



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0048221
(43) 공개일자 2009년05월13일

(51) Int. Cl.

H01M 8/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0114507

(22) 출원일자 2007년11월09일

심사청구일자 2007년11월09일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

장호

서울 도봉구 창4동 주공아파트 1906동 1007호

조근형

서울 성북구 동선동2가 262번지 101호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

현중철

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 연료전지 분리판과 이의 제조방법, 및 이를 이용한연료전지

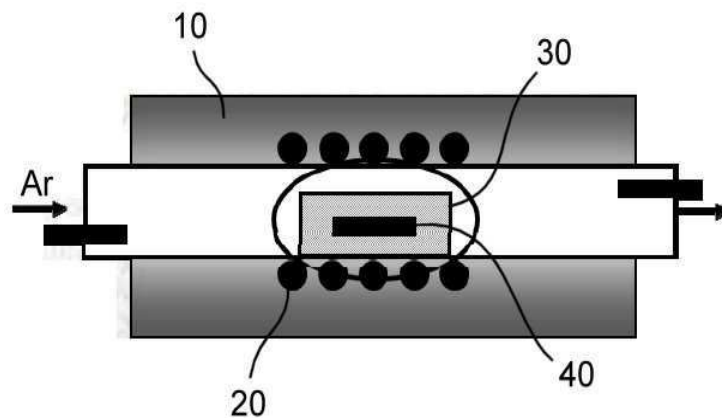
(57) 요약

연료전지 분리판과 이의 제조방법, 및 이를 이용한 연료전지가 제공된다.

본 발명에 따른 연료전지 제조방법은,

크롬, 황성제 및 충전제를 포함하는 분말을 스테인레스 강에 접촉시키는 단계; 및 상기 크롬을 상기 스테인레스 강에 확산시킴으로써 상기 스테인레스 강을 크롬-코팅하는 단계를 포함하며, 상기 제조방법에 따라 제조된 연료전지 분리판은 내식성과 전기 전도도가 모두 우수하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이석배

서울 동대문구 용두동 7314 204호

이완규

서울 성북구 안암동5가 고려대학교 자연계캠퍼스공학관 252호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10575

부처명 서울시정개발연구원

연구사업명 전략산업 혁신클러스터 육성 지원사업

연구과제명 고밀도 지역의 주거 및 상업용 신재생 에너지 기술개발

주관기관 고려대학교

연구기간 2006년 12월 01일 ~ 2010년 11월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

크롬, 황성제 및 충전제를 포함하는 분말을 스테인레스 강에 접촉시키는 단계; 및

상기 크롬을 상기 스테인레스 강에 확산시킴으로써 상기 스테인레스 강을 크롬-코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 황성제는 염화암모늄, 상기 충전제는 알루미늄인 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 크롬-코팅 단계는 900℃ 내지 1300℃의 온도범위에서 진행되는 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 크롬-코팅 단계는 1 내지 5 시간 동안 진행되는 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 분말을 상기 스테인레스 강 표면에 접촉시키기 전, 상기 분말의 입경을 균일하게 하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 볼 밀링 공정으로 상기 분말의 입경을 균일하게 하는 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 분말을 상기 스테인레스 강 표면에 접촉시키기 전, 상기 스테인레스 강 표면을 연마하는 단계; 및

상기 연마된 스테인레스 강의 표면을 세정하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 8

제 2항에 있어서, 상기 분말은 48 내지 52 중량%의 크롬, 41 내지 45 중량%의 알루미늄 및 5 내지 9 중량%의 염화암모늄으로 이루어진 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 스테인레스 강은 SS316L인 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 연료전지는 양자 교환막 연료전지인 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 크롬-코팅단계는 불활성 가스 분위기 하에서 진행되는 것을 특징으로 하는 분리판 제조방법.

청구항 12

제 1항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 따라 제조된 연료전지 분리판.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 연료전지 분리판은 상기 연료전지 분리판의 중심으로부터 스테인레스 강, 크롬층, 크롬 카바이드층의 순서로 적층되어 있는 구조인 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판.

청구항 14

제 13항에 있어서, 상기 크롬층에서 크롬의 농도는 분리판 중심 방향으로부터 분리판 표면 방향으로 갈수록 높아지는 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판.

청구항 15

상기 제 12항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 따른 연료전지 분리판을 연료전지 셀 간의 분리판으로 사용하는 것을 특징으로 하는 연료전지.

청구항 16

제 15항에 있어, 상기 연료전지는 양자 교환막 연료전지인 것을 특징으로 하는 연료전지.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 연료전지 분리판과 이의 제조방법, 및 이를 이용한 연료전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 내식성과 전기전도도가 모두 우수한 연료전지 분리판과 이의 제조방법, 및 이를 이용한 연료전지에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 일반적으로 연료전지는, 연료가 가지고 있는 에너지를 직접 전기적 에너지로 변환하는 장치로서, 연료로는 LNG, LPG, 가솔린 등이 개질기에서 정제되어 생성된 수소가스가 사용되거나 액체상태의 메탄올이 사용된다.
- <3> 이러한 연료전지는 일반적으로 발전이 이루어지는 스택의 일 측에 연료 가스 공급 라인과 공기 공급 라인이 각각 연결되고, 상기 스택의 타 측에 반응하고 난 후의 배출 가스가 배출되는 배출 라인이 구비된 구조를 갖는다. 상기 스택은 통상적으로 단위 셀(Single Cell)이 적층된 것으로, 고분자 전해질 막의 양측에 각각 촉매층과 확산판이 접합되어 양극(Cathode)과 음극(Anode)이 되는 막-전극 어셈블리(Membrane-Electrode Assembly)를 이루고, 상기 막-전극 어셈블리의 양측에는 각각 가스 유로가 형성된 분리판이 밀착되어 있으며, 그 분리판의 양측에는 양극과 음극의 집전극이 되는 집전판이 밀착되는 구조를 가진다.
- <4> 현재까지의 연료전지 연구에 있어서, 막 전극 어셈블리를 지지하는 상기 연료전지의 분리판은 연료전지의 성능과 이의 상업적 사용을 저해하는 요소 중 하나로 평가되고 있으며, 이에 대한 많은 연구가 현재 진행되고 있다.
- <5> 일반적으로 연료전지의 분리판은 높은 내식 저항, 높은 기계적 강도, 전기적 충격에 대항하는 내구성, 가스투과성이 없어야 하는 기능적, 물리적 특성이 요구되며, 또한 낮은 제조 비용 등과 같은 경제성 역시 요구된다.
- <6> 현재 기계적 그래파이트(graphite) 복합체가 양자 교환막 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, 이하 'PEMFC') 어셈블리의 분리판 재료로 널리 사용되고 있으나, 상기 그래파이트 복합체는 높은 비부피(specific volume), 낮은 내구성, 높은 제조비용 등에 의한 한계가 있으며, 따라서 현재 이를 대체하고자 금속 분리판이 연구되고 있다.
- <7> 하지만, 이러한 금속 분리판 역시 연료전지의 운전 중 상승하는 온도에서는 낮은 내식 저항성을 갖게 되고, 그 결과 전압강하 등과 같은 효율저하, 및 심한 경우 연료전지의 파손까지도 이를 수 있다. 따라서, 현재 상기 조건을 모두 만족하는 금속 분리판을 찾기 위하여, 티타늄, 알루미늄, 스테인레스 강 등과 같이 다양한 금속이 분

리판의 재질로서 연구되고 있다. 하지만, 특히 강산 환경에 놓이는 PEMFC 어셈블리를 위한 분리판 재질은 아직 까지 제안되거나 보고되지 않고 있다.

