금속분리판의 Electro Polishing 및 CrN 코팅을 통한 PEMFC 성능 향상을 위한 연구

황 성 택¹⁾ · 천 승 호¹⁾ · 송 준 석¹⁾ · 윤 영 훈²⁾ · 김 병 현¹⁾ · 장 하¹⁾ · 김 대 웅³⁾ ·
현 덕 수³⁾ · 오 병 수^{*1)}

전남대학교 기계공학과 · 동신대학교 수소에너지학과²⁾ · 세방전지 기술연구소³⁾

A Study to Improve PEMFC Performance by Using Electro Polishing and CrN Coating on Metal Bipolar Plate

Sung Tack Hwang¹⁾ · Seung Ho Cheon¹⁾ · Jun Seok Song¹⁾ · Young-Hoon Yun²⁾ ·
Byeong Heon Kim¹⁾ · Xia Zhang¹⁾ · Dae-Ung Kim³⁾ · Deoksu Hyun³⁾ · Byeong Soo Oh^{*1)}

¹⁾Department of Mechanical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

²⁾Department of Hydrogen & Fuel Cell Technology, Dongshin University, Jeonnam 520-714, Korea

³⁾Research and Development Center, Global Battery Co., Ltd., 257-26 Sonjae-ro, Gwangsan-gu,
Gwangju 506-250, Korea

(Received 25 July 2013 / Revised 13 December 2013 / Accepted 3 January 2014)

Abstract : As an important component of a fuel cell, the bipolar plate comprises a large proportion in the fuel cell's volume, weight and price. The bipolar plate is the most widely used; however, graphite bipolar plate is large in volume, brittle and therefore easily broken during assembling. In addition, due to its poor machinability, production costs a lot, unless mass production. Compared with the graphite bipolar plate, the metal bipolar plate has good machinability, high electric conductivity and strong mechanical strength; however, it corrodes easily and has a high contact resistance, so in order to prevent corrosion and reduce the contact resistance, the basic metal needs to be processed by use of electro polishing and coating. The water which is produced by electrochemical reactions in the fuel cell must be discharged smoothly. In this study, in order to prevent corrosion the processes of electro polishing and CrN coating were used. According to the presence or absence of these processes, the contact angles can be measured and different metal bipolar plates can be made, these plates can be used for comparing and analyzing the performance of the fuel cell.

Key words : Metal bipolar plate(금속분리판), Fuel cell(연료전지), Electro polishing(전해연마), Coating(코팅), CrN(질화크롬)

1. 서 론

과도한 화석 에너지의 사용으로 인하여 대체 에너지의 수요가 증가하고 있는 시대에 수소에너지와 연료전지에 많은 관심과 투자가 증가하고 있다. 연료전지는 풍력과 태양광 발전과 다르게 연료만 있

으면 지속적으로 전기를 생산할 수 있는 장점이 있다. 연료전지 중 고분자 전해질 연료전지는 연료로 수소와 산소를 사용한다. 수소와 산소를 사용하기 때문에 연료전지 내부의 전기화학적 반응을 통하여 물을 반응물로 배출한다. 또한 고분자 전해질 연료전지는 수송용, 가정용 그리고 발전용의 다양한 용도로 사용이 가능하여 관심과 투자가 가장 활발하다.

