

## CrN 코팅구조에 따른 Polymer Electrode Membrane Fuel Cell 금속분리판의 부식특성 비교

백정호 · 한원규 · 강성군<sup>†</sup>  
한양대학교 신소재공학과

### Comparison of Corrosion Behavior of CrN Coated SUS316L with Different Layer Structure for Polymer Electrode Membrane Fuel Cell Bipolar Plate

Jung-Ho Paik, Won-Kyu Han and Sung-Goon Kang<sup>†</sup>

Div. of Materials Science and Engineering, Hanyang Univ., Seoul, 133-791 Korea

(2009년 7월 27일 접수 : 2010년 3월 27일 최종수정 : 2010년 3월 28일 채택)

**Abstract** Chromium nitride (CrN) samples with two different layer structures (multilayer and single layer) were coated on bipolar plates of polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) using the reactive sputtering method. The effects with respect to layer structure on corrosion resistance and overall cell performance were investigated. A continuous and thin chromium nitride layer ( $\text{Cr}_{0.48}\text{N}_{0.52}$ ) was formed on the surface of the SUS 316L when the nitrogen flow rate was 10 sccm. The electrochemical stability of the coated layers was examined using the potentiodynamic and potentiostatic methods in the simulated corrosive circumstances of the PEMFC under 80°C. Interfacial contact resistance (ICR) between the CrN coated sample and the gas diffusion layer was measured by using Wang's method. A single cell performance test was also conducted. The test results showed that CrN coated SUS316L with multilayer structure had excellent corrosion resistance compared to single layer structures and single cell performance results with 25 cm<sup>2</sup> in effective area also showed the same tendency. The difference of the electrochemical properties between the single and multilayer samples was attributed to the Cr interlayer layer, which improved the corrosion resistance. Because the coating layer was damaged by pinholes, the Cr layer prevented the penetration of corrosive media into the substrate. Therefore, the CrN with a multilayer structure is an effective coating method to increase the corrosion resistance and to decrease the ICR for metallic bipolar plates in PEMFC.

**Key words** polymer electrode membrane fuel cell, bipolar plate, CrN, multi-layer, single-layer.

## 1. 서 론

현재 주요 에너지원인 석유자원의 고갈과 함께 환경오염에 따른 지구온난화 등의 문제로 인하여 친환경적인 신재생에너지에 대한 관심이 집중되고 있다. 그 중 수소를 연료로 이용한 연료전지가 최근 각광받고 있는데 연료전지의 경우 기존 에너지 변환 장치와 달리 Carnot cycle의 제한을 받지 않아 에너지 효율이 매우 높고, 공해배출이 거의 없으며, 휴대폰이나 노트북 배터리에서부터 자동차용 동력원, 대규모 열병합 발전 시스템까지 그 적용범위가 매우 넓기 때문이다.<sup>1-2)</sup>

고분자 전해질 연료전지(PEMFC: Polymer Electrolyte

Membrane Fuel Cell)는 수소이온 전도성 고분자 막을 전해질로 사용하는 연료전지로서, 고분자 전해질 막(polymer membrane)과 전극(anode, cathode) 그리고 스택을 구성하기 위한 분리판(bipolar plate)으로 구성되어 있다. PEMFC는 작동온도가 다른 형태의 연료전지에 비해 낮으며, 효율이 높고 시동시간이 짧은 장점으로 인해 주로 자동차용, 가정용으로 응용되고 있으나 부품가격 및 개발비용이 높아 상용화가 어려운 실정이다. PEMFC의 3가지 구성요소 중 하나인 스택에서 가격, 부피, 무게 등에서 가장 많은 부분을 차지하고 있는 부품은 분리판이다.<sup>3)</sup> 분리판의 경우 막 전극접합체(Membrane Electrode Assembly)와 함께 스택의 핵심부품으로서 스택을 기계적으로 지지해주며 생성된 전자를 다음 셀로 전달하고 연료와 산화제의 공급통로 및 반응생성물을 제거하는 통로역할을 한다. 현재 PEMFC의 분리판 재료로 쓰이는 graphite는

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-Mail : sgkang@hanyang.ac.kr (S. -G. Kang)

뛰어난 내식성, 높은 전기전도성 등의 장점을 지닌 반면 큰 부피, 가공의 어려움, 비싼 가격 등의 단점을 가지고 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여, 최근 금속계 분리판에 대한 연구가 진행되고 있다.<sup>4)</sup> 현재 금속계 분리판의 대표적인 재료가 스테인리스316L (SUS316L)이다. 그러나 SUS316L의 경우 연료전지 작동중 금속 분리판 표면에 형성되는 부식생성물이 전기절연체로 작용하여 전자의 집전을 방해하며, 금속 분리판으로부터 용출되는 금속 양이온으로 인하여 전해질 및 촉매층을 오염시킨다.<sup>5,6)</sup> 결과적으로 이러한 요인은 연료전지의 성능을 감소시키는 주된 원인으로 작용하게 된다. 따라서 내식성과 전기전도성을 모두 만족시키는 소재 개발이 금속계 분리판의 가장 큰 관건이라고 할 수 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위해서 스테인리스강에 Ti, Nb 같은 합금원소 첨가,<sup>7)</sup> TiN, TiC 표면코팅<sup>4,5,8)</sup> 및 비정질 합금<sup>9)</sup>의 도입 등 다양한 시도가 이루어지고 있다. 이 중 표면 코팅법의 경우 코팅재료에 따라 다양하게 소재의 개질이 가능하여 가장 많은 연구가 진행되고 있다.

