

고분자 전해질 연료전지용 탄소 복합체 Bipolar Plates의 기체 투과 특성 연구

김 현 선 · 홍 성 옥[†] · 최 원 석* · 김 정 현*

국립한밭대학교 화학공학과, *한국타이어 중앙연구소
(2005년 5월 17일 접수, 2005년 6월 16일 채택)

Characterization of Carbon Composite Bipolar Plates for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

Hyun Seon Kim, Seong Uk Hong[†], Won Seok Choi*, and Jeong Heon Kim*

Department of Chemical Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

*Fuel Cell Development Team, Hankook Tire Co., Daejeon 305-725, Korea

(Received May 17, 2005, Accepted June 16, 2005)

요 약: 본 연구에서는 흑연, 열경화성 수지, 그리고 카본 블랙을 사용하여 조성과 제조 조건을 달리하여서 탄소 복합체를 제조하였다. 제조된 탄소 복합체의 고분자 전해질 연료전지용 bipolar plate로의 응용 가능성을 살펴보기 위하여 연속 흐름 기체 투과 장치를 사용하여 산소의 투과도를 측정하였다. 실험 결과 카본 블랙의 양이 증가할수록 산소 투과도가 증가하였으며, 탄소 복합체의 성형 시간이 증가할수록 투과도가 감소하였다. 반면에 성형 압력은 산소 투과도에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

Abstract: In this study, carbon composites were prepared using carbon graphite, thermoset resin, and carbon black. Oxygen permeability was measured using the continuous flow gas permeation analyzer as a function of composition and processing conditions. The experimental results showed that the oxygen permeability increased as the carbon black content increased, whereas the oxygen permeability decreased as the pressing time increased. The oxygen permeability was not affected by the processing pressure.

Keywords: polymer electrolyte fuel cell, carbon composite, bipolar plate, gas permeability

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지는 1960년대 초 우주선용(Gemini)으로 개발이 시작되었으나 Apollo 우주선에 알칼리 연료전지가 사용됨으로써 한 동안 기술 개발이 중단되었고 1980년대 중반 Dupont사의 Nafion 전해질 막의 개발과 더불어 선진 각국에서 이동용 전원 및 소형 발전시스템으로 응용하려는 연구가 본격적으로 추진, 시작되었다. 고분자 전해질 연료전지는 출력 특성이 타 연료전지에 비하여 월등히 높고 작동온도가 낮아 현재 이동전원이나 분산 전원으로서의 이용을 목적으로 전세계적으로 활발히 개발이 추진되고 있다[1-3].

고분자 전해질 연료전지는 위에서 언급한대로 다른

연료전지에 비해 낮은 작동온도, 높은 전류밀도 및 출력밀도, 짧은 시동시간, 제작용이, 다양한 범위의 출력 등의 장점이 있다. 이러한 장점으로 인해 다양한 분야에 적용이 가능하지만, 스택의 가격이 고가이기 때문에 아직 상용화가 되지 못하고 있다. 이러한 고분자 전해질 연료전지의 상용화는 현재 kW당 수천불인 스택 가격을 어느 정도로 낮출 수 있는가에 달려있다고 할 수 있다. 현재 기술로 연료전지 스택의 가격을 부품별로 분석하면 분리판이 전체 스택 가격의 50% 정도로 가장 높은 비중을 차지하고, 전해질이 18%, 촉매가 15%, 기체 확산층으로 사용되는 탄소재료가 6% 정도를 차지한다. 따라서 고분자전해질 연료전지 스택의 가격을 낮추기 위해서는 스택비용의 50%를 차지하는 분리판의 가격을 낮추는 것이 반드시 필요하다[4].

[†]주저자(e-mail : suhong@hanbat.ac.kr)

분리판은 연료전지의 anode에서 생성된 전자를 다음 셀의 cathode 쪽으로 전도해주는 집전판 역할을 하며, MEA를 지지해주고, anode 및 cathode 쪽으로 각각 연료와 산화제를 공급해주는 통로를 제공해 주는 동시에, 전지 운전 중에 생기는 물을 제거해주는 통로 역할을 한다. 또한 연료전지의 운전 시 발생하는 열을 효과적으로 방출하여 일정한 온도의 운전조건을 유지하기 위한 냉각판의 역할도 포함한다.

