

고분자 전해질 연료전지용 TiN 코팅을 이용한 금속분리판 연구 결과

1. 서론

고분자 전해질 연료전지 (polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC) 는 수소이온교환특성을 갖는 고분자막을 전해질로 사용하는 연료전지로서, 다른 형태의 연료전지에 비하여 작동온도가 낮은 고분자 전해질 연료전지는 효율이 높고, 전류밀도 및 출력밀도가 크며, 시동시간이 짧은 동시에 부하변화에 대한 응답이 빠른 특성이 있다. 또한 디자인이 간단하고 제작이 쉬우며 연료전지 본체 재료로 여러 가지를 사용할 수 있는 동시에 부피와 무게도 작동원리가 같은 인산 연료전지에 비해 작다. 이러한 특성 외에도 다양한 범위의 출력을 낼 수 있는 장점이 있기 때문에 고분자 전해질 연료전지는 무공해 차량의 동력원, 현지 설치형 발전, 우주선용 전원, 군사용 전원 등 매우 다양한 분야에 응용될 수 있다^{1,2)}.

고분자 전해질 연료전지 상용화를 위해 해결해야 할 기술적 과제 중 하나는 가격저감이다. 고분자 전해질 연료전지의 스택 가격을 부품별로 분석하면 분리판이 전체 스택 가격의 60% 정도로 가장 높은 비중을 차지하는데³⁾, 이는 현재 분리판 재료로 사용되고 있는 그라파이트의 가공이 어렵기 때문이다. 따라서 고분자 전해질 연료전지 스택의 가격을 낮추기 위해서는 그라파이트 분리판을 대체할 저가의 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 있다. 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 강은 가공성과 가격, 기계적 강도, 비저항 등은 월등히 우수하지만, 고분자 전해질 연료전지 환경에서 부식이 발생하여 전해질 막을 오염시킬 뿐만 아니라 표면에 산화막을 형성함으로써 전기 전도도가 급격히 감소하는 문제점이 있다. 본 연구에서는 스테인리스강의 표면을 방식 코팅 재료인 TiN 으로 코팅하여 특성을 평가하고, 고분자 전해질 연료전지의 분리판으로 적용하였다.

2. 실험방법

2.1 분리판 제조 및 특성 분석

그라파이트, 상용 316 스테인리스강 (17 wt% Cr, 12 wt% Ni, 2.5 wt% Mo, 0.08 wt% C, Fe bal.) 과 316 표면을 HCD Ion Plating 으로 TiN을 코팅한⁴⁾ TiN/316 의 접촉저항과 접촉각을 측정하고, 이들 재료를 이용하여 분리판을 제작하였다. 접촉저항은 시편을 탄소종이 사이에 두고 압력을 가하면서 시편과 탄소종이의 고유저항과 계면저항을 포함한 전기저항을 측정할 수 있는 장치를 고안·제작하여 측정하였다⁴⁾. 분리판 재질에 따른 표면에너지 측정을 위해 접촉각 측정기 (PCHM 575-4, Frist Angstrom Co.) 를 이용하여 증류수의 정 접촉각을 시편 당 5 회씩 측정한 후 평균값을 취하였다. 단위전지용 분리판은 상용 316 스테인리스강을 에칭하여 유로를 형성한 후 TiN을 코팅하였다⁴⁾.

2.3 단위전지 시험

그라파이트, 316, TiN/316을 이용하여 제작한 분리판의 성능을 평가하기 위해 단위전지를 제작·운전하였다. 촉매로는 20 % Pt/C (E-TEK) 을 사용하였고, 촉매 지지체로는 발수성을 주기 위해 PTFE 를 20 % 함유한 탄소 종이 (TGPH-060) 를 사용하였다. 전극 제조용 잉크는 Pt/C 와 Nafion 용액을 IPA (isopropanol) 에 분산시켜 제조하였으며 고분산을 위해 초음파 처리를 하였다. 제조한 촉매 잉크를 에어 브러쉬 건을 이용하여 탄소 종이 위에 코팅을 하였고, 그 위에 IPA 로 희석시킨 이오노머를 추가로 도포하여 산화극과 환원극의 촉매층을 형성시켰다. 촉매의 Pt loading 량은 산화극과 환원극 각각 0.4, 0.7 mg/cm² 로 하였다. MEA 는 전처리된 전해질 막을 산화극과 환원극 전극 사이에 두고 가열 압착 (hot pressing) 하여 제조하였다. 가열 압착시 온도는 140 °C, 압력은 200 kg/cm², 접합시간은 90 초로 하였다. 전극 면적은 25 cm² 였다.

