

TiN이 코팅된 316 스테인리스강 분리판을 이용한 1 kW 급 고분자 전해질 연료전지 스택의 운전특성

전익식, 조은애[†], 하용용, 홍성안, 오인환

*한국과학기술연구원 연료전지연구센터

Performance of a 1 kW PEMFC Stack Using the TiN-Coated 316 Stainless Steel Bipolar Plates

U. -S. Jeon*, E. A. Cho[†], H. Y. Ha*, S. -A. Hong*, and I. -H. Oh*

*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology

ABSTRACT

A 12-cell PEMFC stack was fabricated using the TiN-coated 316 stainless steel bipolar plates as substitute for the expensive and brittle graphite bipolar plates. Open circuit voltage and the maximum power of the stack was 12.08 V and 1.197 kW (199.5 A @ 6 V), respectively. Volumetric and gravimetric power density of the stack was calculated to be 373 W/L and 168 W/kg, respectively. Performance of each cell was quite uniform initially while degraded at a significantly different rate. During the 1,000 hr-operation at a constant load of 48 A, stack voltage decreased from 9.0 to 7.98 V at a degradation rate of 11 %/1,000 hr. However, degradation rate of each cell was in the wide range from 1.2 to 31 %/1,000 hr.

주요기술용어 : PEMFC(고분자 전해질 연료전지), Stack(스택), Stainless steel(스테인리스강), Bipolar plate(분리판), TiN(타이타늄 나이트라이드)

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지 (polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC) 는 수소이온교환특성을 갖는 고분자막을 전해질로 사용하는 연료전지로서 무공해 차량의 동력원, 가정용 발전, 우주

선용 전원, 군사용 전원 등 매우 다양한 분야에 응용될 것으로 기대된다^{1,2)}. 그러나 현재 높은 가격과 짧은 수명 등의 문제로 상용화에 이르지 못하고 있다.

고분자 전해질 연료전지의 스택 가격을 부품별로 분석하면 분리판이 전체 스택 가격의 60 % 정도로 가장 높은 비중을 차지한다³⁾, 이는 현재 분리판 재료로 사용되고 있는 그라파이트가 깨지기

[†] Corresponding author : eacho@kist.re.kr

쉬워 가공이 어렵기 때문이다. 뿐만 아니라 그라파이트 분리판을 기체투과를 막기 위해 두께를 어느 정도 이상으로 해야 하기 때문에 스택의 부피출력 밀도가 낮다. 따라서 고분자 전해질 연료전지 스택의 가격을 낮추고 부피 출력 밀도를 향상시키기 위해서는 그라파이트 분리판을 대체할 분리판 개발이 필수적이다.

분리판 소재로 이용되기 위해 요구되는 특성으로는 낮은 가격 외에도 우수한 가공성, 우수한 기계적 강도와 높은 전기 전도성, 낮은 밀도와 낮은 기체 투과율, 그리고 화학적인 안정성을 들 수 있다⁴⁾. 이러한 다양한 요구 사항을 만족시키는 재료로 현재 탄소와 고분자로 제조한 복합 분리판과 스테인리스 강을 위주로 한 금속 분리판 개발이 이루어지고 있다. 복합 분리판은 밀도가 낮고 화학적 안정성 등은 우수하지만 기계적 특성과 전기전도도가 떨어지는 단점이 있다. 한편, 스테인리스 강의 경우는 가공성과 가격, 기계적 강도, 비저항 등은 월등히 우수하다. 그러나 고분자 전해질 연료전지 환경에서 부식이 발생하여 전해질 막을 오염시킬 뿐만 아니라 표면에 산화막을 형성함으로써 전기 전도도가 급격히 감소하는 문제점이 있다.

본 연구실에서는 316 스테인리스강 표면에 TiN을 코팅하여 특성을 평가하고, 분리판으로 제작하여 단위전지 시험을 수행한 결과 코팅을 하지 않은 스테인리스강에 비해 향상된 성능과 수명을 얻었다⁵⁾. 본 연구에서는 이를 대면적 분리판에 적용하여 1 kW 급 고분자 전해질 연료전지 스택을 제작하고 운전 특성을 평가하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 분리판 제조

두께가 1.5 mm 인 316 스테인리스강을 이용하여 유효전극 면적이 240 cm² 인 대면적 스택용 분리판을 제작하였다. 분리판의 유로성형은 기계가공도중 발생하는 열에 의해 분리판이 뒤틀리는 것을 방지하기 위해 화학적 etching 기법을 도입