현재 이용되는 분리판은 대부분 고밀도 흑연을 기계 가공해 제작하는데 깨지기 쉬워 가공이 어렵고 시간이 오래 걸려 비용이 많이 소용되고 있다. 이에 따라 흑연을 대체할 저가의 분리판 소재 개발을 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 분리판 소재로 이용되기 위해 요구되는 특성으로 낮은 가격 외에도 우수한 가공성, 우수한 기계적 강도와 높은 전기전도성, 낮은 밀도와 낮은 기체투과율, 그리고 화학적인 안정성 등을 들 수 있다. 이러한 다양한 요구 사항을 만족시키는 재료로 현재 스테인리스강을 위주로 한 금속 분리판과 탄소분말과 고분자로 제조한 복합분리판 개발이 이루어지고 있다. 스테인리스강의 경우 가공성과 가격, 기계적 강도, 소재의 전기전도도 등은 월등히 우수하지만, 부식이 발생하여 전해질 막을 오염시킬 뿐만 아니라 표면에 산화막을 형성함으로써 전기 전도도가 급격히 감소하는 문제점이 있다[5].

LANL에서는 전도성 플라스틱과 여러 종류의 금속으로 만들어진 분리판의 특성에 대한 연구결과를 보고한 바 있으며, Plug Power에서는 흑연을 60 wt% 가량 함유한 복합 분리판을 제작하여 성능 면에서도 기계 가공한 흑연 분리판과 같은 우수한 결과를 보고한 바 있다. 실제 상업적으로는 Premix, SGL Carbon, Morgan 등이 시험판매를 하고 있으며 대부분 양산용인 사출성형보다 실험용인 압축성형에 의해 제조하고 있다[6].

일본에서는 상용화단계에 있는 메이커는 쇼와덴코(昭和電工) 1개사이며, 실용화 단계에 와 있는 메이커는 토카이(東海)카본, 미쯔비전기, 다이닛폰(大日本)잉크, 히타치제작소, 듀폰, 유니치키, 시멘스이다. 스미토모 금속공업과 이이싱세이키(精機)는 시작품 완성 단계에 있다고 한다[7].

국내에서는 가람카본, 승림카본, 대양산업, SGL Carbon Korea 등에서 흑연피를 수입한 후 밀링 가공에 의해 흑연 분리판을 제조하고 있다. 복합 분리판에 대

한 연구는 한국타이어, 동화공업, JMP 등이 수행하고 있으나 아직 기초적인 단계에 머물러 있다.

본 연구에서는 흑연, 열경화성 수지, 그리고 카본 블랙을 사용하여 조성과 제조 조건을 달리하여서 탄소 복합체를 제조하였다. 제조된 탄소 복합체의 고분자 전해질 연료전지용 bipolar plate로의 응용 가능성을 살펴보기 위하여서 연속 흐름 기체 투과 장치를 사용하여서 산소의 투과도를 측정하였다.

2. 실험

2.1. 재 료

흑연, 열경화성 수지, 그리고 카본 블랙을 적절한 비율로 혼합하고 hot press를 사용하여 성형 압력과 성형 시간을 변화시키면서 탄소 복합체를 제조하였다. 실험에 사용한 시편의 두께는 1 mm 정도 되었으며, 지름은 5 cm이었다.

2.2. 기체 투과 실험

(주)비.에스.켄의 연속흐름 기체 투과 장치를 사용하여 35°C에서 산소 투과 실험을 실시하였다. Feed 부분의 압력은 2 bar 부근에서 유지하였으며, permeate 부분은 0.2 torr 미만의 진공을 유지하였다. Fig. 1에 실험에 사용한 연속흐름 기체 투과 장치의 개략도를 나타내었다[8,9].

2.2.1. 공급시스템

기체 공급은 역압력 조절기 및 아날로그 압력 조절기들에 의해서 공급 압력이 정확히 조절되며 또한 micro valve에 의해서 기체의 공급 속도를 정확히 조절할 수 있다. 또한 기체투과 측정 시 일시적인 기체 압력의 변화를 막기 위해서 1.5 L 용량의 buffer tank를 설치하였다.

2.2.2. 멤브레인 셀(membrane cell)

멤브레인 셀은 스테인리스 스틸로 이루어져 있으며 막 유효면적이 12.5 cm²이다. 막은 셀 내부에 기공성 스테인리스 스틸판과 여과지에 의해 지지되어 장착이 되며 이중 O-ring에 의해서 leaking을 최소화하였다. 전 멤브레인 셀이 heating oven 속에 설치되어 있어서 셀의 온도를 실온에서 150°C까지 조절이 가능하다.

