

하이브리드카본이 충전된 Poly(Phenylene Sulfide) 복합재 연료전지 분리판 특성 연구

*김 남훈¹⁾, 박 옥경²⁾, 이 창노³⁾, **이 중희⁴⁾

A Study on the Characteristics of the Hybrid Carbons Filled Poly(Phenylene Sulfide) Composite Bipolar Plates of Fuel Cell

*Namhoon Kim, Okkyung Park, Changno Lee, **Joong Hee Lee

Abstract : A bipolar plate is an important component in a fuel cell in the sense of cost and weight. This study aimed at developing highly conductive, lightweight, and low cost bipolar plates. Hybrid carbons filled poly(phenylene sulfide)(PPS) composite bipolar plates were prepared by using the compression molding technique. Various types and amounts of conducting carbon fillers such as graphite, carbon black, carbon fibers, and carbon nanotubes (CNTs) were adopted for the composites. Electrical conductivity and mechanical properties of the composites were measured in order to investigate effects of each components of fillers. When the graphite is only used as a conducting filler, the electrical conductivity of the composites increases with increasing the content, but the flexural strength decreases dramatically. However, for CNTs and carbon fibers, the flexural strength initially increases and then decreases with increasing the amount of the conducting fillers. The amount of graphite corresponding to the peak of flexural strength was moved to lower content with increasing the amount of CNTs or carbon fiber. When hybrid conducting fillers such as fibrous and particulate fillers were used, the synergy effect in mechanical and electrical properties was observed.

Key words : Composite bipolar plates(복합소재 분리판), Fuel cell(연료전지), Conducting filler(전도성 충전제), PPS (폴리페닐설파이드)

Nomenclature

ρ	: resistivity ,	σ	: conductivity
R^1	: resistance, Ω		
W	: width of specimen		
T	: thickness of specimen		
L	: span length		
R^2	: rate of cross head motion,		
b	: width of specimen		
d	: depth of specimen		
Z	: rate of straining of the specimen		
σ_f	: stress at midpoint		
P	: load at given point		

1. 서론

연료전지는 높은 에너지 효율과 무공해, 무소음 등의 특징을 가지고 있으며 사용되는 전해질에 따라 다양한 종류가 있으며, 최근 지구온난화 방지와 이산화탄소 발생을 줄이기 위한 세계 각국의 노력의 하나로 미래의 친환경 대체에너지원으로 주목받고 있다.

전 세계적으로 기본 기술연구를 넘어서 상용화를 위한 많은 노력이 진행 중이며, 이를 위해서는 연료전지의 구성 성분 중에서도 분리판의 개발이 가격이나 중량을 줄이는데 상당히 중요한 부분을 차지하고 있다.

기존의 기계가공 흑연판은 가격이 너무 비싸 고분자 복합재료 분리판에 대한 관심이 높아지고 있으며, 또한 대량생산이 가능한 분리판을 개발하는 연구가 세계적으로 활발하게 이루어지고 있다.¹⁻⁴⁾

분리판의 주된 기능은 (1)단위 전지간 전류가 흐르는 길의 역할, (2)연료와 공기, 생성된 물이 지나가는 통로의 역할, (3)스택 내에서 각각의 단위 전지를 분리하는 역할 등이 있다.¹⁾ 이러한 다양한 요구조건을 만족시키기 위해 여러 가지 재료를 사용하여 분리판을 제작하려는 연구가 진행되고 있다. 일반적으로 흑연재료

1) 전북대학교 수소 연료전지공학과

E-mail : namhk99@jbnu.ac.kr

Tel : (063)270-4680 Fax : (063)270-4681

4) 전북대학교 고분자 나노공학과, BIN융합공학과

E-mail : jhl@jbnu.ac.kr

Tel : (063)270-2341 Fax : (063)270-2342

가 사용되고 있으나, 취성이 강해서 다루기 어렵고, 가공비 등이 많이 드는 단점이 있다. 금속 분리판으로는 알루미늄, 티타늄 등의 금속으로 코팅된 재료도 사용되고 있으나, 코팅된 금속의 부식이나 용해의 문제가 있다. 본 연구에서는 연료전지 복합재료 분리판으로 적용을 위해서 열가소성, 수퍼엔지니어링 고분자수지인 Poly(phenylene sulfide)수지를 사용하여 복합재료 분리판을 제조하여 특성평가를 실시하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에 사용된 재료는 벤젠고리와 유황원자가 교대로 결합된 간단한 반복단위를 가지는 결정성고분자로서, 유리전이온도 80 - 90℃, 용융온도 약 280℃, 치수 안정성, 고강도, 고탄성률, 내약품성, 및 내피로성이 아주 우수한 열가소성 수퍼 엔지니어링 수지인 Poly(phenylene sulfide)수지(Ryton, PR-11, Chevron phillipis)와 전도성 충전제로는 흑연(KS-150, Timcal), 카본블랙(EC-600JD, Akzo nobel), 카본섬유(S-231, Osaka gas chemical), 카본나노튜브(CM-95, Hanhwa nanotech)를 사용하였다.

