

소결식 니켈극 제조기술 개발

김찬중, 김대룡

경북대학교 공과대학 금속공학과

Development of Preparation Technique of Sintered Ni Electrode

Chan-Jung Kim and Dai-Ryong Kim

Department of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, Taegu
702-701

Abstract

Recently Ni/MH secondary battery have been studied very extensively because of containing no pollutants as well as superior performance. However comparing to widely studying high capacity of hydrogen storage alloys electrode, the capacity of Ni electrode is inferior. Using for high capacity Ni/MH battery as a anodic materials, the study about high capacity Ni electrode is necessary.

To making high capacity Ni electrode, active materials were impregnated in various polarization impregnation conditions. Plaque, milling for 6hr and sintered at 800°C. indicated porosity over 80%, and porosity were increased with proper condition electrochemical etching treatment. Proper impregnation condition was 40~80mA/cm². polarizing time was 5~10min.

서 론

Ni/MH 전지는 기존의 실용화된 2차전지들에 비해 그 성능이 우수할 뿐 아니라, 환경오염의 문제를 일으키지 않기 때문에 차세대의 2차전지로 각광을 받고 있다. 그러나 현재 활발하게 연구가 진행되고 있는 수소시장합금 전극의 고용량화에 비해 Ni극의 용량은 그에 훨씬 못 미치고 있다. 따라서 고성능 Ni/MH 전지용 양극재료로 활용하기 위한 고용량의 니켈극 개발에 대한 연구가 필요하다.

Ni/MH 전지에서의 Ni극은 기존의 Ni/Cd 전지의 Ni극과 동일한 것을 이용하고 있다. 지금까지 Ni/MH 또는 Ni/Cd 전지의 Ni극으로는 소결식 전극이 주류를 이루고 있으며, 최근에 와서 고용량의 비소결식 전극 제조에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 소결식 니켈 전극은 카보닐 니켈(carbonyl nickel)등 비표면적이 큰 니켈분말을 소결하여 제조한 다공질의 기판에 니켈염용액을 함침한 후, 1) 기판을 알칼리용액에서 중화하거나¹⁾, 2) 음극으로서 전해하거나²⁾ 혹은 3) 기판을 가열하여 니켈염을 열분해^{3,4)}함으로써 니켈소결체의 미세한 기공중에 수산화니켈을 충전하는 방법으로 제조된다. 소결식 니켈 전극은 니켈소결체의 미세기공이 비소결식 니켈극의 기판으로 이용되는 3차원 다공체보다도 현저하게 작기 때문에 활물질 분말을 직접 충전하는 것이 곤란하다. 뿐 만 아니라 함침에 이용되는 니켈염 용액의 단위체적에 함유된 니켈의 농도는 전극으로 이용하기 위해 요구되는 충전밀도의 수산화니켈 활물질 단위체적에 함유된 니켈의 농도에 비해 아주 낮기 때문에 원하는 양의 활물질을 충전시키기 위해서는 활물질의 충전공정을 반복해야만 한다. 따라서 소결식 니켈 전극은 집전성이 뛰어나 고속충·방전특성은 우수하지만, 활물질의 충전

량이 작아서 용량에 한계가 있다는 것과 충전공정의 복잡성 때문에 제조가격이 높다는 단점이 있다.

한편, 비소결식 니켈 전극은 니켈 foam^{5,6)}과 니켈섬유 매트^{7,9)}등으로 이루어진 내알칼리성을 갖는 도전성의 3차원 다공체에 수산화니켈 분말을 주성분으로 하는 활물질 분말을 물리적으로 충전시키거나 페이스트상의 활물질을 집전체에 직접 도포시킨 것이다. 비소결식 니켈 전극은, 소결식 니켈 전극의 기공율이 약 80%¹⁰⁾인데 비해 95%^{5,9)} 이상으로, 활물질의 충전량이 많아서 단위체적당의 에너지 밀도가 높다는 잇점이 있다. 그러나 소결식과는 달리 니켈 네트워크의 밀착이 좋지 않기 때문에 전극내의 집전성이 나쁘고, 극판의 강도가 약하여 충·방전 사이클에 의해 극판이 팽창하기 쉽기 때문에 사이클수명이 나쁘다는 단점이 있다. 따라서 아직까지 완전히 실용화 단계에 이르지 못하고 있으며, 이러한 단점을 보완하기 위한 연구가 계속되고 있다¹¹⁾.