*Corresponding author, E-mail: bysoh@chonnam.ac.kr

연료전지를 구성하는 부품 중에서 분리판은 연료전지의 부피, 무게, 가격에 큰 비율을 차지한다. 분리판은 구성되는 재질에 따라 구분이 되는데, 흑연계(Graphite), 복합재료계(Composite), 금속계(metal)로 구분이 된다. 흑연계 분리판은 부피가 크고, 취성이 강하기 때문에 체결 시 쉽게 깨질 수 있는 단점이 있다. 또한 기계적 가공성이 약하기 때문에 대량 생산이 아닌 경우에는 제작비용이 비싸다는 단점이 존재한다. 이에 비하여 금속분리판은 가공성이 좋고 높은 전기전도도를 가지며, 기계적 강도가 우수하다. 하지만 부식성이 높고 접촉저항이 높아 사용되는 모재금속에 전처리 및 코팅처리를 통하여 부식을 방지하고, 연료전지 내부에서 발생하는 전기화학적 반응물인 물의 배출이 원활하게 하는 과정을 거쳐야 한다. 코팅은 주로 Gold, CrN/Cr2N, TiN 등의 부식성에 강한 물질로 이루어진다. Jung¹⁾은 스테인리스강을 모재로 사용하여 기계적인 연마와 전해연마로 표면 처리하고 스퍼터링 방법과 전자빔 진공증착 방법을 이용하여 표면 개질된 코팅층에 대하여 물성분석과 전기전도성 및 내식성 측정을 하였다. Hwang²⁾은 SUS304모재의 표면을 CrN으로 코팅한 금속분리판을 적용하여 외기온도 및 스택냉각이 성능에 어떠한 영향을 미치는지 연구하였다.

본 연구에서는 SUS316L을 모재로 만들어진 금속 분리판에 전처리과정의 하나인 전해연마(EP : Electro Polishing)와 CrN 코팅을 통하여 금속분리판의 접촉각을 측정하고, 연료전지에 영향을 미치는 원인을 분석한다. 또한 전해연마 및 CrN코팅의 유무에 따른 금속분리판을 이용한 연료전지의 성능을 분석한다. 이를 통하여 전해연마와 CrN코팅이 연료전지의 성능에 미치는 원인을 분석한다.

2. 이론적 배경

2.1 연료전지의 특성

PEMFC의 내부 반응은 아래와 같은 전기화학적 반응 경로를 갖는다.

Anode극에서는 연료인 수소의 촉매반응에 의한 전기화학적 산화가 이루어지며 수소는 전자와 양이온으로 분리된다. 분리된 양이온은 고분자 전해질을 통과하며 cathode극 방향으로 이동한다. cathode극에서는 산소의 전기화학적 환원이 일어나며 고분자 전해질을 통한 수소 양이온은 산소와 결합하여 물을 생성한다. 이 때 외부 회로로 전자가 이동하면서 전기에너지가 발생되며 연료 및 산화제인 산소의 촉매반응으로 인한 열이 생성된다.³⁾

2.2 Electro Polishing

도전성 물체에 전기를 인가하게 되면 모서리부분과 불규칙한 형상부분에 전류가 집중되며, 양극에서는 산소가스가 발생하여 금속의 용출이 발생하고, 음극에서는 다량의 수소가스가 발생한다. 이 때 양극에서 발생하는 산소가스는 반응이 일어나는 위치의 전해액을 유동시키며 새로운 포화를 발생시켜 신속한 전해연마를 가능하게 한다. Fig. 1(a)와 (b)는 전해 연마의 기본 원리와 산화층에 대한 전해 연마의 메커니즘을 타나내고 있다.⁴⁾

(a) Principle of EP

(b) EP mechanism

Fig. 1 Schematic of electro polishing

2.3 CrN 코팅

PEMFC에 사용되는 금속분리판은 전기전도도가 높고 가공성이 좋지만 잘 사용되지 않는 이유로는 부식에 따른 연료전지 성능 감소를 들 수 있다. 금속 분리판의 부식을 막기 위해서는 여러 가지 방법이 사용된다. 그 중 코팅은 가장 확실한 부식 방지 방법 이면서 높은 전기 전도도를 유지할 수 있다. 금속분리판 코팅의 재료는 다양한 재료가 사용되지만 일반적으로 TiN과 CrN/Cr2N 및 Gold가 사용된다. 본 연구에서는 CrN코팅을 PVD(Physical Vapor Deposition)방법의 하나로 아크 이온 플레이팅법을 이용하여 코팅을 진행하였다. PVD 코팅기술 중 아크 이온 플레이팅법은 이온화율이 매우 높고 기재와의 밀착력 및 생산성 등이 우수하여 공구 및 금형의 표면처리에 적합한 기술이다. 이온 플레이팅 기술을 이용한 Ti 및 Cr계 코팅에서 경도 및 밀착력 등의 특성이 고려되어 온도 400 ~ 450°C, 압력 1 Pa ~ 3 Pa에서 합성되는 것이 일반적이다.⁵⁾ 코팅의 두께는 양쪽 각각 2 μm 이며, 온도는 400°C에 1 Pa의 환경조건에서 코팅을 하였다.

