

## Surface Morphology and Electrical Property of PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) Bipolar Plates

Yon-Ho Song and Young-Hoon Yun\*†

Department of Chemical and biochemical Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

\*Department of Hydrogen & Fuel Cell Technology, Dongshin University, Jeonnam 520-714, Korea

(Received January 22, 2008; Accepted March 18, 2008)

### 고분자전해질 연료전지용 바이폴라 플레이트의 표면형상과 전기적 특성

송연호 · 윤영훈\*†

조선대학교 생명화학공학과

\*동신대학교 수소에너지학과

(2008년 1월 22일 접수; 2008년 3월 18일 승인)

#### 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 Cr<sub>2</sub>N compound. Surface microstructural morphology of the multi-film deposited bipolar plates was observed by AFM and FE-SEM. The metal nitride film formed on the stainless steel bipolar plates represented a microstructural morphology of fine columnar grains with 10 nm diameter and 60nm length in FE-SEM images. The electrical resistivity of the stainless steel bipolar plates modified was evaluated.

**Key words:** Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), Bipolar plate, Indium-tin oxide (ITO) film, Metallic film, Metal nitride film

#### 1. 서 론

고분자전해질 연료전지(Proton exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)는 수소이온교환 특성의 polymer membrane 을 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.<sup>1-3)</sup> 한편, 고분자전해질 연료전지는 다양한 범위의 전원으로 활용이 가능하며, 무게와 부피가 비교적 작아서 잠수함, 열차 등 폭넓은 분야에 적용될 수 있다. 따라서, 고분자전해질 연료전지(PEMFC) 스택제작 기술 및 PEMFC 구성 부품과 소재 기술 개발을 통한 양산화 기술은 승용차, 버스, 가정용 전원으로의 보급과 산업시설에의 활용에 있어서 매우 중요한 과제로 대두되고 있다.<sup>4,7)</sup> 특히, 차량용 전원으로의 응용을 위한 PEMFC 구성요

소 부품 중 bipolar plate의 양산화 및 소재 특성 향상을 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다.<sup>8-10)</sup> 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.<sup>6)</sup> 또한, graphite의 경우 기체투과율을 낮추기 위해 일정 두께 이상으로 제작되어야 하므로 스택의 부피출력밀도가 낮아지고 중량이 증가하게 되는 점이 단점이다. 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 발생되는 물의 배출 및 순환기능을 위해 bipolar plate의 표면 특성(contact angle) 또는 wetting 거동 등이 관련된다.<sup>4-6)</sup>

고분자전해질 연료전지(PEMFC)의 bipolar plate에 관한 연구는 carbon과 polymer의 composites type, stainless steel과 같은 metallic plate type이 중점적으로 다루어지고

†Corresponding author : Young-Hoon Yun  
E-mail : yunh2@dsu.ac.kr  
Tel : +82-61-330-3231 Fax : +82-61-330-3231

있는 실정이다. Carbon composites는 저밀도이며 화학적 안정성이 우수한 반면, 기계적 특성과 전기 전도성이 낮은 점이 단점이다. Stainless steel 소재는 기계적 가공성, 가격, 기계적 강도, 전기 전도성은 우수한 반면, 고분자 전해질 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.<sup>11-15)</sup>

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 재질로써 stainless steel 304, 316 plate를 선택하였으며, transparent conducting oxide (TCO)인 indium-tin oxide (ITO,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) film과 chromium metallic film을 표면에 증착하였다. TCO (ITO) film 증착은 sputtering method (Vacuum Science Co. Korea)을 통해 이루어졌으며,  $\text{Ar}/\text{O}_2$ 의 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 2000 Å-6000 Å 범위로 증착하였다. ITO film 형성은 sputtering 증착 이후 rapid thermal annealing (RTA, MTP, USA)을 통해 최종적으로 결정화를 거쳐 완성되었다. 열처리 조건은 nitrogen, 300°C, 1 min이었으며, 가열속도는 100°C/sec로 처리하였다. Stainless steel과 ITO film이 증착된 SUS plate에 대해 chromium metallic film을 1000 Å 두께로 형성하였다. Cr metallic film 증착은 E-beam method (Electron Beam Evaporator, World Science Co., Korea)를 활용하였고,  $10^{-6}$  torr vacuum (in operation), 1000 Å 두께에 대해 15 min이 소요되었으며, 기판온도는 200°C에서 행하였다. Metallic film과 ITO film의 multi-film의 표면구조를 갖는 시편들을 annealing 및 nitridation을 거쳐 완성되었다. 열처리 조건은 nitrogen, 300°C, 1 min이었으며, 100°C/sec로 처리하였다.

