

고분자 전해질막 수소 연료 전지 분리판 용 고분자/흑연 복합 재료의 혼합 및 유변학적 특성에 관한 연구

유태현¹, 김동학², 손영곤^{1*}

¹공주대학교 신소재공학부

²soonchunhyang 학교 화학공학과

Study on Mixing Characteristic and Rheology of Polymer/Graphite Composites for a Bipolar Plate of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

Tae Hyun Yoo¹, Dong Hak Kim² and Younggon Son^{1*}

¹Advanced Materials Science and Engineering, Kongju National University

²Department of Chemical Engineering, Soonchunhyang University

요 약 이 연구에서는 고분자 전해질 막 연료전지의 분리판 용 고분자/흑연 복합소재의 혼합 특성 및 점도 측정 방법에 관하여 연구하였다. 분리판은 전도성이 있어야 하기 때문에 흑연의 함량이 매우 높고 이 때문에 제조된 복합재료의 점도가 높아 점도 측정이 어려운 문제가 있다. 일반적으로 캐필러리 레오메터에서 사용되는 다이로 점도를 측정할 결과 압력이 시간에 따라서 계속 변하고 정상상태의 값을 보이지 않아서 점도 측정이 불가능 했다. 다이의 디자인을 변경하여 측정하면 압력이 정상상태를 보이는 것을 관찰할 수 있었으나, 흑연과 PET를 단순 용융 혼합하여 점도를 측정하는 경우에는 측정된 점도 값이 재현성이 없는 결과를 나타냈다. 여러 차례의 시행 오차 끝에 흑연과 PET를 작은 입자로 분쇄한 후 용융 혼합하면 재현성 있는 점도를 측정할 수 있고, 제조된 복합재료의 전기전도도 값도 재현성 있는 결과를 보임을 관찰하였다.

Abstract In this paper, studies on a mixing characteristic and viscosity measurement of polymer/graphite composites for a bipolar plate of the polymer electrolyte membrane fuel cell were presented. Since the materials for the bipolar plate should be electrically conductive, contents of solid graphite in the composite are very high. As a consequence, a viscosity of the polymer/graphite composite used for the bipolar plate is very high and the measurement of the viscosity is difficult. Viscosity measurements of the polymer/graphite composites were not possible because pressure drops were continuously fluctuated during the viscosity measurements when a conventional capillary die was used. After the die design was optimized, the steady state pressure drop could be achieved, but the viscosity thus measured was not reproducible. After many trials with different experimental techniques, it was found that melt blending of the grinded powder mixtures of both PET and graphite provides reproducible viscosity measurements and electric conductivities of the polymer/graphite composites.

Key Words : Bipolar plate, Polymer/graphite composite, Viscosity, Conductivity

1. 서론

연료전지에 사용되는 분리판 소재에는 금속, 흑연 판 등 여러 재료가 시도되었으나, 금속과 흑연과 같은 재료

들은 대량 생산이 가능하지 않아 제조된 연료전지의 가격이 매우 높다는 제약이 있어왔다 [1, 2]. 저가의 분리판을 제조하기 위해서는 사출성형과 같이 대량 생산이 가능한 새로운 재료가 필요하게 되었고, 이런 요구에 맞추

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(과제번호: 2011-0026713). “이 논문은 또한 2011년 교육과학기술부로부터 지원받아 수행된 연구임“ (지역거점연구단 육성사업/에너지 자립형 그린빌리지 핵심기술사업단)

*교신저자 : 손영곤(sonyg@kongju.ac.kr)

접수일 11년 07월 12일

수정일 11년 10월 04일

재재확정일 11년 10월 06일

어 흑연과 고분자를 복합화하고 사출성형을 통하여 복잡한 유로형상을 단번에 성형하는 기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 기본적으로 분리판에 쓰이는 재료는 전도성이 있어야하기 때문에 흑연을 70 vol.% 이상 투입하고 고분자는 30 vol.% 이내로 혼합하여야 원하는 전도성이 얻어진다 [3-5]. 이렇게 제조된 복합재료의 유동성은 원하는 바와 달리 일반적인 고분자에 비해 현저히 낮은 정도로 제한된다 [6]. 따라서 원래 목표인 사출성형이 가능할 정도의 고유동성을 얻기 위해서는 전기 전도도의 희생 없이 바인더로 쓰이는 고분자의 양을 더욱 높이거나, 특수한 가공방법으로 고 점도의 재료를 이용하여 분리판을 대량 생산하여야 한다.

