다공성 탄소전극상 무전해 니켈도금의 산성과 알칼리용액 비교 연구

천소영^a, 강인석^a, 임영목^b, 김두현^b, 이재호^{a*}

^a홍익대학교 신소재공학과, ^b한국재료연구소 재료특성평가그룹

Comparison of Acidic and Alkaline Bath in Electroless Nickel Plating on Porous Carbon Substrate

So-Young Chun^a, In-Seok Kang^a, Young-Mok Rhym^b,
Doo-Hyun Kim^b, Jae-Ho Lee^{a*}

^aDept. of Materials Science and Engineering, Hongik University, Seoul 121-791, Korea

^bDept. of Materials Test and Characterization Group, Korea Institute of Materials Science, Gyeongnam 641-010, Korea

(Received April 12, 2010 ; revised April 26, 2010 ; accepted April 26, 2010)

Abstract

Electroless nickel plating on porous carbon substrate for the application of MCFC electrodes was investigated. Acidic and alkaline bath were used for the electroless nickel plating. The pore sizes of carbon substrates were 16-20 μm and over 20 μm . The carbon surface was changed from hydrophobic to hydrophilic after immersing the substrate in an ammonia solution for 40 min at 60°C. The contact angle of water was decreased from 85° to less than 20° after ammonia pretreatment. The deposition rate in the alkaline bath was higher than that in the acidic bath. The deposition rate was increased with increasing pH in both acidic and alkaline bath. The content of phosphorous in nickel deposit was decreased with increasing pH in both acidic and alkaline bath. The contents of phosphorous is low in alkaline bath. The minimum concentration of PdCl_2 for the electroless nickel plating was 10 ppm in alkaline bath and 5 ppm in acidic bath. The thickness of nickel was not affected by the concentration of PdCl_2 .

Keywords: Electroless nickel plating, Porous carbon, Palladium chloride

1. 서 론

연료전지는 공기와 연료의 화학 에너지를 전기에너지로 연속적으로 전환시키는 전기화학적 반응장치로 소음 및 공해물질 배출이 거의 없어 차세대 전력 생산 방법으로 각광받고 있다. 500°C 이상의 고온에서 작동시키는 용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)와 같은 고온형 연료전지는 에너지 이용 효율이 높고, 백금 등의 귀금속을 전극촉매로 이용하지 않아도 수소의 애노드(anode) 산화, 산소의 캐소드(cathode) 환원이 가능

하게 되며 가격이 싼 촉매의 선택이 가능하여 저온형 연료전지보다 더 많은 장점을 갖는다. 또한 연료로 수소 이외에 일산화탄소, 석탄가스 등 다양한 연료 사용이 가능하고 질이 높은 고온의 폐열을 용이하게 전기로 변환할 수 있으므로 연료를 전기로 바꾸는 종합 교환 효율의 향상이 기대된다.¹⁾

용융탄산염 연료전지의 연료극은 다공질의 소결된 Ni-Cr 또는 Ni-Al 합금으로 만들어진다. 일반적으로 Ni-10wt.%Cr 전극은 Ni-Al 전극에 비해 크립 저항성이 낮고, Ni-Cr 전극의 Cr이 전지가 동작되는 동안 전해질에 의해서 LiCrO_2 로 쉽게 산화리튬화 된다. LiCrO_2 은 전극에서 미세기공을 발생시키며 산화리튬화 되어 결국, 연료극의 부식으로 인해

*Corresponding author. E-mail : jhlee@hongik.ac.kr

전지의 수명이 감소하게 된다. Ni-5wt.%Al 전극은 분말공정을 통해 만들어진 Ni 다공체에 Al을 혼합하여 소결함으로써 고온 안정상인 Ni_3Al 상을 형성하도록 유도되어 고온 내구성을 요구하는 용융탄산염 연료전지의 연료극의 재료로 많이 사용되고 있다. 그러나 Ni_3Al 상이 기공표면에 국부적으로 불균질하게 분포되기 때문에 연료전지의 효율이 감소하는 등의 경제적인 손실이 발생하는 문제점이 있다^{2,3)}. 이러한 문제점을 해결하기 위해 Ni계 복합상 용탕에 최적화된 탄소계 preform을 제조한 후, 이를 무전해 도금방법을 이용하여 순수한 Ni 피막을 내부 기공표면에 균질하게 형성시키는 방법에 대하여 연구하였다.

