

고분자 전해질막 수소 연료 전지 분리판 용 흑연/폴리프로필렌/액정고분자 복합 재료의 특성에 관한 연구

비라즈 둔가나, 손영곤^{1*}
¹공주대학교 신소재공학부

Study on Graphite/Polypropylene/Liquid Crystalline Polymer Composite for a Bipolar Plate of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

Biraj Dhungana¹, Younggon Son^{1*}

¹Division of Advanced Materials Science & Engineering, Kongju National University

요약 고분자 전해질 막 연료전지의 분리판 용 흑연/폴리프로필렌(PP)/액정고분자 (LCP) 복합소재의 기계적, 유변학 특성 및 전기전도도에 관하여 연구하였다. 저분자량 PP를 바인더로 사용하는 경우 다른 열가소성 고분자와 비교하여 상당히 높은 전기 전도도를 보임을 확인하였는데 이는 점도가 낮은 PP에 의해 흑연 입자의 분산이 향상되어 나타난 결과임을 확인할 수 있었다. 또한 탄소나노튜브를 소량 첨가하면 복합재료의 전기전도도가 크게 증가하였고 산처리를 하여 산소 관능기를 포함한 탄소나노튜브를 첨가했을 때에는 전기전도도의 증가가 거의 없었다. 이로부터 탄소나노튜브는 비극성 고분자와 친화도가 높음을 알 수 있었다. 저분자량 PP를 바인더로 사용하였을 때는 복합재료의 점도가 사출성형이 가능할 정도로 낮은 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 기계적인 강도는 다른 고분자에 비해 현저히 낮았다. 이를 보강하기 위하여 LCP를 혼합하여 복합재료를 제조한 결과 전반적인 물성 밸런스가 잘 맞는 복합재료를 얻을 수 있었다.

Abstract We investigated mechanical, rheological and electrical properties of graphite/PP/LCP composites for a bipolar plate of the polymer electrolyte membrane fuel cell. The composites containing very low molecular weighted PP showed much higher electrical conductivity compared with other thermoplastics. This was attributed to the enhanced dispersion of graphite particles due to the low viscosity of the PP. The conductivity of the composites was increased in a great extent by incorporation of small amount of carbon nano tube (CNT). However, the acid treated CNT which contains oxygen atoms did not increase the conductivity of the composite. From this result, it is concluded that the CNT has higher affinity with non polar polymer. The composite with low molecular weighted PP provided good processability so that the composites can be processed by an injection molding while the mechanical strength is deficient compared to other polymers. In order to reinforce the low mechanical property, LCP/PP was used as a binder and the graphite/PP/LCP composite showed the higher conductivity and moderate mechanical strength maintaining suitable processability.

key words : bipolar plate, polymer/graphite composite, PP, LCP

1. 서론

연료전지에 사용되는 분리판 소재에는 금속, 흑연 판 등 여러 재료가 시도되었으나, 금속과 흑연과 같은 재료들은 대량 생산이 가능하지 않아 제조된 연료전지의 가

격이 매우 높다는 제약이 있어왔다 [1, 2]. 저가의 분리판을 제조하기 위해서는 사출성형과 같이 대량 생산이 가능한 새로운 재료가 필요하게 되었고, 이런 요구에 맞추어 흑연과 고분자를 복합화하고 사출성형을 통하여 복

본 논문은 2013년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임. (과제번호 2010-0022397)

*Corresponding Author : Younggon Son(Kongju National Univ.)

Tel: +82-17-224-6135 email: sonyg@kongju.ac.kr

Received April 16, 2015

Revised May 6, 2015

Accepted May 7, 2015

Published May 31, 2015

잡한 유로형상을 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 [3,4,5]. 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.

고유동 흑연/고분자 복합재료를 개발하기 위해서 이 연구에서는 저분자량 폴리프로필렌 (PP)을 바인더로 사용한 흑연/PP 복합재료의 기계적 물성, 유변 물성 및 전기전도도에 관하여 연구하였고 PP로는 부족할 수 있는 기계적 성질 및 내열성을 보강하기 위하여 LCP와 PP의 혼합물을 바인더로 사용한 흑연/고분자 복합재료에 관해서도 연구하였다.

