

PTFE 크기 변화에 따른 Carbon Cloth 발수 코팅과 가스 투과도 변화

전 현*, 조태환*, 최원경**[†]

*단국대학교 응용화학공학과, **단국대학교 공학대학

Water Repellent Coating of Carbon Cloth with Different Size PTFE and Gas Permeabilities

HYEON JEON*, TAEHWAN CHO*, WEONKYUNG CHOI**[†]

*Applied chemistry engineering, School of engineering, Dankook University, 29 Anseo-dong,
Cheonan, Choongnam, 330-714, Korea

**School of Engineering, Dankook Univ., 29 Anseo-dong, Cheonan, Choongnam, 330-714, Korea

ABSTRACT

Carbon cloth was impregnated into PTFE emulsion. PTFE is a fluoropolymer used as a coating material in various fields due to its hydrophobicity and excellent mechanical properties. In this study, PTFE emulsion was prepared different particle size of 5~500 nm and 3~5 μm . FE-SEM and FT-IR spectroscopy were used microscopic observation and investigation of chemical structure change after PTFE coating. Mass variations, gas permeability and water contact angles were analyzed to determine a GDL performance of PTFE coated carbon cloth. PTFE coated carbon cloth show different mass increase according as PTFE concentration and the number of coating times. Water contact angle of PTFE coated carbon cloth was not effected by size of PTFE particle and the number of coating time; meanwhile, gas permeability was rapidly changed at carbon cloth coated by emulsion with size of 3~5 μm PTFE particle.

KEY WORDS : Carbon supports(탄소지지체), Polytetrafluoroethylene(PTFE), Hydrophobic coating(발수 코팅), Particle size(입자 크기), Gas permeability(가스 투과율)

1. 서 론

연료전지는 산소와 수소를 이용하여 전기에너지를 생산하고 부산물로 물을 만들어내는 친환경 신에너지 기술로 자동차 및 모바일 기기 등 다양한 분

야에 적용되고 있다¹⁾. 연료전지의 주요 부품인 MEA(membrane electrode assembly)는 막 전극 집합체로 백금촉매를 함유하고 있는 촉매 층과 양 옆에 전극 역할을 하는 탄소지지체로 이루어져 있다²⁾. carbon paper와 carbon cloth는 전기 전도도와 물리적 강도 및 가스 투과율이 다른 재료들에 비하여 좋기 때문에 탄소지지체로 많이 사용 되고 있다. 현재까지

[†]Corresponding author : cwk5145@dankook.ac.kr
[접수일 : 201.7.28 수정일 : 2010.8.17 게재확정일 : 2010.8.20]

carbon paper의 발수코팅 방법은 다양하게 연구되고 있으나^{3,4)} carbon cloth의 발수코팅에 대한 연구는 소수만 이루어졌을 뿐이다. Carbon cloth는 carbon paper에 비하여 기체 및 액체에 대한 투과성이 좋고 유연성 및 물리적 강도가 우수하여 다양한 형태의 연료전지 분야에 사용되고 있다⁵⁾. 저장탱크에서 음극으로 공급되는 수소는 가스확산층인 탄소지지체를 통과하며 확산된 뒤 백금 촉매에 접촉하여 양성자화 된다. 양성자는 전해질로 구성된 이온 교환막을 통과하여 양극 쪽으로 이동하고, 대기 중에서 공급되는 산소와 양극 쪽 전해질 막 표면에서 만나 수분을 생성한다⁶⁾. 이 수분이 양극의 가스확산층에 존재하는 기공을 차단하여 산소의 공급이 원활히 이루어지지 않기 때문에 플러딩 현상이 발생하게 된다^{7,8)}. 그러므로 연료전지의 성능을 유지하기 위해서 MEA 내부의 수분 농도를 적절하게 유지할 수 있는 발수 처리 기술이 필요하다⁹⁾.

