

## 다공성 니켈지지체의 제조에 관한 연구

신동엽\*, 조원일, 백지흠, 조병원, 강탁\*, 윤경석

한국과학기술연구원, 화공연구부 전기화학연구팀

서울대학교, 금속공학과

## A Study on the Fabrication of Porous Nickel Substrates

D. Y Shin\*, W. I. Cho, C. H. Paik, B. W. Cho, T. Kang\*, and K. S. Yun

Div. of Chemical Eng., KIST P. O. BOX 131, Cheongryang, Seoul 136-791, Korea

\*Dept. of Metallurgical Eng., Seoul National University Seoul 151-742, Korea

### Abstract

While a nickel mesh and an expanded nickel sheet are used as current collectors for supporting active anode materials in rechargeable batteries, a porous nickel substrate is studied extensively for its 3-dimensional structure which has high capabilities for active materials and current collection. Optimum plating conditions were studied by polarization measurement. Scanning Electron Microscopy (SEM) showed that both electroless- and electro-plated nickel on an urethane substrate were highly porous and consisted of nearly spherical pores. The diameter and the channel size of the pores were found to be 300~500  $\mu\text{m}$  and 50~200  $\mu\text{m}$ , respectively. The shape of skeleton resembled a triangular prism with length extending about 50~100  $\mu\text{m}$ .

### 1. 서 론

대형 전지개발에 있어서 전극의 고용량화는 필수적이다. 전극의 고용량화를 위해서는 전지의 용량을 나타내는 활물질의 효과적인 증대가 필요하며, 이는 고에너지밀도, 고용량의 전극재료 개발이나 전극제조 방법의 개선을 통해 해결될 수 있다<sup>1-5)</sup>. 니켈-수소전지나 니켈-철전지는 기존의 니켈-카드뮴전지에 비해서 음극의 용량이 훨씬 크기 때문에 같은 무게나 같은 크기의 전지에서도 더 많은 활물질을 사용할 수 있으므로 고용량화가 가능하다. 이때 활물질의 형상, 크기, 표면상태 개질 등에

의한 이용률 증대 및 활물질 이외의 성분의 개질에 의한 무게감소 및 이용률 증대가 가능하며 또한 같은 충전속도에서 더 많은 전류가 흐르므로 고전류 밀도에 따른 충방전 특성에 대한 검토가 요구된다.

일반적으로 음극재료에 비해 니켈양극의 용량이 적으므로 전체 용량은 니켈양극의 용량에 의해 결정된다. 따라서 니켈양극의 고용량화를 해결해야만 전체적으로 전지의 고용량화가 이루어지게 되는 것이다. 기존의 니켈양극은 소결식 기판에 활물질인 수산화니켈을 생성시켜 제조되어 왔으며<sup>6, 7)</sup>, 이러한 소결식 니켈 양극에서는 집전체로서 니켈망이나 팽창된 니켈판을 사용하기 때문에 2차원적인 집

전효과만 얻어지므로 전극을 두껍게 할 수 없고 도전재를 일정량 첨가해야 하며 집전체로부터 멀리 떨어진 부분의 미반응에 의해 이용률이 떨어지게 된다<sup>6)</sup>.

이에 반해 3차원적인 다공체를 집전체로 사용하면 3차원으로 균일하게 형성된 구조에 활물질을 직접 충전할 수 있으며 전극의 두께를 임의로 조절할 수 있으며, 기공의 크기에 의해 집전효과가 결정되므로 전극의 이용률을 극대화시킬 수 있다<sup>7)</sup>. 이러한 3차원적 니켈 다공체의 제조방법에는 습식 도금 방법<sup>8, 10)</sup>과 CVD방법<sup>11)</sup> 등이 있으나, 본 연구에서는 폴리우레탄 foam에 무전해 니켈도금과 전기도금을 함으로써 발포상 니켈지지체를 제조하였고, 최적의 무전해 니켈도금조건과 니켈 전기도금 조건을 얻기 위하여, 무전해 니켈도금시 감압분위기를 만들었으며, 저 pH 와트욕에서 분극특성을 조사하였다. 또한 분극특성에 근거하여 정전위 및 정전전류법에 의한 도금을 실시하여, 발포상 니켈의 도금특성을 구하였으며, 그 형상을 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2. 1. 실험장치

니켈 다공체는 폴리우레탄 foam에 무전해 니켈도금을 행하여 전도성을 부여한 후, 전기도금하여 우레탄을 고온에서 기화시켜 제거하여 얻었으며, 본 연구에서 사용한 폴리우레탄 foam의 기공도는 97~98%이었으며 기공의 크기는 200~400  $\mu\text{m}$ 였다. 폴리 우레탄 foam을 각각 크기 3×3 cm, 4×7 cm, 두께 1 mm의 판으로 재단하여 시편으로 사용하였다. 무전해 니켈도금은 Fig. 1에 나타낸 바와 같은 장치에서, flow-cell을 사용하여 실시하였으며, 무전해 도금시 발생하는 가스를 제거하기 위하여 감압분위기를 조성하였다. 무전해 도금후 전기전도성이 부여된 우레탄에 전기도금을 하여, 최종적으로 다공성 니켈지지체를 제조하였는데, 적합한 전기도금조건을 얻기 위하여 동일한 액조성을 갖

