

## 물전해용다공성니켈전극의 결면모양에 미치는 전해도금조건의 영향

리광일, 김덕성

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《생산된 전기를 효과있게 리용하는것은 긴장한 전력문제를 해결하기 위한 중요한 방도의 하나입니다.》

물전해에 의한 수소제조는 조작이 간단하고 기술적으로는 비교적 완성된 공업적방법의 하나이지만 전기에너지소비가 매우 많은것이 제일 큰 문제로 되고있다. 그러므로 수소석출특성이 좋은 전극재료를 개발리용하는것이 중요한 과업의 하나로 나서고있다.

현재 전극재료의 수소석출특성을 높이기 위한 연구는 주로 전극재료자체의 전기화학적활성을 높이는것과 함께 전극재료의 실제비결면적을 크게 하는 두가지 방향에서 진행되고있다.[1-3] 다공성 금속재료는 그것의 실제비결면적이 큰것으로 하여 전극의 수소석출과전압을 현저하게 떨굴수 있다. 따라서 수소석출특성이 좋은 다공성니켈전극을 제조리용하는것은 공업적인 물전해에 의한 수소제조에서 중요한 의의를 가진다.

우리는 전해도금법에 의한 다공성니켈전극제조에서 전해도금조건에 따르는 전극결면의 모양변화를 고찰하고 다공성니켈전극의 합리적인 제조조건을 밝혔다.

### 실 험 방 법

다공성니켈전극의 제조 다공성니켈전극의 제조공정은 다음과 같다.

기질준비⇒기름제거⇒산세척⇒무광택니켈도금⇒광택니켈도금⇒다공성니켈도금

먼저 시편기질(Fe)을 3cm×3cm의 크기로 절단하고 기름제거용액속에서 결면에 묻은 기름과 먼지 등을 제거한 다음 산세척액속에서 결면의 얇은 산화막을 제거하였다. 다음 선행방법[1]으로 무광택니켈도금, 광택니켈도금단계를 거쳐 해당한 두께의 도금을 진행하고 다음의 조건에서 다공성니켈도금을 진행하여 시험전극을 완성하였다.

$\text{NH}_4\text{Cl}$  0.5~6mol/L,  $\text{NiCl}_2$  0.05~0.50mol/L, pH 2.0~5.0,  
전류밀도 1~3A/cm<sup>2</sup>, 온도 25~60℃, 전해시간 20s~2min

도금층의 결면모양관찰 도금층의 결면모양은 주사전자현미경(《JSM 6610A》)을 리용하여 관찰하였으며 측정조건은 가속전압 20kV, 확대배수 1 500배이다.

### 실험결과 및 고찰

전류밀도의 영향 전해액 0.2mol/L  $\text{NiCl}_2$ +2.0mol/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , pH 4.0, 온도 25℃, 전해도금시간 60s인 조건에서 전류밀도에 따르는 다공성니켈도금층의 결면모양은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 도금층결면에 원기둥형태의 수많은 기공들이 생겨나는데 전류밀도가 증가함에 따라 도금층의 기공크기는 작아진다.

