(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0067980
(43) 공개일자 2009년06월25일

(51) Int. Cl.
H01M 8/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0135822
(22) 출원일자 2007년12월21일
심사청구일자 2007년12월21일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내
(72) 발명자
장호
서울 도봉구 창4동 주공아파트 1906동 1007호
이완규
서울 성북구 안암동5가 고려대학교 자연계캠퍼스 신소재공학과공학관 252호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
현종철

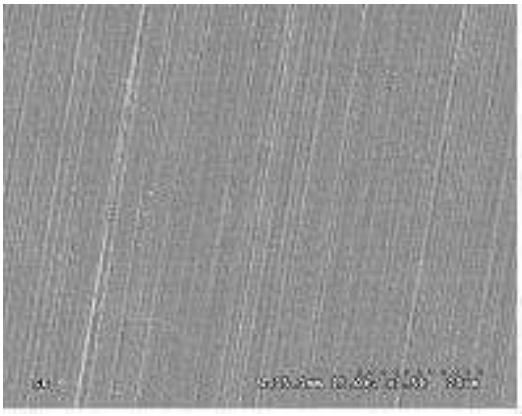
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 졸-겔 코팅법을 사용하여 지르코니아를 코팅한 연료전지분리판의 제조방법과 이를 이용한 연료전지 분리판, 및이를 이용한 연료전지

(57) 요 약

본 발명은 스테인리스 강을 이용한 연료전지 분리판의 제조방법에 있어서, (a) 지르코늄 화합물을 포함하는 졸-겔 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 졸-겔 용액에 스테인리스 강을 딥 코팅하는 단계; 및 (c) 상기 딥 코팅된 스테인리스 강을 열처리하는 단계를 포함하는 연료전지 분리판 제조방법을 개시한다. 본 발명에 따라 제조된 지르코니아가 코팅된 316L 스테인리스 강은 내식성이 우수하고, 또한 상용 고분자 전해질 연료전지(PEMFC)의 분리판에 요구되는 전기전도도를 갖추고 있으므로 PEMFC 분리판으로 사용가능하다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

조근형

서울 성북구 동선동2가 262번지 101호

이석배

서울 동대문구 용두동 731-4 204호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10575
부처명	서울시정개발연구원
연구사업명	전략산업 혁신클러스터 육성 지원사업
연구과제명	고밀도 지역의 주거 및 상업용 신재생 에너지 기술개발
주관기관	고려대학교
연구기간	2006년 12월 01일 ~ 2010년 11월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

스테인리스 강을 이용한 연료전지 분리판의 제조방법에 있어서,

(a) 지르코늄 화합물을 포함하는 졸-겔 용액을 제조하는 단계;

(b) 상기 졸-겔 용액에 스테인리스 강을 딥 코팅하는 단계; 및

(c) 상기 딥 코팅된 스테인리스 강을 열처리하는 단계를 포함하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 상기 졸-겔 용액에 알코올을 혼합하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 지르코늄 화합물은 지르코늄 아세테이트 하이드록사이드인 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 상기 알코올은 에탄올인 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 첨가제를 첨가하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 첨가제는 아세톤 또는 아세틸아세톤인 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 하기 식 1의 화학식을 갖는 유기산을 첨가한 후 교반하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

$C_xH_yO_z$ (1)

(여기서 x는 2~5의 정수이고, y는 2~10의 정수이며, z는 2~3의 정수임)

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 유기산은 아크릴산인 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 (a) 단계의 졸-겔 용액의 pH는 3~4인 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 (a) 단계의 졸-겔 용액의 조성의 몰 비율은 지르코늄 아세테이트 하이드록사이드 : 에탄올 : 아세톤 : 아크릴산 = 1 : 60 : 1 : 1인 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 (b) 단계의 딥 코팅은 4~6 ㎝/s의 속도로 2~3회 반복한 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 (b) 단계와 (c) 단계 사이에 상기 딥 코팅된 스테인리스 강을 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 건조 단계는 건조 온도가 20~30℃이고, 건조 시간은 60~90분으로 하는 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 상기 (c) 단계의 열처리 온도는 600~900℃이고, 열처리 시간은 60~90분인 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 상기 (b)단계이전에,

상기 스테인리스 강 표면을 연마하는 단계; 및

상기 연마된 스테인리스 강의 표면을 세정하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 따라 제조된 연료전지 분리판.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 상기 연료전지 분리판의 지르코니아 박막의 두께는 0.1~1㎛인 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판.

청구항 18

상기 제 1항에 따른 연료전지 분리판을 포함하는 연료전지.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 연료전지 분리판의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 내식성이 우수한 연료전지 분리판의 제조방법과 이를 이용한 연료전지 분리판, 및 이를 이용한 연료전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 일반적으로 연료전지는, 연료가 가지고 있는 에너지를 직접 전기적 에너지로 변환하는 장치로서, 연료로는 LNG, LPG, 가솔린 등이 개질기에서 정제되어 생성된 수소가스가 사용되거나 액체상태의 메탄올이 사용된다.

<3> 이러한 연료전지는 일반적으로 발전이 이루어지는 스택의 일 측에 연료 가스 공급 라인과 공기 공급 라인이 각각 연결되고, 상기 스택의 타 측에 반응하고 난 후의 배출 가스가 배출되는 배출 라인이 구비된 구조를 갖는다. 상기 스택은 통상적으로 단위 셀(Single cell)이 적층된 것으로, 고분자 전해질 막의 양측에 각각 촉매층과 확산판이 접합 되어 양극(Cathode)과 음극(Anode)이 되는 막-전극 어셈블리(Membrane-Electrode Assembly)를 이루고, 상기 막-전극 어셈블리의 양측에는 각각 가스 유로가 형성된 분리판이 밀착되어 있으며, 그 분리판의 양측에는 양극과 음극의 집전극이 되는 집전판이 밀착되는 구조를 가진다.

