

흑연분말을 이용한 다공성 니켈지지체의 제조에 관한 연구

박성용, 백지흠, 조원일, 조병원, 윤경석

화공연구부 전기화학연구팀, 한국과학기술연구원

A Study on the Fabrication of Porous Nickel Substrates Using Graphite Powder

S. Y. Park, C. H. Paik, W. I. Cho, B. W. Cho, and K. S. Yun

Div. of Chemical Eng., KIST

P. O. BOX 131, Cheongryang, Seoul, 136-791, Korea

Abstract

A nickel mesh and an expanded nickel sheet were used as a current collector for supporting active materials of cathode in rechargeable batteries, while a porous nickel substrate was extensively studied because of its 3-dimensional structure which has high capabilities for active materials and current collection. Optimum coating conditions were studied by SEM and two step d. c. constant current electrolysis for the graphite coating and electro-plated nickel on an urethane substance which was highly porous and 3-dimensional structure. The density and the porosity of nickel support obtained by using two step current density and 80 ppi urethane substance were $0.38\sim 0.40\text{ g/cm}^3$ and $94\sim 96\%$, respectively. It was possible to fabricate a highly porous and good packable nickel substrate using two step current density and surfactants at sulfamic acid nickel plating bath.

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 있다¹⁻⁵⁾. 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 가능하

다. 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 충전전 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^{6, 7)}, 이러

한 소결식 니켈 양극에서는 집전체로서 니켈망이나 팽창된 니켈판을 사용하기 때문에 2차원적인 집전효과만 얻어지므로 전극을 두껍게 할 수 없고 도전재를 일정량 첨가해야 하며 집전체로부터 멀리 떨어진 부분의 미반응에 의해 이용률이 떨어지게 된다⁸⁾.

이에 반해 3차원적인 다공체를 집전체로 사용하게 되면 3차원으로 균일하게 형성된 구조에 활물질을 직접 충전할 수 있고 전극의 두께를 임의로 조절할 수 있으며, 기공의 크기에 의해 집전효과가 결정되므로 전극의 이용률을 극대화 시킬 수 있다^{1, 7)}. 이러한 3차원적 니켈 다공체의 제조방법에는 습식 도금 방법^{9, 10)}과 CVD방법¹¹⁾ 등이 있으며, 저자들이 발포우레탄에 무전해 니켈도금과 전기도금을 함으로써 발포상 니켈지지체를 제조하였으나, 제조공정이 복잡한 단점을 가지고 있다¹²⁾. 이러한 제조공정의 복잡성을 줄이기 위하여, 본 연구에서는 발포우레탄에 무전해 니켈도금을 하는 대신에, 전도성이 우수한 흑연분말을 피복하여 전도성을 부여한 후 전기도금하여 다공성 니켈을 제조하였으며, 전기도금조건에 따른 다공성 니켈의 구조 및 형상을 연구하였다.

2. 실험

전도성 흑연을 피복하여 다공성 니켈을 제조하는 공정도는 Fig. 1에 나타낸 바와 같으며, 각 공정별로 자세히 설명하면 다음과 같다.

2. 1. 전도성 흑연피복

발포우레탄은 비전도성 물질로서 직접 전기도금할 수 없으므로 전도성 흑연분말을 피복한 후 전기도금을 행하였다. 흑연이 피복된 발포우레탄의 비저항 값은 알코올의 희석비율에 따라서 변하므로 알코올과 흑연분말의 비율 1 : 1 ~ 10 : 1로 변화시키면서 비저항을 측정하였다. 비저항의 측정은

Fig. 2와 같은 장치를 이용하여 벌크저항치를 측정하여 비저항값으로 환산하였다. 다른 방법으로는

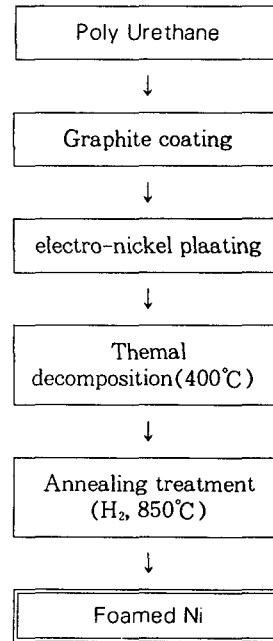


Fig. 1. Foamed nickel fabrication process.

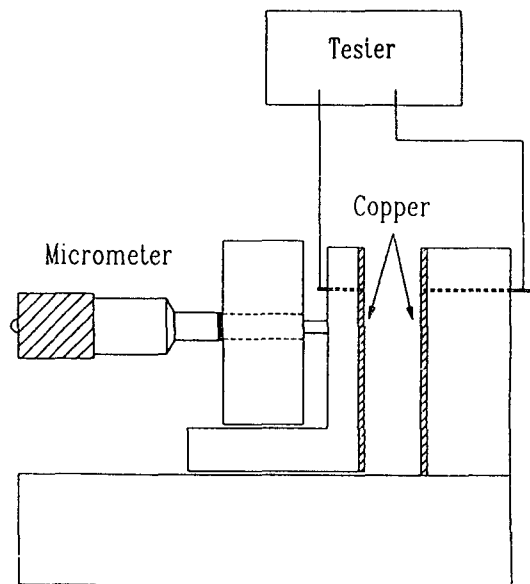


Fig. 2. Schematic diagram of resistivity measuring apparatus for carbon coated polyurethane.

Four point probe resistivity meter(Four Dimensions U. S. A.)로 판저항을 측정하여 비저항을 구하였다.

