



<연구논문>

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 48, No. 5, 2015.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2015.48.5.199>

고분자전해질 연료전지 분리판을 위한 Ni-P-rGO 무전해 복합도금층의 미세조직 분석

김연재^{a,b}, 김정수^a, 장재호^a, 박원욱^b, 남대근^{a*}

^a한국생산기술연구원 동남지역본부, ^b인제대학교 나노융합공학부

Microstructure Analysis of Ni-P-rGO Electroless Composite Plating Layer for PEM Fuel Cell Separator

Yeonjae Kim^{a,b}, Jungsoo Kim^a, Jaeho Jang^a, Won-Wook Park^b, Dae-Geun Nam^{a*}

^aDongnam Regional Division, Korea Institute of Industrial Technology, Busan 618-230, Korea

^bDepartment of Nano Science & Engineering, Inje University, Gimhae 621-749, Korea

(Received September 14, 2015 ; revised October 28, 2015 ; accepted October 30, 2015)

Abstract

Recently, fuel cell is a good alternative for energy source. Separator is a important component for fuel cell. In this study, The surface of separator was modified for corrosion resistance and electric conductivity. Reduced graphene oxide (rGO) was made by Staudenmaier's method. Nickel, phosphorus and rGO were coated on 6061 aluminum alloy as a separator of proton exchange membrane fuel cell by composite electroless plating. Scanning electron microscope, energy-dispersive X-ray spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy were used to examine the morphology of Ni-P-rGO. Surface images were shown that the rGO was dispersed on the surface of Ni-P electroless plating, and nickel was combined with the un-reduced oxygen functional group of rGO.

Keywords : Graphene, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, Separator, Nickel Electroless Plating, Nickel Composite Plating

1. 서 론

화석연료의 연소반응에 기인한 환경오염 문제 및 지구 온난화에 따른 주요국의 기후변화 협약으로 인하여 청정에너지 개발의 필요성이 대두되면서, 물만을 배출시키는 연료전지에 대한 관심이 점점 커지고 있다^{1,2)}. 연료전지는 다양한 핵심부품들로 구성되어 있는데, 특히 분리판은 가격이나 중량에서 큰 역할을 한다^{3,4)}.

분리판은 단전지셀 내에 균일하게 기체를 분배,

공급, 배기하여 생성되는 전류를 수집하는 역할을 하므로 높은 전기전도성과 열전도성, 가스 밀폐성, 화학적 안정성이 요구된다. 현재 연구가 진행되고 있는 분리판 소재는 크게 비금속, 금속 그리고 복합재료로 나눌 수 있다. 현재 분리판으로 가장 많이 사용되고 있는 흑연(Graphite) 분리판의 경우 비금속 소재로서 뛰어난 내식성과 낮은 접촉저항으로 고분자 전해질 연료전지 분리판으로서 널리 사용되고 있지만, 강도가 약하여 깨지기 쉬우며 제조비용이 높아 대량생산에 어려움을 겪고 있다^{5,6)}. 또한 흑연 분리판의 경우, 기계적 물성이 낮으며 기체투과율이 높아 적정 두께 이상으로 제작하여야 분리판으로 사용이 가능하므로 스택의 중량과 부피가 증가하는 요인이 되고 있다.

*Corresponding Author : Dae-Geun Nam
Dongnam Regional Division, Korea Institute of Industrial Technology
E-mail : dgnam@kitech.re.kr

반면 금속분리판은 단가가 낮으며 기체투과율이 낮아 수소와 산소가 각각 양극과 음극으로 침투할 가능성이 적으며 뛰어난 기계적 특성을 가지고 있고, 생산성이 우수하다. 특히 알루미늄 소재로 사용하면 탄소강과 스테인리스 소재에 비해 비중이 약 34% 밖에 되지 않아 수송용 연료전지 시스템의 효율을 높일 수 있는 장점이 있다. 또한 전기전도성이 좋아 분리판으로써 우수한 성능을 가지고 있지만 PEMFC의 환경에 부식이 잘 되어 수명이 짧다는 단점이 있으며 일부 금속 소재의 경우 산화막을 형성하여 표면저항이 높아 성능이 떨어진다. 따라서 금속분리판에 대한 표면처리가 매우 중요하며 많은 연구가 진행되고 있다.

