

## 물전해용발포니켈전극의 균일도금특성에 미치는 전해도금조건의 영향

리광일, 김덕성, 김평민

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《최신과학기술에 기초하여 에너르기생산방식을 개선하며 나라의 경제를 에너르기절약  
형으로 전환하여야 합니다.》

일반적으로 물전해용수소발생전극으로는 0.5~2mm의 기공들을 가진 니켈격자, 불수  
강격자들을 리용한다. 최근 수소석출에 대하여 높은 활성을 가지며 비표면적이 큰 3차원  
다공성구조를 가진 발포니켈을 물전해용전극재료로 리용하기 위한 연구[1-3]가 심화되고  
있다. 그러나 전지용발포니켈의 기공크기는 0.1~0.3mm로서 발생된 기체가 쉽게 빠지지 못  
하여 옴저항을 증가시키므로 물전해용전극으로는 적합치 않다.

우리는 0.5~1mm정도의 비교적 큰 기공을 가진 물전해용발포니켈전극제조에 미치는 균  
일전해도금조건의 영향을 평가하였다.

### 실 험 방 법

발포니켈의 제조 발포니켈의 제조공정은 다음과 같다.

0.5~1mm정도의 구멍크기를 가진 두께가 2mm인 폴리우레탄발포수지를 6cm×3.5cm의  
크기로 절단하고 50℃의 탈지용액(NaOH : NaCO<sub>3</sub> : Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>=1 : 2 : 1)에서 20min동안 처리한  
다음 CrO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=1 : 3인 혼산용액에 일정한 시간동안 잠그어 거칠게 하였다. 다음 시편  
을 70℃의 0.5mol/L 동암민착체용액에 5min동안 잠그었다가 0.005mol/L 류화나트륨용액  
에 3min동안 잠그는 조작을 반복하여 폴리우레탄발포수지위에 류화동전도층을 입혔다. 다  
음 시편을 류산염니켈도금액에서 20min동안 전해도금하였다.

류산염니켈도금액의 조성파 전해도금조건은 다음과 같다.

NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 10~300g/L, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 50g/L, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 10~50g/L, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30~80g/L, 전  
류밀도 0.6~1.4A/dm<sup>2</sup>, pH 3.5~7.5, 온도 25~75℃

도금후 시편을 900℃의 수소분위기에서 30min동안 열처리하여 발포니켈을 제조하였다.

균일도금특성평가 시편의 균일도금특성은 전해도금을 진행한 다음 도금시편을 그림  
1에서와 같이 4개의 부분으로 구분하고 매 부분에서 도금층두께를 측정하여 다음식으로 평  
가하였다.[4]

$$f = \frac{\delta_i}{\delta_1} \times 100$$

여기서  $f$ 는 균일도금정도를 평가하  
는 특성량(%),  $\delta_1$ 은 첫번째 부분  
의 두께,  $\delta_i$ 는 나머지 3개 부분의  
평균두께이다.

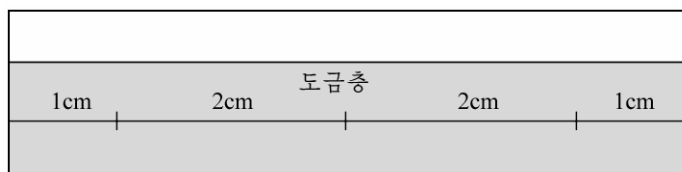


그림 1. 도금시편의 나뉘는 방식

이 식은 폴리우레탄발포수지의 두께가 모든 부분에서 같을 때 다음과 같이 쓸수 있다.

$$f = \frac{m_i}{m_1} \times 100$$

여기서  $m_1$ 은 첫번째 부분의 도금후 시편질량을 도금전 시편질량으로 더한 값,  $m_i$ 는 나머지 3개 부분에서 도금후 시편질량을 도금전 시편질량으로 더한 값의 평균값이다.

