

Ni-MH 전지용 thin nickel foam의 제조

신준호, 김기원

경상대학교 공과대학 금속재료공학과

Preparation of Thin Nickel Foam for Nickel-Metal Hydride Battery

Joon-Ho Shin and Ki-Won Kim

Dept. of Metallurgical & Materials Engineering, Gyeongsang Nat. University, Jinju-city, 660-701, Korea

Abstract

A new method for preparation of thin nickel foam for Ni-MH battery was investigated. In this method, fine graphite powders of $1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ diameter were pasted into pores of thin polyurethane foam film in order to supply electric conducting seeds for nickel deposition by electroless plating reaction. After electroless plating, remaining polyurethane foam was removed chemically by organic solvent treatment and graphite particles also removed by ultrasonic cleaning. Porosity of formed nickel foam was about 85%. During electroplating, porosity of the nickel foam decreased less than 5% up to $30\mu\text{m}$ coating thickness. And then it was electroplated and heat-treated to improve mechanical strength and ductility. Finally, thin nickel foam for Ni electrode of Ni-MH battery with 80% porosity and $350\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$ thickness was obtained.

1. 서 론

발포 우레탄수지를 이용하여 제조된 발포니켈이 최근 일본에서 개발되어¹⁾ 니켈2차전지의 새로운 전극으로 각광을 받고 있다. 이 전극은 종래의 소결식 극판의 경우 porosity 77-82%²⁾에 비해 15% 가량 증가된 92-98%^{1,3,4)}의 porosity를 갖는 발포니켈을 사용하여 단위부피당 활물질의 양이 크게 향상됨은 물론 단위무게당 방전용량도 200mAh/g을 상회하여 종래의 소결식 극판의 130mAh/g에 비해 50% 이상 향상된 성능을 갖고 있다. 발포니켈을 제조하는 방식은 여러가지가 알려져 있는데 다공성의 우레탄수지를 SnCl_2 또는 PdCl_2 용액중에 침지하여 우레탄수지에 전기전도

성을 부여한 후⁵⁾, 무전해 또는 전기도금에 의해 니켈을 석출시키는 방법, graphite를 coating 하여 전도성을 부여한 후 니켈을 석출시키는 방법¹⁾, 또는 증착등의 방법으로 우레탄수지에 직접 금속을 부착하는 방법³⁾등 여러가지가 있으며 사용하는 우레탄수지의 형상에 따라 생성된 니켈의 형태가 fibrous felt형, foam형등을 나타내게 된다. 이 중에서 nickel foam형태의 것이 현재 니켈전극으로 실용되고 있다. 현재의 발포니켈전극은 가솔린 자동차를 대신할수 있는 전기자동차용 축전지에 요구되는 고에너지효율을 어느정도 만족시키고 있으나, 전기자동차용 축전지에 요구되는 또하나의 중요한 요소인 금속충전성능을 만족시키기는 어렵다고 생각된다. 금속충전성능이 좋을수록 축전지의 충전시

간이 단축될수 있음은 주지의 사실이다. 그런데 축전지의 급속충전성능은 축전지의 극판의 두께에 좌우된다. 극판의 두께가 얇을수록 활물질의 이용율이 증가하며 충전전류를 크게 할 수 있다. 현재 실용되고 있는 nickel foam 전극의 경우 극판의 두께가 약 0.5mm~1.0mm로 제조되고 있다. 그런데 급속충방전 성능을 향상시키기 위해서 극판의 두께를 무한정 얇게 할 수도 없다. 극판이 얇아지면 강도가 떨어지기 때문이다.

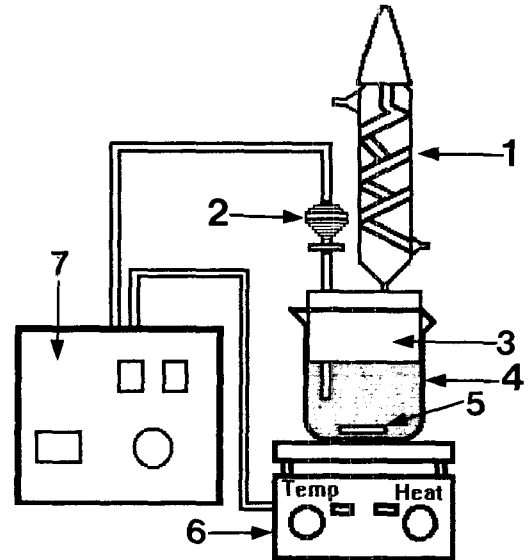
본 연구에서는 starting material로서 종래의 저밀도, 고기공도의 발포우레탄수지 厚片을 사용하지 않고 반대로 고밀도, 저기공도의 발포우레탄수지 薄片을 택하여 0.5mm 이하의 두께를 갖는 thin nickel foam을 제조하는 새로운 방식의 제조법에 대하여 연구하였다. 고밀도 저기공도의 발포우레탄수지를 사용하므로 전기전도성을 부여하는 방식에 있어서도 종래의 방식과는 반대로 우레탄 수지자체의 coating이 아닌 우레탄내의 pore에 전도성 물질을 침투시키는 방식을 택하여 얇으면서도 강도가 있고 동시에 충분한 기공도를 갖는 발포니켈을 제조하고자 하였다. 이 방식은 우레탄수지에 코팅을 하는 방법 보다 값싸고 공정이 단순한 장점을 갖고 있어 실용가능성이 높은 방식으로 생각된다.