본 연구에서는 연료 전지 반응 중 플러딩 현상이 발생하는 것을 방지하기 위하여 carbon cloth의 표면을 PTFE로 코팅하였다^{10,11)}. PTFE는 대표적인 불화탄소수지로 표면에너지가 낮아 발수성이¹²⁾ 탁월하며 용융점이 327°C로 열 안정성이 높다. 또한 화학적으로 안정하며 물리적 특성이 우수하여 다양한 분야에서 발수처리제로 사용되는 물질이다¹³⁾. PTFE 입자 크기가 발수 처리된 carbon cloth의 물성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 각각 micro 사이즈 입자크기를 가진 PTFE 현탁액(M-PTFE)과 nano 사이즈 입자크기를 가진 PTFE 현탁액(N-PTFE)으로 carbon cloth를 코팅한 뒤 표면구조와 질량변화율 및 가스투과도의 변화를 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

코팅 전 carbon cloth(B1A, BASF fuel cell, Inc., NJ) 표면의 불순물을 제거하기 위하여 아세톤으로 세척 후 건조한 뒤 PTFE 현탁액에 함침 하였다. 이후 재차 건조를 실시하여 표면의 휘발분을 제거한 뒤 질소 분위기에서 380°로 한 시간 동안 열처리 한 후 서서히 냉각시켜 코팅 막을 형성 하였다. 이후 동

일한 과정으로 코팅을 3회 까지 반복하여 코팅 횟수에 의한 PTFE 코팅 막 특성 변화를 조사하였다. 또한 다양한 농도의 PTFE 현탁액으로 carbon cloth를 코팅하여 현탁액 농도 변화에 의한 코팅 특성 변화를 조사하였다.

PTFE 코팅 전, 후 carbon cloth 표면 미세구조변화를 FE-SEM(hitachi high technologies, SU-70)을 통해 분석하였다. PTFE 현탁액으로 코팅한 carbon cloth 질량변화율은 각 농도에서 동일한 조건으로 코팅된 5개의 carbon cloth를 칭량한 후 평균값을 계산하여 구하였다. 질량변화율을 통해 PTFE 입자 크기 차이에 의한 특성 차이를 비교하였으며 코팅 양 제어 가능성을 평가 하였다. 가스 투과도는 PTFE 코팅된 carbon cloth에 Ar 가스를 1kg/m²로 주입하며 5회 측정하여 평균값을 계산하였다. PTFE 코팅된 carbon cloth를 1cm×1cm 크기로 잘라 3점 굽힘 시험을 통해 코팅되는 PTFE의 양과 굽힘 강도 변화의 연관성을 확인하였다. PTFE로 코팅된 carbon cloth의 발수성은 접촉각 측정기(KRUSS GmbH, DSA 100)를 이용하여 확인하였으며 측정 오차를 최소화하기 위하여 30개소의 접촉각을 측정한 뒤 평균값을 표시하였다. PTFE 코팅된 carbon cloth의 분광학적 특성 변화는 FT-IR(thermofisher scientific, Nicolet 380)로 스펙트럼을 검출하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

PTFE 코팅에 의한 carbon cloth 표면 변화를 확인하기 위하여 촬영한 FE-SEM 사진을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)는 코팅 전 carbon cloth 표면을 800배 확대한 사진이다. 6μm~8μm 두께를 가진 탄소 섬유 구조 사이로 가스 이동 통로를 형성하고 있다. Fig. 1(d)는 코팅 전 carbon cloth를 5000배 확대한 사진으로 탄소 섬유 한 가닥의 표면 구조를 자세히 보여주고 있으며, 표면에 다수의 균열이 있어 현탁액의 흡착이 용이할 것을 예상할 수 있다. Fig. 1(b)는 15wt.% N-PTFE로 코팅한 carbon cloth 표면을 1000배 확대한 사진이다. PTFE가 carbon cloth 섬유들 사이를 채우고 있으나 다수의 기공이

