

## 고분자 전해질 연료전지용 금속분리판 연구 동향

고분자 전해질 연료전지를 실생활에 이용하는 것은 스택 가격을 어느 정도로 낮출 수 있는가에 달려있다고 할 수 있다. 고분자 전해질 연료전지의 가격저감을 위해 다양한 방법으로 접근이 이루어지고 있다. 고분자 전해질 연료전지의 스택 가격을 부품별로 분석하면 분리판이 전체 스택 가격의 60 % 정도로 가장 높은 비중을 차지하고, 기체 확산층으로 사용되는 탄소재료가 12 %, 전해질이 10 %, 촉매가 8 % 정도를 차지한다. 촉매는 사용량은 매우 적지만 가격이 비싼 백금 나노 입자를 사용하기 때문에 가격이 비싸다. 따라서 저가의 비귀금속 촉매를 개발하거나 백금 촉매의 성능을 향상시켜 촉매 사용량을 낮춤으로써 가격을 낮추기 위한 연구가 진행되고 있다. 전해질로 사용하는 고분자막도 가격이 매우 높은 Nafion 대신 저가 고분자를 개발하거나, 또는 가능한 얇은 전해질을 사용하기 위한 노력이 이루어지고 있다. 그러나 무엇보다도 스택 비용의 60 %를 차지하는 분리판 비용이 상업화의 가장 큰 걸림돌이며 반듯이 해결해야 할 과제이다. 현재 이용되는 분리판은 대부분 고밀도 그래파이트를 기계 가공해 제작되는데, 그래파이트가 깨지기 쉬워 가공이 어려우며 시간이 오래 걸려 비용이 많이 소요된다. 따라서 그래파이트를 대체할 분리판 소재 개발을 위해 많은 연구가 진행되고 있다.

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 있다. 이러한 다양한 요구 사항을 만족시키는 재료로 현재 탄소와 고분자로 제조한 복합 분리판과 스테인리스 강을 위주로 한 금속 분리판 개발이 이루어지고 있다. 금속은 금속자체가 갖는 우수한 전기 전도성과 우수한 기계적 물성 및 싼 가격 때문에 분리판의 재질로 장점을 갖는다. 그러나 고체 고분자 연료전지에 이용되는 프로톤 교환막은 일반적으로 양이온을 교환해 줄 수 있는 작용기가 있는 고분자로 만들어진다. 이때 고분자 구조 내에 양이온 교환능력이 있는 작용기인 술폰산(sulfonic acid) 기가 존재하며, 이 술폰기가 연료전지 운전 중 약 1M의 황산으로 작용하게 되어 금속의 부식이 촉진되고 표면에 생성된 금속산화물(metal oxide)이 전기절연체로 작용하여 전기전도성을 낮추며, 또한 이때 해리 되어 나오는 금속 양이온이 촉매층 및 고분자 전해질을 오염시킴으로써 연료전지의 성능을 감소시키게 된다.[1]

금속 분리판 개발 초기에는 전기전도도가 높고 내부식성이 우수한 tantalum, niobium, titanium 등의 귀금속과 magnesium, copper 등의 금속, 그리고 적합한 성질을 갖는 합금등을 이용한 금속분리판이 고려되기도 했지만 가공성이 떨어지며 가격이 비싼 단점이 있었다. 내식성이 우수한 금속이더라도 표면이 산화되어 금속산화물이 생성되면 전기전도도가 떨어질 우려가 있으므로 표면을 platinum계 금속과 같은 비산화성 물질로

피복하여야 하나 이 경우에도 내구성에 문제가 있으며 또한 추가비용이 소요된다.

한편 이러한 금속물질들은 수소를 흡수하여 metal hydride를 형성함으로써 깨지기 쉬운 구조로 변화되는 경향도 있다. 일반적으로 금속분리판은 무게가 무겁기 때문에 수송용 연료전지로는 적합하지 않지만 무게가 중요하지 않은 가정용 연료전지에는 적용 가능성이 매우 높다고 할 수 있다. 따라서 현재 스테인레스 스틸, 알루미늄, 듀랄루민 등의 금속에 방식물질을 코팅하는 등 금속분리판에 대한 연구는 계속 진행되고 있다. 본 고에서는 금속분리판 개발 현황에 대해 소개한다.

## 국외 현황

현재 전세계적으로 고분자 전해질 연료전지 개발은 경쟁적으로 이루어지고 있다. 국외의 고분자전해질 연료전지의 요소 기술 개발 현황을 정리하였다. 그 중에서 금속분리판 개발은 이미 1980년대 초반부터 시작되었으며 현재 상용화에 가깝게 진행되고 있는 상황이다. 금속 분리판 제작에 사용되고 있는 방법으로는 크게 두 가지 형태로 나눌 수 있는데, 알루미늄, 스테인리스강, 타이타늄 등의 금속 재질에 내식성이 우수한 물질을 코팅하여 제작하는 방법과 자체 내식성이 강한 합금을 사용하는 방법이 있다. 두 가지 형태 모두 전지 운전시 발생하는 금속의 부식에 그 초점을 맞추고 있다. Fig. 1에 현재까지 보고된 금속 분리판 재질 및 제작 방법을 정리하였다.

