



고분자 전해질 연료전지용 금속분리판의 특성 및 코팅 기술

문성모^{a,b*}, 이수연^{a,b}, 권두영^{a,c}

^a한국재료연구원 나노표면재료연구본부 · ^b과학기술연합대학원대학교 신소재공학과 · ^c부산대학교 재료공학부

Properties and coating technology of metallic bipolar plate for polymer electrolyte fuel cells

Sungmo Moon^{a,b*}, Suyeon Lee^{a,b}, Duyoung Kwon^{a,c}

^aSurface Materials Division, Korea Institute of Materials Science, Republic of Korea

^bAdvanced Materials Engineering, Korea University of Science and Technology, Republic of Korea

^cDepartment of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Republic of Korea

(Received 21 June, 2022 ; revised 25 June, 2022 ; accepted 29 June, 2022)

Abstract

This paper reviews bipolar plate materials and coatings for polymer electrolyte fuel cell. First, six roles and 10 requirements of the bipolar plate are described in detail. Secondly, type of materials for the bipolar plate and their advantages and disadvantages are mentioned. Thirdly, different metallic materials are introduced in terms of electrical and thermal conductivities, corrosion resistance, weight, strength and cost. Finally, various types of coating materials and methods were briefly reviewed.

Keywords : Fuel cell; PEFC; Bipolar plate; Coatings.

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지는 빠른 기동과 상온에서의 작동이 용이한 특성으로 인하여 승용차, 트럭, 오토바이 및 항공 모빌리티 등에 다양하게 적용될 수 있기에 전 세계적으로 활발하게 연구되고 있다. 연료전지는 수소 가스를 연료로 사용하여 양극에 주입하고 음극에는 산소를 주입하여 아래 반응식과 같은 전기화학 반응을 통하여 연료의 화학 에너지를 전기 에너지로 변환하는 장치이다. 고분자 연료전지의 양극에서는 식 (1)과 같이 수소가스가 수소이온과 전자로 분리되는 반응이 일어

나고, 음극에서는 식 (2)와 같이 산소가스가 수소이온과 전자와 결합하여 물이 생성되는 반응이 일어난다. 양극에서 생성된 수소이온은 전해질을 통하여 음극으로 이동하며, 양극에서 생성된 전자는 외부 도선을 통하여 음극으로 이동하며 도선을 통하여 이동하는 과정에서 모터를 작동시키거나 열 또는 빛을 발생시키는 일을 할 수 있다.



고분자연료전지의 전체 반응식은 식 (1)과 (2)를 합하여 아래의 식 (3)과 같이 표현된다. 즉 외부에서 고분자연료전지 스택에 수소가스와 산소 가스를 공급해주면 물과 전기에너지만을 생성하는 무

*Corresponding Author: Sungmo Moon
Surface Materials Division, Korea Institute of Materials Science
Tel: +82-55-280-3549; Fax: +82-55-280-3570
E-mail: sungmo@kims.re.kr

공해 친환경 동력을 얻을 수 있다.



고분자연료전지는 크게 스택과 BOP (Balance of plant)로 구성된다. BOP는 연료전지 스택을 구동시키는데 필요한 주변 장치들로서, 산소공급을 위하여 음극으로 공기를 불어 넣어주는 blower, 고분자 전해질의 이온전도도를 높여주기 위하여 공급되는 가스에 물을 공급해주는 humidifier, 스택의 냉각시키기 위하여 물을 순환시켜 주는 냉각펌프, 열교환기, 밸브 및 센서 등이 있다.

고분자연료전지 스택은 그림 1에서 보는 것처럼 양극/전해질막/음극이 한 몸체로 된 막전극접합체 (MEA, Membrane Electrode Assembly), 가스공급을 원활하게 해 주는 가스확산층 (GDL, Gas Diffusion Layer), 단위전지를 분리시켜 주면서 가스공급을 위한 유로가 형성된 분리판으로 구성되며, 단위전지들을 스택으로 쌓아서 기계적으로 체결함에 있어서 제일 끝부분에서 잡아주는 역할을 하는 End plate로 구성된다. 또한 수소 가스 및 산소가스가 밖으로 새어 나가지 않도록 밀봉해 주는 역할을 하는 seal이 있다.

고분자연료전지 스택에서 분리판은 전지의 성능 및 내구성을 좌우하는 핵심 부품 중 하나이다. 분리판은 전체 연료전지 스택 무게의 80 %, 전체 비용의 45 %를 차지한다 [1]. 따라서 가볍고 저렴한 분리판을 제작하는 것이 중요하다. 또한 고분자 연료전지 스택에서 분리판은 고온의 습한 산성

환경에서 사용되기 때문에 우수한 내식성이 요구되며, 전기에너지를 모아주는 집전기능을 하기 때문에 높은 전기 전도도를 가져야 한다. 뿐만 아니라 고분자전해질 연료전지의 기계적 강도 확보 및 반응가스의 누출 방지 등의 역할을 한다 [2]. 본 기고에서는 고분자연료전지 스택에 사용되는 분리판의 6가지 역할, 10가지 요구조건 및 7가지 연구개발 목표를 보고하고, 분리판의 요구 특성을 만족시킬 수 있는 재료의 종류, 금속 분리판 소재의 종류 및 금속분리판의 코팅기술을 정리하였다.

