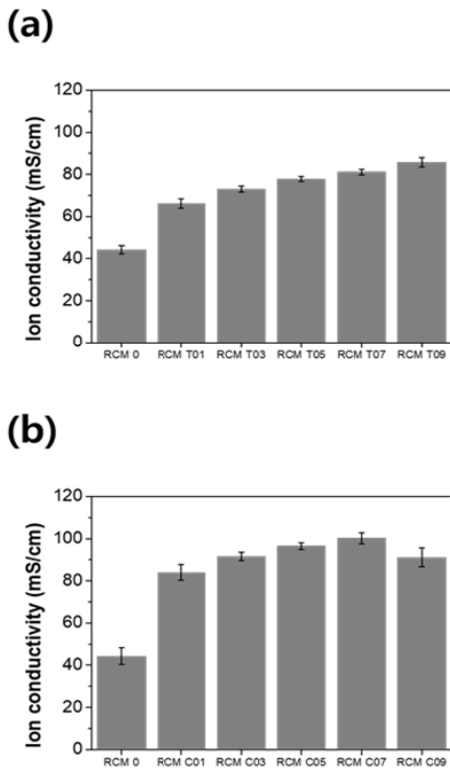


Fig. 4. Ion conductivity of ePTFE-reinforced composite membrane with (a) Triton X-100 and (b) Igepal CO-630

3.3 계면활성제가 도입된 강화복합막의 모폴로지 분석

계면활성제가 도입되지 않은 이오노머 RCM 0과 계면활성제가 도입된 이오노머 RCM T07, 그리고, RCM C07을 ePTFE에 함침시켜 ePTFE기반 강화복합막을 제작하였다. 이들의 모폴로지와 성분원소를 SEM과 EDS 분석을 통해서 확인하였고, 이를 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 5(a)의 SEM에서 볼 수 있듯이, 계면활성제가 첨가

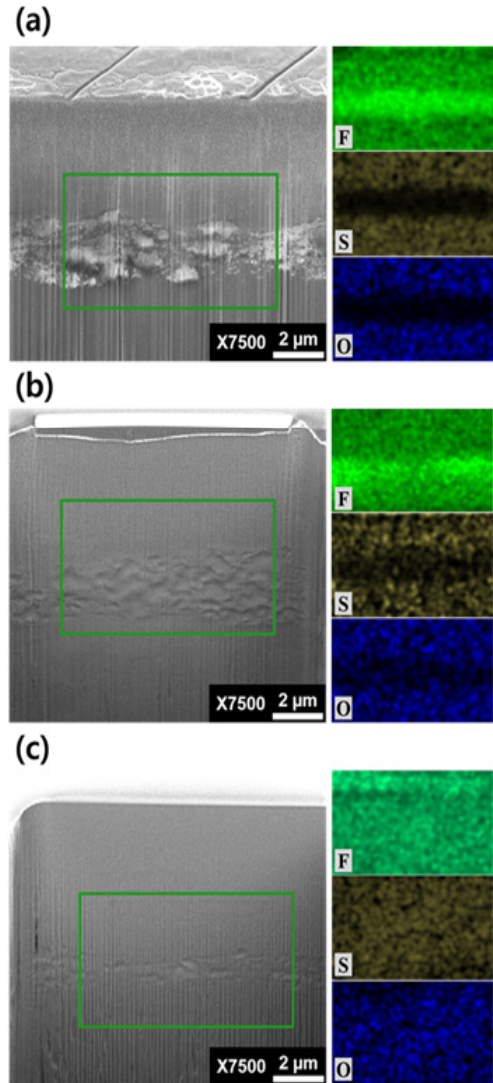


Fig. 5. SEM images and EDS chemical mapping of ePTFE-based reinforced composite membranes impregnated with (a) RCM 0, (b) RCM T07 (c) RCM C07

반면에 Fig. 5(b)의 SEM에서 볼 수 있듯이, Triton X-100이 도입된 RCM T07 이오노머는 ePTFE에 함침이 부분적으로 개선된 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 5(b)의 EDS 성분맵핑을 통해서도 강화복합막 중간층에서 F성분이 RCM 0에 비해 상대적으로 넓게 분포하고 있고 S와 O 성분이 부분적으로 보이는 것을 확인되었다. 더욱이 Fig. 4(c)의 SEM에서 볼 수 있듯이 Igepal CO-630이 첨가된 RCM C07 이오노머는 ePTFE에 대한 함침이 대부분 이루어진 것을 확인할 수 있다. 이는 Fig. 4(c)의 EDS 성분맵핑을 통해서도 ePTFE와 이오노머의 F, S, O성분이 고루 분포한 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 Triton X-100보다 Igepal CO-630이 첨가된 이오노머는 ePTFE에 효과적으로 함침될 수 있었고, 결과적으로 완전히 함침된 강화복합막이 제작되는 것을 알 수 있었다.

