

전해도금법에 의한 다공성니켈전극제조와 물전해특성에 대한 연구

리광일, 김덕성

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《나라의 경제를 전기절약형경제로 전환시켜야 합니다.

금속공업과 화학공업부문을 비롯하여 전력을 많이 쓰는 부문과 단위들에서 전력소비를 극력 줄이는 방향에서 기술개건을 다그쳐야 합니다.》

최근 세계적으로 물전해에 의한 수소생산원가를 낮추기 위하여 효율높은 물전해용 전극촉매와 함께 보다 높은 비표면적을 가진 다공성전극개발에 대한 연구[1, 2]가 활발히 진행되고있다.

우리는 수소기포의 동시석출에 의한 전해도금수법으로 높은 비표면적을 가진 다공성 니켈전극의 제조와 그것의 물전해특성에 대한 연구를 진행하였다.

1. 다공성니켈전극제조의 이론적기초

전해도금법에 의한 다공성니켈전극제조는 높은 음극분극조건에서 수소기포모형의 형성[3]과 함께 동시에 니켈금속이온의 환원석출에 의한 다공성니켈도금층을 얻는데 기초한다.(그림 1) 즉 높은 음극분극조건을 지어줄 때 다량의 수소기포가 기질금속우에서 석출되면서 기포가 차지하고있는 위치우에는 도금층을 형성할수 없게 되며 다만 수소기포모형사이의 공간틈우에서 니켈금속이온이 환원석출되게 된다. 결과 최종적으로 높은 기공률과 비표면적을 가진 다공성니켈도금층이 얻어지게 된다.

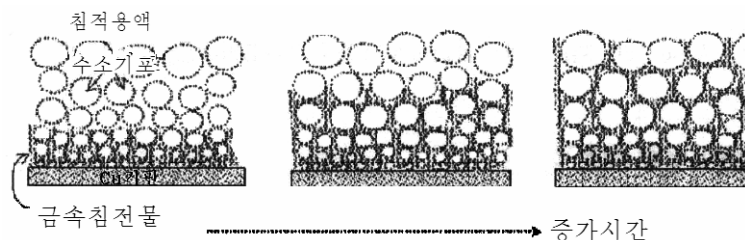


그림 1. 전해도금법에 의한 다공성금속의 형성과정

2. 다공성니켈전극제조와 특성평가

다공성니켈전극의 제조공정은 다음과 같다.

기질준비⇒기름제거⇒산세척⇒무광택니켈도금⇒광택니켈도금⇒다공성니켈도금

먼저 1cm²의 크기로 절단한 금속기질(Ni, Cu, Fe)을 기름제거용액(10g/L NaOH, 20g/L CaCO₃, 10g/L Na₃PO₄)으로 표면에 묻은 기름과 먼지 등을 제거한 다음 산세척용액(15% HCl)으로 표면의 얇은 산화막을 제거하였다. 다음 무광택니켈도금과 광택니켈도금단계를

거쳐 필요한 두께의 치밀도금을 진행한 후 다공성니켈도금을 진행하여 전극을 완성하였다.

무광택니켈도금, 광택니켈도금과 다공성니켈도금조건은 표와 같다.

표. 무광택 및 광택니켈도금, 다공성니켈도금조건

무광택니켈도금		광택니켈도금		다공성니켈도금	
류산니켈	280g/L	류산니켈	250g/L	염화니켈	60g/L
염화나트륨	15g/L	염화니켈	35g/L	염화암모늄	110g/L
류산나트륨	50g/L	붕산	40g/L	pH	4
붕산	30g/L	광택제 1	11g/L	전류밀도	3A/dm ²
pH	4	광택제 2	0.5g/L	도금액온도	20~25℃
도금액온도	35~45℃	pH	4~5		
전류밀도	2A/dm ²	온도	45℃		
		전류밀도	4A/dm ²		

도금시간은 모든 전극들에 대하여 무광택도금공정에서 15min, 광택도금공정에서 10min동안 진행하여 똑같은 두께의 치밀한 니켈도금층을 얻었으며 그 후에 1min동안 다공성니켈도금을 진행하였다.

실험에서는 그림 2와 같은 3전극체계를 구성하고 다공성니켈전극의 수소환원분극특성을 측정하였다.

