

ECR-MOCVD를 이용하여 연료 전지 분리판에 코팅된 FTO막의 특성 연구

박지훈*, C. Hudaya*, 전범주***, 변동진**, 이종기*[†]

*한국과학기술연구원 에너지 저장 센터, **고려대학교 신소재공학과, ***한북대학교 에너지자원학과

Characteristics of Fluorine-Doped Tin Oxide Film Coated on SUS 316 Bipolar Plates for PEMFCs

JIHUN PARK*, C. HUDAYA*, BUPJU JEON***, DONGJIN BYUN**, JOONGKEE LEE*[†]

*Advanced Energy materials processing laboratory, Energy Storage Research Center,
Korea Institute of Science and Technology, Korea

**Department of Material Science&Engineering, Korea University, Seoul136-713, Korea

***Department of Energy Resources, Hanbuk University, Gyeonggi-do, Korea

ABSTRACT

Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) use the bipolar plate of various materials between electrolyte and contact electrode for the stable hydrogen ion exchange activation. The bipolar plate of various materials has representatively graphite and stainless steel. Specially, stainless steels have advantage for low cost and high product rate. In this study, SUS 316 was effectively coated with 600 nm thick F-doped tin oxide (SnOx:F) by electron cyclotron resonance-metal organic chemical vapor deposition and investigated in simulated fuel cell bipolar plates. The results showed that an F-doped tin oxide (SnOx:F) coating enhanced the corrosion resistance of the alloys in fuel cell bipolar plates, though the substrate steel has a significant influence on the behavior of the coating. Coating SUS 316 for fuel cell bipolar plates steel further improved the already excellent corrosion resistance of this material. After coating, the increased ICR values of the coated steels compared to those of the fresh steels. The SnOx:F coating seems to add an additional resistance to the native air-formed film on these stainless steels.

KEY WORDS : PEMFC(고분자 전해질 연료 전지), Bipolar plate(분리판), Corrosion resistance(부식저항), Contact resistance(접촉저항), ECR-MOCVD(자기공명-금속 유기체 화학 증착 기법)

1. 서 론

우수한 수소이온교환특성을 갖는 고분자전해질

연료전지는 다른 형태의 연료전지에 비하여 전류밀도와 출력밀도가 크며, 시동시간이 짧은 동시에 부하 변화에 대한 반응이 빠르고 작동온도가 낮아 효율이 높다¹⁻⁴⁾. 이런 특성 외에도 다양한 범위의 출력을 낼 수 있고 디자인이 간단하며 본체 재료로 여러 가지들

[†]Corresponding author : leejk@kist.re.kr

[접수일 : 2011.4.22 수정일 : 2011.6.4 게재확정일 : 2011.6.20]

사용할 수 있어 polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC), solid polymer electrolyte fuel cell (SPEFC), polymer electrolyte fuel cell (PEFC), proton-exchange membrane fuel cell 등의 다양한 이름으로 불리고 있다. 적용분야는 우주선용 전원, 군사용 전원, 설치형 발전장치 및 무공해 차량의 동력원 등 다양하다⁵⁻⁹⁾.

고분자 전해질 연료전지는 촉매와 전극판사이의 활성화를 위한 전해질, 높은 가격의 백금 촉매를 사용하는 전극, 전해질과 전극 사이에 수소이온교환반응과 전기화학적 변화가 진행되는 분리판 등으로 크게 구분 지을 수 있으며 각 부분별로 연구가 진행되고 있다. 하지만 가격이 높은 촉매와 얇은 전해질을 만들기 위한 공정의 어려움을 통한 시간적 손실보다는 다양한 물질을 적용하여 연료전지의 성능향상과 가격을 낮출 수 있는 연료전지의 분리판 연구가 빠른 속도로 진행되고 있다. 현재 사용되는 분리판은 고밀도 graphite를 기계 가공하여 제작되며, 이때 graphite가 깨지기 쉬워 가공하기가 어렵고 큰 비용을 가진다. 따라서 graphite 대신에 분리판 소재로 탄소 복합재료와 금속 복합재료인 AISI441, AISI444, AISI446, SUS630, SUS 316 등이 있으며 주로 금속 복합재료가 사용되고 있다¹⁰⁻¹²⁾. 하지만 금속 복합재료는 전해질 막과 촉매 사이에 반응되는 수소이온교환반응 시 강한 산성으로 인해 금속 표면에 부식이 일어나고 출력밀도의 감소와 연료전지의 불안정한 상태로 인한 연료전지 효율을 감소시킨다.