무전해 도금은 금속염과 가용성 환원제가 공존하는 용액에서 환원제의 산화반응으로 방출되는 전자에 의해서 금속 이온을 환원시켜 금속피막을 석출시키는 것으로 전류밀도의 영향이 없고 부도체나 분말에서도 도금이 가능한 특징을 가지고 있으며 복잡한 모양에도 균일하게 도금이 가능하다는 장점을 갖는다. 특히 무전해 니켈도금은 균일성이 뛰어나며 부식 및 내마멸성이 매우 강하고 경도도 높은 특성이 있어 자동차공업, 전자공업, 정밀기기, 항공선박 등 다양한 분야에서 사용되고 있다⁴⁾.

본 연구에서는 균일한 두께를 얻기 위한 무전해 니켈도금 방식을 이용하여 다공성 탄소 전극기 지지 위에 니켈을 도금하는 방안을 연구하였으며 산성도 금속과 알칼리도금속, 두 가지를 사용하여 비교하였다. 또한 도금욕의 pH, 활성화 처리를 위한 $PdCl_2$ 농도 등이 니켈 도금피막 특성에 미치는 영향에 대해 살펴 보았다.

2. 실험방법

기공의 크기가 20 μm 이상인 탄소판과 16~20 μm 인 탄소판을 기지로 사용하여 산성과 알칼리 도금욕에서 무전해 니켈도금을 진행하였다. 그림 1은 도금하지 않은 탄소의 단면 사진이다. 무전해 도금에 앞서 암모니아 용액을 이용하여 소수성인 탄소표면을 친수성으로 바꾸기 위한 전처리를 실행하였다. 본 연구에서 무전해 니켈도금의 기지인 탄소는 비금속이기 때문에 활성화 처리 전 예민화 처리가 필요하다. 예민화 처리를 위해 탄소기지를 $SnCl_2$ 10 g을 HCl 30 ml에 넣은 후 증류수로 1 l를 만든 용액에 침적하였고, $PdCl_2$ 용액을 이용한 활성화 처리를 순차적으로 수행하였다⁴⁾. 각 과정 후에는 증류수로 표면에 남아 있는 용액을 세정하였다. 도금공정에 사용된 산성 및 알칼리 무전해 니켈도금욕의

(a)

(b)

Fig. 1. Bare carbon (a) porosity 20 μm , (b) porosity 16~20 μm

Table 1. Acid bath composition of the electroless Ni plating

Chemical	Concentration
Nickel sulfate	21 g/l
Sodium hypophosphite	24 g/l
Lactic acid	28 g/l
Propionic acid	2.2 g/l

Table 2. Alkaline bath composition of the electroless Ni plating

Chemical	Concentration
Nickel sulfate	25 g/l
Sodium citrate	50 g/l
Sodium hypophosphite	25 g/l

조성은 표 1과 2에 각각 나타났다. 무전해 도금욕은 니켈염, 착화제, 환원제로 구성되어 있으며 이 중 니켈염은 니켈이온의 공급원으로써 농도가 증가할수록 도금속도가 증가하는 경향이 있고, 착화제는 도금액 pH의 급격한 감소를 막아주는 버퍼(buffer) 역할을 하며 아인산염과 같은 니켈염의 석출을 방지한다. 산성과 알칼리, 두 조건의 환원제로는 하이포아인산염을 사용하였다.

산성도금욕에서 무전해 도금은 NaOH를 사용하여 pH를 4~5로 조정한 후 65°C 도금온도 조건에서 실시되었으며, 알칼리도금욕에서는 NH_4OH 를 이용

하여 pH를 9~11로 조정한 후 60°C에서 도금을 진행하였다. 도금 피막의 조성분석과 형상분석을 위해서는 Energy Dispersive X-ray Spectrometer(EDS)와 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

소수성인 탄소표면 위에 균일한 니켈도금을 하기 위해서는 탄소의 표면성질을 친수성으로 변화시키는 것이 불가피하며 이는 탄소의 표면에 페놀기(>-OH), 퀴논기(2>=O) 및 카르복실기(-COOH)들을 도입함으로써 그 변화가 가능해진다⁵⁾. 본 연구에서는 탄소의 표면에 NH기를 도입하여 탄소를 친수화할 목적으로 60°C의 암모니아 용액에 탄소를 침적하였다. 그림 2는 암모니아 처리시간에 따른 탄소 표면에서의 접촉각 변화를 나타낸 것이다. 탄소 표면에서의 접촉각은 암모니아 용액에 침적을 하기 전에는 85°로 소수성을 갖는 반면, 40분 이상 암모

니아 용액에 침적한 경우에는 25° 이하로 탄소가 친수화 된 것을 알 수 있다. 암모니아 용액에 1시간 침적한 탄소표면의 경우, 15°까지 접촉각이 감소하는 것을 볼 수 있다. 감소된 접촉각은 시간이 지나면서 조금씩 다시 증가하였다. 이는 탄소 표면에 일시적으로 형성된 NH기가 소멸되기 시작하기 때문이다⁶⁾.