2. 2. 전기도금

전도성 흑연분말의 피복에 의해 전기전도성이 부여된 우레탄에 전기도금을 하여 최종적으로 다공성 니켈전극을 제조하였으며, 적합한 도금조건은 무전해도금 후 전기도금으로 니켈을 도금할 때 분극실험을 통하여 얻은 조건을 사용하였다¹²⁾. 아크릴로 만들어진 하우징에 우레탄을 고정시켜 도금을 할 경우 도금욕으로는 Table 1에 나타낸 황산니켈욕 중에서 저 pH 와트욕을 사용하였고, 연속으로 다공성 니켈을 제조할 경우 고속도 도금이 가능한 설파산욕을 사용하였으며, 이때 사용한 도금욕은 Table 2와 같다. 전기도금은 D. C power supply를 사용하여 도금을 하였으며 정전류도금 방법으로

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

| Bath composition and conditions | Low pH Bath |
|--|-------------|
| Nickel Sulfate (g / ℓ) | 330 |
| Nickel Chloride (g / ℓ) | 45 |
| Boric Acid (g / ℓ) | 38 |
| pH | 1.5~4.5 |
| Temperature (°C) | 45~60 |
| Cathode Current Density (mA/cm ²) | 20~100 |

Table 2. Solution compositions and conditions for continuous electrochemical plating of nickel

| | |
|--|---------------------------|
| Nickel Sulfamic acid, Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O | 650 g/L |
| Nickel Chloride, NiCl ₂ ·6H ₂ O | 15 g/L |
| Boric acid, H ₃ BO ₃ | 36 g/L |
| pH | 3.7~4.0 |
| Temperature | 60°C |
| Cathode current density | 50~800 mA/cm ² |

전류밀도 및 도금시간 변화에 따라 니켈을 도금하였다. 니켈도금시 사용된 전기도금장치의 개략도를 Fig. 3에 나타내었다.

도금시 양극으로는 고순도(99.98%)의 왕관형 니켈을 티타늄 바스켓에 넣어 사용하였고 우레탄을 지지해 주고 전류를 흘려주기 위해서 티타늄으로 만든 롤러와 아크릴로 만든 평판형태의 하우징을 제작하여 사용하였다.

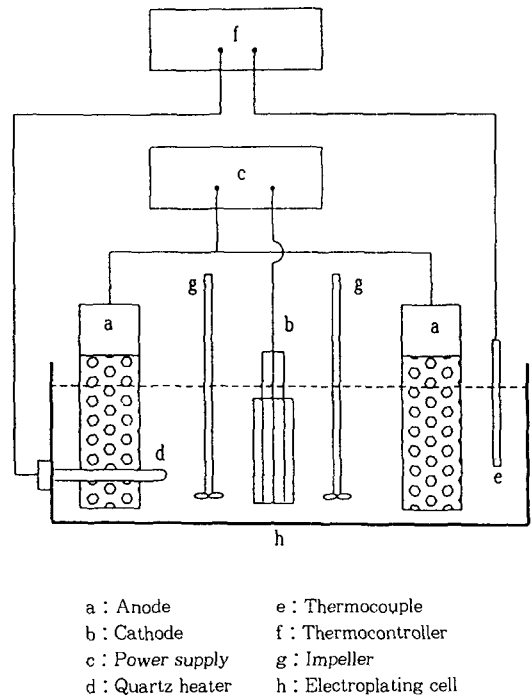


Fig. 3. Schematic diagram of nickel plating apparatus (a) and electrode configuration (b)

2. 3. 열분해 및 열처리

전기도금된 다공체 내부의 우레탄은 열분해시켜서 제거하였으며, 열처리과정을 거쳐 최종 니켈 다공체를 얻었다. 전기도금된 상태의 니켈 다공체는 내부에 우레탄이 남아 있으며, 도금과정 중에 수소의 유입으로 인하여 연성이 좋지 않으며, 부러지기 쉽다. 따라서 내부의 우레탄을 제거하고, 연성을 부여하기 위하여 고온에서 연화시켜야 한다. 우

레탄은 비교적 저온에서 열분해되지만, 유독가스가 많이 발생하며, 저온부에서 다시 용착이 일어나기 쉽다. 또한 열분해된 니켈 다공체는 연성이 좋지 않고 표면이 산화되어 금속광택을 띠지 못한다. 고온에서 수소 환원처리를 하여 연성이 있으며, 금속광택이 나는 금속 니켈다공체를 얻을 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 흑연피복

우레탄에 전도성을 부여하기 위해서 우선 흑연이 침적된 알코올 용액에 우레탄을 담근후 이를 니켈 메쉬로 만들어진 판 위에 놓은 다음 오븐에서 건조시켜 알코올을 완전히 증발시켜 흑연을 피복 하였다. 흑연분말의 용재로 사용된 알코올의 희석비에 따라서 흑연이 피복된 우레탄의 비저항 값을 Table 3에 나타내었으며, bulk 저항으로부터 비저항을 구하기 위하여 다음과 같은 관계식을 이용하였다¹³⁾.

$$R = \rho \frac{\ell}{A} \dots\dots\dots(1)$$

여기서, R은 측정된 저항(Ω), A는 측정시편의 단면적(cm^2), ℓ 은 측정 시편의 두께(cm)이다. 그리고 표면저항을 측정하여 비저항을 구하기 위해서는 다음과 같은 식을 사용하였다¹⁴⁾.

$$\rho = R_s \times t \times c \dots\dots\dots(2)$$

여기서 R_s 는 판저항(sheet resistance), t는 시편의 두께(cm)이며, c는 보정상수로서 four-point probe 사이의 간격(s)과 시편의 두께(t)와의 비(t/s)로 표시된다. t/s가 충분히 큰 값을 갖는 경우, 이 값은 1이 되므로 여기서는 이 값을 1로 놓고 계산하였다.

알코올의 희석비가 증가함에 따라서 흑연이 피복된 우레탄의 비저항 값은 증가하며 무전해 도금방법으로 니켈이 도금된 우레탄의 $10^5 \sim 10^7$ 배 이상 큰 값을 갖는 것으로 나타났다. 즉, 희석비가 증가할수록 전도성을 갖는 흑연의 용액 중의 함량이 감소하므로 저항치가 증가하게 되며, 불필요한 흑연의 손실을 막기 위하여 적합한 희석비의 적용이 요구되었다.

