

## 금속 수소화물 전극제조에 있어서 알카리 무전해 구리 도금법의 응용

최 전, 박충년

전남대학교 금속공학과

(Application of an electroless copper coating in alkaline bath to preparation of the metal hydride electrode)

Jeon CHOI and Choong-Nyeon PARK

Dept. of Metallurgical Eng., Chonnam National University

**Abstract** : Electroless copper plating method using an alkaline bath have been employed in copper coating of the (LM)Ni<sub>4.5</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.2</sub>A<sub>10.2</sub> hydrogen storage alloy powders for electrode preparation. The plating were conducted without any pretreatment of alloy powders. For the preparation of the electrodes, about 0.12g of the copper coated alloy powder (copper to alloy ratio 1/3 by weight) was compacted with pressure of 6 tons/cm<sup>2</sup> at room temperature. The disk-type compacts had a diameter of 10mm and thickness of about 0.24mm. The electrode characteristics were examined through SEM observations and electrochemical measurements in a half cell.

The electrochemical measurement showed that the maximum discharge capacity of the electrodes prepared by using alkaline bath were 245mAh per gram of coated alloy (327mAh per gram of alloy) and appeared a considerable degradation with increasing number of cycles. The decrease of the discharge capacity after 100 cycles was about 30%

It can be suggested that, with a slight of improvement, this electroless copper plating method could be applied to the preparation of the rare earth-nickel based alloy electrode.

### 1. 서 론

충전식 전지(2차전지)는 편리한 전기 에너지를 반복해서 저장·방출할 수 있다는 장점때문에 가정용 전기 제품은 물론 산업용 및 군수용 전기 기기에 이용되고 있다. 현재 가장 널리 이용 되고

있는 Ni(OH)<sub>2</sub>-Cd(OH)<sub>2</sub> 충전식 전지 (일명 Ni-Cd 전지)는 중금속인 Cd를 함유하고 있어 날로 증가되어가는 환경 오염등의 문제로 인해 대체 전지 필요성이 부각되고 있다. 최근 금속수소화물(metal hydride : MH) 전지가 Ni-Cd전지의 대체전지로서 주목을 받고 있다. 이 Ni-MH 전지는 Ni-Cd 전지

에서 음극으로 사용되는 중금속 Cd 전극 대신 금속수소화물 전극을 사용함으로써 환경 오염의 위험이 없고, 에너지 밀도가 크고 (Ni-Cd 전지 또는 lead-acid 전지의 약 1.5-2 배, 50-60 Wh/Kg, 150-200 Wh/l)<sup>1)</sup> 충·방전 속도가 빠르며<sup>2)</sup> 저온, 고충전 속도에서도 에너지 효율이 크고, 밀폐형 전지의 제조가 용이하다는 장점을 가지고 있다.

그러나 Ni-MH 전지는 고용량의 수소저장합금을 사용할수록 즉 에너지 밀도가 높을수록 사이클 수명이 짧다는 문제점을 안고 있다. 이 전지의 사이클 수명을 증가시키기 위한 방안으로 Ishikawa 등<sup>3,4)</sup> 은 수소 저장 합금 분말을 무전해 구리 도금함으로써 금속수소화물 전극의 수명을 연장시킬 수 있었다고 보고하였으며 Willems 등<sup>5)</sup> 은 LaNi<sub>5</sub>계 수소 저장 합금에 대해 Ni의 일부를 Co나 Al, Si 등으로 치환함으로써 전극 용량 (수소 저장 용량)은 감소하였으나 사이클 수명은 현저히 증가하였다고 발표하였다.

Ishikawa 등<sup>3,4)</sup> 이 사용해온 알카리 욕에서 합금 분말의 무전해 구리 도금법은 사이클 수명 연장 효과 외에도 금속수소화물 전극의 특성 및 제조 과정과 관련하여 많은 잇점이 있으나 공정이 복잡하고 비용이 많이 들며 SnCl<sub>2</sub> PdCl<sub>2</sub> 와 같은 유독성 약품을 많이 사용한다는 문제점을 안고 있다.

따라서 본 연구에서는 사이클 수명을 증가시키기 위한 방법으로 기존의 알카리 무전해 구리 도금법등에서 행한 SnCl<sub>2</sub> PdCl<sub>2</sub> HCl을 이용하는 도금의 예비처리를 생략하여 유독성 약품의 사용과 공정을 줄인 알카리 도금 방법을 이용하였으며 합금분말을 수소화 반응에 의해 수소가 흡수된 상태에서와 수소화 반응을 행하지 않는 상태에서 구리도금하여 전극의 특성을 비교 분석하였다.