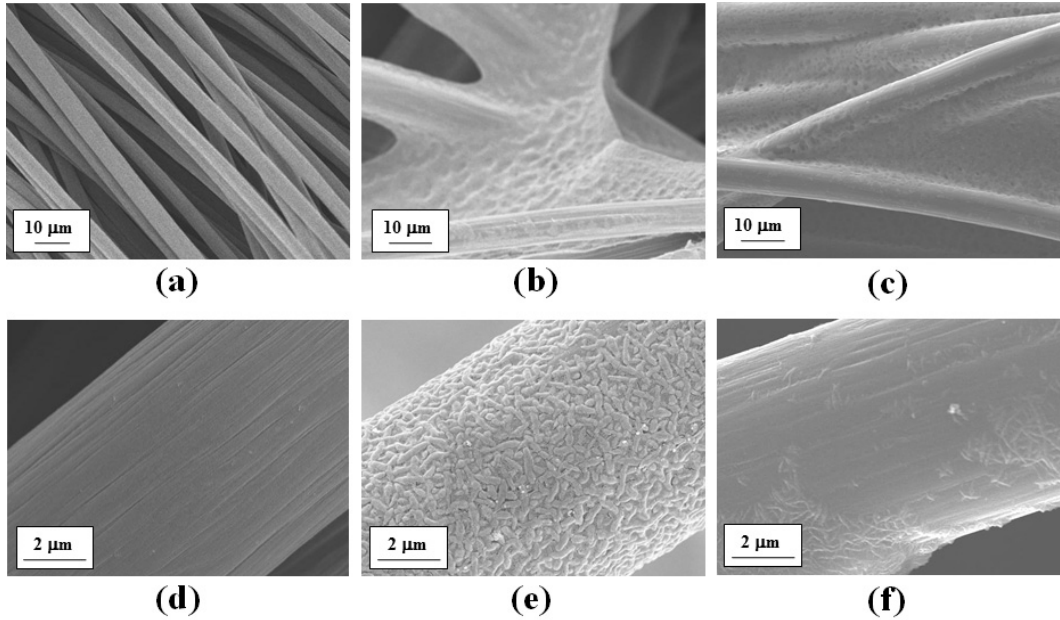


Fig. 1 FE-SEM images of as-purchased carbon cloth ((a), (d)), N-PTFE coated carbon cloth ((c), (e)) and M-PTFE coated carbon cloth ((b), (f)).

존재하는 것을 확인할 수 있다. Fig. 1(e)는 15wt.% N-PTFE로 코팅한 carbon cloth의 표면을 5000배 확대한 사진으로 PTFE가 탄소 섬유 표면에 일정한 배열로 재결정되어 균일하게 코팅되어 있다. Fig. 1(c)는 15wt.% M-PTFE로 코팅한 carbon cloth의 표면을 1000배 확대한 사진이다. Fig. 1(b)와 비교하였을 때, 비교적 기공의 양이 적고 많은 양의 PTFE가 탄소섬유들 사이를 메우고 있는 모습을 보여주고 있다. Fig. 1(f)는 15wt.% M-PTFE로 코팅한 carbon cloth의 표면을 5000배 확대한 사진으로 Fig. 1(e)에 비하여 코팅이 균일하게 이루어지지 않은 것으로 보인다.

PTFE 코팅 조건 변화에 따른 코팅 량의 변화를 조사하기 위해 코팅 후 carbon cloth의 질량 변화를 측정하여 (1)의 식을 이용하여 질량변화율로 계산한 뒤 Fig. 2(a)와 (b)에 나타내었다¹⁴⁾.

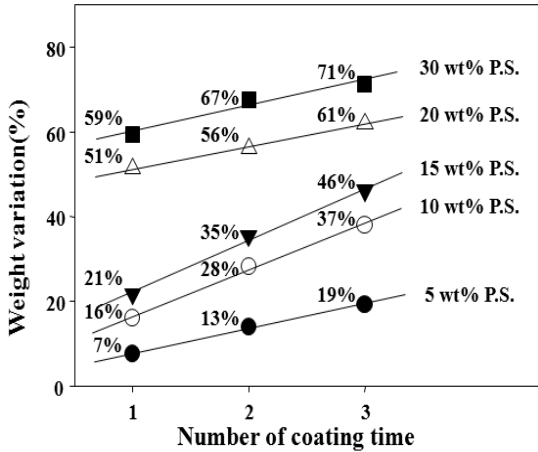
$$PTFE(g) = \frac{CP_1 - CP_0}{CP_1} \times 100\% \quad (1)$$