앞에서 언급한 바와 같이 현재 Ni/Cd 전지나 Ni/MH 전지에 사용되고 있는 소결식 니켈 전극은 다공질 니켈기판의 기공율이 80%를 넘지 않고 있다. 또한 에너지 밀도면에서도 활물질 단위무게당 250mAh/g 수준에 머물고 있어 현재 활발하게 연구가 진행되고 있는 Ni/MH 전지의 용량을 높이기 위해서는 니켈극의 고용량화가 시급한 과제로 내두되고 있다. 따라서 본 연구에서는 고성능 Ni/MH 전지용 양극재료로 활용하기 위한 고용량의 소결식 니켈극을 개발하고자 하였다. 먼저 소결 니켈기판의 기공율 향상을 위하여 결합제의 양과 종류를 변화시키면서 slurry를 제조하였으며, 제조한 slurry를 tape casting법으로 green tape를 만든 후 이를 여러 조건에서 소결하여 80%이상의 기공율을 갖는 소결 니켈기판을 제조할 수 있는 조건을 조사하였다. 적절한 조건으

로 제조한 니켈기판에 전해합침법을 통하여 활물질을 함침시키고, 이 때 함침시간과 전류밀도를 변화시키면서 최적의 함침조건을 조사하였다.

실험방법

1. 소결기판의 제조

전극용 소결기판 제조에 이용되는 니켈분말은 일반소결용 니켈분말과는 달리 활물질의 함침량을 최대로 하기 위해 소결후 기공율(porosity)을 크게 할 수 있어야 한다. 본 실험에서는 INCO사 제품 type 255 니켈분말을 이용하였다. Table 1과 Table 2에는 본 실험에 이용한 INCO type 255 니켈분말의 조성과 여러가지 물리적 특성을 나타내었다.

Table 1. Chemical composition of INCO type-255 nickel powder

composition	Ni	N	C	O	Fe	S	Co	other element
wt%	balance	0.0002	0.2	0.07	0.005	0.0002	0.003	<0.001

Table 2. Physical characteristics of INCO type-255 nickel powder

Average particle size(μm)	2.2~2.8
Apparent density(g/cm ³)	0.50~0.65
Specific surface area(m ² /g)	0.7

Slurry액은, 결합제로서 CMC(carboxy methyl cellulose)와 MC(methyl cellulose)를 증류수에 2.5%, 5% 첨가하여 만든 점성액과 니켈분말을 1:1의 비율로 섞어서 제조하

였다. 그 후 증류수를 첨가하여 점도를 조절하고, 약 24시간 동안 ball mill을 이용하여 혼합하였다. 제조된 slurry는 doctor blade를 이용하여 일정한 두께로 만들어 공기중에서 수분을 제거한 후, 수소와 질소를 이용하여 환원성분위기로 만든 소결로에서 소결하였다. 적절한 기공율과 강도를 갖는 소결기판을 제조하기 위한 최적의 소결조건을 조사하기 위해서 slurry제조시의 결합제 종류와 함량, green tape의 소결시 소결온도(700~1000℃)와 소결시간(3분~30분)을 변화시키면서 실험하였다. Photo. 1은 원료니켈분말과 24시간 ball milling하여 slurry상태로 한 니켈분말 그리고 이 slurry를 소결한 기판의 단면을 주사전자현미경(scanning electron microscope)으로 관찰한 것이다.

2. 소결기판의 기공율 측정

여러조건으로 소결한 기판의 기공율은 일본공업규격(JIS)에 의해 측정하였다. 기공율의 측정방법은 다음과 같다. 먼저 기판의 공기중 무게(W₁)를 정밀하게 측정한다. 다음, 고체 파라핀을 가열하여 액체상태로 하고 진공 펌프를 이용해 액체상태 파라핀내의 모든 기포를 제거한다. 그 후 소결기판을 액체상태 파라핀이 담긴 용기내에 넣고 잠압·침지하여 기판의 기공내에 액체 파라핀이 완전히 채워지게 한다. 기판의 표면에 묻은 파라핀을 제거하고, 기공이 파라핀으로 채워진 기판의 공기중 무게(W₂)를 측정한다. 마지막으로 파라핀이 채워진 기판의 물속 무게(W₃)를 측정하여 다음식으로부터 기공율을 측정하였다.