알루미늄의 경우 내식성과 산화피막제거를 위해 도금을 실시하게 되면 알루미늄 본연의 기계적 특성을 유지하거나 강화시키면서 표면처리를 할 수 있다. 도금에는 크게 전기반응을 이용한 전해도금과 화학적 환원 반응을 이용한 무전해도금으로 분류되며 특히 무전해도금을 이용하게 되면 비정질이어서 내식성이 뛰어나며 표면에 균일하게 도금이 쌓이게 되어 유도에 큰 문제를 끼치지 않는다. 또한 무전해 니켈의 경우 알루미늄 산화막에 비해 안정화 되어 표면의 전기전도성이 뛰어나다. 하지만 니켈-인 무전해도금만으로는 PEMFC 분리판이 요구하는 내식성을 만족하지 못하기 때문에 니켈과 W, Cu, Mo, Co, 또는 전도성 고분자 등 여러 가지 소재를 이용한 합금도금이나 복합재료 도금을 이용하여 내식성을 향상시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다⁷⁻⁹⁾. 이러한 분리판의 연구는 내식성과 전기전도도를 동시에 개선시키는 데는 한계가 있으므로, 특히 전기전도도를 고려한 표면제어가 요구된다.

따라서 본 연구에서는 내식성 및 표면저항을 동시에 고려하기 위해서 Ni-P-rGO 복합도금을 고려하여, 기존의 Ni-P 도금층 보다 내식성 및 표면저항성이 rGO 복합층 형성으로 개선되도록 하였다. 환원된 산화그래핀은 흑연의 산화 및 환원과정을 통하여 소수층인 환원된 산화그래핀을 제조하는 화학적 환원 방식과 CVD 공법을 이용하여 환원된 산화그래핀을 직접 성장시키는 Bottom-up 방식이 있다. 산화그래핀은 화학적 환원 방식인 Staudenmaier's 방법을 응용하여 환원된 산화그래핀을 직접 제조하였다. 알루미늄 모재에 뛰어난 전도성과 내식성을 가진 환원된 산화그래핀을 니켈-인 무전해도금액에 분산시킨 뒤 6061 알루미늄 합금 위에 복합 도금층을 형성하였다. 환원된 산화그래핀이 적용된 니켈 도금층의 표면특성을 관찰하기 위해 전자현미경, Energy Dispersive Spectrometer (EDS)로 표면분석

을 실시하였다. 도금 전 도금 용액 내 환원된 산화그래핀의 분산시간, 도금액 내의 환원된 산화그래핀의 양, 도금 중 환류 속도 등 도금 조건에 따른 환원된 산화그래핀의 도금 특성을 전자현미경을 통해 확인하였다.

2. 실험방법

2.1 환원된 산화그래핀의 제조

본 연구에서는 화학적 환원 방식으로 환원된 산화그래핀을 제조하였으며, 산화흑연(Graphite Oxide, GO)의 제조는 Staudenmaier's 방법을 응용하여 다음과 같이 제조하였다. 황산(95%) 90 mL와 질산(60%) 45 mL의 혼합용액 내에 흑연 Flake (0-50 μm) 5g을 첨가한 뒤 30분 간 교반하였다. 반응 후, 혼합용액과 첨가되는 산화제의 급격한 반응을 제어하고자 0°C에서 염소산칼륨(99.5%) 50 g을 수습여 차례에 걸쳐 천천히 첨가한 뒤, 상온에서 120시간 동안 추가 교반을 실시하였다. 이후, 잔류 산화제를 제거하고 산화반응을 중지시키기 위하여 pH 6.5 정도에 이르도록 세척과 여과과정을 수차례 반복하였다. 세척 후, 진공분위기 내에서 80°C의 온도로 24시간 건조하여 사용하였다.