## 2. 실험방법

### 시료

본 실험에서 사용한 금속수소화물 전극 제조용 수소 저장 합금은 희토류-Ni계의 (LM)Ni<sub>4.9</sub>Co<sub>0.1</sub>

Mn<sub>0.206</sub>Al<sub>0.206</sub> (LM: La-rich mischmetal. 일본 JMC 사) 합금으로 수소 저장 용량이 비교적 크고 상온에서의 평탄 압력이 약 0.6 기압이다.

### 도금

알카리 도금은 기존의 도금방법중 PdCl<sub>2</sub> SnCl<sub>2</sub> 를 사용하는 전처리 과정을 생략하였다. 도금액 제조는 CuSO<sub>4</sub> 수용액중에 NaOH을 적당량 가하여 PH가 약 12 정도 되도록 한 후 착화제 및 안정제로서 Ethylenediaminetetraacetic acid(이하 EDTA, 30g/l), 글리신 (H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COOH, 3g/l)을 첨가하였으며 환원제로는 HCHO(10cc/l)을 사용하였다. 도금은 도금액의 온도를 약 60°C 정도로 올린 다음 도금할 합금분말을 넣고 교반함으로써 이루어 졌으며 30분후에 거의 완료 되었다. 도금된 구리의 양은 25wt%가 되도록 도금전 CuSO<sub>4</sub> 량으로 조절 하였으며 도금 후의 무게측정으로 확인하였다. 도금된 합금분말은 증류수에 세척하고, 건조시킨 후 진공중에 보관 하였다.

### 냉간 압착 및 전극 구성

구리 도금된 합금 분말 약 0.12g을 취하여 직경 10mm의 disk형태로 냉간 압착하여 전극을 제조하였다. 압착 압력은 약 6ton/cm<sup>2</sup>로 하였다. 제조된 disk 형태의 전극에 Ni grit로 만든 지지대를 연결하여 음극으로 사용하였다.

### 충, 방전 실험

충, 방전 실험을 위한 전지 cell의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 전해질로는 6M의 KOH 수용액을 사용하고, cell 용기는 glass 또는 KOH용액과의 반응성이 없는 테프론으로 만들었으며, 한쪽 극은 금속수소화물 전극, 대극으로는 나선 형태의 백금 전극, 보조극으로는 포화 chromel 전극 (saturated chromel electrode; SCE)을 사용하였다. 충, 방전 사이클 실험은 전극의 활성화 단계인 처음 약 10 사이클 까지는 충, 방전 모두 전류 밀도를 10mA로

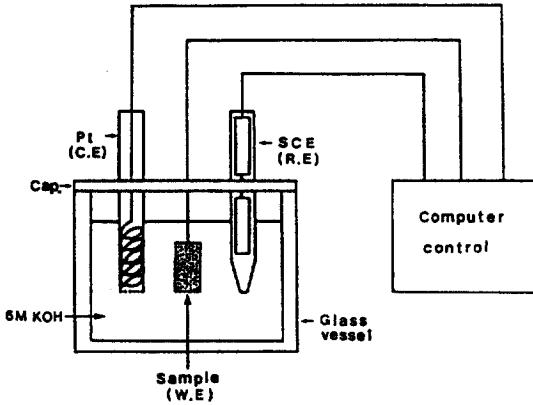


Fig. 1 Schematic diagram of charging-discharging apparatus

하고 그 이후부터는 15mA로 하였으며, 충전 시간은 10mA에 대해서는 200분, 15mA에 대해서는 130분으로 하였다. 방전 시에는 도금된 구리의 산화를 방지하기 위해 방전 전위가 약 -0.85 V (vs. SCE)가 될때 방전을 종료하였다. 그리고 충전과 방전이 바뀔 때마다 60초 동안의 정지 시간(rest time)을 주었다.