CP_0 : 코팅 전 carbon cloth의 질량

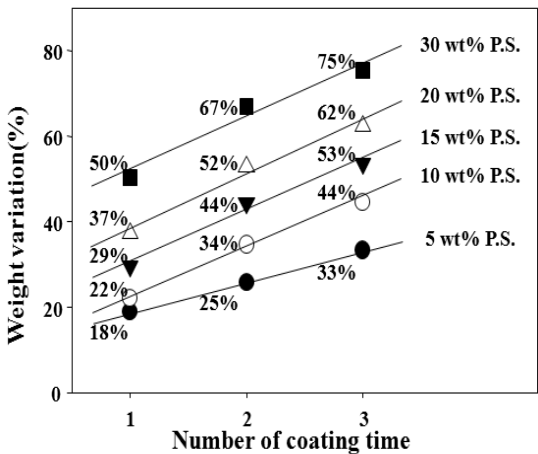
CP_1 : 코팅 후 carbon cloth의 질량

Fig. 2(a)에 나타난 N-PTFE 현탁액으로 1회 코팅한 carbon cloth 질량변화율은 5wt.% 현탁액에서 7%, 10wt.% 현탁액에서 16%, 15wt.% 현탁액에서 21%, 20wt.% 현탁액에서 51wt.%, 30wt.% 현탁액에서 59%, 45wt.% 현탁액에서 69%로 측정되었고 현탁액의 농도와 함께 증가하는 경향을 보였으며 코팅 횟수가 증가할수록 질량변화율이 거의 일정하게 증가하였다.

PTFE 현탁액으로 1회 코팅 시 발생하는 질량 변화율의 차이는 현탁액의 농도가 높아질수록 현탁액 점도가 높아지기 때문에 더 많은 PTFE가 carbon cloth 표면에 코팅되어 발생하는 것으로 사료된다. Fig. 2(b)에 나타난 M-PTFE 현탁액으로 1회 코팅한 carbon cloth 질량변화율은 5wt.% 현탁액에서 18%, 10wt.% 현탁액에서 22%, 15wt.% 현탁액에서 29%, 20wt.% 현탁액에서 37wt.%, 30wt.% 현탁액에서 50%, 45wt.% 현탁액에서 58%로 측정되며 현



(a)



(b)

Fig. 2 Weight variations of PTFE coated carbon cloth with (a) N-PTFE, (b) M-PTFE emulsion.

탁액의 농도와 함께 증가하는 경향을 보였다. 이후 코팅 횟수가 증가할수록 질량변화율이 직선적으로 증가하였으며 동일 농도의 N-PTFE 현탁액으로 코팅한 carbon cloth보다 큰 질량 증가율을 나타내었다. 이러한 현상은 입자크기가 증가할수록 현탁액의 점도가 증가하기 때문에 나타나는 것으로 사료되며 이러한 결과는 Z. H. Fei와 P. J. T. Mills의 실험에서도 잘 나타나있다^{15,16)}.

PTFE로 코팅한 carbon cloth의 물리적 강도 변

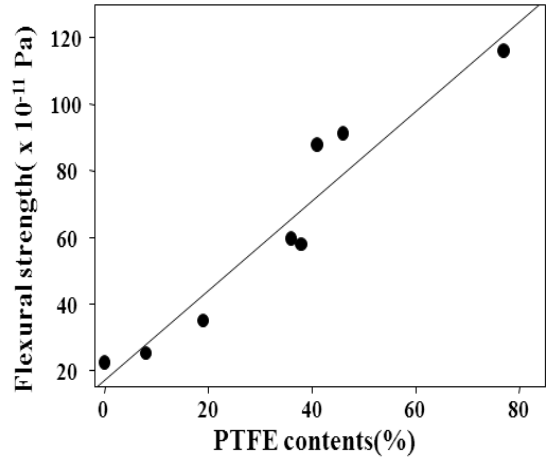
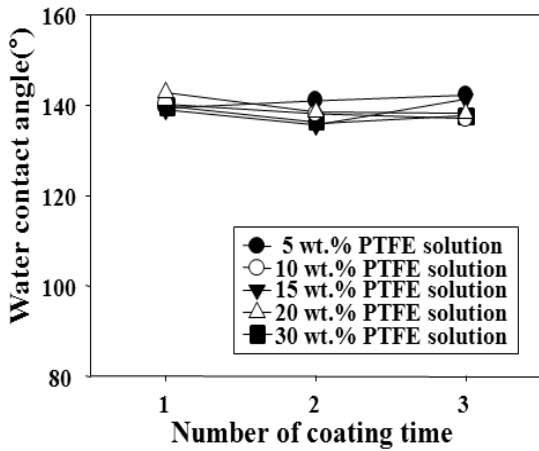


