

PEM 연료전지 분리판용 나노복합재의 전도성 비교

이희섭*(서울대 대학원 기계항공공학부), 정우균(서울대 대학원 기계항공공학부),
안성훈(서울대 기계항공공학부)

Comparison of electric conductivity of nano composites for bipolar plate of PEM fuel cell

H. S. Lee(School of Mechanical & Aerospace Engineering, SNU), W. K. Jung(School of Mechanical & Aerospace Engineering, SNU) and S. H. Ahn(School of Mechanical & Aerospace Engineering, SNU)

ABSTRACT

As alternative materials for bipolar plate of PEM Fuel Cells, carbon composites were fabricated by compression molding. In this study, four types of nano particles, such as Carbon nanotubes, Carbon black, GX-15 and P-15 were mixed with epoxy resin to provide electric conductivity and structural properties. By increasing pressure during molding and volume ratio of nano particles, the physical contact among particles was improved resulting in increased electric conductivity. Surface resistance test showed, P-15 particles have the highest electric conductivity.

Key Words : Bipolar plate (분리판), Nano particle (나노입자), Electric Conductivity (전기전도성), PEM fuel cell (고분자 전해질 연료전지)

1. 서론

최근 친환경 대체 에너지원으로서 에너지효율이 높은 연료전지가 여러 분야에서 많은 관심을 끌고 있다. 연료전지는 보통 사용되는 전해질의 종류에 따라 여러 종류로 나눌 수 있는데, 그 중에서 양성자 교환막(Proton Exchange Membrane)을 이용한 고분자 전해질 연료전지(PEM Fuel Cell)는 높은 전력밀도와 낮은 반응온도 (80~100°C), 그리고 고 에너지 효율의 특성으로 인해 특히 자동차분야의 적용에 대해서 다양한 연구가 진행되고 있다¹.

현재 연료전지의 상용화를 위해 각 국에서는 많은 노력을 가지고 있으며, 그 중에서도 제조 원가를 절감하려는 노력이 활발히 진행 중에 있다. 연료전지에서 분리판(Bipolar plate)은 스택 내에서 각 셀 간의 분리, 연료와 공기 그리고 물이 지나가는 통로역할, 단위 전지 속에서 전류를 흐르게 하는 역할, MEA (Membrane Electrode Assembly)의 지지 역할 등 다양한 기능을 담당하고 있다. 이러한 분리판의 기능을 만족시키기 위해서는 높은 전기전도성과 내부식성, 경량성, 그리고 저가의 재료비, 낮은 기체투과

율 등 다양한 특성들이 요구된다¹.

일반적으로 분리판의 재료로 그라파이트(Graphite)를 많이 사용하고 있으나 재료의 가격이 고가이고, 취성이 강한 성질로 인해 얇은 판으로 제작할 경우 잘 부서져 취급이 어려운 단점이 있다. 이러한 성질을 보완하기 위해 여러 가지 분리판의 대체 재료 연구가 진행되고 있다. 그 중에서 Besmann, et al.² 은 탄소섬유복합재 분리판을 제작하고 전도성 및 무게, 그리고 부식성 등에 대해 측정하여, 그라파이트를 대체할 수 있는 분리판 재료로서의 가능성을 평가해 보았으며, Wu와 Show³는 분리판에 탄소나노튜브(CNT)를 첨가하여 제작함으로써 전도성 및 기계적 물성을 향상시키고, 제품의 저가 생산 가능성에 대해 연구하였다.

또한, Kumar와 Reddy⁴는 니켈-크롬 금속 품 재료를 사용하여 분리판 재료로써의 제작 가능성에 관해 고찰해 보았으며, Wind, et al.⁵ 는 금속으로 코팅한 분리판의 제작을 통해 새로운 제작공정과 재료의 가격을 줄일 수 있는 방법에 대한 연구를 수행하였다. 그 밖에도 저가의 분리판 제작에 대해 다양한 재료의 연구가 수행되어 왔다^{6~14}.

