

금속분리판을 이용한 고분자전해질 연료전지의 성능에 관한 연구

전익식, 조은애, 하용용, 홍성안, 오인환
*한국과학기술연구원 연료전지연구센터

A Study on the Performance of the Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Using the Metal Bipolar Plates

U.-S. Jeon, E.A. Cho, H.-Y. Ha, S.-A. Hong, I.-H. Oh
*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology
39-1 Hawolkk-dong, seongbuk-ku, Seoul 136-791, Korea

ABSTRACT

The characteristics of the AISI bipolar plates have been investigated to replace the expensive graphite bipolar plates. It was found from the contact resistance evaluation of graphites, composites, and AISI that the contact resistance of AISI was the lowest, but it could approach to that of composites at higher compression forces. The single cell operation using the AISI bipolar plates revealed that the lower performance of the AISI single cell compared to the graphite one was due to not only the higher contact resistance but the flooding effect caused by high wettability of AISI. The performance of the AISI single cell could be improved if the channels were modified appropriately. The large size AISI single cell was operated to investigate the size effect on the performance.

주요기술용어 : Polymer electrolyte membrane fuel cell(고분자전해질 연료전지), Unit cell(단위전지), Metal bipolar plate(금속분리판), Contact resistance(접촉저항), Corrosion (부식)

1. 서 론

고분자전해질 연료전지 (proton exchange membrane fuel cell; PEMFC)는 수소이온교환 특성을 갖는 고분자막을 전해질로 사용하는 연료전지로서 다른 형태의 연료전지에 비하여 효율이

높고 시동시간이 짧은 동시에 부하변화에 대한 응답특성이 빠르며 무공해 발전 장치로서 분산형 발전, 무공해 자동차 동력원, 이동형 전원, 우주선 동력원, 군사용 전원 등에 응용될 수 있다^{1,2)}.

이러한 우수한 특성의 연료전지가 상용화되기 위해서는 전지의 제조가격과 스택의 부피 및 무

계를 낮추어야 하며 일례로 자동차를 위한 50kW 시스템에서 목표하는 소요비용은 kW당 40\$ 이하 그리고 무게는 133kg 이하이다³⁾. 이러한 조건을 맞추기 위해서는 현재 연료전지 제작비용의 60% 이상을 차지하는 분리판을 값싸게 제작할 수 있는 방법이 개발되어야 한다.

연료전지에서 분리판은 anode에서 생성된 전자를 cathode 쪽으로 전도해주는 집전판 역할과, MEA를 지지해주고, anode 및 cathode 쪽으로 각각 연료와 산화제를 공급해주는 통로를 제공해주는 동시에, 전지운전 중에 생기는 물을 제거해주는 통로 역할을 한다. 따라서 가장 이상적인 분리판은 전기전도성, 밀폐성, 내부식성, 견고성이 우수하고 얇고 가벼우며 가공성이 좋아야 한다^{4,5)}. 현재 가장 많이 사용되고 있는 분리판의 재질은 그래파이트로서, 전기전도성과 내부식성이 뛰어나고 밀도가 낮아 경량의 스택 제작이 가능하다.

그러나 그래파이트는 기공이 많아 가스 투과도가 높으므로 반응가스의 혼합을 막기 위해 레진의 함침과 함께 일정한 두께가 요구되며 결과적으로 스택의 부피가 커지게 된다. 또한 깨어지기 쉽고, 성형시 기계가공을 거쳐야하므로 제조가격이 비싸며 대량생산이 어려운 단점이 있다. 따라서 현재 분리판에 대한 연구의 초점은 가격이 싸며 가공이 쉬운 재료를 이용하여 제조 단가를 낮출 수 있는 방향으로 진행 중이다. 이에 는 고분자/탄소 복합체를 이용한 복합분리판과 전기저항이 작은 금속분리판의 두 가지 방법으로 나눌 수 있다⁶⁻⁸⁾.

본 실험에서는 재료비가 싸고 공식저항이 우수하며 기계적 특성이 좋은 것으로 알려진 오스테나이트계 316 스테인레스강(AISI 316) 분리판을 사용하여 제작한 연료전지의 특성을 살펴보고자 하였다.

