

고분자전해질 연료전지 분리판용 304 스테인리스 강재의 유기습식 및 건식코팅에 따른 내식성 비교연구

김용현 · 박진성 · 김성진[†]

순천대학교 첨단신소재공학과, 전남 순천시 중앙로 255
(2023년 7월 06일 접수, 2023년 7월 31일 수정, 2023년 8월 01일 채택)

Comparative Study of Corrosion Resistance of Organic Coating and Dry Coating on 304 Stainless Steels Used for Bipolar Plates in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

Yong Hyeon Kim, Jin Sung Park, and Sung Jin Kim[†]

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Suncheon National University,
Jungang-ro, Suncheon 57922, Republic of Korea

(Received July 06, 2023; Revised July 31, 2023; Accepted August 01, 2023)

The electrochemical corrosion behaviors of 304 stainless steels (STSs) with various coatings (organic coating and dry coating) were examined, and their applicability as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) was validated. The results showed that the organic-coated samples had a significant decrease in anodic and cathodic current density compared to the uncoated sample. However, an increase in carbon black content in the organic coating or additional heat treatment at 700 °C resulted in a decrease in corrosion resistance. In addition, improvements in corrosion resistance achieved by adding TiO₂ powder to the organic coating were found to be limited. In contrast, dry coating with TiC and CrC exhibited higher corrosion potential, significantly lower current density, and reduced contact resistance compared to the organic coatings. Notably, the TiC-coated sample showed a comparatively lower current density and more stable behavior than the CrC-coated sample. Based on a series of experimental results, a thin TiC coating without defects is proposed as a promising surface treatment strategy for STS bipolar plates in PEMFC.

Keywords: Bipolar plates, Stainless steel, Corrosion, Organic coating, PVD

1. 서론

최근, 환경오염 및 지구 온난화에 대한 문제가 심각해짐에 따라, 산업계에서는 화석연료를 대체하기 위한 신재생 에너지의 개발과 적용에 대한 요구가 증가하고 있다 [1,2]. 이에 따라, 수소를 주 연료로 하여 오염물질의 배출이 낮고 높은 효율의 전기에너지 생산이 가능한 연료전지는 기존 화석연료를 대체하기 위한 친환경적인 대안으로 관심 받고 있다 [3]. 일반적으로, 연료전지는 구동 온도 및 전해질의 특성에 따라 구분되는데, 그 중 고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 작동 온도가 낮고(100 °C 이하) 고효율의 전기에너지 생산

(90% 이상)이 용이한 것으로 알려져 있다 [4,5]. 따라서, PEMFC는 연료전지자동차, 가전 및 발전소 등 다양한 산업영역에서 적용 및 요구 수요가 증가하고 있는 추세이다 [6,7]. PEMFC는 대표적으로 연료극과 산소극 그리고 고분자 전해질 막으로 이루어진 셀과 이들을 분리하는 분리판으로 구성되어 있다. 스택의 전체 구성요소 중 대략 60% ~ 80%를 차지하는 분리판은 우수한 기계적 물성과 가공성, 낮은 접촉저항성과 함께, 1 M 황산 분위기에 해당되는 고분자전해질 내에서 구동되는 특성상 고내식 특성 또한 요구된다 [8-11].

특히, PEMFC의 산소극의 경우 산소환원반응을 위하여 연료극 대비 높은 전위가 인가되어 분리판 소재의 부식속도는 보다 높게 형성될 수 있어 고내식 특성 보증이 필수적이다 [9,10]. 한편, 분리판은 표면적 증가를 통한 고효율 특성 확보 [12]를 위해 그 형상제작 시 기계적 가공이 수

[†]Corresponding author: sjkim56@scnu.ac.kr

김용현: 학사과정, 박진성: 박사과정, 김성진: 교수

반되는데, 기존에 활용되던 고밀도 흑연 및 탄소 복합체의 경우 우수한 전기 전도성 및 내식성 확보가 가능하나 가공성이 열위하여 분리판 소재로의 적용에 한계점을 갖는다 [13,14]. 따라서, 산업계에서는 우수한 전기 전도성 및 내식성 확보가 가능한 금속 소재 기반의 분리판 개발이 요구되고 있다. 그 중, 스테인리스 강재는 상대적으로 높은 강도, 성형성 및 인성 등의 기계적 물성 측면에서 적용이 유리하고 [15,16], 표면에 형성되는 부동태 피막을 통해 우수한 내식성 확보가 가능하다는 장점을 갖는다. 하지만, 부동태 피막은 전기 전도성을 저하시켜 전지의 효율을 감소시킬 수 있다는 문제점이 존재하며 국부적으로 부동태 피막이 파괴되는 경우, 전지의 수명이 현저히 감소될 수 있는 문제 또한 지적된다 [17-20].

이에 따라, 산업계 및 학계에서는 스테인리스 강재를 대상으로, 우수한 전도성 및 내식성 확보를 위한 합금 원소 첨가 및 다양한 표면처리 연구가 진행되고 있으며 [21-23], 보고된 선행연구에서는 주로 고가의 희토류 원소 첨가 [24,25] 및 귀금속 기반의 표면코팅 [26-28]을 통한 우수한 특성 구현에 초점이 맞추어져 있다. 최근에는 유기물 코팅 방법과 같은 습식코팅법 [29-31]과 물리기상증착(Physical Vapor Deposition, PVD) 방식으로 TiN, CrN, TiC, CrC, ZrC 등이 코팅처리된 건식코팅법 [3,12,32-35]의 효과 또한 보고되고 있다. 하지만, 다양한 유기 바인더, 첨가제 및 카본블랙의 종류와 각각의 함량, 그리고 후열처리의 효과 등에 대해 불명확한 부분이 여전히 존재하며, 습식코팅재와 건식코팅재에 대한 직접적 비교연구를 통해 각 코팅재 개발 시 고려해야 할 기술적 방향에 대한 논의가 지속되어야 할 것이다.

이에, 본 연구에서는 304 스테인리스 강재를 대상으로 유기물 + 카본블랙 기반의 습식코팅재와 PVD로 제작한 TiC 및 CrC의 건식코팅재가 내식성에 미치는 효과를 비교 분석하여 각 코팅재 개발을 위한 기술적 전략에 대해 논의하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 시편준비 및 미세조직 관찰

본 연구의 대상 소재는 304 스테인리스 강재(Stainless steel, STS)이며 표면코팅처리의 경우, 크게 유기물 + 카본블랙 기반의 습식코팅과 PVD로 제작한 TiC 및 CrC의 건식코팅으로 구성되었다. 습식코팅재에서 카본블랙으로는 Super-P를 사용하였고, 유기 바인더로는 아크릴계 고분자인 폴리메틸 메타크릴산(Polymethylmethacrylate, PMMA)을 사용하여 내열성, 내화학성 및 코팅층의 접착력을 향상시키고자 하였다. 우선, 전도성이 낮은 유기물 기반의 코팅 조건의 경우, 전도성 향상을 목적으로 상이한 함량(5%, 10%, 20%)의 카본블랙과 유기 바인더가 균일하게 분산되도록 3롤 밀(Three roll mill)을 통해 코팅 액을 제조한 뒤 (대략 1000 rpm), 소지금속(STS) 표면에 충분히 도포한 후 직경 70 μm 와이어가 감긴 너비 4 cm의 Wire-bar를 사용하여 20 mm/s 속도로 밀어주는 방식인 바 코팅(Bar coating) 방법으로 코팅 공정이 진행되었다. 코팅된 시편은 100°C에

서 1시간 동안 오븐에서 건조한 후, 코팅층의 균일한 두께 조절을 위해 Pressing machine을 사용하였다.

