

연료전지용 금속분리판 내구성 향상을 위한 표면처리기술 개발

김 명환¹⁾, 구 영모²⁾, 유 승을³⁾

Development of surface treatment materials for improving durability of metallic bipolar plates in PEMFC

Myong-Hwan Kim¹⁾, Youngmo Goo²⁾, Seung-Eul Yoo³⁾

Key words : PEMFC(고분자 전해질 연료전지), Metallic Bipolar plate(금속분리판), Metal containing DLC(금속첨가 비정질 카본), 내식성(Corrosion resistance), Durability test(내구성 평가)

Abstract : 본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지용 금속분리판의 전기화학적 부식을 방지하기 위한 금속 첨가 DLC(Diamond-like-carbon) 표면처리 방법을 개발하였으며, stainless steel 304를 모재로 하여 텅스텐 첨가 DLC, 티타늄 첨가 DLC, 몰리브덴 첨가 DLC 금속분리판을 제작하였다. 제작된 금속분리판을 이용하여 내구성 평가, 전기화학적 부식 특성, 성능평가 및 접촉저항 특성 등을 평가하였다. 전기화학적 부식 특성의 경우 각각의 분리판에 대해 6.69, 1.2, 1.0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 모재인 STS 304의 25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 부식전류밀도에 비해 우수한 부식특성을 보였다. 또한 초기 성능에서 몰리브덴 첨가 DLC 분리판의 경우 300 mA/cm^2 에서 0.757 V로 측정되었으며, 이는 graphite 분리판 측정 결과인 0.758 V와 유사한 성능을 보였다. 또한 내구성 평가에서 초기 성능 대비 성능 감소율이 10% 감소하는데 소요된 시간은 graphite 분리판의 경우 2,000시간으로 나타났으며, 몰리브덴 첨가 DLC 분리판의 경우 1,700시간으로 측정되었다. 1,500시간까지의 성능 감소율은 graphite, 텅스텐 첨가 DLC, 티타늄 첨가 DLC, 몰리브덴 첨가 DLC 분리판 순으로 각각에 대해 37.7, 60.3, 92.8, 45.7 $\mu\text{V}/\text{hr}$ 로 나타났다.

1. 서론

고분자 전해질 연료전지(PEMFC)는 높은 효율 및 친환경성 때문에 차세대 발전시스템으로 각광 받고 있는 연료전지이다. 이를 상용화하기 위해서는 단가저감이 필요하며, 연료전지 스택 가격 중 많은 부분을 차지하고 있는 부품인 분리판의 단가저감은 필수적이다. 현재 사용되고 있는 분리판은 높은 내부식 특성을 갖는 graphite 분리판을 적용하고 있다. 그러나 graphite는 가공성이 좋지 않고, 외부 충격이나 진동에 약한 특성을 갖고 있어서 이를 대체하기 위해서는 금속분리판이 새로운 대안으로 부각되고 있다. 고분자 전해질 연료전지용 분리판은 전기화학적 산화·환원 반응이 발생하는 환경에서 사용되기 때문에 여러 가지 특성이 요구되어진다. 보통 단위 면적당 1A 이상 발생하는 전기를 원활히 이동시킬 수 있는 전기전도성과 산화·환원 반응에 강한 내부식성 및 부반응으로 발생하는 열을 외부로 전달시키기 위한 우수한 열 전도성을 지녀야 한다. 또한 발화성이 강한 수소의 누설을 방지할 수 있는 낮은 기

체투과도와 이동용 및 수송용에 적합한 강도, 특히 수송용 연료전지에 적용 시 에너지 효율을 증가시킬 수 있는 낮은 중량, 스택의 부피를 최소화할 수 있는 강도와 아울러 분리판 단가를 저감시킬 수 있는 단순한 공정 등 매우 다양한 사양이 고려되어진다. 금속분리판은 우수한 전기전도도, 가스 기밀성, 열 전도도, 기계적 강도를 가지고 있으나, 전기화학적인 산화·환원반응에 의하여 금속이온이 용출되어 전극, membrane 및 GDL(Gas Diffusion Layer)의 수명을 단축시킬 수 있으며, 금속산화물이 형성되어 분리판의 전기전도도 증가, 접촉저항의 증가로 인하여 연료전지 성능을 감소시킬 수 있다. 이를 해결하기 위해서 현재 많은 연구들이 진행 중에 있다.

