

고분자 전해질 연료전지용 Ti 분리판을 위한 고분자와 Ti Sol-Gel 탄소코팅의 비교 연구

양원석^{1,†} · 이재호¹ · 노희석¹ · 유주현¹ · 박철민² · 이수연^{3,4} · 문성모³

¹현대제철 연구개발본부 모빌리티부품연구팀, 충남 당진시 북부산업로 1480

²KCC 중앙연구소 유기부분 칼라&분산, 경기 용인시 기흥구 마북로 240번길 17-3

³한국재료연구원 나노표면재료연구본부 전기화학연구실, 경남 창원시 창원대로 797

⁴과학기술연합대학원대학교 신소재공학과, 대전시 유성구 가정로 217

(2023년 12월 04일 접수, 2023년 12월 20일 수정, 2023년 12월 21일 채택)

Comparison Study of Polymer and Ti Sol-Gel Carbon Coating on Ti for PEMFC Bipolar Plates

Won-Seog Yang^{1,†}, Jae-Ho Lee¹, Hee-Suk Roh¹, Ju-Hyun Yoo¹, Chul-Min Park²,
Su-Yeon Lee^{3,4}, and Sung-Mo Moon³

¹Mobility Parts Research Team, R&D Division of Hyundai-Steel, Dangjin, 31719, Korea

²Organic Division, Color&Dispersion Unit, R&D Center of KCC, Youngin, 16891, Korea

³Surface & Nano Materials Division, KIMS, Changwon, 51508, Korea

⁴Advanced Materials Engineering, Korea UST, Daejeon, 34113, Korea

(Received December 04, 2023; Revised December 20, 2023; Accepted December 21, 2023)

In this work, we performed a comparative study examining two coatings on Ti Gr.1 for use in fuel cell bipolar plates. The coatings consisted of carbon black as the conductor along with acrylic polymer and Ti Sol-Gel binder as the binder. Ti Sol-Gel that had precipitated as TiO_2 in areas impregnated between carbon black gaps, thereby acting as a binder for carbon black and serving as a polymer coating. Neither of the coatings peeled off during the 90° bend test to check formability. The contact resistance of the TiO_2 coating was found to be lower than that of the polymer binder coating. Moreover, due to coating shrinkage (denser) that occurred during the heat treatment process, the TiO_2 binder coating showed almost the same level of corrosion resistance, as measured by potentiostatic and EIS tests, despite being thinner than the polymer coating. However, both the polymer binder coating and the TiO_2 binder coating had many pores and irregularities internally (around 10 ~ 100 nm) and on the surface (0.1 ~ 2 μm). We considered that these pores and irregularities contributed to the lower corrosion resistance.

Keywords: Corrosion, Ti Bipolar plate, Carbon black, Contact resistance, PEMFC

1. 서론

20세기 초, 3.0 Giga-Ton 수준이던 CO_2 배출량이 2022년 36.8 Giga-Ton에 이르고 [1], 지구 평균 기온상승이 0.89°C에 도달 [2]하는 등, 지구온난화 문제로 인한 재난은 지구 곳곳에 나타나고 있다. 이에 CO_2 배출 억제

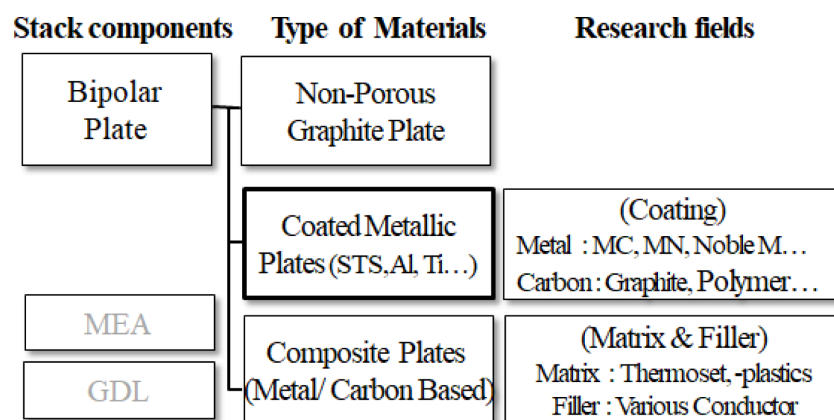
위한 다양한 규제들이 나타나고 있다 [3,4]. 이에 대응하여 자동차등 모빌리티 분야에서는 배출가스 저감을 위해, 기존 내연기관을 대체하여 배터리 및 연료전지가 주목받고 있다 [5]. 연료전지는 충전속도와 주행거리에서 배터리보다 뛰어나서, 특히 항공용이나 상용 부분 등에 채용이 기대되고 있다 [6-9]. 그러나 연료전지는 내구 및 효율 향상, 비용 저감, 전력밀도 증대, 원가 절감 및 공급망 확대 등의 도전과제를 가지고 있으며 [10-13]. 이를 극복하기 위해 재료와 부품의 개발과 시스템이나 생산공정 측면에서 활발한 연구가 진행되고 있다 [14].

[†]Corresponding author: wsyang@hyundai-steel.com

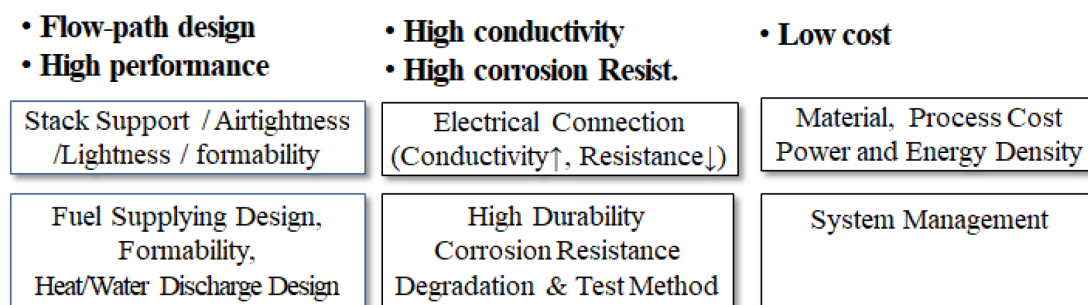
양원석: 책임연구원, 이재호: 책임연구원, 노희석: 책임연구원, 유주현: 선임연구원, 박철민: 책임연구원, 이수연: 석사과정, 문성모: 책임연구원

모빌리티에 주로 사용되는 고분자 전해질 연료전지 (PEMFC, Polymeric Electrolytic Membrane Fuel Cell)의 핵심인 스택(Stack)은 0.6 ~ 1.0 V 출력의 단위 셀(Unit Cell)이 직렬로 연결되어 설계출력을 내도록 설계된다.

