

## 고온 양성자 교환막 연료전지용 열가소성 탄소 복합재료 분리판 개발

임준우\*<sup>†</sup> · 김민국\*\* · 이대길\*\*

### Development of Thermoplastic Carbon Composite Bipolar Plates for High-temperature PEM Fuel Cells

Jun Woo Lim\*<sup>†</sup>, Minkook Kim\*\*, Dai Gil Lee\*\*

**ABSTRACT:** Although thermoset carbon fiber composite bipolar plates not only have high mechanical properties but also high corrosion resistance in acid environment, high manufacturing cost and low bulk electrical conductivity are the biggest obstacle to overcome. In this research, thermoplastic polymer is employed for the matrix of carbon composite bipolar plate to increase both the manufacturing productivity and bulk electric conductivity of the bipolar plate. In order to increase the electrical conductivity and strength, plain type carbon fabric rather than chopped or unidirectional fibers is used. Also nano particles are embedded in the thermoplastic matrix to increase the bulk resistance of the bipolar plate. The area specific resistance and the mechanical strength of the developed bipolar plate are measured with respect to the environmental temperature and stack compaction pressure.

**초 록:** 열경화성 탄소 섬유 복합재료 분리판은 높은 기계적 특성뿐만 아니라 높은 내산성을 갖으나, 높은 제조 단가 및 낮은 자체저항이 극복해야 할 가장 큰 장애물이다. 따라서 본 연구에서는, 열가소성 폴리머를 복합재료 분리판의 기지로 적용하여 분리판 생산성과 자체저항이 모두 증가된 열가소성 탄소 복합재료 분리판을 개발하였다. 전기 전도도 및 기계 강도를 증가시키기 위하여 평직 형태의 탄소 섬유 직물을 사용하였으며, 분리판의 자체 저항을 감소시키기 위하여 전도성 나노입자를 열가소성 기지에 혼합하였다. 개발된 분리판의 면적 비저항 및 기계 물성을 고온 연료전지 작동 온도 및 스택의 체결압에 따라 측정하였다.

**Key Words:** 탄소 복합재료(Carbon composite), 열가소성(Thermoplastic), PEEK(Polyether ether ketone), 분리판(Bipolar plate), 양성자 교환막 연료전지(Proton exchange membrane fuel cell)

## 1. 서 론

최근 시장 진입기에 들어선 연료전지는 높은 가격과 운용상의 신뢰성 문제 때문에 여러 도전을 받고 있다. Low Temperature - Proton Exchange Membrane Fuel Cell(LT-PEMFC)은 80°C 이하에서 사용되므로 수분(Moisture) 관리가 어려우며, 낮은 CO 함량에서도(10 ppm) 촉매로 사용되는 백금의 피독성(Poisoning) 때문에, 부품 구성이 복잡하

다. 따라서 시스템의 단순화, 가격 절감 등의 문제점을 해결하여야만 한다. 이에 대한 해결책으로 주목 받기 시작한 기술이 High Temperature - Proton Exchange Membrane Fuel Cell(HT-PEMFC)이다. HT-PEMFC는 180°C 근처에서 작동되기 때문에 백금 촉매의 CO 내성이 높으며(1%), 수분 없이 양성자(Proton) 이동이 가능한 고체 Polymer 전해질 막을 사용하기 때문에 전체 시스템이 간단해지며, 부품 수를 줄일 수 있어, 연료전지의 가격과 신뢰도를 크게 향상

Received 26 September 2016, received in revised form 28 October 2016, accepted 28 October 2016

\*<sup>†</sup>LANL-CBNU Engineering Institute Korea, Chonbuk National University, Corresponding author (E-mail: [jul170@jbnu.ac.kr](mailto:jul170@jbnu.ac.kr))

\*\*School of Mechanical Aerospace & Systems Engineering, KAIST

시킬 수 있을 것으로 기대되고 있다[1].

HT-PEMFC는 LT-PEMFC에 비하여 장점이 많으나, 상용화를 위해서는 해결해야 할 기술적인 문제들이 많이 남아 있으며, 이 중 가장 큰 문제점으로 지적되고 있는 것이 부품들의 고온 내구성과 성능이다. HT-PEMFC는 기본적으로 운전 온도가 LT-PEMFC 대비 100°C 가량 높아 화학 반응론적으로는 여러 가지 유익한 점을 보유하고 있다. 그러나 180°C 이상의 운전 온도 때문에, Carbon electrode와 Pt Catalyst 외에는 모두 새로 개발하여 교체되어야만 한다.

