

자동차 구동용 PEMFC 금속계 분리판 개발

전 유택¹⁾, 정 경우²⁾, 나 상묵³⁾

Development of Metallic Bipolar Plate for Automotive PEMFC

Yootaek Jeon, Kyeongwoo Chung, Sangmook Na

Key words : Bipolar plate, PEMFC, Coating, Corrosion, Forming, Stamping, Corrosion rate, Passive Film

Abstract : Bipolar plate is the main part with MEA in automotive PEMFC. It must have a good electrical conductivity and excellent corrosion resistance, be cost effective. Therefore, stainless steels have been studied by many researchers because of its corrosion resistance and cost benefits. But their properties are not sufficient for the application to bipolar plate for automotive PEMFC.

In this work, we have performed stamping using various commercial stainless steels to select candidate material for bipolar plate and to derive design parameters for stamping simulation. The results showed that a small curvature at the corner of flow field is more favorable due to easier a plastic deformation. Stamping process was simulated by changing surface condition, and the size and angle of channel. The optimum shape and spring back phenomena were evaluated. Surface coating was applied to increase the corrosion resistance and electrical conductivity of stainless steel. The electrical interfacial resistance was 10 to 15mΩcm² under clamping force of 150psi. But corrosion resistance of coating on the stainless steel was not good due to the unstableness of microstructure.

1. 서 론

분리판(Bipolar Plate)은 MEA와 함께 연료전지 핵심부품으로서 수소, 산소, 냉각수를 각각 분리하여 연료전지 셀의 전면적에 걸쳐 균일하게 분배 공급해주는 역할을 하고 전기화학반응에 의해 생성되는 전류를 수집해 주는 역할을 한다. 따라서 분리판은 우수한 전기전도성 및 열전도성, 가스밀폐성, 내식성을 가져야 하며 실제 스택에 적용되기 위해서는 경제성을 갖추어야 한다.

기존에 분리판은 흑연계 소재 및 수지와 흑연을 혼합한 복합 흑연 재료가 많이 연구되어 왔다. 그러나 흑연계 분리판은 대량생산 및 강도, 밀폐성이 금속계 대비하여 상대적으로 떨어지기 때문에 최근들어 금속계 분리판에 대한 다양한 연구들이 진행되고 있다. 금속계 분리판은 두께를 줄일 수 있기 때문에 스택의 부피 및 경량화가 가능하고 스템핑 공정을 이용하게 되면 대량생산이 가능하다는 장점을 갖는다. 그러나 부식이 발생하게 되면 금속성분이 용출되어 MEA를 오염시키기 때문에 스택의 성능을 저하시킨다는 단점이

있다. 또한 사용 시간이 증가함에 따라 표면 산화물층 두께가 증가하여 전기저항이 커지기 때문에 연료전지 성능을 감소시키는 문제점을 갖는다.

현재 분리판 소재로는 스테인리스강, 티타늄 합금, 알루미늄 합금, 니켈 합금 등이 후보재료로 검토되고 있다. 이중 가격이 상대적으로 저렴한 스테인리스강을 소재로 하여 부족한 내식성 및 전기전도성을 보완하기 위한 다양한 코팅들이 복합적으로 연구되고 있으나 분리판에서 요구되는 충분한 물성 및 경제성 있는 제조방법에 대해서는 보고된 사례가 없어 연료전지 개발을 위해서는 이에 대한 종합적인 연구개발이 매우 필요한 상황이다.

따라서 본 연구에서는 다양한 소재들에 대한 성형성 평가 및 성형성 개선을 위한 개면 마찰특성 연구를 수행하고 성형해석을 통해 금속계에 적용가능한 유로의 형상 및 크기를 도출하고자 하였다. 또한 스테인리스강 표면에 다양한 코팅을 적용하여 연료전지 분리판에서 요구되는 전기전도성 및 내식성을 평가하여 금속계 분리판 적용 가능성에 대하여 알아보고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 스템핑 성형시험

소재별 실프레스 성형시험을 실시하여 금속소재들에 대한 성형성을 검토하고 금속계 분리판 스템핑 공정에 대한 성형해석 변수를 도출하고자 하였다. 사용된 금형과 유로 형상은 Fig. 1과 같다.