## 실험결과 및 고찰

균일도금특성에 미치는  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 농도의 영향  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  50g/L,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  40g/L,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  50g/L, 전류밀도  $1.0\text{A}/\text{dm}^2$ , pH 5, 온도  $50^\circ\text{C}$ 인 조건에서  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 농도에 따르는 균일도금특성곡선은 그림 2와 같다.

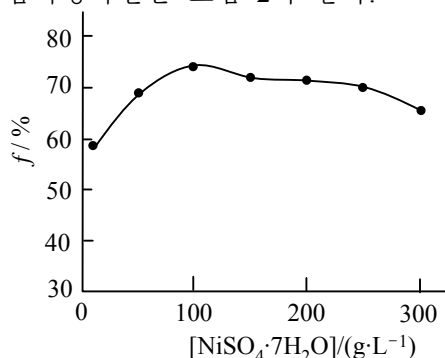


그림 2.  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 농도에 따르는 균일도금특성곡선

그림 2에서 보는바와 같이 루산니켈의 농도가 증가함에 따라 시편의 균일도금특성이 좋아지다가 100g/L에서 제일 좋고 그 이상에서는 다시 나빠진다는것을 알 수 있다. 이것은 루산니켈의 농도가 짙어짐에 따라 초기에는 도금액의 전기전도도가 증가하면서  $\text{Ni}^{2+}$ 과  $\text{SO}_4^{2-}$ 사이의 정전기적끌힘이 세지고 이온쌍이 형성되는것으로 하여 극대값[5]에 이르게 되며 250g/L이상에서는 루산니켈이 석출되어 도금액의 분산성이 낮아지기때문이다.

따라서 루산니켈의 농도를 100g/L로 하는것이 합리적이다.

균일도금특성에 미치는  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 농도의 영향  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  100g/L,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  50g/L,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  50g/L, 전류밀도  $1.0\text{A}/\text{dm}^2$ , pH 5, 온도  $50^\circ\text{C}$ 인 조건에서  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 농도에 따르는 균일도금특성곡선은 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 농도가 증가함에 따라 시편의 균일도금특성은 좋아지다가 35g/L에서 제일 좋으며 그 이상에서는 반대로 나빠진다는것을 알 수 있다. 이것은 도금액의 pH를 유지하는 완충제인  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 의 작용으로 설명할 수 있다. 즉 도금과정에 전해액속에서  $\text{H}^+$ 이 석출되면서 도금액의 산도가 낮아지면  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 은 다음과 같이 물작용분해되면서 pH를 유지하도록 한다.



$\text{H}_3\text{BO}_3$ 의 농도가 묽으면 완충작용을 제대로 할 수 없고 너무 짙으면 전해액의 pH가 높아지면서 니켈이 수산화물로 침전되게 된다. 따라서 균일한 발포니켈도금층을 얻으려면  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 의 농도를 30~40g/L로 보장하여야 하며 35g/L일 때가 제일 좋다.

균일도금특성에 미치는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 농도의 영향  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  100g/L,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  50g/L,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  35g/L, 전류밀도  $1.0\text{A}/\text{dm}^2$ , pH 5, 온도  $50^\circ\text{C}$ 인 조건에서  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 농도에 따르는 균일도금특성곡선은 그림 4와 같다.

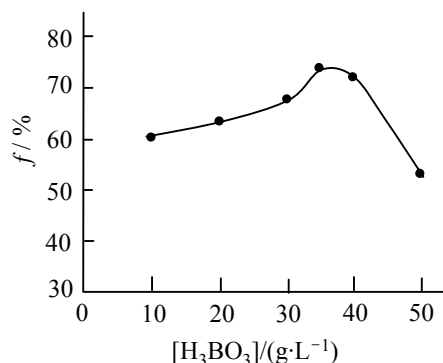


그림 3.  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 농도에 따르는 균일도금특성곡선

그림 4에서 보는바와 같이  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  농도가 60g/L 일 때 시편의 균일도금특성이 제일 좋다는것을 알수 있다. 이것은  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  농도가 60g/L 일 때 도금액의 전기전도도가 최대로 되기때문이다. 따라서  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  의 농도를 60g/L로 보장하는것이 좋다.