### 3. 결과

#### 3.1 도금조건 및 형태

알카리 무전해 도금은 수소화 반응을 하지않은 합금분말과 수소화반응을 행한 합금분말에 대해서 구리 도금을 행하였다. 도금은 약 60°C 온도에서 약 30분정도에 도금이 완료 되었으며, 합금분말의 수소화 반응 유무에 따라 도금속도의 차이는 보이지 않았다. 이는 구리의 석출이 환원제에 의해 이루어 지기 때문에 합금분말의 표면 상태는 도금속도에 영향을 미치지 못하였다. 일반적으로 알카리 도금에 있어서 도금속도에 영향을 미치는 인자는 PH, 환원제, 온도 등이며 PH 12-14정도에서 환원제의 첨가량이 많을수록, 온도가 높을수록 도금속도가 빠르다고 알려져 있다. 이들 인자중 액의 온도가 가장중요하다. 액의 온도가 조

그만 높게되면 액 조성이 잘 조절 되었다 할지라도 쉽게 액 분해를 일으킬 수 있기 때문이다.<sup>6)</sup> 따라서 실험에서도 도금속도를 높이고 액을 안정화 시키기 위해 상온 알카리 구리도금액중 착화제인 롯셀염 대신 EDTA를 사용하였으며 액 안정화를 위해 글리신 (H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COOH)을 첨가하였다.

알카리욕에서 도금된 구리의 입자는 산화된 색깔을 보이는데 이는 다음 반응식<sup>6)</sup>에서 처럼 2가의 구리이온이 1가로 환원이 되면서 아산화구리 (Cu<sub>2</sub>O)로 석출이 되었기 때문으로 생각된다.



25wt% 구리도금한 후 도금된 구리 형태를 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 그림 2에 실었다.

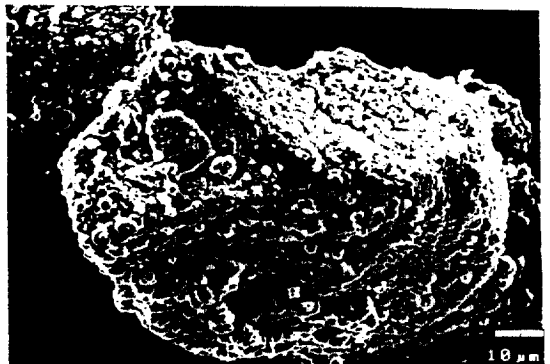


Fig. 2 Scanning electron micrographs of the copper-coated alloy powder

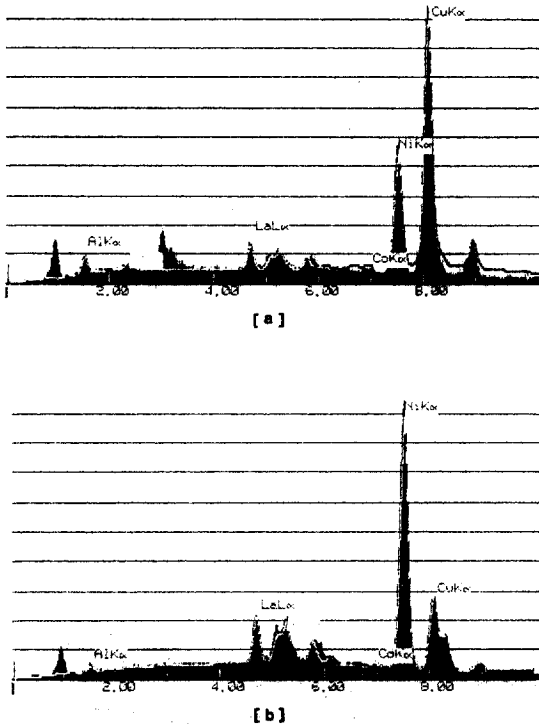


Fig. 3 EDX profiles for the copper-coated alloy powder

a : deposit region b : deposit-free region

도금된 구리의 입자형태는 구형을 보이며 균일하게 도금층이 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 그림 3은 비교적 구리 입자가 보이지 않는 부위 (그림 3-a)와 도금입자 부위 (그림 3-b)를 EDX 분석한 것으로서 도금 입자가 보이지 않는 부위도 구리로 덮혀 있음을 알 수 있다. 구리 도금된 합금분말을 약 6 tons/cm<sup>2</sup>로 냉간 압착하여 직경 10mm, 두께 약 0.24 mm의 disk형 전극을 만든 후 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과를 그림 4에 실었다. 냉간 압착 시 소성 가공에 의한 구리들끼리의 기계적 용접(mechanical welding) 현상과 이 전극내에 전해질이 침투할 수 있는 공간이 충분하다는 것을 보여 주고 있다.

