

PEMFC용 금속분리판 코팅 기술 개발

: I. 표면 및 부식 특성 평가

정경우¹⁾, 김세웅²⁾, 양 유창³⁾, 안 승균⁴⁾, 전 유택⁵⁾, 나 상목⁶⁾

Development of Surface Coating Technology for Metallic Bipolar Plate in PEMFC : I. Study on Surface and Corrosion Properties

Yongsik Yun, Kyeong Woo Chung, Yootaek Jeon, Sangmook Na, Yoochang Yang, Seunggyun Ahn

Key words : PEMFC(고분자 전해질막 연료전지), Metallic bipolar plate(금속분리판), Interfacial contact resistance(접촉저항), 내식성(Corrosion resistance), Long-term stability(장기안정성)

Abstract : Bipolar plate, which forms about 50% of the stack cost, is an important core part with polymer electrolyte membrane in PEMFC. Bipolar plates have been commonly fabricated from graphite material having high electrical conductivity and corrosion resistance. Lately, many researchers have concentrated their efforts on the development of metallic bipolar plate and stainless steel has been considered as a potential material for metallic bipolar plate because of its high strength, chemical stability, low gas permeability and applicability to mass production. However, it has been reported that its inadequate corrosion behavior under PEMFC environment lead to a deterioration of membrane by dissolved metal ions and an increase in contact resistance by the growth of passive film, therefore, its corrosion resistance as well as contact resistance must be improved for bipolar plate application.

In this work, several types of coating were applied to 316L and their electrical conductivity and corrosion resistance were evaluated in the simulated PEMFC environment. Application of coating gave rise to low interfacial contact resistances below $19 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ under the compress force of 150 N/cm^2 . It also made the corrosion potential to shift in the positive direction by 0.3V or above and decreased the corrosion current from ca. $9 \mu\text{A/cm}^2$ to ca. $0.5 \mu\text{A/cm}^2$ in the mixed solution of 0.1N H_2SO_4 and 2ppm HF. A coating layer under potentiostatic control of 0.6V and $0.75V_{\text{SCE}}$ for 500 hours or longer showed some instabilities, however, no significant change in coating layer were observed from Impedance data. In addition, the corrosion current maintained less than $1 \mu\text{A/cm}^2$ for most of time for potentiostatic tests. It indicates that high electrical conductivity and corrosion resistance can be obtained by application of coatings in the present work.

1. 서 론

분리판(Bipolar plate)은 막전극체(MEA)와 더불어 연료전지 핵심부품으로 막전극체(MEA)와 기체확산층(GDL)의 구조적 지지, 발생한 전류의 수집 및 전달, 반응 가스의 수송, 반응 생성물의

수송 및 제거 그리고 반응열 제거를 위한 냉각수 수송 등의 다양한 역할을 담당한다. 이에 따라, 분리판은 우수한 전기전도성, 열전도성, 가스 밀폐성 및 화학적 안정성을 가져야 한다.

기존의 분리판은 우수한 전기전도성 및 화학적 안정성을 갖는 흑연계 소재 및 수지와 흑연을 혼합한 복합 흑연 재료를 이용해서 제조되어 왔

다. 그러나, 흑연계 분리판은 강도 및 밀폐성이 금속계 소재와 대비하여 낮은 특성을 나타내며 특히 이를 이용한 분리판 제조시 높은 공정 비용 및 낮은 양산성으로 인하여 최근 들어 금속계 분리판에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다. 금속계 분리판 적용시 분리판 두께 감소를 통한 연료 전지 스택의 부피 감소 및 경량화가 가능하고 스텝핑 등을 이용한 제조가 가능하여 대량생산을 확보할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그러나, 연료전지 사용시 금속 부식이 발생하는데 이는 MEA의 오염을 유발하여 연료전지 스택 성능 저하를 발생시키는 요인으로 작용한다. 또한, 장시간 사용시 금속 표면에 두꺼운 산화막 성장으로 인하여 연료전지 내부 저항을 증가시킨다.¹⁾

분리판용 금속 소재로서는 스테인리스강, 티타늄 합금, 알루미늄 합금 및 니켈 합금 등이 후보재료로 검토되고 있다. 스테인리스강은 비교적 저렴한 소재 원가 및 우수한 내식성 등으로 인하여 분리판 소재로 많은 주목을 받고 있으나, 여전히 내식성 및 전기 전도성 측면에서 낮은 특성을 나타낸다. 이에 따라, 최근 Pt, Au등의 귀금속, 질화물, 탄화물 등의 금속 화합물 그리고 흑연계 등의 내식성 및 전기전도성의 동시 확보 가능한 코팅 시스템 개발이 활발히 진행되고 있다.^{2,3)}

본 연구에서는 건, 습식 방법 등의 다양한 코팅을 적용하여 연료전지 분리판에서 요구되는 전기 전도성 및 내식성을 평가하고 이를 통하여 금속계 분리판 적용성에 대해 알아보려 한다.