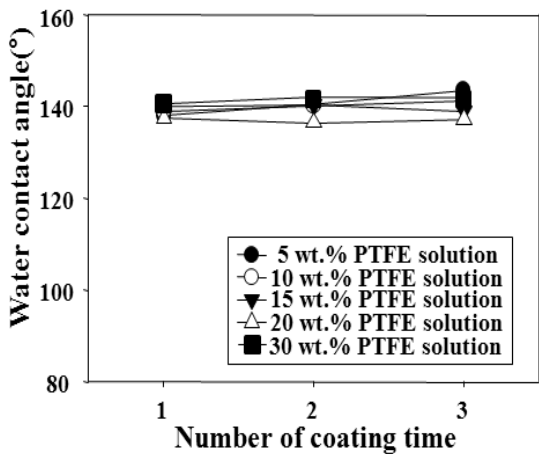
Fig. 3 3 point bending test of PTFE coated carbon cloth.

화를 3점 굽힘 시험법으로 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 코팅하지 않은 carbon cloth에서 시료의 굽힘 강도는 2.22×10^{-11} Pa로 측정되었으며 농도 및 코팅 횟수가 증가하며 표면에 코팅되는 PTFE의 양이 증가함에 따라 굽힘 강도 또한 함께 증가하는 경향성을 보였다. 굽힘 및 절단 강도가 강해질수록 carbon cloth의 물리적 특성이 좋아진다고 볼 수 있다. 그러나 PTFE가 carbon cloth의 표면에 과량 코팅되면 carbon cloth 표면의 기공을 차단하여 가스 투과율이 감소하고 연료전지의 효율이 감소하며 carbon cloth의 두께가 두꺼워지고 유연성이 떨어진다. 그러므로 적절한 발수성과 강도, 유연성을 유지할 수 있도록 carbon cloth의 표면에 코팅되는 PTFE의 양을 합리적으로 조절하는 코팅 기술이 연료전지의 효율을 높이는 데 중요한 요소로 작용할 수 있으며 이를 위해 PTFE 현탁액의 농도 및 코팅 횟수를 적절히 조절해야만 한다.

다양한 농도의 N-PTFE 현탁액과 M-PTFE 현탁액으로 carbon cloth를 1회~3회 코팅한 후 접촉각을 측정하여 Fig. 4에 나타내었다¹⁷⁾. N-PTFE로 코팅한 carbon cloth의 접촉각은 138.9°, 135.5°, 141.3° 등 고발수성으로 측정되었으며 M-PTFE로 코팅한 carbon cloth의 접촉각 역시 140°, 140.3°, 139.1° 등 고발수성으로 측정되었다¹⁸⁾. GDL(gas diffusion



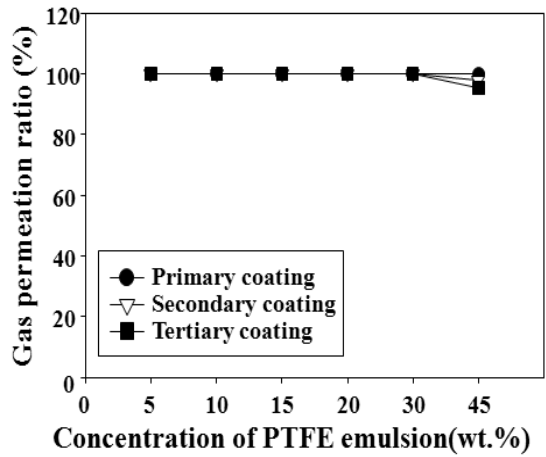
(a)



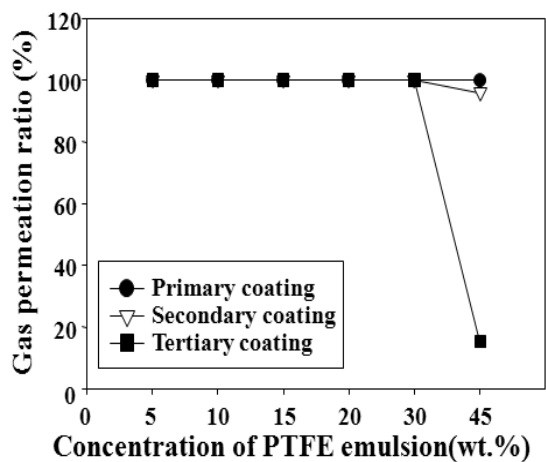
(b)