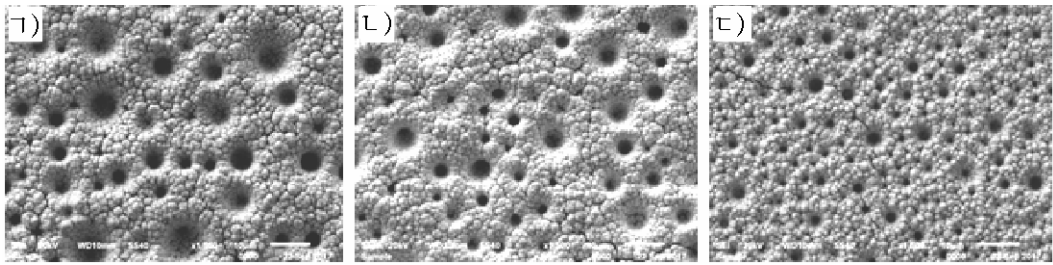


그림 1. 전류밀도에 따르는 다공성니켈도금층의 결면모양

㉠)–㉢)는 전류밀도가 각각 1.0, 3.0, 8.0A/cm<sup>2</sup>인 경우

이때 도금층의 평균기공직경은 대략 10 $\mu$ m로부터 5 $\mu$ m정도로 작아지며 린접한 기공들사이의 기공벽두께도 작아지면서 니켈충립자들이 보다 미세해진다. 즉 도금층의 비겉면적은 커진다. 이것은 전류밀도를 크게 할 때 니켈석출반응과 함께 수소석출반응도 동시에 빨라지면서 전극결면부근의 용액층에서 수소기포의 형성점이 많아질뿐아니라 그 기포사이에서 금속니켈의 석출속도도 가속화되기때문이라고 본다. 즉 수많은 수소기포의 형성점에서 기포가 형성되는 즉시 석출하는 니켈에 의해 포획되는 결과 니켈도금층의 기공크기는 작아지고 기공률은 커지게 된다. 그러므로 비겉면적이 큰 다공성니켈전극을 제조하려면 보다 높은 전류밀도를 보장해주어야 한다.

그러나 전해도금장치의 기술지표로부터 전류밀도를 무한정 높일수 없는 조건에서 전류밀도를 3.0A/cm<sup>2</sup>로 정하였다.

온도의 영향 전해액 0.2mol/L NiCl<sub>2</sub>+2.0mol/L NH<sub>4</sub>Cl, pH 4.0, 전류밀도 3.0A/cm<sup>2</sup>, 전해도금시간 60s인 조건에서 온도에 따르는 다공성니켈도금층의 결면모양은 그림 2와 같다.

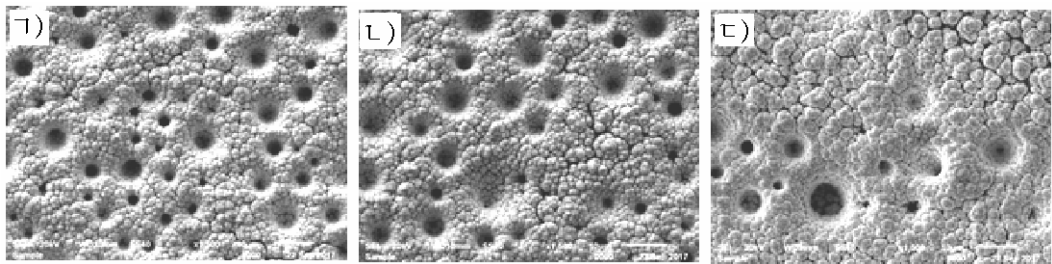


그림 2. 온도에 따르는 다공성니켈도금층의 결면모양

㉠)–㉢)는 온도가 각각 25, 40, 60°C인 경우

그림 2에서 보는바와 같이 온도가 올라감에 따라 도금층의 기공크기는 점점 커지며 도금층의 비겉면적은 작아진다. 이것은 도금용액의 온도를 높일 때 니켈의 석출속도와 함께 수소석출속도가 빨라지고 용액의 점도는 낮아지므로 기/액계면우에서 액체막의 결면장력이 감소하여 서로 가까이 접근하는 수소기포사이의 응집이 빨라지면서 직경이 보다 큰 수소기포가 쉽게 형성되기때문이라고 본다.

따라서 니켈도금층결면의 기공크기가 상응하게 커지고 비겉면적은 작아지게 되므로 비겉면적이 큰 다공성니켈전극을 제조하려면 도금용액의 온도를 방온도정도로 보장하는 것이 좋다.

pH의 영향 전해액 0.2mol/L NiCl<sub>2</sub>+2.0mol/L NH<sub>4</sub>Cl, 전류밀도 3.0A/cm<sup>2</sup>, 온도 25°C, 전해도금시간 60s인 조건에서 pH에 따르는 다공성니켈도금층의 결면모양은 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 서로 다른 pH에서 도금층의 기공크기는 뚜렷한 변화가 없다.