2. 실험 방법

2. 1. 무전해도금 실험장치 및 도금액 조성

Fig. 1은 무전해도금 실험장치의 개략도를 나타내고 있다. 자동온도 조절장치와 자력교반 겸용 가열판을 이용하여 도금액을 교반과 동시에 가열하면서 일정한 온도로 유지시켰다.

무전해도금용액으로는 hypophosphite-alkaline 형⁶⁾을 채용하여 실험하였는데 그 조성은 Table 1과 같다. 이 용액에 sodium hydroxide를 사용하여 pH를 8.8~9.1로 맞추어서 무전해도금을 실시하였다.



1. cooling apparatus
2. temperature sensor
3. rubber plug
4. beaker
5. magnetic stirrer
6. hot plate
7. temperature controller

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for nickel electroless plating.

Table 1. Solution composition for nickel electroless plating

Reagent	Formula	Concentration (g/L)
Nickel Chloride	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30
Sodium Hypophosphite	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10
Sodium Citrate	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	84
Ammonium Chloride	NH_4Cl	50

2. 2. 발포우레탄의 흑연처리 방법

자동차 범퍼용의 고밀도 발포우레탄을 두께 0.2mm~0.3mm 정도의 얇은 박편으로 제조하여 여기에

1~2 μm 의 입도를 갖는 미세한 흑연분말(Aldrich Chemical Company, Inc. 제조)과 이온교환처리된 증류수를 혼합한 반죽에 담귀서 발포우레탄의 기공에 흑연분말을 침투시켰다. 이때 흑연의 농도가 너무 짙으면 우레탄 내부로의 흑연침투가 어렵다. 따라서 흑연과 증류수의 적절한 배합은 0.15~0.25g의 흑연분말과 5ml의 증류수를 혼합하여 얻었다. 흑연이 침투된 시편은 약 90 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 1시간 정도 건조 하여 사용하였다.

2. 3. 무전해도금에 의한 발포니켈 제조

흑연침투 후 건조된 발포우레탄을 88~90 $^{\circ}\text{C}$ 의 무전해도금액에 침지하여 무전해도금을 실시하여 흑연분말상에 니켈을 석출시킨다. 니켈의 초기 석출 이후 우레탄의 표면이 완전히 니켈로 덮여지는데 소요되는 시간은 대략 3~5시간 정도였다. 무전해도금이 끝난 시편을 Aceton, Methyl alcohol 및 N,N-Dimethylformamide를 3:6:5의 부피비로 혼합한 유기용제에 담귀서 130~140 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 우레탄을 화학적으로 제거한다. 최종적으로 초음파세척을 하여 우레탄잔분 및 흑연을 제거함으로써 다공성 발포니켈을 얻었다. 이렇게 제조된 발포니켈은 기계적 성질이 취약하므로 강도 및 연성을 증가 시켜줄 필요가 있다. 본 실험에서는 무전해도금이 끝난 후 전기도금 및 열처리를 시행하여 그 결과를 분석해 보았다.

2. 4. 전기도금 실험장치 및 실험조건

전기 도금액의 조성은 Table 2에 제시되어 있는 팅크니켈의 기본용인 왓트욕의 조성을 그대로 채용하였으며 양극으로는 순도 99.95%의 니켈판을 사용하였다. 용액의 pH는 3~4, 온도는 50~55 $^{\circ}\text{C}$, 전류밀도는 3~5A/dm 2 로 30분에서 90분 정도 통전하였다.