Fig. 4 Water contact angles of PTFE coated carbon cloth with (a) N-PTFE, (b) M-PTFE emulsion.

layer)에 사용되는 carbon cloth의 접촉각이 130~140°인 것으로 미루어 볼 때, 우수한 성능을 나타내는 것을 확인 할 수 있었다. PTFE 현탁액으로 carbon cloth를 코팅하였을 때, 코팅 횟수 및 PTFE의 입자 크기는 코팅된 carbon cloth의 발수성에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다. 또한 5wt.%의 낮은 농도로 제조한 PTFE 현탁액으로 carbon cloth를 1회 코팅하여 우수한 발수성을 부여할 수 있었다.



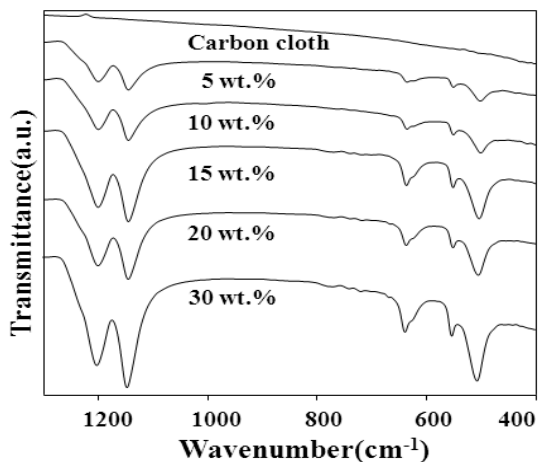
(a)



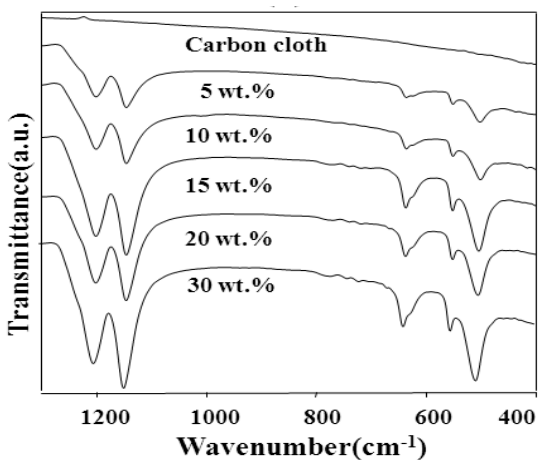
(b)

Fig. 5 Gas permeability of PTFE coated carbon cloth with (a) N-PTFE, (b) M-PTFE emulsion.

다양한 농도로 제조한 PTFE 현탁액으로 carbon cloth를 코팅한 후 가스 투과율을 코팅 횟수별로 측정 한 후 Fig. 5에 나타내었다¹⁹⁾. 5~30wt.% N-PTFE 현탁액으로 carbon cloth를 1~3회 코팅하였을 때 표면에 코팅된 PTFE는 carbon cloth의 가스 투과량에 영향을 미치지 않았다. 그러나 45wt.% N-PTFE 현탁액으로 3회 코팅한 carbon cloth는 가스투과율은 97%로 감소하였다. 또한 5~30wt.% M-PTFE 현탁액으로 carbon cloth를 1~3회 코팅한 carbon



(a)



(b)

Fig. 6 FT-IR spectra of PTFE coated carbon cloth with (a) N-PTFE, (b) M-PTFE emulsion.

cloth 또한 가스 투과량이 변하지 않았으나 45wt.% M-PTFE 현탁액으로 2회, 3회 코팅 횟수가 증가 할수록 가스 투과율이 96%, 15%로 급격히 감소하였다. Carbon cloth를 이루고 있는 섬유 구조의 특성상 기체가 통과할 수 있는 기공이 많아 낮은 농도의 PTFE 현탁액으로 코팅 했을 시 가스 투과량의 변화가 나타나지 않았다. 그러나 코팅용액의 농도와 점도가 증가함에 따라 carbon cloth의 표면에 코팅되는 PTFE의 양이 많아져 기체 유동 통로를 차단