환원된 산화그래핀의 제조를 위하여 2가지 방법을 이용하여 산화흑연을 환원하였다. 먼저, 열적 환원방법은 1,000°C의 고온 환경에 급작스럽게 노출함으로써 그림 1과 같이 산화흑연에 존재하는 다양한 작용기들(C-OH, C-COOH, C-COH)과 산소와의 반응에 의하여 층과 층간 사이에 CO₂ 가스가 발생하게 되고, 그로 인한 층간거리의 증가로서 소수층의 환원된 산화그래핀이 형성되는 원리를 이용한 것이다. 두 번째는 환원제를 이용하여 산화흑연을 재환원하는 방법(화학적 환원)으로써 앞서 제조된 산화흑연을 하이드라진 수화물(50%)과 1mg/mL의 농도로 첨가하여 24시간 환류(Reflux) 작용을 실시하였다. 화학적 환원은 산화흑연의 산소 작용기들이 탈산화 되어 환원된 산화그래핀이 형성되는 것이다. 반응 이후, 증류수와 메탄올 순으로 세척 및 여과를 반복하여 잔류물을 제거하였으며, 24시간 동

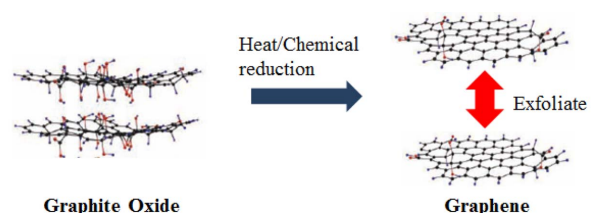


Fig. 1. Heat and chemical reduction of graphite oxide.

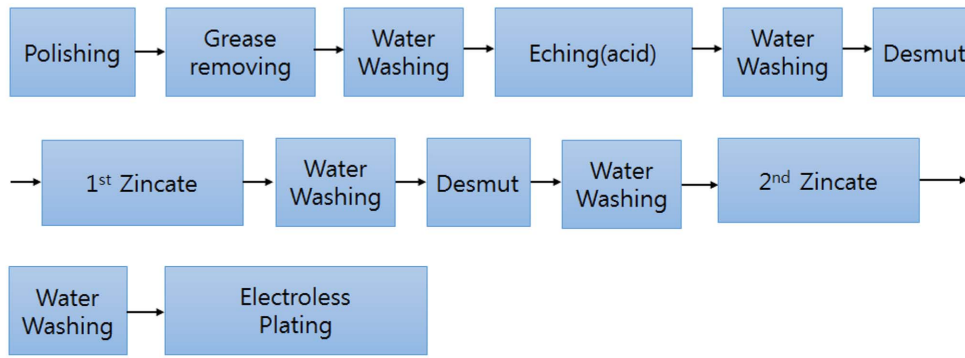


Fig. 2. Process of nickel electroless plating on aluminum.

안 진공분위기에서 건조하여 사용하였다.

2.2 Ni-P-rGO 도금 및 표면분석

2.2.1 AA6061 모재 위의 Ni-P 무전해도금

알루미늄은 표면에 산화층이 제거되어도 화학적으로 불안정하여 빠르게 산화층을 형성시킨다. 이러한 산화층은 부동피막을 형성하므로 도금액에서 촉매의 역할을 할 수 없으며 도금이 되어도 핀홀현상이 일어나거나 밀착력이 약해진다. 이러한 특성 때문에 알루미늄 위에 도금하기 전에 특수한 전처리과정이 요구된다¹⁰⁾. 주로 도금 전 피막을 제거한 상태에서 아연을 하지도금한 후 니켈 도금액에서 니켈로 치환이 되는 징케이트(Zincate)법이 이용된다. 알루미늄을 도금하는데 이용한 전처리 공정을 그림 2에 나타내었다. 가로 및 세로 각각 5 cm인 25 cm²의 크기로 자른 6061 알루미늄합금 시편은 표면연마를 위해 #1,200 Grade로 연마한 뒤 아세톤과 세척제로 세척하였고 80°C의 황산, 인산, Di Water를 2 : 1 : 2로 혼합한 용액에서 2분 간 침적하여 알루미늄의 피막을 제거하였다. 상온의 질산과 증류수를 1 : 1로 섞은 용액에 알루미늄을 침적하여 알루미늄 피막에 있는 이물질이나 탄화물을 제거하는 디스머트(Desmut) 공정을 약 30초 실시하였다. 이후 상온의 징케이트 용액에 1분 간 침적한 후 밀착력 있는 도금을 제조하기 위해 디스머트 공정으로 아연층을 제거한 후 다시 같은 용액에 2차 징케이트 공정 약 1분간 실시하였다.

