

고분자 전해질 연료전지용 복합 분리판의 개발 Development of composite bipolar plates for PEM fuel cells

전의식, 조은애, 하홍용, 홍성안, 오인환*
한국과학기술연구원 연료전지연구센터

1. 서론

고분자 전해질 연료전지는 다른 형태의 연료전지에 비하여 전류밀도가 큰 고출력 연료전지로서 100 ℃ 미만의 온도에서 작동되며 수소를 연료로 하여 작동응답시간이 매우 짧고 고분자 및 다른 다양한 물질들을 전지제작에 이용할 수 있다는 점이 있다. 그러나 이러한 우수한 특성을 가지고 있지만 아직까지 상업화에 이르기엔 제작비용이 너무 고가라는 단점을 가지고 있다. 고분자 전해질 연료전지가 상용화되기 위해서는 전지의 제조가격과 스택의 부피 및 무게를 낮추어야 한다. 일례로 자동차를 위한 50kW 시스템에서 목표하는 소요비용은 kW당 40\$이하 그리고 무게는 133kg 이하이다.[1] 이러한 목표를 위해, 사용되는 구성 부품들 중 단일품목으로써 가장 높은 비용을 차지하는 분리판의 개발은 우선적으로 해결돼야 할 관건이라고 할 수 있다.

현재 대체 분리판의 재료로서는 고분자-탄소 복합체나 내식성이 강한 금속을 이용한 금속분리판을 들 수 있다. 가격적인 측면에서 볼 때 기존 그래파이트 분리판이 스택 소요비용의 60%를 차지할 만큼 고가인데 비해 복합 분리판이나 금속 분리판은 15~29% 정도로 저렴하며 대량생산이 가능하다는 장점을 가지고 있다 [2,3]. 이중 복합 분리판은 분리판이 가져야할 특징인 내화학성, 전기 전도성, 기계적 물성, 가스 밀폐성 등을 모두 만족할 수 있다는 장점이 있다. 따라서, 그래파이트 분리판을 대체하기 위한 목적으로 금속분리판에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [4-11].

국내에서의 스택용 분리판에 대한 가공 및 제작은 승림카본, 대양산업, 가람 등의 회사에서 이루어지고 있는데 각 회사는 graphite 판에 resin을 함침시킨 후 유로를 만들기 위해 밀링가공을 하고 있다. 복합분리판에 대한 기술개발은 국내에서도 몇 개의 기업에서 관심을 가지고 있는 것으로 알려져 있으나 아직 괄목할만한 성과는 얻어지지 않고 있다.

본 실험에서는 탄소-고분자 복합체의 특성평가를 실시하였으며, 단위전지용 복합 분리판을 밀링가공과 압축성형을 통하여 제작하여 고분자 전해질 연료전지에 직접 적용함으로써 복합 분리판의 성능 및 운전 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 Material test

탄소-고분자 복합 분리판에 이용된 복합재료는 그래파이트 및 탄소가 90% 함유되어 있고 epoxy 계의 레진이 ~10% 그 밖의 경화제 및 용매가 첨가물로 되어있는 탄소 복합체를 사용하였다. 분리판의 제작은 compression molding을 통해 성형하였고 또한 기 성형된 복합재 평판을 밀링가공을 통하여 유로를 성형하여 분리판을 제작하였다.

압력에 따르는 분리판 재료의 접촉저항을 살펴보기 위하여 물딩된 시편을 1cm² 크기로 잘라 Fig. 1과 같이 측정용 셀에 위치시킨 후 접촉저항 변화를 측정하였다. 이때 복합재료의 접촉저항을 다른 물질과 비교하기 위하여 같은 실험을 그래파이트에 대하여 반복하였다. 접촉저항 측정은 EG&G Potentiostat Galvanostat를 이용하였으며, 저항은 주어진 전류에 대한 전압강하를 Ohm의 법칙을 이용하여 계산하였다.

