

PEMFC용 분리판 표면코팅 및 부식성 평가

강경민*, 김동묵*, 최정식*, 차인수*, 윤영훈*[†]

*동신대학교 수소에너지학과

Surface Coating and Corrosion Characteristics of Bipolar Plates of PEMFC Application

KYUNGMIN KANG*, DONGMOOK KIM*, JEONGSIK CHOI*, INSOO CHA*, YOUNGHOON YUN*[†]

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

ABSTRACT

Stainless steel 304 and 316 plates were deposited with the multi-layered coatings of titanium film (0.1 um) and gold film (1-2 um) 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 micro structure of grains of about 100 nm 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.

KEY WORDS : PEMFC(고분자전해질 연료전지), Bipolar plate(분리판), Surface coating(표면코팅), Stainless steel(스테인리스강), Contact angle(접촉각)

1. 서 론

고분자전해질 연료전지를 활용한 미래의 수송용 전력공급 시스템의 연구개발이 세계적으로 활발히 이루어지고 있다. 고분자전해질 연료전지는 짧은 시동시간과 부하변화에 대한 빠른 응답특성 등을 발현하므로 차량용 연료전지로 채택되어 상용화를 위한 꾸준한 노력이 이루어지고 있다¹⁻³⁾.

고분자전해질 연료전지의 부품의 개발에 있어서 매우 중요하게 다루어지고 있는 것은 연료전지 스택들 간의 전극을 연결해주는 역할을 하는 분리판이다⁴⁻⁶⁾.

고분자전해질 연료전지 스택에 있어서 분리판은 40% 정도의 매우 높은 가격 비중을 차지하며, 중량 비율이 80% 로서 매우 높은 편이다. 현재 고분자전해질 연료전지에 이용되는 분리판 소재는 대부분 고밀도 흑연을 기계적 가공하여 제작하고 있으며, 가공비용이 높은 점이 단점으로 지적되고 있다⁷⁾. 고분자전해질 연료전지의 분리판으로 활용하기 위해

[†]Corresponding author : yunh2@dsh.ac.kr

[접수일 : 2011.1.31 수정일 : 2011.4.14 게재확정일 : 2011.4.22]

요구되는 특성으로는 낮은 가격, 우수한 가공성, 기계적 강도, 전기 전도성, 낮은 밀도, 낮은 기체 투과율, 부식저항성 또는 화학적 안정성 외에도 고분자 전해질 연료전지의 작동 하에서 발생하는 물의 배출 및 순환기능을 위해 분리판의 표면특성 또는 습윤, 거동 등이 관련된다⁷⁻⁹⁾.

본 논문에서는 PEMFC의 분리판 소재로서 스테인리스 강 304, 316 평판에 E-beam 방법을 이용하여 금과 티타늄의 금속 피막을 증착하였다. Au-Ti의 다층 박막 코팅이 형성된 스테인리스 강에 대해 X-선 회절 분석에 의한 상분석이 이루어졌으며, 스테인리스강과 Au-Ti의 다층 박막 코팅이 형성된 스테인리스강 플레이트 표면에서 전기저항이 측정되었다. Au-Ti의 다층 박막 코팅이 형성된 스테인리스 강 평판의 미세구조 형상이 AFM과 SEM에 의해 관찰 하였다.

현재 고분자전해질 연료전지의 분리판에 관한 연구는 탄소와 폴리머의 복합형, 스테인리스강과 같은 금속판재형이 중점적으로 다루어지고 있는 실정이다. 스테인리스강 소재는 기계적 가공성, 가격, 기계적 강도, 전기 전도성은 우수한 반면, 고분자전해질 연료전지의 작동 시 부식성 환경 하에서의 금속판재형의 부식에 의한 고분자 전해질 멤브레인의 오염 및 분리판 표면에 비저항이 높은 산화막을 형성함으로써 연료전지의 전체적인 효율을 저하시키는 문제점이 있다.

따라서 본 논문에서는 스테인리스 강 표면에 전해 연마의 코팅층을 형성시켜 부식에 의하여 발생하는 손상을 억제 하는 동시에 효율 개선 및 저항성을 높여 전해연마의 필요성을 연구 하였다¹⁰⁾.