$$P(\%) = \frac{(W_2 - W_1)/\rho_p}{(W_2 - W_3)/\rho_w} \times 100$$

W₁ = 기판의 공기중 무게

W₂ = 파라핀이 채워진 기판의 공기중 무게

W_3 = 파라핀이 채워진 기관의 물속 무게

ρ_p = 파라핀의 밀도

ρ_w = 물의 밀도

3. 활물질의 함침

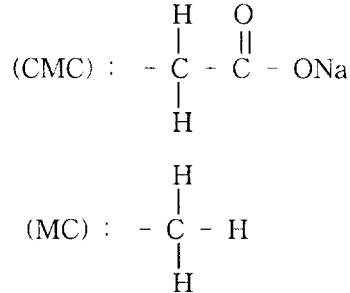
제조된 소결기관은 2cm × 2cm로 절단하여 다음과 같은 방법으로 활물질을 전해함침하였다. 먼저, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 포화용액을 담은 용기내에 소결기관을 매달아 놓고 진공펌프를 이용하여 용기내의 압력을 수십 torr까지 감압시킨 후 소결판을 용액에 집어 넣어 기관의 미세기공내로 용액을 함침시키고 이를 건조기 내에서 약 2시간동안 건조한다. 충분히 건조된 기관을 음극으로 하고 Ni plate를 양극으로 하여 25% NaOH 용액중에서 cathode 분극시켜 기공내의 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 를 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 로 변화시켰다. 이 때 표면과 기공내에 남아있는 NaOH는 증류수로 수세한 후 건조하였다. 이러한 공정을 한 사이클로 하여 각각의 시편에 대해 8회씩 함침하였다. 매회 함침후 건조한 시편의 무게를 측정하여 함침횟수에 따른 활물질의 충전량을 조사하였다. 또 cathode 분극시의 전류밀도($40 \sim 200 \text{mA/cm}^2$)와 분극시간(5~25분)을 변화시키면서 그에 따른 함침량의 변화를 조사하였다. 또, 활물질의 이용율을 향상시키고 전극의 팽창을 방지하여 전극의 사이클 수명을 향상시킬 목적으로 함침액인 포화 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 용액에 Co, Zn, Cd, Mg 등의 염을 5~10%정도 첨가하여 각 첨가제의 영향을 조사하였다.

함침이 완료된 시편에 대해서는 활물질의 이용률과 전극특성을 향상시키기 위해 전극 표면을 니켈로 무전해도금 하거나 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 나 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 층을 피복하여 표면처리를 하지 않은 전극과 비교하여 전극특성의 변화를 조사하였다.

Photo.1. Scanning electron micrographs of a) Ni powder, b) green tape and c) the fractured surface of plaque

4. X-ray 및 현미경 조직관찰

원료분말, 함침 전후의 전극 및 충·방전 전후의 전극 활물질의 종류, 결정구조등을 조사하기 위하여 Cu K_{α1} radiation을 이용한 X-ray 회절시험을 하였으며, ball milling 후의 분말상태와 전극의 표면, 활물질의 함침상태등은 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.



실험결과 및 고찰

1. 니켈 소결기판의 제조

본 실험에서는 기공율이 높은 소결 니켈 관을 제조할 수 있는 조건을 설정하기 위하여 결합제의 종류와 양을 변화시켜 slurry를 제조하고, 소결온도와 시간에 따른 기공율의 변화를 조사하였다. 또한 니켈분말과 결합제를 혼합하기 위한 ball milling 시간을 변화시키면서 milling 시간이 기공율에 미치는 영향을 조사하였다.

가. 결합제의 영향

Fig. 1은 결합제로서 CMC와 MC를 각각 5% 첨가한 것과 CMC와 MC를 2.5%씩 혼합하여 첨가한 것을 800°C에서 소결하였을 때, 소결시간에 따른 기공율의 변화를 나타낸 것이다. 이 때 milling 시간은 18시간으로 동일하게 하였다. 이를 보면 MC를 결합제로 사용한 것이 CMC를 사용한 것보다 기공율이 약 5%정도 크게 나타났다. 결합제로 첨가한 CMC와 MC는 cellulose ([CH₂OH-O-OH-O-OH-O]_n)의 OH기의 H 대신 치환된 작용기에 의해서 구분되며, MC와 CMC의 작용기는 아래와 같다.