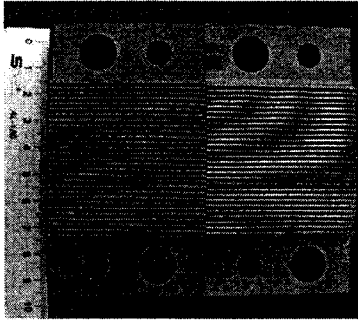


Fig. 1 Die and cross sectional view of separator

2.2 스템핑 성형해석

2.2.1 기본 물성시험

성형해석을 위한 기본 데이터 확보를 위하여 두께 0.2mm의 316L 스테인리스강을 소재로 하여 인장시험, 경도시험, 마찰계수시험을 실시하였다.

1) 인장시험

인장시험편은 KSB 0801 규격에 의거 폭 12.5mm, 표점거리 50mm 크기로 와이어 커팅으로 제작하였다. 인장시험은 압연방향(0°), 대각방향(45°), 직각방향(90°)에 대하여 실시되었으며 이때의 인장곡선과 r값을 구하여 사용하였다.

2) 경도시험

비커스 경도계를 사용하여 하중 300g으로 측정하였다.

3) 마찰계수시험

마찰계수는 Fig. 2와 같이 하중 200kg을 블록 비드에 인가하여 30mm/s의 속도로 측정하였다.

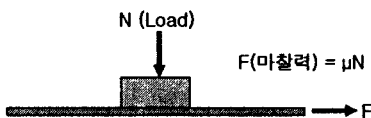


Fig. 2 Schematic diagram of Friction Test

4) FLD곡선 작성

길이 200mm, 폭 25, 50, 75, 100, 120, 125, 130, 145, 200mm의 시편들을 준비하여 실크스런 기법을 사용하여 원 그리드를 인쇄하고 각 시편에 대하여 파단 혹은 기준 넥킹 발생 시까지 펀치 돌 테스트를 실시하였다. ASAME 장비를 이용하여 파단 혹은 넥킹 발생 부위에 대한 변형율을 측정하고 측정된 변형율을 주변형율(major strain)과 부변형율(minor strain) 값에 의해 그래프 상에 표시하여 FLD 곡선을 작성하였다.

2.2.2 성형해석

스템핑 공정에 대한 성형해석은 LS-Dyna를 사용하여 Fig. 3과 같은 분리판 디자인을 가지고 실시하였다. 성형해석은 유로의 깊이(d), 폭(w), 변곡부의 곡률반경(R), 유로의 각도(theta), 마찰계수 등을 변수로 하여 파단이 발생하지 않는 최대 유로 형상을 도출하고자 하였다. 성형해석의 효율성을 위해 유로의 반복 및 대칭성을 활용하여 중심의 직선부분과 유로의 변곡부로 나누어 수행하였다. 성형해석에서의 채널 각도는 Fig. 1에서의 각도와 다르게 정의되므로 성형해석상에 theta 값이 작을수록 채널각도가 증가하여 성형성이 우수해진다.

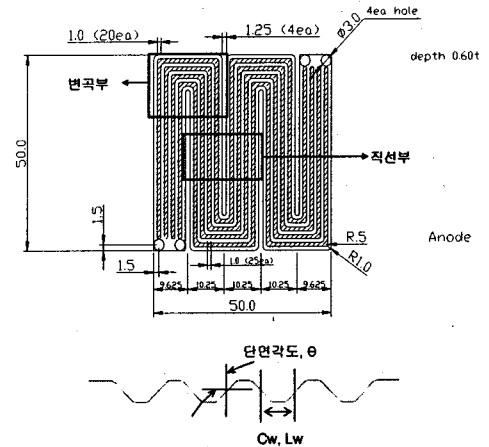


Fig. 3 Schematic diagram of Separator

2.3 분리판 코팅층 평가

전기전도성은 코팅샘플 양면에 가스확산층(GDL)과 금 코팅된 동판을 배열시켜 인장시험기로 하중을 가하고 전압과 전류를 측정하여 옴의 법칙을 사용하여 접촉저항을 계산하여 평가하였다.

