



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2016年 8月  
博士學位論文

PEMFC 적용을 위한 CNT-Metal 분리막의  
전기적 특성에 관한 연구

朝鮮大學校 大學院  
電氣工學科

田 英 吉

2016年  
8月  
博士學位論文

PEMFC 적용을 위한 CNT-Metal 분리막의 전기적 특성에 관한 연구

田  
英  
吉

PEMFC 적용을 위한 CNT-Metal 분리막의  
전기적 특성에 관한 연구

An Investigation on Electrical Characteristics  
in CNT-Metal Bipolar Plates for PEMFC

2016年 8月 25 日

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

田 英 吉

PEMFC 적용을 위한 CNT-Metal 분리막의  
전기적 특성에 관한 연구

指導教授 金南勳

이 論文을 工學博士學位 申請 論文으로 提出함.

2016年 4月

朝鮮大學校 大學院

電氣工學科

田 英 吉

## 田英吉의 博士學位 論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 이우선 印

委員 朝鮮大學校 教授 조금배 印

委員 東新大學校 教授 차인수 印

委員 朝鮮大學校 教授 김용재 印

委員 朝鮮大學校 教授 김남훈 印

2016年 6月

朝鮮大學校 大學院

## 목 차

ABSTRACT	
I. 서 론 .....	1
II. 이론적 배경 .....	4
A. Fuel Cell .....	4
B. 고분자 전해질 연료전지(PEMFC) .....	16
C. Bipolar Plate .....	26
III. 실험 및 측정 .....	40
A. 재료의 준비 .....	40
1. CNT .....	40
2. PTFE .....	42
3. 표면처리 .....	46
B. 제작 및 분석 .....	49
1. 분리막의 제조 .....	49
2. 표면분석 .....	52
3. 결정구조학적 분석 .....	54

IV. 실험결과 및 고찰 .....	60
A. 금속 기판 PTFE-CNT 스�핀코팅 연구 .....	60
B. 금속 기판 PTFE-CNT Hot Press 코팅 연구 .....	81
V. 결 론 .....	99

**【참고문헌】**

## List of Tables

Table 1 The type of fuel cell .....	5
Table 2 Criteria of bipolar plate for PEM fuel cell .....	28
Table 3 Classification of materials for BPs used in PEM fuel cells .....	29
Table 4 Coating materials and coating process for metallic bipolar plate .....	32
Table 5 Physical properties of the carbon nanotubes .....	41
Table 6 properties of PTFE and fluorinated hydrocarbon-based PE .....	44

## List of Figures

Fig. 1 Types of fuel cell, their reactions operating temperatures .....	6
Fig. 2 The basic principle of operation of a PEMFC[23] .....	11
Fig. 3 Pictorial summary of major factors that contribute to fuel cell performance. Three major losses influence the shape of the net fuel cell i-V curve [28]. .....	14
Fig. 4 World-wide status of the bipolar plates development. ....	15
Fig. 5 Schematic diagram of the PEMFC single cell .....	19
Fig. 6 Scheme of the fuel cell stack[33] .....	20
Fig. 7 Microstructure of Nafion 117 .....	22
Fig. 8 Schematic structure of electrode catalyst layer [47]. ....	24
Fig. 9 Cost analysis for a PEMFC stack .....	26
Fig. 10 standards of selection for Bipolar plate material .....	27
Fig. 11 Schematic representation of electrochemical corrosion process .....	33
Fig. 12 The structures of electric double layer and Zeta potential of colloid particle. ....	36
Fig. 13 a) Mobility of charged particle inside the cell .....	39
Fig. 14 Fluoropolymer supply chain .....	42
Fig. 15 (a)Covalent bonding strength of carbon with each atom and (b) chemical bonding structure of PTFE / PE .....	43
Fig. 16 Example structure of a sulphonated fluoroethylene (also .....	46

Fig. 17 Image of Al Sheet .....	50
Fig. 18 Image of Cu Sheet .....	50
Fig 19. Image of PTFE solution .....	51
Fig. 20 equipment of Hot press System .....	51
Fig. 21 cross-sectional Image of SEM .....	53
Fig. 22 Equipment of SEM .....	53
Fig. 23 Equipment of X-ray diffractometer (XRD) .....	55
Fig. 24 Hall effect and Lorentz Force .....	56
Fig. 25 The van der Pauw Technique 1 .....	57
Fig. 26 The van der Pauw Technique 2 .....	58
Fig. 27 Equipment of Hall effect measurement system .....	59
Fig. 28 Zeta Potential of PTFE/CNT powder with a different CNT contents .....	62
Fig. 29 EDX analyses and element mapping on PTFE spin-coated Cu sample .....	63
Fig. 30 EDX analyses and element mapping on PTFE and 1[g] of CNT powder spin-coated Cu sample .....	64
Fig. 31 EDX analyses and element mapping on PTFE and 1.5[g] of CNT powder spin-coated Cu sample .....	64
Fig. 32 EDX analyses and element mapping on PTFE and 2[g] of CNT powder spin-coated Cu sample .....	65
Fig. 33 EDX analyses and element mapping on PTFE and 2.5[g] of CNT powder spin-coated Cu sample .....	65
Fig. 34 SEM images of PTFE spin-coated Cu sample .....	66

Fig. 35 SEM images of PTFE and 1[g] of CNT powder spin-coated Cu sample .....67

Fig. 36 SEM images of PTFE and 1.5[g] of CNT powder spin-coated Cu sample .....67

Fig. 37 SEM images of PTFE and 2[g] of CNT powder spin-coated Cu sample .....68

Fig. 38 SEM images of PTFE and 2.5[g] of CNT powder spin-coated Cu sample .....68

Fig. 39 EDX analyses and element mapping on PTFE spin-coated Al sample .....70

Fig. 40 EDX analyses and element mapping on PTFE and 1[g] of CNT powder spin-coated Al sample .....70

Fig. 41 EDX analyses and element mapping on PTFE and 1.5[g] of CNT powder spin-coated Al sample .....71

Fig. 42 EDX analyses and element mapping on PTFE and 2[g] of CNT powder spin-coated Al sample .....71

Fig. 43 EDX analyses and element mapping on PTFE and 2.5[g] of CNT powder spin-coated Al sample .....72

Fig. 44 SEM images of PTFE spin-coated Al sample .....73

Fig. 45 SEM images of PTFE and 1[g] of CNT powder spin-coated Al sample .....73

Fig. 46 SEM images of PTFE and 1.5[g] of CNT powder spin-coated Al sample .....74

Fig. 47 SEM images of PTFE and 2[g] of CNT powder spin-coated Al sample .....74

Fig. 48 SEM images of PTFE and 2.5[g] of CNT powder spin-coated Al sample .....75

Fig. 49 XRD spectra of the spin-coated Cu substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents .....77

Fig. 50 XRD spectra of the spin-coated Al substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents .....77

Fig. 51 Sheet resistance and carrier mobility of the spin-coated Cu substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents .....78

Fig. 52 Sheet resistance and carrier mobility of the spin-coated Al substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents .....78

Fig. 53 Conductivity and Carbon Atomic percent of the coated Al substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents .....80

Fig. 54 Conductivity and Carbon Atomic percent of the coated Cu substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents .....80

Fig. 55 EDX analyses and element mapping on PTFE hot-pressed Cu sample .....83

Fig. 56 EDX analyses and element mapping on PTFE and 1[g] of CNT powder hot-pressed Cu sample .....83

Fig. 57 EDX analyses and element mapping on PTFE and 1.5[g] of CNT powder hot-pressed Cu sample .....84

Fig. 58 EDX analyses and element mapping on PTFE and 2[g] of CNT powder hot-pressed Cu sample .....84

Fig. 59 EDX analyses and element mapping on PTFE and 2.5[g] of CNT powder hot-pressed Cu sample .....85

Fig. 60 SEM images of PTFE hot-pressed Cu sample .....86

Fig. 61 SEM images of PTFE and 1[g] of CNT powder hot-pressed Cu sample .....86

Fig. 62 SEM images of PTFE and 1.5[g] of CNT powder hot-pressed Cu sample .....87

Fig. 63 SEM images of PTFE and 2[g] of CNT powder hot-pressed Cu sample .....87

Fig. 64 SEM images of PTFE and 2.5[g] of CNT powder hot-pressed Cu sample .....88

Fig. 65 EDX analyses and element mapping on PTFE hot-pressed Al sample .....89

Fig. 66 EDX analyses and element mapping on PTFE and 1[g] of CNT powder hot-pressed Al sample .....89

Fig. 67 EDX analyses and element mapping on PTFE and 1.5[g] of CNT powder hot-pressed Al sample .....90

Fig. 68 EDX analyses and element mapping on PTFE and 2[g] of CNT powder hot-pressed Al sample .....90

Fig. 69 EDX analyses and element mapping on PTFE and 2.5[g] of CNT powder hot-pressed Al sample .....91

Fig. 70 SEM images of PTFE hot-pressed Al sample .....92

Fig. 71 SEM images of PTFE and 1[g] of CNT powder hot-pressed Al sample .....92

Fig. 72 SEM images of PTFE and 1.5[g] of CNT powder hot-pressed Al sample .....93

Fig. 73 SEM images of PTFE and 2[g] of CNT powder hot-pressed Al sample .....93

Fig. 74 SEM images of PTFE and 2.5[g] of CNT powder hot-pressed Al sample .....94

Fig. 75 XRD spectra of the coated Cu substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents .....95

Fig. 76 XRD spectra of the coated Al substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents .....95

Fig. 77 Sheet resistance and carrier mobility of the coated Cu substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents .....97

Fig. 78 Sheet resistance and carrier mobility of the coated Al substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents .....97

Fig. 79 Conductivity and Carbon Atomic percent of the coated Cu substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents .....98

Fig. 80 Conductivity and Carbon Atomic percent of the coated Al substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents .....98

## ABSTRACT

### An Investigation on Electrical Characteristics in CNT-Metal Bipolar Plates for PEMFC

Jun, Young-Kil

Advisor : Prof. Kim, Nam-Hoon, Ph. D.

Department of Electrical Engineering,

Graduate School of Chosun University

The polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) show the relatively low operation temperature, low current density, high efficiency, high power density and rather rapid response to the load variation. Thus, it can be applied to fuel cell electric vehicles (FCEVs) and distributed power generation systems.

The bipolar plates perform as the current conductors between cells, provide conduits for reactant gases flow, and constitute the backbone of a power stack. They are commonly made of graphite composite for high corrosion resistance and good surface contact resistance. However, the graphite and their composites are unfavorable to manufacturability, permeability of gas, and durability for shock and vibration in comparison to metals. Metal is considered to be a good candidate material for the bipolar plates because of its high bulk electrical conductivity, high heat conductivity, high strength, low gas permeability, and ease of manufacture. However, the corrosion resistance and interfacial contact resistance of metal material should be considered.

On the other hand, various methods and techniques must be developed to prevent the metallic corrosion and eliminate the passive layer that causes unacceptable reduction in contact resistance and possible fouling of the catalyst and the

ionomer. Thus recently metallic bipolar plates have received considerable attention in the research and industry. So the materials in the bipolar plate of PEMFC should have the characteristics as follows; high corrosion resistance, low interfacial contact resistance, high surface tension with water, light-weight, high mechanical strength, and high volume cost-effective manufacturability.

In this thesis, the carbon nanotube (CNT) coated metallic bipolar plates and their effective manufacturing process methods were proposed to secure the mechanical, chemical, electrical properties for the PEMFC in comparison to the conventional bipolar plates with graphite and metals. The optimum conditions by relationship between the material properties and the electrical characteristics were also considered for the PEMFC cells/stacks. Spin-coating and hot-press methods were proposed to prepare the CNT coated metals for the bipolar plates. The contents of CNT were varied by 1.0, 1.5, 2.0, and 2.5 g to the mixed and stirred solution with 30 g of poly tetrafluoro ethylene (PTFE) and 500 ml of ethanol. The metal substrates of copper (Cu) and aluminum (Al) were 20×20 mm of area and 0.5 mm of thickness. Atomic percentage of CNT on the surface of the metals was proportional to the contents in the PTFE solution regardless of metal substrates, by analyses of energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray diffractometer (XRD). Spin-coating method could cover 93.14 and 93.45 at% of CNT on copper and aluminum substrates, respectively. Hot-press method showed the 95.25 and 89.32 at% of CNT on those substrates. Sheet resistance of the CNT-coated copper showed the decreased value of  $3.67 \times 10^{-4} \Omega/\square$  under that of the non-coated metallic copper; however, that of the CNT-coated aluminum showed the somewhat higher value than that of the non-coated metallic aluminum.

This thesis successfully demonstrated the methodologies for preparing the CNT-coated metal bipolar plates with the mechanical strength, chemical stability, and electrical conductivity. This study will contribute to the improvement in the efficiency and economics in the bipolar plates for the PEMFC.

# 1. 서론

최근 지구 온난화 등 이상 기후의 원인인 화석연료를 연소시키면서 발생하는 일산화탄소, 질소산화물, 황산화물, 탄화수소 등 배출가스의 부작용에 대해 세계적으로 큰 관심이 되고 있다. 국제기구에서는 온실가스의 주요 원인이 되는 탄소 배출 규제를 하고, 세계 각 정부들은 상호 간의 협력을 통해 탄소 배출 감소와 급변하는 기후변화 적응에 지속적으로 노력하고 있다. 2015년 12월 195개국인 프랑스 파리에서 UN 기후변화 협약을 체결하여, 온실가스 감축은 선택이 아닌 의무가 되었다. 지구 온난화를 가속화시키는 온실가스를 줄여야 현재 세계 곳곳의 폭염 및 가뭄과 같은 이상 기후를 막을 수 있다는 세계 각국의 공감대가 형성된 이유이다. 이러한 노력은 특히 산업 발달 이후 화석연료를 기반으로 하는 발전 분야에서 두드러지게 나타나고 있다. 특히 수소 에너지 및 청정 석탄 기술 이용과 매우 밀접한 관련이 있다. 청정 석탄 기술은 석탄에너지의 소비가 환경에 미치는 영향을 완화하기 위해 개발하고 있는 기술이다. 이를 위해서는 혼합된 합성 가스에서 수소와 이산화탄소를 분리하는 기술이 필요하다.

2009년 우리나라는 2020년 온실가스 배출전망(business as usual, BAU) 대비 30% 감축이라는 장기 국가 온실가스 감축목표가 확정되었다. 이는 앞으로 60년 국가 비전인 글로벌 온실가스 감축을 위한 정량적 지표가 될 뿐만 아니라, 또한 2011년 7월 국가감축 목표설정에 대한 후속 조치로써 온실가스 종합정보센터 주관 하에 주요 관장 기관 뿐만아니라 산업계 그리고 시민사회 등의 폭넓은 의사 결정과 함께 참여를 바탕으로 단계별·부문별로 온실가스 감축 목표가 수립되었다. 1990년 이후 우리나라의 온실가스 배출량은 86% 이상 증가되었다. 증가율은 경제협력개발기구(OECD) 국가 중에 가장 높은 수준이다. 이유는 우리나라의 산업 전반이 대부분 철강, 조선, 반도체 및 석유화학 등으로 온실가스가 다량 배출되는 산업에 비중이 크기 때문이다. 온실가스를 감축하기 위하여 선진국들은 기술개발을 통해 자국의 온실가스 감축 방안들을 확보하고 있으며, 신성장 동력 창출과 세계시장 선점에 노력을 기울이고 있다.

세계적으로는 화석연료를 대체할 수 있는 신재생에너지 사업을 활발히 진행되고 있는 가운데, 에너지의 변환과 수송, 저장 기술의 개발이 무엇보다 중요한 기술이 되었

다. 역사적으로 핵융합에너지, 재생에너지, 해양석유자원 탐사와 채취, 전기자동차 등 많은 에너지와 관련된 기술들을 국가 프로젝트로 활발히 진행하고 있다. 따라서 화석 연료를 완전 대체할 새로운 청정 에너지원에 대한 연구를 전 세계에서 많은 관심 속에 끊임없이 수행되고 있다.

상기와 같이 다양한 청정에너지원 중에서도 높은 효율과 연소 시에 발생하는 환경 오염물질이 거의 없고, 저장과 운반이 용이한 수소에너지가 차세대 에너지원으로 많은 관심을 받고 있으며, 이 수소를 연료로 이용하여 전기를 발생 시킬 수 있는 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)는 낮은 작동온도에서도 높은 효율의 확보가 가능하며, 예열 시간이 짧아 신속하게 구동되기 때문에 자동차 및 휴대용 장비에 적용 가능한 소형으로 제작할 수 있어 세계적으로 많은 연구들이 진행되고 있다 [1].

현재 사용되고 있는 고분자 전해질 연료전지의 구조는 양쪽에 흑연으로 구성된 분리판과 탄소 재질의 촉매 전극, 양자 교환막으로 이루어진 단위 셀(cell)이 여러 개 집적된 스택(stack)으로 구성되어있다 [2]. 하지만 고분자 전해질 연료전지의 생산 비용이 고가이기 때문에 상용화하기에 해결해야할 문제들이 많이 있다.

특히 스택을 구성하고 있는 구성품의 생산 비용을 낮추어야 하고 양산이 가능하도록 하여야 한다. 이 스택의 구성품 중 생산비용을 낮추기에 가장 적합한 것은 스택의 많은 부피비와 제조비용을 차지하고 있는 분리판이다. 이러한 이유로 활발한 연구가 이루어지고 있다.

고분자 전해질 연료전지에서 분리판은 높은 전기전도성 및 열전도성과 우수한 내부식성 등 화학적 안정성을 필요로 하고, 외부의 냉각 가스에 대한 밀폐성이 우수해야 하고, 단위전지들 쌓아 만든 스택에서 지지하는 역할을 하므로 기계적 강도 또한 높아야 한다 [3]. 따라서 고분자 전해질 연료전지의 상용화를 위해서는 상기의 전기적, 화학적 물성들과 함께 저 제조비용과 높은 양산성 등을 요구하고 한다. 가정용 연료전지 1kW급 시스템을 제작 하기 위해서는 50~80장 정도의 많은 분리판이 필요로 하기 때문에 생산비용을 낮추어야 하고, 높은 양산성은 상용화를 위해 필수적이다.

최근 분리판의 재료로 가장 많이 사용하고 있는 재료로는 흑연 및 금속세라믹 등의 재료들이 있다[4]. 그 중에서도 내부식성과 전기전도도가 우수한 비투과성 흑연판이

많이 사용되고 있다 [5]. 하지만 스택 무게의 80%, 스택 생산비용의 40% 이상을 차지하고 있는 문제가 있다. 따라서 다량의 재료 사용에 의한 제조 비용 상승, 취성으로 인해 유로 등의 가공이 어려우며 충격에 약하기 때문에 얇은 두께로 제작이 불가능한 단점이 제기되었다 [6]. 이를 대체하기 위해 가볍고 부피를 작게 차지하며 또한 경제적으로 저렴한 재료를 이용한 다양한 분리판 개발에 관한 연구들이 진행되고 있다.

Carbon Nanotubes(CNT)는 기존의 입자 및 섬유형 강화재에 비해하여 기계적 강도와 탄성이 우수하며, 동시에 전기전도도 및 열전도도 등이 우수한 물리적 특성과 화학적 안정성을 가지고 있기 때문에 [4], 복합재료의 강화재로 사용되는 경우에 기존 재료의 한계를 극복할 수 있을 것으로 기대되어 선진국에서는 관련 분야의 원천기술 연구에 집중하고 있다. 금속기반 나노 복합재료는 나노 크기 강화재의 우수한 강도와 탄성계수, 열전도도 및 전기전도도와 금속기반의 높은 인성, 가공성을 이용하여 기존 소재의 한계를 뛰어넘는 성능을 갖는 신소재의 개발이 가능하다 [7].

본 논문에서는 CNT의 장점을 이용하여 기존의 흑연 분리판의 낮은 기계적 강도와 높은 부피비를 차지하는 단점을 보완하고, CNT/금속 재료를 이용하여 기존의 금속기지 복합재료의 강도와 화학적 부식과 함께 열 및 전기전도도를 향상시키기 위해 연구를 수행하고자 한다. 특히 알루미늄(Al) 및 구리(Cu)를 적용하여 CNT/금속 복합 분리막을 제조함으로써 보고된 고분자 전해질 연료전지의 문제점을 개선하고, 성능을 향상시킬 수 있을 것으로 기대한다.

## II. 이론적 배경

### A. Fuel Cell

#### 1. 연료전지

연료전지(fuel cell, 燃料電池)의 이름 뒤에 전지라는 이름 때문에 일반적으로 연료 전지라 하면 전기를 저장하기 위한 새로운 장치일 것이라고 오인하는 사람이 많다. 연료전지도 다른 일반적인 전지와 마찬가지로 전기화학반응에 의해 전기에너지를 생산하지만 일반 전지는 단순히 에너지 저장 장치의 개념이지만 연료전지는 지속적인 연료의 공급이 있다면 전기를 계속적으로 생산한다[8]. 때문에 내연기관과 마찬가지로 에너지 변환기구로 볼 수 있으며, 일종의 소형 발전기라고 하는 것이 적절할 것이다.

연료전지는 화학적 에너지를 전기적인 에너지로 직접 변환시키는 전기화학 장치로써 발전효율이 65% 이상에 이르는 무공해 청정에너지 기술이다. 이러한 연료전지는 획기적인 효율 향상으로 대량의 에너지 절약이 가능하며, 공해배출이 거의 없는 무공해 에너지 기술이며 연료로 수소, 천연가스, 메탄올, 석탄, 석유, 바이오매스가스 등의 다양한 연료를 사용할 수 있다는 점 등의 여러 장점을 가지고 있다 [9]. 일반적으로 에너지 변환기구는 연료를 연소시켜 연료의 화학적 에너지를 열에너지로 변환하여 다시 기계적 에너지로 변환시킨 후 전기에너지로 변환하는 여러 에너지 변환 단계를 거치기 때문에 손실을 무시할 수 없다. 하지만 연료전지는 이러한 모든 과정이 생략되고, 가동 장치 없이 단 하나의 연료에서 화학적 변환 단계를 거쳐 전기를 발생한다 [10]. 즉 장치가 매우 간단하여 종전의 발전 프로세스인 연료의 연소, 증기 발생, 터빈 구동, 발전기 구동 등의 과정보다 에너지 효율이 높고, 유일하게 배출되는 물을 제외하고는 공해 물질을 배출하지 않으며, 작은 소형기기인 휴대폰과 노트북의 배터리, 자동차용 동력원, 군사용과 같은 대규모 발전 시스템 등 그 적용 범위가 넓어 차세대 에너지원으로 각광받고 있다 [11].

## 2. 연료전지의 종류 및 특징

연료전지는 전해질의 종류에 따라서 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)와 메탄올연료전지(DMFC), 용융탄산염 연료전지(MCFC), 알칼리 연료전지(AFC), 고체산화물 연료전지(SOFC), 인산 연료전지(PAFC)등으로 크게 분류할 수 있다 [12]. 상기 여섯 종류의 연료전지는 모두 전기화학적 원리를 기반으로 하고 있지만 서로 다른 온도 영역에서 작동하게 되며, 각 종류마다 사용하는 연료가 다르다. Table 1에서는 일반적으로 알려진 연료전지의 종류와 특징을 나타내었고, 각 연료전지에서는 사용하는 연료의 차이와 성능 특성 역시 다르게 된다. 각 연료전지 종류별 반응과 작동온도를 Fig.1에서 정리하였다

Table 1 Types of fuel cell [13]

	AFC	DMFC	MCFC	PAFC	PEMFC	SOFC
<b>Electrolyte</b>	Potassium hydroxide	Polymer membrane	Immobilized liquid molten carbonate	Immobilized liquid phosphoric acid	Ion exchange membrane	Ceramic
<b>Operating temperature (°C)</b>	60-90	60-130	650	200	80	1000
<b>Efficiency (%)</b>	45-60	40	45-60	35-40	40-60	50-65
<b>Typical electrical power</b>	Up to 20kW	<10kW	>1kW	>50kW	up to 250kW	>200kW
<b>Possible applications</b>	Submarines, spacecraft	Portable applications	Power stations	Power stations	Vehicles, small stationary	Power stations

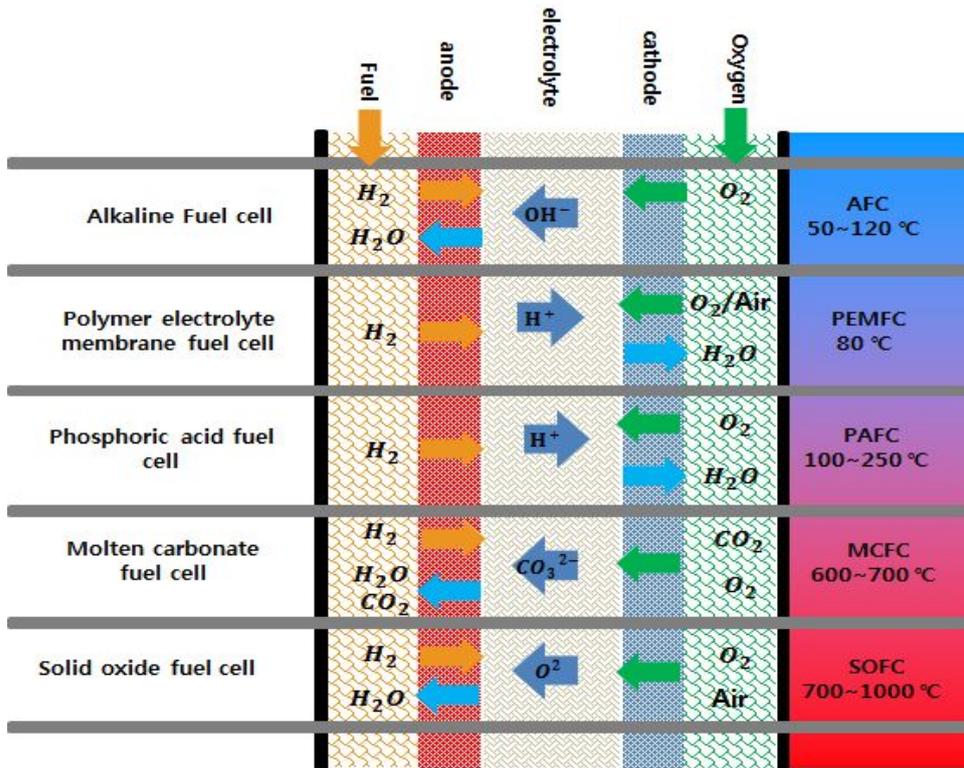


Fig. 1 Types of fuel cell and their operating temperatures

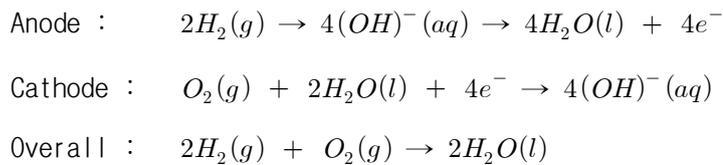
연료전지는 작동 가능 온도에 따라 고온형과 저온형으로 구분될 수 있다. 고온형 연료 전지는 600°C 이상의 고온에서 작동하고, 니켈 등 저렴한 금속 촉매를 사용하여 발전효율이 높고 고출력이다 [14, 15].

하지만 작동되기까지 시간이 오래 걸리기 때문에 발전소나 대형건물 등에 아주 적합하다. 고온형 연료전지의 대표적인 것으로는 고체산화물 연료전지(SOFC), 용융탄산염 연료전지(MCFC)가 있다. 또 저온형은 200°C 이하의 저온에서 구동되며 동작 시간이 짧고 부하 변동성이 뛰어나지만, 고가의 백금 전극이 필요하다 [16]. 저온형 연료전지에는 고분자 전해질 연료전지(PEMFC), 인산 연료전지(PAFC), 메탄올 연료전지(DMFC) 등이 있다. 이 중에서 고분자 전해질 연료전지는 가장 낮은 온도(80°C)에서 사용이 가능하고, 초기 구동시간이 짧아서 차량등 빠른 발전이 요구되는

시스템에서 많이 사용된다 [16].

### (1) 알칼리 연료전지(AFC)

알칼리 연료전지(alkaline fuel cell, AFC)는 1960년대 군사용으로 아폴로11호의 우주 임무에서 사용되었고, 운전 가능한 온도 범위는 상온~120℃ 범위에서 70% 이상의 효율을 가진다. 전해질은 matrix에 알칼리 수산화칼륨 수용액을 함침하여 사용한다. 다음의 화학 반응식과 같이 AFC의 화학 반응은 일어난다.



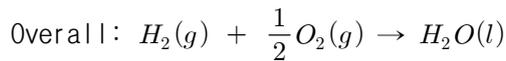
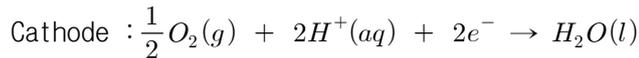
알칼리 연료전지의 또 다른 장점은 촉매로 비귀금속인 니켈 등을 사용할 수 있으므로 가격이 저렴해진다. 단점으로는 이산화탄소가 전해질 성능을 감소시키는데 이것은 이산화탄소의 공급으로 인해 시간이 지남에 따라서 수산화칼륨 전해질의 성능을 현저히 감소시켜 심각한 문제를 일으키게 된다.[17]. 이러한 이유 때문에 연료로는 순수 수소와 산소를 사용해야 한다.

### (2) 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)

1990년대 기술 개발된 4세대 연료전지로 가정용, 자동차용, 이동용 전원으로 개발되었으며, 현재 가장 많이 연구되는 연료전지이다. 고분자 전해질 연료전지는 고체 고분자 전해질 연료전지라고도 불리우며, 전해질이 이온 전도성 고분자이다. 전해질 양쪽에 촉매가 첨가된 다공질 전극이 접합되어 있고, 높은 출력 밀도를 제공하면서 무게와 부피가 작다. 저온에서 동작하므로 고분자 전해질 연료전지는 빠르게 시동시킬 수 있다는 장점이 있다. 일반적으로는 듀폰(DuPont)사에서 개발한 나피온(Nafion)을 분리막으로 사용하는데, 이 막은 고분자 전해질 연료전지의 표준이 되었다. 나피온 분리막은 수분이 필요하다. 그렇기 때문에 사용 온도 영역이 좁으며, 분리막의 전도도를 유지하

기 위해서 또 분리막은 물에 함침 되어야 하기 때문에 고분자 전해질 연료전지에서 수분 유지가 가장 중요한 기술 중 하나이다 [18]. 고분자 전해질 연료전지는 휴대용 기기와 자동차는 물론이고 버스에 이르기까지 상당히 폭 넓게 적용될 수 있고 그것뿐만 아니라 열병합발전 시스템용으로도 개발이 활발히 되고 있다.

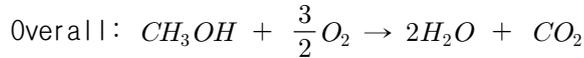
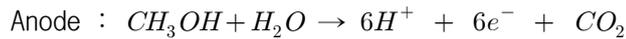
PEMFC의 화학 반응식은 다음과 같다.



### (3) 직접메탄올 연료전지(DMFC)

고분자 전해질 연료전지와 유사하게 고분자 전해질을 사용하지만, 연료로는 수소대신 메탄올(methanol)을 직접 공급하여 사용하며 연료공급 체계가 단순하고 장치가 간단하여 소형화가 가능하다. 메탄올은 수소의 생산과 저장 그리고 이동에 대한 문제를 해결하고[19], 쉽게 구할 수 있으며 저렴한 액체 연료이다. 또한 메탄올은 기체연료인 수소로 운전하는 것보다 액체 연료이기 때문에 안전한 연료라는 인식이 있고, 연료를 쉽게 저장하고 충전 할 수 있다. 또한 연료급체계가 단순하기 때문에 시스템이 다른 연료 전지보다 단순하고 연료의 재충전이 매우 빠르다는 장점이 있다. 단점으로는 연료극의 반응이 수소 연료전지에 비해 상당히 느리게 진행된다[20]. 직접메탄올 연료전지의 분리막은 고분자 전해질 연료전지와 동일하게 수소 이온 전도도가 중요하고, 메탄올도 통과하게 된다. 메탄올은 수분과 혼합되어 급속히 공기극에 도달한다. 따라서 전체 메탄올의 30%가 이를 통해 손실되기 때문에 출력이 크게 감소된다 [21].

직접메탄올 연료전지의 화학 반응식은 다음과 같다.



연료극 촉매층에서 주로 발생하는 메탄올 산화반응과 함께 공기 촉매층에서 물이 발생하는 산소 환원반응을 나타내고 있다.

#### (4) 고체산화물 연료전지(SOFC)

제 3세대 연료전지라 불리는 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)는 60[°C]~1000°C의 고온에서 작동되므로 기존의 연료전지 중 가장 전력 변환 효율이 높다. 산화물이온 전도성 세라믹을 전해질로서 사용하는 완전한 고체상태 장치이다. 이 시스템에서는 고체와 기체라는 두 가지의 상만이 필요해 다른 연료전지 시스템에 비해 개념이 매우 단순하다.

SOFC는 구성소재가 모두 세라믹과 금속으로 이루어져 있으며, 연료전지중 효율이 가장 높을 뿐 아니라 연료선택의 다양성이 있다.

SOFC는 산소이온 전해질을 막으로 하여 한쪽에는 탄화수소나 수소를 포함하고있는 연료를, 다른 한쪽은 공기를 유입시키게 되는데 이때 공기 중 산소가 전해질막을 통해 연료극(anode)으로 이동하여 연료와 반응 될 때 전기를 생산하게 되고 이산화탄소 또는 물을 생성하게 되는 시스템이다. 이 시스템의 연료는 산화반응시 발생하는 화학반응 에너지를 바로 전기로 변화시키며, SOFC는 PEMFC와 달리 일산화탄소(CO)나 탄화수소계의 어떤 연료든 모두 활용 가능해 연료선택의 자유도가 높다.

이러한 SOFC의 스택을 구성하는 단위 전지는 크게 평판형, 원통형으로 나뉘어 기술개발이 진행되어왔다.[22]

연료전지 가운데 가장 높은 온도에서 반응하므로 발생하는 폐열을 이용한 증기터빈의 하이브리드 시스템이나, 연료전지의 출구가스를 이용하여 가스터빈의 하이브리드

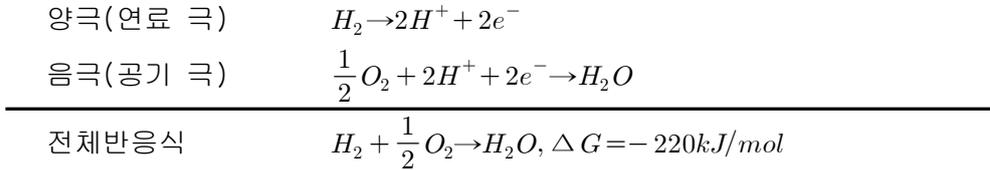
시스템으로 연료전지와 열이용 시스템과의 조합으로 효율을 향상 시킬 수 있다.