이에 본 연구는 강한 산성으로 인해 부식이 일어나는 금속 분리판 표면에 ECR-MOCVD(electro cyclotron resonance - metallic organic chemical vapor deposition)을 이용하여 금속산화물을 코팅시켜 표면 부식을 억제하고 표면 전도성을 가지는 고분자전해질 연료전지 분리판을 제작 및 특성 분석을 수행하였다. 이 ECR-MOCVD 증착법은 반응가스가 고밀도의 플라즈마 상태로 존재하여 저온에서 화학증착이 가능하기 때문에 높은 온도가 필요로 하는 금속기판에 증착 시 상당한 장점을 가질 것이다. 특히 고진공에서 성장(Growth

deposition and growth film)이 가능하며 불순물이 적고 플라즈마와 증착영역이 분리되어 있어 기판 손상이 적다는 장점이 있다. 금속막 위에 증착 시 전도성을 지니는 금속산화물들이 금속 기판 표면에 결합되어 표면 접착력이 우수하고 작은 종상(palmate fold)들 간에 불순물을 가지는 sputter에 비해서 우수한 접착력을 입증된 바 있다. 그러나 복잡한 공정변수, 고가의 전구체로 인한 공정비용 문제, 고밀도 플라즈마로 인한 막 손실 등 우수한 기술임에도 불구하고 실용화에 있어 많은 어려움을 겪어왔다. 하지만 증착시간의 단축, 낮은 증착 온도에 따른 운영비용 절감, 우수한 막 증착률을 동시에 만족시키는 목적으로 낮은 온도변화에 따른 표면 비저항, 금속산화물증착과 금속분리판 기질 사이에 접착력, 부식 전·후에 따른 표면형상 및 결정구조변화를 관찰하여 최적의 고분자 전해질 연료전지 분리판을 제조하는데 역점을 두고 본 연구를 수행 하였다.

2. 실험방법

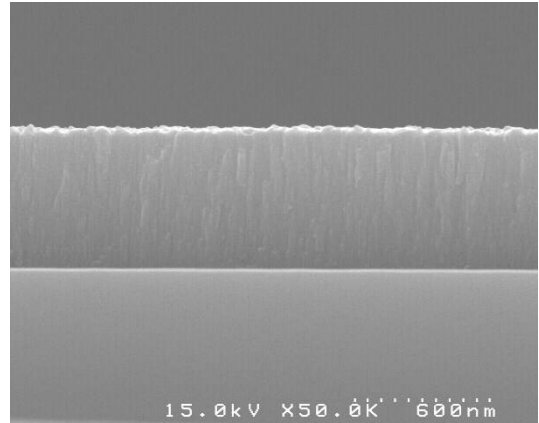
표면에너지가 높고 열에 강한 금속분리판 위에 금속산화물을 낮은 온도변화에 따라 화학증착시키기 위해서 ECR-CVD 장치를 사용하였다. ECR-CVD는 전자석을 통해 생성되는 875 Gauss의 자기장 내에서 전자들은 로렌츠 힘에 의해서 cyclotron운동을 하게된다. 이때 주파수 2.45GHz의 마이크로파가 직각 도파관을 통해 반응기 내로 도입되게 되고 전자의 회전진동수와 마이크로파가 일치하게 되어 공명현상이 발생하게 되는데, 이를 ECR영역이라 부른다. 이러한 ECR영역을 전자들이 통과하게 되면 공명조건을 만족하게 되어 고 에너지 준위로 증착 영역에 도달하게 된다. 반응기내 공정 압력의 제어와 압력 측정을 위하여 기본 압력은 1×10^{-6} torr 이하, 작동 압력은 1×10^{-3} torr로 사용하였고 압력 조절은 throttle 밸브를 사용하였다. 연료전지의 분리판 소재로 SUS316을 채택하였고 분리판 표면에 코팅되는 금속산화물은 FTO(fluorine-doped tin oxide) 막으로 선정하였으며 실험기판인 SUS316 소재에 온

도변화에 따라 제조하였다.

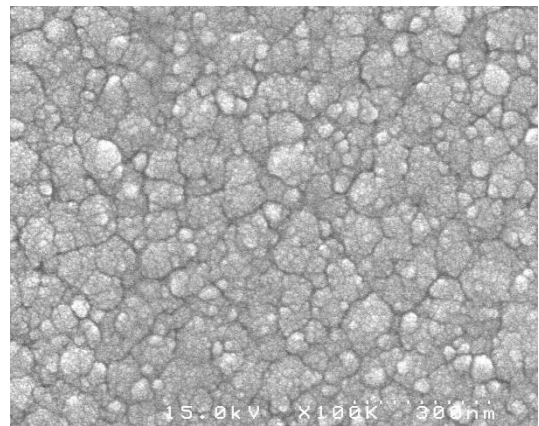
온도변화에 따라 FTO막으로 코팅된 SUS316은 FE-SEM(field emission electron microscopy)과 광학현미경(optical microscopy)으로 부식 전·후의 형상학적 변화와 TEM(transmission emission microscopy) 및 XRD(X-ray diffraction)로 결정성의 변화를 분석하였다.