니켈 도금액의 조성 조건은 표 1과 같다. 산화제는 황산니켈을 첨가하였으며 환원제는 차아인산염 나트륨, 착화제는 젖산(Lactic acid), 완충제는 아세트산나트륨, 안정제로써 아세트산납을 미량 첨가하였다. 85°C, 4-5의 pH 범위에서 공기교반(1.0 L/min)으로 도금을 실시하였으며 3시간 동안 도금 후 도금층의 표면과 두께를 관찰하였다.

Table 1. Conditions of Ni-P electroless plating

Compositions	Plating Conditions (per 1 liter)
Nickel Sulfate	28g
Sodium Hypophosphite	30 g
Lactic Acid 80%	20 cm ³
Sodium Acetate	35 g
Lead Acetate	2 mg
Temperature (°C)	80 - 85
pH	4.5 - 5.0

2.2.2 Ni-P-rGO 무전해도금 및 표면분석

무전해 니켈도금액에 환원된 산화그래핀을 충분히 분산시켜 도금을 실시하면 환원된 산화그래핀과 니켈의 복합도금층이 형성된다. 충분한 분산을 위해 0.5 g의 환원된 산화그래핀을 무전해 도금액 1 L에서 20시간동안 자력 교반기로 분산시켰으며 도금 전 3시간동안 초음파 세척한 후 1.0 L/min의 분산 속도로 도금을 3시간 동안 실시하였다.

환원된 산화그래핀 도금층의 표면과 미세구조, 도금층의 두께를 Ni-P과 비교하여 관찰하기 위해 SEM(HITACHI, S-4800)과 EDS를 이용하여 분석을 실시하였다. 환원된 산화그래핀에 대한 표면에서의 탄소와 니켈, 인의 함량과 결합구조를 분석하기 위하여 X-ray Photoelectron Spectroscopy (Thermo Electron Co., Theta Probe) 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 환원된 산화그래핀의 구조

화학처리 전의 흑연과 산화흑연, 그리고 화학적으로 환원된 그래핀의 미세구조를 전자현미경을 이용하여 관찰한 결과는 그림 3과 같다. 그림 3(a)를 보면 화학처리 전에는 흑연이 여러 층으로 존재하나, 그림 3(b)와 같이 화학처리를 통하여 산화흑연에서 층간의 벌어짐이 일어났음을 확인하였다. 이

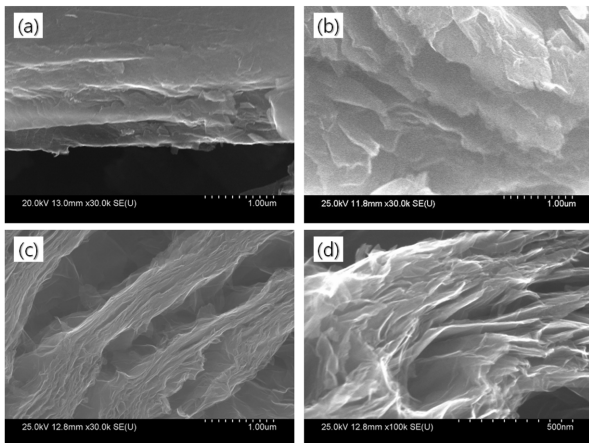


Fig. 3. SEM images of (a) graphite, (b) graphite oxide, and (c), (d) reduced graphite oxide.