균일도금특성에 미치는 도금액 pH의 영향  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  100g/L,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  50g/L,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  35g/L,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  60g/L, 전류밀도  $1.0\text{A}/\text{dm}^2$ , 온도  $50^\circ\text{C}$ 인 조건에서 도금액 pH에 따르는 균일도금특성곡선은 그림 5와 같다.

그림 5에서 보는바와 같이 도금액 pH가 증가함에 따라 시편의 균일도금특성은 좋아지다가 5.5에서 제일 좋

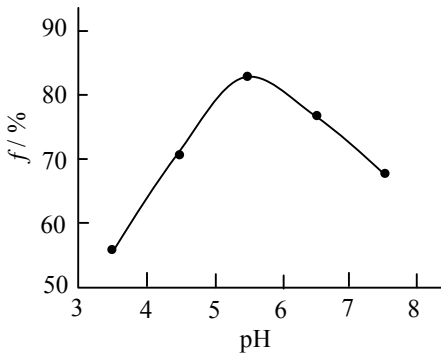


그림 5. 도금액 pH에 따르는 균일도금특성곡선

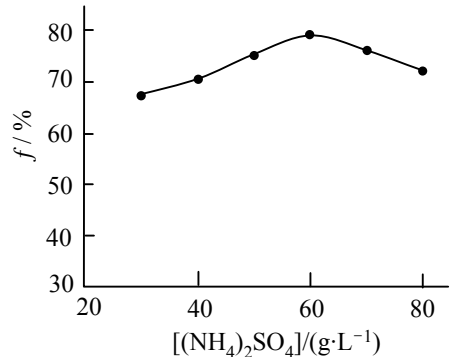


그림 4.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  농도에 따르는 균일도금특성곡선

으며 그 이상에서는 반대로 나빠진다는것을 알수 있다. 그것은 용액의 pH가 낮으면  $\text{H}^+$ 의 석출속도가 빨라지면서 니켈도금표면에 기포들이 생기며 반대로 너무 높으면 니켈이 수산화물로 침전되기때문이다.

따라서 보통 류산니켈염도금액에서 도금액의 pH를 4~5로 보장하지만 발포니켈의 균일도금에서는 5.5로 보장하는것이 좋다.

균일도금특성에 미치는 전류밀도의 영향  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  100g/L,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  50g/L,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  35g/L,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  60g/L, pH 5.5, 온도  $50^\circ\text{C}$ 인 조건에서 전류밀도에 따르는 균일도금특성곡선은 그림 6과 같다.

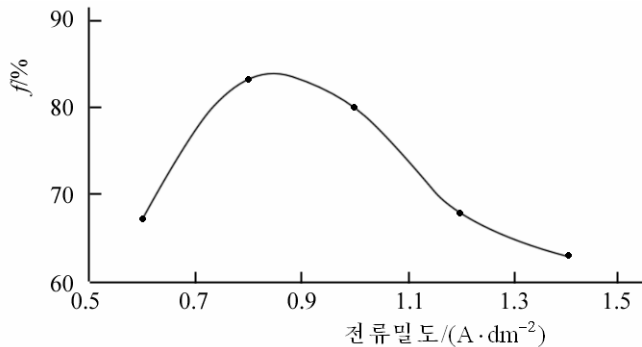


그림 6. 전류밀도에 따르는 균일도금특성곡선

그림 6에서 보는바와 같이 전류밀도가 커짐에 따라 발포니켈의 균일도금특성은 좋아지다가  $0.9\text{A}/\text{dm}^2$ 일 때 제일 좋으며 그 이상에서는 반대로 나빠진다. 전류밀도가 너무 크면 시편의 가장자리에 검은색으로 착색되는 그을음현상이 나타나 도금층의 질에 나쁜 영향을 미친다. 따라서 전류밀도를  $0.9\text{A}/\text{dm}^2$ 로 보장하는것이 좋다.

균일도금특성에 미치는 도금액온도의 영향  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  100g/L,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  50g/L,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  35g/L,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  60g/L, 전류밀도  $0.9\text{A}/\text{dm}^2$ , pH 5.5인 조건에서 도금액온도에 따르는 균일도금특성곡선은 그림 7과 같다.

