

# Ar/O<sub>2</sub> 플라즈마 처리된 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌이 양성자 교환막 연료전지용 강화복합막에 미치는 영향

허웅\*, 배진우\*

\*한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부 미래융합공학전공  
e-mail:jwbae@koreatech.ac.kr

## Effect of Plasma-Treated expanded polytetrafluoroethylene on the Reinforced Composite Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells

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

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

### 요 약

강화복합막은 기존 전해질막에 비해 가습/건조 조건에서 뛰어난 치수 안정성으로 양성자 교환막 연료전지(proton exchange membrane fuel cells, PEMFC)의 내구성을 크게 향상시킨다는 장점이 있다. 그러나 소수성 ePTFE 강화막과 친수성 이오노머 사이의 불완전한 함침으로 성능이 저하되는 문제가 발생한다. 따라서 본 연구에서는 Ar/O<sub>2</sub> 플라즈마의 처리 시간을 최적화하여 ePTFE의 표면 특성을 소수성에서 친수성으로 성공적으로 개질하였고 이를 강화복합막으로 제작하였다. 이는 강화복합막의 함침을 개선하여 양성자 전도도를 향상시키고 수소 기체 투과도를 감소시켰다. 결과적으로 단위전지 성능평가에서 플라즈마 처리된 ePTFE(PT-ePTFE)로 제조된 강화복합막이 미처리된 ePTFE를 사용한 강화복합막에 비해 우수한 성능을 보이는 것으로 확인하였다. 이 연구를 통해 강화복합막을 개선하고 PEMFC의 성능을 향상시키는 효과적인 방법으로서 Ar/O<sub>2</sub> 플라즈마 처리를 제안한다.

### 1. 서론

에너지 수요와 기후변화에 능동적으로 대응하기 위해 지속가능한 청정 에너지 기술에 대한 수요가 전세계적으로 증가함에 따라 연료전지는 상당한 관심을 받고 있다. 이 중 양성자 교환막 연료전지(PEMFC)는 높은 효율과 낮은 작동 온도, 부산물로 열과 물만을 배출하는 특징을 가져 운송 및 고정식 발전, 휴대용 전자 장치에 이르기까지 다양한 응용 분야에 활용될 수 있다[1].

PEMFC의 성능과 내구성은 막-전극 집합체(Membrane electrode assembly, MEA), 그중에서도 특히 양성자 교환막에 크게 의존한다. 그러나 과플루오로술포산(PFSA) 이오노머로만 구성된 양성자 교환막은 구동과정에서 불안정한 치수안정성으로 인해 건조 상태에서의 수축과 가습 상태에서의 팽창을 반복하면서 내구성 및 성능 저하를 겪게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 최근에는 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌(ePTFE) 골격을 PFSA 막 내에 삽입하여 제작한 강화복합막(Reinforced composite membrane, RCM)을 사용하고 있다. 강화복합막은 높은 치수 안정성과 기계적강도를 가져 PEMFC 내구성과 수명을 효과적으로 개선한다. 하지만 강화복합막 내 ePTFE의 소수성은 이오노머의 친수성과 반발하여 완전한 함침을 방해하고 불완전한 양성자 전도 경로와 수소 기체의 교차를 증가시켜 성능 감소를

를 일으킨다[2].

본 연구에서는 이오노머와 ePTFE 사이의 함침을 개선하기 위해 ePTFE 막에 아르곤(Ar) 및 산소(O<sub>2</sub>) 플라즈마 처리를 적용하고 이를 이용하여 제작된 강화복합막을 평가하여 PEMFC 성능과 효율이 개선되는 것을 확인하였다.