2. 실험 방법

2.1 소재 및 코팅

분리판용 소재로서는 316L을 사용하였으며, 316L 상에 A, B, C, D, E의 다섯 가지 코팅 시스템을 적용하였다.

2.1 접촉저항 평가

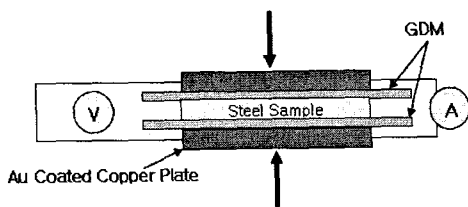


Fig. 1 Test Assembly of interfacial contact resistance.

전기전도성은 코팅 샘플 양면에 가스확산층(GDL)과 Au 코팅된 Cu판을 배열시켜 인장시험기

를 이용하여 하중을 가하고 Zahner IM6D 임피던스 측정기를 이용하여 저항을 측정 평가하였다.

2.3 내식성 평가

금속분리판 소재 및 코팅층의 단기 내식 평가는 양극분극시험을 통하여 이루어졌다. 작업 전극의 노출면적은 1 cm^2 하였으면, 전위는 포화 칼로멜 전극(SCE)을 기준으로 측정하였다. 부식 용액으로는 0.1N H_2SO_4 와 2ppm HF 혼합 용액을 사용하였으면 80°C로 온도를 유지하였으면, 연료전지 cathode 분위기를 모사하기 위하여 air 가스를 purging한 상태에서 EG&G 273A를 이용하여 1 mV/sec,의 전위 주사 속도로 양극 분극 거동을 측정하였다.

장기내식성 평가는 정전위법을 이용하여 동일 용액에서 수행하였다. 1 cm^2 면적을 갖는 작업 전극에 VMP3을 이용하여 0.6V 혹은 0.75V (vs. SCE)를 인가한 후 부식 전류를 측정하였으며 일정 시간을 간격으로 Impedance를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전기전도성

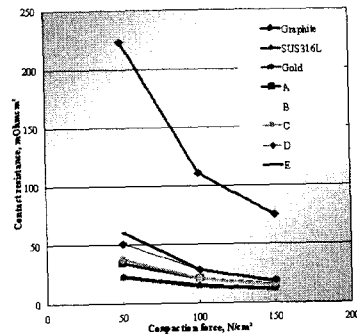


Fig. 2 Interfacial Contact resistances of samples with compaction force.

Fig. 2는 316L 소재, 분리판용 흑연 소재 및 표면 코팅된 316L의 접촉저항 측정 결과를 나타낸 것이다.

기존의 316L의 경우 150 N/cm²의 높은 하중을 가했을 시에도 70 mΩcm²이상의 높은 접촉 저항을 나타내는 반면, 표면에 코팅을 적용하였을 시 접촉저항의 급격한 감소가 관찰된다. 즉, 분리판용 Graphite 소재 및 Au 코팅 적용시 관찰되는 약 11 mΩcm²에 비해서는 큰 값을 나타내나 모든 적용 코팅 시스템에서 15 ~ 19 Ωcm² 사이의 우수한 접촉 저항을 나타내어 적용된 모든 코팅 시스템이 전기전도성 측면에서 매우 우수한 특성 향상을 가져옴을 확인할 수 있었다.

3.2 내식성 평가

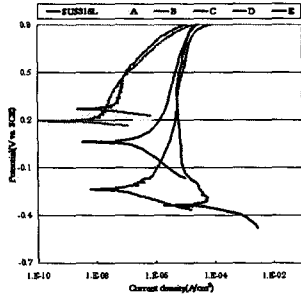


Fig. 3 Anodic polarization curves in simulated cathode environment.

Fig. 3은 316L 소재 및 코팅이 적용된 316L의 양극 분극 시험 결과를 나타낸 그래프이다. 앞서 언급한 전기전도성 결과와는 달리 적용 코팅시스템에 따라 다양한 내식성이 관찰된다. A-C의 코팅층은 316L과 비교시 0.3V이상의 높은 부식 전위를 나타내며 부식 전류 역시 $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이하의 낮은 값을 나타낸다. 이는 A-C 코팅 적용을 통하여 316L 대비 10배 이상의 내식성 향상이 가능함을 말해준다.