한편, 유기물 기반 코팅 조건과 상반되는 개념에서 수행된 카본블랙 기반 코팅 조건의 경우, 유기 바인더의 함량을 30, 50% 수준으로 조절하였고, 코팅 공정은 앞서 언급한 유기물 기반 코팅재와 동일한 방식으로 이루어졌다. 이 과정을 통해 획득한 유기코팅재의 일부 시편(카본블랙 70% + 유기 바인더 30%)을 대상으로, 열처리에 따른 표면코팅층의 조직적 변화가 내식성 및 전도성에 미치는 영향을 분석하고자, 700°C에서 10분 동안 추가 열처리를 수행하였다. 또한 TiO₂ 첨가에 따른 영향을 비교하기 위해, 카본블랙 기반 코팅 내 C과 TiO₂ 분말을 7:3의 비율로 첨가한 복합 코팅 액을 제조하였다. 코팅 방식은 소지금속 상부에 복합코팅 액을 도포하고 앞서 언급한 바와 동일 조건의 바코팅을 수행한 후 100°C에서 10분 동안 건조시킨 뒤, 400°C에서 30분 동안 어닐링 과정을 거쳐 복합코팅재를 제작하였다.

PVD 방식의 건식코팅재(TiC 및 CrC)의 경우, 순수한 Ar 분위기에서 고순도 Ti (99.99%) 타겟, 고순도 Cr (99.99%) 타겟 및 고순도 그라파이트(99.99%) 타겟을 이용하여 6×10^{-5} Torr의 고진공 환경에서 5분동안 스퍼터링(Sputtering)법으로 박막을 증착하였으며, 이때 bias전압은 -100 V로 인가하였고, 박막 형성 시 기판온도는 500°C로 유지하였다.

각 코팅시편 제작 후 표.단면부 미세조직 특성 분석을 위해, 전계 방사형 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)과 에너지 분산 분광 분석(Energy dispersive spectroscopy, EDS)을 활용하였다.

2.2 전기화학적 부식거동 분석

코팅재 별 부식거동 분석을 위해 작업전극(Working electrode, WE), 상대전극(Counter electrode, CE) 및 기준전극(Reference electrode, RE)으로 구성된 3전극 cell에서 전기화학적 동전위 분극(Potentiodynamic polarization) 및 정전위 분극(Potentiostatic polarization) 실험을 수행하였다. 상대전극 및 기준전극으로는 고밀도 흑연봉과 은-염화은(Ag/AgCl) 전극이 사용되었다. 전기화학적 동전위 분극 실험의 경우, 70°C로 유지되며 Air 퍼징된 1 M H₂SO₄ + 2 ppm HF 수용액 내에서 기준전극 대비 -1 ~ 0.8 V_{Ag/AgCl} 전위 범위를 0.5 mV/s의 전위상승속도로 스캔하며 도출되는 전류 밀도를 측정하는 방식으로 수행되었다. 한편, 일부 코팅재에 국한하여 동전위 분극 실험 수행 시, 음극환원구간 내에서 발생하는 코팅층 박리 현상을 방지하기 위해 상대적으로 낮은 수준의 음극구간(-0.05 ~ 0.8 V_{OCP}) 하에서 음극 분극이 수행되었다. 정전위 분극 실험의 경우, 동전위 분극 실험과 동일한 용액과 온도 조건 하에서 0.85 V_{Ag/AgCl}의 전위를 10시간 동안 지속적으로 인가하며 도출되는 전류 밀도를 측정하는 방식으로 수행되었다.

2.3 계면 접촉저항 측정

코팅재 별 계면 접촉저항 측정 방법은 Oh 등의 선행문헌 [36,37]에서 제시된 실험방법을 기반으로 수행되었으며, PEMFC 스택 내의 구동 환경을 모사하여, 양쪽 구리판에

1 A/cm²의 전류를 인가하여 Gas diffusion layer (GDL 10 series BA)와 시편 사이의 전압강하를 측정된 뒤 20 N/cm², 50 N/cm², 100 N/cm²의 압력 하에서 계면 접촉저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 습식코팅재의 부식거동

Fig. 1은 상이한 함량의 카본블랙이 첨가된 유기물 기반의 습식코팅재의 동전위 및 정전위 분극 곡선을 나타낸다. 동전위 분극 실험 결과(Fig. 1a), 미코팅재(-0.3 V_{Ag/AgCl}) 대비 코팅재(0.2 V_{Ag/AgCl})의 부식전위는 크게 증가하였고, 양극 및 음극 분극 시 측정되는 전류밀도의 양이 크게 감소하였다. 또한 첨가된 카본블랙의 함량 증가에 따라 전류밀도는 미량 증가하였으며 이는 0.6 V_{Ag/AgCl}를 인가한 정전위 분극 실험 결과(Fig. 1b)에서도 동일한 경향으로 나타났다. 즉, 미코팅재 대비 코팅재의 경우 높은 양극분극 조건 하에서도 전류밀도가 0.5 μA/cm² 이하로 낮고 안정적인 거동을 보였다.

비전도성의 유기물 코팅층 내 전도성 부여의 목적으로 첨가된 카본블랙은 그 함량이 증가할수록 전도성 증가 효과와 반비례적으로 내식성이 감소할 것으로 판단되는데, 이 또한 첨가된 탄소입자의 크기 및 분포에도 영향을 받을 것으로 예상할 수 있다. 코팅재의 표·단면 분석결과(Fig. 2), 공통적으로 대략 5 μm 두께의 코팅층 내에 미세한 크기의 탄소입자(노란원)가 분산된 형태로 존재하였는데, 20% 수준의 카본블랙 첨가재의 경우 탄소입자가 조대한 크기(최대 10 μm)로 응집되어 있었으며 인근 영역에 균열이 관찰되었다. 유기물 코팅 내 형성된 균열은 부식성 입자의 침투를 용이하게 하여 소지금속의 부식손상을 촉진할 수 있을 것으로 이해할 수 있다.