<8> PEMFC 어셈블리의 분리판 재질 중 스테인레스 강은 상대적으로 낮은 가격과 함께 분리판으로서의 적합한 물리적, 기계적 특성 때문에 상대적으로 우수한 재질로 평가받고 있다. 하지만, PEMFC의 분리판은 높은 온도 조건에서 장시간 산성 환경에 노출되므로, 상업적으로 가능한 PEMFC에서 사용하기 위하여는 스테인레스 강의 내식 저항성이 향상되어야 할 필요가 있으며, 현재 스테인레스 강의 내식 저항성을 향상시키기 위하여 화학 증기 증착(Cheical Vapor Deposition, CVD)법, 물리 증기 증착(Physical Vapor Deposition, PVD)법, 플라즈마 코팅(plasma coating)법, 전기도금법 및 표면질화처리(surface nitriding)법 등과 같은 다양한 코팅 기술이 사용되고 있다.

<9> 하지만, 연료전지 분리판은 우수한 내식 저항성뿐만 아니라, 우수한 전기전도도를 가져야 하지만, 종래에 표면처리 기술에 따라 내식 저항성을 증가시키는 경우, 분리판의 전기저항성 역시 증가하여 전기전도도가 떨어지는 문제가 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<10> 따라서, 본 발명의 첫 번째 과제는 접촉저항을 증가시키지 않으면서, 분리판의 내식저항성을 향상시킬 수 있는 연료전지 분리판 제조방법을 제공하는 데 있다.

<11> 본 발명의 두 번째 과제는 상기 제조방법에 따라 제조된 연료전지 분리판을 제공하는 데 있다.

<12> 본 발명의 세 번째 과제는 상기 제조된 연료전지 분리판을 이용한 연료전지를 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

<13> 상기 첫 번째 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은,

<14> 크롬, 활성제 및 충전제를 포함하는 분말을 스테인레스 강에 접촉시키는 단계; 및 상기 크롬을 상기 스테인레스 강에 확산시킴으로써 상기 스테인레스 강을 크롬-코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법을 제공한다. 본 발명의 일 실시예에서, 상기 분말은 활성제는 염화암모늄, 상기 충전제는 알루미늄일 수 있다.

<15> 상기 크롬 확산은 900℃ 내지 1300℃의 온도범위에서 1 내지 5 시간 동안 진행되며, 코팅 전 상기 분말은 입경을 균일하게 하는 전처리 단계를 거치며, 상기 스테인레스 강 역시 연마 및 세정의 전처리 단계를 거칠 수 있다.

<16> 본 발명의 일 실시예에서, 상기 분말의 조성비는 48 내지 52 중량%의 크롬, 41 내지 45 중량%의 알루미늄 및 5 내지 9 중량%의 염화암모늄이며, 이때 스테인레스 강은 고크롬 스테인레스 강으로 SS316L을 사용할 수 있다.

<17> 본 발명의 분리판이 사용되는 연료전지는 수소 양이온인 양자가 전해질로 사용되는 이른바 PEMFC일 수 있으며, 상기 크롬-코팅단계는 불활성 가스 분위기 하에서 진행될 수 있다.

<18> 상기 두 번째 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조된 연료전지 분리판을 제공한다. 여기에서, 상기 연료전지 분리판은 상기 연료전지 분리판의 중심으로부터 스테인레스 강, 크롬층, 크롬 카바이드층의 순서로 적층되어 있는 구조일 수 있다.

<19> 상기 크롬층에서 크롬의 함량은 45 내지 60중량%이고, 분리판 중심 방향에서 분리판 표면 방향으로 갈수록 크롬 함량이 높아진다.

<20> 상기 세 번째 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 상기 연료전지 분리판을 연료전지 셀 간의 분리판으로 사용하며, 이때 상기 연료전지는 양자 교환막 연료전지(PEMFC)이다.

효과

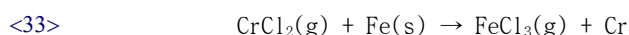
<21> 본 발명에 따라 제조된 연료전지 분리판은 산성의 운전조건을 갖는 PEMFC에서 사용될 때, 우수한 내식효과뿐만

아니라 우수한 전기전도도를 가질 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <22> 이하, 도면을 이용하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- <23> 도 1은 본 발명에 따른 연료전지 분리판의 제조방법이 수행되는 반응기의 단면 개략도이다.
- <24> 도 1을 참조하면, 먼저 스테인레스 강(40)이 제공되어 코팅공정이 진행되는 반응기(10)에는 불활성 가스인 아르곤이 투여된다. 아르곤 가스는 산소 등에 의한 산화를 방지하는 역할을 수행하며, 또한 발생가스를 제거하여 반응을 정반응 쪽으로 촉진시킨다.
- <25> 분리판으로 사용되는 스테인레스 강(40)은 크롬, 알루미늄, 염화암모늄을 포함하는 분말(30) 내에 있으며, 이로써 스테인레스 강의 모든 면은 크롬과 접촉하게 되어, 추후 코팅될 수 있다. 또한, 상기 스테인레스 강(40)과 분말(30)을 가열시키기 위한 가열요소(20)가 제공된다. 본 발명에서 상기 가열요소(20)는 당업계에서 일반적으로 사용되는 한 특별히 제한되지 않는다.
- <26> 상술한 바와 같이 상기 스테인레스 강(40)의 모든 면과 접촉하고 있는 상기 분말(30)은 크롬, 알루미늄 및 염화암모늄을 포함하고 있는데, 코팅공정에서 크롬은 스테인레스 강의 코팅물질로, 알루미늄은 소결방지제로 작용하는 충전제, 염화암모늄은 활성제로 작용한다. 고체 상태의 크롬은 염화암모늄과 반응하여 활성화된 염화크롬이 되고, 상기 염화크롬이 스테인레스 강 표면의 크롬-코팅을 수행하게 된다.
- <27> 본 발명의 일 실시예에서 상기 분말의 크롬, 알루미늄, 및 염화암모늄의 조성비율은 각각 48 내지 52 중량%, 41 내지 45 중량% 및 5 내지 9 중량%이다. 만약, 크롬의 함량이 상기 범위를 초과하는 경우 소결 등에 의하여 효과적인 코팅이 수행되기 어렵고, 반대로 상기 수치범위 미만인 경우 코팅물질의 부족으로 인하여 충분한 코팅이 이루어지지 않는다. 또한, 알루미늄이 상기 수치범위를 초과하는 경우 감소되는 크롬량 등에 의하여 충분한 코팅이 어렵고, 반대로 상기 수치범위 미만인 경우 소결 등에 의하여 코팅효율이 떨어진다. 또한 활성제인 상기 염화암모늄의 함량이 상기 수치범위 미만인 경우 활성화되어 스테인레스 강에 침투되는 크롬의 양이 충분하지 못하게 되고, 그 이상인 경우는 비경제적이다.
- <28> 또한, 상기 크롬, 알루미늄 및 염화암모늄을 포함하는 상기 분말이 불균일한 입경을 갖는 경우 스테인레스 강 표면에 대한 접촉면적이 충분하지 않기 때문에, 상기 분말의 입경을 균일하게 하는 전처리 공정을 상기 코팅 공정 이전에 수행할 수 있는데, 본 발명의 일 실시예에서는 볼 밀링 공정으로 분말의 입경을 고르게 하고, 균일한 분말혼합을 가능하게 한다.
- <29> 상기 코팅공정이 진행되는 스테인레스 강(40) 또한 연마 단계와 세정 단계를 포함하는 전처리 공정을 거친다. 상기 연마 공정에 의하여 스테인레스 강(40) 표면의 평탄도가 향상되어, 균일한 크롬-코팅이 가능해지며, 또한 연마 공정 후 세정 공정에 의하여 추후 접촉 표면과 분말 사이에 존재할 수 있는 그리스 등과 같은 불순물이 제거된다.
- <30> 도 1에서 보이는 바와 같이, 상기 전처리 공정을 거친 분말과 스테인레스 강(40)은 서로 접촉한 상태에서 고온처리가 진행된다. 고온처리에 따라 분말(30)에 존재하는 크롬성분은 스테인레스 강(40) 표면에 확산(diffusion)하여, 스테인레스 강(40)에 크롬층이 형성된다.
- <31> 상기 코팅 과정을 보다 상세히 살펴보면, 먼저 고온의 환경하에서 크롬은 활성제인 염화암모늄의 염소와 결합하여 활성화된 이염화크롬(CrCl_2)이 된다. 이후 하기 화학식 1과 같이, 활성화된 이염화크롬은 스테인레스 강의 철과 반응하여, 크롬과 기체상태의 삼염화철(FeCl_3)로 바뀌게 된다. 이러한 반응을 통하여 스테인레스 표면의 크롬함량이 높아지고, 고온의 환경 하에서 크롬은 스테인레스 강 쪽으로 확산된다.