### 3. 연료전지의 동작원리

연료전지는 처음 1839년 William R Grove에 의해 수소를 연료로 하는 최초의 연료전지가 제작, 실험되었지만 제조비용과 연료의 특수성 및 짧은 수명 때문에 연구개발에만 미쳤다. 120년이 흐른 이후에서야 미국의 NASA에서 군사용으로 사용하기 위해 우주선에 물과 전기를 공급하는 장치로 처음 이용되었다. General Electric사에서 최초의 고분자막 연료전지를 개발했으며, 1965년도 미국 우주개발 계획의 하나로 제미니 우주선에 장착하는 첫 번째 시도가 이루어졌다. 이후 아폴로 11호 우주계획에서 연료전지를 사용해 생명을 유지하고 통신 장치용으로 전기를 만들었다. 이때의 성공과 함께 산업혁명 이후 시작된 화력발전은 심각한 지구 공해 문제와 1970년대 석유파동 등으로 자원고갈 문제에 대한 인식을 하게 되었다. 이에 선진각국에서는 공해 요인이 적고 효율이 높은 연료전지의 개발에 큰 관심을 갖게 되었다. 하지만 초기에 기존 에너지 기술에 비하여 기술적 문제와 경제적인 많은 걸림돌이 있었다. 하지만 1984년 이후 미국 에너지국(Department of Energy, DOE)에서는 연료전지에 대한 R&D연구 자금을 적극적으로 지원하기 시작했으며 최근에는 많은 연료전지 회사들이 등장하여 상업화를 적극 추진하고 있다. 현재 연료전지는 기술적 검증단계를 넘어서 경제적 실현의 마지막 단계에 진입해있다. 연료전지는 태양광, 풍력, 조력과 같은 대체에너지와는 달리 기존 화석에너지 활용하면서 청정에너지를 실현할 수 있기 때문에 많은 연구개발비를 투자하고 있으며 대체에너지 방안 중 가장 유망하다고 할 수 있다.

연료전지의 전극은 연료극인 anode극과 공기극인 cathode극으로 구성된다. 수소를 이용한 연료전지에서 아래 식의 산화 환원 반응에 의해 전기는 발생된다. 애노드(anode)쪽에는 연료인 수소가 공급되고 캐소드(cathode)쪽에는 산화제인 산소가 공급된다. 애노드에 공급된 수소는 이온화에 의해서 전자를 잃고 수소 양이온( $H^+$ )(양성자, proton)과 전자( $e^-$ )로 된다. 이때 분리된 수소양이온은 전해질을 통과하여 캐소드로

이동하여 외부에서 공급된 산소와 결합하여 물을 생성하게 된다. 이때 필요한 전자는 외부에 연결된 회로를 거쳐 캐소드에 이르게 된다. 또 전해질을 통과한 수소양( $H^+$ )이온이 캐소드의 산소 및 외부 회로를 통과한 전자와 결합 하여 물( $H_2O$ )을 형성하게 된다. 이를 화학 반응식으로 나타내면 아래와 같다.



대표적인 연료전지인 고분자 전해질 연료전지의 원리를 Fig. 2에 간략하게 나타내었다

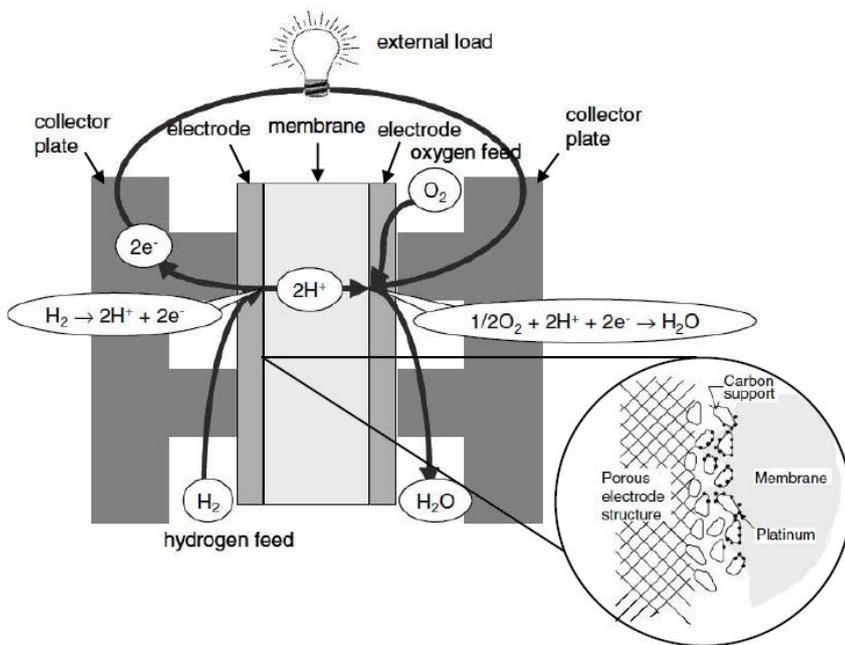


Fig. 2 The basic principle of operation of a PEMFC [23]

연료전지에서 발생되는 전류(current)는 반응물(reactants)이 전극과 전해질이 만나

서 반응하는 면적(reaction area)에 비례하게 된다 [24]. 즉 연료전지의 면적이 두 배로 된다면 생성되는 전류도 두 배에 가깝게 된다. 이때 생성된 전기의 총량은 에너지 변환에 이용할 수 있는 반응 면적의 넓이나 경계면(interfacial area)의 넓이에 비례한다. 즉 아래의 식과 같이 반응 면적의 표면적이 넓으면 더 많은 전류를 생산할 수 있다.

$$j_0 = nF C_R^* f_1 e^{-\Delta G_1^\ddagger / (RT)}$$

$j_0$ 가 증가하는 5가지 주요 인자는  $C_R^*$  반응농도의 증가,  $\Delta G_1^\ddagger$  activation barrier의 감소, T 온도의 증가, 반응영역의 증가(단위전지의 직렬연결)

위와 같이 농도의 증가와 온도와 면적에 많이 기인하게 된다. 아래의 반응영역의 증가에 관련된 식이다. 식에서 볼수 있듯이 A' 평탄한 전극이고 A는 울퉁불퉁한 전극이다. 당연히 A의 표면적이 클 것이다. 이것들을 통하여서 표면적에 비례한다는 것을 알 수 있다.

$$j_0 = j_0' \frac{A}{A'}$$

연료전지의 성능은 전류-전압(I-V) 특성 그래프로 요약할 수 있다. I-V 곡선 그래프는 생성되는 전류량(output current)에 해당하는 전압(output voltage)을 보여준다. 전극 표면에서 전기화학 반응의 진행속도는 전자가 방출되는 속도 즉 소비되는 속도 바로 전류의 양이다. 단위 표면적당 이온 또는 전자의 흐름이 전류밀도(current density)이고, 이 전류량은 연료전지의 표준화된 반응 면적(normalized by fuel cell area)으로서 전류밀도(A/cm<sup>2</sup>)로 나타내게 된다. 즉 큰 연료전지는 작은 연료전지에 비해 더 많은 전기를 생산하기 때문에 두 연료전지의 비교를 위해서는 결과를 동일한 조건의 I-V 곡선의 면적으로 표준화해 비교하여야 한다.

이상적인 연료전지는 충분한 연료가 공급 된다면 열역학적으로 정의된 일정한 전압을 유지하여야 하고, 어떠한 양의 전류라도 공급할 수 있어야 한다. 하지만 실제의 전압 출력은 열역학적으로 예상되는 전압보다 작아진다 [25]. 게다가 연료전지로부터 더

많은 전류가 발생할수록 전체 전력은 제한되면서 전압이 낮아지게 된다. 실제 연료전지의 전압 출력에 영향을 미치게 되는 비가역적 손실들(irreversible losses)은 전기화학 반응에 의한 손실인 활성화 손실(activation loss), 이온과 전자전도에 의한 손실인 저항 손실(ohmic loss) 그리고 물질 전달에 의한 손실인 농도 손실(concentration loss)과 같다 [26].

전기 및 기계 분야에서는 전압 손실(voltage losses)에 대해 주로 사용하지만, 전기화학 분야에서는 분극(polarization)또는 과전압(overpotential)으로 표현된다. 물리적 의미는 모두 같기 때문에 전극 전위(electrode potential), 평형 전위(equilibrium potential) 두 전위 간의 차이로 나타내는 것이다 [27]. 전기화학 분야에서 관점은 이 차이가 반응 구동력이지만, 전기 및 기계 분야의 관점에서는 이것이 전압손실 이고 또 동력 손실(loss of voltage or power)이 된다.

연료전지의 실제 전압 출력은 열역학적으로 예상되는 전압에서 여러 손실 전압 강하(voltage drops)양을 빼면 된다.

$$V = E_{thermo} - \eta_{act} - \eta_{ohmic} - \eta_{conc}$$

이 때,  $V$ 는 연료전지의 실제적인 전압 출력(operating voltage of fuel cell),  $E_{thermo}$ 는 열역학적인 예상 전압 출력(thermodynamically predicted output voltage of fuel cell),  $\eta_{act}$ 는 반응 속도에 대한 활성화손실(activation losses due to reaction kinetics),  $\eta_{ohmic}$ 는 이온과 전자 전도에 관한 저항손실(ohmic losses from ionic and electronic resistance),  $\eta_{conc}$ 는 물질 전달에 관한 농도 손실(concentration losses due to mass transport)를 나타낸다.

이 세 가지 손실 각각은 연료전지의 독특한 형상의 I-V 곡선에 기여를 한다. 활성화 손실은 곡선의 처음 부분에서 보통 영향을 주며, 저항 손실은 곡선 중간 부분에 가장 뚜렷하게 나타나게 된다. 농도에 관한 손실은 I-V 곡선의 마지막 부분에서 나타난다. 이러한 개념을 Fig. 3에서 기하학적으로 설명하였다 .

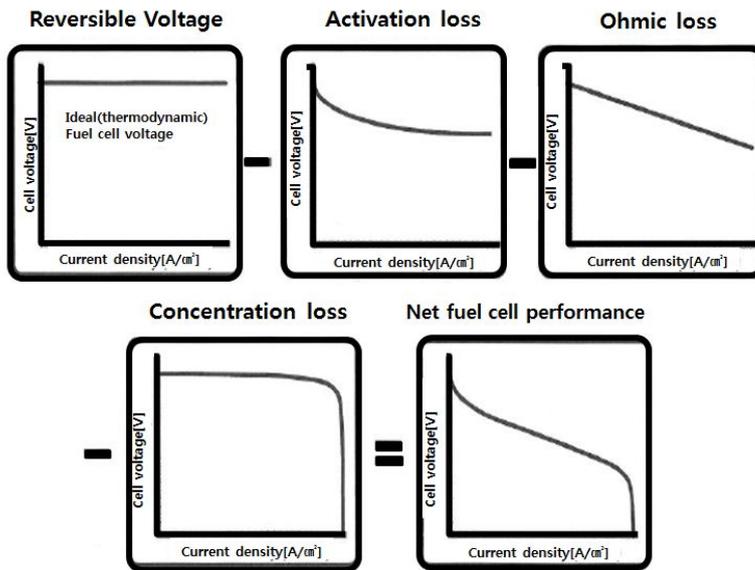


Fig. 3 Pictorial summary of major factors that contribute to fuel cell performance. Three major losses(activation, conduction, and concentration) influence the shape of the fuel cell i-V curve [28].

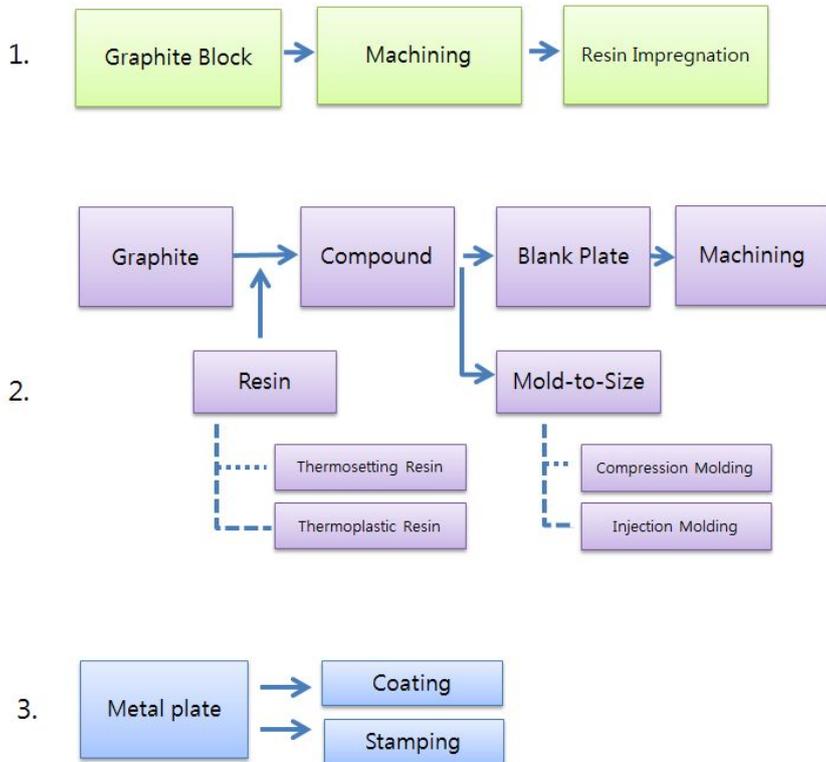


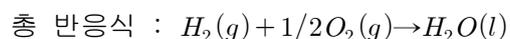
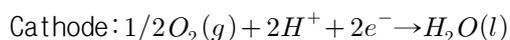
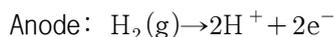
Fig. 4 World-wide status of the bipolar plates development

## B. 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)

### 1. PEMFC의 원리

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 수소 이온 교환 특성을 가지고 있는 고분자막을 전해질로서 사용하는 연료전지로, 고체 고분자 전해질 연료전지(SPEFC: solid polymer electrolyte fuel cell), 그리고 고분자 전해질 연료전지(PEFC: polymer electrolyte fuel cell), 또는 양자 교환막 연료전지(PEMFC: proton exchange membrane fuel cell) 등으로 다양한 이름으로 불리우고 있다.

연료전지의 기본적인 개념은 수소와 산소의 전기화학적 반응에 의하여 물이 생성되며, 그와 동시에 발생하는 전기를 이용하는 것으로 간단히 설명할 수 있다. 수소는 연료 극(양극)으로 공급되고 산소는 공기 극(음극)으로 공급된다. 연료극으로 공급된 수소는 전극촉매층에서 수소 양이온( $H^+$ )과 전자( $e^-$ )로 이온화되고, 이 중 수소 양이온은 연료전지의 내부의 고분자 전해질 막을 통과하여 공기극 쪽으로 이동하게 된다. 이것과 동시에 수소에서 분리된 전자는 외부로 연결된 도선을 통해 외부의 회로를 거쳐 공기극으로 이동하게 된다. 공기극으로 공급된 산소와 전해질막을 통과한 수소이온의 반응에 의하여 물이 생성되게 된다. 이런 화학 반응으로 인한 전자의 흐름으로 전류가 생성되고, 환원 반응에 의해 물 생성 반응시에 열도 발생되게 된다. 생성된 전류는 직류 전류로서 바로 직류기의 동력원으로 사용하거나 전력 변환기를 통하여 교류 전류로 변환하여 교류기에서 사용된다. 각 전극에서의 화학 반응식은 다음과 같다.



이때의 총 반응식에 대한 Nernst 식은

$$E = E^0 + (RT/2F) \ln (P_{H_2} P_{O_2}^{1/2} / P_{H_2O})$$

로 나타내지는데 여기서 E는 평형전위(equilibrium potential)이고, E<sup>0</sup>는 표준전위(standard potential), R은 기체상수, T는 절대온도, 또 P는 분압, F는 Faraday상수이다. 일반적으로 cathode에서 산소환원반응은 anode에서 수소 산화반응 보다 매우 느리다. 이 때문에 활성화 과전압을 낮추어 cathode에서 전기화학적 촉매 활성을 높이는 것이 매우 중요하다. 이 활성화 과전압을 낮추기 위해서 산소 환원반응에 대한 이온교환 전류밀도 특성이 우수한 촉매를 사용하거나, 전기화학적 활성면적을 극대화하여야 한다.

또한 고분자전해질 연료전지의 운전시 반응온도는 전해질로 사용되는 고분자막의 열적 안정성, 이온 전도도 등에 의해 결정되는데 비교적 낮은 온도인 50~100°C에서 작동이 된다. 예를 들면, Dupont제품인 Nafion의 경우는 적정온도가 85°C정도이며, Dow Chemical의 전해질의 경우에는 이보다 10~20°C 정도 높은 것으로 알려져 있다. [29]

다른 연료전지에 비해 고분자 전해질 연료전지의 동작 온도는 현저히 낮고, 전류밀도 및 출력밀도가 높다 [30]. 또한 기동 시간이 짧아 빠른 동작이 가능하고 응답 특성이 매우 빠른 장점등이 있다. 특히 전해질로는 고체 형태인 고분자막을 사용하여 전해질 손실이 비교적 없으며 크기에 상관없이 제작이 가능하고, 다양한 범위의 출력을 낼 수 있는 장점등이 있어 다양한 산업 분야에 응용이 가능하다. 현재로서 고분자 전해질 연료전지는 가정용 발전뿐 만아니라 휴대기기용 전원, 큰 동력이 필요한 자동차용 전원 등으로 사용하기 위해 연구개발이 활발히 진행되고 있으며 다양한 시제품등의 발표들도 활발히 진행 되고 있다.

연료전지의 시스템을 살펴보면 연료인 수소를 직접 저장하는 연료 탱크 또는 화학 연료로부터 수소를 다량 포함하는 기체연료로 변화시키는 개질기 등을 포함하는 연료

처리장치(fuel processor, FP), 수소와 전기화학 반응시 필요한 산소를 공급해 주는 공기공급계(air processor), 스택 내에서 수소의 전환율을 높이기 위해 수소를 재순환 시키거나 관리하는 수소관리시스템, 연료전지 운전시 발생하는 열을 제거하거나 시스템에서 발생하거나 요구되는 수분의 양을 조절하게되는 열 및 물 관리계(thermal and water management system), 그리고 생성된 직류 전기를 교류 기기를 구동시키기 위한 전력 변환 장치 등을 포함하고 시스템 구동계인 운전장치(balance of plant, BOP) 및 수소와 산소의 전기화학 반응으로 생기는 직류 전기, 물 그리고 열을 발생시키는 전원 발생장치인 단위셀을 적층한 스택(stacks) 등으로 구성되어 있다.

고분자 전해질 연료전지 핵심요소인 스택은 연료인 수소의 화학적 에너지를 전기 에너지로 아무런 장치없이 직접 변환시켜서 직류 전기를 생성하는 발전장치로 연료인 수소와 산소의 반응 기체가 흐를 수 있게 가공된 두 개의 분리판(bipolar plate, BP)과 그 사이에 전해질의 양측에 수소의 이온화를 돕는 촉매가 첨가된 다공질 전극이 접합되어 있어 전기화학 반응을 일으키는 막-전극 접합체(MEA: membrane electrode assembly)와 분리판과 막-전극 접합체 사이에서 기체들의 흐름을 관장하는 가스확산층(GDL: gas diffusion layer), 그리고 기체들의 밀봉을 위한 가스켓(gasket) 등으로 구성되어 하나의 단위전지(cell or unit cell)가 활용가능한 기전력을 얻기 위하여 수십~수백개의 단위전지를 직렬로 적층하여 구성된다. 스택내의 단위전지와 구성 요소 간의 정확한 제어 및 체결을 통하여 유동분포, 응력분포, 물 배출, 냉각등에서 균질성을 유지하는 것이 매우 중요하므로 양 끝판(end plate)을 체결막대(tie rod)를 이용하여 일정한 압으로 체결하여 압착하게 되어있다. 또한 양쪽 끝판에는 반응기체의 입출구 및 냉각수 순환구, 전기 출력을 위한 연결단자가 설치되어 있다.

고분자 전해질 연료전지는 수소 이온(proton)이 이동 가능한 고체 고분자 중합체가 전해질로 사용 된다. 또한 전해질로 사용되는 고분자 막은 충분한 전도성을 유지하기 위하여 액상의 물로 가습되어 있어야 하기 때문에 고분자 전해질 연료전지 작동 온도는 보통 30~100℃ 정도로 제한된다. 이 연료전지의 발전효율 약 35~60% 정도 되는데, 작동 온도가 낮기 때문에 반응속도가 느리고 백금촉매는 일산화탄소로 인한 부식에 민감하다. 이 때문에 연료에서 일산화탄소 농도를 1000ppm 이하로 제한되어야 한다

[31]. 하지만 고분자 전해질 연료전지는 출력밀도가 높으며 비교적 저온에서 작동되기 때문에 소형화가 가능하다. 동작 온도가 낮아 다른 종류의 연료전지에 비해 빠른 시동 특성과 운전/정지 순환 특성으로 인해 이동용 전원이나, 부하변동이 심한 자동차, 주택전원설비 등에 적합하다.

고분자 전해질 연료전지는 Fig. 5와 같이 두 장의 분리판(bipolar plate 또는 separator) 사이에는 산화전극과 환원 전극, 전해질이 존재하는 구조로 단위전지를 구성하게 된다. 단위전지는 출력전압이 0.5[V]~0.7[V] 사이 정도로 낮기 때문에 Fig.6과 같이 수십~수백개의 단위전지를 직렬로 적층하여 구성된 스택을 만들어 출력을 증가시킨다. 한편 분리판은 단위전지와 단위전지 사이에 위치 하여 단위전지 상호간에 전기적으로 연결 하며, 산화제와 연료를 분리해 서로 직접 반응을 하지 않게 차단하는 역할을 하게 된다. [31]. 분리판은 또한 전극 전면에 고르게 반응가스를 공급하고 반응 후의 생성물을 외부로 제거하는 역할을 수행하는 연료전지의 핵심부품이다 [32]. 스택의 주요부품 전해질, 전극, 분리판에 대한 내용은 다음과 같다.

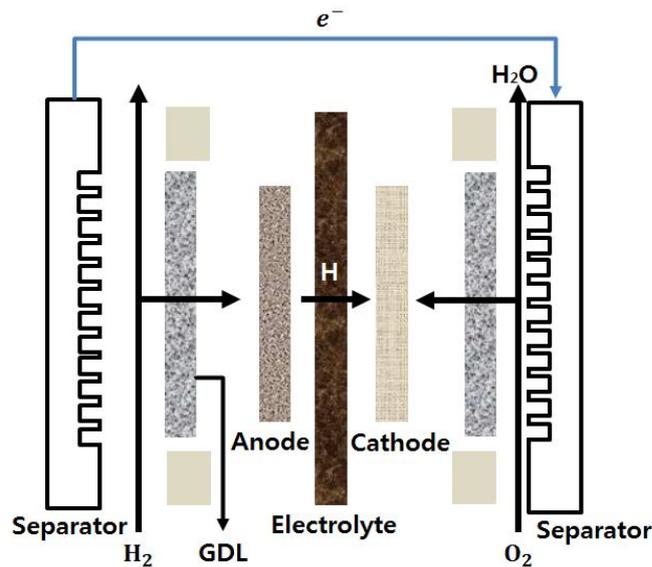


Fig. 5 Schematic diagram of PEMFC single cell

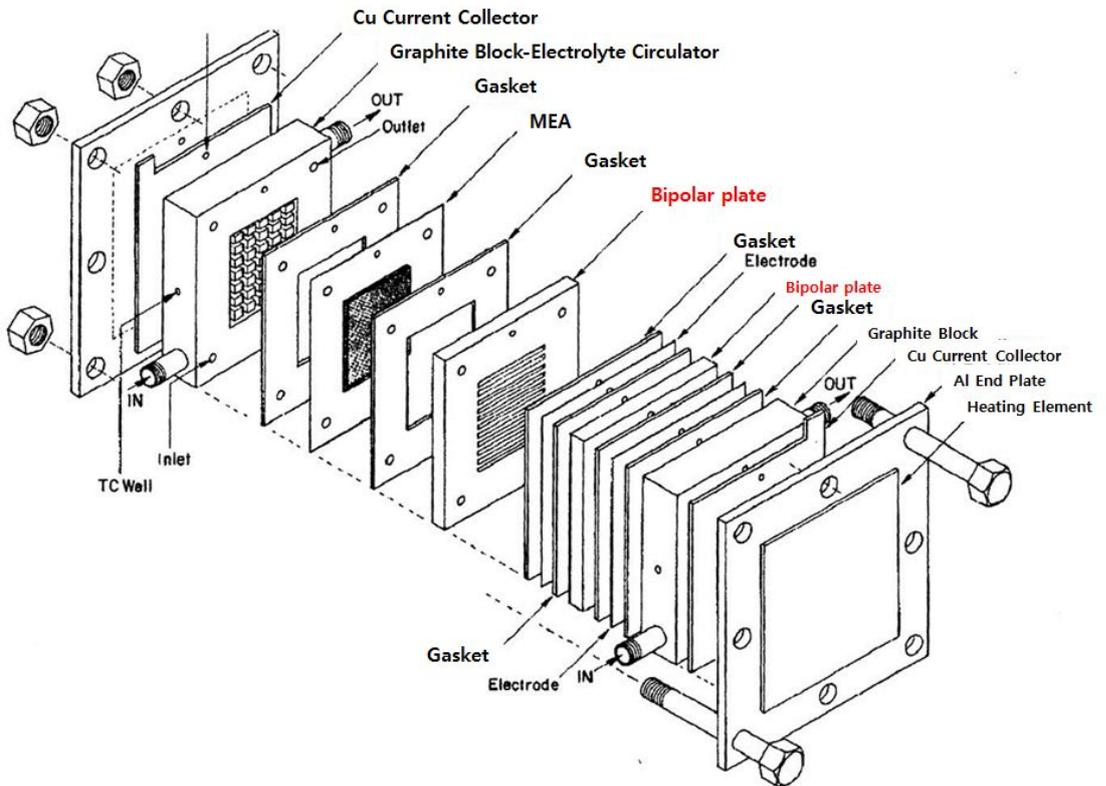


Fig. 6 Scheme of the fuel cell stack [33]

## (1) 전해질(electrolyte)

전해질은 연료전지에서 연료의 산화와 환원이 해당 전극의 표면에서만 일어나게 하고 이 때 이온화된 이온을 상대 전극으로 이동 시키며 전류를 흐르게 하는 역할을 한다. 우수한 전해질은 전극 반응에 의하여 자체가 산화와 환원이 되지 않아야 되며 [34], 만일 반응이 일어나게 되면 전해질 자체가 연료 또는 산화제 역할을 하는 것으로 연료전지 운전중 소모되어 전해질로서 사용할 수 없게 된다. 그리고 이온에 대한 전도성이 좋아야 전지의 내부 저항이 낮으므로 전압 효율을 높일 수 있게 된다. 또한 전극에 흡착되어 전극의 반응을 방해해서는 안되고, 반응 물질과 생성 물질 간에 확산 계수가 높아서 반응 속도를 증가 시킬수있는 이상적인 것이어야 한다. [35]. 그 중에 고분자 전해질 연료전지의 전해질로는 고체상의 고분자로서 연료극에서 전극 반응에 의해 생성된 수소 양이온과 전자 중 수소 양이온을 공기극 쪽으로 이동시키는 역할을 하게 된다. 이와 같이 고체상의 전해질로 사용하면 증발과 전해액의 누출에 의한 소모가 거의 없으며, 고분자 이온 교환막을 얇게 할 수 있기 때문에 전체 연료전지 크기를 줄일 수 있는 장점이 있다 [35]. 전해질막은 균일한 전류밀도의 분포를 위해 평평하고 두께가 균일하여야 하고 수소 이온의 전도성이 높아야 하는 반면, 전자의 전도성은 낮아야 한다. 이온의 이동에 비해 반응 기체나 물의 이동은 없어야 하며 화학적, 기계적으로 안정성을 가지고 있어야 한다 [36]. 현재 세계의 많은 회사들이 고분자 전해질막을 연구개발 생산하고 있는데, Fig. 7의 분자 구조와 같이 DuPont사의 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE: poly tetrafluoro ethylene)을 주사슬(backbone)로 하고 곁사슬에 술폰기(-SO<sub>3</sub>H)를 갖는 과불화술폰산 고분자(perfluoro sulfonic acid polymer) 계열의 Nafion 막이 가장 널리 사용되고 있다 [37]. 이런 불소계 전해질 막은 이온 투과성과 산화 대응성 및 내열성이 뛰어나 현 단계에서는 매우 유효한 재료이지만 고온에서의 성능저하와 함께 연료가스의 투과도 문제, 고비용의 경제적인 문제 등 개선의 여지가 많다 [38]. 그렇기 때문에 고분자 전해질 막 개발의 주요 중점 사항은 저가화, 저가습화 그리고 고내열화, 고성능화이며 이온 투과성을 향상 시키기 위해 박막화에 관한 연구가 주를 이루나 과도한 박막화는 핀홀과 함께 가스 투과 및 강도저하와 같은 문제를 가져오므로 비전도성의 미세 섬유를 강화제로 첨가하여 강화 복합막 제작에 관한 연구들이 진행되고 있다 [39]. 또한 불소계 전해질 막은 이온투과를 위해서 균일한

습윤 상태를 유지하여야 하기 때문에 부수적인 장치가 필요로 함으로 건조 상태에서 높은 이온 투과성을 갖는 소재 개발연구가 추진되고 있다. 그 외에 고온에서 운전이 가능하며 촉매의 활성을 향상 시키는 새로운 전해질 막의 개발도 이루어지고 있다 .

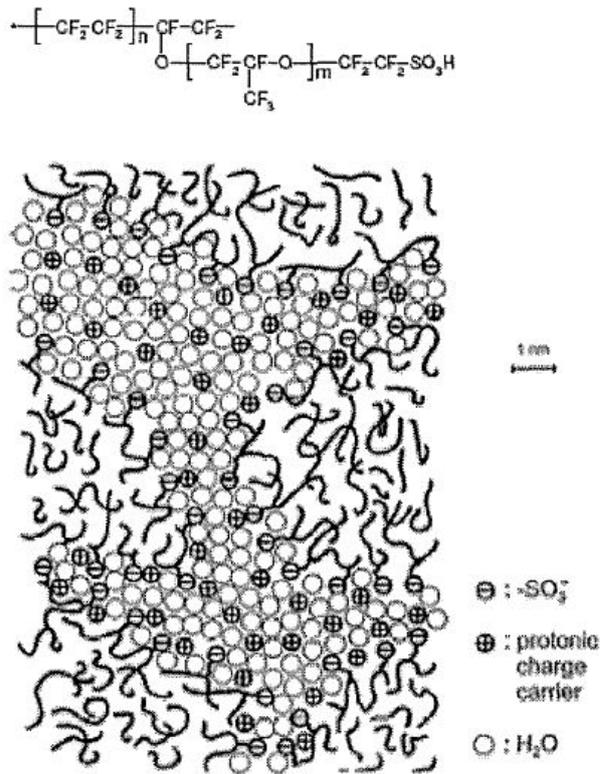


Fig. 7 Microstructure of Nafion<sup>®</sup> 117 [40]

산화 전극에서 생성된 수소 양이온은 환원 전극으로 이동되어야 한다. 이 전해질은 수소와 산소의 침투는 막고 이온은 통과시킬수 있는 매질이어야 한다. 고분자 전해질 연료전지는 전해질로 고분자 수소 교환막을 사용하는데, 일반적으로 DuPont사의 Nafion 막을 사용한다. 이것은 두께가 50~107[μm] 정도로 얇고 1몰의 황산 용액과 유사한 이온 전도도를 가진다 [41]. 또한 산소의 용해도와 수소 이온의 전도도가 높고 화학적 안정성, 기계적 물성이 우수하다.

## (2) 전극(electrode)

연료전지의 전극은 Fig. 8과 같이 촉매층과 지지층으로 구성 된다. 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)와 같이 고분자 전해질막을 사용하는 경우에 촉매층과 고분자 전해질막 사이에 밀착도를 증가시킨다. 또 촉매층과 인접한 전해질과 연결되는 통로를 제공하기 위해 전해질 용액을 촉매층에 코팅, 촉매층 제조과정에서 첨가하게 된다. 촉매층은 고분자 전해질 막과 접촉하여 전기화학 반응이 일어나는 층으로서 보통 두 전극에서의 반응은 온도는 약 80°C 정도로 비교적 낮은 온도에서 매우 느리게 진행되기 때문에 두 전극 사이에 산화 및 환원 반응을 촉진시키는 촉매가 존재하게 되는 것이다.. 하지만 주로 고가의 백금이 탄소 입자에 분산되어 있다 [42]. 일반적인 고분자 전해질 연료전지의 전기화학 반응은 고분자 전해질 막과 접촉한 전극 활성층 백금 촉매 입자의 계면에서 전극을 통하여 확산되어 온 기체가 만나서 일어난다. 따라서 전기화학 반응이 일어나는 반응 면적을 크게 하거나, 백금촉매를 고분자 전해질 막과 최대한 접촉시켜 3상 계면에 위치하게 하는 것이 성능 향상에 중요한 인자이다 [43]. 또한 전극 개발의 주요 요점인 저비용화, 장수명화, 내구성(내피독성) 강화, 가공 용이성 등 비용 저감과 성능 향상에 초점이 맞추어져 있다. [44]. 백금은 상당히 고가의 귀금속이기 때문에 백금 외의 다른 촉매를 찾는 연구들도 꾸준히 진행되고 있다 [45]. 최근에는 백금을 대체할 저렴한 전이금속 카바이드 연구가 많이 되고 있다. 특히 루테늄-기반 칼코게나이드(Ru-based chalcogenides)와 가소화된 철-포르피린(Fe-porphyrins) 금속 카바이드(carbides)계 촉매 등이 발표되고 있으나, 아직까지는 백금만큼 성능이 검증된 촉매는 개발되지 않고 있다 [46]. 그 외 연료 극에서의 촉매 피독 문제의 해결을 위해 백금 촉매와 코발트(Co), 철(Fe), 니켈(Ni), 루테늄(Ru), 몰리브덴(Mo) 등의 합금이 검토되고 있으며, 1,000 ppm의 일산화탄소에서 피독되지 않는 촉매 개발을 목표로 조합화학기법 등이 이용되고 있다 [47].