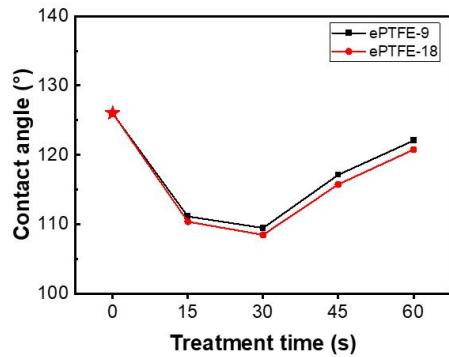
### 2. 본론

#### 2.1 재료

이 연구는 KOEMTECH에서 제공받은 2가지 ePTFE를 사용했으며 각 PTFE의 물성은 [표 1]에 나타내었다. 또한 강화복합막 및 촉매에 사용되는 이오노머는 Nafion solution (D2021, Dupont)을 사용하였다.

[표 1] ePTFE 샘플의 물성

| 샘플명      | 두께<br>( $\mu\text{m}$ ) | 기공크기<br>( $\mu\text{m}$ ) | 기공률<br>(%) |
|----------|-------------------------|---------------------------|------------|
| ePTFE-9  | 9                       | 0.415                     | 43.79      |
| ePTFE-18 | 18                      | 0.422                     | 43.54      |



[그림 1] Water contact angle of ePTFE as a function of Ar/O<sub>2</sub> plasma treatment time

## 2.2 플라즈마 처리를 통한 ePTFE 표면 처리

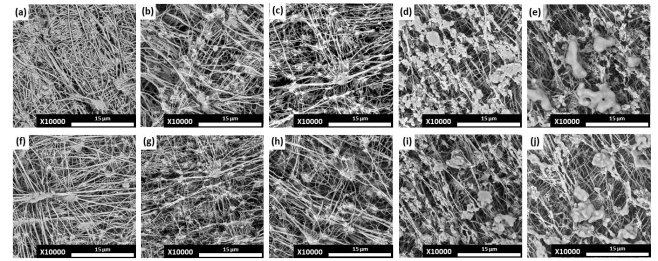
두 가지 유형의 ePTFE를 실온 및 상압에서 RF 플라즈마 발생기(YSR-03HDP, YOUNGSIN-RF Co., Ltd.)를 이용해 플라즈마로 처리하였다. Ar 및 O<sub>2</sub> 가스를 각각 1.5L/min과 3sccm의 유속으로 주입하면서 100W의 출력과 60kHz의 주파수로 플라즈마를 유지하였다. 각 ePTFE 멤브레인의 처리 시간에 대해 0초에서 60초까지 변화를 주며 진행하였다.

## 2.3 강화복합막(RCM) 제작

강화복합막 내 이오노머 층의 두께를 유지하기 위해 15 $\mu$ m의 강화복합막 제작에는 ePTFE-9를 사용하였고, 20 $\mu$ m의 강화복합막 제작에는 ePTFE-18을 사용하였다. 먼저 어플리케이션을 사용하여 이오노머 용액을 이형필름 위에 도포하고 그 위에 ePTFE 막을 놓은 뒤 80℃에서 60분 동안 건조하였다. 건조된 ePTFE 층 위로 또 다른 이오노머 층을 처음과 동일하게 적용하고 12시간의 건조 후 150℃에서 2시간 동안 어닐링 및 냉각하여 강화복합막을 제작하였다. 각 실험을 진행하기 전 모든 강화복합막은 유기오염물 질 제거와 슬론기 치환을 위해 1M 과산화수소 용액과 1M 황산 용액으로 80℃에서 각각 1시간씩 전처리하였다.

## 2.4 막-전극 접합체(MEA)의 제작

Pt/C 촉매(Ketjenblack EUT-300J, Premetek Co., U.S.)와 증류수, 2-프로판올(99%, Daejung, Korea) 및 이오노머 용액을 혼합하고 12시간 동안 교반하여 촉매슬러리를 제작하였다. 제작된 촉매슬러리는 어플리케이션을 사용하여 폴리이미드 필름에 코팅 및 건조 후 5cm x 5cm 정사각형으로 잘라 준비하였다. 준비된 촉매전극을 15MPa의 압력과 140℃의 온도에서 핫 프레스(SALT, Korea)를 통해 강화복합막으로 전사하여 Pt함량은 0.4mg/cm<sup>2</sup>이고 활성 면적이 25cm<sup>2</sup>인 MEA를 얻었다.