3.4 계면활성제가 도입된 강화복합막의 MEA 성능 평가와 분석

계면활성제의 도입에 따른 ePTFE기반 강화복합막을 이용하여 MEA로 제작하였고, 이들의 단위전지 성능평가를 수행하여 인가되는 전류에 대한 전압을 I-V curve로 측정하여 Fig. 6에 나타냈다. 전류가 증가됨에 따라서 계면활성제가 도입된 이오노머로 함침시킨 강화복합막은 계면활성제가 도입되지 않고 이오노머만을 함침시킨 강화복합막에 비해 전압이 더 높은 것을 확인할 수 있다. 더욱이 RCM C07 함침용 이오노머 용액으로 제조된 강화복합막은 RCM T07 함침용 이오노머 용액으로 제조된 강화복합막에 비해서 동일한 전류에서 더 높은 전압 값을 보였다.

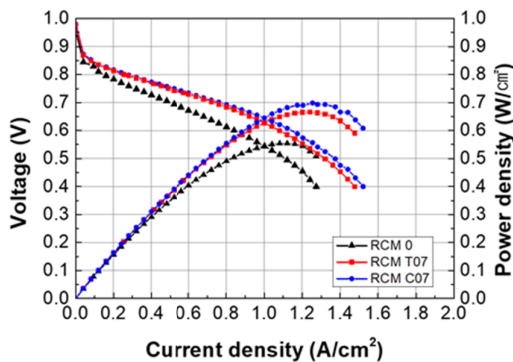


Fig. 6. Polarization curves (I-V curves) and I-P curves of PEMFC using ePTFE-based reinforced composite membranes impregnated with RCM 0, RCM T07, and RCM C07

이렇게 단위전지 성능평가된 MEA의 저항을 EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)를 통하여 분석하였고 그 결과를 Fig. 7에 나타냈다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 계면활성제가 도입된 이오노머로 함침시킨 강화복합막은 계면활성제가 도입되지 않고 이오노머만 함침시킨 강화복합막에 비해 옴직 저항이 낮은 것을 알 수 있었다. 이는 계면활성제 도입으로 ePTFE에 대한 이오노머의 함침특성이 증가되면서 이온 클러스터가 개선되어 막 저항이 낮아졌기 때문으로 판단되었다. 더욱이, 같은 함량의 계면활성제가 첨가된 RCM T07 이오노머에 비해 RCM C07 이오노머로 제작된 강화복합막의 저항이 더 감소된 것을 확인할 수 있었다. 이것은 동일한 함량의 Igepal CO-630은 Triton X-100에 비해서 함침용 이오노머 용액의 젖음성을 효과적으로 개선시킬 수 있고, 이렇게 향상된 이오노머의 함침특성으로 강화복합막의 막저항이 효과적으로 개선된 것으로 판단되었다.

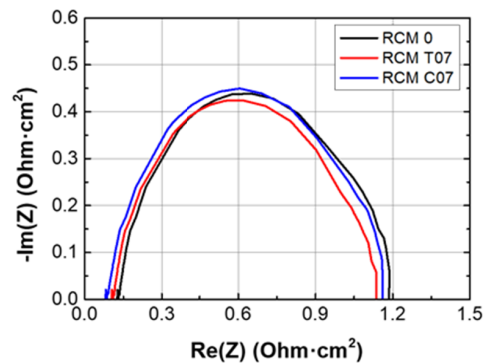


Fig. 7. EIS Nyquist plots of PEMFC using ePTFE-based reinforced composite membranes impregnated with RCM 0, RCM T07, and RCM C07

단위전지 성능평가된 MEA의 수소기체투과도를 선형 주사 전압 측정법(Linear Sweep Voltammetry, LSV)으로 측정하여 Fig. 8에 나타냈다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 전압이 증가함에 따라서 RCM T07과 RCM C07 이오노머로 제작된 강화복합막의 MEA는 RCM 0 이오노머로 제작된 강화복합막의 MEA보다 낮은 전류 값을 보였다. 이것은 RCM T07과 RCM C07 이오노머가 도입되면서 ePTFE에 함침용 이오노머 용액의 젖음성이 개선되었고 완전히 함침된 강화복합막을 형성시킴에 따라 Anode의 수소기체가 Cathode로 투과되지 못하여 산화반응과 전자생성이 억제되었기 때문에 수소기체투과도가 감소된 것으로 판단되었다[17]. 또한 RCM T07 보다 RCM C07 이오노머로 제작된 강화복합막의 MEA가 더