<4> 현재까지의 연료전지 연구에 있어서, 막 전극 어셈블리를 지지하는 상기 연료전지의 분리판은 연료전지의 성능과 이의 상업적 사용을 저해하는 요소 중 하나로 평가되고 있으며, 이에 대한 많은 연구가 현재 진행되고 있다.

<5> 일반적으로 요구되는 연료전지의 분리판은 높은 내식 저항, 높은 기계적 강도, 전기적 충격에 대항하는 내구성, 가스투과성이 없어야 하는 기능적, 물리적 특성이 요구되며, 또한 낮은 제조 비용 등과 같은 경제성 역시 요구

된다.

<6> 현재 기계적 그래파이트(graphite) 복합체가 고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, 이하 'PEMFC') 어셈블리의 분리판 재질로 널리 사용되고 있으나, 상기 그래파이트 복합체는 높은 비부피(specific volume), 낮은 내구성, 높은 제조비용 등에 의한 한계가 있으며, 따라서 현재 이를 대체하고자 금속 분리판이 연구되고 있다.

<7> 하지만, 이러한 금속 분리판 역시 연료전지의 운전 중 분리막에서 발생하는 산에 대하여 낮은 내식 저항을 갖고 있어, 그 결과 전압강하 등과 같은 효율저하, 및 심한 경우 연료전지의 파손까지도 이를 수 있다. 따라서, 현재 상기 조건을 모두 만족하는 금속 분리판을 찾기 위하여, 티타늄, 알루미늄, 스테인리스 강 등과 같이 다양한 금속이 분리판의 재질로서 연구되고 있다. 하지만, 특히 강산 환경에 놓이는 PEMFC 어셈블리를 위한 분리판 재질은 아직까지 제안되거나 보고되지 않고 있다.

<8> PEMFC 어셈블리의 분리판 재질 중 스테인리스 강은 상대적으로 낮은 가격과 분리판으로서의 적합한 물리적, 기계적 특성 때문에 상대적으로 우수한 재질로 평가받고 있다. 하지만, 상업적으로 가능한 PEMFC의 분리판은 장시간 산성 환경에 노출되므로, 상업적으로 가능한 PEMFC에서 사용하기 위하여는 스테인리스 강의 내식 저항이 향상되어야 할 필요가 있으며, 현재 스테인리스 강의 내식 저항을 향상시키기 위하여 화학 증기 증착(Chemical Vapor Deposition, CVD)법, 물리 증기 증착(Physical Vapor Deposition, PVD)법, 플라즈마 코팅(plasma coating)법, 전기도금법 및 표면질화처리(surface nitriding)법 등과 같은 다양한 코팅 기술이 사용되고 있다. 하지만, 상기의 방법들은 복잡한 설비가 필요하고 비용이 고가인 문제점이 있다.

<9> 상기의 문제점을 극복할 수 있는 금속의 표면 처리 방법 중 가장 선호되는 것으로 졸-겔(sol-gel) 방법이 있다. 금속의 부식을 방지하기 위한 표면 처리 방법인 졸-겔 방법은 다양한 금속 표면의 세라믹 코팅 방법으로 널리 사용되어 왔다. 이것은 졸-겔 방법이 장비, 공정, 및 생산 비용 등의 관점에서 장점이 있기 때문이다. 졸-겔 방법의 또 다른 장점은 금속과 비금속 모두에 대한 막(film)의 좋은 부착성(adherence) 때문이다. 졸-겔 방법은 증착 기술에 따라 딥 코팅(dip coating), 스프레이 코팅(spray coating), 및 스핀 코팅(spin coating) 등으로 구분되어 진다.

<10> 금속판의 부식을 방지하기 위한 여러 가지 코팅 기술 중에 졸-겔 방법에 의한 지르코니아 코팅이 가장 선호되는데, 그 이유는 지르코니아가 산(acid)과 산화(oxidation)로부터 금속 기판을 화학적으로 뛰어나게 보호하여 높은 화학적 내구성을 제공하고, 지르코니아의 열팽창 계수가 많은 금속의 열팽창 계수에 가깝기 때문이다.

<11> 그러나, 연료전지용 분리판의 경우 내식성 코팅막의 균일성과 전기전도도가 매우 중요한데, 내식성 코팅박의 균일성이 떨어져 어느 부분에 코팅의 결함이 있는 경우에는 전지의 특성상 그 부분이 집중적으로 부식되어 전지의 효율이 급격히 저하된다는 문제점이 있었고 내석성 향상을 위해 세라믹 재료를 코팅하였을 경우 전기전도도가 떨어져 연료 전지 분리막으로 사용되기 위해 요구되는 전기전도도에 못 미치는 문제점이 있었다. 따라서, 종래의 졸-겔 방법을 그대로 적용하는 경우에는 상기와 같은 문제점이 상존하여 연료전지용 분리판에는 적용이 매우 곤란하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<12> 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 분리판의 내식 저항을 향상시킬 수 있는 연료전지 분리판 제조방법을 제공하는 데 있다.

<13> 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 제조방법에 따라 제조된 연료전지 분리판을 제공하는 데 있다.

<14> 본 발명이 해결하고자 하는 세 번째 과제는 상기 제조된 연료전지 분리판을 포함하는 연료전지를 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

<15> 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위해서,

<16> 스테인리스 강을 이용한 연료전지 분리판의 제조방법에 있어서,

<17> (a) 지르코늄 화합물을 포함하는 졸-겔 용액을 제조하는 단계;

<18> (b) 상기 졸-겔 용액에 스테인리스 강을 딥 코팅하는 단계; 및

<19> (c) 상기 딥 코팅된 스테인리스 강을 열처리하는 단계를 포함하는 연료전지 분리판 제조방법을 제공한다.

<20> 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (a) 단계에서 상기 졸-겔 용액에 알코올을 혼합하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

<21> 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 지르코늄 화합물은 지르코늄 아세테이트 하이드록사이드일 수 있다.

<22> 또한, 상기 알코올은 에탄올일 수 있다.