Fig. 4와 5에 알코올의 희석비에 따른 흑연피복 우레탄의 표면형상을 나타냈는데, 15:1로 희석시킨 흑연용액에서 피복시킨 우레탄의 경우는 내부기공이 흑연분말로 막히지 않았으나, 5:1로 희석시킨 경우는 흑연이 우레탄의 표면을 많이 막고 있는 것을 관찰할 수 있었다.

알코올의 희석비를 늘이면 비저항의 증가로 니켈 전기도금시 셀전압이 상승하게 되어, 도선의 접촉부분인 우레탄의 가장자리에서부터 가운데 부분까지 전류 구배가 생겨 균일한 도금을 할 수 없게 된다. 반면에 알코올의 희석비를 줄이면, 비저항은 감소하지만, 우레탄 표면에 입혀지는 흑연의 양이 많아지므로 제조원가의 상승요인이 되는 동시에, 우레탄 기지의 열린 기공이 흑연으로 막혀져서, 전

Talbe. 3. Specific electric resistivity of poly urethane after coating graphite powders.

| Ethanol : graphite | specific resistivity(Ω -cm), 27 ppi | | specific resistivity(Ω -cm), 80 ppi | |
|--------------------|---|---------------------|---|---------------------|
| 15 : 1(1st appl.) | <i>$+1.3 \times 10^7$</i> | * 1.1×10^7 | <i>$+4.9 \times 10^8$</i> | — |
| 15 : 1(2nd appl.) | <i>3.7×10^6</i> | 2.7×10^6 | <i>1.0×10^7</i> | * 3.0×10^7 |
| 10 : 1 | <i>4.3×10^7</i> | 4.6×10^7 | <i>5.8×10^7</i> | 5.0×10^7 |
| 7 : 1 | <i>3.8×10^6</i> | — | <i>3.5×10^6</i> | — |
| 5 : 1 | <i>1.2×10^5</i> | — | <i>2.8×10^5</i> | — |

* *Italic* : bulk resistivity, **Gothic* : sheet resistivity

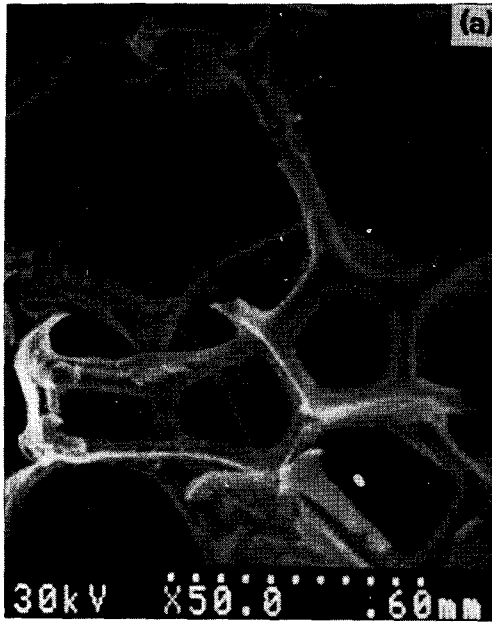


Fig. 4. S. E. M. photographs of carbon coated poly-urethane (27ppi) foam.
(a) 15 : 1 (b) 5 : 1

기 도금시 니켈이 내부 기공에까지 도금되지 못하게 된다.

본 실험에서는 27 ppi의 우레탄을 사용한 경우는

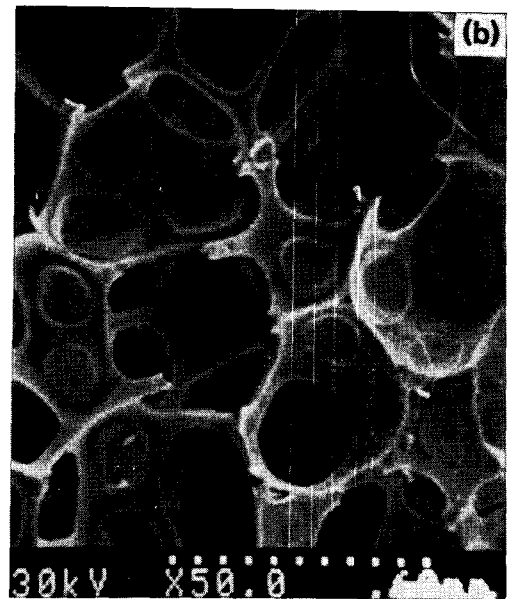
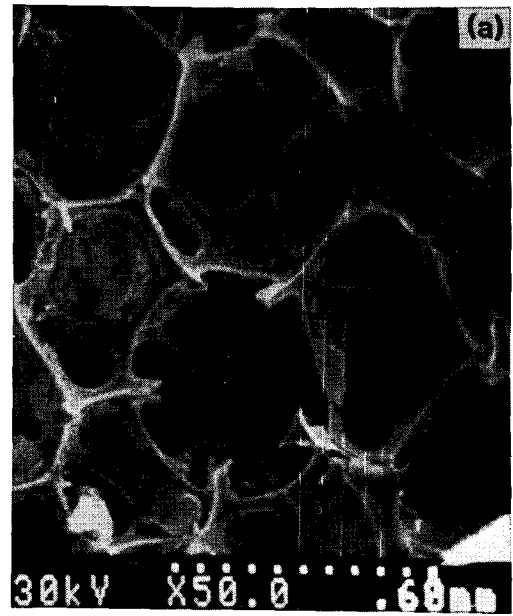


Fig. 5. S. E. M. photographs of carbon coated poly-urethane (80ppi) foam.
(a) 15 : 1 (b) 5 : 1

회석비를 15 : 1로 하여 이 우레탄에 도금을 하였으며, 80 ppi의 우레탄을 사용하여 도금한 경우에는 7 : 1 회석된 우레탄을 사용하였다.