최근 chromium nitride (CrN)소재가 뛰어난 전기전도도 및 내식성으로 인하여 PEMFC용 금속계 분리판 코팅재료로 많은 관심을 받기 시작하였다.<sup>10)</sup> 이러한 CrN형성하는 방법으로 크게 physical vapor deposition (PVD) 방법과 N<sub>2</sub> 분위기에서 thermal grown법으로 형성하는 방법이 사용되고 있다. 최근 Brady 그룹에서는 Ni-Cr 합금을 이용하여 표면에 CrN을 Thermal grown법으로 성장시켜 내식성, 전도성 측면에서 주목할만한 결과를 발표하였다.<sup>11)</sup> 그러나 현재 Ni-Cr 합금은 가격면에서 상용화에 매우 불리한 요건을 갖추고 있고 thermal grown법으로 성장시킨 CrN상은 아주 치밀한 조직을 가지고 있으나 CrN상 외에 Cr<sub>2</sub>N, π상 등 여러 상 등이 혼재되어 상 조절이 어렵다는 단점이 있다.<sup>12)</sup> 반면 tribology 및 부식저항코팅분야에 사용되고 있는 PVD Hard코팅법의 경우 기판 특성에 영향없이 균일한 CrN층을 형성할 수 있는 특징을 가지고 있다. 그러나 코팅시에 발생하는 pinhole로 인하여 국부 부식이 발생되게 되는 문제점이 있다.

본 연구에서는 PVD공정시 발생하는 pinhole에 의한 국부부식 현상을 억제하기 위하여 다층구조의 CrN/Cr (Cr은 adhesion layer 및 결합의 표면 노출을 억제하는 barrier로 사용)을 증착하였다. 또한 단층으로 구성된 CrN을 증착하여 다층구조의 CrN/Cr전기화학적 및 접촉저항 특성을 비교함으로써 다층구조가 부식저항성 및 전기전도도에 미치는 영향에 대하여 연구하고자 하였다. 또한 반응면적 25 cm<sup>2</sup>의 단위전지를 제작하여 500시간동안 개회로전위(open circuit voltage, OCV) 상태에서 내구성 테스트를 실시한 후 각각 다른 구조의 분리판을 사용하

였을 때 성능을 비교 분석하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편의 코팅

금속계 분리판에 코팅된 CrN은 다층의 CrN/Cr층과 단층의 CrN형태로 증착되었다. 여기서 다층구조란 Cr과 CrN이 반복되는 구조를 의미한다. CrN형성은 reactive sputtering방법을 사용하였다. CrN<sub>x</sub> reactive sputtering의 경우 N<sub>2</sub>가스의 분압에 따라 다양한 상을 형성할 수 있다. 본 실험에서 단층의 CrN을 형성하기 위해서 다음과 같은 조건에서 증착하였다. 초기 진공도의 경우 1.5 × 10<sup>-6</sup> Torr, 작업진공도는 1.0 × 10<sup>-2</sup> Torr로 조절 하였으며, Ar 가스를 20 sccm 흘려준 상태에서 N<sub>2</sub>가스를 5~20 sccm으로 변화시켜 N<sub>2</sub>가스의 분압을 변화시켰다. 실험결과 N<sub>2</sub>가스를 10 sccm 투입시 Cr<sub>0.48</sub>N<sub>0.52</sub>의 필름을 형성할 수 있었다. 이때 타겟은 99.9%의 Cr을 이용하였으며, 증착온도는 상온, 전류는 350 mA을 인가하였다. 다층의 CrN의 형성은 위의 CrN단층 형성조건에 N<sub>2</sub>가스를 주기적으로 On (CrN)/Off(Cr)을 10회 반복하였으며, 최상층에는 CrN가 증착 되도록 제조하였다.

### 2.2 전기화학 실험

#### 2.2.1 실험 장치의 구성

전기화학테스트는 3전극 시스템을 이용하였다. 작업전극(Working electrode)은 전기화학반응이 일어나는 활성면적을 제외하고 에폭시 수지로 mounting하였으며, 상대전극(counter electrode)은 표면적이 넓은 백금망울, 기준전극(reference electrode)은 포화카로멜 전극(SCE, saturated calomel electrode)을 각각 사용하였다. 측정장비로는 EG&G사의 정전위/정전류 모델인 M273을 사용하였으며, 측정 후 분석은 M352부식분석소프트웨어를 이용하여 전기화학적 특성을 측정하였다.