[그림2] SEM images of untreated ePTFE-9 surface and Ar/O<sub>2</sub> plasma-treated ePTFE-9 surfaces: (a) untreated; (b) treated for 15s; (c) treated for 30s; (d) treated for 45s; (e) treated for 60s,

SEM images of untreated and Ar/O<sub>2</sub> plasma-treated ePTFE-18 surfaces: (f) untreated; (g) treated for 15s; (h) treated for 30s; (i) treated for 45s; (j) treated for 60s.

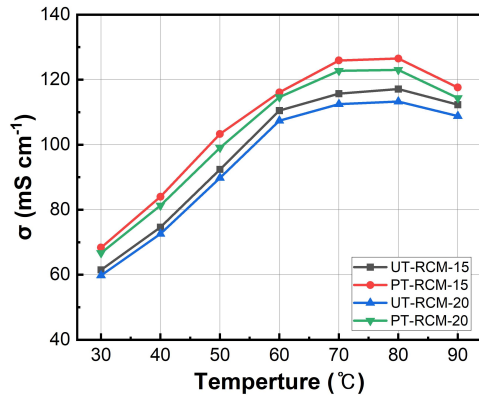
## 2.5 샘플 분석

Ar/O<sub>2</sub> 플라즈마 처리시간에 따른 ePTFE 표면 특성을 확인하기 위해 접촉각 분석기(Phoenix 300 Touch, SEO Co., Korea)를 이용한 접촉각 측정 및 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM, Thermo Fisher Scientific, Phenom ProX G6)을 통한 표면 분석을 진행하였다. 접촉각 측정은 상온에서 각 증류수 방울을 10 $\mu$ L로 고정하고 물방울이 표면에 닿고 나서 30초 동안 안정화된 이후 접촉각을 기록하였다.

강화복합막의 이온전도도는 30~90℃의 온도 범위에서 100%RH로 가습된 질소를 주입하면서 임피던스 측정기(SP-240, Biologic, France)를 사용하여 5mV에서 100kHz에서 100mHz 범위의 주파수 범위에 걸쳐 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)으로 측정하였다.

강화복합막의 모폴로지 및 성분원소를 분석하기 위해서 각 샘플은 액체질소를 이용한 동결 파단 후 에너지 분산 X선 분광법(EDS)과 결합된 SEM을 사용하여 분석되었다.

MEA의 단위전지 성능평가와 분석은 연료전지 스테이션(WonATech, SMART2)과 임피던스 측정장비(SP-240, Biologic, France)로 분석을 진행하였다. 활성화 단계를 거쳐 70℃ 및 100% 상대 습도에서 I-V curve를 측정하였다. 수소와 공기는 양극과 음극에 각각 1.5 및 2.0의 화학양론적 비율로 공급되었다. EIS 측정은 Anode와 Cathode에 각각의 수소(300 mL/min)와 공기(300 mL/min)를 공급하고, 100kHz부터 100mHz의 주파수 범위에서 250mA 진폭 신호를 사용하여 분석하였다. 마지막으로 수소기체투과도는 선형주사전압전류측정법(Linear Sweep Voltammetry, LSV)을 사용하여 Anode와 Cathode에 각각의 수소(300 mL/min)와 질소(300 mL/min)를 공급하고, 1mV/s의 속도로 0.1에서 0.6V까지 주사하여 평가하였다.