복합 분리판 재료의 기계적 물성은 굽힘 강도 측정을 함으로써 평가 하였으며 ASTM D790에 의거하여 실시하였다. 또한, 복합재의 표면 발수 특성을 평가하기 위해 접촉각 측정기 (PCHM 575-4, Frist Angstrom co.)를 이용하였으며, 각 재료별로 증류수의 정 접촉각을 5회씩 측정한 후 평균값을 취하였다.

2.2 Single cell test

복합재료로 제작된 분리판의 단위전지 성능평가를 위해 두께 2 mm, 크기 110x110 mm², 그리고 유효전극면적이 25 cm²인 단위전지용 분리판을 제작하였다. 분리판은 미리 성형된 복합 판을 기계가공을 통하여 유로를 성형하는 방법과 compression 몰딩을 통하여 유로 및 외판을 동시에 성형하는 방법으로 제작하였다. 연료전지에서 분리판의 성능을 평가하기 위해 전극-전해질막 접합체(MEA)를 제조하여 사용하였으며, 이때 사용된 전해질은 Dupont사의 Nafion115 막을 사용하였고, 전극은 발수 처리된 carbon paper (Toray)위에 백금촉매를 spray법으로 일정량 도포하여(anode=0.4mg/cm², cathode=0.7mg/cm²) 제조하였다. MEA는 140℃에서 90초간 hotpress 하여 제작하였다.

이와 같이 하여 제작된 단위전지의 성능평가를 위해, 운전온도는 80℃, 운전압력은 상압으로 하고, 반응가스의 유량은 stoichiometry로 수소의 경우 1.5, 산소의 경우 3으로 하였다. Electronic loader (Deagil electronics, EL 500P)를 이용하여 cell 전압과 전류를 측정함으로써 전지의 성능을 살펴보았다. 또한 단위전지 내의 Ohmic 저항 및 MEA 분극저항을 측정하기 위해 IM6 (ZAHNER)를 사용하여 1 mHz부터 100 kHz의 주파수 범위에서 impedance를 측정하였다. 이때 기준전극이자 상대전극으로 수소전극을 사용하였고, 교류전압의 진폭은 5 mV로 하였으며 작업전극에 일정 DC 포텐셜을 걸어준 상태에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 전극의 기체 확산층으로 사용되는 탄소종이와 복합재간의 접촉저항 측정 결과이다. 그라파이트와 복합재 모두 0~50 Ncm⁻²의 저압 영역에서는 접촉저항의 감소가 매우 크며 압력이 높아질수록 점차 감소율이 작아지는 것을 확인할 수 있다. 약 200 Ncm⁻²을 기준으로 하였을 때 그라파이트가 약 29 mΩ·cm², composite I이 31 mΩ·cm² 그리고 composite II가 33 mΩ·cm²으로 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 연료전지에 적용하였을 때 접촉저항에 의한 성능감소는 작을 것으로 판단되었다.

연료전지의 체결시 분리판이 받는 압력은 단위 면적당 200 N 이상의 고압이다. 따라서 분리판의 기계적 강도는 매우 중요한 요소이다. Fig. 3은 그라파이트 및 복합재의 굴곡강도를 측정된 결과이다. 그라파이트에 비해 굴곡 강도는 비교적 낮은 값을 보이고 있다. 특히 몰딩법으로 제작한 분리판의 경우 굴곡강도가 200 kgf/cm²로 composite I에 비해서도 낮은데 이는 몰딩시의 공정 최적화가 이루어지지 않은 것이 한 원인으로, 향후 개선되어야 할 점이다. 그러나 본 실험에서와 같은 소면적 단위전지에는 충분히 적용 가능한 강도로 판단되어 전지를 구성 운전하였다.