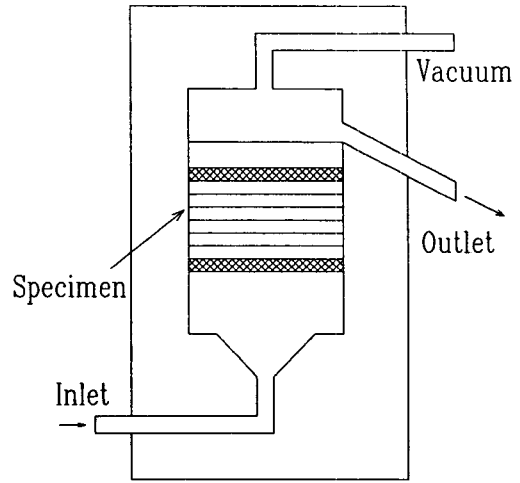


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for electroless plating of nickel.

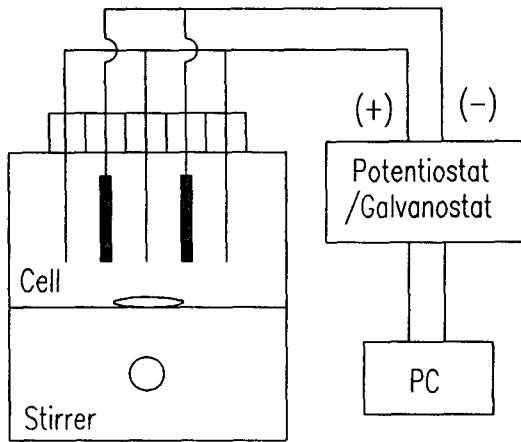
는 cell에서 니켈의 도금시 나타나는 분극특성을 니켈판(1 cm<sup>2</sup>)에서 조사하였다. 분극실험은 Fig. 2(a)와 같은 실험장치를 사용하여 실시하였고, 분극특성의 분석에 사용한 기기는 미국 PAR사의 M273 Potentiostat/Galvanostat였으며, PC에 의하여 자동적으로 전위의 변화 및 전류의 변화가 공급, 기록되게 하였다. 분극실험에 의하여 얻어진 적합한 니켈 전기도금 조건에 의거하여, Fig. 2(b)와 같은 전극배치도로 Fig. 2(a)의 전기도금장치를 사용하여 최종적으로 니켈을 도금하였으며, 가열하여 우레탄을 제거함으로써 다공성 니켈 지지체를 얻었다.

### 2. 2 실험방법

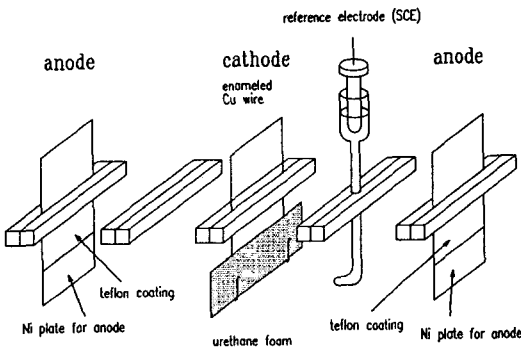
#### 2. 2. 1. 무전해 니켈도금

무전해는 폴리우레탄 foam을 먼저 센시타이징(sensitizing)과 활성화(activation)의 전처리를 행한 다음 무전해 도금을 실시하였다. 무전해 니켈도금액으로는 가성알칼리성 용액을 사용하였으며 용액의 조성은 Table 1에 나타낸 바와 같다.

본 연구에서의 무전해 니켈도금은 다음과 같이 실시하였다.



(a)



(b)

Fig. 2. Schematic diagram of (a) nickel plating apparatus and (b) electrode configuration.

(1) 센시타이징 (SENSITIZING : 염화주석용액 ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  10 g/L,  $\text{HCl}$  40ml/L)에 시편을 침지하여 반복적으로 감압 ( $< -65$  cmHg)하여 내부 기포를 완전히 제거하면서 10분간 침지한 후 증류수로 세척한다.

(2) 활성화 (ACTIVATION) : 염화팔라듐용액 ( $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.5 g/L,  $\text{HCl}$  10ml/L)에서 반복적으로 감압하면서 10분간 활성화 시킨 후 증류수로 세척하여 건조한다.