코팅 되지 않은 SUS316 금속 분리판의 부식 전·후의 화학적 결합상태와 FTO막이 코팅된 SUS316의 부식 전·후의 화학적 결합 상태를 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)로 표면의 화학적 결합 상태를 분석하였다. 부식 전·후 시 변화되는 contact resistance와 corrosion rate는 제작된 I-V측정 장비로 30~200psi로 압력의 변화에 따라 변화되는 전기 전도성을 분석하였다.

Tafel 법을 이용하여 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 의 전극 크기에 Potential dynamic test@ 1 M H_2SO_4 + 2ppmHF, 70°C 분위기에서 working electrode는 SUS 316과 FTO막이 코팅된 SUS316을 전극으로 하고 reference electrode로 SCE(Saturated calomel electrode)를 사용하였다. Counter electrode는 2개의 흑연 전극을 사용하여 부식 테스트를 진행 하였다. Tafel plot 조건은 E_0 (초기전위)=-250mV, E_1 (마지막 전위)=250mV, step height(전위차)=0.5mV, scan rate=1mV/sec.이다. 또한 막내부의 금속산화물의 결정학적 중합상태를 확인하기 위해 TEM(transmission electro microscopy)을 사용하였다.



(a)



(b)

Fig. 1 Scanning electron micrograph (a) cross section and (b) surface morphologic of the FTO film coated on SUS316 substrate prepared by ECR-MOCVD

3. 결과 및 고찰

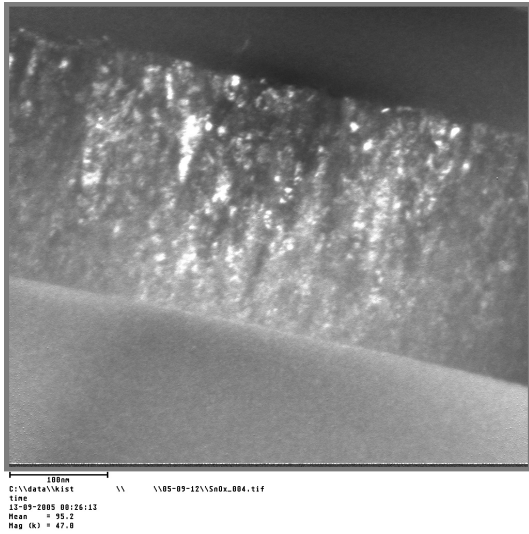
3.1 표면 형상 및 결정 구조

3.1.1 SUS316에 코팅한 FTO막의 표면 형상 및 결정 구조

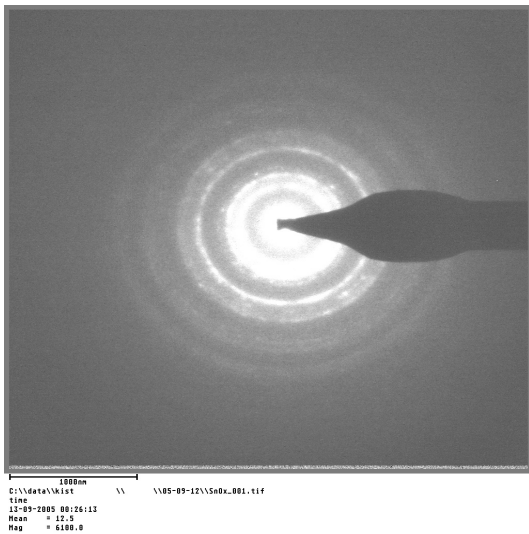
Fig. 1(a)와 (b)는 금속 산화물인 FTO를 코팅한 SUS 316을 SEM 측정 장비로 두께와 표면을 분석한 결과를 나타낸 것이다. SEM 분석 시 grain size는 10~60nm, 두께는 600nm로 ECR plasma에서 발생 되는 열전달과 이온 반응이 일반적인 유리 기판

이나 고분자 기판보다 SUS316 기판이 우수함을 알 수 있었다.

Fig. 2는 FTO를 코팅한 SUS316의 (a) cross-section과 (b) diffraction pattern을 TEM으로 분석한 결과를 나타낸 것이다. 분석 결과, 연료전지 분리판에 코팅된 FTO는 (110), (101), (202), (1/331), (1/203), (002), (004)의 diffraction pattern ring을 가졌고 Fig. 3의 XRD결과에서도 pattern ring과 같은 결정면을 확인 할 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 2 Interfacial TEM (a) cross - section and (b) diffraction pattern ring images of FTO film coated on SUS 316 of bipolar plate for PEMFC

