



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

3차원 셀 구조 주석-니켈 합금 전극 소재의
전기화학적 합성 연구

Electrochemical Synthesis of Three-dimensional Cell
Structure Sn-Ni Alloy Electrode Material

울산대학교 대학원

첨단소재공학과

연 건 흙

3차원 셀 구조 주석-니켈 합금 전극 소재의
전기화학적 합성 연구

지도교수 김 선 정

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2019 년 2 월

울산대학교 대학원

첨단소재공학과

연 건 흙

연건흙의 석사학위 논문을 인정함

심사위원 김진천 (인)

심사위원 김선정 (인)

심사위원 전은채 (인)

울산대학교 대학원

2019년 2월

목 차

1. 서론	
1-1. 개요.....	1
1-2. 연구의 필요성.....	2
2. 이론적 배경.....	
2-1. 다공체	3
2-2. 전해 도금.....	
2-2-1. 전기화학적 셀의 구성.....	5
2-2-2. 전기화학적 전해도금	6
2-3. 합금 도금.....	8
2-4. 첨가제	9
2-5. 안정도 상수.....	10
2-6. 전기화학적 실험법.....	
2-6-1. 순환 전압 주사법.....	11
2-6-2. 일정 전위 실험법.....	13
2-6-3. 일정 전류 실험법.....	14
2-7. 주석-니켈 합금상에 따른 전극 성능	15
3. 실험 방법.....	
3-1. 폴리우레탄 시편 제조 과정	16
3-2. 전기화학 셀 구성	17
3-3. 전해액 조건.....	
3-3-1. 피로인산칼륨 전해액 조건.....	18

3-3-2. 피로인산-시트르산 전해액 조건.....	19
3-4. 전해 도금 실험.....	20
3-5. 열처리.....	21
3-6. 주석-니켈 합금의 분석.....	23
4. 결과 및 고찰.....	
4-1. 피로인산칼륨 용액의 전위 및 전류에 따른 변화 실험.....	
4-1-1. 전기화학적 실험법을 통한 분석.....	24
4-1-2. 주석-니켈 합금의 전위 및 전류에 따른 형상 및 조성 변화.....	27
4-2. 피로인산 및 시트르산 첨가에 따른 전기화학적 분석.....	
4-2-1. pH 변화 에 따른 안정도상수 및 화학평형도 변화.....	35
4-2-2. 피로인산-시트르산 첨가에 따른 전극 반응의 변화.....	39
4-3. 피로인산-시트르산 첨가용액의 pH 및 전위에 따른 변화 실험.....	
4-3-1. 일정전위 실험.....	43
4-3-2. pH 및 전위에 따른 주석-니켈 합금의 형상 및 조성 변화.....	43
4-3-3. pH 및 전위에 따른 주석-니켈 합금의 상 변화.....	56
4-3-4. 주석 니켈 합금 시편의 열처리 결과.....	59
4-4. 피로인산-시트르산 첨가용액의 교반에 따른 변화 실험.....	
4-4-1. 교반 일정 전위 실험.....	61
4-4-3. 교반에 의한 주석-니켈 합금 전극의 형상 및 조성 변화.....	61
4-5. 피로인산-시트르산 첨가용액의 열처리 조건 확립.....	
4-5-1. 주석-니켈 합금 전극의 열처리 조건 변화에 따른 결과.....	66
5. 결론.....	68
6. 참고문헌.....	70
7. Abstract.....	73

그림 목 차

- 그림 2 - 1. 금속 다공체 구조, (a) 닫힌 셀 구조 (b) 열린 셀 구조
- 그림 2 - 2. (a) 폴리우레탄 템플릿과 미세구조 (b) 금속 다공체 (c) 폴리우레탄 표면 구조
- 그림 2 - 3. 전해도금 셀 구조
- 그림 2 - 4. 순환 전압 주사법의 전압-전류 관계의 모형
- 그림 2 - 5. 순환 전압 주사법의 전압-전류 관계의 모형
- 그림 3 - 1. 작업전극으로 사용되는 폴리우레탄 시편 준비 과정..
- 그림 3 - 2. 3전극 셀의 구성
- 그림 3 - 3. Potentiostat (Iviumstat ®)
- 그림 3 - 4. (a) 수직 관상로 (b) RTP
- 그림 3 - 5. 열처리 조건 (a) 수직 관상로 (b) RTP
- 그림 4 - 1 - 1 화학 평형도 (a) 주석 (b) 니켈
- 그림 4 - 1 - 2. 피로인산칼륨 전해액의 순환 전압 주사법 실험
- (a) 피로인산칼륨만 존재하는 용액
 - (b) 피로인산칼륨 및 주석 이온이 존재하는 용액
 - (c) 피로인산칼륨 및 니켈 이온이 존재하는 용액
 - (d) 피로인산칼륨, 주석, 니켈 이온이 모두 존재하는 용액
- 그림 4 - 1 - 3. 피로인산칼륨 전해액의 전위에 따른 미세조직 변화
- 그림 4 - 1 - 4. 피로인산칼륨 전해액의 전위에 따른 증착 비율 변화.
- (a) 무게 백분율
 - (b) 원자 백분율
 - (c) 상대적 증착 비율
- 그림 4 - 1 - 5. 피로인산칼륨 전해액의 전류에 따른 미세조직 변화.
- 그림 4 - 1 - 6. 피로인산칼륨 전해액의 전류에 따른 증착 효율 변화 그래프

그림 4 - 1 - 7. 피로인산칼륨 전해액의 전류에 따른 증착 비율 변화.

- (a) 무게 백분율
- (b) 원자 백분율
- (c) 상대적 증착 비율

그림 4 - 2 - 1. 피로인산 및 시트르산의 주석-니켈 화학평형도.

- (a) 피로인산-주석
- (b) 시트르산-니켈
- (c) 피로인산-시트르산-주석-니켈

그림 4 - 2 - 2. pH 및 첨가물에 따른 다중 순환 전압 주사법 결과

- (a) 피로인산-주석 용액
- (b) 시트르산-니켈 용액
- (c) 피로인산-시트르산-주석-니켈 용액

그림 4 - 3 - 1. pH 1 일정 정전위 실험에 따른 표면 형상.

그림 4 - 3 - 2. pH 2 일정 전위 실험에 따른 표면 형상.

그림 4 - 3 - 3. pH 5 일정 전위 실험에 따른 표면 형상.

그림 4 - 3 - 4. pH 8 일정 전위 실험에 따른 표면 형상

그림 4 - 3 - 5. 일정 전위 실험법에 따른 무게 변화

그림 4 - 3 - 6. pH 1 일정 전위 실험법에 따른 증착 비율 변화

- (a) 무게 백분율
- (b) 원자 백분율

그림 4 - 3 - 7. pH 2 일정 전위 실험법에 따른 증착 비율 변화

- (a) 무게 백분율

(b) 원자 백분율

그림 4 - 3 - 8. pH 5 일정 전위 실험법에 따른 증착 비율 변화

(a) 무게 백분율

(b) 원자 백분율

그림 4 - 3 - 9. pH 2 일정 전위 실험법에 따른 주석-니켈 합금상의 변화.

그림 4 - 3 - 10. pH 5 일정 전위 실험법에 따른 주석-니켈 합금상의 변화.

그림 4 - 3 - 11. pH 5 일정 전위 실험법에 따른 열처리 시편 및 시편 표면 형상.

그림 4 - 4 - 1. pH 1 교반 일정 전위 실험법에 따른 시편 표면 형상.

그림 4 - 4 - 2. pH 2 교반 일정 전위 실험법에 따른 시편 표면 형상.

그림 4 - 4 - 3. pH 5 교반 일정 전위 실험법에 따른 시편 표면 형상.

그림 4 - 5 - 1. pH 1 교반 일정 전위 실험법에서 열처리 조건에 따른 시편.

표 목 차

표 3 - 1. 피로인산칼륨 전해액 조건.

표 3 - 2. 피로인산-시트르산 전해액 조건.

표 4 - 1. 피로인산칼륨 전해액의 전류에 따른 증착 효율 변화.

표 4 - 2. 시트르산의 Sn^{2+} 에 대한 안정도상수.

표 4 - 3. 시트르산의 Ni^{2+} 에 대한 안정도상수.

표 4 - 4. 피로인산의 Sn^{2+} 에 대한 안정도상수.

표 4 - 5. 피로인산의 Ni^{2+} 에 대한 안정도상수

1. 서론

1-1. 개요.