#### 2.2.2 동전위 실험

연료전지 분리판 전기화학적 소재평가를 위한 PEMFC 모사환경을 설정하였다.<sup>13)</sup> 용액은 80°C 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 2 ppm F<sup>-</sup>을 사용 하였으며, 실험 전 30분간 질소 가스를 불어 넣어 용존 산소를 제거한 후, 연료전지의 캐소드(cathode) 및 애노드(anode) 분위기를 형성하기 위하여 캐소드측에 O<sub>2</sub>를 애노드측에 H<sub>2</sub>를 실험 장치에 각각 흘려주었다. 각각의 분위기에서 동전위분극곡선을 측정하여 개회로전위(open circuit potential, OCP)와 분극에 따른 전류의 변화를 조사하였다. 분극곡선(potentiodynamic curve)은 개회로전위(E<sub>oc</sub>)값이 안정된 후(약 20~30분 소요) 측정되었으며, 전위의 주사 영역은 열린 개회로전위보다 -0.25 V

(vs SCE) 낮은 전위부터 1.6 V (vs SCE) 높은 전위까지이며, 양의 방향(positive scan)으로 1 mV/s의 속도로 주사하였다.

### 2.2.3 정전위 실험

연료전지 작동전위에서 코팅층의 안정성과 표면에 형성된 피막의 안정성 여부를 측정하기 위하여 정전위 분극실험을 실시하였다. 실험 환경은 동전위 실험에서와 같은 조건에서 측정 하였으며, 캐소드 및 애노드 분위기에서 8시간동안 전류밀도 변화를 측정 하였으며, 이 때 전위는 여러 연구자가 공통적으로 수행한 0.6 V (vs SCE) (캐소드분위기) 및 -0.1 V (vs SCE) (애노드 분위기)을 각각의 조건에서 유지 시켰다.<sup>14,15)</sup>

### 2.3 접촉저항 측정.

연료전지 스택에서 분리판과 전극과의 저항을 의미하는 면간 접촉저항 (interfacial contact resistance, ICR)은 Fig. 1 과 같이 Davies<sup>7)</sup>와 Wang<sup>15)</sup>에 의해 고안된 방법을 사용하였다. 1A의 전류하에서 cell의 체결압력을 증가시키면서 각각의 체결압력에서의 전압을 측정하였고, Ohm의 법칙( $R = V/I$ )과 다음의 관계식<sup>16)</sup>을 이용하여 각 시편과 gas diffusion layer (GDL)사이의 접촉저항을 계산하였다.

$$ICR = \frac{R - R_G}{2} A \quad (1)$$

이때 R,  $R_G$ , A는 각각 cell 전체의 접촉저항, 구리판과 GDL 사이의 접촉저항, Cell의 활성면적을 나타낸다.

### 2.4 OCV 유지 상태에서의 단위전지 내구 성능평가

코팅분리판을 이용한 단위전지 성능평가를 위해 두께 1 cm, 크기  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ , 그리고 유효전극 면적이  $25 \text{ cm}^2$

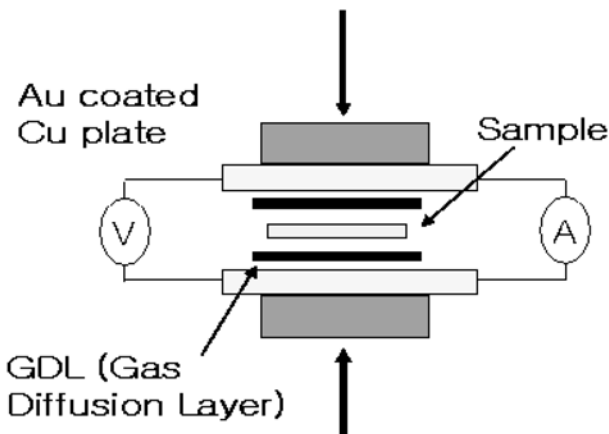


Fig. 1. Schematic diagram of the test assembly for measuring an interfacial contact resistance.

인 분리판을 이용한 단위전지를 제작하였다. MEA는 Gore 5710 series, GDL은 SGL 10BB 제품을 사용하였다. 운전 조건은 온도 80°C, 상대습도 100%, 압력은 상압으로 하였으며, 반응가스 유량은 수소 1.5 sccm, 공기 2.0 sccm으로 유지하였다. 이후 각각의 코팅분리판을 OCV 상태로 500시간을 유지하였으며, electronic loader 를 이용하여 cell 전압과 전류를 측정함으로써 전지의 성능을 살펴보았다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 전기화학실험

#### 3.1.1 CrN 및 CrN/Cr층의 형성

Fig. 2에 reactive sputtering방법으로 제조된 단층 CrN (Fig. 2a) 및 다층 CrN/Cr(Fig. 2b)의 SEM 이미지 및 각각 시편의 XRD측정결과(Fig. 2c)를 같이 나타내었다. SEM측정결과 두 시편 모두 약 1  $\mu\text{m}$ 의 두께로 증착된 것을 확인 할 수 있었다. 다층의 CrN/Cr의 경우 CrN과 Cr이 약 1:1의 두께비율로 증착되어 있음을 확인 할 수 있었다. 다층구조의 XRD측정결과를 보면, CrN (111), (200) 및 (311)의 방향성을 가지고 성장한 것을 확인 할 수 있으며, 일부분에 Cr (110) 및 (200)이 측정되었다. 또한 CrN 및 Cr의 회절피크 중첩을 고려하였음에도 불구하고 반각폭이 비교적 넓게 나타났는데, 이는 증착시 발생하는 결함 미세응력, 미세 결정립 때문 이라고 알려져 있다.<sup>17)</sup> 반면 단층의 CrN의 경우 대부분이 CrN (200)의 우선 방향성을 가지고 성장 하였으며, CrN (111), (311) 방향으로는 결정성장은 미미하였다.