### 3. 2 층, 방전 사이클 특성

그림 5는 구리 도금한 전극의 층, 방전 사이클링

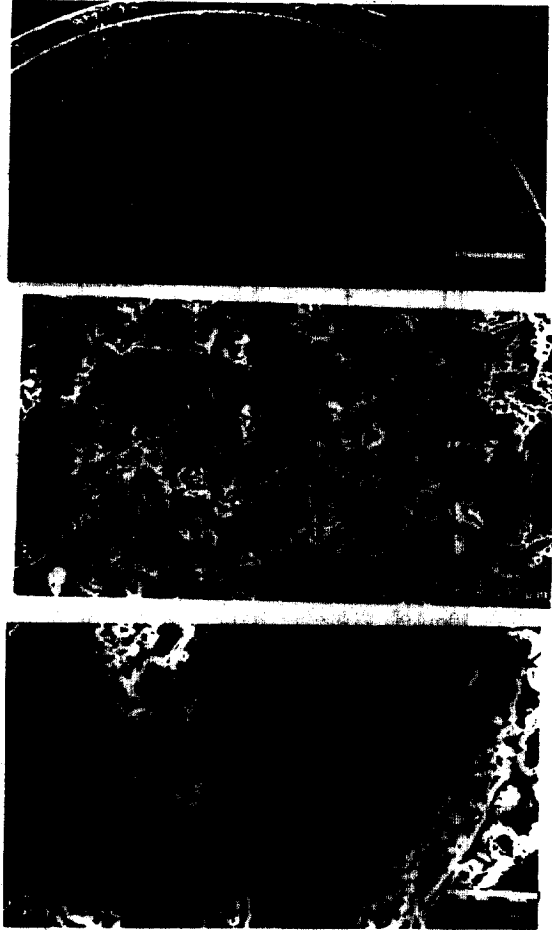


Fig. 4 Scanning electron micrographs of the copper-coated and compacted alloy electrode

시 전위-시간 곡선들의 일부를 나타낸 것이다. 충전 및 방전 시의 전위 곡선이 매우 편평하게 나타나 층, 방전 속도가 매우 빠름을 알 수 있다. 즉 이는 내부 저항이 작다는 것을 의미한다. 어느 전극이나 모두 사이클이 진행됨에 따라 방전 용량이 감소하는 것을 알 수 있다. 층, 방전 개시 후 1시간에서의 전위를 측정하여 각각 충전 전위 및 방전 전위로 정하고 이 전위를 사이클 수에 따라 나타내면 그림 6과 같다. 활성화 단계인 처음 10 사이클 까지 (전류 10mA)의 전위를 보면 그림에서 알 수 있

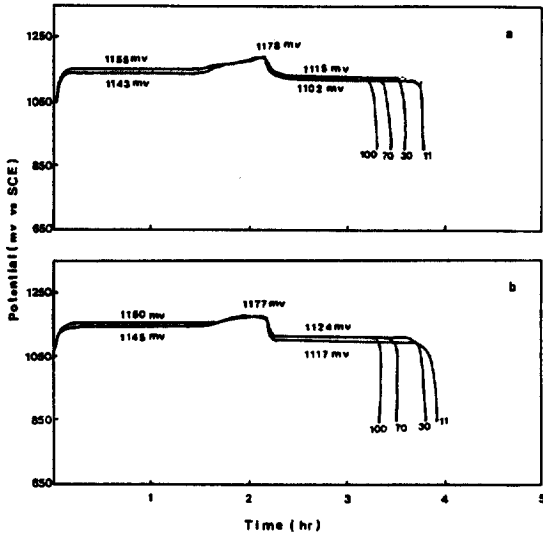


Fig. 5 Charging and discharging potential curves of the alloy electrode at various cycles  
a : nonhydride-coated electrode b : hydride-coated electrode

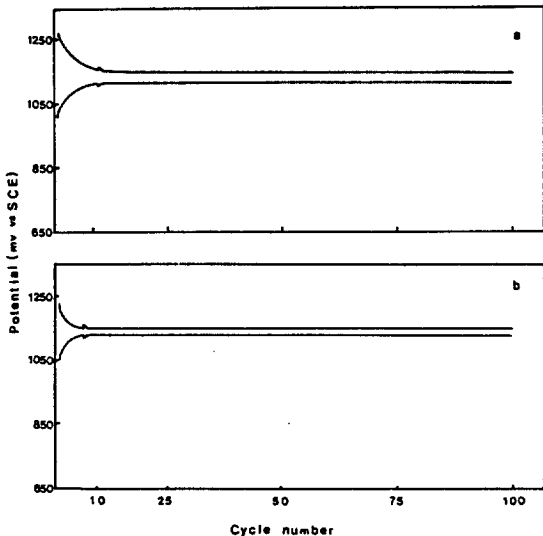


Fig. 6 Variations of charging and discharging potentials of the alloy electrode with cycles  
a : nonhydride-coated electrode, b : hydride-coated electrode