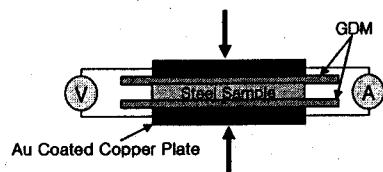


Fig. 4 Test Assembly of interfacial contact resistance

분리판 소재 및 코팅층의 내식성은 양극분극 시험을 행하여 평가하였다. 작업 전극의 노출 면적은 1cm^2 으로 하였으며 전위는 포화칼로멜전극 (SCE)을 기준으로 측정하였다. 부식용액으로는 1N, 0.1N, 0.01N 또는 0.001N H_2SO_4 과 2ppm HF 혼합 용액을 사용하였으며 온도는 80°C 로 유지하였다. 분극시험에 앞서 N_2 가스를 1시간 동안 purging하여 용액 내에 존재하는 CO_2 등의 불순물 가스를 제거하고, cathode 및 anode 분위기를 모사하기 위하여 O_2 또는 H_2 가스를 30분간 purging 한 후 EG&G 273A potentiostat을 사용하여 $1\text{mV}/\text{sec}$ 의 전위 주사 속도로 양극분극곡선을 측정하였다.

3. 연구결과

3.1 스템핑 성형시험결과

Fig. 5는 Fig.1의 금형을 이용하여 소재 및 유로 곡률반경을 변화시켰을 때 성형된 유로의 깊이 변화이다. 곡률반경이 증가함에 따라 성형깊이가 다소 증가하는 경향을 보였으며 304 계열보다 316 계열의 스템리스강이 다소 좋은 성형성을 나타내었다.

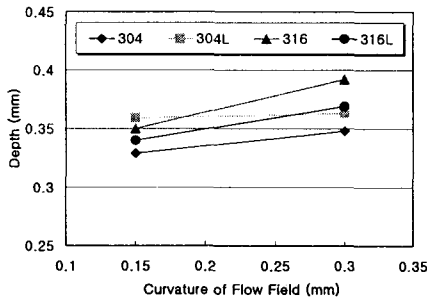


Fig. 5 Variation of channel depth with curvature at the corner

Fig. 6은 소재 및 유로 곡률반경 변화에 따른 유로 채널의 각도(θ) 변화이다. 곡률반경이 증가함에 따라 유로 채널의 각도가 감소하였다. 또한 316계열의 스템리스강이 성형각도가 더 크게 관찰되었다. 이는 곡률반경이 작을수록 유로 변곡점에서 소성변형이 보다 용이하게 일어나기 때문으로 판단된다.

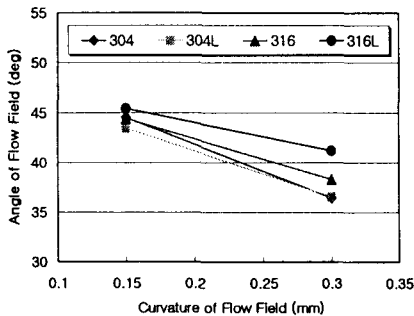


Fig. 6 Variation of channel angle with curvature at the corner

이러한 결과들로부터 316L 스템리스강이 스템핑 성형시 유로 깊이와 채널의 각도를 더 크게 할 수 있기 때문에 양극(Anode)과 같이 보다 깊은 유로를 갖는 분리판 성형에 유리함을 알 수 있다.

스템핑 공정은 재료 표면의 계면 윤활 특성에 많은 영향을 받기 때문에 표면 마찰계수를 줄여 주는 것이 중요하다. Fig. 7은 윤활유 및 표면처리를 적용했을 때 316L 스템리스강의 마찰계수 측정결과이다. 윤활유를 적용함으로써 마찰계수를 약 1/8 수준으로 감소시킬 수 있음을 알 수 있다.