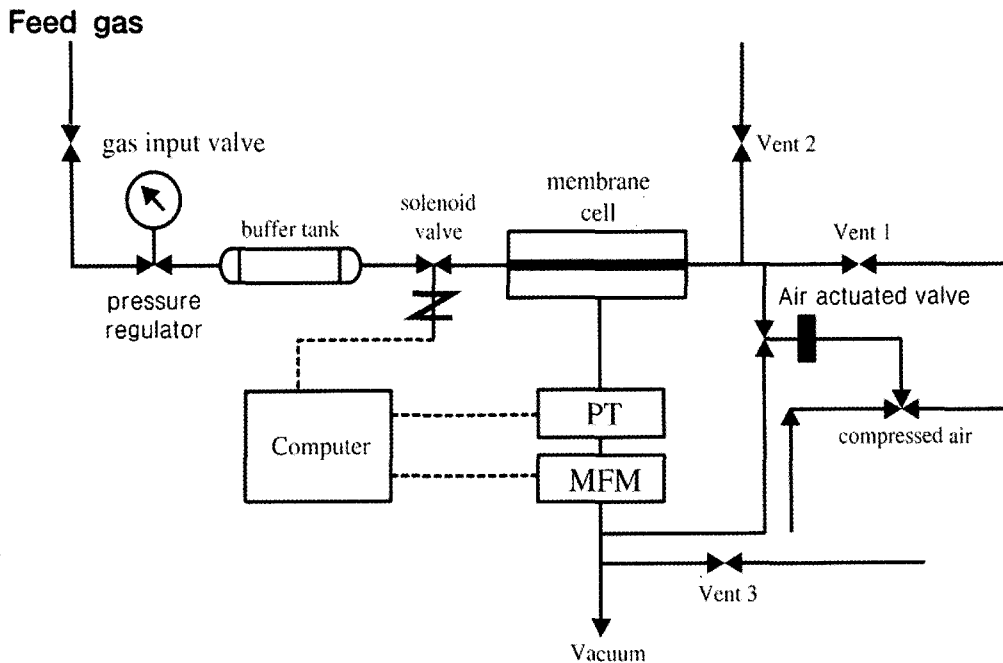


Fig. 1. Schematic diagram of gas permeation apparatus.

막을 셀 안에 장착한 후 측정하기 전에 막의 상부와 하부 공간을 동시에 진공을 걸어주어 압력이 0.2 torr 미만이 되었을 때 두 개의 솔레노이드 밸브와 전기 작동 밸브를 동시에 작동시켜 by pass 되고 있는 제어된 압력하의 공급기체를 막의 상부 공간으로 유입시킨다. 공급기체가 막 상부 공간으로 유입되면서 막을 통한 기체 투과가 발생하게 된다.

2.2.3. 투과 특성 측정 시스템

투과 특성 측정시스템은 막 하부 압력 측정기와 질량흐름측정기(mass flow meter, MFM)로 이루어져 있다. 이 측정시스템을 통하여 시간에 따른 막 특성들이 on-line 방식으로 측정된다. 막 하부 공간의 압력을 측정하는 압력 측정기는 10⁻⁵ mbar~1 bar 범위 압력을 측정할 수 있도록 이중 센서가 장착되어 있으며 컴퓨터와 연결되어 있어 data acquisition이 가능하며 시간에 따른 압력 변화를 그래프로 나타내준다. 사용된 MFM (Brooks, Japan)는 용량이 1000 SCCM인 것을 사용하였다. 또한 MFM 양쪽에 걸리는 압력강하를 최소화할 수 있도록 조정되어 있어 낮은 하부압력을 유지할 수가 있다.

2.2.4. 이론적 배경

1차원적인 투과 실험에서 조밀한 고분자 막 내부에서의 시간에 따른 기체의 농도 변화는 다음과 같은 비정상상태 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{1}$$

여기서 C는 막 내부에서의 기체의 농도이고 D는 기체의 확산계수이다. 투과거동이 정상상태에 이르면 투과속도는 일정해지며 Fick의 제1법칙으로부터 구할 수 있다.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \tag{2}$$

시간에 따른 투과 속도 변화를 이용하여 투과물의 확산계수를 구하는 방법은 Watson 등이 제시하였는데 이들은 비정상상태 식으로부터 다음과 같은 transient 식을 유도하였다[11,12].