2.2 제조 및 실험 방법

전도성 충전제인 흑연, 카본블랙, 카본섬유, 카본나노튜브와 PPS고분자수지를 일정한 비율로 혼합한 후 Haake Mixer를 사용하여 310℃에서 60rpm으로 20분간 혼합한 후, Hot-press을 이용하여 310℃에서 약 7ton으로 10분간 압축성형 한 후 10분 후에 mold에서 꺼내어 시편을 제작하였다.

2.2.1 전기적 특성 평가

제작된 복합재료시편을 Keithley 6220 current source 와 2182A nano voltmeter, 4-probe method를 사용하여 ASTM D4496에 따라 전기전도도를 측정하였고 사용한 공식(1)은 아래와 같다.²⁾

$$\rho = \frac{R^1 \times W \times T}{L}, \sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{R^1 \times A} = \frac{L}{R^1 \times W \times T} \quad (1)$$

2.2.2 기계적 특성 평가

기계적 특성을 평가하기 위해서 굴곡강도(flexural strength)를 측정하였으며, 일관성을 위해서 전기적 특성을 보았던 시편을 다시 사용하였으며, ASTM D790에 측정하였으며, 사용한 공식(2)은 다음과 같다.²⁾

$$R = \frac{ZL^2}{6d}, \sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (2)$$

3. 결과 및 토의

3.1 흑연/PPS 복합재료

각 샘플의 전기 전도도는 Fig.1에 나타나 있으며, 흑연의 함량이 증가함에 따라 증가함을 보이며 흑연함량이 70wt% 이상일 때 전기 전도도가 급격히 증가함을 알 수 있다. 그러나 연료전지용 분리판의 요구되는 전기 전도도 100S/cm의 값에는 미치지 못하였다.

Fig.2에서 나타낸 것과 같이 흑연의 함량이 증가함에 따라 굴곡 강도가 감소함을 보였다. 이는 흑연을 지지해주는 역할을 하는 고분자 수지의 함량이 감소함에 따라 고분자 수지의 양이 전체의 전도성 첨가제를 충분히 잡아주지 못하고, 복합재료의 Porosity 또한 증가하여, 굴곡 강도가 저하한 것으로 여겨진다.

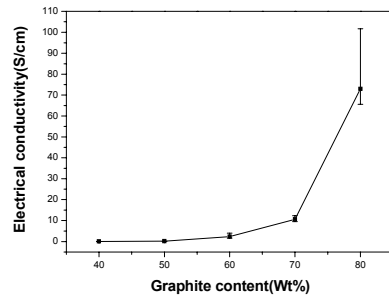


Fig. 1 Electrical conductivity of the composites with various graphite contents

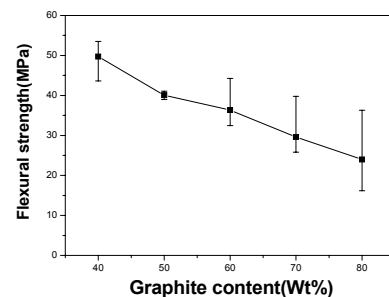


Fig. 2 Flexural strength of the composite with various graphite contents

3.2 흑연/카본블랙/PPS 복합재료

Fig.3에 나타낸 것과 같이 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 전기전도도가 급격하게 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 전기를 전도 할 수 있는 전도성 첨가제인 흑연입자와 카본블랙의 입자의 크기가 서로 다르

며, 형상 또한 다르기 때문에 흑연입자만이 이루는 전기 전도성 통로의 형성 잘 되기 때문에 전기전도도가 증가하는 것으로 여겨진다.^{1,2)} 또한, Fig.4에 나타난 것과 같이 흑연과 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 굴곡 강도가 대체적으로 감소함을 보였다.

이러한 현상은 일반적인 현상으로 카본블랙은 복합재료 내에서 보강 첨가제로 작용하지 않으므로, 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 상대적으로 binder 역할을 하는 PPS수지의 양이 감소하여 굴곡 강도가 감소하게 된다. 본 실험 결과로부터 2010년 DOE의 분리판의 굴곡 강도 Target인 25MPa를 만족하는 범위는 흑연 함유량이 70wt% 이하 수준과 카본블랙은 3~5wt% 수준이 적절한 것으로 여겨진다.