#### 3.1.2 동전위 실험

Fig. 3에 단층 및 다층의CrN이 코팅된 SUS316L의 동

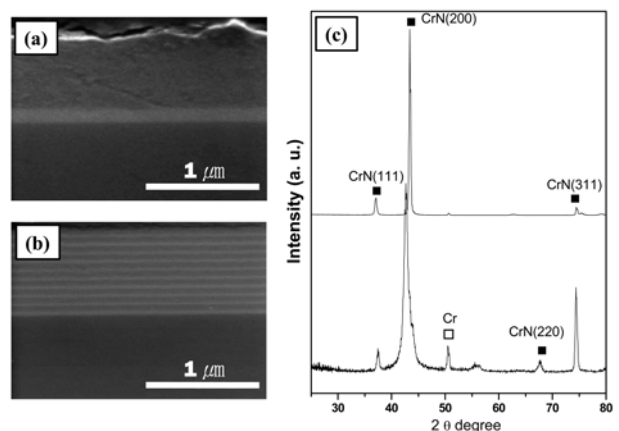


Fig. 2. SEM images of sputtered CrN film consisted of (a) CrN (single layer structure) and (b) CrN/Cr (multi-layer structure). And (c) XRD patterns of single CrN layer and multi-CrN/Cr layer.

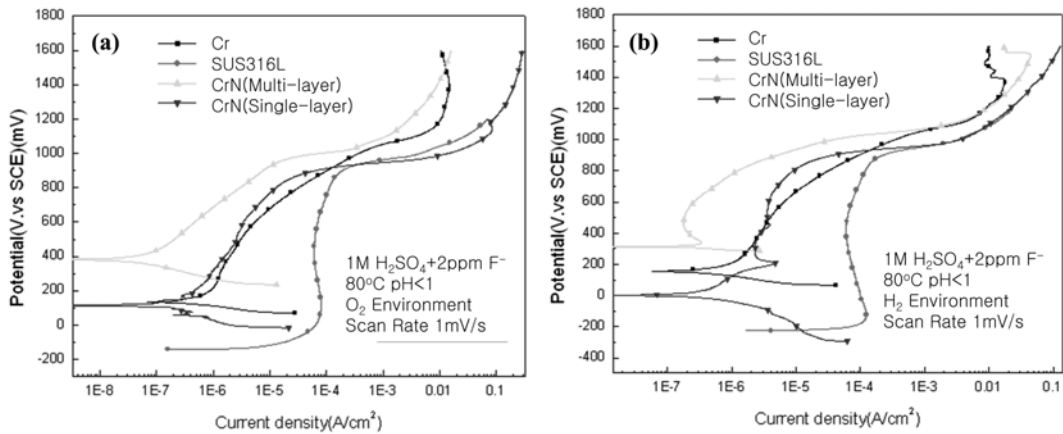


Fig. 3. Potentiodynamic polarization curves of Cr, CrN and STS316L with (a) O<sub>2</sub> environment (b) H<sub>2</sub> environment.

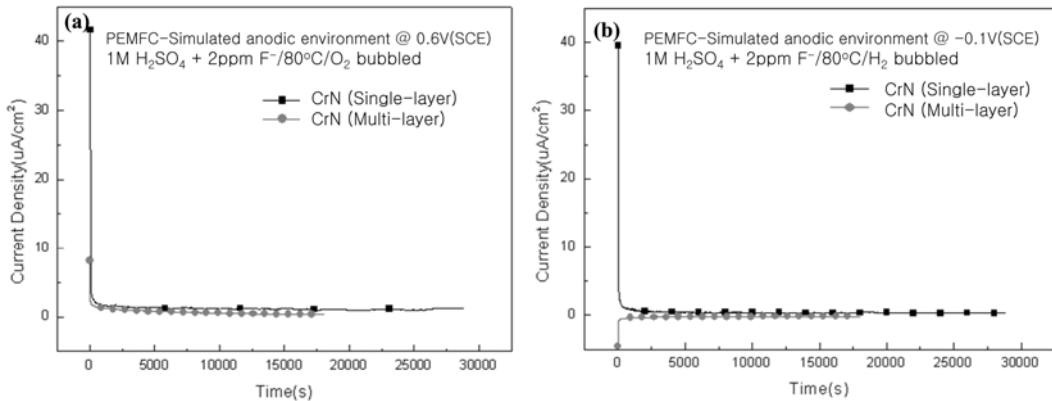


Fig. 4. Current transient measured at a constant applied voltage of (a) 0.6 V<sub>(SCE)</sub> with oxygen gas and (b) -0.1 V<sub>(SCE)</sub> with hydrogen gas.