전지의 운전 시 공급되는 물과 생성되는 물의 원활한 이동 및 배출을 위해 분리판이 가져야 할 특성중의 하나로 발수성을 들 수 있다. Fig. 4에 분리판 재질의 발수성을 확인하기 위해 측정한 접촉각 결과를 나타내었다. 그라파이트는 기체투과를 억제하기 위해 함침시킨 고분자의 영향으로 접촉각은 100 도에 가까워 충분한 발수성을 갖고 있음을 확인할 수 있다. 또한 탄소-고분자 복합재인 composite I과 composite II도 모두 90 도 이상의 접촉각을 유지하여 적절한 발수성을 갖는 것으로 판단되었다. 접촉각 결과로부터 계산한 표면 에너지 또한 모두 14 mN/m 정도로 작은 값을 갖는 것으로 확인되었다.

제작된 단위전지의 I-V 성능곡선을 Fig. 5에 나타내었다. 그라파이트를 참고로 하여 복합재의 성능을 비교하여보았다. OCV 및 저 전압 영역에서는 성능의 차이를 보이지 않았다. 높은 전류 밀도 영역에서는 각 분리판마다 약간의 차이를 보이고 있는데 0.6V를 기준으로 하였을 때 그라파이트는 996 mA/cm², composite I은 948 mA/cm² 그리고 composite II는 992 mA/cm²으로 나타났다. 이러한 고 전류 밀도 영역에서의 성능 저하는 복합분리판의 저항 때문으로 판단된다. 특히 composite I의 경우 1 A/cm² 이상의 영역에서는 그래프의 기울기가 바뀌며 성능 감소가 두드러지는데 이는 물질전달 저항 때문에 일어나는 것으로 판단된다. 앞에서 Fig. 4의 분리판의 표면에너지를 비교한 결과로부터 composite I의 표면 에너지가 조금 높은 것을 확인할 수 있다. 따라서 보다 낮은 성능을 보이는 것으로 판단할 수 있다. 최대 출력은 그라파이트가 670 mW/cm², composite I이 612 mW/cm² 그리고 composite II가 660 mW/cm²이었다.

Fig. 6은 단위전지의 수소 전극을 기준 전극으로 하고 산소 전극을 작업전극으로 하여 0.85V에서 측정한 Nyquist plot 이다. 이때 기준전극에서 발생할 수 있는 수소 산화에 의한 overpotential은 제외한다. 반원의 왼쪽 x 축과 만나는 점이 뜻하는 ohmic 저항을 비교하여 보면 그라파이트가 $8.8 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 이고 composite II가 $7.14 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 그리고 composite I이 $7.42 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 의 순으로 증가하였다. 다음 전하 전달 저항을 나타내는 반원의 크기를 비교하여 보면 그라파이트가 $40.3 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 이었고, composite I이 $38.1 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, composite II $38.2 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 이었다. 따라서 전하 전달저항에 의한 차이는 매우 작으며 MEA의 성능 차이로 인한 오차는 작을 것으로 판단되었다.

분리판의 내구성 실험을 위해 장기운전을 실시하였다. Fig. 7과 Fig. 8은 composite I과 II의 초기 성능과 500 시간 운전 후의 성능 데이터이다. 500시간 운전 후에도 성능의 감소는 거의 없었으며 0.6 V를 기준으로 초기에는 948 mA/cm^2 이었으며 500시간 운전 후에는 932 mA/cm^2 이었다. 최대 출력 에서는 초기와 500시간 운전 후 모두 612 mW/cm^2 으로 같았다. composite II에서도 성능감소는 거의 눈에 띄지 않으며, 다만 0.5 V 이하의 영역에서 차이가 발생하는 것을 볼 수 있다. 이런 고 전류밀도 영역에서의 성능 감소는 물질전달저항 즉 공급되는 가스의 확산이 원활히 이루어지지 않아 발생하는 것으로 유로의 홍수 현상과 관련이 있다. 이러한 홍수 현상은 분리판의 젖음성의 변화 및 기체 확산층의 손상을 원인으로 들 수 있는데 이에 대한 구체적인 분석이 필요하겠다. 성능은 0.6 V를 기준으로 초기 전류밀도는 992 mA/cm^2 이고 500 시간 운전 후에는 980 mA/cm^2 이었다. 최대출력은 초기에 660 mW/cm^2 이고 500 시간 운전 후에는 650 mW/cm^2 이었다. 시간당 전압강하는 composite I이 0.877 mA/hr 이었고 composite II는 0.969 mA/hr 이었다.