2. 실험 장치 및 방법

금속분리판 재료로 사용된 AISI316의 압력에

따르는 접촉저항을 살펴보기 위하여 AISI316을 1cm 크기로 잘라 측정용 셀에 위치시킨 후 접촉저항 변화를 측정하였다. 이때 AISI316의 접촉저항을 다른 물질과 비교하기 위하여 같은 실험을 그래파이트와 carbon/resin composite에 대하여 반복하였다. 접촉저항측정은 milliohmmeter (HP4338A)를 이용하였으며 측정전류는 10mA로 하였다.

AISI316을 이용한 단위전지 성능평가를 위해 두께 1.5mm, 크기 120x120mm², 그리고 유효전극면적이 25cm² 분리판을 제작하였다. 이때 사용된 전해질은 Dupont사의 Nafion115 막을 사용하였으며 전극은 전해질막에 촉매층을 직접 코팅함으로써 제조하였다. 이때 백금촉매의 loading 량은 각각 anode=0.4mg/cm², cathode=0.7mg/cm²로 하였고 기체확산층으로는 발수 처리된 carbon cloth (Toray)를 사용하였다. 이와 같이 하여 제작된 단위전지의 운전온도는 80℃, 운전압력은 상압으로 하였으며, 반응가스의 유량은

Fig. 1. Active electrode area 240cm² single cell using the AISI 316 plates.

stoichiometry로 수소의 경우 1.5, 산소의 경우 3으로 하였다.

25cm² 단위전지의 운전결과를 바탕으로 Fig. 1에 보이는 것과 같은 대면적 단위전지를 제작하였다. 대면적 단위전지에 사용된 분리판의 두께는 1.5~3mm, 유효전극면적은 240cm²이었으며, 사용된 MEA는 25cm² 단위전지용 MEA와 같은 방법으로 제조하였다.

금속 분리판이 부식됨에 따라 용출되는 금속이온에 의한 전해질막의 오염 정도를 측정하기 위해서 XRF(X-Ray Fluorescence Spectrometer; RIGAKU, RIX-2100)를 이용하였다. 또한 AISI316이 가지는 표면의 특성을 측정하기 위해 접촉각 측정기(PCHM 575-4, Frist Angstrom co.)를 이용하여 증류수의 정 접촉각을 시료당 5회씩 측정한 후 평균값을 취하였다. Electronic loader (Deagil electronics, EL 500P)를 이용하여 cell 전압과 전류를 측정함으로써 전지의 성능을 살펴보았다. 또한 단위전지 내의 MEA 분극저항을 측정하기 위해 IM6 (ZAHNER)를 사용하여 1mHz부터 100kHz의 주파수 범위에서 impedance를 측정하였다. 이때 기준전극이자 상대전극으로 수소전극을 사용하였고, 교류전압의 진폭은 5mV로 하였으며 작업전극에 일정 DC 포텐셜을 걸어준 상태에서 측정하였다.

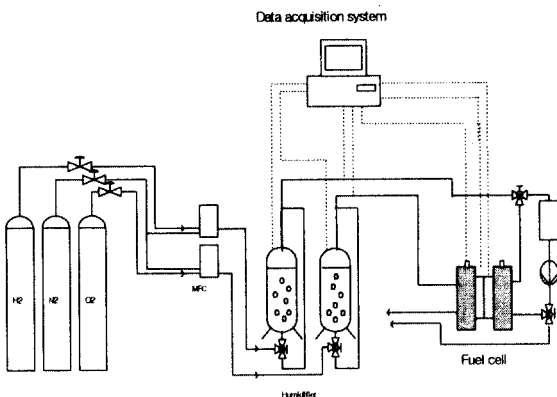


Fig. 2. Schematic diagram of the PEMFC system.

3. 결과 및 토론

Fig. 3에 분리판으로 사용되는 여러 재질에 대한 압력에 따른 접촉저항 측정결과를 나타내었다. 동일 압력에서 접촉저항은 그라파이트 < composite < AISI 316의 순으로 높은 수치를 나타내어 AISI 316이 가장 높은 것으로 나타났다. 또한 AISI 316에 가하는 압력이 증가할수록 지속적으로 저항이 낮아지며 300N/cm²에서는 복합 분리판의 접촉저항에 근접하는 결과를 보이고 있다. 그러나 전지 제작시 과도한 체결압은 MEA나 현재 기체 확산층으로 사용되는 carbon paper를 손상시키며 전해질과 전극사이의 분리를 유도함으로써 전지의 성능감소를 일으키게 된다. 이러한 단점을 보완하고자 촉매를 전해질 위에 직접 코팅하고 기체 확산층으로 표면에 carbon layer를 1~2mg/cm² 올린 carbon cloth를 이용하여 높은 체결압에도 MEA가 손상을 입지 않게 하여 전지성능을 높이도록 하였다.