3. 2. 전기도금

무전해 니켈이 도금된 우레탄은 비저항이 금속과 같거나 그 이상이므로 내부까지 도금을 하기 위하여 낮은 전류밀도로 도금을 하였으나, 흑연이 피복된 우레탄은 저항이 매우 크므로 낮은 전류밀도로 전기도금을 할 경우 도금이 되지 않을 뿐만 아니라 도금이 된다 하더라도 도금 시간이 오래 걸리게 되며 연속적으로 다공성 니켈을 제조하기가 어렵다. 낮은 전류밀도로 장시간 도금을 할 경우, 도금이 되더라도 도선이 접촉된 부분에서 먼저 도금이 일어나고, 그 다음 안쪽으로 도금이 되어 균일한 두께로 도금을 할 수 없으며, 또한 우레탄의 내부까지 도금이 되려면 오랫동안 도금을 해야 하므로, 표면에서의 계속적인 도금에 의하여 표면의 열린 기공이 막히게 되어 원하는 형상의 다공성 니켈전극을 얻을 수 없다.

본 연구에서는 이와같은 문제를 해결하기 위해서 두가지 방법을 이용하여 전기도금을 하였다. 우선 연속 공정이 가능하게끔, 티타늄으로 만든 드럼위에 우레탄을 고정시켜 이 드럼을 회전시켜 전기도금을 하였으며 고속도 도금을 할 수 있도록 도금액을 설파산욕을 사용하였다. 그리고 도금시 초기에는 저전류밀도로 표면을 도금한 후 고전류밀도로 도금을 하였다¹⁵⁾. 설파산 니켈 도금액에서 얻을 수 있는 니켈 석출물은 내부 용력이 적으며 유연성이 있고 인장 강도가 비교적 높은 성질을 나타낸다. 또한 도금속도가 빠르므로 고속도 도금을 할 수 있다. 설파산 니켈 도금액에는 전(全)설파산 도금액 및 염화물을 함유한 설파산 도금액, 고속도 설파산 도금액의 3가지 종류가 있는데, 본 실험에서는 고속도 설파산 도금액을 사용하였다. 이 도금액은 설파산 니켈의 농도가 높아 고속도 도금이 가능하고 도금액의 조성, 작업 조건을 잘 유지하면 내부 용력을 적게 할 수 있다. 도금액의 pH를 상승시키기 위해서는 수산화니켈을 첨가하였으며 pH를 낮추기 위해서는 설파산을 첨가하였다¹⁶⁾. 한편, 용력 감소제를 사용하면 석출물이 단단해지고 유연성이 부족

하게 되므로 본 도금액에서는 첨가하지 않고 도금을 하였다.

도금 초기에는 우레탄과 접촉된 티타늄 드럼에 도금이 되며 그 후 도금액과 접촉되는 표면에만 도금이 되었으며 내부는 도금이 되지 않았다. 이와같은 원인은 흑연이 피복된 우레탄의 저항이 티타늄 드럼의 저항보다 현저히 크므로 우선 티타늄에 먼저 도금이 되며 그후 충분히 도금이 이루어지면 도금액과 접촉되는 우레탄에 도금이 되는 것으로 생각된다. 이렇게 도금된 우레탄을 뒤집어서 티타늄에 고정시킨 후 반대편에 도금을 한 결과 역시 도금은 도금액과 접촉되는 표면에만 되었으며 도금시간을 증가시켜도 우레탄의 내부 까지는 도금이 되지 않았으며 도금층은 표면으로만 자라는 형상을 보여 주었다.

두번째 도금방법으로는 우레탄을 아크릴로 만들어진 하우징에 넣어 우레탄의 가장자리만을 음극 리드선과 연결시켜 도금셀의 중앙에 놓고 니켈 양극을 양쪽에 배치하였으며 도금액은 모터와 연결시킨 회전날개를 이용하여 회전시켰다. 도금액은 우레탄의 내부까지도 도금이 가능한 저 pH 황산니켈욕을 사용하였으며, 정전류법으로 2~10A/dm²의 전류밀도 범위에서 전기도금을 하였다. 도금이 진행되면서 흑연이 피복된 우레탄 기지의 저항이 감소함에 따라서, 셀전압은 서서히 감소하다가 일정한 값을 유지하는 양상을 보여 주었다. 도금 초기에는 흑연이 피복된 우레탄의 저항이 높으므로 음극리드선과 니켈 망이 연결된 가장자리부터 우선적으로 도금이 되어 가다가 점차 안쪽으로 도금이 일어났다.

셀전압은 이 단계까지는 서서히 감소하였으며, 우레탄 기지의 표면 전체가 도금이 되면 셀전압은 일정한 값으로 포화되었는데, 이는 니켈의 전기도금에 의하여 일어나는 우레탄 기지와 드럼사이의 접촉저항의 감소가 포화되기 때문이다. 그러나 이 경우에도 역시 니켈이 도금된 우레탄을 관찰해 보면 우레탄의 내부는 도금이 완전히 되

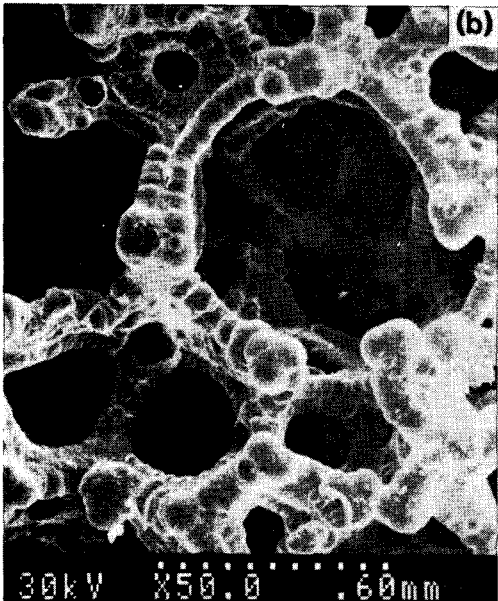


Fig. 6. S. E. M. photographs of nickel plated polyurethane foam (27ppi) with applied current density.

(a) 2 A/dm² for 90min.

(b) 5A/dm² for 60min.

지 않았으며 가장자리 부분은 다른 부분보다 두껍게 도금되었다.