휴대용 전자 기기 및 전기 자동차와 같은 에너지 저장 시스템이 널리 상용화됨에 따라, 더 작고, 가볍고, 작동시간이 길고, 안정성이 높은 배터리에 대한 요구가 증가하고 있다. 이에 따라 충전이 가능한 리튬 이온 이차 배터리의 충·방전 안정성 및 비용량 증가에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[1][8]

고출력, 고효율, 고안전성의 리튬 이온 이차 배터리 개발을 위해서는 충·방전 과정 중 발생하는 리튬 이온의 삽입·탈리튬화 과정에서의 큰 부피 변화로 인한 파괴와 이론적인 비용량의 한계를 극복해내야 한다. 현재 전통적으로 사용되고 있는 탄소 전극의 경우 372 mAh/g 의 낮은 이론적인 비용량 값의 한계를 가지고 있다. 또한 탄소 전극의 경우, 리튬 이온의 삽입·탈리튬화 과정에서의 매우 큰 부피 변화로 사이클의 진행에 따라 급격한 성능 저하를 보이고 전지의 안전성에도 문제를 가지고 있다. 따라서 그 한계를 극복하기 위해 많은 소재들이 실험되고 있는데, 그 중 주석(Sn) 전극은 991 mAh/g 의 높은 이론적 용량 덕분에 탄소전극의 대체자로 주목 받고 있다. 하지만, 순수한 주석 전극의 경우 탄소전극과 마찬가지로 리튬 이온의 삽입·탈리튬화 과정에 의한 낮은 사이클특성을 나타내고 있다. 이를 극복하기 위해 첨가된 여러 합금 원소 중, 니켈(Ni) 이 첨가된 주석-니켈 합금 전극에서, 니켈이 리튬 이온의 삽입·탈리튬화 과정에서 완충재 역할을 할 수 있다. 따라서 주석-니켈 합금전극은 높은 이론적인 비용량을 가지면서 안정적인 사이클 특성을 나타내는 전극에 대한 가능성을 보이고 있다. 또한 이러한 전극을 다공체 형태로 제작하여, 집전체와 전극의 역할을 동시에 수행할 수 있는 전극재료에 대한 연구가 진행되었다[1][5]

집전체는 외부 도선에서 제공되는 전자를 전극 활물질에 공급하기 위한 중간 매질 역할을 하며, 높은 전기 전도도와 전기화학 반응을 위한 표면적 및 안정성이 필요하다. 이러한 집전체를 다공체 형태를 가지는 3 차원 셀 구조로 형성함에 따라, 이차전지는 여러 장점을 가지게 된다.

3 차원 셀 구조로 인한 낮은 밀도는 충·방전 과정 중 발생하는 부피팽창에서 완충제 역할을 하고, 전기화학 반응을 위한 넓은 표면적을 가져 한번에 많은 전극 활물질에 전자를 공급할 수 있게 된다. 그리고 전해액의 침투로 인한 빠른 리튬 이온의 이동이 가능하다.

다공성 집전체의 형성은 PVD, CVD, 무전해 도금, 전해 도금 등의 다양한 공정이 있지만 단일 공정으로 형성이 가능하여 저렴하고, 첨가제와 같은 다양한 변수를 조절하여 원하는 형태의 막질을 얻어 낼 수 있는 전해 도금법을 사용하여 실시하였다. 전해도금공정을 통해 도금액의 종류, pH, 증착 시간, 전류 및 전위 등의 변수를 조절하여 주석-니켈 합금의 형상, 두께, 조성을 제어하였다.

이 논문에서는 주석-니켈 다공성 합금 전극을 형성하기 위해 200 μm 의 기공 사이즈를 가지는 폴리우레탄 템플릿을 사용하였다. 폴리우레탄 템플릿에 전해 도금을 실시한 후 증착된 주석-니켈 합금을 열처리하여 폴리우레탄 템플릿을 제거하여 전극으로 사용 가능할 정도의 충분한 기계적 강도를 지는 순수한 합금 다공성 전극을 형성하였다. 이 과정에서, 다양한 변수 조건 설정을 통해 주석-니켈 합금 막질의 특성 및 두께, 다공체의 기공 크기를 제어하는 연구를 수행하였다.

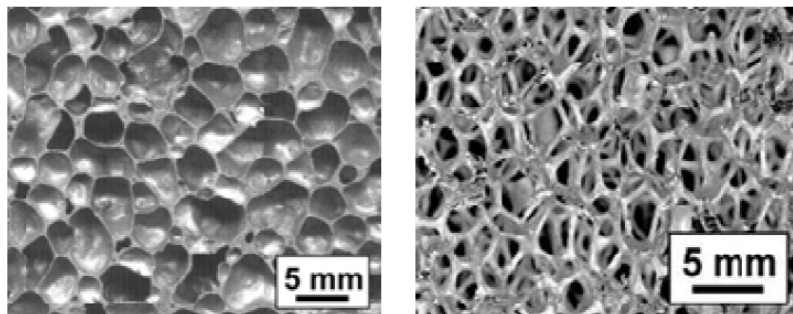
1-2. 연구의 필요성

금속 다공체는 내부에 많은 기공을 가지는 형태로 인한 낮은 밀도 값을 나타내어 상대적으로 가볍고 넓은 표면적을 가지면서도 금속 특유의 다른 재료에 비해 우수한 전기전도성과 열전도성을 동시에 지니고 있다. 따라서 폴리우레탄 템플릿을 이용한 금속 다공체의 형성은 습식 전기화학 공정을 통해서만 가능하기에, 이러한 순수 금속과 합금 물질에 대해 다공체 구조를 필요로 하는 배터리 전극 재료와 같은 분야에서 필수적으로 개발되어야 할 연구 주제 중 하나이다. 이러한 다공체 구조 합금의 경우 배터리 전극 재료뿐만 아니라 넓은 표면적, 가벼운 무게, 높은 전기 전도성 및 열 전도성을 동시에 필요로 하는 여러 차세대 소재 분야에서 널리 사용될 가능성이 있다[1]

2. 이론적 배경

2-1. 다공체

다공체란 조직 내에 기공이 존재하는 재료를 의미하며 일반적으로 물체 전체의 부피에서 기공의 부피가 20~95 % 를 차지하여 낮은 밀도로 인한 가벼운 무게를 가진다. 다공체는 그림 2-1 과 같이 크게 폐쇄형 셀 (closed cell) 구조와 개방형 셀 구조 (open cell) 구조로 분류된다. 폐쇄형 셀 구조의 경우 각각의 기공들이 독립된 셀 형태로 나누어져 있는 형태로 구성되어 있어, 높은 내열 충격성과 저열 전도도를 가지게 되고, 이로 인해 경량구조재의 합성, 내화벽돌, 충전재 등에 사용되고 있고, 최근에는 인공 뼈 조직과 같은 생체재료 분야에도 활용되고 있다. 개방형 셀 구조는 기공이 삼차원적으로 연결된 형태로, 폐쇄형 셀과 달리 용액 및 공기의 이동이 자유롭다. 이러한 특징으로 인해 폐쇄형 셀에 비해 더 넓은 표면적과 낮은 밀도, 용액투과성 등의 장점을 가져 기체 및 액체 내 오염 물질 제거용 필터, 차폐/전지, 열특성 부품에서의 전달체, Heat sink 등 전자부품, 기계진동 분야의 유체제어부품 등의 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다[6]



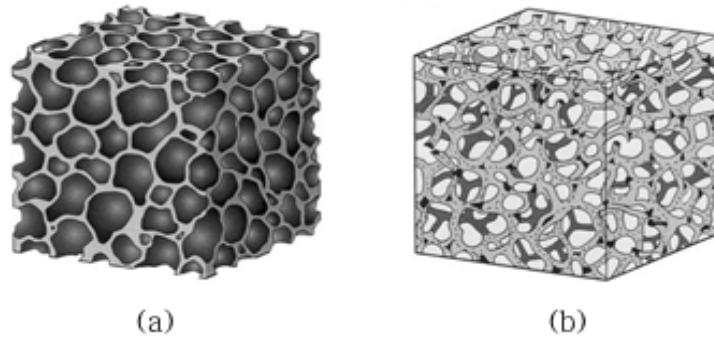


그림 2-1. 금속 다공체 구조 (a) 닫힌 셀 구조 (b) 열린 셀 구조 (Ref. [6])

이 연구에서는 주석-니켈 다공성 전극 재료를 합성하기 위해 작업 전극을 폴리우레탄을 기반으로 한 시편을 사용하였다. 다공성 금속 합금 전극을 형성하기 위해 다공성 폴리우레탄을 사용하였고, 다공성 전극에 전해 도금 공정과정을 거쳐 표면에 증착 시킨 후 열처리를 통해 폴리우레탄을 제거하여, 3차원적으로 열린 셀 구조를 가지는 금속 다공체를 형성하였다. 그림 (c)에서 볼수 있듯이, 폴리우레탄의 표면은 니켈과 티타늄이 스퍼터링 증착되었다. 표면의 이중 스퍼터링 구조는 표면의 전기전도도 및 강도를 올려주고, 니켈층 위에 티타늄층이 증착되어 전해증착시 다른 금속과 거의 반응하지 않는 티타늄층에 직접적인 증착이 일어나도록 하였다.