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, 최대인 가전류: 500 uA~5 A, current noise는 5 nA 이내, 전압측정 범위는 1 uV~40 V 조건에서 측정하였다. 전기저항의 측정은 plate 표면에 대해 two-point probe가 접촉하는 것에 의해 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. 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-film 증착된 stainless steel bipolar plate의 XRD pattern 분석

Fig. 1은 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)와 Fig. 1(b)에 multi-film 증착된 stainless steel 304와 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  $\gamma$ -Fe phase를 나타냈

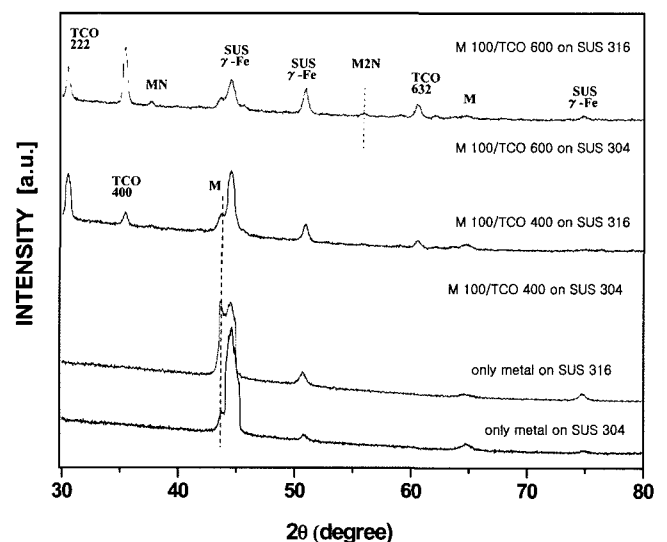


Fig. 1. XRD patterns of metallic film [M: 100 nm] and ITO film [TCO: 400-600 nm] on stainless steel 304 and 316 plates.

