

# PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)용 바이폴라 플레이트 표면개질

전광연, 윤영훈, 차인수  
동신대학교 수소에너지학과

## Surface treatment of bipolar plates for PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) application

Gwang-Yeon Jeon, Young-Hoon Yun, In-Su, Cha

Dept. of Hydrogen & Fuel Cell Technology, Dngshin University, Jeonnam 520-714 Korea

### ABSTRACT

Stainless steel 304 and 316 plates were deposited with the multi-layered coatings of titanium film (0.1 $\mu$ m) and gold film (1-2 $\mu$ m) by an electron beam evaporation method. The XRD patterns of the stainless steel plates modified with the multi-layered coatings showed the crystalline phases of the external gold film and the stainless steel substrate. Surface microstructural morphologies of the stainless steel bipolar plates modified with multi-layered coatings were observed by AFM and FE-SEM images. The external gold films formed on the stainless steel plates showed microstructure of grains of about 100nm diameter. The grain size of the external surface of the stainless steel plates increased with the gold film thickness. The electrical resistance and water contact angle of the stainless steel bipolar plates covered with multi-layered coatings were examined with the thickness of the external gold film.

### 1. 서 론

고분자전해질 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)를 활용한 미래의 수송용 전력공급 시스템의 연구개발이 세계적으로 활발히 이루어지고 있다. 고분자전해질 연료전지(PEMFC)는 짧은 시동시간과 부하변화에 대한 빠른 응답특성 등을 발현하므로 차량용 연료전지로 채택되어 상용화를 위한 꾸준한 노력이 이루어지고 있다.[1-3] 고분자전해질 연료전지(PEMFC)의 부품의 개발에 있어서 매우 중요하게 다루어지고 있는 것은 연료전지 스택들 간의 전극을 연결해주는 역할을 하는 바이폴라 플레이트(bipolar plate)이다.[4-6]

고분자전해질 연료전지 스택에 있어서 bipolar plate는 40% 정도의 매우 높은 가격 비중을 차지하며, 중량 비율이 80%로서 매우 높은 편이다. 현재 고분자전해질 연료전지에 이용되는 bipolar plate 소재는 대부분 고밀도 흑연(graphite)을 기계적 가공하여 제작하고 있으며, 가공비용이 높은 점이 단점으로 지적되고 있다.[7] 고분자전해질 연료전지의 bipolar plate로 활용하기 위해 요구되는 특성으로는 낮은 가격, 우수한 가공성, 기계적 강도, 전기 전도성, 낮은 밀도, 낮은 기체 투과율, 부식 저항성 또는 화학적 안정성 외에도 고분자전해질 연료전지의

작동 하에서 발생하는 물의 배출 및 순환기능을 위해 bipolar plate의 표면특성(contact angle) 또는 wetting 거동 등이 관련된다.[7-9]

고분자전해질 연료전지(PEMFC)의 bipolar plate에 관한 연구는 carbon과 polymer의 composites type, stainless steel과 같은 metallic plate type이 중점적으로 다루어지고 있는 실정이다. Stainless steel 소재는 기계적 가공성, 가격, 기계적 강도, 전기 전도성은 우수한 반면, 고분자전해질 연료전지의 작동 시 부식성 환경 하에서의 metallic plate의 부식에 의한 고분자 전해질 membrane의 오염 및 bipolar plate 표면에 비저항이 높은 산화막을 형성함으로써 연료전지의 전체적인 효율을 저하시키는 문제점이 있다. 따라서, stainless steel 표면에 코팅을 형성시키는 등의 연구가 활발히 이루어지고 있다.[10]

본 연구에서는 고분자전해질 연료전지(PEMFC)의 bipolar plate의 소재로서 stainless steel 304, 316 plate에 E-beam method를 이용하여 gold와 titanium의 metallic film들을 증착하였다. Au-Ti의 multi-layered coating이 형성된 stainless steel plate에 대해 XRD pattern에 의한 상분석이 이루어졌으며, bare stainless steel과 Au-Ti의 multi-layered coating이 형성된 stainless steel plate 표면의 전기저항이 측정되었다. Au-Ti의 multi-layered coating이 형성된 stainless steel plate의 미세구조 형상이 AFM과 SEM에 의해 관찰되었으며, water contact angle이 조사되었다.