화학식 1



<34> 이와 같은 코팅방법은 소위 확산침투법(pack cementation)이며, 본 발명에서는 이러한 확산침투법에 의하여 크롬을 스테인레스강에 코팅하는 경우 내식성 향상 뿐만 아니라, 분리판의 전기전도도 향상이라는 효과를 동시에

달성할 수 있는데, 이하 이를 상세히 설명한다.

- <35> SS316L과 같은 스테인레스 강에는 미량의 탄소가 존재한다. 따라서, 고온에서 크롬을 확산시키는 경우 스테인레스 강에 잔존하는 미량의 탄소는 상기 크롬과 반응하게 되고, 그 결과 크롬 카바이드($Cr_{23}C_6$)층이 크롬층 상부에 형성된다. 이와 같은 크롬 카바이드는 전기전도성이 우수하기 때문에, 확산침투법에 따라 크롬을 스테인레스강에 확산시키게 되면, 연료전지의 분리판이 갖는 전기전도도 역시 향상된다.
- <36> 본 발명에 따른 상기 크롬-코팅 공정은 크롬을 확산시키기에 충분한 고온에서 진행되는 데, 바람직한 온도 범위는 $900^{\circ}C$ 내지 $1300^{\circ}C$ 이며, 시간은 1 내지 5 시간 동안 진행되는 것이 바람직하다. 만약, 상기 온도 범위보다 낮은 온도로 진행되는 경우 충분한 코팅을 기대하기 어렵고, 상기 온도보다 높은 경우 크롬의 과도한 확산 및 스테인레스 강 표면손상 등이 발생할 수 있기 때문이다. 또한 상기 시간범위보다 짧게 공정을 진행하는 경우 충분한 코팅이 이루어질 수 없고, 상기 시간범위보다 길게 공정을 진행하는 경우 과도한 열 인가로 인한 표면손상 등이 발생할 수 있다.
- <37> 본 발명의 일 실시예에 따른 연료전지 분리판 제조방법은 고크롬 스테인레스 강 SS316L에 대하여 진행된다. 상술한 바와 같이 본 발명에서는 스테인레스 강에 존재하는 미량의 탄소는 크롬과 결합하여 크롬카바이드를 형성하게 되고, 형성된 크롬카바이드는 분리판의 전기적 특성 향상에 결정적인 역할을 하므로, 미량의 탄소가 존재하는 고크롬 저탄소 함유 스테인레스 강이 본 발명에 따른 분리판 기재로 사용되는 것이 바람직하다.
- <38> 또한, 상기 반응은 고온에서 진행하므로, 산소 등과 같은 활성가스가 존재하는 경우 산화 등과 같이 원하지 않는 반응이 진행될 수 있다. 따라서, 아르곤과 같은 불활성 가스 분위기 하에서 크롬 코팅 공정이 진행되는 것이 바람직하다.
- <39> 이하 실시예 등을 기초하여 본 발명을 보다 상세히 설명하지만, 본 발명의 범위는 하기 설명되는 실시예 등에 의하여 제한되지 않는다.
- <40> 실시예 1
- <41> 실시예 1-(1)
- <42> 전처리 공정
- <43> 열간압연(hot rolled) 316L 오스테나이트 스테인레스 강(3mm 두께)을 크롬 코팅 공정의 대상 기재로 사용하기 위하여, $20mm \times 20mm \times 30mm$ 의 플레이트 형태로 절단하였고, 그 성분비를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

성분	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
조성비율 (중량%)	0.03 ↓	0.75 ↓	2.00 ↓	0.045 ↓	0.030 ↓	10.00 ~14.00	16.00 ~18.00	2.00 ~3.00	나머지

- <44> 상기 절단된 스테인레스 강을 #100, #200, #320, #600, #800 SiC 연마지로 연마하여 평탄화시킨 후, 초음파 세정기를 사용, 아세톤으로 그리스 막 등을 제거한 후 대기압에서 24시간 건조하여, 균일한 표면 조건을 갖는 스테인레스 강 시료를 준비하였다.
- <45> 또한, 크롬(325메쉬), 알루미늄(100메쉬), 및 염화암모늄(Aldrich)을 각각 50중량%, 43중량%, 7중량%로 혼합하여 분말을 만들고, 볼 밀링 공정을 이용, 12시간 동안 상기 분말을 처리하여 균일한 입경을 갖도록 하였다.
- <46> 실시예 1-(2)
- <47> 코팅공정
- <48> 스테인레스 강 시료를 상기 분말 내로 넣어 상기 시료의 모든 면이 상기 분말과 접촉하도록 한 후 실린더형 철 컨테이너에 넣고, 아르곤 분위기 하에서 튜브 가열로에서 가열하여 상기 스테인레스 강 표면을 크롬-코팅하였다. 이때 온도는 상온에서 $1100^{\circ}C$ 로 분간 $5^{\circ}C$ 씩 상승시킨 후, $1100^{\circ}C$ 에서 2.5시간 유지하였다.
- <49> 실시예 2
- <50> 상기 실시예 1-(2)에서의 온도조건을 2.5시간 대신 5시간으로 유지한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한

방식으로 스테인레스 강을 크롬 코팅하였다.

<52> 비교예 1

<53> 크롬 코팅되지 않은 상기 실시예 1-(1)의 스테인레스 강 시료를 준비하였다.

<54> 비교예 2

<55> 상기 실시예 1-(2)에서의 온도조건을 2.5시간 대신 10시간으로 유지한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방식으로 스테인레스 강을 크롬 코팅하였다.

<56> 시험예 1

<57> 미세구조 및 조성분석

<58> 1. 분석방법

<59> 확산침투에 의한 코팅 공정 중 스테인레스 강 시료의 표면에 대한 구조적 변화를 측정하기 위하여 Horiba EX-200 SEM을 사용, 분석하였다. 또한, 스테인레스 강에 형성된 크롬층에 존재하는 철과 크롬의 농도를 분석하기 위하여 전자 탐침 X-레이 미세분석기(Electron Probe X-ray Microanalyzer, EPMA)가 구비된 JEOL JXA-8900R을 사용하였다. 또한 내식 검사 후 SEM을 이용한 스테인레스 강 시료의 표면 분석을 통하여 본 발명에 따라 제조된 스테인리스 강이 갖는 우수한 내식 효과를 분석하였다.

<60> 2. 결과

<61> 도 2a 내지 2c는 실시예 1, 2 및 비교예 2에 따라 제조된 스테인레스 강 시료의 단면에 대한 SEM 이미지이다.

<62> 상기 도면들을 참조하면, 크롬확산이 진행된 후, 스테인레스 강 표면의 미세구조가 변화하는 것을 알 수 있으며, 이러한 구조 변화는 입자형태, 원자 구조 및 조성 변화를 포함하며, 이하 보다 상세히 설명한다.