여기서 비교전극으로 Hg/HgO전극을, 보조전극으로는 니켈전극을, 전해액으로는 1mol/L NaOH용액을 리용하였다. 실험은 1mV/s의 주사속도로 -2.0V부터

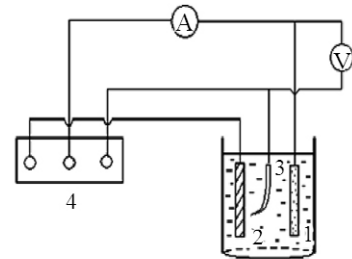


그림 2. 전극의 수소환원분극측정장치
1-시험전극, 2-보조전극, 3-비교전극,
4-포텐쇼스타트(《OH-405》)

0V범위에서 측정하였다.

다공성니켈전극의 표면모양은 주사전자현미경(《JSM 6610A》)을 리용하여 관찰하였다. 이때 가속전압은 20kV이며 그 확대배수는 1 500배이다.

다공성니켈전극의 물전해특성은 그림 3과 같은 장치를 리용하여 시험전해조의 전류밀도에 따르는 전압변화를 측정하는 방법으로 평가하였다.

전해조에서 양극은 니켈전극이며 음극은 니켈금속기질위에 다공성니켈피막을 입힌것이다. 양극과 음극의 크기는 각각 1cm²이고 전극사이의 간격은 8mm이며 전해액으로는 1mol/L NaOH수용액을 리용하였다. 모든 실험은 항온수욕조에서 정전류조건에서 진행하였다.

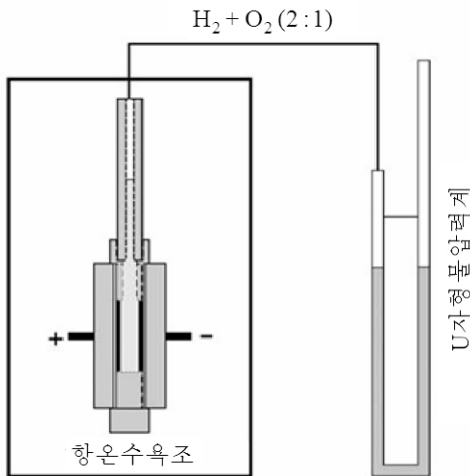


그림 3. 전극의 물전해특성측정장치

3. 실험결과 및 해석

1) 다공성니켈전극의 수소환원분극특성

몇가지 다공성니켈전극우에서 수소의 환원분극곡선은 그림 4와 같다.

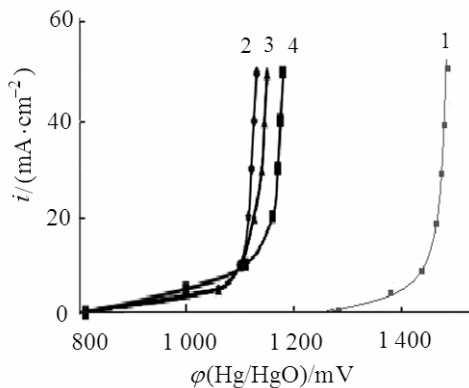


그림 4. 몇가지 니켈전극의 수소환원분극곡선
1-단순한 니켈전극,
2-Ni기질위에 입힌 다공성니켈전극,
3-Cu기질위에 입힌 다공성니켈전극,
4-Fe기질위에 입힌 다공성니켈전극

표면에는 수 μm 크기의 수많은 기공들이 형성되어있으며 결과 그것의 진실한 표면적이 커졌다는것을 알수 있다.

또한 금속기질의 종류에 관계없이 그우에 입힌 다공성전극우에서 수소석출과정의 분극특성(그림 4)은 거의 일치하는데 $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 의 전류밀도에서 분극값의 차이는 40mV 미만이다. 이것은 수소석출과정에 대한 전극반응에서 금속전극기질에 따라 일정한 차이가 있으나 그우에 다공성니켈피막을 입힐 때 그 기질 재료의 영향이 그리 크지 않다는것을 보여준다.

따라서 실천적으로 Fe를 전극 기질로 하고 그우에 다공성니켈도 금한것을 물전해용수소발생전극으로 리용할수 있다.