2. 본 론

2.1. 분리판의 역할, 요구조건 및 성능 목표

2.1.1. 분리판의 6가지 역할

고분자연료전지 스택에 사용되는 분리판은 단위전지를 분리시켜 주면서 형성된 유로를 통하여 반응 가스들을 공급해 주는 역할을 할 뿐만 아니라 연료전지의 작동에 필수적인 6가지의 역할을 한다.

- 1) 단위전지의 분리 (Separation of unit cells) 및 반응 가스의 투과 방지 (No gas permeability) : 연료전지 스택은 단위전지를 직렬로 적층하여 전압을 높이는 구조로 제작되며, 분리판 (separator)은 각 단위전지 사이에 반응가스가 섞이지 않도록 분리해주는 역할을 한다.
- 2) 반응가스의 공급 (Distribution of reacting gases) : 분리판에는 반응이 일어나는 전극 쪽으로 반응

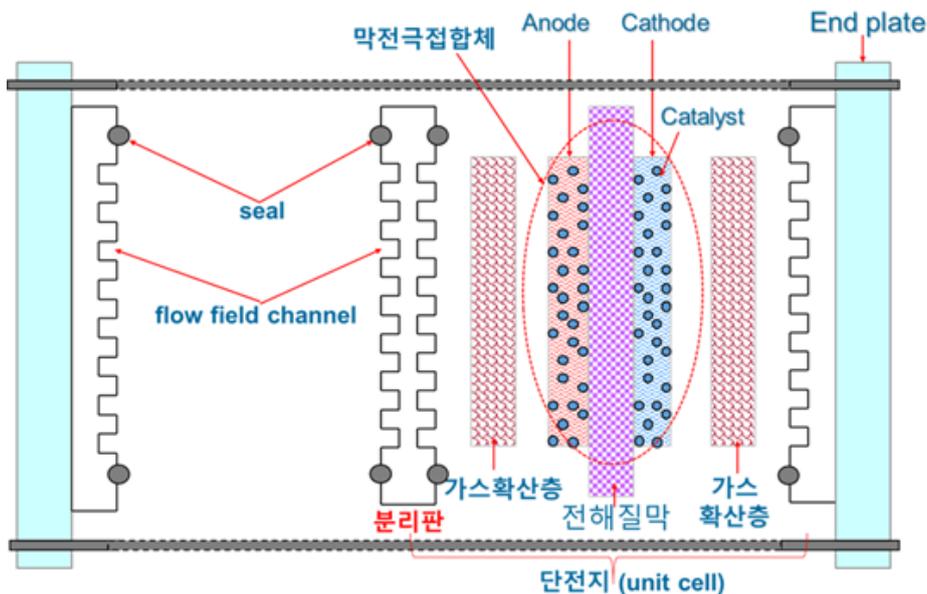


Fig. 1. Schematic representation of a PEFC stack.

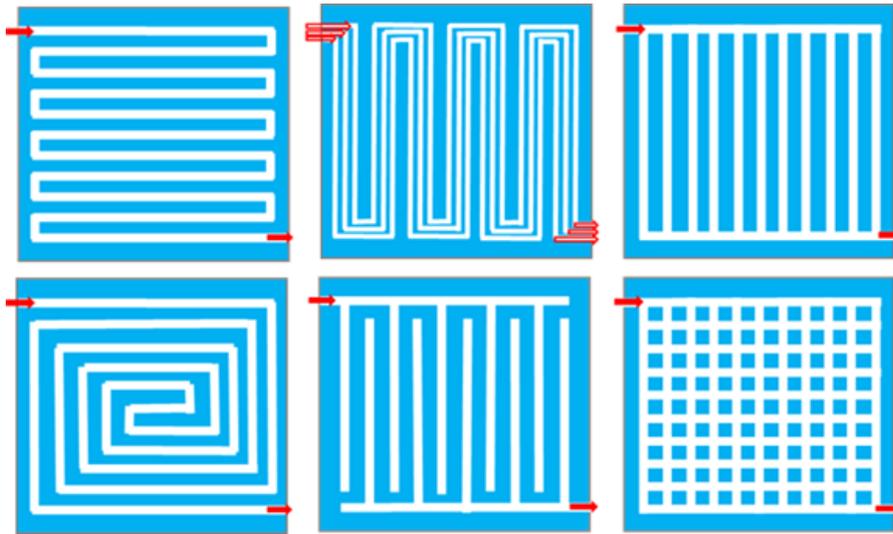


Fig. 2. Various flow field configurations of bipolar plate for fuel cell stack : (a) coiled flow channel (single-channel serpentine); (b) multiple-channel serpentine (multiple coil flow channels); (c) straight parallel channel; (d) spiral channel ; (e) interdigitated channel; (f) pin-type channel.

가스가 원활하게 공급될 수 있도록 유로가 형성되어 있다. 유로의 구조는 전극 내 촉매 표면으로의 가스 공급에 크게 영향을 준다. 유로의 기본적인 유형들은 그림2와 같다.