전해질 양쪽으로 산화 반응과 환원 반응을 일으키는 산화 전극과 환원 전극이 존재하고, 고분자 전해질 연료전극의 전극은 촉매층과 이를 지지하게 되는 지지체(담지체, carbon support)로 구성된다. 이를 Fig. 8에 나타내고 있다.

촉매는 수소의 산화 반응, 환원 반응에 적합한 백금을 사용한다. 탄소는 지지체 역할 이외에도 다공질로 수소와 산소가 촉매와 반응이 잘되도록 하는 기체 확산층(gas

diffusion layer: GDL)의 역할도 하게 된다. 그리고 전극에서 발생된 전류를 분리판으로 전달 하게 되는 집전체(current collector)의 역할도 하게 되며, 수소와 산소의 환원 반응으로 생성된 물을 전극 외부로 배출시키는 배출 통로 역할도 하게 된다. 전해질과 그 양쪽에 위치하는 전극은 일체형으로 만드는 것이 사용하기 편리한데, 이 막-전극 접합체를 MEA(membrane-electrode assembly)라고 한다.

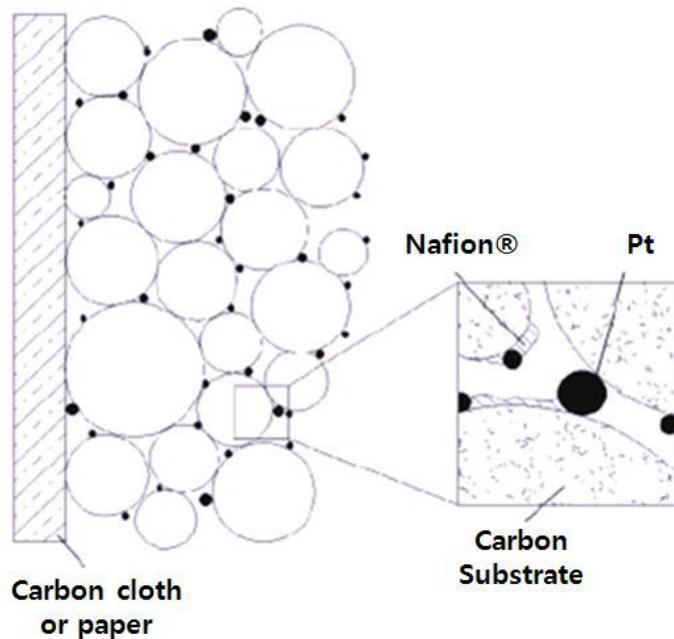


Fig. 8 Schematic structure of electrode catalyst layer [48]

### (3) 기체 확산층(GDL)

기체확산층은 고분자 전해질 연료전지의 원료물질인 수소, 산소, 그리고 전기화학반응을 통해 생성된 물을 배출하기 위한 통로이며, 전자의 이동통로이기도 하다. 그러므로 기체확산층은 전기전도성이 우수하고 기공도가 큰 물질이어야 한다. PEMFC내에서 기체확산층의 역할은 원료가스를 촉매층까지 전달하고 촉매층에서 생성된 물을 밖으로 배출하는 기능을 하므로 기체확산층 내에서의 물질전달은 전지성능에 큰 영향을 끼친

다.

기체확산층은 전극 다음에 위치하고 촉매층을 지지해주는 보호막 역할을 하고 또 전기적인 전도체로서 생성된 전기를 집전하는 역할을 한다. 또 기체확산층의 기공(pore)을 통하여 반응물과 생성물들의 연결 통로가 된다.[49] 고분자전해질 연료전지의 기체확산층은 보통 100[ $\mu\text{m}$ ] $\sim$ 300[ $\mu\text{m}$ ] 정도의 두께를 가지며 다공성 carbon paper나 carbon cloth로 기공도(porosity)에 따라서 그 특성이 크게 좌우된다. 이 기체확산층은 촉매층으로 가스 이동을 원활하게 해주는 동시에 수분관리가 필요하게 된다. 즉, 고분자전해질 막에 일정한 수분이 존재하도록 해주고, 공기극에 수분이 넘치지 않도록 막아주어야 하고 폴리테트라 플루오르에틸렌과 같은 방수처리하여 소수성(hydrophobic)을 좋게 한다 [50].

#### (4) 분리판(separator)

분리판(separator)은 연료전지 스택에서 단위전지인 셀(Cell)을 구분하는 역할을 하며 연료극과 공기극 역할을 동시에 하고 하나의 분리판이 애노드와 캐소드 역할을 동시에 하게 되므로 양극판(bipolar plate)이라 하며, 또 분리판 표면에 연료와 전기화학 반응으로 생성된 물과 같은 유체를 흐를 수 있게 유로가 형성되어 유로판(flow field plate)이라고도 한다. 또한 한쪽 면에는 연료극용 가스유로가 있으며 반대 쪽 면에는 공기극용 유로가 새겨져 있는 전기전도성 판이며, 막-전극 접합체(MEA)를 지지하는 역할도 수행하고, 단위셀의 산화 전극에서 생성된 전류를 다음 단위전지의 환원 전극으로 보내주기 때문에 전류 집전체(current collector)로도 불리기도 한다. 일반적으로 분리판 소재는 가벼워야 하고 기계적 강도와 가공성이 좋아야 하며 기체 투과도가 낮아야 하며 전기전도성이 높아야 한다 [51]. 그리고 가격 또한 저렴하여 대량생산이 용이해야 한다. 한편 전기화학 반응으로 생성된 열을 효과적으로 외부로 방출하기 위해 냉각판을 분리판 사이에 설치하기도 하는데, 외부 가습기가 차지하게 되는 부피를 줄이기 위해 내부 가습용 셀을 부착하기도 한다.

## C. Bipolar Plate

### 1. 고분자 전해질 연료전지의 분리판

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 다른 연료전지들에 비해 다양한 장점을 가지고 있어 분산 전원용 소형 발전장치는 물론이고 이동형 발전장치와 자동차등 광범위한 분야에서 응용 가능하지만, 현재 생산되고 있는 스택은 고가이기에 상용화하기에 힘든 실정이다. 이러한 문제들을 해결하기 위해서는 스택 구성 부품의 소재 개발을 통해 생산 단가를 낮추는 것이 무엇보다 중요하다고 할 수 있다. 스택 부품중 Fig. 9에서와 같이 분리판은 스택 원가의 약 52% 정도를 차지하며 중량 또한 스택 전체의 약 80% 정도를 차지하고 있다. 따라서 분리판의 중량과 가격을 낮추는 것이 연료전지 상용화에 핵심이라고도 할 수 있다 [52,53].

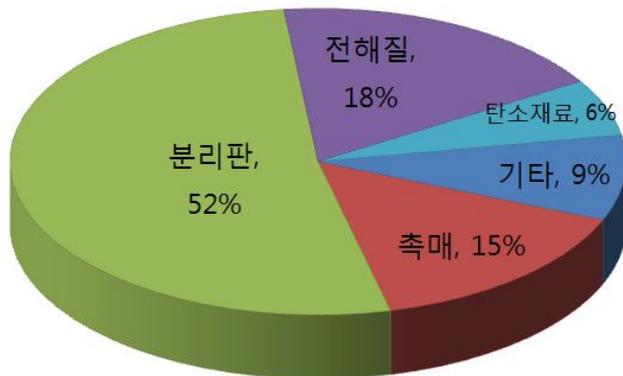


Fig. 9 Cost analysis for PEMFC stack

## 2. 분리판의 역할 및 요구 특성

분리판 또는 양극판(bipolar plate)은 전극막 집합체 양쪽에 위치한 두 개의 판으로 한 면은 음극 또 다른 면은 양극의 역할을 수행 하고 있다. 분리판은 다양한 목적을 수행 하는데, 먼저 전극과 밀착되어 전자 이동의 전기 연결자 역할과 함께, 단위전지 셀의 사이를 구분하여 연료와 산화제의 분리 역할, 막전극 집합체(MEA) 위치를 유지시키는 지지체의 역할 또한 연료와 산화제를 스택의 내부로 균일하게 공급하는 역할, 또 산화제를 이용하여 반응 생성물을 외부로 배출시키는 역할과 화학반응에 발생하는 열을 외부로 방출하는 역할 등을 수행한다 [54]. 분리판이 이런 역할을 수행할 수 있도록 여러 물성들을 만족시켜야 하는데, 우수한 전기전도성, 내식성, 낮은 기체투과율 및 높은 기계적 강도와 가공성 등의 기준들을 충족시켜야 하고 [54], 가격이 저렴하면서 대량생산이 용이해야 한다.

위와 같은 특성을 Fig. 10에서와 같이 재료의 구비조건에 대해 설명하고 있다.

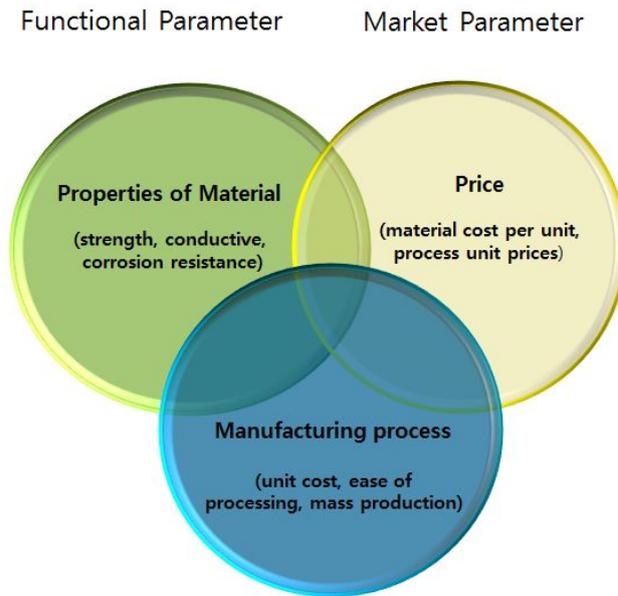


Fig. 10 standards of selection for Bipolar plate material

앞에서 언급한 역할들을 수행하기 위해서는 기하학적인 형상(topology)이나 재료가 매우 중요하게 작용 된다. 기하학적 형상에는 반응면적을 넓게 하기 위한 다양한 형태의 유로(flow path)와 연료와의 반응을 촉진 시키기 위해 내부 다기능성, 일정한 내부 습도를 유지하기 위하여 재료는 화학적으로 매우 안정 적이며 또한 연료전지 내부 분위기에서 부식에 강하고 가격적 측면과 밀도 및 전기전도성, 가스 확산과 투과성, 스택의 무게와 부피, 단위전지의 내부의 반응열의 전도성과 단위전지들 간의 지지 및 강도 등의 매우 다양한 측면을 고려해야 한다. 이에 필요한 기준들을 Table. 2에 간단하게 요약하여 정리 하였다.

Table 2 Criteria of bipolar plate for PEM fuel cell

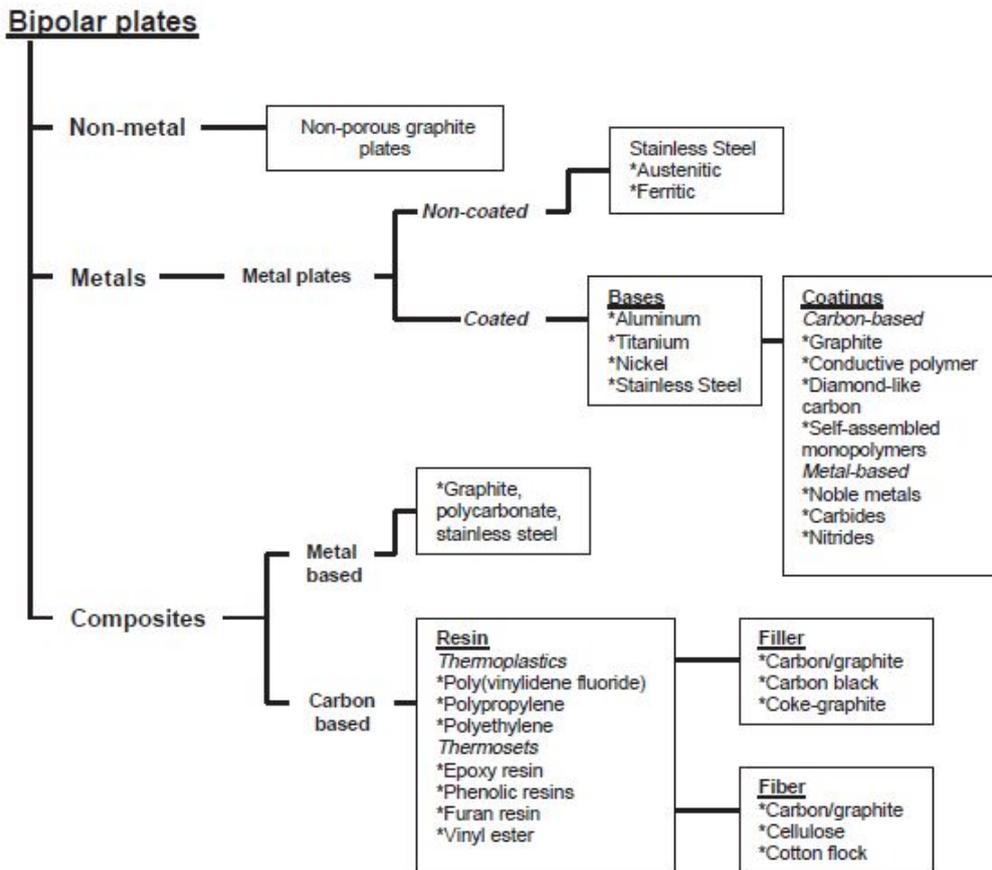
요구사항	요구특성
전기전도도	면간 접촉저항 $< 20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$
내부식성	$< 0.016 \text{ mA/cm}^2$
열 전도도	전면 냉각 $> 20 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 모서리 냉각 $> 100 \text{ W/m} \cdot \text{K}$
가스투과율	$< 10^{-7} \text{ mbar} \cdot \text{L/s} \cdot \text{cm}^2$
압축강도	$> 22 \text{ lb/in}^2$
공차	$< 0.05 \text{ mm}$
가격	$< \$ 10/\text{kW}$

### 3. 분리판의 종류

분리판은 구조적 측면에서의 개선에는 한계가 있기 때문에 재료적 측면에서의 많은 연구가 진행되고 있다. 분리판의 종류에는 크게 비투과성(nonporous) 흑연판과 금속 또는 코팅된 금속판, 복합체 판(composite plate)등에 대한 많은 연구들이 보고되고

있다. 분리판의 종류들에는 Table. 3과 같이 사용 재료에 따라 흑연(graphite)계, 금속계, 복합재료계 등 크게 세 종류로 구분할 수 있다.

Table 3 Classification of materials for BPs used in PEM fuel cells [55]



### (1) 흑연(graphite)계 분리판

흑연 분리판은 전기전도성과 내식성이 매우 탁월하여 널리 사용되고 있다. 이 흑연계 분리판의 흑연은 전기전도성 입자이다. 이 분말을 몰드를 이용하여 일정 크기로 제작 후에 원하는 크기와 두께의 흑연판으로 자르게 되고 이 자른 흑연판에 페놀 수지 등에 3~4회 함침하여 제조된다. 이 분리판은 흑연 내부에 기공이 많기 때문에 밀도가 낮아 경량의 스택 제작이 가능하다. 그렇지만 기체투과율이 높아지기 때문에 반응 가스들의 혼합을 막아 주기 위하여 일정 두께 이상으로 제작 되어야 한다. 이 때문에 스택의 부피가 커지게 되고 연료와 물의 배출 유로 형성 시 CNC와 같은 공작기계 가공을 거쳐야하기 때문에 제조 가격이 비싸고 대량 생산에 많은 어려운 점이 생기게 된다. [56,57]. 흑연계 분리판의 단점을 보완하기 위하여 재료의 복합화를 통하여 개선하게 되는데, 탄화실리콘이나 산화알루미늄과 같은 첨가제를 사용하여 기계적 강도와 물성을 향상시킬 수 있고 분리판의 표면에 수지를 혼합하여 기체투과율을 낮출 수 있다.

### (2) 복합재료계 분리판

복합재료 분리판은 크게 금속과 탄소 어떤 것을 기지(base)로 사용하느냐로 구분할 수 있다. 금속 기지 복합재료는 흑연 층과 플라스틱 층 및 금속 층의 구조로 되어 있으며, 다공성 흑연이 사용되며 치밀한 흑연에 비해서 제조비용이 저렴한 것이 가장 큰 장점이 될 수 있다. 다공성 흑연은 기체투과율이 높으나 플라스틱과 금속에 의해서 보완되며, 기계적 강도가 높은 금속은 분리판의 강도를 보강시키는 역할을 수행한다. 또한 탄소를 기본으로 하는 복합재료는 수지와 탄소 분말의 혼합물을 성형하여 분리판을 만들게 된다 [58,59]. 최근에는 수지에 탄소나노 튜브를 함침 시켜 기계적 강도 및 물성, 전기전도도를 향상시키는 연구들이 많이 진행되고 있다. 복합재료계 분리판은 흑연계 분리판에 비해 가격은 저렴하고 생산성이 좋기 때문에 활발한 연구가 진행되고 있다.

### (3) 금속계 분리판

금속계 분리판은 흑연이나 복합재료에 비하여 재료비가 저렴하고 기계적 물성이 매우 우수하고, 전기전도도 및 기체투과율이 낮아 분리판으로서 기준을 만족할 수 있으

며 분리판의 상용화에 매우 적합한 재료이다. 또 얇은 박판으로 제작할 수 있기 때문에 스택의 부피와 중량을 현저히 감소시킬 수 있고 성형이 다른 물질에 비해 비교적 쉽고 품질 또한 우수하여 대량생산에 매우 적합하다. 그렇지만 금속은 스택 내부의 산화성 분위기에서 다소 내식성이 떨어지고, 연료전지 작동 중 녹아 나온 물질들로 인해 전극과 전해질 오염을 시킬 수 있어 연료전지의 성능을 감소시킬 수 있다 [60]. 이러한 금속계 분리판의 단점인 내식성을 개선하기 위하여 귀금속을 모재로 사용하거나 표면 개질층으로 사용하였으나, 경제성이 문제점으로 지적되고 있다. 금속 분리판 코팅 재료와 방법에 대해 간단하게 요약하면 Table 4와 같다. 현재는 금속 분리판의 내식성과 전기전도성에 대해 보완하기 위하여, 합금을 제조하여 내식성을 향상시키거나 금속 표면 코팅이나 도금 등의 표면 개질 방법을 사용하여 제조비를 낮추는 방향으로 연구가 진행되고 있다 [61].

Table 4 Coating materials and process for metallic bipolar plate [59]

Coating method	Coating materials	Coating process
Conductive polymer	Conductive polymer	Not specified
DLC coating	Diamond-like carbon	Not specified
Gold topcoat layer	Gold over Nickel over Copper	Electrodeposition
Graphite foil layer	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Sublayer: sonicated graphite particles in emulsion, suspension or painting</li> <li>2. Topcoat: exfoliated graphite in the form of sheets of flexible, graphite foils</li> </ol>	Painting or pressing
Graphite topcoat layering	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Sublayer: Titanium over Ti-Al-N</li> <li>2. Overcoat: transient metal sublayer of Chrome followed by sulfuric acid</li> </ol>	PVD and chemical anodization/oxidation overcoating
Organic polymer	Organic self-assembled monopolymers	Not specified
Stainless steel layering	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Sublayer: Chrome, Ni, Mo-rich stainless steel or Ni-phosphorus alloy</li> <li>2. Topcoat: titanium nitride</li> </ol>	PVD, CVD, Electroless-deposit
Ti-Al-N layering	Ti-Al-N layer	RF planar magnetron

## 4. 부식 및 전기화학

부식(corrosion)이란 금속 또는 합금과 주위 환경 간의 화학적 또는 전기화학적 반응에 의하여 금속 또는 합금이 열화(deterioration) 하는 현상이다. 화학적 또는 전기화학적 요인이 아닌 물리적인 요인으로 인해 금속이 열화되는 것을 부식이라고 하지 않고 침식(erosion), 마모(wear) 또는 마손(galling) 라고 부른다. 어떠한 경우에 있어서는 물리적인 열화에 이어서 화학적 열화가 뒤따르는데 부식마모(corrosive wear), 접촉진동부식(fretting corrosion), 침식부식(erosion-corrosion), 등이 이에 속하게 된다.

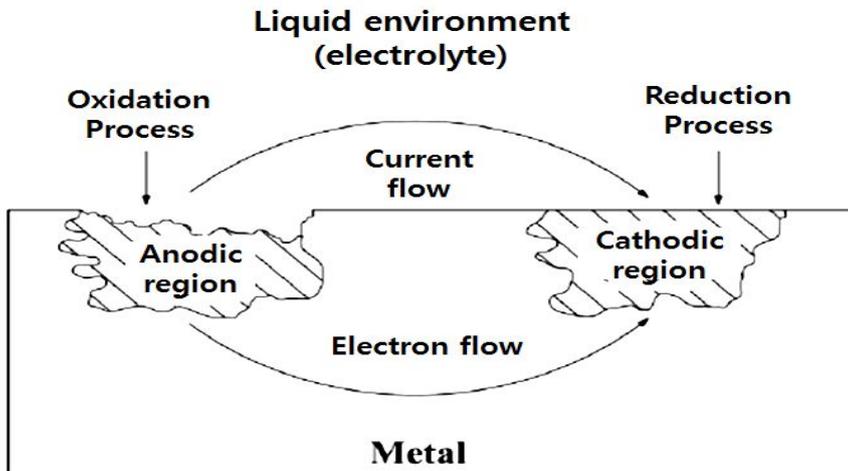


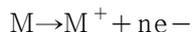
Fig. 11 Schematic representation of electrochemical corrosion process

금속 부식은 보통 산화(oxidation), 환원(reduction) 반응을 포함하며 전기화학적으로 일어나게 된다. 산화는 원자가 가전자(valence electron)를 잃는 것을 말하고, 이때 생성된 금속 이온은 부식 용액 내로 용해되거나 불용성 화합물(insoluble compound)을 형성하게 된다. 또 환원 과정 동안에는 이런 전자들이 적어도 하나 이상

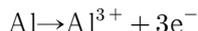
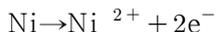
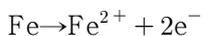
의 다른 화학종으로 이동하게 된다. 여러 환원 반응 중 부식 환경 특성에 의하여 그 환경에서 일어날 반응이 결정 되고, 부식의 가장 중요한 특징은 전기화학적 기구에 의해 발생하게 된다는 것이다. 부식과정의 전기화학적 성질을 Fig. 11에 나타내었다.

전기화학적 과정에서의 요구사항은 양극과 음극이 존재하여 전지(cell)를 형성해야 하고, 양극과 음극이 전기적으로 폐회로를 형성 해야 하며, 액체가 전해질로 작용해야 한다.

금속부식 과정은 대부분 수용액에서 전하이동을 포함하고 있으며, 수용액에서의 부식 반응은 모두 전기화학적이라고 볼 수 있다. 사실상 대부분의 부식반응은 액상 (liquid phase) 또는 기상(gas phase)의 형태로 물을 포함하고 있으며, 물이 존재하지 않고 발생하는 건부식(dry corrosion)의 경우에도 고체상태의 전해질 내에서 전하 이동이 있으면 전기화학적이라고 할수 있다. 부식 금속에 있어서 양극(anode)의 반응은 아래의 식과 같은 형태를 거의 모두 취하게 된다. 즉, 양극에서는 산화 반응 (oxidation process)이 일어나 금속 이온이 분해 되어 용액 속으로 들어간다.



이런 형태를 취하게 되는 양극 반응은 아래와 같은 금속 Fe, Ni, Al등의 예를 들 수 있으며,

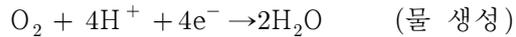


부식에 있어서 중요한 음극(cathode)의 반응 수는 많지 않다. 음극에서는 환원 반응 (reduction process)이 일어나는데 가장 일반적이며 간단한 음극 반응은 산성 용액에서의 수소 이온의 환원을 들 수 있다. 어떤 금속들은 높은 농도의 수소 이온(H<sup>+</sup>)을

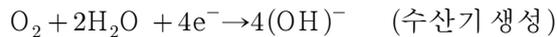
가진 산성 용액에서 부식이 일어나고  $H^+$  이온들은 아래와 같이 환원되면서 수소( $H_2$ )를 발생하게 된다.



금속과 접하는 수용액 성질에 따라 다른 환원 반응도 발생하게 되는데 대기에 노출되어 있는 중성 및 산성 용액에서 용해 산소의 환원이 자주 관찰되는데, 산소가 용해된 산성 용액의 경우는 환원이 다음의 반응식과 같이 일어난다.



또한 산소가 녹아 있는 염기성용액이나 중성 용액에서는 다음과 같은 반응이 일어난다.



## 5. 제타전위

제타전위(zeta potential)는 입자 사이의 반발력이나 인력의 크기에 대한 파라미터로서 정전기 분산을 제어하는 데 중요한 요소이다. 즉 제타전위 값이 크다면 입자들 간의 반발력이 크고 안정하다 할 수 있고, 작으면 응집력이 큰 것이라고 할 수 있다. 입자의 전하는 자유 이온들에 부착하여 전기2중층(electric double layer)이라고 부르는 전자구름을 만든다. 전기2중층을 통한 전압의 감소는 콜로이드(colloid)에 대한 중요한 변수이다. 제타전위의 감소는 콜로이드 성질에 의존하여 변한다. 가령 콜로이드에 염을 첨가하면 전기2중층이 수축되고, 제타전위는 감소된다. 따라서 제타전위와 입자의 크기는 콜로이드가 거동하는 방식의 주요 지표로서 사용할 수 있다. 제타전위는

콜로이드 속 입자들의 유효 크기에 영향을 미치고, 제타전위와 입자의 크기를 동시에 측정하면 입자의 특성을 보다 정확히 알 수 있다. 안정 및 불안정한 수용액 사이의 제타전위 값의 경계선은 대체로 +30 mV 또는 -30 mV이다. +30 mV 보다 크거나 -30mV 보다 작은 제타전위를 가진 입자들은 안정하다 [63]. 입자 주위의 액체층은 두 부분으로 존재한다. 안쪽 고정영역(Stern layer)에서는 이온들이 강하게 결합하고 바깥쪽 확산 영역(Gouy layer)에서는 입자들이 단일한 개체로서 거동하는 미끄럼(slipping) 평면으로서 알려진 경계이다 [64]. 이 경계에서의 전위가 제타전위이다.

용액에 분산되어 있는 입자는 표면 극성기(polar group)의 해리와 이온의 흡착에 의해 전기적으로 음 또는 양으로 대전되어 있다. 따라서 입자 주위에는 계면전하를 중화하기 위해 과잉으로 존재하는 반대 부호를 가진 이온과 소량의 동일한 전하를 지닌 이온이 확산적으로 분포하고 있으므로 Fig. 12와 같은 전기2중층이 형성된다.

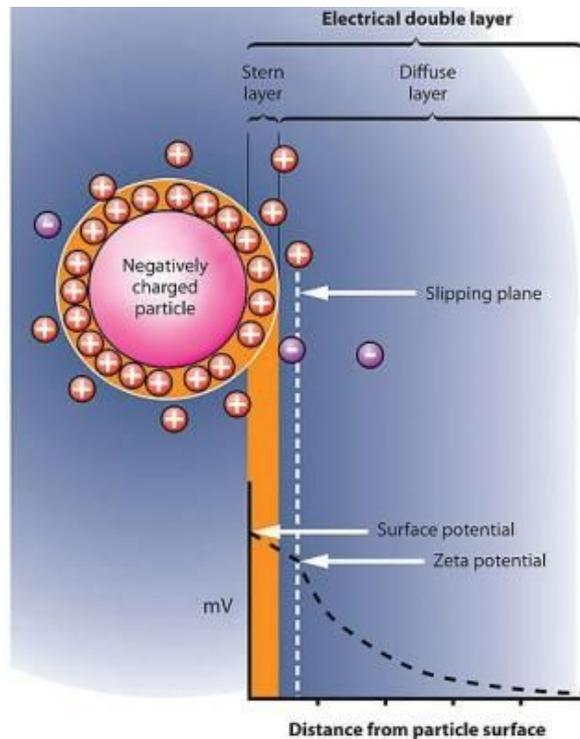


Fig. 12 Structures of electric double layer and zeta potential of colloid particles

이러한 전기2중층은 계면에서 수화 이온의 반경과 거의 동일한 곳에 존재하는 Stern plane에 의해 두 부분으로 나누어진다. Stern plane을 기준으로 하여서 내부 영역은 고정층(Stern layer), 외부영역은 이온확산층(Gouy layer, diffuse layer)으로 정의한다. 한편 외부층에 양이온, 음이온이 각각 균형을 이루어 존재하는 용액이 대부분을 차지하고 있다. 입자와 함께 이동하는 하전입자의 거동에 직접적으로 영향을 미치며, 입자는 고정층과 확산층 안쪽의 일부를 따라 이동하게 된다. 이 때 이동이 일어나는 면을 미끄럼(slipping)평면이라고 정의한다.

입자로부터 충분히 떨어져서 전기적으로 중성인 영역의 전위를 '0' 이라하고, 제타 전위는 이 '0' 을 기준으로 하여 측정했을 경우 미끄럼평면의 전위라고 정의되어 진다. 미립자의 경우, 제타전위의 절대치가 증가하면 입자 간의 반발력이 강해져 입자의 안정성은 높아지고, 반대로 제타전위가 '0' 에 가까워지면 입자는 응집되기 쉬워진다. 때문에 제타전위는 분산된 입자의 분산안정성의 지표로도 이용되고 있다.

Fig. 13 (a)와 같이 대전하는 입자가 분산되어 있는 용액에 외부에서 전장을 인가하면, 입자는 전극을 향하여 영동(이동)하는데, 그 속도는 입자의 하전에 비례하므로 입자의 영동속도를 측정함으로써 제타전위를 구할 수 있다.

전기영동 광산란 측정법은 레이저도플러법이라고 불리며, '빛이나 음파가 운동하고 있는 물체와 부딪치거나 반사하거나 산란하면, 빛이나 음파의 주파수가 물체의 속도에 비례하여 변화한다' 라고 하는 도플러효과를 이용하여 입자의 영동속도를 산출한다 [65]. 전기영동하고 있는 입자에 레이저광을 조사하면 입자로 부터의 산란광은 도플러 효과에 의해 주파수가 변화되고, 변화량은 입자의 영동속도에 비례하므로, 변화량을 측정함으로써 입자의 영동속도를 구할 수 있으며, Fig.13 (b)와 같다.

실제로 굴절율( $n$ )의 용매에 분산된 시료에 파장( $\lambda$ )의 레이저광을 조사하여, 산란각( $\theta$ )으로 검출할 경우의 영동속도( $V$ )와 도플러 변화량( $\Delta \nu$ )의 관계는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta V = \frac{2Vn \sin(\theta/2)}{\lambda}$$

이 때  $n$ 은 용매의 굴절율,  $\theta$ 는 검출각을 의미한다. 이 식을 통해 확보한 영동속도( $V$ )와 전장( $E$ )으로 전기이동도( $\mu$ )를 구할 수 있다.

$$U = V/E$$

전기이동도( $\mu$ )로부터 제타전위( $\zeta$ )는 다음의 Smoluchowski의 식을 이용하여 구하게 된다.

$$\zeta = \frac{4\pi\eta U}{\epsilon}$$

여기서  $\eta$ 은 용매의 점도를 나타내며,  $\epsilon$ 는 용매의 유전율을 의미한다.

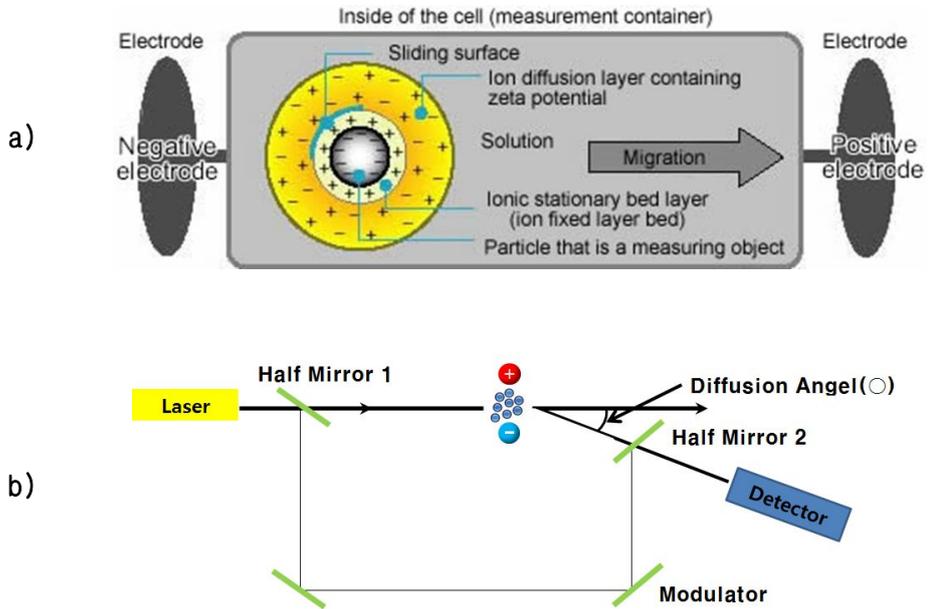


Fig. 13 (a) Mobility of charged particle inside the cell and (b) schematic of laser Doppler method

## III. 실험 및 측정

### A. 재료의 준비

#### 1. CNT

1991년 Ijima에 의해 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)가 발견된 이후 최근까지 탄소나노튜브의 우수한 전기적, 열적, 구조적 특성 등을 효과적으로 증대시키기 위한 합성 방법에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다 [66].

특히 탄소나노튜브를 금속, 세라믹 혹은 고분자 등과 결합시킨 새로운 복합재료 개발 연구가 주를 이루고 있다 [67, 68]. 하지만 탄소나노튜브 합성 과정에서 발생하는 탄소나노튜브 입자 간 강한 반데르발스힘(Van der Waals force)은 탄소나노튜브 입자 간 균일한 분산을 방해하고 응집 현상을 발생시킨다 [69]. 이러한 탄소나노튜브의 분산력을 개선하기 위해 기계적 방법을 통한 분산, 각종 용매 및 분산제를 이용한 분산, 표면 기능화를 통한 분산 등 많은 분산 기술이 개발되고 있다 [70]. 탄소나노튜브는 환형(annular) 구조를 가지고 있어서 축 방향(axis direction)의 열전도도(2000 W/m·K)가 폭 방향(transverse direction)의 열전도도(10~110 W/m·K)에 비해 훨씬 높다.