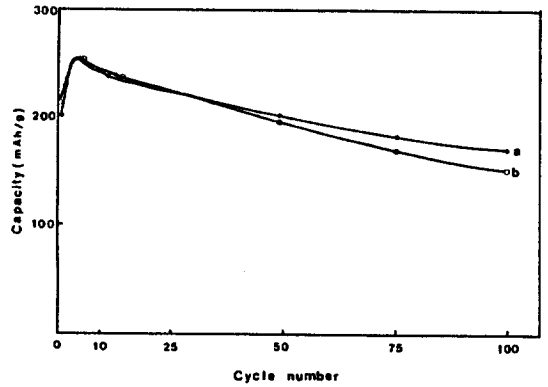
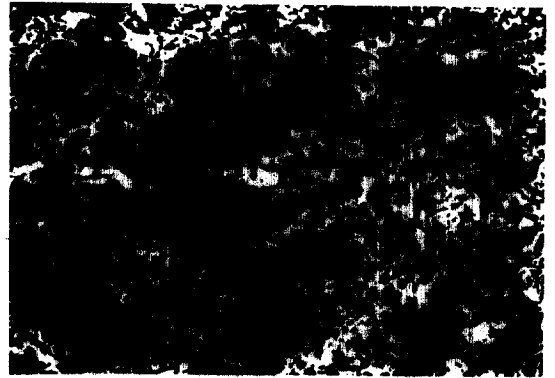


Fig. 7 Variation of discharge capacity of the alloy electrode with cycles  
a : nonhydride-coated electrode, b : hydride-coated electrode

듯이 모든 전극에 있어서 4-5 사이클까지의 충전 전위는 급격히 낮아지고 방전 전위는 급격히 높아져 hysteresis gap이 좁아지다가 차츰 안정화되었다. 10사이클 이후 전류가 15mA가 되면 다시 충전 전위는 조금 높아지고 방전 전위는 조금 낮아지나 사이클링이 진행됨에 따라 거의 일정한 전위를 유지하였다. 이 때의 충, 방전 전위는 1143 mV, 1115mV (그림 6-a)와 1145mV, 1124mV (그림 6-b)로 hysteresis gap은 약 20-30 mV였다. 수소화 반응을 행한후 도금한 전극들에 있어서 hysteresis gap이 작게 나타나는 것은 수소화 반응을 하지않는 전극에 비해 전극의 내부 저항이 작아 충방전 속도가 훨씬 빠름을 의미한다. 그 이유는 수소화 반응에 의해 합금 분말의 미세화로 표면적이 커 수소흡수, 방출 속도가 크기 때문이라 하겠다. 그림 7은 전극들의 전위 곡선들로 부터구한 사이클수에 따른 방전 용량을 나타낸 것이다. 최대 방전 용량은 두 전극 모두 약 245 mAh/g (순수 합금 무게만을 고려하면 약 327 mAh/g)로 비교적 높게 나타났다. 일반적으로 금속수소화물 전극의 방전 용량은 금속 수소화물의 수소저장 용량과 내부 저항 (전극 고유의 방전 반응 속도에 의존)에 의해 결정되는데