이때 연료전지는 막전극접합체(MEA: Membrane Electrode Assembly), 가스확산층(GDL: Gas Diffusion Layer)과 분리판(Separator or Bipolar Plate)으로 구성된 스택과 주변장치로 이루어져 있으며, 이중 분리판의 주요 연구



(a) Types of Bipolar plate



(b) Technologies for Bipolar plates

Fig. 1. Research Fields of Bipolar Plates [15]

Table 1. Specification of Bipolar Plate [15,16]

Property		Unit	Target Value (DOE)
Electrical Conductivity		S/cm	> 100
Thermal Conductivity		W/(m·K)	> 10
Corrosion Resistance		$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	< 16
Chemical Stability		-	< pH 4
Interfacial Contact Resist. (ICR)		$\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$	< 30
Strength	Flexural	MPa	> 59 (Plug Power)
	Compressive		> 50
	Tensile		> 41 (Plug Power)
	Crush		> 4.2
Low Permeability O_2/H_2		$\text{cm}^3/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$	< 2×10^{-6}
Low Cost		\$	< 2 \$ /Plate or 10 \$ /kw

방향, 요구 성능과 규격을 Fig. 1과 Table 1에 나타내었다 [15,16].

Fig. 1a에서 나타냈듯이 분리판은 크게 흑연재(Graphite), 복합재료 (Composite) 및 금속 계열(Coated Metal)로 개발되고 있다. Fig. 1b와 Table 1에서 요구하는 품질에 대해 흑연재는 전도성, 화학적 안정성 및 내식성은 좋지만, 가공성이 좋지 못해 대량생산이 어렵다. 반면 티타늄(Ti), 스테인레스강 같은 금속 분리판은 금형 스탬핑(Stamping)을 이용한 유로(Gas Flow Channel)성형이 용이하여 대량생산이 가능하고, 원가를 낮출 수 있으며 열배출이나 강도 등은 높다. 단, Graphite에 비해 내식성이 열위하여, 이를 극복하기 위한 다양한 표면처리재들이 개발되고 있다 [17,18].

본 연구의 목적은 Ti 소재에, 전도체인 카본블랙(Carbon Black)이 포함된 고분자 수지와 Ti Sol-Gel 코팅이 적용되었을 때, Ti Sol-Gel 반응으로 생성된 TiO_2 가 바인더의 역할을 할 수 있는지와 연료전지 환경의 내식성과 전도성을 만족하는지 비교하는 것이다.

2. 연구방법

2.1 재료 및 코팅

본 시험에 사용된 재료와 시험편 제조 방법을 Fig. 2와 Table 2에 나타내었다. 사용된 시험편은 Ti Gr.1이며, 중성 탈지제로 표면을 세척하여 탈지를 한 후, 순수에 세척하고 자연 건조시켰다. 코팅 1은 열분해가 용이한 아크릴 수지와 전도체인 카본블랙을 건조된 코팅 조성비(wt%)가 60 : 40 이 되도록 도료를 제조하고 #3

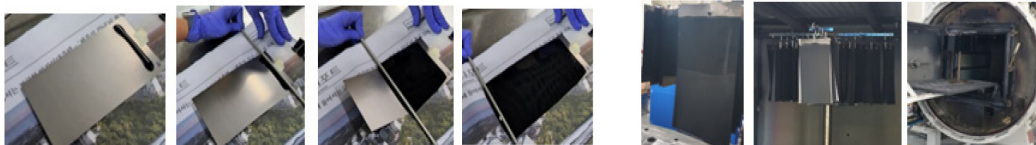
Barcoater로 코팅 후 건조하였다. 코팅 2는 코팅 1을 진공열처리 가열로에서 10^{-1} Pa, 600°C 10분 환경에서 열처리(1차)하여 코팅 내 수지를 제거하고, Ti Sol-Gel - 유기금속 전구체(Organometallic precursor)인 titanium tetraisopropoxide (TTIP)를 이용 - 반응 [19]을 이용해 얻었다. 코팅 2는 전구체 수용액(sol, 2 ~ 3 wt%)에 3분간 침지시켜 충분히 Ti sol을 카본 기공 사이로 침투시킨 후, 진공 건조로에서 10^{-2} Pa, 600°C 10 분동안 열처리(2차)하여 gel화시켜 얻었다. 즉, 코팅2의 바인더는 TTIP의 축합반응의 결과로 형성된 TiO_2 이다.

2.2 분석방법

코팅 1의 열적특성을 알기 위해, 질소 분위기에서 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온하면서 열중량분석(TGA)을 실시하였다. 코팅의 표면 및 단면 형상은 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM)으로 측정하였다. 단면 관찰은 집속이온빔장치(FIB)로 코팅층을 가공하고 Cu Grid에 부착시켜 TEM으로 진행하였다. 코팅의 도막 두께는 코팅된 시험편을 3 cm 길이로 절단 후, 에폭시에 고정 - 연마하고 SEM 이미지에서 30곳 이상 위치에서 두께를 측정하여 기록하였다. 두 코팅의 도막 작용기와 표면 성분변화는 푸리에변환-적외선분광분석기(FT-IR)와 X선 회절분석(XRD)으로 측정하였다. 접착저항은 0.32, 0.5, 1.0 MPa 압축력을 가하면서 HIOKI사 저항측정기로 측정하였다. 내식성은 $0.05\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2\text{ ppm HF} + 3000\text{ ppm H}_2\text{O}_2$ 용액, 40°C 에서 전위상승속도 1 mV/sec 로 $-0.25\text{ V}_{\text{vs OCP}}$ 에서 $1.0\text{ V}_{\text{vs Ag/AgCl}}$ 까지, Gammyr사 reference 600으로 순환 동전위를 측정하였다. 또한 진폭(Amplitude) 10 mV ,

Table 2. Sample types, compositions, coating processes

Class	Type and Composition	Thickness	Process
Ti	Gr.1	0.1 mm	Degreasing by EtOH
Coating 1	Polyacrylate (~59 wt%) Carbon Black (~40 wt%) Melamine (~1 wt%)	2 ~ 4 μm	#3 Barcoater → 150 $^\circ\text{C}$ 20min baking
Coating 2	Ti Gel ($\leq 3\text{ wt}\%$) Carbon Black ($\geq 97\%$)	1 ~ 2 μm	Coating1 Pyrolysis (10^{-1} Pa 600°C 10 min) → Ti Sol Soaking(3 min) → Gelation (10^{-2} Pa , 600°C 10min)



(a) Bar coating Process (Coating1)

(b) Sol Dip & Baking (Coating2)

Fig. 2. Coating process : Coating 1 and Coating 2

진동수 10 MHz와 10 mHz로 변화시키며, 분극시험과 동일한 부식용액에서 전기화학적 임피던스분광분석(EIS)을 실시하였다. 코팅의 성형성과 밀착성 확인은 성형성 시험기에서 0.2R 지그를 사용하여 90° 굴곡을 실시하고, Bending후 투명테이프를 붙이고 도막을 45° 각도로 박리시켜 테이프에 묻어나온 정도를 기록하였다.

