

열가소성 복합소재를 이용하여 사출성형 한 PEMFC용 bipolar plate의 전기전도도 및 기계적 특성 연구

윤용훈¹, 김동학^{1*}
¹순천향대학교 나노화학공학과

A study on the electrical and mechanical properties of PEMFC bipolar plate by thermoplastic composite injection molding process

Yong-Hun Yoon¹ and Dong-Hak Kim^{1*}

¹Dept of Chemical Engineering SoonChunHyang University

요약 본 논문은 매트릭스 수지로 LCP(Liquid crystal polymer)를 사용하였으며, 기계적 특성 및 화학적 특성을 증대시키기 위해 주 첨가제로 synthetic graphite, expanded graphite와 보조 첨가제로는 carbon black을 사용하여, 함량 별로 복합소재를 제조하였다. 사출성형 전 CAE 프로그램으로 해석을 하였으며, 유동성과 섬유 배향을 예측 했다. 복합소재는 전동식 사출기를 이용하여 ASTM 복합 시편으로 사출성형 하였으며, 시편을 four point probe 장치를 사용하여 전기전도도를 측정/비교 하였으며, 기계적 강도는 굴곡강도, 굴곡탄성률, 충격강도를 측정하였다. 첨가제가 증가 할 수록 전기전도도는 증가하나 첨가제의 brittle한 특성으로 인해 기계적 강도는 감소하는 것을 확인 할 수 있었다.

Abstract This research aims to develop polymer composites which can be used for PEMFC bipolar plate by injection molding process. Considering the moldability and stiffness, we used LCP(Liquid crystal polymer) as base resin. In order to improve electrical conductivity and mechanical properties, we chose carbon black, and both synthetic graphite and expanded graphite. The composites with different recipe are prepared for injection molding of PEMFC bipolar plate and CAE(Computer Aided Engineering) analysis was performed to predict melt flow and fiber orientation We did successfully fabricate the ASTM specimens by injection molding, and measure the electrical conductivity of the samples by using four point probe device. We measured mechanical properties such as flexural strength, flexural modulus and Izod impact strength. Conclusively, the electrical conductivity increased with increasing additive concentration, but both flexural strength and Izod impact strength decreased due to the brittle nature of carbon-based additives.

Key Words : PEMFC, Separator, Injection molding, CAE analysis, LCP, ASTM

1. 서론

연료전지는 최근 고유가 시대와 지구온난화로 인한 환경문제를 해결하기 위해 석유류를 대체할 신재생 대체 에너지 개발의 필요성이 대두되면서 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다. 수소를 에너지로 전환하기 위해서 가장 효율적인 방법이 연료전지를 사용하는 것이므로 날로

관심이 높아지고 있는 실정이다. 기존 내연 기관에 비해 효율은 높고, 연료 사용량은 적으며 생성물로서 SO_x, NO_x와 같은 환경 오염물질이 아닌 물만을 생성하는데 큰 장점이 있다. 20세기 말에는 거의 모든 자동차 제조업자들이 연료전지 동력 자동차를 만들어 시험했다. 이후 연료전지는 그 가치와 미래의 가능성을 인정받아 선진국을 중심으로 연구가 활발히 이루어 지고 있다. 현재는 중 소형 발전시스템, 전기자동차용, 휴대 전자 장비용 및 가

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과입니다.

본 연구는 삼성정밀화학과의 협력 하에 수행된 연구결과입니다.

*교신저자 : 김동학(dhkim@sch.ac.kr)

접수일 11년 02월 25일

수정일 (1차 11년 03월 24일, 2차 11년 03월 29일)

게재확정일 11년 04월 07일

정용 등의 다양한 범위로 응용 연구가 진행되고 있다[2].

현재 많은 연구가 진행 중인 PEMFC(Proton-Exchange Membrane Fuel Cell)는 수소이온교환특성을 갖는 고분자 막을 전해질로 사용하는 연료전지이다. 높은 에너지 밀도를 가지고 높은 에너지 효율, 낮은 작동온도(80℃) 등 소형 발전 시스템, 가정용 연료전지 및 자동차 분야에 폭넓게 사용 될 수 있다[10].