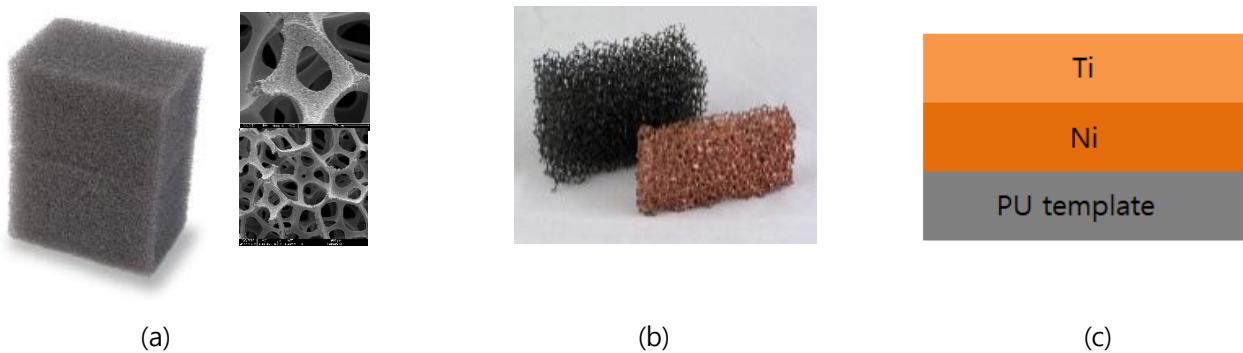


그림 2-2. (a) 폴리우레탄 템플릿과 미세구조 (b) 금속 다공체. (c) 폴리우레탄 표면 구조

2-2. 전해 도금

2-2-1. 전기화학적 셀의 구성

전해 도금은 전기화학적 원리를 이용한 습식 전해 공정을 통하여 재료의 표면에 다른 금속의 막을 형성하는 것을 의미한다. 전해도금 공정을 통해 형성된 도금층은 재료를 부식, 전기접촉, 마모로부터 보호해주고, 광택이나 색의 변화를 통해 제품의 심미성을 더해준다. 전해도금 공정에서 사용되는 셀은 일반적으로 그림 2-2와 같이 산화전극, 환원전극, 전해액과 두 전극을 연결하는 도선으로 구성되어 있으며, 도선에 연결된 Potentiostat 을 통해 전원을 공급한다. 전해도금 공정에서 산화전극은 도금하고자 하는 금속을 사용하며 전원을 공급해 주면 금속이 이온 상태로 전해질 내로 용해되고, 전기화학 반응이 일어날 때 한쪽 전극에서 전자를 잃는 산화가 일어나면 반대편 전극에서는 전자를 얻는 산화가 일어나야 하므로 전자가 환원전극으로 이동한다. 환원전극은 도금을 할 대상을 연결하여 산화전극이 이온 상태로 변하면서 생긴 전자 및 외부 전원을 통해 공급 받은 전자를 통해 전극과 전해질 계면에 존재하는 양이온과 환원반응을 형성하게 되고, 이러한 전해질 내의 금속 양이온과 공급받은 전자의 결합으로 생긴 금속이 표면에 증착되어 도금층을 형성하게 된다. [7]-[10]

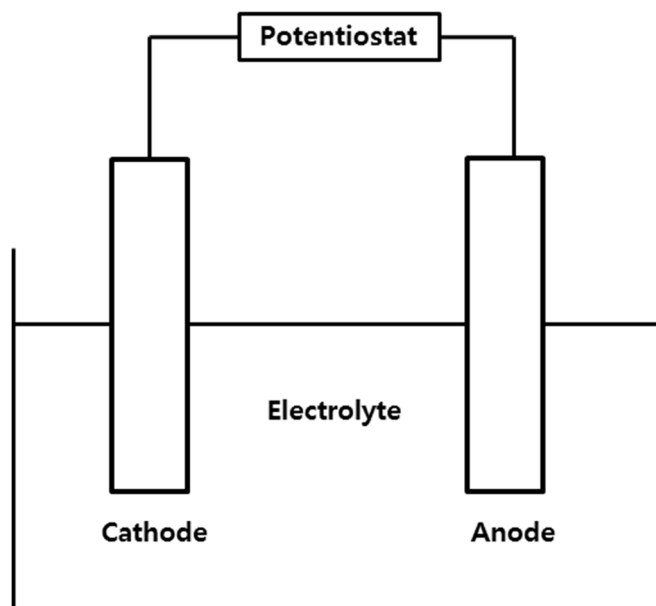


그림 2-3. 전해도금 셀 구조(Ref. [8])

금속이 우리가 원하는 전극에서 환원되게 하기 위해서는 Potentiostat을 통해 두 전극을 연결했을 때 만들어지는 평형전위보다 더 큰 전위인 과전위를 가하여 두 전극 사이의 전위를 조절하여, 우리가 원하는 반응이 일어날 수 있도록 바꿔주어야 한다. 여기서 평형전위란, 외부에서 전원이 공급되지 않은 상태에서 측정되는 전위이며, pH, 온도, 전해액 내에서 금속 이온의 활동도 등에 따라 결정된다. 이러한 평형전위를 측정하기 위해서는, 수소 전극을 기준으로 한 표준수소전극을 사용하여 각각의 전극을 측정해야 한다. 이 표준수소전극을 통해 측정된 각각의 전극의 전위를 표준환원전위라고 하고, 그 차이에 의해 여러 반응의 방향이 결정된다. 이러한 표준환원전위가 높을수록 환원되려는 경향이 강해지며, 표준환원전위가 낮을 경우 산화되려는 경향이 강해진다. 이러한 전극의 환원전위를 나타낸 식을 Nernst equation이라고 한다[10]

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{a+}}$$

E : 전극의 전위

E₀ : 표준 환원전위

n : 반응에 참여한 전자의 개수

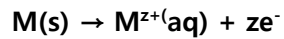
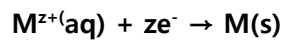
F : Faraday 상수 (96487 C/mol)

a : 금속이온의 활동도

2-2-2. 전기화학적 전해 도금

금속 이온이 환원되어 금속 표면에 달라붙는 것을 전해 도금(electroplating) 이라고 한다. 전

기도금 이라고도 하며, 전기화학을 이용한 전해 도금은 보통 습식 전해도금 과정을 이용한다. 전착 과정의 원리는 금속의 정제(electrorefining)나 전해 채취(electrowinning)에도 사용된다. 이러한 전착의 원리의 역 반응이 금속의 용해과정이라고 할 수 있다. 이러한 금속의 전착을 간단한 식으로 나타내면 다음과 같다.



$M^{z+}(aq)$ 는 전해액 속의 금속이온이다. 이 금속 이온의 경우 첨가제가 추가된 전해액에서는 리간드에 결합된 착이온일 수도 있다. 이 전기 결정화 단계는 4개의 단계로 나뉘게 된다[10]

- ① 전해질로부터 전극까지 수화된 금속이온의 확산 이동
- ② 전기 이중층에서의 리간드 또는 물 분자의 탈수
- ③ 금속 양이온의 환원
- ④ 표면 확산에 의한 결정화

이러한 전기 결정화에 의해 전해액 속에 존재하는 금속 양이온과 착이온이 환원되어 전극의 표면에 금속의 형태로 나타나게 된다. 따라서 이러한 전기 결정화를 조절할 수 있다면, 석출물의 양, 두께 및 표면의 형태를 조절할 수 있게 된다[11]

2-3. 합금 도금

합금 도금이란 두 가지 이상의 금속을 합금상태로 동시에 증착 시키는 공정이다. 전해 증착을 이용한 합금의 형성은 bulk 형태의 제품을 얻어내는 데는 한계가 있지만, pH, 시간, 온도, 전류 및 전위 등의 증착 조건을 조절하여 합금의 조성을 원하는 비율로 조절할 수 있다는 장점을 가진다. 따라서 습식 전해도금 공정을 통해 두 종류 이상의 금속을 합금 상태로 석출시킬 수 있다. 습식 전해도금 공정은 보통 과전위를 가해주어 자연적인 반응과 반대로 되는 반응을 이끌어 내므로, 도금액 내의 각 이온의 농도가 같다면, 표준 전극 전위 (standard electrode potential)가 더 양의 방향인 (positive) 금속이 우선적으로 환원된다. 이온들의 농도가 다른 경우에도 일반적으로 농도에 의한 평형 전극전위의 변화는 크지 않으므로 Nernst equation에 따라 평형 전위를 비교하여 우선적으로 환원되는 금속을 확인 할 수 있다[19]

두 가지 이상의 금속을 합금 상태로 도금시키기 위해서는 두 가지 이상의 금속이 동시에 전해 증착 되어야 하는데, 이러한 방법에는 다음과 같은 방법이 있다[12]

- ① 표준전극 전위차가 작은 금속이온을 사용
- ② 착화제를 사용해 착이온을 형성하여 두 금속이온의 전위차를 줄임
- ③ 한계 전류밀도 이상으로 전류밀도를 크게 하여 도금.
- ④ 금속 이온들의 농도를 조절하여 이온들의 활동도를 변화시킴
- ⑤ 온도 및 전류밀도를 변화시켜 과전압의 변화를 줌.
- ⑥ 첨가제를 이용하여 특정 금속이온의 석출을 억제 시킴.

주석-니켈 합금을 형성하기 위해 표준 전극 전위를 비교해보면 Ni^{2+} 는 $-0.25 V$ 이고 Sn^{2+} 는 $-0.14 V$, Sn^{4+} 는 $+0.15 V$ 로 Sn이 더 양의 전극전위 값을 가지는 금속이므로, 일반적인 합금 도금공정에서는 주석이 우선 증착된다. 따라서 주석-니켈 합금에서는 일반적으로 주석의 증착 비가 높게 나타나게 되고, 여러 변수의 조절을 통해 Ni의 함량을 조절하여 적절한 합금의 조성을 얻어낼 수 있다. [13]

2-4. 첨가제

첨가제란 다른 물질에 가해져 물질의 성질을 개선하거나 강화하거나 다른 물질로 바꾸는 물질을 말하는 것으로, 도금 공정에서 첨가제는 도금 공정의 성능을 향상시키기 위해 첨가되는 금속염 및 전도도염, pH완충제, 양극용해 촉진제 등을 말한다. 첨가제의 종류로는 광택제, 평활화제, 계면활성제, 이온봉쇄제(킬레이트제), 전착응력 조정제, 산화제, 환원제 등이 있다. 이러한 첨가제 중 금속 이온과 결합하여 착화물을 이루는 리간드를 형성하는 물질을 착화제 라고 한다.