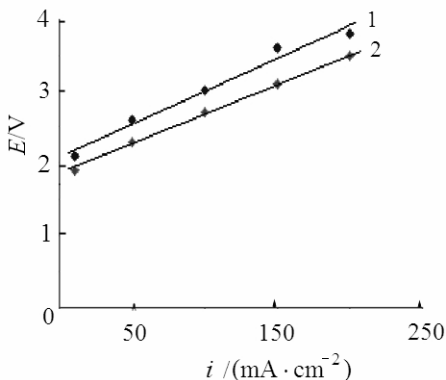


그림 6 전류밀도에 따르는 시험 전해조의 전압변화
1-니켈전극, 2-다공성니켈전극

그림 4에서 보는바와 같이 몇가지 금속기질우에 입힌 다공성니켈전극들에 대하여 수소의 음극환원분극전위는 단순한 니켈금속전극에 비하여 상당히 낮아진다. 전류밀도 $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 이 상에서 다공성니켈전극의 수소석출과전압이 대략 350mV 로 낮아진다. 이것은 금속기질우에 다공성니켈피막을 입힐 때 수소석출반응이 진행될수 있는 전극표면적이 단순한 니켈금속전극에 비해 상당히 커지는것과 관련된다고 본다.

그림 5는 니켈금속전극과 니켈금속기질우에 입힌 다공성전극들의 표면상태에 대한 주사전자현미경관찰결과를 보여준다.

그림 5에서 보는바와 같이 니켈금속전극과는 달리 니켈금속기질우에 입힌 다공성전극의

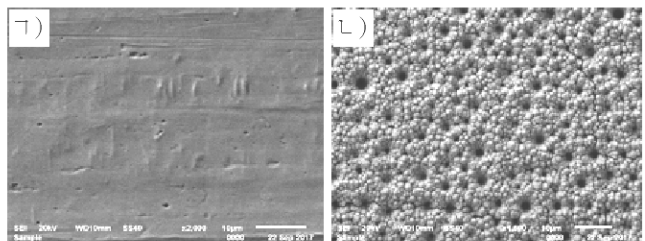


그림 5. 시험전극의 표면상태에 대한 SEM사진
Г) 니켈금속전극, Л) 니켈금속기질우에 입힌 다공성전극

2) 다공성니켈전극의 물전해특성

음극으로 각각 단순한 니켈전극과 다공성니켈전극을 리용하였을 때 방온도조건에서 전류밀도에 따르는 시험전해조에 걸린 전압변화는 그림 6과 같다.

그림 6에서 보는바와 같이 모든 전극에 대하여 전류밀도의 증가에 따라 시험전해조의 전압은 증가하며 다공성니켈전극을 리용한 경우에 전해조의 전압은 모든 전류밀도범위에서 대략 0.3V 정도 낮다. 이것은 물전해용전극으로 다공성니켈전극을 리용할 때 단순한 니켈전극을 리용하는 경우보다 단위시간동안에 0.3V 만 한 전력이 적게 든다는것을 보여준다.

한편 전해조에 같은 크기의 전압을 걸어줄 때 다공성니켈전극을 리용한 경우 단순한 니켈전극을 리용한것보다 더 높은 전류밀도에서 동작하며 이때 수소석출은 보다 빨라지고 그만큼 수소석출량도 많아진다.

따라서 전해도금법으로 만든 다공성니켈전극은 물전해용수소전극으로 아주 효율적이며 공업적규모로 실용화할수 있다.

맺 는 말

1) 니켈, 동, 철과 같은 금속기질우에 전해도금법으로 제조한 다공성니켈전극의 수소석출과전압은 단순한 니켈금속전극에 비하여 $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 보다 높은 전류밀도에서 대략 350mV로 낮아지며 금속전극기질의 종류에 따라 일정한 차이를 가지나 그것의 영향은 그리 크지 않다.

2) 물전해용수소전극으로 다공성니켈전극을 리용할 때 1h동안에 요구되는 전력은 단순한 니켈금속전극을 리용하는 경우보다 $0.3\times IW$ 만큼 적게 든다.

참 고 문 헌

[1] 류광민; 수소에너르기, 공업출판사, 27~46, 주체100(2011).

[2] H. Zhang et al.; J. Mater. Chem., 15, 2157, 2005.

[3] Y. Li et al.; Electrochem. Commun., 9, 981, 2007.

주체107(2018)년 10월 5일 원고접수

On the Preparation of Porous Nickel Electrode by Electroplating Method and Water-Electrolytic Property

Ri Kwang Il, Kim Tok Song

The hydrogen deposition overpotential of porous nickel electrodes prepared by electroplating method is about 350mV lower than simple nickel electrode at current density of over $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and has a certain difference according to the kinds of metal electrodes, but its effects is not so great. When porous nickel electrode is used as hydrogen electrode for water-electrolysis, the needful electric power per unit time is $0.3\times IW$ smaller than simple nickel electrode.

Key words : porous nickel electrode, water-electrolysis, electroplating