특히 금속수소화물의 수소저장 용량 (이른 방전 용량)이 더 중요하다 (RE) Ni<sub>5-x</sub>Mx 계 합금의 수소 저장 용량은 M이 무엇이냐에 따라서도 다르지만 주로 x 값에 따라 크게 달라진다. x가 0.5 이하이면 이른적인 방전 용량은 약 350±30 mAh/g, x가 0.5-1.0 이면 330±30 mAh/g, x가 1.0-1.5 이면 310±30 mAh/g, x가 1.5-2.5 이면 280±30 mAh/g이라 할 수 있다.<sup>7-9</sup> 그러나 실제 방전 용량은 내부 저항 때문에 이른치보다 약 50 mAh/g (방전 전류 200 mA/g)정도 낮게 나타난다. 본 실험에서 사용한 합금의 경우 x값이 약 0.5이므로 이른 방전 용량이 높고, 내부 저항이 작아 실제 방전 용량이 높게 나타난 것으로 풀이된다. 싸이클에 따른 방전용량 감소는 수소화 반응을 하지 않고 도금한 전극보다 수소화 반응후 도금한 전극에서 크게 나타났다. 이처럼 수소화 반응후 도금한 전극이 싸이클에 따른 방전 용량의 감소가 큰 원인은 수소화 반응에 의해 합금 분말이 더욱 미세화되어 전해질에 노출되는 합금 표면적이 크고, 그에 따른 합금의 부식 속도도 크기 때문으로 풀이된다. 100 싸이클 후 방전 용량을 보면 수소화 반응 후 도금한 전극에 있어서 초기 최대방전용량의 65%, 수소화 반응을 하지않는 전극에서는 70%로서 방전용량의 감소가 심하였다. 본 실험에 사용한 전극의 싸이클링에 따른 방전 용량 감소치는 LaNi<sub>5</sub> 보다는 작고 LaNi<sub>2.5</sub>(CoAlSi)<sub>2.5</sub> 보다는 큰 것으로 나타났는데 이는 본 합금에 내식성이 큰 Co 함량이 작고 부식성이 큰 Mn이 다량 함유되어 있기 때문으로 해석된다. 100 싸이클 후 전극 표면을 전자 주사 현미경으로 관찰한 결과를 그림 8에 나타내었다. 수소화 반응 하지 않고 도금한 전극의 경우가 수소화 반응후 도금한 전극에 비해 탈락이 적음을 알 수 있다. 이는 수소화 반응을 행하지 않는 전극은 입자가 조대하고 표면적이 적어 같은 양의 구리 도금에 있어서 표면적당 도금된 구리 도금량이 많아 전극 제조시 분말들 사이의 압착성이 좋기 때문으로 생각 된다. 첨가제 사용 및 도금방법의 개선을 통해 이러한 탈락 현상을 어느정도 줄일 수 있을 것으로 생각된다.



[ a ]



[ b ]

Fig. 8 Scanning electron micrographs of the electrode shown after 100 cycles  
a : nonhydride-coated electrode b : hydride-coated electrode

#### 4. 결 론

(LM) Ni<sub>4.45</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.205</sub>Al<sub>0.205</sub> 수소 저장 합금 분말을 수소화 반응 한 상태와 수소화 반응을 하지 않는 상태에서 알카리 무전해 구리 도금하고, 이를 냉간 압착하여 제조한 금속수소화물 전극의 특성에 대한 주요 연구 결과는 다음과 같다.

1) 최대 방전용량은 도금전 수소화 반응처리에 관계없이 약 245 mAh/g (순수 합금만의 무게로 계산하면 327 mAh/g)을 나타내었다.

2) 충, 방전에 대한 활성화 속도는 수소화 반응 후 도금한 전극이 수소화반응을 하지않고 도금한 전극보다 빨랐으나 사이클링에 따른 전극 용량 감소는 더 컸다.

3) 수소화 반응후 도금한 전극은 수소화 반응을 하지 않는 전극에 비해 사이클 도중 탈락이 심하였다.

4) 알카리 무전해 도금법은 도금속도가 느리고 유독성 약품사용이 많으며 전극 특성도 떨어져 급속 수소화물 전극 제조에 응용하기 위해서는 좀 더 개선이 필요하다.

## 후 기

본 연구는 1991년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구 조성비에 의하여 연구 되었습니다. 지원해 주신 한국학술진흥재단에 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. T. Sakai H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato, K. Oguro and H. Ishikawa, J. Electrochem. Soc., 137 (3) (1990) 795
2. 石倉 良和, 技術 別冊附錄 23 (1991. 7)
3. H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato H Suzuki and E. Ishii, J. Less-Common Met. 107 (1985) 105
4. H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii, J. Less-Common Met. 120 (1986) 123
5. J. J. G. Willems and K. H. J. Buschow, J. Less-Common Met., 129 (1987) 13
6. 공업진흥청, 구리, 니켈, 크롬 도금 작업표준 기술지도 180 (1981)
7. T. Sakai, T. Hazama, H. Miyamura, N. Kuriyama, A Kato and H.Ishikawa, J. Less-Common Metals, 172-174 (1991) 1175
8. F. Meli and L. Schlapbach, J. Less-Common Metals, 172-174 (1991) 1252
9. Z.-P. Li, Y. Q. Lei, C.-P. Chen, J. Wu and Q.-D. Wang, J. Less-Common Metals, 172-174 (1991) 1260