2. 5. 전처리

본 실험에서는 전기 도금에 앞서 아세톤 세척,

Table 2. Solution composition for nickel electroplating

Reagent	Formula	Concentration (g/L)
Nickel Sulfate	NiSO $_4$ 6H $_2$ O	240
Nickel Chloride	NiCl $_2$ 6H $_2$ O	45
Boric Acid	H $_3$ BO $_3$	30

수세, 알칼리 침지, 수세, 전해탈지, 수세, 산세척, 수세의 순서로 시편의 전처리를 하였다. 처리과정을 상세히 기술하면 알칼리 침지는 70~75 $^{\circ}\text{C}$ 의 메타 규산 소다(Na $_2$ O·SiO $_2$) 40g/l, 탄산소다(Na $_2$ CO $_3$) 40g/l, 계면활성제 2g/l의 용액에 5분간 침지하였고, 전해탈지는 70 $^{\circ}\text{C}$ 의 가성소다 100g/l, 계면활성제 2g/l의 용액에서 2A/dm 2 의 양극전류 밀도로 1분간 통전을 하였으며 산세척은 10% HCl 용액에서 30초간 세척하였다.

전처리가 끝난 다공성 니켈은 0.25mm ϕ 순수 니켈선으로 점용접(spot welding)을 하여 전기적 연결을 하였으며 자력교반과 공기교반으로 용액을 교반하면서 자동 온도 조절장치로 용액의 온도를 일정하게 유지하였다.

2. 6. 열처리 및 경도측정

열처리 조건은 4 $\times 10^{-5}$ torr의 진공도로 석영관 진공 봉입을 하여 약 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리 후 로냉을 하였다. 경도측정용 시편은 다공성 니켈을 폴리에스테르 수지로 마운팅 한후 400, 800, 1200, 2400, 4000번 emery paper로 연마하여 최종적으로 0.5 μm 알루미나 분말을 사용하여 연마하였다. 경도값은 마이크로 비커스 경도계를 사용하여 하중 25g으로 30초간 실시하여 측정하였다.

2. 7. X선 회절 및 EDS 분석

무전해 도금된 니켈층의 열처리에 따른 도금층의

결정화 및 석출상과 무전해도금층의 P함량을 규명하기 위하여 X선 회절과 EDS 성분분석 시험을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 발포 우레탄의 구조 및 입도 분포

Fig. 2에 본 연구에 사용된 발포 우레탄구조의 모식도를 나타내었다. 그림에서 보듯이 우레탄내부는 구형의 pore들이 서로 연결되어 있고 이들을 둘러싸고 있는 우레탄수지는 망상 구조를 가지고 있다. 흡연입자들은 우레탄내부의 pore를 채우고 니켈은 이들 흡연입자의 표면을 덮게 되므로 석출된 니켈은 구형의 입자들이 서로 연결되는 형태를 취하게 될 것으로 예상할 수 있다.

Fig. 3에 발포 우레탄내부의 pore들의 입도 분포를 측정된 결과를 나타내었다. 전체의 약 90% 정도가 50 μ m에서 120 μ m 정도의 크기로 분포되어 있음을 알 수 있다. 무전해도금시에 우레탄 내부의 pore들은 흡연분말로 처음에 채워지게 되는데 니켈은 이들 흡연분말로 채워진 pore들의 내부에서는 생성되기 어렵고 용액과 직접 접촉되는 부분에 생성됨으로써 내부는 흡연, 외부는 니켈겍질로 둘러싸인 구형의 모습을 나타낼 것으로 생각된다. 생성되는 니켈겍질은 우레탄 조직을 밀어내면서 성장하므로 우레탄 pore의 직경보다 큰 니켈겍질로 둘러싸인 구형의 입자가 되며 니켈겍질의 두께가 약 30 μ m 정도가 되면 구형의 입자 직경은 대략 110 μ m 에서 180 μ m 정도가 됨을 짐작할 수 있다.

3. 2. 발포니켈의 구조 및 입도 분포

Fig. 4는 본 실험에서 제조된 발포니켈의 조직 사진이다. 그림을 보면 구형의 입자들이 비교적 균일하게 분포되어 있으며 이 입자들의 최외각 부분에 무전해로 도금된 니켈층이 형성되어 있음을 알 수 있다. 구형의 입자내부는 처음에 흡연분말로 채워져 있었으나 흡연분말이 제거되고 나면 이부분은

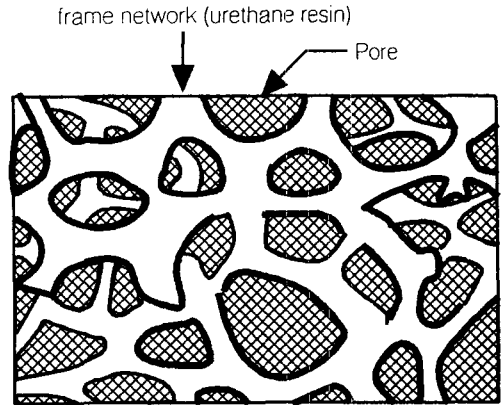


Fig. 2. Schematic drawing of polyurethane foam.