- 1) 자동차부품연구원 에너지환경연구센터
E-mail : kimmh@katech.re.kr
Tel : (041)559-3156 Fax : (041)559-3158
- 2) 자동차부품연구원 에너지환경연구센터
E-mail : ymgoo@katech.re.kr
Tel : (041)559-3160 Fax : (041)559-3158
- 3) 자동차부품연구원 고효율자동차기술연구본부
E-mail : seyoo@katech.re.kr
Tel : (041)559-3154 Fax : (041)559-3158

본 연구에서는 금속분리판의 전기화학적 부식을 방지하기 위한 금속첨가 DLC 표면처리기술을 개발하였으며, stainless steel 304를 모재로 하여 텅스텐 첨가 DLC, 티타늄 첨가 DLC, 몰리브덴 첨가 DLC 표면처리기술을 적용한 금속분리판을 제작하였으며, 부식특성 등 물성평가 및 성능평가, 내구성 평가를 수행하였다.

2. 실험 방법

2.1 소재 및 표면처리기술

분리판용 소재로는 가공성이 우수한 stainless steel 304를 사용하였으며, STS 304 표면위에 금속첨가 DLC(텅스텐 첨가 DLC, 티타늄 첨가 DLC, 몰리브덴 첨가 DLC) 표면처리기술을 적용하여 분리판을 제작하였다.

2.2 접촉저항 측정

분리판과 GDL간의 접촉저항만을 측정하기 위해서 아래 Fig. 1과 같이 세 부분의 저항들을 이용하여 접촉저항을 측정하였다.

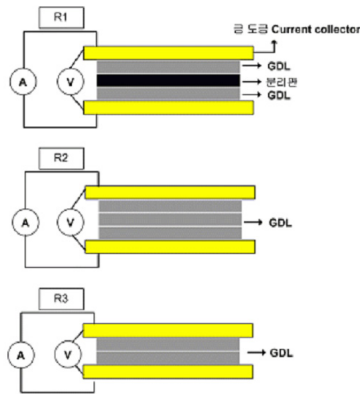


Fig. 1 분리판 접촉저항 측정

저항 R1은 두면의 current collector와 GDL사이의 저항과 두면의 분리판과 GDL사이의 저항으로 구성되어 있고, R2는 두면의 current collector와 GDL사이의 저항과 두면의 GDL과 GDL사이의 저항으로 구성되어 있다. 또한 R3는 두면의 current collector와 GDL사이의 저항과 한면의 GDL과 GDL사이의 저항으로 구성되어 있다. 이 R1, R2, R3의 저항을 이용하여 아래 식과 같이 계산하여 분리판과 GDL간의 저항만을 분리하였다.

$$\begin{aligned}
 R1 &= 2R_{cc/GDL} + 2R_{bp/GDL} \\
 R2 &= 2R_{cc/GDL} + 2R_{GDL/GDL} \\
 R3 &= 2R_{cc/GDL} + R_{GDL/GDL} \\
 R_{bp/GDL} &= (R1 + R2 - 2R3)/2 \\
 ICR &= R_{bp/GDL} \times S
 \end{aligned}$$

2.2 전기화학적 부식 특성

금속분리판 모재 및 표면처리 층의 단기 내식 평가를 위하여 동전위법(Potentiodynamic polarization method)을 이용하였다. 부식 특성 평가를 위해 부식용액은 H₂SO₄와 2ppm HF 혼합용액(pH3)을 사용하였으며 80℃로 온도를 유지하였고 또한 연료전지의 cathode 환경을 모사하기 위해서 air bubbling을 하였다. 작업전극의 반응면적은 7.85 mm²로 작업전극 holder를 이용하였다. 기준전극으로는 SCE(포화칼로멜 전극)를 이용하였고, SCE의 경우 80℃ 환경에서 작동이 불가능하므로 상온의 부식셀을 설치하고 염다리를 이용하여 측정하였다. 또한 counter electrode로는 백금 mesh를 이용하여 측정하였다.