3. 연구 결과 및 고찰

코팅 1의 열중량분석(TGA) 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 코팅 1의 아크릴 수지는 코팅 내 휘발용제의 감소와 멜라민과 수지의 축합반응으로 200 °C 초반까지 지속적으로 중량이 감소하여, 잔존 무게가 약 70 w%까지 중량변화가 나타난다. 그 이후 220 ~ 230 °C 부근부터 열분해가 일어나 400 °C 부근에서 최대의 열분해가 일어난다. 이후 온도에서는 수지가 없이 전도체인 카본블랙층만 존재하게 된다.

1차 열처리된 카본블랙 코팅층을 Ti Sol 용액에 침지시, Ti Sol이 탄소층인 카본블랙층의 틈으로 흡수되며, 이후 2차 열처리 시 코팅 내 Ti Sol의 H₂O와 Alcohol이 제거되며 축합반응이 일어나고 [20], 약 1 ~ 2 nm 크기의 작은 TiO₂로 망상 구조(Network)가 형성된다(Fig. 4).

1 ~ 2 nm TiO₂ 망상 형태는 카본 개별입자를 둘러싸고 있는 것이 아니라, 카본 층의 틈에 침투하여 겔화하여 존재하고, 열처리 전 수지와 같이 안료들을 응집시키는 바인더의 역할을 나타내는 것으로 보인다. 그러나 코팅 단면에는 열처리 전 코팅에서 존재하던 10 ~ 100 nm 크기의 기공들이 다수 존재한다. 기공 발생 원인은 도료의 코팅화 과정 중 공기의 혼입이나 축합반응 잔존물 및 용제의 휘발로 생성된 기공으로 추정되며, Ti Sol-Gel 반응과 열처리로도 이런 기공을 제거할 수 없다. 이는 내식성과 전도성에 저하요인이 되는 것으로 생각된다.