또한 구조에 따라 크게 단일벽 탄소나노튜브(single walled carbon nanotubes, SWCNT)와 다중벽 탄소나노튜브(multi walled carbon nanotubes, MWCNT)로 분류 할 수 있다. 이는 탄소나노튜브 생성 시 반응 촉매의 크기에 따라 결정되며 Table 5에 SWCNT와 MWCNT의 물성치를 비교하여 나타내었다. 탄소나노튜브는 벽의 수에 따라 물성치가 달라지며 탄소나노튜브의 구조적 성질에 의존함을 확인할 수 있다 [71].

Table 5 Physical properties of the carbon nanotubes [59]

Componen	Singlewalled carbon nanotubes (SWCNT)	Multiwalled carbon nanotubes (MWCNT)	Remark
Diameter (nm)	1.2~3	5~10	Hair: (70~100) × 10 <sup>3</sup>
Tension(GPa)	~4	< 50~300	Ferroalloy: ~2 Stainless steel: ~1
Density(g/cc)	1.33~1.40	-	Aluminum(Al) : ~2.7
Thermal Conductivity (W/m · K)	~6000	~3000	Diamond: 2000~40000 Copper (Cu): 393.7
Electric Resistance (Ω · m)	10 × 10 <sup>-6</sup>	5.1 × 10 <sup>-8</sup>	Copper (Cu): 1.7 × 10 <sup>-8</sup>
Current Density (A/m <sup>2</sup> )	~10 <sup>9</sup>	-	Copper (Cu): 10 <sup>6</sup>

## 2. PTFE

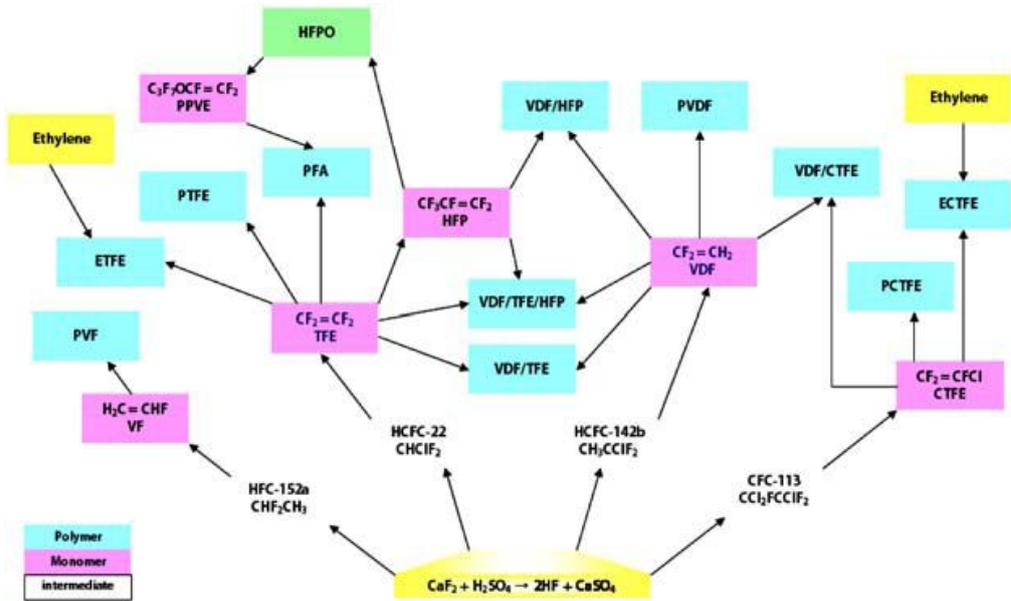


Fig. 14 Fluoropolymer supply chain

본 논문에서는 발수성 물질로 플루오르에틸렌(poly tetrafluoro ethylene, PTFE)를 사용하였다. PTFE는 불소를 포함하는 발수성 불화탄소수지이며 용융점이 327℃이며, 화학적으로 안정한 물질이다 [60].

불소계 고분자들이 가지는 독특한 물성들은 대부분이 불소 원자가 가지고 있는 특성에 의해 나타나게 되는데, 대표적인 것이 불소 원자와 탄소 원자 간의 강한 공유결합력이다. Fig. 15 (a)에서 볼 수 있듯이 불소 원자와 탄소 원자 간의 공유결합력은 일반적인 탄소-탄소 결합이나 탄소-수소 간의 결합에 비해 매우 강하며, 이것이 불소계 고분자들이 우수한 내열성, 내화학적, 고내구성 등을 나타내는 주요 원인이 된다 [72]. 뿐만 아니라 탄소-수소 결합의 입체적인 구조와는 달리 불소 원자 간의 반발력에 의해 탄소-불소 간의 입체 구조는 약간 비틀어진 나선 구조를 가지게 되며, 이로 인해 Fig. 15 (b)에 나타낸 바와 같이 탄소-탄소 결합이 불소 원자에 의해 보호받게 된다. 한편 불소 원자의 화학적 특징들은 불소계 고분자들이 저표면에너지, 저마찰계

수, 생체적합성 등의 특성을 가지도록 한다. 대표적인 전불소계 고분자인 PTFE는 이러한 불소계 고분자의 특성을 가장 잘 보여 주고 있다. 탄소와 결합하는 수소가 모두 불소 원자로 치환되었을 때 나타날 수 있는 전반적인 효과를 PTFE와 선형의 폴리에틸렌 (polyethylene, PE)의 물성을 비교함으로써 파악할 수 있는데, Table 6에서는 PTFE와 PE의 대표적인 물성을 비교하였다.

PTFE는 고온에서도 매우 높은 용융점도( $10^{12}$  poises at  $360^{\circ}\text{C}$ )를 나타내며, 결정의 용융온도( $327^{\circ}\text{C}$ )도 높기 때문에 일반적인 고분자 가공 공정을 적용할 수 없고, 금속이나 세라믹처럼 입상의 수지를 소결하는 방법을 사용한다 [73].

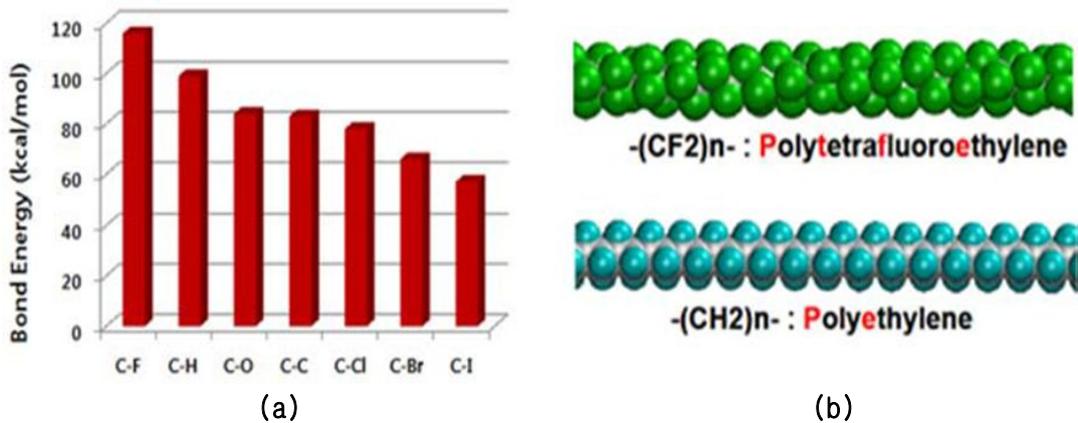


Fig. 15 (a) Covalent bonding strength of carbon with each atom and (b) chemical bonding structure of PTFE / PE

Table 6 Properties of PTFE and fluorinated hydrocarbon-based PE

Property	PTFE	PE
Chemical structure	$-(CF_2CF_2)_n-$	$-(CH_2CH_2)_n-$
Density	2.2-2.3	0.92-1
Melting temperature (°C)	342(1 <sup>st</sup> ), 327(2 <sup>nd</sup> )	105~140
Dielectric constant (1kHz)	2.0	2.3
Dynamic coefficient of friction	0.04	0.33
Surface energy (mN/m)	18	33
Resistance to solvents and chemicals	No known solvent	Hot hydrocarbons
Activation energy of thermal degradation (KJ/mol)	339	264
Melt viscosity (Poise)	$10^{10} \sim 10^{12}$	$10^4 \sim 6 \times 10^4$
Refractive index	1.35	1.51
Chain branching propensity	No	Yes

대부분의 불소계 고분자들은 화학적으로 안정하며 비활성이거나 반응성이 매우 약하다. 또한 지금까지는 사람의 피부등을 자극하는 불소 고분자는 없는 것으로 알려져 있으며, 독성학적으로도 거의 활성이 없으며, 열성이 매우 우수하다는 것이 불소계 고분자의 특징이다. 그렇지만 유기물의 특성상 고온에서 분해가 발생된다. 불소계 고분자가 고온에서 분해할 경우 탄화불소 화합물과 산화물, 저분자량의 분진이 발생할 수 있다. 분해온도와 분해온도에서의 시간, 산소 유무, 수지 중의 첨가물 존재 여부 등에 따라 분해가 진행되어 다양한 화학물질들이 발생할 수 있는 가능성이 있다. PTFE의 이러한 분해에서 발생하는 산화물의 대표적인 한 예는 플루오르화카르보닐

(carbonyl fluoride,  $\text{COF}_2$ )로 매우 강한 독성이 있으며 물과 반응하면 불산과 이산화탄소를 발생시키게 된다. 산소가 존재할 때  $450^\circ\text{C}$ 에서 PTFE는 플루오르화카르보닐과 불산을 생성하며  $800^\circ\text{C}$ 에서는 사플루오르화탄소(tetrafluoromethane,  $\text{CF}_4$ )를 생성한다. 따라서 불소계 고분자의 가공 및 폐기물 처리 과정에서 작업 안전에 대한 관심이 필요하다. 용융 공정이 가능한 불소계 고분자들은 일반적인 열가소성 수지와 같은 방법으로 재활용이 가능하다고 볼 수 있다. 하지만 PTFE는 이러한 방법으로 재활용하는 것이 쉽지 않은데, 특히 무기 충전물 등이 포함된 경우에는 다시 가열하여도 미사용 PTFE 수지와 혼합이 용이하지 않다. 그럼에도 불구하고 상당량의 PTFE 폐기물(scrap)은 유리섬유, 탄소섬유, 청동, 황화몰리브덴 또는 폴리페닐렌설파이드(polyphenylene sulfide)와 같은 고분자와 혼합하여 사용한다. 대부분 PTFE 폐기물은 감마선 또는 전자선을 조사하여 PTFE의 분자량을 급격히 감소시킨 후 미세입자 형태로 얻은 후 사용하게 된다.

유동층 반응기를 이용한 PTFE의 화학적 재활용은 유용한 단량체를 얻을 수 있다는 점에서 주목을 받고 있다.  $545^\circ\text{C}$ 에서  $600^\circ\text{C}$  사이의 최적화된 온도에서 PTFE를 열분해하여 TFE, HFP 및 cycloperfluorobutane 등을 회수하는 연속공정이 알려져 있으며, 고주파가열을 이용하는 반응기를 통해  $600\sim 900^\circ\text{C}$ 의 온도에서 TFE, HFP 등을 94% 이상의 수율로 회수하는 연속 공정도 알려져 있다.

금속계 분리판의 단점으로 지적되는 내식성을 개선하기 위해 초기에는 귀금속을 모재나 표면 개질층으로 사용하기도 하였으나 매우 고가의 백금(Pt), 금(Au) 등의 재료비로 인하여 경제적 측면에서 문제점으로 많이 지적되고 있다. 현재는 금속 분리판의 내식성을 개선하고 전기전도성을 확보하기 위하여 본 연구에서는 금속 표면코팅을 통하여 분리판 표면 개질에 적용해보고자 한다.

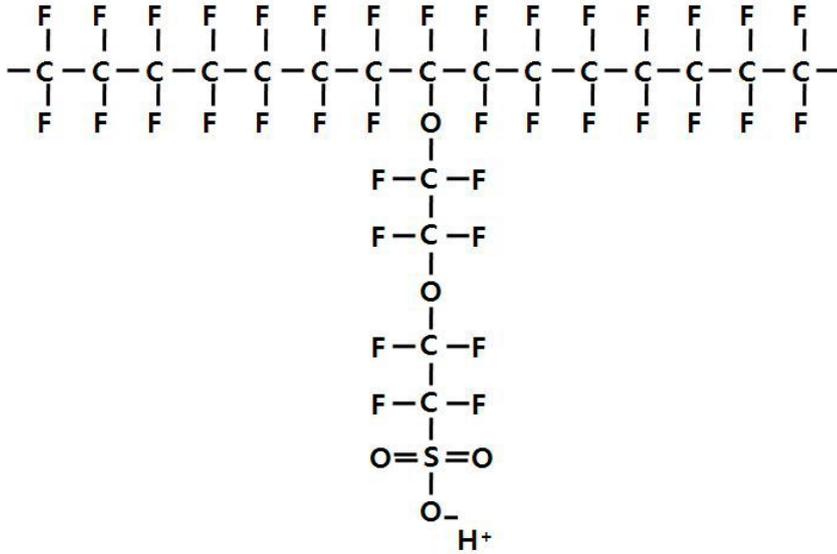


Fig. 16 Example structure of a sulphonated fluoroethylene (also called perfluorosulfonic acid PTFE copolymer)

### 3. 표면처리

모재인 알루미늄(Al)에는 두꺼운 산화피막이 형성되어 있어 내식성은 좋지만 전기전도성을 저하시킨다는 단점이 있어서, 선행 연구에서는 대부분 스테인리스강 표면의 산화막을 선택적으로 제거, 표면 코팅하여 전기전도성을 높이는 방법들이 보고되고 있다 [74]. 본 논문에서는 알루미늄의 자연산화막을 불산(HF)용액에서 제거하고 산화피막이 제거된 모재로 실험을 진행하였다. 하지만 모재 자체의 표면 형상들이 표면 코팅에 따른 코팅층 증착 이후 특성에 미치는 영향에 관한 연구는 아직 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 탄소나노튜브의 농도를 달리하며 모재의 표면처리를 코팅층 형성 방법으로 스프인코팅(spin-coating) 방법과 핫프레스(hot-press) 방법을 선택하여 코팅 후 표면의 특성을 비교 분석하였다.

코팅막을 제조하기 위해서는 금속알콕시화물(metalalkoxide), 알콜(alcohol), 물,

산(acid) 등에 의해 가수분해·중합반응을 통해 겔(gel)로 되는 졸(sol) 용액을 제조한다. 균질한 용액을 비교적 낮은 점도의 상태로 기판에 코팅하여, 기판 위에서 겔화시켜 막을 생성한다.

코팅법은 기판을 코팅 용액에 침적한 후 인상하여 기판에 부착된 용액 막을 겔화하는 침지코팅(dip coating) 방법, 회전하는 기판의 위에 용액을 공급하여 원심력에 의해 기판 위에 용액을 균일하게 퍼트려 겔화하는 스펀코팅 방법, 기판 아래 면 가까이 용액을 공급하기 위한 슬롯(slot)을 배치하여 위쪽 방향으로 코팅 용액을 공급하여 기판의 아래 면과 슬롯과의 사이에 좁은 폭의 메니스커스(meniscus)를 만들고 공급관을 기판 면에 평행으로 이동시켜 남겨진 액을 겔화하는 라미나층류코팅(laminar flow coating) 방법, 코팅 용액을 스크린으로 기판 위에 공급하여 겔화하는 프린팅(printing) 방법, 코팅 용액을 스프레이건(spray gun)으로 기판 위에 공급하여 겔화하는 스프레이(spray) 방법 등이 있다.

침지코팅 방법은 기판을 수직으로 코팅 용액에 침적하여, 위로 인상하여 기판에 부착한 액막을 공기 중에서 겔화 시키는 방법으로 기판을 인상하는 대신에 코팅 용액을 아래 방향으로 내리기도 한다. 일반적으로 기판을 수직으로 두지만 각도를 갖는 방법도 있다. 침지코팅 방법은 기판 전체를 침적할 만큼의 코팅 용액이 필요하고, 기판의 형상은 일반적으로 4각형이 코팅하기 용이하다.

스핀코팅 방법은 회전하는 기판 위에 코팅 용액을 공급하여, 원심력에 의해 용액을 기판 위에 넓게 퍼트려 겔 막을 형성하는 방법이다. 사용 용액 양은 상대적으로 적다. 기판의 형태는 일반적으로 원형이 사용되며, 4각형인 경우는 각 부분의 막 두께가 서로 다를 수 있기 때문에 막 두께의 제어에 어려움이 있다.

라미나층류코팅 방법은 반도체나 액정 디스플레이 패널의 코팅에 사용되고 있는 기술을 졸겔(sol-gel) 코팅에 응용한 것이다. 이 방법은 Belleville와 Floch가 개발한 것으로 기판의 코팅할 면을 아래로 하고, 해당 면과 코팅 용액 공급관의 사이에 코팅 용액의 메니스커스를 형성시킨다. 공급관을 기판 표면에 평행으로 이동시키면, 꺾적에 막이 형성되고 겔화한 후에 동일한 방법으로 제2의 코팅 용액 공급관을 이동시키면 조성이 다른 2층의 코팅 막을 얻을 수 있다. 이 방법은 4각형 기판의 코팅에 적합하고, 필요한 코팅 용액의 양은 비교적 적다. 또한 침지코팅 방법과 같이 균일하게 코팅된

막 두께를 얻을 수 있다.

졸겔 코팅은 낮은 가열 온도로 코팅이 되기 때문에 내열성이 낮은 기판의 코팅도 가능하다. 필요에 의해 100~200℃까지의 가열로 기판과 잘 접촉한 코팅막을 얻을 수 있다. 유기물을 함유한 막을 코팅에 의해 제작할 때에는 더욱 낮은 온도에서 코팅할 필요가 있는 경우도 있다. 디스플레이 패널 기판과 같이 대면적의 기판 및 fiber의 선단과 같이 소면적도 코팅할 수 있다. 비정질막, 다결정체막, 결정배향막, 단결정체막 등으로 미세구조가 제어된 균질한 투명막을 얻을 수 있다. 막 두께의 변화도 쉽게 가능하고, 막 두께의 제어가 스퍼터링(sputtering) 등의 기상법에 비견할 정도로 엄격하다. 고가의 진공장비가 불필요하고, 코팅 조작이 간단한 특징을 가지고 있다.

## B. 제작 및 분석

### 1. 분리막의 제조

본 논문에서는 Nilaco사의 두께 0.5 mm 고순도 알루미늄(Al) 200×300 mm 및 동일 두께 0.5 mm, 100×300 mm 크기의 구리(Cu) 기판을 각각 준비하였다. 실험의 편의상 기판의 열적변성을 막기 위하여 water jet 시스템을 이용하여 고압의 물을 이용하여 Fig. 17 및 18처럼 20×20 mm 크기로 시편을 준비하였다. 이 초고압수 시스템은 물을 초고압인 3000~4000 기압으로 가압하여, 그 분류(噴流)가 갖는 높은 에너지를 이용하여 절단가공을 하는 아퀴제트법과 초고압으로 가압한 물에 고체 연마재인 규사를 첨가하여 분류의 에너지와 규사 연마재의 절삭성을 이용하여 절단하는 어브레시브 제트법이 있다. 아퀴제트법은 연질의 재료에 어브레시브 제트법은 경질의 재료에 특히 철근이나 콘크리트, FRP 등 복합 재료 절단에 적당하다. 이 가공법은 재료의 침식(erosion) 손상을 이용한 것으로 열이나 분진의 발생이 없고, 임의점에서 절단이 가능하며 가공 후의 변형이 없는 등의 특징이 있어 열을 가하지 않는 해당 시스템을 이용하여 시편을 가공하였다. 시편 절단 후 세척을 위하여 DIW(de-ionized water)에서 충분히 초음파 세척 후 시편의 자연산화막을 제거하기 위하여 불산 용액에서 초음파 세척을 진행하였다. 이후에 아세톤에서 세척 후 준비된 시편에 스프인코팅 방법과 핫프레스 시스템을 이용하여 350℃ 온도에서 압축성형 방법을 이용하여 각각의 조건으로 시편에 코팅을 실시하였다. 코팅 이후에는 건조를 위하여 120℃의 핫플레이트(hot plate)에서 건조를 실시하였다. 또한 코팅 층의 형성을 위하여 360℃ 분위기에서 열처리를 실시하여 코팅층의 특성을 비교 분석하였다.

본 논문에서는 Fig.20에서와 같이 자체적으로 핫프레스를 제작하고, 온도조절기(heating controller)를 부착하여 몰드(mold) 내부에 가열기(heater)를 설치하여 PTFE의 용융점인 327℃ 이상에서 공정을 진행하였다.



Fig. 17 Photograph of Al Sheet

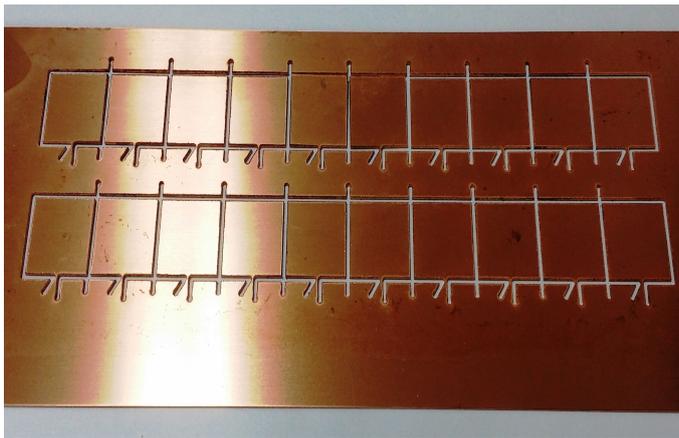


Fig. 18 Photograph of Cu Sheet

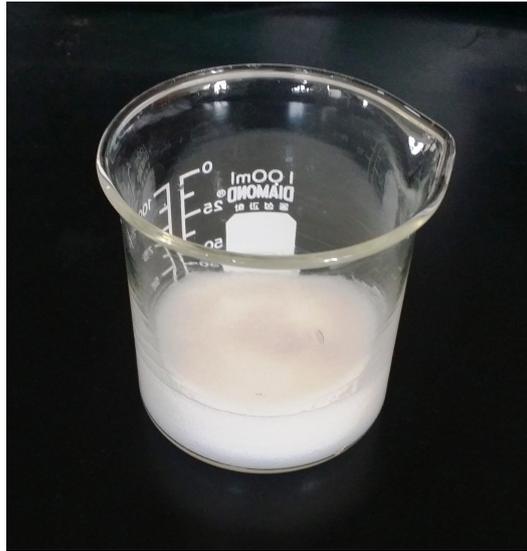


Fig 19. Photograph of PTFE solution



Fig. 20 Equipment of hot press system

## 2. 표면분석

주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope)은 가느다란 전자빔을 시료 표면에 주사하여 2차 전자를 발생해 입체감 있는 시료의 표면상을 얻기 위한 장치이며, 이런 표면상을 관찰하면 시료의 구성 원소와 조직의 치밀성 등을 평가할 수 있다. 또 주사전자현미경에 에너지분산형분광기(energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX)를 사용하여 동시에 분석하면 단시간 내에 표본의 구성 원소를 파악할 수 있다.

주사전자현미경은 광학 현미경과 구조와 원리는 같다고 볼 수 있다. 단지 가시광대신 전자선을 이용한 것이 큰 차이점이다. 주사전자현미경은 가속된 전자를 빠른 속도로 표본 위에 주사시켜서 요철(凹凸) 부위에서 발생하는 2차 전자를 검출하고 증폭함으로써 상을 관찰할 수 있는 것이 특징이다. 즉 표본의 미세 구조를 해상도가 높은 입체 구조로 관찰할 수 있으며, 시료의 제작도 비교적 간편하며 경우에 따라서는 화학적인 처리 없이 간편한 물리적 조작으로도 시료를 관찰할 수 있다.

주사전자현미경은 전자가 표본을 통과하는 것이 아니라 초점이 잘 맞추어진 전자선을 표본의 표면에 주사하게 된다. 이 주사된 전자선이 표본의 한 점에 집중되면 1차 전자만 굴절되고 표면에서 발생하는 2차 전자는 검파기에 의해 수집된 결과 생긴 신호들이 여러 점으로부터 모여들어 음극선관에 상을 형상화한 것이다. 주사전자현미경은 시료 위에 주사된 상을 관찰하므로 3차원적인 입체상을 관찰할 수 있게 된다.

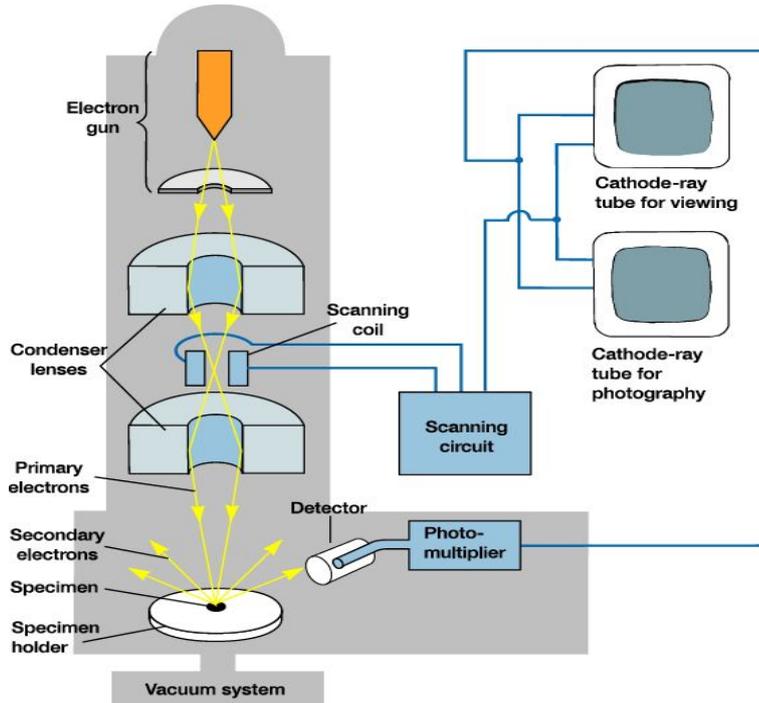


Fig. 21 Cross-sectional Image of SEM



Fig. 22 Equipment of SEM

주사전자현미경은 본체가 좌우 2개로 나누어져 있다. Fig. 22에 나타난 주사전자현미경의 왼쪽의 경통이 있는 부위는 고전압상태에서 전자를 발생시키는 부분과 이를 수렴시키는 2개의 집속렌즈, 표본 위를 주사하는 편향 코일과 표본에 초점을 맞추어 전자를 집속시키는 대물렌즈로 이루어져 있다. 오른쪽에 위치한 본체에는 표본에서 발생하는 신호를 검출해 증폭시킨 이미지를 나타내는 음극관으로 이루어져 있다.

### 3. 결정구조학적 분석

박막의 결정구조의 특성 변화를 알아보기 위하여 X-선회절(X-ray diffractometer, XRD) 분석을 실시하였다. 시료의 XRD 분석은 시료의 결정상(crystalline phase) 분석과 함께 반치폭(full width at half maximum, FWHM)에 의한 결정립의 크기(grain size) 및 시료의 변형(strain) 등의 응력(stress)을 분석하기 위함이고, 정밀한 격자상수 측정을 통한 기판과 박막의 격자 불일치에 관한 정보와 변형 등 박막의 응력에 관한 정보들을 얻을 수 있다. 본 연구에서는 Philips사의 X'pert-PRO-MRD XRD 장비를 이용하였고, XRD 장비에서 사용되어지는 X-ray의 방사선은 X-ray관 혹은 싱크로트론 복사에 의하여 생성되며, X-ray관에서 X-ray의 방사선은 집중된 전자빔이 높은 전기장에서 가속되어 고체 타겟을 충돌하였을 때 생성이 된다. 이를 Bremsstrahlung 복사라 한다. X-ray관에서 사용되는 보통의 방사선 타겟은 8[keV]와 14 [keV]의 X-ray를 방출하는 구리(Cu)와 몰리브덴(Mo)인데, 이는 0.154 [nm]와 0.08 [nm]에 해당하며, 본 실험에서 사용되어진 XRD 장비의 파장은  $\text{Cu K}\alpha = 0.15406$  [nm],  $2\theta$ 의 범위는  $10^\circ \sim 90^\circ$ , 스캔 속도는 약  $3^\circ/\text{min}$ , 가속전압과 전류는 40 [kV], 30 [mA]로 고정하여 측정하였다.



Fig. 23 Equipment of X-ray diffractometer (XRD)

#### 4. 홀효과 분석

홀효과(Hall effect)의 중요성은 반도체의 캐리어의 이동도(mobility), 전기적인 저항률(resistivity) 그리고 캐리어 농도(carrier concentration)를 결정할 필요에 의해 강조되어 왔다. 홀효과는 이러한 것을 비교적 간단한 방법으로 제공하는데, 반도체 공정에서 필수적으로 파악해야 할 특성이며 최근 반도체관련 산업현장에서 가장 일반적으로 적용되는 확인방법이다.

홀효과의 가장 기본적인 물리적인 원칙은 Lorentz 법칙이다. Fig.25에서처럼 x축에 정전류를 인가한 후 z방향에 자속밀도를 인가하면 전자는 -y축 방향으로 이동하는 샘플의 양쪽면을 통해 홀전압을 발생시킨다. 이러한 힘을 Lorentz의 힘이라 한다. 이러한 홀전압은 아래의 식과 같이 나타난다.

$$V_H = I \cdot B / qnd$$

이 때  $I$ 는 전류,  $B$ 는 자속밀도,  $d$ 는 샘플의 두께,  $q$ 는 전하량( $1.602 \times 10^{-19}$  C),  $n$ 은 전하의 수를 나타낸다. 샘플의 표면에 나타나는 전자의 개수를 나타내는  $n_s$ (sheet carrier concentration)는

$$n_s = I \cdot B / q |V_H|$$

로 표현되며, 정해진 전류, 자속밀도 그리고 전하량과 홀전압을 측정함으로써 결정된다.

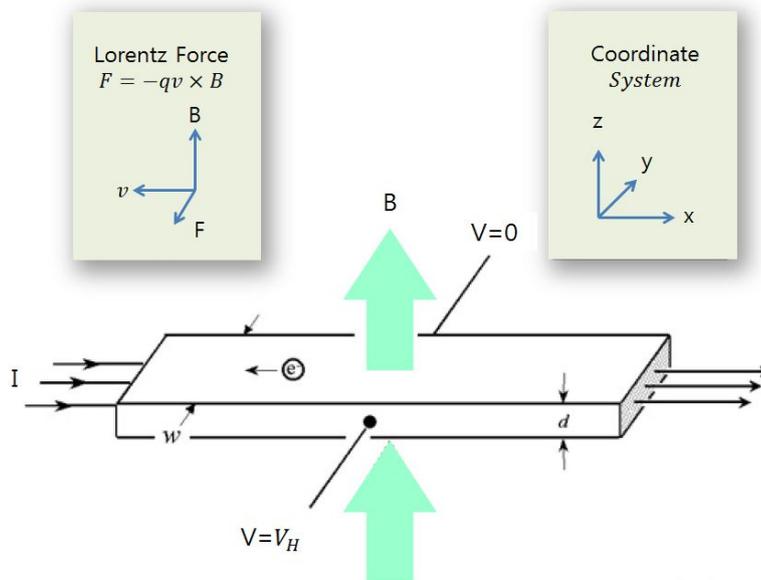


Fig. 24 Hall effect and Lorentz force

반도체 시료의 표면저항( $R_s$ )은 Van der Pauw 법칙의 저항률 측정 방법에 의해 결정되며 홀의 이동도( $\mu$ )는 다음 수식에 의해 결정될 수 있다.

$$\mu = |V_H| / R_s |B$$

시료의 두께를 알고 있다면, 벌크저항률(bulk resistivity)  $\rho = R_s d$ 와 벌크농도(bulk density)  $n_b = n_s / d$  를 산출할 수 있다.

이동도와 표면의 캐리어의 농도를 결정하기 위해서는 저항률과 홀전압의 측정이 필요하다. Van der Pauw 법칙은 균일한 시료의 저항률을 측정하기 위하여 반도체 산업 현장에서 가장 폭넓게 사용되고 있다. Van der Pauw 법칙에서 제안된 가장 기본적인 방법은 Fig. 26에서 나타낸 것처럼 불균일한 얇은 판형의 시료를 판의 네 모퉁이에 매우 작게 오믹접촉(ohmic contacts)을 해서 사용하는 것이다.

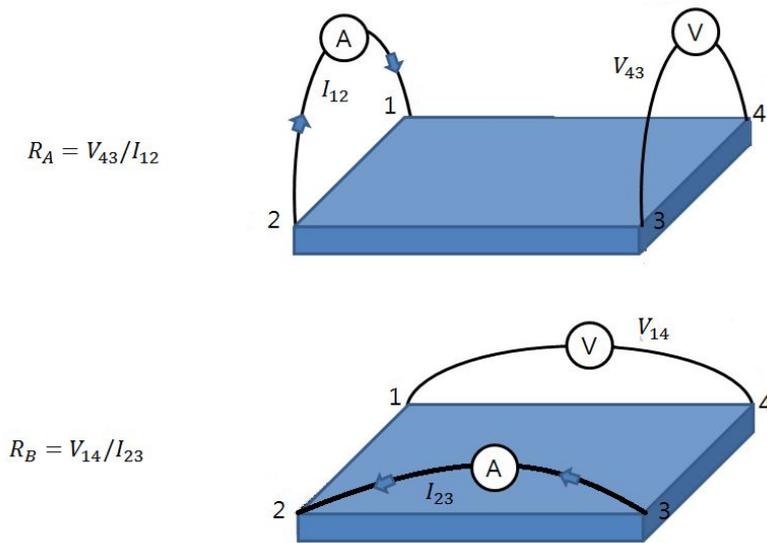


Fig. 25 The van der Pauw Technique 1

저항률을 확인하기 위해서는 표면저항(sheet resistance)  $R_s$ 를 측정해야 한다. Van der Pauw 법칙에서는 두개의 특성 저항인 수직축의  $R_A$ , 수평축의  $R_B$ 를 파악해야 한다. Fig. 24에서와 같이 두 전기적인 저항을 얻기 위해 정전류  $I_{12}$ 를 단자 1과 2 양단간에 인가한 후 단자 3과 4사이에 나타나는 전압  $V_{43}$ 을 구한다. 이후 단자 2와 3 양단간에 전류  $I_{23}$  인가한 후 단자 1과 4 사이에 나타나는 전압  $V_{14}$ 를 구한다. 따라서 수직축의  $R_A$ , 수평축의  $R_B$ 는 아래의 식으로 나타낸다.

$$R_A = V_{43}/I_{12}, \quad R_B = V_{14}/I_{23}$$

이렇게 구해진 수직축의  $R_A$ , 수평축의  $R_B$ 를 van der Pauw법칙을 통해 유도된 다음 수식을 이용하여  $R_s$  값을 구하여야 한다.

$$\exp(-\pi R_A/R_s) + \exp(-\pi R_B/R_s) = 1$$

여기서 구한  $R_s$ 값을 이용하여 Bulk Resistivity ( $\rho$ )를 계산할 수 있다. 즉  $\rho = R_s d$  이다.