2.4 연료전지 내구성 평가

개발된 표면처리기술을 이용하여 제작된 금속분리판을 단위전지로 제작하여 성능 및 내구성을 측정하였다. 기체의 유량변화에 따른 실험을 위해 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하였으며, 기체의 가습과 온도조절을 위해 bubble 형태의 가습기(Humidifier)를 설치하고 압력에 의한 성능변화를 측정하기 위해서 back pressure regulator를 설치하였다. 단위전지에서 생성된 전기는 전자부하기를 통하여 전송받아 성능시험 결과를 분석하였다. 수소(H₂)와 공기(Air)를 이용하여 운전온도 65℃, 상압에서 성능평가 및 내구성 평가를 수행하였으며, 자세한 시험 조건은 아래와 같다.

- 내구성 평가 조건
- 연료기체(An/Ca): H₂/Air
- 압력조건: 상압
- 온도조건(An/Cell/Ca): 66℃/65℃/62℃
- 기체공급량(An/Ca): 1.5/2.0 SR
- 가습조건: RH 95%
- 전류모드(전류변화): CC mode
(200 ~ 400 mA/cm², Pulse 100 mA/cm²)

또한 개발된 표면처리기술의 적합성을 판단하기 위해서 대조군으로 모재인 STS 304 분리판과 일반적으로 많이 사용되어지고 있는 graphite 분리판도 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 접촉저항 변화

Table 1은 텅스텐 첨가 DLC, 티타늄 첨가 DLC, 몰리브덴 첨가 DLC 분리판의 내구성 평가 전 후 anode 및 cathode의 접촉저항 변화를 나타내고 있다.

Table 1 내구성평가 전후 접촉저항

Sample	ICR at 200 N/cm ² (Ω · cm ²)		
	Before long-run	After long-run (Anode)	After long-run (Cathode)
Graphite	5	-	-
W/DLC	7.5	-	5582
Ti/DLC	7.6	183	498
Mo/DLC	5.4	14	195

내구성 평가 전 anode 및 cathode 분리판의 200 N/cm²에서 초기 접촉저항은 graphite, 텅스텐 첨가 DLC, 티타늄 첨가 DLC, 몰리브덴 첨가 DLC 분리판 순으로 5, 7.5, 7.6, 5.4 mΩ · cm²로 측정되었다. 내구성 평가 후 anode 분리판의 경우 티타늄 첨가 DLC가 183 mΩ · cm², 몰리브덴 첨가 14 mΩ · cm²로 나타났다. 몰리브덴 첨가 DLC 분리판의 경우에 크게 상승하지 않았다. 또한 cathode 분리판의 경우 5882, 498, 195 mΩ · cm²로 관찰 되었으며, 초기 분리판 접촉저항에 비해 각각 784배, 66배, 36배 증가하였다. 이것은 내구성 평가 후 금속분리판의 표면에서 금속이 산화되어 산화 피막이 형성되고, 그로 인하여 접촉저항이 증가한 것으로 사료된다. 모든 금속 첨가 DLC 분리판의 경우 cathode 측 분리판이 anode 측 분리판에 비해 접촉저항 변화가 큰 것을 알 수 있다. 이것은 cathode 분리판 측의 산소 분위기에 의한 금속의 산화피막에 의해 발생된 변화로 생각된다.

3.2 전기화학적 부식

표면처리물질의 단기 부식 특성 평가를 위해 동전위법으로 측정하였으며, 모재인 STS 304를 대조군으로 하여 평가하였다. Fig 2는 모재인 STS 304, 텅스텐 첨가 DLC, 티타늄 첨가 DLC, 몰리브덴 첨가 DLC의 분극곡선을 보여주고 있고 Table 2는 평형부식전류밀도 및 0.8V에서 전류밀도 값을 정리하였다.

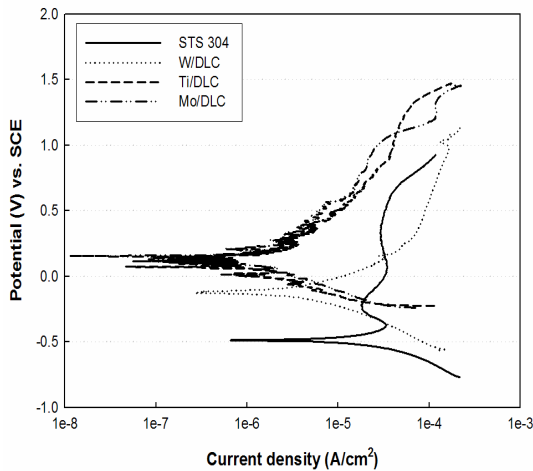


Fig. 2 금속첨가 DLC의 부식 특성

Table 1 부식전류밀도

Sample	corrosion current density (μA/cm ²)	I at 0.8V (μA/cm ²)
STS 304	25	34.5
W/DLC	6.9	96.5
Ti/DLC	1.2	11.7
Mo/DLC	1.0	7.9