D, E 코팅층은 0 과 -0.2V (vs. SCE) 근처의 부식 전위를 나타내며 0.6V (vs. SCE) 부식 전류는 약 7.5 및 $11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 값을 나타낸다. 즉, D, E 코팅의 적용시에는 부식 전위 증가 효과를 얻을 수 있었으나, 부식 전류 감소 효과는 매우 미미함을 알 수 있다.

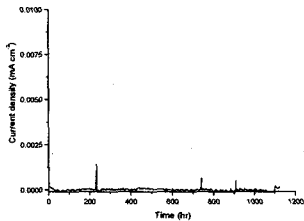


Fig. 4 Corrosion current of 316L with time at 0.6V_{SCE}

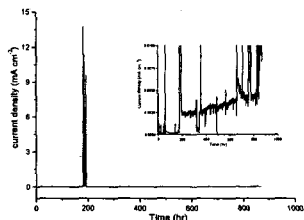


Fig. 5 Corrosion current of 316L with time at $0.75\text{V}_{\text{SCE}}$

Fig. 4와 5는 316L 소재에 0.6V 및 0.75V (vs. SCE) 인가시 부식 전류를 측정된 결과이다. 0.6V (vs. SCE)에서는 316L 소재에 코팅이 적용되지 않을 시에도 전위 인가 초기를 제외하고는 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

이하의 매우 낮은 부식 전류를 1000시간 이상 유지하는 것을 알 수 있다. 그러나, 0.75V (vs. SCE) 전위에서는 $2\sim 3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 비교적 높은 부식 전류가 관찰된다. 또한, 약 190시간 경과 시 $15 \text{mA}/\text{cm}^2$ 이상으로의 급격한 부식 전류 증가 및 감소 현상이 관찰되는데, 이는 시간의 흐름에 따라 316L 소재 표면에 존재하는 부동태 피막의 국부적 파괴가 발생하고, 다시 재부동태화 되는 거동에 의한 것으로 판단된다.

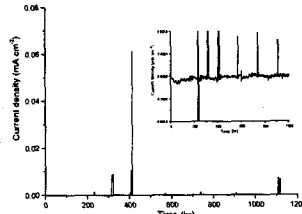


Fig. 6 Corrosion current of C coated 316L with time at 0.6V_{SCE}

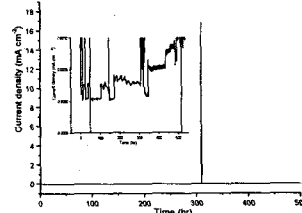
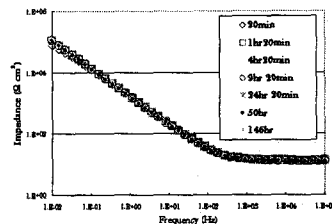


Fig. 7 Corrosion current of C coated 316L with time at $0.75\text{V}_{\text{SCE}}$

Fig.6과 7은 0.6V 및 0.75V (vs. SCE)에서 C 코팅 316L의 부식 전류를 측정된 결과이다. C 코팅 적용시에도 0.6V (vs. SCE)에서는 약 300 및 400 시간 경과 시, 0.75V (vs. SCE)에서는 약 300시간 경과 시 높은 부식 전류 피크가 관찰된다. 이는 C 코팅층의 국부적 파괴로 인하여 부식 전류가 증가한 것으로 판단된다. 그러나, 시간의 흐름에 따라 노출된 316L 표면에서의 부동태화로 인해 부식 전류가 다시 감소하여 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이하의 값으로 회복되는 것이 관찰되는데, 이는 코팅층의 국부적 파괴가 주변 코팅층의 박리로 이어져 내식성 저하를 유발하는 단계로 발전하지 않음을 말해준다. 또한, 0.75V (vs. SCE)의 전위에서도 C 코팅 적용 시 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이하의 부식 전류를 유지하는 영역이 매우 큼을 알 수 있다.