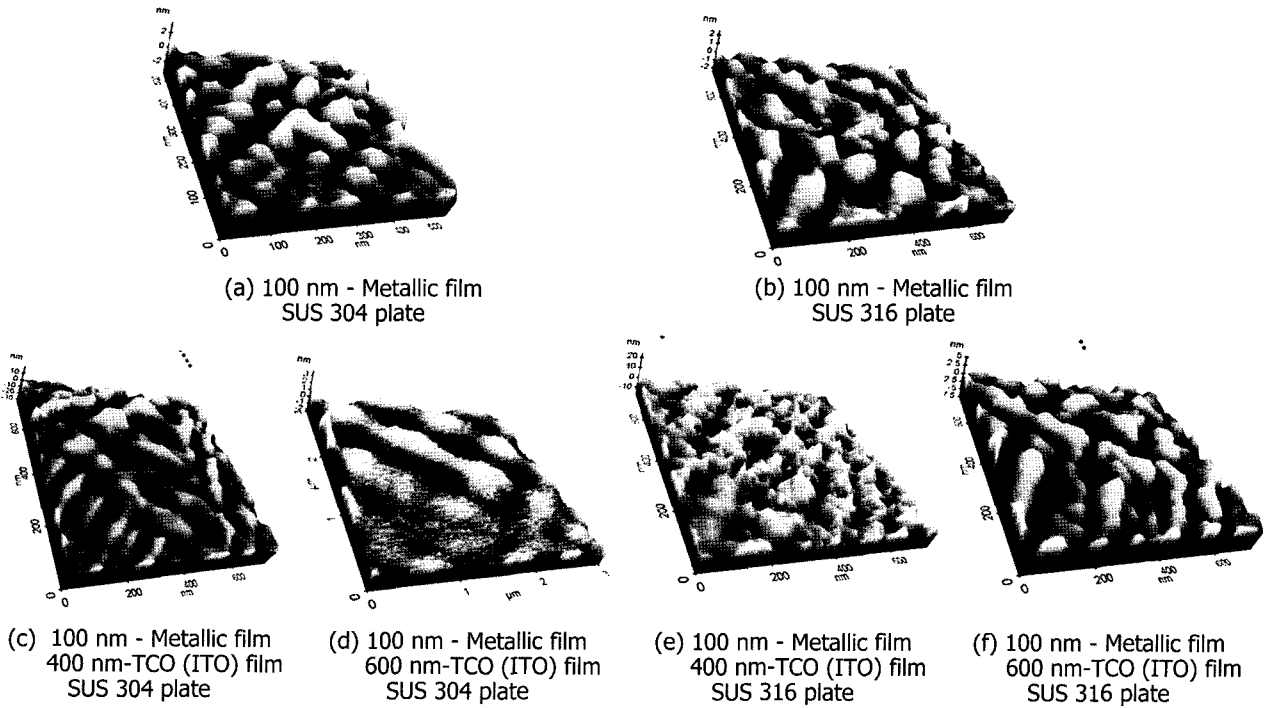


Fig. 2. AFM images of ITO (TCO) film and metallic film coated-bipolar plates.

다. Chromium metallic film만 증착된 SUS 304, 316 plate들은  $\gamma$ -Fe phase와 chromium, ITO의 결정상만을 나타냈다. 한편, Multi-film 증착된 stainless steel plate의 XRD pattern들에서 결정상의 metal nitride phase의 존재를 나타냈다. 이와 같은 CrN 또는 Cr<sub>2</sub>N의 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. 2는 TCO (ITO, interlayer, thickness: 200-600 nm) film과 chromium metallic film (thickness: 100 nm), 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). ITO thin film을 200 nm thickness로 증착시키는 과정에서 SUS plate의 본래의 roughness에 기인하여 시편들의 roughness가 증가하다가 ITO thickness가 600 nm까지 증가하면서 비교적 roughness가 낮은 ITO film이 증착되는 결과로 추정되었다. Multi-film 증착된 SUS plate 시편들의 AFM morphology 관찰에서 self-ordered dot 형상이 관찰되기도 하였다. 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 10 nm 직경과 60 nm 길이를 나타내는 columnar type의 입자들로 구성된 미세구조 형상을 나타냈다. 이와 같은 nano scale의 columnar type의 입자들의 크기는 구성하는 film의 증착조건과 interlayer thickness에 따라 변화되는 양상을 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. 각각의 조건에서 증착된 stainless steel plate들의 FE-SEM image 형상은 TCO (ITO) interlayer의 존재에 따라 다른 양상을 나타냈으며, interlayer thickness에 따라 표면 입자들의 크기가 다

Table 1. Surface Roughness of Stainless Steel 304 and 316 Bipolar Plates Deposited with Metallic Film and ITO (TCO) Film

Surface structure	Roughness (Ra)	
	SUS 304 bipolar plate	SUS 316 bipolar plate
100 nm metal	4.805 nm	4.316 nm
100 nm metal / TCO 200 nm	5.520 nm	5.665 nm
100 nm metal / TCO 400 nm	14.590 nm	13.430 nm
100 nm metal / TCO 600 nm	0.389 nm	6.379 nm