연료전지의 작동 전압 인 0.8V에서 STS 304, 텅스텐 첨가 DLC, 티타늄 첨가 DLC, 몰리브덴 첨가 DLC 분리판 각각의 부식전류밀도는 34.5, 96.5, 11.7, 7.9 μA/cm²로 나타났다. 단기 부식 특성 결과로 금속분리판의 내구성을 예상해 보면 몰리브덴 첨가 DLC 분리판의 경우 가장 우수한 내구성을 보일 것으로 예상된다. 그러나 분극곡선은 단순히 금속표면의 부식특성만을 나타내므로 부식된 금속이온이 연료전지의 전극에 어떠한 영향을 주는가에 따라 내구성이 상이할 수 있다.

3.2 금속분리판 별 초기 성능 비교

각각의 분리판에 대한 성능을 비교하기 위해서 단위전지를 구성하였으며, 금속첨가 DLC 금속분리판의 성능 및 내구성 결과와 비교하기 위하여 모재인 STS 304 분리판과 graphite 분리판을 제작하여 실험을 수행하였다. 다음 Fig 3은 각 분리판별 초기 성능을 나타내고 있다.

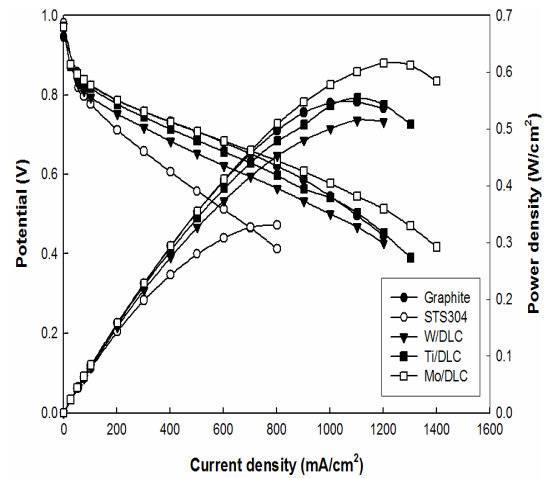


Fig. 3 금속첨가 DLC 분리판의 초기 성능

각 분리판 별로 300 mA/cm²에서 graphite, STS 304, 텅스텐 첨가 DLC, 티타늄 첨가 DLC, 몰리브덴 첨가 DLC 분리판에 대한 전압 값은 0.758, 0.683, 0.718, 0.744, 0.757 V로 나타났으며, 고전류 영역인 1000 mA/cm²에서는 STS 304분리판을 제외하고 각각 0.545, 0.500, 0.541, 0.577 V로 관찰되었다. 결과적으로 몰리브덴 첨가 DLC 분리판의 경우 저전류 영역에서는 graphite 분리판과 동등한 성능을 보이며, 고전류 영역에서는 더 우수한 성능을 보이는 것을 알 수 있었다. 따라서 초기 성능 면에서는 몰리브덴 첨가 DLC 금속분리판의 경우 graphite 분리판을 대체해 실제 연료전

지에 적용 가능성이 높은 물질임을 알 수 있다.