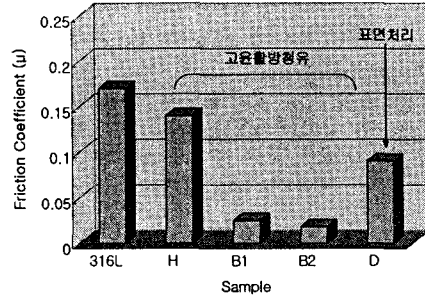


Fig. 7 Effect of lubricant oil and surface treatment on friction coefficient

3.2 스템핑 성형해석결과

Fig. 8은 분리판 중심부에서 유로 직선부에 성형해석 모델이다. 성형성이 가장 좋지 않은 구간인 평면변형조건을 표현하는 경계조건과 재료의 유입이 없을 때의 경계조건을 블랙크에 변위 구속조건으로 부여하였다.

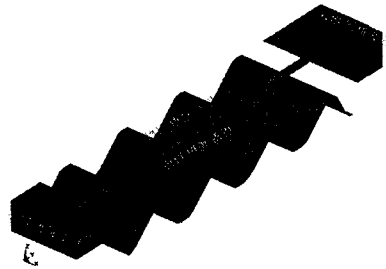
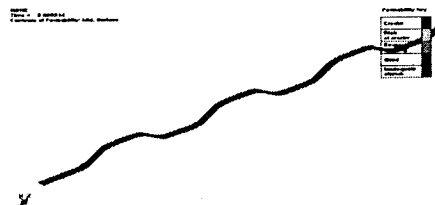


Fig.8 FE Model for Stamping Simulation

Fig. 9은 마찰계수(μ) 0.2 Cw 1.5일 때의 성형해석 결과이다. 성형 후 각부위에서 계산된 변형율을 FLD 곡선상에 적용해 보면 크랙이 발생하지 않는 안전 영역에 위치하여 유로의 단면각이 50° 까지 성형 가능함을 알 수 있다.



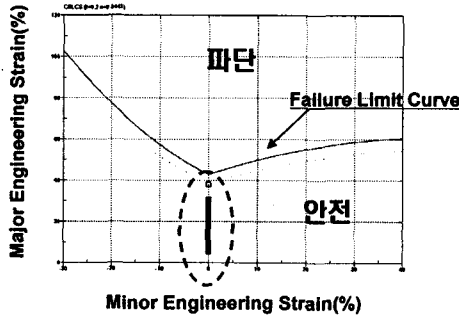


Fig. 9 Simulation results ($\mu:0.2, Cw:1.5$)

Fig. 10은 Fig. 9와 동일조건 하에서 유로 변곡부에서의 성형해석결과이다. 유로 각 부위에서의 변형율을 FLD 곡선 상에서 살펴보면 안전구역에 위치하여 전체적으로 크랙 발생없이 성형 가능함을 알 수 있다.

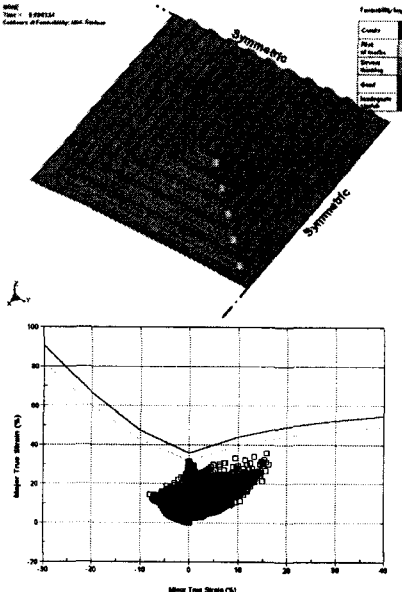


Fig. 10 Simulation results ($\mu:0.2, Cw:1.5, \Theta=40^\circ$)

Fig. 11과 Fig. 12는 앞서의 결과에 대하여 주변형률과 단면감소를 관점에서 분석한 결과이다. 최대 변형부에서의 두께감소율이 38%로 두께 감소는 많이 이루어지나 파단이 발생하지는 않음을 확인할 수 있다. 주변형률 또한 0.35로 0.4 이하의 값을 보여 파단이나 크랙이 발생하지 않음을 알 수 있다.