2. 실험방법

고분자전해질 연료전지의 분리판 재질로서 스테인리스 강 304, 316 plate를 선택하였으며, 티타늄과 골드 코팅을 표면에 증착하였다. 티타늄과 골드 코팅의 증착은 E-beam 방법을 활용하였고, 10^{-6} torr 진공의 조건에서 행하였다. 티타늄 코팅은 0.1 μ m의 두께로 증착되었으며, 골드 코팅은 1 μ m와 2 μ m 두께로 각각 증착되었다. 0.1 μ m 티타늄 코팅의 증착 시간은 대략 15분이었으며, 1 μ m 골드 코팅, 2 μ m 골드

코팅의 증착은 30분 과 60분 동안 각각 이루어졌다. SUS 평판 표면에 0.1 μ m 티타늄 코팅을 증착한 후, 1 μ m와 2 μ m 골드 코팅을 증착하여 시편을 제작하였고, 350 $^{\circ}$ C에서 시편을 열처리 하였다.

스테인리스 강 표면에 형성된 티타늄과 골드 코팅의 결정상은 X-선 회절분석에 의해 확인되었다. 스테인리스 강 다층 코팅이 형성된 플레이트들의 전기저항은 i-v 소스미터 에 의해 측정하였으며, 최대인가전류 : 500 μ A~5A, 전류 noise는 5nA 이내, 전압측정 범위는 1 μ V~40V 조건에서 측정하였다.

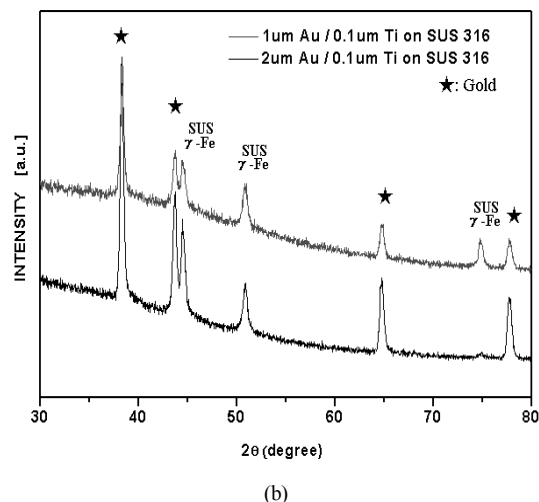
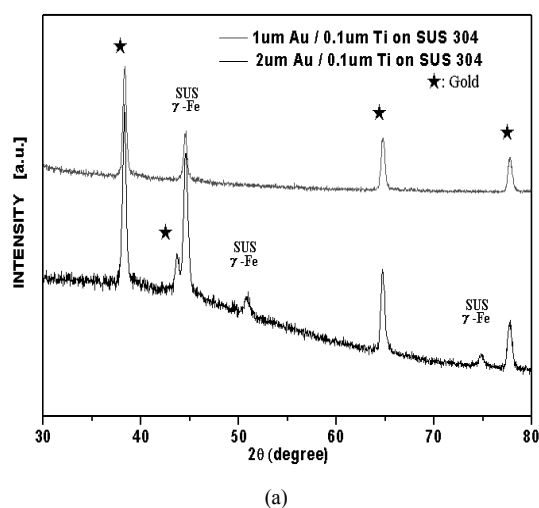


Fig. 1 (a)(b). XRD patterns of the stainless steel 304, 316 plates deposited with Ti and Au

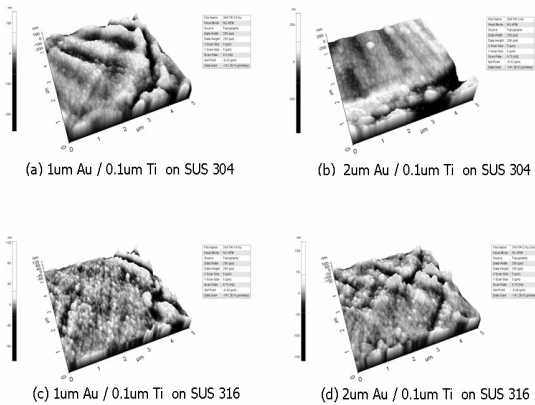


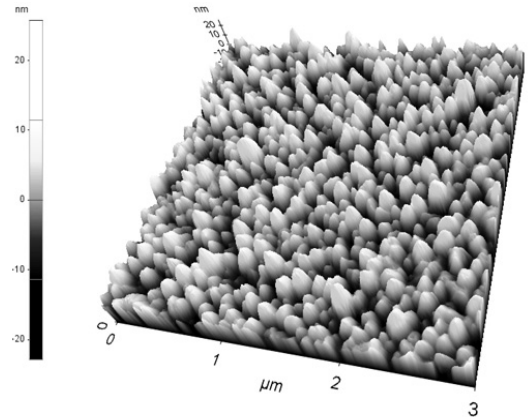
Fig. 2 AFM images of the stainless steel 304, 316 plates deposited with Ti and Au

