

연료전지 분리판용 폴리아미드계 복합체의 특성 연구

이 광 용 · 김 정 현 · 류 승 훈^{*†}

한국타이어 중앙연구소, *경희대학교 환경응용화학대학

(2008년 9월 19일 접수, 2008년 10월 23일 수정, 2008년 11월 10일 채택)

A Study on the Polyamide Based Thermoplastic Composites for Fuel Cell Separators

Kwang-Yong Lee, Jeong-Heon Kim, and Sung Hun Ryu^{*†}

Hankook Tire R&D Center, 23-1 Jang-dong, Yuseong-gu,
Daejeon, 305-725 South Korea

^{*}College of Environment and Applied Chemistry, Kyung Hee University,
Kyunggi-Do, 449-701 South Korea

(Received September 19, 2008, Revised October 23, 2008, Accepted November 10, 2008)

요약 : 본 연구에서는 열가소성 고분자인 폴리아미드 6,6, 전도성 충전제인 흑연과 카본블랙을 이용하여 높은 기계적 물성 및 전기적 특성, 우수한 기체 내투과성을 동시에 갖는 연료전지 분리판용 복합체에 대하여 연구하였다. 성형압력과 충전제의 함량이 복합체의 물성에 미치는 영향을 굴곡강도, 전기전도도, 기체투과도 등을 측정하여 살펴보았다. 복합체 내의 흑연함량이 증가함에 따라 전기전도도는 증가하였으며, 굴곡강도는 80 wt% 일때 최대 값을 나타내었다. 굴곡강도는 400 kgf/cm²의 성형압력에서부터 일정한 값을 나타냈으며, 전기전도도는 압력에 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 또한 흑연에 카본블랙이 첨가된 경우 전기적 특성이 크게 향상됨을 확인할 수 있었다. 산에 침전된 복합체의 기계적 성질은 감소함을 알 수 있었다.

ABSTRACT : In this study polyamide 6,6 based thermoplastic composite with graphite and carbon black had been examined feasibility for separators of fuel cell which requires good mechanical and electrical properties with gas impermeability. The effects of molding pressure and filler content on the properties of the composite were investigated. Maximum flexural modulus was obtained about 80 wt% graphite, while electrical conductivity increased with graphite content. Flexural strength increased with molding pressure and tended to level-off from 400 kgf/cm². Molding pressure did not affect the electrical conductivity. The addition of carbon black enhanced the electrical conductivity of the composite. Mechanical properties were decreased under acidic condition.

Keywords : fuel cell, separator, bipolar plate, PEMFC, 폴리아미드 6,6, graphite, carbon black

[†] 대표저자(e-mail : shryu@khu.ac.kr)

I. 서 론

20세기 후반부터 폭발적인 에너지 수요의 증가로 대체 에너지 개발의 필요성이 대두되면서 연료전지에 대한 연구가 활발히 진행되어오고 있다. 연료전지는 기존의 내연기관에 비해 효율은 높고, 연료사용량은 적으며, 생성물로서 SO_x, NO_x 와 같은 환경오염물질이 아닌 물만을 배출한다는데 큰 장점이 있으며, 현재 중·소규모 발전 시스템, 전기자동차용, 휴대전자장비용 및 가정용 등의 다양한 용도로 응용연구가 이루어지고 있다.¹

여러 종류의 연료전지중 고분자전해질 연료전지(Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)는 우수한 에너지 밀도를 가진다. PEMFC는 80 °C 이하의 온도에서 수소이온 전도도가 큰 고분자막을 전해질로 사용하여, 액상의 전해질 사용에 의하여 야기되는 부식문제가 없고 작동이 용이하여 에너지 변화특성과 전력밀도 특성이 우수하나, 제작비가 고가인 단점이 있다. 고분자전해질 연료전지의 핵심부품중 하나인 분리판은 초기에는 흑연 평판에 채널을 가공한 기계가공 분리판이 이용되었으나, 채널 가공비용이 비싸고 자동차에 사용하기에는 취성이 커서 분리판의 두께를 줄이기 어려운 단점이 있었다. 한편 금속분리판을 이용할 경우에는 표면처리비용이 많이 들며 부식에 약한 단점이 있다.² 이러한 단점을 해결하기 위하여 열가소성 또는 열경화성 고분자를 매트릭스로 한 복합체에 대한 연구가 진행되어 왔다. 열가소성 고분자 복합체는 열경화성 고분자 복합체에 비하여 사출성형 등을 이용한 대량생산에 적합한 장점이 있다.