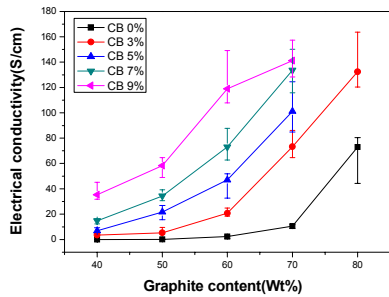


Fig. 3 Electrical conductivity of the composites with various carbon black contents

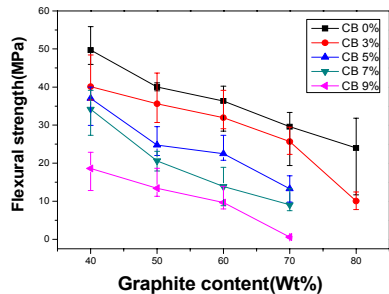


Fig. 4 Flexural strength of the composites with various carbon black contents

3.3 흑연/카본나노튜브/PPS 복합재료

일반적으로 카본나노튜브가 전기 전도성 Path를 형성하는데 많은 도움을 주고, 소량만 첨가하여도 전기 전도도증가에 많은 효과를 얻을 수 있다고 보고되었다. 카본나노튜브의 함유량을 3~7wt%로 달리하여 복합재료 제조 후 전기 전도도를 측정 하였다. Fig.5에서와 같이 카본나노튜브의 함유량이 증가함에 따라 전기전도도가 증가하나 카본블랙의 전기 전도도 증가효과 보다 미비한 결과를 나타내었다. 복합재료 제작 시 PPS수지와 흑연, 카본나노튜브를 혼합하는 과정에서 카본나

노튜브가 골고루 PPS수지에 분산되지 않고 서로 뭉치게 되어 전도성 첨가제로서의 역할을 제대로 하지 못하게 된 것으로 보인다. 또한 카본나노튜브는 전기 전도도도 증가뿐만 아니라 단단함, 높은 Aspect ratio 등의 특성을 가지고 있어 기계적 물성의 증가에도 효과적이다.²⁾ Fig.6은 카본나노튜브의 함유량을 3~7wt%로 변화하였을 때의 굴곡 강도를 나타낸다. 카본나노튜브의 함유량이 변함에 따라 전체적으로 흑연의 증가함에 따라 굴곡 강도의 최고치가 다른 현상을 보이며, 최고값은 39.96 MPa (흑연 50wt% + 카본나노튜브 5wt%)이다.

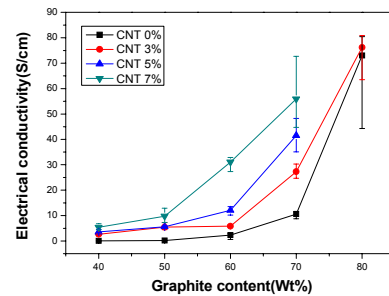


Fig. 5 Electrical conductivity of the composites with various CNTs contents

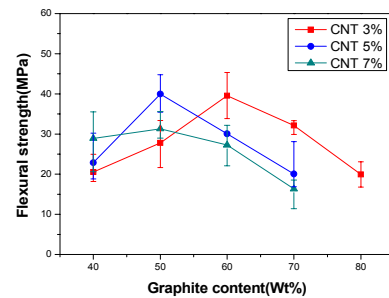


Fig. 6 Flexural strength of the composites with various CNTs contents

3.4 흑연/카본파이버/PPS 복합재료

일반적으로 복합재료에 카본파이버를 첨가하면, 카본파이버의 함량이 증가함에 따라, 그리고 첨가되는 카본파이버의 길이의 증가에 따라 전기 전도도가 증가한다고 보고되고 있다.²⁾

카본파이버의 첨가에 따른 각 샘플의 전기 전도도를 Fig.7에 나타내었다. 카본파이버의 함량이 증가함에 따라 전도도가 증가하는 것을 보이나, 카본블랙과 카본나노튜브를 첨가했을 때와 비교하면 전기 전도도 증가 효과가 매우 낮음을 알 수 있다. 또한 카본파이버의 첨가에 따른 각 샘플의 굴곡 강도를 Fig.8에 나타내었다. 대체로 카본파이버의 첨가량이 증가함에 따라 굴곡 강도가 증가하는 경향을 보였으며, 카본파이버가

reinforcing filler로서 matrix의 crack의 성장을 방해하며, 또한 힘 전달을 위한 효과적인 매개체 역할을 하였기 때문이다.^{1,2)} 흑연의 함량이 40 ~ 60wt%일 때는 카본파이버의 첨가에 따라 굴곡 강도가 증가되는 현상을 보이나 흑연의 함량이 60wt%을 넘어서면 굴곡 강도가 감소하는 경향을 보인다.