전기저항의 측정은 플레이트 표면에 대해 접촉하는 것에 측정하였다. 표면형상 관찰은 보급형 원자 현미경(XE-200, PSIA corp. Korea)를 이용하여 AFM mode를 통해 이루어졌으며, 전자 현미경을 이용하여 SEI mode에서 표면을 관찰하였다. 스테인리스강과 다층 박막에 증착된 시편들에 대해 접촉각을 이용하여, 물 접촉각을 측정하였다.

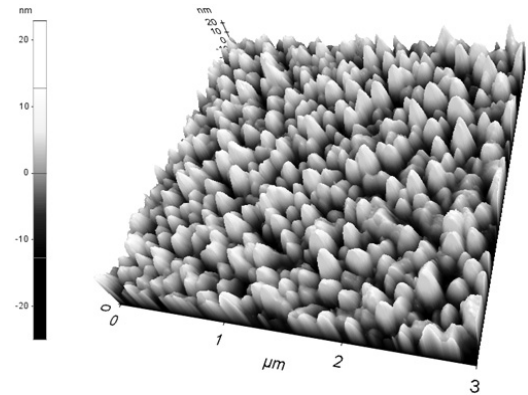
3. 결과 및 고찰

3.1 다층 박막 코팅이 증착된 분리판의 XRD-pattern분석

Fig. 1에서는 스테인리스강 분리판 표면에 증착된 골드 피막과 티타늄 피막으로 구성된 다층 박막 코팅 및 스테인리스강 플레이트의 X-선 회절분석을 나타내고 있다. 다층 박막 코팅으로 표면이 개질된 금속 분리판은 스테인리스강에 기인한 γ -Fe 상 패턴을 나타내었다. 스테인리스강 평판 표면에 증착된 다층 박막 코팅은 X-선 회절분석에서 Au phase의 (111), (200), (220) and (311) reflection에 따른 4개의 강한 피크선(38.32° , 43.81° , 64.62° , 77.58°)들을 나타내었다. 스테인리스강 표면과 골드 피막 사이의 0.1 μ m 두께의 내부층로 증착된 티타늄 상의 X-선 회절 분석에서는 검출되지 않았다.



(a)



(b)

Fig. 3 AFM images of the AISI316 stainless steel plates coated with Au/Ni and Au/Ti metallic film, coating thickness (a) Au 2 μ m and Ni 0.1 μ m, (b) Au 2 μ m and Ti 0.1 μ m

3.2 다층 박막 코팅이 증착된 분리판의 표면 형상 관찰

Fig. 2는 티타늄과 골드 피막의 증착을 통해 표면이 개질된 금속 분리판들의 AFM 표면 형상을 나타내고 있다.

Fig. 3은 전해연마로 표면처리된 AISI316 스테인리스강 모재 표면에 골드와 니켈이 다층박막으로 증착된 시편과 골드와 티타늄이 다층박막으로 증착된 시편에 대한 AFM 이미지를 나타내었다. 골드와 니켈, 골드와 티타늄이 다층박막으로 증착된 시편은 AFM 이미지의 관찰에서 표면 거칠기의 RMS가

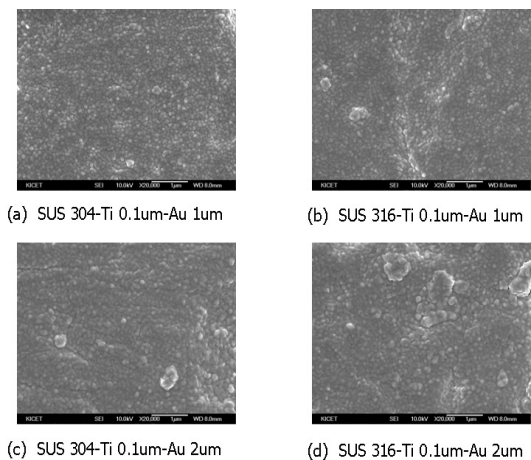


Fig 4. FE-SEM images of the stainless steel 304, 316 plates deposited with Ti and Au (1-2 μ m Au / 0.1 μ m Ti coating)