SEM으로 관찰된 단면 (Fig. 5)과 표면(Fig. 6)의 형상은 코팅 1과 2(열처리 전후)의 도막 두께 변화와 코팅

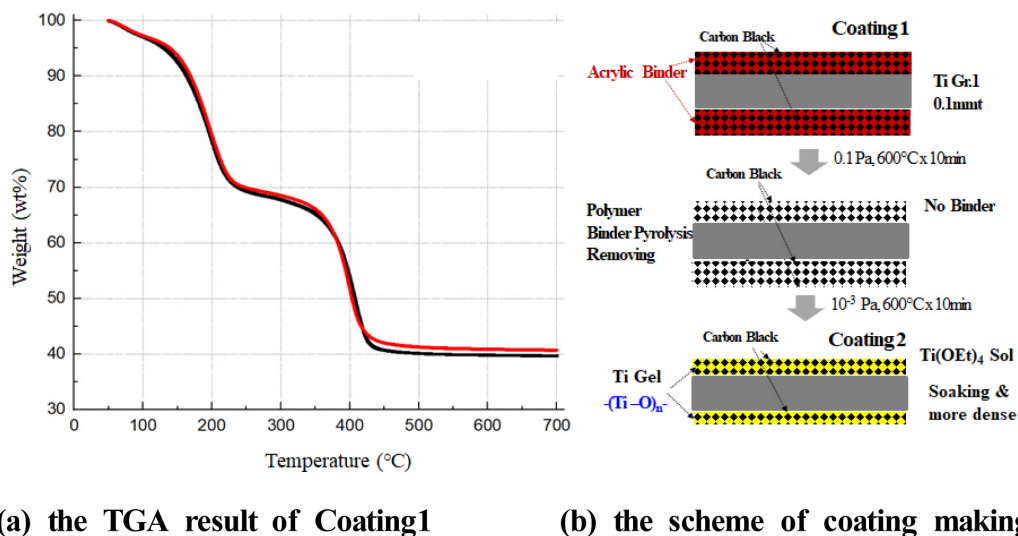


Fig. 3. The scheme of coating making procedure

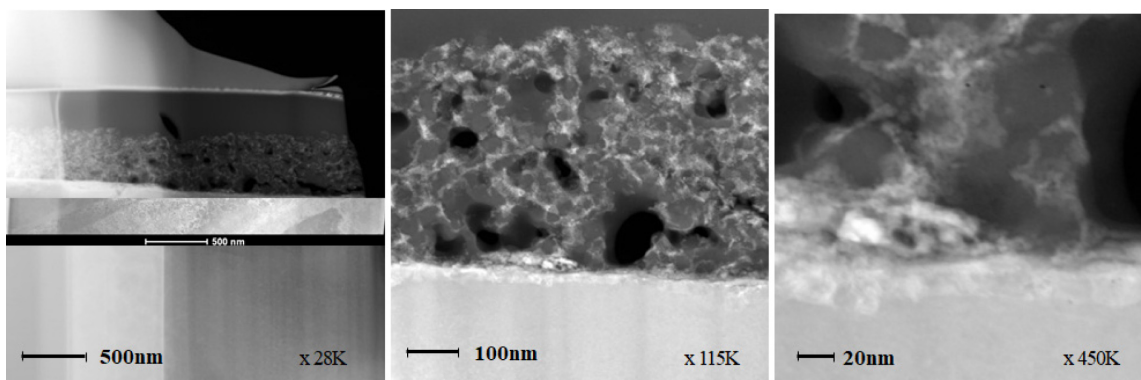


Fig. 4. TEM Image of Ti gel binder : coating2

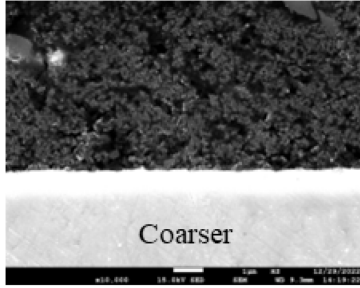
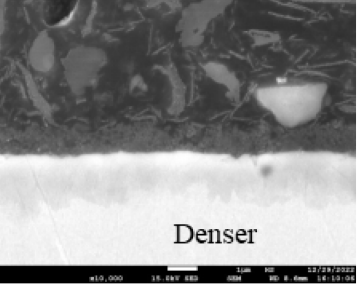
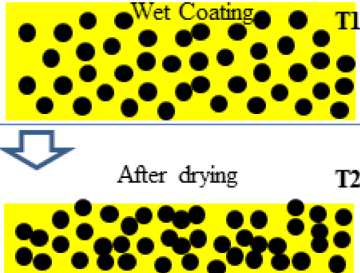
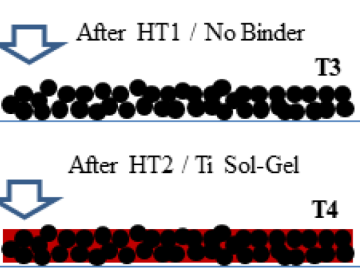
	Coating A	Coating B
Coating thickness / Average (μm)	3 ~ 8 / 5.1	0.8 ~ 1.2 / 1.0
Cross-section SEM Images	 Coarser	 Denser
Schematic Image	 <p>Wet Coating T1</p> <p>After drying T2</p>	 <p>After HT1 / No Binder T3</p> <p>After HT2 / Ti Sol-Gel T4</p>

Fig. 5. Results of coating thickness and schematic coating thickness changes

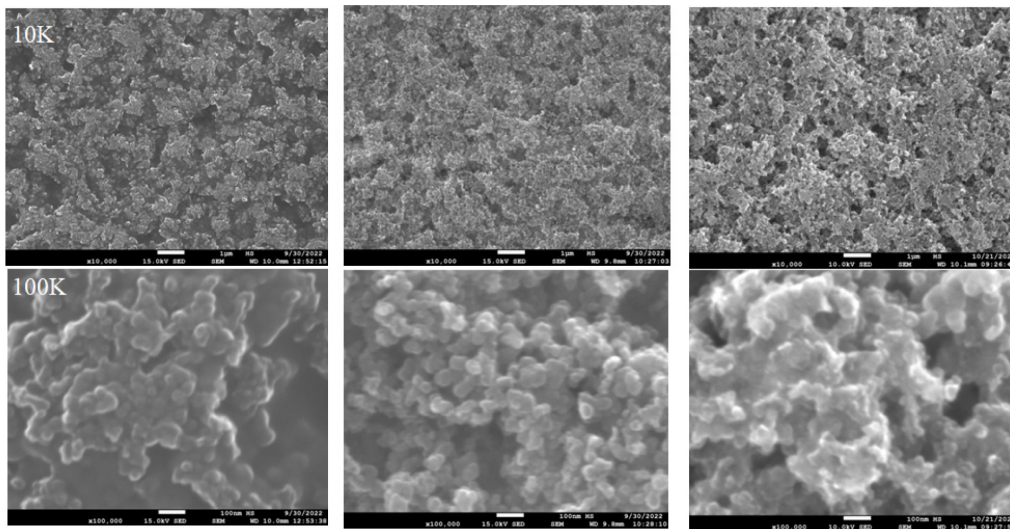


Fig. 6. SEM Images of coating1 and 2 : Surface Morphology

층의 치밀도를 보여준다. Fig. 5a는 열처리 전후 코팅층 두께 분포를 나타낸 것이다. 코팅 1의 평균 코팅두께는 약 $5\mu\text{m}$ 에서 코팅 2는 $1\mu\text{m}$ 정도로 낮아지고, 두께 산포가 크게 감소한다. 또한 Fig. 5b 알 수 있듯이 코팅 1과 비교하면 코팅 2의 치밀성은 크게 증가한다. 이를 모식도로 나타내면 Fig. 5c와 같다. 코팅 직후 T1이던 도막 두께는 건조과정중 열수축과 표면장력의 영향 [21]으로 T3로 낮아지지만, 열처리 후 T3로 매우 낮아지면

서 치밀도는 증가한다. 열처리 후 수지층이 없으면 두께 변화는 보이지 않고 Ti Sol-Gel 처리 후에도 그 두께 변화(T4)는 없는 것을 알 수 있다. 코팅표면의 형상은 Fig. 6에 나타내었다. 코팅1의 수지바인더가 카본 블랙 분산체($200 \sim 800\text{nm}$)를 둘러싸고 있으며(Fig. 6a), 1차 열처리 후에는 바인더 없이 탄소 입자들이 단독으로 존재한다(Fig. 6b). 코팅 2는 TiO_2 층이 탄소입자를 얇게 둘러싸고 있는 것을 보여준다. 코팅 1은 카본블랙

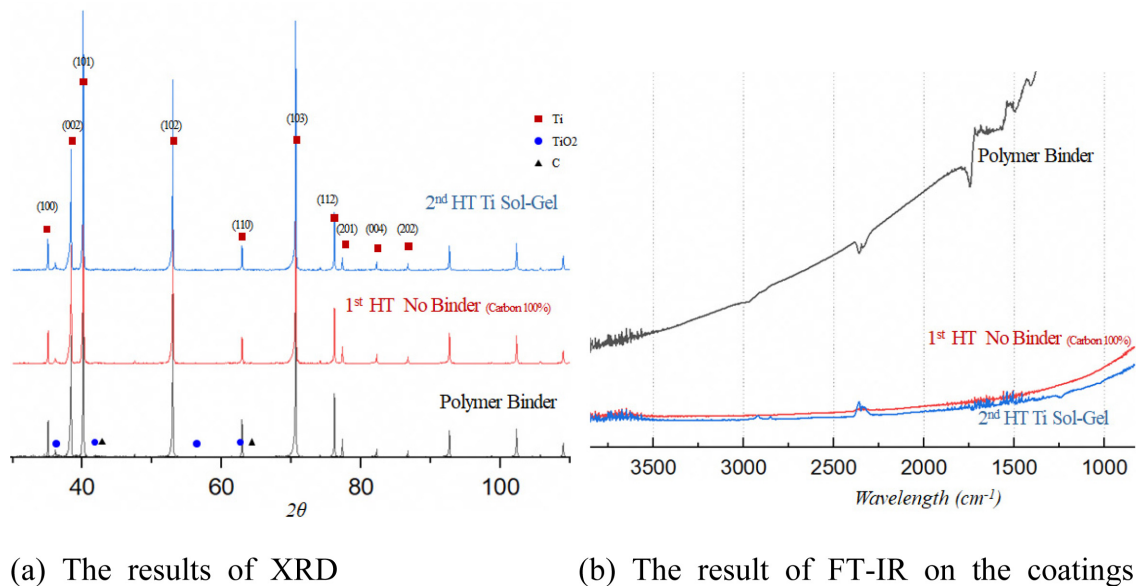


Fig. 7. Results of XRD & FT-IR of coating1,2 (Before & After Heat Treatment)

분산물을 수지가, 코팅 2는 Ti Sol이 탄소층 틈새를 스며들어 TiO_2 가 바인더 역할을 나타낸다고 생각할 수 있다.