하게 되고 가스투과율이 감소하는 결과를 가져온다. 그러므로 충분한 발수성을 부여할 수 있는 최소 농도의 PTFE 현탁액으로 carbon cloth를 코팅해야 한다. 동일 농도의 두 PTFE 현탁액을 이용하여 carbon cloth를 코팅하였을 때 N-PTFE 현탁액으로 코팅한 carbon cloth의 가스 투과율이 더 크게 나타나므로 코팅 시에 가스투과도를 유지하기 위해 N-PTFE 현탁액을 사용하는 것이 유리할 것으로 판단된다.

PTFE 현탁액으로 carbon cloth를 코팅한 후 FT-IR을 이용하여 현탁액 농도 및 코팅 횟수에 의한 분광학적 특성변화를 분석하였다. Fig. 6(a)은 N-PTFE 현탁액으로 코팅한 carbon cloth 표면을 분석한 FT-IR스펙트럼이다. 발수처리 되지 않은 carbon cloth의 스펙트럼은 탄소구조의 전형적인 스펙트럼 형태를 보여주고 있으나 코팅된 carbon cloth의 스펙트럼에서는 PTFE 피크들을 발견할 수 있었다. CF₂ 결합 영역(505cm⁻¹~640cm⁻¹)에서 CF₂ rocking, CF₂ bending, CF₂ wagging을 나타내는 피크가 나타났고 1141cm⁻¹과 1200cm⁻¹ 피크에서 CF₂ symmetrical stretching과 CF₂ asymmetrical stretching을 나타내는 피크가 나타났으며, C=C 결합의 영역에서(1600cm⁻¹~1680cm⁻¹) 피크가 나타났다²⁰⁾. 이를 통해 코팅 후 carbon cloth 표면에 PTFE가 코팅된 것을 확인 할 수 있었다. 또한 각 피크들은 농도에 비례하여 증가 하는 모습을 나타내며, 현탁액의 농도가 증가할수록 carbon cloth에 코팅되는 PTFE의 양이 증가한다는 것을 분광학적으로 증명한다. Fig. 6(b)은 M-PTFE 현탁액으로 코팅한 carbon cloth FT-IR 스펙트럼이며, N-PTFE 현탁액으로 코팅한 carbon cloth와 유사한 경향성을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

입자 크기가 다른 PTFE 현탁액을 이용한 carbon cloth 코팅에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) PTFE 현탁액 코팅 조건을 조절하여 carbon cloth

- 표면에 코팅되는 PTFE 양 조절이 가능하다.
- 2) PTFE 현탁액으로 carbon cloth를 코팅하였을 때, 현탁액 농도와 코팅횟수 및 PTFE 입자 크기는 코팅된 carbon cloth의 발수성에 큰 영향을 미치지 않는다.
 - 3) 5wt.%, 10wt.%, 15wt.%, 20wt.%, 30wt.%의 PTFE 현탁액으로 코팅한 carbon cloth는 3회 코팅 시 까지 가스투과도 변화가 나타나지 않았으나 45wt.% M-PTFE 현탁액으로 코팅한 carbon cloth는 2회 코팅 시 가스투과율 감소를 보이며 N-PTFE 현탁액으로 코팅한 carbon cloth보다 M-PTFE 현탁액으로 코팅한 carbon cloth의 가스 투과율의 감소가 더 크게 나타났다.
 - 4) Carbon cloth의 발수 코팅과 가스투과도는 67% 이하의 PTFE 코팅 양에서 나노사이즈 입자 크기와 마이크로사이즈 입자 크기에 관계없이 가장 효과적인 발수 코팅이 이루어진 것을 확인하였다.