이러한 연구를 위해서는 고체입자의 농도가 아주 높은 흑연/고분자 복합재료의 점도를 측정하여 유동성을 평가할 수 있어야 하는데, 고체입자가 다량 함유된 고분자 복합재료의 점도는 측정하기가 쉽지 않다.

따라서 이 연구에서는 캐필러리 레오메터를 이용하여 연료전지용 복합 판에 쓰일 고분자/흑연 복합재료의 점도 측정 방법에 관하여 연구하였다.

2. 실험

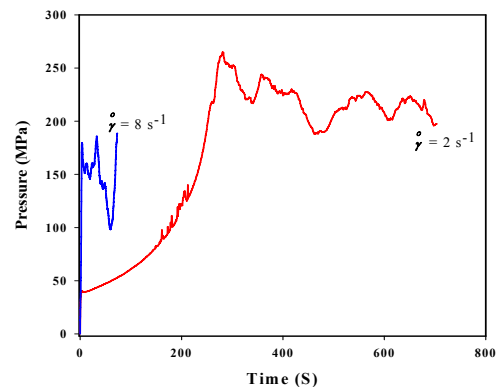
재료: 실험에 사용된 고분자는 폴리에틸렌테레프탈레이트 (polyethyleneterephthalate, PET)로서 SK Chemicals에서 생산된 모델명 SKYPET-BB8055 로 비중은 1.4이고 펠렛 형태의 제품을 사용하였다. PET를 사용한 이유는 분리판 용 고분자/흑연 복합재료에 요구되는 여러 특성(내열성, 전기 전도도, 기계적인 물성)을 충족하는 고분자 중에 PET는 연구된 적이 없어서 선정하였다 [2]. 사용된 흑연 (graphite)은 한국타이어에서 입수한 합성 그래이드였다.

PET/흑연 복합재료의 제조 및 특성 분석: PET와 흑연을 정해진 양으로 정량하여 배치 믹서(batch mixer)에서 10 분 간 용융 혼련하였다. 사용된 배치믹서는 Haake사에서 제조된 모델명 PolyLab QC-3000으로 내부 부피는 310 cm³ 였다. 혼련 온도는 275 °C, 로터 회전 속도는 조성비에 따라 120 ~ 160 rpm으로 조정하였다. 제조된 혼합물을 280 °C에서 직경 25 mm 두께 1.5 mm의 디스크 형태로 압축 성형하여 Advanced Instrument Technology사에서 제조된 표면 저항 측정기를 이용하여 표면 저항을 측정하였고 시편의 dimension으로부터 전기전도도를 계산하였다. 전기저항 측정법은 4 point probe를 이용한 방법이고 이렇게 계산된 전기전도도는 in-plane conductivity라 할 수 있다.

제조된 복합재료의 전단 점도 (shear viscosity)를 캐필러리 레오메터 (capillary rheometer)를 이용하여 측정하였다. 사용된 다이는 길이(L)와 직경 (d)은 각각 다르고 L/d = 5로 같은 세 가지 다이를 이용하여 275 °C에서 측정하였다.

3. 결과 및 토론

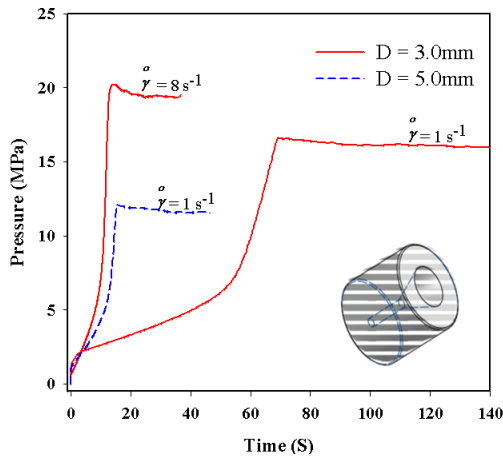
그림 1은 길이 (L) 30 mm 직경 (d) 1mm, 입구 각도 (entrance angle) 180°인 캐필러리 다이를 이용하여 PET/Graphite(2/8) 시료의 시간에 따른 압력 변화를 관찰한 결과이다. 시료를 나타내는 notation 에 나타낸 숫자는 PET와 흑연의 무게비를 나타낸다. 즉 이 경우는 PET 2에 흑연 8의 무게 비로 혼합한 시료를 나타낸다. 여기서 쓰인 캐필러리 다이는 일반적인 열가소성 플라스틱의 점도 측정에 흔히 이용되는 일반적인 geometry를 가진 다이이다. 보통의 열가소성 플라스틱으로 점도를 측정하는 경우 시간에 따른 압력 곡선은 0에서 시작하여 일정한 압력 값으로 증가하여 정상상태 (steady state)를 보이는 것이 일반적이다. 그리고 이 정상상태의 압력 값을 취하여 점도를 계산한다 [7, 8]. 그러나 이 연구에서 사용된 PET/흑연 복합재료는 그림 1에서 볼 수 있듯이 압력 값이 계속 변하며 정상 상태의 값을 보이지 않았다. 따라서 일반적으로 쓰이는 캐필러리 다이로는 고분자/흑연 복합재료의 점도를 측정하기가 매우 어렵다는 것을 알 수 있다. 이는 다이의 직경이 작고 또한 입구의 각도가 180° 로 급격이 변함에 따라 재료의 흐름이 원활하지 못하기 때문으로 추정된다.



