

고분자 전해질 연료전지에서 TiN과 Ti/TiN이 코팅된 스테인레스 강 분리판의 부식 특성

한춘수 · 채길병* · 이창래** · 최대규* · 심종표†

군산대학교 나노화학공학과
573-701 전북 군산시 미룡동 대학로 1170
*전북대학교 신소재공학부
561-756 전북 전주시 덕진구 백제대로 567
*재료연구소 융합공정연구본부
642-831 경남 창원시 성산구 창원대로 797
(2011년 4월 28일 접수, 2011년 7월 7일 채택)

Analysis of Corrosion Characteristics for TiN- and Ti/TiN-coated Stainless Steel Bipolar Plate in PEMFC

Choonsoo Han, Gil-Byung Chae*, Chang-Rae Lee**, Dae-Kyu, Choi* and Joongpyo Shim†

Department of Nano & Chemical Engineering, Kunsan National University, 1170 Daehangro, Miryong-dong, Gunsan-si, Jeonbuk 573-701, Korea
*School of New Material Science, Chonbuk National University, 567 Baekjae daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeonbuk 561-756, Korea
**Materials Processing Division, Korea Institute of Materials Science, 797 Changwondaero, Seongsan-gu, Changwon-si, Gyeongnam 642-831, Korea
(Received 28 April 2011; accepted 7 July 2011)

요 약

고분자 전해질 연료전지용 분리판 소재로 스테인레스 강의 내식성과 전기전도성을 향상시키기 위해 표면을 TiN(titanium nitride) 또는 Ti/TiN(titanium/titanium nitride)으로 코팅하여 연료전지 운전환경에서 표면 코팅층의 물성 변화를 조사하였다. 200시간의 연료전지 운전에서 표면 코팅층의 부식, 균열(crack), 박리, 표면 화학조성 변화 등을 분석하여 코팅된 TiN 또는 Ti/TiN 박막의 역할을 규명하고자 하였다. 스테인레스 강 분리판의 전기전도도와 부식저항성은 소재 표면에 질화층 박막을 코팅함으로써 증가하였으나 연료전지 환경하에서 운전시 코팅된 박막의 부식과 박리현상이 SUS316L-Ti/TiN을 제외하고 현저히 발생하였다. TiN 코팅층과 하부 기재 사이에 Ti 중간층을 도입함으로써 TiN 박막의 밀착성이 향상되고 또한 코팅층의 두께 증가로 부식 위험성이 감소하는 것을 관찰하였다.

Abstract – TiN or Ti/TiN was coated on stainless steel as bipolar plate in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) to improve their corrosion resistance and electric conductivity, and their properties were examined under fuel cell operating condition. After 200 hours operation, the behaviors for the corrosion, crack and dissolution of coating layer were investigated by various techniques. The corrosion and exfoliation of coating layer were considerably generated except for SUS316L-Ti/TiN after fuel cell operation even if the electric conductivity and corrosion resistance of coated stainless steel bipolar plates were improved. The adoption of Ti layer between TiN layer and the surface of stainless steel enhanced the adhesion of TiN layer and decreased the possibility of corrosion by the increase of coating layer.

Key words: Fuel Cell, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, Metal Bipolar Plate, Stainless Steel, TiN Coating

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지를 구성하는 핵심부품인 분리판은 연료와 공기 및 냉각수(또는 냉각공기)가 원활히 흐를 수 있는 통로를 제공하고 반응가스를 전극 전체에 고르게 분배하며 셀 간의 연료와 공기의 혼합을 방지하면서 각 셀이 전기적으로 연결되도록 하고, 전극지지체(membrane electrode assembly, MEA)를 단단히 지지하는

지지체의 역할을 한다[1]. 이와 같은 기능을 수행하는 분리판은 가격이 저렴하고(low-cost) 가벼운(light-weight) 소재 중에서 높은 전기 전도성과 화학적 안정성 뿐만 아니라(highly conductive and corrosion-resistive) 열, 가습, 진동, 충격 등에 우수한 특성을 가지는 소재로 구성되어야 한다[2]. 이러한 조건을 만족하는 대표적인 분리판 소재로 흑연(graphite)이 가장 많이 사용되고 있지만 기계적으로 취약하고 가스투과 위험성이 높을 뿐 아니라 금속에 비하여 두껍고 유리가공비가 비싸다는 단점을 지니고 있다[2]. 이를 보완하기 위해 금속을 이용하거나 탄소와 고분자물질을 혼합한 형태(탄소복합계)를 이용하기도 한다[3-5].

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jpshim@kunsan.ac.kr

‡ 이 논문은 전북대학교 김기주 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

금속 분리판은 흑연소재 분리판에 비하여 가스 투과성이 낮기 때문에 보다 얇게 제조할 수 있어 동일한 부피 또는 중량의 흑연소재 분리판보다 우수한 특성을 보인다[6]. 그러나 금속 분리판은 화학적 안정성이 상대적으로 낮아 산성 분위기의 고분자전해질 연료전지의 환경에서 금속합금 성분의 이온 용출이나 절연성의 부동태 피막형성과 같은 부식이 발생할 가능성이 상당히 높은 약점을 지니고 있다. [7] PEMFC 운전조건에서 분리판이 가져야할 기능적 요구사항은 미국 에너지성(Department of Energy, DOE)가 정한 2010년 목표값을 기준으로 비교할 수 있으며 이를 Table 1에 나타내었다[8]. 현재 금속 분리판 소재로는 오스테나이트계 스테인레스 강(austenite stainless steel)이 주로 이용되고 있지만 산성 분위기에서 부식반응에 의하여 Fe 성분의 이온 용출이나 절연성 피막이 형성되는 경향이 있어 전극 촉매나 고분자 전해질막의 오염 및 접촉계면 전기전도성 저하의 원인이 되므로 이를 보완하기 위해 내식성 및 전기전도성을 동시에 만족하는 소재를 코팅하여 사용하기도 한다[9]. 본 연구에서는 내식성 소재인 Ti 또는 TiN을 코팅한 스테인레스 강 금속분리판을 고분자전해질 연료전지에 적용하였을 때 코팅 소재의 부식 특성과 이에 따른 연료전지 성능에 미치는 영향을 고찰하고 그 적용 가능성을 검토하였다.

2. 실험 방법

2-1. Ti, TiN의 코팅방법

두께 1.5 mm의 AISI 304와 AISI 316L 스테인레스 강을 금속분리판의 기재로 사용하였으며 분리판의 가스유로는 CNC 머신을 이용하여 가공하였다. 코팅하기 전 #600 grinder wheel paper를 이용하여 lapping을 거치고, 2.5 bar에서 #330 분말을 이용하여 polishing한 후, 60 °C에서 1분간 초음파 세척하고 80 °C에서 20분간 건조하였다. TiN과 Ti/TiN 코팅은 ion plating 방식을 이용하였으며 압력과 온도는 5×10^{-5} torr, 400~420 °C에서 진행하였다. Ion etching에서 전압과 압력의 조건은 400 V, 2×10^{-2} torr였으며 박막코팅 조건은 600 V, 60 A에서 2시간 동안 진행되어 Ti는 1 μ m, TiN은 3 μ m의 두께로 증착되었다[10,11].

2-2. 연료전지 전극 및 MEA 제조방법

연료전지 전극의 제조는 문헌[12]상에 나온 방법과 유사한 방법을 사용하였다. 전극촉매로 20% Pt/C(Johnson-Matthey Fuel Cell)를 사용하여 적정량의 물과 isopropyl alcohol(IPA)의 혼합용액에 초음파를 이용하여 분산시킨 후 Nafion solution(5%, DE 521, Du Pont)을 첨가하여 촉매잉크를 제조하였다. Air spray를 이용하여 발수처리된 carbon paper(AvCarb P-50, Ballard)에 촉매를 코팅하였으며 촉매량이 0.3 mg/cm²이 되도록 전극을 제조하였다. 연료전지 측정을 위해 전극-전해질막 접합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)는 수소이온 전도성을 가진 고분자전해질(Nafion 112, Du Pont)과 전극을 120 °C, 200 bar에서 2분간 열간 압착하여 제조하였다.