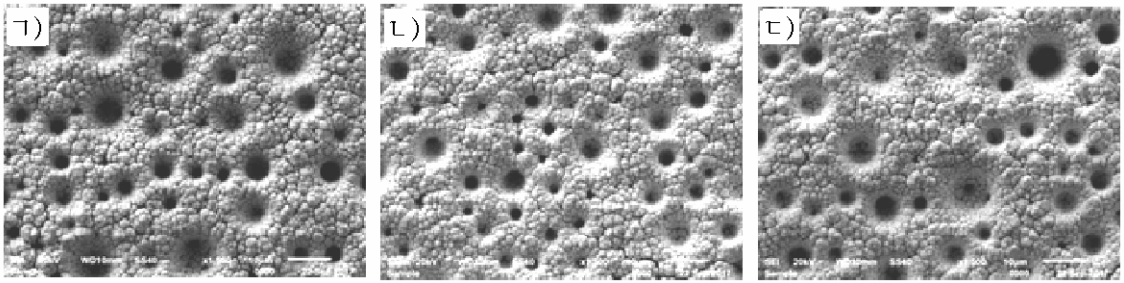


그림 3. pH에 따르는 다공성니켈도금층의 결면모양  
 1)–c)는 pH가 각각 2.0, 4.0, 6.0인 경우

그러나 pH가 지나치게 높으면 니켈의 음극환원과정에 알칼리성니켈염의 중간생성물이 형성될수 있어 도금층의 기계적세기와 부착력에 영향을 줄수 있으며 반대로 pH가 지나치게 낮으면 니켈의 환원석출과 함께 상대적으로 보다 많은 수소기포가 방출되어나오므로 도금층의 취성을 크게 하여 기계적세기에 영향을 줄수 있다. 따라서 도금용액의 pH를 4.0으로 보장하는것이 좋다.

전해도금시간의 영향 전해액 0.2mol/L  $\text{NiCl}_2$ +2.0mol/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , pH 4.0, 전류밀도  $3.0\text{A}/\text{cm}^2$ , 온도  $25^\circ\text{C}$ 인 조건에서 전해도금시간에 따르는 다공성니켈도금층의 결면모양은 그림 4와 같다.

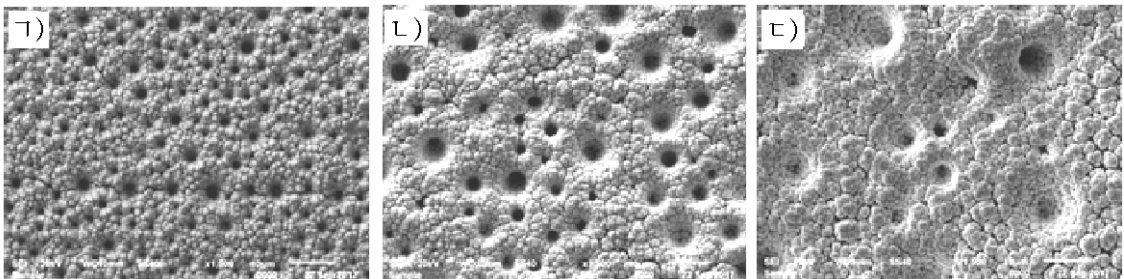
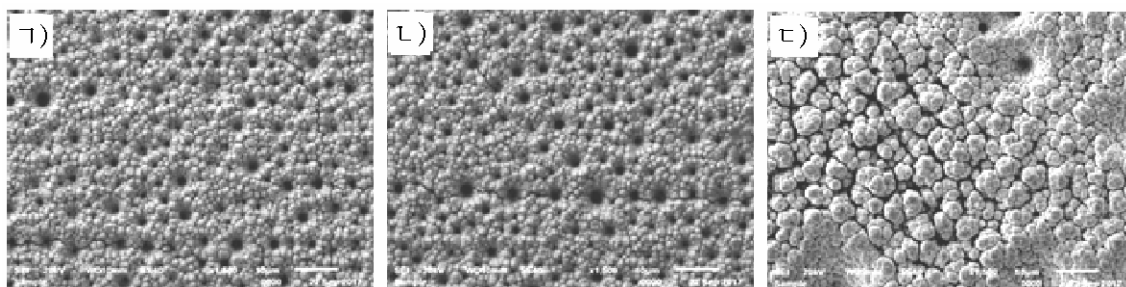