하여 금속판 양면에 각각 gas와 냉각수 유로를 형성하였다. 유로의 깊이는 0.5 mm 였다. 냉각수 유로가 형성된 한 쌍의 분리판을 초기에는 액상 가스켓을 이용하여 접합하여 사용하였다. 그러나 두 판사이의 전기적인 저항이 크게 작용하여, 최종적으로는 Ni brazing 하여 접합함으로써 접합에 따른 저항을 최소화하는 동시에 기밀성도 확보할 수 있었다. 냉각수 유로는 두장의 half plate를 접합함으로써 깊이 1 mm 의 channel 로 형성되었다. 이후 내식성 향상을 위해 단위전지 실험에서 가장 우수한 특성을 나타낸 TiN 으로 표면을 코팅하였다⁵⁾. 최종적으로 완성된 분리판의 기밀성은 각 유로간에 air 2 kgf/cm² 의 압력으로 시험하였다.

2.2 스택 제작

금속 분리판을 이용한 1 kW 스택 제작을 위해 이전의 연구에서⁵⁾ 단위전지 시험에 사용한 MEA와 동일한 방법으로 활성면적이 240 cm² 인 MEA 를 제작하였다. 단, 스택에는 성능 향상을 위해 두께가 85 μm 인 Nafion 1135 막을 전해질로 사용하였다.

스택은 분리판 위에 MEA 를 놓은 후 다시 분리판을 놓는 방식을 반복함으로써 제작된다. 여기에 스택 운전 시 사용되는 기체의 외부 유출과 연료극과 산화극 사이의 crossover 를 방지하기 위하여 MEA 양면에 가스켓 (gasket) 을 사용하였다. 스택의 제작에서 분리판과 더불어 적절한 가스켓의 개발은 스택의 성능 및 안정성에 중요한 요소이다. 본 실험에 이용된 가스켓은 silicon gasket 을 분리판에 맞게 제작하여 사용하였으며 구조에 있어서 기존의 single rib 을 개량하여 isolated rib 으로 제작하여 기밀성을 높였다. 또한 폭을 9.3 mm 에서 11.5 mm 로 증가시켜 금속 분리판과 고분자 전해질과의 직접적인 접촉 면적을 최소화함으로써 부식에 대비하였다. 1 kW 급 스택에 적층된 단위전지 수는 12 장이었다.

스택내부의 온도 분포를 균일하게 하고 각 단

위전지에 공급되는 반응가스의 분배를 균일하게 하기 위하여 연료가스와 산화제를 각 단위전지를 기준으로 향류 흐름을 통하여 접촉하게 하였다. 반응기체의 분배는 내부 메니폴드 방식을 채택하였다. 반응에 의하여 발생하는 열을 제거하여 스택내의 온도분포를 일정하게 하기 위하여 분리판과 냉각판을 교대로 설치하여 스택내의 모든 단위전지가 냉각판과 접촉하도록 설치하였다. 전해질의 적정 습도 유지를 위하여 외부 가습기를 통하여 스택을 가습하였다. 스택의 시동을 위해 외부 가습기를 통하여 가열되어 유입되는 가습 기체 또는 항온조를 통하여 공급되는 냉각수의 온도를 조절하여 운전 전 스택의 온도를 가열하였다. 또한 스택 내에 오염된 냉각수가 공급되는 것을 방지하기 위하여 냉각수가 스택에 공급되기 전 한외여과막과 이온교환막을 설치하여 냉각수의 오염물을 제거한 후 스택 내부로 공급되도록 하였다.

2.3 스택 운전

스택의 운전 초기에는 연료극 쪽에는 가습된 수소를, 산화극 쪽에는 가습된 산소를 흘려주었으며, 전지가 작동온도에 달하여 안정한 상태에 이르면 낮은 부하를 걸어준 후 전지전압이 안정한 상태가 될 때까지 약 24 시간 동안 방치하였다. 냉각수는 한외여과막과 이온교환막을 통과한 후 수소와 동일한 방향으로 공급되어 냉각 재킷이 부착된 분리판을 지나 다시 항온조로 들어가도록 하였다. 이때 사용되는 냉각수는 전류가 통하지 않도록 고순도의 증류수를 사용하였다. 스택의 초기 성능은 운전 초기에 주어진 부하에 대하여 전압의 변동이 없을 때 즉, 전지가 정상상태에 도달되었을 때 전류-전압 특성과 내부저항을 측정하였다. 스택의 전류-전압 특성은 스택의 온도, 압력, 가습 조건 등에 따라 영향을 받는다. 본 연구에서는 60 °C, 상압 기준으로 스택을 운전하였으며 가습기 온도는 anode 측 70 °C, cathode 측 65 °C로 하였다. 이후의 스택 운전에서 반응가스는