Fig. 4에 AISI316 분리판으로 제작한 유효전

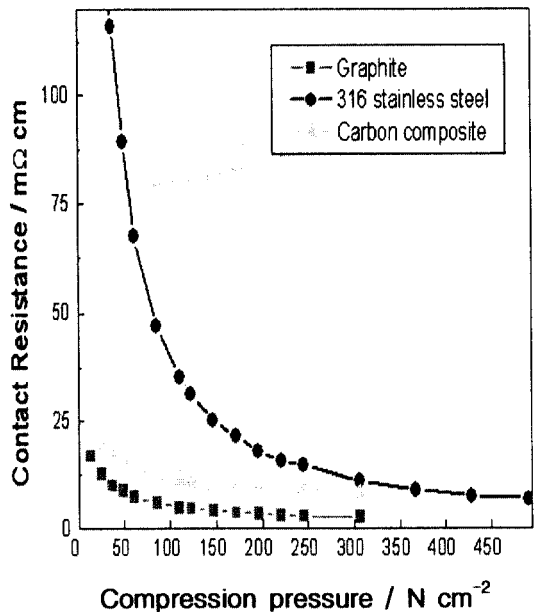


Fig. 3. Effects of compression force on contact resistance of the bipolar plate materials.

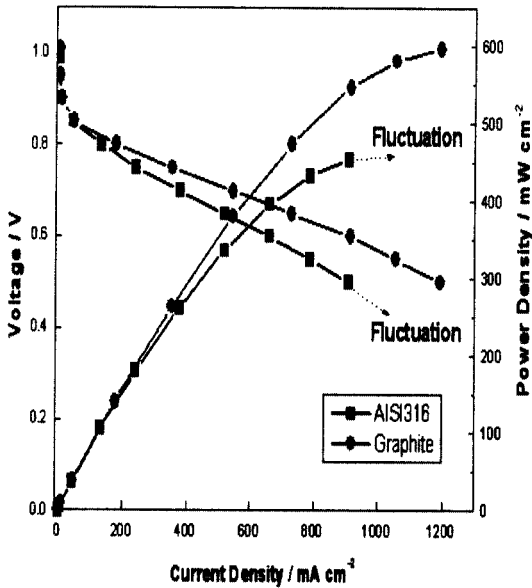


Fig. 4. i-V curves for the single cells employing graphite and AISI 316 stainless steels bipolar plates. (Active electrode area was 25cm²).

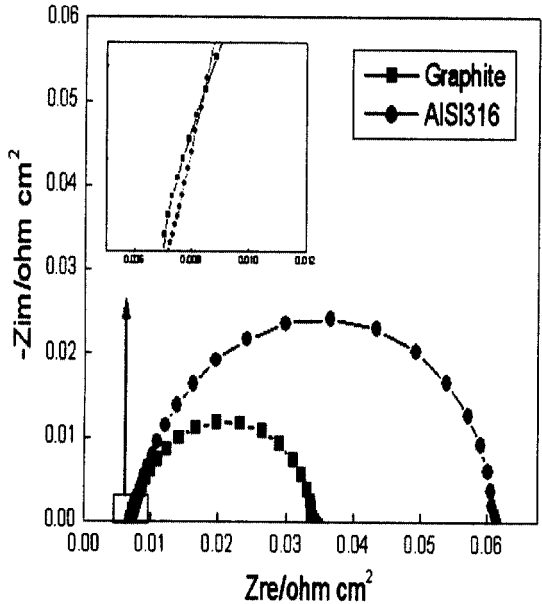


Fig. 5. Nyquist plots for 25cm² single cells using graphite and AISI 316 bipolar plates at a cell voltage of 0.85 V.

극면적이 25cm²인 단위전지 성능 곡선을 나타내었다. 그래파이트 분리판을 이용한 전지의 성능은 0.6V를 기준으로 하였을 때 912mA/cm² 인 반면 금속분리판을 이용한 전지의 성능은 660 mA/cm² 이었다. 그래파이트와 같은 구조로 제작하여 재질만 AISI316 plate로 변경하였음에도 성능의 차이를 보였다. 이러한 전지의 성능 감소 원인을 교류 임피던스법을 이용하여 MEA의 분극저항을 측정함으로써 분석하여 보았다.