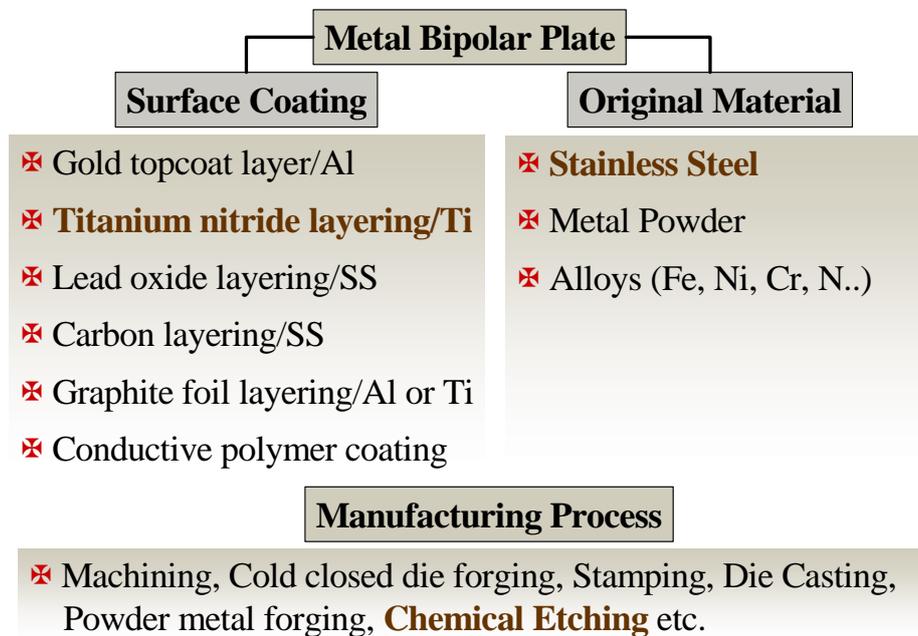


Fig. 1 World-wide status of the metallic bipolar plates development.

코팅에 의해 분리판을 제작 할 때 이용되는 모재로는 Al, Ti, Ni, SS 등이 있다. 이런 금속 재료의 표면에 gold, titanium nitride, lead oxide, carbon, conductive polymer 등을 코팅하여 전도성 및 내식성을 향상 시켜 분리판으로 사용한다 [2,3]. 이때 코팅 물질은 전도성이 우수해야 할 뿐만 아니라 모재와의 접착력이 높아야 하며, 모재와 열 팽창 계수 (thermal expansion coefficient) 의 차이가 작은 물질을 사용해야 한다. Woodman 등은 [3] 모재와의 열팽창 계수의 차이가 큰 물질을 분리판에 코팅하였을 때 운전 조건에 따라 전지 온도가 60 ~ 120 °C 까지 변화하는 연료전지의 특성상 열 팽창을 차이에 의한 계면에서의 stress에 의해 코팅 층에 미세한 틈이나 공극이 생기게 되며 이것이 코팅층의 파괴를 가져오게 된다고 보고하였다. 이를 방지하기 위해서는 가능한 팽창계수의 차이가 적은 물질을 이용하거나 모재와 코팅 층 사이에 적당한 중간 코팅 층을 사용해야 하며, 1차 코팅한 모재를 열처리하여 인위적으로 틈을 생성시키고 이 위에 다시 코팅하여 틈을 제거하는 공정을 여러 번 반복하여 내식성 및 접착력이 우수한 코팅을 할 수 있다고 보고 하였다 [3]. 이와 같이 표면을 코팅한 금속 분리판 성능은 코팅층을 얼마나 결함이 없이 만들 수 있는가에 달려 있으며 이는 코팅 물질에 따른 코팅 방법 선정에 있어서 필수적으로 고려해야할 사항이다. Table 1에 재질에 따라 적용할 수 있는 코팅 방법을 정리하였다 [4].

Table 1. Coating process for metallic plates [4].