Fig. 13은 분리판을 316L 스테인리스강으로 스텝핑 성형하였을 때의 스프링백 현상 해석결과이다. 스프링백 발생량은 수직(Z축) 방향으로 0.74mm와 -1.19mm 정도 발생함을 예상할 수 있으며 전체적으로 2mm정도 예상된다.

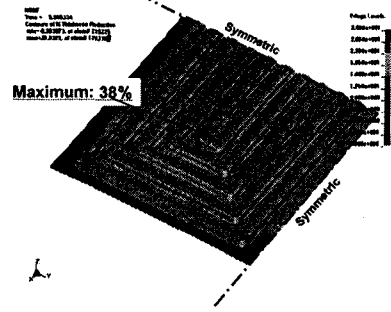


Fig. 11 Thinning Contour

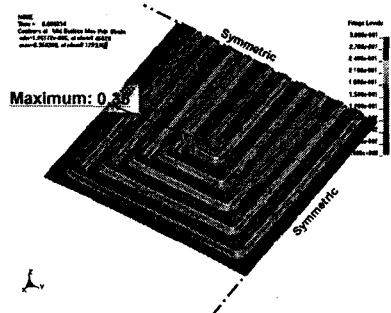


Fig. 12 Major strain contour

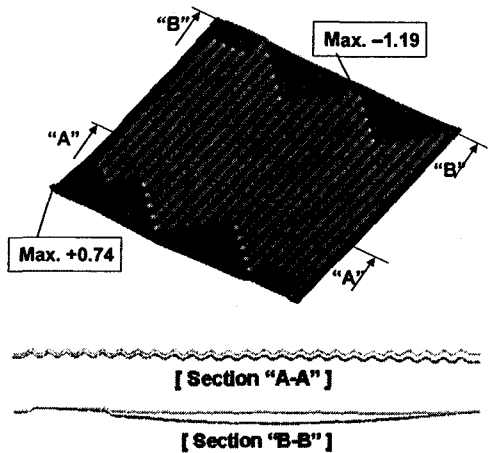


Fig. 13 Simulation Results of Springback

일반적으로 가공경화지수(n)와 이방성 계수(R)은 크기에 비례하여 성형성이 향상되는 특징이 있다. 특히, 가공경화지수(n)는 스트레칭(장출) 변형 영역에, 이방성 계수(R)는 드로잉 변형 영역의 성형성에 주로 영향을 미친다. 따라서 현재의 316스테인리스강의 가공경화지수와 이방성계수 값을 기준으로 이들 값을 증가시켰을 때의 성형 결과를 유로 채널의 각도로 해석을 실시하였다. Fig. 14는 가공경화지수에 따른 주변형률과 두께 감소율 변화이다. 가공경화지수가 증가함에 따라 두께 감소율과 주변형률이 감소하여 성형성이 개선됨을 예상할 수 있다.

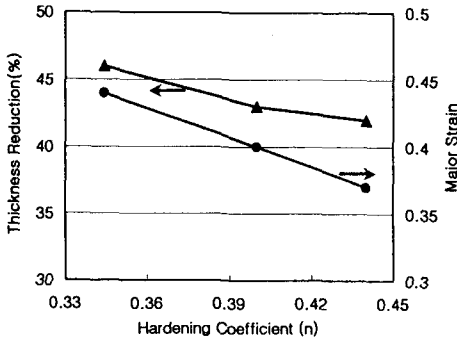


Fig. 14 Effects of Hardening Coefficient

Fig. 15는 이방성 계수 변화에 따른 결과이다. 가공경화지수와는 달리 주변형률과 두께 감소에 큰 영향을 주지 않아 성형성에 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 이방성 계수와 가공경화지수는 소재의 화학성분 및 제조공정에 의해 변화되므로 분리판과 같이 성형조건이 가혹한 경우 매우 중요한 의미를 갖게 된다.