3.1.2 SUS 316의 온도변화에 따라 코팅한 FTO막의 부식 전·후 시 표면 형상 및 결정구조의 변화

Fig. 4와 Fig. 5는 SUS316에 FTO막을 코팅 후 온도변화에 따라 열처리를 하고 열처리된 막의 부

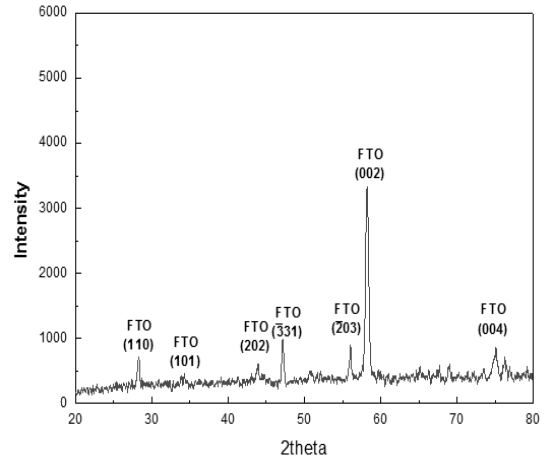
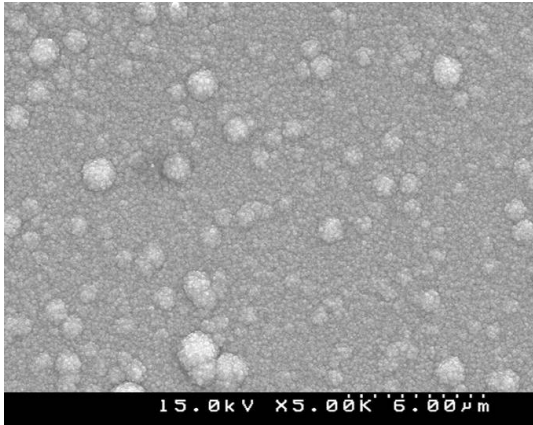
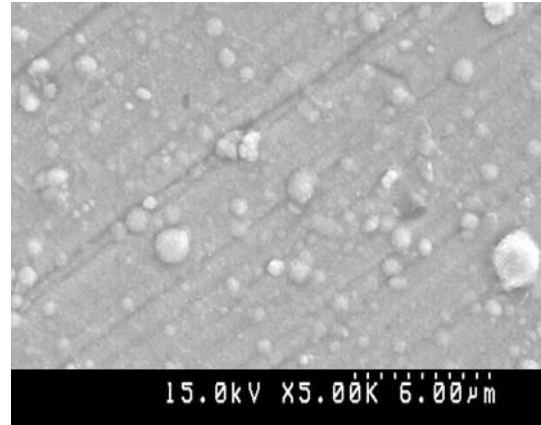


Fig. 3 X - ray diffraction pattern of optimized FTO films coated on SUS316 of bipolar plate for PEMFC

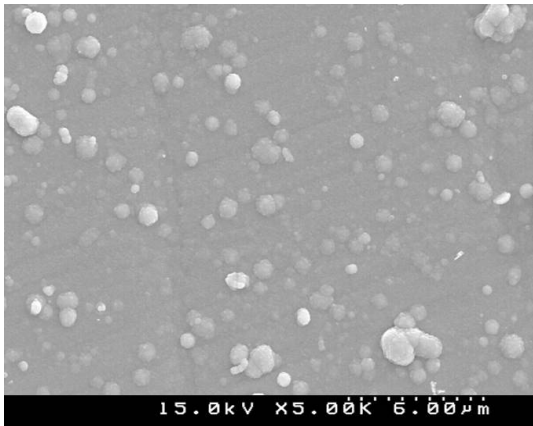
식 전·후 시 표면 형상 변화를 SEM으로 분석한 결과이다. Fig. 4(a)는 SUS 316의 표면 형상을 나타내고 있으며 코팅 전 처리공정에서 scratch로 인한 표면손상이 보인다. Fig. 4(b)는 코팅 후 열처리를 하지 않고 코팅된 표면 형상을 나타내었으며, Fig. 4(c) 코팅 후 400°C 열처리, (d) 500°C 열처리와 표면형상의 큰 차이는 보이지 않았다. 하지만 Fig. 4(e)와 같이 FTO막을 코팅 후 600°C 열처리한 SUS 316은 기관의 고열로 인해 산화 막인 FTO막이 기관 위에 녹은 현상을 보였다. 이 표면 형상은 향후 부식테스트에서 높은 부식률과 연료전지의 분리판의 효율을 감소시키는 요인이 된다. Fig. 5는 FTO막이 코팅된 SUS 316의 후처리 온도변화에 따라 부식 후 측정된 SEM 분석 결과이다. 실험 전 예상 대로 코팅된 막이 부식이 되는 현상을 보였고 코팅 후 열처리를 하지 않은 Fig. 5(b)와 코팅 후 500°C로 열처리 한 Fig. 5(d)는 부식 전 표면상태에서 구형의 입자들이 표면 화학 반응이 크고 금속기관과 FTO막의 낮은 중합 반응으로 인해 막의 탈리 및 분계되는 현상을 보였다. 코팅 후 600°C로 열처리 한 Fig. 5(e)는 부식 전 고열로 인한 막의 손상 부위를 통해 강한 부식용액이 침투하여 막의 대부분이 탈리 및 분계 되는 현상을 보였다.