주석과 니켈의 도금에 많이 사용되는 첨가제로 EDTA(ethylenediaminetetraacetic acid, $C_{10}H_{16}N_2O_8$), 글리신(Glycine, $HO_2CCH_2NH_2$), 피로인산(pyrophosphoric acid, $H_4P_2O_7$), 피로인산 칼륨 (potassium pyrophosphate, $K_4P_2O_7$), 시트르산(citric acid, $C_6H_8O_7$), 황산 암모늄(ammonium sulfate, $(NH_4)_2SO_4$), PEG(polyethylene glycol, $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$) 등이 있다. 이러한 첨가제는 균일 정착성 및 전착응력을 상승시키고, 표면의 거칠기를 완화하여 고른 증착이 나타날 수 있도록 돕는다. 주석의 도금에서, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 가 주석의 원료로 널리 사용되는데 Sn^{2+} 는 알칼리 주석염 해면체 침전물인 $Sn(OH)Cl$ 을 형성하기 위해 쉽게 가수분해 된다. 그 과정에서 암모늄 이온(NH_4^+) 은 citrate 음이온($C_6H_5O_7^{-3}$)과 완전히 혹은 부분적으로 분해되고, negative tetravalent citrate anions 를 만들어낸다. 따라서 전체 혹은 부분적으로 분해된 시트레이트(citrate) 이온과 암모늄 이온은 주석이온과 주석 착화물을 형성할 수 있다. 또한 주석의 도금에서 시트르산 첨가물에 의한 주석-시트레이트 착화물은 도금액에서 Sn^{2+} 의 양을 조절하고, Sn^{2+} 이 가수분해 되는 것을 막아준다. PEG는 도금에서 억제제로 사용되며, 표면에 흡착함으로써 금속 이온의 접근을 방해하여 금속의 전해 도금 속도를 늦추며, 이는 고른 표면의 증착에 도움이 되는 경우가 있다[10][14]-[18]

2-5. 안정도 상수

안정도 상수 (stability constant)란 착화합물이 용액 속에서 어느 정도로 안정한지를 나타내는 상수로, 생성 상수 또는 착화합물 생성 상수 라고도 한다. 안정도 상수는 전해액 내의 금속이온이 몇 개의 물 분자와 결합하여 하나의 분자군을 이루게 되어 생긴 이온이 리간드(Ligand)와 치환해 생기는 착화합물이 어느 정도로 생성되는가 하는 기준을 정하는 데 이용된다. 따라서 용액 속에 존재하는 착화합물의 해리상수의 역수로 나타낼 수도 있다. 이러한 안정도 상수는 착화물 형성에 영향을 주어 전해액 내에서 금속이온의 행동을 예측하는 데 유용하게 쓰이는 요소 중 하나이다. 착화제(Complexing agent)는 금속 이온과 결합해 착화물을 이루는 리간드로 이루어진 물질로, 보통 유기화합물의 형태를 띤다. 이러한 착화제는 전해액에서 금속 이온이 전극에 더 쉽게 달라붙도록 도와준다. 이러한 특징에 의해 착화제는 전기화학 공정에 많이 사용되며, 전기화학 공정 이외에도 의학, 농업 등에 응용되어 체내 중금속의 제거, 비료 제작, 세제 등에 사용되고 있다.

착화물 형성에서 금속 이온과 리간드 간의 친밀도를 열역학적으로 계산하여 상수로 표현한 값이 안정도 상수이다. 이러한 안정도 상수의 식은 $M + L \leftrightarrow ML$ 반응에서 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

K : 안정도 상수

M : 금속 이온

L : 리간드

이러한 식으로 나타난 안정도 상수 값은 일반적으로 log를 사용해 log K의 값으로 사용한다. 또한, 안정도 상수 값은 온도와 이온강도(Ionic strength, μ)에 영향을 받기 때문에 이 값들 또한 비교하여야 한다[10][16]-[18]

2-6. 전기화학적 실험법

2-6-1. 순환 전압 주사법

순환 전압 주사법(Cyclic Voltammetry; CV) 은 전극의 전위를 일정 속도로 순환시켜 그에 따른 전류를 측정하는 방법이다. 순환 전압 주사법은 전극 표면의 반응에 따른 전류의 변화를 통해 전기화학적 반응을 직접 알아낼 수 있어, 전기화학 실험에서 널리 사용되고 있다.

전기 화학 실험은 기본적으로 3 전극 셀을 사용하는데, 3 전극 셀은 작업전극 (Working electrode), 기준전극 (Reference electrode) 및 상대 전극 (Counter electrode)로 구성되어있고, 전류가 작업 전극과 상대 전극 사이에서 흐르고, 작업 전극의 전위는 기준전극을 기준으로 하여 전위조절기로 조절된다. 이때 작업 전극과 기준전극 사이의 전위차는 전극 반응에 의해 흐르는 전류 값에 관계없이 정확하게 측정할 수 있다. 실험은 설정된 초기 전위 값에서 출발하여 일정한 속도로 주사하고, 설정된 역전 전위에서 주사 방향을 역전하여 같은 속도로 진행하여, 초기 전위값으로 돌아왔을 때 종료된다. 이와 같은 순환을 1화 실시하면 단일 순환 전압 주사법(single Cyclic Voltammetry), 같은 형태를 여러 번 반복하면 다중 순환 전압 주사법(multiple Cyclic Voltammetry) 라고 한다. 일정한 주사속도로 전위를 가해 측정된 전류변화는 전극에서 발생하는 전기분해 반응을 나타내므로, 이를 해석하면 산화 및 환원 화학종의 반응 및 농도를 함수로 나타낼 수 있다. 화학종의 농도비는 Nernst 식으로 표현 될 수 있고, 분자 한 개에서 교환되는 전자의 수, 전극과 전자를 교환하는 속도, 분자가 확산하는 정도(확산계수) 등 전극 계면의 반응을 계산해 낼 수 있다[19]-[22]

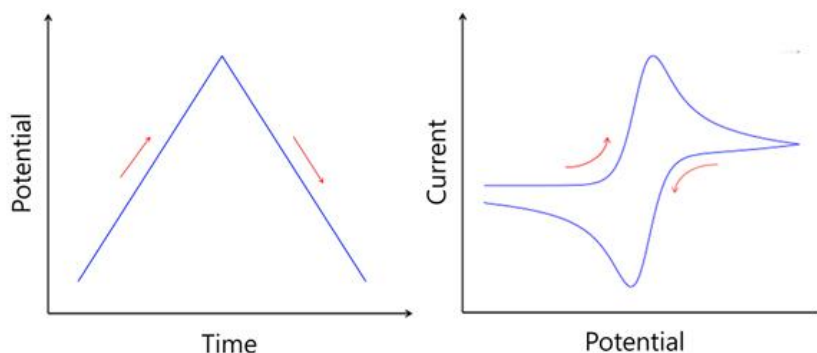


그림 2 - 4. 순환 전압 주사법의 전압-전류 관계의 모형(Ref. [8])

순환전압주사법은 또한 용액 내의 활성 물질의 확산계수를 측정하는데 사용되며, 이러한 확산계수는 다음 식에 의해 계산된다[19]

$$\begin{aligned}i_p &= 0.446nFAC\left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} V^{1/2} D^{1/2} \\ &= (2.69 \times 10^5)n^{3/2}AD^{1/2} V^{1/2} C\end{aligned}$$

i_p : 피크 전류

n : 전극반응에 참여하는 전자수

F : Faraday 상수(96487 C/mol)

C : 활성종의 농도

V : 전위 주사속도

D : 활성종의 확산계수

위의 식에서, 산화 또는 환원 피크 전류는 전위 주사 속도의 제곱근에 비례한다. 따라서 피크전류와 전위 주사속도의 제곱근 그래프에서 얻을 수 있는 직선의 기울기로부터 활성종의 확산계수를 구할 수 있다.

같은 형태의 실험을 여러 번 반복하는 다중 순환 전압 주사법의 경우 용액 내의 활성 물질 또는 전극이 안정하지 못해 화학적 변화가 뚜렷한 경우 혹은 전극 표면에 특정 물질을 합성하는 것과 같은 반응을 측정하기 위한 경우 자주 사용된다. 이 논문에서는 단일 순환 전압 주사법와 주석-니켈의 합금 증착에 따른 전극 전위 및 전류의 변화를 측정하기 위해 다중 순환 전압 주사법이 모두 사용 되었다.

2-6-2. 일정 전위 실험법

일정 전위 시험법은 정전위 실험이라고도 하며, 평형을 이루고 있는 전극에 전기화학 반응을 유도할 수 있는 충분히 큰 값의 전위를 일정한 시간 동안 가해주어, 그에 따른 전극의 반응을 전류를 통해 관찰하는 실험법이다. 이러한 정전위의 경우 용액 내 활성물질의 확산계수를 측정할 수 있고, 증착의 속도 및 증착 메커니즘을 분석하는데 사용된다. 정전위 실험에서 일정한 전위를 가한 직후 매우 짧은 시간 내에 전극의 주변에 있던 적은 양의 이온이 급격히 움직여 계면의 전기 이중층에서 전하 분포를 형성하게 되는데, 이를 전기이중층의 충전 이라고 한다. 충분한 양의 이온이 전기이중층에 존재하게 되면, 산화 환원 반응이 시작되는데, 환원전극에서 환원이 시작되며 전극에 걸린 전위와 평형을 이루기 위해 전극 계면 근처에서 반응종의 농도는 점점 줄어들게 된다. 이러한 정전위 공정은 핵생성 메커니즘, kinetic parameter, 확산계수 등을 구하기 위해 실시된다. 이 중 확산계수는 Cottrell equation 으로 나타내어진다[23][24]

$$i = \frac{nFAC_0\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}}$$

D = 확산 계수

C₀ = 초기 농도

I = 인가 전류 (C/s)

t = 시간 (s)

A = 전극의 면적 (cm²)

n = 반응하는 전자수

F = Faraday 상수 (96487 C/mol)

