

하이드라진으로 환원시킨 그래핀을 코팅한 오스테나이트와 마르텐사이트 스테인리스 강 고체고분자형 연료전지 금속 분리판의 전기화학적 특성 평가

차 성 윤 · 이 재 봉[†]

국민대학교 공과대학 신소재공학부, 02707 서울시 성북구 정릉로 77
(2016년 3월 15일 접수, 2016년 4월 21일 수정, 2016년 4월 21일 채택)

Evaluation of Electrochemical Characteristics on Graphene Coated Austenitic and Martensitic Stainless Steels for Metallic Bipolar Plates in PEMFC Fabricated with Hydrazine Reduction Methods

Seong-Yun Cha and Jae-Bong Lee[†]

School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University, 77 Jeongneung-ro, Seongbuk-gu, Seoul 02707, Republic of Korea

(Received March 15, 2016; Revised April 21, 2016; Accepted April 21, 2016)

Graphene was coated on austenitic and martensitic stainless steels to simulate the metallic bipolar plate of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). Graphene oxide (GO) was synthesized and was reduced to reduced graphene oxide (rGO) via a hydrazine process. rGO was confirmed by FE-SEM, Raman spectroscopy and XPS. Interfacial contact resistance (ICR) between the bipolar plate and the gas diffusion layer (GDL) was measured to confirm the electrical conductivity. Both ICR and corrosion current density decreased on graphene coated stainless steels. Corrosion resistance was also improved with immersion time in cathodic environments and satisfied the criteria of the Department of Energy (DOE), USA. The total concentrations of metal ions dissolved from graphene coated stainless steels were reduced. Furthermore hydrophobicity was improved by increasing the contact angle.

Keywords : PEMFC, bipolar plate, graphene, stainless steel, interfacial contact resistance, corrosion resistance

1. 서 론

석유와 천연가스 사용에 따른 자원고갈 문제와 환경오염 문제가 발생하고 있다. 전 세계적으로 이를 해결하기 위해 대체 에너지원을 연구하고 있으며, 대표적인 대체에너지원으로 수소에너지가 있다¹⁾. 수소에너지는 청정에너지원으로 고갈의 문제가 없으며 반응 후에도 물이 생성되어 공해 배출이 발생하지 않는다. 수소에너지의 적용사례는 고체고분자형 연료전지 (PEMFC) 를 이용한 수소연료전지 자동차가 있다. 수소연료전지 자동차는 환경 친화성 및 연료 효율을 겸비한 운송 수단이다.

온난화의 원인이 되는 이산화탄소를 대폭 삭감하고, 유해한 배기 가스를 배출하지 않는다^{2,3)}. 또한 수소연료전지 자

동차에 이용되는 고체고분자형 연료전지는 상대적으로 낮은 온도에서 작동이 가능하며 출력 밀도가 높아 연료전지 자동차 뿐만이 아니라 가정, 산업 및 휴대용 전원장치로 이용이 가능하다. 이러한 연료전지의 상용화를 위해서는 전체 스택 (stack)가격의 약 40 % 정도를 차지하는 분리판의 가격을 낮추는 것이 중요하다⁴⁻⁶⁾.

연료전지에 사용되는 분리판은 높은 전기전도도와 내식성이 요구된다⁷⁾. 우선 분리판은 전자의 이동경로이기 때문에 전극반응을 빠르게 진행하여야 하며, 이 때 분리판과 가스확산층 (gas diffusion layer, GDL)간의 전기전도도가 높아야 한다. 연료전지 작동 환경은 부식성이 강한 환경이고 장시간 작동 시 분리판의 부식으로 인한 성능저하를 일으킨다. 이로 인해 내식성이 우수한 분리판이 필요하다. 이와 같은 분리판은 미국에너지성 (Department of Energy, DOE)이 정한 목표 값을 만족하여야 한다⁸⁾. Table 1은 미

[†] Corresponding author: leejb@kookmin.ac.kr

Table 1. Required chemical and physical properties for bipolar plates of PEMFC⁹⁾

Properties	Required values
H ₂ gas permeability	< 2 × 10 ⁻⁶ cm ³ /cm ² · sec in 60 ~ 90 °C, 3 atm, (< 0.1 mA/cm ²)
Corrosion resistance	< 1 μA/cm ² (-0.1 V, H ₂ anode) (0.6 V, Air cathode) in 60 ~ 90 °C, pH3, 1 mM ~ 1M H ₂ SO ₄ / 2 ppm F solution
Interfacial contact resistance	< 10 mΩ · cm ² in 100 ~ 150 N/cm ²
Cost	< 10 US\$/kW (500,000 stack/year)

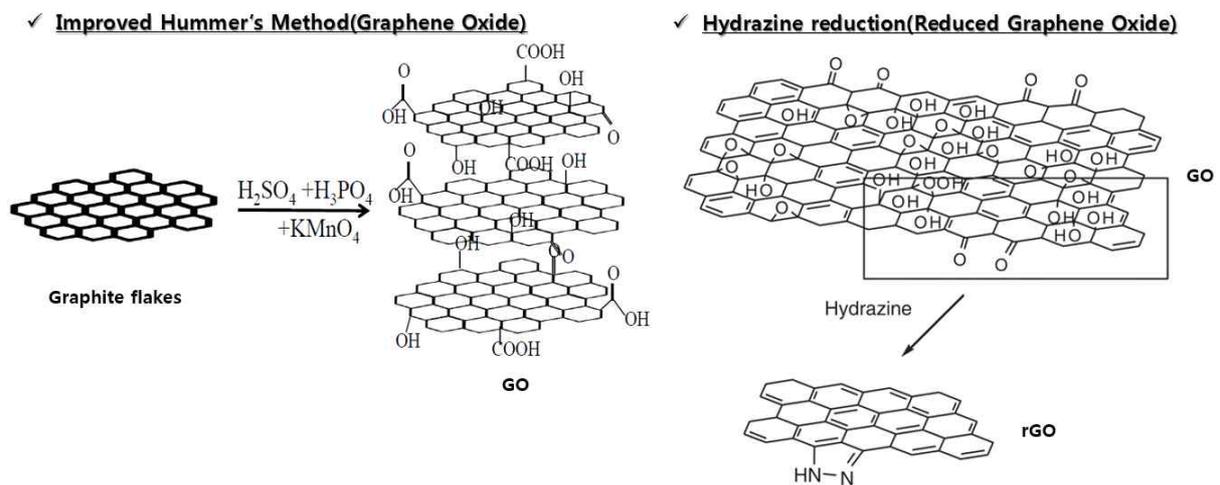


Fig. 1. Reaction mechanism for synthesis of GO and hydrazine reduction of rGO¹⁵⁾.

국에너지성의 목표 값을 나타낸다.

과거에는 분리판 소재로 고밀도 그래파이트를 사용하였으나 가공비용이 비싼 단점으로 최근에는 금속을 이용한 분리판 연구가 진행되고 있다. 특히 스테인리스 강은 전기 전도도와 내식성이 우수하여 많은 연구가 진행되고 있다⁹⁻¹¹⁾. 그러나 스테인리스 강은 연료전지 작동 환경에 장기간 노출하게 되면 부식이 발생하고 연료전지의 수명을 감소시키는 원인이 된다. 따라서 미국에너지성의 목표 값을 만족시키기 위해서는 스테인리스 강 위에 전도성과 내식성이 모두 우수한 코팅층이 필요로 한다.

본 연구에서는 오스테나이트계 316L 스테인리스 강과 마르텐사이트계 410 스테인리스 강 위에 전도성과 내식성이 우수한 그래핀을 코팅하여 전기화학적 특성을 비교하고자 한다. 최종적으로는 전해질 환경에서 분리판의 역할을 충분히 수행할 수 있는 금속 분리판을 평가하여 고체 고분자형 연료전지의 경제성을 확보하고 효율을 높여 다양한 분야에 적용할 수 있는 연료전지의 개발에 기여하고자 한다.

2. 실험방법

2-1. 그래핀 제조 및 코팅

흑연을 화학적 박리법을 이용하여 그래핀으로 제조하였다. 화학적 박리법에서도 대량 생산이 가능하고 대면적 응용에 유리한 Improved Hummer's Method를 이용하였다¹²⁾. 황산과 인산 혼합용액 (9:1)을 흑연과 과망간산칼륨 혼합용액에 첨가한 뒤 50 °C에서 24시간 동안 교반을 실시하였다. Ice bath에 식힌 다음에 증류수, 염산, 에탄올 순으로 첨가하여 원심분리를 각각 2번씩 실시하였다. 마지막으로 여과 후에 건조를 시키면 graphene oxide (GO)가 생성된다. 이 방법으로 제조된 GO는 증류수에 1 mg/ml의 비율로 첨가시켜 50 °C, 24시간 동안 초음파 수조 내에서 분산을 실시하였다.

실험에 사용된 시편은 오스테나이트계인 316L 스테인리스 강과 마르텐사이트계인 410 스테인리스 강을 사용하였다. 두 시편 모두 #100, #320, #800, #1200, #2000

grit까지 SiC 연마지로 차례로 연마 후 다시 1 μm 알루미늄 분말을 이용하여 습식 연마한 다음 증류수로 세척하였다. 코팅 전 전처리를 실시하였다. 316L 스테인리스 강은 7 wt% H₂SO₄에서 산세 처리를 한 후 증류수와 아세톤 등을 통해 초음파 세척을 하였으며, 410 스테인리스 강은 산세처리 없이 증류수와 에탄올을 통해 초음파 세척을 하였다¹³⁾.

코팅 방법으로는 electrostatic spray deposition (ESD) 장비를 이용하여 GO 분산액을 코팅하였다. 코팅 조건은 100 μl/min, 10 kV에서 기판온도는 100 °C, 기판과 노즐과의 거리는 5 cm로 하였다¹⁴⁾.

코팅 후에는 hydrazine process를 실시하여 모재 표면에 코팅되어 있는 GO를 reduced graphene oxide (rGO)로 환원시켰다. Hydrazine process를 통해 N₂H₄가 GO와 반응을 하여 산소가 H₂O로 떨어져나가 rGO로 환원되는 원리이다¹⁵⁾. 흑연에서 GO로 제조, GO에서 rGO의 환원 과정은 Fig. 1과 같다.