현재 PEMFC를 상용화하기 위하여 제조 원가를 절감하려는 노력이 활발하게 진행되고 있다. 그 중 PEMFC에서 60%에 해당하는 무게 비중과 30%에 해당하는 가격 비중을 차지하고 있는 분리판을 상용화하기 위해 많은 복합소재와 성형법이 연구되어지고 있다. 초기에 연구된 흑연 분리판의 경우 깨지기 쉽고 두께를 줄이기 어려웠으며 가공 시간이 오래 걸려 비용이 많이 소요되었고, 금속을 이용할 경우에는 밀도가 높고 가공비용이 많이 들며 부식에 약한 단점이 있었다[1].

이러한 단점을 보완하기 위해 흑연과 같은 전도성이 뛰어난 탄소계열의 충전제를 고분자와 혼합하여 복합소재를 제조하는 연구가 수행되고 있다. 전기 전도성 고분자 복합재는 전도성 성능에 영향을 미친다. 복합재를 이용하여 성형한 분리판은 제작이 쉽고, 경량화가 가능하며 제조공정이 간단하여 제조시간을 줄일 수 있다. 카본 충전제(흑연, 카본 블랙, 카본 섬유) 50~80 wt%와 매트릭스 고분자가 혼합되어야 전도도가 증가하는 것을 볼 수 있으며, flake 형태의 흑연이 혼합 되었을 때 전도성 네트워크 잘 이루어지는 것을 볼 수 있다.

현재 분리판을 제조하는데 대부분 압축성형공정을 사용하고 있으며, 이를 사출성형공정으로 대체하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 사출성형은 분리판을 제조하는데 중요한 방법이며, 사출성형의 요소는 분리판의 전기전도도에 영향을 미친다. 높은 용융 온도, 높은 금형 온도, 높은 보압은 전기전도도를 증가시키고 높은 사출 속도는 전기전도도를 감소시킨다. 그리고 섬유의 배향과 분산정도에 따라서도 전기전도도에 영향을 미치게 된다. 섬유의 배향을 제어할 수 있다면 전기전도도는 증가 하게 된다 [3].

사출성형공정은 제품을 저비용으로 대량 생산할 수 있는 장점이 있지만 금형 제작 후에도 제품을 생산하기 까지 금형 수정이 빈번하게 요구되어 비용 및 시간이 증가하는 단점이 있어 재현성 확보가 어렵다. 따라서 시행착오를 줄이기 위해 사출성형 CAE(Computer Aided Engineering)을 적용하였다. 하지만 CAE를 통해 성형 조건을 예측하여 시행착오를 줄일 수는 있지만, 기존방법인 일반사출의 경우 금형의 온도와 용융된 수지의 온도차이로 제품의 불량률이 증가한다. 더군다나 카본 충전제가

대량 함유 된 분리판의 경우 유동성이 좋지 않아 성형이 매우 어려운 편이다. 이에 따라, 성형성을 향상시킬 수 있는 사출성형기술이 필요하다[8,9].

본 연구에서는 열방성 액정고분자(thermotropic liquid crystal polymer)를 사용하였으며, 물리적 및 화학적 특성을 증대시키기 위해 주 첨가제로는 팽창 흑연, 합성 흑연과 보조 첨가제로는 카본 블랙을 사용하여 함량 별 복합소재를 제조 하였다. CAE를 통해 유동 패턴과 분산성을 예측하였고, 전동식 사출성형기를 이용하여 ASTM 시편을 사출하였으며, 전기적 특성과 기계적 특성을 확인 하였다.

2. 실험

2.1 전도성 복합소재 제조

수지의 선정은 성형성이 우수하고, 강도가 우수한 LCP(Liquid Crystal Polymer)를 이용하였고, 충전제(팽창 흑연, 합성 흑연, 카본 블랙)는 전도성 향상에 효과가 좋고 가공성이 우수한 것을 선정하였다. 팽창흑연은 ash가 0.25%이며, 입자 크기는 100µm이다. 합성흑연은 ash가 0.1%이며, 입자 크기는 180µm 이하이다. LCP에 대한 특성은 아래 표에 나타내었다. 선정된 수지를 이용하여 6가지의 복합소재를 제조하였다.