$$\frac{J}{J_s} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{l^2}\right) \tag{3}$$

여기서 J 와 J_s 는 각각 시간에 따른 투과 속도와 정상상태에서의 투과속도이다. 각 투과속도 곡선을 나타내는 식은 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$J = \frac{DC_1}{l} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{Dn^2 \pi^2 t}{l^2}\right) \right] \quad (4)$$

또한, 정상상태 하에서의 투과속도 J_s 는 다음과 같이 주어진다.

$$J_s = \frac{DC_1}{l} \quad (5)$$

두 가지 종류의 응답시간들과 확산계수와의 관계식들을 각각 다음과 같이 유도하여 이들로부터 확산계수를 구할 수 있다.

$$D_{1/2} = \frac{l^2}{7.2t_{1/2}} \quad (6)$$

$$D_{slope} = \frac{l^2}{5.91t_{slope}} \quad (7)$$

본 연구에서는 D_{slope} 을 확산계수 D 로 사용하였으며 일단 D 와 J_s 가 결정이 되면 용해계수 S 와 투과도 P 를 다음과 같은 정의 식으로부터 구하였다.

$$P = \frac{J_s l}{\Delta p} \quad (8)$$

$$S = \frac{P}{D} \quad (9)$$

Δp 는 막 상부와 하부 간에 압력차이다. 이와 같이 투과 측정 장치를 사용하여 측정된 투과 transient로부터 투과특성인 P , S , D 를 신속하게 구할 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 카본 블랙의 영향

흑연과 열경화성 수지의 양은 일정하게 하고 카본 블랙의 양을 변화시키면서 동일한 성형 조건에서 탄소 복

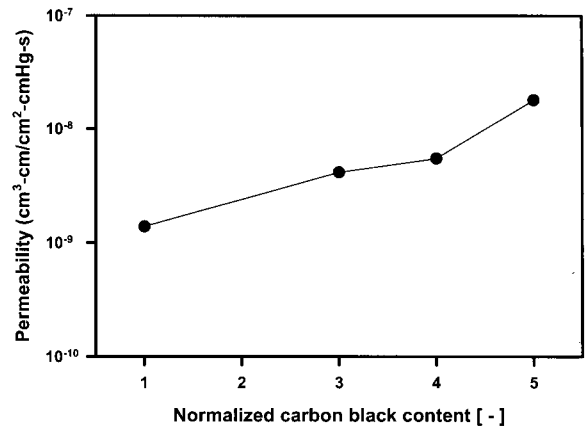


Fig. 2. Effect of carbon black content on oxygen permeability.

합체를 제조하고 산소의 기체 투과 특성을 살펴보았다. Figs. 2~5에 카본 블랙의 양의 변화에 따른 산소의 확산도, 용해도, 그리고 투과도 데이터를 나타내었다. 카본 블랙의 양이 증가함에 따라서 산소의 확산도는 1×10^{-4} (cm²/s) 부근에서 거의 변화가 없었으나 용해도는 거의 10배의 변화를 보였다. 이러한 결과는 산소의 투과도에도 영향을 미쳐서 카본 블랙의 양이 5배 증가함에 따라서 산소의 투과도도 10배 정도 증가하였다. 그러나, 여전히 PEMFC용 bipolar plate로 사용되기에 커다란 지장이 없는 값을 나타내었다.

본 연구와의 비교를 위해서 SGL carbon group에서 제조한 탄소 복합체를 가지고 실험한 결과 산소의 확산도는 거의 비슷하였으며 용해도는 본 실험에서 사용한 탄소 복합체보다 조금 낮은 값을 보였다. 따라서, 산소의 투과도도 본 실험에 사용한 탄소 복합체보다 약간 낮은 값을 보였다. 한편, 카본 블랙의 양이 증가함에 따라 탄소 복합체의 밀도는 약간 감소하였으나 전기 전도도와 휨강도는 증가하는 경향을 보였다[13].

3.2. 성형 압력의 영향

탄소 복합체의 조성 and 성형 시간은 일정하게 하고 성형 압력을 변화시키면서 제조한 탄소 복합체의 산소 투과 실험 결과를 Figs. 5~7에 나타내었다. 성형 압력을 약 1.8배 정도 증가시켰으나 산소의 확산도는 2×10^{-4} (cm²/s) 부근에서 거의 변화가 없었다. 용해도와 투과도의 경우에도 큰 영향을 미치지 못했다. 이것은 기준으로 정한 성형 압력이 이미 충분하다는 것을 의미한다고 할 수 있다.