낮은 전류 값을 보여 수소기체투과도가 더 감소된 것을 확인할 수 있었다. 이것은 강화복합막에서 이오노머의 함침이 개선될수록 수소기체투과도가 감소되는 것으로 판단되었다. 결과적으로 이러한 EIS와 LSV로부터 계면활성제가 도입된 강화복합막은 우수한 함침특성을 통해서 수소기체투과도와 막 저항이 개선할 수 있었고, 이는 연료전지 성능도 향상시킬 수 있는 것을 확인하였다.

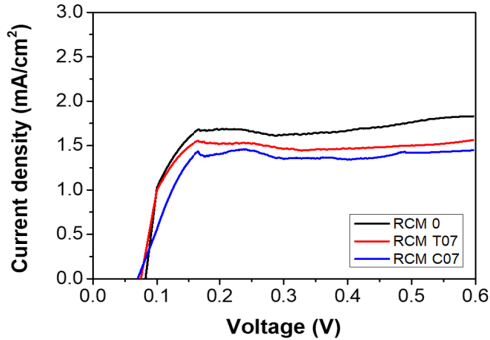


Fig. 8. Hydrogen cross over current density measured by LSV of PEMFC using ePTFE-based reinforced composite membranes impregnated with RCM 0, RCM T07, and RCM C07

3.5 계면활성제가 도입된 강화복합막의 MEA 내구성 분석

계면활성제가 도입된 ePTFE기반 강화복합막의 내구성을 평가하기 위해서 제작된 MEA를 미국 DOE가 개발한 고분자막 내구성평가 프로토콜대로 가습/건조를 반복하여 시간의 변화에 따른 OCV변화를 측정하여 Fig. 9에 나타냈다. 계면활성제 없이 이오노머만을 함침시킨 강화복합막의 OCV값은 가장 빨리 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 RCM 0 이오노머로 함침이 잘 이루어지지 않았던 강화복합막을 통해서 수소기체가 Cathode로 많이 투과하게 되었고, 산소와의 반응을 통해서 과산화수소와 산소이온이 발생하면서 전압이 감소되어, 연료전지 성능이 감소되기 때문에, 내구성이 감소된 것으로 보인다[18,19]. 반면에, 계면활성제를 이오노머에 도입하여 ePTFE에 함침시킨 강화복합막은 OCV값의 감소가 느려졌는데, 이것은 RCM 0을 이용한 강화복합막에 비해 함침이 개선되었기 때문에, 수소기체투과도가 감소하여 내구성이 향상된 것으로 판단되었다. 더욱이, RCM C07 이오노머는 시간에 따른 OCV의 감소가 가장 적었다. 이것은 RCM C07 이오노머가 RCM T07 이오노머에 비해 이오노머의 함침특성이 더욱 개선되었기 때문에 더 낮은

수소기체투과도를 보였고, 그로 인해서 내구성이 매우 효과적으로 개선되었기 때문으로 판단되었다.

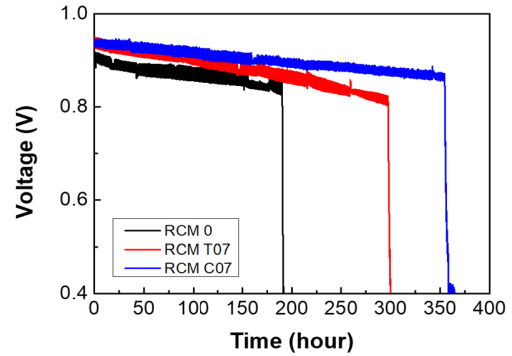


Fig. 9. OCV variation of PEMFC using ePTFE-based reinforced composite membranes impregnated with RCM 0, RCM T07, and RCM C07 during wet(45 sec)/dry(30 sec) cycles according to AST