<63> 본 발명에 따라 확산 처리법으로 크롬 코팅된 스테인레스 강은 세 개의 구별되는 층을 포함하고 있는데, 얇은 카바이드 층, 크롬-풍부한 층(이하 '크롬층'이라 한다), 및 스테인레스 강의 기질층이다. SEM 이미지에서 가장 상부에 보이는 백색의 얇은 층이 카바이드 층이며, $Cr_{23}C_6$ 로 판단된다. 상술한 바와 같이, 이러한 카바이드 층의 형성은 스테인레스 강에 존재하는 낮은 농도의 탄소에 기인하는 것이다.

<64> 또한, 10시간으로 크롬을 확산시킨 비교예 2의 스테인레스 강은 내부에 보이드(void)가 나타나지만(도 2c 참조), 본 발명의 실시예 1과 2, 특히 2.5시간으로 고온처리한 실시예 2의 스테인레스 강(도 2a 참조)에는 보이드와 같은 결함이 내부에 전혀 관찰되지 않는다.

<65> 도 3a 및 3b는 비교예 2의 스테인리스 강에 대한 고배율 후-산란 전자 이미지(back-scattered electron image)이다.

<66> 도 3a를 참조하면 기동형태의 입자 크롬층이 크롬층에 존재하고, 또한 내부에 형성된 보이드를 볼 수 있다. 또한, 도 3b를 참조하면, 외부로 개방되어 노출된 보이드를 볼 수 있다. 이러한 보이드 형성의 이유는 확산층 내에서 원소 간의 확산 속도 차이에 기인하는 것으로 판단되며, 이는 분리판의 내식 저항성과 전기전도도의 저하 등과 같은 문제를 야기시키는데, 하기 시험예를 통하여 이를 정량적으로 분석한다.

<67> 크롬 농도 분석

<68> 도 4a 내지 4c는 본 발명의 실시예 1, 2 및 비교예 2에 대한 크롬층의 농도를 나타내는 그래프이다.

<69> 도 4a, 4b를 참조하면, 실시예 1, 2의 스테인레스 강에 형성된 크롬층에서 분리판 표면 쪽의 크롬농도는 분리판 중심 쪽의 크롬농도보다 높다는 것을 알 수 있다. 특히, 2.5시간 동안 열처리를 한 경우 이러한 농도차이가 더욱 뚜렷이 드러나며, 도 4c를 참조하면, 도 4a, 4b에서 나타나는 크롬 농도구배가 나타나지 않는다는 것을 알 수 있다.

<70> 크롬층에서의 이러한 크롬 농도의 차이는 일정시간 이후 분말로부터의 크롬 공급이 떨어짐에 따라 외부로부터의 크롬 확산이 충분하지 못하게 되며, 크롬층에서는 외부로부터의 크롬 공급 없이, 이미 크롬층에 존재하는 크롬의 자가-확산(self-diffusion)이 진행되는 것을 나타낸다. 만약 과도한 고온처리에 의하여 자가-확산이 진행되는 경우, 크롬층에서의 크롬 농도는 현저히 낮을 것이고, 그 결과 많은 보이드가 크롬층에서 형성되어, 분리판의 내식 저항성 및 전기전도도가 저하된다.

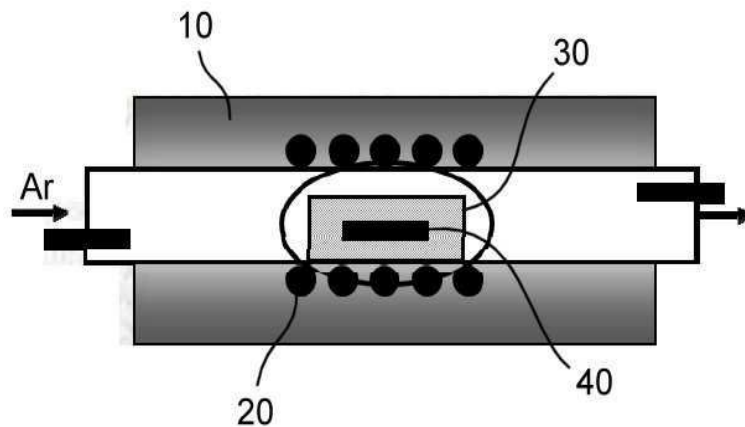
- <71> 도 5a 내지 5f는 실시예 1, 2 및 비교예 2의 크롬층에서 크롬과 철의 원소 맵핑 사진이다.
- <72> 상기 도면을 참조하면, 2.5시간으로 크롬 코팅한 실시예 1의 크롬층이 크롬농도가 가장 높는데, 특히 도 5c 및 5f를 참조하면, 10시간으로 처리한 비교예 2의 경우 크롬층과 스테인레스 강 사이의 상 경계(phase boundary)에서 크롬의 농도가 급격히 감소되어, 확산 경계로 변한다는 것을 알 수 있다.
- <73> 이상의 분석 결과로부터, 5시간을 초과하여 크롬을 확산시키는 경우, 내식 저항성을 향상시키는 크롬층의 농도가 저하되고, 또한 크롬 농도의 확산 속도 차이에 의한 보이드가 크롬층에 형성된다는 것을 알 수 있다.
- <74> 시험예 2
- <75> 전기화학 분석
- <76> 1. 분석방법
- <77> 실시예 1, 2 및 비교예 2의 스테인레스 강에 대한 전기화학적 거동을 분석하기 위하여, 동전위(potentiodynamic) 및 정전위(potentiostatic) 분석을 하였다.
- <78> 도 6은 상기 전기화학 분석방법에 사용된 내식 회로를 나타낸다.
- <79> 도 6을 참조하면, PEMFC 운전 조건에서의 부식판 내식을 가속시키기 위하여, 0.5M 황산(H_2SO_4)을 사용하여 80℃에서 전기화학 분석을 수행하였다. 분석에 사용된 내식 회로를 살펴보면, 상기 내식회로는 세 전극으로 이루어져 있는데, 백금 플레이트가 보조전극으로, 포화칼로멜전극이 기준전극으로, 상기 실시예 1, 2와 비교예 1, 2의 스테인레스 강 시료를 동작전극으로 사용하였다
- <80> 분석 중 상기 내식 회로의 온도는 등온배쓰(isothermal bath)를 사용하여 유지하였고, 상기 스테인레스 강은 전기화학적 분석을 위한 일 면을 제외하고, 나머지 면은 모두 전기적 절연을 위하여 에폭시수지로 도포시켰다. 이후 MP3-CHAZ(Princeton applied research)를 사용하여 전기화학 분석을 수행하였다.
- <81> 상기 전기화학 분석 중 동전위 검사는 스테인레스 강의 일반적인 분극 거동(polarization behavior)을 분석하기 위한 것으로서, 전압은 -0.2V 내지 1.0V까지 인가하였고, 스캔 속도는 분당 1mV이었다. 정전위 분극은 +0.6VSCE에서 5시간 동안 측정하였고, PEMFC 운전 중 캐소드 조건과 유사하게 만들기 위하여 산소를 작동 전극에 퍼징하였다. 또한 -0.1VSCE에서는 애노드 조건과 유사하게 하기 위하여 수소를 퍼징하였다.
- <82> 2. 결과
- <83> (1)동전위적 분석
- <84> 도 7은 0.5M 황산에서 80℃의 온도 조건으로 측정된 시료의 분극 곡선이다. 도 7을 참조하면, 모든 시료의 분극곡선은 부동태 영역(passive region)과 부동태통과 영역(transpassive region)을 나타내었으며, 실시예 1, 2와 비교예 2의 스테인레스 강 시료는 모두 전류밀도에 있어서 발진(oscillation)형태를 나타내었다.
- <85> 특히, 실시예 1, 2의 스테인레스 강은 비교예 1의 스테인레스 강보다 낮은 전류밀도를 나타내었는데, 이것은 본 발명에 따라 크롬-코팅된 스테인레스 강은 우수한 내식 저항성을 갖는다는 것을 의미한다. 하지만, 10시간으로 크롬-코팅된 비교예 2의 스테인레스 강은 높은 전위에서 불안정한 전기화학적 거동을 나타내는 두 개의 부동태 영역(passive region) 및 부동태통과영역(transpassive region)을 보여준다. 이 중 첫 번째 부동태 영역에서의 전류 밀도는 실시예 1의 스테인레스 강과 비슷하나, 두 번째 부동태 영역에서의 전류밀도는 크롬-코팅이 되지 않은 비교예 1의 스테인레스 강과 유사하였다. 이것은 비교예 2의 스테인레스 강에서 크롬층이 더 이상 내식 조건에 대하여 스테인레스 강을 보호하는데 효과적이지 않다는 것을 의미한다.
- <86> (2)정전위 분석
- <87> 시간에 따른 스테인레스 강 시료의 전류밀도를 캐소드 환경에서 측정하여 도 8에 나타내었다.
- <88> 도 8을 참조하면, 실시예 1, 2에 따른 스테인레스 강의 전류 밀도는 전체 실험시간에 걸쳐서 낮고, 안정적이었지만, 비교예 1, 2의 경우는 정전위 분석 도중에 급격한 전류밀도 증가를 나타내었다.
- <89> 이와 같이 급격히 상승한 전류밀도는 상기 동전위 분석으로부터 얻어진 편극 거동과 연관될 수 있는데, 도 7에서 0.6VSCE에서 비교예 1의 스테인레스 강의 전류밀도와 비교예 2의 스테인레스 강의 전류밀도는 상기 실시예 1, 2에 따른 스테인레스 강이 갖는 전류밀도보다 높기 때문이다.