2-3. 연료전지 평가

제조한 MEA를 금속 분리판 사이에 위치시키고 단위전지를 조립하였다. 단전지 실험은 연료전지의 온도를 60 °C로 유지하고 기습된 수소와 산소를 전류밀도에 대해 1.5배 당량(SR=1.5)으로 공급하면서 진행되었다. 연료전지 성능은 electronic loader(500W, Daegil)에 의

한 정전류 시험법을 이용하여 측정되었으며 내구성 평가는 potentiostat/galvanostat(WBCS 3000, WonA Tech)에 의한 정전위(0.6 V) 시험법을 이용하였다.

2-4. 전기화학 부식 평가

금속분리판의 부식특성에 대한 평가는 문헌과 미국 에너지성에서 제안한 평가방법을 따랐으며 자세한 방법은 아래와 같다[13,14]. 전해질용액은 1 M H₂SO₄와 2 ppm HF 혼합용액을 사용하였으며, 부식 실험은 상온에서 진행하였다. 전위는 -0.6~1.2 V(vs SCE) 범위에서 1 mV/s의 속도로 진행되었으며 counter 전극으로 carbon 전극을 사용하였다. 산소에 의한 영향을 최소화하기 위해 실험 전 질소로 용액을 30분간 purging하여 전해질 용액 내의 용존산소를 제거하였다. 부식 특성은 potentiostat/galvanostat(1470E, Solartron)을 사용하여 동전위법(potential-dynamic method)으로 측정되었다.

2-5. 분석

연료전지 시험 전과 후의 금속 분리판 표면 변화는 SEM(Hitachi, S-4800)과 EDX mapping(Horiba, EX-250)을 이용하여 조사하였다. 표면 코팅에 따른 금속 분리판의 전기전도도 변화를 2극계(two-point) 전기전도도 시험법을 이용하여 through plane 전도도를 측정하였다. 금속 분리판의 부식에 따른 촉매 및 MEA 성능저하의 영향을 조사하기 위해 potentiostat/galvanostat(WBCS 3000, WonA Tech)를 이용하여 연료전지 시험 전과 후에 순환분극곡선(cyclic voltammetry, CV)를 통해 촉매의 전기화학적 활성표면적(electrochemically active surface area, ESA)의 변화를 측정하였다. ESA 계산은 일반적인 방법인 Pt의 표면적에 대해 0.22 mC/cm²-Pt의 전기량으로 환산하였다. MEA의 anode측에 수소를 공급하여 기준전극(reference electrode)과 상대전극(counter electrode)으로 이용하고, cathode측에는 질소를 2시간 이상 공급하여 전극 내부에 잔존하는 산소를 모두 제거한 후 시험전극(working electrode)으로 하여 CV 곡선을 얻었으며, 30회 사이클 후 마지막 CV 결과를 ESA 계산에 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 연료전지 성능평가

분리판 소재에 따른 MEA의 초기 성능을 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에서 사용된 금속소재 분리판에 비하여 흑연 분리판이 가장 높

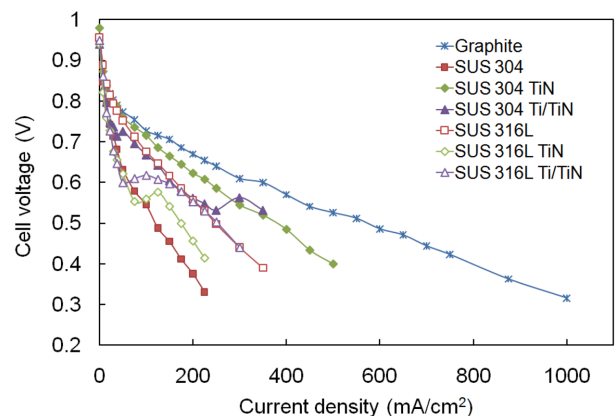


Fig. 1. Fuel cell performances for different metallic and graphite bipolar plates.

은 성능을 보였다. 코팅하지 않은 금속 분리판의 경우 304보다 316 L 소재의 분리판은 상대적으로 높은 성능을 보였는데, 이는 일반적으로 스테인레스 강은 표면에 형성된 passive film으로 인해 흑연보다 상대적으로 높은 전기저항을 보이며, 316L보다 304의 전기저항이 약간 높게 나타난다. 이로 인해 흑연 분리판이 스테인레스 강 분리판보다 높은 연료전지 성능을 보인다[15]. 스테인레스 강 표면에 TiN 또는 Ti/TiN을 코팅할 경우 304는 성능 향상을 보였지만 316L 경우에는 오히려 코팅으로 인해 성능이 저하되는 현상을 보였다. 이러한 결과는 코팅층의 결합으로 인한 전기적, 화학적 표면특성의 차이나 하부 원소소재와 표면 코팅층 사이의 계면특성 차이에 기인하는 것으로 판단되고 있다. 표면 코팅층의 결합이 적을수록 표면의 내식특성은 상부의 TiN 특성에 의해서 좌우되므로 하부의 원소소재 차이에 따른 영향은 미미할 것이다.

정전위 하에서 장시간 연속운전은 연료전지의 전극과 촉매에 상당히 과도한 조건이다. 지속적인 전류생산으로 인한 반응열이 발생하고 이로 인해 촉매의 열화, 탈리, 응집 현상 등이 일어나고 전지의 성능이 감소하게 된다[16-18]. 또한, 금속 분리판의 경우, 산성 조건인 셀 내부에서 금속의 부식이 진행되고 용출된 금속이온은 전해질 내부로 침투하여 고분자 전해질의 수소이온(H⁺)과 이온교환반응을 일으켜 수소이온 전도도를 떨어뜨린다[19,20].

초기 MEA 성능시험 후 각 단위전지는 0.6 V 정전위 하에서 200 시간 연속운전을 수행하였으며 이에 따른 전류밀도의 감소를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 분리판에서 시간이 지남에 따라 성능이 점차 감소하였으며, 흑연 분리판은 70시간까지 지속적으로 성능이 감소한 이후 일정한 성능을 유지하였다. 그러나 금속 분리판의 경우 시간에 따라 전류의 변동이 큰 거동을 보였다. 304는 100시간 이후 전지가 성능을 완전히 상실하였고 코팅된 304 분리판은 큰 전류변동을 수

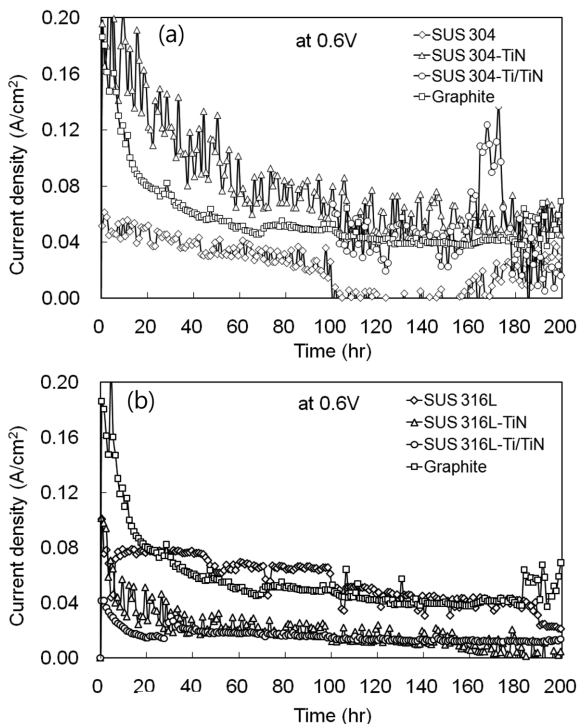


Fig. 2. Changes of current density for different metallic and graphite bipolar plates at 0.6V of cell voltage. (a) 304SS and TiN, Ti/TiN coated 304SS, (b) 316L and TiN, Ti/TiN coated 316L.