단위전지는 80 °C에서 운전하였으며, 반응가스는 버블러 가습기를 통해 가습되었다. 유량은 전기화학적 양론비인 stoichiometry 로 수소 1.5, 산소 3으로 하였고 상압에서 운전하였다. 또한 단위전지 내의 ohmic 저항 및 MEA 분극저항을 측정하기 위해 IM6 (ZAHNER) 를 사용하여 1 mHz부터 100 kHz의 주파수 범위에서 impedance를 측정하였다. 이때 기준전극이자 상대전극으로 수소전극을 사용하였고, 교류 전압의 진폭은 5 mV로 하였으며 작업전극에 일정 DC 포텐셜을 걸어준 상태에서 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 접촉저항

금속 분리판을 이용하여 실제 전지를 구성했을 때 일반적으로 전지의 성능이 그라파이트 분리판에 비해 낮다. 이는 분리판으로 사용되기 위해서는 내식성이 우수해야 하는데, 내식성이 우수한 금속들은 표면에 얇은 산화막을 형성하여 부식에 대한 보호막으로 작용하는 특성을 갖기 때문이다. 즉, 이러한 산화막이 내식성은 향상시키는 반면 전기 저항을 높이는 역할을 하여 연료전지의 내부저항을 높임으로써 성능 저하를 가져온다.

Fig. 1에 그라파이트와 316, TiN/316 에 대해 압력을 변화시키면서 접촉저항을 측정한 결과를 나타내었다. 압력을 가하지 않았을 때는 그라파이트에 비해 TiN/316 과 316 이 월등히 높은 접촉저항 값을 나타내었으나 압력을 증가시키에 따라 그 차이가 점차 감소하였다. 동일 압력에서 접촉저항은 그라파이트 < TiN/316 ≤ AISI 316 의 순이었다. 그러나 단위전지 체결 압력인 200 N/cm² 에서 기준으로 하여 접촉저항이 각각 30.23, 32.71, 34.19 mΩ cm² 로, 그 차이가 단위면적당 4 mΩ 이내여서 1 A/cm² 의 전류밀도에서 그라파이트와 금속분리판을 사용했을 때의 전압 차이는 4 mV 이내일 것으로 예상된다. 체결압력이 높아짐에 따라 재료간의 접촉저항 차이가 감소해 실제 전지를 제작할 때 체결압을 높여 접촉저항에 의한 전지 성능 감소를 줄일 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 전지 제작 시 과도한 체결압은 MEA나 현재 기체 확산층으로 사용되는 carbon paper 를 손상시키며 전해질과 전극사이의 분리를 유도함으로써 전지의 성능감소를 일으키게 된다. 이러한 단점을 보완하고자 실제 단위 전지 실험에서는 촉매를 전해질위에 직접 코팅하고 기체 확산층으로 표면에 carbon layer를 1 ~ 2 mg/cm² 올린 carbon cloth를 이용하여 높은 체결압에도 MEA가 손상을 입지 않게 하여 전지성능을 향상시키고자 하였다.

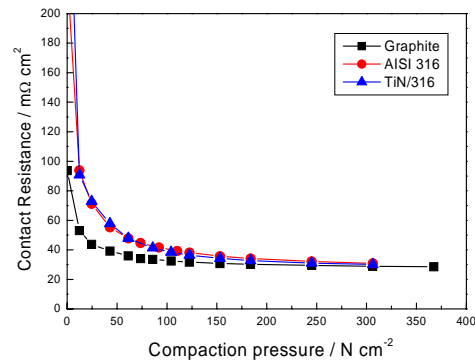


Fig. 1. Contact resistance of graphite, AISI 316, and TiN-coated 316 plates.

3.2 표면에너지

연료전지 운전 시에는 반응 가스를 가습하여 공급하고, 환원극에서의 전기화학반응으로 물이 생성되므로 내부에 항상 물이 존재한다. 따라서 물의 원활한 공급과 제거가 성능에 주요한 영향을 미치는데, 특히 환원극에서 물이 원활히 제거되지 않으면 반응 가스가 촉매로 확산하는 것을 방해해 물질전달 저항이 높아져 성능이 감소한다.