그림 7에서 보는바와 같이 도금액온도가 높아짐에 따라 시편의 균일도금특성은 좋아

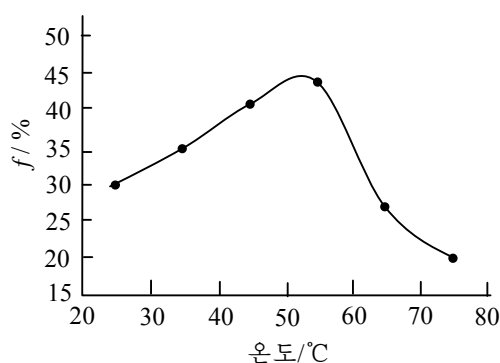


그림 7. 도금액온도에 따르는  
균일도금특성곡선

지다가 55°C에서 제일 좋으며 그 이상에서는 나빠진다.

도금액의 온도가 너무 낮으면 니켈염의 용해도가 낮아지고 니켈양극이 쉽게 부동태화되면서 니켈도금에 불리하게 된다. 반대로 도금액의 온도가 너무 높으면 니켈염의 용해도가 높아지고 니켈의 환원식출속도가 빨라지면서 발포수지의 바깥쪽에 니켈이 빨리 침적되며 그것이 전력선의 분포에 영향을 주게 된다. 즉 발포수지의 안쪽에 니켈이 침적되는것을 방해하므로 도금액의 균일도금특성은 급격히 떨어지게 된다. 따라서 도금액온도를 55°C로 보장하는것이 합리적이다.

니켈전극과 발포니켈전극의 물전해수소발생특성은 표와 같다.

표. 니켈전극과 발포니켈전극의 물전해수소발생특성(60°C)

지표	니켈도금한 전극	전지용발포니켈전극	제조한 발포니켈전극
욕전압/V	2.0	2.0	2.0
전류밀도/(A·dm <sup>-2</sup> )	8	18	27

표에서 보는바와 같이 제조한 발포니켈전극의 전류밀도는 욕전압 2.0V에서 전지용 발포니켈전극보다 1.5배 높다. 즉 같은 욕전압조건에서 1.5배 더 많은 수소를 방출시킬 수 있다.

## 맺 는 말

물전해용발포니켈의 균일도금특성은 도금액성분들의 농도, 전류밀도, 용액의 pH, 온도의 영향을 크게 받으며 NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 100g/L, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 50g/L, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 35g/L, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 60g/L, 전류밀도 0.9A/dm<sup>2</sup>, pH 5.5, 온도 55°C인 조건에서 비교적 균일한 발포니켈전극을 얻을수 있다. 제조한 물전해용발포니켈전극의 전류밀도는 욕전압 2.0V에서 전지용발포니켈보다 1.5배 높다.

## 참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보 화학, 65, 2, 107, 주체108(2019).
- [2] A. N. Ishchenko et al.; Russian Physics Journal, 60, 1811, 2018.
- [3] Zhang Li et al.; Journal of Power Sources, 274, 114, 2015.
- [4] 覃奇贤 等; 电镀与精饰, 30, 8, 25, 2008.
- [5] 李获主; 电化学原理, 北京航空航天大学出版社, 414~419, 1989.

주체109(2020)년 4월 5일 원고접수

## **Effect of the Electroplating Condition on the Homogeneous Plating Performance of Nickel Foam Electrode for Water Electrolysis**

*Ri Kwang Il, Kim Tok Song and Kim Phyong Min*

We examined the effect of some factors on the homogeneous plating performance of nickel foam electrode.

We can manufacture the homogeneous nickel foam electrode under the conditions of  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  100g/L,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  50g/L,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  35g/L,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  60g/L, the current density  $0.9\text{A}/\text{dm}^2$ , pH 5.5 and the temperature  $55^\circ\text{C}$ .

Keywords: nickel foam, water electrolysis, homogeneous plating