러한 흑연의 팽창은 산처리 과정에서 흑연의 각 층들에 형성된 작용기들(수산기, 에폭시기, 카르복실기)과 염소산칼륨($KClO_3$)이 반응함으로써 발생된 이산화탄소에 의해 면간거리가 증가하여 반데르발스 결합을 파괴한 결과로 분석된다. 그림 4의 XRD 데이터를 분석한 결과, 흑연의 피크는 24° 근처이며 산화 흑연에서 13° 까지 줄어들었다. Bragg 법칙($n\lambda = 2d\sin\theta$)에 의해 피크 각도와 면간거리는 반비례하므로 산화된 흑연에서 면간거리가 늘어났다는 점을 확인할 수 있었다^[11]. 환원된 산화그래핀에서는 일부 미약한 피크가 5° 이하와 23° 근처에서 관찰되는데, 이는 그래핀이 완전히 박리되어 층과 층 사이의 거리가 늘어났고 일부는 산소 작용기가 빠져나와 응집되어 재적층된 것을 알 수 있다. 또한 피크의 반가폭이 큰 것은 산화와 환원 과정을 통해 환원된 산화그래핀의 내부 결합이 증가한 것으

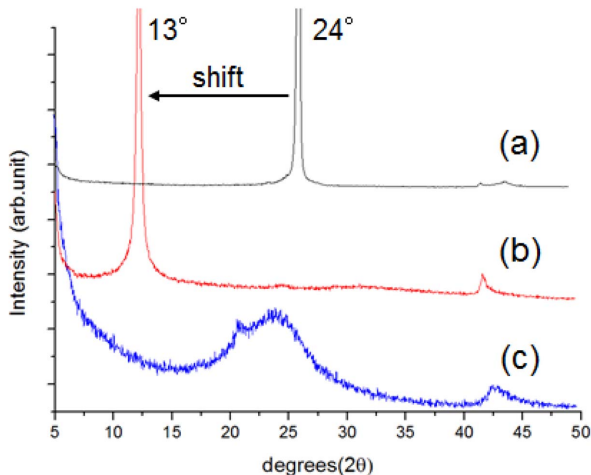


Fig. 4. XRD patterns of (a) graphite, (b) graphite oxide, and (c) reduced graphite oxide.

로 보인다. 또한 43° 근처에서도 미약한 피크가 발생하였는데, 이는 산소와 관련된 것으로 완벽한 환원이 일어나지 않음을 고려할 수 있다. 그림 3(c)와 d에서 보면 화학적으로 환원된 산화그래핀의 층간 거리는 존재하지 않거나 그 층의 거리가 매우 미세함을 확인할 수 있다. 이를 통하여 산처리에 의해 흑연의 층간거리가 증가되며, 화학적 환원 과정을 통하여 박리된 흑연의 일부가 다시 재적층 되어 흑연 구조를 이루고 있었지만 면간거리는 흑연보다 더 넓어졌음을 알 수 있다.

3.2 알루미늄합금 표면의 Ni-P-rGO 복합도금층 분석

알루미늄합금 모재 표면에 Ni-P 도금층과 Ni-P-rGO 복합도금층의 미세구조를 전자현미경을 이용하여 관찰한 결과는 그림 5와 같다. 그림 5(a)는 Ni-P 도금층의 표면을 관찰한 것이며, 그림 5(b)는 도금층의 단면을 측정하기 위해 $1\mu\text{m}$ 까지 연마한 뒤 질산과 염산 아세트산을 1:1:1로 혼합한 용액에서 약 10초 동안 에칭 하였다. Ni-P 도금층의 경우 일부 구역에서 갈라진 틈을 발견하였지만 단면에 나온 것처럼 피트나 핀홀 현상은 발견되지 않았다. 도금층 두께는 약 $16-17\mu\text{m}$ 이며, 시간당 $6\mu\text{m}$ 정도의 증착속도로 도금되었다. 도금층의 두께가 일정하여 도금이 안정적으로 행해졌음을 알 수 있었다. 한편 그림 5(c)와 (d)에서와 같이 Ni-P에 환원된 산화그래핀 0.5g을 분산시켜 도금한 결과, 도금 결합이 거의 관찰되지 않았다. 또한 도금의 표면에 환원된 산화그래핀이 분포되어 있는데 이러한 미세 구조는 두 가지 형태로 나눌 수 있다. 하나는 환원된 산화그래핀 형태 그대로 표면에 보이는 부분이며 도금된 표면 위에 또 다른 결정모양이 보이는