2. 실험

2.1 재료

실험에 사용된 고분자는 폴리프로필렌 (PP)과 액정고분자 (LCP)였다. PP는 효성 (주)에서 입수한 두 종류로 (유동지수 11 dg/min 와 50 dg/min) 고유동 그레이드는 PP-Hflow로 유동지수 11dg/min을 보이는 그레이드는 PP-Mflow로 표기하였다. LCP는 삼성 정밀화학에서 입수한 제품으로 73%의 하이드록시 벤조산과 27% 하이드록시 나프타노산으로 부터 공중합된 폴리에스터이다. 사용된 흑연은 평균 입도 20 nm의 합성 그레이드와 팽창 흑연 (expandable graphite) 두 종류를 사용하였다. 전도성을 더욱 높이기 위하여 전도성 첨가제로 다중벽 탄소 나노 튜브 (MWCNT)를 사용하였는데 사용된 그레이드는 나노실 NC7000이었다.

2.2 흑연/고분자 복합재료의 제조

흑연/PP 및 흑연/PP/LCP 복합재료를 제조하기 위하여 정해진 양으로 정량하여 배치 믹서에서 10 분 간 응용 혼련하였다. 사용된 배치믹서는 Haake사에서 제조된 모델명 PolyLab QC-3000으로 내부 부피는 310 cm³였다. 흑연/PP의 경우는 혼련 온도 250 °C에서 흑연

/PP/LCP는 혼련 온도 290 °C에서 수행하였고 로터 회전 속도는 조성비에 따라 120 ~ 160 rpm으로 조정하였다.

또한 PP와 흑연으로 제조된 복합재료의 전기전도도를 향상 시킬 목적으로 탄소 나노튜브 (CNT)를 소량 첨가하여 CNT의 효과를 관찰하였다. CNT 투입 시 고분자와 CNT를 먼저 혼합하고 여기에 흑연을 첨가하여 두 번의 혼련을 통하여 제조하는 방법을 사용하였다(fig. 1 참조). 또한 CNT 표면에 관능기를 도입하고자 질산 용액에 한 시간 처리 하여 CNT의 표면을 개질하였다 [7].

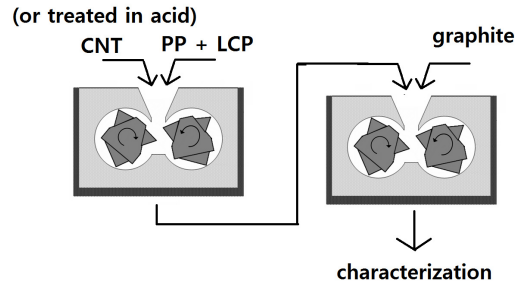


Fig. 1. Diagram for preparation of the samples.

2.3 특성 분석

제조된 혼합물을 직경 25 mm 두께 1.5 mm의 디스크 형태로 압축 성형하여 표면 저항을 측정하였고 시편의 형상으로부터 전기전도도를 계산하였다. 전기저항 측정법은 4 point probe를 이용한 방법이고 이렇게 계산된 전기전도도는 in-plane conductivity라 할 수 있다.

제조된 흑연/PP 복합재료의 점도를 모세관 점도계를 이용하여 250 °C에서 측정하였다. 흑연/PP 복합재료의 기계적 물성을 측정하기 위하여 압축 성형을 통하여 폭 12.7 mm 두께 3.2 mm, 길이 12.7 cm의 사각형 막대 형태의 시편을 제조하였고, ASTM D-790 규격에 따라 굴곡 강도를 측정하였다. 사용된 만능인장 시험기는 Hounsfield사의 모델명 H25KS였다. span 사이의 거리는 40 mm였고 crosshead speed는 분당 1 mm였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 2에 흑연/PP 복합재료의 전기전도도를 나타냈다. PP의 함량이 증가함에 따라 전기전도도가 감소하는 전형적인 형태를 볼 수 있다 (fig. 1a). 전기전도도의 값은 고유동 PP의 함량이 15% 일 때 93 S/cm, 25 % 인 경

우에는 55 S/cm 정도의 값을 나타냈는데 다른 열가소성 고분자와 비교할 때 상당히 높은 수준이다[2, 8]. 고유동 PP가 저유동 PP에 비해 전기 전도도가 훨씬 높았는데 이는 낮은 점도에 의한 분산성 증가가 원인으로 생각된다.