본 연구에서는 제조비용이 낮고, 제조공정이 비교적 간단한 탄소복합재료의 분리판 적용에 대한 가능성을 평가하였다. Polymer/Carbon Black(CB) 복합재의 경우 CB의 첨가 함량이 2w% 이상 혼합될 경우 급격히 저항이 감소하는 Percolation현상을 나타내는 특성을 가지고 있으며, CNT로 강화된 polypropylene 복합재의 경우도 1-2w%의 첨가비율에서 전기적 저항이 감소하는 경향을 보였다^{15,16}. Polyethylene/graphite 복합재에서는 11 vol. % 이상 입자의 첨가비율이 증가할수록 전기전도도가 급격히 상승하는 현상을 확인할 수 있었다¹⁷. 그런 이유로 Multi-walled carbon nanotube (MWCNT), CB, GX-15, P-15등 전도성이 탁월한 나노 입자들과 애폭시 수지를 함께 성형하여 채널이 가공되지 않은 분리판을 제작하고, 이렇게 제작된 복합재의 특성을 비교 평가해 보았다¹⁸. 제작된 분리판은 각각 성형압력과 전도성 나노 입자의 첨가비율을 달리하여, Hot-press를 사용한 압축성형 방법으로 제작하였다. 제조된 시편에 대해 각각 표면저항을 측정하여 재료의 전기적 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 재료

실험은 열경화성 수지인 에폭시(Epoxy)와 각각의 전도성 나노입자를 사용하여 복합재를 제작하였으며, 전도성 측정을 위해 길이, 넓이, 두께가 각각 10mm? mm? mm의 크기로 시편을 제작하여 표면저항을 측정하였다.

에폭시수지(YD-128)와 경화제 그리고 경화촉진제는 국도화학주식회사의 제품을 사용하였다. 전도성 나노 입자는 MWCNT (CM-95)와 CB (EC 300J)를 사용하고, (주)카보닉스의 GX-15 (후처리 가공된 흑연분말)와 P-15 (흑연분말)를 사용하였다.

Table 1 Properties of particles

	MWCNT	CB	GX-15	P-15
Density	0.1g/cc*	0.13g/cc*	1.1g/cm ³	0.9g/cm ³
Diameter	10~ nm	40nm	18.5μm	18.8μm
*Apparent Bulk Density				

2.2 제조방법

제조방법은 우선 에폭시수지와 경화제 그리고 경화촉진제를 일정한 부피비율로 섞은 뒤 전도성 나노 입자를 각각 40~80% 부피비율로 교반해 주었다. 수지와 나노 입자들 간의 균질한 혼합을 위해 Digital Ultrasonic Homogenizer를 사용하여 분산을 시켜 제조하였다. 에폭시 수지와 전도성 나노 입자의 혼합

비율이 60%를 넘으면 일반적인 방법으로 혼합이 되지 않아, High shear mixing기법을 사용하여 혼합해주었다. 이렇게 제작된 수지와 전도성 나노입자 혼합물을 각각 대기압, 500psi, 1000psi, 1500psi의 압력으로 120°C에서 30분간 경화하였다.

제조된 복합재료의 표면저항을 측정한 방법은, 우선 4개의 Gold wire를 시편에 접촉시키고, 양 외곽에 전류(220 Programmable Current Source)를 흘려주어, 이 때 가운데 두 개의 wire에 지나가는 전압(182 Sensitive Digital Voltmeter)을 읽는 방법으로 시편의 표면저항을 측정하였다(Fig. 1).