각각 6.501nm, 5.664nm 수준을 나타내었다. 모재인 전해연마로 표면처리 된 AISI316 스테인리스강에 다른 두 종류의 시편의 AFM 이미지 형상은 기계적인 연마로 표면처리 된 AISI316 스테인리스강 모재 표면에 최상층에 골드와 중간층에 티타늄을 증착한 경우에서 관찰되었던 AFM 이미지들에 비해서 표면 전체에 걸쳐 균일성과 평탄한 경향을 나타내었다.

전자 현미경과 AFM 이미지의 표면 형상관찰에서 모재인 기계적인 연마로 표면처리 된 AISI316 스테인리스강 시편과 전해연마로 표면처리 된 AISI316 스테인리스강 시편은 평탄도와 균일성에서 매우 큰 차이를 나타냈으며 전해연마로 표면처리 된 bare AISI316 스테인리스강의 표면은 기계적인 연마로 표면처리 된 AISI316 스테인리스강과 유사한 화학적 조성을 가지는 것으로 확인되었다. 기계적인 연마로 표면처리 된 AISI316 스테인리스강 시편과 전해연마로 표면처리 된 AISI316 스테인리스강 시편들의 코팅층 증착 이전의 표면 형상을 비교한 것이다. 기계적인 연마로 표면처리 된 AISI316 스테인리스강 시편은 전해연마로 표면처리 된 AISI316 스테인리스강 시편에 비해 거칠고 불균일한 표면 형상을 나타냈으며, 코팅층 증착 이전의 bare 시편의 표면 형상은 코팅층 증착 이후 표면 형상과 특성에 상당한 영향을 끼치는 것으로 판단된다.

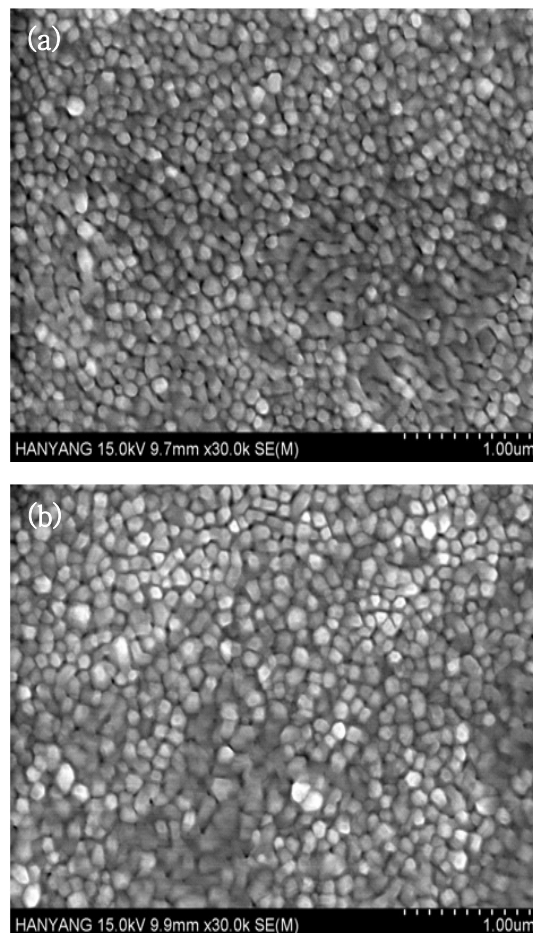
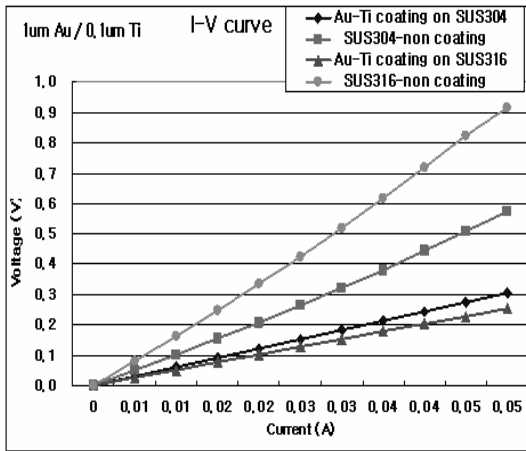