- <90> 시험예 3
- <91> 표면 분석
- <92> SEM을 이용하여 내식 분석 실험을 거친 후의 스테인레스 강의 표면을 분석하여, 도 9a 및 9b에 나타내었다.
- <93> 도 9a는 내식 분석 후의 비교예 1에 따른 스테인레스 강 표면의 SEM이미지이고, 도 9b는 비교예 2에 따른 스테인레스 강 표면의 SEM이미지이다.
- <94> 도 9a, 9b를 참조하면, 본 발명에 따른 크롬-코팅을 하지 않은 비교예 1의 스테인레스 강과, 10시간 동안 크롬-코팅된 비교예 2의 스테인레스 강 모두 표면에 파인 홈(pit)과 외부에 개방된 보이드와 같은 결함(defect)를 보여주었다. 이와 같은 표면의 결함이 정전위 분석에서 급격한 전류밀도 상승을 초래하였다고 판단되며, 이것은 결국 내식 저항성의 감소로 이어진다.
- <95> 반면, 도시하지는 않았지만 실시예 1, 실시예 2에 따라 제조된 스테인레스 강은 이러한 표면 결함을 나타내지는 않았다.
- <96> 이러한 표면 결함이 분리판의 내식 저항성을 저하시키는 이유를 살펴보면, 상기 도 3에서 관찰된 바 있는 크롬층의 기둥형의 입자가 내식과정에 있어서 빠른 경로를 제공하고, 그 결과 형성되는 크롬층의 보이드는 국소 부식 기전(pitting corrosion mechanism)에 따라 부식 속도를 가속시키기 때문이다.
- <97> 시험예 4
- <98> 크롬카바이드 층의 확인
- <99> 본 발명에 따른 분리판 표면에 형성된 크롬카바이드 층을 확인하고자 상기 실시예 1에 따라 제조된 스테인레스 강에 대하여 X선 회절 분석(XRD)을 한 후, 그 결과를 도 10에 나타내었다.
- <100> 도 10을 참조하면, 상기 실시예 1에 따른 스테인레스 강은 크롬카바이드 피크를 나타내는 것을 알 수 있으며, 이러한 결과로부터 본 발명에 따른 스테인레스 강은 크롬카바이드 층을 포함하고 있으며, 이러한 크롬카바이드 층에 의한 분리판 특성 향상은 하기 시험예 5에서 확인된다.
- <101> 시험예 5
- <102> 경계면 접촉 저항(interfacial contact resistance, ICR)
- <103> 연료전지 분리판에서 가장 중요한 특성 중 하나인 전기전도도를 측정하기 위하여, 스테인레스 강 시료와 카본지(carbon) 간의 경계면 접촉 저항을 압축력(compaction force)에 대하여 측정하고, 그 결과를 도 11에 나타내었다.
- <104> 도 11을 참조하면, 모든 스테인레스 강의 ICR은 압축력 증가에 따라 실제 접촉 면적이 커지므로 감소하였다. 또한 확산침투법에 따라 크롬-코팅된 실시예 1, 2 및 비교예 2의 스테인레스 강은 낮은 압축력($50-300\text{N}/\text{cm}^2$)에서 크롬-코팅되지 않은 비교예 1의 스테인레스 강보다 낮은 ICR값을 보여줬다. 특히, 2.5시간에 확산처리법에 따라 크롬-코팅된 실시예 1의 스테인레스 강은 $300\text{N}/\text{cm}^2$ 의 압축력까지 가장 낮은 ICR을 보여줬는데, 이는 상기 실시예 1에 따른 스테인레스 강의 크롬층에는 보이드와 같은 결함이 존재하지 않는 점과 크롬층보다 높은 전도도를 나타내는 크롬카바이드 층이 상기 크롬층 상부에 존재하기 때문이라 판단된다.
- <105> 본 시험결과로부터 본 발명에 따라 제조된 분리판은 구조에 있어서 치밀한 크롬층을 포함하고 있을 뿐만 아니라, 상기 크롬층 상부에 형성된 크롬카바이드를 포함하고 있으므로, 내식 저항성이 높을 뿐만 아니라, 높은 전기전도도를 가지게 된다.
- 도면의 간단한 설명**
- <106> 도 1은 본 발명에 따른 연료전지 분리판의 제조방법이 수행되는 반응기의 단면 개략도이다.
- <107> 도 2a 내지 2c는 각각 실시예 1, 2 및 비교예 2에 따라 제조된 스테인레스 강 시료의 단면에 대한 SEM 이미지이다.
- <108> 도 3a 및 3b는 각각 비교예 2의 스테인레스 강에 대한 고배율 후 산란 전자 이미지(back scattered electron image)이다.

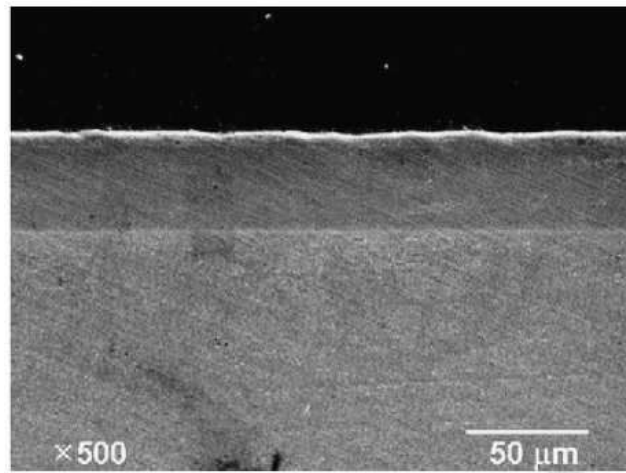
- <109> 도 4a 내지 4c는 각각 실시예 1, 2 및 비교예 2에 대한 크롬층의 농도를 나타내는 그래프이다.
- <110> 도 5a 내지 5f는 각각 실시예 1, 2 및 비교예 2의 크롬층에서 크롬과 철의 원소 맵핑 사진이다.
- <111> 도 6은 시험예 2에서 사용된 내식 회로를 나타내는 개략도이다.
- <112> 도 7은 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에 대한 전위에 따른 분극곡선을 나타내는 그래프이다.
- <113> 도 8은 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에 대한 캐소드 환경에서의 시간경과에 따른 전류밀도를 나타내는 그래프이다.
- <114> 도 9a 및 9b는 각각 비교예 1, 2에 대한 내식분석 후의 스테인레스 강 표면의 SEM 이미지이다.
- <115> 도 10은 실시예 1에 대한 XRD 분석 결과이다.
- <116> 도 11은 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에 대한 ICR측정 결과를 나타내는 그래프이다.
- <117> <도면의 주요부분 부호에 대한 설명>
- <118> 10..... 반응기 20..... 가열수단
- <119> 30..... 분말 40..... 스테인레스 강