2-2. 특성 평가

그래핀 코팅 후, hydrazine process에 따른 GO에서 rGO의 환원을 관찰하기 위해 라만 스펙트럼 (Raman spectroscopy, LabRam ARAMIS IR2)과 X선 광전자 분광법 (XPS, X-TOOL)을 측정하였다. 주사전자현미경 (FE-SEM)을 통해 GO의 환원 전 후 산소 농도를 측정하였으며, 코팅된 시편의 표면 및 단면을 관찰하였다. 코팅 전 광학현미경을 통해 316L과 410 스테인리스 강의 미세조직 사진을 관찰하였고 FE-SEM (JSM-7610F)을 이용하여 그래핀의 형상을 관찰하였으며, 성분분석은 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)를 통하여 측정하였다.

2-3. 면간 접촉저항 측정

면간 접촉저항 (Interfacial contact resistance, ICR)은 연료전지 작동환경을 모사해 GDL과 시편 사이의 압력을

변화시키면서 측정하였다. 측정방법은 Fig. 2와 같이 전체 저항이 GDL과 시편의 저항 R_{GDL/STS}의 두 배가 되게 측정하였으며, galvanodynamic 방법을 이용하여 I-V curve를 통해 저항을 측정하였다. 이 때 가해진 압력은 20 N/cm² ~ 220 N/cm²까지 변화시켰고 양 끝의 구리판에 0 mA/cm²에서 700 mA/cm²까지의 전류를 차례로 증가하여 GDL과 시편 사이의 전압강하를 측정한 뒤 ICR을 계산하였다. ICR 측정은 그래핀을 코팅하지 않은 시편과 코팅한 시편의 경우로 하였으며, 그래핀의 산소 농도에 따른 ICR 변화도 측정하였다. 또한 연료전지 작동환경인 140 N/cm²에서 침지시간에 따른 ICR 변화를 측정하였다.

2-4. 전기화학실험 측정

연료전지 작동환경에서의 분리판의 내식성을 평가하기 위해 동전위 분극, 정전위 분극, 교류임피던스, 선형 분극 시험을 실시하였다. 모든 시험은 3전극 시스템으로 작동전극, 상대전극, 기준전극을 사용하였다. 상대전극은 백금전극, 기준전극은 Ag/AgCl를 사용하였으며 이를 다시 포화칼

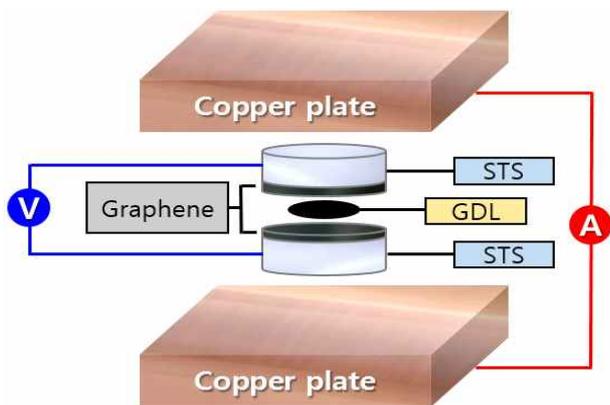


Fig. 2. The schematic setup for ICR measurement.

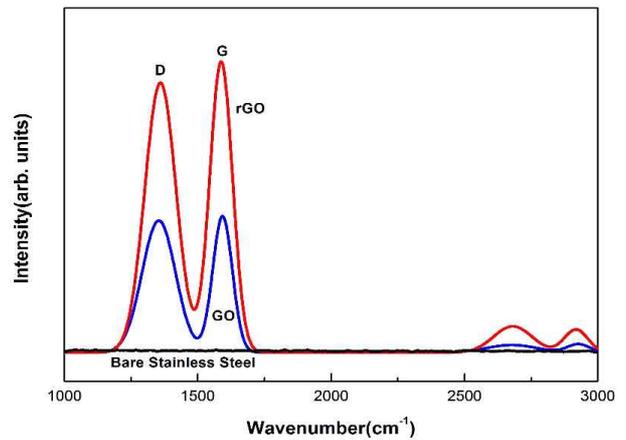


Fig. 3. Raman spectra corresponding to rGO, GO and bare stainless steel.

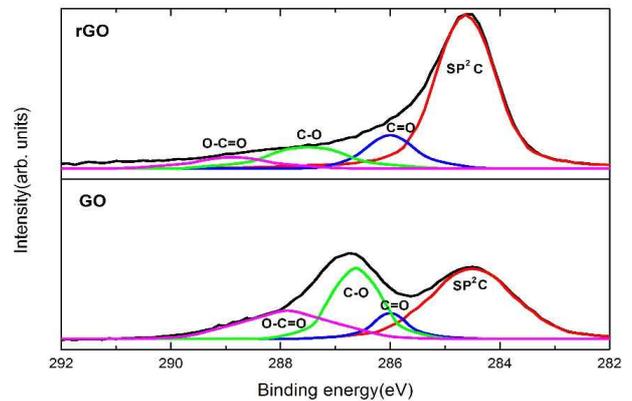


Fig. 4. XPS spectra corresponding to rGO and GO.

로멜 전극 (saturated calomel electrode)을 기준으로 하여 변환하였다. 실험용액은 연료전지 작동환경을 모사하기 위하여 70 °C에서 1M H₂SO₄에 2 ppm F⁻를 첨가한 수용액을 사용하였다. 고체고분자형 연료전지의 음극 환경과 양극

Table 2. EDS element compositions on the surface of (a) GO coated 316L stainless steel, (b) rGO coated 316L stainless steel, (c) GO coated 410 stainless steel and (d) rGO coated 410 stainless steel.

(a)

Element	Line Type	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	K series	25.04	0.15	55.13
O	K series	7.72	0.07	12.76
Si	K series	0.31	0.02	0.29
S	K series	0.37	0.04	0.31
Cr	K series	11.65	0.08	5.92
Mn	K series	1.19	0.06	0.57
Fe	K series	45.94	0.15	21.75
Ni	K series	6.43	0.10	2.89
Mo	L series	1.35	0.11	0.37
Total:		100.00		100.00

(b)

Element	Line Type	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	K series	22.18	0.15	54.91
O	K series	2.54	0.06	4.72
Si	K series	0.43	0.02	0.45
S	K series	0.19	0.04	0.18
Cr	K series	12.80	0.08	7.32
Mn	K series	1.37	0.06	0.74
Fe	K series	51.50	0.17	27.42
Ni	K series	7.54	0.11	3.82
Mo	L series	1.45	0.11	0.45
Total:		100.00		100.00

(c)

Element	Line Type	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	K series	21.93	0.15	52.06
O	K series	5.95	0.07	10.60
Si	K series	0.35	0.02	0.36
Cr	K series	9.07	0.07	4.97
Mn	K series	0.54	0.06	0.28
Fe	K series	62.16	0.16	31.73
Total:		100.00		100.00

(d)

Element	Line Type	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	K series	21.48	0.15	54.39
O	K series	1.66	0.06	3.16
Si	K series	0.39	0.02	0.43
Cr	K series	9.72	0.07	5.68
Mn	K series	0.55	0.06	0.30
Fe	K series	66.20	0.16	36.04
Total:		100.00		100.00

환경을 모사하기 위하여 시험 용액에 각각 수소와 공기를 포화시켰으며, 전위에 따른 전류밀도 값을 측정하여 코팅막의 부식에 대한 저항성을 평가하였다. 동전위 분극 시험에서는 인가전위의 범위를 부식전위에서 200 mV아래 전위

부터 1.2 V_{SCE}까지로 하였다. 정전위 분극은 연료전지 양극 환경인 0.6 V_{SCE}와 음극환경인 -0.1 V_{SCE}에서 실시하였다. 교류임피던스 시험은 침지시간 (0, 4, 8, 12, 24 hr)에 따라 양극, 음극 환경에서 실시하였으며, 이 때의 charge trans-

