

PEMFC용 금속분리판 코팅 기술 개발 : II. 코팅 금속분리판 연료전지 성능 특성 연구

윤 용식¹⁾, 정 경우²⁾, 양 유창³⁾, 안 승균⁴⁾, 전 유택⁵⁾, 나 상목⁶⁾

Development of Surface Coating Technology for Metallic Bipolar Plate in PEMFC : II. Study on the PEMFC Performance of Coated Metallic Bipolar Plate

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 : As the stainless steel has good corrosion resistance, mechanical property and ease of manufacture, it has been studied as the candidate material of metallic bipolar plate for automotive PEMFC. But, metal is dissolved under fuel cell operating conditions. Dissolved ions contaminate a membrane electrode assembly (MEA) and, decrease the fuel cell performance. In addition, metal oxide formation on the surface of stainless steel increases the contact resistance in the fuel cell. These problems have been acted as an obstacle in the application of stainless steel to bipolar plate. Therefore, many kinds of coating technologies have been examined in order to solve these problems. In this study, stainless steel was coated in order to achieve high conductivity and corrosion resistance by several methods. Contact resistance was measured by using a tensile tester and impedance analyzer. Corrosion characteristics of coated stainless steel were examined by Tafel-extrapolation method from the polarization curves in a solution simulating the anodic and cathodic environment of PEMFC. Fuel cell performance was also evaluated by single cell test. We tested various coated metal bipolar plate and conventional and graphite were also tested as comparative samples. In the result, coated stainless steel bipolar plate exhibited better cell performance than graphite bipolar plate.

1. 서론

기존의 분리판은 우수한 전기전도성 및 화학적 안정성을 갖는 흑연계 소재 및 수지와 흑연을 혼합한 복합 흑연 재료가 많이 연구되었다. 그러나, 흑연계 분리판은 대량생산, 기계적 강도 및 가스 밀폐성이 금속계 소재와 대비하여 상대적으로 떨어지기 때문에 최근에 금속계 분리판에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 금속계 분리판 적용시 분리판 두께 감소를 통한 연료전지 스택의 부피 감소 및 경량화가 가능하고 스템핑 등을 이용한 제조가 가능하여 대량생산성을 확보할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그러나, 연료전지 적용시 금속의 부식으로 인해 MEA의 오염을 유발하여 연료전지 스택 성능 저하를 발생하는 요

- 1) 현대하이스코 연구개발팀
E-mail : iyong1024@hysco.com
Tel : (031)899-3338
- 2) 현대하이스코 연구개발팀
E-mail : case7@hysco.com
Tel : (031)899-3338
- 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

인으로 작용한다. 또한, 장시간 사용 시 금속 표면 에 두꺼운 산화막의 성장으로 인하여 연료전지 내부 저항을 증가시킨다.¹⁾

분리판 용 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, Au 등의 귀금속, 질화물, 탄화물 등의 금속 화합물 그리고 흑연계 등의 내식성 및 전기 전도성의 동시 확보 가능한 코팅 시스템 개발이 활발히 진행되고 있다.^{2,3)}

본 연구에서는 건, 습식 방법 등의 다양한 코팅을 적용한 금속 분리판을 이용하여 단기 연료전지 성능을 평가를 수행하였고, 이 중 우수한 성능 특성을 보이는 코팅 금속 분리판을 선택하여 장기 내구 성능 평가를 진행하였다. 이를 통해 코팅 금속 분리판의 연료전지 적용가능성에 대해 알아보고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 소재 및 코팅

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

2.2 접촉저항 및 내식성 평가

전기전도성은 코팅 샘플 양면에 가스확산층(GDL)과 Au 코팅된 Cu판을 배열시켜 인장시험기를 이용하여 하중을 가하고 Zahner IM6D 임피던스 측정기를 이용하여 저항을 측정 평가하였다.

금속분리판 소재 및 코팅층의 단기 내식 평가는 양극분극시험을 통하여 이루어졌다. 작업 전극의 노출면적은 1 cm²로 하였으면, 전위는 포화 칼로멜 전극(SCE)을 기준으로 측정하였다. 부식 용액으로는 0.1N H₂SO₄와 2ppm HF 혼합 용액을 사용하였으면 80℃로 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.