본 연구에서는 열가소성 고분자인 폴리아미드 6,6과 전도성 충전제로서 흑연과 카본블랙을 이용하여 압축성형시 성형 압력과 충전제가 복합체의 특성에 미치는 영향을 체계적으로 고찰하였다.

II. 실 험

1. 재 료

본 연구에 사용된 폴리아미드 6,6는 Solutia사의 Vydene 21SPF를 사용하였으며, 흑연은 평균 입자

크기 60 μm, 질소 표면면적 3.5 m²/g인 미국 Timcal America사의 TIMREX SFG-75, 카본블랙은 평균 입자크기 15 nm인 Black Pears 2000 (Cabot, USA)를 사용하였다. 입수된 모든 원료는 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

2. 복합체 제조

폴리아미드 6,6과 흑연 및 카본블랙은 진공상태 100 °C에서, 24시간 건조 후 자체 제작한 batch 타입의 internal mixer를 이용하여 280 °C, 50 rpm 으로 10분간 혼련하였으며, 이를 분쇄기를 이용하여 3분간 분쇄하였다. 분쇄된 컴파운드 파우더는 프레스를 사용, 280 °C 몰드에서 압축성형하여 시편을 제조하였다.

3. 특성평가

굽힘강도와 전기전도도를 측정하기 위한 시편은 압축성형기 (12-12-2T, Carver Press)를 이용하여 제조하였다. 이때 압축몰드는 280 °C에서, 5분간 유지하였으며, 냉각속도는 -10 °C/min로 하였다. 압축성형으로 제조된 시편들은 CNC 머신을 이용하여 두께 2 mm 로 가공하였으며, 굴곡강도와 신율은 ASTM D790에 의거하여 만능시험기를 이용하여 측정하였고 (Instron 5844, USA), cross head speed는 2 mm/min으로 하였다. 전기전도도는 가로 5 cm, 세로 5 cm, 두께 2 mm의 시편으로 4-point in-plane (CMT-SR 1000N, 창민테크) 및 through-plane (model 2001, Keithly) 방식을 적용하였다. 기체 투과 특성은 연속흐름 기체 투과 장치(GPA 2001, (주)비.에스.켄)를 사용하여 35 °C에서 산소, 이산화탄소 그리고 질소 가스를 이용하여 측정하였으며, feed 부분의 압력은 2 atm으로 유지하였고, permeate 부분은 0.6 torr 미만의 진공을 유지하였다. 모든 측정은 3개의 서로 다른 시편을 측정하여 평균값을 구하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 흑연 함량에 따른 복합체의 특성