3.3 금속분리판 별 내구성 평가

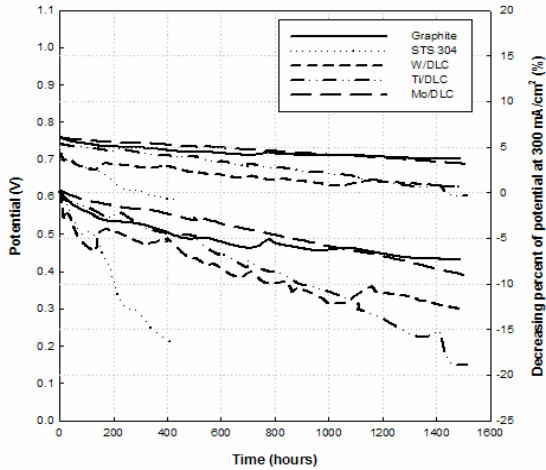


Fig. 4 금속첨가 DLC 분리판의 내구성 평가

금속첨가 DLC 분리판의 1,500 시간 내구성 평가를 수행하였으며, Fig 4에 결과를 나타내었다. Fig 4의 위쪽 그래프는 300 mA/cm²에서 전압 감소율을 나타낸 것이고 아래의 그래프는 성능 감소율을 %로 표시한 것이다. STS 304 분리판의 경우 400시간에서 15%이상의 성능 감소를 보여 실험을 완료하였다. Graphite 분리판의 경우 1,500 시간에서 7.4%의 성능 감소율을 나타냈으며, 시간당 전압 감소율은 37.7 μ V/hr로 계산되었다. 텅스텐 첨가 DLC, 티타늄 첨가 DLC, 몰리브덴 첨가 DLC 분리판의 경우 성능 감소율은 각각 12.5%, 18.8%, 9.2%로 나타났고, 시간당 전압 감소율은 60.3, 92.8, 45.7 μ V/hr의 값을 보였다. 금속 첨가 DLC 분리판 중에 몰리브덴 첨가 DLC 금속 분리판의 경우가 현재 사용되는 graphite 분리판과 가장 유사한 성능 특성을 보였으며, 이는 몰리브덴 첨가 DLC 표면처리가 연료전지 작동환경에서 산화물에 의한 성능 감소 및 금속 이온에 의한 전극의 내구성 감소에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 연료전지 금속분리판의 내부식성 향상을 위한 표면처리기술을 개발하였으며, 개발된 금속분리판을 이용하여 물성 평가, 성능, 내구성 평가를 수행하였다.

1. 내구성 평가 전 후 금속첨가 DLC 분리판에 대해 접촉저항을 평가하였다. 또한 anode 분리판과 cathode 분리판의 경우로 나누어 측정되었으며, anode 분리판에 비해 cathode 분리판에서 심한 저항 상승이 발생하는 것이 관찰되었다. 이는 cathode 측의 공기 환경이 금속분리판 표면에 산화물을 형성시켜 저항을 상승시키는 것으로 판단된다.

2. 금속분리판의 단점인 전기화학적 부식 특성을 평가한 결과 작동 전압 0.8V에서 텅스텐, 티타늄, 몰리브덴 첨가 DLC 분리판 별로 96.5, 11.7, 7.9 μ A/cm²의 부식전류밀도가 측정되었으며, 모재인 STS 304 분리판은 34.5 μ A/cm²의 부식전류밀도 값이 관찰되었다.

3. 몰리브덴 첨가 DLC 분리판의 초기 단위전지 성능은 저전류 영역인 300 mA/cm²에서 graphite와 유사한 성능을 보였으며, 고전류 영역인 1000 mA/cm²에서는 더 우수한 성능이 관찰되었다. 초기 성능으로 판단하면 graphite 분리판을 대체해 실제 적용 가능성이 높은 물질임을 알 수 있다.

4. 1,500시간까지의 내구성 평가 결과 몰리브덴 첨가 DLC 금속분리판이 금속산화물 생성과 금속이온 용출에 의한 연료전지 성능 감소현상은 미미한 것으로 판단 되어진다.

후기

본 연구는 산업자원부 신재생에너지 기술개발사업(수소연료전지 사업단)의 “고분자 연료전지용 금속분리판 표면처리기술 및 평가기술개발 (한국타이어, 명화공업)”의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] D. R. Hodgson, B. May, P. L. Adcock and D. P. Davies, 2001, "New lightweight bipolar plate system for polymer electrolyte membrane", J. Power Sources, Vo1. 96, No. 1, pp. 223-235, 2001.
- [2] S. Miyagawa, S. Nakao, K. Saitoh, K. Babe and Y. Miyagawa, 2000, "Deposition of diamond-like carbon films using plasma source ion implantation with pulsed plasmas", Surface and Coating Technology, Vo1. 128-129, pp. 260-264, 2000.
- [3] A. Grill, 2000, "Electrical and optical properties of diamond-like carbon", Thin Solid Films, Vo1. 355-356, pp. 189-193, 2000.
- [4] D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin and S. J. Rowen, 2000, "Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells", J. Power Sources, Vo1. 86, No. 1-2, pp. 237-242, 2000.