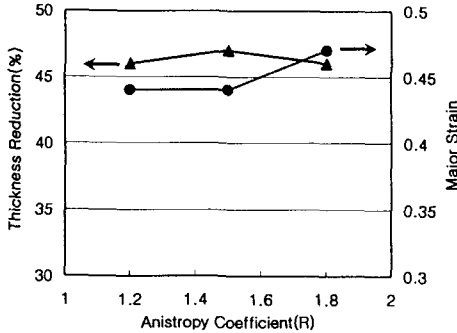


Fig. 15 Effects of Anisotropy Coefficient

3.3 금속계 분리판용 코팅 결과

Fig. 16은 분리판용 표면코팅 후 접촉저항 측정결과이다. 코팅물질 및 방법에 따라 접촉저항에 많은 차이가 발생하였으나, DOE 목표인 하중 150 psi에서 $15\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 이하의 접촉저항을 만족시키는 코팅층을 확인할 수 있었다.

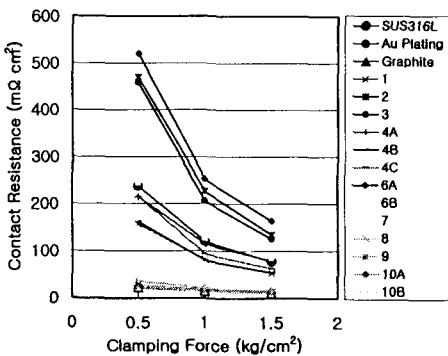


Fig. 16 Contact resistance of coated samples

Fig. 17은 코팅층에 대한 양극분극시험결과이다. 앞서 전기전도성은 만족되었으나 DOE 목표인 $16\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이하의 부식속도는 만족되지 않았다. 내식성은 코팅물질과 미세구조에 의해 많은 영향을 받는데 본 연구에 적용된 코팅성분은 일반적으로 내식성이 확보되어 있기 때문에 내식성을 증가시키기 위해서는 코팅공정 최적화를 통한 미세구조 개선이 필요할 것으로 판단된다.

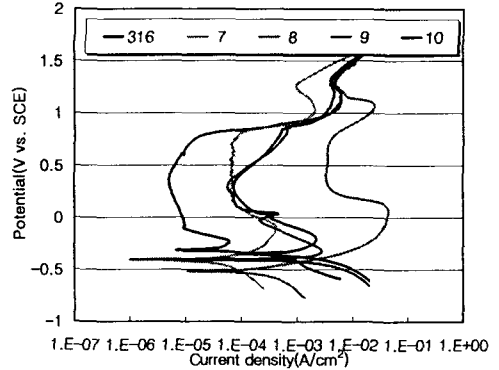


Fig. 17 Anodic polarization curves in simulated cathode environments

4. 결론

1. 스템핑 성형 결과 316L 스테인리스강이 가장 양호한 성형특성을 보였다. 특히 곡률반경이 작을수록 유로 변곡점에서 소성변형이 보다 용이하여 유로 채널의 각도를 크게 할 수 있었다.
2. 성형해석결과 마찰계수 0.2, Cw 1.5일 경우 유로 채널의 각도 θ 를 50° 까지 해도 크랙이나 파단의 발생없이 스템핑으로 성형 가능함을 예상할 수 있었다. 또한 스템핑 공정에 의해 스프링백이 발생하여 실 금형 제작시 이를 억제해 줄 수 있는 구속조건이 필요함을 알 수 있었다.
3. 분리판 표면코팅 후 전기전도성은 DOE 기준을 만족시킬 수 있으나 미세구조의 불안정성으로 내식성이 떨어졌다. 따라서 내식성을 확보하기 위한 코팅공정의 최적화가 필요함을 확인할 수 있었다.

References

- [1] G.O. Mepsted, J. M. Moore, Performance and Durability of Bipolar Plate Materials. Handbook of Fuel Cells, 2003 ; Vol.3: 286-293
- [2] Moucheng Li et al., 2004, "Corrosion behavior of TIN coated Type 316 stainless steel in simulated PEMFC environments", Corrosion Science, 46, 1370-1380
- [3] Heli Wang, John A. Turner, 2004, "Ferritic stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells", J. of Power Source, 128, 193-199