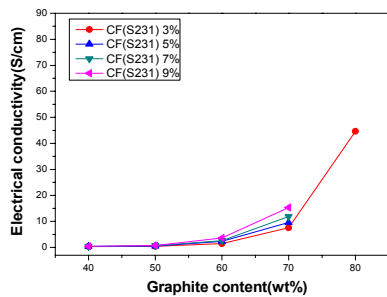


Fig. 7 Electrical conductivity of the composites with various carbon fiber contents

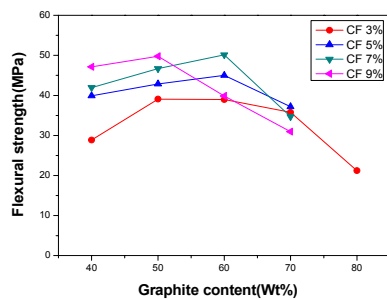


Fig. 8 Flexural strength of the composites with various carbon fiber

4. 결론

본 연구에서 제작된 복합재료는 흑연 및 카본블랙, 카본파이버, 카본나노튜브 등의 함유량이 증가함에 따라 전기 전도도가 증가함을 알 수 있었다. 또한 전도성 충전제의 종류에 따라 전기 전도도가 증가하는 정도가 다르게 나타났다.

즉, 카본블랙을 첨가하였을 때 전기 전도도가 급격히 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 입자크기가 작은 카본블랙이 흑연 간에 삽입되어 충전 효율을 상승시킴으로써 전자터널이 형성되는 정도를 증가시켜 전기 전도도가 증가하는 것으로 판단된다. 그러나 카본블랙에 비하여 카본파이버와 카본나노튜브를 첨가 하였을 때는 전기 전도도 증가 정도가 미비하였다. 이는 카본파이버와 카본나노튜브가 고분자 내에 고르게 분산되지 못하여 전자터널의 형성이 미비하였기 때문이다. 굴곡 강도 측면에서는 흑연과 카본블랙을 첨가 하였을

때는 첨가되는 함유량이 증가할수록 굴곡 강도는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 흑연과 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 상대적으로 binder역할을 하는 PPS 수지의 양이 감소하여 전도성 충전제를 충분히 잡아 주지 못하여 굴곡 강도가 감소하게 된다. 그러나 카본파이버와 카본나노튜브를 첨가하였을 때는 충전제의 함량이 증가함에 따라 증가하여 최고점을 보인 후 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 SEM과 XRD의 특성 분석을 통하여 확인하였다. 이로써 순수한 흑연만을 사용할 경우보다 hybrid 형태의 전도성 첨가제를 사용할 경우 기계적 물성 및 전도성 측면에서 우수함을 알 수 있었다. 분리판에 요구되는 전기적, 기계적 특성 등을 최적으로 만족하는 전도성 첨가제의 혼합을 통하여 고분자 전해질 연료전지의 분리판에 적용 될 수 있을 것으로 생각된다.

후 기

본 과제의 결과물은 교육과학기술부의 국가지정우주연구시설(NSL)사업(S108A01003210)과 세계수준의연구중심대학(WCU)사업(R31-20029)지원의 연구결과입니다.

References

- [1] S.R. Dhakate, R.B. Mathur, B.K. Kakati, T.L. Dhami, 2007, "Properties of graphite-composite bipolar plate prepared by compression molding technique for PEM fuel cell.", International J. of Hydrogen Energy Vol. 32, pp.4537-4543.
- [2] Lee, J. H., Jang, Y. K., Hong, C. E., Kim N. H., Li P., Lee H. K., 2009, "Effect of carbon fillers on properties of polymer composite bipolar plates of fuel cells.", J. of Power Sources Vol. 193, pp.523-529.
- [3] Brent D. Cunningham, Jianhua Huang, Donald G. Baird, 2007, "Development of bipolar plates for fuel cells from graphite filled wet-lay material and a thermoplastic laminate skin layer.", J. of Power Sources Vol.165, pp.764-773.
- [4] Frej Mighri, Michel A. Huneault, Michel F. Champagne, 2004, "Electrically conductive thermoplastic blends for injection and compression molding of bipolar plates in the fuel cell application", Polymer Engineering and Science Vol.44, No.9, pp.1755-1765.