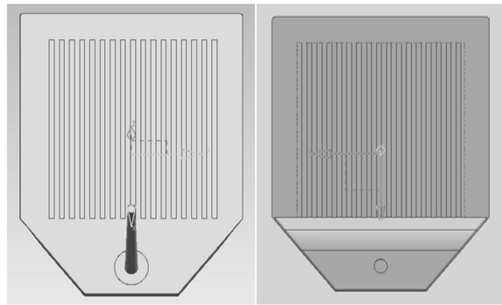
[표 1] LCP 물성

구분(단위)	
비중(g/ml)	1.68
인장강도(MPa)	130
굴곡강도(MPa)	160
충격강도(J/m)	151

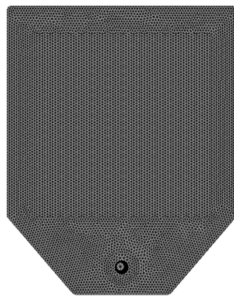
2.2 모델링

제품개발 전 문제점을 예측하기 위하여 모델링을 하였다. Nx Uni-graphics를 이용하여 분리판 모델링을 하였고, 성형해석을 위해 Mold flow를 이용하여 해석에 필요한 모델을 완성하였다.

그림 1은 분리판의 제품 디자인과 분석 모델 디자인을 나타낸 것이다.



(a) 분리판 앞면 (b) 분리판 뒷면



(c) 분리판 3D Mesh

[그림 1] 분리판 모델링

CAE 해석을 위해 사용된 수지는 LCP/Glass fiber 50%이다. 해석조건은 표 2와 같다.

[표 2] CAE 해석 조건

수지	Injection time (sec)	Cooling time (sec)	Melt Temp. (°C)	Mold Temp. (°C)
LCP/GF 50%	21	20	338	63

2.3 ASTM 시편 제작

ASTM 시편제작 시 사용된 전동식 사출성형기는 110TON LS 사출기를 사용하였고, 매트릭스 수지로는 삼성정밀화학에서 제공한 LCP를 사용하였고, 충전제는 팽창흑연, 합성 흑연, 카본 블랙을 사용하였다. 함량은 표 3에 나타내었다.

[표 3] 수지 함량

CASE	Resin	Filler		
	LCP	Synthetic graphite	Expanded graphite	Carbon black
CASE 1	60 wt%	35 wt%	5 wt%	
CASE 2	50 wt%	45 wt%	5 wt%	

CASE 3	40 wt%	55 wt%	5 wt%	
CASE 4	25 wt%	70 wt%	5 wt%	
CASE 5	25 wt%	70 wt%	5 wt%	3 phr
CASE 6	20 wt%	75 wt%	5 wt%	

2.5 ASTM 시편 및 표면 전기전도도 평가

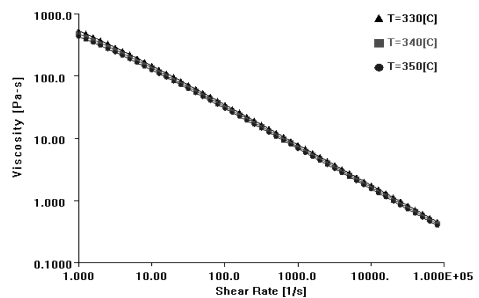
전동식 사출기를 이용하여 사출 한 ASTM 복합시편을 이용하여 전기전도도 및 굴곡강도, 굴곡탄성률, 충격강도를 평가하였다. 전기전도도 평가는 Four point probe 장치 (CMT SR-1000 version 3.1)를 사용하였으며, 굴곡강도와 굴곡탄성률은 ASTM D790에 준하여 만능시험기로 측정하였고, 충격강도는 ASTM D256에 준하여 충격강도 시험기로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Mold flow 프로그램을 이용한 해석 결과

3.2 전도성 복합소재 선정

그림 3은 해석상 LCP의 Shear rate에 따른 점도의 특성을 보여주고 있으며, 온도별 측정 데이터이다. 340°C, 350°C에서도 330°C와 같은 점도 특성을 보이고 있으며, 해석상에서의 최적의 온도는 330°C인 것을 알 수 있다.