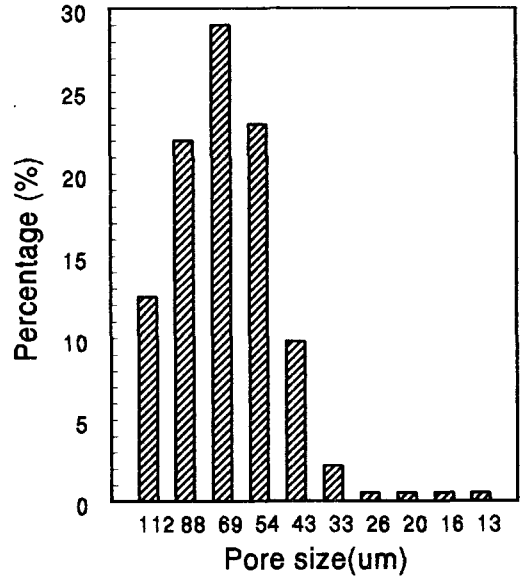


Fig. 3. Pore size distribution of polyurethane foam.

빈 공간으로 남게 되어 porosity를 증대시키게 된다. 흡연분말은 니켈겍질로 둘러싸이지만 구형의 니켈겍질로 둘러싸인 입자들은 우레탄 조직의 모식도에서 알수있듯이 완전히 고립된 것이 아니고 입자들은 서로 붙어서 연결되어 있기 때문에 연결된 통로를 통하여 제거가 될 수 있다. 본 연구에서는 초음파 세척기를 사용하여 쉽게 흡연분말들을 제거할 수 있었다. 흡연분말이 제거된 부분은 후에 활물질이 저장되는 공간으로 이용된다. 또한 구형의 입자와 입자 사이에도 빈 공간이 형성되어 전체적

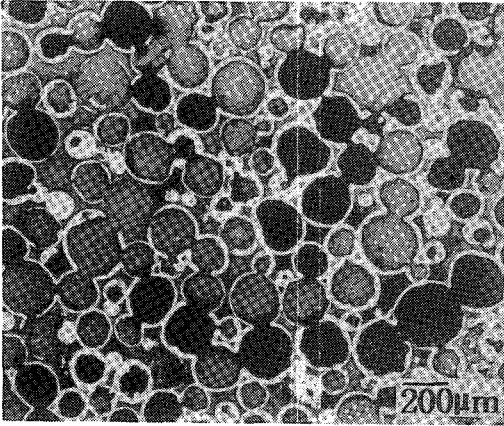


Fig. 4. Optical surface morphology of electroless plated nickel.

으로 다공성의 구조를 나타내고 있다. 또한 구형의 니켈입자와 입자들은 서로 연결되어 있어 강도를 주고 있으며 전기적인 연결역할도 겸하고 있다. 본 실험에서 제조된 발포니켈의 porosity는 니켈층의 두께에 따라 달라지는데 $30\mu\text{m}$ 의 두께일 경우 85% 정도이다. 이는 니켈층의 두께를 얇게함으로써 발포니켈의 porosity를 더욱 증가시킬수 있음을 의미하는데 현재보다 약 10% 정도 더 향상되면 현재 실용되고 있는 발포니켈의 porosity에 근접하게 된다. Fig. 5는 생성된 니켈 입자들의 입도분포를 나타낸 그림이다. 전체의 70% 이상이 $100\mu\text{m}$ 에서 $200\mu\text{m}$ 정도의 크기를 갖는다. 생성된 니켈층의 두께가 $30\mu\text{m}$ 정도이므로 앞에서 우레탄 내부의 pore들의 입도를 분석한 결과와 거의 일치하고 있으며 니켈의 석출은 우레탄내부의 pore벽에서 시작됨을 알 수 있다. 따라서 니켈입자의 입도분포는 우레탄 내부의 pore의 입도분포에 좌우된다고 말할 수 있다.

Fig. 6은 발포니켈의 단면 사진이다. 구형의 니켈입자내부는 물론 입자와 입자사이의 공간에도 활물질을 저장할 수 있는 충분한 공간이 있으며 동시에 얇은 monolayer 구조이므로 급속충방전 특성이 우수한 전극으로 실용가능성이 클 것으로 생각된다.