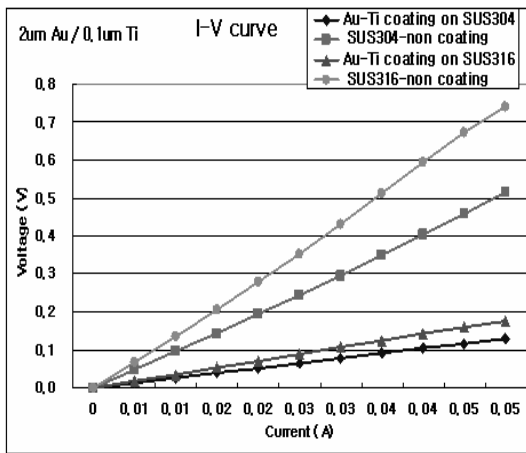
Fig. 5 FE-SEM images of the AISI316 stainless steel plates coated with Au/Ni and Au/Ti metallic film, coating thickness (a) Au 2 μ m and Ni 0.1 μ m, (b) Au 2 μ m and Ti 0.1 μ m

Fig. 4는 맨 바깥쪽 골드 피막 및 티타늄 피막의 다층 박막 코팅들로 증착된 스테인리스 강 평판의 FE-SEM 이미지를 나타내고 있다. 다층 박막 코팅으로 개질된 스테인리스 강 평판의 표면형상에서는 대략 100nm 정도의 입자들이 관찰되었으며, 바깥쪽 골드 피막의 두께가 1 μ m에서 2 μ m으로 증가함에 따라 입자크기가 다소 증가하는 경향을 나타냈다. 골드 피막의 증착과정은 2 μ m 두께를 형성하는데, 60분 이 소요되므로, Au 입자 성장을 야기한 것으로 판단되었다.

Fig. 5는 FE-SEM 이미지의 관찰에서 골드와 니켈을 다층박막으로 증착시킨 시편과 골드와 티타늄



(a) 1 μm Au / 0.1 μm Ti coating



(b) 2 μm Au / 0.1 μm Ti coating

Fig. 6 I-V characteristics of the stainless steel 304, 316 plates deposited with Ti and Au

을 다층박막으로 증착시킨 시편에서는 대략 100nm 크기의 입자들로 구성된 균일한 미세구조를 유사하게 나타내었다. 이러한 FE-SEM 이미지는 단순히 기계적인 연마로 표면처리 된 AISI316 스테인리스강 모재 표면에 골드와 티타늄을 다층박막으로 증착시킨 시편에서 관찰되었던 FE-SEM 이미지에 비해 평탄도가 매우 향상되었고, 입자들로 구성된 덩이들은 전혀 관찰되지 않았다.

Table 1 ICP-MS analysis result of AISI316 stainless steel plates coated with Au/Ni and Au/Ti metallic film

Sample	time (hr)	Elements (ppm)			
		AU	Ni	Ti	Fe
AISI316 (Au 2 μm/Ni 0.1 μm)	5	N.D	N.D	-	N.D
	10	N.D	N.D	-	N.D
AISI316 (Au 2 μm/Ti 0.1 μm)	5	N.D	-	N.D	N.D
	10	N.D	-	N.D	N.D

3.3 다층 박막 코팅이 증착된 스테인리스강 분리판의 전기 저항분석

Fig. 6은 다층 박막 코팅이 증착된 스테인리스강과 SUS 304, 316 평판의 전류-전압 전기 저항률을 나타낸 것이다. 표면 개질된 스테인리스강 플레이트는 I-V curve의 변화에 있어서, 전기저항의 현저한 감소를 Fig. 6 (a), (b)에서 나타냈다. 맨 가장자리의 골드 피막의 두께가 1μm에서 2μm으로 증가하면서, 표면 개질된 분리판 들은 더욱 낮은 전기 저항률을 나타냈다. 표면 개질된 스테인리스강 304, 316 평판들은 전류-전압 관계에서 유사한 i-v curve 기울기의 변화를 나타냈다.