(3) 무전해 도금 : 무전해는 Fig. 1과 같이 제작된 flow-cell에서 실시하였으며, 센시타이징과 활성화를 거친 시편을 10~20장씩 장입한 다음, 초기에  $-65$  cmHg이하의 감압에 의해 내부의 기포를 완전히 제거하였다. 용액은 항온조에서 일정온도로 가열된 후 일정 속도로 하부에서 주입되고 상부에서 흘러나가며, 냉각기를 거쳐 충분히 냉각된 후 저장조로 들어간다. 반응중 압력은  $-38 \pm 3$  cmHg (0.5 atm)로 유지하였다. 반응시간은 30분과 60분이었으며 반응후 충분히 세척하여 건조하였다. Flow cell내에 주입되는 무전해도 금용액의 조건은 Table 1에 나타낸 바와 같다.

2. 2. 2. 전기도금

무전해 니켈도금에 의해 전기전도성이 부여된 우레탄에 전기도금을 행하여 최종적으로 다공성 니켈

Table 1. Solution compositions and conditions for electroless plating of nickel

Nickel Sulfate ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	22.7 g/L (Ni 5 g/L)
Sodium Citric Acid ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	33.0 g/L
Sodium Hypo-Phosphate ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	17.1 g/L
Sodium Hydroxide (NaOH)	4.0 g/L
pH	8.0~9.0
Temperature	30~40°C
Plating conditions	pH 8.95 40°C $38 \pm 3$ cmHg (0.5 atm) Flow rate : 600 ml/hr for $30 \times 30$ mm (54 sec/cm) 1400 ml/hr for $70 \times 40$ mm (72 sec/cm) Plating time : 30, 60 min

지지체를 제조하였는데, 이에 앞서 적합한 도금조건을 얻기 위하여 동일한 액 조성을 갖는 cell에서 니켈의 도금시 분극특성을 니켈 판( $1\text{ cm}^2$ )에서 조사하였다. 분극실험에 사용한 기술은 동전위, 정전류 및 정전압을 가하여 전위-전류 곡선 및 전위-시간 곡선을 구하였으며 정전류는  $5\sim 50\text{ mA/cm}^2$ 의 범위에서 각 정전류 값의 변화에 따른 전위의 시간에 따른 변화를 관찰, 기록하였다.

이러한 실험에 의하여 얻은 결과를 토대로 하여 도금욕으로 Table 2에서와 같은 조성 및 조건하에서 분극실험에 사용한 동일한 기기를 사용하여 정전위를 가하면서 도금조건 및 도금시간 변화에 따른 다공성 니켈 지지체를 제조하였다. 양극으로는 도금용 니켈양 극판을 사용하였으며 크기는 시편의 크기와 동일하게 하였다. 음극은 에나멜선을 이용한 걸쇠를 만들어 시편과 접촉되는 부분의 에나멜을 제거하여 시편을 고정하였으며 양면에 니켈양극판을 설치하고 기준전극으로 포화 카로멜전극을 사용하여 음극전위를 측정하였다.

Table 2. Solution compositions and conditions for electro-plating of nickel

Bath composition and conditions	Low pH Bath	High pH Bath
Nickel Sulfate (g/l)	330	240
Nickel Chloride (g/l)	45	45
Boric Acid	38	30
pH	1.5~4.5	4.5~6.0
Temperature (°C)	35~60	45~70
Cathode Current Density ( $\text{mA/cm}^2$ )	20~100	20~100

### 2. 2. 3. 열분해 및 열처리

전기도금된 다공체 내부의 우레탄은 대기중에서  $400^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열분해시켜 제거하였으며, 수소분위기 중에서  $850^\circ\text{C}$ 의 온도로 1시간동안 환원처리를 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1 무전해 니켈도금

폴리우레탄 form은 비전도성 물질로서 직접 전기도금할 수 없으므로 무전해 니켈도금을 행하여 전도성을 부여하였다. 무전해는 먼저 센시타이징 (sensitizing), 활성화(activation)의 전처리를 행한 다음 무전해 도금을 행하였다.

폴리우레탄 foam을 상압에서 수용액에 담그면 기포속으로 많은 물을 흡수하지만 작은 기포들이 그대로 남게 되며, 이러한 기포들은 쉽게 제거되지 않았다. 내부의 기포는 용액의 순환만으로는 제거되지 않았으며, 기포가 붙은 부분은 도금이 되지 않으므로 균일한 도금이 얻어지지 않게 된다. 또 일단 물을 흡수하게 되면 용액의 흐름이 방해되어 외부에서 아무리 교반을 잘하여도 내부의 용액에는 영향을 주지 못하게 된다. 용액의 순환이 원활치 못하면 도금반응이 일어남에 따라서 내부와 외부의 농도 구배가 생기므로 도금반응이 표면에서만 일어나게 되어 우레탄기지의 결부분에만 도금이 되는 문제가 발생하였다.