중합체의 기계적성질은 가지치기(branching)에 의해서 크게 좌우되는데, 가지치기가 많으면 분자와 분자간의 접촉이 밀접하지 못하여 기계적성질이 약해진다. 위의 작용기로 비교해 볼 때 CMC에 비해 MC의 경우 가지치기가 적게 일어날 것으로 예측된다. 가지치기가 적은 중합체인 MC를 결합제로 사용한 경우에는 분자간의 결합이 견고하고 분자사이의 공간이 적으므로 milling시에 생긴 기포가 진공탈기 과정이나 건조 공정시 제거하기가 상대적으로 어렵게 된다. 따라서 MC를 결합제로 사용한 경우가 CMC에 비해 slurry내의 기포들이 완전히 제거되지 않아서 조대한 기공들이 많이 존재하기 때문에 기공율이 높게 나타난 것이라고 생각한다.

이를 확인하기 위하여 결합제로서 CMC와 MC를 각각 5%씩 혼합하여 18시간 동안 milling한 후에 건조한 시편의 단면을 SEM으로 관찰한 것을 Photo. 2에 나타내었다. 이를 보면, MC를 결합제로 사용한 것이 CMC를 사용한 것보다 조대한 기공들이 많이 분포하고 있는 것을 알 수 있다. 소결기판에 조대한 기공들이 많이 존재하면 기공율은 증가하지만, 비표면적이 감소하기 때문에 충분한 양의 활물질을 함침할 수 없게 된다. 따라서 slurry 제조시에 이러한 조대한 기공들의 생성을 최대한 억제하여야 한다. Fig. 1과 Photo. 2로부터 slurry 제조시의 결합제로는 CMC가 MC보다 더 적합할 것으로 생각되어 진다.

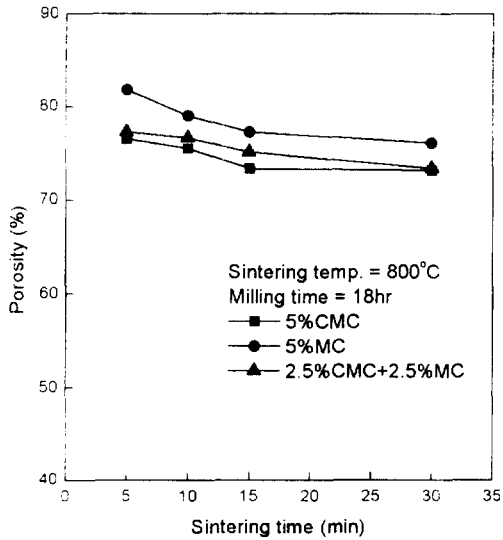


Fig. 1. Porosity changes of plaques with sintering time for various binder addition.

Fig. 2는 결합제인 CMC의 함량을 변화시키면서 제조한 green tape를 800°C에서 소결할 때 소결시간에 따른 기공율의 변화를 나타낸 것이다. 이를 보면 결합제의 양이 5%일때 기공율이 가장 높고, 5%를 경계로 결합제의 양이 증가하거나 감소함에 따라 기공율이 감소하고 있다. 결합제의 양이 지나치게 적으면 slurry 제조시 균일한 혼합이 어렵기 때문에 기공율이 감소하게 된다. 또 결합제의 양이 많을 때에는 결합제의 점도가 높기 때문에 분말과 결합제의 혼합이 어렵게 되고, slurry의 유동도를 알맞게 하기 위하여 물을 첨가하여야 한다. 이 경우, slurry를 건조할 때 비중차에 의해 분말과 결합제가 서로 층분리되어 기공율이 오히려 감소하게 된다. 따라서 결합제의 양은 약 5%정도가 가장 적합할 것으로 생각된다.

Photo.2. Scanning electron micrographs of green tape for various binder addition. a) 5% CMC, b) 2.5% CMC + 2.5% MC, c) 5% MC

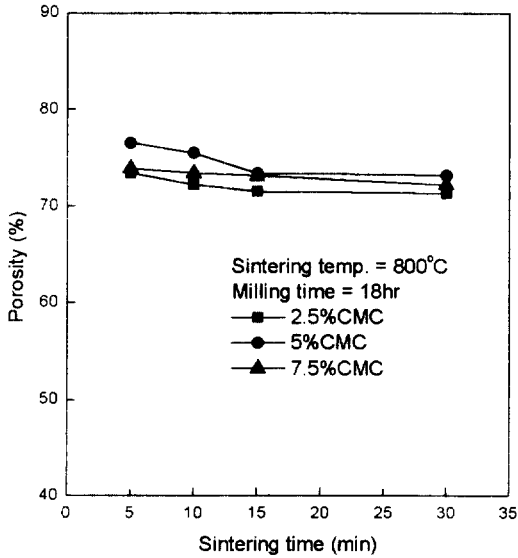


Fig. 2. Porosity changes of plaques with sintering time for various CMC content.