### 2. 실험 방법

고분자전해질 연료전지의 bipolar plate 재질로서 stainless steel 304, 316 plate를 선택하였으며, titanium coating과 gold coating을 표면에 증착하였다. Titanium coating과 gold coating의 증착은 E-beam method (Electron Beam Evaporator, World Science Co., Korea)를 활용하였고,  $10^{-6}$  torr vacuum (in operation)의 조건에서 행하였다. Titanium coating은 0.1 $\mu$ m의 두께로 증착되었으며, gold coating은 1 $\mu$ m와 2 $\mu$ m 두께로 각각 증착되었다. 0.1 $\mu$ m titanium coating의 증착시간은 대략 15min이었으며, 1 $\mu$ m gold coating, 2 $\mu$ m gold coating의 증착은 30min과 60min 동안 각각 이루어졌다. SUS plate 표면에 0.1 $\mu$ m titanium coating을 증착한 후, 1 $\mu$ m와 2 $\mu$ m gold coating을 증착하여

시편을 제작하였고, 350°C에서 시편을 열처리 하였다.

Stainless steel 표면에 형성된 titanium coating과 gold coating의 결정상은 X-ray diffractometer (Xpert PRO, PAnalytical, The Netherlands)에 의해 확인되었다. Stainless steel과 multi-layered coating이 형성된 plate들의 전기저항은 i-v sourcemeter (Keithley, USA)에 의해 측정하였으며, 최대인가전류 : 500uA~5A, current noise는 5nA 이내, 전압측정 범위는 1uV~40V 조건에서 측정하였다. 전기저항의 측정은 plate 표면에 대해 two-point probe가 접촉하는 것에 의해 측정하였다. Surface morphology관찰은 Scanning Probe Microscope (XE-200, PSIA corp. Korea)를 이용하여 Atomic Force Microscopy (AFM) mode를 통해 이루어졌으며, Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM, JSM 6700F, JEOL, Japan)을 이용하여 SEI mode에서 표면을 관찰하였다. Stainless steel과 multi-film 증착된 시편들에 대해 contact anglemeter (Digidrop, GBX, France)를 이용하여, water contact angle을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Multi-layered coating이 증착된 bipolar plate의 XRD pattern 분석

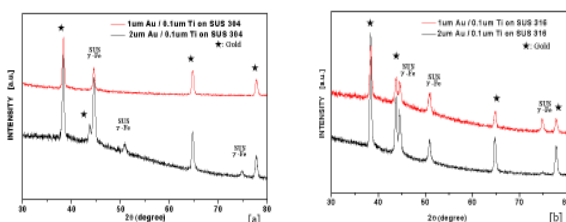


Fig. 1 (a)(b). XRD patterns of the stainless steel 304, 316 plates deposited with Ti and Au.

Fig. 1 에서는 stainless steel bipolar plates 표면에 증착된 external gold film과 titanium film 으로 구성된 multi-layered coatings 및 as-received stainless steel plates의 X-ray diffraction pattern들을 나타내고 있다. Multi-layered coatings 들로 표면이 개질된 metallic bipolar plates은 stainless steel에 기인한  $\gamma$ -Fe phase pattern을 나타내었다. Stainless steel plates 표면에 증착된 multi-layered coatings 은 X-ray diffraction pattern에서 Au phase (the external film, thickness: 1-2um)의 (111), (200), (220) and (311) reflection에 따른 4개의 strong peaks (38.32°, 43.81°, 64.62°, 77.58°) 들을 나타내었다. Stainless steel 표면과 external gold film 사이의 0.1um thickness의 interlayer로서 증착된 titanium phase의 X-ray diffraction peak는 검출되지 않았다.