상압에서 우레탄을 전처리하여 무전해액에 담그서 무전해한 결과 우레탄의 표면에서는 도금이 잘 되지만 내부로 갈수록 부분적으로 도금이 되거나 전혀 도금이 되지 않는 문제가 발생되었다. 이는 내부의 기포에 의해 우레탄 표면이 도금되지 못한 결과이며, 내부의 환원제(차아인산나트륨)와 니켈이온의 농도저하 및 pH상승에 의해서 무전해 반응이 느려지거나 정지되기 때문이다. 또한 초기에 내부의 기포를 제거하더라도 반응중에 발생하는 수소가스가 내부 기공에서 외부로 빠져나오지 못하면 용액이 순환되더라도 균일한 도금이 되지 못하였다.

상압에서 우레탄을 침지한 후 초음파하에서 무전해를 행한결과 발생기포의 제거는 비교적 잘되었지만 내부까지 충분한 도금은 되지 않았으며, 초음파에 의해 무전해액이 쉽게 분해되어 액판리가 어려워지며 도금이 거칠어지게 되었다.

균일한 도금을 얻기 위해서는 초기에 존재하는 내부 기포의 완전한 제거 및 도금반응 중에 발생하는 가스의 신속한 제거, 우레탄 내부에서의 용액의 원활한 순환이 필요하였다. 또한 내부까지의 균일한 도금을 위해서는 내부의 기포가 완전히 제거된 상태에서 활성화과정을 거쳐야 한다. 무전해 반응이 진행되면, pH가 낮아지고 수소가 발생되므로 반응시 적정 pH의 유지와 수소의 신속한 제거 및 용액의 원활한 공급에 주의해야 한다. 공정도중에 발생하는 내부기포 및 발생가스를 진공펌프를 사용하여 감압에 의해 제거하였으며 용액은 우레탄을 통해 순환시켜 해결하였다.

무전해시 압력이 너무 낮으면 수용액내에서 기포가 발생되고, 용액의 순환속도가 너무 크면 국부적으로 용액의 채널링(channelling)이 일어나 균일한 도금층을 얻을 수 없으며, 또한 도금이 잘된 부분에서는 안된 부분에 비해서 용액의 흐름이 원활해져서 채널링이 일어나기 쉽다. 따라서 균일한 도금층을 얻으려면 압력, 용액의 순환속도 및 반응층의 길이 등을 적절한 조절이 필요하였다. 이상의 방법을 통해 무전해 도금층을 재현성있게 얻을 수 있었으며, 그 결과를 Table 3에 나타냈다.

Table 3. Optimized conditions for electroless nickel plating

Initial pH	8.95
Temperature	40°C
Pressure	-38 ± 3 cmHg (0.5 atm)
Flow Rate	600 ml/hr for size of 30 × 30 × 1 (54 sec/cm)
Time	30min
Final pH	6.85 ± 0.10 for size of 30 × 30 × 1
Foam (30 × 30 × 1)	
	Urethane, wt. 28.2 mg/sheet (31.3 mg/cm <sup>2</sup> )
	Urethane + EL, wt. 46.2 mg/sheet (51.3 mg/cm <sup>2</sup> )
Ni Loaded	18.0 mg/sheet (20.0 mg/cm <sup>2</sup> )

### 3. 2. 전기도금

일반적인 도금에서는 균일전착성 및 광택이 요구되어 레벨링(levelling)을 위해 유기 첨가제를 소량 첨가하나<sup>12)</sup>, 다공성 물체에서는 내부까지의 균일 도금이 요구되며 다공체의 모양을 그대로 유지되면서 도금되는 것이 유리하므로 첨가제의 사용은 곤란하다. 무전해 된 상태에서의 비저항은 금속에서 보다는 10<sup>2</sup>~10<sup>3</sup>정도 크기 때문에 높은 전류 밀도의 도금을 하면 다공체의 표면과 내부의 전위차가 크게 되어 전류가 표면에 집중되므로 균일한 도금이 얻어지지 않는다. 그러므로 내부까지 균일한 도금이 되도록 하기 위해서는 낮은 전류 밀도에서 행하는 것이 유리하다. 따라서 본 연구에서는 고속도금 관점에서는 불리하지만 용액의 농도가 커서 도금시 농도의 변화가 적으며 pH의 변화가 크지 않은 저 pH와트욕을 사용하였다.