Fig. 3은 앞서 언급한 상이한 함량의 카본블랙이 첨가된 유기물 기반 코팅재와 카본블랙 기반 코팅재의 비교·분석을 위해 수행된 동전위 분극 곡선을 나타낸다. 카본블랙 기반 코팅재의 경우, 유기물 기반 코팅재와 동일 조건의 전위 범위에서 분극 수행 시 음극 구간에서 수소환원 및 기포발생 반응(H⁺ + e⁻ → H + H → H₂)에 기인한 도금층의 탈락이 발생하여 인가하는 음극 구간의 범위를 감소시

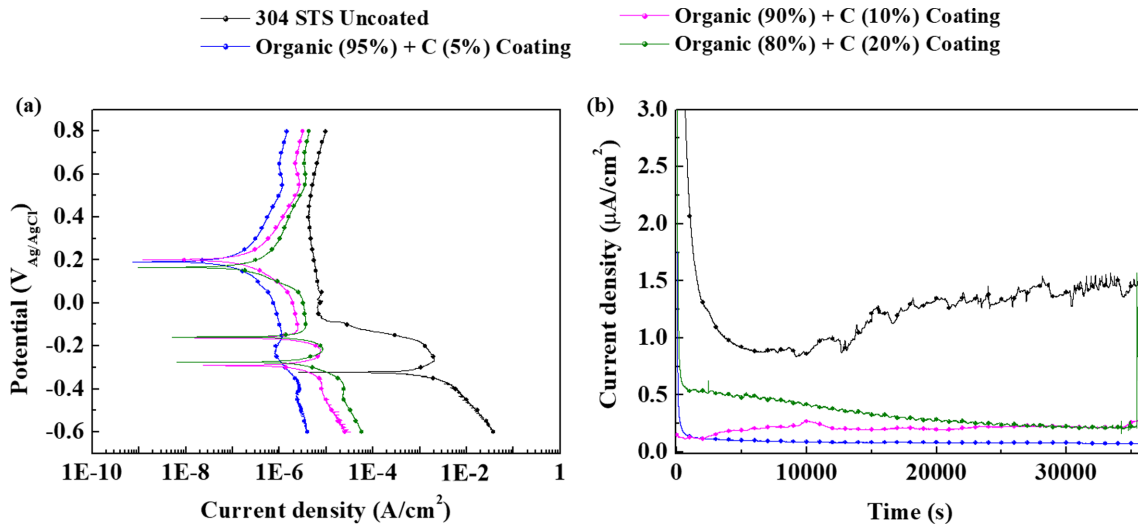


Fig. 1. Electrochemical polarization curves of both the uncoated and coated samples, measured in a 1 M H₂SO₄ + 2 ppm HF solution with air purging at 70 °C: (a) potentiodynamic polarization, and (b) potentiostatic polarization under a potential of 0.6 V_{Ag/AgCl}

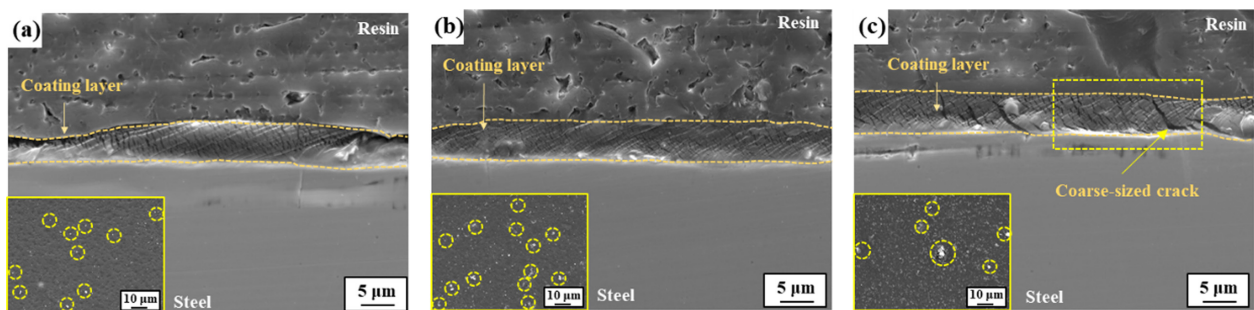


Fig. 2. Surface and cross-section morphologies of the organic coated samples with (a) 5% carbon black, (b) 10% carbon black, and (c) 20% carbon black

켜 수행하였다. 분극 실험 결과, 카본블랙 기반 코팅재는 유기물 기반 코팅재 대비 높은 부식전위를 나타내었으나 양극전류밀도가 상대적 높게 측정되었다. 특히, 50% 수준 이상으로 카본블랙 첨가 함량이 증가하는 조건에서 측정되는 부식전위는 다소 큰 폭으로 상승하는 거동을 보였으며 고내식 특성 확보에는 다소 불리한 측면이 존재하였다.

유기물 코팅재의 낮은 전기전도도 특성상, 분리판 소재로의 적용에 걸림돌 역할을 하는 주요 인자는 높은 접촉저항성이다. 이를 감소시키고자 카본블랙의 첨가가 시도되었으나 일정 함량 이상의 첨가는 조대한 크기(20 μm 이상)의 탄소 응집체와 균열 형성의 문제점이 나타나, 유기물 층의 일부를 고온 열처리를 통해 휘발시켜 접촉저항성을 추가로 감소시키고자 시도하였다. Fig. 4는 카본블랙 기반에 30% 수준의 유기 바인더가 첨가된 습식코팅재의 열처리 유무에 따른 전기화학적 정전위 분극 곡선을 나타낸다. 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이하 수준의 낮고 안정적인 양극전류밀도를 나타내는 미열처리재와 달리, 열처리 시편은 4 ~ 8배 이상의 높고 불안정한 전류밀도를 보여주었다.

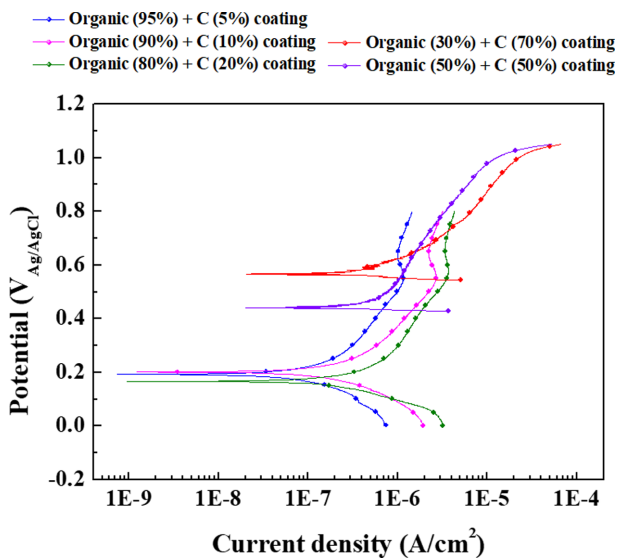


Fig. 3. Potentiodynamic polarization curves of wet coating samples, measured in a 1 M H_2SO_4 + 2 ppm HF solution with air purging at 70 °C

Fig. 5에서 보이는 바와 같이, 상대적으로 균일한 코팅 형상을 보이는 미열처리재와 달리 열처리재의 경우 조대한 크기(20 μm 이상)의 탄소 응집체가 관찰되었다. 일반적으로 고온 열처리 시 유기코팅의 휘발과 표면 탄화물 형성의 가능성을 추측해 볼 수 있는데, 본 실험에서는 조대한 탄소 응집체의 형성이 특징적이며, 이는 국부적으로 전기화학적 음극의 역할 [38,39]을 하여 응집체 계면부 양극용해를 촉진할 수 있을 것으로 추측되며 내식성을 열위시키는 인자가 될 수 있을 것으로 사료된다. 이외에도 해당 열처리 온도는 STS 소재의 예민화온도 영역에 속하여 Cr 기반의 미세 탄화물의 형성 가능성 [40-42] 또한 배제할 수 없다.