2.3 연료전지 실험 장치

사용된 분리판은 스테인리스강에 코팅을한 코팅 금속 분리판을 사용하였고 코팅 금속분리판과

상호 비교를 위해 순수한 스테인리스강과 흑연 분리판을 사용하였다.

반응 가스의 공급을 위해 서펜타인 유로를 가지는 분리판을 사용하여으며 분리판 사이에 막-전극 접합체와 가스확산층을 둔 후 일정압력으로 체결하여 제작하였다. 막-전극 접합체(MEA)로 전극면적이 25cm²인 상용 MEA를 사용하였고 가스확산층(GDL)은 SGL사의 GDL을 사용하였다. 연료전지 성능 평가는 단위셀 을 이용해 평가하였다.

연료전지 운전 장치는 NSE Test Station 700W Class를 사용하였고 연료전지 성능 평가를 위한 전자 부하장치로 KIKUSUI PLZ 664 Electronic Loader를 사용하였다.

2.4 연료전지 성능 평가

반응 가스로 수소를 공기를 사용하였고, 유량은 전류에 따라 수소 1.5, 공기 2.0으로 양론비를 일정하게 유지 하며 100% 가습 후 공급하였다. 가습기와 셀의 온도는 70℃로 일정하게 유지시켜 주며 대기압 조건하에서 성능을 평가하였다.

단기 성능 평가를 통해 코팅 금속분리판의 성능 특성을 조사하였으며 이 중 우수한 성능을 보이는 코팅 금속분리판을 선정하여 정전류 1A/cm²을 인가하며 1000시간 동안 연료전지 장기 내구 성능 평가를 실시하였다. 대조군으로는 스테인리스강과 흑연 분리판을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전기전도성 및 내식성

Table. 1 Interfacial contact resistance at 150N/cm² and corrosion current density at 0.84(RHE)

Sample	ICR at 150N/cm ² (Ωcm ²)	I at 0.84V (μA/cm ²)
Graphite	12	-
SUS316L	74	8.59
A coating	11	0.43
B coating	19	0.36
C coating	15	6.74
D coating	19	0.44
E coating	18	11.1

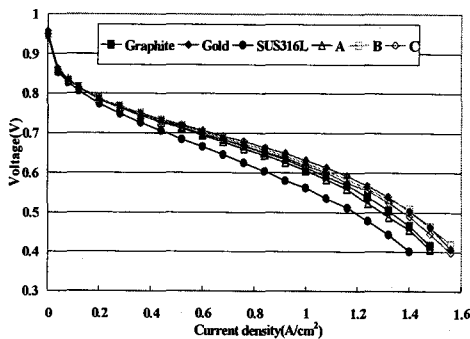
Table.1은 316L 소재, 분리판 용 흑연 소재 및 표면 코팅된 316L의 150N/cm²하중에서 접촉저항 측정 결과 및 0.84V(RHE)에서의 부식 전류를 나타낸 것이다.

기존의 316L의 경우 150 N/cm²의 높은 하중을 가했을 시에도 70 mΩcm²이상의 높은 접촉 저항을 나타내는 반면, 표면에 코팅을 적용하였을 시 접

촉저항의 급격한 감소가 관찰된다. 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.

양극 분극 시험 결과 A-C의 코팅층은 316L과 비교 시 부식 전류가 0.5 μA/cm² 이하의 낮은 값을 나타낸다. 이는 A-C 코팅 적용을 통하여 316L 대비 10배 이상의 내식성 향상이 가능하며 D, E 코팅층은 부식 전류는 약 7.5 및 11 μA/cm²의 값을 나타낸다. 즉, 부식 전류 감소 효과는 매우 미미함을 알 수 있다.