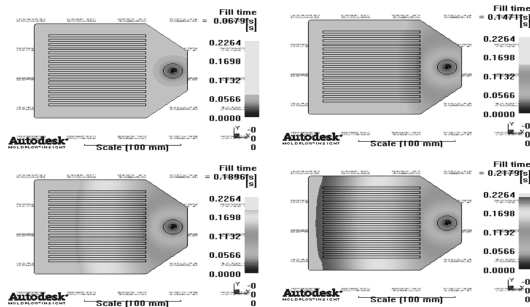


[그림 2] Shear rate에 따른 점도 특성

3.2.1 유동 해석

선정된 LCP의 유동 특성을 확인하기 위하여 유동패턴을 확인하였으며, fill time은 0.2264 sec 이다. 유동패턴은 제품에 충전이 골고루 잘 이루어지는지에 대하여 확인하기 위함이다. 현재 보여지는 형상에서는 전체적으로 충전이 잘 이루어짐을 볼 수 있다. 파란색 부분이 가장 먼저 충전이 되는 부분이며 마지막 붉은 부분이 충전이 마

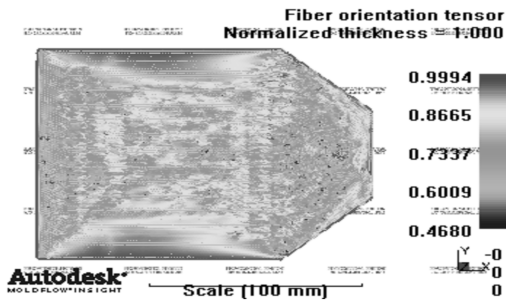
지막으로 일어나는 부분이다.



[그림 3] 유동 패턴

3.2.2 섬유 배향 해석

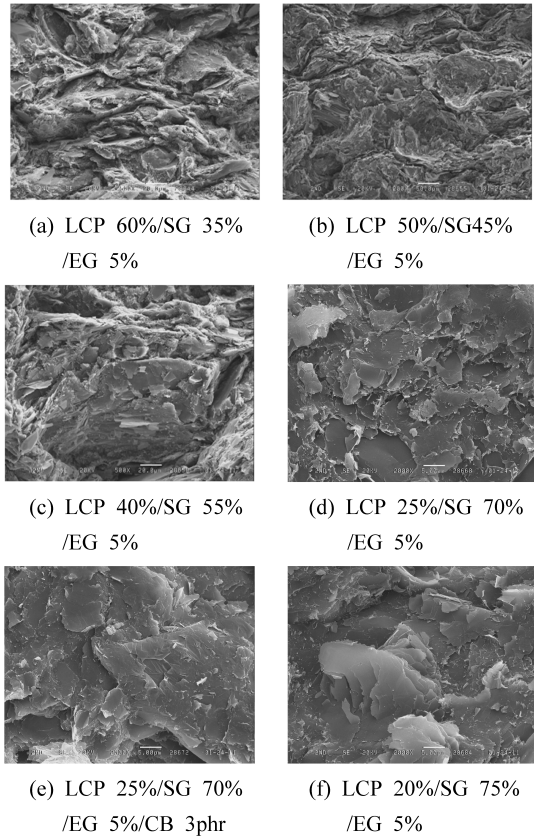
충전제의 배향성이나 분산성은 분리판의 전기전도도 및 기계적 강도 등에 영향을 미칠 수 있는 요인으로 고분자 수지에 충전제가 얼마나 잘 분산이 되느냐에 따라 성능의 차이가 날 수 있다. 일반 적으로 사출성형을 했을 시 시편의 말단 부분에 filler가 몰리는 현상을 확인 할 수 있으며, 해석 결과에서도 끝 부분에 filler가 몰려 있는 것을 확인 할 수 있었다. 실제 전기전도도 측정 시에 말단 부분에서 값이 다른 부분 보다 높게 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 그림 4는 섬유 배향에 대한 형상을 나타낸 것이다.



