

계면활성제가 도입된 이오노머를 함침시킨 ePTFE기반 강화복합막의 제작과 이들의 PEMFC 특성

한동헌*, 허웅*, 배진우*

*한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부 미래융합공학전공

e-mail: jwbae@koreatech.ac.kr

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

Dong-Heon Han*, Woong Heo*, Jin Woo Bae*

*Future Convergence Engineering, Dept. of Materials and Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education

요약

고분자전해질막 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 오픈 저항과 수소기체투과도를 증가시키기 때문에 PEMFC의 성능과 내구성을 감소시킨다. 본 연구에서는 친수성과 소수성의 반발력을 감소시킴으로써 함침을 개선시키기 위해서 Triton X-100와 Igepal CO-630 계면활성제를 각각 함량별로 이오노머에 도입시켜 용액을 제조하였다. 이를 활용하여 함침을 개선시킨 ePTFE기반 강화복합막을 제작하였으며, 막-전극 집합체(membrane electrode assembly, MEA)로 제작하여 PEMFC에 적용하였다. 계면활성제의 함량이 증가함에 따라서 ePTFE에서 대한 이오노머 용액의 젖음성을 증가되었기 때문에 ePTFE기반 강화복합막의 함침을 개선시켰다. 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 성능을 효과적으로 개선시킬 수 있었다.

본 논문은 과학기술정보통신부의 한국연구재단-나노 및 소재기술개발사업(2023M3H4A3091698)와 2023년도 중소기업벤처부 기술개발사업(1425175623), 2021년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업(2021RIS-004)의 지원을 받아 수행된 연구결과임.

1. 서론

연료전지는 화석연료기반에서 수소경제사회의 전환을 이끄는 새로운 동력원으로 전 세계적으로 다양한 관심을 끌고 있다[1]. 특히, 고분자 전해질막 연료전지(Polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 신재생에너지인 수소와 산소만을 이용하여 부산물로 열과 물만을 배출하기 때문에 친환경적이며, 타 연료전지에 비해서 간단한 구조와 낮은 구동온도 그리고 높은 효율을 보여 차량이나 드론과 같은 소형화된 모빌리티 분야에 다양하게 사용되고 있다. 이러한 PEMFC의 핵심소재로써 다공성 지지체인 폴리테트라플루오르에틸렌(Expanded Polytetrafluoroethylene, ePTFE)의 가공에 이오노머를 함침시킨 강화복합막(Reinforced composite membrane)은 최근 많은 주목을 받고 있다. 하지만 ePTFE의 소수성과 이오노머의 친수성 사이에는 반발력으로 인해 이오노머의 함침이 잘 이루어지지 않는 한계가 존재한다. 이러한 불완전한 함침은 수소의 온전도도를 감소시키고, 수소기체투과도를 증가시켜 결과적으로 연료전지의 성능과 내구성은 감소하게 된다[2].

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.

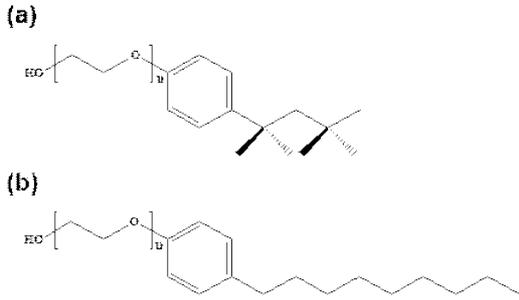
2. 본론

2.1 재료

본 연구에서는 계면활성제는 친유기가 가지형인 Triton X-100와 선형인 Igepal CO-630를 시그마 알드리치에서 구매하였으며, 구조를 그림 1에 나타냈다.

2.2 ePTFE기반 강화복합막의 제작

ePTFE기반 강화복합막에 필요한 함침용 이오노머 용액의 조성은 표 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°C에서 5시간 동안 건조시킨 뒤에 반대면으로



[그림 1] Structures of surfactants: (a) Triton X-100 (b) Igepal CO-630

뒤집어서 이오노머 용액을 다시 코팅한 후 동일한 건조공정을 통해 $20 \pm 2 \mu\text{m}$ 두께의 강화복합막을 제작하였다. 강화복합막의 수화, 불순물 제거와 슬론기 치환을 위해서 각각 증류수, 과산화수소와 황산으로 전처리를 진행하였다.

[표 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 산화극(Anode)과 환원극(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 측정된 후 오믹 저항(Ohmic resistance)을 분석하고 강화복합막의 이온전도도를 계산하였다.

강화복합막의 모폴로지 및 성분원소를 분석하기 위해서 FIB-SEM장비(FEI Company, Helios 600i)로 밀링을 진행한 후 7500배의 배율로 단면을 촬영하고, EDS 원소매핑을 통해서 F, S, O 성분을 측정하였다.