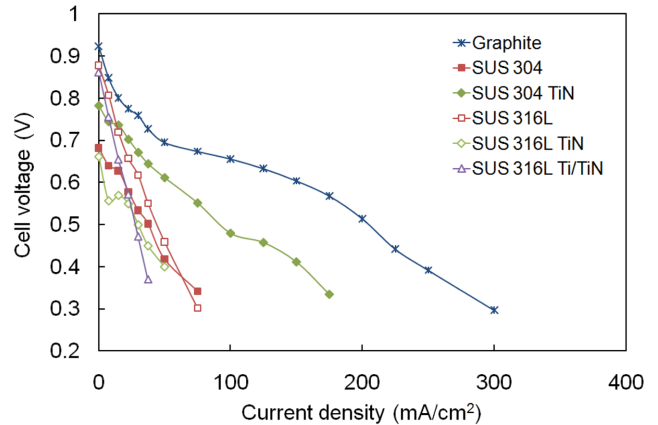


Fig. 3. Fuel cell performances for different metallic bipolar plates and graphite bipolar plate after 200 hour operation.

반하는 거동을 보였다. 특히 Ti/TiN 코팅된 304 분리판에서 전류의 변화폭이 더욱 컸으며 200시간 이후에는 연료전지 성능 측정이 불가능하였다. 316L의 경우에는 304와 달리 전류의 변화폭이 상당히 낮았으며 코팅을 하지 않은 316L 분리판에서 성능은 흑연 분리판과 거의 유사하였다. TiN만 코팅한 316L 분리판에서는 160시간 이후 전지성능이 상실되었지만 Ti/TiN 코팅한 316L 분리판에서는 전류밀도는 낮으나 지속적으로 일정한 값을 유지하였다.

운전연속 시험에서 분리판의 부식반응으로 인한 MEA의 성능저하의 영향을 평가하기 위하여 200시간의 연속운전 후 1시간 동안 OCV(open circuit voltage) 상태로 유지하고 이어서 전압-전류에 대한 연료전지 성능을 시험하였다. Fig. 3에 나타난 연속운전에 따른 결과에서 알 수 있듯이 시간이 지남에 따라 모든 분리판에서 MEA의 성능은 초기 성능(Fig. 1)에 비하여 감소하였다. Graphite 분리판을 사용한 셀의 경우 약 60% 이상의 성능이 감소하였으며, 304-Ti/TiN의 경우에는 성능측정이 불가능하였다. 금속 분리판의 경우, 304-TiN이 200시간 연속운전 후 가장 높은 MEA 성능을 보였으며, 나머지 금속 분리판들은 비슷한 성능의 감소를 나타내었다. 장기연속운전에서 연료전지 성능저하 요인은 흑연 분리판의 경우에는 주로 전지의 열화에 의한 것으로 추정되며, 금속 분리판의 경우에는 전지의 열화뿐만 아니라 금속의 부식과 더불어 표면 산화에 따른 접촉저항 증가 등의 요인으로 성능이 감소하는 것으로 추정된다. Chung 등[21]은 0.6 V, 40 °C에서 코팅되지 않은 SUS304 분리판에서 100시간 후 16%의 성능감소를 확인하였으며, Cho 등[22]은 SUS316 분리판을 사용한 단위전지 시험에서 0.6 V, 80 °C의 운전조건에서 200시간 운전 후 성능감소가 50.4% 일어난 것을 보고하였다. 또한, Yi 등[23]은 연료전지 성능감소의 주요원인은 304 SS의 부식으로 발생된 금속이온이 MEA를 오염시킨 결과인 것을 확인하였다. 금속 분리판의 표면 부식에 따른 자세한 결과는 3.3과 3.4에 나타내었다.

3-2. 전기화학 및 물리적 특성 분석

금속 분리판의 부식에 따라 용출된 금속의 양이온이 촉매 표면의 흡착과 활성화에 미치는 영향을 조사하기 위해 장기운전 전과 후에 전극촉매의 활성표면적(ESA)을 비교 평가하였다. 장기운전 전후 CV 곡선 분석으로 촉매인 백금 표면에 수소와 산소 분자의 흡착량으로부터 촉매의 활성 표면적을 변화를 유추할 수 있다. Fig. 4와 5에 초기와 200시간 연속운전 후의 금속 분리판과 흑연 분리판을 사용한

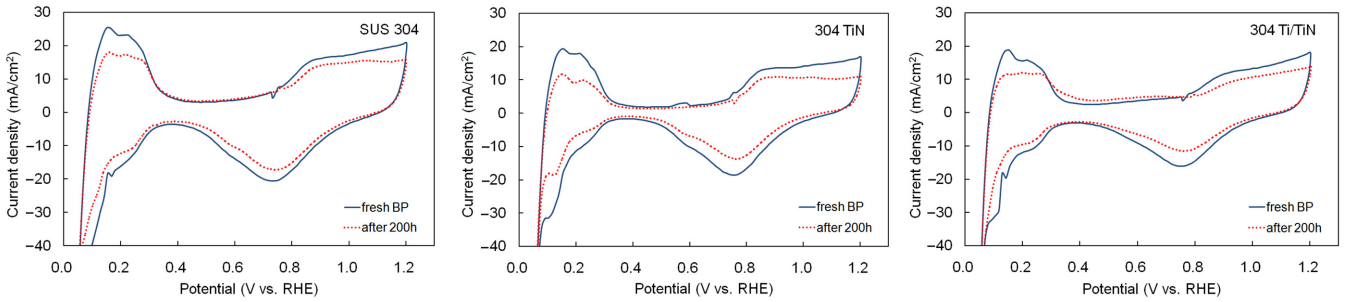


Fig. 4. Cyclic voltammograms of electrodes using SUS 304, TiN-coated SUS 304 and Ti/TiN-coated SUS 304 bipolar plates after 200 hour fuel cell operation. Scan rate 25 mV/sec.