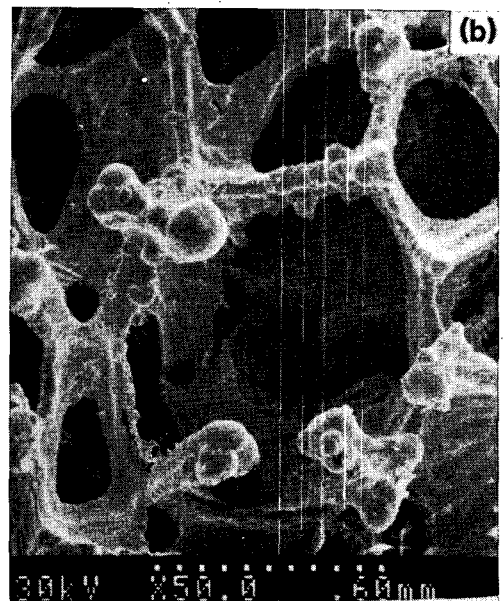
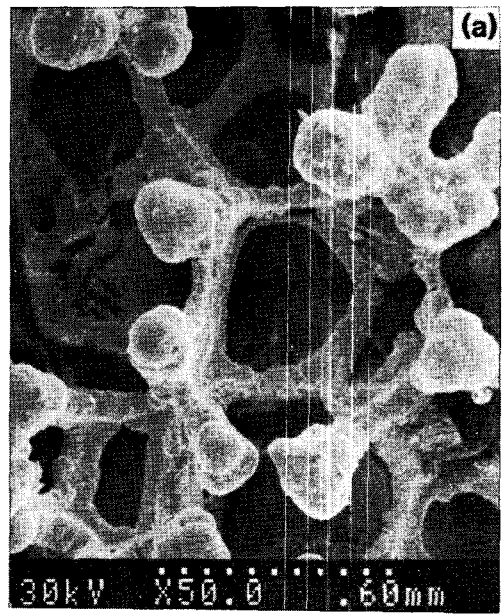


Fig. 7. S. E. M. photographs of nickel plated polyurethane foam (27ppi) with applied current density.

(a) 10A/dm² for 30min.

(b) 20A/dm² for 15min.

Fig. 6과 7에 전류밀도의 변화에 따라 도금된 우레탄 표면의 전자주사현미경 사진을 나타냈다.

Fig. 6(a)는 2 A/dm^2 의 저전류밀도에서 도금된 우레탄 기지의 표면사진인데, 저전류밀도로 도금을 하면 우레탄 기지의 전체 표면을 도금하기 위해서 도금시간이 길어져야 한다. 따라서 가장자리와 안쪽의 두께차이가 생기며 오랜 시간 도금을 하기 때문에 우레탄 기지의 열린 기공이 막히게 되어 3차원 구조의 다공성 니켈 기지를 만들 수 없다. 반대로 전류밀도를 증가시키면, 도금이 우레탄 기지의 전체 표면에 균일하게 되어 두께편차와 우레탄 내부가 막히는 현상은 없어지지만 우레탄 기지의 내부까지 도금이 되기 위해서는 저전류밀도를 사용하는 경우 보다는 짧지만 여전히 다소의 시간을 요한다. 우레탄 기지표면은 계속해서 고전류밀도에서 도금층이 입혀지므로, 표면에 도금이 집중되어 3차원적 우레탄 기지를 구성하는 셀 연결 부분의 도금이 뭉치게 되어 아령모양으로 성장하는 것이 관찰되었다 (Fig. 6(b)).

이상과 같이 도금 두께 차이와 우레탄의 내부가 막히는 현상은 결국 도금 초기에는 흑연이 피복된 우레탄 기지가 갖고 있는 큰 전기저항에 기인하는 음극 리드선이 연결된 우레탄의 가장자리 부분과 내부에 존재하는 전기저항차이 때문에 발생한다. 따라서 도금 초기에는 저전류밀도에서 도금하는 것 보다는 고전류밀도($>10 \text{ A/dm}^2$)로 도금을 하여 빠른 시간에 우레탄 기지의 전표면을 도금을 하는 것이 좋을 것으로 생각된다. 일단, 고전류밀도로 도금을 하면 우레탄 기지의 전표면에 걸쳐서 도금이 되므로 우레탄의 가장자리와 안쪽의 저항차이가 생기는 문제는 해결된다.

그러나 우레탄 기지의 내부와 표면사이의 저항차이는 여전히 남아 있기 때문에, 계속해서 고전류밀도로 도금을 하면 우레탄 기지표면에 대하여 집중적으로 도금이 일어나게 된다. 따라서, 이때부터 저전류밀도로 도금을 하면 우레탄 기지내부까지 도금이 될 것으로 생각된다. 즉, 두가지 단계의 전류밀도로 도금을 하면 우레탄 기지의 표면과 내부도 도금된 다공성 니켈을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