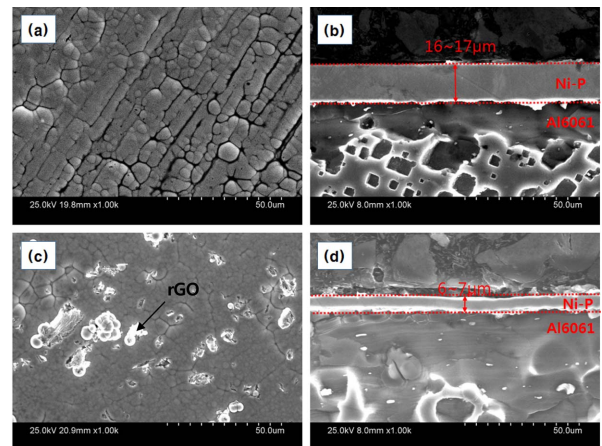


Fig. 5. SEM images: (a) surface of Ni-P, (b) cross section of Ni-P, (c) surface of Ni-P-rGO and (d) cross section of Ni-P-rGO.

부분이다. 그림 6과 같이 EDS 분석 결과 탄소가 대부분 분포해 있는 것으로 보아 환원된 산화그래핀이 도금의 표면에 분포된 것으로 보인다. 그림 7에서 보면, 둥근 모양으로 된 니켈 도금층 곳곳에

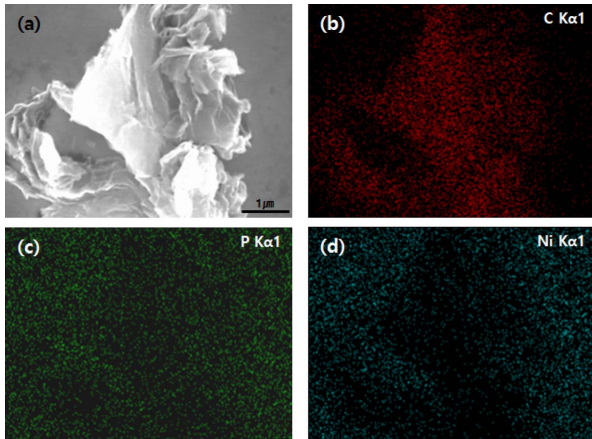


Fig. 6. SEM and EDS images of rGO on Ni-P-rGO electroless plating layer: (a) SEM surface image, (b) carbon, (c) phosphorus and (d) nickel EDS data.

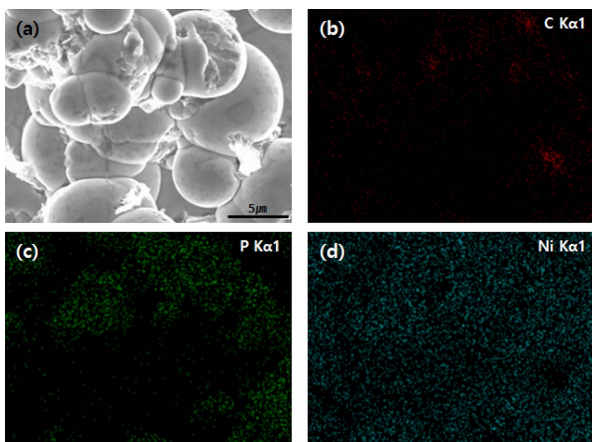


Fig. 7. SEM and EDS images of Ni-P-rGO and rGO on the surface: (a) SEM surface image, (b) carbon, (c) phosphorus and (d) nickel EDS data.