3. 실험 및 결과

금속분리판은 SUS316L을 이용하여 제작하였다. 제작된 금속분리판에 전해연마 및 CrN코팅의 유무로 구분하여 4개의 종류로 금속분리판을 구분하였다. Table 1은 전해연마 및 CrN코팅의 유무로 금속분리판을 구분하였다. Fig. 2는 본 연구에서 사용된

Table 1 Type of metal bipolar plate

	No EP	EP
No coating	Type A	Type C
Coating	Type B	Type D

Fig. 2 Design of metal bipolar plate

금속분리판의 도면이다. Anode극 금속분리판은 3 paths로 이루어져 있으며, Cathode극은 6 paths로 이루어져 있다.

3.1 접촉각 측정

금속분리판의 접촉각은 Phoenix300(SEO Ltd., Korea)을 이용하여 측정하였다. 접촉각 범위는 0°에서 180°까지 측정이 가능하며, 범위정확성은 $\pm 1^\circ$ 이다. 접촉각 측정은 표면의 단위자층의 변화도를 정밀하게 측정할 수 있고, 분석방법이 단순하고, 짧은 시간에 원하는 정보를 재현성 있게 획득할 수 있는 특징이 있다. 시료 위에 액체를 떨어뜨려 시료의 표면과 액체 drop 사이에 형성되는 접촉각을 측정함으로써 표면 특성을 평가한다. 이 때 접촉각은 액체가 고체 표면 위에서 열역학적으로 평형을 이룰 때 이루는 각을 말하며, 접촉각은 액체와 고체 사이의 표면장력의 영향을 받으며 고체의 표면장력이 높을수록 물의 젖음성은 높아지고 접촉각은 작아진다. 일반적으로 낮은 접촉각은 친수성(Hydrophilic)과 표면에너지가 높으며, 높은 접촉각은 소수성(Hydrophobic)과 비교적 낮은 표면 에너지를 갖는다.⁶⁻⁸⁾ PEMFC의 분리판의 활용에 있어서 물 접촉각은 생성된 물을 배출하는데 있어서 매우 중요한 특성이며, PEMFC 시스템의 원활한 작동을 위해 분리판은 높은 접촉각과 낮은 표면의 에너지를 갖는 것이 바람직하다.⁹⁾

분리판의 접촉각을 측정하는 부분은 총 5 곳으로 유로 흐름의 변경이 예측되는 부분과 분리판 내로 수소 및 산소가 들어오고 나가는 부분이다.

Fig. 3은 분리판의 측정 지점을 나타낸다. 분리판의 anode극과 cathode극의 접촉각을 각각 측정하였다. Fig. 4와 Fig. 5는 anode극과 cathode극의 접촉각을 나타낸다. Type A는 SUS316L에 전해연마와 코팅을 하지 않은 분리판으로 평균 접촉각은 anode극 88.563°, cathode극 91.167°로 측정되었다. Type B인 분리판의 접촉각이 가장 크게 측정이 되었으며, 다른 분리판에 비하여 상대적으로 소수성의 성질을 가진다. 평균 접촉각은 anode극 105.855°, cathode극 101.384°로 측정되었다. 이는 기본적으로 흑연계(Graphite) 분리판의 접촉각보다 큰 접촉각으로 연

Fig. 3 Measuring points on bipolar plate for contact angle

Fig. 4 Average contact angles on anode side of bipolar plate

Fig. 5 Average contact angles on cathode side of bipolar plate

료전지 장시간 가동 중에 발생할 수 있는 flooding 현상을 방지할 수 있다. Type C는 SUS316L에 전해연마 과정을 한 분리판으로 평균 접촉각은 anode극 97.753°, cathode극 96.857°로 측정되었다. Type D는 SUS316L에 전해연마와 CrN코팅 처리를 한 분리판이며 평균 접촉각은 anode극 83.430°, cathode극 88.408°로 측정되었다.