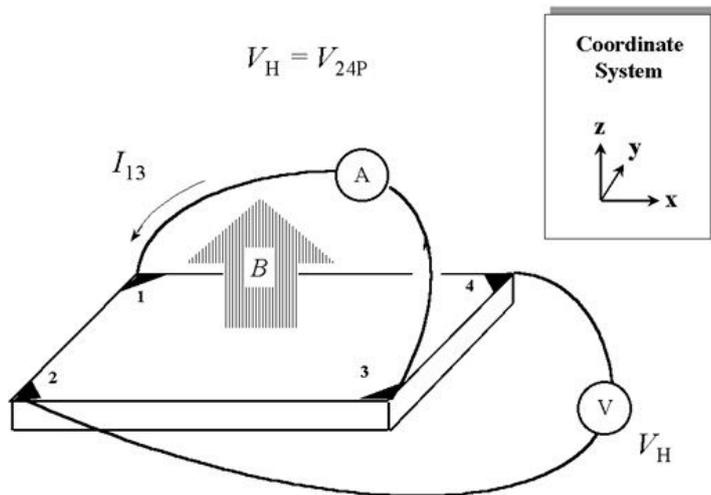


Fig. 26 The van der Pauw Technique 2

Van der Pauw 법칙에서 홀효과의 목적은 홀전압  $V_H$ 를 측정함에 의해 면캐리어농도 ( $n_s$ )를 확인하고자 함이다. Fig. 26 에서와 같이 홀전압 측정은 일정한 전류와 일정한 자속밀도가 샘플에 수직으로 인가될 때 나타난다. 홀전압을 측정하기 위해 전류 ( $I_{13}$ )는 1과3의 양단자에 인가되고 자속밀도가 전류와 수직으로 인가될 때 홀전압( $V_{24}$ )은

단자 2와 4 사이에 나타난다. 이 때 면캐리어농도는 다음 수식에 의해 결정되어 진다.

$$ns = IB/qV_H$$

홀효과와 저항률을 측정할 때에 고려되어야 하는 면을 살펴보면 오믹접촉 정도와 시료의 크기, 시료의 균일성과 정확한 두께의 결정, 정확한 온도의 측정, 접촉면의 전압-전류의 특성이 선형성, 명·암에 따른 광전도의 영향 등과 같다.

박막의 전기특성 비교를 위하여 홀효과 측정 장비(Hall effect measurement system)인 HL5500PC(Accent optical technologies)장비를 사용하였다. 홀효과 측정은 박막의 저항률, 표면저항, 전하농도, 전하이동도 등을 측정할 수 있는 장비로서, 측정 온도는 상온이고, 측정 방식은 Van de Pauw, Hall bar 등으로 할 수 있다. 본 논문에서는 PTFE + CNT 코팅 막의 표면저항 값과 전하 이동도를 이용하여 코팅 층에서의 전하의 이동과 함께 표면저항 등의 전기특성을 비교 분석하여 사용하였다.



Fig. 27 Equipment of Hall effect measurement system

## IV. 실험결과 및 고찰

### A. 금속 기판 PTFE-CNT 스펀코팅 연구

본 논문에서는 분리판의 전기전도도의 향상을 위하여 모재를 구리(Cu) 및 알루미늄(Al) 기판(sheet)을 이용하여 제작하고, 기존 흑연이나 복합재료에 비해 재료비가 저렴하고 기계적 물성이 우수하며, 전기전도도와 기체투과율 기준을 만족할 수 있는 분리판의 제작 상용화를 위한 연구가 이루어졌다. 본 논문에서는 분리판을 박판으로 제작할 수 있는 연구를 수행하여, 용량 대비 연료전지의 부피와 중량을 현저히 감소시킬 수 있으며, 공정의 간소화로 인해 분리판 제작 비용을 저렴하게 할 수 있는 연구도 수행하였다. 구리 및 알루미늄 박판은 성형성이 우수하기 때문에 대량생산에 매우 적합하다. 하지만 구리 및 알루미늄은 다른 금속계 분리판과 유사하게 스택 내부의 산화성 분위기에서 내식성이 다소 떨어지며 연료전지 작동 중에 녹아 나온 물질로 인한 전극과 전해질의 오염으로 연료전지의 성능이 감소될 수 있다 [75]. 금속계 분리판의 단점으로 지적되는 내식성을 개선하기 위해 초기에는 귀금속을 모재나 표면 개질층으로 사용하기도 하였으나, 매우 고가의 백금(Pt), 금(Au) 등의 재료비로 인하여 경제적 측면에서 문제점으로 많이 지적되고 있다. 따라서 현재는 금속 분리판의 내식성을 개선하고 전기전도성을 확보하기 위하여 내식성 합금을 제조하거나, 금속 표면에서의 코팅이나 도금 등의 표면 개질 방법이 사용되고 있으며 제조비를 낮추는 방향으로 연구가 진행되고 있다.

본 논문에서는 Nilaco사(Japan)의 99%+ $\alpha$  고순도의 두께 0.5 mm의 알루미늄 200×300 mm과 동일 두께 0.5 mm, 100×300 mm 크기의 구리 기판을 각각 준비하고 실험의 편의상 기판의 열적 변성을 막기 위하여 초고압수 시스템을 이용하여 Fig. 16 및 17처럼 20×20 mm 크기로 시편을 절단 가공하여 준비하였다. 시편 절단 후 세척을 위하여 DIW(de-ionized water)에서 충분히 초음파 세척 후 시편의 자연산화막을 제거하기 위하여 불산용액에서 초음파 세척 및 아세톤 세척을 진행하였다. 금속 기판에 코팅할 CNT 함량을 조절하기 위하여, PTFE 30 g과 에탄올(ethanol) 500 ml를 혼합한 후,

교반기를 사용해서 상온에서 1시간 동안 600 rpm으로 교반시켰다. 상기 혼합 용액에 각각 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 등의 CNT 분말을 첨가하여 교반기에 상온에서 600 rpm으로 30분 동안 추가적으로 교반시켰다.

CNT 함량을 조절하며 교반 시킨 혼합 용액의 제타전위 측정을 Malvern(United Kingdom)사의 Zetasizer Nano ZS를 이용하여 측정하였고, 그 결과를 Fig. 24에 나타내었다. 에탄올(ethanol)과 PTFE만 교반시킨 용액에서 제타전위는 -2.9 mV가 측정되었고, CNT의 함량을 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g으로 증가할수록 제타전위는 -83.3 mV에서 -258 mV로 감소하는 경향을 나타내었다. 하지만 CNT의 첨가량이 2.0 g에서 제타전위는 25 mV로 양의 값을 나타내었고, CNT의 첨가량이 2.5 g 조건에서 -258 mV로 CNT의 첨가량의 변화에 의해서 제타전위의 값이 양과 음으로 또 절대치가 큰 폭으로 변하는 것을 확인할 수 있었다.

이는 제타전위와 관련한 다음 식에서

$$\zeta = \frac{fh\eta V_r}{\epsilon_r \epsilon_0 E}$$

$\eta$ 은 전해질의 점도,  $V_r$ 은 인가된 전기장 E에 대한 전기영동속도,  $f_h$ 는 Henry 상수이다. 표면전위가 '0'이 되어 전기영동의 계면등전 현상을 보이지 않는 등전점(Iso-electric point)을 갖는다. 이 등전점에서는 정전기적인 반발력이 감소하기 때문에 입자는 응집력이 강하게 되므로 입자크기는 현저히 증가하게 된다. Fig. 24는 PTFE와 CNT 첨가량에 따른 제타전위의 변화를 보여주고 있으며, 제타전위의 등전점인 2.0 g 부근에서 입자의 응집 현상이 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서 2.0 g 등전점에서 가능한 한 멀어지도록 제타전위의 절대값을 크게하는 것이 중요하다는 것을 알 수 있다.

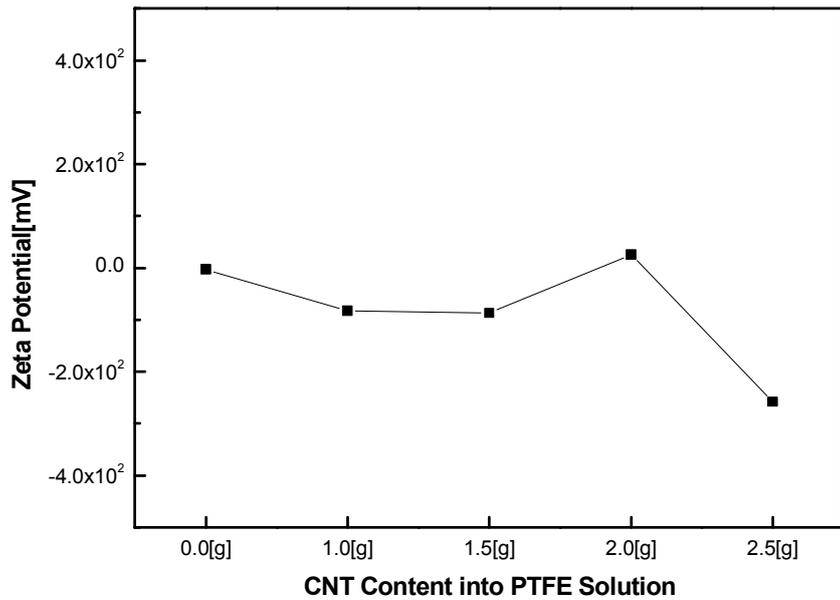


Fig. 28 Zeta Potential of PTFE/CNT powder with a different CNT contents

CNT 분말의 함량을 변화하여 교반시킨 혼합 용액으로 20×20 mm 크기의 구리 및 알루미늄 기판에 스펀코팅(spin coating) 방법으로 2000 rpm 회전속도에서 3초간 코팅을 수행하였다. 코팅 이후에는 건조를 위하여 120°C의 핫플레이트에서 건조를 실시하였다. 또한 코팅 층의 형성을 위하여 PTFE-CNT 코팅된 구리 및 알루미늄 기판은 급속열 처리장치(rapid thermal annealing, RTA)에서 각각 500°C 및 360°C 온도 조건으로 5분 및 3분 동안 열처리를 수행하였다.

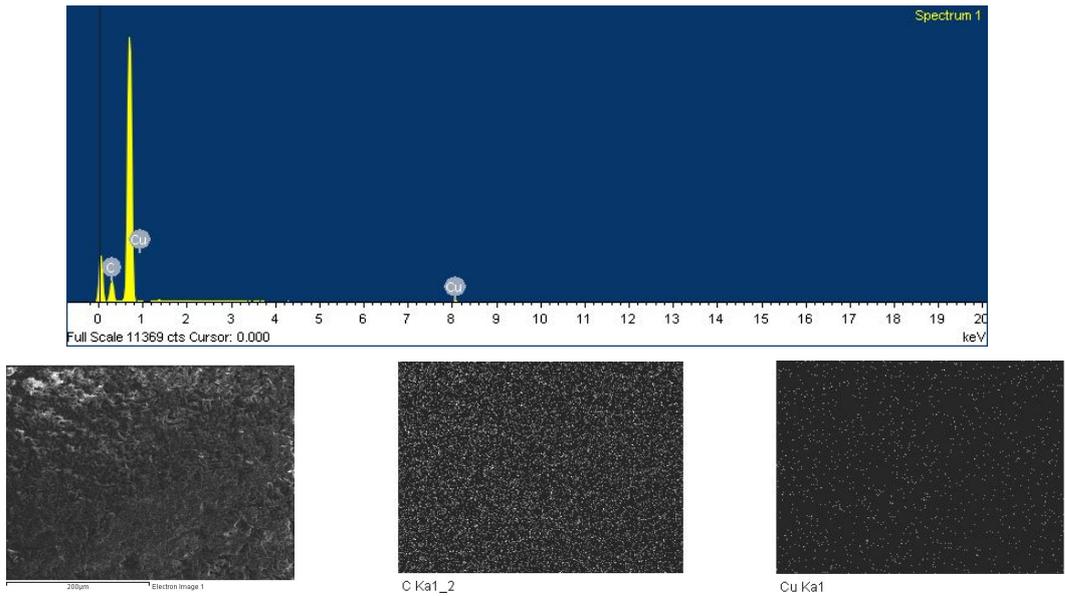


Fig. 29 EDX analyses and element mapping on PTFE spin-coated Cu sample

구리 기판 위에 CNT 분말을 첨가하지 않은 PTFE 용액만으로 스펀코팅을 실시한 시료의 표면 특성을 확인하기 위하여 건조 및 열처리 후에 EDX(energy-dispersive X-ray spectroscopy)를 사용하여 표면의 화학 조성을 분석하였다. 구리 기판에 PTFE 용액만으로 스펀코팅을 실시한 시료에서는 97.79 at%의 탄소(C) 및 2.21 at%의 Cu가 검출되었다. 이는 PTFE가 구리 표면 전체를 균일하게 도포하고 있음을 확인하는 결과이다. EDX의 원소 맵핑을 활용하여 PTFE 코팅된 구리 표면에서 C 원소 및 Cu 원소의 분포를 살펴보았을 때에 코팅 표면의 전체에 균일하게 코팅된 원소는 C 계열의 PTFE로 판단되며, 일부에 대해서 기판의 Cu 원소가 검출된 것으로 파악된다.

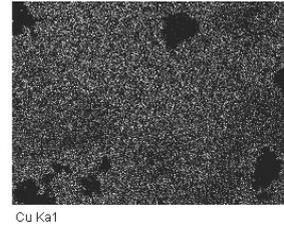
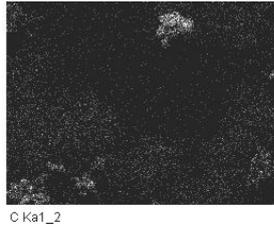
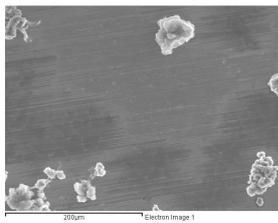
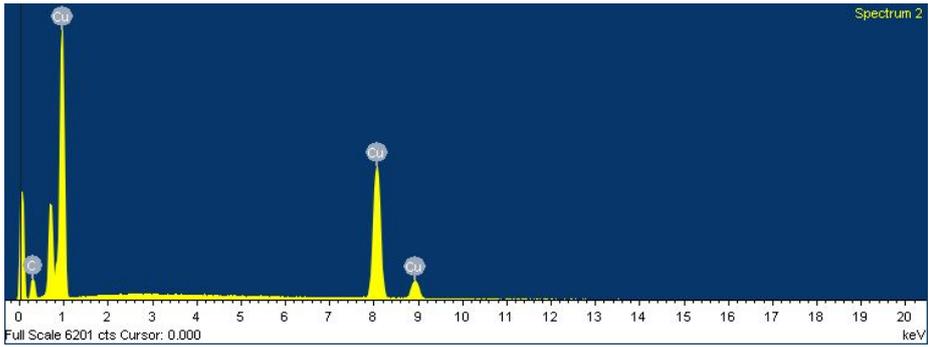


Fig. 30 EDX analyses and element mapping on PTFE and 1.0 g of CNT powder spin-coated Cu sample

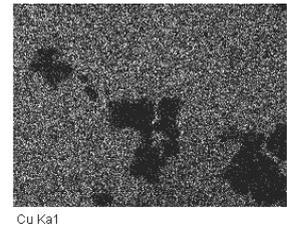
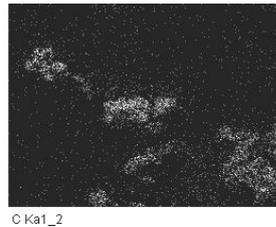
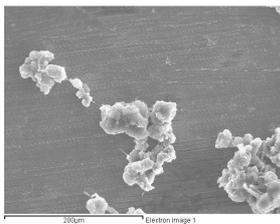
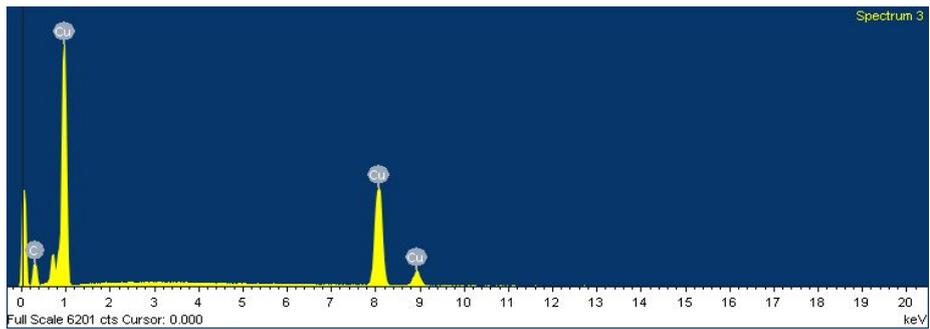


Fig. 31 EDX analyses and element mapping on PTFE and 1.5 g of CNT powder spin-coated Cu sample

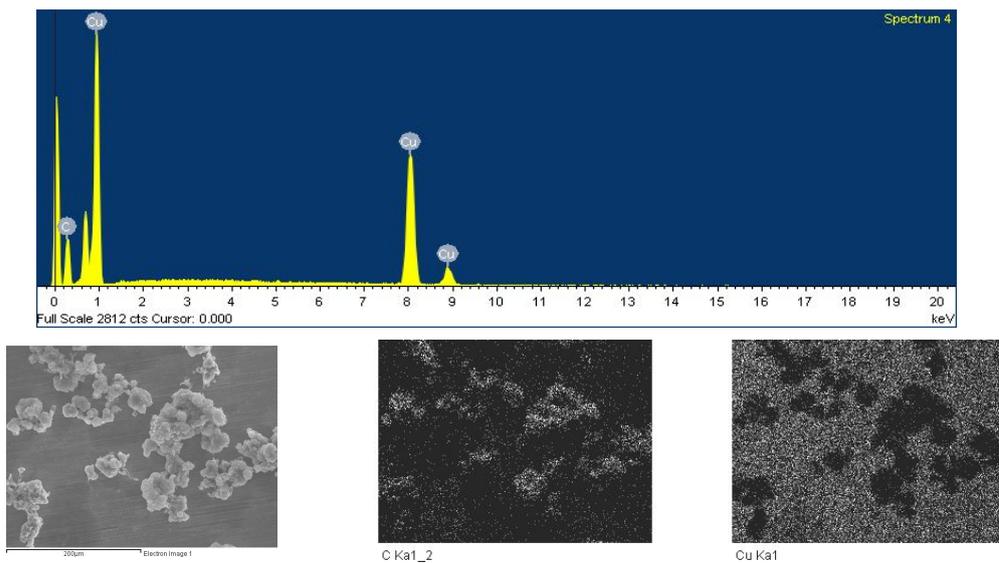


Fig. 32 EDX analyses and element mapping on PTFE and 2.0 g of CNT powder spin-coated Cu sample

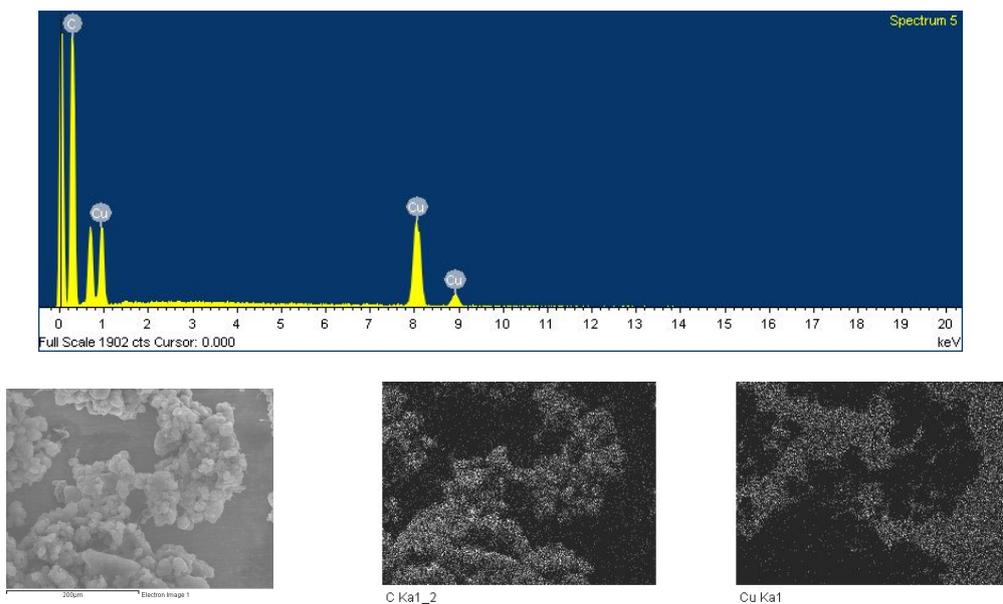


Fig. 33 EDX analyses and element mapping on PTFE and 2.5 g of CNT powder spin-coated Cu sample

구리 기판 위에 CNT 분말을 각각 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 첨가한 PTFE 혼합 용

액으로 스펀코팅을 실시한 시료의 코팅을 확인하기 위하여 건조 및 열처리 후에 EDX 표면 화학 조성을 Fig. 30~33에 나타내었다. CNT 파우더를 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 첨가한 PTFE 혼합 용액으로 스펀코팅을 실시한 시료에서는 각각 60.72 at%, 68.00 at%, 75.26 at%, 93.14 at%의 탄소(C) 및 39.28 at%, 32.00 at%, 24.74 at%, 6.86 at%의 Cu가 검출되었다. 이는 CNT 분말이 첨가된 PTFE 혼합 용액으로 스펀코팅을 실시한 시료의 경우에 CNT 분말의 함량이 증가할수록 구리 기판 표면에서 C 원소의 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있고, 2.5 g의 CNT 분말 첨가 PTFE 혼합 용액으로 스펀코팅을 실시한 구리 기판 시료의 경우에 93.14 at% 이상 대다수 C 원소로 코팅되어 있음을 확인할 수 있다. CNT 분말이 1.0 g 첨가된 PTFE 혼합 용액으로 스펀코팅을 실시한 구리 기판 시료에서 C 원소의 함량이 기존 97.79 at%에서 60.72 at%로 감소한 이유는 동일한 탄소(C) 성분인 CNT 및 PTFE의 부피 비율에 따라서 표면 분포의 차이가 발생한 것으로 판단되지만 추가적인 분석이 필요하다. EDX의 원소 맵핑을 활용하여 구리 기판에 CNT 파우더를 각각 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 첨가한 PTFE 혼합 용액으로 스펀코팅을 실시한 시료에서 C 원소 및 Cu 원소의 분포를 확인하였을 때에 코팅 표면의 전체에 균일하게 코팅되었던 PTFE만의 시료와는 달리 덩어리 형태의 C 원소가 검출되며, 그 크기는 CNT 분말 첨가 함량이 증가할수록 커지는 것을 확인할 수 있다. 따라서 해당 형상은 C 계열의 CNT에 기인한 형상으로 판단된다.

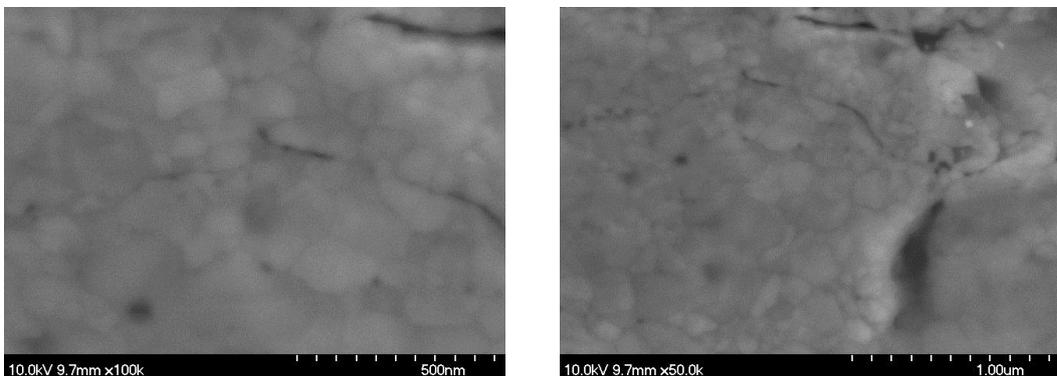


Fig. 34 SEM images of PTFE spin-coated Cu sample

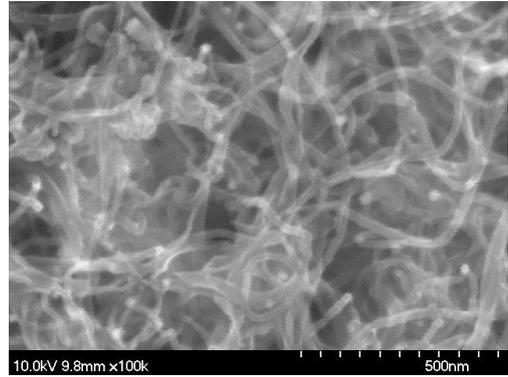
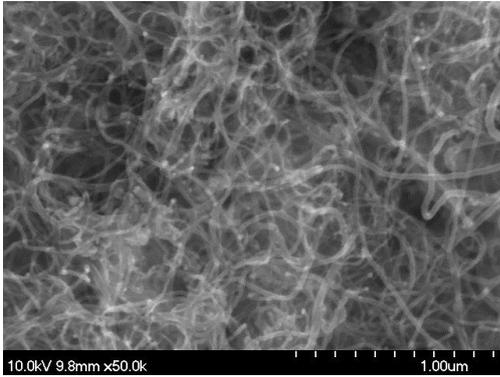


Fig. 35 SEM images of PTFE and 1.0 g of CNT powder spin-coated Cu sample

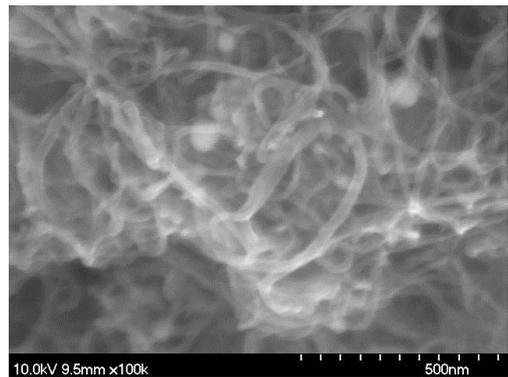
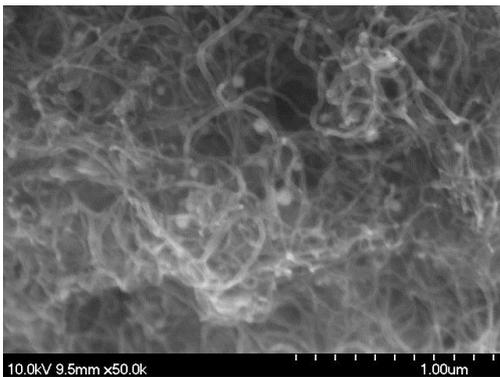


Fig. 36 SEM images of PTFE and 1.5 g of CNT powder spin-coated Cu sample

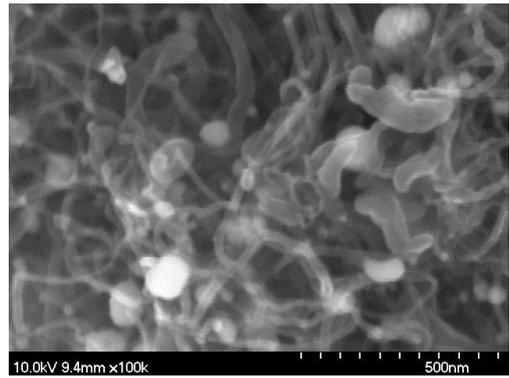
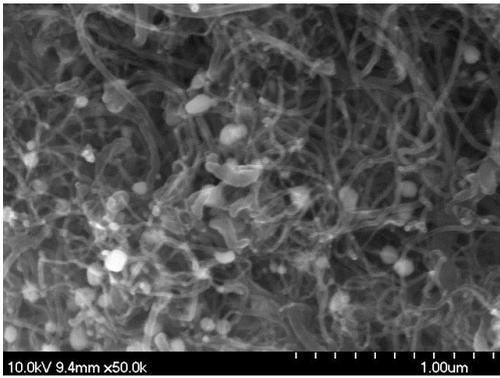


Fig. 37 SEM images of PTFE and 2.0 g of CNT powder spin-coated Cu sample

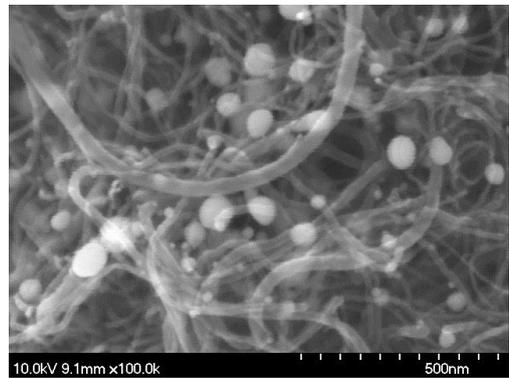
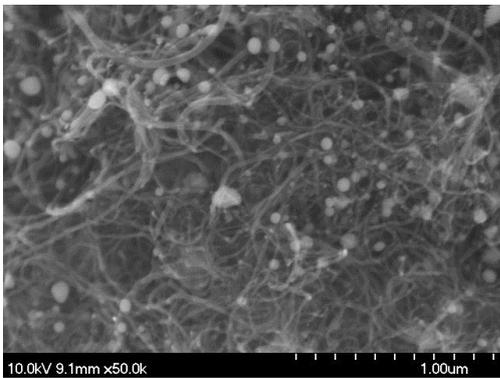


Fig. 38 SEM images of PTFE and 2.5 g of CNT powder spin-coated Cu sample

구리 기판 위에 CNT 분말을 첨가하지 않은 PTFE 용액만으로 스펀코팅을 실시한 시료의 건조 및 열처리 후에 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 표면 형상을 분석하였다. 구리 기판에 PTFE 용액만으로 스펀코팅을 실시한 시료에서는 Fig. 34와 같이 구리 표면 전체를 PTFE가 박막 형태로 균일하게 코팅하고 있음을 확인할 수 있다. 이는 EDX 및 원소 맵핑 결과와 일치하는 결과로서 표면에서 CNT 형상을 확인할 수 없다.

구리 기판 위에 CNT 분말을 각각 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 첨가한 PTFE 혼합 용액으로 스펀코팅을 실시한 시료의 표면 형상을 확인하기 위하여 건조 및 열처리 후의 SEM 사진을 Fig. 35~38에 나타내었다. 배율을 달리하여 동일한 시료에서 촬영한 SEM 사진에서는 기존 Fig. 34와는 달리 표면이 섬유 형태로 구성되어 있음을 확인할 수 있다. 이는 EDX 원소 맵핑의 결과에서 덩어리 형상으로 되어 있는 부분을 촬영한 것이기 때문에 EDX 분석에서 탄소(C) 덩어리 형상은 CNT 임을 확인할 수 있다. 다만 구리 기판에 CNT 파우더를 각각 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 첨가한 PTFE 혼합 용액으로 스펀코팅을 실시한 시료에서 CNT 파우더의 함량에 따른 섬유의 양 혹은 밀도 차이는 SEM 사진을 통해서 차이를 구별하기에는 어려움이 있었다. 이는 용액 내 CNT 분말의 함량이 증가하면, CNT 밀도가 유지된 상태에서 구리 표면에서의 코팅 면적이 증가함을 SEM 분석 및 EDX 분석의 원소 함량(at%)의 증가를 통해서 확인할 수 있다.

금속 기판의 변화에 따른 특성을 살펴보기 위하여, 알루미늄 기판 위에 CNT 분말을 첨가하지 않은 PTFE 용액만으로 스펀코팅을 실시한 시료의 코팅을 확인하기 위하여 건조 및 열처리 후에 EDX를 사용하여 표면의 화학 조성을 분석하였다. 알루미늄 기판에 PTFE 용액만으로 스펀코팅을 실시한 시료에서는 79.10 at%의 탄소(C) 및 20.90 at%의 Al이 검출되었다. 이는 PTFE가 알루미늄 표면 상당 부분을 균일하게 코팅하고 있지만 구리 기판에 비해서 표면이 균일하지 않음을 확인하는 결과이다. EDX의 원소 맵핑을 활용하여 PTFE 코팅된 알루미늄 표면에서 C 원소 및 Al 원소의 분포를 살펴보았을 때 코팅 표면의 일부에 대해서 알루미늄이 나타나고 그 외의 영역에는 균일하게 코팅되어 나타난 C 원소는 PTFE로 판단된다.