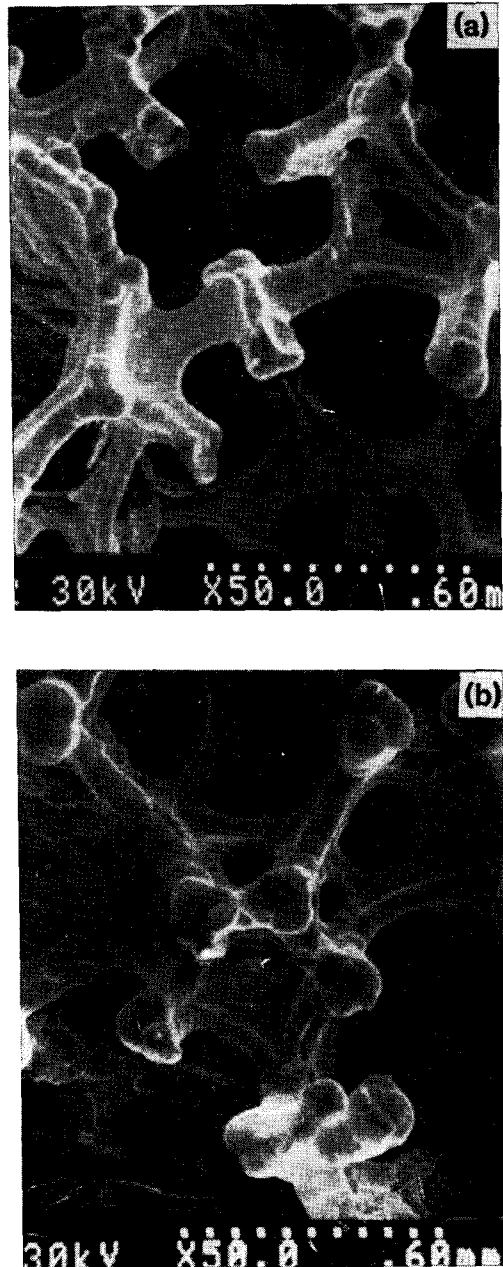


Fig. 8. S. E. M. photographs of nickel plated polyurethane foam (27ppi) with 2-step applied current density.

- (a) 4 A/dm^2 for 30min. after 10 A/dm^2 for 30min.
- (b) 4 A/dm^2 for 30min. after 14 A/dm^2 for 15min.

Fig 8에 두가지 전류밀도로 도금한 우레탄 기지의 표면사진을 나타내었다. 실제로 도금되는 표면을 관찰해 보면 처음 고전류밀도로 도금을 하면 전체가 균일하게 도금이 되며 그 후 저전류밀도에서 도금을 하면 우레탄의 내부까지도 도금이 된다.

Fig. 8의 (a)와 (b)의 차이는 도금시 초기에 고전류밀도의 도금을 하는 경우 전류밀도를 변화시킨 것이다.

도금표면은 전류밀도에 관계없이 우레탄 기지를 구성하고 있는 셀과 셀의 연결 부분이 많이 붙어서 응집된 형태의 도금이 되었다. 이와같이 도금표면이 아령모양으로 도금층이 형성되면 활물질의 이동이 방해받아서 충전이 잘되지 않으며, 충방전시 이부분에 전류가 집중되어 활물질의 결합이 깨지기 쉬워진다. 활물질의 결합이 깨지게 되면, 깨진 부분을 통하여 전기 단락이 일어나 전지 수명이 짧아지게 된다. 결과적으로 니켈이 도금되는 다공성니켈 기지의 표면이 매끄럽게 되어야 전지의 용량과 수명이 증가된다.

도금표면이 뭉쳐지는 것을 방지하기 위해서 도금욕에 첨가제를 첨가하여 도금을 하였다. 일반적으로 니켈 도금의 광택제는 1차 광택제와 2차 광택제가 있는데, 1차 광택제는 $=C-C-SO_2-$ 의 화학식을 가진 것을 말하며, 2차 광택제를 보조합과 동시에 소지가 가지고 있는 광택을 유지해 주고 내부 응력으로 발생된 강한 도금을 좀 더 유연성 있는 상태의 도금으로 해준다. 한편 2차 광택제는 광택을 더욱 향상시켜 주고 평활성을 양호하게 하는 작용을 한다.

본 실험에서는 적절한 도금조건을 찾아내기 위해, 광택제의 성분들이 적절히 배합되어 황산니켈의 도금욕에 사용할 수 있게 제조되어 시판되고 있는 광택제 중 한가지를 선정하여 사용하였다. 시판 광택제는 1차 광택제인 G_1 과 2차 광택제인 G_2 로 구성되어 있는데, 각각의 역할은 G_1 은 광택범위를 넓게 하여 주는 동시에 도금층에 전·연성을 부여 하며 G_2 는 광택과 평활성을 좋게 한다. 사용된 도

금액 조성 조건을 Table 4에 나타내었다.

Fig. 9와 10은 G_1 , G_2 를 표준으로 첨가한 속과 G_2 의 양만을 변화시키면서 도금한 우레탄 표면의 전자주사현미경사진이다. Fig. 9(a)의 일본스미토모사에서 제조한 다공성 니켈의 표면을 보면 표면과 내부의 셀 뿐만 아니라 셀의 연결부분도 균일하게 되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 9(b)는 G_1 , G_2 를 표준량을 첨가한 도금욕에서 도금한 우레탄의 표면사진을 나타낸 것으로 셀과 셀사이의 연결부분이 뭉쳐있지 않고 균일하게 도금이 되어 있는 것을 알 수 있다. 이와같이 광택제를 첨가함으로써 전체적으로 균일한 도금층이 형성된 것은 광택제의 첨가에 따른 평활성 향상에 기인하는 것으로 생각된다. 평활성을 더욱 향상시키기 위하여, G_2 의 양을 증가시킨 도금액을 사용하여 우레탄 기지위에 니켈 도금을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 보면, G_2 의 양의 증가에 따라서 3차원적 우레탄 기지를 구성하는 셀과 셀이 연결된 부분이 뭉쳐져서 도금된 것을 알 수 있다. 이러한 형상은 광택제를 첨가하지 않고 도금된 우레탄에서 나타났던 것과 비교해 볼 때, 전체적인 구조는 유사하지만 셀과 셀사이의 연결부위에 도금층이 넓게 퍼져서 형성되었으며, G_2 광택제 양의 증가에 따라서 셀과 셀의 연결부분이

Table 4. Solution compositions and conditions for electrochemical plating of nickel

| | Optimum range | Standard |
|--|---------------|----------|
| Nickel Sulfate (g/ℓ) | 240~340 | 280 |
| Nickel Chloride (g/ℓ) | 40~50 | 45 |
| Boric Acid (g/ℓ) | 35~45 | 40 |
| Surfactant, G_1 (ml/ℓ) | 5~15 | 10 |
| Surfactant, G_2 (ml/ℓ) | 1~4 | 2~3 |
| Cathode Current Density (A/dm ²) | 1~15 | 4 |
| Anode Current Density (A/dm ²) | 1~3 | 2 |
| Temperature (°C) | 45~70 | 55 |
| pH | 4.0~4.6 | 4.2 |