Figure 1은 흑연 함량에 따른 굽힘강도와 굴곡신

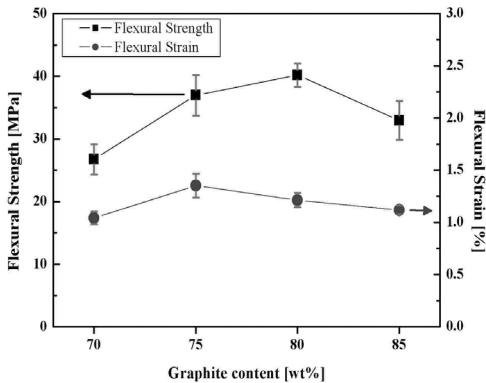


Figure 1. Effect of graphite content on the flexural strength and strain

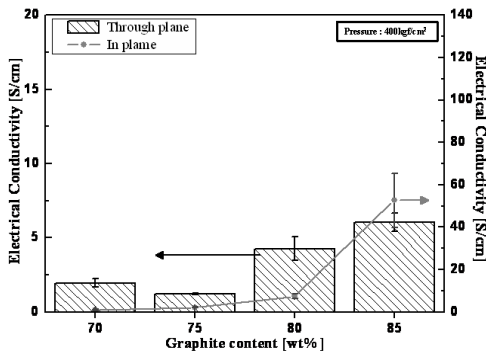


Figure 2. Effect of graphite content on the electrical conductivity

율의 변화를 나타낸 것으로 복합체에서 흑연의 함량은 70-85 wt%로 하였다. 흑연함량 80 wt%까지는 함량이 증가함에 따라 굽힘강도가 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었으며, 굴곡신율은 함량에 관계없이 일정한 값을 나타내었다. 이는 판상형 구조를 갖는 흑연이 압축성형시 가해지는 압력의 수직 방향으로 배열하게 되어 굽힘강도 측정시 시편에 가해지는 힘을 효과적으로 분산시켜 굽힘강도를 증가시키는 것으로 판단된다. (참조 Figure 10) 그러나 흑연함량이 계속 증가함에 따라 고분자의 함량은 감소하게 된다. 따라서 80 wt%이상에서는 흑연을 지지해주는 역할을 하는 고분자의 양이 충분하지 않아 고분자가 흑연사이에 균일하게 분포되지 않게 되며, 결과적으로 흑연덩어리가 존재하

기 때문에 굽힘강도가 감소하는 것으로 판단된다.

흑연 함량에 따른 전기전도도 변화를 Figure 2에 나타내었다. 흑연 함량이 증가할수록 in-plane 방향과 through-plane 방향 전기전도도가 모두 증가하는 것을 알 수 있으며, 특히 흑연의 함량이 85 wt%인 경우 in-plane과 through-plane 전기전도도가 상대적으로 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 일반적으로, 복합체에서 흑연이나 카본과 같은 전도성 충전제의 함량이 60 wt% 이상일 때 전기전도도가 급격히 상승하는 것으로 알려져 있다.³

2. 카본블랙 함량에 따른 복합체의 특성

미국 에너지부의 기준에 따르면 PEMFC에 요구되는 bipolar plate의 in-plane 전기전도도는 100 S/cm 이상이나, 흑연만을 사용할 경우 in-plane 전기전도도가 기준값에 미치지 못함을 알 수 있었다. 이를 해결하기 위하여 흑연에 비하여 입자크기가 작고 전도성이 뛰어난 카본블랙을 보조 전기전도성 충전제로 활용하였다. Figure 3은 카본블랙 함량에 따른 굽힘강도와 신율 특성 변화를 나타낸 그래프이다. 복합체 내의 흑연과 카본블랙의 총 충전제 함량은 80 wt%, 성형압력은 400 kg/cm²로 하였다. 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 복합체의 굽힘강도는 다소 감소하였으나, 신율은 일정함을 알 수 있었다. Figure 4는 폴리아미드 6,6에 함유되는 카본블랙 함량에 따른 폴리아미드 6,6 복합

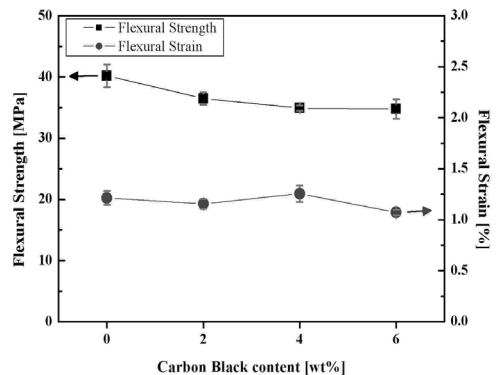


Figure 3. Effect of carbon black content on the flexural strength and strain with 80 wt% of graphite/carbon black mixture.

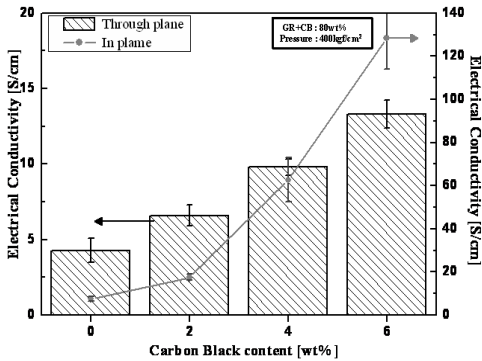


Figure 4. Effect of carbon black content on the electrical conductivity with 80 wt% graphite

체의 전기전도도 변화를 보여준다. 전기전도도는 카본블랙의 양에 따라 증가하는 것을 알 수 있었으며, 6 wt%의 카본블랙이 첨가된 경우 카본블랙이 없는 경우에 비하여 in-plane 전기전도도가 약 13배 증가함을 알 수 있었다. 이는 고분자/흑연 복합체의 경우 고분자가 흑연과 흑연 사이에 존재하여 전기전도도를 저하시킬 수 있는 반면, 카본블랙이 첨가된 경우 흑연과 흑연사이에 카본블랙이 삽입되어 흑연간의 전기전도를 보완하여 전자터널이 형성되기 때문으로 판단된다.