2-6-3. 일정 전류 실험법

일정 전류 실험법은 정전류 실험이라고도 하며, 일정 전류(galvanostatic)를 인가하여 시간에 따른 전압의 변화를 측정하여 전극의 반응을 측정하는 실험법이다. 정전류 실험은 변수를 제어할 경우 같은 시간에 전자를 전극 일정하게 전달 해 줄 수 있기 때문에 도금 두께를 조절 할 수 있게 된다. 따라서 일반적인 도금공정에서는 정전류 실험이 가장 많이 사용된다. 일정 전류 실험법에서, 환원되는 원자의 원자량을 알 수 있게 되면 이론적인 증착량을 계산할 수 있게 된다. 이러한 이론적인 증착량과 실제 도금된 양을 비교하면 실험의 전류 효율을 계산할 수 있다[23][24]

$$m = \frac{I \times t \times a}{n \times F}$$

m = 이론적 도금량 (g)

I = 인가된 전류(C/s)

t = 반응 시간 (s)

a = 원자량 (g/mol)

n = 반응하는 전자수

F = Faraday 상수 (96500 C/mol)

$$\text{전류 효율(\%)} = \frac{\text{실제 도금량}}{\text{이론적 도금량}} \times 100$$

전류효율이란 이론적 도금 량과 실제 도금 량의 비를 나타내는 것으로, 인가된 전류가 실제로 얼마나 증착에 사용이 되었는지 알 수 있다. 따라서 실제 도금공정에서 이러한 전류효율을 높임으로써 도금에 사용되는 전력을 줄일 수 있다.

2-7. 주석-니켈 합금상에 따른 전극 성능

주석-니켈 다공성 전극에서 주석과 니켈의 비율과 합금상에 따라서 성능이 달라지므로, 합금 성능을 결정하는 중요한 요소 중 하나이다. 현재 기존의 연구결과에 따르면, 주석과 니켈이 대략 6:4의 비율을 가지는 Ni_3Sn_4 의 상을 가지는 합금에서 전극의 사이클 성능이 우수함을 나타내고 있다. 따라서 이 연구에서는 변수에 따른 합금상의 변화를 관찰하여, 우수한 성능을 나타내는 전극을 합성하기 위한 조건에 대해 연구하였다.

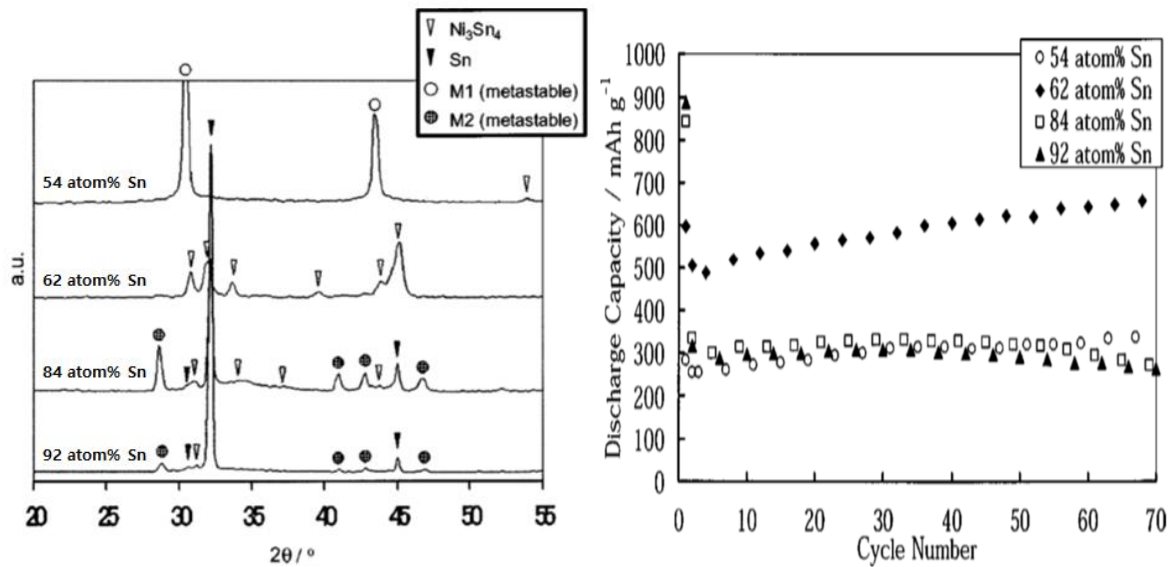


그림 2 - 4. 주석-니켈 합금상에 따른 전극 성능의 변화 (Ref. [39]).

3. 실험 방법.

3-1. 폴리우레탄 시편 제조 과정

주석-니켈 합금 다공성 전극재료를 형성하기 위해 사용된 폴리우레탄 템플릿은 실험에서 작업 전극으로 사용되었다. 진공 방식으로 Ti/Ni 층을 Sputter-deposited 공정을 통해 표면에 증착 시킨 폴리우레탄 템플릿을 15mm X 15mm의 크기로 자른 뒤, 시편의 전도성을 증가시켜 원활한 증착이 일어날 수 있도록 시편의 윗부분에 silver paste를 바른 뒤 그 위에 구리(Cu) 테이프를 부착하였다. Silver paste와 구리 테이프는 각각 5mm X 15mm의 크기로 도포 및 부착되었다. 실험 시 테이프 부분이 용액에 닿을 경우, 용액에 담겨져 있지 않은 구리 테이프 부분에서 반응이 일어날 수 있어 용액과 구리 테이프가 닿지 않도록 주의하여 실험을 진행하였다[8].

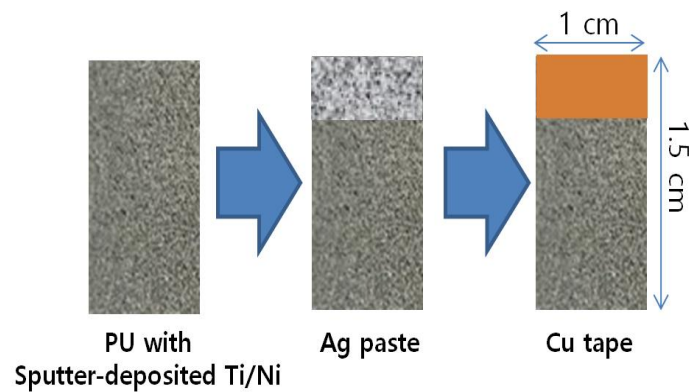


그림 3-1. 작업전극으로 사용되는 폴리우레탄 시편 준비 과정.

3-2. 전기화학 셀 구성

본 연구에서는 전기화학 실험에 기본적으로 사용되는 3전극 셀을 구성하여 실험하였다. 그림 3-2와 같이 작업전극으로는 폴리우레탄 템플릿을 이용하여 만든 시편을 사용하였고, 기준전극으로는 fisher사의 Ag/AgCl, 상대전극으로는 15mm X 15mm 크기의 Pt mesh를 사용하였다. 전해도금 공정에서는 Potentiostat (Iviumstat ®) 을 사용하였는데, 인위적으로 일정 전위나 일정 전류를 걸어주는 순환 전압 주사법, 일정 전위 실험법, 일정 전류 실험법 등의 전기화학 실험법을 실시하였다. 준비된 3전극 셀과 potentiostat을 이용해 전해증착 실험을 진행하였고, 인위적으로 걸어준 반응을 통해 작업전극에서는 전해액 속의 이온이 환원 되어 전극의 표면에 달라붙게 되고, 상대전극인 백금(Pt) 전극에서는 산화 반응을 위한 자리를 빌려주어 산화가 일어나 작업전극에 전자를 공급해준다[10][19]

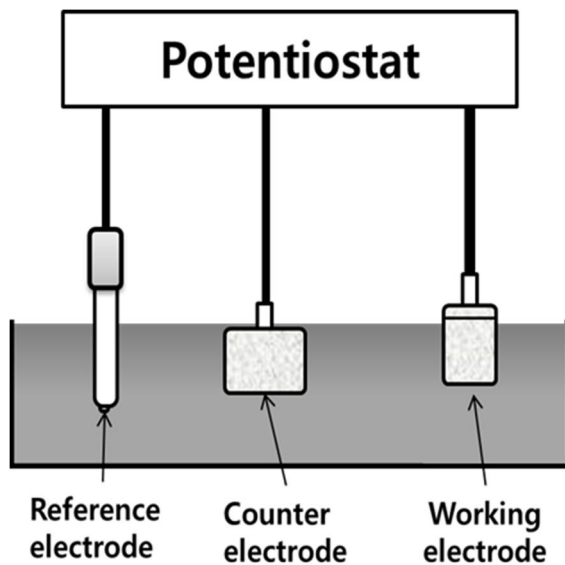


그림 3-2. 3전극 셀의 구성



그림 3-3. Potentiostat (Iviumstat ®)

3-3. 전해액 조건

주석 및 니켈의 증착을 돕기 위해 첨가제를 전해액에 추가 하여 실험하였다. 실험에는 첨가제로 피로인산칼륨, 피로인산, 시트르산이 사용되었고, 주석의 증착을 돕기 위해 피로인산 칼륨과 피로인산, 니켈의 증착을 돕기 위해 시트르산이 각각 사용되었다. 주석은 pH 가 높아질수록 SnO(s)의 형태로 용액 속에 존재 하려는 경향이 높아져, 전해액 제조 시 낮은 pH 에서 제조하여야 한다.