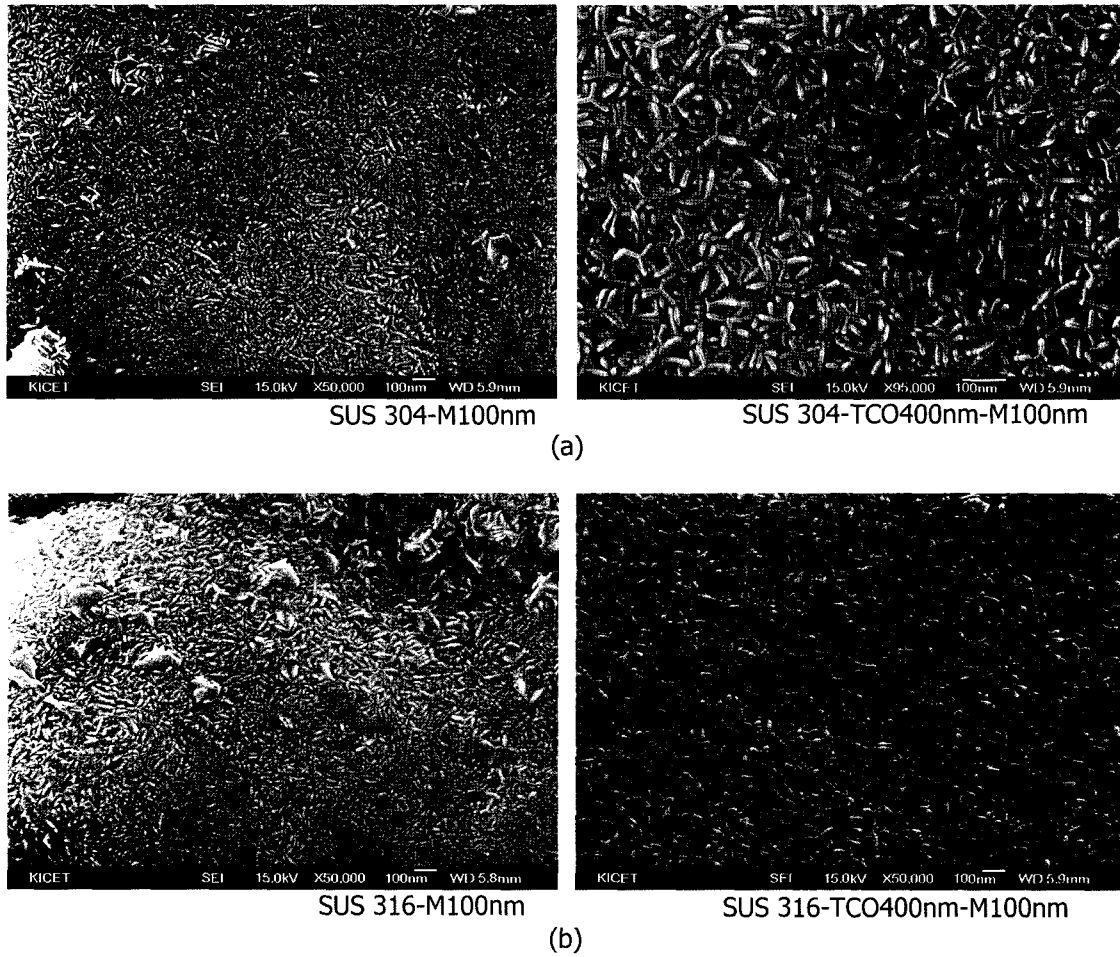


Fig. 3. FE-SEM images of metallic film [M] and ITO film [TCO] coated-SUS 304, 316 plates.

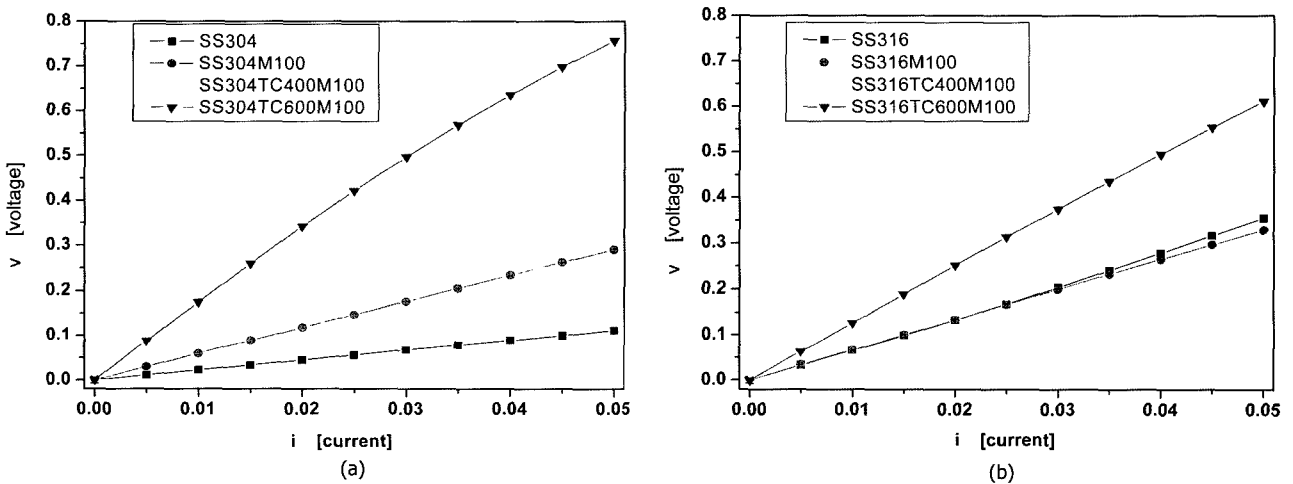


Fig. 4. I-V characteristics of metallic film [M:100 nm] and ITO film [TC : 400 - 600 nm] coated-SUS plates.