Fig. 5는 단위전지 임피던스를 0.85V에서 측정하여 Nyquist plot으로 나타낸 결과이다. 측정 결과 반원의 시작점이 의미하는 ohmic 저항은 거의 동일하게 나타났으나 반원의 크기가 의미하는 전하 전달저항이 상대적으로 매우 큰 것을 알 수 있었다. 따라서 전지의 성능감소는 금속분리판에 의한 접촉저항에 의한 것이라기보다 금속이 갖는 또 다른 특성 때문인 것으로 판단되었다. 또한 단위전지의 성능 측정 시 0.45V 이하의 영역 즉 전류밀도 900mA/cm² 이상의 고 전류 밀도 영역에서는 그래파이트 분리판에서 볼 수

없는 전류의 떨림 현상이 발생하여 정확한 성능 측정을 할 수 없었는데 이는 유로내의 물이 외부로 제대로 배출되지 못하여 flooding이 발생, 연료가스가 촉매의 활성점으로 원활히 공급되지 못하여 발생하는 것으로 판단되었다.

그래파이트와 같은 구조임에도 이러한 현상이 발생하는 것은 금속이 갖는 또 다른 특성중의 하나인 다른 분리판 재질에 비해 높은 표면 에너지로 인해 친수성표면을 갖기 때문으로 판단되었다. 분리판의 재질이 이용되는 여러 물질들의 접촉각 및 표면에너지를 Fig. 5에 나타내었다. 그래파이트 및 복합 분리판의 접촉각은 모두 100° 에 가까워 표면에너지가 13mN/m로 작게 나타났으나 AISI316의 접촉각은 60° 이고 표면 에너지는 41mN/m로 3배에 가까운 큰 수치를 나타내었다. 따라서 보다 젖음성이 큰 표면을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 젖음성이 큰 금속분리판의 좁은 유로를 통해 물이 통과할 때 벽면으로부터 유체가 받게 되는 shear stress는 젖음성이 작은 그래파이트를 통과할 때의 것보

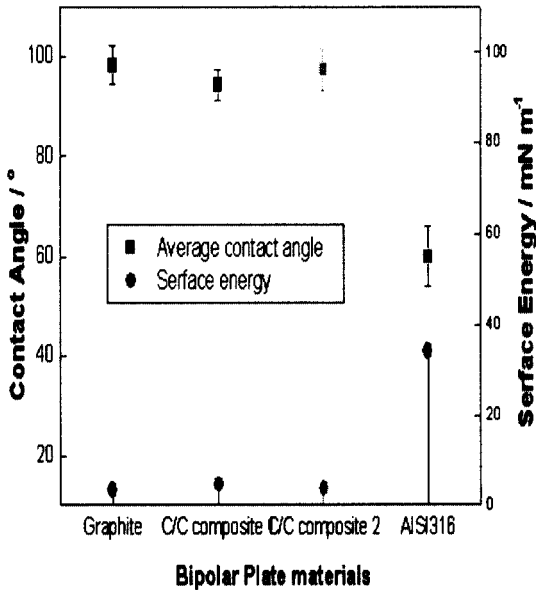


Fig. 6. Static contact angle of water and surface force from its bipolar plate materials.

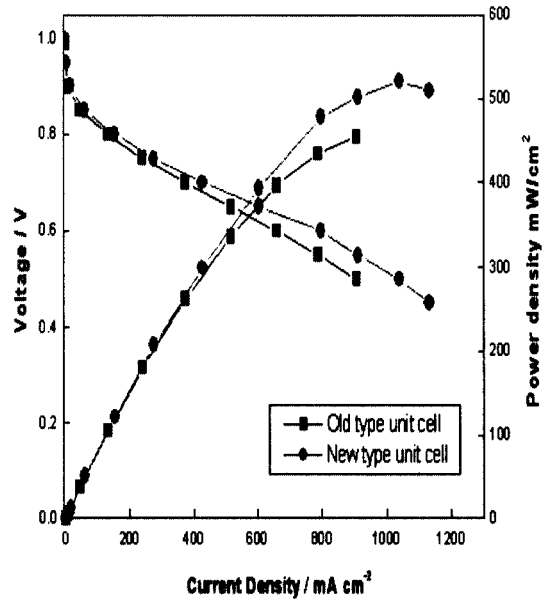


Fig. 7. i-V curves for 25cm² single cells using the old and new 316 bipolar plates.