그러나, Fig. 5, 6의 코팅 표면과 단면의 이미지는 균일하지 못하고 많은 기공들이 존재한다는 것을 보여준다. 이는 부식유발물질이 쉽게 코팅을 투과하여 소재의 부식반응을 일으킬 수 있는 통로가 될 수 있다. 코팅의 내식성 확보를 위해서는 기공과 불균일한 표면의 개선이 필요하다고 생각된다.

Fig. 7에 코팅 1, 2의 표면성분변화를 나타내는 X선 회절분광법(XRD)과 푸리에변환-적외선분광(FT-IR) 결과를 나타내었다. 코팅 2는 저산소분위기 - 열처리를 통해 코팅 1에서 제조되어 표면에 산화막의 생성이나, TiO_2 - Rutile이나 Anatase 같은 결정특성의 변화로 인한 고유 회절각(2θ)의 변화가 보이지 않는다(Fig. 7a). 일반적으로 TiO_2 가 550 °C이하 열처리에서는 Anatase, 800 °C 이상에서는 Rutile 격자가 안정하게 형성되고 650 °C에서는 Anatase와 Rutile이 혼합되어 나타나는데 [22], 코팅 1과 2에서 격자 변화는 보이지 않는다. 또한, 바인더가 전혀 존재하지 않는 1차 열처리재는 파수(wavenumber)에 따라 전혀 작용기의 굽힘(Bending)이나 스트레칭(Stretching) 피크가 나타나지 않는다. Coating1에서는 3000 cm^{-1} 부근에서 수지 내-OH peak가 나타나나, 열처리 후에는 1620, 3430 cm^{-1} 부근에 Ti-OH peak가 나타나지 않는다. 코팅 2는 대부분 TiO_2 바인더라고 생각된다.

분리판은 수소와 산소의 반응으로 생성된 전류를 생성하는 역할을 수행하기예, 접촉저항은 연료전지 분리판의 중요 품질특성 평가항목 중 하나이다. 연료전지 자

동차의 스택 체결압력은 1 MPa 수준이지만, 시간이 지남에 따라 체결압력이 감소할 수 있어, 많은 접촉저항 시험방법들은 체결압력에 따른 접촉저항변화를 측정한다 [23]. Fig. 8에 본 시험에 사용된 접촉저항 시험방법 [24]과 0.32 ~ 1 MPa 압축력에 따른 결과를 나타내었다. 접촉저항은 코팅재의 저항에서 GDL 한 장의 저항을 뺀 값에서 측정면적을 곱한 값으로, 코팅재 한 면의 접촉저항을 의미한다. 압축력 증가에 따라 접촉저항은 감소하는 경향을 보이고 있으며, 코팅 1보다 코팅 2가 훨씬 낮은 접촉저항을 보였다. 그 원인은 코팅 2가 코팅 1보다 탄소와 탄소 입자사이의 밀착이 크고 바인더의 두께가 작으며 바인더 자체의 저항이 낮다고 추정되고 있다. 또한, 열처리 시 탄소 입자를 묶어주고 있는 TiO_2 도 결정 내 격자 결합의 증가(TiO_x 로 변화)로 저항이 낮아진다고 알려져 있는 것 [25,26]도 영향을 주고 있다고 생각된다.

코팅의 내식성은 40 °C, 0.05 M H_2SO_4 + 2 ppm HF + 3000 ppm H_2O_2 용액에서, 동전위분극시험과 전기화학적임피던스 분광시험으로 실시하고 그 결과를 Fig. 9와 Table 3에 나타내었다.

부식시험을 구성할 때, 실제 필드에서 주어지는 부식환경을 모사하여 가속환경을 구성하는 것이 필요하다. 그러나, 연료전지 스택 내부는 수소와 산소 반응의 ‘생성’수, 가동 시 가습 환경이 혼합되어 스택 내 정확한 부식환경 측정이 어렵다. 이에 많은 실험실 수준의 분리판 부식 연구에서는 1.0 ~ 0.0005 M까지(pH 1 ~ 3)의 황산 수용액과 2 ~ 0.1 ppm의 불산 수용액을 사용

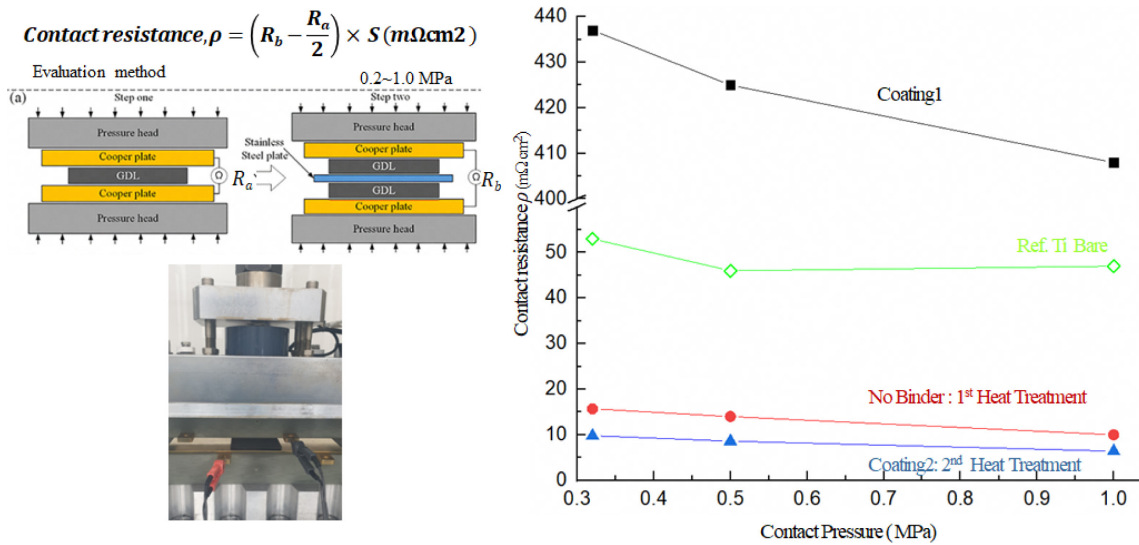


Fig. 8. Results of contact resistance between coating 1 and 2

하고 있으며, 공기극에서 이월되는 산소로 가속시켜 과산화수소나 산소공급을 추가하기도 한다 [12,16]. 분리판이 스택 열화에 영향을 미치는 것은 금속이온의 산화-환원과정에서 발생하는 Fenton Reaction [27]으로 생성되는 라디칼(Radical)이라고 알려져 있고, 이 라디칼은 분리막의 -COOH, -CF₃, -SO₃H 등과 반응하여 황산, 불산을 만들어 낸다 [27-31]. Ti재에서도 H₂O₂ 존재 시 pseudo-Fenton 반응이 일어날 수 있다 [32]. 황산-불산 혼합 수용액과 여기에 과산화수소가 추가된 수용액에서 Ti 양극분극곡선의 형태는 다르다. 황산과 불산수용액에 과산화수소가 추가되면, 추가되지 않은 용액에서보다 부동태 영역으로 이동한다.