도면

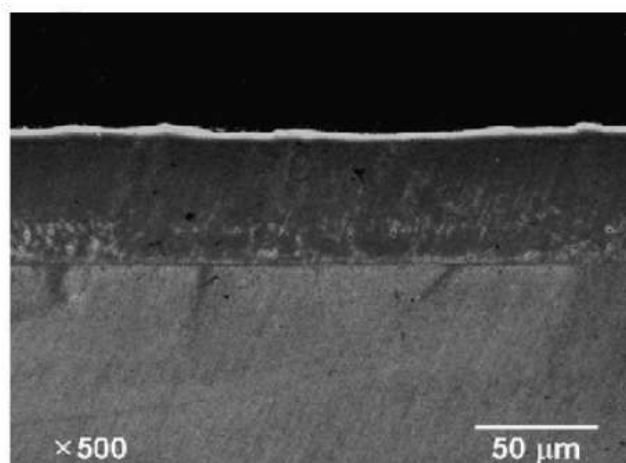
도면1



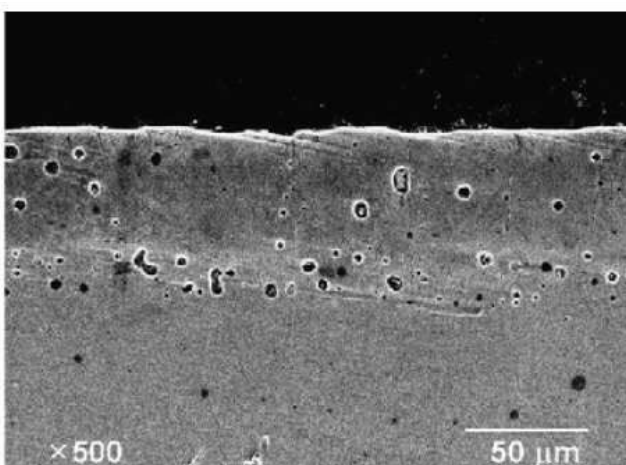
도면2a



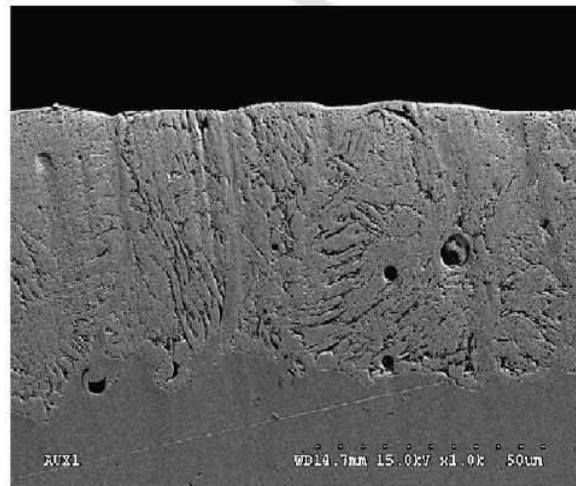
도면2b



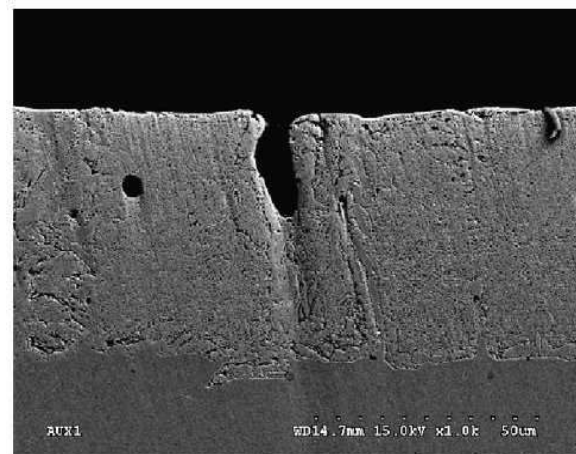
도면2c



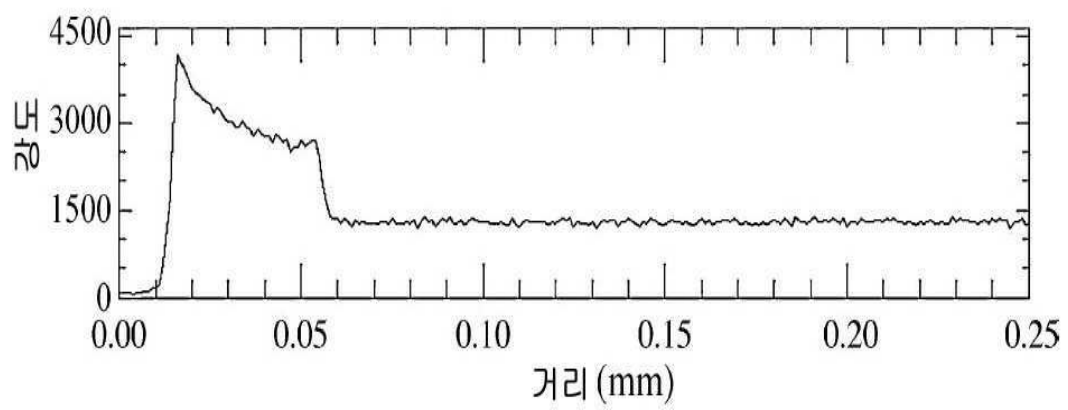
도면3a



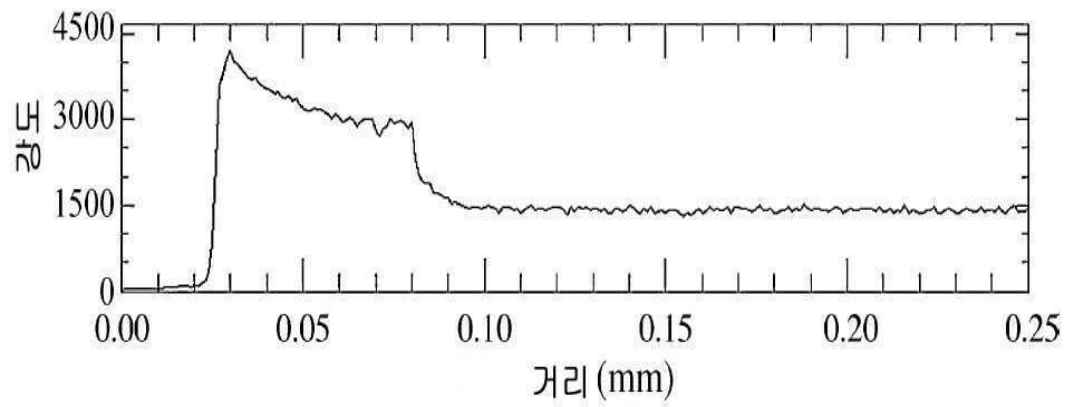
도면3b



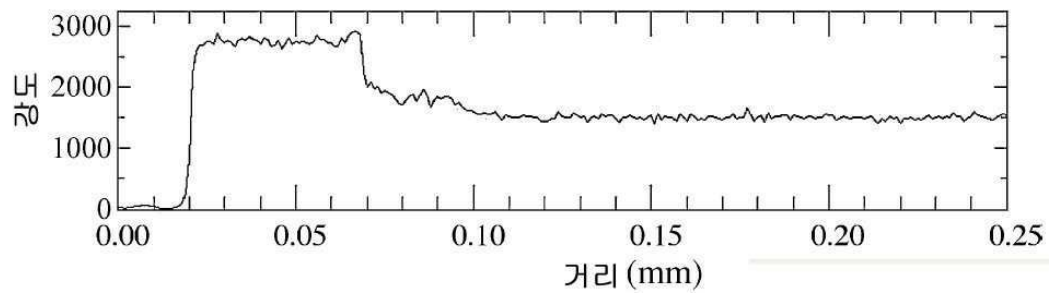