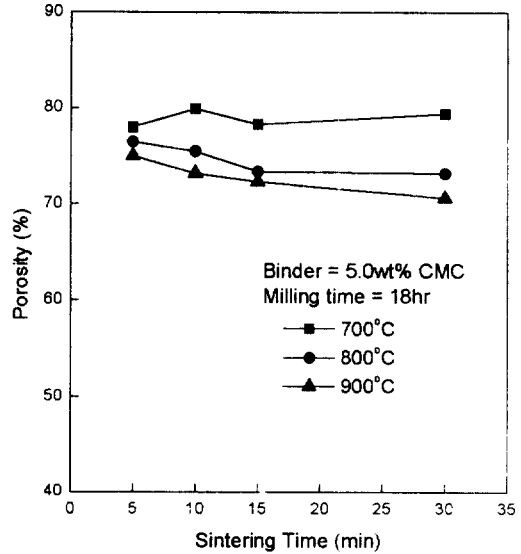


Fig. 3. Porosity changes of plaques with sintering time for various sintering temperature.

나. 소결온도의 영향

Fig. 3은 CMC 5%를 결합제로 첨가한 것을 18시간동안 milling한 후 tape casting하여 소결하였을 때 소결온도와 소결시간의 영향을 조사하여 나타낸 것이다. 소결온도와 시간이 증가함에 따라 기공율이 감소함을 볼 수 있다. 700°C에서 소결한 경우, 소결시간이 5분인 경우가 10분인 경우보다 기공율이 낮게 나타났는데, 이것은 낮은 온도인 700°C에서는 5분의 소결로는 결합제가 완전히 제거되지 못하고 그 일부가 기공내에 남아 있기 때문이라고 생각한다. Fig. 3을 보면, 대부분의 소결조건에서 기공율이 80%를 넘지 못하고 있는데, 이것은 비교적 긴 시간인 18시간동안 milling을 하였기 때문에 침상구조의 니켈분말 입자가 파괴되어 겔보기 밀도가 증가하였기 때문이라고 생각한다.

다. 볼 밀링시간의 영향

Fig. 4는 CMC 5%를 결합제로 첨가하고 milling시간을 다르게 하여 slurry를 제조한 후, 800°C에서 소결하였을 때 소결시간에 따른 기공율의 변화를 나타낸 것이다. 이를 보면 milling시간이 증가함에 따라 기공율이 급격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 소결시에 분말입자가 구형에 가까울수록 겔보기밀도가 커지고, 입자의 충전율이 높아져 소결밀도가 증가한다고 알려져 있다. 따라서 milling시간이 증가함에 따라 기공율이 감소하는 것은 침상구조의 니켈분말 입자가 milling중에 ball과의 충돌 또는 분말입자간의 충돌에 의해서 파쇄되고 이에 따라 소결밀도가 증가하기 때문으로 생각된다. Photo. 3은 milling시간을 다르게 하여 제조한 slurry를 건조한 시편의 단면을 SEM으로 관찰한 것이다. milling시간이 증가함에 따라서 침상의 니켈분말이 점점 구형에 가까워지고 있는 것을 볼 수 있다. Fig. 4를

보면, milling시간을 6시간으로 할 경우에는 소결시간이 상당히 길어지더라도 80%이상의 기공율을 나타내고 있다. 그러나 milling 시간이 너무 짧은 경우에는 결합제와 니켈 분말의 혼합이 완전히 이루어지지 않아서 기공의 분포가 불균일하게 될 수도 있다. 따라서 본 실험에서는 기공의 분포를 고려하여 CMC결합제, 5% ; milling time, 18시간 ; 소결온도, 700℃ ; 소결시간, 30분의 조건을 잠정적인 최적조건으로 정하고 이 조건에서 제조한 소결판을 이후의 etching 실험 및 합침실험의 기관으로 사용하였다.