Graphite 분리판의 평균 접촉각은 60 ~ 80° 정도로 측정되는데, 금속 분리판은 평균적으로 90 ~ 105° 정도로 측정되었다. 이는 graphite 분리판에 비하여 금속분리판이 물과 소수성을 가진다는 것을 알 수 있다. 또한 금속분리판에 전해연마 및 CrN코팅의 유

무에 따라서 접촉각의 크기도 달라지는데, 전해연마보다 CrN코팅이 접촉각의 크기를 키운다는 것을 알 수 있다.

3.2 연료전지 단위셀 성능평가 실험

전해연마 및 CrN코팅 처리를 통하여 금속분리판을 4종류로 구분하였다. 구분된 금속분리판을 이용하여 연료전지의 성능을 평가하였다. 연료전지에 사용되는 MEA의 활성화면적은 50 cm²이며, Current Collector의 모재는 구리를 사용하였고, Gold코팅을 하여 부식성 및 전기전도도를 유지하였다. 연료전지 체결토크는 7 N·m의 일정한 토크로 체결하여 연료전지를 활성화과정을 거친 후에 I-V curve를 측정하였다. Table 2는 연료전지의 활성화 단계를 나타낸다. Constant current모드로 전기적 부하를 주었으며, 25 A에서 3분, 10 A에서 3분, 45 A에서 6분, 0 A에서 1분 동안 로드를 주었다.

Fig. 6 ~ 9는 4종류의 금속분리판을 이용하여 체결된 연료전지의 성능을 나타낸다. Type A의 전류밀도는 0.6 V에서 180 mA/cm²이고, 전력은 5.4 W로 측정되었다. 또한 0.5 V에서 260 mA/cm²의 전류밀도와 6.5 W의 출력을 갖는다. 이는 전처리 및 코팅을 하지 않았기 때문에 접촉저항의 영향을 많이 받았던 것으로 판단되며, 접촉각 또한 작기 때문에 연료전지 내부에서 발생하는 물이 원활하게 통하지

Table 2 Fuel cell activation step

	1 step	2 step	3 step	4 step
Time	180 s	180 s	360 s	60 s
Current	25 A	10 A	45 A	0 A

Fig. 6 Polarization curve of unit cell used Type A bipolar plate

Fig. 7 Polarization curve of unit cell used Type B bipolar plate

Fig. 8 Polarization curve of unit cell used Type C bipolar plate

Fig. 9 Polarization curve of unit cell used Type D bipolar plate

않아서 낮은 전류밀도를 갖는 것으로 판단된다. Type B의 전류밀도는 0.6 V에서 600 mA/cm²이고, 전력은 18 W로 측정이 되었다. 0.5 V에서 전류밀도는 960 mA/cm²이고, 전력은 24 W로 측정이 되었다. CrN코팅을 통하여 전기전도도를 유지하면서 접촉저항을 감소시킬 수 있었으며, 분리판이 갖는 접촉각이 상당히 커서 연료전지 내부의 전기화학적 반응을 통하여 생성된 물이 원활하게 흐를 수 있어서 좋은 성능을 갖는 것으로 판단된다. Type C의 전류밀도는 0.6 V에서 380 mA/cm²이고, 11.4 W의 전력

Fig. 10 Unit cell voltage of classification bipolar plate

Fig. 11 Unit cell power of classification bipolar plate

을 갖는다. 또한, 0.5 V에서는 540 mA/cm²의 전류밀도와 13.5 W의 전력을 갖는다. 전해연마를 통하여 표면이 일정하게 정리되면서 가공 중에 발생될 수 있는 표면의 불균일성이 줄어들어 접촉저항의 감소로 인하여 성능의 향상이 있었으며, 접촉각 향상으로 인하여 장시간 운전 중에 발생될 수 있는 flooding 현상도 막을 수 있을 것으로 예상된다. Type D의 전류밀도는 0.6 V에서 560 mA/cm²이고, 전력은 16.8 W로 측정이 되었으며, 0.5 V에서는 900 mA/cm²의 전류밀도이고, 전력은 22.5 W로 측정이 되었다. 전해연마의 과정 중에 생기는 얇은 피복층이 코팅의 질을 향상시킬 수 있으나 오히려 전기전도도를 극소하게 감소시킬 수 있어 Type B를 이용한 연료전지의 성능보다 극소하게 낮다.