3. 성형압력에 따른 복합체의 특성

Figure 5는 충전제의 전체 함량이 80 wt%이며, 카본블랙 6 wt%로 이루어진 복합체를 이용하여 압축성형압력에 따른 복합체의 굽힘강도와 신율변화를 나타낸 것이다. 성형압력은 200, 400, 600 kg/cm²을 각각 적용하였는데, 200 kg/cm²에 비해 400 kg/cm²으로 성형한 경우 굽힘강도가 더 높음을 알 수 있으며, 400 kg/cm² 보다 높은 경우 더 이상 굽힘강도 증가하지 않았다. 이는 성형압력을 높게 할 경우 고분자와 충전제의 결합이 보다 균일하게 이루어져 굽힘강도가 증가하는 것으로 판단되며, 성형압력이 400 kg/cm² 보다 높은 경우 더 이상 굽힘강도 증가가 관찰되지 않음으로부터 고분자와 충전제간의 압축성형시 최적 압력은 400 kg/cm²임을 확인할 수 있었다.

Figure 6에 전체 충전제의 함량을 80 wt%, 카본

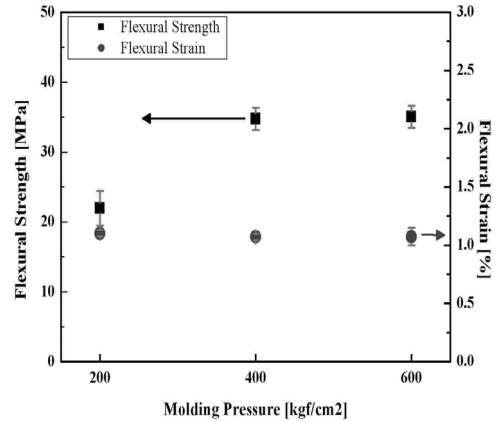


Figure 5. Effect of molding pressure on the flexural strength and strain (74 wt% graphite and 6 wt% carbon black)

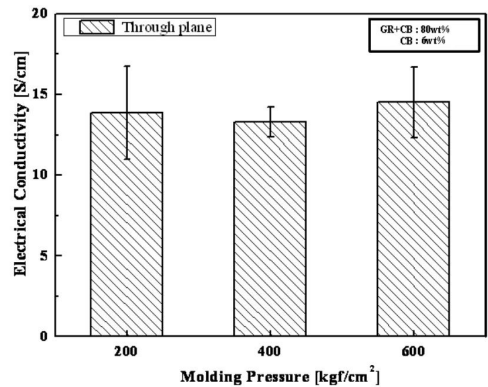


Figure 6. Effect of molding pressure on the electrical conductivity

블랙을 6 wt%로 고정시키고 성형압력을 각각 200, 400, 600 kg/cm²로 적용한 경우의 전기적 특성을 나타내었다. 성형압력에 의한 전기전도도 변화는 관찰되지 않았는데, 이는 카본블랙을 6 wt% 사용할 경우 복합체내에서의 전도성 충전제간의 충분한 접촉이 이루어져 다소 낮은 성형압에서도 유효한 전자터널이 형성되어지기 때문인 것으로 판단된다.

