

다층박막 코팅된 PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)용 바이폴라 플레이트

전광연, 윤영훈, 차인수
동신대학교 수소에너지학과

Multi-film coated 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, Dongshin University, Jeonnam 520-714 Korea

ABSTRACT

The multi-films of a metallic film and a transparent conducting oxide (TCO, indium-tin oxide, ITO) film were formed on the stainless steel 316 and 304 plates by a sputtering method and an E-beam method and then the external metallic region of the stainless steel bipolar plates was converted into the metal nitride films through an annealing process. The multi-film formed on the stainless steel bipolar plates showed the XRD patterns of the typical indium-tin oxide, the metallic phase and the metal substrate and the external nitride film. The XRD pattern of the thin film on the bipolar plates modified showed two metal nitride phases of CrN and Cr₂N compound. Surface microstructural morphology of the multi-film deposited bipolar plates was observed by AFM and FE-SEM. The electrical resistivity of the stainless steel bipolar plates modified was evaluated.

1. 서 론

고분자전해질 연료전지(Proton exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 수소이온교환 특성의 polymer membrane을 이용하는 연료전지로서 다른 연료전지에 비해 작동온도가 낮고 효율이 높으며 전류밀도, 출력밀도가 크며 시동시간이 짧으면서도 부하변화에 대한 응답이 빠른 장점이 있어서 승용차, 버스, 가정용 전원 공급원으로 적용되고 있다.[1-3] 한편, 고분자전해질 연료전지는 다양한 범위의 전원으로 활용이 가능하며, 무게와 부피가 비교적 작아서 잠수함, 열차 등 폭넓은 분야에 적용될 수 있다. 고분자전해질 연료전지(PEMFC) 스택 제작 기술 및 PEMFC 구성 부품과 소재 기술 개발을 통한 양산화 기술은 승용차, 버스, 가정용 전원으로의 보급과 산업시설에의 활용에 있어서 매우 중요한 과제로 대두되고 있다.[4-7] 특히, 차량용 전원으로의 응용을 위한 PEMFC 구성요소 부품 중 bipolar plate의 양산화 및 소재 특성 향상을 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다.[8-10] 고분자전해질 연료전지 스택에 있어서 bipolar plate는 매우 고가이며, 중량 비율이 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.[6] 고분자전해질 연료전지의 bipolar plate로 활용하기 위해 요구되는 특성으로는 낮은 가격, 우수한 가공성, 기계적 강도, 전기 전도성, 낮은 밀도, 낮은 기체 투과율, 부식저항성 또는 화학적 안정성 외에도 고분자전해질 연료전지의 작동 하에서 발생하는 물의 배출 및 순환기능을 위해 bipolar plate의 contact angle 또는 wetting 거동 등이 관련된다.[4-6]

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.[11]

본 연구에서는 고분자전해질 연료전지(PEMFC)의 bipolar plate의 소재로서 stainless steel 304, 316 plate에 sputtering method와 E-beam method를 이용하여 transparent conducting oxide (TCO, indium-tin oxide, ITO) film과 metallic film을 증착하였다. Stainless steel plate 표면에 증착된 multi-film에 대해 XRD pattern에 의한 상분석이 이루어졌으며, bare stainless steel과 multi-film이 증착된 stainless steel bipolar plate 표면의 전기저항이 측정되었다. Stainless steel 표면에 증착된 multi-film의 미세구조 형상이 AFM과 SEM에 의해 관찰되었으며, water contact angle이 조사되었다.

2. 실험 방법

고분자전해질 연료전지의 bipolar plate 재질로서 stainless steel 304, 316 plate를 선택하였으며, transparent conducting oxide (TCO)인 indium-tin oxide (ITO, In₂O₃:Sn) film과 chromium metallic film을 표면에 증착하였다. TCO (ITO) film 증착은 sputtering method (Vacuum Science Co. Korea)을 통해 이루어졌으며, Ar/O₂의 가스분압은 360/2 mmHg 수준에서 행하였다. 증착과정에서 대략 10⁻⁴ torr의 진공도가 유지되었다. TCO (ITO) film의 증착속도는 대략 60-70 Å/min 수준이었다. ITO film의 두께는 2000Å-6000Å 범위로 증착하였다. ITO film 형성은

sputtering 증착 이후 rapid thermal annealing (RTA, MTP, USA)을 통해 최종적으로 결정화를 거쳐 완성되었다. Cr metallic film 증착은 E-beam method (Electron Beam Evaporator, World Science Co., Korea)를 활용하였고, 10^{-6} torr vacuum (in operation), 1000Å 두께에 대해 15min이 소요되었으며, Metallic film과 ITO film의 multi-film의 표면구조를 갖는 시편들을 annealing 및 nitridation을 거쳐 완성되었다.