<23> 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 (a) 단계에서 첨가제를 첨가하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있으며, 상기 첨가제는 아세톤 또는 아세틸아세톤일 수 있다.

<24> 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 (a) 단계에서 하기 식 1의 화학식을 갖는 유기산을 첨가한 후 교반하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지 분리판 제조방법.

화학식 1

<25> $C_xH_yO_z$

<26> (여기서 x는 2~5의 정수이고, y는 2~10의 정수이며, z는 2~3의 정수임)

<27> 한편, 상기 유기산은 아크릴산일 수 있다.

<28> 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 (a) 단계의 졸-겔 용액의 pH는 3~4이며, 상기 졸-겔 용액의 조성의 몰 비율은 지르코늄 아세테이트 하이드록사이드 : 에탄올 : 아세톤 : 아크릴산 = 1 : 60 : 1 : 1인 것이 바람직하다.

<29> 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 (b) 단계의 딥 코팅은 4~6 ㎝/s의 속도로 2~3회 반복하는 것일 수 있다.

<30> 또한, 상기 (b) 단계와 (c) 단계 사이에 상기 딥 코팅된 스테인리스 강을 건조하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있으며, 상기 건조 단계는 건조 온도가 20~30℃이고, 건조 시간은 60~90분일 수 있다.

<31> 한편, 상기 (c) 단계의 열처리 온도는 600~900℃이고, 열처리 시간은 60~90분일 수 있다.

<32> 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 스테인리스 강을 졸-겔 용액에 침지시키기 전, 상기 스테인리스 강 표면을 연마하는 단계; 및 상기 연마된 스테인리스 강의 표면을 세정하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

<33> 본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 상기 연료전지 분리판의 제조방법에 따라 제조된 연료전지 분리판을 제공한다.

<34> 본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 상기 연료전지 분리판의 지르코니아 박막의 두께는 0.1~1㎛인 것일 수 있다.

<35> 본 발명은 상기 세 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 상기 연료전지 분리판을 포함하는 연료전지를 제공한다.

효 과

<36> 본 발명에 따라 제조된 연료전지 분리판은 균일하고 안정된 지르코니아 코팅층을 유지할 수 있으며, 가혹한 부식 조건에서 운전되는 PEMFC에 사용될 때, 우수한 내식 저항 및 상용가능한 전기전도도를 가질 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 제조방법은 제조공정이 간단하고 제조 비용이 저렴하여 경제적인 효과도 기대할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<37> 이하, 실시예 및 시험예을 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 그러나 이들 실시예 및 시험예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예 및 시험예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명한 것이다.

<38> 본 발명에서 사용되는 스테인레스강은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것인 한 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 316L 오스테나이트(austenite) 스테인리스 강(steel)을 시편으로 사용할 수 있다. 상기 스테인레스 강을

코팅을 하기 전에 기판의 표면의 코팅 효율을 높이기 위하여 표면의 그리스를 제거하고 표면을 연마 처리하는 것이 바람직하다.

<39> 다음으로, 졸-겔 용액을 제조하기 위해, 우선 분말 형태의 지르코늄 화합물을 유기 용매에 용해하여 혼합용액을 제조한다. 상기 지르코늄 화합물은 지르코늄과 유기물로 이루어진 것인 한, 특별히 제한되지는 않는다. 본 발명에서는 지르코늄 아세테이트 하이드록사이드($(CH_3CO_2)_xZr(OH)_y$, x+y=약 4, Sigma Aldrich)를 사용하는 것이 바람직한데, 그 이유는 지르코늄 알콕사이드 계열보다 지르코늄 하이드록사이드 계열이 지르코늄-산소-지르코늄 결합을 형성하는데 걸리는 시간이 좀 더 짧고 따라서 공정효율이 우수하기 때문이다.

<40> 한편, 상기 유기 용매로 알코올을 사용하는 것이 바람직하며, 예를 들어 에탄올을 사용할 수 있는데 그 이유는 지르코늄 아세테이트 하이드록사이드가 -OH를 가지고 있으므로 알코올에 용해가 잘되기 때문이다.

<41> 다음으로, 상기 복합체와 유기용매로 이루어진 혼합 용액에 첨가제를 첨가하여 지르코늄 아세테이트 하이드록사이드 말단의 -OH와 또 다른 지르코늄 아세테이트 하이드록사이드의 Zr과의 결합이 생성되는 것을 촉진하기 위함이다. 이러한 첨가제로는 아세톤 또는 아세틸아세톤을 사용할 수 있다.

<42> 그 다음으로, 상기 첨가제를 첨가한 혼합 용액에 산을 첨가한 후 교반하여 졸-겔 용액을 제조할 수 있다. 상기 졸-겔 용액의 pH는 3 내지 4인 것이 바람직한데 그 이유는 다음과 같다. 지르코니아는 생성온도에 따라 모노클리닉(monoclinic) 지르코니아와 테트라고날(tetragonal) 지르코니아로 분류되는데, 테트라고날 지르코니아는 모노클리닉 지르코니아 보다 전기 전도도가 우수하다. 따라서 연료전지 분리판에 전기 전도도가 우수한 테트라고날 지르코니아를 코팅하여야 한다. 상기 테트라고날 지르코니아는 1200℃ 이상에서 생성된다. 그러나 상기 테트라고날 지르코니아의 생성온도가 고온이기 때문에, 공정효율을 향상시키고 코팅모재인 스테인레스강의 열안정성을 고려할 때에 상기 온도를 낮출 필요가 있으며, 이를 위해 산을 첨가하는 것이다. 산을 첨가하여 pH를 낮추면 생성온도를 낮출 수 있다. 즉, pH 3~4의 졸을 가지고 딥 코팅을 하면 약 600~900℃에서 테트라고날 지르코니아를 생성할 수 있다. 한편, 본 발명에서 사용되는 산은 상기 화학식 1을 갖는 유기산이고, 상기 화학식 1에서 x는 2~5의 정수이고, y는 2~10의 정수이며, z는 2~3의 정수인 것이 바람직한데, 그 이유는 pH를 3~4로 조절할 수 있는 산도를 가짐과 동시에 적당한 분자량이어야만 열처리 과정에서 유기물이 남지 않기 때문이다. 상기 화학식 1을 만족하는 한 본 발명에서 사용되는 유기산은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 아크릴산을 사용할 수 있다.