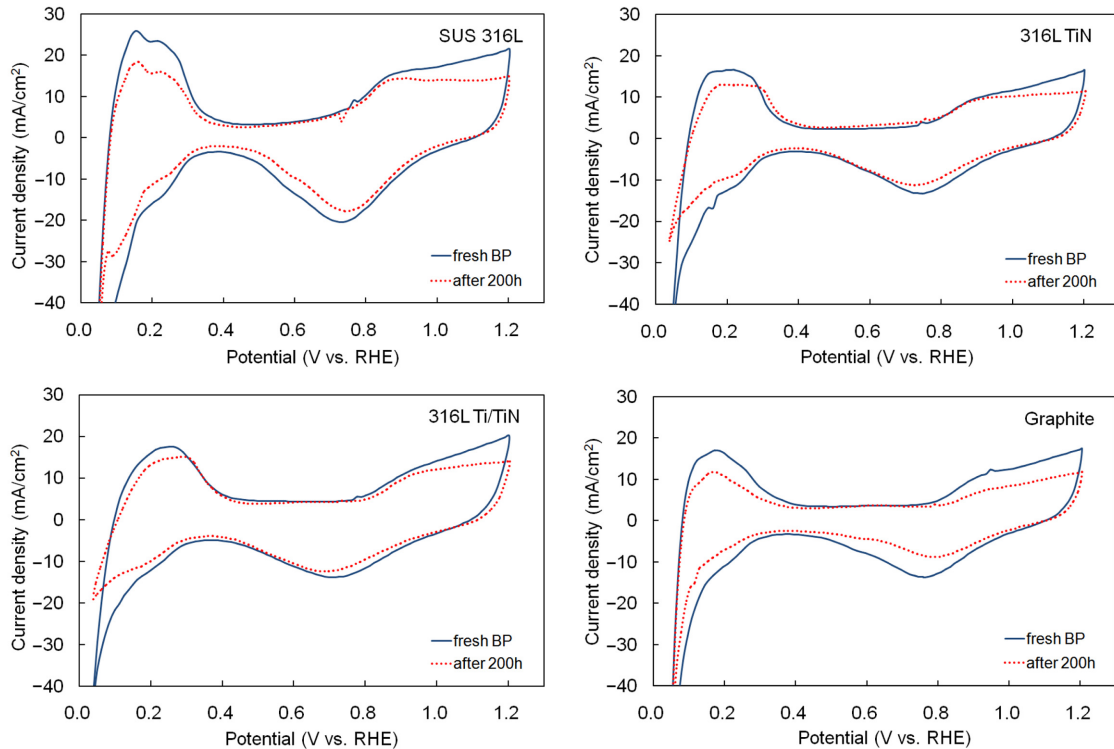


Fig. 5. Fig. 4. Cyclic voltammograms of electrodes using SUS 316L, TiN-coated SUS 316L, Ti/TiN-coated SUS 316L and graphite bipolar plates after 200 hour fuel cell operation. Scan rate 25 mV/sec.

MEA의 CV 결과를 나타내었다. 모든 분리판에서 200시간 운전 후 에 수소와 산소의 흡탈착에 관련된 peak current의 감소가 확인되었다. 코팅에 의한 분리판의 전기전도도 변화와 200시간 운전 후 따른 연료전지 성능과 촉매의 활성표면적의 변화를 Table 2에 나타내었다. 일반적인 스테인레스 강 표면에서는 부도체인 산화피막이 형성되어 전기전도도가 감소하는 현상이 일어나게 된다. 문헌상에 보고된 SUS304, SUS316L, Ti, TiN의 전기전도도는 각각 0.73, 0.75[24], 0.42[25], 0.25 $\mu\Omega\text{m}$ [26]로 TiN이 가장 높은 전기전도성을 띄고 있었다. Table 4에 나타낸 결과도 문헌상에 보고된 내용과 유사하게 Ti 또는 Ti/TiN이 코팅된 분리판의 전기전도도가 높게 나타난 것을 확인할 수 있었다. 200시간 운전 전과 후에 나타난 전극의 전기화학적

활성표면적(ESA)의 변화는 모든 분리판에서 30~45% 정도 감소된 결과를 보였으며 이러한 결과가 연료전지 성능 변화와 일치하는 현상을 보이지는 않았다. ESA의 변화는 여러 가지 요인에 의해 발생된다고 보고되고 있으며, Luo 등[27]은 60 °C에서 200시간 스택 운전 후 성능감소의 주요원인은 membrane이 아니라 촉매인 것을 확인하였으며, 백금 촉매의 활성표면적이 97.2% 감소하였으며 백금 손실에 의한 함량 감소가 32.5% 발생하였고 백금 입자크기가 16.7% 증가한 것을 보고하였다. 또한 여러 문헌을 통해 연료전지 운전 조건에서 백금 입자의 응집과 성장 및 손실과 이동으로 인해 연료전지의 성능저하가 발생한다고 보고하고 있다[28-30].

연료전지 전해질 환경하에서 금속분리판의 내식성 평가를 위한 동

Table 1. Required chemical and physical properties for bipolar plate of PEMFC

Properties	Required values
H ₂ gas permeability	< 2×10 ⁻⁶ cm ³ /cm ² sec in 60-90 °C, 3 atm (<0.1 mA/cm ²)
Corrosion resistance	< 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (0.1 V, H ₂ anode) (0.6 V air cathode) in 60-90 °C, pH 3, 1 mM~1 M H ₂ SO ₄ /2 ppm F ⁻ solution
Interfacial contact resistivity	< 10 m Ωcm^2 in 100~150 N/cm ²
Cost	< 10\$/kW (500,000 stack/year)

Table 2. Electric conductivity, corrosion current and corrosion potential of bipolar plates, and electrochemical surface area of MEA using different bipolar plates

Sample	Electric conductivity ^a (S/cm ²)	Corrosion			Electrochemical surface area (cm ² /mg-Pt)		
		Current ^b (μA/cm ²)	Current ^c (μA/cm ²)	Potential (V vs NHE)	before	after 200h	% loss
Graphite	74.7	—	—	—	433.8	237.7	45.2
304	0.6	2.57	12.1	0.244	727.1	508.0	30.1
304-TiN	18.8	—	—	—	512.7	287.0	44.0
304-Ti/TiN	18.5	0.31	2.4	0.176	483.9	309.4	36.1
316L	0.2	11.57	9.9	0.295	744.6	491.4	34.0
316-TiN	8.6	1.12	3.0	-0.020	493.2	379.9	18.0
316-Ti/TiN	11.5	0.34	2.3	0.011	463.1	237.7	45.2

^aThrough-plane conductivity at 35N/cm²

^bat E_{corr}

^cat 0.6 V (vs NHE)

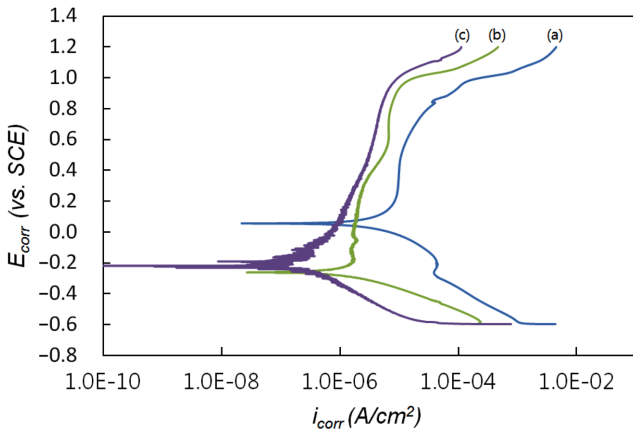


Fig. 6. Tefel plots of metallic bipolar plates at 1 M H₂SO₄+2 ppm HF solution. (a) 316L, (b) 316L Ti, (c) 316L Ti/TiN.

전위 분극곡선 중에서 대표적으로 316L에 대한 전압-전류밀도 거동을 Fig. 6에 나타내었으며, 모든 분리판에 대한 부식 전류 및 전위값을 Table 2에 자세하게 나타내었다. 부식과 관련하여 PEMFC에서 분리판의 미국 에너지청 요구조건은 Table 1에 나타난 바와 같으며, 이와 비교하여 보면 코팅하지 않은 스테인레스 강 소재 분리판은 한 10 배 정도의 큰 부식전류밀도값(at 0.6V vs NHE)을 보여주었으나, 표면에 TiN 또는 Ti/TiN 코팅을 함으로써 부식전류를 ~2 μA/cm² 수준으로 감소시켰다. 이 값은 미국 에너지청의 요구조건에 만족하지는 않으나 코팅을 통해 부식을 80% 정도 억제할 수 있다는 것을 보여주는 결과이며, 부식전위 또한 코팅을 통해 낮아지는 경향을 파악할 수 있었다. 따라서 내식성면에서는 금속분리판의 코팅 공정 및 코팅층의 품질을 개선함으로써 DOE의 목표값(<1 μA/cm²)을 충분히 만족할 것으로 판단된다.