Stainless steel 표면에 형성된 TCO (ITO) film 및 Cr metallic film의 결정상은 X-ray diffractometer (Xpert PRO, PAnalytical, The Netherlands)에 의해 확인되었다. Stainless steel과 multi-film이 코팅된 plate들의 전기저항은 i-v sourcemeter (Keithley, USA)에 의해 측정하였으며, 최대인가전류 : 500uA~5A, current noise는 5nA 이내, 전압측정 범위는 1uV~40V 조건에서 측정하였다. Surface morphology 관찰은 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.

3. 결과 및 고찰

3.1. Multi-film 증착된 stainless steel bipolar plate의 XRD pattern 분석

Fig. 1 은 TCO (indium-tin oxide, ITO) film과 chromium metallic film의 multi-film이 증착된 stainless steel bipolar plate의 표면에 대한 XRD pattern을 나타내고 있다. Fig. 1(a)과 Fig. 1(b)에 multi-film 증착된 stainless steel 304 와 316 plate, 그리고 bare stainless steel의 XRD pattern들을 함께 나타냈다. Multi-film이 증착된 stainless steel 304, 316 plate 표면에 대한 XRD pattern들은 TCO (ITO) film과 chromium metallic film의 결정상을 각각 나타냈으며, stainless steel plate에 의한 γ -Fe phase를 나타냈다.

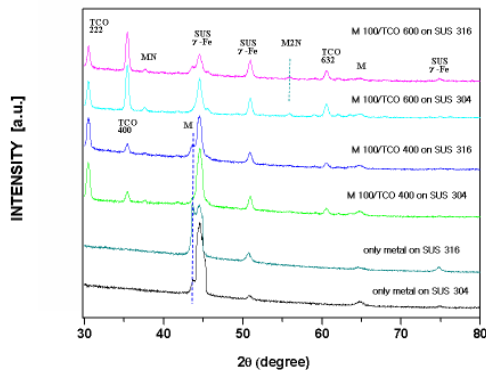


Fig. 1. XRD patterns of metallic film [M: 100nm] and ITO film [TCO: 400-600nm] on stainless steel 304 and 316 plates.

Multi-film 증착된 stainless steel plate의 XRD pattern들에서 결정상의 metal nitride phase의 존재를 나타냈다. 이와 같은 CrN 또는 Cr₂N의 chromium nitride compounds의 존재는 chromium metallic film에 대한 열처리 과정에서 형성된

것으로 판단되었다.

3.2 Multi-film 증착된 stainless steel bipolar plate의 surface morphology 관찰

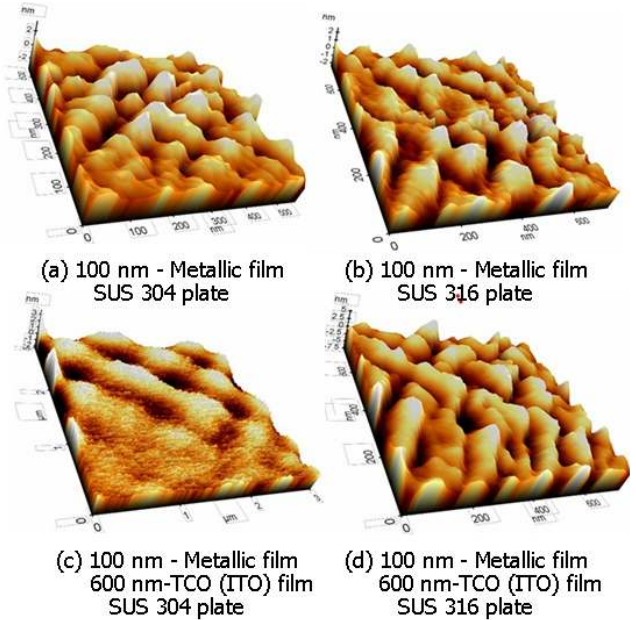


Fig. 2. AFM images of ITO (TCO) film and metallic film coated-bipolar plates.

Fig. 2는 TCO (ITO, interlayer, thickness: 200-600nm) film과 chromium metallic film (thickness: 100nm), chromium metal nitride film으로 구성된 multi-film이 증착된 stainless steel plate들의 AFM surface morphology를 나타내고 있다. Multi-film이 증착된 stainless steel plate들은 ITO film의 thickness와 metallic film의 증착에 따라 surface roughness 변화를 나타냈으며, ITO film 없이 chromium metallic film만을 증착한 시편에서 비교적 낮은 surface roughness를 나타냈다 (Table 1). Multi-film 증착된 SUS plate 시편들의 AFM morphology 관찰에서 self-ordered dot 형상이 관찰되기도 하였다.