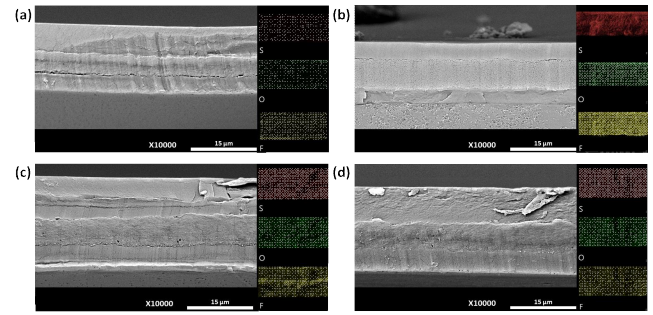
[그림 3] Ionic conductivity as a function of temperature for reinforced composite membrane with untreated and Ar/O<sub>2</sub>plasma-treated ePTFE

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 표면처리된 ePTFE의 접촉각 측정 및 표면 분석

그림 1에서 물에 대한 ePTFE의 접촉각을 측정하여 플라즈마 처리 시간에 따른 ePTFE 막의 표면 에너지 변화를 평가하였다. 처리하지 않은 ePTFE(UT-ePTFE) 샘플은 두께에 관계없이 약 126°의 물 접촉각을 보여, ePTFE 특유의 높은 소수성과 표면 에너지를 확인하였다. 반면, 플라즈마 처리된 ePTFE(PT-ePTFE)의 경우 플라즈마 처리를 진행할수록 점차 접촉각이 감소하여 처리시간이 30초가 되었을 때 플라즈마 처리된 ePTFE-9의 접촉각은 109.5°로 감소하였고, 플라즈마 처리된 ePTFE-18의 접촉각은 108.5°로 감소하였다. 이러한 결과는 ePTFE의 표면에 추가적인 친수성 작용기가 형성되어 ePTFE의 표면특성이 소수성에서 친수성으로 개질되었음을 나타낸다. 그러나 30초를 초과하여 플라즈마 처리를 지속할 경우, ePTFE 표면이 과도한 에칭을 겪어 접촉각이 증가하는 것을 확인하였으며 이러한 경향은 처리시간이 증가할수록 더욱 강하게 나타났다[3].

그림 2를 통해 15초와 30초 동안 플라즈마 처리된 ePTFE 표면을 SEM으로 분석한 결과, UT-ePTFE와 비교하여 일부 섬유에서 부러지거나 손상이 있는 모습을 확인했지만 큰 변화는 없었다. 그러나 45초 및 60초로 플라즈마 처리시간을 증가시켰을 때 ePTFE 표면에서 심각한 섬유 손상과 응집체가 나타났으며 이러한 형태학적 변화는 ePTFE의 표면 거칠기를 증가시켜 표면의 소수성을 증가시켰다[4]. 이러한 현상은 처리 시간이 길어질수록 더욱 뚜렷하게 나타났으며 과도한 표면 처리가 접촉각 증가로 이어진다는 접촉각 측정 결과를 뒷받침한다. 이러한 결과를 바탕으로 Ar/O<sub>2</sub> 플라즈마 처리시간은 30초가 최적임을 확인하였고 이후 모든 강화복합막은 이를 기준으로 준비하였다.



[그림 4] The cross-section SEM images and S, O, F mapping images of (a) UT-RCM-15; (b) PT-RCM-15; (c) UT-RCM-20; (d) PT-RCM-20