하이포아인산염을 환원제로 사용하는 무전해 니켈도금은 다음의 반응식을 따른다⁷⁾.

반응식을 통해 반응속도는 pH의 영향을 받는 것을 알 수 있다.

산성과 알칼리 도금욕의 pH에 따른 도금속도를 그림 3에 비교하였다. 기공이 20 μm 이상인 탄소기지에 무전해도금 된 도금피막의 두께는 산성욕보다 알칼리욕에서 더 두꺼웠으며, pH가 증가하면서 도금피막의 두께가 점점 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 2. Wetting angle with NH_4OH pretreatment time. (immediately after the pretreatment, after 3 hours the pretreatment) (a) without NH_4OH pretreatment, (b) for 20 min, (c) for 40 min, (d) for 60 min.

Fig. 3. Effects of pH on the thickness of NiP. (a) in acidic bath, (b) in alkaline bath.

Fig. 4. Effects of pH on the P contents. (a) in acidic bath, (b) in alkaline bath.

그림 4는 산성과 알칼리 도금욕에서 얻어진 도금피막 내 인 함유량에 미치는 pH 영향을 나타낸 것이다. 무전해 니켈도금 피막 내의 인 함유량은 pH가 증가하면서 감소하는 것을 알 수 있으며 이는 식 (2)의 반응에서 평형상태에 도달하려는 자발적인 과정으로 Le Chatelier의 법칙을 이용하여 설명할 수 있다. 즉, 알칼리욕에서는 OH^- 이온의 농도가 높으므로 화학적 평형을 이루기 위해 반응식(2)의 역반응이 진행되므로 P 석출반응이 억제된다. 상대적으로 pH가 높은 알칼리 도금욕에서 무전해 도금을 한 결과, pH가 10이상인 경우 도금피막의 인 함유량은 4 wt.% 이하로 분석되었고, 산성도금욕에서 도금된 도금피막의 경우 pH가 5일 때 5.5 wt.%로 분석되었다.

기공 크기가 20 μm 이상인 도금된 탄소기지의 기공내부를 그림 5에 나타내었다. 기공 내부까지 니켈이 고르게 도금되어 있음을 알 수 있다. 기공의 크기가 16~20 μm 인 탄소기지에 도금된 결과를 그림 6에 나타내었다. 산성 도금욕에서 도금된 경우 도금속도가 느리므로 기공입구가 빨리 막히지 않고

Fig. 5. Cross section of NiP on porous carbon over 20 μm . (a) pH 4, (b) pH 4.5, (c) pH 5, (d) pH 10, (e) pH 10.5, (f) pH 11.

Fig. 6. Cross section of NiP on porous carbon of 16~20 μm . (a) pH 4, (b) pH 4.5, (c) pH 5, (d) pH 10, (e) pH 10.5, (f) pH 11.

표면에 기공이 많이 존재함을 알 수 있다. 알칼리 도금욕에서 도금된 경우 도금속도가 빨라서 기공이

Fig. 7. SEM image of NiP inside of closed pore at pH 10.5.

Fig. 8. Effects of Pd concentration for electroless Ni plating in the acidic bath. (a) 0 ppm, (b) 5 ppm, (c) 10 ppm, (d) 20 ppm.

쉽게 막히고 산성도금욕에서 도금된 것에 비하여 상대적으로 작은 수의 기공이 관찰되었다. 위 결과로부터 도금피막은 산성 도금욕 보다 도금속도가 빠른 알칼리 도금욕에서의 더 조대하게 성장되는 것을 알 수 있다. 그림 7은 도금이 진행 되는 중 기공의 입구가 막혀 탄소표면과 기공내부의 도금피막에서 두께 차이가 발생하는 것을 보여주는 것이다. 이런 조대한 성장이 그림 7과 같이 기재 표면의 기공을 막아 내부 기공의 도금에 방해하므로 기공의 크기가 작은 경우에는 도금속도가 느린 것이 오히려 유리한 것으로 판단된다.