3-3-1. 피로인산칼륨 전해액 조건

피로인산칼륨이 첨가된 전해액 조건에서, 전기화학 실험법을 이용하여 여러 형태의 전해도금 공정을 실시하여, 전극에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 주석은 SnCl₂·2H₂O 를 0.01 M 사용하였고, 니켈은 NiCl₂·6H₂O를 0.01 M 사용하였다. 착화제로는 K₄P₂O₇를 0.15 M 사용하였고, HCl을 pH 조절제로 사용하여 일정한 pH를 유지할 수 있도록 하였다. 이러한 전해도금 공정을 통해 도금의 표면 형상 및 영향을 알아보았다[13]

Chemicals		Concentration	role
SnCl ₂ ·2H ₂ O	Tin(II) chloride dihydrate	0.01 M	주석 원료
NiCl ₂ ·6H ₂ O	Nickel(II) chloride hexahydrate	0.01 M	니켈 원료
K ₄ P ₂ O ₇	Potassium pyrophosphate	0.15 M	착화제
HCl	Hydrochloric acid		pH 조절제

표3-1. 피로인산칼륨 전해액 조건.

3-3-2. 피로인산-시트르산 전해액 조건

주석-니켈 합금 및 도금량을 늘리기 위해 주석 및 니켈의 도금에 자주 사용되는 첨가제들의 안정도상수 값을 비교하여 주석의 착화제로 피로인산, 니켈의 착화제로 시트르산을 설정하였다. 주석은 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 0.01 M 사용하였고, 니켈은 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 0.01 M 사용하였다. 착화제로 사용된 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 는 Sn 의 용해 및 원활한 증착을 위해 0.08 M 사용하였고, 시트르산은 0.02 M 사용되어 주석 : 니켈 : 주석 착화제 : 니켈 착화제의 비가 1 : 1 : 8 : 2 의 비율로 사용되었다. pH 에 따라 활성화되는 반응종의 종류가 달라지는 전해도금 실험에서 pH 값을 조절해주기 위해 KOH 와 HCl 이 pH 조절제로 사용되었다[25]

Chemicals		Concentration	role
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Tin(II) chloride dihydrate	0.01 M	주석 원료
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nickel(II) chloride hexahydrate	0.01 M	니켈 원료
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	pyrophosphoric acid	0.08 M	착화제
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Citric acid	0.02 M	착화제
KOH	Potassium hydroxide		pH 조절제
HCl	Hydrochloric acid		pH 조절제

표3-2. 피로인산-시트르산 전해액 조건.

3-4. 전해 도금 실험

준비된 시편으로 구성된 전기화학 3전극 셀과 전해액을 사용하여 potetioostat 으로 외부 전원을 공급해 전해도금 실험을 진행하였다. 전해도금의 실험법으로는 일정 시간 동안 동일한 전위를 가해주는 정전위와 일정 시간 동안 동일한 전류를 가해주는 일정 전류 실험법을 사용하였다. 전극전위는 온도에 영향을 받으므로 전해 도금 실험에서는 일정한 온도를 유지시켜주는 것이 필수적이다. 따라서 이 연구에서는 25°C로 일정하게 유지된 항온조를 사용하여 온도가 변수가 되지 않도록 조절하였다. 실험은 순환 전압 주사법을 처음에 실시하여 전해액에 따른 전극 반응의 변화를 관찰하였고, 일정 전위 실험법과 일정 전류 실험법을 통해 폴리우레탄 시편에 주석과 니켈을 동시에 전해도금 하였다. 이때 pH, 시간, 전위, 전류 등의 변수를 조절하여 증착물의 양 및 두께, 표면 형상의 변화를 관찰하였다[8][19]

3-5. 열처리

정전위 및 정전위 실험과 같은 전해 도금 공정을 통해서 폴리우레탄 시편에 주석-니켈 합금을 증착 시켰고, 순수한 주석-니켈 합금 다공성 전극을 얻기 위해 열처리 실험을 통해 폴리우레탄을 제거하였다. 온도 조건 설정을 위해 다양한 온도의 열처리를 비교하였다. 또한 열처리는 수직 관상로와 RTP를 일반적으로 사용하였는데, 수직 관상로는 온도상승률이 낮아 열처리 시 발생하는 열충격을 낮출 수 있다. 하지만 불활성 가스 분위기를 유지하기 어렵고, 열처리 시간이 길어 이물질의 유입이 있을 가능성이 있다. RTP는 복사열의 전달을 이용해서 시편의 온도를 올리기 때문에 온도상승률이 높아 열처리 시 시편에 열충격이 가해질 수 있지만 불활성 가스 분위기 유지가 비교적 쉽고 열처리량(Thermal mass) 이 작아 열처리 시간이 짧으며 외벽이 차가워 외벽에 오염물질이 달라붙을 가능성도 줄어든다. 열처리는 불활성 기체 분위기에서 실시해 시편이 열처리 중 산화되는 것을 방지하였다. 온도는 그래프와 같이 최고온도로 증가시킨 뒤 3시간동안 유지시킨 후 로 안에서 서냉 하였다.

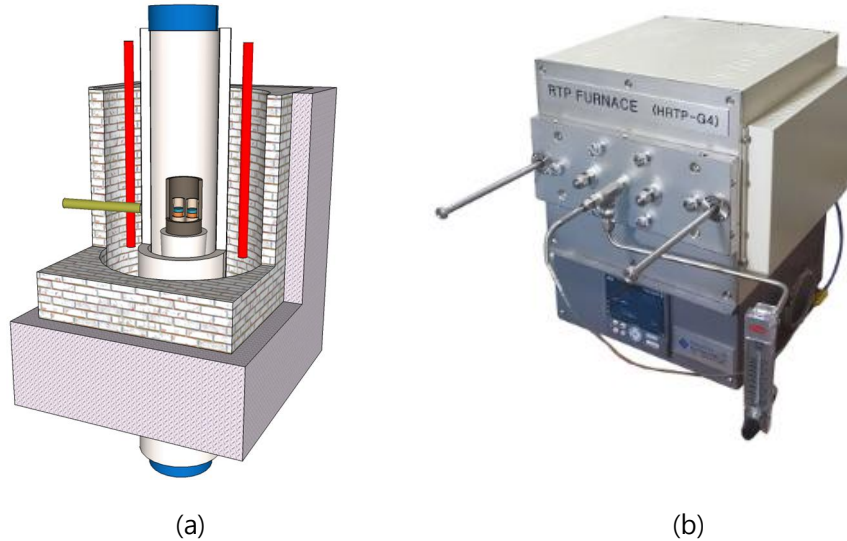
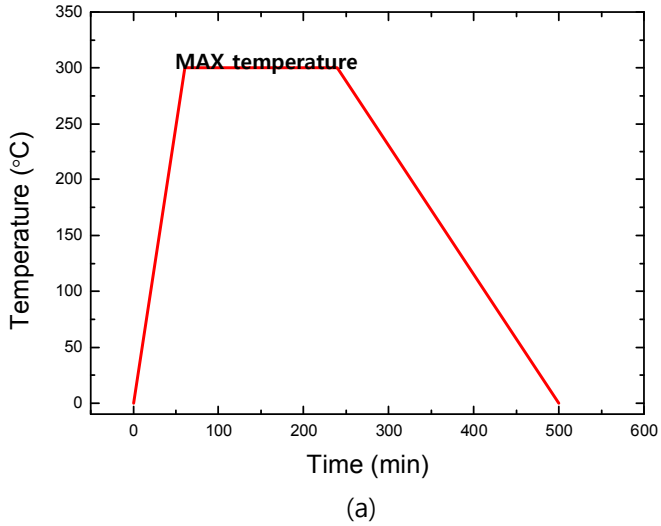
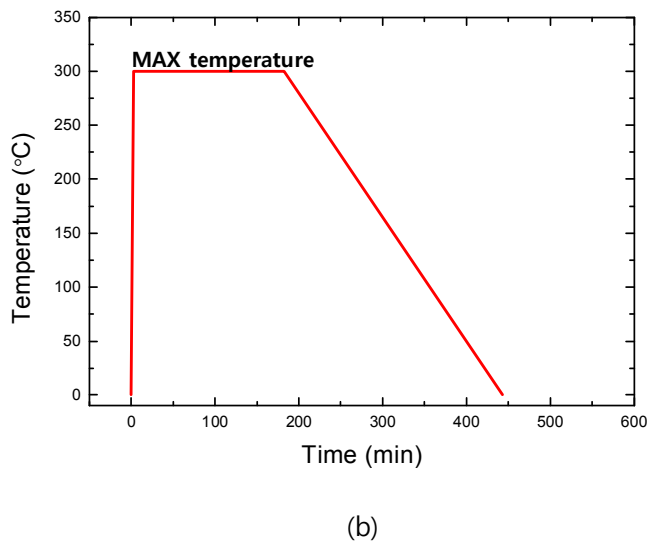


그림 3.4 (a) 수직 관상로 (b) RTP



- 1st step : 300 °C 로 가열 (5 °C/min)
- 2nd step : 최고온도에서 3 시간동안 유지
- 3rd step : 실온까지 냉각 (서냉)



- 1st step : 300 °C 로 가열 (150 °C/min)
- 2nd step : 최고온도에서 3 시간동안 유지
- 3rd step : 실온까지 냉각 (서냉)