4. 결론

고분자 전해질 연료전지의 분리판으로 이용되는 그라파이트의 단점인 제조 단가의 절감을 위해 탄소-고분자 복합체를 사용하여 compression moulding을 통해 분리판을 제작하였다. 제작된 분리판의 물성 측정을 통하여 분리판으로서의 적합성을 판단하였으며 실제로 단위전지를 구성-운전하여 보았다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 제작된 분리판 재료의 전기전도성은 그라파이트에 비해 상대적으로 낮았으나 가격 대비 성능은 우수하였다.
- 2) 복합 분리판 재료의 기계적 강도 및 형상은 그라파이트에 비해 상대적으로 떨어지는 결과를 얻었으나 이는 향후 공정개선을 통해 개선될 수 있다.
- 3) 몰딩을 통해 제작된 분리판을 실제 단위전지에 적용하였으며 이때 최대 출력은 composite I이 612 mW/cm^2 , composite II가 660 mW/cm^2 으로 그라파이트에 근접하는 성능을 얻을 수 있었다.
- 4) 80°C , 1기압 조건에서 전류밀도를 800 mA/cm^2 으로 고정하여 단위전지의 장기 운전을 실시하였다.
- 5) 장기 운전 결과 시간당 성능감소는 composite I이 0.877 mA/hr 이었고 composite II는 0.969 mA/hr 이었다.

이상의 결론으로부터, 본 프로젝트에서 개발된 복합 분리판은 몇 가지 개선되어야 할 점이 있기는 하지만, 고분자 전해질 연료전지의 분리판으로 충분히 적용할 만한 우수한 물성을 갖고 있음을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. T. Mennola, M. Mikkola, M. Nojonen, T. Hottinen and P. Lund, *J. Power Source*, 112, 261(2002)
2. D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin, and S. J. Rowen, *J. Applied Electrochemistry*, 30 (2000) 101.
3. I. B.-O, R. Kirchain, and R. Roth, *J. Power Sources*, 109 (2002) 71.
4. T. M. Besmann, J. W. Klett, J. J. Henry, Jr., and E. L.-Curzio, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 4083
5. D. N. Busick and M. S. Wilson, *Fuel Cell Bulletin*, 2 (1999) 6
6. J. Scholta, B. Rohland, V. Trapp, and U. Focken, *J. Power Sources*, 84 (1999) 231.
7. H. Maeda, A. Yoshimura, H. Fukumoto, and T. Hayashi, *Abstracts of Fuel Cell Seminar* (2002) 58.
8. A. Heinzl, H. Kraus, C. Kreuz, F. Mahlendorf, and O. Niemzig, *Abstracts of Fuel Cell Seminar* (2002) 153.
9. Stewart Jr. and C. Robert, US patent 4,670,300, 2 June (1987)
10. T. Uemura and S. Murakami, US patent 4,737,421, 12 April (1988)
11. D. Busick and M. Wilson, US patent 6,248,467, 19 June (2001)

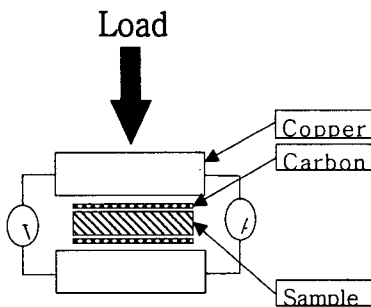


Fig. 1. A schematic diagram of the experimental apparatus used for contact resistance measurement.