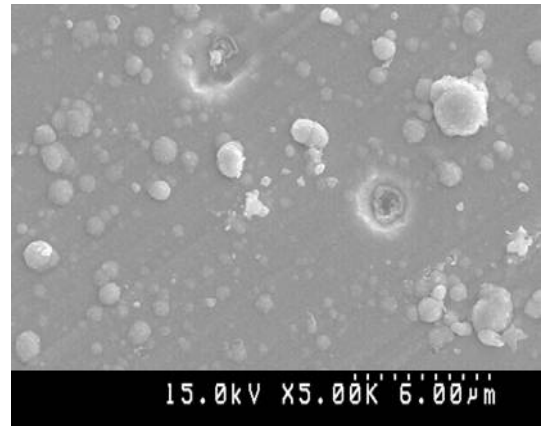
(a)



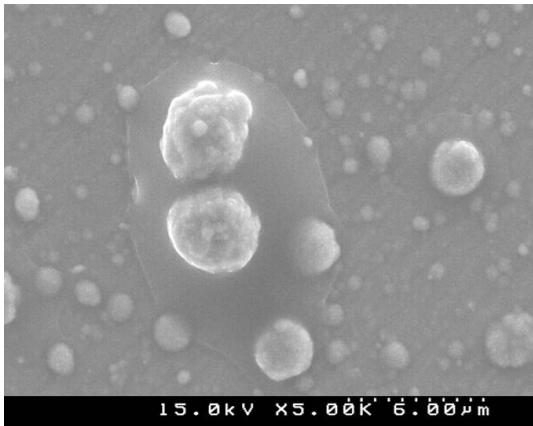
(a)



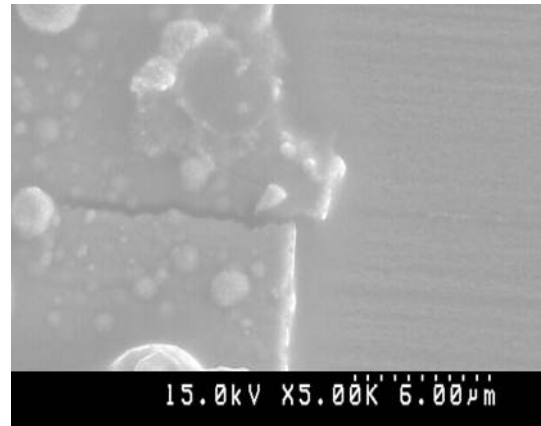
(b)



(b)



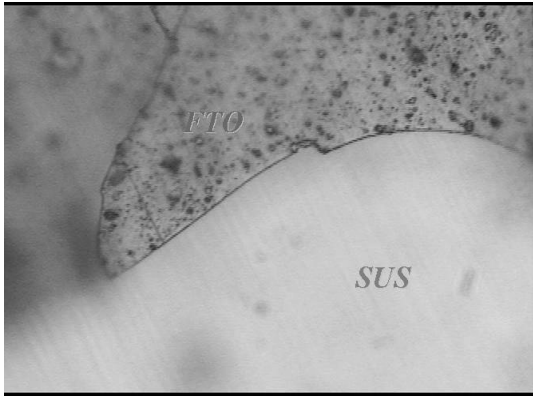
(c)



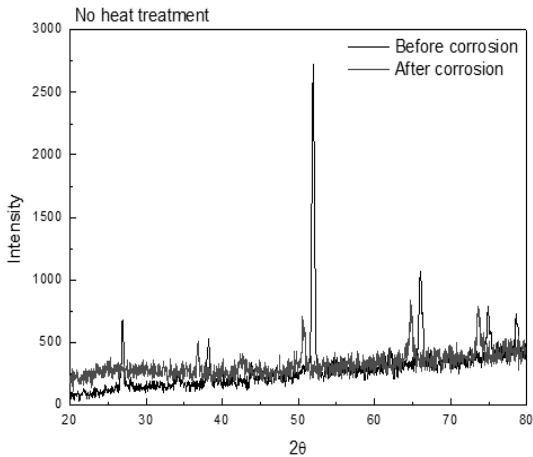
(c)

Fig. 4 Surface morphological SEM images which observed before corrosion test of FTO film on SUS 316 after heat treatment; (a) 400°C, (b) 500°C and (c) 600°C

Fig. 5 Surface morphological SEM images which observed after corrosion test of FTO film on SUS 316 after heat treatment; (a) 400°C, (b) 500°C and (c) 600°C

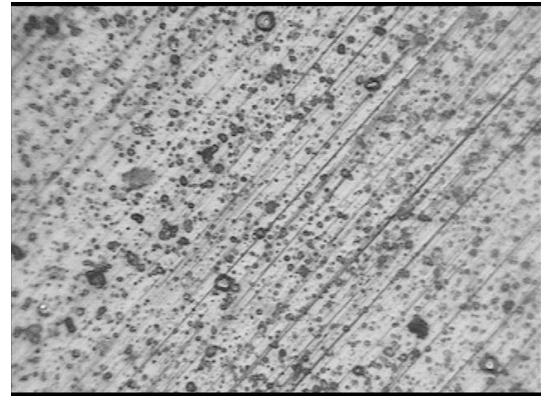


(a)