연료로 순수 수소를, 산화제로는 순수 산소를 사용하였으며 연료 및 산화제의 이용율은 부하변화에 대해 스택이 나타내는 성능 즉 전류를 기준으로 각각 66.7 % 및 50 %가 되도록 유속을 유지하였다.

스택의 연속 운전은 일정부하 (정전류) 상태에서 수행하였다. 스택의 성능은 electric loader (Daegil electronics, EL500P) 를 이용하여 측정하였으며, 전지의 내부저항은 개회로 상태에서 milliohmmeter (HP 4238A) 로 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 스택의 초기 성능

Fig. 1 은 TiN을 코팅한 316 스테인리스강 분리판을 사용하여 제작된 12 cell short 스택을 보여준다.

Fig. 2에 제작된 스택의 각 전압과 전류밀도 조건에서 수소 및 산소의 이용율이 각각 67 % 와 50 % 가 되도록 반응 가스의 공급 유속을 일정하게 유지하였을 경우 스택의 i-V 성능곡선을 나타내었다. 스택의 성능은 전지 온도가 60 °C에 도달하여 24 시간 운전 한 후 측정하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 12개의 단위전지로 이루어진 스택의 개회로전압 (OCV)은 12.08 V 였으며

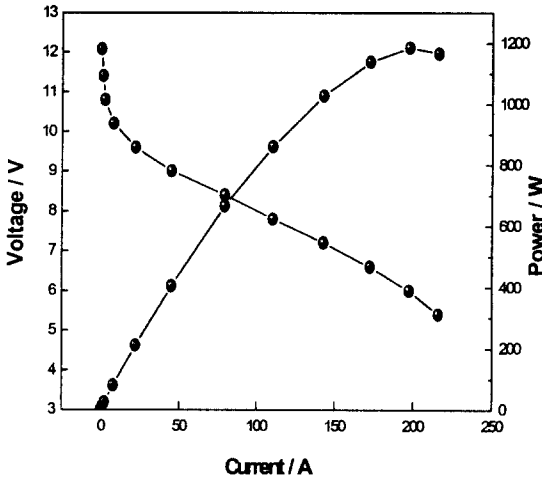


Fig. 2. i-V curves for 12-cell short stack ; active electrode area = 240 cm². T_{cell} = 60 oC, λH₂ = 1.5, λO₂= 3, and P = 1atm.

각 단위전지의 평균 개회로 값은 1.0 V 였다. 스택 전압이 9 V 일 때 전류는 45 A, 출력은 405 W 였으며, 7.2 V 일 때 전류는 142.7 A, 출력은 1.02 kW 였다. 스택의 최대출력은 6 V에서 199.5 A (831.2 mA/cm²), 1.197 kW (0.415 W/cm² · cell) 로 나타났다.

Table 1에 그라파이트와 금속 분리판의 부피 출력 밀도와 무게 출력 밀도를 비교 하였다. 이때

Table 1. Volumetric and gravimetric power densities of the single cells fabricated using graphite and TiN-coated 316 stainless steel bipolar plates. (Header was not considered in the calculation.)

Materials	Graphite	TiN/316
Volume (cm ³ /piece)	300	144
Weight (kg/piece)	0.4	0.8
Volumetric power density (W/L)	206	373
Gravimetric power density(W/kg)	195	168

분리판만의 부피 및 무게를 고려하였으며 header 의 값은 제외하고 계산하였다. 316이 코팅된 316 스테인리스강을 이용한 스택의 경우, 부피출력 밀도는 373 W/L 이고 무게 출력밀도는 168 W/kg 으로 상대적으로 높게 나타났다. 그러나 기존 그라파이트 분리판을 사용한 스택의 부피 및 무게 출력밀도가 206 W/L 및 195 W/kg 인 것에 비해 부피 출력 밀도는 1.7 배 가량 증가하였으나 무게 출력밀도 면에서 낮은 값을 보였는데 이는 금속의 밀도가 그라파이트에 비해 상대적으로 높기 때문이다. 그러나 가정용 연료전지의 경우 무게 출력밀도는 부피 출력밀도에 비해 덜 중요하므로 적용이 가능할 것으로 판단된다. 또한 본 연구에서는 예칭으로 유로를 형성하였으나, 대량 생산 시 얇은 금속 박판을 stamping 하여 유로를 형성한 후 TiN으로 코팅하여 분리판을 제작하면 무게 출력 밀도를 현저히 감소시킬 수 있을 것으로 기대된다.