[그림 4] 섬유 배향

3.3 SEM 측정

전기적인 특성 및 강도적인 측면에서 matrix resin과 filler가 계면 결합이 얼마나 잘 이루어졌느냐에 따라서 물성 치에 큰 영향을 주게 된다. 그림 5는 SEM 촬영 결과를 나타낸 것이다. 사진에서 보면 따로 떨어져 있는 조각들을 볼 수 있다. 이 조각들이 흑연으로 보이며, 함침이 잘 이루어지지 않은 것으로 보인다.



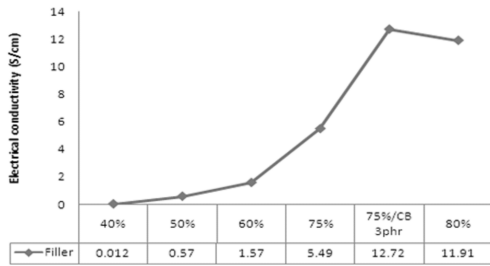
[그림 5] 복합소재 파단면의 SEM 이미지

3.4 분리판 전기전도도 특성 평가

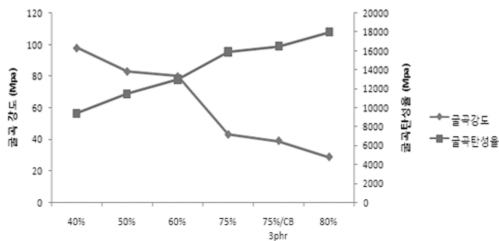
표 4는 LCP/SG/EG/CB의 함량별로 제작된 성형품의 표면을 Four point probe 전기전도도 측정 장치를 이용하여 전기전도도를 측정한 표이다. 그림 6은 전기전도도를 그래프로 비교 하였다. 또한 굴곡 시편 및 충격 시편을 UTM을 이용하여 굴곡강도, 탄성률을 측정하였으며, 충격 강도 측정기를 이용하여 충격강도를 측정 하였다. 그림 7과 8은 굴곡강도, 굴곡성률, 충격강도를 나타내었다. Filler의 함량에 따라 전기전도도 및 기계적 물성의 차이를 확인할 수 있었다.

[표 4] 복합소재에 따른 전기전도도

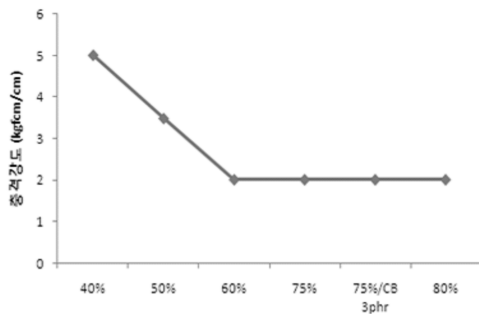
Material				전기전도도 (S/cm)
LCP	SG	EG	CB	
60%	35%	5%	-	0.012
50%	45%	5%	-	0.57
40%	55%	5%	-	1.57
25%	70%	5%	-	5.49
25%	70%	5%	3phr	12.72
20%	75%	5%	-	11.91



[그림 6] 함량에 따른 전기전도도 측정



[그림 7] 함량에 따른 굽곡 특성



[그림 8] 함량에 따른 충격 강도 특성

4. 결론

본 연구에서는 전도성 복합 소재 제조 및 물성 확인을 위한 사출성형을 통해 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 사출성형 해석(CAE)을 이용하여 대략적인 점도, 소재의 유동성, 충전제의 배향을 확인함으로써, 사출성형 후 물성을 측정하기 전 결과의 방향을 예측할 수 있었으며, 실제 사출제품에서 역시 CAE 결과와 마찬가지로 말단 부분에서 전기적 특성이 높게 나오는 것을 확인할 수 있었다.
- 2) 절연체인 플라스틱이 전기적 성질을 갖기 위해서는 전기적 특성을 갖는 filler가 필요하며, filler가 60%

이상 첨가 됐을 시 플라스틱이 전기적인 특성을 갖게 된다. 이에 recipe를 40%부터 80%까지 정하였으며, 결과 상 60% 이상부터 전기적 특성이 확인이 나타났다.