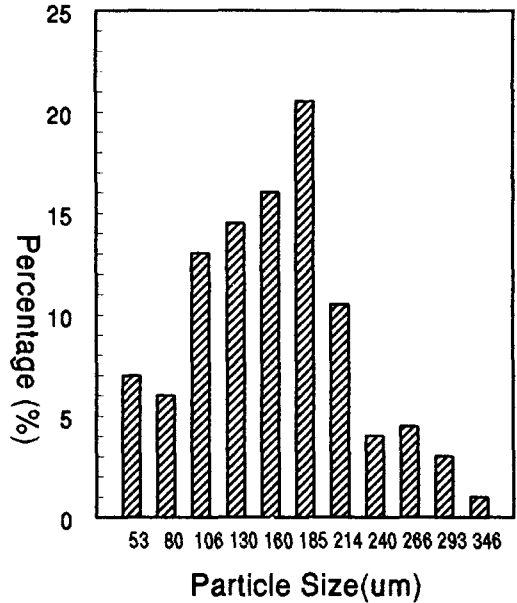


Fig. 5. Diagram of spherical nickel particle size distribution.

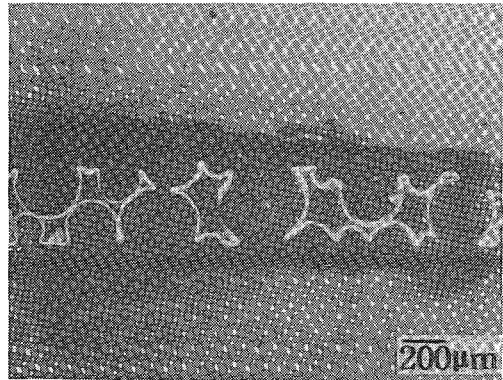


Fig. 6. Morphology of cross section of electroless plated nickel.

Fig. 7은 제조된 발포니켈의 무전해 도금층을 EDS 성분분석하여 얻은 결과이다. 화살표로 나타낸 두지점 1,2는 모두 무전해 도금층이다. 본 시편의 경우 두층이 겹쳐진것처럼 보이는 이유는 분석의 편이상 도금층을 두껍게 하기위해 2회에 걸쳐 무전해도금을 하였기 때문이다. 분석결과 소량의 P 성분이 검출되고 있는데 이는 무전해도금시 Ni-P의 합금도금이 이루어지고 있음을 의미한다. Ni-P의 합금도금이 이루어질때 도금층내의 P의 함량

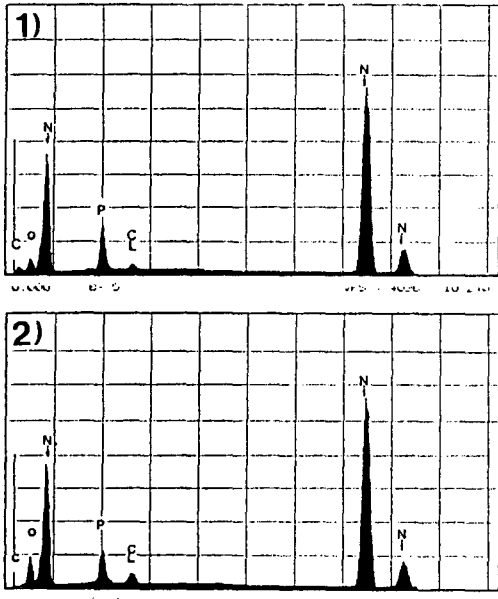
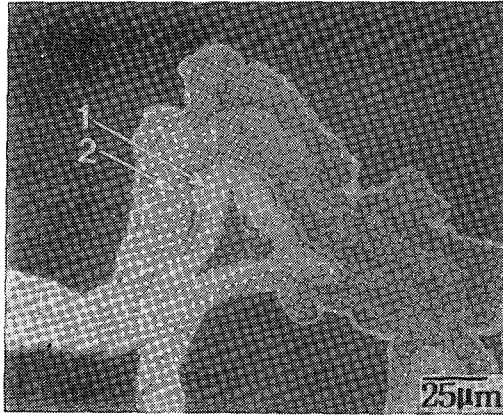


Fig. 7. EDS analysis results on the part(1,2), of the electroless plated layer.

이 증가할수록 도금층의 비정질화가 촉진되는데 연구자마다 조금씩 다르나 일반적으로 합금도금층의 P 함량이 7wt%~12wt% 정도가 되면 도금층이 완전히 비정질로 된다고 알려져 있다.⁷⁻⁹⁾