열처리 시편과 미열처리 시편의 계면 접촉저항 값을 측정된 결과(Fig. 6), 열처리 시 계면 접촉저항 값이 다소 감소하는 효과가 있으나 분리판 적용을 위해 요구되는 수준과는 현저히 큰 차이가 존재하였다. 즉, 유기코팅의 휘발과 탄소집적의 효과를 통한 접촉저항 감소를 위한 노력의 일환으로 시도된 본 열처리 조건은 내식성 열화 가능성을

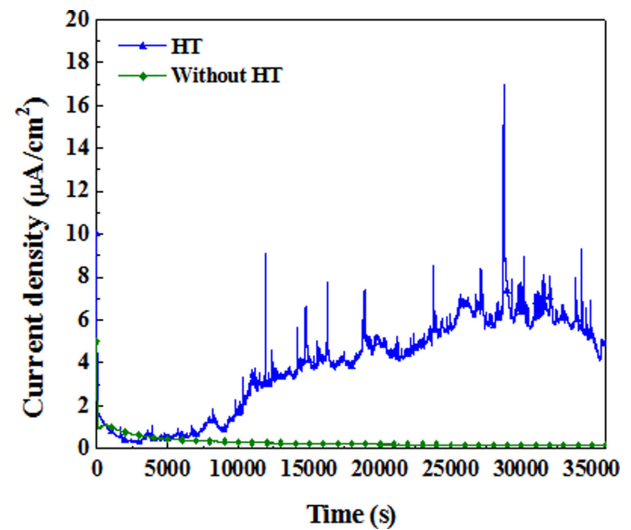


Fig. 4. Potentiostatic polarization curves of the two organic coated samples with and without heat treatment at 700 °C, measured in a 1 M H_2SO_4 + 2 ppm HF solution with air purging at 70 °C under a potential of 0.85 $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$

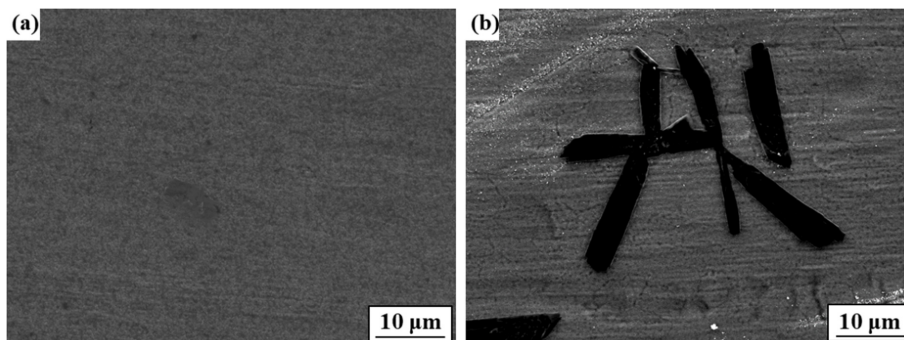


Fig. 5. Surface morphologies of the two samples, observed by FE-SEM: (a) without heat treatment, and (b) with heat treatment at 700 °C for 10 min

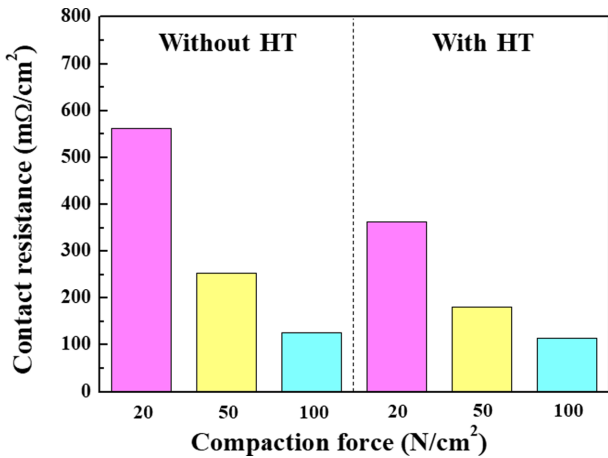


Fig. 6. Interfacial contact resistances of the two samples (without heat treatment and with heat treatment at 700 °C for 10 min) at different compaction forces

크게 높이고 접촉저항 감소효과는 미미하여 적용 가능성이 낮은 것으로 판단된다. 따라서, 접촉저항의 감소와 고내식 특성 유지의 조합을 확보할 수 있는 조건 최적화 연구가 추가로 필요할 것으로 판단된다.

Fig. 7은 유기 바인더가 30% 수준으로 첨가된 카본블랙 기반 코팅제와 카본블랙 기반 코팅 내 C과 TiO₂ 분말을 7:3의 비율로 첨가한 복합코팅제의 동전위 및 정전위 분극 곡선을 나타낸다. 일반적으로 TiO₂는 대표적인 광촉매 코팅 재료로서 주로 사용되는데, 유기물의 산화 및 분해 기능을 가지는 광촉매 코팅기술은 유기물과의 비표면적을 증가시킬 수 있다는 장점 [43]에 착안하여 복합코팅제에 대한 비교평가가 시도되었다. 동전위 분극 실험 결과(Fig. 7a), 복합 코팅제의 경우, 일반 유기물 코팅제 대비 부식전류밀도와 부식전위는 감소되는 경향을 보였다. 하지만, 정전위 분극 실험 결과(Fig. 7b), 복합코팅제는 상대적 초기

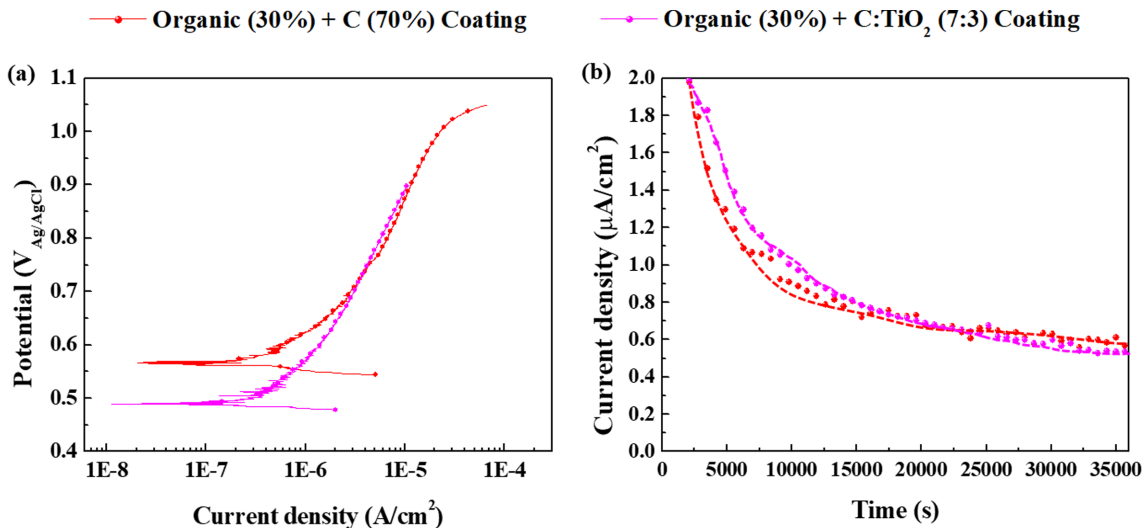


Fig. 7. Electrochemical polarization curves of samples, measured in a 1 M H₂SO₄ + 2 ppm HF solution with air purging at 70 °C: (a) potentiodynamic polarization, and (b) potentiostatic polarization under a potential of 0.85 V_{Ag/AgCl}

시점(2000초 이전)에서 일반 유기물 코팅제 대비 상대적 높은 양극전류밀도가 측정되었으나, 이후에는 상대적 보다 낮은 양극전류밀도가 측정되었다. 이에 대한 결과를 바탕으로, TiO₂ 분말의 추가 첨가로 인한 뚜렷한 효과를 기대하기는 힘들 것으로 사료된다.