도면4a



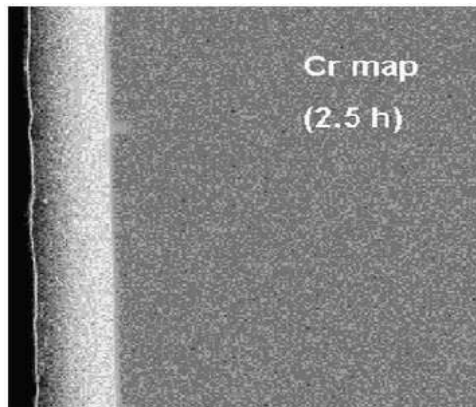
도면4b



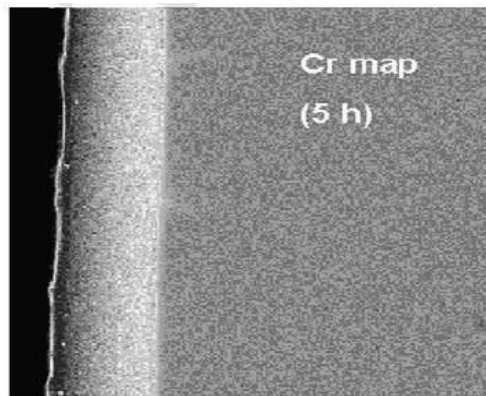
도면4c



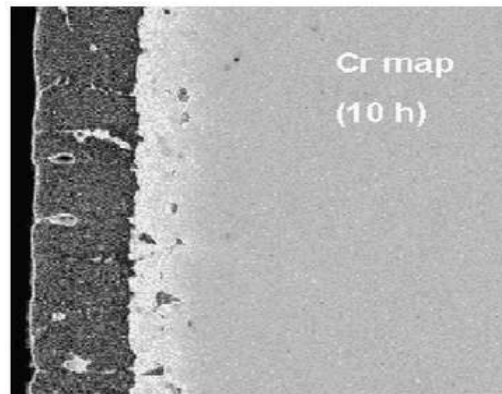
도면5a



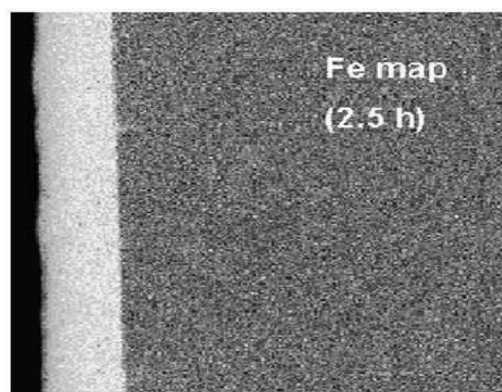
도면5b



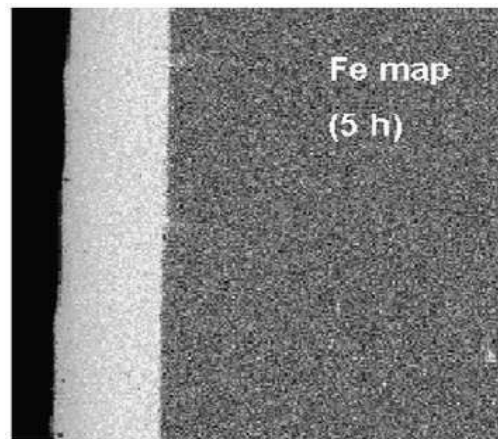
도면5c



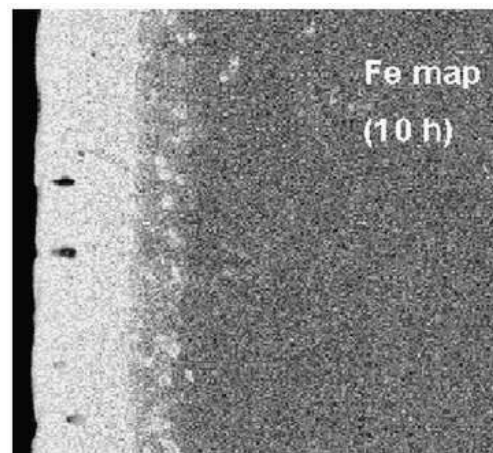