따라서 연료전지 상용화에 상당한 걸림돌이 되고 있는 비싼 가격과 신뢰성 문제를 해결하고, 저가, 고성능, 고내구성 HT-PEMFC용 복합재료 분리판을 개발하기 위하여 연구를 수행하였다. 기존 LT-PEMFC와 마찬가지로 HT-PEMFC용 분리판(BP: bipolar plate)은 연료전지 스택(Fuel cell stack)에서 수소 극과 산소 극 사이를 분리하는 부품으로, 전면에 채널이 구성되어 연료와 산화제의 격리 및 유로 제공, 인접한 셀(Cell) 간의 전기 전도, 연료전지 전체 스택구조를 지지하는 등의 다양한 기능을 하는 핵심부품이다.

Fig. 1은 분리판, 엔드 플레이트, membrane electrode assembly(MEA)와 가스 확산층(GDL)으로 이루어진 고분자 전해질 연료전지 스택을 나타낸다[2].

좀더 자세히 HT-PEMFC 스택은 Fig. 2와 같이 유로를 가지는 분리판(Bipolar plate), 기체 확산층(Gas diffusion layer, GDL), 막 전극 접합체(Membrane electrode assembly, MEA), 가스켓(Gasket) 등의 부품으로 이루어져 있다. 이 중 분리판은 전체 스택 비용의 38%를 차지하고 무게의 80%를 차지하는 중요한 부품이다[3]. 분리판은 전기적 통로이기 때문에 전기 전도도가 높아야 하고, 높은 체결압력에 대해 견디기 위하여 기계적 강도가 높아야 한다.

본 연구에서는 탄소 섬유/PEEK 복합재료를 이용하여 고온 안정성 및 성능이 뛰어난 HT-PEMFC용 분리판을 개발하였다.

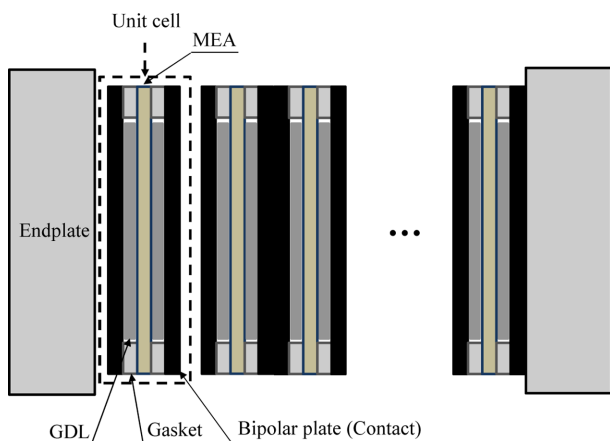


Fig. 1. PEMFC stack

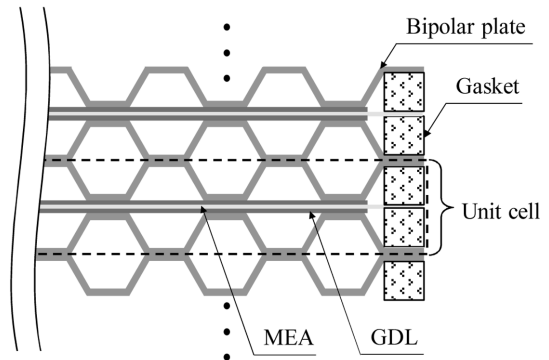


Fig. 2. Schematic drawing of a PEMFC components in a stack

## 2. 시 험

### 2.1 시편 제작

평직 형태의 탄소섬유 직물(C-120, SK Chemical, Republic of Korea)와 파우더 형태의 PEEK(VICTREX® PEEK 150UF10, VICTREX, United Kingdom)를 이용하여 탄소 복합재료 분리판을 제작하였으며 그 물성치를 Table 1과 2에 나타내었다.