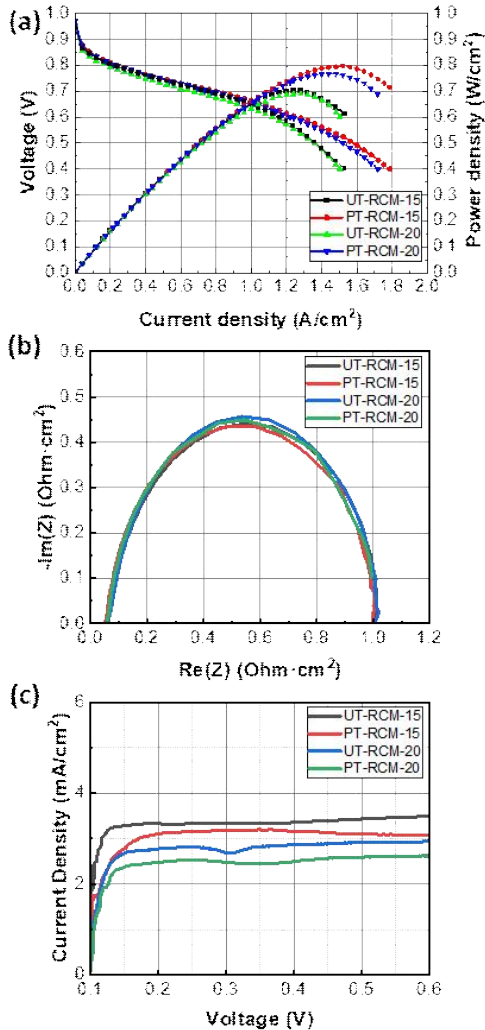
#### 3.2 강화복합막의 이온전도도

그림 3에서 ePTFE를 강화복합막으로 제작하고 이온전도도를 측정 결과, 각 PT-RCM은 UT-RCM과 비교하여 모든 온도구간에서 향상된 이온전도도를 나타내었으며 이는 플라즈마 처리 후 ePTFE의 접촉각이 감소하였던 접촉각 및 표면분석 결과와도 일치하였다. 이러한 이온전도도의 상승은 플라즈마 처리를 통한 표면개질이 친수성 이오노머의 함침률을 높이고 이온클러스터가 원활하게 형성되도록 기여한 덕분이라고 판단된다. 또한 모든 강화복합막들에서 온도가 상승할수록 양성자 이동성의 향상으로 인해 이온전도도가 지속적으로 증가하는 것을 확인하였다. 그러나 80°C 이상에서는 전해질막 내부의 수분이 증발로 막이 건조되면서 양성자 전도에 필요한 수분이 부족해져 양성자 전도가 제한된 것으로 판단된다[5].

#### 3.3 강화복합막의 모폴로지 분석

그림 4에서는 SEM 및 EDS를 사용하여 강화복합막의 단면 형태와 원소 분포를 분석하여 강화복합막의 두께 및 함침 특성을 확인하였다. UT-RCM-15 및 UT-RCM-20의 SEM 이미지에서 균열 및 구분되는 중간층이 관찰되었으며, EDS 성분맵핑에서는 중간층에 ePTFE 성분인 CF<sub>2</sub>기의 F 성분이 치밀하게 분포하는 반면, 이오노머 말단기의 S와 O성분이 비교적 희리게 나타났다. 이는 UT-ePTFE의 낮은 표면 에너지로 인해 이오노머가 UT-ePTFE의 미세 기공에 불완전하게 함침된 것이 원인으로 판단된다.

대조적으로, PT-RCM-15 및 PT-RCM-20의 SEM 이미지에서는 균열이나 뚜렷한 중간층이 관측되지 않았으며, 이는 ePTFE에 이오노머의 함침이 온전하게 이루어졌음을 나타낸다. 또한 EDS 성분맵핑에서도 중간층을 포함한 막 단면 전체에서 비슷한 양의 F, S 및 O 성분이 분포함을 확인하여 강화복합막의 온전한 함침이 이루어졌음을 확인하였다. 이러한 결과를 통해 플라즈마 처리가 ePTFE 내 이오노머의 주입을 개선하여 이온전도도 향상에 기여하였음을 알 수 있었다.