다 크게 된다. 따라서 같은 구조임에도 재질이 금속일 때 flooding이 보다 쉽게 일어나게 되고 이것이 성능저하의 또 다른 원인이라고 판단되었다. 이러한 단점을 보완하기 위해 분리판의 두께를 1.5mm로 얇게 하였으며 flooding이 심한 기존의 유로를 개선하여 생성된물이 보다 원활히 제거될 수 있는 구조로 한 새로운 형태의 분리판을 제작-운전하였다.

Fig. 7은 기존의 분리판과 새로 제작한 분리판으로 제작한 전지의 i-V 성능 곡선이다. 새로 제작된 분리판의 경우 0.6V에서 전류밀도는 796mA/cm² 이었으며 출력밀도는 477.6 mW/cm²으로 기존의 분리판 보다 약 17%의 성능향상을 얻을 수 있었다.

Fig. 8에 기존의 분리판 및 새로 제작된 분리판의 impedance 곡선을 나타내었다. 마찬가지로 기존의 분리판 보다 ohmic 저항은 비슷한 값을 갖는 반면 전하전달 저항이 크게 줄어 유로 구조의 개선에 의해 반응물과 생성물이 원활히 공급 또는 제거되어 반응이 보다 활발히 진행됨을

확인할 수 있었다.

AISI316 분리판의 장기성능 평가를 위해 상기의 단위전지를 이용하여 0.6V에서 일정시간 고정 운전한 후 임피던스를 측정하여 Fig. 9에 Nyquist plot으로 나타내었다. 초기 운전시 전지의 ohmic 저항은 0.0070Ωcm²로 그라파이트와 거의 같은 값을 가짐을 확인할 수 있었으나 시간이 지남에 따라 168시간 후에 0.0103Ωcm² 그리고 360시간 후엔 0.0169Ωcm²으로 높아졌다. 또한 이와 동시에 반원의 크기가 점차로 증가되었는데 이것은 반원의 시작점이 의미하는 ohmic저항과 반원의 크기가 의미하는 전하전달저항이 증가되고 있음을 나타낸다. 이것은 스테인레스강 표면이 부식되어 저항성분이 큰 passive layer가 형성되며 또한 이때 용출된 금속이온들이 고분자 전해질을 오염시킴으로써 전해질막의 이온전도도를 저하시켜 전체적인 전지의 성능 저하를 일으키게 되는 것으로 판단되었다⁹⁾.

Table 1에 오염된 Nafion 막의 XRF 분석결과를 나타내었다. 검출된 금속이온 중 Fe가 10%

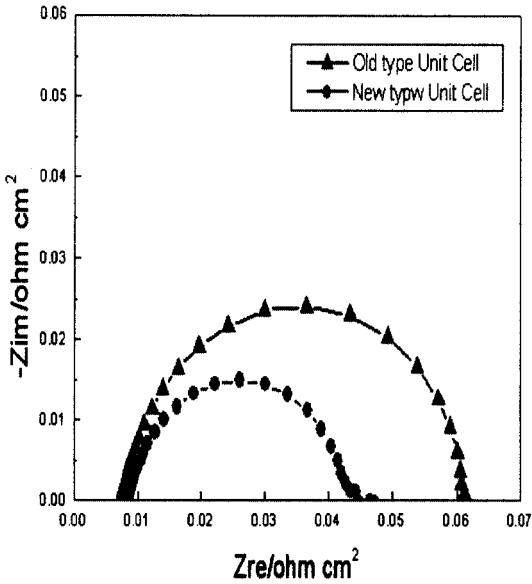


Fig. 8. Niquist plots for 25cm² single cells using the old and new 316 bipolar plates at a cell voltage of 0.85 V.