3.2 TiC 및 CrC 기반의 건식코팅제의 부식거동

건식코팅제(TiC 및 CrC)의 단면 형상관찰 및 EDS 분석(Fig. 8)을 통해, 두 코팅제 모두 소지금속 상부에 매우 얇은 두께(대략 700 nm)로 코팅층이 균일하게 형성되어 있

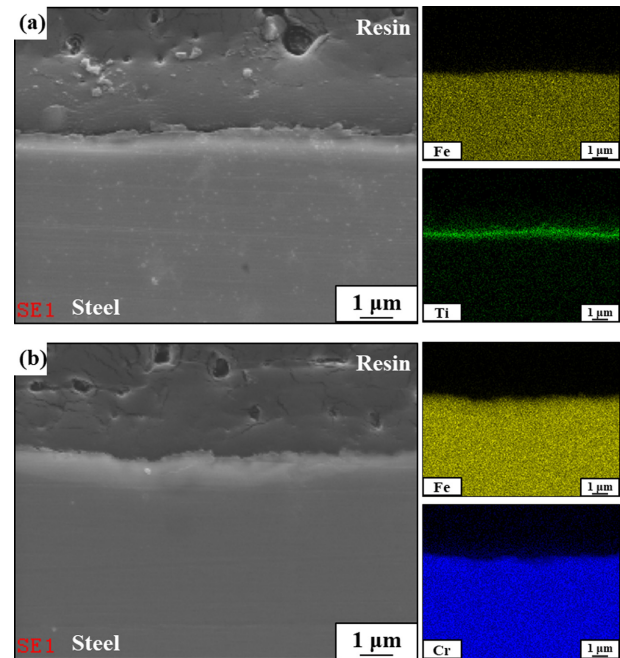


Fig. 8. EDS mapping analysis of cross-section images of (a) TiC coated and (b) CrC coated samples

음을 짐작할 수 있고 조대한 크기의 균열 형태의 결함은 존재하지 않음을 알 수 있다. 다만, CrC 코팅재의 경우 최대 1 μm 크기 수준의 Cr 입자(노란원)가 응집되어 있음을 확인하였다(Fig. 9).

Fig. 10a는 미코팅재, 일부 카본블랙 기반 습식코팅재와 건식코팅재(TiC 및 CrC)의 동전위 분극 곡선을 나타낸다.

앞서 제시된 타 시편들과 비교하여 건식코팅재는 부식전위가 가장 높고 측정되는 전류밀도 값의 범위가 현저히 낮은 수준으로 나타났다. 이는 높은 수준의 전기화학적 부식 구동력 하에서 TiC 및 CrC 자체가 가지는 높은 화학적 안정성 및 표면 부동태 특성에 기인한 것으로 판단해 볼 수 있다. 우선, TiC의 경우 열역학적 평형 조건 하에서 도출

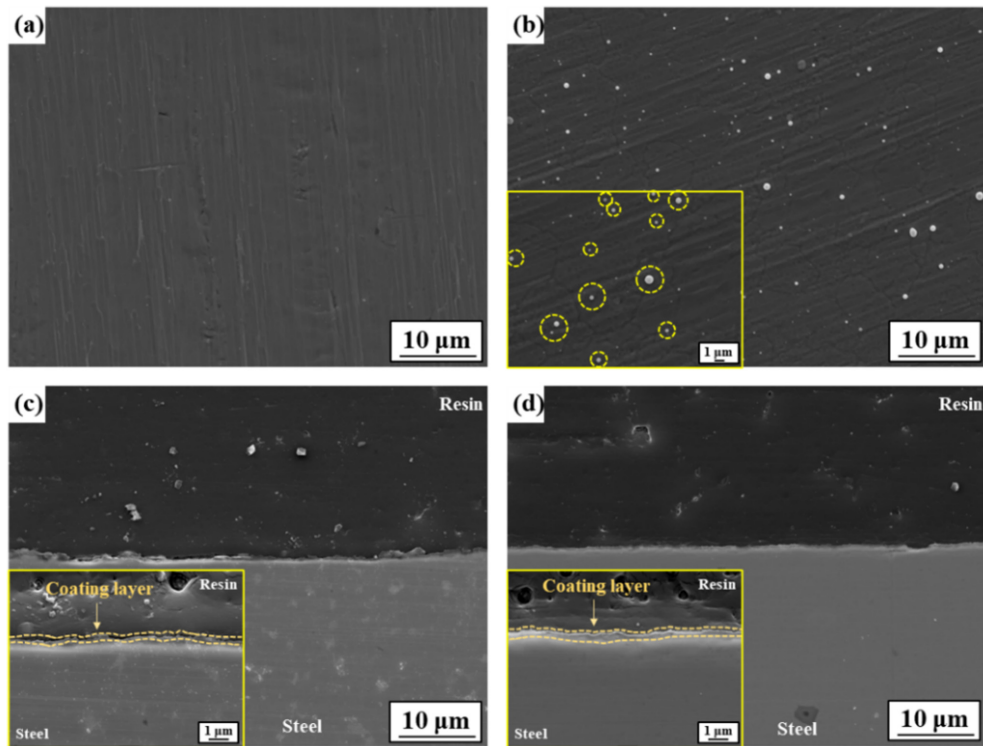


Fig. 9. Surface (a,b) and cross-section (c,d) morphologies of (a,c) TiC coated and (b,d) CrC coated samples, observed by FE-SEM