#### 3. 2. 1. 분극실험

먼저 니켈의 도금시 분극특성을 니켈 판(1 cm<sup>2</sup>)에서 조사하였으며, Fig. 3에 pH2.1, 50°C에서 니켈의 환원 분극특성곡선을 나타냈다. 니켈의 환원은 -650 mV vs. SCE에서 부터 일어나며, 수소

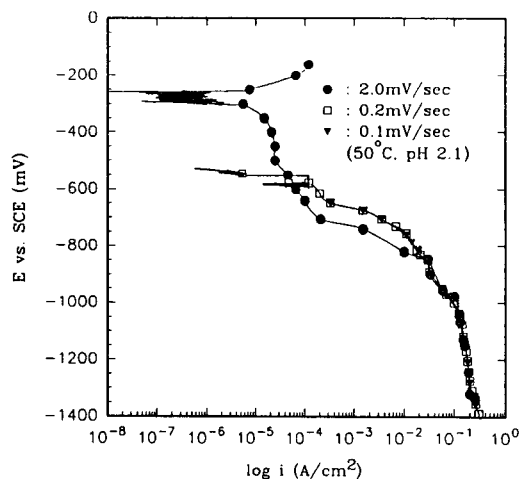


Fig. 3. Potentiodynamic curves of nickel plating on poly-urethane foam at different potential sweep rate.

발생은 매우 적은 편이었다. 이러한 분극실험 결과를 토대로 정전류와 정전위 실험을 하여 전류밀도와 전위의 관계를 조사하였으며, 그 결과를 Table 4에 나타냈다. 동전위 분극곡선 측정에서 얻어진 각 전위에 대한 전류밀도값과 정전위 및 정전류에 의한 도금시 주어진 전류밀도에서의 전위값 및 주어진 전위에서의 전류밀도값은 거의 일치하였으며, 이로써 정전위 및 정전류에 의한 도금을 실시하여도, 일정한 도금반응을 유지할 수 있음을 알았다.

Table 4. Current density and potential in various methods for nickel plating

	Potential (mV vs. SCE)	Current Density (mA/cm <sup>2</sup> )
Potentiodynamic method (scan rate : 0.1 mV/sec)	-777	20.8
	-811	29.9
	-841	40.0
	-869	50.2
Galvanostatic method	-777	20.0
	-811	30.0
	-841	40.0
	-876	50.0
Potentiostatic method	-777	20.4
	-811	30.2
	-841	39.5
	-876	50.7

3. 2. 2. 정전위법에 의한 니켈 다공체의 전기도금

무전해도금된 니켈 다공체는 비저항이 순수한 금속 니켈에 비하여 매우 크므로 초기에 큰 전류밀도로 전해하면 내부저항에 의해 전류가 표면에만 집중되므로 도금이 불균일해진다. 그러나 도금이 되면서 비저항이 급격히 낮아져서 시편 전체에서 고른 도금이 얻어지게 된다. 따라서 초기에는 낮은 전류밀도를 갖는 전위에서 도금을 하면서, 충분한 전도성을 고르게 갖는 도금피막을 형성시킨 다음에 높은 전류밀도를 나타내는 전위에서 도금을 하는 것이 바람직하다. 실제 도금시 도금반응 면적이 크

게 증가되는 것이 관찰되며, 정전류 실험시 전극전위가 초기에는 매우 낮으나, 도금시간이 경과하면서 전위가 상승하여 일정한 전위를 유지하게 된다. 결국 정전류 도금시에는 도금반응 면적의 변화에 의하여 실제 전류밀도가 도금초기에 크게 변하므로 적절한 도금조건을 확립하기가 곤란하다. 그러므로 도금초기와 말기의 조건을 달리하여 균일하게 도금 되도록 하여야 한다.

Fig. 4는 정전위도금에 따른 전류-시간 곡선을 나타낸 것이다. 도금시간에 따라서 전류가 초기에는 작게 흐르다가 급격히 증가되며, 일정한 전류값에 도달하여 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다. 전류값의 급격한 증가는 전극의 비저항의 급격한 감소에 의한 전극반응 면적의 급격한 증가 때문이다.

정전위법으로 전기도금되어 얻어진 니켈 다공체의 각 단계별 무게변화를 측정하였는데, pH2.1과 50°C의 온도에서 무전해 도금된 우레탄을 각각 20, 30 및 40 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 나타내는 -777, -811 및 -841 mV vs. SCE에서 60분간 전기도금을 실시한 다음 각각의 무게변화를 측정하고 전기도금시의 전류변화와 전체 통전량 및 전류효율을 측정하였으며, 그 결과를 Table 5에 나타냈다.

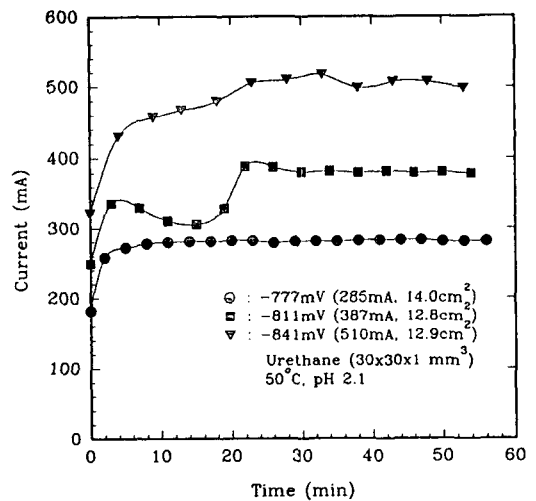


Fig. 4. Current vs. time plots of nickel plating on poly-urethane foam at different potential changes.