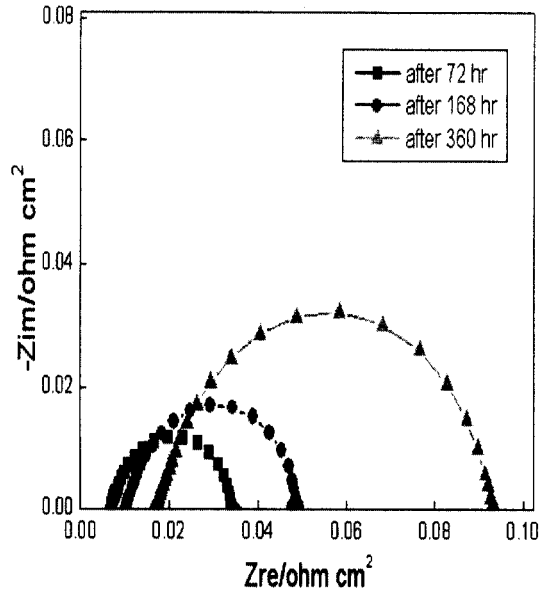


Fig. 9. Nyquist plots for the single cell using an AISI 316 stainless steel bipolar plate measured at an applied potential of 0.85V after continuous operation for 72 hr, 168hr and 360hr at a cell voltage of 0.6 V.

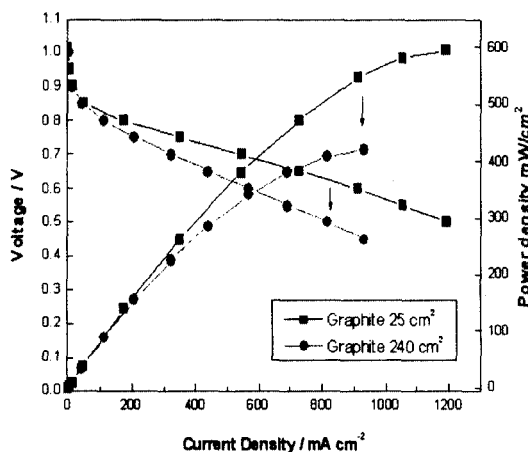
내외로 가장 많이 검출되었고 다음 Ni이 약 1% 미만으로 검출되었다. 따라서 스테인레스 표면이 전지내부의 물과 산성 고분자 전해질에 의해 산화되어 전해질을 오염 시켰음을 알 수 있었다. 이러한 AISI316의 부식문제를 해결하기 위해 AISI316 표면에 noble metal을 코팅하거나^{10,11)} 부식저항성이 우수한 합금을 이용하여¹²⁾ 내식성을 높여야 하며 현재 이에 대한 연구가 진행 중이다. 또한 Si가 상당량 검출된 것은 실리콘 가스킷이 원인이며 전해질막에 침투하여 표면으로부터 물과 양이온이 이동하는 것을 방해함으로써 전지성능의 저해요인으로 작용한다.¹³⁾

Fig. 10 은 그래파이트와 AISI316으로 유효 전극면적이 240cm² 인 대면적 단위전지를 제작하여 측정한 i-V 성능곡선이다. 전극 면적을 대면적화 함에 따라 두 경우 모두 전지성능이 감소하였는데, 이는 단위전지 보다 유로가 길어 반응에 의해 생성된 물이 flooding 되기 쉽고 단위전지에 비해 고르지 못한 체결압 때문에 접촉저항

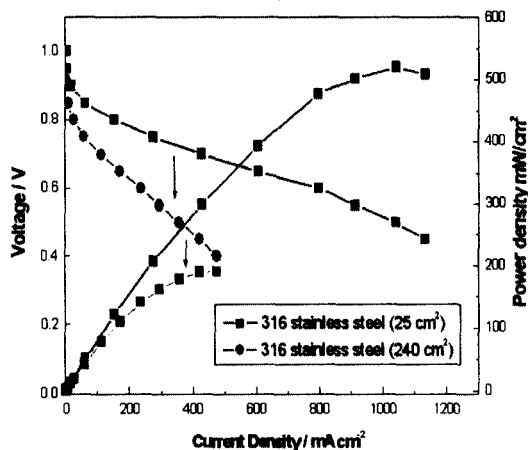
이 증가했기 때문이라고 판단된다. 또한 성능 감소율은 그래파이트가 약 30%, 스테인리스강은 40%로 대면적화에 따른 성능감소가 금속분리판을 사용한 경우 더 크게 나타났다. 이는 그래파이트에 비해 스테인리스강의 단위면적당 접촉저항이 커(Fig. 2) 고르지 못한 체결압에 의한 접촉저항의 증가가 더 뚜렷이 발생하기 때문이라고 사료된다. 그래파이트의 전류밀도가 0.6V에서 약 429mA/cm²인 것에 비해 AISI316은 약

Table 1. Contamination of the Nafion membrane during the continuous operation of the single cell employing AISI 316 stainless steel bipolar plates for 300 hr.