3) 전류 집전 (Current collection) : 연료전지 단위전지의 양극에서 식 (1)과 같이 수소의 산화반응에 의해 발생된 전자는 분리판을 통하여 음극으로 이동하여 식 (2)와 같이 산소와 만나 물을 생성하는데 사용된다. 따라서 분리판은 전류가 흐르는 통로가 된다. 분리판은 전류의 집전기능을 하므로 전기전도도가 높은 소재로 제작되어야 한다. 또한 가스확산층과 기계적 접촉에 의하여 전류가 흐르므로 분리판의 표면은 낮은 접촉저항을 유지해야 한다.

4) 열 분산 (Heat dissipation) : 연료전지 스택의 내부에서는 전기화학 반응열 및 이온의 이동에 의한 저항열이 발생한다. 발생된 열이 축적되어 전지 내부의 온도가 과다하게 올라가면 물의 증발이 일어나 고분자 전해질 내부의 건조 (drying)가 일어난다. 고분자 전해질 내부의 물의 양이 감소하면 전해질막의 저항이 증가하여 열의 발생이 가속화되어 스택의 성능이 급속하게 저하된다. 따라서 발생된 열을 적절하게 외부로 배출시켜 전해질막의 건조가 일어나지 않도록 해 주어야 한다. 분리판은 발생된 열을 배출시키기는 유용한 통로로 사용된다.

5) 물 제거 (Water removal) : 연료전지의 전극반응의 생성물로 식 (2)와 같이 음극 (산소 전극)에서 물이 형성된다. 형성된 물이 전극 내부나 분리판의 유로에 가득 차면 가스의 공급

이 차단되어 스택의 성능이 크게 저하된다. 따라서 음극에서 생성된 물을 빠르게 외부로 배출시켜 주어야 한다. 물은 분리판의 유로를 따라 밖으로 배출되기 때문에 분리판의 유로나 표면은 물의 배출이 용이하도록 디자인 되어야 한다.

6) 연료전지 스택의 강도를 유지시켜 주는 중심구조물 (Backbone of fuel cell stack) : 연료전지 스택은 전압을 높여주기 위하여 수십 개의 단위전지를 직렬로 적층하는 구조로 제작된다. 따라서 기계적 강도를 유지하는 중심구조물이 없으면 기체의 누출을 방지하기 위한 셀의 실링이 어렵게 된다. 또한 조그만 충격에도 셀의 기밀성이 쉽게 손상될 수 있다. 따라서 각각의 셀에 기계적 강도를 부여할 수 있는 부품이 필요하다. 단위전지에 사용되는 막전극접합체나 가스확산층은 기계적 강도가 낮은 탄소나 고분자 소재로 만들어져 있어서 기계적 강도를 유지할 수 있는 구조물로 사용되기 어렵다. 따라서 분리판이 단위전지에 기계적 강도를 부여하는 역할을 해야 한다.

2.1.2. 분리판의 10가지 요구 조건

고분자연료전지 스택에 사용되는 분리판은 2.1.1에서 열거한 6가지 역할의 수행 및 상용화를 위하여 아래와 같은 10가지 조건을 만족시켜야 한다.

1) 반응 가스의 투과 방지를 위한 우수한 기밀성 (No gas permeability for separation of

the reacting gases)

- 2) 에너지 효율을 높이기 위한 높은 전기전도도 및 낮은 접촉저항 (Good electrical conductivity and low contact resistance for high energy efficiency during current collection)
- 3) 스택의 내구성 향상을 위한 우수한 내식성 (Good corrosion resistance for durability)
- 4) 열 분산을 위한 높은 열전도도 (Good thermal conductivity for heat dissipation)
- 5) 막전극 접합체로부터 용이한 물 제거 특성 (Easy removal of water from the active area of the MEA)
- 6) 단전지들을 분리하고 스택의 강도를 유지시켜 줄 수 있는 우수한 기계적 강도 (Good mechanical strength to be a backbone for the stack and isolation of the individual cells)
- 7) 유로를 쉽게 형성할 수 있는 성형성 Easy fabrication of flow channels for distribution of reactant gases (mechanical forming, etching, injection molding)
- 8) 낮은 무게 (Low weight) : 에너지 효율을 증가시키기 위하여 무게 감소가 필요하다. 무게 감량은 비중이 낮은 소재를 채택하는 방법과 기계적 강도가 높은 소재를 얇게 만드는 방법으로 가능하다.
- 9) 상용화가 가능한 낮은 단가 (Low cost for commercialization) : 상용화된 배터리 전기차와 경쟁할 수 있는 정도의 낮은 단가가 요구된다.
- 10) 무피독성 (No poisoning effect) : 분리판 소재로부터 용출된 이온이나 오염물이 촉매반응을 억제시키면 안된다.

2.1.3. 분리판의 연구개발 목표

2.1.2에서 열거한 고분자 연료전지 스택용 분리판의 10가지 요구조건 중 성형성은 단가에 포함되어 있으며, 물 제거 특성 및 무피독성은 현재까지 고려되고 있지 않다. 표 1은 미 국방부에서 제시한 고분자연료전지 스택용 분리판 소재의 7가지 개발 목표를 보여준다.