3. 3. 니켈전기도금 실험결과

무전해도금법으로 제조된 다공성 니켈은 구형의 입자들이 서로 연결되어 있어 어느 정도의 강도를 가지고 있으나 도금층내의 P 성분때문에 취약하

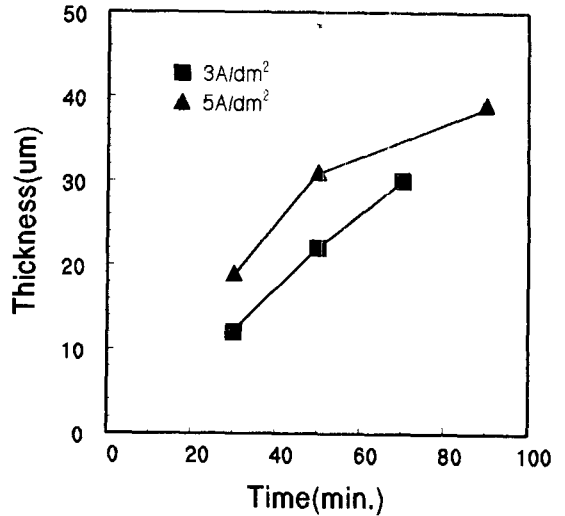


Fig. 8. Thickness changes of electroplated nickel layer according to time at 55°C.

다. 따라서 충분한 강도를 부여하고 도금층의 취성을 개선하기 위하여 전기도금을 실시하였다. Fig. 8은 도금시간에 따른 발포니켈 내부의 전기도금층의 두께변화를 나타내고 있는데 전류밀도가 작을수록 내부 전기도금층 두께는 도금시간에 비례하여 직선적으로 증가하며 전류밀도가 크고 도금시간이 길수록 내부 전기도금층의 두께증가는 점점 둔화되고 있음을 알 수 있다. 또한 3A/dm²의 전류밀도에서는 30µm 정도 도금하려면 약 70분이 소요됨을 알 수 있다. 내부 전기도금층 두께의 증가 속도가 둔화되는 이유는 Fig. 9에서 보듯이 도금을 많이 할수록 니켈의 석출이 발포니켈의 내부보다도 외부에 집중이 되기 때문이다. Fig. 10은 도금층의 두께변화에 따른 porosity변화를 나타낸 그림이다. 전기도금초기에는 porosity의 감소가 비교적 크며 이러한 추세는 두께가 증가할 수록 둔화되고 있다. 약 10µm의 두께까지는 5% 정도의 porosity 감소가 있으나 그이후는 거의 변화가없다. 이것 역시 전기도금초기에는 니켈의 석출이 내부에서 균일하게 일어나고 시간이 갈수록 외부에 집중되기 때문으로 해석할 수 있다. 니켈의 석출이 외부와 내부에서 균일하게 일어나는 동안에는 두께증가에 따른

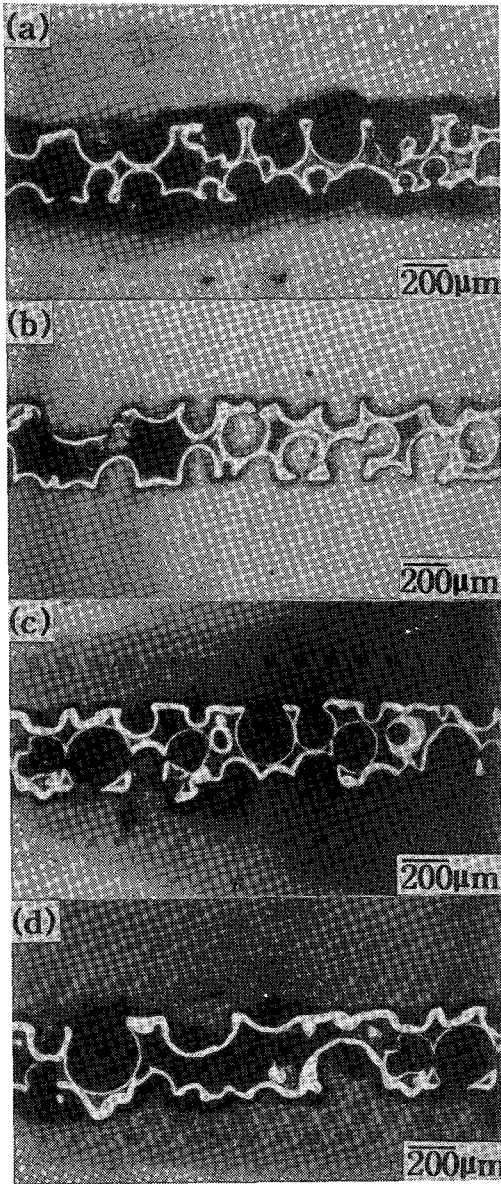


Fig. 9. Thickness changes of electroplated layer according to time at current density of $5A/dm^2$.