<43> 졸-겔 용액의 조성은 균일한 지르코니아 박막을 형성하는데 있어서 주요한 영향을 미치는 요건이다. 균일한 박막을 형성하기 위한 졸-겔 용액의 최적화된 조성은 선택 재료, 코팅되는 시편, 그리고 코팅 두께에 따라 달라진다. 본 발명에서는 졸-겔 용액의 조성의 몰 비율을 지르코늄 아세테이트 하이드록사이드 : 에탄올 : 아세톤 : 아크릴산 = 1 : 60 : 1 : 1으로 하는 것이 가장 바람직한데, 상기 조성인 경우에 코팅이 매우 균일하고 안정적이어서 크랙이나 포어가 발생되지 않으며, 스테인리스 강에 대한 부착성이 우수하여 박리가 일어나지 않는다.

<44> 그 다음으로 상기 졸-겔 용액에 상기 스테인리스 강을 침지시켜 딥 코팅(dip coating)한다. 딥 코팅을 시행할 때의 침지(immersion) 속도막의 두께에 영향을 미치는데 본 발명의 바람직한 침지 속도는 약 4~6㎝/s 정도이다. 상기 침지 속도는 졸-겔 용액의 조성과 코팅 막의 두께에 따라 달라질 수 있으며, 지르코늄 아세테이트 하이드록사이드 : 에탄올 : 아세톤 : 아크릴산의 몰비율이 1 : 60 : 1 : 1인 경우에 0.1㎛~1㎛ 두께의 코팅막을 얻기 위해서 요구되는 속도이다. 한편, 본 발명에서 제조하고자 하는 막의 두께를 얻기 위해 상기 침지 속도로 2 내지 3회 반복하여 딥 코팅하였다. 한편, 인상(start-up) 속도는 특별히 제한되는 것은 아니지만 상기 침지속도와 동일하게 할 수 있다.

<45> 그 다음으로는 상기 침지시킨 스테인리스 강을 건조시킨다. 여기서 건조 온도와 건조 시간은 특별히 제한되지 않으나, 본 발명에서의 건조 온도는 약 25~35℃ 정도가 적합하고 건조시간은 약 1~2 시간이 적합하다. 그 이유는 상기 지르코늄 아세테이트 하이드록사이드의 반응이 빠르게 일어나기 때문에 45℃~80℃ 정도에서 건조하면 짧은 시간 동안 건조해도 코팅 표면에 건조가 심하게 일어나서 크랙(crack)이나 포어(pore)가 발생하기 때문에, 이를 방지하기 위함이다.

<46> 그 다음으로는 상기 건조시킨 스테인리스 강을 아르곤 분위기에서 열처리한다. 상기 열처리는 600℃ 내지 900℃에서 약 1~2 시간 동안 실시하는 것이 바람직한데 그 이유는 이미 언급한 바와 같이, 상기 온도 범위에서 기재에 열충격을 주지 않으면서 테트라고날 지르코니아가 형성시킬 수 있고, 첨가한 산을 분해시켜 완전히 제거시킬 수 있기 때문이다.

<47> 상기 제조방법에 의해 제조된 지르코니아 박막의 두께는 0.1㎛~1㎛이 바람직한데, 그 이유는 박막의 두께가

0.1㎛ 미만이면 기계적 강도가 떨어지고, 1㎛를 초과하면 박막에 대한 스트레스 증가로 인하여 크랙이나 포어가 형성되고, 전기 전도도에 악형향을 미칠 수 있기 때문이다.

<48> 상기 제조방법에 의해 제조된 지르코니아 박막은 졸-겔 용액의 조성 및 딥 코팅 조건이 최적화되어 코팅이 매우 균일하고 안정적이어서 크랙이나 포어가 발생되지 않으며, 스테인리스 강에 대한 부착성이 우수하여 박리가 일어나지 않는다. 따라서, 상기 지르코니아가 코팅된 스테인리스 강은 연료전지 분리판으로 제조될 수 있고, 상기 연료전지 분리판을 사용하여 연료전지를 제조하는 것이 가능하다.

<49> 실시예 1

<50> 실시예 1-(1)

<51> 전처리 공정

<52> 열간 압연(hot rolled) 316L 오스테나이트 스테인리스 강을 졸-겔 코팅 공정의 대상 시편으로 사용하기 위하여, 두께 2㎜, 직경 16㎜의 형태로 절단하였고, 그 성분비를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

<53>

성분	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
조성비율 (중량%)	0.03↓	0.75↓	2.00↓	0.045↓	0.030↓	10.00 ~14.00	16.00 ~18.00	2.00 ~3.00	나머지

<54> 상기 절단 스테인리스 강을 #2000 SiC 연마지로 연마하여 평탄화시킨 후, 초음파 세정기를 사용, 아세톤으로 그리스 막 등을 제거한 후 대기압에서 24 시간 건조하여, 균일한 표면 조건을 갖는 스테인리스 강 시편을 준비하였다.

<55> 실시예 1-(2)

<56> 졸-겔 용액 제조 공정

<57> 지르코늄 아세테이트 하이드록사이드($(CH_3CO_2)_xZr(OH)_y$, x+y=약 4, Sigma Aldrich)를 에탄올에 혼합시켜 지르코늄 알콕사이드가 포함된 혼합 용액을 제조하였다. 이 혼합 용액을 아세톤과 섞어서 지르코늄 알콕사이드가 완전히 가수분해되는 것과 다시 지르코늄 하이드록사이드로 형성되는 것을 방지하였다. 아크릴산을 상기 혼합 용액에 첨가한 후 마그네틱 스터러를 이용하여 실온에서 5 분간 교반하여 졸-겔 용액을 제조하였다. 상기 졸-겔 용액의 pH 값은 약 3.4이었고 조성의 몰 비율은 지르코늄 아세테이트 하이드록사이드 : 에탄올 : 아세톤 : 아크릴산 = 1 : 60 : 1 : 1이었다.