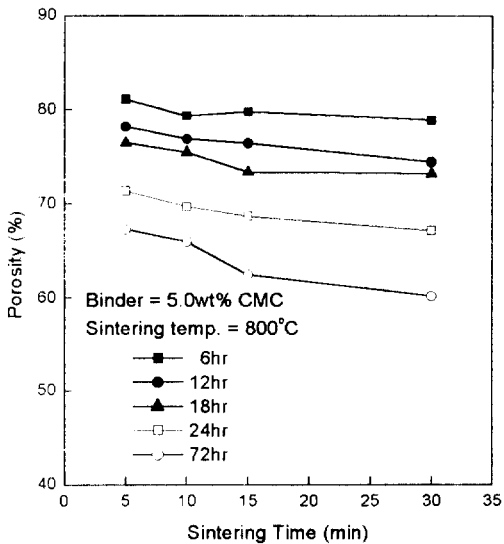


Fig. 4. Porosity changes of plaques with sintering time for various milling temperature.

라. 소결판의 전해 etching 처리

Fig. 5는 18시간동안 milling하고 700℃에서 30분간 소결하여 얻은, 기공율이 약 79.5%인 소결기관을 anode분극 시켰을 때의 부재변화와 기공율의 변화를 분극시간(에칭시간)에 대해 나타낸 것이다. 이를 보면, 전류밀도가 증가함에 따라 부재감소가

Photo.3. Scanning electron micrographs of green tape for various milling time. a) 5%CMC, b) 2.5%CMC+2.5%MC, c) 5%MC

심하고 기공율의 증가도 크게 나타난다. 이로 부터 소결후 적당한 조건에서 전해 etching함으로써 소결기판의 기공율을 더욱 높일 수 있음을 알 수 있다. 그러나 너무 심한 에칭처리를 할 경우에는 기판의 강도가 약해지고 기공이 조대해지기 때문에 전극성능에 악영향을 끼칠 수 있다. 즉 기판의 강도가 유지되면서 미세한 기공이 고르게 분포될 수 있는 에칭처리 방법이 요구된다. Fig. 5에서 $6\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 에칭하였을 때와 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ 으로 에칭하였을 때를 비교하면, 비슷한 무게감소를 보인 경우에 $6\text{mA}/\text{cm}^2$ 으로 에칭한 경우가 더 큰 기공율을 나타내었다. 이것은 $6\text{mA}/\text{cm}^2$ 으로 에칭한 경우가 기판 내부까지 고르게 에칭되었기 때문이라고 생각된다. 전해 etching에 의한 기공율의 향상에 관한 문제는 좀 더 깊은 연구가 필요한 문제라 생각된다.

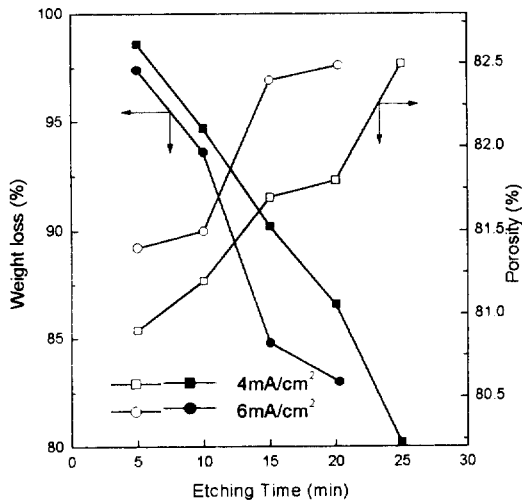


Fig. 5. Changes of weight loss and porosity with electrolytic etching time.

2. 활물질의 전해합침

Fig. 6은, 전해시간을 다르게 하여 합침시켰을 때, 합침횟수에 따른 무게 증가량을 나타낸 것이다. 이 때 합침액은 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 를 주 성분으로 하고 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 를 각각 7wt%, 3wt% 첨가한 것을 이용하였다. 전해시의 전류밀도는 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 으로 고정하였고, 전해시간을 1~20분으로 변화시키면서 합침시켰다. 매 합침때마다 완전히 건조한 후 무게를 측정하여 무게증가량을 계산하였다. 그림을 보면, 전해시간은 5분으로 할 때 무게증가가 가장 크고, 5분을 경계로 전해시간을 증가시키거나 감소시킴에 따라 무게증가가 둔화되고 있다. 전해시간이 너무 짧은 경우에는 합침된 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 가 전해중에 불용성인 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 로 완전히 변화되지 못하고 기공내에 있다가 수세과정중에 용해되며, 전해시간이 긴 경우에는 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 가 완전히 활물질로 변화하고 난 후에도 계속해서 cathode 분극되어 활물질인 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 가 다른 불활성인 물질로 바뀌기 때문이라고 생각되지만 이를 실험적으로 확인하지는 못했다.