2.2. 분리판 소재의 종류

고분자 연료전지 스택용 분리판으로 사용가능한 소재는 표 2와 같이 크게 금속 소재, 탄소 소재 및 복합소재로 나뉜다. 금속은 가공이 쉽고, 높은 기계적 강도와 열 및 전기전도도를 가지며 기계적 강도가 우수하여 얇게 제작이 가능하여 부피를 줄일 수 있다는 장점이 있다 [3]. 금속소재의 단점으로는 부식에 취약하며, 촉매 피독성이 있을 수 있고, 부식이 진행됨에 따라 접촉저항이 증가한다는 점이 있다. 탄소소재는 전기전도도 및 열전도도가 높고, 부식저항성이 우수한 장점이 있으나 기계적 충격에 쉽게 깨지고, 기밀성 및 기계적 강도를 부여하기 위하여 상대적으로 두꺼워서 부피가 커지고 단가가 높다는 단점이 있다. 탄소 소재로는 높은 전기전도도를 가지고 화학적으로 안정하다는 장점 덕분에 먼저 연구가 선행되어 온 그래파이트와 그래파이트 화합물이 있다 [2]. 복합소재는 내식성이 우수하고 가볍고 고강도의 장점과 기계적 충격에 약하고 전기전도도가 상대적으로 낮고 단가가 높다는 단점을 가지고 있다.

고분자 연료전지에서 그래파이트 분리판을 대신할 수 있는 금속분리판이 크게 주목을 받고 있다. 그 중 스테인리스강이 가장 활발히 연구되고 있다. 스테인리스강은 저렴한 가격, 높은 전도도와

Table 1. Targets of bipolar plate for PEFC.

Functions	Characteristic	Units	2025 DOE Target	2020 DOE Target
1) Connect cells electrically one by one: conduct electrical current	전기전도도 (Electrical conductivity) 면비저항 (Areal specific resistance)	5cm^{-1} Ωcm^2	>100 <0.01	100 0.01
2) Separate the reaction gases	수소투과도 (H2 permeability)	$\text{cm}^3\text{sec}^{-1}\text{c}$ m^{-2}	2×10^{-4}	1.3×10^{-14}
3) Facilitate heat management	열전도도 (Thermal conductivity)	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	/	10
4) Durability	양극 부식속도 (Corrosion, anode) 음극 부식속도 (Corrosion, cathode) 수명 (Lifespan)	μAcm^{-2} μAcm^{-2} hours	<1 and no active peak <1 8000	1 and no active peak 1 5000
5) Light weight	분리판무게 (Plate weight)	kg/kW	0.18	0.4
6) Economy	단가 (Cost)	$\text{\$kW}^{-1}$	2	3
7) Good mechanical properties	굽힘강도 (Flexural strength)	MPa	>40	25

Table 2. Advantages and disadvantages of different bipolar plate materials.

Material	Advantages	Disadvantages
Metal	High thermal and electrical conductivity, superior mechanical properties, ease of fabrication, low cost, excellent structural durability against shock and vibration, can form ultra-thin BP.	Prone to corrosion (membrane and catalysts poisoning, increased interfacial resistance by formation of corrosion products).
Non-porous graphite	Excellent corrosion resistance, high thermal and electrical conductivity, stable chemical properties, mature manufacture technology.	Poor mechanical properties (brittleness), high weight and volume, poor machinability, high processing cost.
Composite material	Corrosion resistance, small volume, light weight, high strength	Poor mechanical strength, low electrical conductivity, difficult for mass production, high price.

내식성 덕분에 금속 분리판 소재로 사용될 수 있는 가능성이 큰 소재로 거론되었으나, 고분자 전해질 연료전지의 작동 환경에서 부식이 일어나면 형성된 금속 양이온들이 MEA의 피독을 유발하여 결국 고분자 전해질 연료전지의 성능을 감소시키는 것으로 알려져 있다.

2.3. 금속 분리판 소재의 종류 및 특성

고분자 연료전지 스택용 분리판에 사용가능한 소재는 스테인리스강, 티타늄 그리고 알루미늄과 마그네슘과 같은 경금속이 있다. 표 3은 스테인리스강, 티타늄, 알루미늄 및 마그네슘의 특성을 보여준다. 먼저 무게 측면에서 비교해 보면 동일한 부피일 경우 밀도가 낮은 마그네슘과 알루미늄이 상대적으로 유리하지만 기계적 강도를 고려한다면 더 얇게 만들 수 있는 티타늄이 오히려 더 유리할 수 있다. 저항에 의한 에너지 손실은 전기전도도가 우수한 알루미늄이 가장 적고 그 다음으로 마그네슘, 스테인리스강, 티타늄 순으로 크게 나타난다. 열관리 측면에서도 열전도율이 높은 알루미늄이 가장 유리하며, 마그네슘, 티타늄, 스테인리스강 순으로 열전달계수가 낮아진다. 분리판 제조 비용적 측면에서는 스테인리스강이 가장 저렴하며 티타늄이 가장 비싸다.

알루미늄과 마그네슘은 스테인리스강이나 타이타

늄 소재보다 낮은 밀도 및 단가 그리고 높은 열 및 전기전도도의 장점을 가지고 있다. 하지만 알루미늄과 마그네슘은 내식성이 취약하여 고분자 전해질 연료전지의 불규칙한 전압 변화 및 습한 산성 분위기에서 사용되기에 적절하지 않다. 타이타늄은 높은 내식성을 가졌지만 연료전지의 작동 환경에서 점진적으로 부식이 진행되는 것으로 알려져 있기 때문에 코팅을 통한 표면 개질이 필요하다 [4]. 타이타늄은 스테인리스강보다 높은 내식성과 전기 전도도 및 낮은 밀도를 가지고 있어서 스테인리스강 분리판보다 더 가벼운 분리판을 만들 수 있다. 가벼운 티타늄 분리판을 적용한 경량 연료전지는 무인 항공기, 항공 모빌리티, 우주 항공기 등의 분야에 적용될 가능성이 높다.