<58> 실시예 1-(3)

<59> 코팅공정

<60> 상기 전처리 공정을 거친 스테인리스 강을 상기 졸-겔 용액에 침지시킨 후 5cm/sec의 속도로 빼냈다. 그 다음 실온에서 1 시간 동안 건조시켰다. 상기 건조시킨 스테인리스 강을 아르곤 분위기에서 800℃로 1 시간 동안 가열하여 열처리하였다.

<61> 비교예 1

<62> 지르코늄이 코팅되지 않은 상기 실시예 1-(1)의 스테인리스 강 시편을 준비하였다.

<63> 시험예 1

<64> 미세구조 및 조성분석

<65> 스테인리스 강 시편의 코팅 전후의 표면을 SEM과 XRD를 이용하여 구조와 표면의 형태학(morphology)을 분석하였다. 코팅 후 표면의 형상을 도 1에 나타내었다. 도 1을 참조하면, 지르코니아 박막이 균일하고 평탄하다는 것을 알 수 있다. 또한, 표면에 크랙이나 포어가 관찰되지 않았으며 스테인리스 강의 준비과정에서 형성된 연마의 흔적이 보존되고 있음을 알 수 있다. 지르코니아층의 두께는 1㎛ 이하인데 이는 박막(thin film)이 후막(thick film)보다 크랙이 없고 더 부착되려는 사실에 기반을 둔 표면 형태학으로 설명될 수 있다. 또한, 이것은 금속/세라믹 경계에서의 불일치와 서로 다른 열팽창 계수에서 기인한 스트레스 때문인데. 박막과 비교할 때 후막일수

록 더 많은 스트레스가 발생하기 때문이다.

<66> 도 2는 지르코니아가 코팅된 스테인리스 강의 XRD의 패턴을 보여주고 있다. 도 2를 참조하면, d(이웃한 평행결정면 간 거리)가 0.208nm과 0.170nm으로 구분되어지는 두 개의 피크는 Cr+Fe+Ni 큐빅상에 대응되는 것이고, d가 0.2995nm인 경우의 피크는 테트라고날 지르코니아에 대응된다. 이것은 열처리 과정 중에 지르코니아가 스테인리스 강의 표면에 형성되었음을 나타낸다.

<67> 한편, 지르코니아가 코팅된 스테인리스 강의 표면의 깊이에 따른 프로파일profile)을 AES(auger electron spectroscopy)를 이용하여 이온 스퍼터링(ion sputtering)를 하면서 조사하여 도 3에 나타내었다. 도 3은 Fe, Cr, Zr, C, 및 O의 조성 대 스퍼터 시간의 함수로 나타낸 것이고, 도 3을 참조하면, 지르코니아 박막의 두께가 1㎛ 이하임을 보여준다. 두께가 1㎛ 이하인 이유는 이온 스퍼터링을 5.0eV에서 실행하였는데 이것은 표준 시편의 경우 23.8nm/min에 해당하기 때문이다.

<68> AES의 수직 분포 곡선은 또한 상기 스테인리스 강의 표면에 크롬이 풍부한 것을 보여주는데, 이것은 높은 온도에서의 열처리(소결과정)과정 때문이다. 지르코니아와 상기 스테인리스 강의 경계에서의 조성 분포가 확산되는 것은 상기 스테인리스 강의 초기 표면 거칠기(roughness) 때문이다.

<69> 또한, 지르코니아의 산화상태를 확인하기 위해서 XPS(X-ray photoelectron spectrum)로 분석하여 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4를 참조하면 181.6과 183.8eV에서 피크가 나타나는데 이것은 ZrO_2박막의 Zr3d의 스핀 오비탈 분화(split) 성분이 $Zr3d_{5/2}$와 $Zr3d_{3/2}$임을 보여준다. 지르코니아 박막의 산소 빈공간(vacancies) 때문에 지르코니아 필름의 Zr3d의 결합 에너지는 약간 낮은 것으로 알려져 있는데, 이것은 지르코니아의 낮은 산화 상태(ZrO_{2-x})의 원인이 된다.

<70> 시험예 2

<71> 전기화학 분석

<72> 1. 동전위 시험 (Potentiodynamic test)

<73> 지르코니아 코팅 전후의 스테인리스 강의 PEMFC 작동 환경하에서의 부식 거동을 동전위 시험을 통해 분석하였다. 80℃에서 1M 황산용액을 사용하여 동전위 시험을 하여 얻은 분극 곡선(polarization curve)을 도 5에 나타내었다. 도 5를 참조하면, 실시예 1과 비교예 1의 스테인리스 강 모두에서 부식의 동태 상태(active state), 부동태 상태(passive state), 및 부동태 통과상태(transpassive state)가 나타남을 알 수 있다. 지르코니아가 코팅된 스테인리스 강의 전기전도도가 지르코니아가 코팅되지 않는 스테인리스 강의 전기전도도보다 낮음을 알 수 있는데, 이는 지르코니아 코팅에 의해 내부식성이 향상되었음을 나타내는 것이다.

<74> 선형 분극 방법을 이용한 동전위 시험의 곡선으로 부터 분극 저항(R_p)을 구하여 코팅 전후의 스테인리스 강의 부식 거동에 대한 정량적인 분석을 하였다. 분극 저항은 부식 정도에 반비례한다. 분극 저항은 하기 수학식 1을 이용하여 구하였다.