환원된 산화그래핀이 산재하는 것이 관찰되었다. 도금층 단면을 나타낸 그림 5(b)와 (d)를 보면, 도금층의 두께가 그림 5(d)에서 얇게 보이는데, 이는 니켈도금시 도금액이 모재 표면뿐만 아니라 환원된 산화그래핀 자체에서도 촉매반응을 일으켜서 금속 표면에서의 도금 증착속도가 떨어짐을 보였다.

Ni-P-rGO의 결합 메커니즘을 확인하기 위해 XPS 분석을 실시한 결과를 그림 8에 나타내었다. 분석 결과 그림 8(a)의 Ni-P에서 Ni2p3의 피크가 가장 크게 나타나고, O1s와 P2p의 피크도 관찰할 수 있었다. 그림 8(b)의 Ni-P-rGO에 비해서 Ni와 P의 피크가 높았으나, O1s와 C1s의 피크가 매우 적었다. 이는 rGO가 표면에 형성됨으로써 탄소 피크가 관찰된 것이며, 완벽하게 환원되지 않은 산소 관능기에 의해 산소 피크가 관측된 것으로 보인다. 실제로 그림 9(a)에서 C1s 피크를 분석한 결과, 대부분 C-C(Graphite)을 기반으로 C=O 또는 C-OH, C-OOH 등의 작용기들이 분포됨을 확인할 수 있었다. 그림 9(b)와 같이 니켈 피크 그래프를 보면 Ni-P에 비해 Ni-P-rGO의 니켈 피크가 조금 더 오른쪽으로 이동함을 확인 할 수 있었는데 피크 분석 결과 Ni-P에는 산화니켈(NiO) 피크가, Ni-P-rGO에서는 흡착

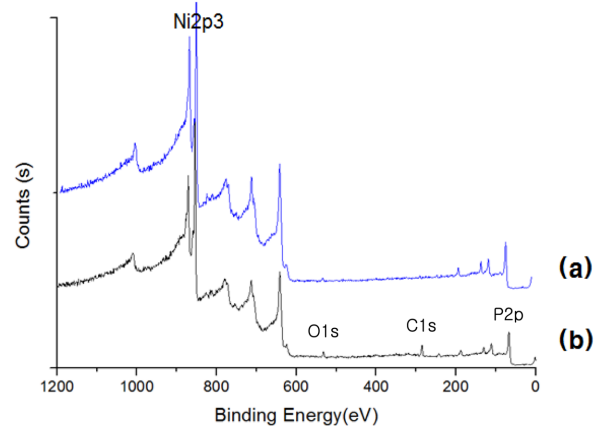


Fig. 8. XPS plots of (a) Ni-P and (b) Ni-P-rGO electroless plating.

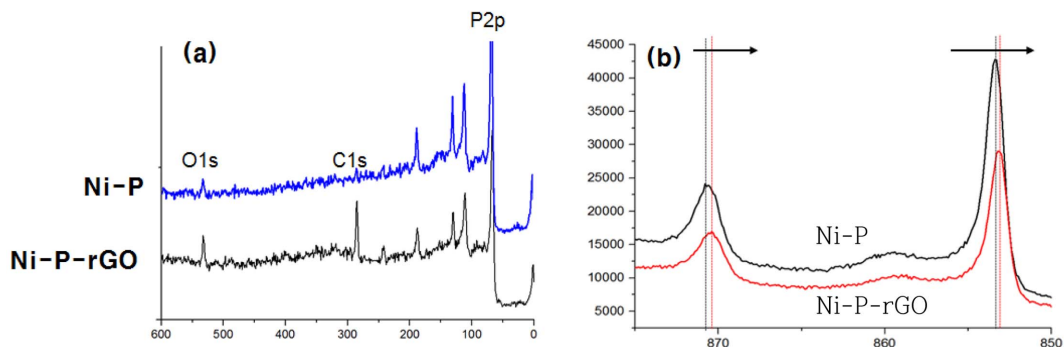


Fig. 9. XPS plots of (a) O1s/C1s/P2p and (b) Ni2p3 about Ni-P and Ni-P-rGO electroless plating.