고분자 전해질막 연료전지에서 강화복합막의 저항, 수소기 체투과도, 성능을 확인하기 위해서 강화복합막으로 제작된 MEA를 GDL (Gas diffusion layer, SGL 39BB)과 유로 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 증가시키며 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 측정된 후 오믹 저항을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

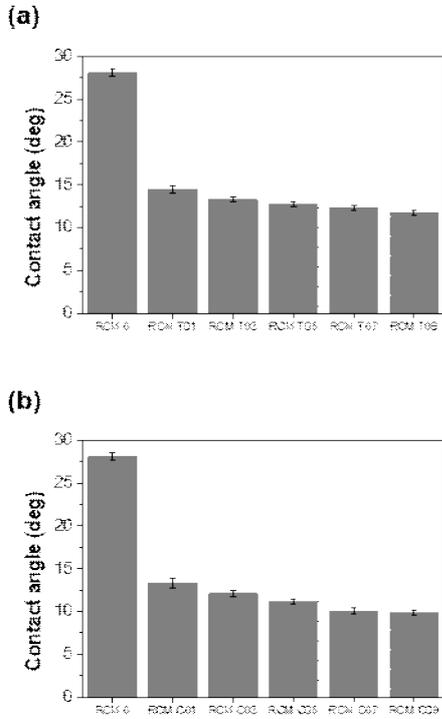
3.1 계면활성제가 도입된 이오노머 함침특성 분석

그림 2를 통해서 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[3].

또한, 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[4].

3.2 계면활성제가 도입된 강화복합막의 특성 분석

그림 3(a)는 함침용 이오노머에 계면활성제의 함량이 증가할수록 강화복합막의 이온전도도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 계면활성제의 첨가량에 따라서 강화복합막 내의 함침용 이오노머 용액의 젖음성을 증가시켰기 때문에 ePTFE



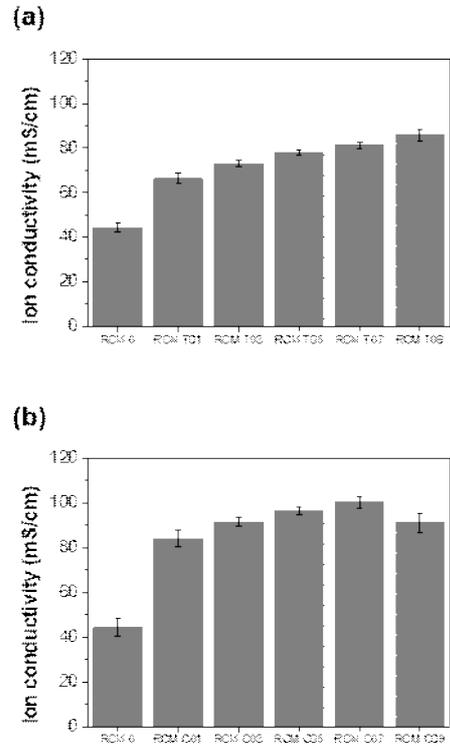
[그림 2] Contact angles of ionomer solution with (a) Triton X-100 (b) Igepal CO-630 on ePTFE membrane

에 대한 이오노머 용액의 함침이 개선된 것으로 판단되었다.

그림 3(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 측정한 그림 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 phr으로 도입된 RCM C09 기반 강화복합막의 이온전도도보다 더 높은 이온전도도를 보였다. 이것은 많은 함량으로 도입된 계면활성제가 함침용 이오노머 내의 친수성의 주사슬인 CF_2 와 소수성의 결사슬인 SO_3H 의 상분리를 억제시키기 때문에 이온클러스터가 원활하게 형성되지 않았기 때문으로 판단되었다[5].

3.3 계면활성제가 도입된 강화복합막의 모폴로지 분석

그림 4(a)의 EDS 성분맵핑을 통해서도 ePTFE 성분인 CF_2 기의 F 성분이 가운데에 치밀하게 분포하고 있으며, 함침용 이오노머 말단기인 SO_3^- 의 S와 O성분이 보이지 않는 것을 통해서도 확인할 수 있었다.



[그림 3] Ion conductivity of ePTFE-reinforced composite membrane with (a) Triton X-100 and (b) Igepal CO-630