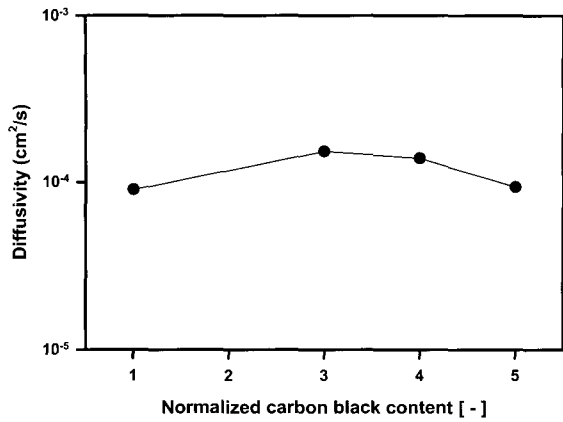


Fig. 3. Effect of carbon black content on oxygen diffusivity.

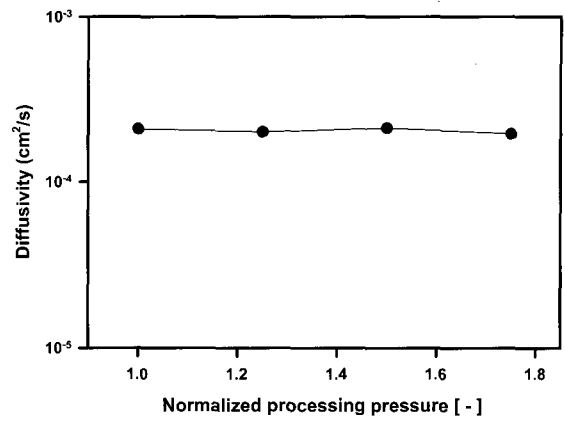


Fig. 6. Effect of processing pressure on oxygen diffusivity.

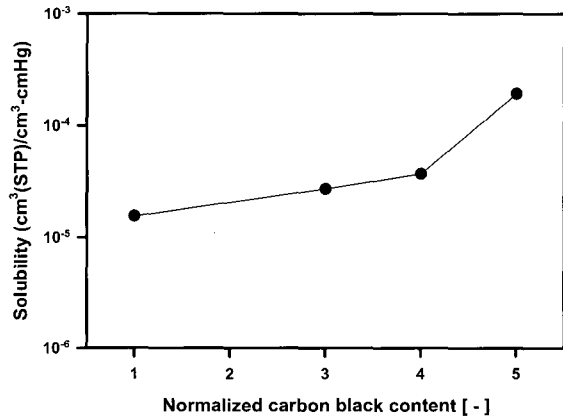


Fig. 4. Effect of carbon black content on oxygen solubility.

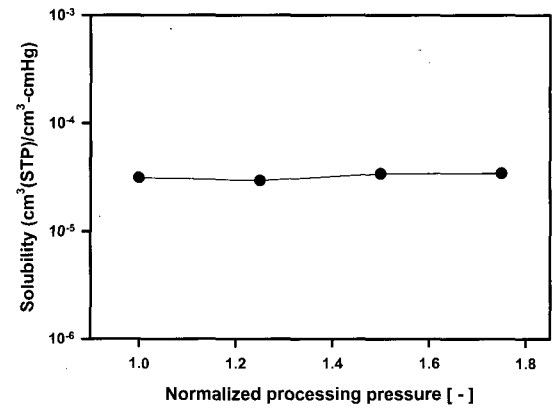


Fig. 7. Effect of processing pressure on oxygen solubility.

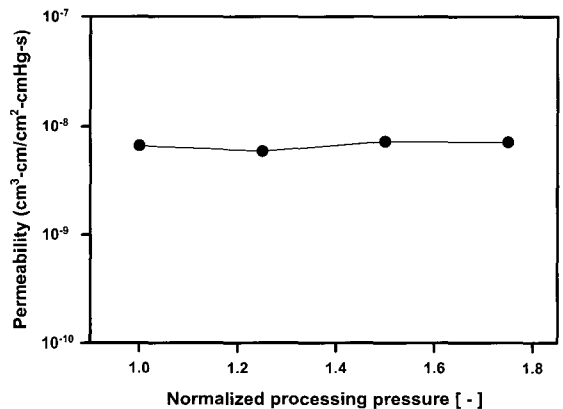


Fig. 5. Effect of processing pressure on oxygen permeability.