후 기

본 연구는 2009년도 단국대학교 일반연구과제 연구비 지원으로 진행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- 1) A. Kirubakaran, S. Jain, and R. K. Nema : “A review on fuel cell technologies and power electronic interface”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13, 2009, pp. 2430-2440.
- 2) A. koglu : “Review of proton exchange membrane fuel cell models”, *International J. Hydrogen Energy*, Vol. 30, 2005, pp. 1181-1212.
- 3) K. F. Chiu, and K. W. Wang : “Hydrophobic coating on carbon electrodes for proton exchange membrane fuel cells”, *Surface & Coating Technology*, Vol. 202, 2007, pp. 1231-1235.
- 4) G. G. Park, Y. J. Sohn, T. H. Yang, Y. G. Yoon, W. Y. Lee, and C. S. Kim : “Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC”, *J. Power Sources*, Vol. 131, 2004, pp. 182-187.
- 5) L. Cindrella, A. M. Kannana., J. F. Lin, K. Saminathan, Y. Ho, C. W. Lin, and J. Wertz : “Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells – A review”, *J. Power Sources*, Vol. 194, 2009, pp. 146-160.
- 6) J. Larminie, and A. Dicks : “Fuel Cell System Explained(second edition)”, Wiley, England, 2003, pp. 67-94.
- 7) H. Li, Y. Tang, Z. Wang, and Z. Shi : “A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell”, *J. Power Sources*, Vol. 178, 2008, pp. 103-117.
- 8) S. Shimpalee, U. Beuscher, and J. W. Van Zee : “Analysis of GDL flooding effects on PEMFC performance”, *Electrochimica. Acta*, Vol. 52, 2007, pp. 6748-6754 .
- 9) 박창권, 조인수, 오병수 : “고분자 전해질형 연료전지내의 질량유동이 성능에 미치는 영향”, *한국수소 및 신에너지 학회 논문집*, Vol. 18, No. 4, 2007, pp. 422-431.
- 10) L. Giorgi, E. Antolini, A. Pozio, and E. Passalacqua : “Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells”, *Electrochimica Acta*, Vol. 43, 1998, pp. 3675-3680.
- 11) 정문국, 송기세, 조태환, 최원경 : “나노 사이즈 불화탄소수지 용액 농도에 따른 GDL 발수 코팅”, *한국 수소 및 신에너지 학회 논문집*, Vol. 20, No. 4, 2009, pp. 323-330.
- 12) P. J. Rae, and D. M. Dattelbaum : “The properties of polytetrafluoroethylene in compression”, *Polymer*, Vol. 45, 2004, pp. 7615-7625.
- 13) A. Rogachev, M. Yarmolenko, A. V. Rahachov, S. Tamulevicius, and I. Prosycevas : “Structure and properties of nano composite polymer coatings”, *J. Physics*, Vol. 14, No. 1, 2008, pp. 40-43.

- 14) G. H. Yoon, S. B. Park, E. H. Kim, M. H. Oh, K. S. Cho, S. W. Jeong, S. J. Kim, and Y. I. Park : “Novel hydrophobic coating process for gas diffusion layer in PEMFCs”, *J. Electroceram*, Vol. 23, 2009, pp. 110-115.
- 15) Z. H. Fei, L. Z. Yang, N. M. Jiang, and C. K. Fa : “Dependence of Nanofluid Viscosity on Particle Size and pH Value”, *CHIN. PHYS. LETT*, Vol. 26, No. 6, 2009, pp. 066202-1-3.
- 16) P. J. T. Mills, J. P. K. Seville, P. C. Knight, and M. J. Adams : “The effect of binder viscosity on particle agglomeration in a low shear mixer/agglomerator”, *Power Technology*, Vol. 113, 2000, pp. 140-147.
- 17) E. L. Decker, B. Frank, Y. Suo, and S. Garoff : “Physics of contact angle measurement”, *Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 156, 1999, pp. 177-189.
- 18) N. J. Shirtcliffe, G. McHale, S. Atherton, and M. I. Newton : “An introduction to super-hydrophobicity”, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 11, 2009, pp. 1-15.
- 19) J. T. Gostick, M. W. Fowler, M. D. Pritzker, M. A. Ioannidis, and L. M. Behra : “In-plane and through plane gas permeability of carbon fiber electrode backing layers”, *J. Power Sources*, Vol. 162, 2006, pp. 228-238.
- 20) J. Su, G. Wu, Y. Liu, and H. Zeng : “Study on PTFE aqueous dispersion irradiated by gamma ray”, *J. Fluorine Chemistry*, Vol. 127, 2006, pp. 91-96.