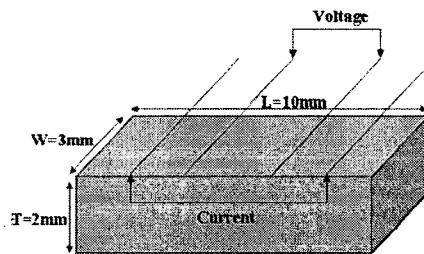


Fig. 1 Measurement method of Surface Resistance.
(Ω cm)

3. 결과 및 토의

3.1 입자의 첨가 비율

사용된 시편은 각각의 나노입자에 대해 첨가 비율과 성형압력의 조건을 달리하면서 제작하였다. 500psi로 고정된 성형압력 조건에서 에폭시수지에 대해 첨가되는 CB의 비율이 증가함에 따라 전기 전도도가 증가함을 알 수 있었으며, 나머지 다른 입자에 대해서도 같은 경향성을 보여주었다(Fig. 2).

첨가되는 입자의 증가로 인해 상대적으로 에폭시 수지에 비해 전기를 전도할 수 있는 입자들의 치밀도가 높아지면서, 이들 간의 간격이 조밀해지고 이를 통해 전기의 전도성이 향상된 것으로 예측할 수 있었다.

입자의 크기가 작을수록 작은 함량의 첨가로도 전기적 특성을 크게 향상시킬 수 있는 특성(Percolation현상)은 이미 알고 있다. 하지만 본 연구에서는 첨가제의 비율이 일반적으로 높은 함량에 대해 측정하였으며, 가능한 고 비율로 혼합하여 최대한 낮은 전기적 저항을 가지는 재료의 특성을 연구하고자 하였다.

본 실험에서는 수지와 입자의 첨가비율을 부피비로 혼합하여 제조하였다. GX-15와 P-15와 같이 흑연분말의 경우는 에폭시 수지와 비슷한 밀도를 가지고 있어, 무게비와 부피비의 상대적 차이가 작은 반면, MWCNT와 CB경우는 수지에 비해 낮은 밀도를 가지

고 있어, 무게비로 혼합할 경우, 첨가되는 입자와 에폭시수지 간에 큰 폭의 부피차이를 보임을 알 수 있었다. 이런 이유로 60wt%이상의 첨가 비율로는 더 이상 혼합이 되지 않아, 복합재의 제조가 어려운 문제점이 발생하였다. 그래서 수지와 입자의 첨가 비율을 부피비로 혼합하여 각각의 입자들의 특성을 비교 평가하였다. 실제 부피에 따른 첨가비율을 무게비와 비교할 때 MWCNT와 CB는 80%의 부피비율이 각각 26%와 31%의 무게비정도로 나타났으며, GX-15와 P-15의 경우는 65~80%로 큰 폭의 비율차이로 혼합된 것을 확인할 수 있었다.

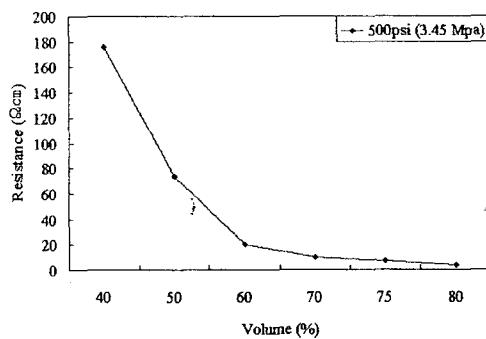


Fig. 2 Surface resistance of CB specimen fabricated at 500psi.

3.2 성형압력

각각의 입자들이 첨가된 복합재료는 성형압력이 증가할수록 표면저항이 낮아지는 경향을 보였다. 입자의 첨가비율이 높아짐에 따라 전기전도성이 향상되는 것과 마찬가지로 성형압력이 증가할수록 제조된 복합재속에 전도성을 지닌 입자들의 구조가 더욱 치밀해지면서 전기전도도가 향상되는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 3).