- 3) 전기전도도 측정 결과 흑연의 함량이 증가 할수록 비례하여 증가하는 것을 확인 할 수 있었으며, carbon black 첨가 시 흑연의 함량만 증가 시키는 것보다 효과가 크다는 것을 확인 할 수 있었다.
- 4) LCP는 결정성이 높아 그에 따른 강도와 강성이 높은 수지 중 하나이다. 흑연과 carbon black의 경우 유리섬유나 카본섬유와 달리 강도 및 강성을 높이는 성질 보다는 전기적인 특성을 부여하는데 큰 역할을 한다. 물성 측정 결과를 보면 알 수 있듯이 brittle한 성질을 갖고 있는 흑연과 carbon black의 함량이 증가함에 따라 높은 강도와 강성을 지니고 있는 순수 플라스틱의 성질을 잃게 되고 복합소재 자체에서 함량이 더 큰 filler의 성질을 갖게 되어 강도와 강성이 떨어지는 결과를 볼 수 있었다.

5. 참고문헌

- [1] 김남훈, “하이브리드 카본이 충전된 열가소성복합재 분리판의 특성 연구” 전북대학교 대학원, 2009
- [2] 윤용훈, 임승현, 김동하, “전도성 복합재료를 이용한 PEMFC용 separator 사출성형 제조 및 전기전도성 평가”, 한국산학기술학회논문지 제 11권 제 4호 별쇄, pp.1361-1366
- [3] Chen, S.C., Cheng, C.K., Shih, M.Y., Lin, Y.C., Peng, H.S., “Effects of Molding Parameters on the Through-Plane Resistance of Injection Molded Composite Polymer Bipolar Plate”, *Journal of polymer engineering*. Vol.29 no. 1/3, pp. 121-134, 2009
- [4] Liao, S.H., Yen, C.Y., Weng, C.C., Lin, Y.F., Ma, C.C.M., Yang, C.H. Tsai, M.C., Yen, M.Y., Hsiao, M.C., Lee, S.J., Xie, X.F., Hsiao, Y.H., “Preparation and properties of carbon nanotube/polypropylene nanocomposite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells” vol.185 no.2, pp. 1225-1232, 2008
- [5] H.S. Kim, “A study on the characteristics of carbon composite bipolar plates for PEMFC”, MS. Dissertation, Hanbat National Univ., Daejeon, Korea, 2005
- [6] King, Julia A., Johnson, Beth A., Via, Michael D., Ciarkowski, Charles J., “Electrical conductivity of carbon-filled polypropylene-based resins”, *Journal of*

applied polymer science, Vol.112 no.1, pp. 425-433, 2009

- [7] Dhakate, S.R., Mathur, R.B., Sharma, S., Borah, M., Dhami, T.L., "Influence of Expanded Graphite Particle Size on the Properties of Composite Bipolar plates for Fuel Cell Application", *Energy & fuels : an American Chemical Society journal*, Vol.23 no.1, pp. 934-941, 2009
- [8] 정재엽, 김동학 "전산모사 프로그램을 이용한 E-MOLD의 Heating Line 배치의 최적화 설계에 관한 연구", *한국산학기술학회논문지*, Vol.9 no.6, pp. 1754-1759, 2008
- [9] 김영균, 김동학, 손영곤 "무광식 패턴을 갖는 자동차 내장부품인 HD Switch Panel의 제조 및 전사성 평가", *한국산학기술학회논문지*, Vol.10 no.11, pp. 3280-3286, 2009
- [10] 이광용, "고분자 복합재료를 이용한 PEMFC용 분리판의 특성 연구" 경희대학교 대학원, 2008
- [11] 연료전지연구센터, "고분자 전해질 연료전지의 구성과 응용", 한국에너지기술원, 2001

윤 용 훈(Yong-Hun Yoon)

[정회원]



- 2009년 2월 : 순천향대학교 나노화학공학과 (공학사)

<관심분야>
고분자가공, 사출성형

김 동 학(Dong-Hak Kim)

[정회원]



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

<관심분야>
고분자가공, 유변학 및 이동현상