[그림 1] PET/graphite(2/8)의 시간에 따른 압력 변화 그래프. 측정 온도= 275°C, L/d = 30 mm/1.0 mm, entrance angle =180°

[Fig. 1] Pressure variation of PET/graphite(2/8) as a function of time. temperature = 275°C, L/d = 30 mm/1.0 mm entrance angle =180°

그림 2에는 다이의 직경이 5 mm, 길이 25 mm, 입구 각도가 45° 인 다이를 이용하여 측정된 압력 곡선을 나타냈다. 다이의 직경이 작은 경우에 비해서 다이의 직경이 5 mm로 커지고 입구 각도가 45° 로 작아진 경우 시간이 지남에 따라 압력의 변화가 현저하게 적어져서 정상상태의 값을 보이는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 고체입자가 다량 첨가된 고분자/흑연 복합재료의 점도를 캐필러리 레오메터를 이용하여 측정하려면 다이의 입구 각도를 좁게 하고 다이의 직경을 크게 하여야 정상상태의 값을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

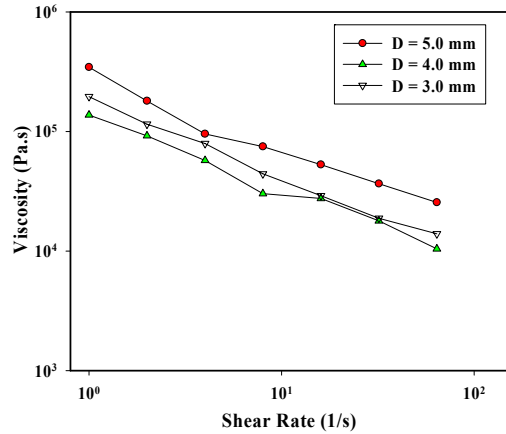


[그림 2] PET/graphite(2/8)의 시간에 따른 압력 변화 그래프. 측정 온도= 275°C, L/d = 25 mm/5.0 mm, entrance angle = 45°

[Fig. 2] Pressure variation of PET/graphite(2/8) as a function of time. temperature = 275°C, L/d = 25 mm/5.0 mm, entrance angle = 45°

그림 3에는 이렇게 얻어진 정상상태의 압력 값을 이용하여 점도를 측정된 결과를 나타냈다. 그림에 나타난 3 가지 데이터는 직경과 길이 비 (L/d)는 5로 동일하면서 직경은 서로 다른 3 가지 다이로 측정된 결과를 나타냈다. 이렇게 직경이 다른 다이로 측정된 것은 이 연구에서 사용된 것과 같은 고체 입자 함량이 많은 복합재료의 점도 측정 시 흔히 나타나는 미끄러짐 현상을 확인하기 위해서였다 [9, 10]. 다이의 벽면에서 고분자와 다이간의 미끄러짐이 발생하면 다이의 직경이 작을수록 점도가 낮아지는 것이 일반적이다 [11, 12]. 그것은 같은 전단 응력에서 다이의 직경이 작을수록 미끄러짐 속도 (slip velocity)가 상대적으로 크기 때문이다. 그림 3을 자세히 관찰하면 측정된 점도의 크기는 다이의 직경이 4 mm인 경우가 가장 낮고 다이의 직경이 5 mm인 경우가 제일 높은 것을 볼 수 있는데 미끄러짐이 있다면 3 mm 다이

가장 낮은 점도를 보여주는 것이 일반적일 것이다.



[그림 3] PET/Graphite(3/7)의 전단 점도. 측정 온도는 275°C, 세 가지 서로 다른 직경을 가진 다이로부터 측정되었음.