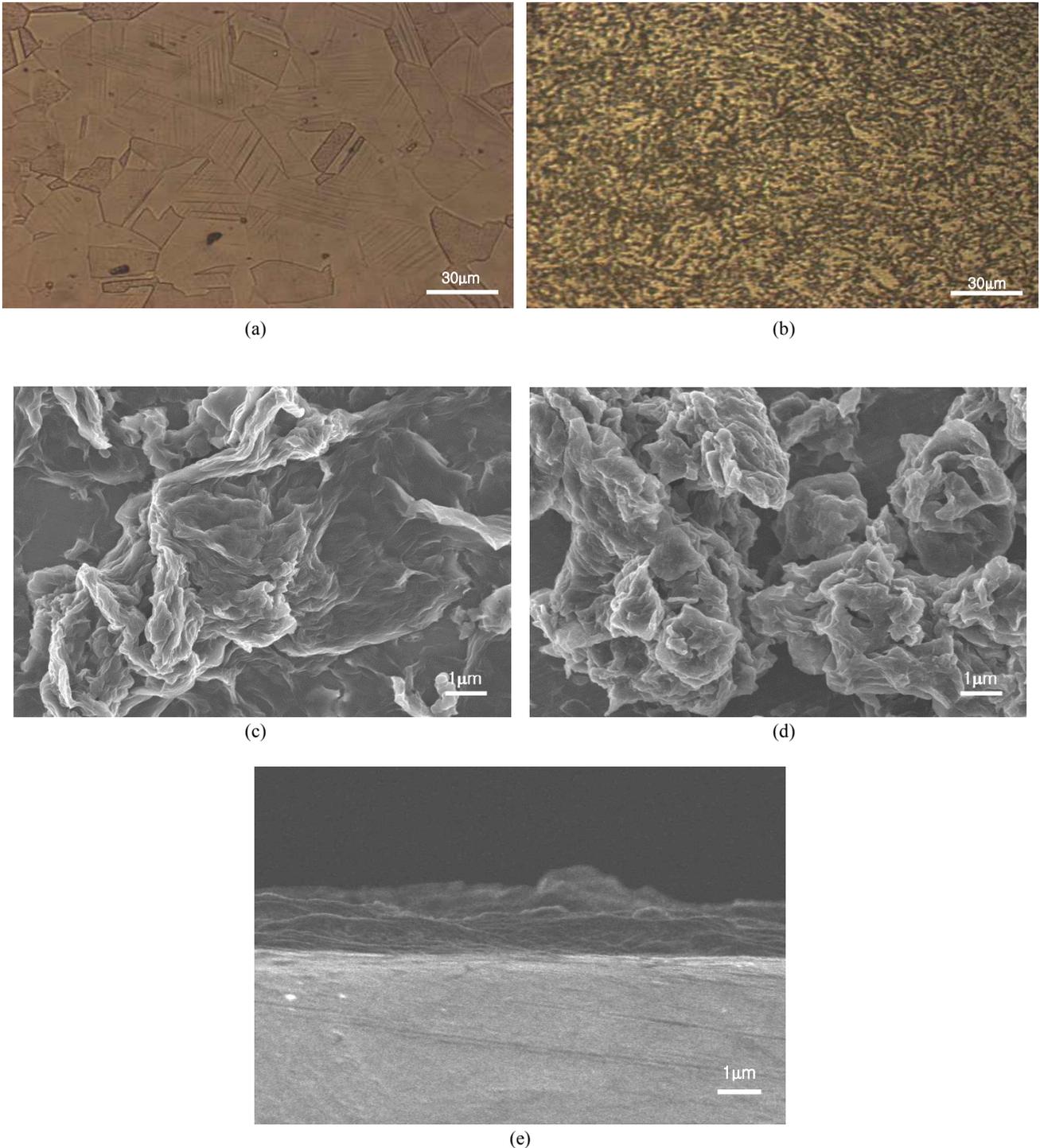


Fig. 5. OM micrographs of the micro structures for (a) bare 316L stainless steel, (b) bare 410 stainless steel and FE-SEM micrographs for the surface of graphene coated (c) 316L stainless steel, (d) 410 stainless steel and for (e) cross-section of graphene coated stainless steel.

fer resistance (R_{ct})의 변화를 측정하였다. 주파수 범위는 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz, 전압진폭은 10 mV로 하였다. 선형 분극 시험도 침지시간에 따른 R_{ct} 의 변화를 측정하였다.

2-5. ICP 측정 및 contact angel 측정

정전위 분극 시험 후, 수용액 속의 금속이온 용출량을 알아보기 위하여 Inductively coupled plasma (ICP, IRIS intrepid) 분석을 하였다. 양극, 음극 환경에서 24시간 동안 침지를 한 후, 용액 속에 용출된 Fe, Cr, Ni 이온을 분석하여 내식성을 평가하였다. 또한 접촉각 (contact angle) 측정을 통해 hydrophobicity의 변화를 측정하여 연료전지 분리판의 성능을 비교 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 그래핀 환원 및 특성 분석

Fig. 3은 라만 스펙트럼을 나타낸다. 라만 스펙트럼은 $1000 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 에서 측정하였으며, bare stainless steel, GO, rGO를 평가하였다. D band와 G band는 각각 1360 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} 에서 나타낸다¹⁶⁾. D band는 무질서한 비정질 탄소를 보여주며, 이는 흑연 결정 내 SP^2 혼성 결합의 결함을 의미한다. G band는 honeycomb 구조를 갖는 그래핀의 결정 구조 내에서 SP^2 혼성 결합을 나타낸다¹⁷⁾. 그러나 그래핀을 코팅하지 않은 bare stainless steel에서는 D band와 G band가 발견되지 않았다. GO의 경우에는 두 피크 모두 측정이 되었으며, 이 때 I_D/I_G 는 0.96이다. rGO의 경우에는 G band가 상대적으로 높게 측정되었으며, 이 때 I_D/I_G 는 0.92이다.

Fig. 4는 X선 광전자 분광법을 나타낸다. GO의 경우에는 C=C 결합은 35.23 %, C-O는 14.41 %, C=O는 36.03

%, O-C=O는 14.33 %로 측정되었다. rGO의 경우에는 C=C 결합이 66.95 %, C-O는 18.02 %, C=O는 9.39 %, O-C=O는 5.64 %로 측정되었다.

라만 스펙트럼과 X선 광전자 분광법 측정 결과 모두, rGO인 경우에 SP^2 혼성 결합이 높게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 GO에서 rGO로 환원되는 과정에서 GO에 붙어있는 작용기가 떨어져나간 것으로 보인다.

3-2. 그래핀이 코팅된 스테인리스 강의 표면 측정 및 환원 확인

Fig. 5(a), (b)는 모재인 스테인리스 강의 미세구조를 측정된 광학현미경 이미지이다. 316L과 410 스테인리스 강 모두 10 wt% 옥살산 용액에서 에칭을 실시한 후, 400배 배율로 표면을 관찰하였다. 316L 스테인리스 강에서는 오스테나이트 조직, 410 스테인리스 강에서는 마르텐사이트 조직이 관찰되었다. Fig. 5(c), (d)는 모재 표면에 증착된 그래핀의 형상을 FE-SEM을 이용하여 관찰한 이미지이며, 그래핀이 증착된 것을 확인하였다. Fig. 5(e)는 그래핀이 코팅된 스테인리스 강의 단면 이미지이다. 이 때 두께는 약 $1.4 \sim 2 \mu\text{m}$ 로 측정되었다.

Fig. 6은 hydrazine process를 통해 GO에서 rGO의 환원을 확인하기 위해 FE-SEM을 이용하여 측정한 이미지이다. 특정 지점에서 동일한 배율로 측정하였으며, 붉은색 부분은 산소 분포를 의미한다. 316L과 410 스테인리스 강에서 hydrazine process를 통해 환원된 rGO의 경우에 붉은색 부분이 없어지는 것을 확인하였다. Fig. 7에서는 배율을 축소시켜 시편 전면적을 나타내었다. 회색 부분은 시편의 표면, 노란 부분은 그래핀 성분인 탄소, 녹색 부분은 모재의 주성분인 철, 마지막으로 붉은 부분은 산소 분포를 나타낸다. Hydrazine process를 통한 환원반응을 통해 두 모재에

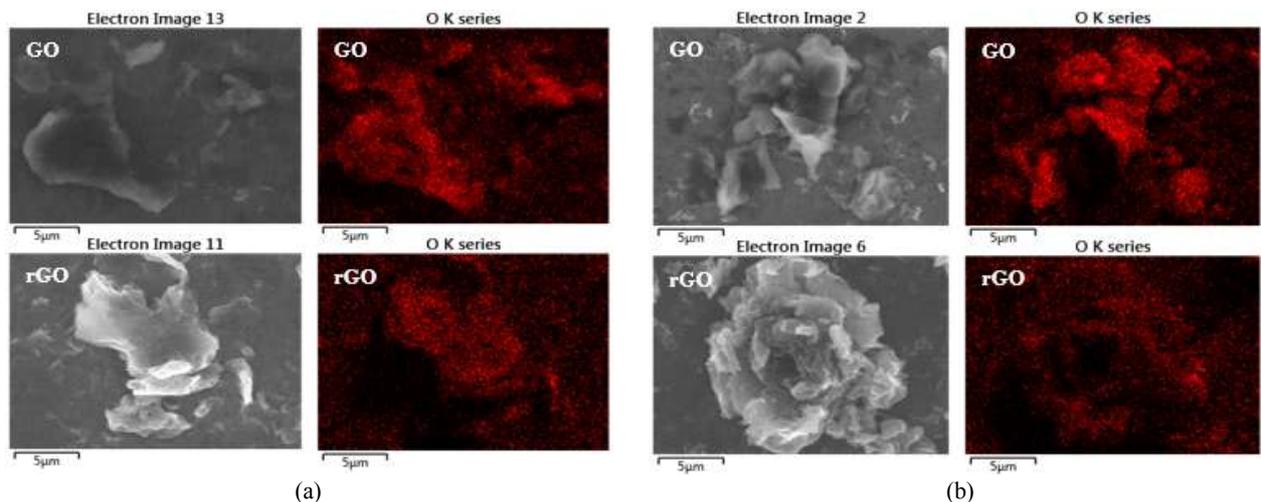


Fig. 6. SEM-EDS micrograph and maps for distribution of oxygen on the surface of GO and rGO coated on (a) 316L stainless steel and (b) 410 stainless steel.

서 붉은 부분이 감소하는 것을 확인하였다. Table 2는 EDS를 통한 성분분석표이다. 316L 스테인리스 강에서는 탄소 함량이 25.04 wt%에서 22.18 wt%로 소량 감소하였으나, 산소 함량은 7.72 wt%에서 2.54 wt%로 크게 감소하였다. 410 스테인리스 강에서는 탄소 함량은 21.93 wt%에서 21.48 wt%로 거의 일정하며, 산소 함량은 5.95 wt%에서 1.66 wt%로 크게 감소하였다. 이를 통해 hydrazine process가 GO의 작용기를 제거함으로써 rGO로 환원하는 것을 보여준다. 그래핀이 코팅된 410 스테인리스 강에서의 산소농도가 316L 스테인리스 강에 비해 좀 더 낮게 측정되었다. 이는 Cr 함량이 높은 316L 스테인리스 강에서 코팅 전 산화피막이 형성되어 모재와 코팅층 사이에 존재하는 피막의 영향을 받을 것으로 보인다.