#### 3.2 Multi-layered coating이 증착된 bipolar plate의 surface morphology 관찰

Fig. 2는 titanium interlayer (0.1um)와 the external gold film (1-2um)의 증착을 통해 표면이 개질된 metallic bipolar plate들의 AFM surface morphology를 나타내고 있다.

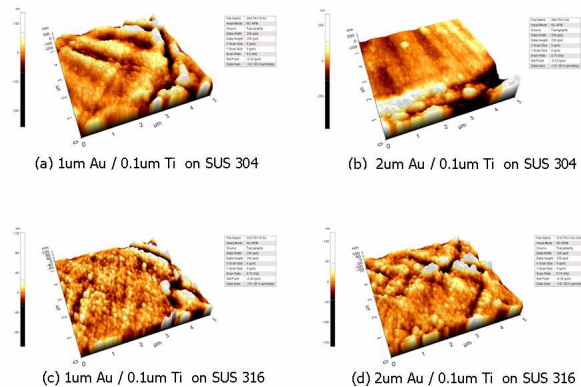


Fig. 2. AFM images of the stainless steel 304, 316 plates deposited with Ti and Au.

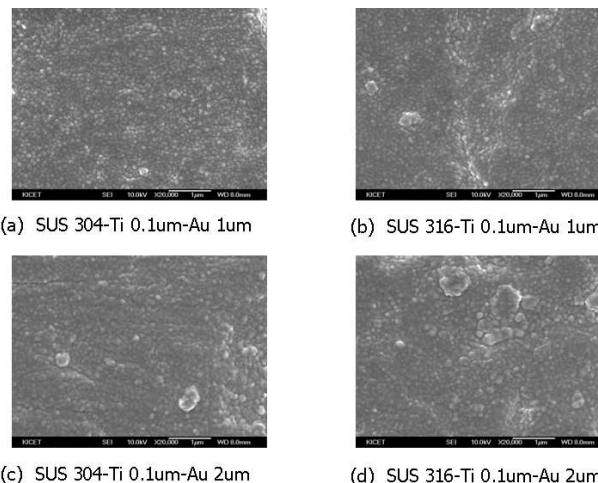


Fig. 3. FE-SEM images of the stainless steel 304, 316 plates deposited with Ti and Au.(1-2um Au / 0.1um Ti coating)

Fig. 3은 external gold film 및 titanium film의 multi-layered coatings들로 증착된 stainless steel plates의 FE-SEM images를 나타내고 있다. Multi-layered coating으로 개질된 stainless steel plate의 표면형상에서는 대략 100nm 정도의 입자들이 관찰되었으며, external gold film의 thickness가 1um에서 2um으로 증가함에 따라 입자크기가 다소 증가하는 경향을 나타냈다. Gold film의 증착과정은 2um thickness를 형성하는데, 60min 이 소요되므로, Au 입자의 grain growth를 야기한 것으로 판단되었다.

#### 3.3 Multi-layered coating이 증착된 stainless steel bipolar plate의 resistance 분석

Fig. 4는 multi-layered coatings이 증착된 stainless steel과 bare-SUS 304, 316 plates의 current-voltage characteristics을 나타낸 것이다. 표면 개질된 stainless steel plate는 bare plate들에 비해 I-V curve의 변화에 있어서,

electrical resistance의 현저한 감소를 Fig 4. (a), (b)에서 나타냈다. External gold film의 thickness가 1 $\mu$ m에서 2 $\mu$ m으로 증가하면서, 표면 개질된 bipolar plate들은 더욱 낮은 electrical resistivity를 나타냈다. 표면 개질된 stainless steel 304, 316 plate들은 current-voltage relationship에서 유사한 i-v curve slope의 변화를 나타냈다.

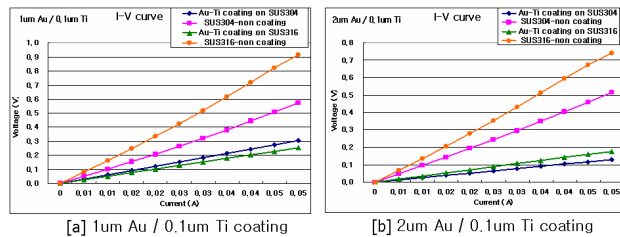


Fig. 4 I-V characteristics of the stainless steel 304, 316 plates deposited with Ti and Au.