탄소섬유 직물을 120 mm × 120 mm의 크기로 제단 한 후 아세톤 세척을 하였다. 분리판의 전기 전도도를 낮추기 위하여 전도성 카본 블랙(Ketjen black 600JD, Mitsubishi Chemical, Japan)을 PEEK 파우더에 섞었다. 낮은 압축 계수를 갖는 팽창흑연(BD-100, Samjung CNG, Korea)을 복합재료 분리판 표면에 코팅하여 접촉저항을 감소시키기 위하여 금형에 위치 한 후 준비된 탄소섬유 직물을 그 위에 위치 하였다. 이때 사용된 카본 블랙과 팽창 흑연의 물성을 Table 3과 4에 나타내었다.

Table 1. Properties of carbon fabric

C-120 plain weave carbon fabric		
Areal density (g/m <sup>2</sup> )	Thickness (1 ply, μm)	Thread count (/mm)
209	270	0.5 × 0.5
Fiber properties		
Modulus (GPa)	Strength (GPa)	Density (kg/m <sup>3</sup> )
240	4.9	1.82 × 10 <sup>3</sup>

Table 2. Properties of PEEK powder

VICTREX® PEEK 150UF10			
Average particle size	Melting temperature (°C)	Continuous use temperature (°C)	Melt viscosity at 400°C (Pa·s)
10 μm	343	260	130

**Table 3.** Properties of carbon black

Ketjen black 600JD		
Particle size	Purity (F.C.%)	BET surface area (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
34 nm	99.0	1270

**Table 4.** Properties of expanded graphite foil

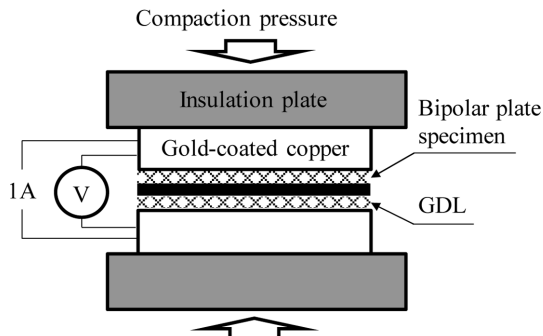
BD-100				
Young's modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Density (kg/m <sup>3</sup> )	Thickness (mm)	Volume fraction (%)
0.19	5.0	1.5 × 10 <sup>3</sup>	0.1	66
Coefficient of thermal expansion (10 <sup>-6</sup> /°C)				
α1	α2	α3		
1	1	30		

카본 블랙이 섞인 PEEK 파우더를 채를 이용하여 압축 금형에 위치한 탄소 직물 위에 고르게 분산 시켜주었다. 이때 PEEK 파우더에 섞인 카본 블랙의 양은 0~3 wt. %로 1 wt. % 씩 증가시켰다. 최종적으로 압축금형을 닫은 후 핫프레스를 이용하여 20 MPa의 압력 하에서 400°C의 온도로 30분 동안 가열 후 25°C까지 2시간 동안 가압 상태를 유지한 채 냉각 시켰다. 개발된 분리판은 흑연 - PEEK 복합재료 - 흑연 샌드위치 형태의 구성을 가진다.

## 2.2 전기적 성능

개발된 분리판의 두께 방향 전기전도도를 측정하기 위하여 4-point probe method를 사용하였으며 Fig. 3에 시험 설비를 나타내었다[4].

제작된 분리판 시편을 100 × 100 mm 사이즈로 가공을 한 후 두 장의 가스확산층(GDL 10 BC, SGL Carbon, Germany) 사이에 위치한다. 금 코팅이 된 구리판을 이용하여 1.0 A의 일정한 전류를 인가하였다. 이때 측정되는 전압을 통하여 Area Specific Resistance(ASR)를 계산하였다. 물성 시험 장치(Instron 4469, Instron Corp., U.S.A)를 이용하여 0.25에서 2.0 MPa의 체결 압력에 따른 전압을 측정 하였다. 탄소 섬

**Fig. 3.** Experimental method to measure the ASR

유의 전기 저항은 온도에 영향을 받기 때문에 시험환경 온도를 제어하였다[5]. HT-PEMFC의 일반적인 작동 온도는 120~180°C이나 스택 내부에서 국부적으로 온도가 올라갈 수 있다. 따라서 고온 연료전지에서 사용하는 PBI membrane의 해리온도인 220°C에서의 분리판의 안정성을 검증해야 하며 이에 따라 모든 실험은 상온인 25°C와 220°C에서 수행되었다.