3.4 다층 피막이 증착된 스테인리스강 분리판의 물 접촉각 분석

스테인리스강 평판들과 TCO(ITO) 피막, 금속 피막 및 크롬 질화 박막으로 표면이 구성된 다층 피막 증착된 스테인리스강 평판들에 대한 물 접촉각을 측정하였다. SUS 304, 316 plate들은 대략 60도 정도의 값을 나타냈으며, 금속 피막만 증착된 스테인리스강 분리판은 대략 80도, 90도를 각각 나타내었으며, ITO 중간층을 포함한 다층 피막이 증착된 스테인리스강 평판들은 비교적 낮은 50-60도 범위의 접촉각을 나타내었다. PEMFC의 분리판의 활용에 있어서 물 접촉각은 생성된 물을 배출하는데 있어서 매우 중요한 특성이며, PEMFC 시스템의 원활한 작동을 위해 분리판은 높은 접촉각과 낮은 표면의 에너지를 갖는 것이 바람직하다.

Table 1은 전해연마로 표면처리 된 AISI316 스테

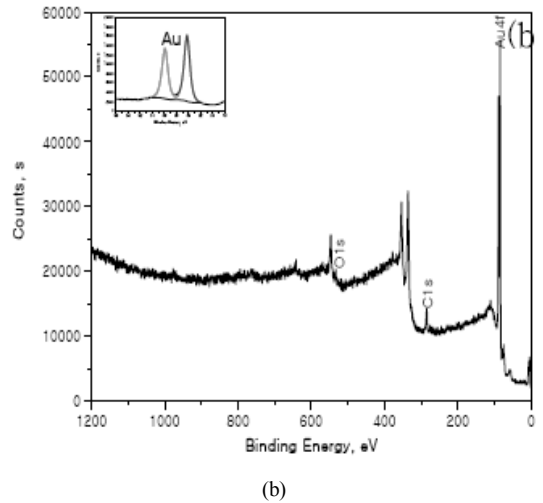
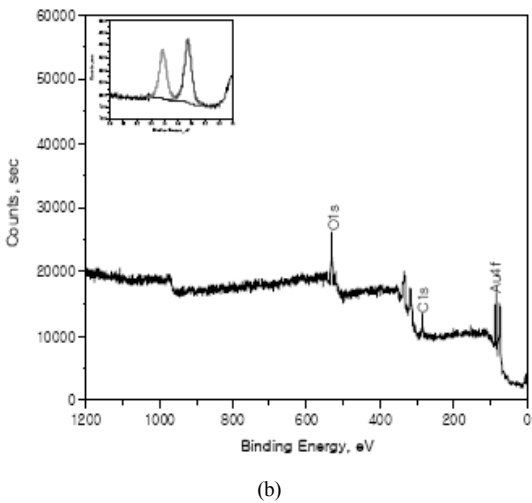
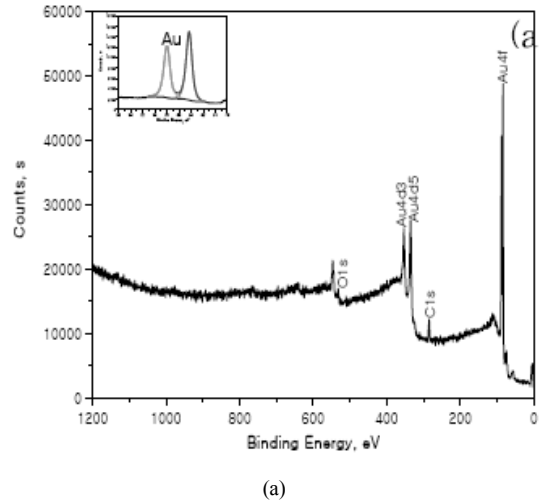
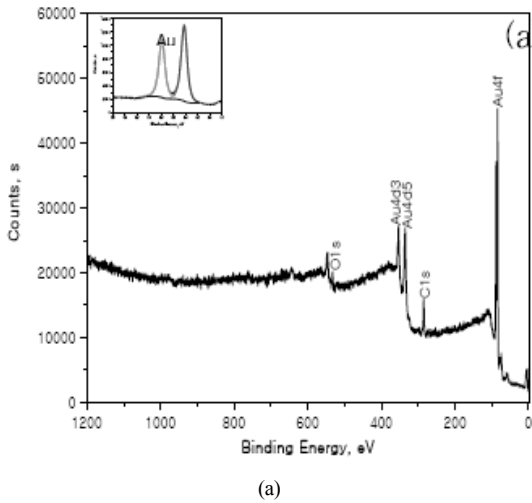