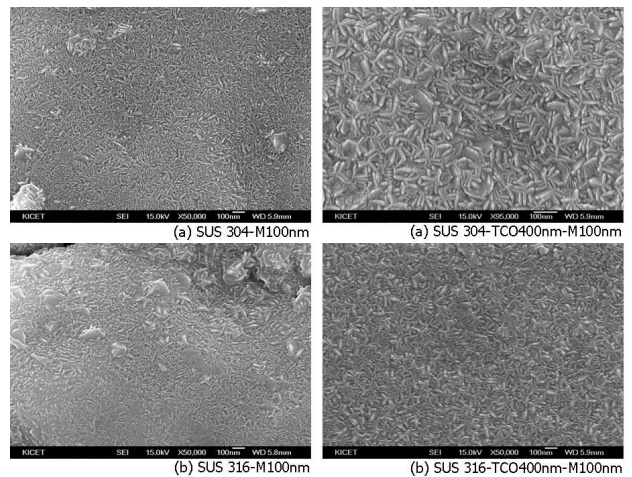


Fig. 3 (a),(b). FE-SEM images of metallic film [M] and ITO film [TCO] coated-SUS 304, 316 plates.

Fig. 3은 multi-film 증착된 stainless steel plate들의 FE-SEM image를 나타낸 것이다. FE-SEM image 관찰에서, SUS plate 표면에 형성된 chromium nitride film은 중간층인 TCO (ITO) film의 존재와 무관하게 대략 10nm 직경과 60nm 길이를 나타내는 columnar type의 입자들로 구성된 미세구조 형상을 나타냈다. Multi-film 또는 단순히 metallic film만을 증착시킨 stainless steel plate들의 external surface는 동일하게 metal nitride film으로 구성되어 있으나, FE-SEM 표면형상은 다른 미세구조 형상을 나타냈다.

3.3 Multi-film 증착된 stainless steel bipolar plate의 resistivity 분석

Fig. 4는 multi-film 증착된 stainless steel plate들과 bare stainless steel plate들의 current-voltage 특성을 나타내고 있다. Metallic film으로만 증착된 SUS plate들은 bare SUS plate들과 거의 유사한 거동을 나타내거나, current-voltage 특성은 크게 차이를 나타내지 않았으며, TCO (ITO) film과 metallic film으로 구성된 multi-film이 증착된 SUS plate들은 bare SUS plate들에 비해 급격한 current-voltage 특성 변화를 나타냈다. ITO interlayer의 thickness의 변화에 따른 multi-film 증착된 plate들의 current-voltage 특성은 매우 유사한 것으로 나타났다.

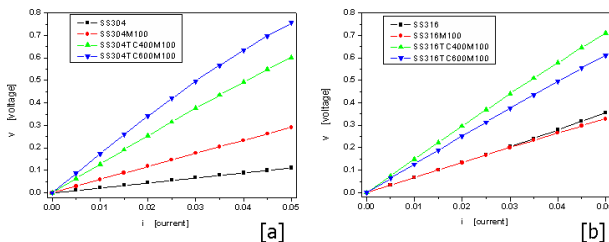


Fig. 4 (a),(b). I-V characteristics of metallic film [M:100nm] and ITO film [TC:400-600nm] coated-SUS plates.

Bare stainless steel 304, 316 plate들은 대략 2 Ohm-cm, 7 Ohm-cm의 electrical resistivity를 각각 나타내었으며, multi-film 증착된 stainless steel bipolar plate들은 대략 10 Ohm-cm 정도의 electrical resistivity를 나타냈다. 표면층이 chromium nitride film과 metallic film으로만 증착된 SUS 304, 316 plate들은 multi-film 증착된 plate들에 비해 다소 낮은 5 Ohm-cm, 6 Ohm-cm의 electrical resistivity를 각각 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 PEMFC용 stainless steel plate 표면에 sputtering 방법에 의한 TCO (ITO) film과 E-beam 방법에 의한 chromium metallic film을 순차적으로 증착한 후, chromium metallic film에 대해 N₂ 분위기 하에서 열처리를 통해 chromium nitride film을 topcoat로서 형성시켰다. Multi-film 증착된 stainless steel plate들은 XRD pattern에서 TCO (ITO)와 chromium metal phase, 그리고 CrN 와 Cr₂N와 같은 chromium nitride phase들을 나타내었다. FE-SEM image 관찰에서, stainless steel plate 표면에 형

성된 chromium nitride film은 대략 10nm 직경과 60nm 길이를 나타내는 nano scale의 columnar type의 입자들로 구성된 미세구조 형상을 나타냈다. Multi-film 증착된 stainless steel bipolar plate들은 대략 10 Ohm-cm의 electrical resistivity를 나타냈으며, 표면층이 chromium nitride film과 metallic film으로만 증착된 SUS 304, 316 plate들은 5 Ohm-cm, 6 Ohm-cm의 electrical resistivity를 각각 나타내었다.

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. 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.
5. 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.
6. 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.
7. H. Tsuchiya and O. Kobayashi, Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve, *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 985-990.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.