Table 5. Nickel plating characteristics of porous Ni substrate at potentiostatic method

Potential (mV vs. SCE)	i (mA/cm <sup>2</sup> )	I <sub>max</sub> (mA)	Area (cm <sup>2</sup> )	Coulomb (C)	Weight (mg)	
					Ur+EL+ED	Ni(ED)
-777	20.4	285	14.0	1010	362.1	315.9
-811	30.2	387	12.8	1304	443.2	397.0
-841	39.5	510	12.9	1762	593.0	546.8

Ur, EL and ED stand for urethane, electroless- and electro-plated nickel, respectively.

20 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 갖는 전위에서 측정된 전극면적은 시편당 14.0 cm<sup>2</sup>였으며, 전류밀도가 큰 경우 약간의 감소를 보이고 있다. 이는 도금두께가 증가하면서 도금층 표면의 조도가 감소하기 때문으로 생각된다. 도금시 통전량과 도금후에 얻어진 다공체의 무게를 측정하여 계산한 결과, 도금시의 전류효율이 매우 높게 나타났는데, 이러한 높은 전류효율은 니켈의 전위-전류곡선에서 니켈의 석출이 일어나기 시작하는 -650 mV vs. SCE이상의 전위에서 수소발생이 극히 적기 때문인 것으로 생각된다.

### 3. 2. 3. 정전위 도금법에 의한 다공성 니켈지지체의 제조

앞에서의 무전해도금 및 전기도금의 연구결과를 토대로하여 다공성 니켈지지체를 제조하였다. 무전해 도금된 우레탄을 pH2.1과 50℃의 온도에서 각각 20, 30 및 40 mV/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 갖는 정전위에서 60분간 전기도금을 실시하였다. 전기도금된 상태의 니켈 다공체의 내부에는 우레탄이 남아 있으며, 도금과정 중에 수소의 유입으로 인하여 연성이 좋지 않으며, 부러지기가 쉽다. 따라서 내부의 우레탄을 제거하고, 연성을 부여하기 위하여 고온에서 열분해시켜야 한다. 우레탄은 비교적 저온에서 열분해 되지만, 유독가스가 많이 발생하며, 분해온도가 너무 낮을 경우 재용착이 일어나기 쉽다. 또한 열분해된 니켈 다공체는 연성이 좋지않고 표면이 산화되어 금속광택을 띠지 못한다. 전기도금된 시료를 400℃에서 열분해 시킨 후 850℃의 온도로 수소분위기에서 열처리하여 다공성 니켈지지체를 얻었다. 이때 각 단계별로 각각의 무게변화를

측정하고, 얻어진 다공성 니켈지지체의 무게와 기공도를 계산하였으며, 그 결과를 Table 6에 나타냈다. 얻어진 다공성 니켈지지체의 무게를 무전해 도금된 무게와 전기도금된 무게를 비교한결과, 얻어진 다공성 니켈지지체의 95~97wt.%가 전기도금된 니켈이었다. 또한 이 다공성 니켈지지체의 기공도는 93.2~95.9%였다.

### 3. 3. 다공성 니켈지지체의 형상

본 연구에서 제조된 다공성 니켈지지체의 형상과 기공을 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 5~7에 나타냈다. Fig. 5에 보듯이, 무전해 도금된 표면은 매우 거칠고 불규칙하게 도금된 모양을 나타내고 있는데, 이러한 불균일한 무전해 도금양상은 초기의 센스타이징시 폴리우레탄 foam상에 팔라듐의 불규칙한 코팅에 기인하거나, 무전해니켈 도금액과 팔라듐과의 치환반응이 불균일하게 일어나기 때문으로 생각된다.

Fig. 6에서 알 수 있듯이, 불균일한 무전해 니켈 도금층은 전기도금에 의해 껍질처럼 벗어진 부분이 없어지면서 서로 잘 연결되어 있는 도금층으로 변하였는데 전기도금된 골격의 단면은 삼각형으로서 변쪽에 비하여 구석부분이 두껍게 도금되어 변쪽이 오목하고 구석쪽이 볼록한 모양을 보이고 있다. Fig. 7에 나타낸, 무전해니켈 도금, 전기니켈 도금, 열분해 및 850℃에서 수소환원처리를 한, 다공성 니켈 foam의 구조에서 보듯이, 열분해시 골격내부의 우레탄이 분해되면서 만들어지는 기포가 표면에서 관찰되며, 수소분위기에서 고온 열처리시 연화

Table 6. Weight and porosity changes of porous nickel substrate

Potential (mV vs. SCE)	Weight (mg/sheet)			Ni-loaded (mg) EL + ED	Porous Ni (30×30×1)		
	Ur	Ur+EL	Ur+EL+ED		mg/sheet	mg/cm <sup>2</sup>	porosity
-777	28.2	46.2	362.1	333.9	330.7	367.5	95.9
-811	28.2	46.2	443.2	415.0	415.0	461.1	94.8
-841	28.2	46.2	593.0	564.8	548.0	608.9	93.2

Ur, EL and ED stand for urethane, electroless- and electro-plated, respectively.