도면5d



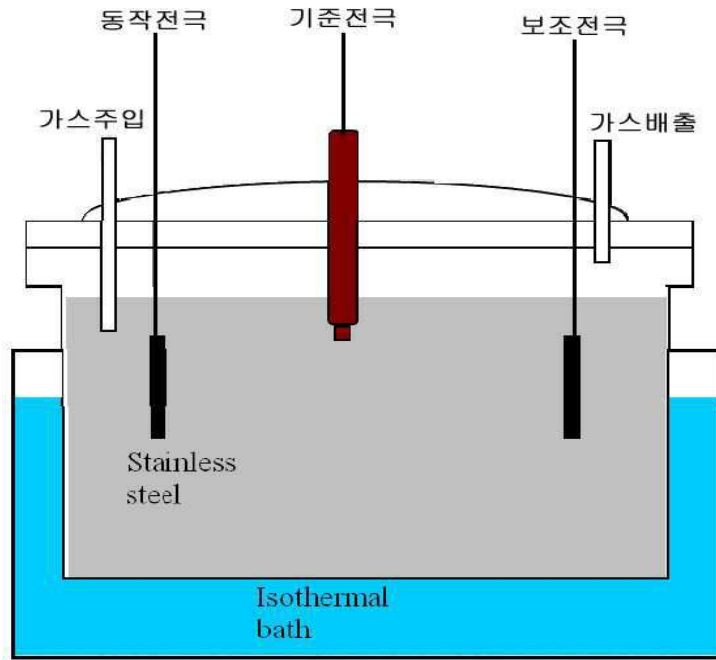
도면5e



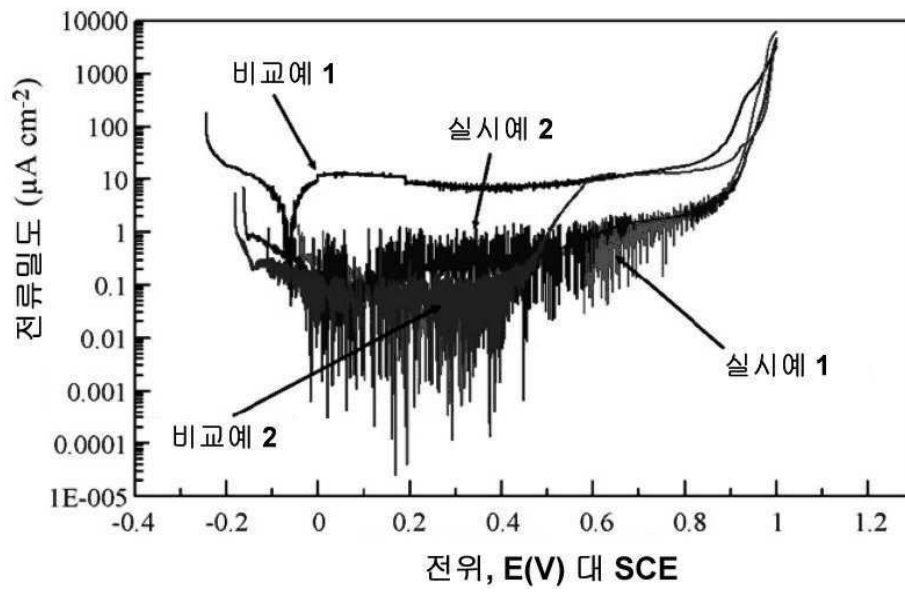
도면5f



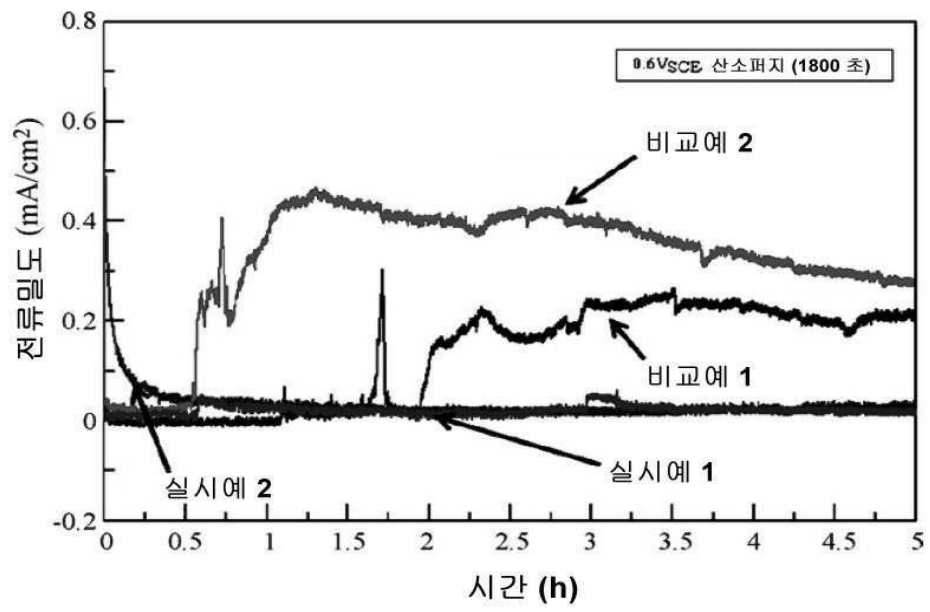
도면6



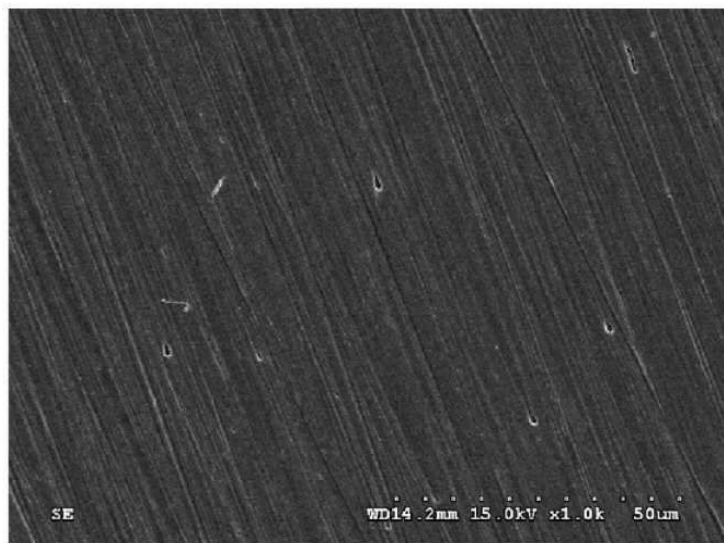
도면7



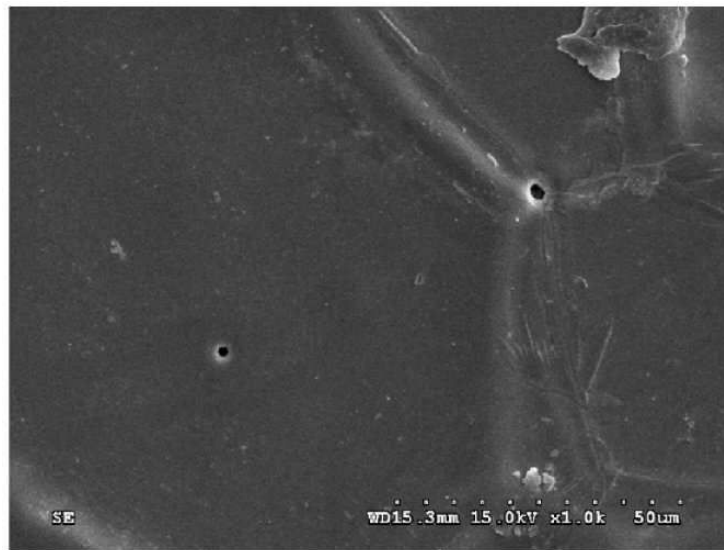
도면8



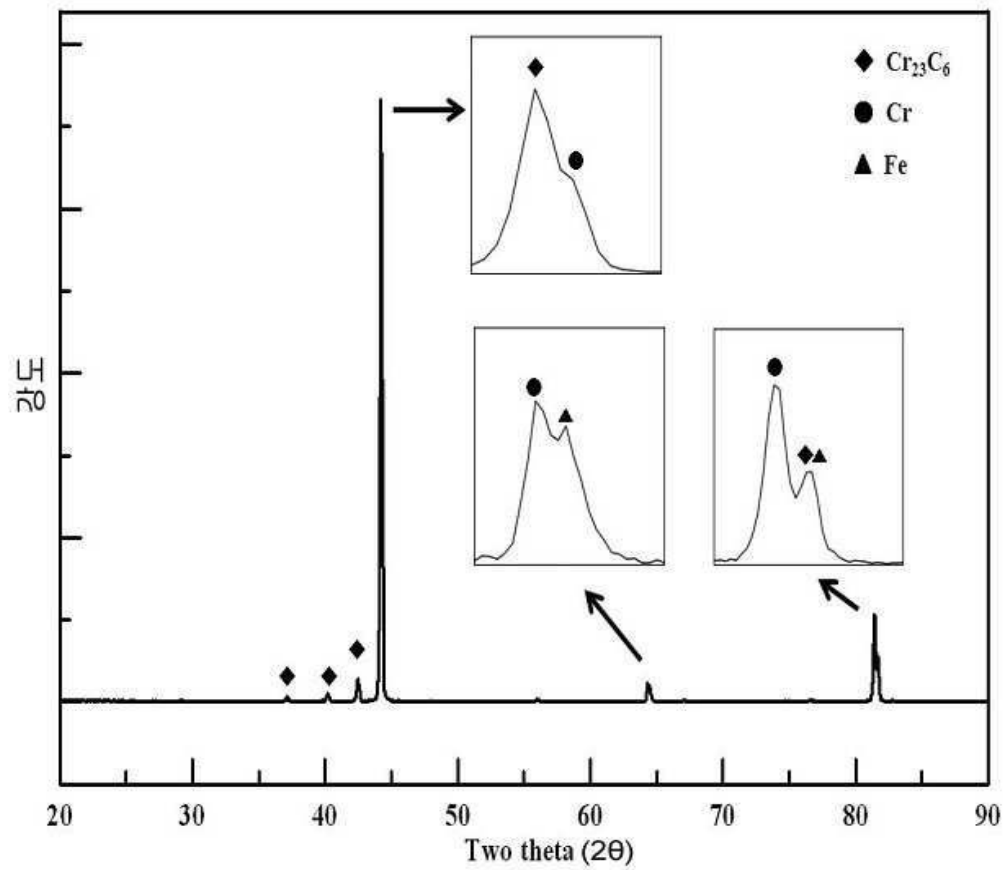
도면9a



도면9b



도면10



도면11