금속·비금속 무전해 도금의 전처리 과정 중 활성화 처리는 촉매로 작용하는 Pd 미립자를 도금이 될 지지 표면에 고르게 부착시켜 표면이 자기촉매 반응이 일어날 수 있는 상태를 만들어 주는 것으로 도금 피막의 밀착성 향상과 균일한 무전해 도금이 될 수 있게 하는 매우 중요한 과정이다. 경제적인 측면을 고려하였을 때, PdCl_2 의 농도가 낮을수록 유리하므로 활성화 처리 용액의 농도가 도금 두께에

미치는 영향에 대해 조사하였다.⁸⁾ 활성화 처리 공정에서 PdCl_2 의 농도가 산성 및 알칼리 도금욕에서 도금피막의 두께에 미치는 영향을 FESEM으로 관찰한 사진을 그림 9와 10에 각각 나타내었다. 도금욕의 pH와 온도를 고정시킨 후, PdCl_2 의 농도만을 변화시켰다. 비활성화 처리 탄소에서는 산성과 알칼리 도금욕 모두에서 무전해 니켈도금은 이루어지지 않았고, 무전해 도금반응이 일어나기 위한 PdCl_2 의 최소농도는 산성욕에서는 10 ppm, 알칼리욕에서 5 ppm이었다. 또한 도금된 니켈의 두께는 PdCl_2 의 농도에 영향을 거의 받지 않는다는 것도 알 수 있다. 이것은 활성화 처리를 통해 탄소표면 위에 PdCl_2 의 mono-layer가 형성되고 나면, 표면에 남아있는 PdCl_2 는 세정 시 제거되기 때문이라고 볼 수 있다.

4. 결 론

다공성 탄소 위에 무전해 니켈도금을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 소수성의 탄소표면을 친수성으로 변화시키기 위하여 암모니아 전처리를 하였으며 60°C의 암모니아 용액에 40분 이상 탄소를 침적 시, 접촉각이 25° 이하로 친수성의 성격을 띄었으며 전처리 후 다공성 탄소 기공내부까지 니켈이 도금되는 것이 관찰되었다. 도금속도는 산성욕보다는 pH가 높은 알칼리욕에서 더 빨랐으며 도금속도가 빠를수록 도금층 표면에는 조대한 입자가 형성되었다. 또한 도금층 내 인의 함유량은 알칼리 욕에서 P 석출반응이 억제되어 낮았다. 무전해 니켈 도금을 위한 촉매제인 PdCl_2 의 최소농도는 산성도금욕에서 10 ppm이었고, 알칼리도금욕에서는 5 ppm이었으며 PdCl_2 의 농도가 최소농도 이상이 되면 도금피막의 두께에는 거의 영향을 미치지 않았다.

후 기

이 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. L. Zhou, H. Lin, B. Yi, H. Zhang, Chem. Eng. J., 125 (2007) 187.
2. D. Y. Lee, I. S. Lee, S. H. Chang, Electrochimica Acta, 50 (2004) 755.
3. J. Larminie, A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", 2nd ed., Wiley, 187 (2003) 187.

4. J. Hur, "A Study on Electroless Plating of Nickel for Micro-structure Fabrication", Hongik University (1998) 1.
5. J. I. Park, J. W. Kim, J. S. Lee, J. of Korean Ind. Eng. Chem., 1 (1990) 224.
6. K. R. Kull, M. L. Steen, E. R. Fisher, J. Membrane Sci., 246 (2005) 203.
7. N. I. Kim, S. S. Jang, "Electroless Plating (無電解鍍金)", 84, DongHwa Technology Publishing Co. All Rights Reserved, (1996) 3.
8. J. H. Lee, I. G. Lee, T. Kang, N. S. Kim, S. Y. Oh, The Microelectronics and Packaging Society, 10 (2003) 118.
9. X. C. Wang, W. B. Cai, W. J. Wang, H. T. Liu, Z. Z. Yu, Surf. Coat. Technol., 168 (2003) 300.
10. F. Wang, S. Arai, M. Endo, Carbon, 43 (2005) 1716.
11. K. K. Kar, D. Sathiyamoorthy, J. of Mater. Processing Technol., 209 (2009) 3022.