Coating methode	Coating process
Gold topcoating layering	Pulse current electro deposition
Stainless steel layering	Physical vapor deposition (PVD) (e.g. magnetron sputtering), or chemical vapor deposition (CVD), and electroless deposition for Ni-Ph alloy
Graphite topcoating layering	PVD (closed-field, unbalanced, magnetron sputter ion plating) and chemical anodization/oxidation over coating)
Titanium nitride layering	RF-diode sputtering
Indum doped tin oxide layering	Electron beam evaporation
Lead oxide layering	Vapor deposition and sputtering
Silicon carbide layering	Glow discharge decomposition and vapor deposition
Titanium aluminum nitride layering	RF-planar magnetron (sputtering)

스테인리스강으로 대표되는 내식성이 우수한 금속/합금은 표면에 부동태 피막이라고 불리는 얇은 산화막을 형성하여 이 산화막이 부식에 대한 보호막으로 작용한다. 반면, 이 산화막은 전기 저항이 높아 연료전지의 성능을 감소시키는 요인으로 작용한다. 따라서 표면에 존재하는 passive layer에 기인하므로 이 층이 얼마나 얇고 치밀하게 형성되는가에 따라 표면 저항이 달라지고 성능에 영향을 미치게 된다. 금속 분리판 재료로는 스테인리스강이 주로 연구되고 있으며, 합금 내의 Fe, Cr, Ni, Mo, C의 함량에 따른 여러 종류의 grade가 시도되고 있다[5-10]. 현재까지 보고된 바에 의하면 316L [10], 349 [7], 310 [6] 등이 연료전지에 이용될 수 있는 것으로 알려져 있다.

## 국내 현황

국내에서의 분리판에 대한 수요 및 제작은 주로 그래파이트에 한정되어 있는 상황이다. 승림카본, 대양산업, 가람, 동아 공업 등의 회사에서 그래파이트를 생산하고 있는데 각 회사는 graphite 판에 resin을 함침시킴 후 주어진 유로설계에 따라 밀링가공을 하고 있다.

금속 분리판에 대한 기술개발은 한국 자동차 부품 연구원, 한국 에너지 기술 연구원 등에서 수행되고 있는 것으로 알려져 있으며, Al 5052 또는 polymer composite 를 사용하여 가스 유로를 제작 하고 표면을 내식성 코팅 재료인 Ni (20~50 $\mu$ m) 과 Pd-Ni (0.5~1.0 $\mu$ m) 을 코팅하여 분리판을 제작하였다고 발표한 바 있다 [11]. 그러나 이들의 연구는 아직까지 25 cm<sup>2</sup> 의 단위전지 수준에 머물고 있으며, 국내에서 금속분리판을 이용해 대면적 단위전지나 대면적 스택을 제작·운전했다는 연구결과는 아직까지 보고된 바 없다.

한편 서울대, 연세대, 한양대, 울산대 등 일부 대학에서도 고분자 전해질 연료전지에 대한 기초연구를 수행하여 오고 있다. 그러나 고분자전해질 연료전지 연구개발에 있어 단기간에 괄목할 만한 성장이 있었음에도 불구하고 고분자 전해질 연료전지용 금속 분리판에 대한 국내의 연구개발 수준은 아직은 연구경험 및 기술수준의 열세 등으로 인해 선진국에 비해 크게 뒤떨어져 있다. 구성요소 제조에 대해서는 기본적인 기술습득이 이루어진 상태라고 볼 수 있으나 성능향상, 대면적화, 신뢰성 및 장기성능 등에 대한 연구가 보다 집중적이고 지속적으로 이루어져야 할 것이다.

## 참고문헌

1. T. Mennola, M. Mikkola, M. Noponen, T. Hottinen and P. Lund, J. Power Source, 112, 261(2002).
2. P. L. Hentall, J. B. Lakeman, G. O. Mepsted, P. L. Adcock and J. M. Moore, J.

- Power Sources, 80, 235(1999).
3. A.S. Woodman, E.B. Anderson, K.D. Jayne, M.C. Kimble, Proceedings AESF SUR/FIN '996(21-24), 717(1999).
  4. V. Metha, J.S. Cooper, Journal of Power sources 114, 32(2003).
  5. D.P. Davies, P.L. Adcock, M. Turpin, and S.J. Rowen, Journal of Applied Electrochemistry 30 101 (2000).
  6. D.P. Davies, P.L. Adcock, M. Turpin, and S.J. Rowen, Journal of Power Sources, 86, 237(2000).
  7. H. Wang, M. A. Sweikart, J. A. Turner, Journal of Power Sources, 5184, 1, (2003).
  8. R.C. Makkus, A.H.H. Janssen, F.A.de Bruijn and Ronald .K.A.M. Mallant, Journal of Power Sources, 86, 274(2000).
  9. H. Schmidt, P. Buchner, A. Datz, K. Denerlein, S. Lang and M. Waidhas, J. Power Sources, 105, 243(2002).
  10. C. Zawodzinski, M.S. Wilson, and S. Gottesfeld, Fuel Cell Seminar 2000 Abstract, 647(2000).
  11. 김영명, 유승을, 윤여성, 오미혜 자동차부품정보 제241호, 2(2000).