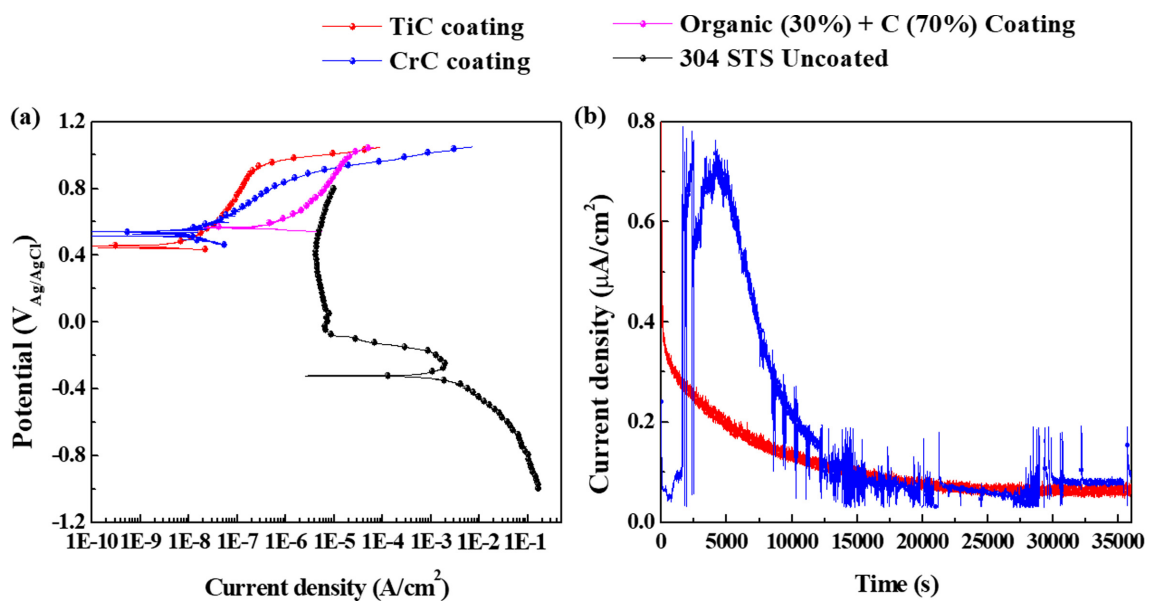
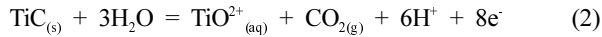
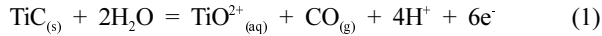
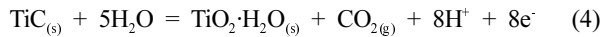
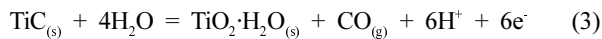


Fig. 10. Electrochemical polarization curves of samples, measured in a 1 M H_2SO_4 + 2 ppm HF solution with air purging at 70 $^\circ\text{C}$: (a) potentiodynamic polarization and (b) potentiostatic polarization under a potential of 0.85 $\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$

된 TiC-H₂O Pourbaix diagram [44]을 토대로 판단컨대, 본 실험조건 하에서 TiC는 불안정하며 다음과 같은 반응 (equation (1,2))에 의해 TiO₂⁺가 형성됨을 추측해 볼 수 있다.



하지만, Beverskog et al. [44]는 실제 동적인 용해반응 조건은 평형조건과 상이하며 다음의 반응(equation (3,4))에 의한 부동태 피막(TiO₂·H₂O_(s))의 형성과 내식성 향상 가능성을 제안하고 있다.



Cr 기반 탄화물의 경우, 산성조건 하에서 안정도가 감소하여 안정적인 피막 형성이 제한되며 Cr³⁺ 형태로의 용출이 발생할 수 있으나 [45], TiC의 경우와 유사하게 동적인 용해반응 조건에서 높은 전위를 형성하며 일부 유기물 코팅재 대비 우수한 내식성을 나타내었다. 건식도금재들 간 부식전류밀도와 정전위 분극 시 나타나는 전류밀도의 크기 및 안정도 측면에서 고려할 때(Fig. 10b), TiC 코팅재가 CrC 코팅재 대비 상대적으로 내식성이 우수한 것으로 판단할 수 있다. 두 시편 모두 1 μA/cm² 이하의 낮은 수준의 전류밀도를 나타내었으나, 안정적이고 지속적인 감소 경향을 나타내는 TiC 코팅재와 달리 CrC 코팅재는 초기 분극시점에서 양극전류밀도가 일부 증가하는 거동을 보이고 이후 감소 하나 상대적으로 불안정한 거동이 지속적으로 나타났다. 일반적으로, 표면처리를 통한 내식성의 향상은 표면층의 전위와 함께 치밀도 및 균일도 등 코팅층의 건전성에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다 [46]. 물론, 본 연구 내 건식 도금재의 경우 미코팅 영역 및 조대한 크기의 결함영역은 관찰되지 않았으나 CrC 코팅재의 표면에서 관찰된 Cr 농화 입자는 인근영역과의 전기화학적 전위차를 야기할 수 있을 것으로 예상된다. 이는, 마이크로 갈바닉쌍 형성에 기인한 국부적인 부식손상 영역으로 작용할 수 있으며 이후 핀홀과 같은 형태의 부식개시점이 될 가능성 또한 존재한다. 이를 고려할 때, TiC 대비 상대적 열위한 내식성을 나타내는 CrC 코팅재는 Cr 농화 입자 형성 억제에 위한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

한편, TiC 코팅재의 접촉저항 측정 결과(100 N/cm² 압력에서 약 5 mΩ/cm²), 카본블랙 기반에 30% 수준의 유기 바인더가 첨가된 습식코팅재의 접촉저항(100 N/cm² 압력에서 약 126 mΩ/cm²) 대비 현저히 낮은 수준을 나타내어, 높은 내식성과 낮은 접촉저항의 조합 측면에서 분리판으로서의 적용 가능성이 가장 높은 것으로 평가되었다. 그 밖에도 수분 접촉각을 60° 수준을 갖는 순수 Ti 코팅 대비 TiC 코팅은 120° 수준으로 측정되어 PEMFC 내 수분의 축적을 방지하는데 효과적인 것으로 알려져 있다 [47].

다수의 선행연구의 경우, 보다 우수한 내식성 및 전도성

확보를 목적으로 단일 TiC 코팅이 아닌 C, Cr, Ta 등 추가적인 코팅 공정을 동시에 수행하고 있거나, 고에너지 마이크로 아크 기법 등 새로운 코팅 기법에 대한 긍정적인 연구결과가 보고되고 있다 [48-50]. 또한, 추가적인 열처리를 통한 코팅층의 안정도 향상과 내식성 및 전도성의 개선에 대한 연구 결과도 보고되고 있다 [48]. 물론, 이와 같은 공정들은 기본적으로 코팅 및 열처리 시 산화층 형성을 배제하기 위해 진공분위기에서 수행되는 것이 일반적이나, 기판이 노출되는 온도가 400 ~ 700 °C 수준인 점을 감안한다면, 기판과 코팅층 계면에서 Cr 농화 탄화물의 석출을 전적으로 배제하기 어려울 수 있다는 점이 존재한다. 따라서, TiC 및 CrC와 같은 건식 코팅을 통한 표면부의 우수한 내식성 및 전도성의 확보뿐만 아닌 장기적 측면의 우수한 성능 보증을 위해, 기판과 코팅층 계면의 탄화물 석출에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 304 스테인리스 강재를 대상으로 유기물 + 카본블랙 기반의 습식코팅재와 PVD 방식으로 제작한 TiC 및 CrC의 건식코팅재의 PEMFC 분리판으로서의 적용 가능성 검증 측면에서 다양한 실험 및 분석이 수행되었다. 도출된 주요 결론은 다음과 같이 요약된다.