Meerakker [34]에 의하면 라디칼은 산화와 수소 재결합 반응에 참여할 수 있다. 이는 과산화수소에서 생성되는 라디칼이 양이온인 금속이온과 반응하여 금속의 산화막 형성에도 영향을 주는 것으로 생각할 수 있다. 단, 과산화수소는 금속이온과 반응하여 라디칼을 만들어 분리막에 영향을 미쳐 분리막 열화반응을 가속화하기에 적합 [12]하나, 금속분리판 단독 평가의 부식용액으로 사용해야 하는지 그 첨가 적정량은 어떠한지 향후 추가적인, 검토가 필요하다고 생각된다. 연료전지 분리판 단품의 DOE 내식성은 양극분극곡선의 0.6 V_{vs Ag/AgCl}에서의 전류밀도를 기준으로 측정된다. 이 규격 [16]을 만족하기 위해, 양극분극곡선을 저전류밀도(왼쪽)으로 이동하거나, 용해가 아닌 부동태 곡선으로 만들어야 한다. 또한 E_{corr}를 0.6 V에 근접시켜 전류밀도가 최소화되도록 할 수 있는데, 양극분극곡선의 기울기가 작을수록 실제 부식환경에서 성능저하가 우려된다.

Fig. 9a는 코팅 1과 2의 순환동전위곡선이며, Table 3

은 분극 상승곡선을 바탕으로 전기화학적 파라미터들을 측정할 결과이다. Fig. 9a의 분극곡선의 상승과 하강을 비교할 때, 하강영역이 저전류밀도에 위치하고 있다. 코팅 1 모두 전위가 상승할 때, 부동태 피막형성은 알 수 없으나 하강시는 부동태화 된 것을 알 수 있다. 그러나 코팅 2는 상승과 하강시 모두 부동태 형성이 확인되지 않는다.

그러나 코팅 1은 하강할 때, E_{corr}이 상승시 보다 낮은 영역에 위치하는 것은 추가 분석이 필요하다. 0.6 V_{vs Ag/AgCl}에서의 전류밀도는 각각 2.32와 4.79 μ A/cm²로 크게 차이가 나지 않는다. 코팅들의 도막 두께가 각각 5 μ m와 1 μ m차이인데도 차이가 크지 않은 것은 코팅의 치밀성이 영향을 준 것으로 생각된다. 그러나, Tafel 기울기들은 두 코팅 모두 0.05 V/decade를 크게 초과하고 있다. 이 E_{corr}과 부식환경에서 Ti \rightarrow Ti³⁺ \rightarrow Ti⁴⁺ 용해 [34]와 다양한 수산화물 형성 [35]이 복합적으로 일어나고 있다고 생각된다. Ti 분리판 시험용액 범위인 Pourbaix diagram [36]의 pH 1~3의 전위변화에 의해 다양한 안정한 부식생성물들이 예측되고 있으며, pH 1과 pH 3 영역의 부식생성물에 대해서는 좀 더 세밀한 연구가 필요하다고 생각된다.

Fig. 9b에서 전기화학적임피던스분광법(EIS)을 이용한 코팅 1, 2의 log|Z| 값이 7 이상일 때는 적합한 내식성 코팅이라고 판단 [37]할 수 있지만, 코팅 1, 2는 log|Z| 값이 5이하여서 두 코팅 모두 우수한 내식성을 가졌다고 말할 수 없다. EIS에 의한 코팅의 부식열화 비교평가는 유용한 방법으로 알려지고 있고 [38-40], 많은 유기코팅의 초기 log|Z| 값은 8~10 이상을 나타내기도 하지만, 코팅을 통한 전도성과 내식성을 동시에 요구하는 연료

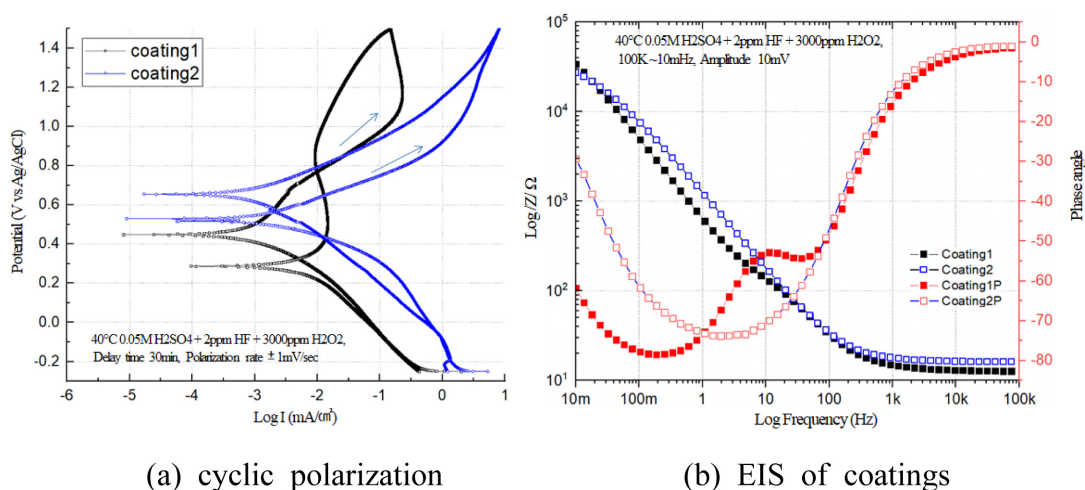


Fig. 9. The results of corrosion resistance

Table 3. Tafel Parameter of Potentiodynamic Polarization (1st E_{corr})

Binder	Corrosion density @ 0.6 V ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (V vs Ag/AgCl)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (V/decade)	β_c (V/decade)	R_p (Ω)
Polymer	2.32	0.45	0.79	3.93	7.00	105
Ti Gel	4.79	0.53	2.70	7.06	3.69	329