3.2 연료 전지 단기 성능 평가



	Graphite	SUS316L	Gold	A	B	C
Voltage at 1A/cm ²	0.613	0.562	0.632	0.606	0.624	0.618

Fig. 1 I-V characteristics of the single cell with bipolar plate

앞서 언급한 코팅 물질 중 전기전도성과 내식성이 우수한 코팅 물질, 코팅 A, B, C에 대해 연료전지 단기 성능 평가를 수행하였다. Fig. 1은 316L 소재, 흑연 및 코팅이 적용된 316L의 I-V 연료전지 성능 평가 결과를 나타낸 그래프이다. 코팅 분리판의 소재로 사용된 스테인리스강은 높은 접촉저항으로 인해 낮은 성능을 보이며 Gold 코팅 분리판의 경우 가장 좋은 성능 특성을 보인다. 그리고 코팅 A, B, C의 경우 흑연 분리판과 비슷한 성능 특징을 보인다. 특히 코팅 B와 C는 경우 흑연보다 우수한 성능 특징을 보인다. 단기 연료전지 성능평가 결과 코팅이 적용된 금속 분리판의 경우 흑연을 대체해 실제 연료전지에 적용 가능성이 높은 물질임을 알 수 있다.

3.3 연료 전지 장기 성능 평가

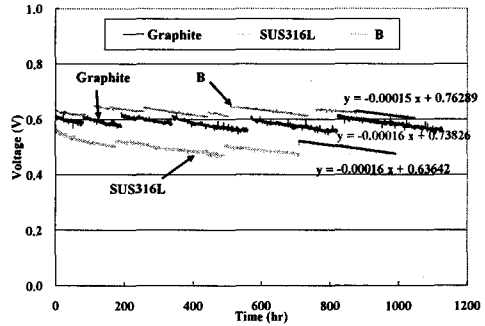
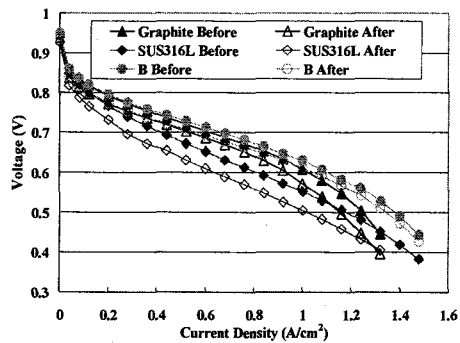


Fig. 2 Long-term stability test at constant current (1A/cm²)

Fig. 2는 연료전지 단기 성능 평가 결과 가장 우수한 성능 특성을 보인 코팅 B 금속 분리판의 1000시간 장기 내구 성능 평가 결과 그래프이다. 코팅 B와 비교를 위해 스테인리스강과 흑연 분리판 역시 장기 내구성 성능 평가를 실시하였다. 이때 장기 내구성 성능 평가 방법은 정전류로 1A/cm²의 전류를 인가하여 평가 하였다. 장기 성능 평가 증원치 않는 외부적인 요인에 의해 내구 성능 평가가 중지 되는 사고가 가끔 발생하였다. 내구 성능 평가 결과 코팅 분리판의 소재로 사용된 스테인리스강은 가장 나쁜 성능 특성을 보였으며 코팅 B 경우 가장 우수한 내구 성능 특성을 보인다. 특히 스테인리스강의 경우 초기에 성능 감소 이후 원래의 성능으로 회복되지 못하는 경향을 보이나 흑연과 코팅 B의 경우 내구 평가 재진행시 초기의 성능으로 회복되는 경향성이 관찰된다. 또한 200시간 경과 이후의 성능 감소 기울기를 비교했을 때 모든 분리판에서 성능 감소 기울기가 비



	Graphite	SUS316L	B
Voltage at 1A/cm ² Before (mV)	608	552	630
Voltage at 1A/cm ² After (mV)	572	505	612
Voltage drop (mV)	36	47	18

Fig. 3 I-V characteristics of Long-term stability test before and after

숫함을 알 수 있다. 이는 모두 유사한 성능감소 인자가 작용한 것으로 추측할 수 있다. 셀의 전압강하가 안정화된 이후 셀 성능 감소의 주요인은 시간이 경과함에 따라 셀 내부에 물의 축적에 의한 성능 감소로 판단된다.