3-3. 표면 분석

Wang과 Turner[31,32]의 연구결과에 의하면, AISI 446의 경우 anode와 cathode 환경하에서 약 7시간 부식실험이 진행되어도 표면의 화학조성은 인가된 전위에 영향을 받지 않고 동일한 결과를 보여주었고, SUS 349의 경우 30분 이내에 양쪽 전극에 모두 부동태 피막이 형성됨을 확인하였다. 본 연구에서도 장기운전으로 인한 MEA 성능저하에 미치는 분리판의 부식영향을 평가하기 위하여 200시간의 운전 후 셀을 분해하여 분리판 표면의 상태 변화를 anode와 cathode를 분리하여 각각 Fig. 7과 8에 나타내었다. 그림에서 보는 바

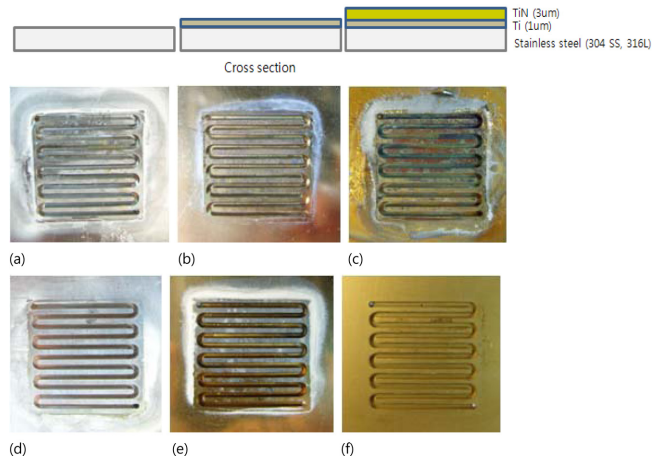


Fig. 7. Photographs of metal bipolar plate at anode side after 200 hours operation. (a) SUS 304, (b) SUS 304-TiN, (c) SUS 304-Ti/TiN, (d) SUS 316L, (e) SUS 316L-TiN, (f) SUS 316L-Ti/TiN.

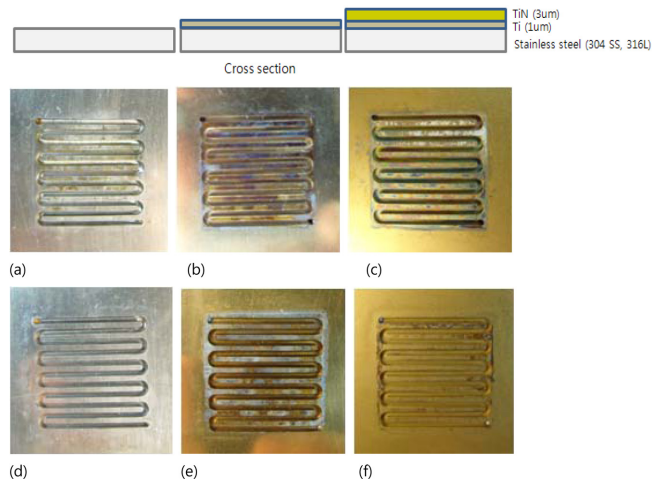


Fig. 8. Photographs of metal bipolar plate at cathode side after 200 hours operation. (a) SUS 304, (b) SUS 304-TiN, (c) SUS 304-Ti/TiN, (d) SUS 316L, (e) SUS 316L-TiN, (f) SUS 316L-Ti/TiN.

와 같이 코팅층의 박리현상은 cathode 분리판보다는 anode 분리판에서 심각하게 관찰되었다. 이러한 현상은 anode 분리판의 전위영역일 경우 Fig. 6의 동전위 분극곡선에서 알 수 있는 것처럼 부식반응이 주로 이온 용출 반응 영역이고 cathode 분리판의 경우 전위영역이 부

동태 전위 영역 내에 위치하는 사실과 잘 일치하고 있다. anode 분리판에서 이온의 용출 부식반응은 코팅층 표면에 존재하는 핀홀(pinhole) 같은 균열을 통하여 진행되면서 하부 기재층과의 밀착성을 저하시켜 결국 코팅층의 박리를 초래하는 것으로 판단된다. 박리현상은 316L-Ti/TiN을 제외하고 가스채널 외부의 가스켓 부위에서 코팅층이 심하게 탈리되어 하부의 기재가 노출된 것을 볼 수 있다. 304에 코팅된 Ti/TiN층은 Fig. 7(c)처럼 완전히 박리되는 현상도 발생하였다. 이는 근본적으로 304에 형성된 Ti/TiN 코팅층의 결합력이 316L에 비하여 상당히 낮기 때문이다. 일반적으로 cathode의 경우, 전기화학적으로 anode측보다 심한 부식적인 환경(산화성 분위기, 높은 전위영역)에 놓이게 되지만 부동태 거동을 보이는 소재의 경우 부

동태 전위영역 이상의 산소 분위기에서 더욱 치밀한 부동태 피막을 형성하기 때문에 박리현상은 억제되고 부식반응도 하지층이 노출된 핀홀(pinhole) 부위에서만 국한될 것이다. 전체적으로 볼 때, 316L보다 304에서 코팅층의 박리에 따른 부식현상이 더욱 가속화되었다.

3-4. 화학조성 분석

육안으로 확인한 금속 분리판의 부식현상을 좀 더 화학적으로 규명하고자 SEM과 이에 따른 EDS mapping($8\mu\text{m}\times 8\mu\text{m}$ or $25\mu\text{m}\times 25\mu\text{m}$)을 통해 분리판 표면의 화학조성을 분석하였다. Fig. 9와 10은 SEM images와 대표적인 화학 원소의 EDS mapping 결과를 나타내었으며, 이를 종합하여 Table 3와 4에 200시간 운전에 따른 전과 후