3-3. 그래핀이 코팅된 스테인리스 강의 면간 접촉저항 (ICR) 측정

Fig. 8은 그래핀 코팅 전후의 모재의 ICR을 나타낸 그래프이다. Fig. 8(a)는 코팅하지 않은 bare 316L, bare 410 스테인리스 강의 ICR이다. 압력이 증가하면서 ICR이 감소하며, 연료전지 작동환경이 140 N/cm²에서 각각 27 mΩ, 23 mΩ이 측정되었다. 그래핀을 코팅한 후에는 두 모재 모두 ICR이 감소하였으며, 140 N/cm²에서 316L 스테인리스 강에서는 17 mΩ, 410 스테인리스 강에서는 12 mΩ이 측정되었다. 이는 DOE의 목표 값인 10 mΩ과 비교 시 매우 근접한 것을 알 수 있다. Fig. 9는 hydrazine process 여부에 따른 ICR 측정과 그래핀의 산소 농도에 따른 ICR을 나타낸다. Fig. 9(a), (b)에서 hydrazine process를 통해 rGO로 환원 시 ICR이 크게 감소하는 것을 확인하였다. Fig. 9(c)는 ICR에 대한 산소농도의 영향을 확인하기 위하여 산소 함량에 따른 ICR 값을 비교하였다. 작동 압력은 140 N/cm²이며, 산소 함량이 감소함에 따라 ICR 값이 감소하는 것을 확인하였다. 이를 통해 그래핀 내의 산소함량이 ICR의 증가

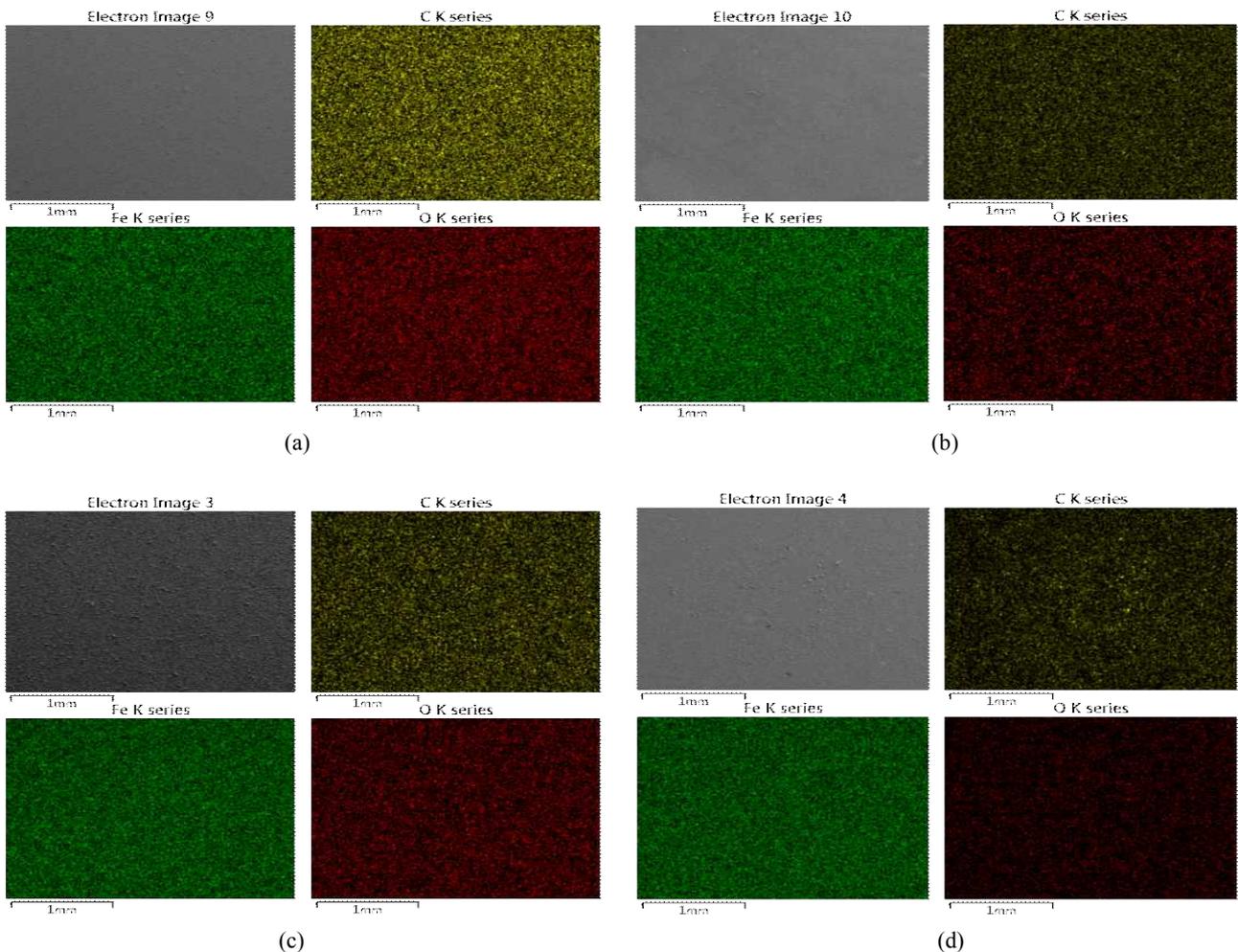


Fig. 7. SEM-EDS micrograph and maps of distribution of elements on the surface of (a) GO coated 316L stainless steel, (b) rGO coated 316L stainless steel, (c) GO coated 410 stainless steel and (d) rGO coated 410 stainless steel.

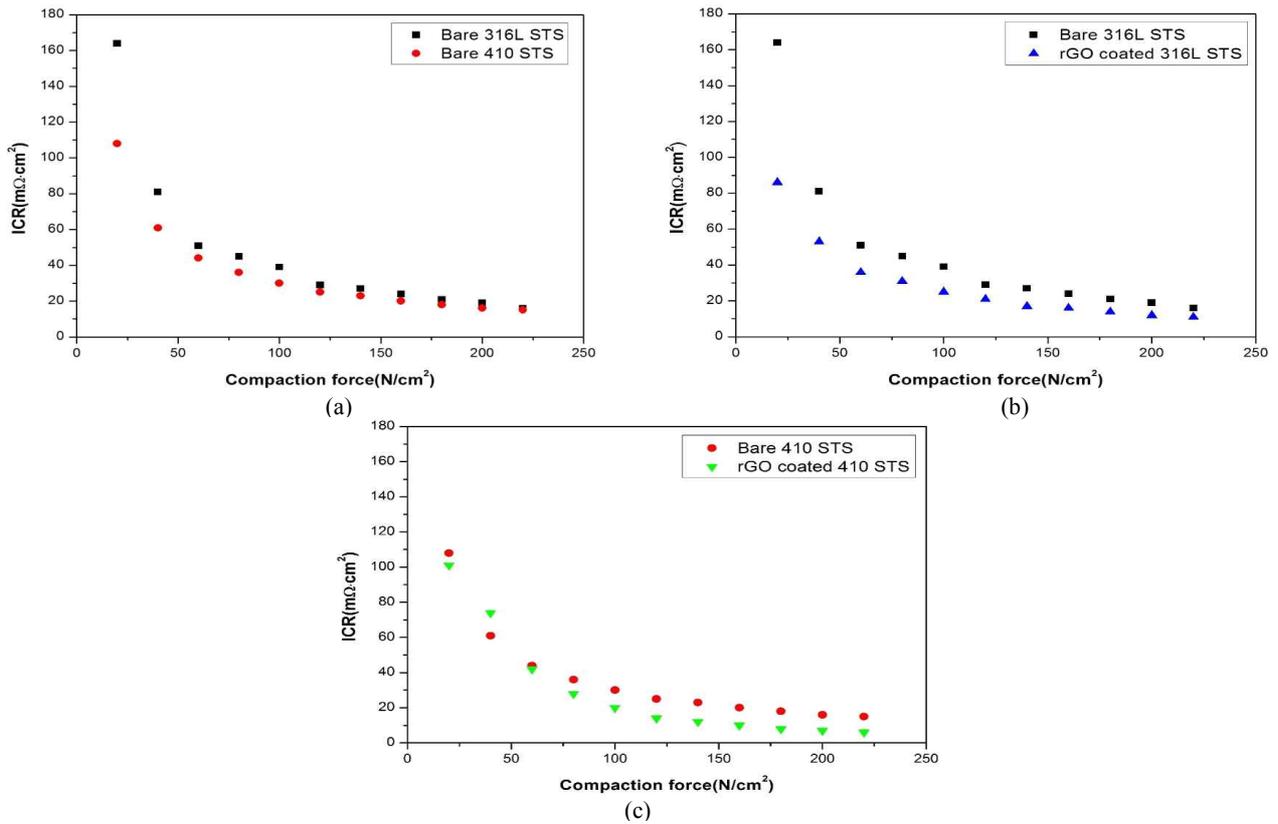


Fig. 8. Interfacial contact resistance values of (a) bare stainless steels, (b) rGO coated 316L stainless steel and (c) rGO coated 410 stainless steel.

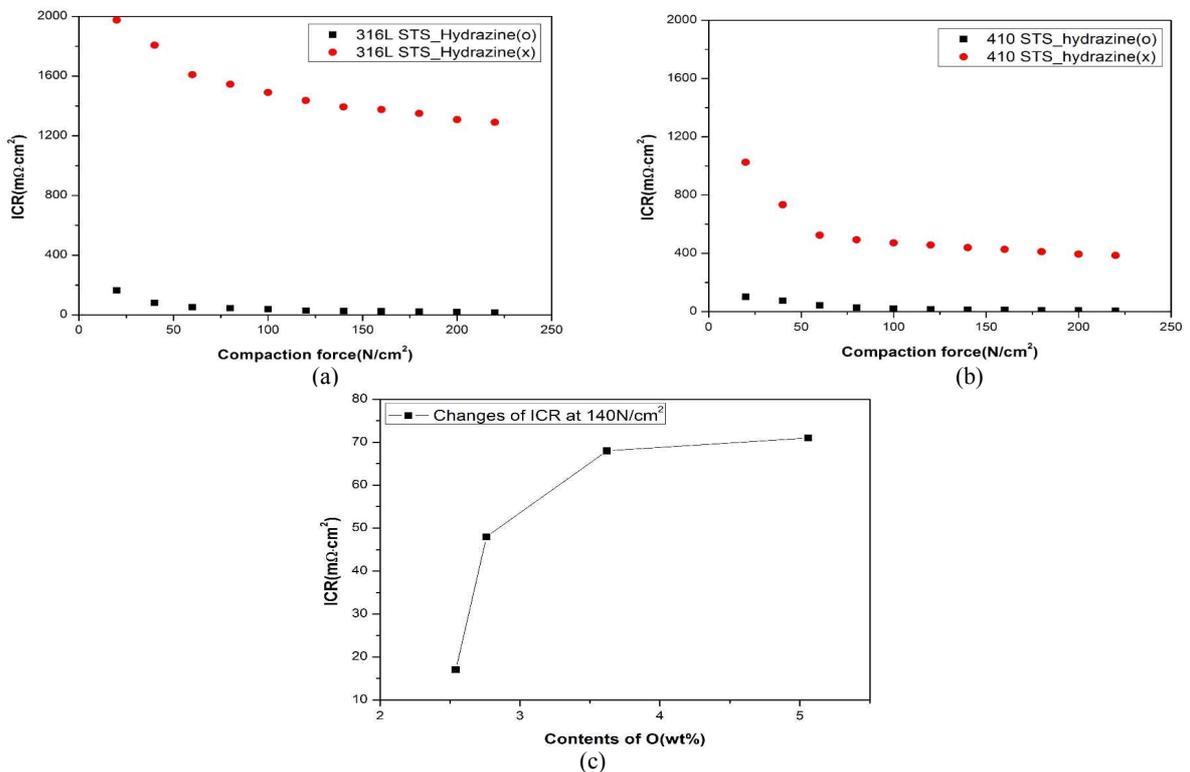


Fig. 9. Effects of hydrazine process on ICR of (a) 316L stainless steel, (b) 410 stainless steel and (c) changes of ICR at 140 N/cm² with oxygen contents.