스택의 성능은 전체 성능뿐만 아니라 각 cell 들의 reproducibility 또한 중요한 인자이다. 즉 전체 성능이 특정 우수한 cell에 의해 좌우되지 않아야 한다. Fig. 3 은 스택의 전체 전압이 OCV, 9 V

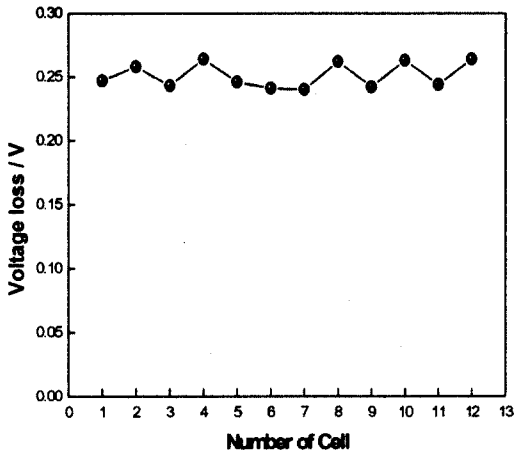


Fig. 4. Voltage loss analysis of the unit cells in the 12-cell stack.

및 7.2 V일 때 스택 내 각 단위전지의 전압을 측정 한 결과이다. 이때 단위전지는 산소 입구 쪽 단위전지를 1 번 단위전지로 명명하였다. 단위 cell 간의 전압차이가 크지 않고 전체적으로 안정적인 전압 분포를 확인 할 수 있었다. OCV에서 단위 cell 간의 전압 표준 편차는 9 V에서는 7.7 mV, 7.2 V에서는 6.4 mV, 7.2 V에서는 14.2 mV 였다.

Fig. 4 는 스택전압이 9 V, 전류밀도가 187.5 mA/cm² 인 조건에서 각 단위전지에 대한 전압 손실을 계산하여 도시한 것이다. 스택의 평균 전압이 0.75 V/cell 이고, 부하가 187.5 mA/cm² 에서의 전압손실 (187.5 mA/cm² 에서의 전압과 OCV 와의 차이)은 평균 0.251 V로 이때의 전압 손실 요인을 살펴보면 다음과 같다.

첫째, Nernst 손실이다. 연료전지에 도입되는 반응가스는 전지에 도입되어 전기화학반응을 일으켜 소모되며, 전기화학 반응결과 물이 생성되므로 전지의 입구 쪽과 출구 쪽에서의 가스 조성이 동일하지 않다. 이로 인하여 전지의 성능은 동일 전지 내에서도 국부적인 위치에 따라 달라진다. 따라서 실제 전지의 성능은 전지 입구가스의 조성을 기준으로 계산한 성능에 비하여 감소한다. 이와 같은 현상을 Nernst 손실이라고 하며, 이는

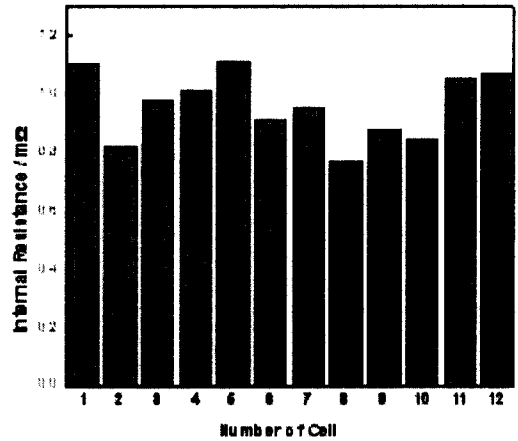


Fig. 5. Distribution of internal resistance in the 12-cell stack at OCV condition.

연료 이용율에 따라 달라진다. 본 연구에서는 순수 산소와 수소를 사용하기 때문에 Nernst 손실은 거의 없는 것으로 추정된다.