그림 3.5. 열처리 조건 (a) 수직 관상로 (b) RTP

3-6. 주석-니켈 합금의 분석

안정도 상수값을 기반으로 화학평형도를 얻는 프로그램인 MEDUSA를 통해 얻은 화학 평형도 및 안정도상수 값을 이용해 전해액에서 활성화 되어 있는 화학종 및 이온의 형태를 파악하고, 이를 바탕으로 순환 전압 주사법을 실시하여 변수에 따른 전극반응을 해석하였다. 증착 및 열처리된 주석-니켈 합금 다공체의 분석에는 SEM, EDS, XRD 등의 분석이 사용되었다. 시편에 증착된 증착물의 표면 형상, 두께 등을 분석하기 위해 Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM, JSM6500F)를 사용하였다. 전해액, pH, 시간, 전위 및 전류 등의 변수에 따라 변화되는 증착물의 특성에 대해 분석하여, 주석-니켈 합금을 위한 최적의 조건을 결정하였다. 증착된 합금의 조성 및 비율을 분석하기 위해 Energy Dispersive Spectrometry(EDS) 를 사용하였다. X-ray Diffractometer (XRD, Ultima4) 를 사용해 변수에 따른 주석-니켈 합금의 상 변화를 관찰하였다[26]

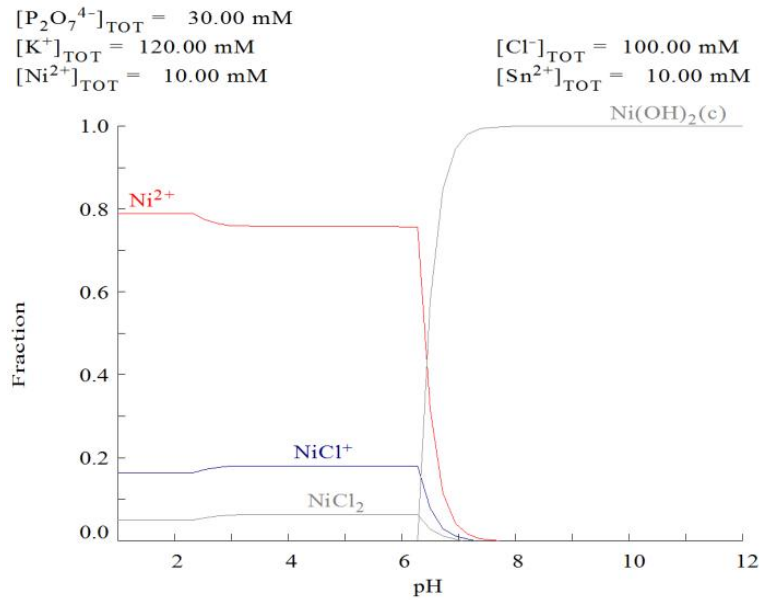
4. 결과 및 고찰

4-1. 피로인산칼륨 용액의 전위 및 전류에 따른 변화 실험

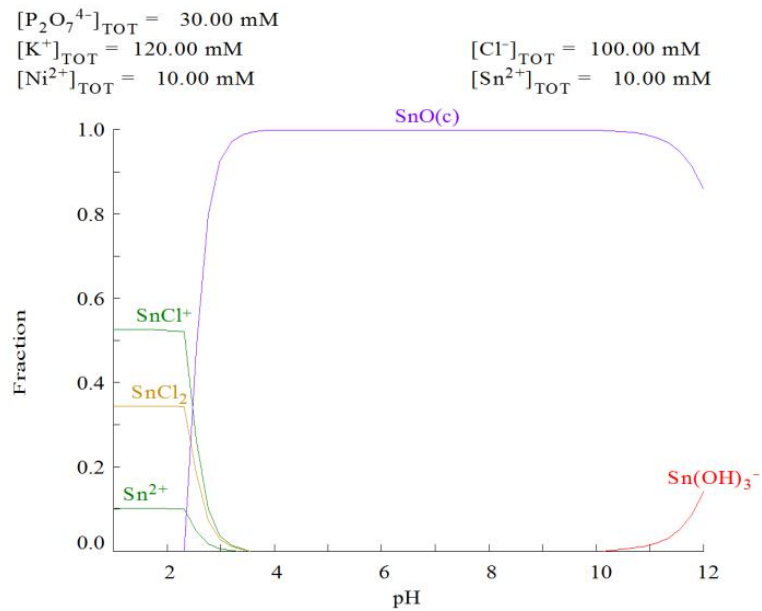
4-1-1. 전기화학적 실험법을 통한 분석

그림 4-1-1 에 나타난 화학평형도에서, 피로인산칼륨 용액의 주석 및 니켈의 용액 내 이온의 분율을 나타내었다. 주석은 pH 2 부근에서 Sn^{2+} 이온 형태로 안정적으로 존재하고, pH 가 높아짐에 따라 SnO(s) 의 분율이 늘어나게 되어, 용액이 용해되지 않는다. 니켈은 pH 6 이하에서 Sn^{2+} , SnCl^+ 등의 이온상태로 안정적으로 존재하게 된다. 따라서 피로인산칼륨 용액의 전기화학적 실험은 pH 조절제인 HCl 을 이용해 pH 2 로 고정하였다. 이를 바탕으로 전극 반응을 해석하기 위해 단일 순환 전압 주사법을 실시하였다. 전위의 범위는 +3.0V 에서 -3.0V, 주사속도는 5mV/s 로 실시하였다. 그림 4-1-2의 결과와 같이, 피로인산칼륨이 전극 반응에 미치는 영향을 알아보기 위해 피로인산칼륨만 존재하는 용액, 피로인산칼륨 및 주석 이온이 존재하는 용액, 피로인산칼륨 및 니켈 이온이 존재하는 용액, 피로인산칼륨, 주석, 니켈 이온이 모두 존재하는 용액 총 4 가지 전해액에서 실험을 진행하였다. 이러한 순환 전압 주사법에서, 용액 (a)와 (b), (c), (d)를 비교하여 전극 반응을 해석해 볼 수 있다. 용액 (a)에서는 첨가제만 존재하므로, 순수하게 첨가제의 영향만을 볼 수 있는데, 뚜렷한 피크(peak) 값이 보이지 않고 평평한 형태의 순환 전압 주사법 곡선을 그린다. 이는 첨가제만 존재하는 용액에서는, 수소기체의 발생을 제외한 뚜렷한 환원반응이 일어나지 않음을 나타낸다. 용액 (b)에서는 -1.4V 부근에서 급격한 피크의 변화를 볼 수 있는데, 이는 (a) 와 비교하였을 때, 주석 이온의 환원에 의한 변화임을 나타낸다. 또한, 주석 이온의 환원으로 최대환원전류 값이 증가하였음을 확인할 수 있다. 용액 (c)에서는, 용액 (b)에서보다 낮은 부근에서 피크의 변화를 관찰할 수 있고, 비교적 작지만 최대환원전류 값 또한 증가하였음을 볼 수 있다. 피로인산칼륨, 주석, 니켈 이온이 모두 존재하는 용액인 용액 (d)에서는 용액 (b)와 같은 부근에서 피크의 변화를 볼 수 있는데, 이는 주석 이온의 우선적 증착이 일어남을 나타낸다고 볼 수 있다. 최대환원전류 값의 증가가 용액 (a)와 비교하여 아주 미세하게 증가하였다. 따라서 주석 이온의 증착 중 니켈 이온이 동시에 증착 되기 시작하면서 도금속도의

감소가 일어나게 되고 이러한 속도의 감소로 최대환원 전류가 감소함을 나타낸다고 볼 수 있다[27]

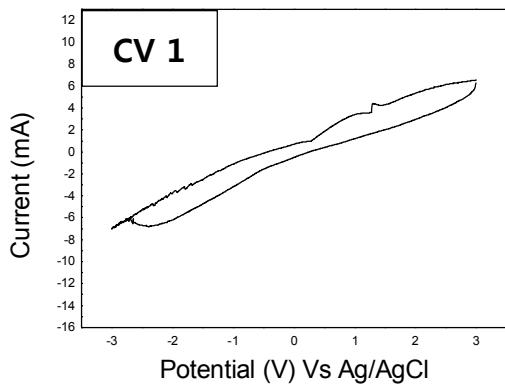


(a)

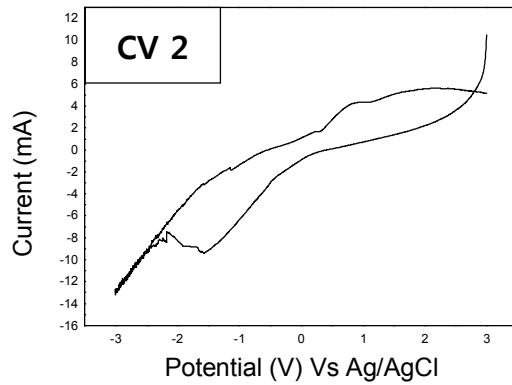


(b)

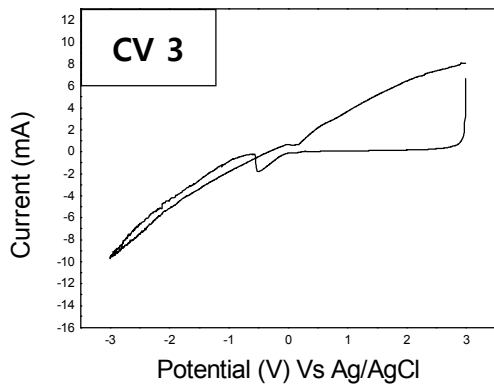
그림 4-1-1. 화학 평형도 (a) 주석 (b)니켈



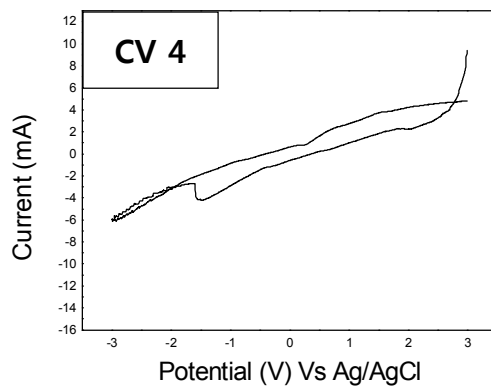
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 4-1-2. 피로인산칼륨 전해액의 순환 전압 주사법 실험 (a) 피로인산칼륨만 존재하는 용액 (b) 피로인산칼륨 및 주석 이온이 존재하는 용액 (c) 피로인산칼륨 및 니켈 이온이 존재하는 용액 (d) 피로인산칼륨, 주석, 니켈 이온이 모두 존재하는 용액