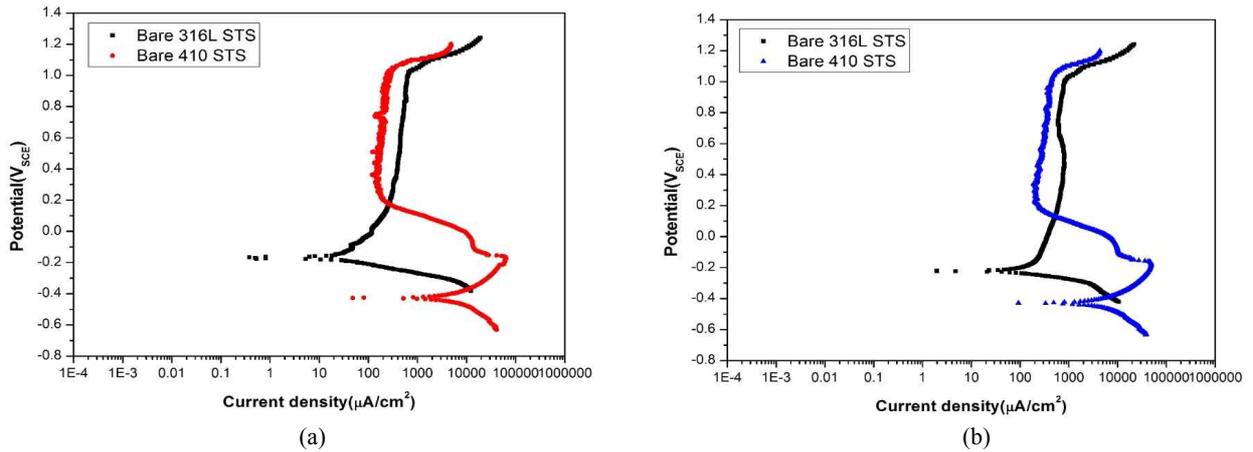


Fig. 10. Potentiodynamic polarization curves in 1 M H₂SO₄ / 2 ppm F⁻ aqueous solution at 70 °C of the bare 316L stainless steel and bare 410 stainless steel with (a) air (cathode) and (b) hydrogen gas (anode).

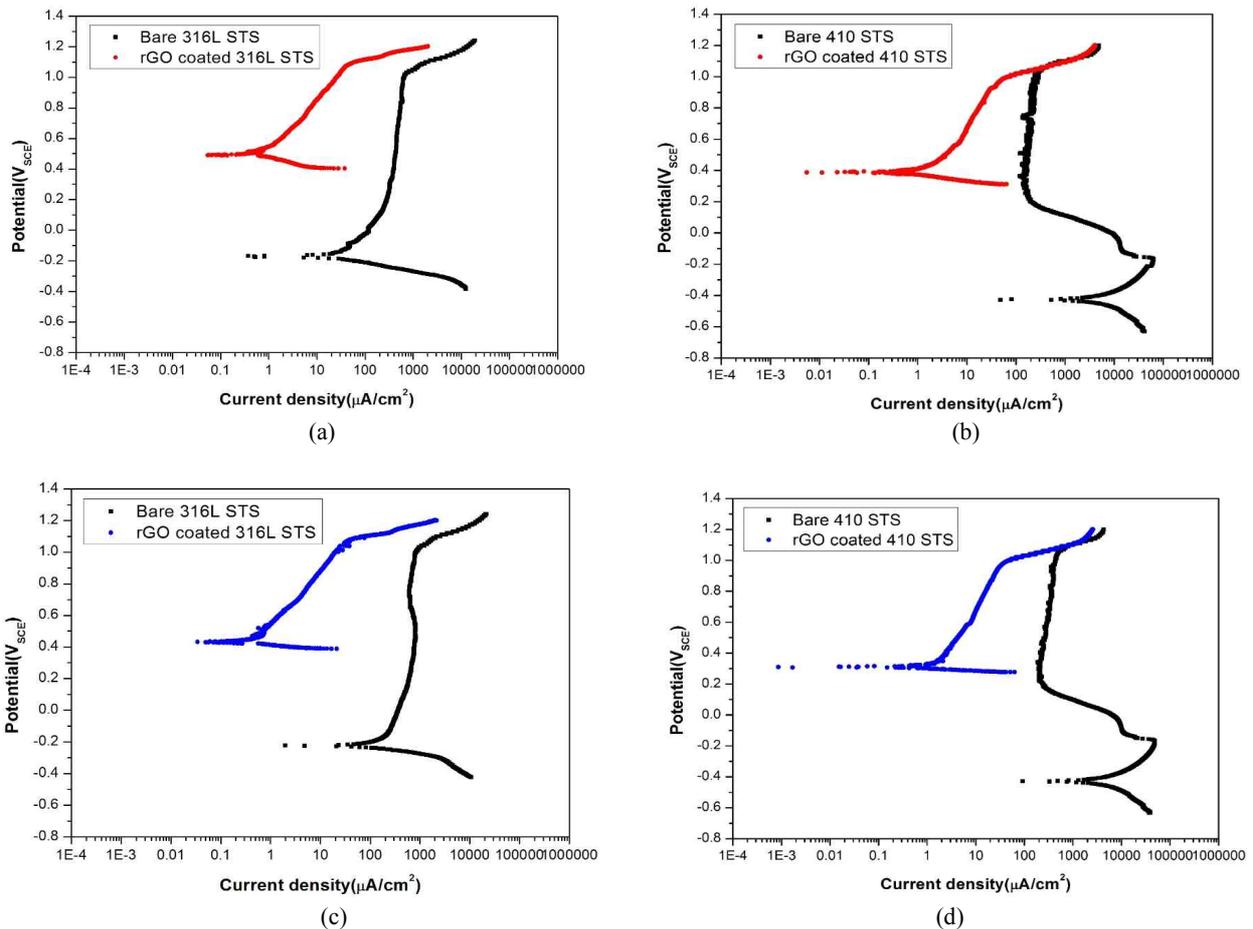


Fig. 11. Potentiodynamic polarization curves in 1 M H₂SO₄ / 2 ppm F⁻ aqueous solution at 70 °C of (a) 316L stainless steels, (b) 410 stainless steels with air (cathode), (c) 316L stainless steels and (d) 410 stainless steels with hydrogen gas (anode).

원인이며, hydrainz process를 통해 GO의 작용기를 환원 되는 것을 확인하였다. 316L 스테인리스 강이 410 스테인

리스 강보다 ICR을 좀 더 높게 측정되었다. 이는 316L 스테인리스 강의 높은 Cr 함량에 따른 크롬산화물이 모재 표면

에 형성된 것을 나타낸다.

3-4. 그래핀이 코팅된 스테인리스 강의 내식성 측정

Fig. 10은 그래핀을 코팅하지 않은 316L과 410 스테인리스 강의 동전위 분극 곡선이다. 양극, 음극 환경에서 316L 스테인리스 강이 410 스테인리스 강보다 더 낮은 부식전류밀도 값을 보였다. 연료전지 작동환경인 $-0.1 V_{SCE}$ 에서는 316L 스테인리스 강이 더 낮은 전류밀도 값을 보이며, $0.6 V_{SCE}$ 에서는 410 스테인리스 강이 좀 더 낮은 전류밀도 값을 나타냈다. Fig. 11은 그래핀을 코팅한 스테인리스 강의 동전위 분극 곡선이다. 두 모재 모두 그래핀을 코팅함으로써 내식성이 향상되었으며, DOE의 목표 값인 $1 \mu A/cm^2$ 에 매우 근접하였다.

Fig. 12는 그래핀을 코팅한 스테인리스 강의 코팅층의 안정성과 내식성을 평가하기 위해 측정된 정전위 분극 곡선이다. 양극 환경에서는 $0.6 V_{SCE}$, 음극 환경에서는 $-0.1 V_{SCE}$ 를 각각 24시간 동안 인가하였다. 양극 환경에서는 침

지시간에 따라 전류 값이 낮아지며, $1 \mu A/cm^2$ 에서 안정화되는 것을 확인하였다. 음극 환경에서 그래핀이 코팅된 316L 스테인리스 강의 경우에는 $-0.1 V_{SCE}$ 전압을 인가하였으며, 이 때 환원 전류가 흐르는 것을 확인하였다. 또한 양극 환경에 비해 시간에 따른 전류 변화가 보였지만 전류 값은 점차 낮아지는 것을 확인하였다. 그래핀이 코팅된 410 스테인리스 강에서는 $-0.1 V_{SCE}$ 전압을 인가하였지만 산화 전류가 발생하였다. 침지시간에 따라 전류는 급격히 증가하여 24시간 후에는 $2.5 mA/cm^2$ 까지 도달하였다. 양극 환경에서는 그래핀의 코팅층이 안정하여 정전위 시간에 따른 전류 값이 낮아지다가 점차 일정하였으며, 음극 환경에서는 상대적으로 불안정하였다. 양극 환경에서는 반응 후에 생성되는 산소에 따른 산화피막이 생성되었으며, 그래핀의 코팅층과 함께 내식성을 유지하여 안정한 전류밀도 거동을 나타냈다. 음극 환경에서는 반응 시 산소가 발생되지 않아 그래핀 코팅층의 영향만 받은 것으로 보인다. 음극 환경에서의 그래핀이 코팅된 410 스테인리스 강의 경우에는 코팅층이

