한국신·재생에너지학회 2005년도 춘계학술대회논문집 pp.248~251

고분자전해질 연료전지용 흑연계 복합소재 분리판 개발

허 성일[1], 윤 진철[2], 오 경석[3], 한 경섭[4]

Development and characterization of graphite reinforced conductive polymer composites for PEMFC bipolar plates

Seongil Heo, Jincheol Yun, Kyeongseok Oh, Kyungseop Han

Key words : Conductive polymer composites(전도성 고분자 복합재료), compression molding(압축성형), electrical conductivity(전기 전도도), PEMFC(고분자전해질연료전지), bipolar plate(분리판)

Abstract : Graphite reinforced conductive polymer composites for PEMFC bipolar plates were fabricated by the compression molding technique. Graphite powder was mixed with an phenol resin to impart electrical property in composites. In this study, conductive polymer composites with high filler loadings(>60wt.%) were manufactured to accomplish high electrical conductivity above 100S/cm. The level of compaction is important because graphite powder increase electrical conductivity of composites by direct physical contact between particles. The optimum molding pressure according to filler was proposed experimentally. Various tests(electrical conductivity, flexural strength, compressive strength, leach test, etc) were carried out to verify the performance of fabricated composites for PEMFC bipolar plates. Fabricated composites have good electrical conductivity and mechanical strength. The results of leach test and contact angle measurement showed similar characteristics compared with commercial bipolar plates.

1. 서 론

연료전지는 종류에 따라 차이는 있으나 60%에 달하는 높은 효율을 가지며 무공해, 무소음 등의 장점으로 인해 미래의 친환경적 대체 에너지로서 많은 관심을 끌고 있다. 연료전지는 사용되는 전해질에 따라 다양한 종류가 있다. 그러나 기술적 문제 및 상용화를 고려하여 최근의 연구는 고분자 전해질 연료전지(PEMFC), 고체산화물 연료전지(SOFC)가 주를 이루고 있다[1].

고분자 전해질 연료전지는 자동차와 휴대용 전원에의 적용을 주목표로 하는 연구가 진행 중이다. 최근에는 연료전지의 기본 기술 연구보다는 상용화를 위한 노력이 진행되고 있다. 특히 기존의 기계가공 흑연판은 가격이 너무 비싸 분리판으로써 전도성 고분자 복합재료에 대한 관심이 높아지고 있으며 또한 대량 생산을 통해 가격절감을 위한 연구가 세계적으로 활발하게 이루어지고 있다[2,3]. 분리판의 주된 기능은 (i) 단위 전지 간에 전류가 흐르는 길의 역할, (ii) 연료와 공기, 생성된 물이 지나가는 통로의 역할, (iii) 스택 내에서 각각의 단위 전지를 분리하는 역할 등이 있다[4].

이러한 다양한 요구 조건을 만족시키기 위해, 여러 물질이 고분자 전해질 연료전지의 분리판 소재로써 연구되어 왔다[5]. 그 중 탄소 보강 전도성 고분자 복합재료는 제조비용이 낮고, 제조공정이 비교적 간단하여 제조시간을 줄일 수 있는 장점이 있다. 그러나 대부분의 전도성 고분자 복합재료에 기존 연구는 충진재의 비율이 낮은 상태에서 충진재의 비율(20~30wt.%)이 증가함에 따라 전기 전도

1) 포항공과대학교 대학원
E-mail : seunghun@postech.ac.kr
Tel : (054)279-5893 Fax : (054)279-5899
2) 포항공과대학교 대학원
E-mail : blwater@postech.ac.kr
Tel : (054)279-5893 Fax : (054)279-5899
3) 포항공과대학교 대학원
E-mail : oks@postech.ac.kr
Tel : (054)279-5893 Fax : (054)279-5899
4) 포항공과대학교
E-mail : kshan@postech.ac.kr
Tel : (054)279-2163 Fax : (054)279-2845

도가 급격히 증가하는 퍼콜레이션 현상에 대해 집중되어 있다. 그러나 고분자 전해질 연료전지의 분리판에 적용하기 위해서는 60wt.% 이상의 높은 충진 비율을 필요로 한다[5-7]. 이러한 높은 충진 비율의 전도성 고분자 복합재료는 100S/cm의 높은 전기 전도도를 나타내며 스택 체결 시에 필요로 하는 기계적 강도 역시 만족시켜준다.