이러한 결과는 고분자/CNT 및 고분자/카본블랙 복합 재료에서 흔히 관찰되는 현상 [9, 10]으로 바인더의 점도가 낮을수록 더 좋은 특성의 복합재료를 얻을 수 있음을 시사한다. 저 유동 PP를 15 wt.% 혼합한 복합재료는 압축성형이 불가능하여 전기전도도를 얻을 수 없었다. 따라서 PP의 경우 고 유동 그레이드를 사용하는 것이 여러 측면에서 좋을 수 있다.

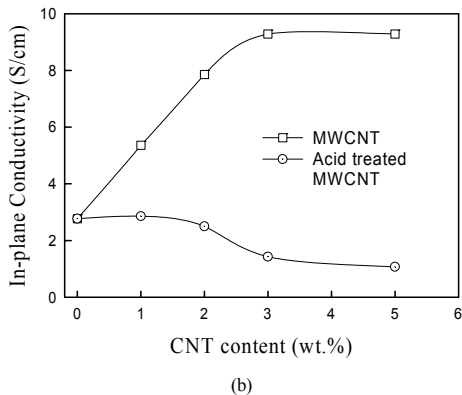
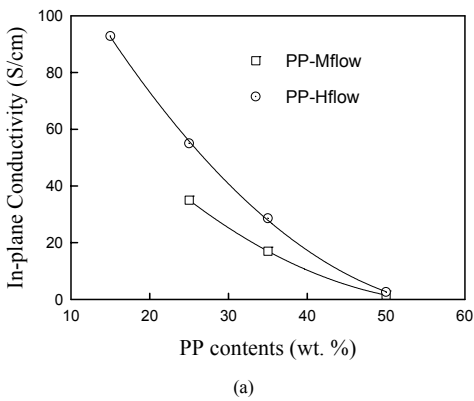


Fig. 2. The electrical conductivity of PP/graphite composites. PP-Hflow indicates high flow grade (MFI = 50 dg/min) and PP-Mflow indicates general injection molding grade (MFI = 11 dg/min). (b) The electrical conductivity of PP-Hflow/graphite (50 wt.%/50 wt.%) composites as a function of CNT content.

PP-Hflow에 MWCNT를 소량 첨가하는 경우 전기 전

도도가 크게 증가하는 것을 볼 수 있다 (fig. 2b). 그러나 산 처리를 하여 관능기를 도입한 MWCNT는 2 wt.%까지는 전도도의 변화가 거의 없었고 그 이상 첨가하였을 때에는 오히려 전도도의 감소를 수반하였다. PP는 대표적인 비극성 고분자이다. 따라서 관능기를 포함한 질산 처리 MWCNT보다는 순수한 MWCNT가 전도성 향상에 효과적인 것으로 생각된다.

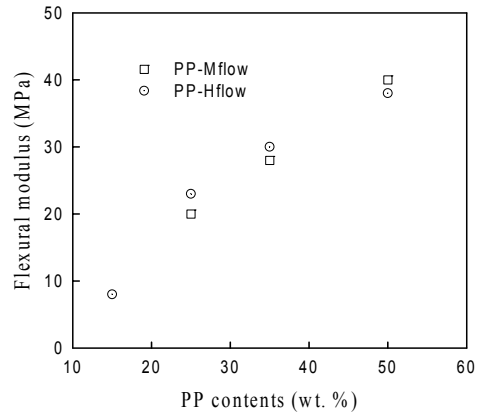
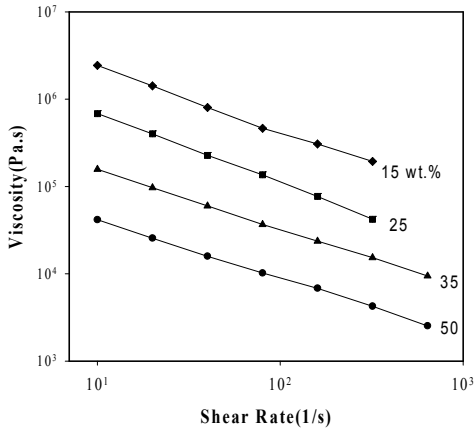


Fig. 3. Flexural modulus of graphite/PP composites.