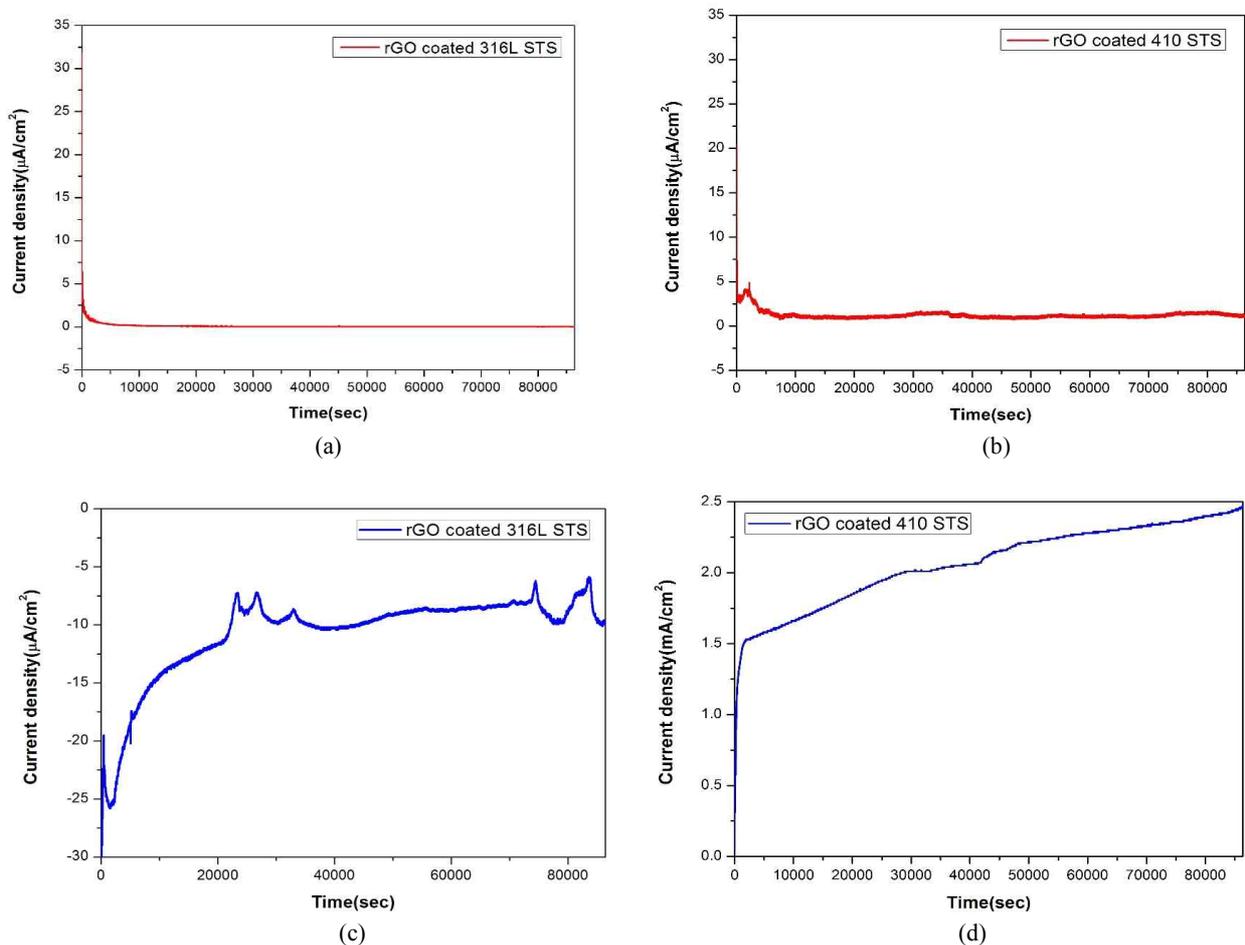


Fig. 12. Potentiostatic polarization curves in 1 M H_2SO_4 / 2 ppm F^- aqueous solution at $70^\circ C$ of graphene coated stainless steels; (a) 316L stainless steel, (b) 410 stainless steel with air (cathode, $0.6 V_{SCE}$), (c) 316L stainless steel and (d) 410 stainless steel with hydrogen gas (anode, $-0.1 V_{SCE}$).

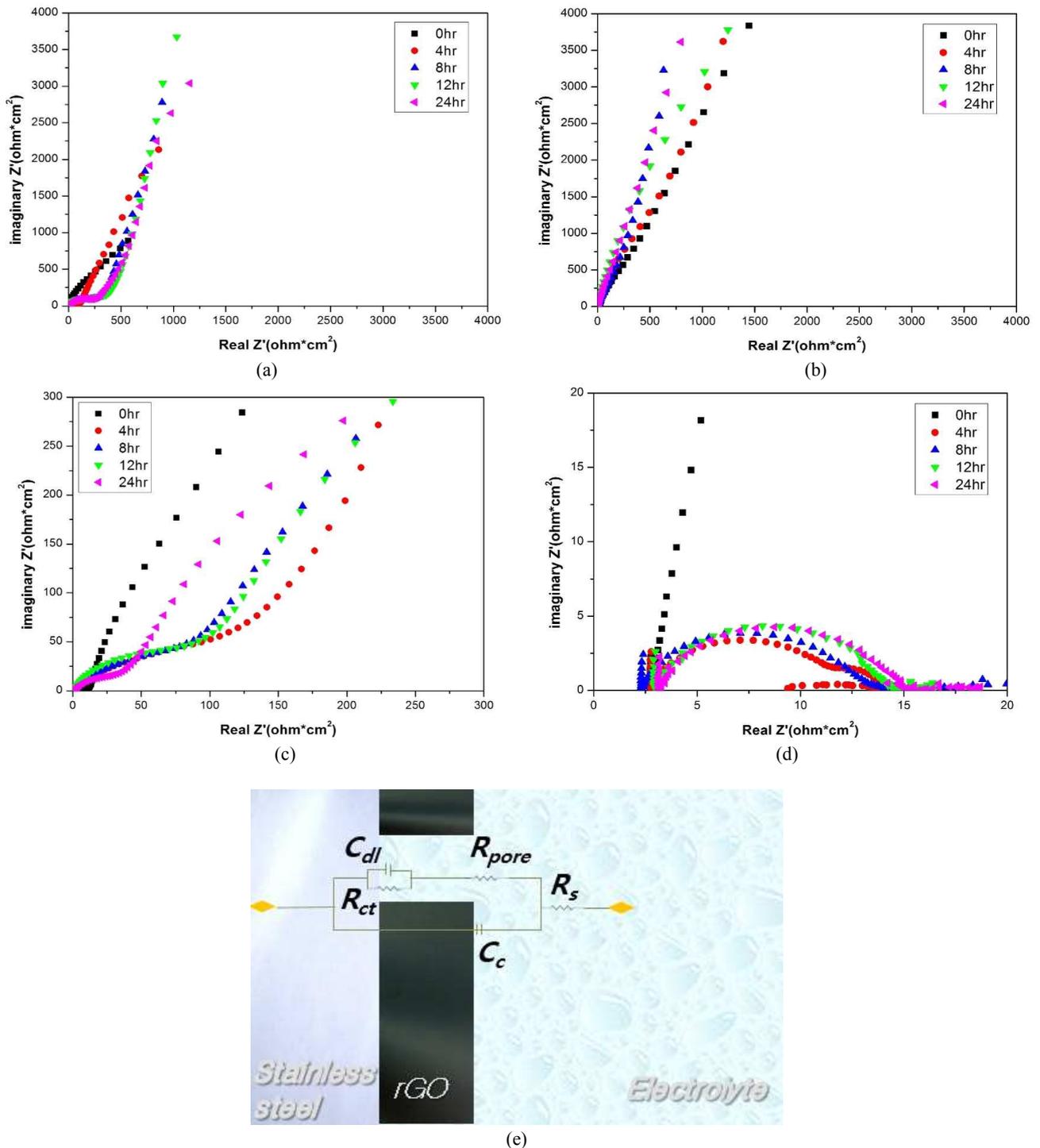


Fig. 13. Nyquist plots for EIS data with different immersion time in 1 M H₂SO₄ / 2 ppm F⁻ aqueous solution at 70 °C of graphene coated stainless steels; (a) 316L stainless steels, (b) 410 stainless steels with air (cathode, 0.6 V_{SCE}), (c) 316L stainless steels, (d) 410 stainless steels with hydrogen gas (anode, -0.1 V_{SCE}) and (e) equivalent circuit model for graphene coated stainless steels. R_s, R_{pore}, R_{ct}, C_{dl}, C_c represent the solution resistance, resistance of the pore, charge transfer resistance, double layer capacitance and capacitance of coating.

파괴되었다. 이는 모재인 410 스테인리스 강이 음극 환경에서 취약하며, 그래핀의 공극으로 전해질이 들어가 부식이

발생된 것으로 보인다.