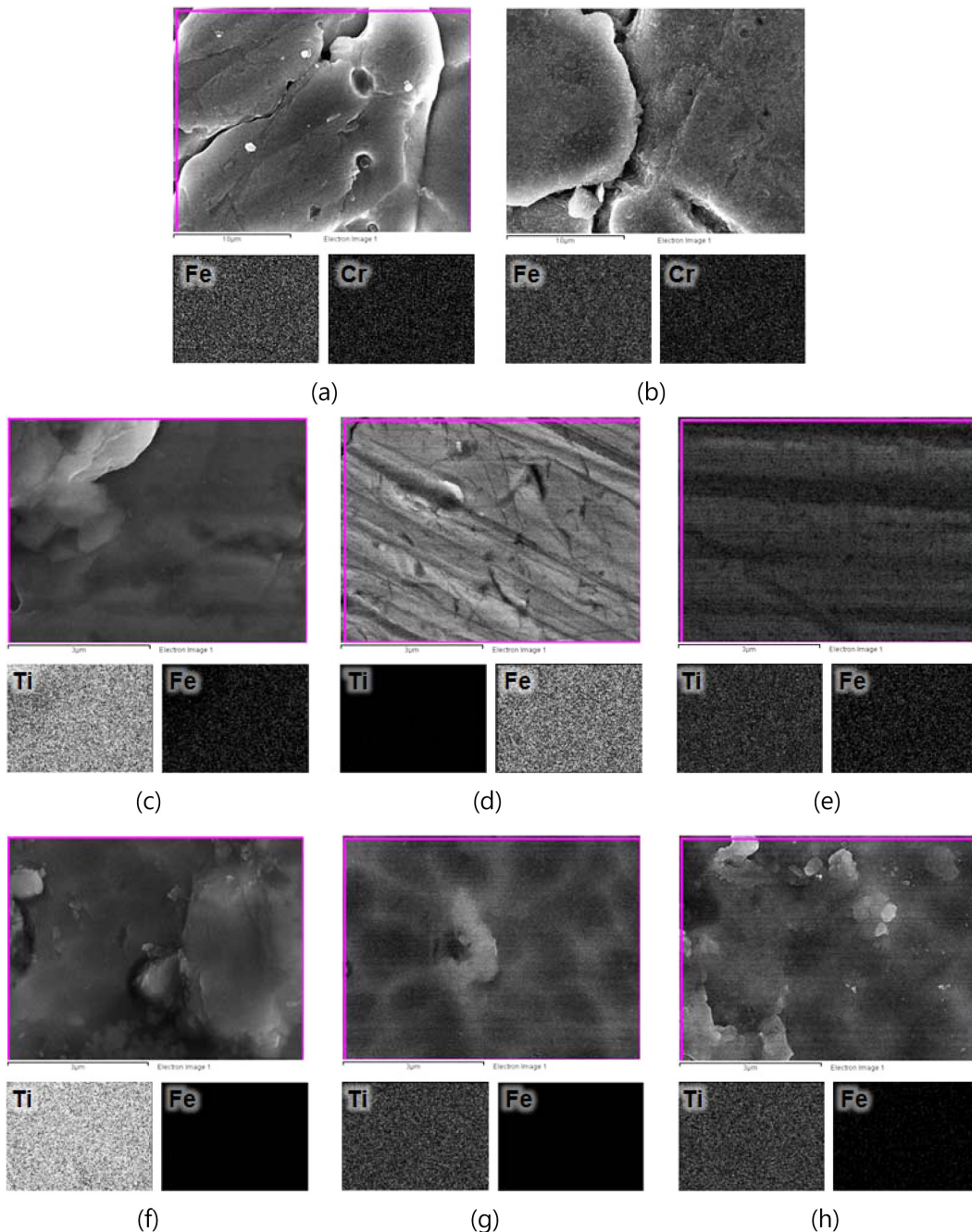


Fig. 9. SEM images (a~b: scale bar 10 μm , c~h: scale bar 3 μm) and EDS mapping for SUS304, SUS304-TiN, SUS304-Ti/TiN bipolar plate after 200 hours operation. (a) SUS304 anode side, (b) SUS304 cathode side, (c) SUS304-TiN fresh plate, (d) SUS304-TiN anode side, (e) SUS304-TiN cathode side, (f) SUS304-Ti/TiN fresh plate, (g) SUS304-Ti/TiN anode side, (h) SUS304-Ti/TiN cathode side.

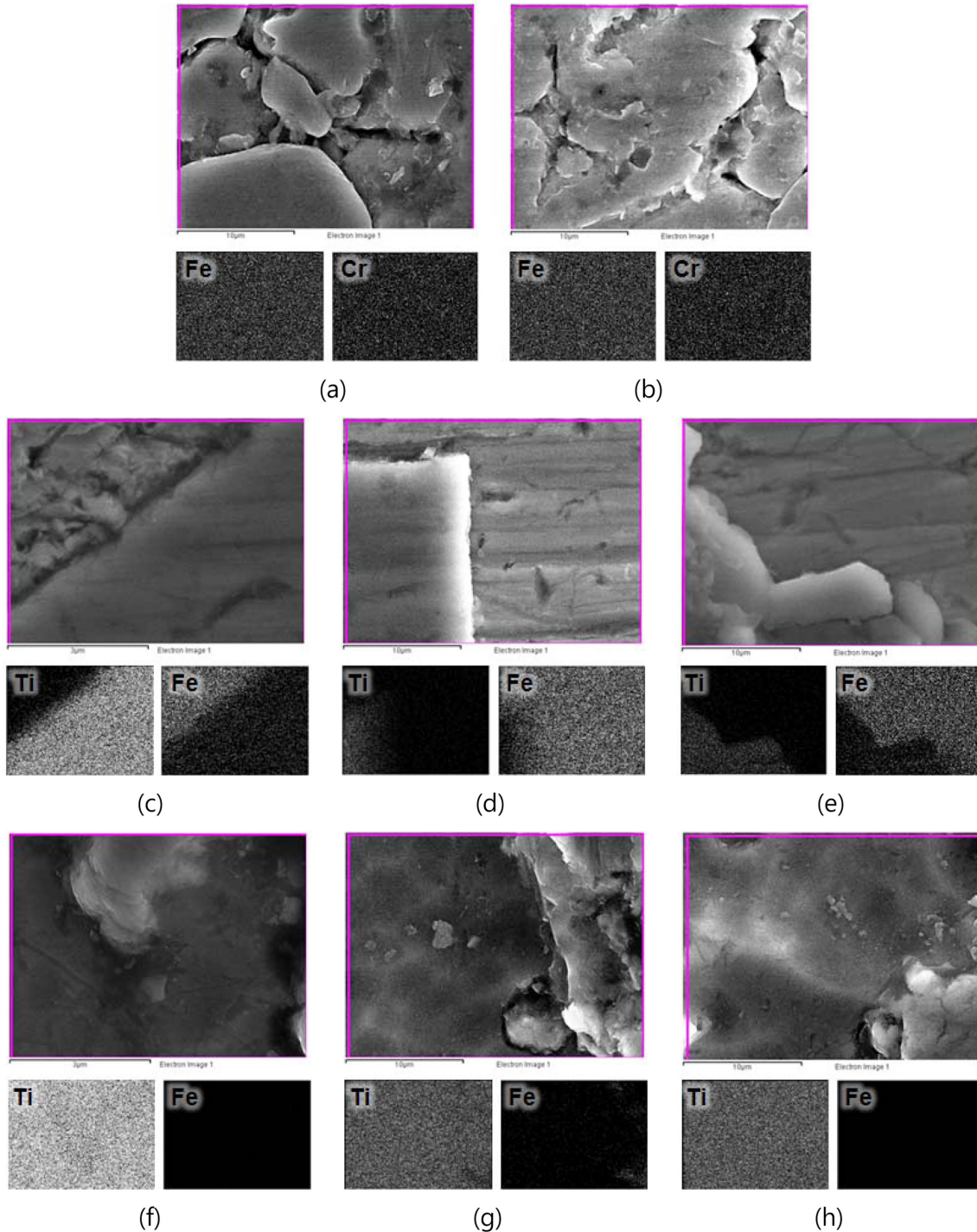


Fig. 10. SEM images (scale bar 10 μm) and EDS mapping for SUS316L, SUS316L-TiN, SUS316L-Ti/TiN bipolar plate after 200hours operation. (a) SUS316L anode side, (b) SUS316L cathode side, (c) SUS316L-TiN fresh plate, (d) SUS316L-TiN anode side, (e) SUS316L-TiN cathode side, (f) SUS316L-Ti/TiN fresh plate, (g) SUS316L-Ti/TiN anode side, (h) SUS316L-Ti/TiN cathode side.

의 분리판 표면 화학조성 변화를 비교하였다. 304의 경우 Fig. 9에 나타난 바와 같이 200시간 연속 운전 후 표면에 부식반응에 의하여 crack이 상당히 많이 존재하며, EDS mapping으로 관찰했을 때 200시간 운전 후에도 화학조성의 변화가 거의 없는 것으로 판단된다. TiN을 코팅하면 표면에 형성된 crack이 상당히 감소하고 Ti의 농도가 급격히 증가하나 코팅층이 표면을 완전히 덮지 못해 노출된 하부 기재의 Fe 성분이 확인되었다. 200시간 운전 후, anode측 분리판에

서는 박리현상으로 인하여 표면의 Ti가 완전히 사라지고 기재의 Fe 성분이 대부분을 차지하였으나, cathode측 분리판에서는 Ti의 농도가 약간 낮아진 것으로 확인되나 상당히 많은 코팅층이 그대로 보존된 것을 확인하였다. Ti/TiN을 코팅할 경우, 표면 상태가 여전히 매끄럽지 않고 일부 돌출된 부분이 존재하였으며, EDS mapping에서 표면에 Fe 성분이 전혀 검출되지 않고 Ti 성분만 검출된 것으로 확인되어 Ti/TiN 코팅층이 완전히 기재를 덮은 것으로 확인되었다.

Table 3. Chemical composition of 304 SS and coated 304 SS bipolar plates before and after fuel cell operation.