Fig. 10과 Fig. 11은 종류별 금속분리판을 이용한 연료전지를 전압과 전류로 비교를 하였다. Type B와 Type D의 금속분리판을 이용한 연료전지의 성능이 가장 좋은 것으로 측정이 되었으며, Type A의 금속분리판을 이용한 연료전지의 성능이 가장 낮게 나왔다.

3.3 금속분리판 EDS 및 SEM 시험

금속분리판을 전해연마 및 CrN코팅을 적용하여 4종류로 구분하였다. 금속분리판의 표면의 정성분석과 정량분석을 위하여 EDS실험을 실시하였다. Type A의 표면에 Cr은 18.6 Wt.%, Fe는 70.32 Wt.%, Ni는 11.08 Wt.%가 분포되어 있다. Type B의 표면에 Cr은 80.45 Wt.%, N은 19.55 Wt.%만 분포되어 있다. Type C의 표면에 Cr은 18.76 Wt.%, Fe는 70.59 Wt.%, Ni는 10.65 Wt.%가 분포되어 있어 Type A와 가장 비슷한 표면성분을 보유하고 있다. Type D의 표면에 Cr은 76.9 Wt.%, N은 18.62 Wt.%, Fe는 4.48 Wt.%가 분포되어 있다. Type D는 전해연마과정 이후에 CrN 코팅이 되었으며, Type B와 다르게 Fe가 분포되어 있다. Fe의 분포로 인하여 금속분리판의 전기전도도가 떨어져 연료전지 성능에서 차이가 있는 것으로 판단된다.

Table 3은 종류별 금속분리판의 표면에 분포되어

Table 3 Qualitative analysis and quantitative analysis of metal bipolar plate

Type A		Type C	
Element	Weight%	Element	Weight%
Cr	18.60	Cr	18.76
Fe	70.32	Fe	70.59
Ni	11.08	Ni	10.65
Type B		Type D	
Element	Weight%	Element	Weight%
N	19.55	N	18.62
Cr	80.45	Cr	76.90
		Fe	4.48

Fig. 12 Surface picture of metal bipolar plate

있는 성분을 나타낸다. Fig. 12는 각 종류별 금속분리판 표면의 SEM 사진이다. Type A의 분리판의 표면은 스크레치와 홀이 많이 분포되어 있다. 하지만 Type B는 모재 분리판위에 CrN코팅을 하여 표면의 스크레치나 홀이 많이 줄어들었다. Type C는 다른 분리판에 비하여 표면의 불균일성이 줄어들음을 확인할 수 있다. Type D는 금속분리판에 전해연마과정 이후에 CrN 코팅을 하였기 때문에 코팅 입자로 인하여 표면의 불균일성이 Type C보다 증가함을 확인할 수 있다.

3.4 금속분리판 전도도 분석 실험

금속분리판의 처리 방법에 따라서 연료전지 단위셀 실험을 진행한 결과 각각의 연료전지 단위셀의 성능이 다르게 나왔다. Type B의 금속분리판을 사용한 연료전지의 성능이 가장 좋았으며, Type D, Type C, Type A의 순으로 성능이 낮아졌다. 이는 금속분리판의 처리 방법에 따라서 전기전도도가 달라지는 것으로 예상하여 금속분리판의 전기전도도를 측정하는 실험을 진행하였다. 시험방법은 4-point probe법을 이용하였다. Type A의 전기전도도는 5995.273 S/cm이며, Type B의 전기전도도는 6331.93 S/cm, Type C의 전기전도도는 6137.185 S/cm, Type D의 전기전도도는 6178.751 S/cm로 측정되었다. Fig. 13은 종류별 금속분리판의 전기전도도의 평균값을 나타낸다.