그림 4. 전해도금시간에 따르는 다공성니켈도금층의 결면모양  
 1)–c)는 전해도금시간이 각각 30, 60, 90s인 경우

그림 4에서 보는바와 같이 전해도금시간이 길어짐에 따라 도금층의 기공크기는 커지고 기공률은 감소하며 결과 비결면적은 작아진다. 이것은 도금시간이 길어짐에 따라 작은 수소기포들이 음극결면으로부터 멀어지는 방향으로 운동하는 과정에 린접한 기포와 체적이 비교적 큰 기포를 형성하기때문이라고 본다. 반대로 전해도금시간을 너무 짧게 하면 도금층의 기공크기는 작아지고 기공률은 커지지만 석출된 니켈도금층의 두께가 일정한 수준에 이르지 못하여 형성된 기공의 깊이가 얇고 발달되지 못하는 경향성이 나타난다. 전해도금시간을 30s로 정할 때 기공크기는  $5\mu\text{m}$ 이하로서 알맞춤하고 기공률도 커져 도금층결면의 비결면적이 커지므로 전해도금시간을 30s로 정하는것이 좋다.

$\text{NiCl}_2$ 농도의 영향 전해액 2.0mol/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 전류밀도  $3.0\text{A}/\text{cm}^2$ , pH 4.0, 온도  $25^\circ\text{C}$ , 전체도금시간 30s인 조건에서  $\text{NiCl}_2$ 농도에 따르는 다공성니켈도금층의 결면모양은 그림 5와 같다.

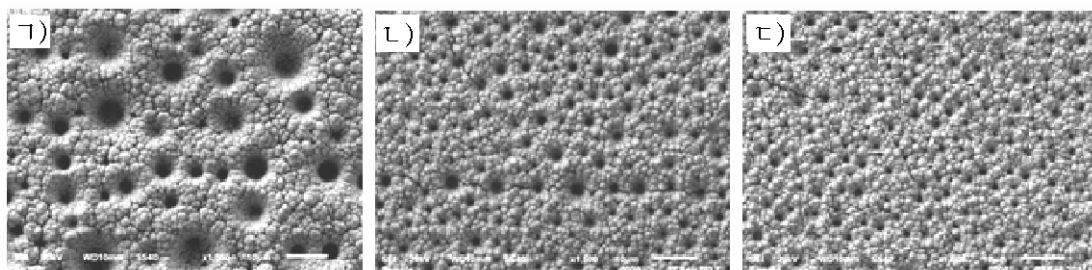
그림 5에서 보는바와 같이  $\text{NiCl}_2$ 의 농도가 클수록 도금층의 기공률은 작아지는데 이것은 용액속에  $\text{Ni}^{2+}$ 이 많을수록 전해도금과정에 니켈의 환원석출속도가 빨라지고 수소석출속도는 상대적으로 떠져 음극우에서 수소석출속도에 대한 니켈의 환원석출속도의 상대비값이 커지기때문이라고 본다.

그림 5.  $\text{NiCl}_2$  농도에 따르는 다공성니켈도금층의 결면모양

㉠-㉢)는  $\text{NiCl}_2$ 의 농도가 각각 0.05, 0.2, 0.5mol/L인 경우

그러나 용액속의  $\text{Ni}^{2+}$  농도가 너무 낮으면 수소석출반응이 보다 활발해지고 니켈의 석출은 확산층속에 놓이게 되므로 도금층의 기공벽구조가 성글어지고 기계적세기는 약해진다. 실험에서는 니켈이온의 농도를 0.2mol/L로 하였을 때 기공직경과 기공벽구조가 적합하고 좋은 기계적세기를 가진 다공성도금층이 얻어졌다.

$\text{NH}_4\text{Cl}$ 농도의 영향 전해액 0.2mol/L  $\text{NiCl}_2$ , 전류밀도  $3.0\text{A}/\text{cm}^2$ , pH 4.0, 온도  $25^\circ\text{C}$ , 전해도금 시간 30s인 조건에서  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 농도에 따르는 다공성니켈도금층의 결면모양은 그림 6과 같다.