카본블랙이 첨가된 유기물 기반 코팅재의 동전위 및 정전위 분극 실험 결과, 미코팅재 대비 양극 및 음극전류밀도가 크게 감소하였고, 카본블랙의 첨가량이 증가함에 따라 전류밀도는 점차 증가하는 거동을 보였다. 또한 카본블랙의 함량이 일정 수준 이상으로 증가되면 조대한 크기의 탄소 응집과 함께 인근 영역 내 균열이 관찰되었다. 유기물 기반 코팅재와 카본블랙 기반 코팅재의 동전위 분극 실험 결과, 카본블랙 기반 코팅재는 유기물 기반 코팅재 대비 높은 부식전위를 나타내었으나 양극전류밀도가 상대적으로 높게 측정되었다.

카본블랙 기반에 30% 수준의 유기물이 첨가된 습식코팅재를 대상으로 열처리(700 °C) 시, 정전위 분극 실험 결과 미열처리 조건 대비 4 ~ 8배 이상의 높은 전류밀도가 측정되었다. 유기물 코팅 내 TiO₂ 분말을 추가 첨가한 복합코팅재의 경우 기존 유기물 코팅재 대비 부식전류밀도와 부식전위가 감소되는 경향을 보여 TiO₂ 분말의 추가 첨가로 인한 내식성 향상 효과가 제한적인 것으로 평가되었다.

건식코팅재(TiC 및 CrC)의 경우 유기물 코팅재 대비 부식전위가 높고 양극전류밀도와 접촉저항이 현저히 낮게 측정되어 분리판 소재로서의 적용 가능성이 가장 높게 평가되었다. 다만, 정전위 분극 시 TiC 코팅재 대비 CrC 코팅재의 양극전류밀도가 상대적으로 높고 다소 불안정한 거동을 보였다.

Acknowledgement

This research was supported in part by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No. 2022R1A2C4001255).

References

1. C. Han, M. Choi, I. T. Kim, J. J. Lee, J. Y. Lee, J. C. An, J. Shim, and H. K. Lee, Manufacture and Evaluation of Small Size PEMFC Stack Using Carbon Composite Bipolar Plate, *Journal of the Korean Electrochemical Society*, **13**, 81 (2010). Doi: <https://doi.org/10.5229/jkes.2010.13.2.081>
2. C.M. Kim and K. Y. Kim, A study on economic analysis of new renewable energy power (photovoltaic, wind power, small hydro, biogas), *Journal of the Korean Solar Energy Society*, **28**, 70 (2008). Doi: <http://www.korea-science.or.kr/article/JAKO200819463917993.page>
3. A. Pozio, F. Zaza, A. Masci, and R. F. Silva, Bipolar plate materials for PEMFCs: a conductivity and stability study, *Journal of Power Sources*, **179**, 631 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.01.038>
4. T. Zhongfu, Z. Chen, L. Pingkuo, B. Reed, and Z. Jiayao, Focus on fuel cell systems in China, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **47**, 912 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.03.057>
5. D. H. Shin and S. J. Kim, Effects of Temperature and Chloride Concentration on Electrochemical Characteristics and Damage Behavior of 316L Stainless Steel for PEMFC Metallic Bipolar Plate, *Corrosion Science and Technology*, **21**, 300 (2022). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2022.21.4.300>
6. N. G. Moreno, M. C. Molina, D. Gervasio, and J. F. P. Robles, Approaches to polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) and their cost, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **52**, 897 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.157>
7. J. Wu, X. Z. Yuan, J.J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, and W. Merida, A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies, *Journal of Power Sources*, **184**, 104 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.06.006>
8. N. F. Asri, T. Husaini, A. B. Sulong, E. H. Majlan, and W. R. W. Dau, Coating of stainless steel and titanium bipolar plates for anticorrosion in PEMFC: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 9135 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.241>
9. S. Lee and S. H. Jin, Single Cell Performance Recovery of SO₂ Poisoned PEMFC using Cyclic Voltametry, *Journal of Korean Applied Science and Technology*, **28**, 497 (2011). Doi: <https://doi.org/10.12925/jkocs.2011.28.4.15>
10. R. A. Antunes, M. C. L. Oliveira, G. Ett, and V. Ett, Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review. *International journal of hydrogen energy*, **35**, 3632 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.059>
11. L. Peng, P. Yi, and X. Lai, Design and manufacturing of stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 21127 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.113>
12. Y. K. Jung, Thesis, pp. 8 - 11, Pukyong National University, Busan (2022).
13. K. Kang, S. Park, and H. Ju, Effects of type of graphite conductive filler on the performance of a composite bipolar plate for fuel cells, *Solid State Ionics*, **262**, 332 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.11.024>
14. S. Y. Cha and J. B. Lee, Effect of Pretreatments on Graphene Coated Bipolar Plate of PEMFC on Electrochemical, *Corrosion Science and Technology*, **13**, 224 (2014). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2014.13.6.224>
15. L. Wang, D. O. Northwood, X. Nie, J. Housden, E. Spain, A. Leyland, and A. Matthews, Corrosion properties and contact resistance of TiN, TiAlN and CrN coatings in simulated proton exchange membrane fuel cell environments, *Journal of Power Sources*, **195**, 3814 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.127>
16. N. D. L. Heras, E. P. L. Roberts, R. Langton, and D. R. Hodgson, A review of metal separator plate materials suitable for automotive PEM fuel cells, *Energy & Environmental Science*, **2**, 206 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1039/b813231n>
17. A. Kraysberg, M. Auinat, and Y. Ein-Eli, Reduced contact resistance of PEM fuel cell's bipolar plates via surface texturing, *Journal of Power Sources*, **164**, 697 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.11.033>
18. B. Avasarala and P. Haldar, Effect of surface roughness of composite bipolar plates on the contact resistance of a proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, **188**, 225 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.063>
19. D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin, and S. J. Rowen, Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells, *Journal of power sources*, **86**, 237 (2000). Doi: [https://doi.org/10.1016/s0378-7753\(99\)00524-8](https://doi.org/10.1016/s0378-7753(99)00524-8)
20. D. Zhang, Z. Wang, and K. Huang, Composite coatings with in situ formation for Fe–Ni–Cr alloy as bipolar plate of PEMFC, *International journal of hydrogen energy*, **38**, 11379 (2013). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.112>