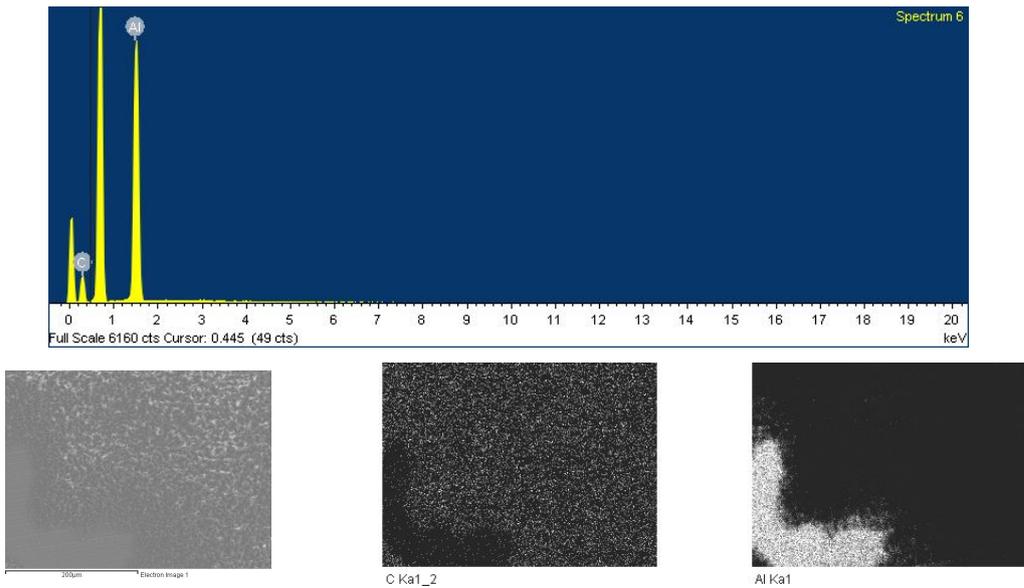


Fig. 39 EDX analysis and element mapping on PTFE spin-coated Al sample

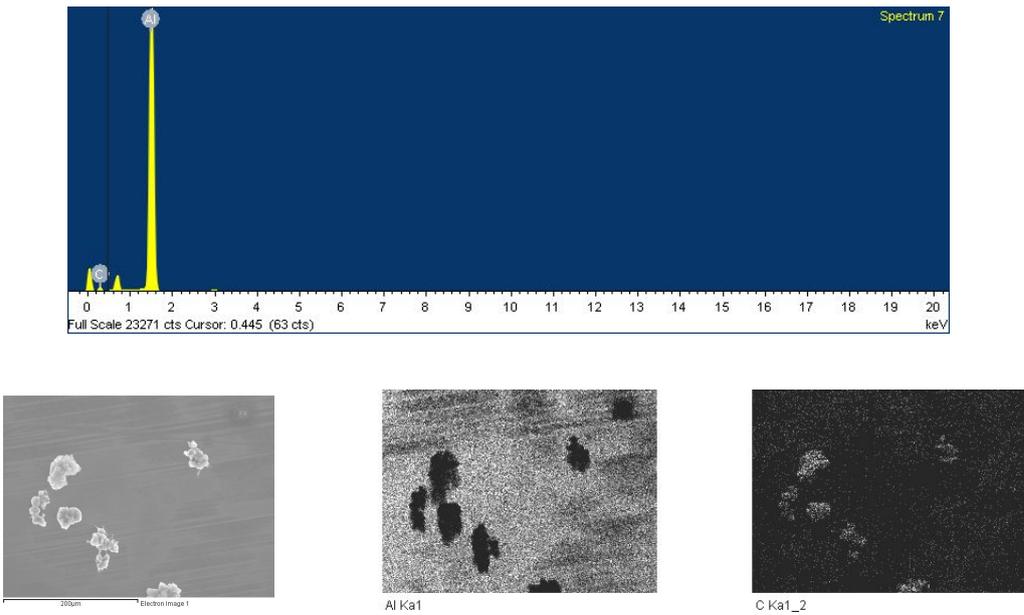


Fig. 40 EDX analysis and element mapping on PTFE and 1.0 g of CNT powder spin-coated Al sample

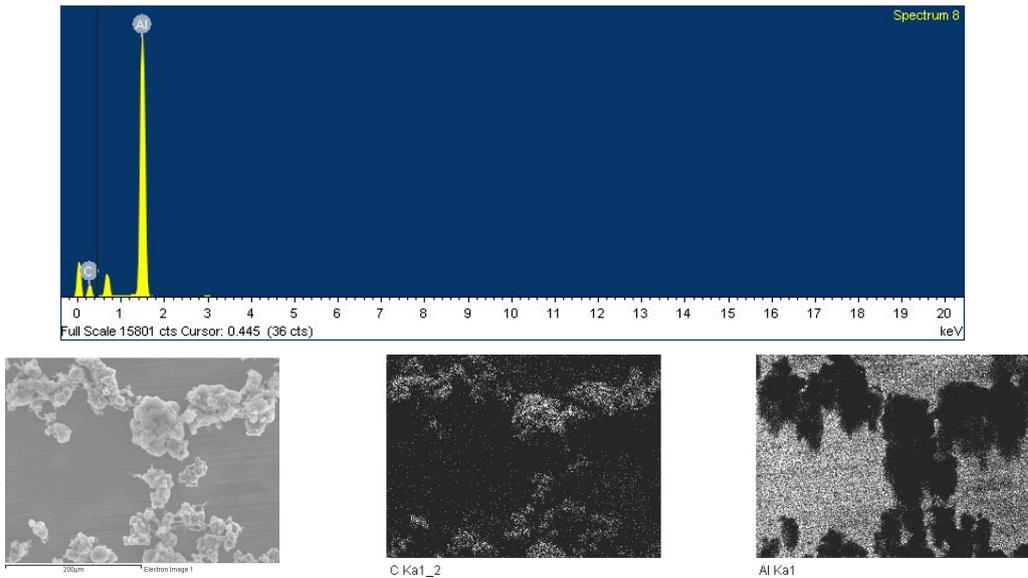


Fig. 41 EDX analysis and element mapping on PTFE and 1.5 g of CNT powder spin-coated Al sample

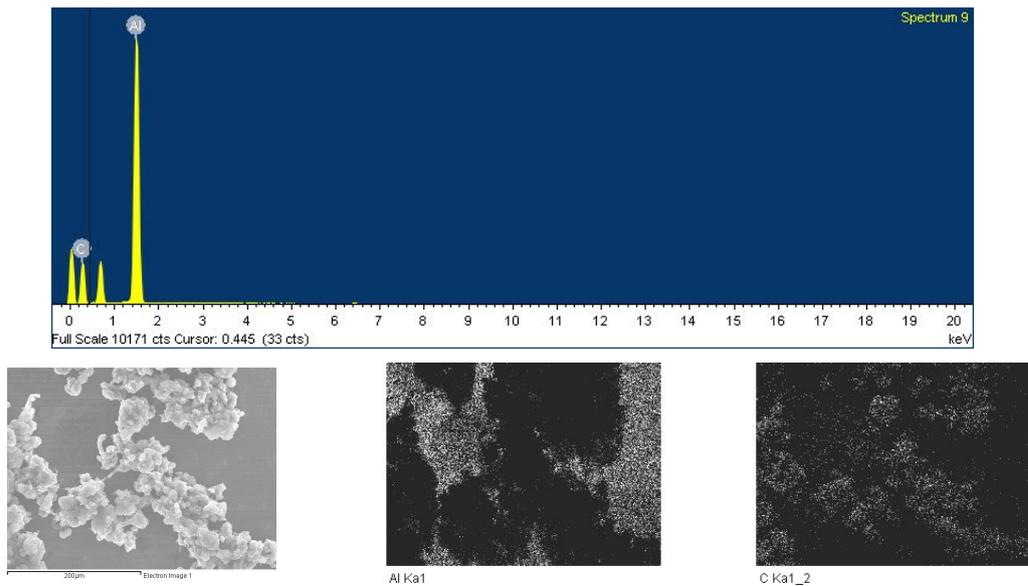


Fig. 42 EDX analysis and element mapping on PTFE and 2.0 g of CNT powder spin-coated Al sample

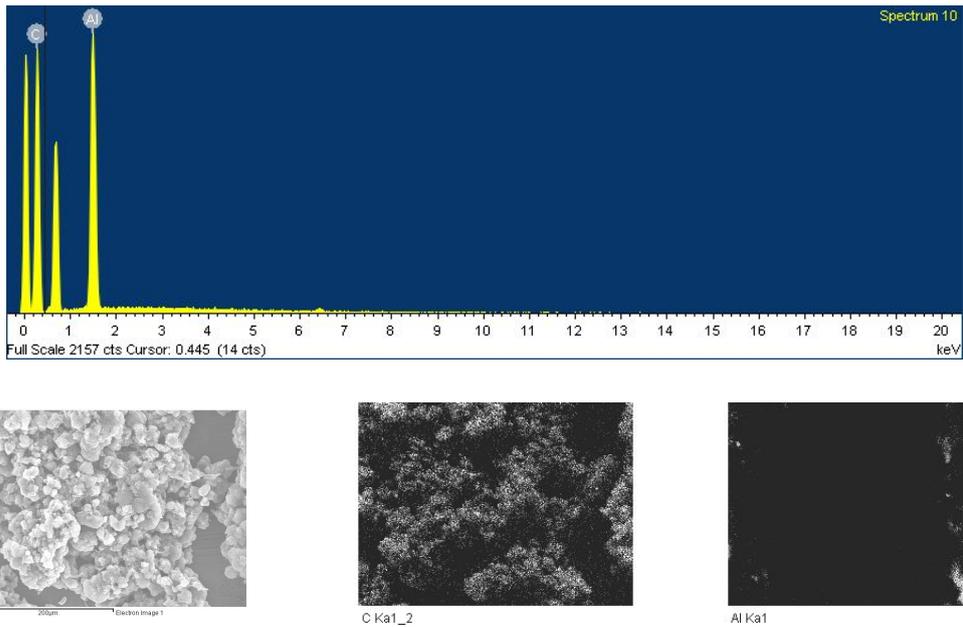


Fig. 43 EDX analysis and element mapping on PTFE and 2.5 g of CNT powder spin-coated Al sample

알루미늄 기판 위에 CNT 분말을 각각 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 첨가한 PTFE 혼합 용액으로 스펀코팅을 실시한 시료의 표면 특성을 확인하기 위하여 건조 및 열처리 후에 EDX 표면 화학 조성을 Fig. 40~43에 나타내었다. CNT 분말을 각각 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 첨가한 PTFE 혼합 용액으로 스펀코팅을 실시한 시료에서는 각각 48.70 at%, 70.45 at%, 83.02 at%, 93.45 at%의 탄소(C) 및 51.30 at%, 29.55 at%, 16.98 at%, 6.55 at%의 알루미늄(Al)이 검출되었다. 이는 CNT 분말이 첨가된 PTFE 혼합 용액으로 스펀코팅을 실시한 시료의 경우에 CNT 분말의 함량이 증가할수록 알루미늄 기판 표면에서 C 원소의 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있고, 기판에 상관없이 2.5 g의 CNT 분말 첨가 PTFE 혼합 용액으로 스펀코팅을 실시한 시료의 경우에 93 at% 이상 대다수 C 원소로 코팅되어 있음을 확인할 수 있다. EDX의 원소 맵핑을 활용하여 알루미늄 기판에 CNT 분말을 첨가한 시료에서 C 원소 및 Al 원소의 분포를 확인하였을 때에 구리 기판에서와 유사하게 코팅 표면의 전체에 균일하게 코팅되었던 PTFE만의 시료와

는 달리 덩어리 형태의 C 원소가 검출되며, 크기는 CNT 분말 첨가 함량이 증가할수록 커지는 것을 확인할 수 있다.

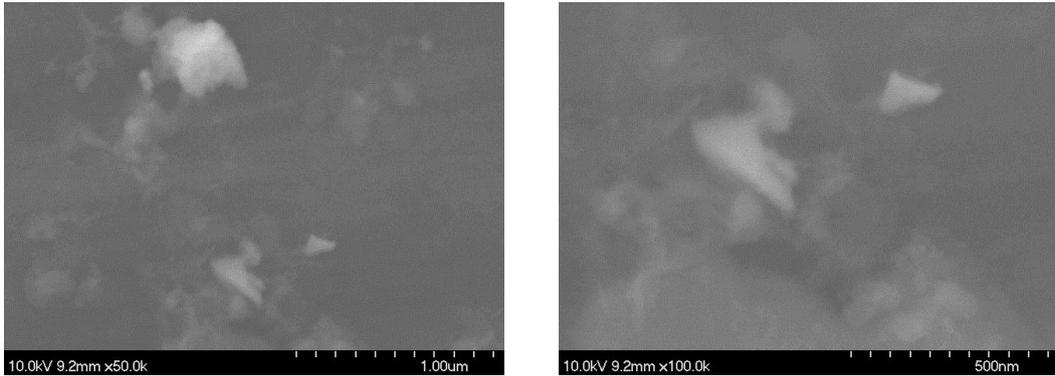


Fig. 44 SEM images of PTFE spin-coated Al sample

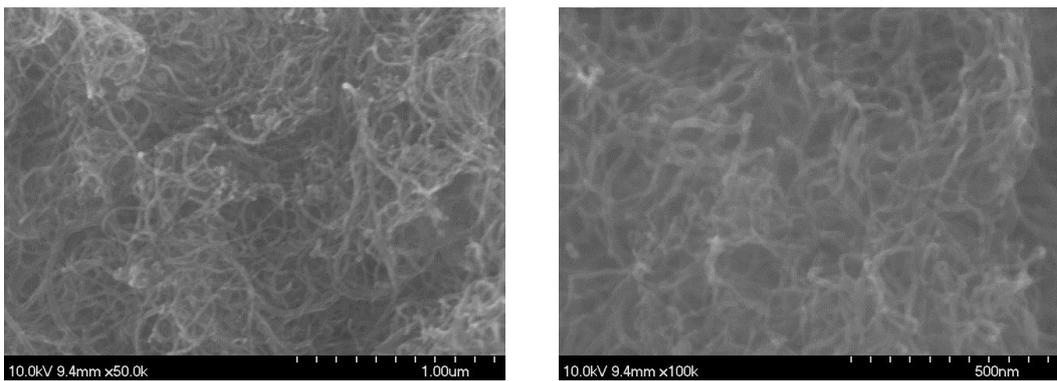


Fig. 45 SEM images of PTFE and 1.0 g of CNT powder spin-coated Al sample

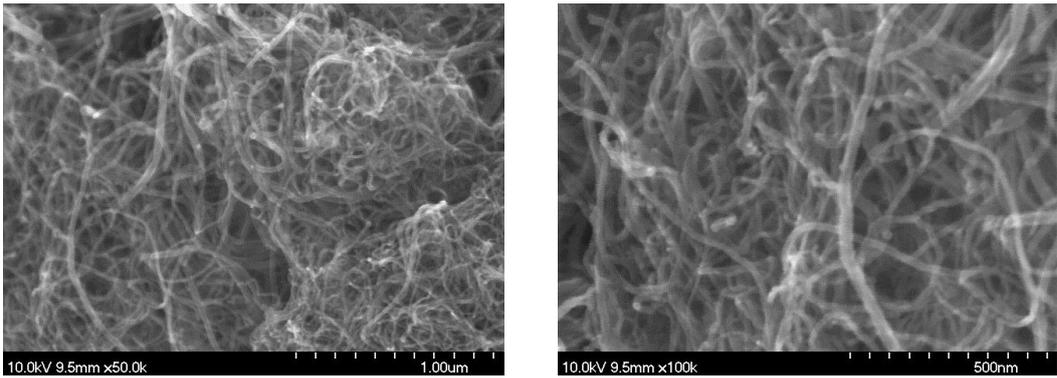


Fig. 46 SEM images of PTFE and 1.5 g of CNT powder spin-coated Al sample

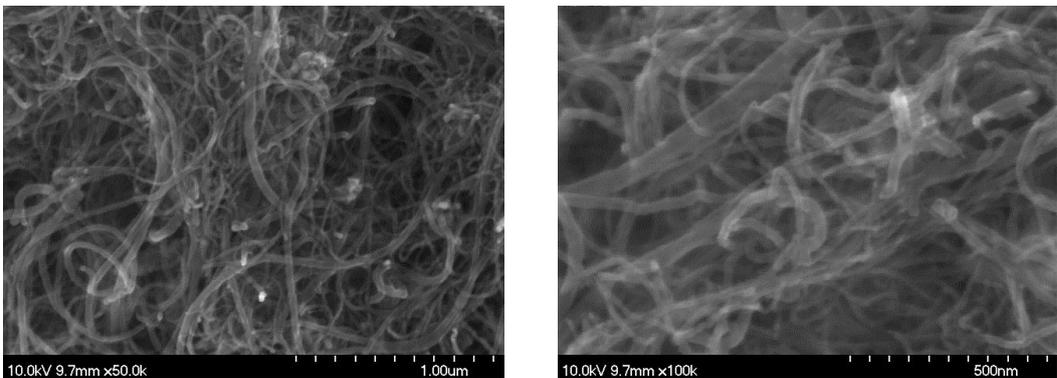


Fig. 47 SEM images of PTFE and 2.0 g of CNT powder spin-coated Al sample

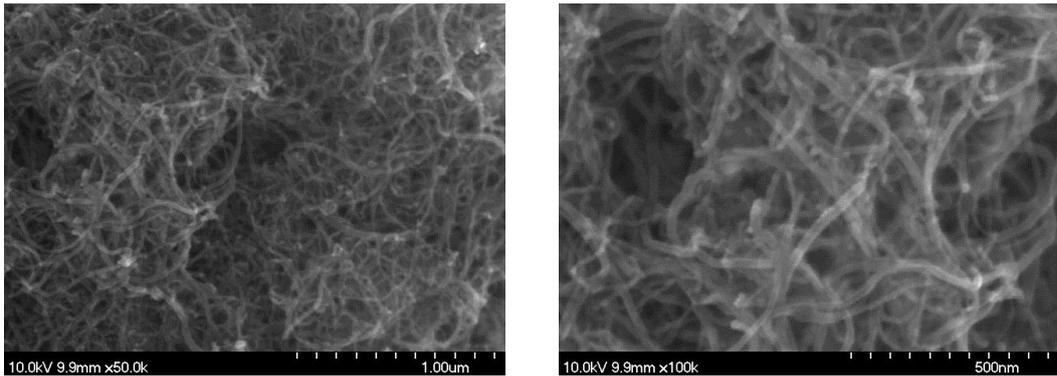


Fig. 48 SEM images of PTFE and 2.5 g of CNT powder spin-coated Al sample

알루미늄 기판 위에 CNT 파우더를 첨가하지 않은 PTFE 용액만으로 스핀코팅을 실시한 시료의 건조 및 열처리 후에 SEM 표면 형상을 분석하였을 때, Fig. 44와 같이 알루미늄 표면 전체를 PTFE가 박막 형태로 균일하게 코팅하고 있음을 확인할 수 있다. 이는 구리 기판과 동일한 현상이다.

알루미늄 기판 위에 CNT 분말을 각각 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 첨가한 PTFE 혼합 용액으로 스핀코팅을 실시한 시료의 표면 형상을 확인하기 위하여 건조 및 열처리 후의 SEM 사진을 Fig. 45~48에 나타내었다. 배율을 달리하여 동일한 시료에서 촬영한 SEM 사진에서는 기존 Fig. 44와는 대별되며 구리 기판에서와 유사하게 표면이 섬유 형태로 구성되어 있음을 확인할 수 있다. 이 결과는 EDX 분석에서 탄소(C) 덩어리 형상은 CNT임을 나타내는 것이다. 알루미늄 기판에서도 용액 내 CNT 분말의 함량이 증가함에 따라서 알루미늄 표면에서의 동일한 밀도의 CNT가 면적을 증가하며 코팅되는 것을 SEM 분석 및 EDX 분석의 원소 함량(at%)의 증가를 통해서 확인할 수 있다.

구리 기판 및 알루미늄 기판에 PTFE 및 CNT 분말을 각각 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 첨가한 PTFE 혼합 용액으로 스핀코팅을 실시한 시료의 원자구조를 확인하기 위하여 X선회절분석(X-ray diffractometer, XRD)을 수행하였다. 구리 기판에 CNT 분말을 첨가하지 않은 PTFE 용액만으로 스핀코팅을 실시한 시료의 건조 및 열처리 후에 XRD 회절

피크를 분석하였을 때,  $2\theta=18^\circ$  근처에서 PTFE 피크가 선명하게 나타나는 것을 알 수 있다. 또한  $2\theta=41^\circ$  및  $2\theta=55^\circ$  근처에서 탄소(C)에 기인한 피크가 주요하게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

구리 기판 위에 CNT 분말을 각각 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 첨가한 PTFE 혼합 용액으로 스펀코팅을 실시한 시료의 XRD 회절 피크를 살펴보았다. CNT 분말이 첨가되자 PTFE 관련  $2\theta=18^\circ$  근처의 피크는 급격히 감소하고, CNT 파우더가 1.5 g 첨가된 시료에서  $2\theta=41^\circ$  및  $2\theta=55^\circ$  근처에서 탄소 피크는 변곡점을 이룬 뒤에 다시 감소하는 경향성을 보인다. CNT 분말이 1.5 g 첨가된 시료에서 증가된 탄소 피크는 CNT와 관련한 피크로서 CNT 및 PTFE 성분이 함께 나타난 후 CNT 함량이 증가함에 따라서 PTFE 관련 피크는 급격히 감소하고, CNT 관련 성분으로 대체되는 것으로 판단된다. 결과적으로 2.5 g의 CNT를 첨가한 PTFE 혼합용액으로 스펀코팅을 실시한 구리 기판 시료에서는 대다수 CNT와 관련한 성분이 표면을 차지하고 있음을 확인할 수 있다.

알루미늄 기판에 CNT 분말을 첨가하지 않은 PTFE 용액만으로 스펀코팅을 실시한 시료의 건조 및 열처리 후에 XRD 회절 피크를 분석하였을 때,  $2\theta=18^\circ$  근처에서 PTFE 피크가 선명하게 나타나는 것을 알 수 있다. 또한  $2\theta=41^\circ$  근처에서 탄소(C)에 기인한 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 알루미늄 기판 위에 CNT 분말을 각각 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 첨가한 PTFE 혼합 용액으로 스펀코팅을 실시한 시료의 XRD 회절 피크를 살펴보았을 때, CNT 파우더가 첨가되자 PTFE 관련  $2\theta=18^\circ$  근처의 피크는 급격히 감소하고,  $2\theta=22^\circ$  근처에서 탄소 관련 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이에 따라서 CNT를 첨가한 PTFE 혼합용액으로 스펀코팅을 실시한 구리 기판 시료에서는 대다수 CNT와 관련한 성분이 표면을 차지하고 있음을 확인할 수 있다.

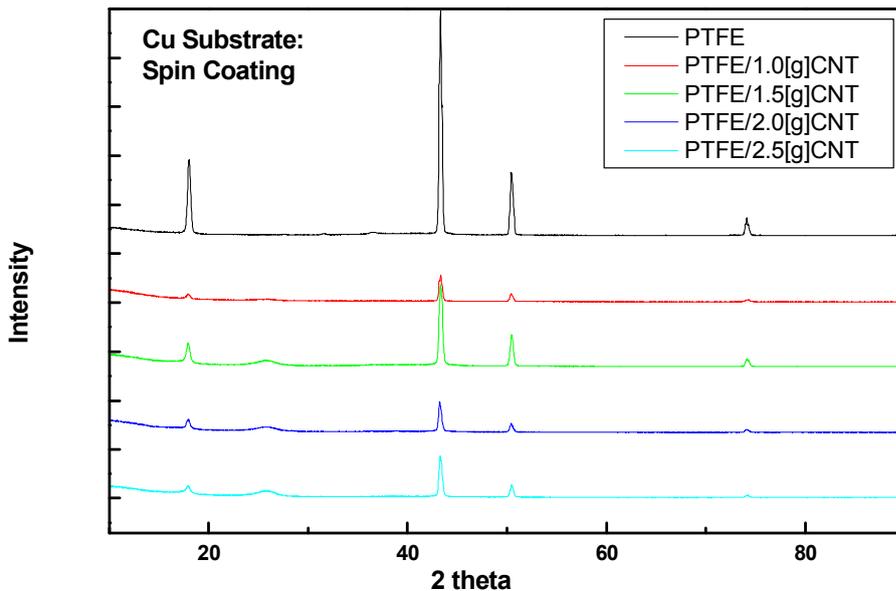


Fig. 49 XRD spectra of the spin-coated Cu substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents

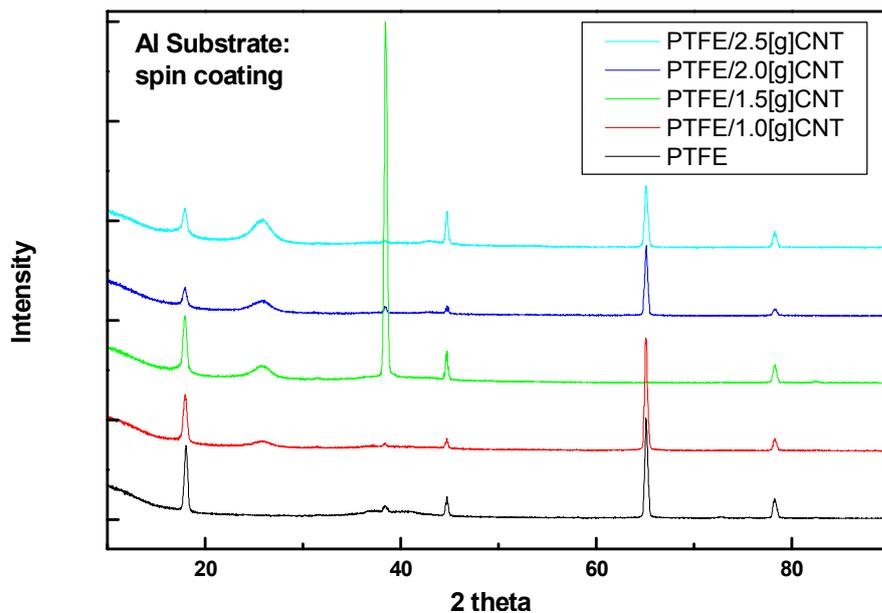


Fig. 50 XRD spectra of the spin-coated Al substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents

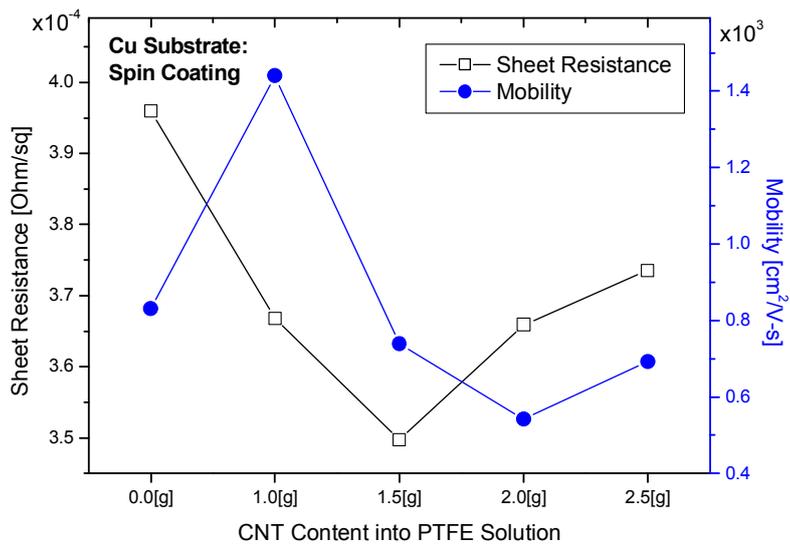


Fig. 51 Sheet resistance and carrier mobility of the spin-coated Cu substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents

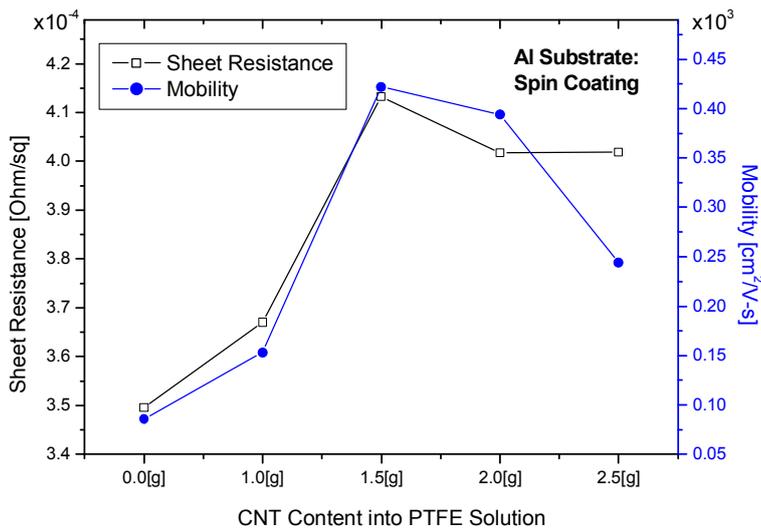


Fig. 52 Sheet resistance and carrier mobility of the spin-coated Al substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents

구리 및 알루미늄 등의 금속 기판에 CNT 코팅 후 전기적 특성을 확인하기 위하여 Hall 효과 측정을 수행하였다. 구리 및 알루미늄 기판에 CNT 분말을 첨가하지 않은 PTFE 용액만으로 스핀코팅을 실시한 시료 및 CNT 분말을 각각 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 첨가한 PTFE 혼합 용액으로 스핀코팅을 실시한 시료의 건조 및 열처리 후에 Hall 효과 측정 결과를 Fig. 51~52에 나타내었다.

구리 기판 위에 CNT 분말을 각각 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 첨가한 PTFE 혼합 용액으로 스핀코팅을 실시한 시료의 면저항(sheet resistance) 특성은 CNT 분말이 첨가되자  $3.96 \times 10^{-4} \Omega/\square$ 에서  $3.67 \times 10^{-4} \Omega/\square$ 로 감소하고, CNT 함량이 1.5 g일 때에  $3.50 \times 10^{-4} \Omega/\square$ 로 최소값을 나타내었다. 이후 면저항은 다소 증가하는 경향성을 보였지만, CNT 분말을 첨가하지 않은 PTFE만으로 코팅된 금속 기판에서 보다 우수한 저항 특성을 나타내었다.

알루미늄 기판에 위에 CNT 분말을 각각 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 첨가한 PTFE 혼합 용액으로 스핀코팅을 실시한 시료의 면저항 특성은 CNT 파우더가 첨가되자  $3.50 \times 10^{-4} \Omega/\square$ 에서  $3.67 \times 10^{-4} \Omega/\square$ 로 증가하고, CNT 함량이 1.5 g일 때에  $4.13 \times 10^{-4} \Omega/\square$ 로 최대값을 나타내었다. 이후 면저항은 다소 감소하는 경향성을 보였지만, CNT 분말을 첨가하지 않은 PTFE만으로 코팅된 금속 기판에서 보다 저하된 저항 특성을 나타내었다.

한편 구리 기판에 CNT 분말을 첨가하였을 때와 알루미늄 기판에 CNT 분말을 첨가하였을 때에는 면저항 특성은 반대 경향을 나타내었다. 이는 EDX 결과에서 확보한 표면에서의 탄소 비율과 일치하지 않는 경향성으로서 화학적 원소 성분만으로는 설명할 수 없는 것으로 판단되며, XRD 결과와 대조하여 금속 기판의 표면에서의 CNT 함량을 확보할 필요가 있다.

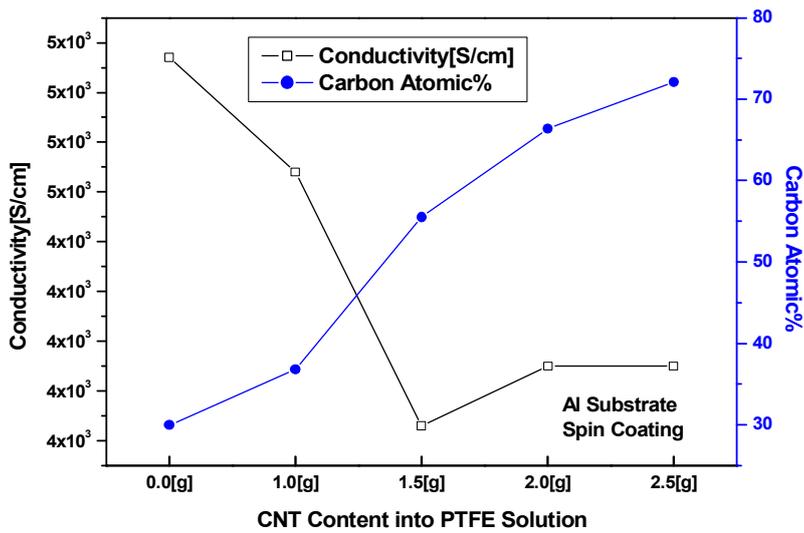


Fig. 53 Conductivity and carbon atomic percent of the coated Al substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents

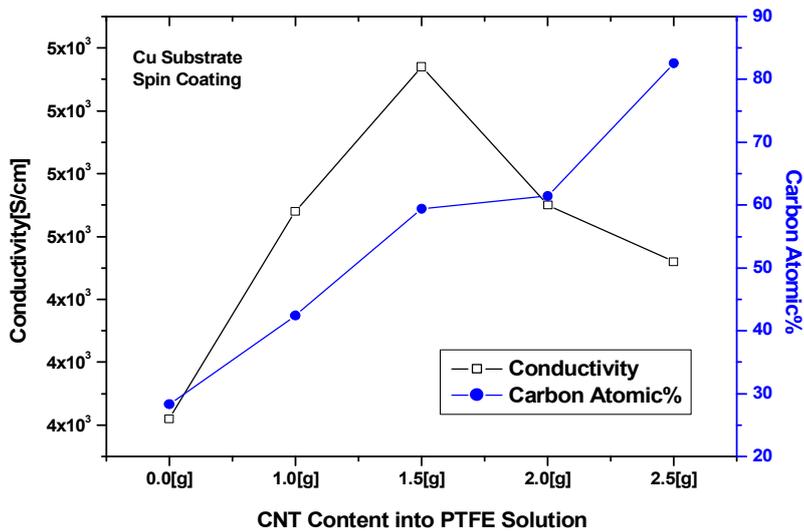


Fig. 54 Conductivity and carbon atomic percent of the coated Cu substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents

## B. 금속 기판 PTFE-CNT Hot Press 코팅 연구

금속계 분리판의 단점으로 지적되는 내식성을 개선하기 위해 초기에는 귀금속을 모재나 표면 개질층으로 사용하기도 하였으나 매우 고가의 백금(Pt), 금(Au) 등의 재료비로 인하여 경제적 측면에서 문제점으로 많이 지적되고 있다. 현재는 금속 분리판의 내식성을 개선하고 전기전도성을 확보하기 위하여 내식성 합금을 제조하거나 금속 표면의 코팅이나 도금 등의 표면 개질 방법이 사용되고 있으며, 제조비를 낮추는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 선행연구에서 막의 스펀코팅을 이용한 분리막적용을 위한 코팅층의 물성분석과 함께 특성을 보았다. 하지만 제조비를 낮추고 양산을 하기 위해서는 PTFE의 성형을 위한 여러 공정이 들어가기에 또한 금속 표면에 유로형성 후 스펀코팅을 통해 균일한 두께의 코팅층을 올리기 어려움이 있고 공정이 유로형성부터 코팅층을 만들기 까지 많은 공정과 시간이 소요되어 유로형성부터 코팅층 형성까지 단일 공정으로 진행하고자 Hot Press방법을 제안하고 공정의 단순화를 꾀하고자 한다. 본 논문에서는 이러한 금속계 분리판의 내식성을 향상시키기 위하여 99%+ $\alpha$  순도의 Nilaco사(Japan)의 No.113461 구리(Cu) 기판(두께 0.5 mm, 크기 100×300 mm) 및 No.013466 알루미늄(Al) 기판(두께 0.5 mm, 크기 200×300 mm)를 이용하여 표면에 PTFE+CNT 코팅층을 핫프레스(hot press) 성형을 통하여 실험을 진행하여, 구리 및 알루미늄 분리판의 표면 및 전기전도성을 비교 분석하였다. 실험의 편의상 기판의 열적 변성을 막기 위하여 초고압수 시스템을 이용하여 Fig. 17 및 18처럼 20×20 mm 크기로 시편을 절단 가공하여 준비하였다. 시편 절단 후 세척을 위하여 DIW(de-ionized water)에서 충분히 초음파 세척 후 시편의 자연산화막을 제거하기 위하여 불산용액에서 초음파 세척 및 아세톤 세척을 진행하였다. 금속 기판에 코팅할 CNT 함량을 조절하기 위하여, PTFE 30 g과 에탄올(ethanol) 500 ml를 혼합한 후, 교반기를 이용하여 상온에서 1시간 동안 600 rpm으로 교반시켰다. 상기 혼합 용액에 각각 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 등의 CNT 분말을 첨가하여 상온의 교반기에서 600 rpm으로 30분 동안 추가적으로 교반시켰다. CNT 분말의 함량을 조절하여 교반시킨 혼합 용액 7 ml을 20×20 mm 크기의 구리 및 알루미늄 기판에 도포한 후 핫프레스 시스템을 이용하여 360℃ 온

도에서 압축성형 방법을 이용하여 각각의 조건으로 시편에 코팅을 실시하였다. 본 논문에서는 자체 제작한 핫프레스 장비에 온도조절기를 부착하여 몰드 안에 가열기를 설치하여 PTFE의 용융점인 327℃ 이상에서 공정을 진행하였다. 코팅 이후에는 건조를 위하여 120℃의 핫플레이트에서 건조를 실시하였다. PTFE-CNT 코팅된 구리 및 알루미늄 기판은 급속열처리장치(rapid thermal annealing, RTA)에서 각각 500℃ 및 360℃ 온도 조건으로 5분 및 3분 동안 열처리를 수행하였다.