4. 복합체의 기체내투과특성

Figure 7은 흑연 함량에 따른 기체투과 특성을 보여준다. 흑연 함량이 증가할수록 기체투과도가

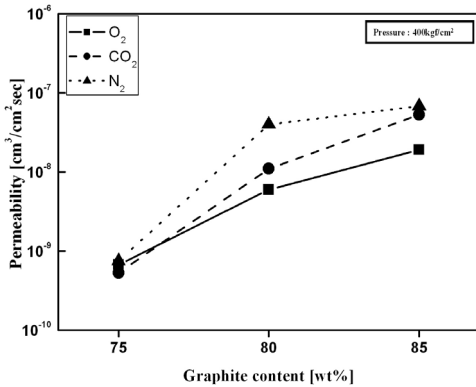


Figure 7. Effect of graphite content on the gas permeability

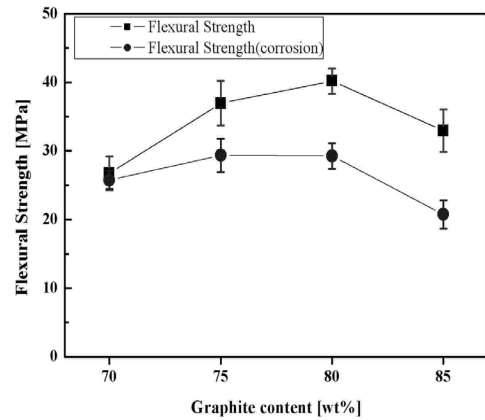


Figure 9. Corrosion effect on the flexural strength with various graphite content

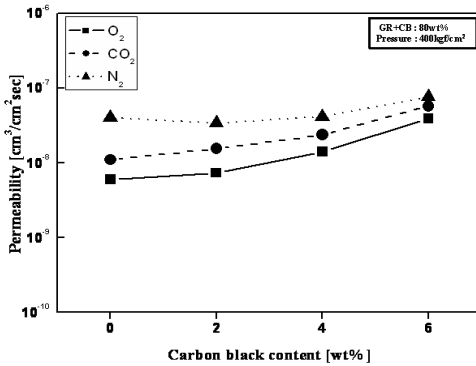


Figure 8. Effect of carbon black content on the gas permeability

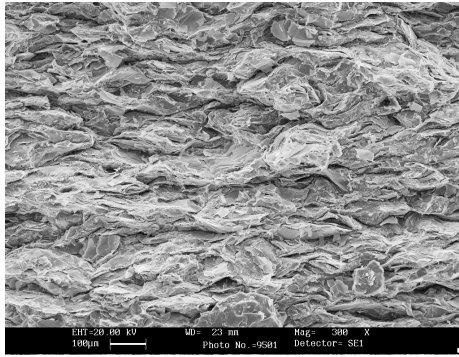
높아지는 것을 알 수 있었다. 흑연/고분자 복합체의 경우 기체투과도는 고분자 매트릭스의 특성에 의해 결정된다. 흑연 함량이 75 wt% 이상인 본 실험의 경우 사용된 고분자가 매트릭스로 작용하기 보다는 바인더 역할을 하게 되며, 따라서 흑연 함량이 증가함에 따라 고분자의 양이 증가하며 이에 따라 기체투과도가 증가하는 것으로 판단된다. 또한 카본블랙 함량에 따른 기체투과 특성을 나타낸 Figure 8에서 볼 수 있듯 복합체 내에 비표면적이 흑연에 비해 큰 카본블랙의 함량이 증가할수록 기체투과도가 높아지는 것도 같은 이유로 판단되어진다.^{6,7}

5. 복합체의 내부식성

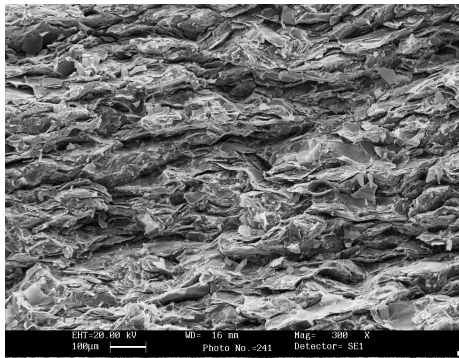
산성 조건에서 기계적물성변화를 확인하기 위하여 굴곡강도 시편을 유리병에 넣고 pH 2.7로 조제된 황산용액으로 채운 후 연료전지 운전 조건인 80 °C를 유지할 수 있는 항온수조에서 500시간동안 중탕시킨 후 굴곡강도변화를 관찰 하였다. Figure 9는 흑연 함량이 각각 다른 복합체 시료를 황산용액에 침식시킨 후에 측정된 굴곡강도를 보여준다. 흑연 함량이 증가 할수록 굴곡강도의 감소 폭이 증가하는 것을 알 수 있었다. 굴곡강도의 저하는 복합체 내의 충전제로 사용된 흑연의 바인더로 사용된 폴리아미드 6,6가 황산용액에 의해 침식되어 바인더로서의 기능이 약화되기 때문으로 판단되며, 복합체 내에 바인더의 함량이 적을수록 굴곡강도 저하는 큰 것으로 판단된다. Figure 10은 복합체 표면의 부식정도를 나타낸 것으로 황산에 부식시킨 결과 표면이 많이 파인 것을 알 수 있다. 이는 황산에 의하여 표면에 존재하는 폴리아미드 6,6이 녹아 없어진 것으로 판단되며 Figure 9의 결과와 일치함을 알 수 있다.