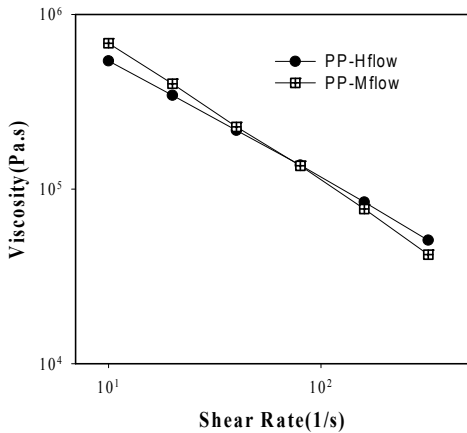
Fig. 3에 흑연/PP 복합재료의 굴곡 탄성율을 나타냈다. 굴곡탄성율은 바인더인 PP의 함량에 따라 꾸준히 증가하는 전형적인 결과를 나타낸다. 기계적인 강도 면에서 PP를 바인더로 사용한 경우는 다른 고분자들 보다 취약한 것으로 관찰되었다 [8]. 이는 전기전도도를 고려하면 고분자와 흑연과의 접착 강도의 문제가 아니라 바인더 자체의 문제로 판단된다.

흑연/고분자 복합판의 경우 대량 생산이 가능하기 위해서는 적절한 유동성이 필수적이다. 따라서 제조한 흑연/PP 복합재료의 전단 점도를 모세관 점도계를 이용하여 측정하였고 Fig. 4에 나타냈다. 흑연/PP-Hflow 복합재료의 점도는 바인더인 PP-Hflow의 함량이 감소할수록 증가하는 전형적인 거동을 보였다. 점도 값은 PP의 함량이 50% 인 경우에는 사출이 가능한 수준이었고 (전단 속도 10 1/s에서 10⁴ Pa 이하) 그 외 다른 조성은 이보다 훨씬 높은 값을 보여 사출이 불가능한 수준으로 판단된다. 온도를 280 °C로 하여 사출 성형을 시도하였으나 PP의 함량이 50% 인 조성은 간신히 사출이 가능하였으나 그 이외의 조성은 사출성형이 불가능하였다. 특히 하계도 고형분인 흑연의 함량이 75% 조성에서 흑연

PP-Hflow 와 흑연/PP-Mflow의 점도는 큰 차이를 보이지 않았다 (Fig. 4b). 일반적으로 고체/액체 혼합물의 유변 물성을 측정하면 고체의 함량이 높아짐에 따라 벽면에서 미끄러짐 현상이 관찰되는데 이 때문에 바인더의 점도에 상관없이 고형분의 함량이 많은 경우 비슷한 점도를 보이는 것으로 생각된다.



(a)

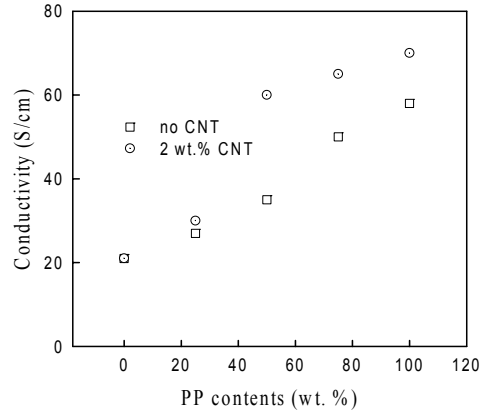


(b)

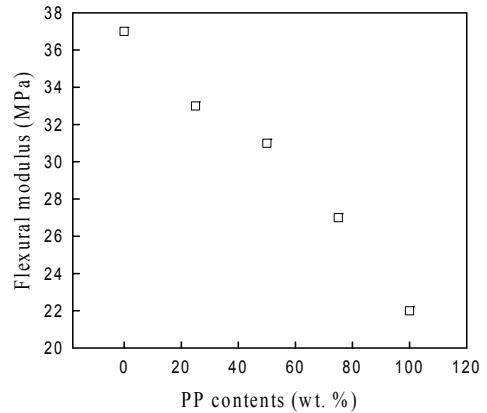
Fig. 4. (a) Viscosity of graphite/PP-Hflow composites. Numbers shown in the figure represent amount of PP-Hflow (b) Viscosity of graphite/PP (75 wt.%/25 wt.%) composites. 250 oC

Fig. 5에 흑연/PP/LCP 복합재료의 전기 전도도 및 굴곡 탄성율을 나타냈다. 바인더에서 차지하는 PP의 양이 증가할수록 전기 전도도는 증가하고 굴곡 탄성율은 감소하는 것을 관찰할 수 있다. PP의 전기전도도가 LCP 보다 더 높지는 않는 것으로 보고되어 있다 [11]. 따라서 PP의 증가에 따라 복합재료의 전기전도도가 증가하는

것은 고분자 자체의 전기적인 특성보다는 두 성분의 유변 물성 차이에 의한 흑연 입자의 분산성 차이에서 발생하는 현상으로 생각된다.