구리 기판 위에 CNT 분말을 첨가하지 않은 PTFE 용액만으로 압축성형을 실시한 시료의 표면 특성을 확인하기 위하여 건조 및 열처리 후에 EDX를 사용하여 표면의 화학 조성을 분석하였다. 구리 기판에 PTFE 용액만으로 압축성형을 실시한 시료에서는 85.85 at%의 탄소(C) 및 14.15 at%의 Cu가 검출되었다. 이는 PTFE가 구리 표면 전체를 균일하게 코팅하고 있음을 확인하는 결과이다. EDX의 원소 맵핑을 활용하여 PTFE 코팅된 구리 표면에서 C 원소 및 Cu 원소의 분포를 살펴보았을 때에 코팅 표면의 전체에 균일하게 코팅된 원소는 C 계열의 PTFE로 판단되며, 일부에 대해서 기판의 Cu 원소가 검출된 것으로 파악된다.

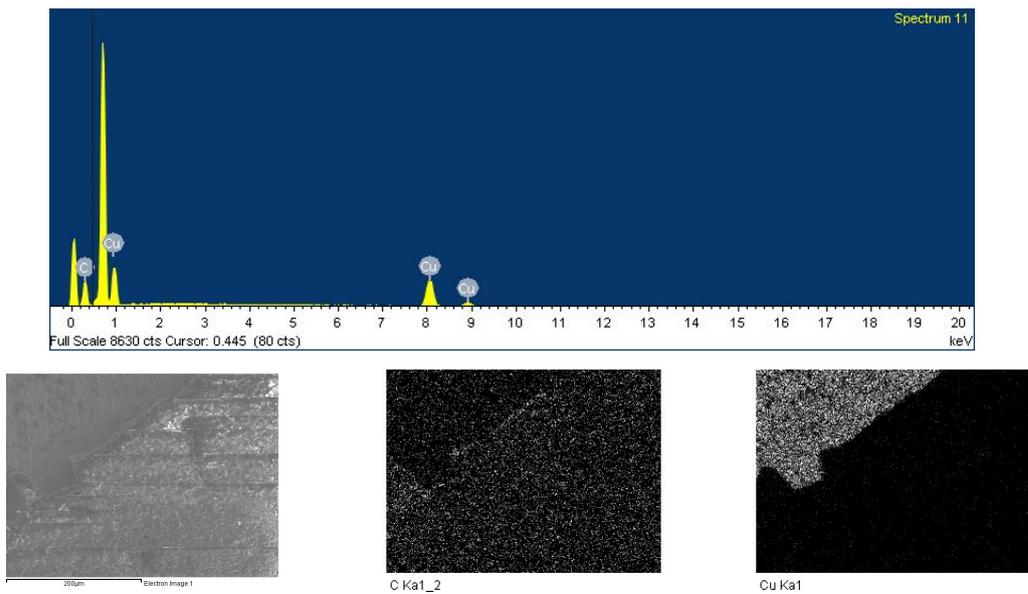


Fig. 55 EDX analysis and element mapping on PTFE hot-pressed Cu sample

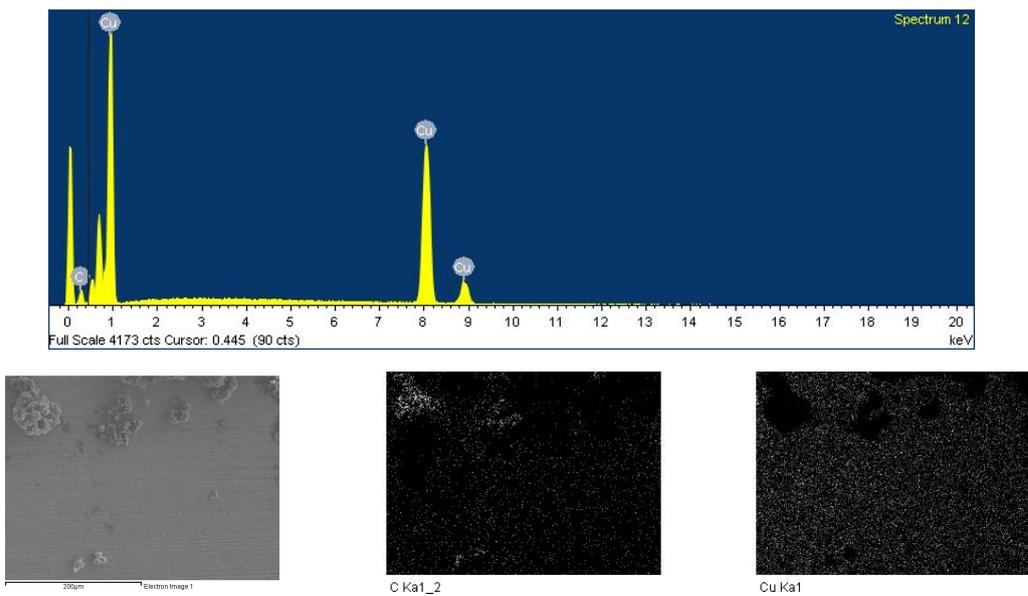


Fig. 56 EDX analysis and element mapping on PTFE and 1.0 g of CNT powder hot-pressed Cu sample

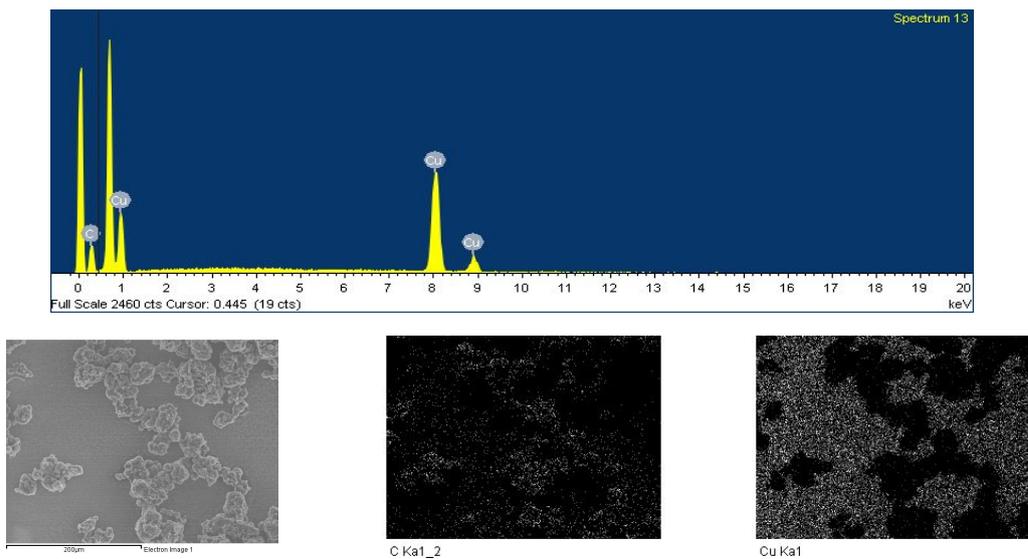


Fig. 57 EDX analysis and element mapping on PTFE and 1.5 g of CNT powder hot-pressed Cu sample

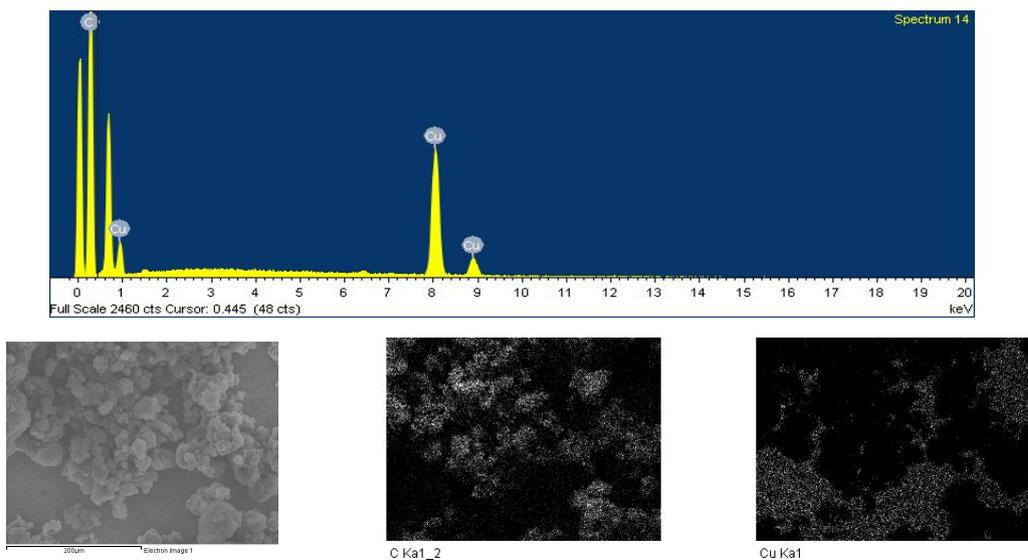


Fig. 58 EDX analysis and element mapping on PTFE and 2.0 g of CNT powder hot-pressed Cu sample

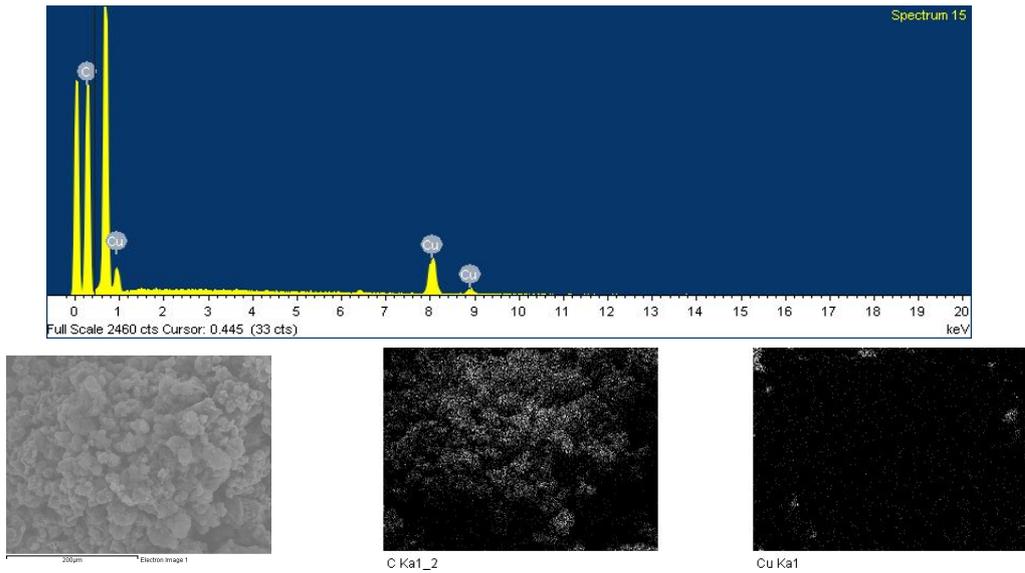


Fig. 59 EDX analysis and element mapping on PTFE and 2.5 g of CNT powder hot-pressed Cu sample

구리 기판 위에 CNT 분말을 각각 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 첨가한 PTFE 혼합 용액으로 압축성형을 실시한 시료의 코팅을 확인하기 위하여 건조 및 열처리 후에 EDX 표면 화학 조성을 Fig. 56~59에 나타내었다. CNT 분말을 각각 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 첨가한 PTFE 혼합 용액으로 압축성형을 실시한 시료에서는 각각 49.57 at%, 71.08 at%, 91.35 at%, 95.25 at%의 탄소(C) 및 50.43 at%, 28.92 at%, 8.65 at%, 4.75 at%의 Cu가 검출되었다. 이는 CNT 분말이 첨가된 PTFE 혼합 용액으로 압축성형을 실시한 시료의 경우에 CNT 파우더의 함량이 증가할수록 구리 기판 표면에서 C 원소의 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있고, 2.5 g의 CNT 분말 첨가 PTFE 혼합 용액으로 스펀코팅을 실시한 구리 기판 시료의 경우에 95.25 at% 이상 대다수 C 원소로 코팅되어 있음을 확인할 수 있으며, 스펀코팅으로 코팅한 시료보다 높은 탄소의 원소 분포이다. EDX의 원소 맵핑을 활용하여 구리 기판에 CNT 분말을 각각 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 첨가한 PTFE 혼합 용액으로 압축성형을 실시한 시료에서 C 원소 및 Cu 원소의 분포

를 확인하였을 때에 코팅 표면의 전체에 균일하게 코팅되었던 PTFE만의 시료와는 달리 덩어리 형태의 C 원소가 검출되며, 크기는 CNT 분말 첨가 함량이 증가할수록 커지는 것을 확인할 수 있다. 따라서 해당 형상은 C 계열의 CNT에 기인한 형상으로 판단된다.

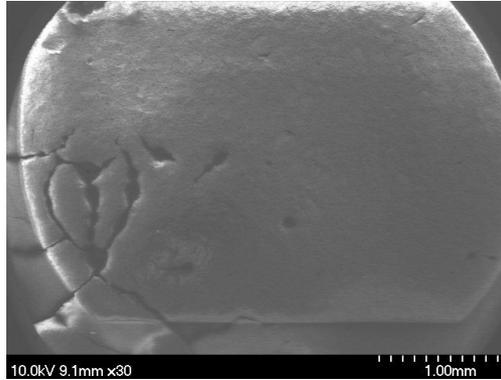


Fig. 60 SEM image of PTFE hot-pressed Cu sample

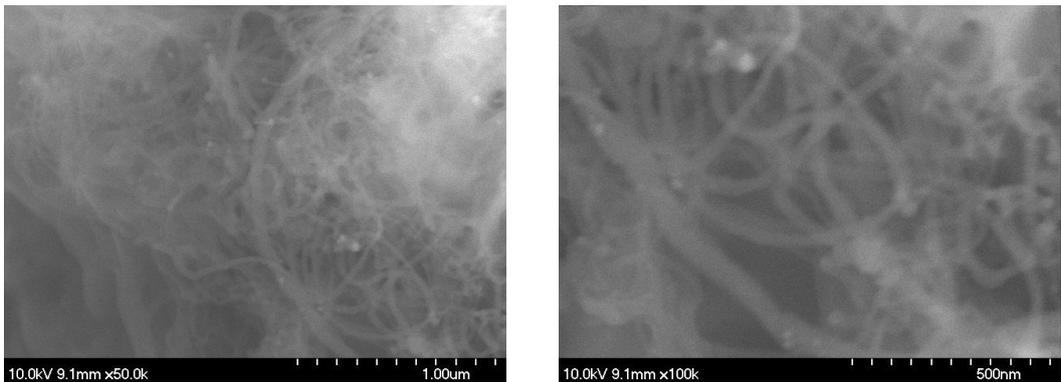


Fig. 61 SEM images of PTFE and 1.0 g of CNT powder hot-pressed Cu sample

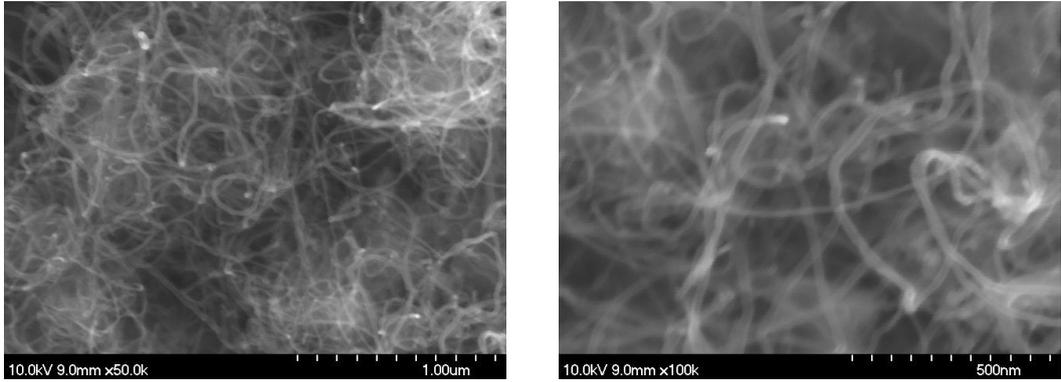


Fig. 62 SEM images of PTFE and 1.5 g of CNT powder hot-pressed Cu sample

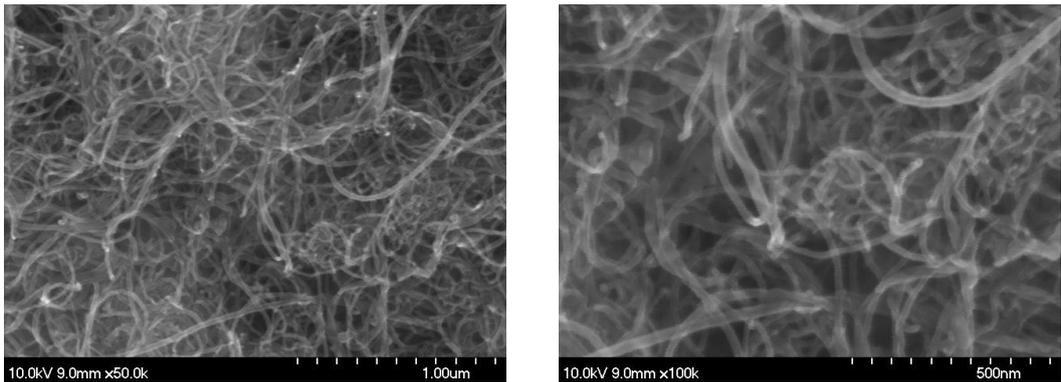


Fig. 63 SEM images of PTFE and 2.0 g of CNT powder hot-pressed Cu sample

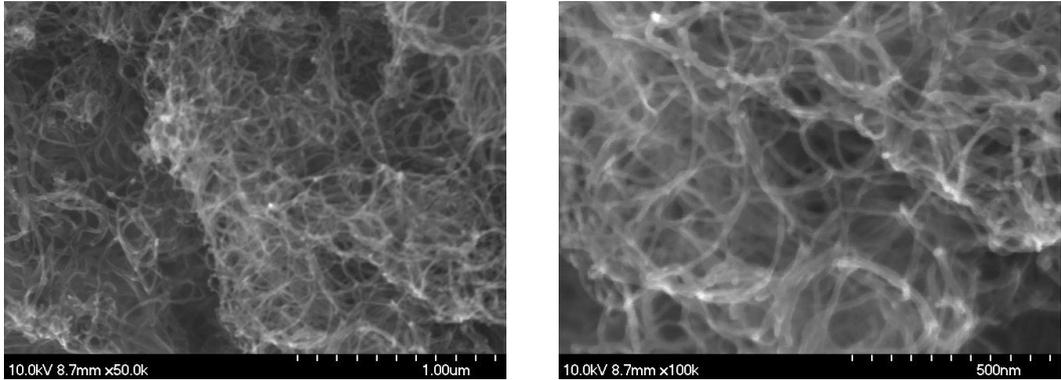


Fig. 64 SEM images of PTFE and 2.5 g of CNT powder hot-pressed Cu sample

금속 기판 변화에 따른 특성을 살펴보기 위하여, 알루미늄 기판 위에 CNT 분말을 첨가하지 않은 PTFE 용액만으로 압축성형을 실시한 시료의 코팅을 확인하기 위하여 건조 및 열처리 후에 EDX를 사용하여 표면의 화학 조성을 분석하였다. 알루미늄 기판에 PTFE 용액만으로 압축성형을 실시한 시료에서는 28.87 at%의 탄소(C) 및 71.13 at%의 알루미늄(Al)이 검출되었다. 이는 PTFE가 알루미늄 표면 상당 부분을 균일하게 코팅하고 있지만, 구리 기판에 비해서 표면이 균일하지 않음을 확인하는 결과이다. EDX의 원소 맵핑을 활용하여 PTFE 코팅된 알루미늄 표면에서 C 원소 및 Al 원소의 분포를 살펴보았을 때에 코팅 표면의 일부에 대해서 알루미늄이 나타나고 그 외의 영역에는 균일하게 코팅되어 나타난 C 원소는 PTFE로 판단된다.

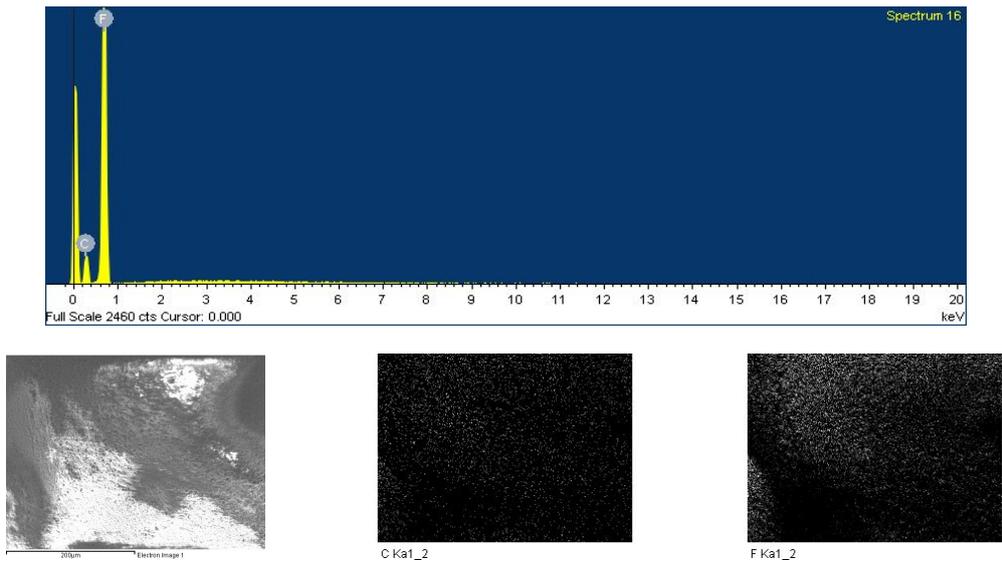


Fig. 65 EDX analysis and element mapping on PTFE hot-pressed Al sample

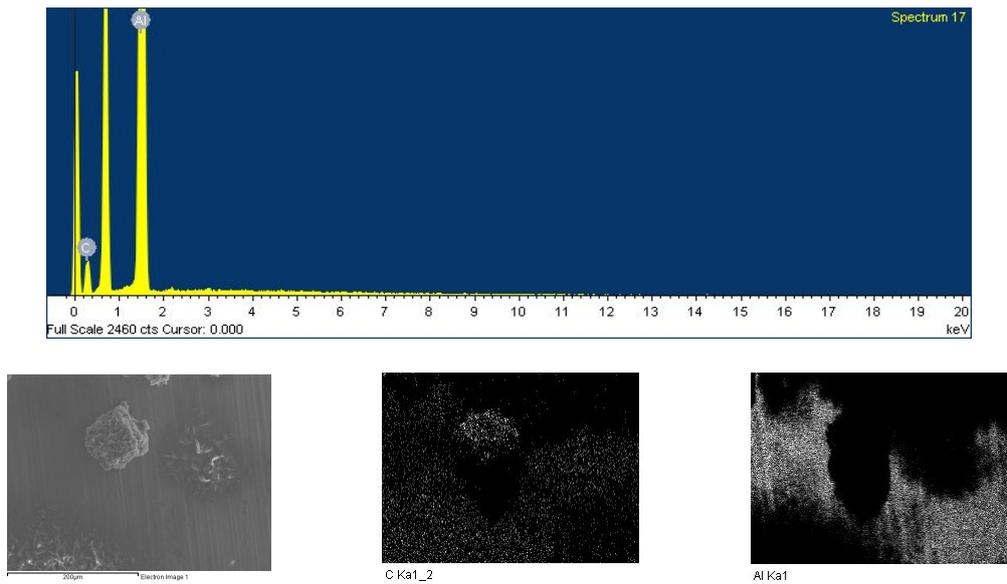


Fig. 66 EDX analysis and element mapping on PTFE and 1.0 g of CNT powder hot-pressed Al sample

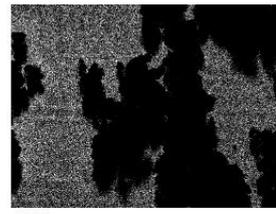
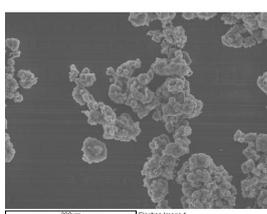
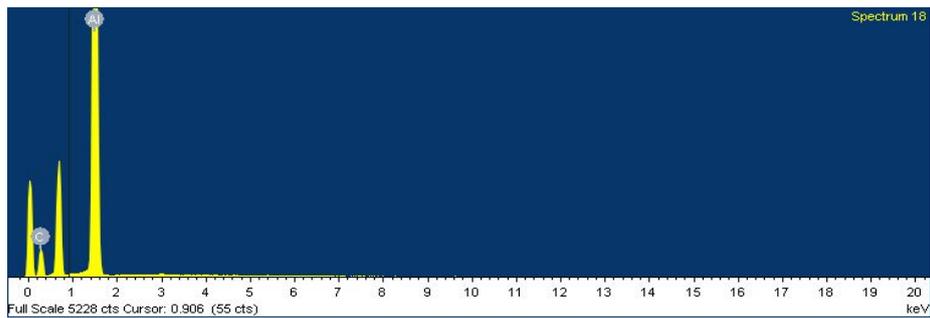


Fig. 67 EDX analysis and element mapping on PTFE and 1.5 g of CNT powder hot-pressed Al sample

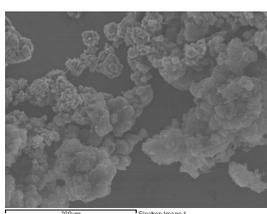
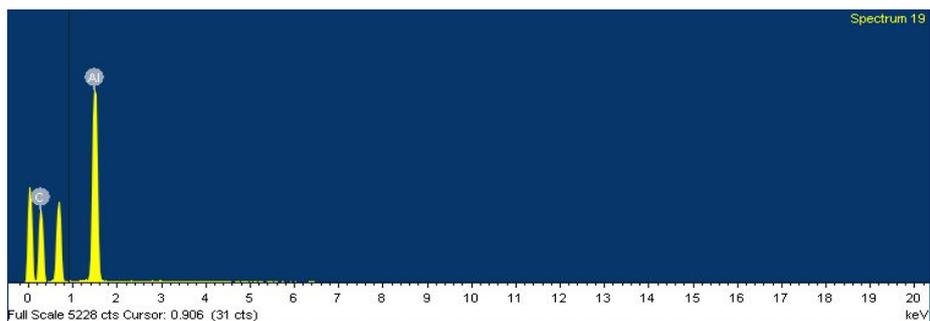


Fig. 68 EDX analysis and element mapping on PTFE and 2.0 g of CNT powder hot-pressed Al sample

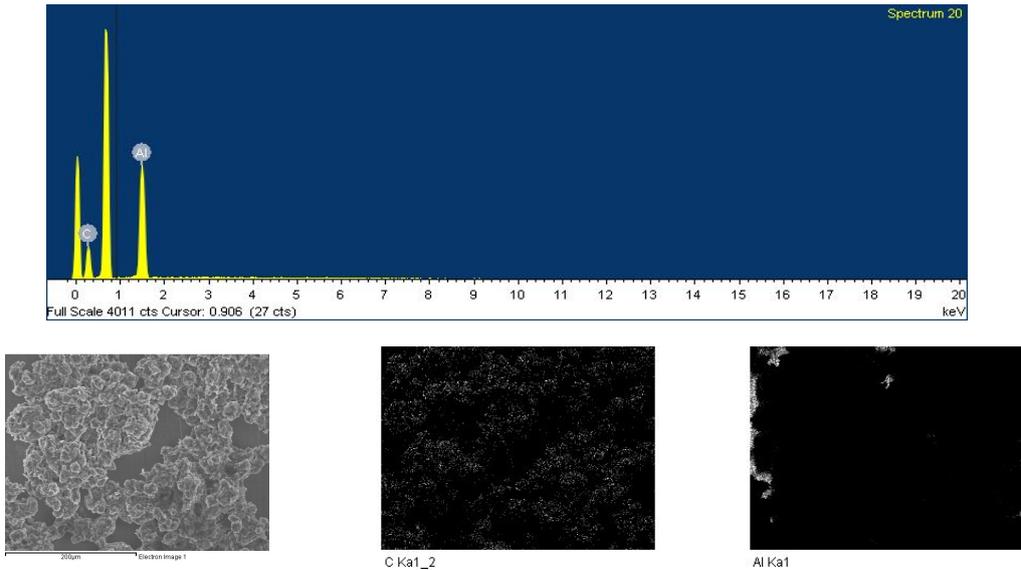


Fig. 69 EDX analysis and element mapping on PTFE and 2.5 g of CNT powder hot-pressed Al sample

알루미늄 기판 위에 CNT 분말을 각각 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 첨가한 PTFE 혼합 용액으로 압축성형을 실시한 시료의 코팅을 확인하기 위하여 건조 및 열처리 후에 EDX 표면 화학 조성을 Fig. 66~69에 나타내었다. CNT 분말을 각각 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 첨가한 PTFE 혼합 용액으로 압축성형을 실시한 시료에서는 각각 65.25 at%, 70.13 at%, 89.32 at%, 87.84 at%의 탄소(C) 및 34.75 at%, 29.87 at%, 10.68 at%, 12.16 at%의 알루미늄(Al)이 검출되었다. CNT 분말이 첨가된 PTFE 혼합 용액으로 압축성형을 실시한 시료의 경우에 CNT 분말의 함량이 증가할수록 알루미늄 기판 표면에서 C 원소의 함량이 대체적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. EDX의 원소 맵핑을 활용하여 알루미늄 기판에 CNT 분말을 첨가한 시료에서 C 원소 및 Al 원소의 분포를 확인하였을 때에 구리 기판에서와 유사하게 코팅 표면의 전체에 균일하게 코팅되었던 PTFE만의 시료와는 달리 덩어리 형태의 C 원소가 검출되며, 그 크기는 CNT 분말 첨가 함량이 증가할수록 커지는 것을 확인할 수 있다.