- (a) 10min (b) 30min
- (c) 50min (d) 90min

porosity 감소가 크고 외부에 집중이 되면 Fig.11에서 보듯이 내부에서의 porosity 감소가 외부의 두께증가에 따른 porosity 증대효과에 의해 상쇄되어서 $10\mu m - 30\mu m$ 범위에서 더이상 porosity의

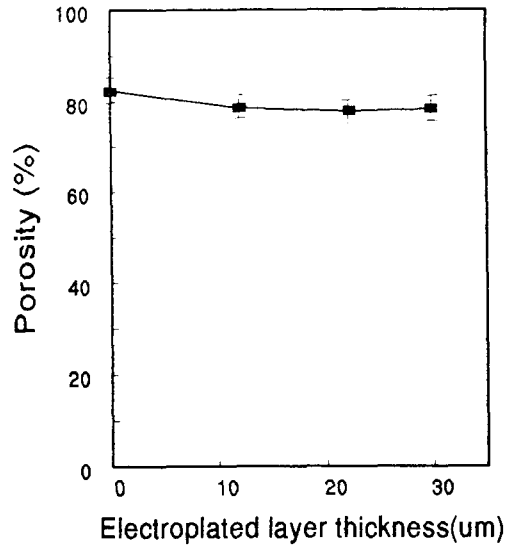


Fig. 10. Changes of porosity according to electroplated layer outer thickness.

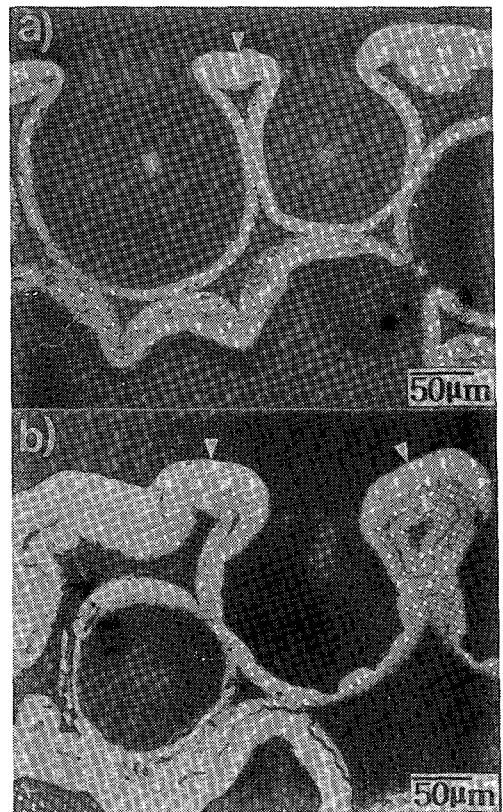


Fig. 11. Structure of electroplated nickel foam.
(a) 30min (b) 60min

감소가 일어나지 않는 것으로 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서 제조된 발포니켈의 경우 최대 $30\mu\text{m}$ 의 전기도금을 하더라도 porosity의 감소는 5% 정도로 억제시킬수 있다는 결론을 얻었다.

3. 4. 열처리 실험결과

Fig. 12는 열처리를 하지 않은 무전해도금층과 450°C 에서 1시간 동안 열처리한 무전해도금층의 X선 회절시험의 결과이다. 그림에서 무전해도금으로 얻어지는 Ni-P 합금도금층은 완전한 비정질은 아니고 준안정상의 미세결정들로 이루어진 것으로 보이는 비정질에 가까운 상이며 따라서 합금도금층 중의 P의 함량이 7wt% - 8wt% 이내로 존재하고 있음을 예측할 수 있다.⁷⁻⁹⁾ 이것을 열처리 하면 결정화가 진행되는데 결정화과정은 준안정상의 미세결정층의 P가 빠져나와 니켈이 결정화되고 빠져나온 인은 안정한 Ni_3P 화합물을 형성하여 이 두개의 결정상이 공존하는 상태의 조직이 얻어지게 된다. 이 결과는 종래에 알려져 있는 무전해 Ni-P

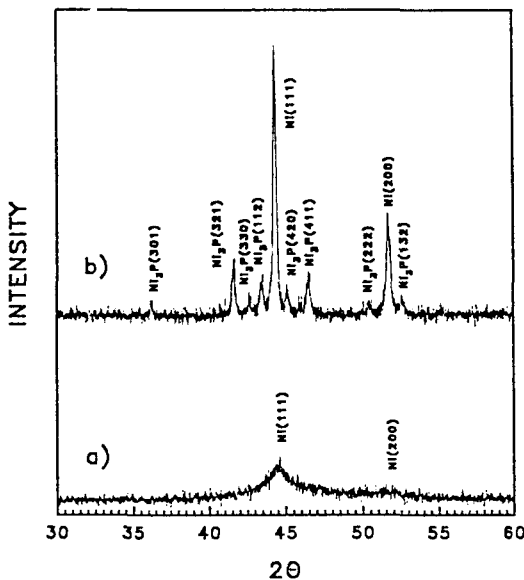


Fig. 12. XRD analysis results of electroless plated nickel foam.
 (a) before heat treatment
 (b) after heat treatment at 450°C for 1hr