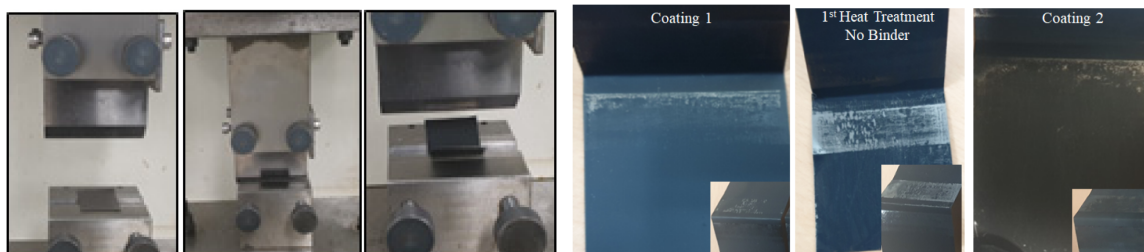


Fig. 10. The results of corrosion resistance

전지 분리판 코팅 $\log|Z|$ 의 적정값 범위는 추가 연구로 설정되어야 한다고 판단된다. 또한 일반 구조재 코팅에서는 부식유발 물질이 코팅 결함부로 유기코팅을 투과하여 도막의 박리를 진행시켜 도막열화가 진행된다 [41]. 즉, 도막의 내식성은 도막의 밀착성에 큰 영향을 받는다 [38]. 그러나, 기존 구조재 코팅과 달리, 수 μm 두께의 연료전지 코팅 내식성은 부식물질의 투과시간이 매우 짧고, 코팅 밀착력보다는 소재의 양극용해에 더 큰 영향을 받는다고 생각된다. 따라서, 향후 코팅 내 결함과 두께, 코팅재 종류 등에 따른 다양한 연구들을 통해, 기존 코팅의 내식성과 다른, 박막 내식성 인자들의 상관성에 대한 추가 연구도 필요하다고 생각된다.

Fig. 10은 90° 굴곡성 시험기에 의한 코팅1과 2의 밀착력 평가방법과 90° 굴곡후 꺾어진 부위를 테이프로 떼어낸 결과이다.

바인더가 없는 1차 열처리 시험편은 테이프에 의해 전체 코팅이 박리되지만, 코팅 1과 2는 테이프에 의해 박리되지 않고 소재에 잘 밀착되어 있는 결과를 나타낸다. 이는 고분자 수지와 Ti Sol-Gel의 바인더 특성은 우수한 것으로 나타난다.

4. 결론

본 연구는 Ti 재료에 아크릴 고분자 수지와 카본블랙을 혼합한 코팅 1과 코팅 1에 열처리하여 고분자수지를 제거하고 Ti Sol-Gel을 바인더로 활용한 코팅 2를, 연료전지 분리판 시험방법들로 비교·평가하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1) 코팅 1(아크릴 수지)과 코팅 2(Ti sol-gel에 의한 TiO_2)는 모두 카본블랙의 바인더 역할을 행할 수 있다.

아크릴 수지는 탄소 입자 분산체들을 고정 하고, Ti sol-gel은 함침된 곳에서 1 ~ 2 nm의 TiO₂로 석출하여 탄소 입자 를 고정한다. 또한 90° 굴곡에서도 충분한 밀착성을 보였다.

2) 코팅 2는 코팅1보다 1/5로 두께가 감소되며 보다 치밀한 코팅 구조를 가 졌다. 이로 인해 도막 두께는 낮 지만 내식성은 코팅 1과 유사하였고 접촉 저항은 오히려 낮았다.

3) 코팅 1, 2 모두 표면 0.1 ~ 2 μm이하의 기공, 단면 에는 10 ~ 100 nm의 기공이 존재하며 이는 동전위 분극과 전기화학적임피던스분광법(EIS)에서의 낮은 내식 성에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

4) Ti 분극곡선의 Tafel Slope는 일반적인 값보다 매 우 높았다. Ti 소재는 pH, 전위 및 부식용액 구성에 따 른 반응에 대해 추가적인 연구가 필요할 것 으로 생각된다.

감사의 글

이 연구는 2023년도 산업통상자원부 및 산업기술평가 관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구입니다(20015756, 대형 상용차용 연료전지 스택 내구성 확보 운전기술 개발).

References

1. International Energy Agency, <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022> (2023).
2. W. Steffen, W. Broadgate, L. Deutsch, O. Gaffney, C. Ludwig, The Trajectory of the Anthropocene: the Great Acceleration, *Anthropocene Review*, **2**, 81 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1177/2053019614564785>
3. Goddard Space Flight Center, National Aeronautics and Space Administration, <https://earthobservatory.nasa.gov/world-of-change/global-temperatures> (2023).
4. European Commission, Commission proposes new Euro 7 standards to reduce pollutant emissions from vehicles and improve air quality, https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_22_6495 (2022).
5. International Energy Agency, World Energy Outlook, <https://iea.blob.core.windows.net/assets/830fe099-5530-48f2-a7c1-11f35d510983/WorldEnergyOutlook2022.pdf> (2022).
6. Unite State Environmental Protection Agency, <https://www.epa.gov/lep/migug-daegioyeombangjibeob-yoyag> (2023).
7. D. D. Wolf, Comparison of Battery Electric Vehicles and Fuel Cell Vehicles, *World Electric Vehicle Journal*, **14**, 262 (2003). Doi: <https://doi.org/10.3390/wevj14090262>
8. V. Aravindan, J. Gnanaraji, Y. S. Lee, S. Madhavi, Insertion-type electrodes for nonaqueous Li-ion capacitors, *Chemical Reviews*, **114**, 11619 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1021/cr5000915>
9. O. Z. Sharaf and M. F. Orhan, A Overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **32**, 810 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.012>
10. S. C. Lee, W. Y. Jung, Analogical Understanding of the Ragone plot and a New Categorization of Energy Devices, *Energy Procedia*, **88**, 526 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.06.073>
11. S. G. Kandlikar, Z. Lu, Thermal management issues in a PEMFC stack – A brief review of current status, *Applied Thermal Engineering*, **29**, 1276 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2008.05.009>
12. J. Ryouse, Automotive Engineering Series5: A principles and Application of Fuel Cell, Toyota Central R&D Lab. 12-83 (2023).
13. Z. Xu, D. Qiu, P. Yi, L. Peng, X. Lai, Towards mass applications: A review on the challenges and developments in metallic bipolar plates for PEMFC, *Progress in Natural Science: Materials International*, **30**, 815 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.10.015>
14. D. Pagageorgopoulos, Proc. 2023 Annual Merit Review, Fuel Cell Technologies subprogram Overview, Arlington, VA, USA (2023). https://www.hydrogen.energy.gov/docs/hydrogenprogramlibraries/pdfs/review23/fc000_papageorgopoulos_2023_o.pdf
15. R. K. Gautam, S. Banerjee and K. K. Kar, Bipolar plate materials for proton exchange membrane fuel cell application, *Recent Patents on Material Science*, **8**, 15 (2015). Doi: <https://doi.org/10.2174/1874464808666150306223104>
16. Hydrogen and Fuel Cell Technologies office of Department of Energy, DOE Technical Targets for polymer electrolyte membrane fuel cell components, <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-polymer-electrolyte-membrane-fuel-cell-components#bipolarplate>
17. 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>
18. N. F. Asri, T. Husaini, A. B. Sulong, E. H. Majlan and W. R. W. Daud, 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>