(a)

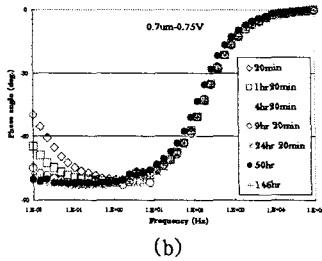


Fig. 8 Bode plot measured for C coated 316L with time at 0.75V_{SCE}

Fig. 8은 C 코팅 316L의 0.75V (vs. SCE) 정전위 실험 시 시간의 흐름에 따른 임피던스 측정 결과를 나타낸 것이다. Phase angle vs. Frequency curve에 나타난 바와 같이 시간의 흐름에 따라 capacitor 거동이 우세해지고 있으며 50시간 이후에는 일정한 임피던스 거동을 나타내고 있다. 즉, 전위 인가 초기에 코팅층의 내식성이 증가하다가 50시간 이후에 일정해지는 것을 알 수 있다. 이는 전위 인가시 코팅층 표면에 매우 안정한 부동태 피막 형성 가능성을 나타내어 내식성 측면에서 긍정적 영향이 예견되나, 동시에 접촉 저항이 증가될 가능성을 나타낸다. 그러나, Fig. 9에 나타낸 바와 같이 시간의 흐름에 따른 coating capacitance 값이 거의 일정한 값을 유지하는데, 이는 코팅층의 변화가 매우 미미하며, 결국, 코팅층이 매우 안정한 상태를 유지함을 말해준다.⁴⁾

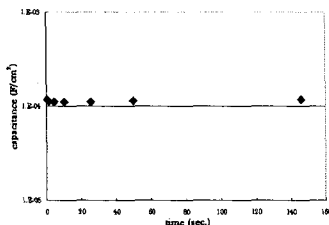


Fig. 9 Coating capacitance vs. time for C coated 316L at 0.75V (vs. SCE)

4. 결론

본 연구에서는 A, B, C, D 및 E의 코팅을 적용하여 이의 연료전지 구동 환경 하에서의 표면 및 부식 특성을 평가하였다.

1. 316L 소재에 코팅 적용시 150N/cm² 하중에서 19 mΩcm² 이하의 낮은 접촉저항을 나타내었다.

2. 양극분극 거동 측정을 통하여 A, B 및 C 코팅층은 연료전지 구동 환경 하에서 매우 우수한 단기 내식성을 나타냄을 알 수 있었다. 그러나, D 및 E 코팅 적용시 316L에 비해 부식 전위 상승

효과를 얻을 수 있었으나, 부식 전류 감소 효과는 미미하였다.

3. 0.6V 및 0.75V (vs. SCE) 정전위 환경 하에서 C 코팅층은 단기간의 코팅층의 국부적 파괴 및 재부동태화에 의한 높은 부식 전류 피크를 나타낸다. 그러나, 코팅층의 박리에 의한 내식성 저하 현상은 관찰되지 않았으며, 평가 시간의 95% 이상 1 μA/cm² 이하의 낮은 부식 전류를 유지하였다. 이를 통하여, 코팅층 균일성 향상을 통하여 국부적 파괴 현상 억제시 연료전지 환경 하에서 매우 우수한 전기 전도성 및 장기 내식성 확보가 가능함을 알 수 있었다.

References

- [1] H. Wang, M. A. Sweikart, and J. A. Turner, 2003, "Stainless steel as bipolar material polymer electrolyte membrane fuel cells", J. Power Sources, 115, pp 243-251
- [2] E. A. Cho, U.-S. Jeon, S.-A. Hong, I.-H. Oh, S.-G. Kang, 2005, "Performance of a 1 kW-class PEMFC stack using TiN-coated 316L stainless steel bipolar plates", J. Power Sources, 142, pp177-183
- [3] P. L. Hentall, J. B. Lakeman, G. O. Mepsted, P. L. Adcock, and J. M. Morre, 1999, "New materials for polymer electrolyte membrane fuel cell current collectors" J. Power Sources, 80 pp235-241
- [4] M. Li, S. Luo, C. Zeng, J. Shen, H. Lin and C. Cao, 2004, "Corrosion behavior of TiN coated 316L stainless steel in simulated PEMFC environments", Corros. Sci., 46, 6, pp 1369-1380.

- 1) 현대하이스코 연구개발팀
E-mail : case7@hysco.com
Tel : (031)899-3339
- 2) 현대하이스코 연구개발팀
E-mail : fuelcell-ksy@hysco.com
Tel : (031)899-3339
- 3) 현대자동차 연료전지시스템개발팀
E-mail : ycyang@hyundai-motor.com
Tel : (031)899-3203
- 4) 현대자동차 금속재료팀
E-mail : asg@hyundai-motor.com
Tel : (031)368-7093
- 5) 현대하이스코 연구개발팀
E-mail : ytjeon@hysco.com
Tel : (031)899-3337
- 6) 현대하이스코 기술연구소
E-mail : smna@hysco.com
Tel : (041)350-9810