[그림 5] (a) I-V and I-P curves, (b) Nyquist plots, and (c) LSV curve of single cells using the RCMs

### 3.4 강화복합막의 MEA 단위전지 성능평가

그림 5(a)에서 PT-RCM의 성능을 평가하기 위해 MEA를 제작하고 연료전지 스테이션에서 단위전지 내 성능평가를 진행하여 I-V 및 I-P 곡선을 구하였다. UT-RCM-15를 사용한 MEA는 0.6V에서 1.154 A/cm²의 전류 밀도와 0.767 W/cm²의 피크 전력 밀도를 나타내는데 반해, PT-RCM-15를 사용한 MEA는 0.6V에서 1.262 A/cm²의 더 높은 전류 밀도와 0.797 W/cm²의 피크 전력 밀도로 우수한 성능을 보였다. UT-RCM-20과 비교하여 PT-RCM-20에서도 유사한 개선이 관찰되었다.

그림 5(b)에서 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 측정 결과, PT-RCM-15의 전하 전달 저항(CTR)은 UT-RCM-15와 동일하게 나타났지만 고주파 저항(HFR)은 UT-RCM-15보다 낮게 나타났다. 이러한 경향은 PT-RCM-20의 오믹 저항에서도 유사하게 나타났으며, 이는 플라즈마 처리가 ePTFE와 이오노머 간의 반발을 줄여 합침을 개선한 결과 강화복합막의 막저항을 감소시켰고 이러한 효과가 MEA의 성능향상으로 이어졌음을 나타낸다.

그림 5(c)에서 수소기체투과도를 분석한 결과, 동일한 두께에서 PT-RCM은 UT-RCM에 비해 낮은 수소기체투과밀도를 보였으며 이는 이오노머-ePTFE 계면에서 더 치밀한 합침이 이루어져 수소의 교차를 더 효과적으로 억제하기 때문이라고 판단된다. 수소 기체의 투과의 감소는 cathode에서 생성되는 수소 이온과 전자의 수를 감소시키기에 연료전지의 혼합전위를 억제하여 개방 회로 전압(OCV)을 높이고 전반적인 셀 성능을 향상시킬 수 있었던 것으로 판단된다.

## 4. 결론

본 연구에서는 Ar/O₂ 플라즈마 처리가 양성자 교환 막 연료전지를 위한 ePTFE 기반 강화 복합막(RCM)의 성능을 크게 향상시킨다는 것을 보여준다. 이러한 공정을 도입하는 것으로 ePTFE의 표면 에너지를 감소시키고 습윤성을 향상시켜 이오노머 합침을 개선하고 막 전체에 걸쳐 균일한 이오노머 분포를 유도하였다. 이를 단위전지 내 적용하여 실제 구동한 결과, 플라즈마 처리된 강화복합막은 이온클러스터의 개선을 통한 오믹 저항의 감소와 수소 크로스오버의 억제를 통한 OCV의 증가로 전체적인 연료전지의 성능 향상을 나타내었다. 결과적으로 Ar/O₂ 플라즈마 처리는 ePTFE 기반 강화복합막을 손쉽게 개선하여 연료전지 효율을 향상시킬 수 있는 유용한 방법임을 시사한다.

## 참고문헌

- [1] Agyekum, Ephraim Bonah, et al. "Research progress, trends, and current state of development on PEMFC—new insights from a bibliometric analysis and characteristics of two decades of research output." *Membranes* 12.11 (2022): 1103.
- [2] Liu, Fuqiang, et al. "Nafion/PTFE composite membranes for fuel cell applications." *Journal of Membrane Science* 212.1–2 (2003): 213–223.
- [3] Chien, Hsi-Hsin, et al. "Effects of plasma power and reaction gases on the surface properties of ePTFE materials during a plasma modification process." *Surface and Coatings Technology* 228 (2013): S477–S481.
- [4] Mozetič, Miran. "Plasma-stimulated super-hydrophilic surface finish of polymers." *Polymers* 12.11 (2020): 2498.
- [5] Dupuis, Anne-Claire. "Proton exchange membranes for fuel cells operated at medium temperatures: Materials and experimental techniques." *Progress in Materials Science* 56.3 (2011): 289–327.