본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지의 분리판으로써 흑연계 복합소재 분리판의 제조하고 작동환경에서 요구되는 특성 평가를 실시하였다.

2. 실 험

2.1 제조 방법

본 연구에서는 압축성형법을 이용하여 흑연계 복합소재 분리판을 제조하였다. 전도성 충진재로는 부식에 강하고 높은 전기전도도를 가지는 흑연 분말을 사용하였으며 고분자 수지는 열경화성 수지로 성형성이 우수한 페놀을 사용하였다. 흑연과 페놀은 분말 상태에서 혼합하였으며 혼합된 흑연/페놀 혼합물은 hot press를 이용하여 고온고압의 에서 성형되었다.

2.2 실험 방법

제조된 흑연계 복합소재 분리판은 고분자 전해질 연료전지의 작동환경이 요구하는 물성 조건을 확보하기 위해 다양한 물성 측정을 실시하였다. 또한 다른 생산업체의 제품과 그 성능을 비교함으로써 실제 고분자 전해질 연료전지에의 적용가능성을 알아보았다.

전기 전도도 측정은 4 point probe method를 이용하여 측정하였다. 전도도 측정 시편은 70×12.7×2.4(㎜)이며 probe 접촉 부분에는 은(Ag)을 바른 뒤 50℃에서 2시간 동안 열처리하였다. 시편의 바깥쪽 두 probe를 통해 시편에 일정한 전류를 공급하였으며 안쪽의 두 probe를 이용하여 전압을 측정하였다. 굽힘 실험(ASTM D-790)과 압축실험은 UTM (Shimadzu, 5ton)을 이용하여 이루어졌다. 굽힘실험은 전기 전도도를 측정한 시편을 그대로 사용하였고 압축실험은 1×1cm 시편을 두께 방향으로 압축하며 하중을 측정하였다. 용출실험은 pH4 황산 용액에 시편을 넣고 90°C에서 200시간 동안 실시하였다. 용출실험이 끝난 뒤 유도결합플라즈마 원자방출분광분석기(ICP-AES)를 이용하여 용출된 이온을 분석하였다. 접촉각은 시편의 표면에 4μL의 물방울을 떨어뜨린 뒤 Contact angle goniometer를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 전기 전도도

연료전지의 분리판에 요구되는 가장 기본적인 물성은 높은 전기 전도도이다. 분리판은 스택 체결 시에 MEA(Membrane Electrode Assembly) 사이에서 전류가 흐르는 길의 역할을 하게 되므로 분리판 자체의 전기 전도도가 높아야 하며 또한 MEA와의 접촉저항이 낮아야 한다. 본 연구의 주된 목표는 미국 DOE의 제시 기준인 100S/cm을 만족시키는 것이다.

각 샘플의 전기전도도는 Fig. 1에 나타나 있다. 본 연구에서 개발된 복합소재 분리판은 200S/cm 이상의 높은 전기 전도도를 나타내었으며 타사의 제품인 A, B보다도 우수한 전기 전도성(Bulk conductivity)을 가졌음을 확인하였다.

또한 실제 연료전지를 작동할 때에는 구성 요소 간의 전류 이동이 중요하므로 분리판과 가스확산층(GDL) 사이의 접촉 저항이 낮아야 한다. 접촉 저항 측정의 모식도는 Fig. 2와 같다. 복합소재 분리판의 접촉 저항은 기계가공판에 비해 3배 정도 높게 측정되었다. 그러나 연료전지 스택의 작동 환경을 고려하였을 때의 전압강하 손실은 기계가공판에 비해 1.5% 밖에 높지 않아 연료전지 분리판의 소재로 적용이 가능함을 알 수 있다.

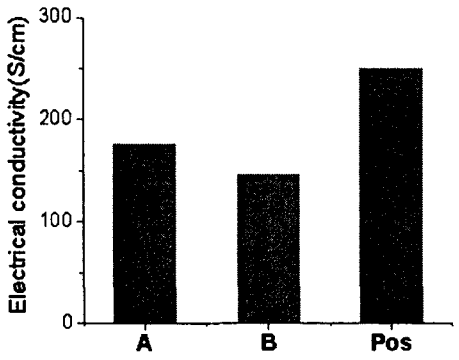
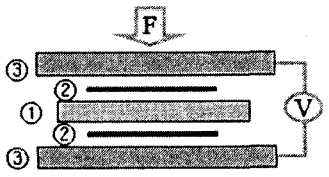