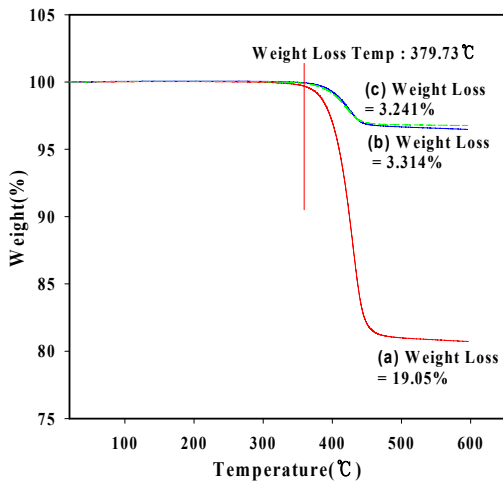
[Fig. 3] Shear viscosity of PET/Graphite (3/7) at 275°C, viscosity were measure by three different dies having various L and d.

이렇게 이해하기 힘든 결과의 원인을 추정하기 위해서 배치 믹서에서 혼련한 PET/흑연 복합재료의 전기 전도도를 측정하였고 그 결과를 표 1에 나타냈다. 표에서 sample 1, 2, 3으로 나타낸 구분은 같은 조성의 재료에 대하여 3개의 시편을 제조하였고 같은 시편에서 위치를 달리해가며 다섯 번 전기전도도를 측정하여 그 수치를 표에 모두 나열한 것이다. 전기전도도 값이 동일한 시편 내에서도 위치에 따라 편차가 매우 큰 것을 볼 수 있는데 이는 시편의 위치에 따라서 고분자와 흑연의 조성이 매우 다를 것을 의미한다고 할 수 있다. 따라서 시편을 여러 조각으로 분리한 후 TGA (thermal gravity analysis) 분석을 통하여 연소하고 남은 무기물의 양을 관찰하였다. 대표적으로 PET/graphite(3/7)과 PET/graphite(1/9)의 결과를 그림 4에 나타내었다.

[표 1] PET/흑연 복합재료의 전기전도도

[Table 1] Electric conductivities of PET/graphite composites.

Notation	Sample	Conductivity(S/Cm)				
		1	2	3	4	5
PET/Grap hite (1/9)	1	24.9	8.7	22.1	28.9	20.8
	2	21.1	18.8	34.2	27.7	19.7
	3	17.5	16.4	13.4	9.7	20.2
PET/Grap hite (2/8)	1	16.6	38.5	38.9	35.8	12.3
	2	38.9	16.3	33.7	46.6	72.3
	3	50.3	23.8	26.5	39.4	45.9
PET/Grap hite (25/75)	1	3.77	2.26	4.76	4.97	3.93
	2	4.65	3.75	4.57	5.17	3.61
	3	3.47	5.84	5.47	2.17	3.78



[그림 4] PET/흑연 복합재료의 TGA 분석 결과 시료: PET/Graphite(1/9).
 [Fig. 4] TGA result for PET/Graphite(1/9).

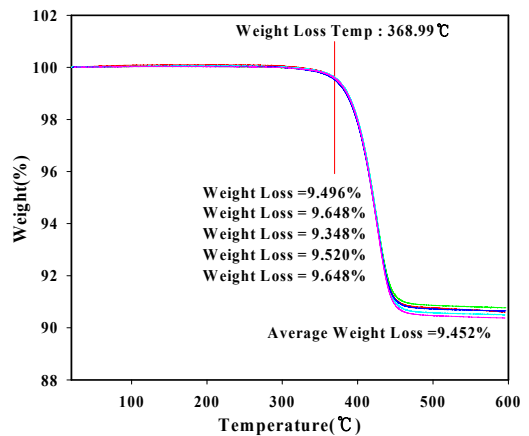
600 °C까지 가열한 후 연소로 없어진 무게 비는 같은 조성의 시료라도 측정 때 마다 편차가 매우 큰 결과를 나타냈다. 예를 들어 PET/graphite (1/9) 경우 weight loss가 10% 정도 되는 것이 정상인데, 3%에서 19% 까지 큰 편차를 보이는 것을 볼 수 있다. 이는 혼련 시 PET와 흑연의 분산이 좋지 않다는 것을 의미한다. 분산도를 높이기 위하여 혼련 온도, 로터 회전속도, 로딩 양, 혼합 시간 등 다양한 조건을 변화시켜 가며 동일한 측정을 반복하였으나, 매번 비슷한 결과를 얻었다. 비슷한 종류의 연구결과를 발표한 어떤 논문에서도 고분자/흑연 혼련 시 분산도를 높이기 위한 실험적인 테크닉에 관한 내용을 기술한 보고를 발견하지 못하였다. 아마도 많은 연구자들이 높은 편차를 무시하고 평균적인 데이터를 보고하거나 실험적인 know-how를 자세히 기술하지 않아서 인 것으로 추정된다.