Fig. 13은 침지시간에 따른 내식성 평가를 위해 양극, 음

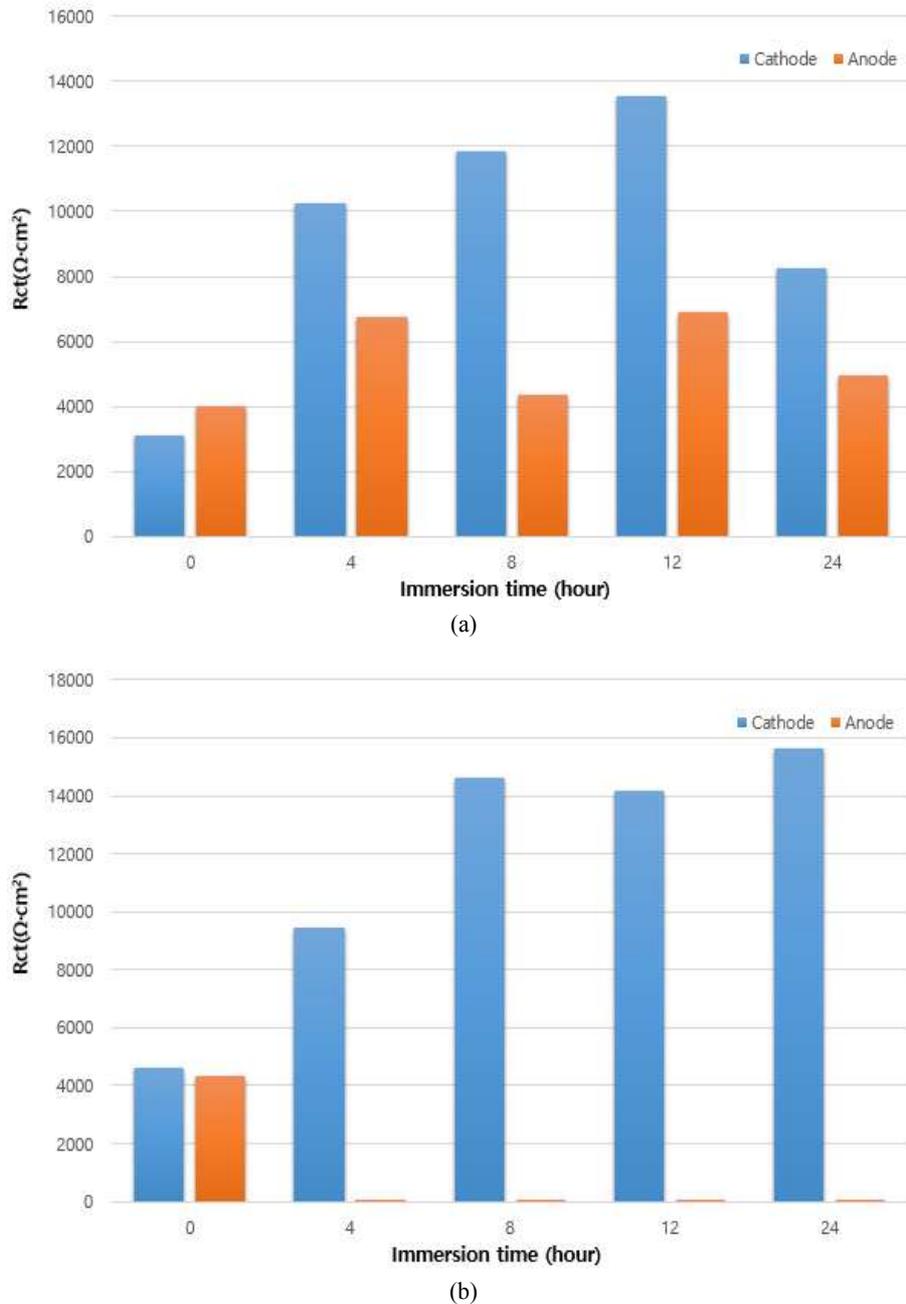


Fig. 14. Charge transfer resistance as a bar graph with different immersion time in 1 M H_2SO_4 / 2 ppm F^- aqueous solution at 70 $^\circ\text{C}$ of graphene coated stainless steels with linear polarization; (a) 316L stainless steels and (b) 410 stainless steels.

극 환경에서 실험한 교류 임피던스 측정 결과이다. 침지시간은 0, 4, 8, 12, 24시간이며, 나이퀴스트 (Nyquist plot) 를 통해 R_{ct} 를 비교하였다. 침지시간 동안 양극 환경에서는 0.6 V_{SCE} , 음극 환경에서는 $-0.1 V_{SCE}$ 를 인가하여 정전위 분극을 실시하였다. Fig. 13(e)는 본 연구에서 사용한 임피던스 등가회로 모델이다¹⁸⁾. 양극 환경에서 침지시간에 따른 R_{ct} 값은 증가하였다. 또한 316L 스테인리스 강 경우에는 410 스테인리스 강보다 resistance of the pore (R_{pore})

값이 크게 측정되었다. 이는 그래핀 코팅층의 공극을 통해 산소 반응이 발생한 것으로 보인다. 음극 환경에서는 316L 스테인리스 강은 침지시간에 따라 R_{ct} 값이 비슷하게 유지되었으며, 내식성이 감소하지 않은 것으로 보인다. 410 스테인리스 강에서는 침지시간이 4시간 이후부터 나이퀴스트 반응이 급격히 작아지면서 R_{ct} 값도 크게 감소하였다. 이는 정전위 분극 곡선에서 침지시간에 따른 전류밀도 값이 급격히 증가한 것과 같은 원인으로 보인다. 음극 환경에서도 마

Table 3. Values of corrosion current density with immersion time using Stern-Geary Equation

Immersion time (hr)	Air purge (EIS)									
	316L					410				
	0	4	8	12	24	0	4	8	12	24
$R_{pore} (\Omega \cdot cm^2)$	235.7	93.99	150.7	265.5	241.4	5.793	4.1E-4	3.5E-4	5.6E-4	1.2E-3
$R_{ct} (\Omega \cdot cm^2)$	1642	4017	7313	9451	6624	5240	6800	6210	8057	12610
$i_{corr} (\mu A/cm^2)$	3.09	1.26	0.69	0.53	0.76	1.01	0.78	0.85	0.65	0.42
Immersion time (hr)	H ₂ purge (EIS)									
	316L					410				
	0	4	8	12	24	0	4	8	12	24
$R_{pore} (\Omega \cdot cm^2)$	19.77	31.12	57.06	65.38	46.41	3.5E-3	6.3E-4	6.0E-4	9.7E-4	1.7E-3
$R_{ct} (\Omega \cdot cm^2)$	1653	1986	3398	1836	2178	2167	8.846	11.75	11.13	11.68
$i_{corr} (\mu A/cm^2)$	4.61	3.83	2.24	4.15	3.50	0.92	227	170	180	172
Immersion time (hr)	Air purge (linear polarization)									
	316L					410				
	0	4	8	12	24	0	4	8	12	24
$R_{ct} (\Omega \cdot cm^2)$	3084	10224	11823	13563	8261	4641	9464	14647	14175	15630
$i_{corr} (\mu A/cm^2)$	1.64	0.49	0.43	0.37	0.61	1.14	0.56	0.36	0.37	0.34
Immersion time (hr)	H ₂ purge (linear polarization)									
	316L					410				
	0	4	8	12	24	0	4	8	12	24
$R_{ct} (\Omega \cdot cm^2)$	4020	6731	4367	6925	4964	4327	37.12	6.99	5.97	4.73
$i_{corr} (\mu A/cm^2)$	1.89	1.13	1.74	1.10	1.53	0.46	54.1	287	336	424

참가지로 316L 스테인리스 강에서 R_{pore} 값이 측정되었다. Fig. 14는 침지시간에 따른 선형 분극 시험을 통한 R_{ct} 의 변화를 막대 그래프로 나타내었다. 교류 임피던스와 마찬가지로 양극 환경에서는 침지시간에 따른 R_{ct} 값이 증가하는 것을 보였다. 음극 환경에서의 316L 스테인리스 강에서는 침지시간에 따라 R_{ct} 값이 일정 수준으로 유지되었으며, 410 스테인리스 강에서는 침지 후 R_{ct} 값이 급격하게 감소하는 것을 보였다. Table 3은 타펠 상수와 R_{ct} 값을 Stern-Geary Equation¹⁹⁾을 이용하여 나타낸 부식전류밀도 값이다. 316L 스테인리스 강에서는 양극 환경에서 침지시간에 따라 부식전류밀도 값이 감소하여 DOE 목표 값인 $1 \mu A/cm^2$ 에 만족하였으며, 음극 환경에서도 거의 근접하였다. 410 스테인리스 강에서는 양극 환경에서 부식전류밀도 값이 $1 \mu A/cm^2$ 에 도달하였지만 음극 환경에서는 침지에 따라 크게 증가하는 것을 보였다.

3-5. 침지시간에 따른 연료전지 작동환경에서의 ICR 변화 측정

Fig. 15는 침지시간 (0, 4, 8, 12, 24시간)에 따른 ICR 변화 그래프이다. 침지시간 동안 양극, 음극 환경에서 정전위를 인가하였으며, 침지 후에는 연료전지 작동환경인 140

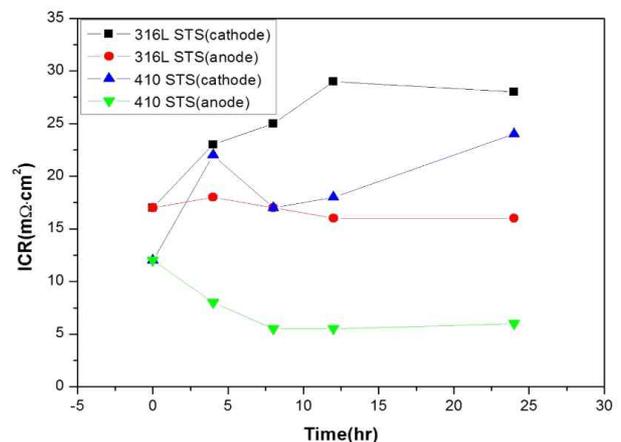


Fig. 15. Interfacial contact resistance values at 140 N/cm² with immersion time in cathodic and anodic environments.

Table 4. The metal ion concentrations of solution after 24hr potentiostatic tests of 316L stainless steels and 410 stainless steels in the simulated cathodic and anodic environments

Specimen		Dissolved metal ion concentration (ppm)			Total concentration of metal ion (ppm)
		Fe	Cr	Ni	
Bare 316L	Cathode	0.2747	0.0086	0.1857	0.469
	Anode	0.1415	0.0073	0.2140	0.3628
rGO/316L	Cathode	0.1075	0.0050	0.0716	0.1841
	Anode	0.1275	0.0027	0.1025	0.2327
Bare 410	Cathode	0.3867	0.0158	0.0434	0.4459
	Anode	12.99	4.586	0.1455	17.7215
rGO/410	Cathode	0.2836	0.0074	0.0072	0.2982
	Anode	7.476	0.7963	0.0472	8.3195

N/cm²에서 ICR를 측정하였다. 양극 환경에서 침지시간에 따른 ICR 값은 316L, 410 스테인리스 강 모두 증가하였다. 이는 침지시간에 따른 반응 후 생성되는 산소가 코팅층 공극 내부로 들어가 산화피막을 형성하였고, ICR 값이 증가한 것으로 보인다. 음극 환경에서는 316L 스테인리스 강에서 침지시간에 따른 ICR 값이 일정하게 유지하였으며, 410 스테인리스 강의 경우에는 약간 감소한 후에 12시간 이후에서는 일정하게 유지하였다. 이는 410 스테인리스 강의 경우에 음극 환경에서 침지시간에 따른 전류밀도 값이 크게 증가하고 코팅층이 파괴되면서 모재가 노출이 되었으며, 이에 따라 ICR 값이 침지 후에 감소 된 것으로 보인다.