분리판의 전체 저항은 다음 식 (1)과 같이 나타낼 수 있으며 시스템 저항은 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다. 분리판의 ASR은 측정된 전체저항에서 시스템 저항을 제하여 계산할 수 있으며 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_{\text{전체}} = 2R_{\text{구리-GDL}} + 2R_{\text{GDL-흑연}} + 2R_{\text{GDL}} + R_{\text{흑연}} + R_{\text{분리판}} \quad (1)$$

$$R_{\text{시스템}} = 2R_{\text{구리-GDL}} + 2R_{\text{GDL}} \quad (2)$$

$$\text{ASR} = 2R_{\text{GDL-흑연}} + R_{\text{흑연}} + R_{\text{분리판}} \quad (3)$$

$R_{\text{전체}}$  : 흑연 코팅된 복합재료 분리판의 전체 저항

$R_{\text{구리-GDL}}$  : 구리 전극과 GDL의 계면 접촉 저항

ASR : 흑연 코팅된 복합재료 분리판의 Area specific resistance

$R_{\text{GDL}}$  : GDL의 자체 저항

$R_{\text{흑연}}$  : 흑연 코팅층의 자체 저항

$R_{\text{분리판}}$  : 복합재료 분리판의 자체 저항

$R_{\text{GDL-흑연}}$  : GDL과 흑연 코팅층의 계면 접촉 저항

## 2.3 기계적 성능

분리판은 연료전지 스택 내에서 GDL-MEA-GDL층과 스택 전체를 수소와 산소의 내압 차와 스택 체결압으로부터 영구변형 없이 기계적으로 지지해야 한다. 이러한 분리판은 상온뿐만 아니라 고온 작동 환경에서도 높은 기계 물성을 유지해야 한다. 따라서 개발된 분리판의 기계물성 측정 실험을 25°C와 220°C에서 수행하였다. 개발된 분리판의 기계물성을 확인하기 위하여 ASTM D3039-08에 의거하여 인장시험을 수행하였다. 또한 연료 채널을 가지는 채널형 분리판 시편을 제작하여 ASTM D790-10에 의거하여 분리판의 굽힘 강도를 측정하고 미국 에너지성(Department of Energy(DOE))의 목표 수치와 비교하였다.

## 2.4 기체 투과도

기체 투과도는 연료전지 성능에 중요한 영향을 미치는 요인 중 하나이다. 연료 채널이 있는 분리판은 산소와 수소를 분리하는 역할을 위하여 매우 낮은 기체 투과도를 가져야 한다. 이러한 분리판의 기체 투과도를 측정하기 위하여 40 mm의 지름을 갖는 디스크 형상의 분리판 시편을 제작하였다. 제작된 시편을 Fig. 4와 같이 압력 센서(ISE40-01-22, SMC, Japan)가 장착된 두 챔버 사이에 위치하고 실리콘 개스킷으로 밀폐하여 두 챔버 사이의 압력차가 분리판 시편

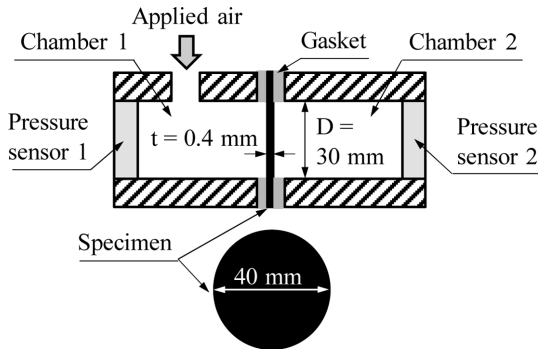


Fig. 4. Schematic drawing of the gas permeability measurement setup

을 통하여서만 발생할 수 있도록 하였다. 시편의 유효 지름은 30 mm이며 0.3 MPa의 공기압을 지속적으로 챔버 1에 인가하였다. 이때 100시간 동안 챔버 1과 챔버 2에서 측정된 압력차로 분리판 시편의 기체 투과도를 계산하였다.