2.4. 금속 분리판 코팅 기술

스테인리스강과 타이타늄 소재는 알루미늄 및 마그네슘 소재에 비해 월등하게 우수한 내식성을 가지고 있지만 고분자연료전지 작동 환경 하에서 부식이 일어나며 부식에 의해서 생성된 부식생성물들은 접착저항을 증가시키고 촉매의 활성을 저하시킬 수 있기 때문에 반드시 내식성 및 전도성을 높여줄 수 있는 코팅을 해야 한다. 금속분리판의 내식성 및 전도성을 향상시키기 위해 연구되어온 코팅층으로는 귀금속 코팅, 질화물 코팅, 탄화물

Table 3. Characteristics of metallic materials for bipolar plate in PEFC.

Materials	Density [g/cm ³]	Electrical Conductivity [S/cm]	Thermal Conductivity [W/mK]	Cost [\$ /lb]
Stainless steel	7.8	1.32×10^4	16	0.16
Titanium	4.54	1.276×10^4	22	4.5
Aluminum	2.7 ~ 2.8	3.767×10^5	238	2
Magnesium	1.74 ~ 1.81	3.588×10^5	155	2

코팅, 탄소 코팅, 전도성 고분자 코팅, 복합재료 코팅 등이 있다.

귀금속 코팅층으로 사용가능한 소재는 금이나 은이며, 무전해 도금 또는 이온 임플란테이션법으로 형성시킨다 [5,6]. Yoon 등은 전기도금법으로 형성된 Au 및 Zr 나노 코팅층도 316 스테인리스강의 내식성을 향상시키는 결과를 보고하였다 [7]. 스테인리스강의 표면에 귀금속 코팅층을 형성하는 방법은 우수한 전기전도 및 내식성을 얻을 수 있으나 부식을 원천적으로 막을 수가 없고 비용이 많이 드는 문제점을 가지고 있기 때문에 널리 사용되기는 어려울 것으로 판단된다.

고분자 연료전지의 상용화에 있어서 가장 중요하게 확보해야 할 것들 중의 하나는 금속 분리판의 표면에 내식성 및 전기전도성이 우수하면서 비용이 저렴한 코팅층 기술의 개발이다. 저렴하고 내식성 및 전기전도성이 우수한 코팅층으로 가장 널리 연구되어 온 소재가 질화물이다. 금속 표면에 질화물 층을 형성시키는 방법으로는 고온의 질소 분위기에서 행하는 열질화처리법, PIRAC(Powder immersion reaction assisted coating)법, 물리적 증착법, 플라즈마 질화법 및 플라즈마 전해기술 등이 있다.

열질화처리법은 고온의 질소 분위기에서 금속 분리판을 열처리하여 표면에 질화물 층을 형성시키는 방법이다 [8-11]. Brady [9] 등은 열질화처리를 통하여 Ni-Cr 합금 표면에 핀홀 결함이 없는 CrN/Cr₂N 코팅층을 형성하여 연료전지 셀 시험에서 4100 시간 동안 부식저항성이 접촉저항의 변화가 나타나지 않음을 보고하였다. 430 스테인리스강 표면에 산화물 층을 먼저 형성시키고 질화처리할 경우 부식저항성이 크게 향상될 수 있다 [8,9]. 또한 1100 질소 분위기에서 Ni-50Cr 합금을 2시간 열처리하면 내식성이 우수하면서 접촉저항이 낮은 CrN/Cr₂N 표면층을 형성시킬 수 있다 [10].

PIRAC법은 금속분리판 표면에 질화물 코팅층을 형성시킬 수 있는 방법 중 하나로서 코팅하고자 하는 금속분리판 소재를 불안정한 질화물 입자 속에 넣고 온도를 올려서 불안정한 질화물 입자에서 분해된 질소가 금속분리판 내부로 확산하여 표면에 질화물 층을 형성하는 방법이다 [11]. PIRAC법으로 질화물을 형성시킬 경우 처리온도가 높을수록 TiN 및 TiN_xO_y 코팅층의 전기전도도는 높아지는 것으로 나타났다 [11].

J. Bi [12] 등은 타이타늄 합금 소재를 Cr₂N 파우더에 침지 후 열처리하는 PIRAC법을 이용하여 TiN 코팅층을 형성시켰다. 이때 열처리 온도를 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C로 달리하여 질화처리 후 부식특성을 평가하였다. 부식전류밀도는 800 °C에서 1000 °C까지 온도가 증가할수록 낮아졌고 계면 접촉 저항도 감소하였다. 1000 °C에서 열처리된 시편의 부식 전류 밀도와 계면 접촉 저항은 각각 0.009 μA/cm²와 140 N/cm²에서 4.6 mΩ·cm²으로 매우 낮게 나타났다. 한편 열처리 온도가 1100 °C로 과다하게 높아지면 부식 전류 밀도와 계면 접촉 저항이 급증하였다 [12].