	SUS 304			SUS 304-TiN			SUS 304-Ti/TiN		
	Fresh	After 200 hr		Fresh	After 200 hr		Fresh	After 200 hr	
		H ₂	O ₂		H ₂	O ₂		H ₂	O ₂
C	0.08	0.94	1.38	-	-	-	1.67	-	0.76
O	-	0.63	1.62	8.43	1.02	12.32	7.11	12.58	34.07
N	-	-	-	17.39	-	19.42	14.33	19.85	10.79
Ti	-	-	-	47.59	0.32	51.05	76.01	67.57	52.64
Fe	74	72.26	71.90	16.65	66.24	11.36	-	-	0.23
Cr	18	16.66	16.59	9.63	17.01	3.37	-	-	-
Ni	8	8.36	8.10	1.30	8.69	1.05	-	-	-

Table 4. Chemical composition of 316L SS and coated 316L SS bipolar plates before and after fuel cell operation.

	SUS 316L			SUS 316L-TiN			SUS 316L-Ti/TiN		
	Fresh*	After 200 hr		Fresh	After 200 hr		Fresh	After 200 hr	
		H ₂	O ₂		H ₂	O ₂		H ₂	O ₂
C	0.03	2.40	2.46	2.58	-	-	-	-	-
O	-	1.25	2.06	-	-	-	-	-	-
N	0.1	-	-	21.35	23.47	23.29	25.62	23.43	26.16
Ti	-	-	-	62.41	53.58	48.46	74.38	76.57	73.60
Fe	72	63.24	63.88	9.77	16.15	19.13	-	-	-
Cr	16	14.45	13.73	2.83	4.52	5.39	-	-	-
Ni	10	10.77	10.99	1.06	2.28	2.52	-	-	-

*Mo : min 2% (Atlas Steels Australia)

316L 분리판의 경우 304와 마찬가지로 200시간 전과 후에 화학조성의 변화가 거의 없음을 알 수 있었으나 표면에 상당히 많은 crack이 존재하는 것으로 보아 Fe 또는 Cr 성분이 부식반응에 의해 용출될 가능성이 304보다는 낮지만 여전히 있을 것으로 생각된다. Fig. 10에서 TiN이 단독 코팅된 316L은 표면에 코팅된 부분과 그렇지 않은 부분이 확연히 나타남을 EDS를 통해 확인되었다. 이는 TiN의 코팅이 균일하게 표면을 덮지 못하고 있다는 것을 나타내며 이로 인해 연료전지 운전동안에 하부 기재로부터 Fe의 용출이 발생과 더불어 기재/코팅층 계면에서 밀착성이 약화되어 코팅층이 박리되는 현상이 발생한 것을 Fig. 7과 8에서 확인할 수 있다. Ti/TiN이 코팅된 316L의 표면 SEM 사진과 200시간 운전 전과 후의 EDS 결과를 보여주고 있다. 316L-Ti/TiN은 2중 코팅층이 표면을 완전히 덮어 하부 기재와 부식반응이 일어날 수 없어 Fe 성분이 전혀 검출되지 않았으며, 200시간 운전 후 anode에서 아주 미량의 Fe 성분이 검출되었으나 cathode에서는 전혀 Fe 성분이 나타나지 않았다. 이는 TiN 코팅층의 중간층으로 Ti층을 도입함으로써 하부 기재층과 TiN 표면의 밀착성이 향상되어 코팅층이 기재를 완전히 덮어 하부 기재에서 Fe 성분의 용출 현상이 발생할 수 없고 기재와 코팅층간 밀착성 약화로 인한 상부 코팅층의 탈리 현상이 거의 없는 것으로 판단되었다.

Table 3과 4에서는 200시간 운전 전과 후의 금속 분리판의 표면 화학조성 변화를 자세하게 나타내었으며 Fig. 11에 주요 성분의 변화만을 요약하여 그래프로 나타내었다. Fe와 Ti, N의 성분변화는 코팅층의 존재 유무를 보여주며 O의 성분변화는 표면의 산화상태를 간접적으로 의미할 수 있다. 코팅된 304의 경우, 200시간 운전 후 표면에 산화물이 상당량 존재하는 것을 확인하였으나, 코팅된 316L의 경우 산화물이 거의 존재하지 않았다. 전반적으로 304는 표면의 화학 성분 변화가 상당히 높았으나, 316L은 거의 변화가 없는 것을 확인하였다. Li 등[33]의 결과에 의하면, TiN 코팅이 연료전지 환경에서

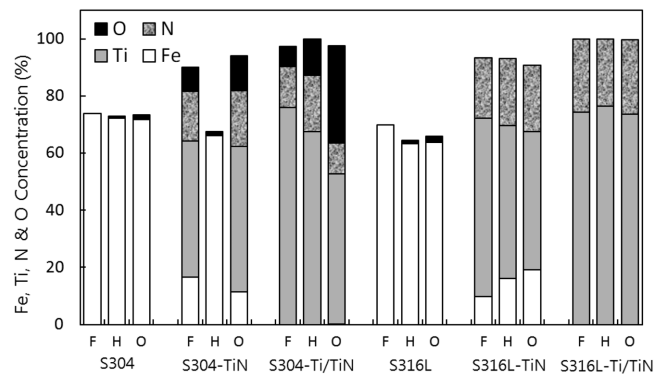


Fig. 11. Fe, Ti, N and O concentration on the surface of metal bipolar plates before and after 200 hours operation. F : fresh plate, H: anode side, O : cathode side.

부식 저항성을 높이거나 코팅층의 defect에 의해 부식이 증가하게 된다. 이는 코팅층의 결합력이 스텐레스 강 분리판의 부식에 중요한 요소임을 보여주는 결과이다. 본 연구에서 코팅층의 결합력을 시험하지는 않았으나 기재와 코팅층과의 결합력과 치밀도는 304보다 316L에서 더 높은 것으로 추정할 수 있을 것이다. 이를 통해 스텐레스강 기재의 부식방지를 위해 Ti 또는 TiN을 코팅할 경우 316L에서 좀 더 우수한 결과를 얻을 수 있을 것으로 결론지을 수 있다.

4. 결 론

오스테나이트 스텐레스강 중에서 304와 316L을 금속분리판 소재로 채택하여 그 표면에 TiN 또는 Ti/TiN 코팅 표면처리를 적용하였다. 연료전지 성능에 미치는 분리판 소재 표면처리의 영향은 단전지 MEA 성능평가, 200시간 장기운전(0.6V 셀전압) 및 순환전압전류분

극법(CV)으로 평가하였다. 200시간 운전을 통해 코팅층의 역할에 대해 조사해 본 결과, 연료전지의 내구성 향상에 영향을 미치지 않았다. 200시간 운전 후, cathode보다 anode에서 코팅층의 박리현상이 좀 더 심하게 나타났으며 이러한 박리현상은 TiN만 단독으로 코팅된 분리판이 Ti/TiN으로 이중 코팅된 분리판보다 박리현상이 좀 더 심하게 나타났다. Ti/TiN 이중 코팅층의 내식성이 하부기재와의 밀착성에 미치는 영향은 내식성 평가 및 200시간 연속운전 후 표면 분석의 결과로부터 304보다는 316L이 상대적으로 우수한 것을 알 수 있었다. 코팅하지 않은 분리판은 200시간 운전 후 부식반응으로 인한 하부 기재 성분원소의 용출반응으로 표면에는 심한 불규칙한 용출 흔적(균열)이 관찰되었다. 내식성 향상을 위해 TiN만 단독으로 코팅할 경우 코팅층이 얇고 균일하지 않는 여러 가지 결함을 가지고 있어 하부 기재가 외부의 부식환경에 노출됨으로서 성분원소의 용출 반응과 기재/코팅층 계면에서 밀착성 약화가 일어나 상부 코팅층이 심하게 박리되었다. 하부 기재와 표면 TiN 코팅층 사이에 Ti 중간층을 도입함으로써 기재와 TiN 코팅간에 밀착성의 향상 효과 및 코팅층의 두께 증가로 인해 하부기재의 외부노출 위험성이 감소하여 200시간 운전 후에도 Fe의 용출현상이 관찰되지 않았다.