Fig. 1 Electrical conductivity



1: Bipolar plate, 2: GDL, 3: Au coated plate

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental apparatus for contact resistance measurement

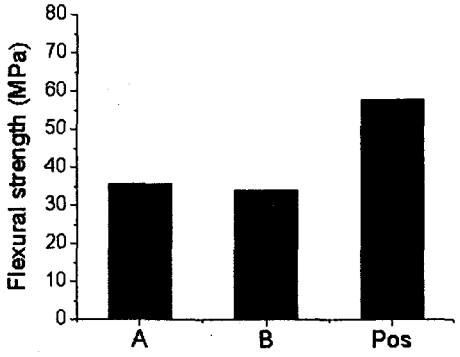


Fig. 3 Flexural strength

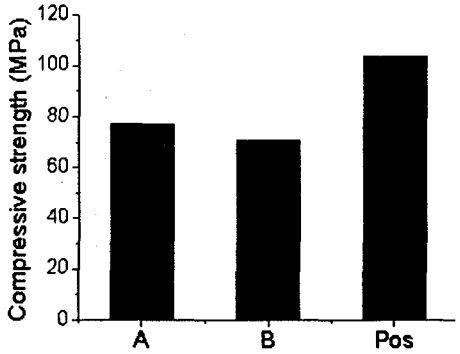


Fig. 4 Compressive strength

3.2 기계적 강도

연료 전지 분리판은 스택(Stack)에 적층할 때 가해지는 압력이나 주행 시의 진동 등에 견디기 위해 적절한 기계적 강도가 요구된다. 이러한 기계적 강도 측정을 위해 기본적인 기계적 특성 중의 하나인 3점 굽힘 실험을 실시하였다. 또한 연료전지 스택을 체결할 때에는 일정한 면압이 걸리게 되는데 이러한 스택 체결에 대한 안정성을 확보하기 위해서 소재의 압축 강도 자료를 확보하는 것이 필요하다.

기계 가공판의 굽힘 강도는 실험 결과 80~90MPa 정도였으며 본 연구에서 목표로 하고 있는 굽힘 강도는 40MPa이다. 굽힘 강도 실험 결과 동일한 성형판인 A와 B는 목표 굽힘 강도인 40MPa에 미치지 못하고 있다. 이에 반해 본 연구에서 개발한 복합소재 분리판은 60MPa에 육박하며 안정적인 굽힘 강도를 나타내고 있는 것을 Fig. 3를 통해 알 수 있다. 압축강도의 실험 결과는 Fig. 4에 나타나 있다. A와 B는 70~80MPa의 유사한 압축 강도를 가지는데 반해 본 연구에서 개발한 복합소재 분리판은 100MPa의 우수한 압축 강도를 나타낸다. 모든 샘플이 스택 체결 압력에는 충분히 견딜 수 있는 물성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

3.3 접촉각

연료전지가 작동을 할 때에 정상적인 성능을 발휘하기 위해서는 양극(cathode)쪽의 가스 확산층(GDL)과 분리판 사이에서 발생하는 물이 분리판의 채널을 통해 원활하게 이동하는 것이 매우 중요하다. 이러한 물의 이동을 위해서는 분리판의 표면에너지(surface energy)가 낮아야 한다[8]. 소재의 표면에너지는 접촉각을 측정함으로써 알 수 있는데 표면에너지가 낮을수록 접촉각이 크게 나타난다. 일반적으로 분리판의 접촉각이 커야 연료전지의 성능이 우수한 것으로 알려져 있으나 아직까지 접촉각과 성능 사이의 정량적인 관계는 밝혀지지 않고 있다.

접촉각 측정 결과는 Fig. 5에 나타나 있으며 각 샘플은 대체로 높은 접촉각을 보여주고 있다. 분리판의 접촉각에 대한 연구는 추후 스택 테스트 등을 통하여 보완되어야 할 것으로 보인다.