4. 결론

본 연구에서는 ePTFE의 소수성과 이오노머의 친수성 사이의 반발력을 개선하기 위해서 이오노머 용액에 친유기 구조가 다른 계면활성제인 Triton X-100과 Igepal CO-630을 각각 함량별로 도입하여 PEMFC용 ePTFE기반 강화복합막을 제작하고 특성을 분석하였으며, 이를 연료전지에 적용하여 성능 및 내구성을 비교분석하였다. 계면활성제와 이오노머를 함침시킨 강화복합막은 이오노머만 함침시킨 강화복합막에 비해 낮은 수소기체투과도와 막 저항을 보였으며, 높은 연료전지 성능과 내구성을 확인할 수 있었다. 이러한 특성은 계면활성제가 강화복합막의 이오노머 함침을 개선시킨 것을 통해서 확인할 수 있었으며, 특히, ePTFE에 대해서 높은 젖음성을 가지는 Igepal CO-630의 이오노머 용액은 함침특성을 효과적으로 개선시켜 우수한 연료전지 성능과 내구성을 가지는 강화복합막을 제작할 수 있었다.

References

[1] Y. Cao, Y. Li, G. Zhang, K. Jermsittiparsert, M. Nasser, "An efficient terminal voltage control for PEMFC based on an improved version of whale optimization algorithm", *Energy Reports*, Vol.6, pp.530-542, Nov. 2020.

- DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.02.035>
- [2] K. He, C. Zhang, Q. He, Q. Wu, L. Jackson, L. Mao, "Effectiveness of PEMFC historical state and operating mode in PEMFC prognosis", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.45, No.56, pp.32355-32366, Nov. 2020.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.149>
- [3] T. Husaini, W. R. W. Daud, Z. Yaakob, E. H. Majlan, "Preparation and characterization of low temperature PTFE-Nafion composite membranes for hydrogen production", *international journal of hydrogen energy*, Vol.40, No.32, pp.10072-10080, Aug. 2015.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.146>
- [4] C. H. Park, H. K. Kim, C. H. Lee, H. B. Park, Y. M. Lee, "Nafion® nanocomposite membranes: effect of fluorosurfactants on hydrophobic silica nanoparticle dispersion and direct methanol fuel cell performance", *Journal of Power Sources*, Vol.194, No.2, pp.646-654, Dec. 2009.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.053>
- [5] S. Jo, K. R. Yoon, Y. Lim, T. Kwon, Y. S. Kang, H. Sohn, J. Y. Kim, "Single-Step Fabrication of Polymeric Composite Membrane via Centrifugal Colloidal Casting for Fuel Cell Applications", *Small Methods*, Vol.5, No.8, pp.2100285, Jul. 2021.
DOI: <https://doi.org/10.1002/smt.202100285>
- [6] Z. Tang, J. S. Lawton, C. N. Sun, J. Chen, M. I. Bright, A. M. Jones, T. A. Zawodzinski, "Characterization of sulfonated Diels-Alder poly (phenylene) membranes for electrolyte separators in vanadium redox flow batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.161, No.12, pp.A1860, Sep. 2014.
DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0631412jes>
- [7] J. Jiao, H. Li, W. Lin, R. Wang, Z. Meng, W. Guo, H. Tang, "Rational design of perfluorinated sulfonic acid ionic sieve modified separator for high-performance Li-S battery", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol.24, No.3, pp.771-779, Feb. 2020.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04503-7>
- [8] Y. Ahn, D. Kim, "Ultra-low vanadium ion permeable electrolyte membrane for vanadium redox flow battery by pore filling of PTFE substrate", *Energy Storage Materials*, Vol.31, pp.105-114, Oct. 2020.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.06.035>
- [9] S. J. Hong, S. J. Yoon, T. H. Kim, J. Y. Lee, S. G. Oh, Y. T. Hong, D. M. Yu, "Alcohol-Treated Porous PTFE Substrate for the Penetration of PTFE-Incompatible Hydrocarbon-Based Ionomer Solutions", *Langmuir*, Vol.37, No.12, pp.3694-3701, Mar. 2021.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00120>
- [10] S. E. Kang, C. H. Lee, "Perfluorinated Sulfonic Acid Ionomer-PTFE Pore-filling Membranes for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells", *Membrane Journal*, Vol.25, No.2, pp.171-179, Apr. 2015.
DOI: http://dx.doi.org/10.14579/MEMBRANE_JOURN.AL.2015.25.2.171
- [11] S. H. Yook, K. R. Yoon, J. H. Choi, J. S. Lee, J. M. Kim, S. W. Lee, K. Y. Lee, J. Y. Kim, "Effect of Dispersion Solvent on Properties of Fluorinated Polymer Reinforced Composite Membrane for Fuel Cell by Solution Coating Method", *Korean Chemical Engineering Research*, Vol.57, No.3, pp.413-419, Oct. 2019.
DOI: <https://doi.org/10.9713/kcer.2019.57.3.413>
- [12] L. Yang, H. Li, F. Ai, X. Chen, J. Tang, Y. Zhu, Y. Zhang, "A new method to prepare high performance perfluorinated sulfonic acid ionomer/porous expanded polytetrafluoroethylene composite membranes based on perfluorinated sulfonyl fluoride polymer solution", *Journal of power sources*, Vol.243, No.1, pp.392-395, Dec. 2013.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.056>
- [13] H. L. Lin, T. L. Yu, K. S. Shen, L. N. Huang, "Effect of Triton-X on the preparation of Nafion/PTFE composite membranes", *Journal of membrane science*, Vol.237, No.1-2, pp.1-7, Jul. 2004.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.01.021>
- [14] N. R. Biswal, S. Paria, "Wetting of TX-100 and Igepal CO-630 Surfactants on a PTFE Surface", *Industrial & engineering chemistry research*, Vol.50, No.10, pp.6138-6145, Apr. 2011.
DOI: <https://doi.org/10.1021/ie2000456>
- [15] J. O. Yuk, S. J. Lee, T. H. Yang, B. C. Bae, "Synthesis and Characterization of Multi-Block Sulfonated Poly (Arylene Ether Sulfone) Polymer Membrane with Different Hydrophilic Moieties for PEMFC", *Journal of the Korean Electrochemical Society*, Vol.18, No.2, pp.75-80, May. 2015.
DOI: <http://dx.doi.org/10.5229/JKES.2015.18.2.75>
- [16] K. H. Kang, D. J. Kim, "Comparison of proton conducting polymer electrolyte membranes prepared from multi-block and random copolymers based on poly (arylene ether ketone)", *Journal of Power Sources*, Vol.281, No.1, pp.146-157, May. 2015.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.177>
- [17] S. H. Oh, B. C. Hwang, M. S. Lee, D. H. Lee, K. P. Park, "Comparison of Hydrogen Crossover Current Density by Analysis Method of Linear Sweep Voltammetry(LSV) in Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *Korean Chemical Engineering Research*, Vol.56, No.2, pp.151-155, Apr. 2018.
DOI: <https://doi.org/10.9713/kcer.2018.56.2.151>
- [18] J. J. Jeong, J. H. Jeong, S. H. Kim, B. K. Ahn, J. J. Ko, K. P. Park, "Measurement of Hydrogen Crossover During PEMFC Operation", *Korean Chemical Engineering Research*, Vol.53, No.4, pp.412-416, Aug. 2015.
DOI: <http://dx.doi.org/10.9713/kcer.2015.53.4.412>
- [19] D. H. Lim, S. H. Oh, S. G. Jung, J. H. Jeong, K. P. Park, "Effect of Change in Wet/Dry Time of PEMFC Membrane Durability Test Protocol Using Oxygen as Cathode Gas", *Korean Chemical Engineering Research*, Vol.59, No.1, pp.16-20, Feb. 2021.
DOI: <https://doi.org/10.9713/kcer.2021.59.1.16>