소 큰 경향을 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 특성변화를 나타냈다. ITO interlayer의 thickness의 변화에 따른 multi-film 증착된 plate들의 current-voltage 특성은 매우 유사한 것으로 나타났다. 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.

#### 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

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 N<sub>2</sub> 분위기 하에서 열처리를 통해 chromium nitride film을 topcoat로서 형성시켰다. Interlayer로서 TCO (ITO) film은 200-600 nm, metallic film은 100 nm 두께의 표면구조로 multi-film 증착된 stainless steel plate를 구성하였다. Multi-film 증착된 stainless steel plate들은 XRD pattern에서 TCO (ITO)와 chromium metal phase, 그리고 CrN 와 Cr<sub>2</sub>N와 같은 chromium nitride phase들을 나타내었다. FE-SEM image 관찰에서, stainless steel plate 표면에 형성된 chromium nitride film은 대략 10 nm 직경과 60 nm 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. Metallic film만 증착된 stainless steel bipolar plate들은 대략 80 degree, 90 degree를 각각 나타내었으며, ITO film (interlayer)을 포함한 multi-film 증착된 stainless steel plate들은 비교적 낮은 contact angle을 나타내었다.

#### Acknowledgment

“이 논문은 2007년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음”

#### REFERENCES

1. V. Mehta and J. S. Cooper, “Review and Analysis of PEM Fuel Cell Design and Manufacturing,” *J. Power Sources*, **114** 32-53 (2003).
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,” *J. Power Sources*, **10** 242-52 (2001).
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,” *J. Power Sources*, **144** 54-6 (2005).
4. A. Hermann, T. Chaudhuri and P. Spagnol, “Bipolar Plates for PEM Fuel Cells: a Review,” *International J. Hydrogen Energy*, **30** 1297-302 (2005).
5. E.A. Cho, U.-S. Jeon, S.-A. Hong, I.-H. Oh, and S.-G. Kang, “Performance of a 1 kW-class PEMFC Stack Using TiN-coated 316 Stainless Steel Bipolar Plates,” *J. Power Sources*, **142** 177-83 (2005).
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 J. Hydrogen Energy*, **30** 1339-44 (2005).
7. H. Tsuchiya and O. Kobayashi, “Mass Production Cost of PEM Fuel Cell by Learning Curve,” *International J. Hydrogen Energy*, **29** 985-90 (2004).
8. R. Blunk, M. H. A. Elhamid, D. Lisi, and Y. Mikhail, “Polymeric Composite Bipolar Plates for Vehicle Applications,” *J. Power Sources*, **142** 177-83 (2005).
9. X. Li and I. Sabir, “Review of Bipolar Plates in PEM Fuel Cells: Flow-field Designs,” *International J. Hydrogen Energy*, **30** 359-71 (2005).
10. J. Huang, D. G. Baird, and J. E. McGrath, “Development of Fuel Cell Bipolar Plates from Graphite Filled Wet-lay Thermoplastic Composite Materials,” *J. Power Sources*, **150** 110-19 (2005).
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** 1017-22 (2004).
12. N. Kazufumi, Y. Eiichi, G. Hisaaki, H. Kazuhito, U. Makoto, O. Hideo, S. Yasushi, K. Teruhisa, M. Toshihiro, and N. Junji, Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell, European Patent "EP 1 094 535 A1".
13. V. V. Nikam and R. G. Reddy, "Corrugated Bipolar Sheets as Fuel Distributors in PEMFC," *International J. Hydrogen Energy*, **31** 1863-73 (2006).
14. S. J. Lee, J. J. Lai, and C. H. Huang, "Stainless Steel Bipolar Plates," *J. Power Sources*, **145** 362-68 (2005).
15. A. K. Iversen, "Stainless Steels in Bipolar Plates-surface Resistive Properties of Corrosion Resistant Steel Grades During Current Loads," *Corrosion Science*, **48** 1036-58 (2006).