첨가되는 입자의 비율로 인해 낮아지는 저항에 의해 성형압력을 증가시키면서 낮아지는 저항이 더

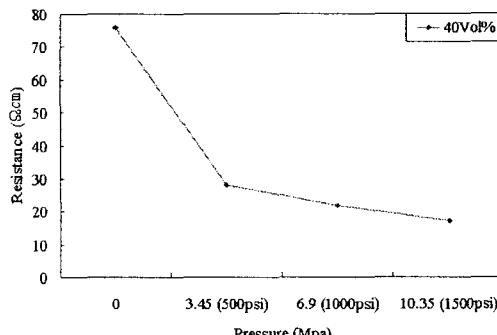


Fig. 3 Surface resistance of specimen with MWCNT 40 Vol%

작은 폭의 변화를 보이는 것을 알 수 있었다. 또한 어느 정도 압력이 가해지고 난 이후에는 전도성의 증가율이 감소함을 알 수 있었는데, 이는 어느 정도의 압력이 가해진 이후에는 전도성 입자들의 조밀도가 향상되는 것이 거의 일정하게 유지되어 더 이상 저항에 영향을 미치지 않기 때문인 것으로 예측할 수 있었다.

3.3 표면저항

MWCNT, CB, GX-15, P-15가 첨가된 복합재료의 표면저항을 측정해본 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 500psi의 성형압력에서 입자들의 첨가비율이 80 Vol%인 경우에 대해 각각의 표면 저항을 측정해 본 결과 P-15가 같은 조건에서 가장 낮은 전기 저항의 성질이 나타남을 확인 할 수 있었다(Fig. 4).

실제로 4종류의 입자들이 같은 부피비율로 혼합되었지만, MWCNT와 CB의 경우 입자의 밀도가 작은 값을 가짐으로써 GX-15와 P-15에 비해 훨씬 적은 무게가 혼합되었다는 것을 알 수 있다. 하지만 높은 무게비율로 MWCNT와 CB를 첨가할 경우 수지의 양에 비해 첨가된 입자가 차지하는 부피가 너무 커서 재대로 혼합이 되지 않을 뿐만 아니라, 수지가 제대로 입자들을 지지해 주지 못하고, 작은 힘에도 부서져 버리는 것을 확인할 수 있었다.

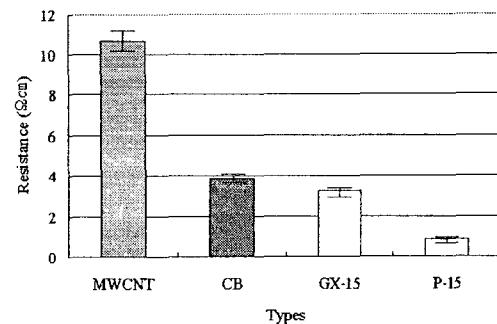


Fig. 4 Surface resistance of each specimen made of particles with 80 Vol% and 500psi(3.45Mpa) pressure.

4. 결론

본 연구에서는 열경화성 애폭시 수지와 전도성 나노 입자 MWCNT, CB, GX-15, P-15에 대해 각각 성형압력과 첨가비율의 변화를 주어 시편을 제조하고, PEM 연료전지 분리판 재료로서 요구되는 높은 전기적 특성을 만족하는 성질을 평가하였다.

제조된 각각의 복합재는 성형압력이 증가할수록 표면저항이 감소함을 알 수 있었다. 또한, 애폭시수지에 대한 입자들의 첨가 비율이 증가할수록 표면저

항이 감소함을 알 수 있었다.

성형압력과 입자의 점가 비율을 증가시키면서 실험을 한 결과 처음에는 큰 폭으로 저항이 감소하다가 비율이 점점 높아질수록 저항이 감소하는 정도가 작아지는 것을 알 수 있었다. 이것은 어느 정도 이상의 압력과 점가비율에 이르게 되면 입자들 사이의 치밀도가 더 이상 증가하지 않고 거의 일정하게 유지되기 때문인 것으로 예측할 수 있었다.

4종류의 전도성 입자들 중 같은 조건에서 제조된 시편의 표면저항을 측정해 본 결과 P-15가 가장 낮은 저항의 성질을 나타냄을 확인 할 수 있었다.