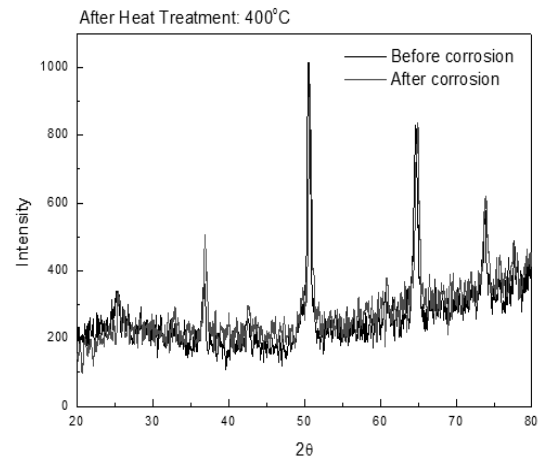


(b)

Fig. 6 (a) Optical microscope image and (b) XRD pattern measured the heat untreated FTO film coated on SUS 316 at before and after corrosion test



(a)



(b)

Fig. 7 (a) Optical microscope image and (b) XRD pattern of FTO film coated on SUS 316 as 400°C before and after corrosion test

이런 현상들은 상위 내용에서 언급했듯이 부식률 증가와 연료전지의 효율 감소를 초래하는 결과를 나타내었다. 그러나 코팅 후 400°C로 열처리 한 Fig. 5(c)는 강한 부식용액으로 인한 표면의 식각 현상은 보이나 막의 탈리 및 분계 현상이 보이지 않았다.

Fig. 6(a), (b)와 Fig. 7(a), (b)는 부식 후 막의 분계 및 탈리 형상을 가지는 열처리 하지 않은 FTO 막과 강한 부식 반응에도 표면의 식각 이외 큰 변화가 없는 400°C 후처리된 금속 기판에 코팅된 FTO 막의 XRD와 optical microscopy 사진의 비교 결과

이다. 온도의 변화에 따른 결정의 변화가 관찰 되었으며, 열처리 전·후 증착된 막의 결정구조는 400°C에서 열처리된 FTO 막의 결정구조가 부식용액에 큰 영향을 받지 않는 것을 Fig. 6과 Fig. 7에서 확인할 수 있다.

3.2 부식 후 화학적 결합 상태와 표면 형상 비교

Fig. 8은 SUS316과 FTO를 코팅한 SUS316에 열처리를 하지 않은 것과 FTO막 코팅 후 400°C 열처

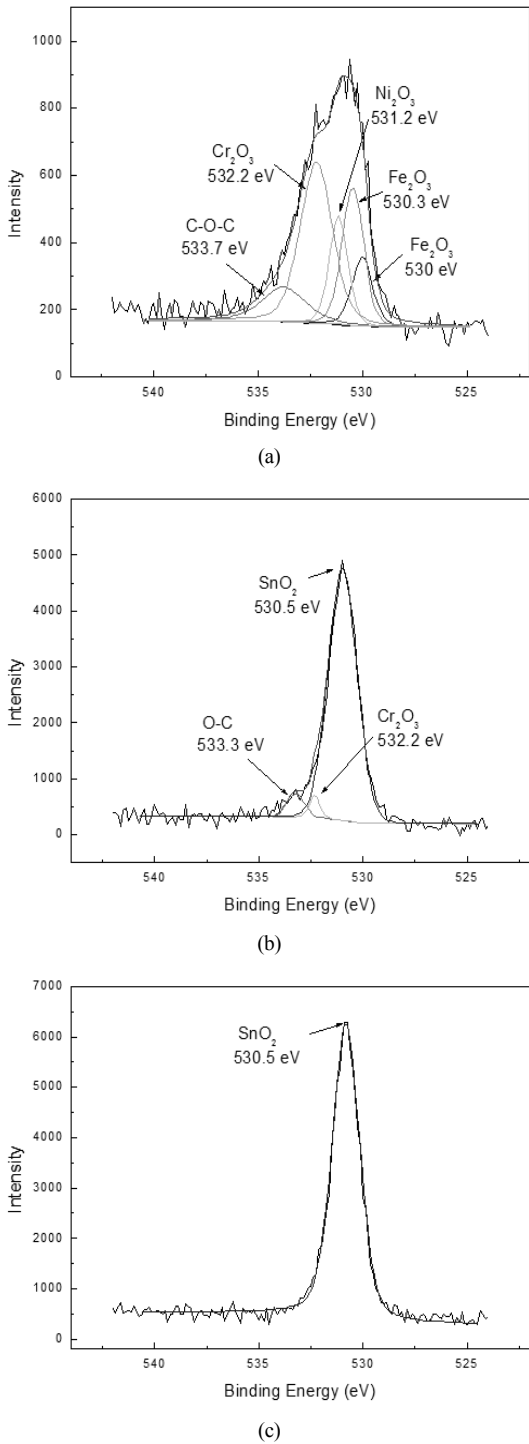


Fig. 8 XPS O1s peaks which observed after corrosion test of (a) bare SUS 316, (b) heat untreated FTO film deposited on SUS316 and (c) heat treated FTO film deposited on SUS 316 at 400°C