IV. 결 론

본 연구는 연료전지 분리판용 복합체 개발을 위하여 폴리아미드 6,6과 전도성 충전제인 흑연과 카



(a)



(b)

Figure 10. SEM photographs of surface of specimen before(a) and after(b) corrosion

본블랙을 사용하여 제조한 복합체의 조성 및 성형압이 기계적 및 전기적 특성변화에 미치는 영향을 고찰한 내용이다. 복합체의 굽힘강도는 흑연의 함량에 따라 증가하며, 흑연의 함량이 80 wt%일 때 굽힘강도 최대값이 측정되었다. 성형압력증가에 따라 복합체의 전기적특성향상은 관찰되지 않았는데, 이는 카본블랙을 6 wt%사용할 경우, 복합체내에서의 전도성 충전제간의 접촉으로 인한 유효한 전자 터널이 비교적 낮은 성형압에서도 이루어지기 때문인 것으로 판단된다. 또한 복합체 성형에 필요한 압력은 400 kg/cm^2 이 적정함을 실험을 통해 확인할 수 있었다. 복합체 내에 카본블랙의 함량이 증가할수록 전기전도도가 증가하는 것을 알 수 있었으며, 이는 카본블랙의 함량이 증가할수록 흑연과 고분자 간의 계면에 카본블랙이 삽입되어 충전율

을 상승시킴으로써 전자터널이 효율적으로 형성되어 전기전도도가 증가하는 것으로 사료된다. 복합체의 기체투과 특성고찰로 부터 복합체 내에 흑연이나 카본블랙의 함량이 증가 할수록 기체 내투과특성이 낮아지는 것이 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 수소·연료전지사업단 지원을 받아 한국타이어 주관 과제(2004-N-FC12-P-05)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. E. R. Gonzalez and S. Srivasan, "Electrochemistry of fuel cells for transportation applications", *Int. J. Hydrogen Energy*, **9**, 215 (1984).
2. D. N. Busick and Mahlon S. Wilson, "Low-cost composite material for PEFC bipolar plates", *Fuel cells Bulletin*, **2**, 6 (1999).
3. W. Thongruang, R. J. Spontak, and C. M. Balik, "Correlated electrical conductivity and mechanical property analysis of high-density polyethylene filled with graphite and carbon fiber", *Polymer*, **43**, 2279 (2002).
4. S. R. Dhakate, R. B. Mathur, B. K. Kakati, and T. L. Dhami, "Properties of graphite-composite bipolar plate prepared by compression molding technique for PEM fuel cell", *Int. J. Hydrogen Energy*, In Press, Corrected Proof, Available online 6 April 2007.
5. K. Robberg, V. Trapp, W. Vielstich, H. A. Gasteiger, and A. Lamm, "Handbook of Fuel Cells--Fundamentals, Technology and Applications", vol. 3: Fuel Cell Technology and Applications, p. 308, Wiley & Sons, New York, 2003.
6. H. S. Kim, S. U. Hong, W. S. Choi, and J. H. Kim, "Characterization of Carbon Composite Bipolar Plates for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells", *Membrane journal*, **15**, 141 (2005).
7. H. C. Kuan, C. C. M. Ma, K. H. Chen, and S. M. Chen, "Preparation, electrical, mechanical and thermal properties of composite bipolar plate for a fuel cell", *J. Power Sources*, **134**, 7 (2004).