물이 원활히 제거되기 위해서는 분리판의 표면에너지가 높아야 한다. 본 연구에서는 분리판 재료의 표면에너지를 측정하기 위해 물의 접촉각을 측정하여 Fig. 2 에 나타내었다. 물의 접촉각이 클수록 표면에너지는 높아진다. 그래파이트의 접촉각은 98.27° 였으나 316 스테인리스강의 접촉각은 60° 로, 그래파이트에 비해 316 의 표면에너지가 현저히 낮았다. 이는 316 스테인리스강 표면에 친수성기인 oxide가 형성되어 물과의 인력이 커졌기 때문이다. 따라서 보다 젖음성이 큰 표면을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 특히 물관리가 중요한 인자인 cathode 측에서, 공급되는 물과 생성되는 물이 유로에서 액상으로 이동하게 되는데 이렇게 젖음성이 큰 금속분리판의 좁은 유로를 통해 물이 통과할 때 벽면으로부터 유체가 반겨 되는 shear stress는 젖음성이 작은 그래파이트를 통과할 때의 것보다 크게 된다. 따라서 같은 구조임에도 재질이 금속일 때 flooding이 쉽게 일어날 수 있다. 또한 유로구조상에 흐름이 원활하지 못한 부분이 존재하면 flooding이 보다 쉽게 일어나게 되고 공급되는 기체의 확산을 저해하여 촉매의 활성을 감소시키게 된다. 이것이 성능저하의 또 다른 원인이 될 수 있다. 반면, TiN 를 코팅한 316 의 접촉각은 각각 92.89° 로 그래파이트와 유사한 충분한 발수성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 이러한 발수성은 분리판과 물과의 접촉면적을 최소화 시키는데 도움이 되며 반응에서 생성되는 산성화된 물에 인한 부식을 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다.

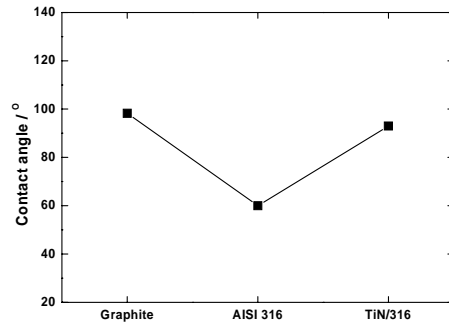


Fig. 2. Static water contact angle of graphite, AISI 316, and TiN/316 plates.

3.3 단위전지 성능

그라파이트와 316, TiN/316 분리판을 사용하여 단위전지의 성능을 측정하였다 [Fig. 3]. 48시간 후 초기 성능을 비교하면 그라파이트 분리판의 경우 0.6 V에서 996 mA/cm²의 전류밀도를 나타내었으나 316과 TiN을 코팅한 316 분리판의 경우 각각 796, 896 mA/cm²를 나타내어 그라파이트 분리판보다는 다소 낮은 성능을 보였다. 그러나 TiN을 코팅함으로써 316 분리판의 성능이 현저히 향상되었음을 알 수 있다. 이는 코팅층에 의해 스테인리스강 표면이 보호되어 코팅을 하지 않은 스테인리스강 표면에 존재하는 산화막에 의한 저항이 줄어들었기 때문인 것으로 판단된다. 316 분리판의 경우 1200 mA/cm² 이상의 높은 전류밀도에서 전압의 변동이 심해 성능을 측정할 수 없었는데 이는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 316의 표면에너지가 낮아 flooding이 발생했기 때문이라고 사료된다.

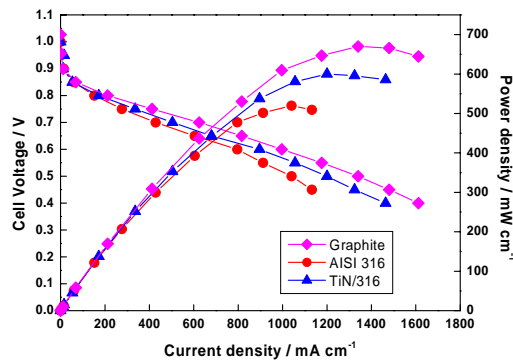


Fig. 3. i-V curves for the single cells using graphite, AISI 316, and TiN/316 bipolar plates; operating temperature = 80 °C; operating pressure = 1 atm; $\lambda_{H_2} = 1.5$ and $\lambda_{O_2} = 3$.

전지의 성능 감소 원인을 교류 임피던스법을 이용하여 단위전지의 저항을 측정함으로써 분석하였다. Fig. 3는 단위전지 임피던스를 0.85 V에서 측정하여 Nyquist plot으로 나타낸 결과이다. 반원의 시작점

이 의미하는 ohmic 저항은 316 분리판이 $8.03 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ 로 그래파이트 ($5.57 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$), TiN/316 ($6.63 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$) 분리판보다 높게 나타났는데, 이는 316의 부식에 의해 용출된 이온이 전해질을 오염시켜 전해질 저항을 증가시켰음을 의미한다. 반원의 지름으로 계산되는 전하전달 저항도 316 분리판의 경우 $35.0 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ 로 그래파이트 ($31.2 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$), TiN/316 ($30.7 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$) 분리판보다 높게 나타났는데 이는 316의 부식으로 표면에 부식 생성물이 형성되어 전자의 이동이 원활히 진행되지 못하고 316의 표면에너지가 낮아 생성수가 원활히 배출되지 못하여 반응물의 확산을 방해하기 때문이라고 사료된다.