19. D. Wang, G. P. Bierwagen, Sol-gel coatings on metals for corrosion protection, *Progress in Organic Coatings*, **64**(4), 327 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.010>
20. J. G. Mahy, L. Lejeune, T. Haynes, S. D. Lambert, R. Henrique, M. Marcilli, C. A. Fustin and S. Hermans, Eco-Friendly Colloidal Aqueous Sol-Gel Process for TiO₂ Synthesis : The Peptization Method to Obtain Crystalline and Photoactive Materials at Low Temperature, *Catalysts*, **11**, 768 (2021). Doi: <https://doi.org/10.3390/catal11070768>
21. K. Pelissier and D. Thierry, Powder and High-Solid Coatings as Anticorrosive Solution for Marine and Offshore Applications? A Review, *Coatings*, **10**, 916 (2020). Doi: <https://doi.org/10.3390/coatings10100916>
22. A. Cenovar, P. Paunovic, A. Grozdanov, P. Makreski, E. Fidancevska, Preparation of nano-crystalline TiO₂ by Sol-gel method using titanium tetraisopropoxide (TTIP) as a precursor, *Advances in Natural Science: Theory & Applications*, **1**, 133 (2012).
23. L. Molmen, L. Fast, A. Lundblad, P. Eriksson and P. Leisner, Contact resistance measurement methods for PEM fuel cell bipolar plates and power terminals, *Journal of Power Sources*, **555**, 232341 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232341>
24. N. Shaigan, X. Z. Yuan, F. Girard, K. Fatih, M. Robertson, Standardized testing framework for quality control of fuel cell bipolar plates, *Journal of Power Sources*, **482**, 228972 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228972>
25. A. F. Arif, R. B. Balgis, T. Ogi, F. Iskandar, A. Kinoshita, K. Nakamura and K. Okuyama, Highly Conductive nano-sized Magneli phases titanium oxide (TiOx), *Scientific Reports*, **7**, 3646 (2017).
26. T. Sekiya, T. Yagisawa, N. Kamiya, D. D. Mulmi, S. Kurita and Y. Murakami, Defects in Anatase TiO₂ Single Crystal Controlled by Heat Treatments, *Journal of the Physical Society of Japan*, **73**, 703 (2004). Doi: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.73.703>
27. K. H. Wong and E. Kjeang, Mitigation of chemical membrane degradation in fuel cell: understanding the effect of cell voltage and iron ion redox cycle, *Chemistry Sustainability Energy Materials*, **8**, 1072 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201402957>
28. T. Tsuneda, Fenton reaction mechanism generating no OH radicals in Nafion membrane decomposition, *Scientific Reports*, **10**, 18144 (2020).
29. X. Z. Yuan, H. Li, S. Zhang, J. Martin, H. Wang, A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocol, *Journal of Power Sources*, **196**, 9107 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.082>
30. A. Pozio, R. F. Silva, M. D. Francesco and L. Giorgi, Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination, *Electrochimica Acta*, **48**, 1543 (2003). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00026-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00026-4)
31. P. Ren, P. Pei, Y. Li, Z. Wu, D. Chen and S. Huang, Degradation mechanism of proton exchange membrane fuel cell under typical automotive operating condition, *progress in Energy and Combustion Science*, **80**, 100859 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100859>
32. Z. Liu, T. Wang, X. Yu, Z. Geng, Y. Sang, H. Liu, In situ alternative switching between Ti⁴⁺ and Ti³⁺ driven by H₂O₂ in TiO₂ nanostructures: mechanism of pseudo-Fenton reaction, *Materials Chemistry Frontiers*, **1**, 1989 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1039/C7QM00163K>
33. J. E. A. M. van den Meerakker, On the mechanism of electroless plating. II. One mechanism for different reductants, *Journal of Applied Electrochemistry*, **11**, 395 (1981)
34. F. Fasmin, B. V. S. Praveen and S. Ramanathan, A Kinetic Model for the Anodic Dissolution of Ti in HF in the Active and Passive Regions, *Journal of The Electrochemical Society*, **162**, 604 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1149/2.0251509jes>
35. M. Motoshichi, S. Muraji, K. Eishin and I. Syu, Reaction of Hydrogen Peroxide with Titanium (IV) at Different pH values, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **29**, 904 (1956). Doi: <https://doi.org/10.1246/bcsj.29.904>
36. M. Pourbaix, *NACE*, USA, **213** (1974). <http://sunlight.caltech.edu/aic/pourbaix.pdf>
37. Gamry, <https://www.gamry.com/assets/Uploads/EISCorrosionCoatings.pdf>
38. C. G. Oliveira and M. G. S. Ferreira, Ranking high-quality paint system using EIS. Part I: Intact coatings, *Corrosion Science*, **45**, 123 (2003). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00088-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00088-4)
39. G. Grundmeier, W. Schmidt and M. Stratmann, Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation, *Electrochimica Acta*, **45**, 2515 (2000). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00348-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00348-0)
40. J. M. McIntyre, H. Q. Pham, Electrochemical Impedance spectroscopy; a tool for organic coating optimization, *Progress in Organic Coatings*, **27**, 201 (1996). Doi: [https://doi.org/10.1016/0300-9440\(95\)00532-3](https://doi.org/10.1016/0300-9440(95)00532-3)
41. A. Amirudin and D. Thierry, Corrosion mechanisms of phosphated zinc layers on steel as substrates for automotive coatings, *Progress in Organic Coatings*, **28**, 59 (1996). Doi: [https://doi.org/10.1016/0300-9440\(95\)00554-4](https://doi.org/10.1016/0300-9440(95)00554-4)