Fig. 13 Electric conductivity of the metal bipolar plate

4. 결 론

1) 금속분리판의 접촉각은 전해연마보다 CrN코팅

을 이용한 과정에 영향을 더 받는다. 모재인 SUS316L의 평균 접촉각은 91.167° 이며, CrN코팅을 통한 금속분리판의 평균 접촉각은 101.384° 이다. 전해연마를 통한 금속분리판의 평균 접촉각은 96.857° 이나 전해연마와 CrN코팅을 모두 처리한 금속분리판의 접촉각은 88.408° 로 오히려 접촉각이 감소하는 경향을 보였다.

- 2) 금속분리판의 모재에 전해연마와 CrN코팅을 하면 연료전지의 전류밀도는 SUS316L을 이용한 연료전지보다 115.4%가 향상이 되었으며, 전해연마를 통한 금속분리판을 이용한 연료전지의 전류밀도는 46.2% 향상이 되었다. CrN코팅을 통한 금속분리판을 이용한 연료전지의 전류밀도는 130.8%의 향상을 되었다. 또한 전해연마보다 CrN코팅을 이용한 금속분리판의 연료전지 성능이 향상 되었다.
- 3) 금속분리판의 처리 방법에 따라서 금속분리판 표면의 성분과 표면의 불균일성이 상당히 달라졌으며, 전기전도도가 달라졌다. SUS316L에 CrN코팅 처리를 하면 전기전도도가 가장 높아지며, 오히려 전해연마와 CrN코팅 처리를 한 금속분리판의 경우 CrN코팅 처리만 진행된 금속분리판보다 낮은 전기전도도를 보유하는 것을 보였다.
- 4) 금속분리판에 전해연마보다 CrN코팅 처리를 하였을 때, 가장 큰 접촉각과 가장 높은 전기전도도를 나타내었으며, 성능이 가장 좋은 것을 볼 수 있다.

후 기

본 연구는 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임
(No.2013H1B 8A2032290).

References

- 1) J. H. Jung, Surface Treatment on Metallic Bipolar Plate for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, M. S. Thesis, Channam National University, Gwangju, Korea, 2009.

- 2) M. T. Hwang, Performance Characteristic of PEMFC with Metal Bipolar Plate at Various Environmental Temperature and Cooling, M. S. Thesis, Channam National University, Gwangju, Korea, 2010.
- 3) C. J. Netwall, B. D. Gould, J. A. Rodgers, N. J. Nasello and K. E. Swider-Lyons, "Decreasing Contact Resistance in Proton-exchange Membrane Fuel Cells with Metal Bipolar plates," Journal of Power Sources, Vol.227, No.1, pp.137-144, 2013.
- 4) S. H. Kim, Characteristic of Regenerative Braking by Using Additional Generator in Fuel Cell Hybrid System, M. S. Thesis, Channam National University, Gwangju, Korea, 2011.
- 5) D. W. Kim, K. P. Hong, M. W. Cho and E. S. Lee, "Mirrorlike Machining of SUS304 by Combined Process of EP and MR Polishing," Journal of the Korean Society of Machine Tool Engineers, Vol.19, No.2, pp.267-274, 2010.
- 6) Y. K. Cho, S. K. Kim, W. B. Lee and S. W. Kim, "Low Temperature Deposition of CrN Films by the AIP Method," Journal of the Korean Society for Heat Treatment, Vol.20, No.2, pp.78-83, 2007.
- 7) D. K. Oweans and R. C. Wendit, "Estimation of the Surface Free Energy of Polymer," Journal of Applied Polymer Science, Vol.13, No.8, pp.1741-1747, 1969.
- 8) R. J. Good and C. J. van Oss, Modern Theory of Contact Angles and the Hydrogen Bond Components of Surface Energies, Edited by M. E. Schrader and G. I. Loeb, Springer, New York, pp.1-27, 1992.
- 9) R. J. Good, Contact Angle, Wettability and Adhesion, Edited by K. L. Mittal, Urecht, pp.3-36, VSP, Leiden, Netherlands, 1993.