된 산화니켈 즉, NiO(ads)가 형성되었다. 이는 니켈이 스스로 산화층을 형성한 것 외에 다른 부분에서 산소와의 이온결합이 아닌 다른 결합을 하였다는 것을 알 수 있다. 피크 분석에서 니켈과 탄소와의 화학적 결합을 관측하지 못하였기 때문에 이는 니켈이 그래핀과 결합하여 Ni-P-rGO를 형성할 때 탄소 중심이 아닌, 환원되지 않은 산소 관능기와 결합하였다는 것을 알 수 있었다. 실제로 그래핀은 탄소원자간 sp² 결합과 하나의 Π-결합을 형성하기 때문에 금속과 직접 결합하기가 힘들며 그래핀 시트의 결합 부분과 산소 작용기를 통해 결합한다고 보고된 바 있다¹²⁾. 본 연구에서는 Ni-P-rGO 무전해 복합도금층의 미세조직에 대해서 분석하였으며, 연료전지 분리판으로서 특성인 전기화학적 분석에 대해서는 추후 발표할 예정이다.

4. 결 론

본 연구에서는 고분자 전해질 연료전지용 금속 분리판으로 사용하기 위해서 전기화학적 특성을 향상하고 수송용에 접합하도록 경량화 시키고자 6061 알루미늄 합금 모재 면에 무전해 니켈 도금을 하면서 환원된 산화그래핀의 복합 도금층을 형성시켰다. 화학적 환원 방식을 이용하여 환원된 산화그래핀을 합성하였으며 도금시 징케이트 공정을 이용하여 알루미늄의 표면에 산화피막을 형성시키지 않는 방식으로 도금을 실시하였다. 도금액에 환원된 산화그래핀을 분산시켜 도금층의 내부와 표면에 환원된 산화그래핀을 분포시켰으며, XPS 분석으로 확인한

결과, 환원된 산화그래핀에서 환원되지 않은 산소 작용기와 결합한다는 사실을 확인하였다.

References

1. EGG Services, Fuel Cell Handbook, U.S. Dep. of Energy, Morgantown (2000).
2. A. Boudghene Stambouli and E. Traversa, Renewable and Sustainable Energy Rev. 6, 297 (2002).
3. H. Allen, E. Ashley, D. Gore, J. Woerner and M. Cervi, Naval Engineers J. 110, 93 (1998).
4. G.J.K. Acres and G.A. Hards, Philosophical Transactions 354, 1653 (1996).
5. M.P. Brady, H. Wang, B. Yang, J.A. Turner, M. Bordignon, R. Molins, M. Abd Elhamid, L. Lipp and L.R. Walker, Int. J. Hydrogen Energy 32, 3778 (2007).
6. H. Tsuchiya and O. Kobayashi, Int. J. Hydrogen Energy 29 (2004) 985.
7. F.J. He, Y.Z. Fang and S.J. Jin, Wear 261, 939 (2013).
8. Jintao Tian, Xuezhong Liu, Jianfei Wang, Xin Wang and Yansheng Yin, Mater. Chemistry and Physics 124, 751 (2010).
9. J.N. Balaraju and K.S. Rajam, Surface and Coatings Tech. 195, 166 (2005).
10. D. Takács, L. Sziráki, T.I. Török, J. Sólyom, Z. Gácsi and K. Gál-Solymos, Surface and Coatings Tech. 201, 4526 (2007).
11. D. Kim, W. Oh, J. Kim, D.G. Nam, J. Jang and J.S. Bae, J. Kor. Physical Society 64, L429 (2014).
12. Ye Tian, Yanxia Liu, Fu Pang, Fengli Wang and Xiao Zhang, Colloids and Surfaces 464, 96 (2015).