전위 실험결과를 나타 내었다. 또한 CrN코팅된 SUS316L의 부식속도를 비교하기 위해 모재인 SUS316L과 Cr만 코팅한 시편의 결과도 함께 표시 하였다. 연료전지 작동환경에서 내식성을 확보하기 위해서는 애노드 및 캐소드의 작동 전위영역에서 낮은 전류밀도를 가져야 된다. 캐소드 분위기에서 0.6 V (vs SCE)의 전위 인가시 전류밀도 변화를 살펴보면 층상구조를 가지는 CrN/Cr 코팅층이 가장 낮은 전류밀도 값을 가지며, SUS316L은 가장 높은 전류밀도 값을 가짐을 확인 할 수 있다. 또한 층상구조의 CrN/Cr 경우 미에너지성(US Department of Energy, DOE)에서 제시한 금속분리판의 적정 기준인 1 µA/cm<sup>218</sup>)을 만족하는 것을 알 수 있다. 이에 반하여 단층구조의 CrN의 경우 순수한Cr코팅한 시편과 비슷한 전기화학 거동을 보이고 있다. 이렇게 다층구조의 CrN/Cr이 보다 낮은 전류밀도를 가지는 이유는 CrN증착시 columnar형태 성장하여 생성되는 구조적 결함을 Cr 층이 상쇄시켜 내식성을 증대시키기 때문이다.<sup>19)</sup> 또한 CrN 층 사이에 존재하는 Cr층이 밀착력을 향상시켜 코팅층 표면에 부식이 발생할 때 코팅층의 박리현상을 억제하여 주는 역할을 하는 것으로 사료된다.

애노드 모사환경에서 -0.1 V (vs SCE) 인가시 각 시편의 전류밀도를 살펴보면 SUS316L을 제외한 모든 시편이 환원전위가 형성되는 것을 확인 할 수 있다. 즉 코팅된 모든 시편이 산화되지 않고 안정한 상태로 있음을 알 수 있다. 또한Cr, Cr/CrN, CrN의 시편중 Cr/CrN층이 가장 noble한 평형전위 값을 가지는 것으로 나타났으며, Cr, CrN층 순이었다.

결과적으로 애노드(H<sub>2</sub>) 모사환경과 캐소드(O<sub>2</sub>) 모사환경 모두 층상구조를 가지는 Cr/CrN 시편이 가장 뛰어난 내식성을 가지는 것을 확인 할 수 있었다.

### 3.1.3 정전위 실험

연료전지 작동전위에서의 시편의 부식 정도와 표면에 생성된 피막의 안정성 여부를 측정하기 위하여 정전위 분극실험을 실시하였으며, 각 전위에서 8시간동안 전류 밀도를 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 다층의CrN/Cr코팅층을 형성시킨 시편의 경우 캐소드 모사환경에서 시험을 시작하자 급격히 전류밀도가 감소하고 3분 후에 0.9 µA/cm<sup>2</sup>를 계속 유지하였다. 반면 애노드 모사환경에서는 처음 정전위 실험 시작후5분 동안 환원 전류

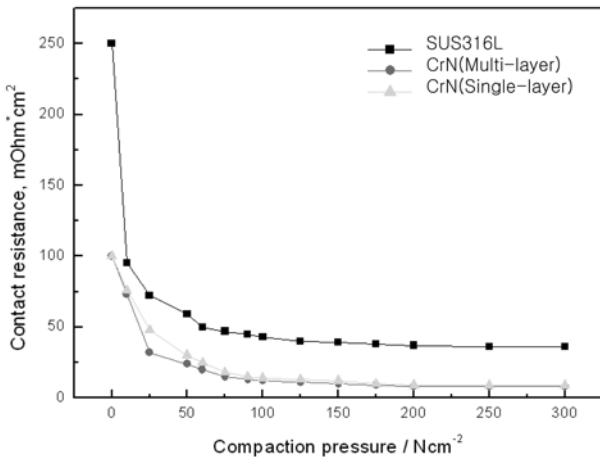


Fig. 5. Interfacial contact resistance between the sample and carbon paper under various compaction force.

밀도가 감소 한 후  $-0.24 \text{ uA/cm}^2$ 의 전류를 계속 유지하였다. 캐소드 분위기에서  $0.9 \text{ uA/cm}^2$  전류밀도는 시편 표면의 부식속도가 매우 낮음을 의미한다. 또한 애노드 분위기에서  $-0.24 \text{ uA/cm}^2$ 은 시편표면에 캐소딕전류 (negative current)가 흐르는 것이며, 이는 시편 표면이 음극방식에 의하여 부식으로부터 보호 받고 있음을 의미한다. 결과적으로 CrN/Cr이 코팅된 분리판의 경우 애노드 환경에서 매우 안정한 상태를 유지하고 있음을 알 수 있다.<sup>20)</sup> 앞의 정전위 실험결과로부터 CrN/Cr이 코팅된 시편의 경우 캐소드 및 애노드 분위기에서 매우 안정한 상태를 유지하는 것을 확인 하였다. 반면 단층의 CrN이 코팅된 분리판의 경우 캐소드 분위기에서  $45 \text{ uA/cm}^2$ 의 전류밀도에서 5분 후에  $1.7 \text{ uA/cm}^2$ 로 급격히 감소하였으며, 이 후  $1.3 \text{ uA/cm}^2$ 의 전류밀도를 유지하였다. 애노드 모사환경에서도  $40 \text{ uA/cm}^2$  전류밀도에서 5분후에  $0.6 \text{ uA/cm}^2$ 로 감소하였다. 이러한 초기 전류값의 증가는 곧 피막의 안정성이 다층구조를 가지는 CrN/Cr에 비하여 낮은 것을 의미한다. 또한 애노드 분위기에서 정전위 실험결과  $0.6 \text{ uA/cm}^2$ 이 측정되었는데, 이는 시편표면에 애노딕 전류가 흐

르는 것을 의미하며, 결과적으로 시편표면에서 금속이온의 용출현상 및 표면 열화가 발생하게 된다. 앞에서 확인된 결과로 미루어볼 때 운전시간이 경과하게 되면 전지의 성능 감소현상이 일어날 것으로 예측된다.