Fig. 7은 합침시간을 각각 5분, 20분으로 하여 Co와 Zn을 복합첨가한 활물질을 8회 합침한 후의 니켈극을 X-ray분석한 결과를 나타낸 것이다. 이를 보면, 합침시간에 관계없이 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 에 해당하는 피-크만 나타났고, 20분간 합침한 경우의 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 피-크가 조금 더 낮고 broad한 차이밖에는 확인할 수 없었다. 즉 X-ray 분석만으로는 불활성인 다른 물질의 존재를 확인할 수 없었다. 그러나 실제 전기화학적 충·방전실험의 결과, 비슷한 무게증가에도 불구하고 장시간 전해시킨 경우에는 충·방전용량이 아주 적게 나타났는데, 이는 전해시간이 길어지면 활물질이 전해과정의 후기에 다른 불활성인 물질로 바뀌어지기 때문이라 추측된다.

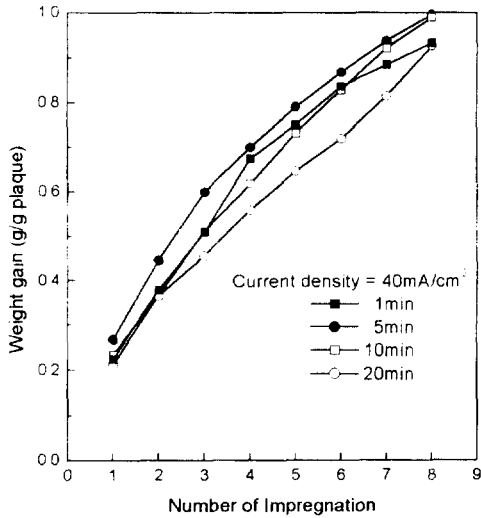


Fig. 6. Changes of normalized weight gain with the number of impregnation for various polarizing time.

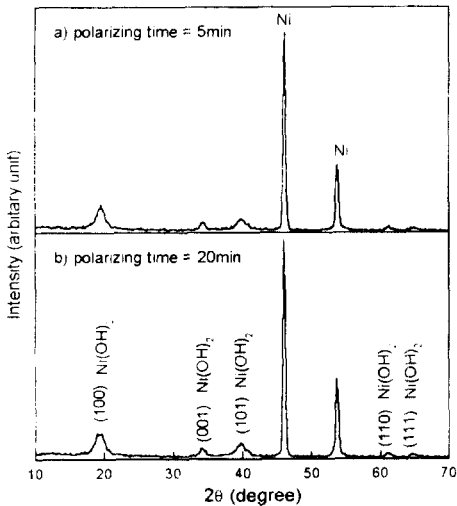


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Ni electrode with polarizing time a) 5min, b) 20min.

Fig. 8은 전해시간을 5분으로 고정하고, 전류밀도를 다르게 하여 함침한 경우의 함침횟수에 따른 무게증가를 나타낸 것이다. 이를 보면 전류밀도가 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 일 때까지는 전류밀도의 영향이 크지 않지만, $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 높은 경우에는 무게증가가 상당히 둔화된 것을 볼 수 있다. E.W. Scheider 등¹²⁾은, 높은 전류밀도로 전해하는 경우에는 활물질이 주로 기판의 표면에서 형성되어 기공을 막고, 활물질이 기공내에 고르게 분포할 수 없게 된다고 보고하였다. Photo. 4는 전류밀도를 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 과 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 으로 함침한 시편의 단면을 SEM으로 관찰한 것이다. 이 사진을 보면 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 으로 함침한 경우는 내부에 활물질이 거의 없는 것을 알 수 있다. 이러한 본 실험의 결과는 Scheider의 이론이 정당함을 보여주는 것이다.