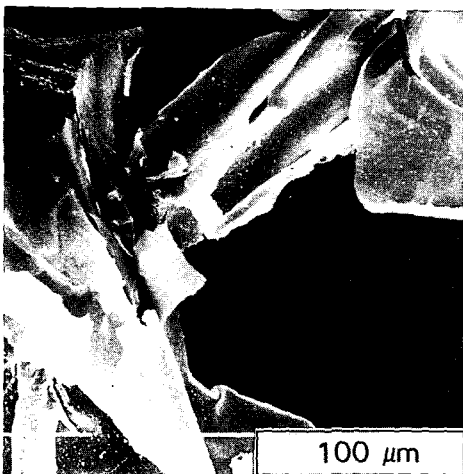
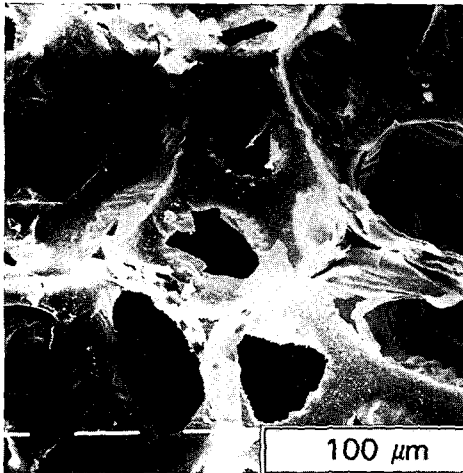


Fig. 5. S.E.M. photographs of electroless plated nickel poly-urethane foam.

되면서 골격이 수축되어 표면에 깊은 주름이 생긴 모양이 관찰되었다.

제조된 다공성 니켈지지체는 매우 많은 기공을 갖고 있으며, 이러한 기공들은 작은 통로에 의해서 서로 연결되어 있다. 기공의 형상은 거의 구형에 가까우며, 그 크기는 300~500  $\mu\text{m}$ 로서 비교적 균일한 크기를 갖고 있으며, 기공을 연결하는 통로의 크기는 50~200  $\mu\text{m}$ 였다. 이러한 구형상의 기공들과 통로들을 형성하는 다공체의 골격은 삼각 기둥 모양으로서 한변의 크기는 약 50~100  $\mu\text{m}$ 이며, 변쪽에 비하여 구석부분이 두껍게 도금되어 오목한 모양을 보이고 있다.

다공성 니켈지지체의 기공의 크기에 따라서 니켈 전극 제조시에 활물질인 수산화니켈의 충전량이 결정되며, 기공을 연결하는 통로를 따라서 활물질이 충전되고 또한 활물질의 탈락이 일어난다. 기존의 소결식 니켈양극에서는 기판에 소결된 니켈분말의 표면에 활물질을 생성시켜서 제조하므로 활물질이 비교적 강하게 결합되어 있지만 다공성 니켈지지체를 사용하는 페이스트식 전극에서는 페이스트를 직접 충전하여 사용하므로 활물질의 결합이 상대적으로 약하며, 이에 따라서 활물질의 탈락을 막을 수 없다. 그러므로 활물질들의 탈락방지를 위해서는 기공의 크기 및 연결통로의 크기가 매우 중요하다.

앞으로 이 니켈 다공체에 직접 활물질을 충전하여 양극을 제조하여, 그 기공의 형상 및 크기에 따른 양극성능변화를 조사함으로써, 계속적인 연구가 수행되어야 할 것이다.





Fig. 6. S.E.M. photographs of nickel plated polyurethane foam.