### 3.2 접촉저항 측정

연료전지 스택 내부의 단위전지에서 생성된 전자는 전극과 접촉한 분리판을 통하여 외부회로에 공급된다. 따라서 전극과 분리판과의 면간 접촉저항이 낮을수록 연료전지의 효율이 향상된다. 부식속도와 마찬가지로 미에너지성에서 제시한 적정 기준의 접촉저항 값은 스택의 체결압력인  $100\sim 150 \text{ N/cm}^2$ 에서  $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ 이다.<sup>18)</sup> Fig. 5은 코팅한 시편(다층 및 단층의 CrN)과 모재인 SUS316L 소재에 대해 압축하중을 변화시키면서 면간 접촉저항을 측정 한 결과이다. 일반적으로 면간 접촉저항은 압축하중을 증가시키면 접촉면적이 많아져서 저항이 점점 감소하게 된다. SUS316L의 접촉저항 측정 값을 살펴 보면  $150 \text{ N/cm}^2$ 의 체결압에서  $50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 의 저항을 나타내는데 이는 시편 표면에 형성된  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 부동태 피막으로 인하여 전기전도성이 나빠지기 때문이다.<sup>9,10,15)</sup> CrN/Cr 및 CrN이 코팅된 시편의 경우 SUS316L과 비교할 때 약 2배 이상의 접촉저항 감소가 일어났으며, 두 시편 모두  $100\sim 150 \text{ N/cm}^2$ 의 압축하중에서 미에너지성 적정기준점인  $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 에 만족하는 결과를 보였다. 한편 코팅구조에 따른 접촉저항값의 변화를 살펴보면 체결압이  $150 \text{ N/cm}^2$  이하에서 층상구조의 형태를 가지는 경우 더 낮은 접촉저항 값을 나타냈다. 이는 CrN층 사이에 존재하는 Cr층의 경우 저항이 CrN에 비하여 굉장히 낮기 때문에 전체적인 접촉저항에서 차지하는 비율이 작기 때문이라 사료된다.

### 3.3 OCV 내구테스트

금속분리판 개회로전압 (OCV) 내구시험을 통해 각 분리판 (다층구조의 CrN/Cr, 단층구조의 CrN)성능을 비교

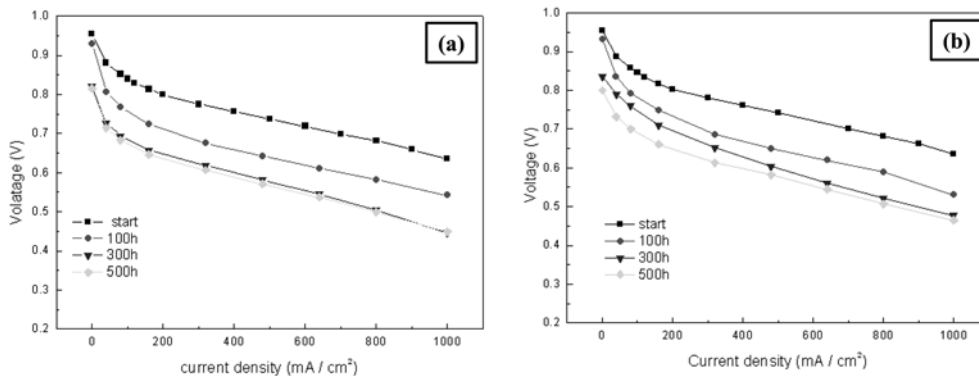


Fig. 6. I-V curves of the cell assembled with (a) CrN (single layer structure) and (b) CrN/Cr (multi-layer structure).

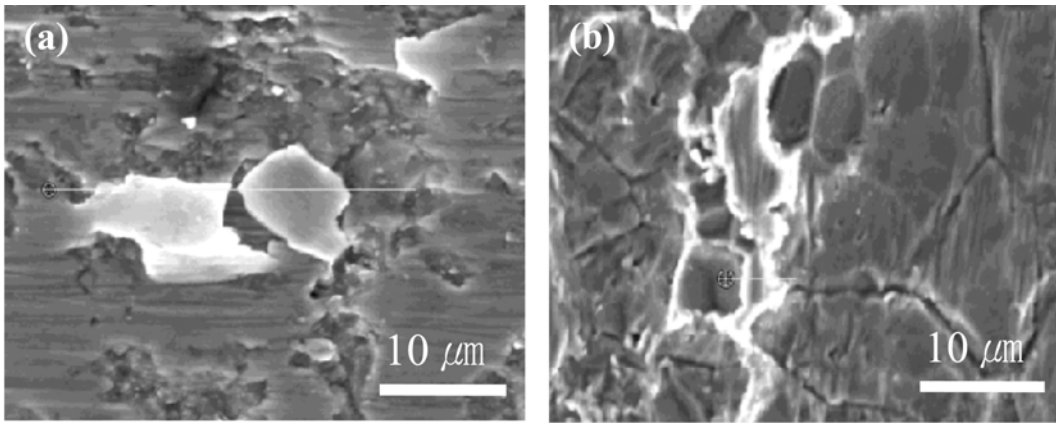


Fig. 7. SEM images of the surface morphology after cell test for 500 h. (a) CrN coated and (b) CrN/Cr coated bipolar plate.