수학식 1

<75>
$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3\, i_{corr}(\beta_a + \beta_c)}$$

<76> 여기서, β_a와 β_c는 캐소드와 애노드의 Tafel 상수이고, i_{corr}은 부식 전류 밀도이다. 도 5의 분극 곡선으로부터 얻은 부식 파라미터를 표 2에 나타내었다. 표 2를 참조하면 PEMFC 환경하에서 코팅된 스테인리스 강의 부식률이 코팅되지 않은 스테인리스 강의 부식률보다 약 70배 낮음을 알 수 있다. 또한, 코팅된 스테인리스 강의 분극 저항은 코팅되지 않은 스테인리스 강의 분극 저항의 180배임을 알 수 있다.

표 2

<77>

	Ecorr(mV)	icorr(㎂/㎠)	β_a(mV)	β_c(mV)	R_p(Ω/㎠)
실시예 1	-280.2	0.800	35.2	65.4	12436.7
비교예 1	-252.3	58.678	12.0	37.9	67.5

<78> 2. 정전위 시험 (Potentiodynamic test)

<79> 정전위 시험은 PEMFC의 작동 환경에서 애노드와 캐소드의 전류 밀도를 측정하여 조사하였다. PEMFC 작동 조건에서 시험하기 위하여 애노드에 -0.1V(vs. SCE)를 인가하면서 수소 가스를 공급하였고, 캐소드에 0.6V(vs. SCE)를 인가하면서 산소 가스를 공급하였다. 시험 시간은 6 시간 이하로 하였고, 부식 조건을 가속시키기 위해 1 M의 황산용액을 사용하여 80℃에서 시험을 하였다. 상기 시험 결과를 도 6a 및 도 6b에 나타내었다. 도 6a는 캐소드의 전류 밀도를 시간의 함수로 나타낸 지르코니아가 코팅된 316L 스테인리스 강의 정전위 시험 결과이고, 도 6b는 애노드의 전류 밀도를 시간의 함수로 나타낸 지르코니아가 코팅된 316L 스테인리스 강의 정전위 시험 결과이다. 도 6a 및 도 6b를 참조하면 시간에 따른 전류 밀도의 변화가 거의 없어 정전위 시험 동안의 전류 밀도가 안정적임을 알 수 있는데, 이는 지르코니아 코팅층이 스테인리스 강의 부식을 효과적으로 방지한다는 것을 나타내는 것이다.

<80> 정전위 시험 후 지르코니아가 코팅된 스테인리스 강과 지르코니아가 코팅되지 않은 스테인리스 강의 표면 형태학을 조사하기 위해 SEM을 이용하여 분석하였다. 도 7은 지르코니아가 코팅된 스테인리스 강의 표면의 SEM 이미지이다. 도 7을 참조하면 지르코니아가 코팅된 스테인리스 강의 표면에는 공식(pitting corrosion)이 관찰되지 않는데 이것은 부식에 효과적인 보호막이 형성되었음을 나타낸다. 이는 상기 정전위 시험 결과와 일치하는 것이다. 도 8은 정전위 시험 후 지르코니아가 코팅되지 않은 스테인리스 강 표면의 SEM 이미지이다. 도 8을 참조하면 스테인리스 강의 표면에 공식이 관찰되는데 이는 산소 퍼지에 의해 증가된 캐소드에서의 부식 환경 때문에 지르코니아가 코팅되지 않은 스테인리스 강의 표면의 보호막이 퇴화되었기 때문이다. 여기서 공식이란 국부적으로 작은 부분에 집중하여 부식이 일어나 금속 내부로 깊이 뚫고 들어가는 형태의 부식을 말한다.

<81>

<82> 시험예 3

<83> 경계면 접촉 저항(interfacial contact resistance, ICR)

<84> 연료전지 분리판에서 가장 중요한 특성 중 하나인 전기전도도를 측정하기 위하여, 도 9에 나타난 바와 같이 스테인리스 강 시편과 카본지(carbon paper)간의 경계면 접촉 저항을 압축력(compaction force)에 대하여 측정하고, 그 결과를 도 10에 나타내었다. 도 10을 참조하면 지르코니아가 코팅된 스테인리스 강의 접촉 저항이 더 높은데 이는 지르코니아의 전기 저항이 스테인리스 강의 전기 저항보다 더 높기 때문이다.

<85> 지르코니아가 코팅된 스테인리스 강과 지르코니아가 코팅되지 않은 스테인리스 강의 전기전도도는 4 단자법(4 point probe technique)으로 측정하였다. 상기 4 단자법에 의해 측정된 지르코니아가 코팅되지 않은 스테인리스 강의 평균 전기전도도는 6310 S/cm이고 지르코니아가 코팅된 스테인리스 강의 전기전도도는 5330 S/cm이었다. 상용 PEMFC의 분리막에 요구되는 전기전도도인 100 S/cm 이상이므로 상기 지르코니아가 코팅된 스테인리스 강의 전기전도도는 이를 만족한다.

<86> 따라서, 상기 시험결과로부터 본 발명에 따라 제조된 316L 스테인리스 강의 표면에 형성된 지르코니아 박막은 크랙이나 포어가 없고 부착성이 우수한 균일하고 안정된 박막임을 알 수 있는데 이는 곧 본 발명의 졸-겔 용액의 조성 및 딥 코팅의 조건이 최적화된 것임을 나타낸다. 또한, 본 발명에 따라 제조된 연료 전지 분리판은 PEMFC의 작동 환경에서 견딜 수 있을 만큼 내식성이 우수하고, 지르코니아 박막에 의한 전기전도도의 감소에도 불구하고 상용 PEMFC의 분리막에 요구되는 전기전도도를 갖추고 있으므로 PEMFC 분리판으로 사용가능하다.

도면의 간단한 설명

<87> 도 1은 지르코니아가 코팅된 316L 스테인리스 강의 SEM 이미지이다.

<88> 도 2는 지르코니아가 코팅된 316L 스테인리스 강의 엑스선 회절(X-ray diffraction) 분석의 결과이다.

<89> 도 3은 지르코니아가 코팅된 316L 스테인리스 강의 AES 분석 결과이다.