한 동 헌(Dong-Heon Han)

[준회원]



- 2020년 8월 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 (공학사)
- 2020년 9월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학과 미래융합공학전공 석박사통합과정

<관심분야>

수소연료전지 고분자 전해질막

배 진 우(Jin Woo Bae)

[정회원]



- 1998년 3월 ~ 2004년 8월 : 한국 기술교육대학교 응용화학공학과 (공학사)
- 2004년 9월 ~ 2012년 2월 : 서울대학교 화학생물공학부(공학박사)
- 2012년 3월 ~ 2013년 9월 : 삼성 디스플레이 책임연구원
- 2013년 10월 ~ 2016년 2월 : 경희대학교 연구교수
- 2016년 3월 ~ 2019년 8월 : University of California, Berkeley 박사후연구원
- 2019년 9월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 에너지신소재 화학공학부 조교수

<관심분야>

고분자 센서, 액츄에이터, 연료전지 및 에너지하베스팅

오 승 주(Seong-Ju Oh)

[준회원]



- 2020년 2월 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 (공학사)
- 2020년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학과 미래융합공학전공 석사과정

<관심분야>

차세대 스트레처블 디스플레이소재, 카메라 렌즈소재, 고신축/고유연 에너지하베스팅소재

이 종 인(Jong In Lee)

[준회원]



- 2020년 2월 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 (공학사)
- 2020년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학과 미래융합공학전공 석사과정

<관심분야>

고분자 가공 및 합성, 친환경 소재