### 3. 결과 및 토론

PEEK 파우더와 카본 블랙을 이용하여 HT-PEMFC용 고성능 분리판을 개발하였다. 개발된 복합재료 분리판의 환경 내구성과 성능을 검증하기 위하여 고온과 저온에서 전기적, 기계적 물성평가를 수행하였다. 연료전지 스택 체결압에 따른 ASR 측정값을 Fig. 5에 나타내었다. 실험 결과 체결압이 증가함에 따라 ASR이 감소하는 전형적이 경향을 보였으며 2 wt. %의 카본 블랙을 내포하는 복합재료 분리판의 경우 저온과 고온에서 모두 가장 낮은 ASR 측정값을 나타내었다.

카본 블랙 함량에 따른 복합재료 분리판의 단면을 scanning electron microscope(SEM)을 이용하여 촬영하였다. SEM 사진을 분석한 결과 PEEK 레진에 포함된 카본 블랙은 분산이 원활히 되어있음을 확인할 수 있었다. 이는 PEEK와 카본 블랙 모두 powder 형태에서 기계적 mixing이 이루어 졌기 때문으로 판단된다. Fig. 6에서 탄소 섬유 사이의 PEEK 레진 층에 분산된 wt. %에 따른 카본 블랙을 확인할 수 있다.

구형의 카본 블랙 응집체가 카본 블랙 함량이 많아짐에 따라 늘어남을 알 수 있다. 많은 연구자들이 입자 크기와 응집체의 크기가 전도성 통로를 이루는데 주된 특성임을 밝혔다[6-8]. 그러나 카본 블랙의 함량이 일정량 이상 증가하면 기계적 mixing과 복합재료 경화과정 중 노출되는 높은 전단응력에 의하여 이차 응집체의 구조가 파괴되어 분리판의 저항 값이 다시 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 연료전지의 일반적 체결압인 1.0 MPa의 압력 하에서의 ASR 값을 비교하여 Fig. 7에 나타내었다.

카본 블랙 함량과는 무관하게 모든 분리판 시편의 ASR

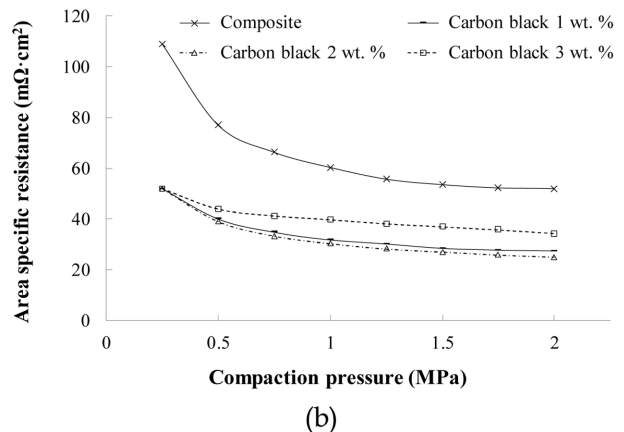
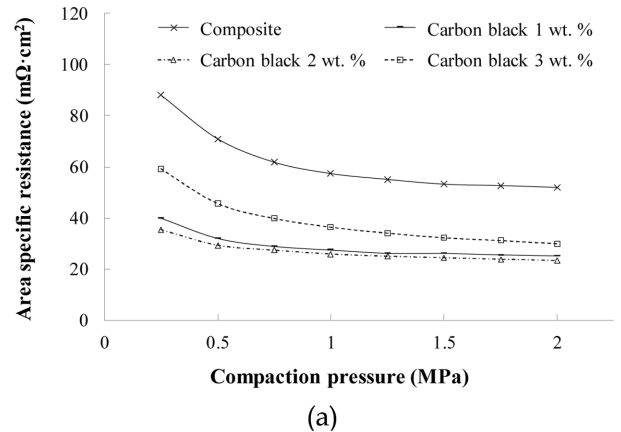


Fig. 5. ASR or bipolar plate specimens with respect to wt. %: (a) at 25°C; (b) at 220°C