하였다. 일반적으로OCV상태를 유지하게 되면 Load를 가하여 전류가 흐르는 조건보다는 전위가 높게 되어서 분리판의 부식환경에서는 좀 더 가혹조건이 된다. 본 실험에서는 운전시간 경과에 따른 분리판의 열화상태를 측정하기 위하여OCV상태에서 100~500시간 유지 후 단위 전지를 해체하여 분리판을 회수한 후 분리판을 제외하 모든 구성요소를 교체하여 단위전지 성능 평가를 진행하였다. 또한 분리판 체결시 발생하는 접촉저항의 크기는 매우 적다고 가정하였다. Fig. 6 는 단층의CrN 코팅된 분리판 (Fig. 6a)과 다층의 CrN/Cr 코팅된 분리판 (Fig. 6b)을 이용하여 제작한 유효전극 면적이 25 cm<sup>2</sup> 인 단위 전지의 성능곡선을 나타낸 것이다. 두 시편의 OCV값은 약 0.95 V로 거의 비슷한 값을 나타내었으며, 운전 시간이 증가할수록 동일 전위에서의 전류밀도가 감소하는 경향을 나타내었다. 코팅구조에 따른 성능측정 결과 단층의 CrN이 다층구조를 가지는 Cr/CrN에 비하여 더 큰 전류밀도 감소현상을 나타내고 있다. 이러한 결과의 요인을 알아보기 위하여 500시간 운전 후 연료전지를 해체한 후 분리판을 관찰한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 단층 및 다층의 CrN모두 표면에 부식이 발생된 것을 확인할 수 있다. 우선 단층의 CrN의 경우 일부 코팅면에서 심하게 열화가 되어 있음을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 sputtering시 발생하는 pinhole이 산성 전해질의 통로로 작용하여 국부부식을 일으키는 것으로 사료된다. 반면, 다층구조의 CrN/Cr의 경우 코팅면이 균일하게 부식되어 있으며, grain boundary 및 일부 pinhole이 좀더 부식되어 있음이 관찰되었다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 다층의 CrN/Cr에서 Cr층이 산성 전해질의 확산을 억제하는 확산방지막의 역할을 하여 분리판의 부식저항성을 증가 시키는 것으로 사료된다.

Fig. 8에 운전시간 경과함에 따라 전지성능감소의 원인을 파악하기 위하여, 500 시간 운전후 MEA 또는 다층의 CrN/Cr이 코팅된 분리판을 교체한 후 측정된 I-V

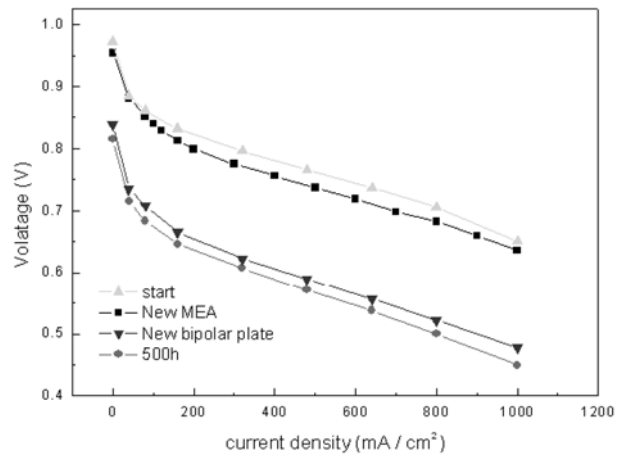


Fig. 8. Comparison of single cell performance before and after changing the MEA and new bipolar plate after 500 h operation.

곡선을 나타낸 결과이다. 500 시간 경과 후 0.6 V 에서 약 360 mA/cm<sup>2</sup>의 값을 나타내었다. 분리판을 교체한 후의 I-V곡선을 재측정한 결과 0.6 V에서 약 440 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 나타내었다. 이러한 차이는 운전중 분리판의 부식 및 금속산화물이 형성되어 접촉저항을 증가시켜 발생하는 것이라 사료된다. 그러나 금속분리판을 교체하였음에도 불구하고 운전초기에 측정된 (0.6 V에서 약 1,200 mA/cm<sup>2</sup>) 값과는 여전히 많은 차이가 있다. MEA을 교체한 후 I-V측정결과 0.6 V에서 초기 전류밀도 대비 약 90%의 값이 측정되었다. 이러한 결과는 OCV상태에서 장기간 운전시 금속계 분리판을 가지는 PEMFC성능감소의 주된 원인은 MEA인 것을 확인할 수 있다. 이러한 MEA의 성능 감소 요인으로서는 금속계 분리판에서 용출된 금속이온이 MEA을 오염현상 및 OH radical(-OH)이 멤브레인을 공격하여 발생하는 화학적 반응으로 인한 열화,<sup>21,22)</sup> 또는 높은 전압 에서 발생하는 백금입자의 응집에 의한 반응면적의 감소, 백금의 전해질 막로의 침적등<sup>23,24)</sup>의 원인인 것으로 알려져 있다.