3-6. ICP 측정 및 접촉각 측정

Table 4는 양극, 음극 환경에서 24시간 동안 정전위 분극 시험 후, 수용액 속에 존재하는 금속이온 용출량을 ICP 분석을 통해 나타낸 값이다. 분석한 이온은 모재의 주 성분인 Fe, Cr, Ni 이온이다. 316L 스테인리스 강의 경우 그래핀을 코팅 한 경우에 낮은 금속이온 용출량이 측정되었는데, 양극 환경에서는 0.469 ppm에서 0.1841 ppm으로 감소하였고 음극 환경에서는 0.3628 ppm에서 0.2327 ppm으로 감소하였다. 410 스테인리스 강의 경우에도 양극 환경에서는 0.4459 ppm에서 0.2982 ppm으로 감소되었고, 음극 환경에서는 17.7215 ppm에서 8.3195 ppm으로 이온 용출량이 감소되었다. 이를 통해 그래핀을 코팅함으로써 모재의 부식을 감소시켰으며, 이에 따라 금속이온 이온 용출량이 감소된 것으로 보인다.

Fig. 16은 연료전지 분리판의 hydrophobicity를 측정할 접촉각 이미지이다. 실험은 코팅하지 않은 316L, 410 스테인리스 강과 그래핀을 코팅한 316L, 410 스테인리스 강에

DI water를 떨어뜨려 접촉각을 측정하였다. 316L 스테인리스 강의 경우에는 42° 에서 92° 로 증가하였고, 410 스테인리스 강의 경우에는 55° 에서 95° 로 증가하였다. 이는 그래핀을 코팅하여 hydrophobicity를 증가시켰으며, 연료전지 수명에 있어서 유리할 것으로 보인다.

4. 결론

금속 분리판의 전도성과 내식성을 향상시키기 위해 316L 스테인리스 강과 410 스테인리스 강 표면 위에 그래핀을 코팅하였다. 코팅 물질은 GO 분산액을 사용하였으며, hydrazine process를 통해 rGO로 환원시켰다. 최종적으로는 ICR 측정과 내식성 측정을 통해 금속 분리판의 성능 평가를 하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 라만 스펙트럼과 X선 광전자 분광법을 통해 GO가 rGO로 환원하였음을 확인하였다. 라만 스펙트럼을 통해서 는 그래핀의 형성을 의미하는 G band를 확인하였으며, X선 광전자 분광법에서는 C=C 결합을 확인하였다. 이는 그래핀의 특성 중 하나인 SP² 혼성 결합을 나타낸다. FE-SEM를 통해서 는 hydrazine process를 함으로써 산소 농도가 감소된 것을 보였으며, EDS 분석에서도 산소 함량이 크게 감소하였다. 이는 GO에서 hydrazine process를 통해 작용기가 떨어져나가 rGO로 환원된 것을 나타낸다.
- 2) Hydrazine process를 통해 rGO로 환원된 경우에 GO로 코팅된 경우보다 낮은 ICR 값을 나타내었다. 이는 SP² 혼성 결합 (π bonding)의 특성을 가진 rGO의 영향으로 전도도가 크게 증가한 것으로 판단된다¹⁵⁾. 410 스테인

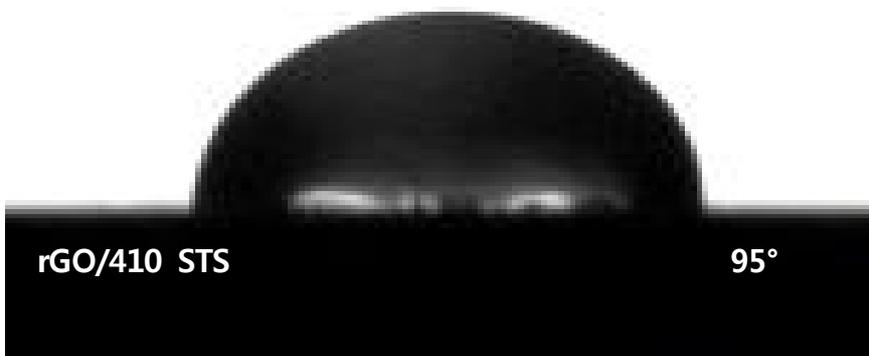


Fig. 16. Water droplet contact angle measurements on (a) bare 316L stainless steel, (b) graphene coated 316L stainless steel, (c) bare 410 stainless steel and (d) graphene coated 410 stainless steel.

리스 강에서 압력이 140 N/cm²에서 12 mΩ이 측정되었고 DOE의 목표 값인 10 mΩ에 근접하였다. 침지시간에 따른 ICR 값은 양극 환경에서는 약간 증가하며, 음극 환경에서는 약간 감소 후에 유지되었다. 양극 환경에서는 반응 후 생성되는 산소의 반응으로 증가한 것으로 보인다 이를 통해 그래핀 내의 산소함량을 줄임으로써 ICR 값을 낮출 수 있을 것으로 보인다.

- 3) 동전위 분극 시험을 통해 그래핀을 코팅하였을 경우에 내식성이 향상되는 것을 확인하였다. 24시간 정전위 분극 시험 결과, 양극 환경에서는 침지시간에 따라 안정한 전류밀도 거동을 나타내었다. 음극 환경에서 316L 스테인리스 강은 침지시간에 따라 약간의 전류밀도 변화를 보이며, 환원전류를 발생하였다. 410 스테인리스 강에서는 침지시간에 따라 산화전류가 크게 증가하는 것을 보였다. 침지시간에 따른 교류 임피던스와 선형 분극 시험 결과, 양극 환경에서는 침지시간에 따른 R_{ct} 값이 증가하였다. 음극 환경에서의 410 스테인리스 강의 경우에는 R_{ct} 값이 급격하게 감소하였다. 이는 양극 환경에서 산소 반응으로 생성되는 산화피막의 영향과 그래핀의 내식성이 같이 작용한 것으로 보인다. 음극 환경에서는 산소가 발생하지 않고 전해질이 코팅층 공극 내부로 들어가는 영향을 준다. 특히, 그래핀을 코팅하지 않은 410 스테인리스 강의 경우에 음극 환경에서 매우 취약하며, 이 때 -0.1 V_{SCE}에서 전류밀도 값이 매우 높다. 따라서 그래핀을 코팅한 후에도 코팅층 공극 내부로 전해질이 이동하여 전류밀도를 크게 증가시킨 것으로 보인다.
- 4) 정전위 분극 시험 후 용출액을 ICP 분석 결과, 그래핀을 코팅함으로써 용출되는 금속이온이 감소하는 것을 확인하였다. 이는 코팅층이 모재와 전해질의 접촉을 방지하여 모재의 부식을 억제하는 것으로 보인다. Contact angle 측정 결과, 그래핀을 코팅함으로써 접촉각이 증가하여 hydrophobicity가 증가한 것을 확인하였다. 이는 연료전지 작동 시, 분리판이 전해질에 젖어 분리판 수명이 감소하는 것을 방지할 것으로 보인다.

스테인리스 강 표면에 그래핀을 코팅함으로써 ICR 값이 감소하였다. 316L 스테인리스 강의 경우에 410 스테인리스 강에 비해 높은 Cr 함량에 의한 크롬산화물이 상대적으로 많이 형성되어 ICR 값이 높게 측정되었다. 이는 코팅 전 표면의 산화피막을 효과적으로 제거하고 그래핀에 존재

하는 산소 함량을 낮춤으로써 ICR 값을 낮출 수 있을 것으로 판단된다. 양극 환경에서의 내식성은 316L, 410 스테인리스 강 모두 그래핀을 코팅했을 경우에 향상되었으며, 음극 환경에서는 316L 스테인리스 강의 경우에만 침지시간에 따른 내식성이 유지되었다. 따라서 연료전지 금속 분리판으로 410 스테인리스 강보다 316L 스테인리스 강이 더 적합한 것으로 판단되며, DOE 목표 값을 좀 더 잘 만족시키기 위해서는 순도가 높은 그래핀을 제조하고 견고한 코팅층이 필요할 것으로 보인다.

References

1. Y. Hung, K. M. El-Khatib and H. Tawfik, *J. Power Sources*, **163**, 509 (2006).
2. C.-U. Hong and Y. S. Kim, *The KSFM Journal of Fluid Machinery*, **9**, 64 (2006).
3. G. J. Jang, Y. M. Choi, B. K. Ahn and T. W. Lim, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **19**, 266 (2008).
4. H. Tawfik, Y. Hung and D. Mahajan, *J. Power Sources*, **163**, 755 (2006).
5. A. Hermann, T. Chaudhuri and P. Spagnol, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **30**, 359 (2005).
6. K. Kordesch and G. Simader, *Fuel Cells and Their Applications*, p. 6, John Wiley & Sons, New York (2006).
7. E. A. Cho and I. H. Oh, *polym. Sci. Tech.*, **15**, 612 (2004).
8. B. K. Kakati, D. Sathiyamoorthy and A. Verma, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **35**, 4185 (2010).
9. H. Wang, M.A. Sweikart, and J.A. Turner, *J. Power Sources*, **115**, 243 (2003).
10. H. Wang, and J.A. Turner, *J. Power Sources*, **128**, 193 (2004).
11. K. M. Kim and K. Y. Kim, *J. Power Sources*, **173**, 917 (2007).
12. T. J. Fatima, J. W. Lee and W. G. Jung, *J. Ind and Eng. Chem*, **20**, 2883 (2014).
13. J. B. Lee, I. H. Oh, *Corros. Sci. Tech.*, **12**, 171 (2013).
14. S. Y. Cha and J. B. Lee, *Corros. Sci. Tech.*, **13**, 224 (2014).
15. P. G. Ren, D. X. Yan, X. Ji, T. Chen and Z. M. Li, *Nanotechnology*, **22**, 055705 (2011).
16. R. Rao, D. Tishler, J. Katoch and M. Ishigami, *Phys. Rev. B*, **84**, 113406 (2011).
17. F. Tuinstra, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1126 (1970).
18. D. S. Jang and J. J. Lee, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, **48**, 87 (2015).
19. M. Stern and A. L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 56 (1957).