21. K. Feng, Z. Li, H. Sun, L. Yu, X. Cai, Y. Wu, and P. K. Chu, C/CrN multilayer coating for polymer electrolyte membrane fuel cell metallic bipolar plates, *Journal of power sources*, **222**, 351 (2013). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.08.087>
22. J. S. Kim, W. H. A. Peelen, K. Hemmes, and R. C. Makkus, Effect of alloying elements on the contact resistance and the passivation behaviour of stainless steels, *Corrosion Science*, **44**, 635 (2002). Doi: [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(01\)00107-x](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(01)00107-x)
23. S. Y. Cha and J. B. Lee, Evaluation of Electrochemical Characteristics on Graphene Coated Austenitic and Martensitic Stainless Steels for Metallic Bipolar Plates in PEMFC Fabricated with Hydrazine Reduction Methods, *Corrosion Science and Technology*, **15**, 92 (2016). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2016.15.2.92>
24. K. M. Kim and K. Y. Kim, A new alloy design concept for austenitic stainless steel with tungsten modification for bipolar plate application in PEMFC, *Journal of Power Sources*, **173**, 917 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.047>
25. K. Feng, Z. Li, C. Yao, and Y. Wu, Evaluation of Mg-Nd-Zn-Zr magnesium alloy as bipolar plate in simulated polymer electrolyte membrane fuel cell environments, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 14191 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.179>
26. J. Wind, R. Späh, W. Kaizer, and G. Böhm, Metallic bipolar plates for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, **105**, 256 (2002). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00950-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00950-8)
27. P. L. Hentall, J. B. Lakeman, G. O. Mepsted, P. L. Adcock, and J. M. Moore, New materials for polymer electrolyte membrane fuel cell current collectors, *Journal of Power Sources*, **80**, 235 (1999). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00264-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00264-X)
28. S. H. Wang, J. Peng, W. B. Lui, and J. S. Zhang, Performance of the gold-plated titanium bipolar plates for the light weight PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, **162**, 486 (2006). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.084>
29. Y. Wang and D. O. Northwood, An investigation into polypyrrole-coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, **163**, 500 (2006). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.048>
30. Y. J. Ren, J. Chen, and C. L. Zeng, Corrosion protection of type 304 stainless steel bipolar plates of proton-exchange membrane fuel cells by doped polyaniline coating, *Journal of Power Sources*, **195**, 1914 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.003>
31. H. Xue, T. Wang, H. Huo, X. Fan, Z. Zhu, X. Pan, and J. He, In situ synthesis of graphene/carbon nanotube modified ordered mesoporous carbon as protective film of stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells, *RSE Advances*, **4**, 57724 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1039/c4ra09939g>
32. H. Kahraman, I. Cevik, F. Dündar, and F. Ficici, The Corrosion Resistance Behaviors of Metallic Bipolar Plates for PEMFC Coated with Physical Vapor Deposition (PVD): An Experimental Study, *Arabian Journal for Science and Engineering*, **41**, 1961 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1007/s13369-016-2058-x>
33. R. Tian, Chromium nitride/Cr coated 316L stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, **196**, 1258 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.028>
34. R. Rani, N. Kumar, D. D. Kumar, K. Panda, S. K. Srivastava, S. Dash, and A. K. Tyagi, Improvement in wear resistance of C⁺ ion implanted DC magnetron sputtered TiC film, *Tribology International*, **104**, 121 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.08.033>
35. T. J. Pan, Y. J. Dai, J. Jiang, J. H. Xiang, Q. Q. Yang, and Y. S. Li, Anti-corrosion performance of the conductive bilayer Cr/CrN coated 304SS bipolar plate in acidic environment, *Corrosion Science*, **206**, 110495 (2002). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110495>
36. I. H. Oh, and J. B. Lee, Corrosion Behaviors of 316L Stainless Steel Bipolar Plate of PEMFC and Measurements of Interfacial Contact Resistance(ICR) between Gas Diffusion Layer(GDL) and Bipolar Plate, *Corrosion Science and Technology*, **9**, 129 (2010). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2010.9.3.129>
37. Y. Wang and D. O. Northwood, Effect of substrate material on the corrosion of TiN-coated stainless steels in simulated anode and cathode environments of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **191**, 483 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.02.029>
38. D. N. Staicopolus, The Role of Cementite in the Acidic Corrosion of Steel, *Journal of The Electrochemical Society*, **110**, 1121 (1963). Doi: <https://doi.org/10.1149/1.2425602>
39. E. H. Hwang, H. G. Seong, and S. J. Kim, Effect of Carbon Contents on Corrosion and Hydrogen Diffusion

- Behaviors of Ultra-Strong Steels for Automotive Applications, *Korean Journal of Metals and Materials*, **56**, 570 (2018). Doi: <http://dx.doi.org/10.3365/KJMM.2018.56.8.570>
40. V. Kain, K. Chandra, K. N. Adhe, and P. K. De, Effect of cold work on low-temperature sensitization behavior of austenitic stainless steels, *Journal of nuclear materials*, **334**, 115 (2004). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.05.008>
41. C. T. Kwok, K. H. Lo, W. K. Chan, F. T. Cheng, and H. C. Man, Effect of laser surface melting on intergranular corrosion behaviour of aged austenitic and duplex stainless steels, *Corrosion Science*, **53**, 1581 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.048>
42. S. X. Lin, W. K. Bao, J. Gao, and J. B. Wang, Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steel, *Applied Mechanics and Materials*, **229**, 14 (2012). Doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.229-231.14>
43. D. S. Won and W. G. Lee, Improvement of Polycarbonate Properties by Coating of TiO₂ and SiO₂ Thin Film, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **25**, 14 (2014). Doi: <https://doi.org/10.14478/ace.2013.1095>
44. B. Beverskog, J. O. Carlsson, and A. D. Bauer, Corrosion properties of TiC films prepared by activated reactive evaporation, *Surface and Coating Technology*, **41**, 221 (1990). Doi: [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(90\)90170-h](https://doi.org/10.1016/0257-8972(90)90170-h)
45. V. Marimuthu, I. Dulac, and K. Kannoorpatti, Significance of Pourbaix diagrams to study the corrosion behavior of hardfacing alloys based on chromium carbides at 298 K (25 °C), *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, **2**, 17 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1007/s40735-016-0047-y>
46. J. W. Kang, J. M. Park, S. H. Hwang, S. H. Lee, K. M. Moon, and M. H. Lee, Influence of Heat Treatment and Magnesium Content on Corrosion Resistance of Al-Mg Coated Steel Sheet, *Journal of Surface Science and Engineering*, **49**, 202 (2016). Doi: <https://doi.org/10.5695/jkise.2016.49.2.202>
47. J. Shi, P. Zhang, Y. Han, H. Wang, X. Wang, Y. Yu, and J. Sun, Investigation on electrochemical behavior and surface conductivity of titanium carbide modified Ti bipolar plate of PEMFC, *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 10050 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.203>
48. W. Meng, H. Zhu, X. Wang, G. Li, Y. Fan, D. Sun, and F. Kong, Electrochemical Behavior and Surface Conductivity of C/TiC Nanocomposite Coating on Titanium for PEMFC Bipolar Plate, *Metals*, **12**, 771 (2022). Doi: <https://doi.org/10.3390/met12050771>
49. J. Li, Z. Xu, Y. Li, X. Ma, J. Mo, L. Weng, and C. Liu, Intergranular passivation of the TiC coating for enhancing corrosion resistance and surface conductivity in stainless-steel bipolar plates, *Journal of Materials Science*, **56**, 8689 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05733-w>
50. Y. J. Ren and C. L. Zeng, Corrosion protection of 304 stainless steel bipolar plates using TiC films produced by high-energy micro-arc alloying process, *Journal of Power Sources*, **171**, 778 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.075>