[표 2] 개선된 방법으로 혼련된 PET/흑연 복합재료의 전기전도도

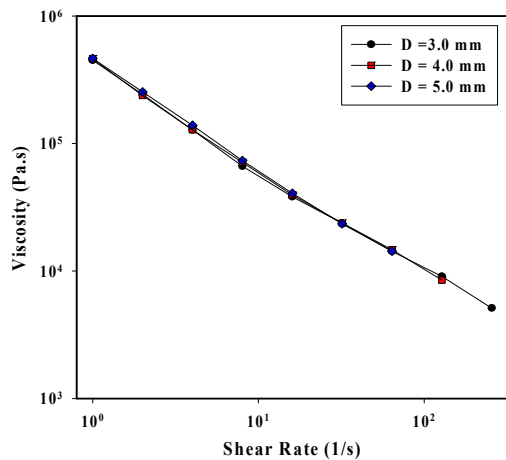
[Table 2] Electric conductivities of PET/graphite composites prepared by improved mixing technique.

Notation	Sample	Conductivity(S/Cm)				
		1	2	3	4	5
PET/Graphite (1/9)	1	48.4	38.3	65.1	41.1	38.4
	2	36.9	57.8	40.4	53.7	30.8
	3	45.9	40.1	72.1	18.1	49.9
PET/Graphite (2/8)	1	16.3	26.0	13.9	15.8	10.7
	2	7.2	17.9	10.5	10.7	14.7
	3	13.0	14.3	14.3	15.0	16.3

분산도를 높이기 위해서 PET를 실험용 분쇄기에서 분쇄하여 직경이 0.2 mm 이하인 작은 입자만 표준체에서 분리한 후 폴리에틸렌 봉투 (PE bag)에서 흑연과 손으로 흔들어 혼합한 후 (dry blend) 최종적으로 배치믹서에서 혼련하였다. 이렇게 제조한 시료의 전기전도도를 표 2에 나타냈다. 전반적으로 전기전도도의 편차가 표 1에 나타난 경우에 비해 현저히 줄어들었음을 볼 수 있다. 또한 그림 5에 나타낸 바와 같이 시편의 weight loss의 편차도 현격히 줄어든 것을 볼 수 있다. 이로서 흑연과 PET를 작은 입자로 분쇄한 후 혼련하는 것이 매우 우수한 방법임을 확인 할 수 있었다.

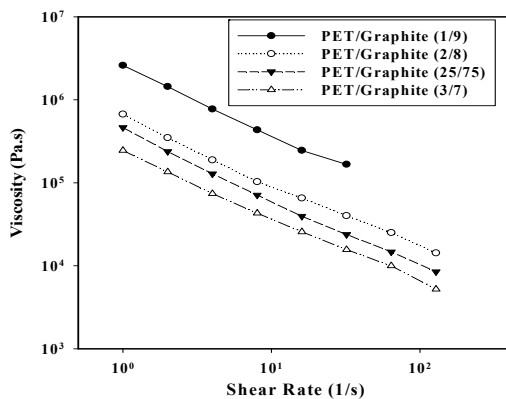


[그림 5] 개선된 방법으로 혼련된 PET/흑연 복합재료의 TGA 분석 결과 시료: PET/Graphite(1/9).
 [Fig. 5] TGA result for PET/Graphite(1/9) prepared by improved mixing technique.



[그림 6] 개선된 방법으로 혼련된 PET/Graphite (25/75)의 전단 점도. 측정 온도는 275°C.
 [Fig. 6] Shear viscosity of PET/Graphite (25/75) at 275°C. Samples were prepared by improved mixing technique.

그림 6과 7에 이렇게 균일하게 혼련된 PET/흑연 복합 재료의 점도를 전술한 방법과 동일한 방법으로 측정된 결과를 나타냈다. 혼련이 개선된 시료의 점도를 측정된 결과 다이의 직경에 따라 점도가 달라지는 결과는 관찰되지 않았다. 즉 이 연구에서 사용된 PET/흑연 복합재료의 전단 점도 측정 시 다이와 재료간의 미끄러짐은 없는 것으로 관찰되었다. PET/흑연 고분자의 점도는 측정된 전단속도 (shear rate) 구간에서는 전형적인 power law 거동을 보였으며 낮은 전단속도에서 yield를 나타내는 Bingham plastic과 같은 거동을 보이지는 않는 것으로 관찰되었다.