P. Yi [13] 등은 TA2 기판 위에 plasma electrolytic nitriding 기술을 이용하여 TiN을 형성한 후 어닐링 과정을 거쳐 TiH를 제거하여 TiN 코팅을 형성시켰다. 질화 처리를 15분 하였을 때와 30분 하였을 때를 비교한 결과, 부식 전류 밀도는 각각 0.275 μA/cm², 0.195 μA/cm²로 질화처리 시간이 증가하면 내식성은 더 높아지는 것으로 나타났다. 플라즈마 전해 질화 처리는 물리 기상 증착법에 비해 경제적이고 공정이 간단한 장점이 있다.

Mani [14] 등은 316L 스테인리스강에 cathodic arc evaporation system을 이용하여 CrN/CrAlN 코팅을 형성하였다. CrN 코팅을 먼저 증착한 후 CrAlN 층을 코팅되었다. Jin [15] 등은 Closed field unbalanced magnetron sputter ion plating을 이용하여 TiCN 코팅층을 얻었다. P. Yi [16] 등은 316L 스테인리스강에 Closed field unbalanced magnetron sputtering ion plating 방법을 이용하여 CrNC 다중 코팅층을 형성하였다.

고분자 연료전지용 분리판의 코팅층으로 질화물 코팅 이외에 탄화물 또는 산화물 코팅층이 있다 Y. Wang [17] 등은 316 스테인리스강에 Ti_{1-x}Nb_xO₂ 코팅을 Nb의 농도에 따른 코팅 적합성을 전기화학적으로 평가하였다. F. Bi [18] 등은 316L 스테인리스강에 Zr-C/a-C박막을 코팅하였다. 이후 코팅 전 스테인리스강과 a-C 코팅된 스테인리스강, Zr-C/a-C 코팅된 스테인리스강의 분극 시험을 진행하여 Zr-C/a-C 코팅이 효과적임을 증명했다. P. Zhang [19] 등은 plasma alloying furnace를 이용하여 TA1 기판 위에 NbC 코팅을 하였다. Y. Gou [20] 등은 Arc ion plating

방법을 이용하여 TA1에 NbCrC 코팅을 하였다. 이후 정전위 분극 시험과 계면 접촉 저항을 차례대로 진행하였다. 정전위 분극 시험 결과, -0.1 VSCE와 0.6 VSCE에서 각각 $-0.051 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 및 $0.022 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도를 나타내었다. 계면 접촉 저항은 일반적으로 셀을 조립할 때 가해지는 $150 \text{ N}/\text{cm}^2$ 에서 각각 $1.68 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$, $2.03 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 으로 측정되었다.

W. Yan [21] 등은 Ti을 High power pulsed magnetron sputtering 방법을 사용하여 a-C:H/TiC을 코팅하였다. 코팅층은 Ti 기판 위에 TiN, TiCN, a-C:H/TiC 코팅이 순서대로 적층되었다. C-C sp² 결합이 증가할수록 박막의 흑연화가 진행되어 전기전도성이 향상됨을 보고하였다 [21]. J. Shi [22] 등은 TA1에 Double glow plasma를 이용하여 TiC 코팅을 하였다. 부식 전류 밀도와 정전위 값은 수소 가스가 주입된 환경에서는 낮은 값을 나타냈지만 산소 가스를 주입했을 때 $0.6 \text{ V}_{\text{SCE}}$ 전압에서 다소 높은 $1.97 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타냈다. P. C. Zhang [23] 등은 Ti 소재에 플라즈마 기술을 이용하여 ZrC 코팅을 하였다.

J. Jin [24] 등은 타이타늄 합금 소재에 액상 플라즈마 전해 질화법을 이용하여 TiN 코팅을 형성하였다. 이때 전해질에 질소원으로 CH_4NO_2 의 농도를 $300 \text{ g}/\text{L}$, $400 \text{ g}/\text{L}$, $600 \text{ g}/\text{L}$ 로 조절하였고 $600 \text{ g}/\text{L}$ 에서 가장 균일한 코팅층을 얻었다. 뿐만 아니라 $600 \text{ g}/\text{L}$ 농도에서 TiN 코팅된 Ti는 다른 농도에서 얻어진 코팅층보다 낮은 부식 전류밀도, 정전위 전류 밀도 및 계면 접촉 저항을 나타냈다.

W. Li [25] 등은 TA2 기판을 DC magnetron sputtering을 이용하여 비정질 탄소 코팅을 하였다. J. Wang [26] 등은 TA1을 기판으로 Pulse electrodeposition을 이용하여 그래핀 옥사이드를 코팅하였다. Alaefour [27]등은 PECVD법을 이용하여 316 스테리스 강 표면에 DLC코팅층을 형성한 후 내식성 및 접촉저항을 평가하였다. 고분자연료전지용 금속분리판에 탄소를 코팅하는 방법은 CVD, RF-PECVD, Magnetron sputtering, Arc ion plating, Doctor blade method 등이 있다 [28].