(a)



(b)

Fig. 5. (a) The conductivity and (b) flexural modulus of graphite/PP-Hflow/LCP composites. Amount of graphite is 75 wt.% and LCP+PP mixture is 25 wt.% in whole composite. PP content in the X-axis represents amount of PP in the LCP+PP mixtures.

Fig. 5에서 볼 수 있듯이 2 wt.%의 CNT를 혼합한 경우 PP의 함량이 25 wt.% 까지는 CNT의 투입에 따른 전기전도도의 향상이 거의 없었으나, PP의 함량이 50% 이상에서는 CNT의 혼합에 따른 전도도도의 향상이 뚜렷하였다. 이는 CNT의 친화성이 PP와 훨씬 높기 때문인 것으로 예상된다. 이성분계 고분자 블렌드에 CNT를 투입하면 CNT는 친화도가 낮은 고분자 상에는 존재하지

않고 친화도가 더 높은 고분자에 선택적으로 위치하게 되어 같은 양의 CNT를 투입하더라도 CNT가 농축되는 효과를 발휘하게 된다. PP의 함량이 낮은 복합재료에서는 투입한 CNT가 친화도가 높은 PP 상에 존재하더라도 연속상이 LCP이므로 전기가 통할 수 있는 conductive path가 형성되지 않아 낮은 전기전도도를 보이게 된다. 그러나 PP의 함량이 높아지는 경우 PP가 연속상을 이루므로 전기전도도가 높아지게 된다 [12].

일반적으로 고분자 블렌드의 기계적인 물성은 상용화제를 사용하지 않는 경우 성분 (constituent) 고분자에 비해서 낮은 negative deviation을 보인다 [13, 14]. 이는 서로 다른 고분자 간의 상 분리 현상과 고분자간의 접착력이 낮아서 생기는 결과이다. Fig. 5b의 굴곡강도 결과를 보면 PP/LCP 혼합물을 바인더로 사용한 경우 negative deviation을 보이지 않는 것을 알 수 있다. 바인더 자체의 기계적 물성은 고분자 블렌드가 매우 낮지만 흑연과 혼합하여 복합재료를 만드는 경우에는 고분자간의 계면보다 흑연/고분자의 계면이 훨씬 약해서 고분자간의 약한 계면이 전체 물성에 큰 영향을 주지 않는 것으로 생각된다. 따라서 고분자 블렌드를 바인더로 사용해도 기계적 물성에는 큰 영향이 없는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

흑연/PP 복합 재료의 전기 전도도에 PP의 점도가 큰 영향을 미치는 것으로 관찰되었다. 낮은 점도의 PP를 바인더로 사용하는 경우 흑연 입자의 분산성을 높여 높은 전도성을 유지하는 것임을 알 수 있었다. 흑연/PP 복합재료에 소량의 MWCNT를 혼합하면 전기전도도가 크게 개선되었으나 산소 관능기가 부여된 MWCNT는 전도성의 개선에 효과가 거의 없었다. 이로부터 MWCNT는 비극성 고분자와 친화도가 높음을 알 수 있었다. PP의 함량이 50%일 때는 사출성형 가능한 정도의 유동성을 보였다. 그러나 PP만을 바인더로 사용한 흑연/PP 복합재료의 기계적 강도는 다른 고분자에 비해 현저히 낮았고 이를 보완하기 위해 PP+LCP를 바인더로 사용하여 흑연/PP/LCP 복합재료를 제조하여 그 특성을 관찰하였다. PP의 양이 50% 이상에서 소량의 CNT 첨가에 의해 높은 전도성 증가를 관찰 할 수 있었고 이는 CNT가 선택적으로 PP상에 위치하기 때문인 것임을 알 수 있었다.

흑연/PP/LCP/CNT(73/12.5/12.5/2) 조성에서 기계적인 강도, 유동성 및 전도성이 모두 우수한 결과를 얻을 수 있었다.