둘째, 스택 내부 저항에 의한 손실이다. Fig. 5 에 milliohmmeter로 측정한 각 단위전지의 내부 저항 값을 도시하였다. 스택의 내부 저항은 12.1 mΩ, 단위전지의 평균 내부저항은 0.957 mΩ이므로, 0.75 V/cell, 187.5 mA/cm² 에서 내부저항에 의한 전압 손실은 평균 43 mV/cell로 계산된다.

셋째, 전극의 분극 저항에 의한 손실이다. 251 mV 중에서 내부 저항에 의한 손실을 뺀 나머지 208 mV/cell 은 대부분 전극 자체의 분극 저항에 기인한 것으로 생각된다. 따라서 전지의 성능을 높이기 위해서는 전극 제조 공정의 개선을 통한 전극 자체의 분극 저항을 줄여야 할 것이다.

3.2 스택의 장기 성능

스택의 장기성능은 PEMFC 스택의 상용화 측면에 있어서 반드시 확보되어야 하는 중요한 요소들 중의 하나이다. Fig. 6은 장기운전 특성을 알아보기 위한 1,000 시간동안 48 A에서 스택의 전압을 측정한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 초기 약 100 시간 동안은 성능의 변화가 거의 없

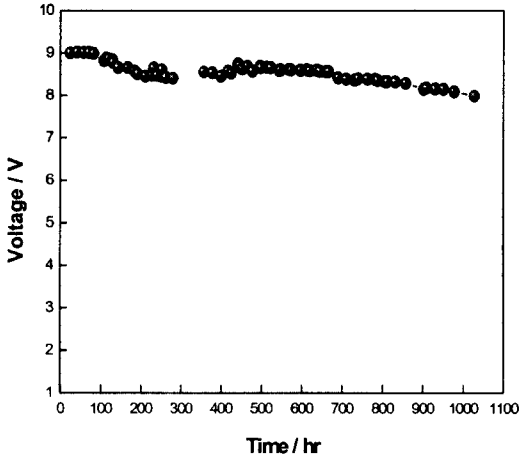


Fig. 6. Performance of the 12-cell stack during continuous operation.

었으나, 그 이후 스택전압이 서서히 감소하다 200여 시간이 지나면서 감소율이 둔화되었다. 초기의 스택 전압은 9.0 V, 1028 시간 운전 후 스택 전압은 7.98 V 로 성능 감소율은 11 %/1,000 hr 로 상용화 목표 3 %/1,000 hr 에 비해 높게 나타났다.

전체 스택 성능감소 대비하여 각 단위 cell 의 전압 감소를 측정하였다. Fig. 7 에 스택 운전 초기 각 cell 간의 전압과 1,028시간 운전 후 각 cell 들의 전압을 도시하였다. 1, 2, 4, 10 번 cell 은 초기에 비하여 전압 강하가 10 mV 로 대단히 안정한 것으로 나타났으나 상대적으로 3 번 및 12 번 cell 은 전압강하가 120 mV 및 180 mV로 매우 크게 나타났으며 스택의 전체 전압강하에 주 원인으로 작용하였다. 가장 성능 저하가 작은 1 번 cell 과 가장 성능 저하가 큰 12 번 cell 의 성능감소율은 각각 1.2 %/1,000 hr 과 31 %/1,000 hr 였다. 각 cell 의 성능 감소율이 크게 차이나는 것은 TiN이 코팅된 316 분리판의 경우 표면 TiN 층의 코팅 상태에 따라 부식 속도가 현저하게 다르기 때문이라고 사료된다. 따라서 TiN의 코팅 기술을 향상시켜 1 번 cell 과 같은 분리판 제작 기술이 확보되면 상용화 목표치보다 낮은 1.2 % / 1,000 hr 정도의 성능 감소율을 갖는 분리판을 개발할

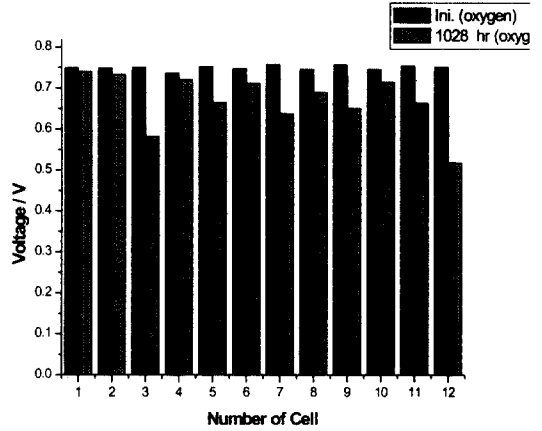


Fig. 7. Voltage change of each cells in the 12-cell stack under the continuous operation at 48A.