리한 시료의 표면 화학적 결합 상태를 비교한 결과이다. Fig. 8(a)는 SUS 316을 부식 테스트한 결과로 SUS316의 일부분인 Cr₂O₃와 Ni₂O₃로 산화되면서 보호막을 형성함을 알 수 있었다. Fig. 8(b) FTO막 코팅 후 열처리를 하지 않은 SUS316을 부식 테스트한 결과로, 막이 강한 산을 완벽하게 보호 하지 못하고 미세한 균열된 막 사이로 미량의 부식 용액이 침투함으로써 Cr₂O₃의 금속 산화물을 석출 하였음을 표면 화학적 결합상태로 확인 할 수 있었다. 또한, Potential dynamic test@ 1M H₂SO₄+2 ppmHF, 70°C분위기에서 부식 테스트 한 결과 강한 산의 농도가 Cr₂O₃와 Al₂O₃및 Fe₂O₃의 산화막을 형성한다. 그러나 다른 측면에서 기존 SUS316을 변형시켜 산화막을 형성하고 성장한 산화물들은 일정영역에서 큰 무게로 인하여 탈리되어 분석 시 주는 작동전압과 작동전류에 영향을 주었다. Fig. 8(c)는 코팅 후 400°C에서 열처리한 시료를 부식 테스트한 결과이다. 화학적 결합 상태에서도 확인 할 수 있듯이 SUS316에 있는 금속 산화물이 석출 되지 않고 증착 막의 형상을 유지한 상태에서 약간의 표면 변화는 보였다. 하지만 막의 균열 및 탈리 되는 현상은 보이지 않았음을 화학적 결합상태와 Fig. 5에 표면 형상으로도 확인 할 수 있었다.

3.3 열처리 시 접촉 저항과 부식 저항 특성

Fig. 9(a)와 (b)는 열처리한 FTO 코팅된 SUS316의 접촉저항과 부식 저항을 나타낸 결과이다. Fig. 9(a)에서 기존 SUS316, 코팅 후 400°C, 500°C, 600°C 열처리에 따라 접촉저항을 측정된 결과 큰 변화는 보이지 않았다. 그러나 Fig. 9(b) 부식 저항 분석에서는 기존의 SUS 316에 비해 열처리한 FTO 코팅된 SUS316이 우수한 부식저항을 가졌으며, 400°C 열처리 시 가장 우수한 내부식 특성을 가졌다. 표면 형상과 결정구조 분석에서 알 수 있듯이 막의 분계와 탈리 현상이 상대적으로 클 경우 높은 접촉저항과 내부식이 커진다. 이것은 향후 연료전지에 적용 시 출력을 감소시키므로 증착 후 열처리를 하지 않는 것 보다는 열처리한 연료전지 분리판의 사용이

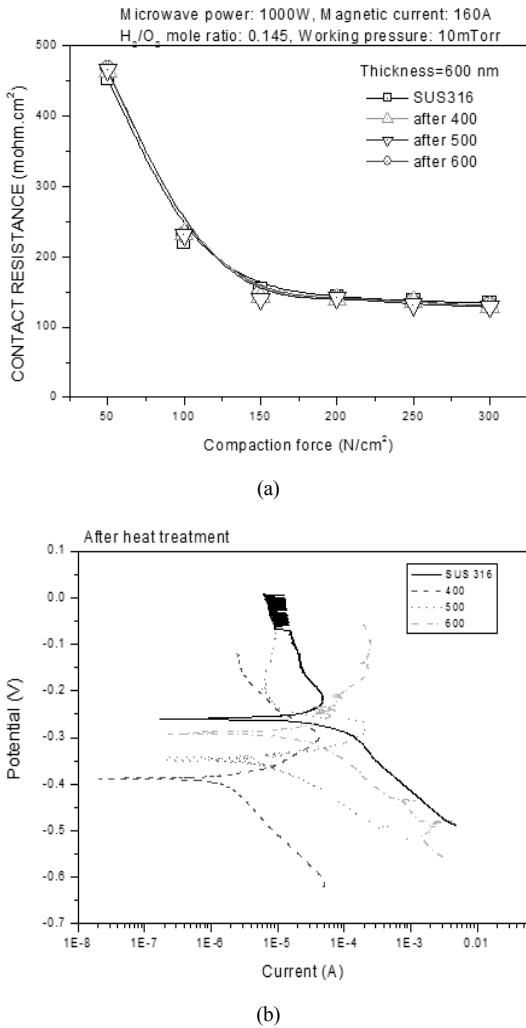


Fig. 9 (a) Interfacial contact resistance and (b) corrosion rate of potential dynamic test for FTO film deposited on SUS316 after heat treatment of 400°C, 500°C and 600°C