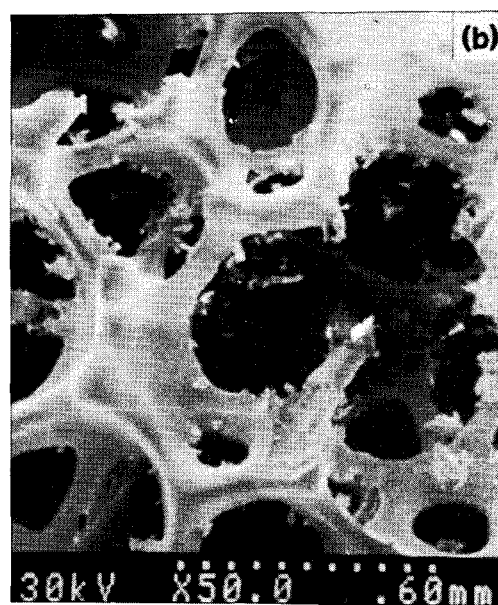
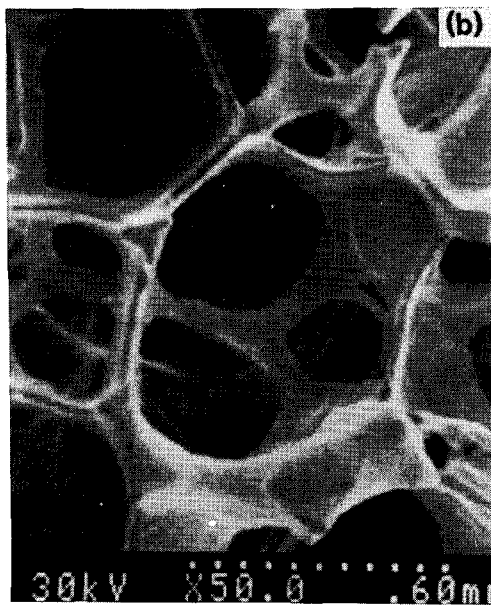
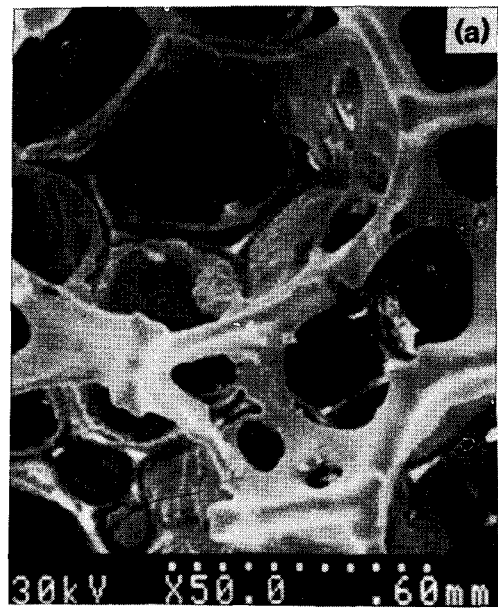
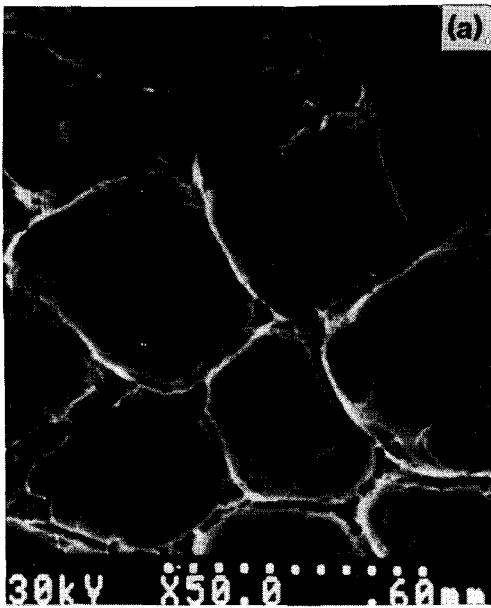


Fig. 9. S. E. M. photographs of nickel plated polyurethane foam at standard plating condition.

- (a) commercial foamed Ni
- (b) standard amount of G1 and G2.

Fig. 10. S. E. M. photographs of nickel plated polyurethane foam (27ppi) with amount of brightner G1 and G2.

- (a) standard amount of G1 and 3-fold amount of standard G2
- (b) standard amount of G1 and 5-fold amount of standard G2.

더 넓게 도금되는 것을 알 수 있다. G_2 의 양을 증가시키면 도금층의 평활성이 증가해야 하지만, 평활성이 좋게 되는 최적 농도 이상의 광택제 첨가는 오히려 평활성이 감소하게 된다¹⁷⁾.

기지재료인 발포 우레탄을 구성하는 셀의 수에 따라서 다양한 기공도와 기공크기를 갖는 다공성 니켈을 제조할 수 있는데, 본 실험에서는 27 ppi와 80 ppi의 우레탄을 사용하였다. Table 5에 27 ppi의 발포 우레탄을 사용하여 전류밀도의 변화에 따라 제조된 다공성 니켈의 밀도와 다공율을 나타내었다. 이때, 다공율의 계산은 다음과 같은 식을 사용하여 구하였다.

$$\text{다공율}(\%) = 1 - \frac{\text{다공성니켈의 중량}(g)}{\text{다공성니켈의 체적}(cm^3) \times \text{밀도}} \times 100(\%) \quad \dots (3)$$

일본 스미토모사의 다공성 니켈은 밀도가 $0.38 \sim 0.48 g/cm^3$ 이며, 다공율은 94~96%로 나타났는데 비하여, 본 연구의 저전류밀도에서 장시간 도금하여 제조한 다공성 니켈(27-1 전극)은 밀도는 2

배정도 크고, 다공율은 작았으며, 고전류밀도에서 제조한 다공성 니켈(27-4 전극)은 다공율도 증가하였지만 밀도는 다소 큰 값을 갖는 것으로 나타났다. 한편, 두가지 전류밀도로 도금하여 제조한 다공성 니켈(27-2, 3 전극)은 밀도는 약간 큰편이지만, 다공율은 91~94%로 스미토모사의 다공성니켈과 거의 같은 값을 가졌다. 측정된 밀도범위가 상당히 큰 편차를 보였는데, 이는 흑연 피복의 불균일성에 기인하는 우레탄 기지의 전기전도도의 불균일성 때문으로 생각된다. 니켈이 도금되는 우레탄 기지의 불균일한 전기전도성은 도금시 동일한 시간과 전류밀도로 도금조건을 맞추어 주더라도 위치에 따라서 도금된 니켈의 정도가 다소 다르게 나타난다.