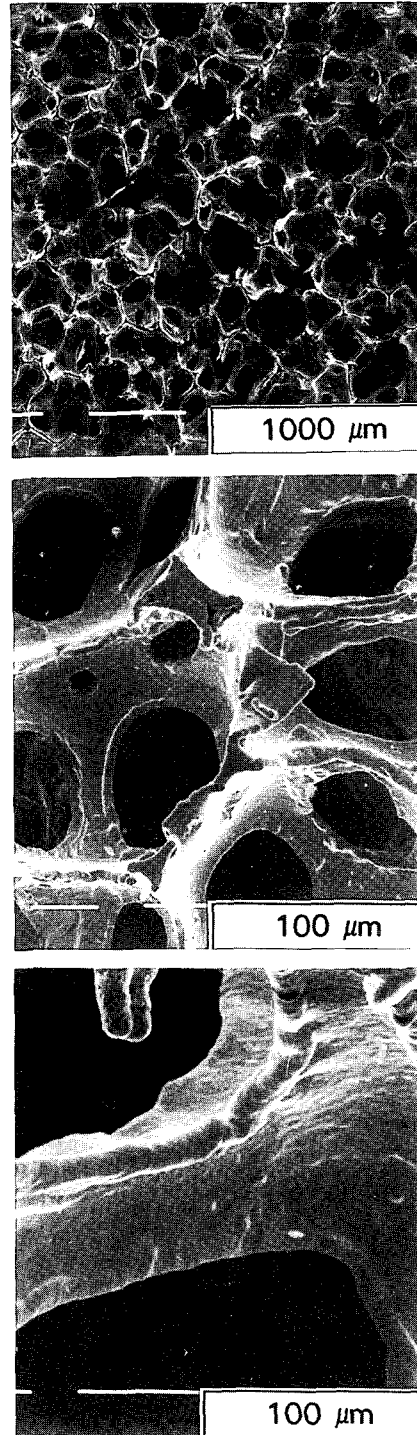


Fig. 7. S.E.M. photographs of porous nickel foam.

## 4. 결 론

고성능 전지용 다공성 니켈지지체를 제조하기 위하여 우레탄기지에 무전해 니켈도금 및 전기도금을 실시하여, 최적의 도금조건 및 제조된 다공성 니켈 지지체에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 우레탄기지에 대한 적합한 무전해 니켈도금 조건은 온도 40°C, 초기 pH 8.95, 600 ml/sec의 용액속도 및 0.5기압의 감압이었으며, 최종 pH는 6.85였다.

2) 와트욕 전기 니켈도금에 있어서, 니켈의 석출 전위는 pH 2.1, 50°C에서 -600 mV vs SCE에서 시작하며, 수소발생은 매우 적었다.

3) 무전해 도금된 니켈다공체의 전기 니켈도금에 있어서, 적합한 도금방법은 정전위 방법이며, 균일한 도금피막을 얻기 위해서는 초기에는 낮은 전류밀도에서, 말기에는 높은 전류밀도에서 도금하는 2단계 도금방법을 채택해야 한다.

4) 전류밀도가 증가 할수록 니켈도금량은 증가하였고, 전위와 기공도는 감소하였으며, 최대 기공도는 95.9%로 나타났다.

5) 제조된 다공성 니켈지지체는 매우 많은 기공을 갖고 있는데, 그 형상은 거의 구형에 가깝고, 크기는 300~500  $\mu\text{m}$ 로서 비교적 균일한 크기를 갖고 있으며, 기공을 연결하는 통로의 크기는 50~200  $\mu\text{m}$ 였다.

6) 이러한 구형상의 기공들과 통로들을 형성하는 다공체의 골격은 삼각 기둥모양으로서 한변의 크기는 약 50~100  $\mu\text{m}$ 이며, 변쪽에 비하여 구석부분이 두껍게 도금되어 오목한 모양을 보이고 있다.

## 후 기

본 연구는 1992년도 한국전력공사 지원자금으로 시행한 기술개발사업의 기술개발 결과 중 일부임을 밝힙니다.

## 참 고 문 헌

1. 松本 功, 池山正一, 岩城 勉, 小川博通 : Denki Kagaku, 54(2) (1986) 159
2. 押谷政彦, 錦田正治, 油布 廣, 松丸雄次 : ibid., 57(6) (1989) 480
3. H. H. Law and J. Sapjeta : J. Electrochem. Soc., 135(10) (1988) 2418
4. M. Oshitani, H. Yuhu, K. Takashima, and Y. Matsumaru : ibid., 136(6) (1989) 1590
5. M. J. Avena, M. V. Vazquez, R. E. Carbonio, C. P. De Pauli, and V. A. Macagno : J. Appl. Electrochem., 24 (1994) 256
6. A. H. Zimmerman and P. K. Effa : J. Electrochem. Soc., 131(4) (1984) 709
7. F. Porter, A. Delahaye-Vidal, and M. Figlarz : ibid., 139(3) (1992) 671
8. 松本 功, 池山正一, 岩城 勉, 梅尾良之, 小川博通 : Denki Kagaku, 54(2) (1986)
9. 本多正明 : 住友電工(株), 日本特許公報, 昭 57-123942 (1982) 247
10. 増井基秀, 青木 護, 津田信吾 : 松下電器(株), 日本特許公報, 平 3-336969 (1991) 395
11. J. Babjak, V.A. Ettl, and V. Paserin : Inco Ltd., U.S. Patent 4, 957, 543 (1990)
12. J. K. Dennis and T. E. Such : Nickel and Chromium Plating, Butterworth & Co. Ltd, London (1972) 92