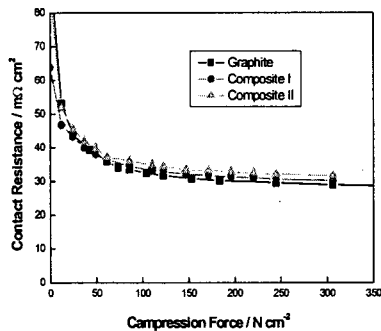


Fig. 2. Contact resistance of graphite, composite I, and composite II measured at various compaction pressures.

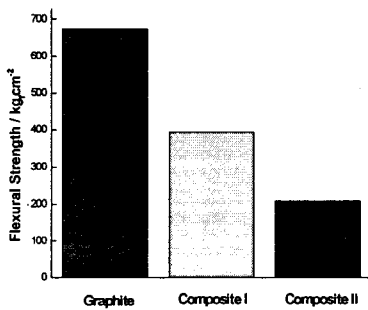


Fig. 3. Flexural strength for bipolar plate materials.

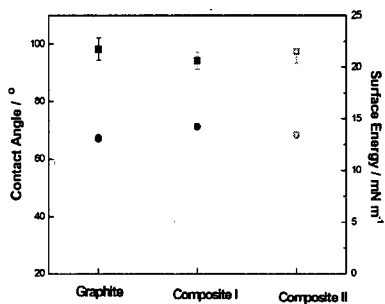


Fig. 4. Water contact angle and surface energy of graphite, composite I, and composite II.

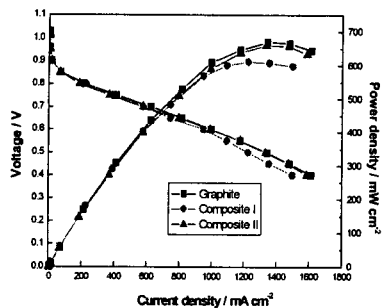


Fig. 5. Initial performance of the single cells assembled with graphite, composite I, and composite II bipolar plates; operating temperature = 80 °C; operating pressure = 1 atm; $\lambda_{H_2} = 1.5$ and $\lambda_{O_2} = 3$.

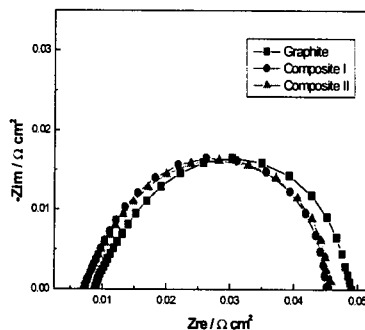


Fig. 6. Initial Nyquist plots for the single cells assembled with graphite, composite I, and composite II bipolar plates; cell temperature = 80 °C; cell voltage = 0.85 V.

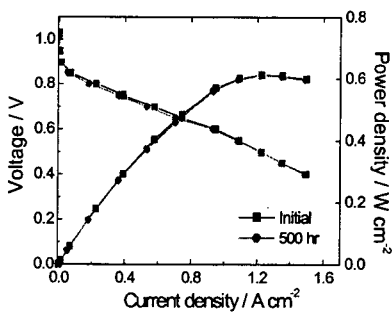


Fig. 7. Effects of 500 hr-operation on performance of the single cells assembled with composite I (operating temperature = 80 °C; operating pressure = 1 atm; $\lambda_{H_2} = 1.5$ and $\lambda_{O_2} = 3$).

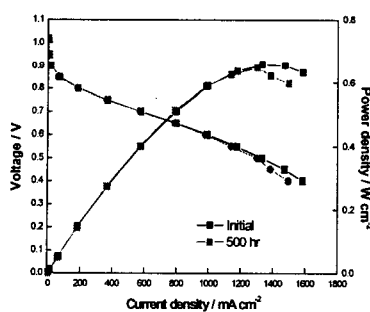


Fig. 8. Effects of 500 hr-operation on performance of the single cells assembled with (a) composite II (operating temperature = 80 °C; operating pressure = 1 atm; $\lambda_{H_2} = 1.5$ and $\lambda_{O_2} = 3$).