전도성 고분자 코팅층으로는 polypyrrole (PPy) 과 polyaniline (PANI)이 있다. Gonzalez-Rodriguez [29] 등은 PPy와 PANI를 코팅한 303 스테리스강 분리판 소재의 부식저항성을 평가한 결과 코팅층과 소지금속과의 낮은 부착력과 코팅

층 내부 기공의 존재로 인하여 쉽게 부식이 일어날 수 있음을 보고하였다 [30]. C. Shanmugham 과 N.Rajen [31]은 Paraphenylenediamine (pPD) monomer를 316L 스테리스강 표면에 전기화학적 방법으로 코팅하였다. 그 결과 부식 전류밀도를 크게 감소시킬 수 있었다.

3. 결 론

본 기고에서는 고분자연료전지용 분리판의 역할, 요구조건, 소재의 종류 및 금속분리판의 코팅 기술에 대하여 정리하였다. 고분자 연료전지에서 분리판은 연료전지의 성능뿐만 아니라 내구성과 가격을 결정하는 핵심부품이다. 분리판은 반응 가스의 투과 방지, 반응가스의 공급, 전류 집전, 발생된 열의 분산, 발생된 물의 제거 및 스택의 기계적 강도 부여의 여섯 가지 역할을 수행한다. 또한 금속분리판의 상용화를 위하여 성형성이 좋고 가격이 낮아야 하며 가볍고 내식성과 전기전도성이 높아야 하며 촉매 피독성이 없어야 한다. 이러한 역할을 충실하게 수행할 수 있는 소재가 금속이다. 일반적으로 공업적으로 사용되는 금속 소재는 표면에 저항이 높은 자연산화피막이 형성되어 있으며, 고분자연료전지의 작동환경 하에서 쉽게 부식이 발생할 수 있다. 따라서 금속분리판의 부식을 억제시키고 높은 전기전도성을 부여하는 코팅층이 필수적으로 요구된다. 본 기고에서는 분리판 소재의 종류, 특성 및 금속분리판의 내식성 및 전도성을 향상시킬 수 있는 코팅층으로 귀금속 코팅, 질화물 코팅, 탄화물 코팅, 탄소 코팅, 전도성 고분자 코팅 등을 간단하게 소개하였다.

감사의글

This study was supported financially by Fundamental Research Program of the Korean Institute of Materials Science (KIMS).

REFERENCES

- [1] P. Mandal, U. K. Chanda, S. Roy, A review of corrosion resistance method on stainless steel bipolar plate, Mater. Today: Proc., 5 (2018) 17852-17856.

- [2] S. B. Jadi, A. E. Jaouhari, A. Aouzal, A. E. Guerraf, M. Bouabdallaoui, R. Wang, E. A. Bazzaoui, M. Bazzaoui, Electropolymerization and corrosion resistance of polypyrrole on nickel bipolar plate for PEM fuel cell application, *Mater. Today: Proc.*, 22 (2020) 52-56.
- [3] Y. Song, C. Zhang, C. Ling, M. Han, R. Yong, D. Sun, J. Chen, Review on current research of materials, fabrication and application for bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell, *Int. J. Hydrog. Energy*, 45 (2020) 29832-29847.
- [4] N. F. Asri, T. Husaini, A. B. Sulong, E. H. Majlan, W. R. W. Daud, Coating of stainless steel and titanium bipolar plates for anticorrosion in PEMFC: A review, *Int. J. Hydrog. Energy*, 42 (2017) 9135-9148.
- [5] S. H. Wang, J. Peng, W.B. Lui, Surface modification and development of titanium bipolar plates for PEM fuel cells, *J. Power Sources*, 160 (2006) 485-489.
- [6] K. Feng, Y. Shen, J. Mai, D. Liu, X. Cai, An investigation into nickel implanted 316L stainless steel as a bipolar plate for PEM fuel cell, *J. Power Sources*, 182 (2008) 145-152.
- [7] W. Yoon, X. Huang, P. Fazzino, K.L. Reifsnider, M.A. Akkaoui, Evaluation of coated metallic bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 179 (2008) 265-273.
- [8] S. H. Lee, T. H. Yang, S. H. Hyun, Y. S. Yoo, Corrosion behavior of pre-oxidized and thermally nitrided stainless steel for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plates, *Corros. Sci.*, 58 (2012) 79-85.
- [9] M. P. Brady, K. Weisbrod, I. Paulauskas, R. A. Buchanan, K. L. More, H. Wang, M. Wilson, F. Garzon, L. R. Walke, Preferential thermal nitridation to form pin-hole free Cr-nitride to protect proton exchange membrane fuel cell metallic bipolar plates, *Scr. Mater.*, 50 (2004) 1017-1022.
- [10] H. Wang, M.P. Brady, G. Teeter, J.A. Turner, Thermally nitrided stainless steels for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plates Part 1: Model Ni-50Cr and austenitic 349TM alloys, *J. Power Sources*, 138 (2004) 86-93.
- [11] A. Shenhar, I. Gotman, E.Y. Gutmanas, P. Ducheyn, Surface modification of titanium alloy orthopaedic implants via novel powder immersion reaction assisted coating nitriding method, *Mater. Sci. Eng.*, A268 (1999) 40-46.
- [12] J. Bi, J. Yang, X. Liu, D. Wang, Z. Yang, G. Liu, X. Wang, Development and evaluation of nitride coated titanium bipolar plates for PEM fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy*, 46 (2021) 1144-1154.
- [13] P. Yi, C. Dong, T. Zhang, K. Xiao, Y. Ji, J. Wu, X. Li, Effect of plasma electrolytic nitriding on the corrosion behavior and interfacial contact resistance of titanium in the cathode environment of proton-exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 418 (2019) 42-49.
- [14] S. P. Mani, P. Agilan, M. Kalaiarasan, K. Rvichandran, N. Rajendran, Y. Meng, Effect of multilayer CrN/CrAlN coating on the corrosion and contact resistance behavior of 316L SS bipolar plate for high temperature proton exchange membrane fuel cell, *J. Mater. Sci. Technol.*, 97 (2022) 134-146.
- [15] J. Jin, J. Zhang, M. Hu, X. Li, Investigation of high potential corrosion protection with titanium carbonitride coating on 316L stainless steel bipolar plates, *Corros. Sci.*, 191 (2021) 109757.
- [16] P. Yi, L. Peng, T. Zhou, H. Wu, X. Lai, Cr-N-C multilayer film on 316L stainless steel as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells using closed field unbalanced magnetron sputter ion plating, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013) 1535-1543.
- [17] Y. Wang, S. Zhang, Z. Lu, L. Wang, W. Li, Preparation and performances of