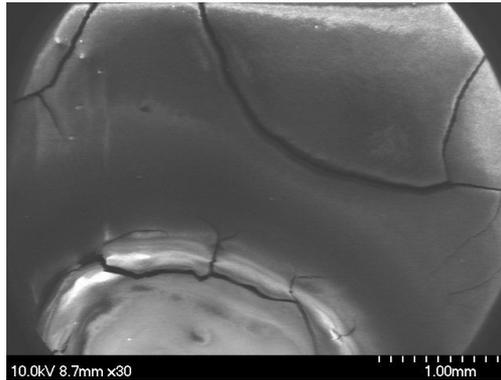


Fig. 70 SEM image of PTFE hot-pressed Al sample

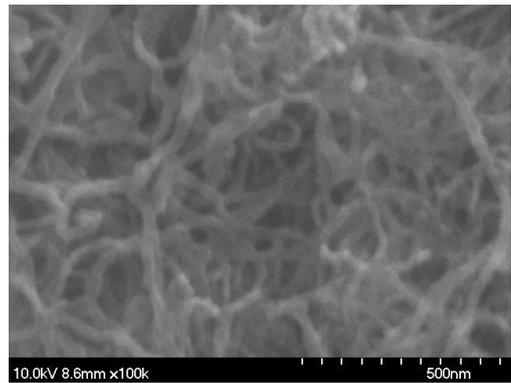
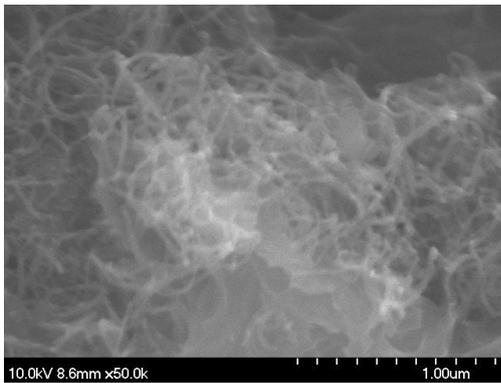


Fig. 71 SEM images of PTFE and 1.0 g of CNT powder hot-pressed Al sample

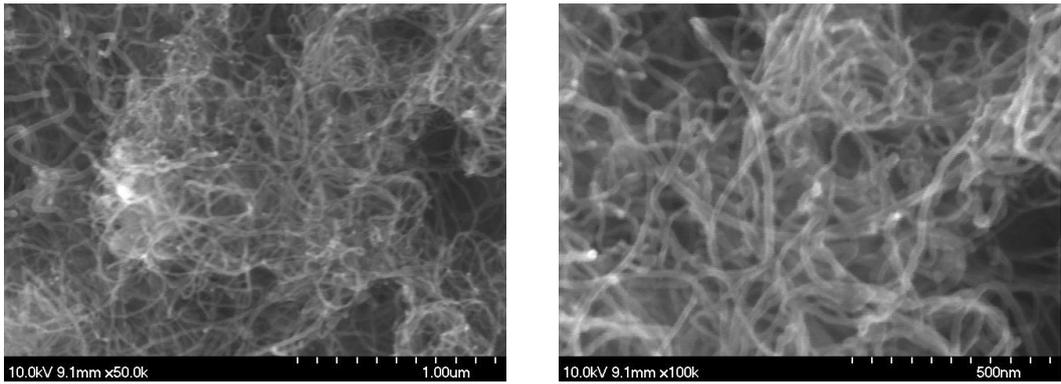


Fig. 72 SEM images of PTFE and 1.5 g of CNT powder hot-pressed Al sample

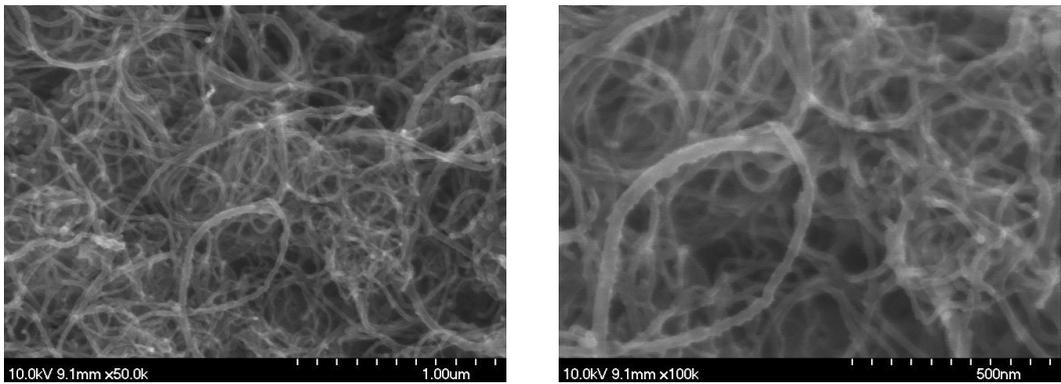


Fig. 73 SEM images of PTFE and 2.0 g of CNT powder hot-pressed Al sample

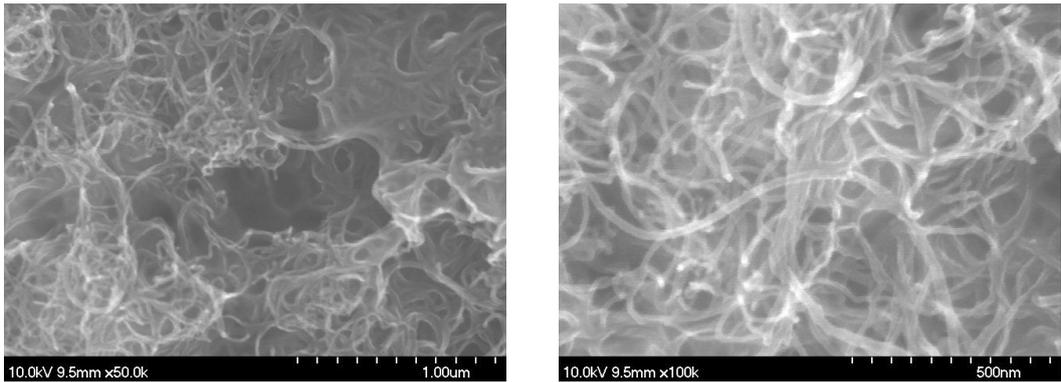


Fig. 74 SEM images of PTFE and 2.5 g of CNT powder hot-pressed Al sample

구리 기판과 알루미늄 기판에 PTFE 및 CNT 파우더를 각각 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 첨가한 PTFE 혼합 용액으로 7 ml를 도포한 후 360°C 온도로 고정된 핫프레스에서 일정한 합력으로 압축성형을 실시하였다. 결과로 확보한 시료의 원자 구조를 확인하기 위하여 X선회절분석(X-ray diffractometer, XRD)을 수행하였다. 구리 기판에 CNT 분말을 첨가하지 않은 PTFE만으로 수행한 시료의 건조 및 열처리 후에 XRD 회절 피크를 분석하였을 때,  $2\theta=18^\circ$  근처에서 PTFE 피크가 선명하게 나타나는 것을 알 수 있다. 또한  $2\theta=41^\circ$  및  $2\theta=55^\circ$  근처에서 탄소(C)에 기인한 피크가 주요하게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

구리 기판 위에 CNT 분말을 각각 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 첨가한 PTFE 혼합 용액을 이용하여 코팅된 시료의 XRD 회절 피크를 살펴보았다. CNT 분말이 첨가되자 PTFE 관련  $2\theta=18^\circ$  근처의 피크는 급격히 감소하고, CNT 파우더가 1.5 g 첨가된 시료에서  $2\theta=41^\circ$  및  $2\theta=55^\circ$  근처에서 탄소 피크는 변곡점을 이룬 뒤에 다시 감소하는 경향성을 보인다. 이는 CNT 분말이 1.5 g 첨가된 시료에서 증가된 탄소 피크는 CNT와 관련한 피크로서 CNT 및 PTFE 성분이 함께 나타난 후 CNT 함량이 증가함에 따라서 PTFE 관련 피크는 급격히 감소하고 CNT 관련 성분으로 대체되는 것으로 판단된다. 결과적으로 2.5 g의 CNT를 첨가한 PTFE 혼합용액으로 핫프레스(hot press) 공정을 실시한 구리 기판 시료에서는 대다수 CNT와 관련한 성분이 표면을 차지하고 있음을 확인할 수 있다.

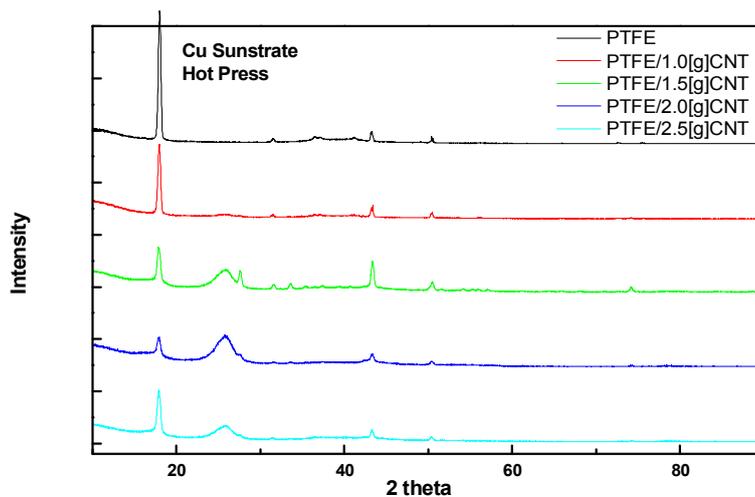


Fig. 75 XRD spectra of the hot-pressed Cu substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents

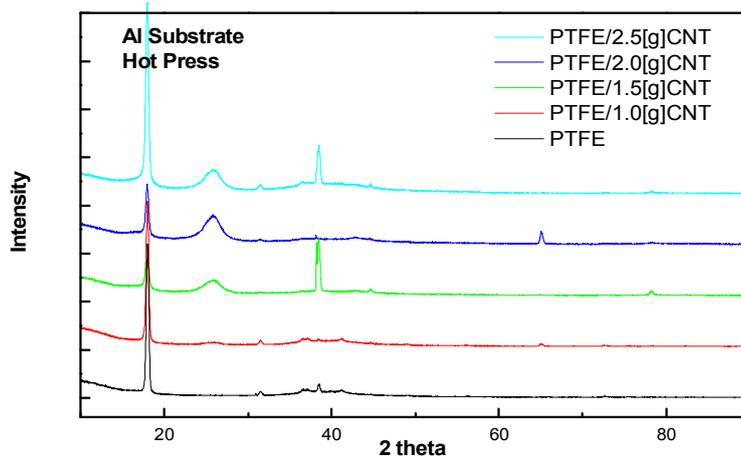


Fig. 76 XRD spectra of the hot-pressed Al substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents

알루미늄 기판에 CNT 분말을 첨가하지 않은 PTFE 용액만으로 실시한 공정의 시료를 건조 및 열처리 후에 XRD 회절 피크를 분석하였을 때,  $2\theta=18^\circ$  근처에서 PTFE 피크가 선명하게 나타나는 것을 알 수 있다. 또한  $2\theta=41^\circ$  근처에서 탄소(C)에 기인한 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 알루미늄 기판 위에 CNT 분말을 각각 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 첨가한 PTFE 혼합 용액을 이용하여 실험 수행한 시료의 XRD 회절 피크를 살펴보았을 때, CNT 분말이 첨가되자 PTFE 관련  $2\theta=18^\circ$  근처의 피크는 급격히 감소하고,  $2\theta=22^\circ$  근처에서 탄소 관련 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이에 따라서 CNT를 첨가한 PTFE 혼합용액으로 코팅을 실시한 구리 기판 시료에서는 대다수 CNT와 관련한 성분이 표면을 차지하고 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 77 및 78은 각각 구리(Cu) 및 알루미늄(Al) 기판에 PTFE/CNT 코팅 공정을 수행하고 면저항과 이동도의 상관관계를 나타내는 그래프이다. CNT 분말이 첨가되지 않았을 때는 구리 기판 위에 PTFE가 코팅이 면저항이 현저히 높게 나타난다. 하지만 CNT 분말 첨가량을 1.0 g, 1.5 g, 2 g, 2.5 g으로 점점 늘려가며 측정하였을 때 면저항이 점점 낮아지다가 다시 증가하는 경향을 보인다. 1.5 g 이상의 CNT 분말을 첨가하게 되면 면저항은 감소되는 경향을 보이지만, 선형적인 경향은 나타나지 않았다. 이것은 CNT와 PTFE의 분산이 잘 이루어지지 않아 CNT와 기판과의 접촉이 잘 형성되지 않아 일정한 증가 하는 현상은 나오지 않았으나 CNT의 함량이 증가하면 저항이 감소하는 경향성을 보인 것으로 판단된다.

Fig. 79 및 80은 각각 압축성형으로 제작한 PTFE 또는 PTFE/CNT 코팅된 구리(Cu) 및 알루미늄(Al) 기판의 전기전도도의 변화를 탄소(C)의 원자퍼센트(atomic percent)와의 상관관계를 살펴보기 위하여 분석을 실시 한 결과이다. PTFE만의 코팅층을 갖는 시료에서는 전기전도도 측정이 불가하였으며, 그 이유는 PTFE만의 코팅층이 스펀코팅에 의해 제작된 막층에 비하여 핫프레이스에 의한 압축성형에 의해 제작된 막층의 코팅 상태가 균일하여 기판으로 도전되는 전류가 적고, 코팅층의 신뢰성이 우수하였기 때문이라 판단된다.

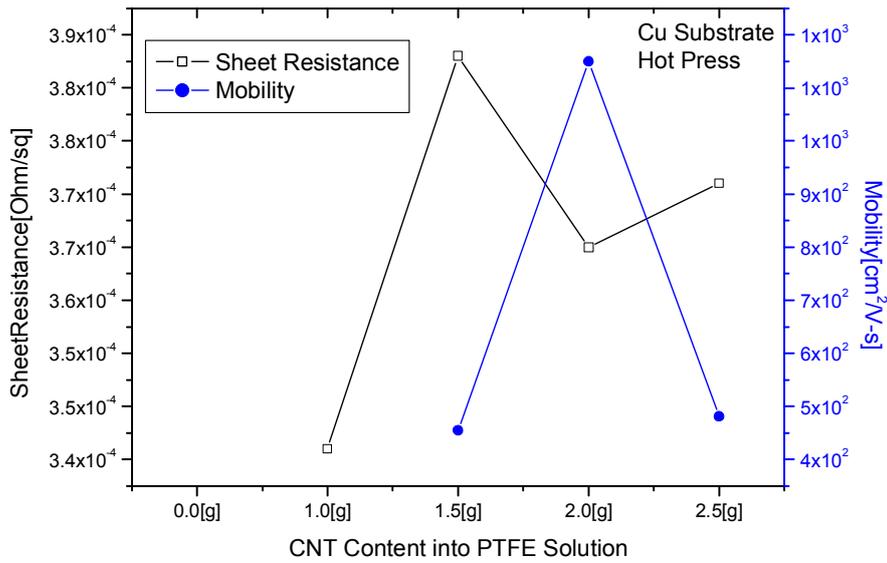


Fig. 77 Sheet resistance and carrier mobility of the hot-pressed Cu substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents

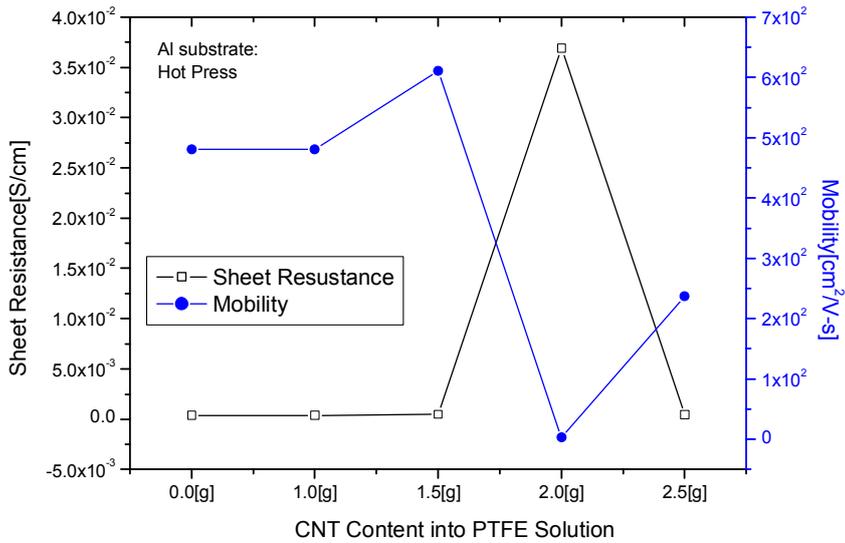


Fig. 78 Sheet resistance and carrier mobility of the hot-pressed Al substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents

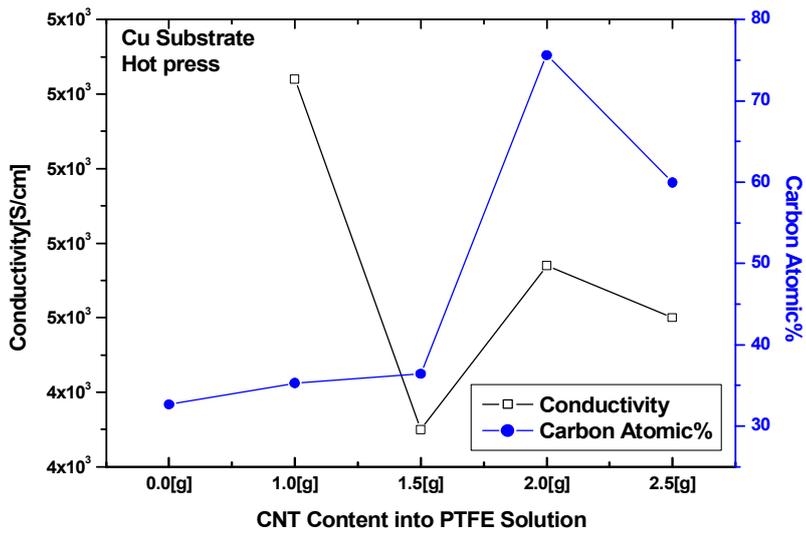


Fig. 79 Conductivity and carbon atomic percent of the hot-pressed Cu substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents

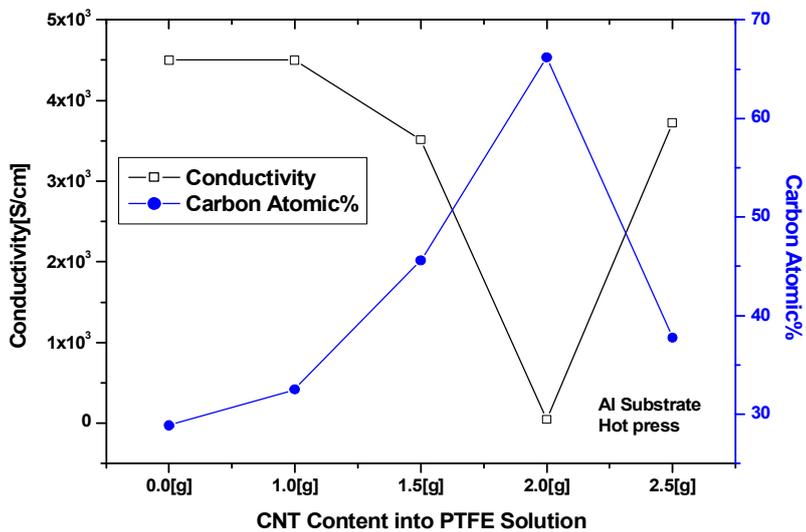


Fig. 80 Conductivity and carbon atomic percent of the hot-pressed Al substrates by using PTFE or PTFE/CNT powder with a different CNT contents

## V. 결 론

본 논문은 고분자 전해질 연료전지(PEMFC) 적용을 위하여 연료전지 분리판의 재료로 사용되는 기존 흑연 재료의 문제점들을 해결하고자, 부피 감소, 기계적 강도 증대, 전기 및 열 전도성 향상을 목표로 금속 계열 분리판의 단점인 내부식성 향상, 화학적 안정성 개선 등을 목표로 하였다. 이를 위하여 금속 분리판에 탄소나노튜브(CNT)를 코팅하여, 흑연 재료 분리판 대비 부피 감소, 기계적 강도의 증대, 금속 재료 분리판 대비 내부식성 및 화학적 안정성 개선뿐만 아니라 전기전도성이 우수한 CNT 특성을 활용하여 우수한 연료전지 분리판을 제작하였다. 금속 재료 분리판에 CNT 코팅을 위하여 스프인코팅(sping coating) 방법 및 핫프레스(hot press)를 이용한 압축성형 방법 등을 제안하였다. 제안된 공정으로 제작된 탄소나노튜브 코팅 금속 분리판의 화학적, 구조적 특성 등의 분석을 통해 해당 물성이 탄소나노튜브 코팅 금속 분리판의 전기적 특성에 미치는 영향에 대해서 연구를 수행하였다.

본 논문에서는 기존 흑연 재료 분리판 및 금속 재료 분리판과 비교하여 우수한 기계적, 화학적, 전기적 특성을 확보할 수 있는 탄소나노튜브 코팅 분리판의 효과적인 제조 방법을 개발하였다. 또한 최적의 물성을 확보한 후 연료전지 스택에 적용하여 우수한 전기 특성을 제어할 수 있는 재료 물성과의 상관관계를 확보하였으며, 본 논문을 통하여 다음과 같은 최종적인 결론을 얻을 수 있었다.

1. 탄소나노튜브 코팅 금속 분리막 적용을 위한 최적의 탄소나노튜브 스프인코팅 증착 공정 조건을 제안하여 증착하고, 최적의 탄소나노튜브 함량 확보를 위하여 EDX 및 XRD 분석을 통하여 공정을 체계화하고, 탄소나노튜브 함량에 따른 탄소나노튜브 코팅 금속 분리판의 화학적, 구조적, 전기적 특성을 분석하였다. 결과적으로 구리(Cu) 및 알루미늄(Al) 기판 등 금속 기판에 관계없이 PTFE 용액에 첨가하는 탄소나노튜브 분말의 질량이 증가함에 따라 표면의 탄소나노튜브 코팅 정도는 비례하는 경향성을 나타냄을 확보하였다.

2. 탄소나노튜브 코팅 금속 분리판 제작을 위하여 스프인코팅 방법과 핫프레스를 이용한 압축성형 방법 모두 PTFE 용액에 첨가되는 탄소나노튜브의 질량이 증가할수록 금속 기판의 종류에 관계없이 표면에 탄소나노튜브의 함량이 비례하여 증가하는 경향성을 나타내었다. 구리 기판의 경우에 스프인코팅으로 코팅하였을 때에 2.5 g의 첨가에 의해서 93.14 at%, 압축성형의 경우에 역시 2.5 g의 첨가에 의해서 95.25 at%로 압축성형의 경우가 더욱 높은 탄소나노튜브 함량을 나타내었다. 알루미늄 기판의 경우에 스프인코팅으로 코팅하였을 때에 2.5 g 첨가 시 93.45 at%의 최대값 및 압축성형의 경우에는 2.0 g 첨가 시에 89.32 at%으로 2.5 g 첨가 시의 87.84 at%보다 다소 높았다.

3. 탄소나노튜브 함량 증가에 따른 표면 탄소나노튜브 코팅 정도는 증가하지만, 구리 및 알루미늄 기판에 따라서 전기 특성은 다르게 나타났다. 구리 기판의 경우에는 탄소나노튜브 코팅 정도가 증가하면 초기에는 면저항이  $3.67 \times 10^{-4} \Omega/\square$ 로 감소하여 전기전도성이 개선된 후 1.5 g 이후 부터는 다소간 면저항이 증가하지만 탄소나노튜브를 코팅하지 않았을 때보다는 개선되는 특성을 나타내었다. 하지만 알루미늄 기판의 경우에는 탄소나노튜브 코팅 정도가 증가하면서 면저항이  $3.50 \times 10^{-4} \Omega/\square$ 에서  $3.67 \times 10^{-4} \Omega/\square$ 로 증가한 후 1.5 g 이후 다소간 면저항이 감소하지만 탄소나노튜브를 코팅하지 않았을 때보다도 전기전도성이 저하되는 특성을 나타내었다.

본 논문을 통해서 최적의 탄소나노튜브 코팅 금속 연료전지 분리판 제작 방법을 제안하였고, 탄소나노튜브 코팅을 위한 탄소나노튜브 표면 함량 제어를 위하여 PTFE 용액 내에 탄소나노튜브 분말의 질량으로 제어할 수 있음을 검증하였다. 구리 기판의 경우 핫프레스를 이용한 압축성형 방법으로 최대 95.25 at%의 탄소나노튜브 코팅 표면 함량을 확보할 수 있었으며, 탄소나노튜브 표면 함량이 높을수록 기계적 강도, 화학적 안정성, 전기전도성이 우수한 분리판을 제작할 수 있음을 실험적으로 도출할 수 있었다. 본 논문의 결과는 향후 연료전지 분리판 제작에 있어서 효율 향상, 경제성 향상 등의 최적화에 획기적으로 기여할 것으로 기대된다.

【참고문헌】

- [1] W.Vielstich, A. Lamm, and H. A. Gasteiger. Handbook of Fuel Cells, Vol 2. Wiley, New York, 2003
- [2] Lee, Dongyoung, et al. "Method for exposing carbon fibers on composite bipolar plates." Composite Structures 134 (2015): 1-9.
- [3] Yuan, Xiao Zi, et al. "Bipolar plates for PEM fuel cells—from materials to processing." Journal of New Materials for Electrochemical Systems 8.4 (2005): 257.
- [4] Wu, Man, and Leon L. Shaw. "A novel concept of carbon-filled polymer blends for applications in PEM fuel cell bipolar plates." International Journal of Hydrogen Energy 30.4 (2005): 373-380.
- [5] Hentall PL, Lakeman JB, Mepsted GO, Adcock PL, Moore JM. New materials for polymer electrolyte membrane fuel cell current collectors. J Power Sources 1999;80:235-.41.
- [6] Besmann TM, Klett JW, Henry JJ, Lara-Curzio E. Carbon/carbon composite bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells. J Electrochem Soc 2000;147(11): 4083-.6.
- [7] Tawfik, H., Y. Hung, and D. Mahajan. "Metal bipolar plates for PEM fuel cell—a review." Journal of Power Sources 163.2 (2007): 755-767.
- [8] Larminie, James, Andrew Dicks, and Maurice S. McDonald. Fuel cell systems explained. Vol. 2. Chichester, UK: J. Wiley, 2003.
- [9] 전신희, 연료전지 금속분리판의 표면개질과 부식특성에 관한 연구, 울산대학교 대학원, 박사학위 논문, 2015
- [10] Springer, Thomas E., T. A. Zawodzinski, and Shimshon Gottesfeld. "Polymer electrolyte fuel cell model." Journal of the Electrochemical Society 138.8 (1991): 2334-2342.
- [11] Barbir, Frano. PEM fuel cells: theory and practice. Academic Press, 2013.

- [12] Ram b. Gupta, Hydrogen fuel: Production, Transport, and Storage, 2008, pp.17
- [13] Adapted from Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 12, Wiley, New York, 2012
- [14] Palsson J, Selimovic A, Sjunnesson L. Combined solid oxide fuel cell and gas turbine systems for efficient power and heat generation. J Power Sources 2000;86:442-.8.
- [15] Kimijima S, Kasagi N. Performance evaluation of gas turbine-fuel cell hybrid micro generation system. In: Proceedings of ASMETURBO EXPO 2002, Amsterdam, The Netherlands, June 3-.6.
- [16] Varcoe, John R., and Robert CT Slade. "Prospects for alkaline anion-exchange membranes in low temperature fuel cells." Fuel cells 5.2 (2005): 187-200.
- [17] Kordesch, Karl, et al. "Alkaline fuel cells applications." Journal of Power Sources 86.1 (2000): 162-165.
- [18] Nam, Jin Hyun, and Massoud Kaviany. "Effective diffusivity and water-saturation distribution in single-and two-layer PEMFC diffusion medium." International Journal of Heat and Mass Transfer 46.24 (2003): 4595-4611.
- [19] Dillon, R., et al. "International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications." Journal of Power Sources 127.1 (2004): 112-126.
- [20] Kamarudin, Siti Kartom, F. Achmad, and Wan Ramli Wan Daud. "Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices." International Journal of Hydrogen Energy 34.16 (2009): 6902-6916.
- [21] Ren, Xiaoming, et al. "Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory." Journal of Power Sources 86.1 (2000): 111-116.
- [22] N. M. Sammes, Y. Du and R. Bove, "Design and fabrication of a 100W anode supported micro-tubular SOFC stack", J. Power Sources, Vol. 145, p.

428(2005).

- [23] Barbir, Frano. PEM fuel cells: theory and practice. Academic Press, 2013.
- [24] Motokawa, Shinji, et al. "MEMS-based design and fabrication of a new concept micro direct methanol fuel cell ( $\mu$ -DMFC)." *Electrochemistry Communications* 6.6 (2004): 562-565.
- [25] Winkler, W., and P. Nehter. "Thermodynamics of fuel cells." *Modeling Solid Oxide Fuel Cells*. Springer Netherlands, 2008. 13-50.
- [26] Barbir, Frano. PEM fuel cells: theory and practice. Academic Press, 2013.][O'hayre, Ryan, et al. *Fuel cell fundamentals*. John Wiley & Sons, 2016.
- [27] Stern, Milton, and Al L. Geary. "Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves." *Journal of the electrochemical society* 104.1 (1957): 56-63.
- [28] R. O'Hayre, S.W. Cha, W. colella, F. b. Prinz, " *Fuel Cell fundamentals*, 2nd Edition, Wiley, 2008, pp.196
- [29] 오인환, 하흥용, and 이태희. "[특집: 연료전지 발전기술] 고분자전해질 연료전지 기술개발 현황 및 전망." *Chemical Industry and Technology* 16.5 (1998): 431-444.
- [30] Nam, Jin Hyun, and Massoud Kaviany. "Effective diffusivity and water-saturation distribution in single-and two-layer PEMFC diffusion medium." *International Journal of Heat and Mass Transfer* 46.24 (2003): 4595-4611.
- [31] Cho, E. A., et al. "Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells." *Journal of Power Sources* 125.2 (2004): 178-182.
- [32] Cooper, Joyce S. "Design analysis of PEMFC bipolar plates considering stack manufacturing and environment impact." *Journal of Power Sources* 129.2 (2004): 152-169.

- [33] 차병철, PEMFC 분리판 적용을 위한 STS 316L 의 플라즈마 표면개질에 관한 연구, 울산대학교대학원, 박사학위 논문, 2010.
- [34] Chandan, Amrit, et al. "High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC)-A review." *Journal of Power Sources* 231 (2013): 264-278.
- [35] Wang, Heli, Mary Ann Sweikart, and John A. Turner. "Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells." *Journal of Power Sources* 115.2 (2003): 243-251.
- [36] Gasteiger, Hubert A., et al. "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs." *Applied Catalysis B: Environmental* 56.1 (2005): 9-35.
- [37] Antonucci, P. L., et al. "Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion®-silica electrolyte for high temperature operation." *Solid State Ionics* 125.1 (1999): 431-437.
- [38] Savadogo, O. "Emerging membranes for electrochemical systems: Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications." *Journal of Power Sources* 127.1 (2004): 135-161.
- [39] Savadogo, O. "Emerging membranes for electrochemical systems: Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications." *Journal of Power Sources* 127.1 (2004): 135-161.
- [40] Kreuer, K. D. "On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells." *Journal of membrane science* 185.1 (2001): 29-39.
- [41] Poltarzewski, Z., et al. "Nafion Distribution in Gas Diffusion Electrodes for Solid-Polymer-Electrolyte-Fuel-Cell Applications." *Journal of The Electrochemical Society* 139.3 (1992): 761-765.
- [42] Cheng, Shaoan, Hong Liu, and Bruce E. Logan. "Power densities using different cathode catalysts (Pt and CoTMPP) and polymer binders (Nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells." *Environmental science & technology* 40.1 (2006): 364-369.

- [43] Carrette, L., K. A. Friedrich, and U1 Stimming. "Fuel cells-fundamentals and applications." Fuel cells 1.1 (2001): 5-39.
- [44] Costamagna, Paola, and Supramaniam Srinivasan. "Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part II. Engineering, technology development and application aspects." Journal of Power Sources 102.1 (2001): 253-269.
- [45] Antolini, E., et al. "Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes for PEFC." Journal of Power Sources 77.2 (1999): 136-142.
- [46] Shao, Minhua, ed. Electrocatalysis in fuel cells: a non-and low-platinum approach. Vol. 9. Springer Science & Business Media, 2013.
- [47] Zhang, Jiujun, ed. PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications. Springer Science & Business Media, 2008.
- [48] Barrett, Craig R., William D. Nix, and Alan S. Tetelman. The principles of engineering materials. Prentice hall, 1973.
- [49] Nitta, Iwao, et al. "Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer: part I. Experimental." Journal of Power Sources 171.1 (2007): 26-36.
- [50] 안병재, 고분자 전해질형 대면적 연료전지 분리판 연료전지 분리판 해널의 최적 설계, 성균관대학교 대학원 박사학위논문, 13-38(2005)
- [51] Wang, Heli, Mary Ann Sweikart, and John A. Turner. "Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells." Journal of Power Sources 115.2 (2003): 243-251.
- [52] 정진호, 고분자전해질 연료전지용 금속분리판의 표면개질, 전남대학교 대학원, 박사학위논문, 2009.
- [53] Tsuchiya, Haruki, and Osamu Kobayashi. "Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve." International Journal of Hydrogen Energy 29.10 (2004): 985-990.
- [54] Li, Xianguo, and Imran Sabir. "Review of bipolar plates in PEM fuel cells:

- Flow-field designs." *International Journal of Hydrogen Energy* 30.4 (2005): 359-371.
- [55] Hermann, Allen, Tapas Chaudhuri, and Priscila Spagnol. "Bipolar plates for PEM fuel cells: a review." *International Journal of Hydrogen Energy* 30.12 (2005): 1297-1302.
- [56] Joseph, Shine, et al. "Conducting polymer-coated stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC)." *International Journal of Hydrogen Energy* 30.12 (2005): 1339-1344
- [57] Hermann, Allen, Tapas Chaudhuri, and Priscila Spagnol. "Bipolar plates for PEM fuel cells: a review." *International Journal of Hydrogen Energy* 30.12 (2005): 1297-1302
- [58] Scholta, J., et al. "Investigations on novel low-cost graphite composite bipolar plates." *Journal of Power Sources* 84.2 (1999): 231-234.
- [59] Kuan, Hsu-Chiang, et al. "Preparation, electrical, mechanical and thermal properties of composite bipolar plate for a fuel cell." *Journal of Power Sources* 134.1 (2004): 7-17.
- [60] 전신희, 연료전지 금속분리판의 표면개질 부식특성에 관한 연구, 울산대학교 대학원 박사학위논문, 2015
- [61] Ong, Yit Thai, et al. "A review on carbon nanotubes in an environmental protection and green engineering perspective." *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 27.2 (2010): 227-242.
- [62] Park, Gu-Gon, et al. "Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC." *Journal of Power Sources* 131.1 (2004): 182-187.
- [63] Freitas, Chrysantha, and Rainer H. Müller. "Effect of light and temperature on zeta potential and physical stability in solid lipid nanoparticle (SLN™) dispersions." *International journal of pharmaceutics* 168.2 (1998): 221-229.
- [64] Joly, Laurent, et al. "Hydrodynamics within the electric double layer on slipping surfaces." *Physical review letters* 93.25 (2004): 257805.

- [65] Van Loosdrecht, M. C., et al. "Electrophoretic mobility and hydrophobicity as a measured to predict the initial steps of bacterial adhesion." *Applied and Environmental Microbiology* 53.8 (1987): 1898-1901.
- [66] Fujii, Motoo, et al. "Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotube." *Physical review letters* 95.6 (2005): 065502.
- [67] Woan, Karran, Georgios Pyrgiotakis, and Wolfgang Sigmund. "Photocatalytic carbon-nanotube-TiO<sub>2</sub> composites." *Advanced Materials* 21.21 (2009): 2233-2239.
- [68] Wang, Joseph, and Mustafa Musameh. "Carbon nanotube/teflon composite electrochemical sensors and biosensors." *Analytical chemistry* 75.9 (2003): 2075-2079.
- [69] Spitalsky, Zdenko, et al. "Carbon nanotube-polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties." *Progress in polymer science* 35.3 (2010): 357-401.
- [70] Foldbjerg, Rasmus, et al. "PVP-coated silver nanoparticles and silver ions induce reactive oxygen species, apoptosis and necrosis in THP-1 monocytes." *Toxicology letters* 190.2 (2009): 156-162.
- [71] Lu, Chungsyng, and Huantsung Chiu. "Adsorption of zinc (II) from water with purified carbon nanotubes." *Chemical Engineering Science* 61.4 (2006): 1138-1145.
- [72] Smitha, B., S. Sridhar, and A. A. Khan. "Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review." *Journal of membrane science* 259.1 (2005): 10-26.
- [73] Varcoe, John R., et al. "Poly (ethylene-co-tetrafluoroethylene)-derived radiation-grafted anion-exchange membrane with properties specifically tailored for application in metal-cation-free alkaline polymer electrolyte fuel cells." *Chemistry of Materials* 19.10 (2007): 2686-2693.
- [74] Barik, R. C., et al. "Corrosion, erosion and erosion-corrosion performance of plasma electrolytic oxidation (PEO) deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings." *Surface and coatings technology* 199.2 (2005): 158-167.

- [75] Gasteiger, Hubert A., et al. "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs." *Applied Catalysis B: Environmental* 56.1 (2005): 9-35.