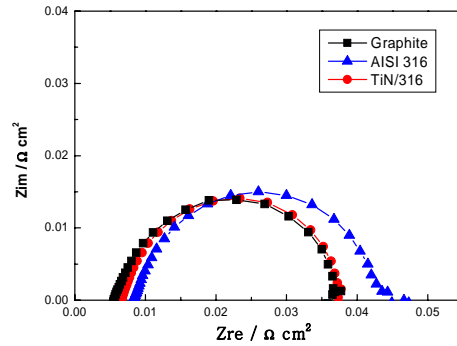


Fig. 4. Initial Nyquist plots for the single cells assembled with graphite, AISI 316, TiN/316 bipolar plates at a cell voltage = 0.85 V; operating temperature = 80 °C; operating pressure = 1 atm; λ_{H_2} = 1.5 and λ_{O_2} = 3.

3.4 장기 성능

금속 분리판의 장기성능 평가를 위해 상기의 단위전지를 이용하여 0.6 V에서 일정시간 고정 운전하여 시간에 따른 전류밀도 측정을 통해 내구성 평가를 실시하여 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Graphite의 경우 1,000 hr 까지도 성능의 변화가 관찰되지 않았으나 금속분리판은 정도의 차이는 있지만 지속적으로 성능 감소가 관찰되었다. 코팅을 하지 않은 316은 초기에 $796 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 성능을 보였으나 192 시간 운전 후에는 $400 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 로 빠르게 감소하였다. 반면 TiN을 코팅한 316 분리판은 316 보다는 서서히 감소해 초기에 $896 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 였으나 696 시간 운전 후에 $616 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 성능을 나타내었다. 316과 TiN/316의 성능 감소속도는 각각 2.3과 $0.43 \text{ mV}/\text{h}$ 로 계산되어 그래파이트 분리판보다는 내구성이 떨어지지만 TiN을 코팅함으로써 스테인리스강 분리판의 내구성을 향상시킬 수 있었다.

장기 운전 중 분리판의 전기화학적 특성 변화를 관찰하기 위해 Fig. 4에 나타난 것과 같은 임피던스 분석을 수행하여 운전시간에 따라 ohmic 저항과 전하전달저항의 변화를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. TiN/316 분리판의 경우 약 700 시간동안 운전하였음에도 ohmic 저항과 전하전달저항이 초기값에 비해 20% 정도 증가하였으나, 316 분리판의 경우 약 200 시간 만에 두 배 이상 증가하였다. 이는 316의 부식이 전해질을 오염시켜 전해질 저항을 증가시키고 표면에 부식생성물이 형성되고 물의 배출이 원활하지 못하여 반응 속도를 감소시켰기 때문이라고 판단된다.

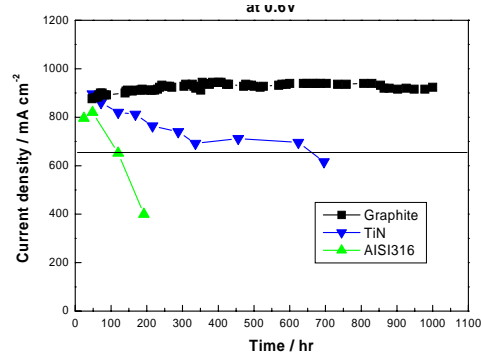


Fig. 5. Current density measured at a cell voltage of 0.6 V during the long-term operation for the single cells assembled with graphite, AISI 316, and TiN/316 bipolar plates; operating temperature = 80 °C; operating pressure = 1 atm; λ_{H_2} = 1.5 and λ_{O_2} = 3.

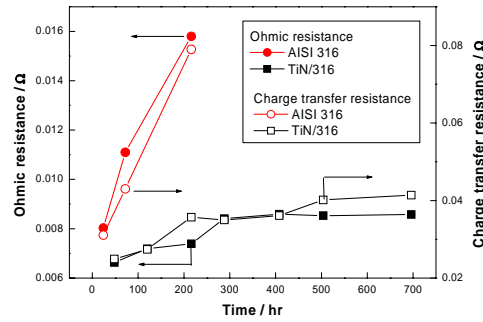


Fig. 6. Ohmic and charge transfer resistance during the long-term operation for the single cells assembled with graphite, AISI 316, and TiN/316 bipolar plates; operating temperature = 80 °C; operating pressure = 1 atm; λ_{H_2} = 1.5 and λ_{O_2} = 3.