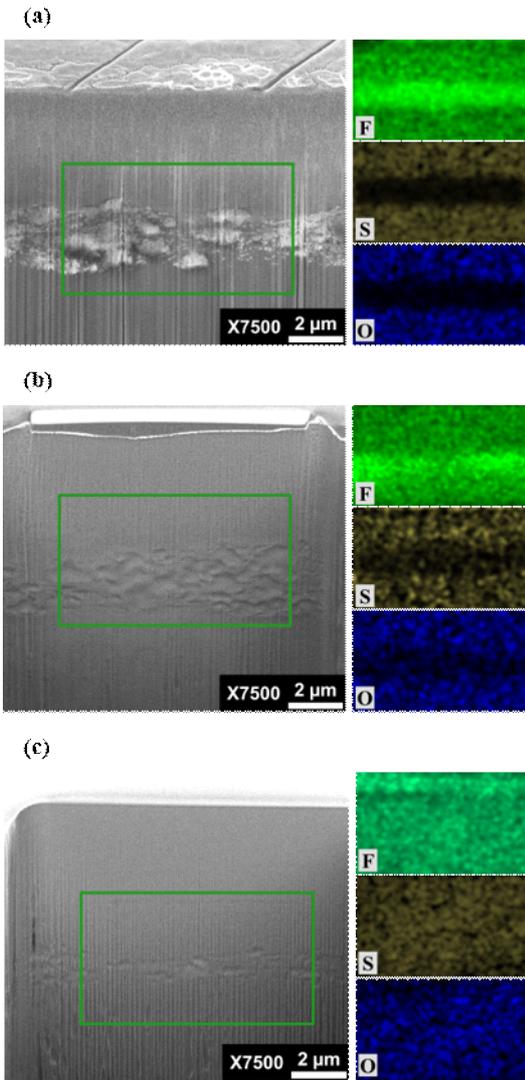
반면에 그림 4(b)의 EDS 성분맵핑을 통해서도 강화복합막 중간층에서 F성분이 RCM 0에 비해 상대적으로 얇게 분포하고 있고 S와 O 성분이 부분적으로 보이는 것을 확인되었다.

더욱이, 그림 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 성능분석

그림 5는 전류가 증가됨에 따라서 RCM C07 함침용 이오노머 용액으로 제조된 강화복합막은 RCM T07 함침용 이오노머 용액으로 제조된 강화복합막에 비해서 동일한 전류에서 더 높은 전압 값을 보였다.

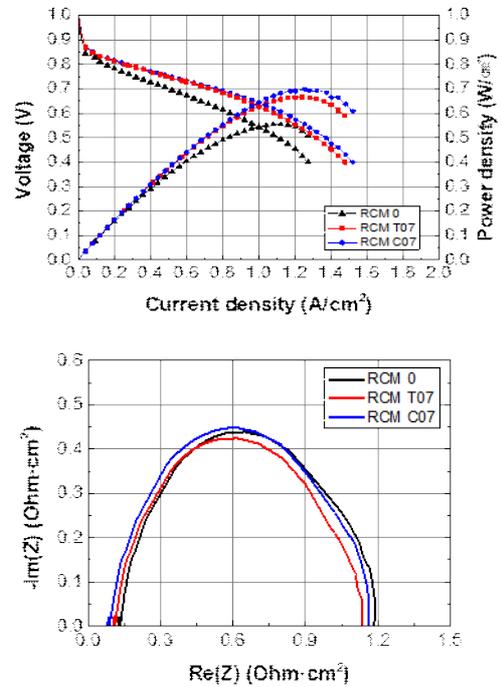
단위전지 성능평가된 MEA의 저항을 EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)를 통하여 분석하였고, 같은 함량의 계면활성제가 첨가된 RCM T07 이오노머에 비해 RCM C07 이오노머로 제조된 강화복합막의 저항이 더 감소된 것을 확인할 수 있었다. 이것은 동일한 함량의 Igepal CO-630은 Triton X-100에 비해서 함침용 이오노머 용액의 젖음성을 효과적으로 개선시킬 수 있고, 이렇게 향상된 이오노머의 함침특성으로 강화복합막의 막저항이 효과적으로 개선된 것으로 판단되었다.



[그림 4] SEM images and EDS chemical mapping of ePTFE-based reinforced composite membranes impregnated with (a) RCM 0, (b) RCM T07 (c) RCM C07

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 성능을 비교분석하였다. 계면활성제와 이오노머를 함침시킨 강화복합막은 이오노머만 함침시킨 강화복합막에 비해 낮은 막 저항을 보였으며, 높은 연료전지 성능을 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.



[그림 5] (a) Polarization curves (I-V curves) and I-P curves and (b) EIS Nyquist plots of PEMFC using ePTFE-based reinforced composite membranes impregnated with RCM 0, RCM T07, and RCM C07

참고문헌

- [1] Cao, Yan, "An efficient terminal voltage control for PEMFC based on an improved version of whale optimization algorithm", Energy Reports, 제 1권 1호, pp. 530-542, 11월, 2020년.
- [2] Yang, Libin, "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, 제 243권, pp. 392-395, 12월, 2013년.
- [3] Lin, Hsiu-Li, "Effect of Triton-X on the preparation of Nafion/PTFE composite membranes", Journal of membrane science, 제 237권 1-2호, pp. 1-7, 7월, 2004년.
- [4] Biswal, Nihar Ranjan, "Wetting of TX-100 and Igepal CO-630 Surfactants on a PTFE Surface", Industrial & engineering chemistry research, 제 50권 10호, pp. 45-52, 4월, 2011년.
- [5] Yuk, Jinok, "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, 제 18권 2호, pp. 75-80, 2015년.