- electrically conductive Nb-doped TiO₂ coatings for 316 stainless steel bipolar plates of proton-exchange membrane fuel cells, *Corros. Sci.*, 142 (2018) 249–257.
- [18] F. Bi, L. Peng, P. Yi, X. Lai, Multilayered Zr-C/a-C film on stainless steel 316L as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 314 (2016) 58–65.
- [19] P. Zhang, C. Hao, Y. Han, Electrochemical behavior and surface conductivity of NbC modified Ti bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell, *Surf. Coat. Technol.*, 397 (2020) 126064.
- [20] Y. Gou, H. Chen, R. Li, J. Geng, Z. Shao, Nb–Cr–C coated titanium as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 520 (2022) 230797.
- [21] W. Yan, Y. Zhang, Corrosion behavior and interfacial conductivity of amorphous hydrogenated carbon and titanium carbide composite (a-C: H/TiC) films prepared on titanium bipolar plates in PEMFCs, *Diamond Relat. Mater.*, 120 (2021) 108628.
- [22] J. Shi, P. Zhang, Y. Han, H. Wang, X. Wang, Y. Yu, J. Sun, Investigation on electrochemical behavior and surface conductivity of titanium carbide modified Ti bipolar plate of PEMFC, *Int. J. Hydrog. Energy*, 45 (2020) 10050–10058.
- [23] P. C. Zhang, Y. T. Han, J. F. Shi, T. Li, H. Y. Wang, X. Y. Wang, J. C. Sun, ZrC Coating Modified Ti Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *Fuel Cells*, 20 (2020) 540–546.
- [24] J. Jin, Z. He, X. Zhao, Formation of a protective TiN layer by liquid phase plasma electrolytic nitridation on Ti-6Al-4V bipolar plates for PEMFC, *Int. J. Hydrog. Energy*, 45 (2020) 12489–12500.
- [25] W. Li, L. Liu, Z. Li, Y. Wang, H. Li, J. Lei, Corrosion resistance and conductivity of amorphous carbon coated SS316L and TA2 bipolar plates in proton-exchange membrane fuel cells, *Diamond Relat. Mater.*, 118 (2021) 108503.
- [26] J. Wang, L. Min, F. Fang, W. Zhang, Y. Wang, Electrodeposition of graphene nano-thick coating for highly enhanced performance of titanium bipolar plates in fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy*, 44 (2019) 16909–16917.
- [27] I. Alaefour, S. Shahgaldi, J. Zhao, X. Li, Synthesis and ex-situ characterizations of diamond-like carbon coatings for metallic bipolar plates in PEM fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy*, 46 (2021) 11059–11070.
- [28] P. Yi, D. Zhang, D. Qiu, L. Peng, X. Lai, Carbon-based coatings for metallic bipolar plates used in proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy*, 44 (2019) 6813–6843.
- [29] A. Shenhar, I. Gotman, S. Radin, P. Ducheyne, E.Y. Gutmanas, Titanium nitride coatings on surgical titanium alloys produced by a powder immersion reaction assisted coating method: residual stresses and fretting behavior, *Surf. Coat. Technol.*, 126 (2000) 210–218.
- [30] J. G. G. Rodriguez, M. A. L. García, M. E. Nicho, R. C. Silva, M. Casales, E. Valenzuela, Improvement on the corrosion protection of conductive polymers in pemfc environments by adhesives, *J Power Sources*, 168 (2007) 184–190.
- [31] C. Shanmugham, N. Rajen, Corrosion resistance of poly p-phenylenediamine conducting polymer coated 316L SS bipolar plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Progress in Organic Coatings*, 89 (2015) 42–49.

E. Valenzuela, Improvement on the corrosion protection of conductive polymers in pemfc environments by adhesives, *J. Power Sources*, 168 (2007) 184-190.

[31] C. Shanmugham, N. Rajen, Corrosion

resistance of poly p-phenylenediamine conducting polymer coated 316L SS bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells, *Prog. Org. Coat.*, 89 (2015) 42-49.