다공성 니켈의 다공율과 밀도는 반비례하는데 다공율이 크면 활물질층을 더욱 많이 충전할 수 있으므로 이용율이 증가하여 전지의 에너지 밀도가 증가하게 되지만, 밀도가 감소하므로 다공성 니켈의 기계적 강도가 감소하게 되어 전극의 파손이 쉽게 일어난다. 27 ppi의 발포 우레탄을 사용하여 이단전류밀도로 만들어진 다공성니켈 지지체의 경우, 밀

Table 5. Fabrication conditions and charactersitic of foamed nickel support.

| Materials | electrolysis condition | | density (g/cm ³) | porosity (%) |
|-----------------------------|----------------------------|------------|-------------------------------|--------------|
| | c. d. (A/dm ²) | time (min) | | |
| Sumitomo | — | — | 0.38~0.4 | 94~96 |
| 27 ppi poly- urethane | 27-1 | 6 120 | 0.72~0.98 | 89~91 |
| | 27-2 | 12 6 | 0.72~0.88 | 91~92 |
| | | 30 30 | | |
| | 27-3 | 14 6 | 0.53~0.69 | 92~94 |
| 15 10 | | | | |
| 27-4 | 12 30 | 0.57~0.77 | 91~94 | |
| 80 ppi poly- urethane | 80-1 | 6 2 | 0.38~0.40 | 94~96 |
| | | 40 10 | | |
| | 80-2 | 8 4 | " | " |
| | | 25 15 | | |
| | 80-3 | 10 4 | " | " |
| | | 25 10 | | |

도는 0.53~0.88 g/cm³로 증가되지만, 전극의 에너지 밀도에 관계되는 기공율은 91~94%로 시판 다공성 니켈에 비해 다소 작은 값을 가졌다. 한편 80 ppi의 우레탄을 사용하여 이단전류밀도로 제조된 다공성 니켈의 밀도와 기공율을 Table 5에 나타내었다. 측정된 밀도는 0.38~0.45 g/cm³였으며, 다공율도 94~96%로 스미토모사의 다공성 니켈과 같은 특성을 보여 주었으며 밀도의 편차도 거의 일정한 값을 나타내었다.

4. 결 론

고성능 전지용 다공성 니켈지지체를 제조하기 위하여 발포 우레탄기지에 흑연을 피복한 다음 전기 도금을 실시하여, 최적의 도금조건 및 제조된 다공성 니켈지지체에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 흑연분말이 피복된 발포 우레탄기지의 전기 전도도는 도포용액인 흑연과 알코올의 희석비가 증가할수록 감소하였으며, 기공도가 클수록 전기 비저항이 크게 나타났으며, 무전해 니켈도금된 발포 우레탄의 10⁵~10⁷배 이상의 높은 전기 비저항값을 나타냈다.

2) 흑연 피복 발포 우레탄의 높은 전기 비저항 때문에 통상적인 니켈전기 도금에 있어서, 초기에는 높은 전류밀도에서, 말기에는 낮은 전류밀도에서 도금하는 2단계 도금방법을 채택해야 한다.

3) 광택제의 첨가에 의하여, 3차원적 흑연피복 발포 우레탄 지지상에 균일한 니켈전기도금이 가능하였으며, 이단 전해조건에서 생성된 다공성 니켈의 양상이 밀도, 기공도 및 활물질의 충전성 측면에서 가장 좋은 것으로 나타났다.

4) 80 ppi의 발포 우레탄을 사용하여 이단전류 밀도로 도금을 하여 제작된 다공성 니켈의 밀도와 기공율은 각각 0.38~0.40 g/cm³와 94~96%의

기공율을 나타냈다.

후 기

본 연구는 1993년도 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 (1986) 159
2. 押谷政彦, 錦田正治, 油布 廣, 松丸雄次 : Ibid., 57 (1989) 480
3. H. H. Law and J. Sapjeta : J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 2418
4. M. Oshitani, H. Yuhu, K. Takashima, and Y. Matsumaru : Ibid., 136 (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 (1984) 709
7. F. Porter, A. Delahaye-Vidal, and M. Figlarz : Ibid., 139 (1992) 671
8. 松本 功, 池山正一, 岩城 勉, 梅尾良之, 小川博通 : Denki, Kagaku, 54 (1986) 247
9. 本多正明 : 住友電工(株), 日本特許公報, 昭57-123942 (1982)
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. 신동엽, 조원일, 백지흠, 조병원, 강탁, 윤경석, 한국표면공학회지, 28 (1995) 123
13. 赤松 清, “新·導電性樹脂の實際技術”, シーエムシー, (1988) 66
14. O. D. Trapp, R. A. Blanchard, L. J. Lopp, and T. I. Kamins, “Semiconductor Technology Handbook”, Technology Associates, (1985) 616

15. 上條榮治, 谷克人, 日本 公開特許公報 昭53-128544 (1978)
16. 朴俊奎, “防蝕 및 表面處理”, 世進社, (1985)
17. J. K. Dennis and T. E. Such, “Nickel and Chromium Plating”, Butterworth & Co. Ltd. London, (1972) 115