합금 도금층의 열처리 효과와 일치하고 있다.¹⁰⁾ Fig. 13은 열처리 전과 열처리 후의 경도변화를 측정한 결과이다. 열처리 후 경도감소가 일어나고 있어 무전해 도금층의 취성이 열처리에 의해 개선되었음을 알 수 있다. 경도가 낮아지는 원인은 주로 비정질상의 니켈이 결정화되기 때문으로 생각된다. 물론 소량의 석출된 Ni_3P 에 의한 석출경화효과는 니켈의 경도를 증가시킬 것으로 생각되나 이는 열처리 온도가 400°C 이하에서 현저하며 온도가 더욱 증가하면 오히려 Ni_3P 화합물이 성장하여 조대화 되거나 내부응력이 소멸되는등의 결과로 경도치가 감소한다고 알려져 있다.¹¹⁻¹³⁾ 이러한 이유로 본 실험에서는 열처리온도를 450°C 로 택하였는데 본 실험의 결과는 다른 연구자들의 연구결과와 일치하고 있다.

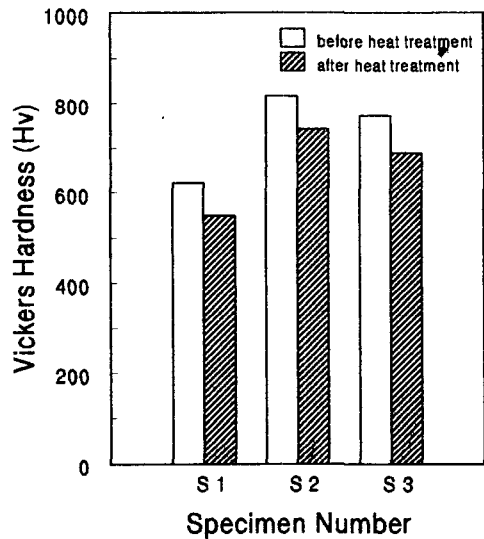


Fig. 13. Hardness differences between before and after heat treatment (Electroless plated layer).

4. 결 론

본 연구에서는 고밀도 발포우레탄 박편을 사용하여 흑연침투법에 의한 무전해 도금을 한후 전기도금 및 열처리를 가하여 thin nickel foam 을 제조

하고 이의 전극으로서의 사용가능성을 고찰해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 종래의 발포니켈전극 보다 얇은 $500\mu\text{m}$ 이내의 thin nickel foam을 얻었으며 이를 사용하여 급속충전 성능이 대단히 우수한 전극의 제조가 가능하리라고 판단된다.

(2) 제조된 nickel foam의 porosity는 $30\mu\text{m}$ 두께의 무전해도금을 실시하는 경우 약 85% 정도가 되며 두께를 줄이면 더 높은 porosity를 얻을 수 있음을 확인 하였다.

(3) 전기도금을 $30\mu\text{m}$ 이내에서 실시하는 경우 porosity의 감소는 5% 정도로 제어가 가능함을 확인하였다.

(4) 전기도금 및 400°C 이상에서 열처리를 하면 무전해도금층의 강도 및 연성을 향상시킬수 있다.

참 고 문 헌

- Sumitomo Electric Industries : Met. Powder REP., 44 (1989) 99
- 松田好晴, 竹原善一郎 : 電池便覽, 丸善, (1990)266
- 松田好晴, 竹原善一郎 : 電池便覽, 丸善, (1990)268
- S. Langlois and F. Coeuret : J. Applied Electrochem., 19(1989)43
- 염희택, 이주성 : 도금표면처리, 문운당, 서울, (1991)274
- F.A. Lowenheim : Electroplating, McGraw-Hill, (1978) 394
- T. Yamasaki, H. Izumi, and H. Sunada : Scrip. Metall., 15(1981)177
- 장도연, 권식철 : 대한금속학회 회보, 1 (1988) 86
- S.V.S. Tyagi, V.K. Tandon, and S. Ray : Z.Metall., 76(1985)492
- M.A. Erming, LuoShoufu, and LiPengxing : Thin Solid Films, 166(1988) 273
- Y. Waseda, H. Okazaki, and T. Masumoto : J. Mater. Sci., 12 (1977) 1927
- T. Masumoto : Mater. Sci., 19 (1975) 1
- 増井寛二, 九野重雄, 山田敏夫 : 日本金屬學會誌, 41 (1977) 1130