[그림 7] 개선된 방법으로 혼련된 PET/Graphite 의 전단 점도. 측정 온도는 275°C.

[Fig. 7] Shear viscosity of PET/Graphite at 275°C. Samples were prepared by improved mixing technique.

조성에 따른 점도는 전형적인 non interactive 고분자+고체입자 혼합물의 거동을 보였다 [13]. power law index, n은 조성에 의존하지 않았고 점도는 고체 입자인 흑연의 양이 많을수록 증가하는 거동을 보였다. 이로서 고분자/흑연 복합재료의 점도를 신뢰성 있게 측정하는 방법을 확립하였고, 이를 위해서는 복합재료 제조 시 분산도를 높일 수 있는 특별한 혼련방법을 사용하여야 한다는 것과 캐필러리 다이의 직경은 가능한 크게 하고 입구 각도는 180° 보다는 적게 하는 것이 필요하다는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

수소 연료 전지에 사용되는 분리판용 고분자/흑연 복합재료와 같이 고체입자의 함유량이 매우 높은 재료의 경우 점도의 측정이 어려운데, 이를 해결하기 위해서는 캐필러리 다이의 직경을 최소 4 mm이상 큰 다이를 사용

해야하고 입구 각 (entrance angle)은 180° 보다 줄여야 점도 측정이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 또한 복합재료 제조 시 고분자 및 흑연을 아주 작은 크기의 입자로 분쇄한 후 용융 혼련하여야 균일한 복합 재료를 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

References

- [1] E. A. Choi, I. H. Oh "Current R&D Issues on Bipolar Plates of PEMFC", Polymer Science and Technology, 15, 612-617, 2004.
- [2] R. A. Antunes, M. C. L. de Oliveira, G. Ett, V. Ett, J. Power Sources 196, 2945-2961, 2011.
- [3] L. G. Xia, A. J. Li, W. Q. Wang, Q. Yin, H. Lin, Y. B. Zhao, J. Power Sources, 178, 363-367, 2008.
- [4] S. I. Heo, J. C. Yun, K. S. Oh, K. S. Han, Adv. Compos. Mater. 15, 115-126, 2006.
- [5] T. Yang, P. Shi, J. Power Sources 175, 390-396, 2008.
- [6] Q. Wang, J. Gao, R. Wang, Z. Hua, Polymer Composites, 22, 97-103, 2001.
- [7] H. Lee, D. H. Kim, Y. Son, Polymer, 47, 3929-3934, 2006.
- [8] J. H. Kim, D. H. Kim, Y. Son, Polymer Bulletin 60, 821-828, 2008.
- [9] B. J. Medhi, A. A. Kumar, A. Singh, International Journal of Multiphase Flow, 37, 609-619, 2011.
- [10] X. Chen, Y. C. Lam, Z. Wang, Composites Science and Technology, 68, 398-409, 2008.
- [11] S. Q. Wang, P. A. Drda, Y. W. Inn, J. Rheol. 40, 875-898, 1996.
- [12] S. G. Hatzikiriakos, J. M. Dealy, J. Rheol. 36, 703-741, 1992.
- [13] K. Lakdawala, R. Salovey, Polymer Engineering & Science, 27, 1035-1042, 1987.

유 태 현(Taehyun Yoo)

[준회원]



- 2004년 3월 ~ 현재 : 공주대학교 신소재공학부 고분자 전공 학부생

<관심분야>
고분자가공, 고분자 복합재료

김 동 학(Dong-Hak Kim)

[정회원]



- 1986년 2월 : 서울대학교 화학공학(공학사)
- 1988년 2월 : KAIST 화학공학과 (공학석사)
- 1993년 8월 : KAIST 화학공학과 (공학박사)
- 1998년 2월 ~ 현재 : 순천향대학교 나노화학공학과 교수

<관심분야>

고분자가공, 유변학 및 이동현상

손 영 곤(Younggon Son)

[정회원]



- 1988년 2월 : 서울대학교 화학공학(공학사)
- 1990년 2월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학석사)
- 1998년 2월 : 서울대학교 화학공학(공학박사)
- 2002년 9월 ~ 현재 : 공주대학교 신소재공학부 부교수

<관심분야>

고분자가공, 고분자 유변학