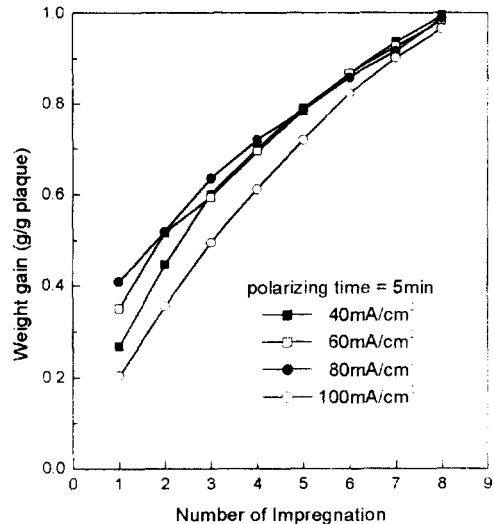


Fig. 8. Changes of normalized weight gain with the number of impregnation for various polarizing current density.

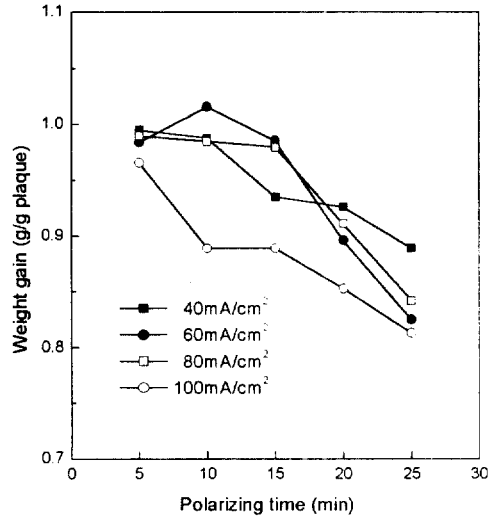


Fig. 9. Normalized weight gain with polarizing time for various current densities.

Photo.4. Scanning electron micrographs of impregnated plaque for various polarizing current density.
a) 40mA/cm², b) 60mA/cm²

Fig. 6과 Fig. 8로부터 최적의 함침조건은 전류밀도와 전해시간을 적절하게 조화시켜야 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다. Fig. 9는 전류밀도와 전해시간을 다르게 한 조건에서 8회의 전해함침을 실시한 후 소결기판의 무게증가를 나타낸 것이다. 이를 보면, 전류밀도 40~80mA/cm², 전해시간 5~10분일 때 비교적 높은 함침효율이 얻어질 수 있음을 알 수 있다.

결 론

Ni/MH 전지용 전극재료로 활용하기 위한 고용량의 소결식 니켈극을 개발하기 위하여 기판의 소결조건과 함침방법을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소결기판의 기공율을 향상시키기 위해서는 결합제와 원료분말을 혼합할 때, 적절한 milling시간으로 침상의 니켈분말을 파괴하지 않는 조건으로 혼합하는 방법이 필요하다.
2. 6시간동안 milling하여 800℃에서 소결한 기판의 기공도는 80% 이상으로 비교적 높은 기공율을 나타내었고, 적절한 조건으로 기판을 전해에 침함으로 기공율을 향상시킬 수 있다..
3. 전해함침법으로 활물질을 함침할 때, 적절한 함침조건은 전류밀도가 40~80mA/cm²이고, 전해시간은 약 5~10분으로 나타났다.

참고문헌

1. 松田好晴, 竹原善一郎, “電池便覽”
248(1990)
2. A. Fischer, J. Electrochem. Soc., 94,
289(1948)
3. E.J. Casey, Proc. Ann. Battery Reserch
Deloop. Conf.,10, 47(1956)
4. P.L. Bourgault, P.E. Lake, E.J. Casey
and A.R. Dubois, Can. J. Technol., 34,
495(1957)
5. I. Matsumoto, M Ikeyama, T. Iwaki
and H. Ogawa, Deuki Kagakn, 54(2),
159(1986)
6. 上條榮治, 本田正明, 橋本敏彦, 谷 克人,
住友電工, 113, 118(1978)
7. K. Takeshima, C. Kawamura,
YUASA-JIHO, 59, 16(1985)
8. 日本特許, 平 5-59550 (1993)
9. H. H. Law and J. Sapjeta, J. Electro.
Soc., 135, 2418(1988)
10. S. Gross, Energy Conversion, 11,
39(1971)
11. P.K. Ng and E.W. Schneider, J.
Electrochem. Soc., 133, 17(1986)