	Fe	Ni	Cr	Si
Concentration (wt% in membrane)	10 ⁰⁻¹	10 ⁰	10 ⁻¹⁻⁰	10 ⁻¹⁻⁰



(a)



(b)

Fig. 10. Effects of electrode surface area on the performance of single cells using (a) graphite and (b) AISI 316 stainless steels bipolar plates.

Table 2 Volumetric and gravimetric power densities of the single cells fabricated using graphite and AISI

Materials	Graphite	AISI316
Volumetric power density (mW cm ⁻³)	206	235
Gravimetric power density (W kg ⁻¹)	195	63

235mA/cm² 이었으며, 이때 출력은 33.78W, 최대 출력은 0.45V에서 45.3W 였다. 그라파이트와 AISI316을 사용한 단위전지의 출력밀도를 Table 2에 비교하였다.

4. 결 론

고분자 전해질 연료전지용 분리판 재료로 그라파이트를 대체하기위한 물질로 AISI316 스테인레스강을 이용하였다. 스테인레스의 물성 측정 및 단위전지 실험을 통해 성능 및 특성을 살펴 보았으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Compression pressure가 동일할 때 접촉저항은 그라파이트 < carbon composite < 316 stainless steel 순으로 증가하였다. 그러나 compression pressure 가 높아질수록 분리판 재료에 따른 접촉저항의 차이는 감소하였다.
- 2) 316 stainless steel BP 를 이용한 단위전지는 그라파이트 BP 를 이용한 경우보다 Ohmic 저항은 비슷하였으나 전지의 성능이 나빴다.
- 3) Stainless steel은 그라파이트 와 carbon composite 에 비해 젖음성이 높아 flooding 을 일으켜 전지의 성능을 저하시켰다. 물 배출이 용이한 유로를 설계해 새로운 stainless steel BP 을 제작하여 전지의 성능을 약 17 % 정도 향상시켰다.
- 4) 금속분리판을 이용한 전지의 경우 시간이 지남에 따라 전지의 성능이 감소하였는데 이는 금속의 부식과 전해질막이 오염되어 ohmic 저항의 증가와 전해질저항이 증가하였기 때문이다.
- 5) 유효 전극면적이 240cm² 인 316 stainless steel 분리판을 제작하여 성능을 측정한 결과 유효 전극면적이 25cm² 인 경우보다 약 45%의 성

능 저하가 발생하였다. 이는 분리판 제작과정에서 생긴 접촉저항의 증가, 그리고 단위 전지에 비해 고르지 못한 체결압이 그 원인인 것으로 판단되며 이에 대한 보완 연구가 진행중이다.

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. T. M. Besmann, J. W. Klett, J. J. Henry Jr., and E. Lara-Curzio, J. the Electrochemical Society, 147, 11, 4083, 2000.
4. D. H. Jung : Carbon Science, 1 (2), 98, 2000.
5. N. Cunningham, D. Guay, J. P. Dodelet, Y. Meng, and A. R. Hlil, J. the Electrochemical Society, 149, 7, A495, 2002.
6. D. N. Busick and M. S. Wilson, Fuel Cells Bulletin, 2, 5, 6, 1999.
7. J. Scholta, B Rohland, V. Trapp, and U. Focken, J. Power Source, 84, 231, 1999.
8. D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin, and S. J. Rowen, J. Power Source, 86, 237, 2000.
9. T. Mennola, M. Mikkola, M. Noponen, T. Hottinen and P. Lund, J. power Source, 112, 261, 2002.
10. D. R. Hodgson, B. May, P. L. Adcock, and D. P. Davies, J. Power Source, 96, 233, 2001.
11. P. L. Hentall, J. B. Lakeman, G. O. Mepsted, P. L. Adcock, and J. M. Moore, J. Power Sources, 80, 235, 1999.
12. H. Schmidt, P. Buchner, A. Datz, K. Denerlein, S. Lang, and M. Waidhas, J. Power Sources, 105, 243, 2002.
13. S. -Y. Ahn, S. -J. Shin, H. Y. Ha, S. -A. Hong, Y. -C. Lee, T. W. Lim, and I. -H. Oh, J. Power Source, 106, 295, 2002.