3.3. 성형 시간의 영향

탄소 복합체의 조성 및 성형 압력은 일정하게 하고 성형 시간을 변화시키면서 제조한 탄소 복합체의 투과도 측정 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 성형 시간을 약 3배 증가시켰을 때 산소의 투과도는 약 1/5로 감소하였다. 반면, 휨강도는 조금 증가하는 경향을 보였다. 이는 성형 시간을 증가시킴으로써 탄소 복합체의 구조가 좀 더 조밀하여짐을 의미한다고 할 수 있다[13].

4. 결론

본 연구에서는 흑연, 열경화성 수지, 그리고 카본 블랙을 사용하여 조성 및 제조 조건을 달리하여서 탄소 복합체를 제조하고 산소의 투과 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 탄소 복합체 내의 카본 블랙의 양이 5배 증가함에 따라 산소의 확산도는 거의 변화가 없었으나 용해도와

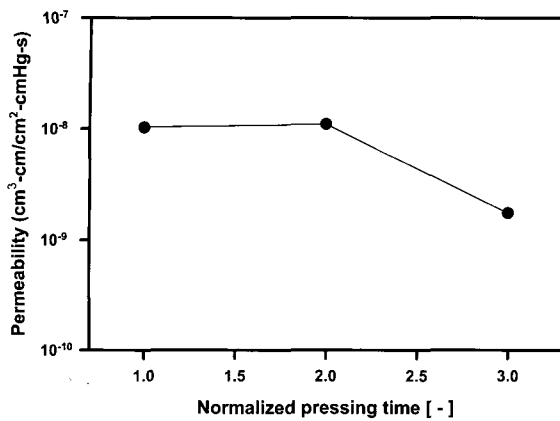


Fig. 8. Effect of pressing time on oxygen permeability.

투과도는 약 10배 정도 증가하였다.

2) 성형 시간이 약 3배 길어짐에 따라 산소의 투과도는 약 1/5로 감소하였으나, 성형 압력은 산소의 투과 특성에 큰 영향을 미치지 못했다.

감 사

이 연구는 (주)한국타이어의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 연료전지연구센터, “고분자 전해질 연료전지의 구성과 응용”, 한국에너지기술연구원 (2001).
2. M. J. Blomen and M. N. Mugerwa, “Fuel Cell Systems”, Plenum Press, New York (1993).
3. K. Kordesch and G. Simader, “Fuel Cells and Their Applications”, VCH, Weinheim, Germany (1996).
4. I. Bar-On, R. Kirchain, and R. Roth, “Technical cost analysis for PEM fuel cells”, *J. Power Sources*, **109**, 71~75 (2002).
5. 조은애, 오인환, “고분자 전해질 연료전지용 분리판 기술개발 현황 및 전망”, *고분자 과학과 기술*, **15**, 612~617 (2004).
6. 원종욱, 강용수, 김경호, “저온 연료전지용 나노구조재료”, 한국과학기술정보연구원 (2003).
7. 조만, “고체 고분자 연료전지용 세퍼레이터”, 한국과학기술정보연구원 (2003).
8. C. K. Yeom, B. S. Kim, C. U. Kim, K. J. Kim, and J. M. Lee, “Permeation apparatus for on-line measurement of the permeation characteristics through dense polymeric membranes”, *Membr. J.*, **8**, 86~93 (1998).
9. C. K. Yeom, J. M. Lee, Y. T. Hong, and S. C. Kim, “Evaluation of gas transport parameters through dense polymeric membranes by continuous-flow technique”, *Membr. J.*, **9**, 141~150 (1999).
10. J. Crank, “The Mathematics of Diffusion”, 2nd Ed., Oxford University Press, Oxford (1975).
11. J. M. Watson and P. A. Payne, “A study of organic compound pervaporation through silicone rubber”, *J. Membr. Sci.*, **49**, 171~205 (1990).
12. J. M. Watson, G. S. Zhang, and P. A. Payne, “The diffusion mechanism in silicone rubber”, *J. Membr. Sci.*, **73**, 55~71 (1992).
13. H. S. Kim, “A study on the Characteristics of Carbon Composite Bipolar Plates for PEMFC”, M.S. Dissertation, Hanbat National Univ., Daejeon, Korea (2005).