## 4. 결 론

현재 고분자 전해질 연료전지 금속 분리판에 가장 많이 사용되고 있는 SUS316L 재료의 내식성 및 전기전도도를 향상 시키기 위하여 진공증착법을 적용하여 CrN 층을 형성하였으며, 같은 두께를 가지는 단층의 CrN 와 다층의 형태를 가지는 CrN/Cr을 증착하여 전기화학측정 및 연료전지 특성 평가를 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 동전위 분극 실험과 정전위 분극 실험으로부터 CrN/Cr 코팅이 CrN 코팅막에 비하여 부식 방지효과가 우수하였으며, 이는 다층코팅이 형성되면서 필름내에 존재하는 결함 (pinhole)을 다른 층에 의하여 상쇄되어 내식성을 증대시키기 때문이다.

2. 단층의 CrN과 다층구조의 CrN/Cr 코팅된 시편, SUS316L 스테인리스강의 각각의 접촉저항을 측정하였을 때 초기에는 각 소재의 고유 저항치를 보이다가 체결압이 증가할수록 저항값이 급격히 감소하였으며, 층상구조를 가지는 CrN/Cr이 단층 구조를 가지는 CrN과 비교하여 볼 때 더 적은 접촉저항 값을 나타내었다. 또한 코팅한 시편 모두 100~150 N/cm<sup>2</sup>의 결합 하중에서 미에너지성의 적정요구 기준점인 10 m.Ω.cm<sup>2</sup>에 만족하는 결과를 보였다.

3. 내식 코팅된 분리판을 이용하여 단위전지의 성능평가 결과 다층을 가지는 CrN/Cr 분리판이 단층의 CrN 분리판 보다 성능이 우수하였다. 이는 Cr층이 CrN층의 밀착력을 증가시킬뿐만 아니라 pinhole을 통해서 침투되는 산성전해액을 Cr이 억제하여 코팅의 열화현상을 억제하기 때문이라 사료된다.

## 참 고 문 헌

1. J. R. Selman, Fuel Cells; Trends in Research and Application, Electric Power Research Institute, CA (1986).
2. D. Linden, Handbook of Batteries and Fuel Cells, McGraw-Hill, NY (1984).
3. D. P. Davies, P. L. Adcock, M. T. Turpin and S. J. Rowen, J. Appl. Electrochem. **30**, 101 (2001).
4. H. Tawfik, Y. Hung and D. Mahajan, J. Power Sources, **163**, 755 (2007).

5. A. Hermann, T. Chaudhuri and P. Spagnol, Int. J. Hydrog. Energ., **30**, 1297 (2005).
6. S. -J. Lee, J. -J. Lai and C. -H. Huang, J. Power Sources, **145**, 362 (2005).
7. D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin and S. J. Rowen, J. Appl. Electrochem., **30**, 101 (2000).
8. P. L. Hentall, J. B. Lakeman, G. Mepsted, P. L. Adcock and J. M. Moore, J. Power Sources, **80**, 235 (1999).
9. J. Jayaraj, Y. C. Kim, K. B. Kim, H. K. Seok and E. Fleury, Sci. Technol. Adv. Mater., **6**, 282 (2005).
10. B. Wu, Y. Fu, J. Xu, G. Lin and M. Hou, J. Power Sources, **194**, 976 (2009).
11. H. Wang, M. P. Brady, G. Teeter and J. A. Turner, J. Power Sources, **138**, 86 (2004).
12. H. Wang, M. P. Brady, K. L. More, H. M. Meyer III and J. A. Turner, J. Power Sources, **138**, 79 (2004).
13. D. Chu and R. Jiang, J. Power Sources, **80**, 226 (1999).
14. K. H. Lee, S. H. Lee, J. H. Kim, Y. Y. Lee, Y. H. Kim, M. C. Kim and D. M. Wee, Int. J. Hydrog. Energ., **34**, 1515 (2009).
15. H. Wang, M. A. Sweikart and J. A. Turner, J. Power Sources, **115**, 243 (2003).
16. R. F. Silva, D. Franchi, A. Masci and A. Pozio, Electrochim. Acta, **51**, 3592 (2006).
17. Y. I. Chen and J. G. Duh, Surf. Coat. Technol., **46**, 371 (1991).
18. The Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan (Washington D.C : U.S. Department of Energy (2005).
19. C. Liu and A. Leyland, Surf. Coat. Tech., **141**, 164 (2001).
20. B. Tang, M. P. Brady, H. Wang, J. A. Turner, K. L. More, D. J. Young, P. F. Tortorelli, E. A. Payzant and L. R. Walker, J. Power Sources, **174**, 228 (2007).
21. E. Endoh, S. Terazono and H. Widjaja, Electrochem. Solid. St., **7**, A209 (2004).
22. K. Teranishi, K. Kawata and S. Tsushima, Electrochem. Solid. St., **9**, A475 (2006).
23. D. E. Curtin and R. D. Lousenberg, T. J. Henry, J. Power Sources, **131**, 41 (2004).
24. H. Tang, Z. Qi and M. Ramani, J. Power Sources, **158**, 1306 (2006).
25. Y. Fu, M. Hou, G. Lin, Z. Shao and B. Yi, J. Power Sources, **176**, 282 (2008).