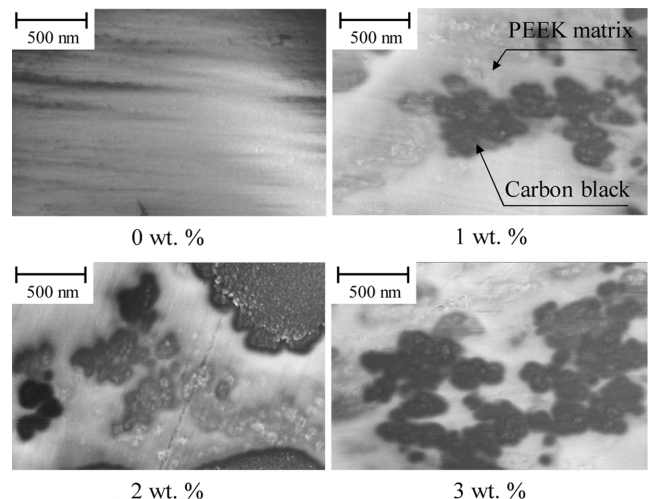


Fig. 6. SEM images of PEEK matrix with respect to wt. % of embedded carbon black

이 고온에서 증가 하였으며 2 wt. %의 카본 블랙을 내포하는 분리판의 경우 저온(25°C)과 고온(220°C) 모두에서 가장 낮은 ASR을 나타내었다. 저온에서 2 wt. %의 카본 블랙을



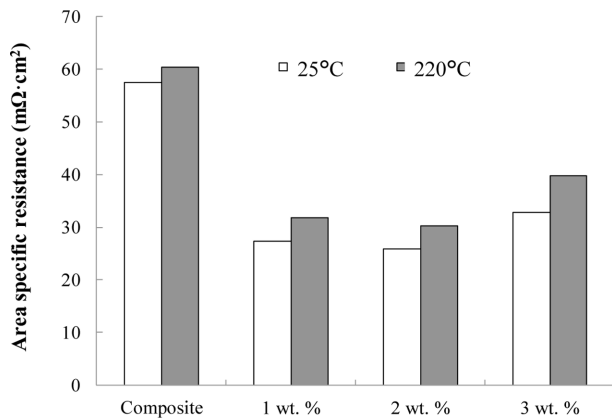


Fig. 7. ASR of bipolar plate with respect to wt. % of embedded carbon black under 1.0 MPa of compaction pressure

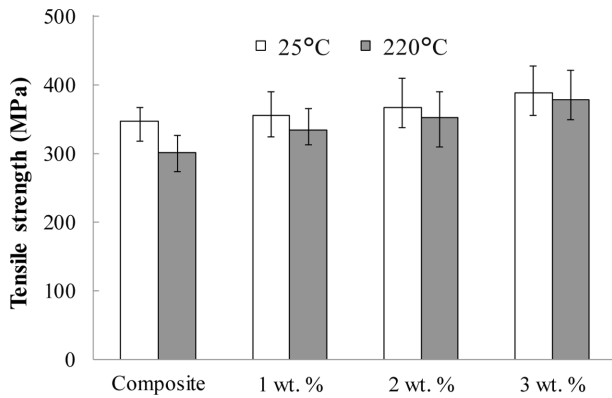


Fig. 8. Maximum tensile strength with respect to wt. % of embedded carbon black

내포하고 있는 PEEK 복합재료 분리판은 기존의 복합재료 분리판의 ASR에 비하여 50% 감소된  $25.8 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 를 나타내었다. 고온 환경에서는 ASR 값이 17.4% 증가한  $30 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 로 측정이 되었으며 Department Of Energy(DOE) target인  $30 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 에 만족을 하는 값을 나타내었다.

또한 Fig. 8에 나타난 바와 같이 카본 블랙의 함량이 늘어남에 따라 나노 입자 집합체(Agglomerate) 양이 많아져 편차가 커졌으나 복합재료 기지의 파괴 인성(Fracture toughness)이 높아져 인장 강도의 증가 효과를 가져왔다. 따라서 Carbon/PEEK nano-composite의 경우에 고온에서 분리판의 기계물성 저하가 발생하지 않았다. 3점 굽힘 시험 결과 2 wt. %의 카본 블랙을 내포한 채널 시편의 굽힘 강도는 Fig. 9와 같이 저온과 고온에서 각각 54 MPa와 52 MPa로 나타났다. 고온 환경에서 굽힘 강도가 4.7% 감소하였으나 DOE target인 25 MPa 보다 2배 이상 큰 값을 유지하여 개발된 PEEK 복합재료 분리판은 고온과 저온에서 기계적 문제가 없음을 확인하였다. 또한 기체 투과도 시험 결과 분리판의 기체 투과도는 무시할만한 수준으로 분리판의 성능에 영향을 미치지 않음을 확인하였다.