<90> 도 4는 $Zr3d_{5/2}$와 $Zr3d_{3/2}$의 X-ray photoelectron spectrum이다.

<91> 도 5는 지르코니아가 코팅된 316L 스테인리스 강과 지르코니아가 코팅되지 않은 316L 스테인리스 강의 동전위 시험 결과이다.

<92> 도 6a 및 도 6b는 지르코니아가 코팅된 316L 스테인리스 강의 정전위 시험 결과이다. 도 6a는 0.6V_{sce}에서 산소를 퍼징한 것이고, 도 6b는 -0.1V_{sce}에서 수소를 퍼징한 것이다.

<93> 도 7은 정전위 시험 후 지르코니아가 코팅된 316L 스테인리스 강 표면의 SEM이미지이다.

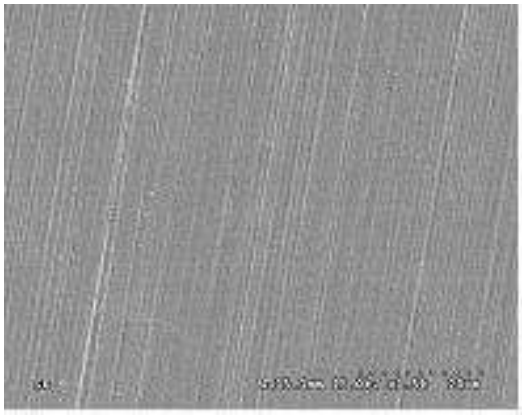
<94> 도 8은 0.6V_{sce}에서 산소를 퍼징한 정전위 시험 후 지르코니아가 코팅되지 않은 316L 스테인리스 강 표면의 SEM 이미지이다.

<95> 도 9는 경계면 접촉 저항 측정의 개략도이다.

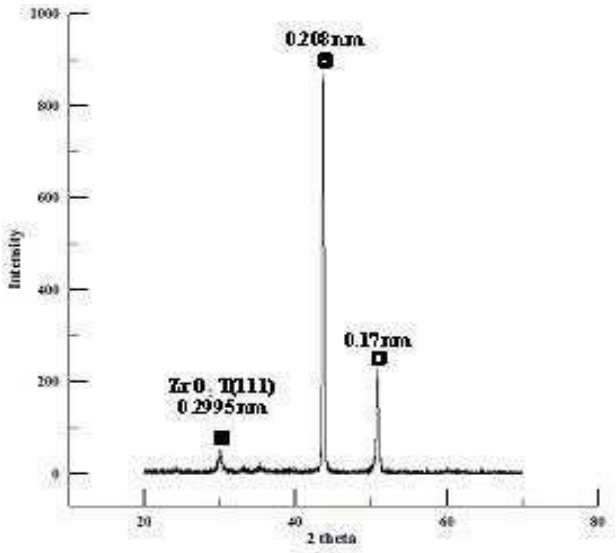
<96> 도 10은 지르코니아가 코팅된 316L 스테인리스 강과 지르코니아가 코팅되지 않은 316L 스테인리스 강의 ICR 측정 결과이다.

도면

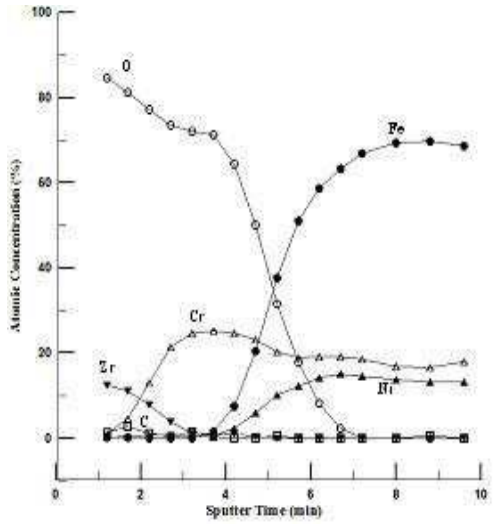
도면1



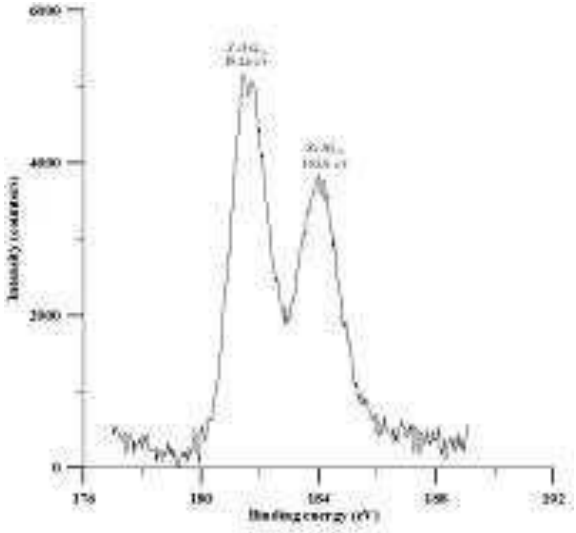
도면2



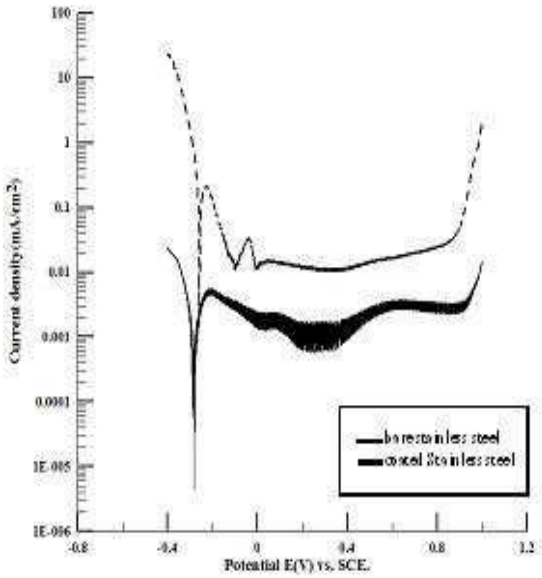
도면3


O
Fe
Cr
Zr
Ti
C
Atomic Concentration (%)
Sputter Time (min)