3.5 장기 운전 후 분석

전해질 및 촉매 층의 금속이온에 의한 오염 여부를 살펴보기 위하여 ICP 분석을 수행 하였다. Fig. 7 에 각각의 전지에 대하여 장기 성능을 측정 한 후 사용 된 MEA의 ICP 분석 결과를 나타내었다. 코팅을 하지 않은 316의 경우 예상 대로 많은 금속 이온이 검출 되었으며, 검출된 금속 이온 중에서는 Fe가 0.9 wt% 로 가장 많고 Ni 이 약 0.32 wt% 로 검출되었다. 이에 비해 TiN은 운전 시간이 700 시간으로 길었 음에도 MEA의 오염은 Fe 가 0.12 % 로 316 에 비해 매우 낮았다.

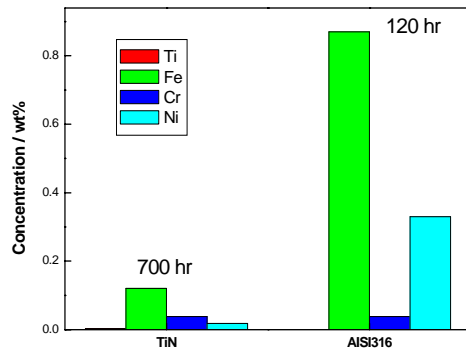


Fig. 7. Concentration of metal elements in the MEA assembled with AISI 316 and TiN/316 bipolar plates measured by ICP after the long-term operation.

4. 결 론

고분자 전해질 연료전지의 분리판으로 현재 가장 많이 사용되고 있는 그라파이트 분리판을 대체하기 위해 가격이 저렴하고 가공이 용이하며 기계적 특성이 우수한 금속 분리판을 개발하기 위해 상용 316 스테인리스강 표면에 방식 코팅재료인 TiN을 코팅하여 특성을 평가하고 단위전지에 적용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 그라파이트와 상용 316 스테인리스강, 316 스테인리스강의 표면에 TiN 증착한 시편의 접촉저항을 측정된 결과, 그라파이트 < TiN/316 < AISI 316 순으로 저항 값이 증가하였다. 그러나 압축응력이 증가함에 따라 그 차이가 줄어들어, 단위전지 체결압에서는 접촉저항 값의 차이가 거의 없었다.

(2) 접촉각 측정 결과 그라파이트와 TiN/316 은 각각 98° 와 92° 였으나 코팅을 하지 않은 316 은 60° 로 매우 낮았다.

(3) 0.6 V 를 기준으로 단위 전지 성능은 그라파이트 분리판이 996 mA/cm², TiN/316 분리판이 896 mA/cm², AISI 316 분리판이 796 mA/cm² 였다.

(4) 0.6 V에서 측정된 전류밀도 감소속도로부터 계산한 성능 감소 속도도 그라파이트 분리판은 1,000 시간동안 성능 저하가 없었으나, TiN/316 분리판은 0.43 mV/h, 316 분리판은 2.3 mV/h 로, 스테인리스강에 TiN을 코팅함으로써 성능 및 수명이 현저하게 향상되었다.

(5) 장기 운전 후 MEA 의 금속 성분을 분석한 결과 316 분리판에서는 Fe 가 0.9 % 정도 검출되었으나 (120 시간 운전), TiN 분리판에서는 Fe 가 0.12 % 검출되어 (700 시간 운전) 금속 이온에 의한 MEA 의 오염이 감소하였다.

316 스테인리스강 표면을 TiN으로 코팅하여 고분자 전해질 연료전지 분리판으로 사용함으로써 316 스테인리스강에 비해 성능과 수명 면에서 우수한 특성을 얻었다. 표면이 코팅된 금속의 부식은 코팅 층의

균일도와 두께 등에 의해 영향을 받으므로, 코팅 층의 특성을 향상시키면 TiN을 이용한 금속분리판을 고분자 전해질 연료전지에 적용할 수 있을 것으로 기대된다. 이를 토대로 본 연구실에서는 TiN을 코팅한 316 분리판을 이용한 1 kW 스택 제작 연구를 진행 중이다.

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, 30 (2000) 101
- 4) U. -S. Jeon, E. A. Cho, H.-Y. Ha, S.-A. Hong, and I.-H. Oh : "Characterization of Bipolar Plate Materials for PEM Fuel Cells", Journal of Power Sources (2003).