Fig. 7 Typical XPS wide scan spectrum of AISI316 stainless steel plates coated with 2 μm Au metallic film and 0.1 μm Ni metallic film, (a) before corrosion, (b) after 10hr corrosion

Fig. 8 Typical XPS wide scan spectrum of AISI316 stainless steel plates coated with 2 μm Au metallic film and 0.1 μm Ti metallic film, (a) before corrosion, (b) after 10 hr corrosion

인리스강 모재 표면에 최상층 골드를 2 μm 두께와 중간층 니켈을 0.1 μm 두께로 다층박막으로 증착시킨 시편, 최상층 골드를 2 μm 두께와 중간층 티타늄을 0.1 μm 두께로 다층박막으로 증착시킨 시편에 대하여 pH 3의 황산시약으로 표면용출 처리에 따른 용출거동을 ICP-MS로 분석한 결과를 나타내었다. pH 3의 황산시약으로 5시간과 10시간 동안 용출실험 후에도 골드와 니켈, 티타늄의 용출량이 검출되지 않았다. 이러한 결과는 모재인 AISI316 스테인리

스강을 전해연마로 표면 처리함에 따라 골드와 니켈 코팅층과 골드와 티타늄 코팅층이 균일하고 치밀하게 형성되어 용출거동이 일어나지 않아서 강한 화학적 안정성을 가진다.

Fig. 7과 Fig. 8은 전해연마로 표면처리 된 AISI316 스테인리스강 모재 표면에 골드를 2 μm 와 니켈을 0.1 μm 로 다층박막 증착시킨 시편, 골드를 2 μm 와 티타늄을 0.1 μm 로 다층박막 증착시킨 시편에 대하여 pH 3의 황산시약으로 10시간 동안 용출실험 전후의

XPS 분석 결과를 나타내었다. 용출실험 10시간이 후 골드 피크가 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 골드와 니켈 코팅층과 골드와 티타늄 코팅층이 균일하고 치밀하게 형성됨에 따라 화학적 안정성을 나타냈으며 10시간 용출실험 이후 코팅층 표면의 불순물 또는 이물질 등의 제거로 골드 피크가 다소 증가될 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

내부와 티타늄과 가장자리의 골드 피막은 다층 박막 코팅을 스테인리스 강 304 and 316 평판 표면에 전자 빔을 통해 증착하였다.

- 1) 가장자리의 골드 피막의 표면형상의 관찰에서 입자크기는 대략 100nm으로 나타났다.
- 2) 다층 박막 코팅에 증착된 금속 분리판의 표면에 대한 X-선 회절분석에서는 Au phase의 결정면들의 따른 4개의 강한 상들이 관찰되었다.
- 3) 가장자리의 골드 피막의 두께를 2 μ m까지 증가 시킴에 따라 표면 개질된 분리판들의 전기저항은 감소하는 경향을 나타냈다.
- 4) 결론론적으로 단순히 기계적인 연마로 표면처리된 경우보다 전해연마로 표면처리 된 스테인리스강 모재를 활용하여 코팅층을 형성한 경우가 화학적 안정성이 더 우수하여 부식조건하에서 분리판으로서 활용이 가능할 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 “교육과학기술부와 한국산업기술진흥원에 서 시행한 지역혁신인력양성사업”에 의해 연구되었음.

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, p. 32-53.
- 2) P. Coatamagna and S. Srinivasan, Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the

1960s th the year 2000: Part I. Fundamental scientific aspects, Journal of Power Sources 10 2001, p. 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, p. 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, p. 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, p. 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, p. 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, p. 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, p. 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, p. 177-183.
- 10) M.P. Brady, K. Weisbrod, I. Paulauskas, R.A. Buchanam, K.L. More, H. Wang, M. Wilson, Preferential thermal nitridation to form pin-hole free Cr-nitrides to protect proton exchange membrane fuel cell metallic bipolar plates, Scripta Materialia 50 2004 pp. 1017-1022.