### 3.4 Multi-film 증착된 stainless steel bipolar plate의 water contact angle 분석

Bare stainless steel plate들과 TCO (ITO) film, metallic film 및 chromium nitride film으로 표면이 구성된 multi-film 증착된 stainless steel plate들에 대한 water contact angle을 측정하였다. Bare SUS 304, 316 plate들은 대략 60 degree 정도의 값을 나타냈으며, metallic film만 증착된 stainless steel bipolar plate들은 대략 80 degree, 90 degree를 각각 나타내었으며, ITO interlayer film을 포함한 multi-film 증착된 stainless steel plate들은 비교적 낮은 50-60 degree 범위의 contact angle을 나타내었다. PEMFC의 bipolar plate의 활용에 있어서 water contact angle은 생성된 물을 배출하는데 있어서 매우 중요한 특성이며, PEMFC 시스템의 원활한 작동을 위해 bipolar plate는 높은 contact angle과 낮은 surface energy를 갖는 것이 바람직하다.

## 4. 결 론

Titanium interlayer (with thickness of 0.1 $\mu$ m)과 external gold film (with thickness of 1-2 $\mu$ m)의 multi-layered coatings을 stainless steel 304 and 316 plates 표면에 electron beam evaporation process를 통해 증착하였다. External gold film의 표면형상의 관찰에서 입자크기는 대략 100nm 으로 나타났다. Multi-layered coatings이 증착된 metallic bipolar plates의 표면에 대한 XRD pattern에서는 Au phase의 결정면들의 reflection에 따른 4개의 strong peak들이 관찰되었다. External gold film의 thickness를 2 $\mu$ m까지 증가시키면 따라 표면 개질된 bipolar plate들의 electrical resistance는 감소하는 경향을 나타냈다.

## 참 고 문 헌

1. V. Mehta and J.S. Cooper, Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, *Journal of Power Sources* 114 (2003) 32-53.

2. P. Coatamagna and S. Srinivasan, Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part I. Fundamental scientific aspects, *Journal of Power Sources* 10 (2001) 242-252.
3. F. Barreras, A. Lozano, L. Valino, C. Marin and A. Pascau, Flow distribution in a bipolar plate of a proton exchange membrane fuel cell: experiments and numerical simulation studies, *Journal of Power Sources* 144 (2005) 54-56.
4. R. Blunk, M.H.A. Elhamid, D. Lisi and Y. Mikhail, Polymeric composite bipolar plates for vehicle applications, *Journal of Power Sources* 142 (2005) 177-183.
5. X. Li and I. Sabir, Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 359-371.
6. J. Huang, D.G. Baird and J.E. McGrath, Development of fuel cell bipolar plates from graphite filled wet-lay thermoplastic composite materials, *Journal of Power Sources* 150 (2005) 110-119.
7. S. Joseph, J.C. McClure, R. Chianelli, P. Pich and P.J. Sebastian, Conducting polymer-coated stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC), *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 1339-1344.
8. A. Hermann and T. Chaudhuri and P. Spagnol, Bipolar plates for PEM fuel cells: A review, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 1297-1302.
9. E.A. Cho, U.-S. Jeon, S.-A. Hong, I.-H. Oh and S.-G. Kang, Performance of a 1kW-class PEMFC stack using TiN-coated 316 stainless steel bipolar plates, *Journal of Power Sources* 142 (2005) 177-183.
10. M.P. Brady, K. Weisbrod, I. Paulauskas, R.A. Buchanam, K.L. More, H. Wang, M. Wilson, F. Garzon and L.R. Walker, Preferential thermal nitridation to form pin-hole free Cr-nitrides to protect proton exchange membrane fuel cell metallic bipolar plates, *Scripta Materialia* 50 (2004) 1017-1022.