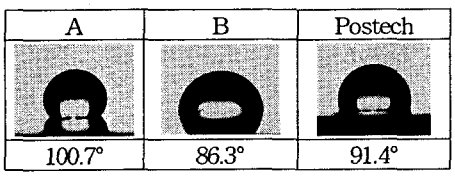


Fig. 5 Contact angle

3.4 용출 실험

연료전지 작동환경에서 양극(cathode)쪽의 가스 확산층(GDL)과 분리판 사이에는 음극에서 분해되어 MEA를 통과해온 수소 이온과 주입된 산소 그리고 반대편 음극에서 분리판을 통해 이동한 전자가 만나 물을 생성한다. 그러므로 자연히 분리판에서는 고온의 산(acid) 분위기가 형성된다. 이러한 환경에 노출된 분리판에서 어떠한 이온이 용출되어 나올 경우 백금 촉매를 오염시켜 연료전지의 성능을 저하시킬 우려가 있다. 그러므로 분리판으로 적용하기 위해서는 용출되는 이온의 양이 적어야 한다.

Table 1은 용출 실험을 한 결과를 나타낸다. 실험 결과 가장 많이 나온 이온들에 대한 수치를 나타낸 것으로 샘플에 관계없이 대체로 1ppm 이하의 낮은 값을 보여주고 있다. 이온의 용출 역시 정확한 기준이 정해지지 않은 상태이므로 향후 연료전지 스택 테스트를 통해 보완할 예정이다.

Table 1 Leach test

단위: ppm

	Na	K	Si	Ca
A	1.4	0.17	1.1	0.6
B	0.6	0.15	0.8	0.6
Postech	0.7	0.17	1.1	0.6

3.5 기타 실험

이 외에도 복합소재 분리판의 부식도와 표면 거칠기의 측정이 이루어졌다. 복합소재 분리판의 재료인 흑연과 페놀은 기본적으로 내부식성이 강한 소재이므로 부식도 실험에서도 0.5μA/cm^2 이하의 우수한 특성을 나타내었다. 표면 거칠기는 스택 체결 시의 기밀성 확보를 위해 중요한 역할을 하며 접촉각에도 영향을 미친다. 본 연구에서 개발한 복합소재 분리판의 표면 거칠기는 1μm 이하로 기존 기계가공판에 비해 비슷하거나 약간 우수한 결과를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지에 쓰이던 기존의 기계가공 분리판을 대체하기 위해 압축성형법을 이용하여 흑연계 복합소재 분리판을 개발하였다. 개발된 복합소재 분리판은 외국의 성형 분리판에 비해 높은 전기 전도도, 우수한 기계적 강도를 나타내었다. 또한 접촉각과 용출 실험에서도 외국의 샘플과 유사한 결과를 나타내어 본 연구에서 개발된 복합소재 분리판이 실제 고분자 전해질 연료전지 분리판에 대한 적용 가능성이 높음을 확인하였다. 그러므로 앞으로 스택 테스트와 작동 환경 테스트 등을 통해 복합소재 분리판의 성능 안정성을 확보하면 실제 연료전지 분리판으로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

이 연구는 산업자원부 신·재생에너지 프로젝트형 기술 개발 사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

[1] Sossina M. Haile, 2003, "Fuel cell materials and components," Acta Materialia, Vol. 51, pp. 5981-6000

[2] Isa Bar-On, Randy Kirchain and Richard Roth, 2002, "Technical cost analysis for PEM fuel cells," Journal of Power Sources, Vol. 109, pp. 71-75

[3] Haruki Tsuchiya, Osamu Kobayashi, 2004, "Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve," International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 29, pp. 985-990

[4] Viral Mehta, Joyce Smith Cooper, 2003, "Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing," Journal of Power Sources, Vol. 114, pp. 32-53

[5] Deanna N. Busick and Mahlon S. Wilson, 1999, "Low-cost composite material for PEFC bipolar plates," Fuel cells Bulletin, Vol. 2, No. 5, pp. 6-8

[6] S.I. Heo, J.C. Yun, Y.C. Yang, K.S. Han, 2004, "Fabrication Process and Characterization of Conductive Composite for PEFC Bipolar Plates," Proceedings of ACCM-4, pp. 870-875, WP

[7] Hsu-Chiang Kuan, Chen-Chi M. Ma, Ke Hong Chen and Shih-Ming Chen, "Preparation, electrical, mechanical and thermal properties of composite bipolar plate for fuel cell," Journal of Power Sources, Vol. 134, 2004, pp. 7-17.

[8] E.A. Cho, U.-S. Jeon, H.Y. Ha, S.-A. Hong, I.-H. Oh, 2004, "Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells," Journal of Power Sources, Vol. 125, pp. 178-182