참고문헌

1. "Fuel Cell Handbook," EG&G Technical Services, U.S. Department of Energy, 7th ed. 3-5, 2004.
2. Cho, E. A. and Oh, I.-H., "Current R&D Issues on Bipolar Plates of PEMFC," *Polymer Sci. Tech.*, **15**(5), 612-617(2004).
3. Besmann, T.M., Klett, J.W., Henry, J.J. and Lara-Curzio, E., "Carbon/Carbon Composite Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **147**(11), 4083-4086 (2000).
4. Cho, E. A., Jeon, U. S., Ha, H. Y., Hong, S. A. and Oh, I. H., "Characteristics of Composite Bipolar Plates for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *J. Power Sources*, **125**(2), 178-182(2004).
5. Heinzl, A., Mahlendorf, F., Niemzig, O. and Kreuz, C., "Injection Moulded Low Cost Bipolar Plates for PEM Fuel Cells," *J. Power Sources*, **131**(1), 35-40(2004).
6. Cooper, J. S., "Design Analysis of PEMFC Bipolar Plates Considering Stack Manufacturing and Environment Impact," *J. Power Sources*, **129**(2), 152-169(2004).
7. Nam, D. G., "Trend and Case for the Development of PEM Fuel Cell Metallic Separator," *J. Kor. Soc. Marine. Eng.*, **33**(9), 1095-1099(2009).
8. Hermann, A., Chaudhuri, T. and Spagnol, P., "Review of Bipolar Plates in PEM Fuel Cells: Flow-Field Designs," *Int. J. Hydrogen Energy*, **30**(4), 359-371(2005).
9. Lee, C. R., Yang, C., Moon, S. and Jeong, Y., "Application of the Surface Treatment for the Metal Separator in Fuel Cells," *Proc. Kor. Ins. Surf. Eng.*, A-12(2007).
10. Whang, K. W. and Seo, Y. W., "Characteristics of Hollow Cathode Discharge Plasma and Its Application to the Reactive Ion Plating of TiN and TiC," *J. Vac. Sci. Technol.* **A11**(4), 1496-1500 (1993).
11. Ai, C. F., Wu, J. Y. and Lee, C. S., "A Study of HCD ion Plated Titanium Nitride Films," *Vacuum*, **44**(2), 99-104(1993).
12. Lee, J.-J., Kim, I.-T., Zhang, Y., Lee, H.-K. and Shim, J., "Comparison of Cell Performance with Physical Properties of Gas Diffusion Layers in PEMFCs," *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **10**(4), 270-278(2007).
13. Brady, M. P., Weisbrod, K., Paulauskas, I., Buchanan, R. A., More, K. L., Wang, H., Wilson, M., Garzon, F. and Walker, L. R., "Preferential Thermal Nitridation to form Pin-hole Free Cr-nitrides to Protect Proton Exchange Membrane Fuel Cell Metallic Bipolar Plates," *Scripta Materialia*, **50**(7), 1017-1022(2004).
14. Oh, I.-H. and Lee, J.-B., "Corrosion Behaviors of 316L Stainless Steel Bipolar Plate of PEMFC and Measurement of Interfacial Contact Resistance Between Gas Diffusion Layer and Bipolar Plate," *Corr. Sci. Tech.*, **9**(3), 129-136(2010).
15. Davies, D. P., Adcock, P. L., Turpin, M. and Rowen, S. J., "Bipolar Plate Materials for Solid Polymer Fuel Cells," *J. Appl. Electrochem.*, **30**(1), 101-105(2000).
16. Zhang, S., Yuan, X.-Z., Hin, J. N. C., Wang, H., Friedrich, K. A. and Schulze, M., "A Review of Platinum-based Catalyst Layer Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *J. Power Sources*, **194**(2), 588-600(2009).
17. Kim, L., Chung, C. G., Sung, Y. W. and Chung, J. S., "Dissolution and Migration of Platinum After Long-term Operation of a Polymer Electrolyte Fuel Cell Under Various Conditions," *J. Power Sources*, **183**(2), 524-532(2008).
18. Wu, J., Yuan, X. Z., Martin, J. J., Wang, H., Zhang, J., Shen, J., Wu, S. and Merida, W., "A Review of PEM Fuel Cell Durability: Degradation Mechanism and Mitigation Strategies," *J. Power Sources*, **184**(1), 104-119(2008).
19. Kelly, M. J., Fafilek, G., Besenhard, J. O., Kronberger, H. and Nauer, G., "Contaminant Absorption and Conductivity in Polymer Electrolyte Membranes," *J. Power Sources*, **145**(2), 249-252(2005).
20. Antunes, R. A., Oliveira, M. C. L., Ett, G. and Ett, V., "Corrosion of Metal Bipolar Plates for PEM Fuel Cells: A Review," *Int. J. Hydro. Energy*, **35**(8), 3632-3647(2010).
21. Chung, C.-Y., Chen, S.-K., Chiu, P. J., Chang, M.-H., Hung, T.-T. and Ko, T.-H., "Carbon Film-coated 304 Stainless Steel as PEMFC Bipolar Plate," *J. Power Sources*, **176**(1), 276-281(2008).
22. Cho, E. A., Jeon, U. S., Hong, S. A., Oh, I. H. and Kang, S. G., "Performance of a 1 kW-class PEMFC Stack Using TiN-coated 316 Stainless Steel Bipolar Plates," *J. Power Sources*, **142**(1-2), 177-183(2005).
23. Yi, P., Peng, L., Feng, L., Gan, P. and Lai, X., "Performance of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stack Using Conductive Amorphous Carbon-coated 304 Stainless Steel Bipolar Plates," *J. Power Sources*, **195**(20), 7061-7066(2010).
24. The European Stainless Steel Development Association, EN 10088, June 2005.
25. "Titanium," Wikipedia, Wikimedia Foundation Inc.
26. Pierson, H. O., "Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing, and Applications," William Andrew. p.193(1996).
27. Luo, Z., Li, D., Tang, H., Pan, M. and Ruan, R., "Degradation Behavior of Membrane-electrode-assembly Materials in 10-cell PEMFC Stack," *Int. J. Hydro. Energy*, **31**(13), 1831-1837(2006).
28. Mitsushima, S., Kawahara, S., Ota, K. and Kamiya, N., "Consumption Rate of Pt under Potential Cycling," *J. Electrochem. Soc.* **154**(2), B153-B158(2007).

29. Xie, J., Wood, D. L., Wayne, D. M., Zawodzinski, T. A., Atanassov, P. and Borup, R. L., "Durability of PEFCs at High Humidity Conditions;" *J. Electrochem. Soc.* **152**(1), A104-A113(2005).
30. Akita, T., Taniguchi, A., Maekawa, J., Siroma, Z., Tanaka, K., Kohyama, M. and Yasuda, K., "Analytical TEM Study of Pt Particle Deposition in the Proton-exchange Membrane of a Membrane-electrode-assembly;" *J. Power Sources*, **159**(1), 461-467(2006).
31. Wang, H. and Turner, J. A., "Ferritic Stainless Steels as Bipolar Plate Material for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells;" *J. Power Sources*, **128**(2), 193-200(2004).
32. Wang, H., Seikart, M. A. and Turner, J. A., "Stainless Steel as Bipolar Plate Material for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells;" *J. Power Sources*, **115**(2), 243-251(2003).
33. Li, M., Luo, S., Zeng, C., Shen, J., Lin, H. and Cao, C., "Corrosion Behavior of TiN Coated Type 316 Stainless Steel in Simulated PEMFC Environments;" *Corr. Sci.* **46**(6), 1369-1380(2004).