그림 6.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  농도에 따르는 다공성니켈도금층의 결면모양

㉠-㉢)는  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 농도가 각각 0.5, 2.0, 4.0mol/L인 경우

그림 6에서 보는바와 같이  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 농도가 증가함에 따라 도금층의 기공직경은 작아지며 비결면적이 큰 보다 발달된 기공층이 형성된다. 이것은  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 pH완충작용 ( $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ )으로 설명할수 있는데  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 농도가 클수록 수소기포가 석출됨에 따라 높아지는 pH를 일정하게 유지해주는 완충작용이 커져 정상적인 수소석출조건을 보장해주기때문이라고 본다. 이로부터  $\text{NH}_4\text{Cl}$  농도를 4.0mol/L로 정하였다.

순니켈도금전극과 다공성니켈전극의 특성비교 전해액 0.2mol/L  $\text{NiCl}_2 + 4.0\text{mol/L}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 전류밀도  $3.0\text{A}/\text{cm}^2$ , pH 4.0, 온도  $25^\circ\text{C}$ , 전해도금시간 30s인 조건에서 만든 다공성니켈전극을 각각 음극과 양극으로 리용한 물전해조의 전류밀도에 따르는 옥전압변화를 보면 그림 7과 같다.

그림 7에서 보는바와 같이 다공성니켈전극을 리용한 물전해조의 옥전압은 같은

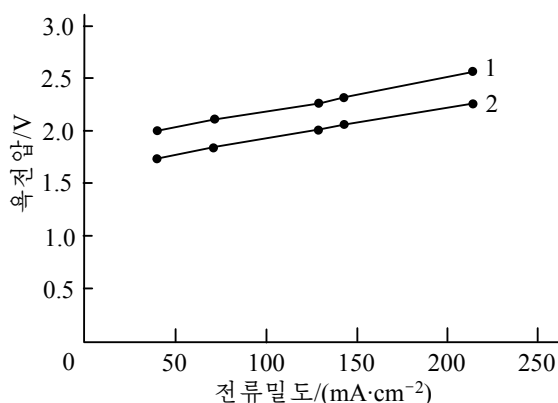


그림 7. 물전해조의 전류밀도에 따르는 옥전압변화

1-순니켈도금전극, 2-다공성니켈전극

크기의 순니켈도금전극을 리용한 경우보다 모든 전류밀도구간에서 대략 0.27V정도로 낮다.

한편 같은 크기의 욱전압에서 동작전류밀도는 3.1배로 커진다. 이것은 물전해장치의 전극으로 다공니켈전극을 리용할 때 순니켈도금전극을 리용한 경우보다 단위시간당에 0.27/W만 한 전력이 적게 들며 전해조에 같은 크기의 전압을 걸어줄 때 단위시간당에 3.1배나 많은 수소를 석출시킬수 있다는것을 보여준다.

## 맺 는 말

전해도금법에 의한 다공성니켈전극의 제조에서 전해도금조건에 따라 전극의 결면모양은 크게 달라지며 다음의 조건에서 기공률이 크고 비결면적이 큰 보다 발달된 다공성니켈도금층을 얻을수 있다.

전류밀도  $3.0\text{A}/\text{cm}^2$ , 온도  $25^\circ\text{C}$ , 전해도금시간 30s, pH 4.0, 전해액  $0.2\text{mol/L NiCl}_2 + 4.0\text{mol/L NH}_4\text{Cl}$

## 참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보 화학, 65, 1, 64, 주체108(2019).
- [2] K. Zeng et al.; Progress in Energy and Combustion Science, 36, 307, 2010.
- [3] 吴杰 等; 电镀与涂饰, 35, 20, 1079, 2016.

주체109(2020)년 10월 5일 원고접수

## Effects of Electroplating Conditions on the Surface Pattern of Porous Nickel Electrode for Water Electrolysis

*Ri Kwang Il, Kim Tok Song*

In the manufacture of porous nickel electrode by electroplating method, the surface pattern of electrode greatly changes according to electroplating conditions.

The porous nickel plating layers with high specific surface area can be formed under the conditions that the current density is  $3\text{A}/\text{cm}^2$ , the temperature is  $25^\circ\text{C}$ , the electroplating time is 30 seconds, pH is 4, the concentration of  $\text{NiCl}_2$  is  $0.2\text{mol/L}$  and the concentration of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  is  $4.0\text{mol/L}$ .

Keywords: porous nickel electrode, surface pattern, electroplating