후기

이 논문은 2005년도 두뇌한국21사업에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Mehta, V., and Cooper, J. S., "Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing," Journal of Power Sources, Vol. 114, pp. 32-53, 2003.
2. Besmann, T. M., Klett, J. W., Henry, J. J., Jr., and Edgar, L. C., "Carbon/carbon composite Bipolar plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," Journal of The Electrochemical Society, Vol. 147, No. 11, pp. 4083-4086, 2000.
3. Wu, M., and Shaw, L. L., "A novel concept of carbon-filled polymer blends for applications in PEM fuel cell bipolar plate," International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 30, pp. 373-380, 2005.
4. Kumar, A., and Reddy, R. G., "Materials and design development for bipolar/end plates in fuel cells," Journal of Power Sources, Vol. 129, pp. 62-67, 2004.
5. Wind, J., Sp? , R., Kaiser, W., and B? m, G., "Metallic bipolar plates for PEM fuel cells," Journal of Power Sources, Vol. 105, pp. 256-260, 2002.
6. Cho, E. A., Jeon, U. -S., Ha, H. Y., Hong, S. -A., and Oh, I. -H., "Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells," Journal of Power Sources, Vol. 125, pp. 178-182, 2004.
7. Kuan, H. -C., Ma, C. -C. M., Chen, K. H., and Chen, S. -M., "Preparation, electrical, mechanical and thermal properties of composite bipolar plate for a fuel cell," Journal of Power Sources, Vol. 134, pp. 7-17, 2004.
8. Heo, S. I., Yun, J. C., Jung, C. K., and Han, K. S., "Fabrication and Characterization of graphite reinforced conductive polymer composites," Proceeding of the KSCM Spring annual Meeting, pp. 147-150, 2004.
9. Middelman, E., Kout, W., Vogelaar, B., Lenssen, J., and Waal, E., "Bipolar plates for PEM fuel cells," Journal of Power Sources, Vol. 118, pp. 44-46, 2003.
10. Cooper, J. S., "Design analysis of PEMFC bipolar plates considering stack manufacturing and environment impact," Journal of Power Sources, Vol. 129, pp. 152-169, 2004.
11. Yasmin, A., and Daniel, I. M., "Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites," Polymer, Vol. 45, pp. 8211-8219, 2004.
12. Oh, M. H., Yoon, Y. S., and Park, S. G., "The electrical and physical properties of alternative material bipolar plate for PEM fuel cell system," Electrochimica Acta, Vol. 50, pp. 777-780, 2004.
13. Heinzel, A., Mahlendorf, F., Niemzig, O., and Kreuz, C., "Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells," Journal of Power Sources, Vol. 131, pp. 35-40, 2004.
14. Hodgson, D. R., May, B., Adcock, P. L., and Davies, D. P., "New lightweight bipolar plate system for polymer electrolyte membrane fuel cells," Journal of Power Sources, Vol. 96, pp. 233-235, 2001.
15. Arshak, K., Moore, E., Cavanagh, L., Harris, J., McConigly, B., Cunniffe, C., Lyons, G., and Clifford, S., "Determination of the electrical behaviour of surfactant treated polymer/carbon black composite gas sensors," Composites Part A, Vol. 36, pp. 487-491, 2005.
16. Seo, M. K., and Park, S. J., "Electrical resistivity and rheological behaviors of carbon nanotubes-filled polypropylene composites," Chemical physics letters, Vol. 395, pp. 44-48, 2004.
17. Krupa, I., Novak I., and Chodak, I., "Electrically and thermally conductive polyethylene/graphite composites and their mechanical properties," Synthetic Metals, Vol. 145, pp. 245-252, 2004.
18. Novak, I., Krupa, I., and Janigova, I., "Hybrid electro-conductive composites with improved toughness, filled by carbon black," Carbon, Vol. 43, pp. 841-848, 2005.