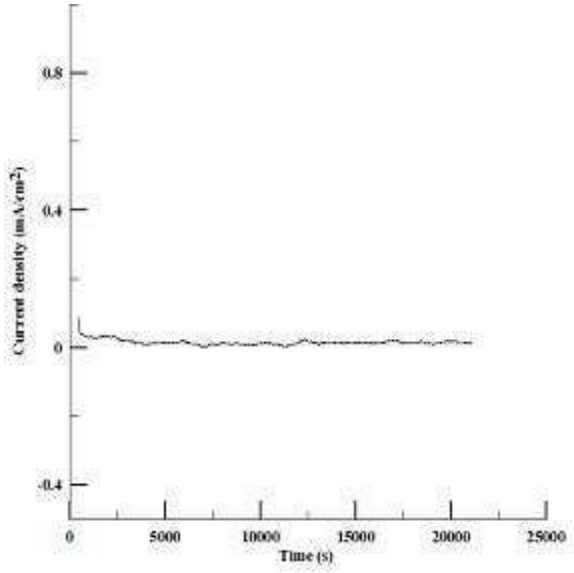
도면4


Intensity (counts/sec)
Binding energy (eV)

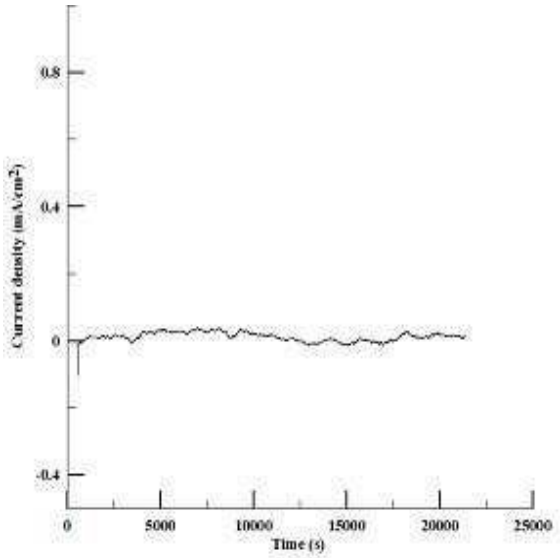
도면5


Current density(mA/cm2)
100
10
1
0.1
0.01
0.001
0.0001
1E-005
1E-006
-0.8
-0.4
0
0.4
0.8
1.2
Potential E(V) vs. SCE.
bare stainless steel
coated Stainless steel

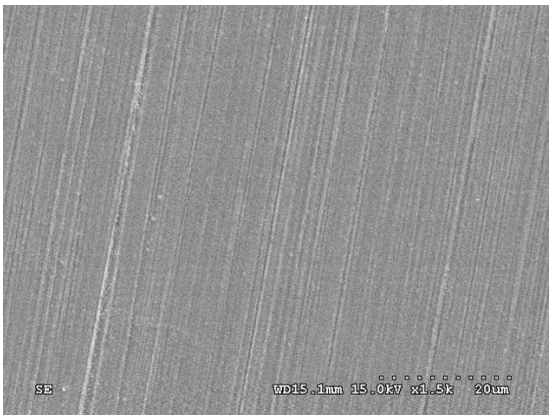
도면6a


Current density (mA/cm2)
0.8
0.4
0
-0.4
0
5000
10000
15000
20000
25000
Time (s)

도면6b


0.8
0.4
0
-0.4
Current density (mA/cm²)
0
5000
10000
15000
20000
25000
Time (s)

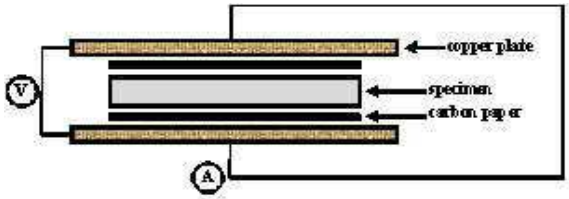
도면7


SE
WD15.1mm 15.0kV x1.5k 20um

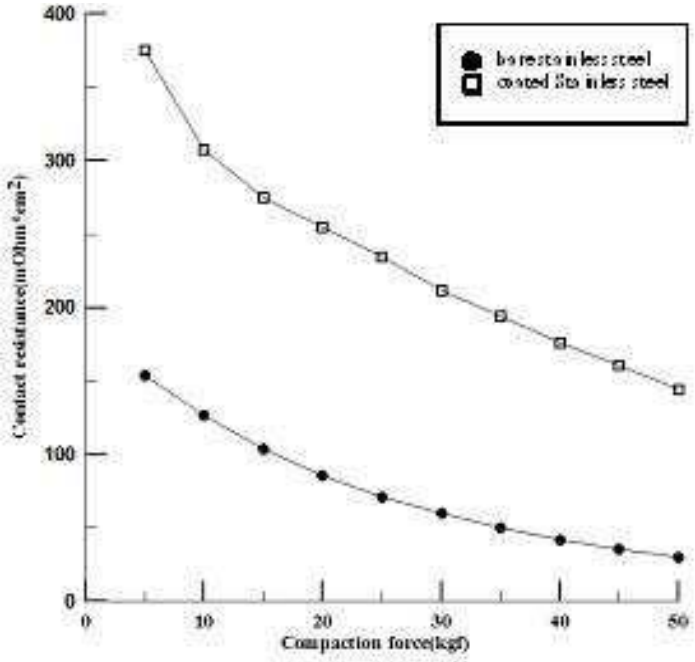
도면8



도면9


copper plate
specimen
carbon paper
V
A

도면10


400
300
200
100
0
0
10
20
30
40
50
Compaction force(kgf)