References

- [1] E. A. Choi, I. H. Oh "Current R&D Issues on Bipolar Plates of PEMFC", Polymer Science and Technology, Vol. 15, 612-617 (2004).
DOI: <http://dx.doi.org/10.9713/kcer.2012.50.1.118>
- [2] R. A. Antunes, M. C. L. de Oliveira, G. Ett, V. Ett, "Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of the main challenges to improve electrical performance", Journal of Power Sources, Vol. 196, pp. 2945 - 2961 (2011).
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.041>
- [3] L. G. Xia, A. J. Li, W. Q. Wang, Q. Yin, H. Lin, Y. B. Zhao, "Effects of resin content and preparing conditions on the properties of polyphenylene sulfide resin/graphite composite for bipolar plate", J. Power Sources, Vol. 178, pp. 363-367 (2008).
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.094>
- [4] S. I. Heo, J. C. Yun, K. S. Oh, K. S. Han, "Influence of particle size and shape on electrical and mechanical properties of graphite reinforced conductive polymer composites for the bipolar plate of PEM fuel cells", Adv. Compos. Mater., Vol. 15, No. 1, pp. 115-126, (2006).
DOI: <http://dx.doi.org/10.1163/156855106776829356>
- [5] T. Yang, P. Shi, "Study on the mesocarbon microbeads/polyphenylene sulfide composite bipolar plates applied for proton exchange membrane fuel cells", J. Power Sources, Vol. 175, No. 1, pp. 390-396 (2008).
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.113>
- [6] Q. Wang, J. Gao, R. Wang, Z. Hua, "Mechanical and rheological properties of HDPE/graphite composite with enhanced thermal conductivity", Polymer Composites, Vol. 22, pp. 97-103 (2001).
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pc.10521>
- [7] H. Geng, K. K. Kim, K. P. So, Y. S. Lee, Y. Chang, Y. H. Lee, "Effect of Acid Treatment on Carbon Nanotube-Based Flexible Transparent Conducting Films", J. Am. Chem. Soc., Vol. 129 No. 25, pp. 7758-7759 (2007).
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ja0722224>
- [8] F. Mighri, M. A. Huneault, M. F. Champagne,

“Electrically Conductive Thermoplastic Blends for Injection and Compression Molding of Bipolar Plates in the Fuel Cell Application”, Polm. Eng. Sci., Vol. 44, No. 9 pp. 1755-1765 (2004).

DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pen.20177>

- [9] T. Villmow, S. Pegel, P. Po^otschke, U. Wagenknecht, “Influence of injection molding parameters on the electrical resistivity of polycarbonate filled with multi-walled carbon nanotubes”, Composites Science and Technology, Vol. 68, pp. 777 - 789 (2008).
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.08.031>
- [10] J. Huang, “Carbon Black Filled Conducting Polymers and Polymer Blends”, Advances in Polymer Technology, Vol. 21, No. 4, pp. 299 - 313 (2002).
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adv.10025>
- [11] James E. Mark, "Polymer data handbook", Oxford University Press Inc. (1999).
- [12] A. Go^oldel, G. Kasaliwal, P. Po^otschke, “Selective Localization and Migration of Multiwalled Carbon Nanotubes in Blends of Polycarbonate and Poly(styrene-acrylonitrile)”, Macromol. Rapid Commun., Vol. 30, pp. 423 - 429 (2009).
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/marc.200800549>
- [13] Younggon Son, “Crystallization Behavior and Mechanical Properties of High Density Polyethylene/metalocene catalyzed Poly(ethylene-co-octene) Blends”, Journal of The Korea Academia-Industrial cooperation Society, Vol. 14, No. 6, pp. 3108-3113 (2013).
DOI: <http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2013.14.6.3108>
- [14] Younggon Son, “Study on a rheology of PS/PP blends flowing in a micro channel”, Journal of The Korea Academia-Industrial cooperation Society, Vol. 11, No. 3, pp. 1023-1026 (2010).
DOI: <http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2010.11.3.1023>

손 영 곤(Younggon Son)

[정회원]



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

<관심분야>

고분자가공, 고분자 블렌드

비라즈 둔가나(Biraj Dhungana)

[정회원]



- 2011년 11월 : Kathmandu University 기계공학과 (공학사)
- 2013년 2월 ~ 현재 : 공주대학교 고분자공학과 (공학석사)

<관심분야>

고분자 나노 복합재료