Fig. 3은 1000시간 동안 1 A/cm²의 정전류 인가 실험 전과 후의 I-V 성능 평가 결과이다. I-V 성능 평가 시 장기 성능 평가 종료 후 질소 퍼징 없이 바로 측정하였다. 성능 평가 결과, 1 A/cm²에서 모재인 SUS316L은 가장 낮은 성능을 보인다. 그러나 코팅 B는 흑연보다 우수한 성능 특성을 보이는 것을 알 수 있다. 이는 장내 내구 성능 평가 동안 금속분리판 표면에 부동태 피막의 성장에 의해 성능 감소가 일어나지 않았음을 알 수 있다.

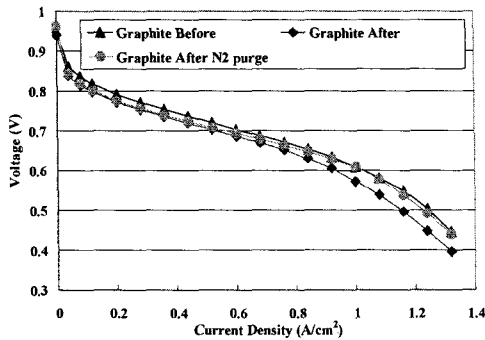


Fig. 4 Effect of Nitrogen purging after Long-term stability test

Fig. 4는 흑연 분리판의 장기성능 평가 종료 후 질소 퍼징 유무에 따른 I-V 성능 평가 결과이다. I-V 성능 평가 결과 1000시간 운전 후 활성화 분극 영역에서 성능 감소가 일어난 것을 알 수 있다. 이는 이미 많은 논문에서 발표된 촉매로 사용된 Pt가 소결 되면서 전기화학적 활성 표면적의 감소에 의해 발생된 것으로 판단된다⁴⁾. 그러나 질소 퍼징 유무에 따른 농분 분극 영역에서의 성능 특성 비교 시 질소 퍼징을 한 경우 성능이 증가한 것을 알 수 있다. 이때 장기 내구성 평가 전과 유사한 정도까지 성능 증가하였다. 이는 정전류 인가 장기 성능 평가 실험에서 전압이 선형적으로 감소한 주요인이 실험이 진행되면서 셀 내부에 과량의 물이 축적되며 water flooding 현상에 의한 것으로 판단 할 수 있는 근거가 된다. 코팅 금속 분리판의 경우 흑연과 유사한 성능 감소 현상이 일어나며 이를 통해 장기 내구 성능 평가가 진행되는 동안 부동태 피막의 성장에 의해 접촉 저항의 증가로 인한 성능 감소 현상은 일어나지 않는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 A, B, C, D 및 E의 코팅을 적용해 전기전도성과 내식성에 대해 평가 하였고 이중 우수한 성능을 보이는 코팅 물질을 선정하여 연료전지 단기 및 장기 내구 성능 평가를 진행 하였다.

1. 316L 소재에 코팅 적용시 150N/cm² 하중에서 19 mΩcm² 이하의 낮은 접촉저항을 나타내었으며 양극 분극 측정 결과 A,B 및 C 코팅층은 연료전지 모사 환경 내에서 우수한 내식성을 나타냄을 알 수 있었다.

2. 스테인리스강 분리판에 낮은 접촉저항과 우수한 내식성을 보이는 코팅 A,B 및 C를 코팅하여 연료전지 단기 연료전지 성능 평가 결과 1A/cm²의 전류 영역에서 코팅 B 및 C는 흑연대비 10mV 이상 성능이 향상 되었다. 또한 농도 분극 저항 영역이 흑연보다 고전류 방향으로 이동됨이 관찰 되었다.

3. 단기 성능 평가 결과 우수한 성능 특성을 보인 코팅 B를 선택하여 1000시간 동안 장기 내구 성능 평가를 실시하였고 그 결과 초기의 우수한 성능 특성이 실험 종료 시 까지 유지됨을 알 수 있었다. 이를 통해 1000시간 까지 코팅 금속 분리판의 부식에 의한 연료전지 성능 감소현상은 미미한 것으로 알 수 있다.

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] Luo Zhiping, Li Daoxi, Tang Haolin., Pan Mu, Ruan Runzhang, 2006, " Degradation behavior of membrane electrode assembly materials in 10-cell PEMFC stack" International Journal of Hydrogen Energy