수 있을 것으로 기대된다.

금속 분리판을 개발한 목적중의 하나인 금속 분리판을 제작하는 데 소요되는 비용을 계산하여 Table 2 에 나타내었다. 원재료 비용은 그래파이트에 비해 316 스테인리스강이 6 배 이상 저렴하였고 기계적 물성이 우수하여 취급에 용이한 장점이 있다. 가공 비용에 있어서는 금속분리판이 약 1/3 수준이었다. 이때 내식성 코팅에 들어가는 비용은 코팅시 전기요금과 Ti target 소모량 그리고 가스 사용량을 고려하였다. 재료비 및 가공비를 포함 하였을 때 금속분리판의 가격은 약 ₩ 108,000/piece 로 그래파이트 분리판에 비하여 약

Table 2. Cost Comparison of Graphite and Metal bipolar plates.* (unit ; ₩)

	Graphite		TiN/316	
Material	Graphite Block	50,000	316	8,000
Manufacture	Milling etc.	350,000	Etching etc.	100,000
Total	-	400,000	-	108,000

*Bipolar plate size - 320 X 160 mm²

1/4 수준이었다. 그러나 에칭 및 레이저가공이 소규모 주문 생산 방식으로 이루어졌기 때문에 실제 대량 생산이 가능한 공정이라는 점을 고려하면 제작 단가는 더 낮아질 것으로 예상된다.

4. 결 론

고분자전해질 연료전지의 분리판으로 현재 가장 많이 사용되고 있는 그파라이트 분리판을 대체하기 위해 가격이 저렴하고 가공이 용이하며 기계적 특성이 우수한 금속 분리판을 개발하고, 이를 이용해 1 kW 급 스택을 제작·운전하였다. 이러한 연구를 수행하면서 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) TiN을 코팅한 316 스테인리스강 분리판을 이용해 유효 전극면적이 240 cm^2 인 12-cell 스택을 제작하였다. 최대출력은 6.0 V에서 1.2 kW였으며 스택의 부피 및 무게 출력 밀도는 각각 373 W/L , 168 W/kg 로 그라파이트 분리판을 이용했을 때의 206 W/L , 195 W/kg 에 비해 부피 출력은 우수하였으나 무게 출력은 감소하였다.
- 2) 1,028 시간동안 48 A에서 연속운전을 하면서 장기성능을 측정하였다. 스택의 초기 전압은 9 V, 최종 전압은 7.98 V 로 성능 감소율은 11 %/1,000 hr 였다.
- 3) 각 cell 의 성능 감소율은 1.2 ~ 31 %/1,000 hr 으로 차이가 많았는데, 이는 각 분리판에 TiN 층이 균일하게 코팅되지 못했기 때문이다. 따라서 TiN 코팅 기술을 개발하면 TiN 이 코팅된

316 스테인리스강 분리판을 이용해 1.2 %/1,000 hr 이하의 성능감소율을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

- 4) TiN 이 코팅된 316 스테인리스강 분리판의 가격은 기존 그라파이트 분리판의 1/4 수준이었다.

참 고 문 헌

- 1) J. R. Selman, "Fuel Cells ; Trends in Research and Application", Electric Power Research Institute, Calif., 1986.
- 2) D. Linden, "Handbook of Batteries and Fuel Cells", McGraw-HillNY, 1984.
- 3) D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin, and S. J. Rowen, J. Applied Electrochemistry, Vol. 30, 2000, p. 101.
- 4) T. M. Besmann, J. W. Klett, J. J. Henry, Jr., and E. L.-Curzio, J. Electrochem. Soc., Vol. 147, 2000, p. 4083
- 5) E. A. Cho, "A Study on the Performance of PEMFC Using the TiN-Coated 316 Stainless Steel Bipolar Plates", Trans. of the Korea Hydrogen and New Energy Society, 2003
- 6) U. S. Jeon, E. A. Cho, H. Y. Ha, S. A. Hong, and I. H. Oh, "Characterization of Bi-polar Plate Materials for PEM Fuel Cells", Journal of Power Sources, 2003.