가장 적합하다는 결과를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 낮은 온도 범위에서 화학증착이 가능한 ECR-MOCVD를 증착 공정에 적용함으로써 금속기판과 불소 도핑 주석 산화물에 빠른 증착 속도를 지니면서도 접착력이 우수한 코팅 막을 증착시켜 연료전지의 고출력을 가지는 분리판을 제작

하는 것에 중점을 두고 연구 하였다. 금속기판 위에 불소 도핑 주석 산화물을 코팅 함으로써 전해질 막과 촉매 사이에 반응되는 수소 이온교환 반응 시 강한 산성으로 인한 금속표면에 부식을 억제하였고 안정화된 표면현상을 얻을 수 있었다. 하지만 상온에서 코팅한 시료는 기존의 금속기판 보다 접촉저항은 우수 하였지만 열처리한 코팅막 보다는 다소 높은 부식을 가졌다. 부식률 측정과 전도도 측정에서 부식 전류(I_{corr}) 50μA/cm²이하, 150N/cm²의 가압 시 접촉저항 200 mΩ·cm²이하의 연료전지분리판 제작을 위해 불소도핑 주석산화물을 코팅하여 E_{corr}(mV)=-298.885mV, I_{corr}(μA/cm²)=28.39μA/cm²로 50μA/cm² 이하와 200mΩ·cm²이하의 성과를 얻을 수 있었다. 이에 본 결과에서 산화물 코팅으로 인한 금속 부식률 감소와 우수한 연료 전지 분리판의 효과를 얻을 수 있었다.

후 기

This work was supported by the following foundation: National Research Foundation [NRF-2010-C1AAA001-2010-0028958] of Korea Grant funded by the Korean Government (MEST).

참 고 문 헌

- 1) R. Hornung, G. Kappelt, "Bipolar plate materials development using Fe-based alloys for solid polymer fuel cells", J. of Power Sources 72, 1998, pp. 20-21.
- 2) A. Pozio, F. Zaza, A. Masci, R. F. Silva, "Bipolar plate materials for PEMFCs: A conductivity and stability study", J. of Power Sources 179, 2008, pp. 631-639.
- 3) Tomokazu Fukutsuka, Takayuki Yamaguchi, Shin-ichi Miyano, Yoshiaki Matsuo, Yosohiro Sugie, Zempachi Ogumi, "Carbon-coated stainless steel as PEFC bipolar plate material", J. of Power Sources 174, 2007, pp. 199-205.
- 4) Philip L. Hentall, J. Barry Lakeman, Gary O.

- Mepsted, Paul L. Adcock, Jon M. Moore, “New materials for polymer electrolyte membrane fuel cell current collectors”, *J. of Power Sources* 80, 1999, pp. 235-241.
- 5) R.F. Silva, D. Franchi, A. Leone, L. Pilloni, A. Masci, A. Pozio, “Surface conductivity and stability of metallic bipolar plate materials for polymer electrolyte fuel cells”, *Electrochimica Acta* 51, 2006, pp. 3592-3598.
 - 6) 박기태, 전정환, 최동웅, 김성현, “고온/저가습 PEMFC 운전을 위한 Nafion/ZrO₂-TiO₂ 복합 전해질 막의 특성 연구”, *한국수소 및 신에너지 학회논문집*, Vol. 22, No. 1, 2011, pp. 60-68.
 - 7) Robert C. Makkus, Arno H.H. Janssen, Frank A. de Bruijn, Ronald K.A.M. Mallant, “Use of stainless steel for cost competitive bipolar plates in the SPFC”, *J. of Power Sources* 86, 2000, pp. 274-282.
 - 8) A. Heinzl, F. Mahlendorf, O. Niemzig, C. Kreuz, “Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells”, *J. of Power Sources* 131, 2004, pp. 35-40.
 - 9) J.W. Klett, V.J. Ervin, D.D. Edie, “Finite-element modeling of heat transfer in carbon/carbon composites”, *Composites Science and Technology* 59, 1999, pp. 593-607.
 - 10) Heli Wang, John A. Turner, “Ferritic stainless steels as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells”, *J. of Power Sources* 128, 2004, pp. 193-200.
 - 11) D.P. Davies, P.L. Adcock, M. Turpin, S.J. Rowen, “Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells”, *J. of Power Sources* 86, 2000, pp. 237-242.
 - 12) Shuo - Jen Lee, Ching - Han Huang, Jian - Jang Lai, Yu-Pang Chen, “Corrosion-resistant component for PEM fuel cells”, *J. of Power Sources* 131, 2004, pp. 162-168.