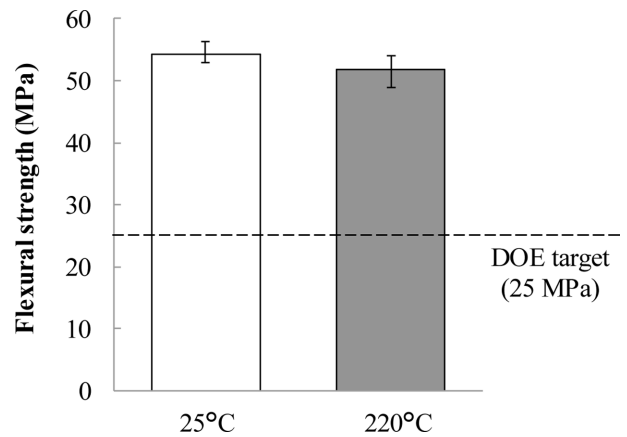


Fig. 9. Maximum flexural strength of 2 wt. % of carbon black embedded specimen

#### 4. 결 론

본 연구에서는 탄소/PEEK 복합재료를 이용하여 고온 안정성 및 성능이 뛰어난 HT-PEMFC용 분리판을 개발하였다. 2 wt. %의 카본 블랙을 내포한 PEEK 복합재료 분리판의 경우 고온에서 DOE target을 만족하는  $30 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 의 저항 값을 나타 내었으며, 고온 기계물성 시험을 통하여 220°C 이내에서 분리판의 기계적 안정성을 확인하였다. 또한 기체 투과도 시험을 통하여 분리판의 기체 투과도는 무시할 만한 수준으로 분리판의 성능에 영향을 미치지 않음을 확인하였다.

#### 후 기

본 연구는 Climate Change Research Hub of KAIST (grant No. N11160012), Leading Foreign Research Institute Recruitment Program through the National Research Foundation of Korea funded by the Ministry of Science, ICT and Future Planning (2011-0030065) and The Leading Human Resource Training Program of Regional Neo industry through the National Research Foundation of Korea(NRF) funded by the Ministry of Science, ICT and future Planning(grant No.)(NRF-2016H1D5A1910603)로부터 지원 받아 수행 되었으며, 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. Taccani, R., and Nuliani, N., "Effect of Flow Field Design on Performances of a High Temperature PEM Fuel Cell," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, 2011, pp. 10282-10287.

2. Lim, J.W., Kim, M.K., and Lee, D.G., "Conductive Particles Embedded Carbon Composite Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Composite Structures*, Vol. 108, 2014, pp. 757-766.
3. Kakati, B.K., Sathiyamoorthy, D., and Verma, A., "Electrochemical and Mechanical Behavior of Carbon Composite Bipolar Plate for Fuel Cell," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, 2010, pp. 4185-4194.
4. Lim, J.W., and Lee, D.G., "Development of Composite-metal Hybrid Bipolar Plates for PEM Fuel Cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, 2012, pp. 12504-12512.
5. Lim, J.W., and Lee, D.G., "Carbon Composite Hybrid Bipolar Plates with Bypass-connected Gas Diffusion Layers for PEM Fuel Cells," *Composite Structures*, Vol. 95, 2013, pp. 557-563.
6. Medalia, A.I., "Morphology of Aggregates: VI. Effective Volume of Aggregates of Carbon Black from Electron Microscopy; Application to Vehicle Absorption and to Die Swell of Filled Rubber," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 32, 1970, pp. 115-131.
7. Medalia, A.I., "Effective Degree of Immobilization of Rubber Occluded Within Carbon Black Aggregates," *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 45, 1972, pp. 1171-1194.
8. Janzen, J., "On the Critical Conductive Filler Loading in Anti-static Composites," *Journal of Applied Physics*, Vol. 46, 1975, pp. 966-969.
9. BBST, Boonstra, EM. Dannenberg, "Electrical Conductivity of Rubber-Carbon Black Vulcanizates," *Industrial & Engineering Chemistry*, Vol. 46, 1954, pp. 218-227.