4-1-2. 주석-니켈 합금의 전위 및 전류에 따른 형상 및 조성 변화

피로인산칼륨 전해액에서의 정전위 실험은 과증착 및 도금효율을 높이기 위해 pH 2에서 2시간동안 실시되었다. 주석과 니켈이 동시 증착 될 수 있도록 충분한 과전위를 가해줄 수 있는 조건을 찾기 위해 -1.0V, -1.5V, -2.0V, -2.5V, -3.0V 의 조건에서 각각 정전위 실험을 진행하였다. 증착된 증착물의 표면 형상을 비교하기 위해 SEM을 통해 분석하였다. 그림 4-1-3에서 볼 수 있듯이, 전위 값이 증가함에 따라, 더 많은 양의 증착물이 표면에 쌓여있다. -2.5V 및 -3.0V 에서, 증착물은 폴리우레탄 템플릿에 증착 되기 보다 증착물의 위에 쌓이기 시작하는 경향이 강해진다. 이는 과전위에 의한 과증착 (uneven deposition) 현상이다. 전체적으로, 증착물이 폴리우레탄 템플릿의 표면을 덮어 필름을 형성할 정도로 완전히 덮지 못하였다. 이러한 표면의 비어있는 공간이 발생하게 되면, 열처리 후 결함이 되어 합금 다공체의 형성에 악영향을 미친다. 따라서, 적당한 기계적 강도를 가지는 합금 다공체를 형성하기 위해서는 증착물이 필름 형태로 고르게 표면을 덮어야 한다. 따라서 추후 실험에서는 시간, pH, 전류 등 의 변수를 재설정하였다.

주석-니켈 합금 다공체 전극의 형성에서 주석과 니켈의 비율은 그 전극의 특성을 결정하는 중요한 요소이다. 따라서 전해 도금시 변수 조절을 통해 형성된 합금의 비율을 조절하는 것에 대한 연구를 진행하였다. 그림 4-1-3은 EDS 분석을 통해 피로인산칼륨 전해액의 전위에 따른 증착 비율 변화를 나타낸 것이다. 전위 값이 증가함에 따라서, 증착물에 전체에서 주석 및 니켈이 차지하는 비율이 늘어나다가, -3.0V에서 급격히 줄어들게 된다. 이는 낮은 전위 값에서는 작은 과전위 값에 의해 우선적으로 증착 되던 니켈이 과전위의 증가에 따라 동시 증착이 일어나게 되고, 표면의 Sn 이온에 의해 니켈 증착이 상대적으로 떨어지게 되면서 전체 증착 비율이 떨어지게 된다. 표준환원전위 값에 의하면, 주석이 더 양의 방향의 환원 전위 값을 가지기 때문에, 일반적인 도금 공정에서는 주석의 증착이 우선적으로 일어나게 된다. 하지만 이 실험에서는 니켈의 증착이 우선적으로 증가함을 볼 수 있는데, 이는 순환 전압 주사법 실험의 결과에서 볼 수 있듯이, 첨가제의 영향으로, 니켈의 환원 전위가 주석의 환원 전위보다 낮아지게 되고, 이로 인해 더 낮은 전위 값에서부터 니켈이 환원 되어 질 수 있다. 이러한 경향은 전위 값이 증가함에 따라 증가하다가, -

3.0V 이상의 고전위 에서는 나타나지 않는다. 피로인산칼륨, 주석, 니켈 이온이 모두 존재하는 용액의 순환 전압 주사법 실험에서 최대환원 전류 값이 금속 이온들이 각각 존재할 때 보다 더 낮음을 볼 수 있었다. 이러한 경향은 주석과 니켈의 증착비에 영향을 미친다. 주석과 니켈 증착 비율은 대체로 전위가 증가함에 따라 니켈의 비율이 감소하고, 그에 따라 주석의 비율이 증가하는 형태를 띈다. 이는 주석의 증착이 증가하는 것이 니켈의 증착에도 영향을 주고, 니켈의 증착속도를 늦추는 역할을 한다[24][28]

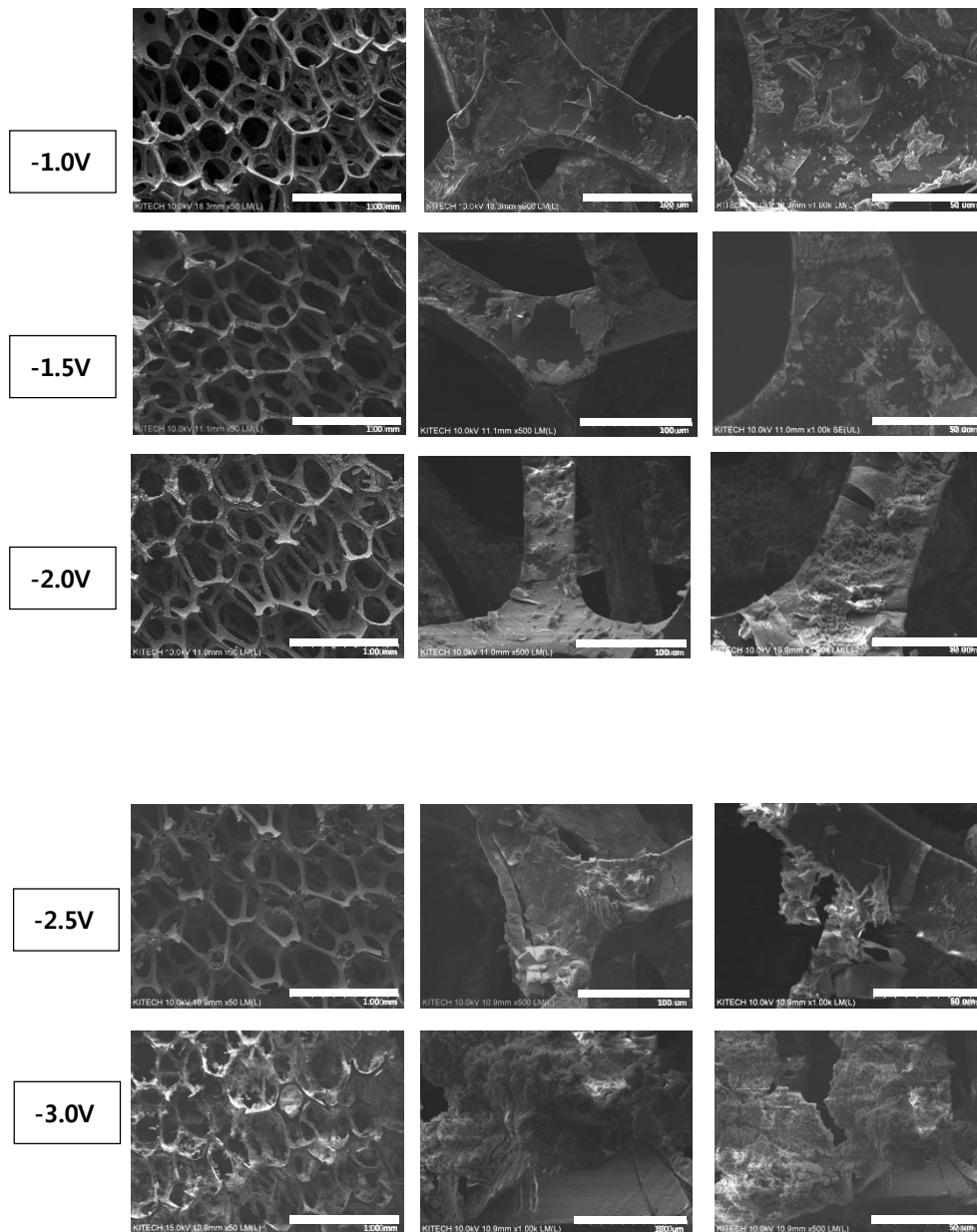
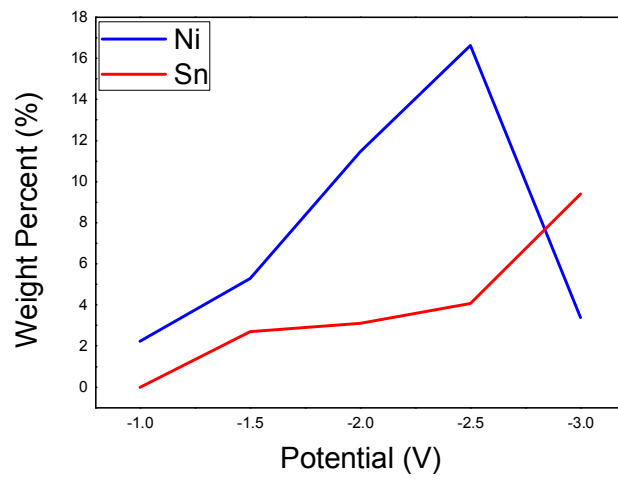
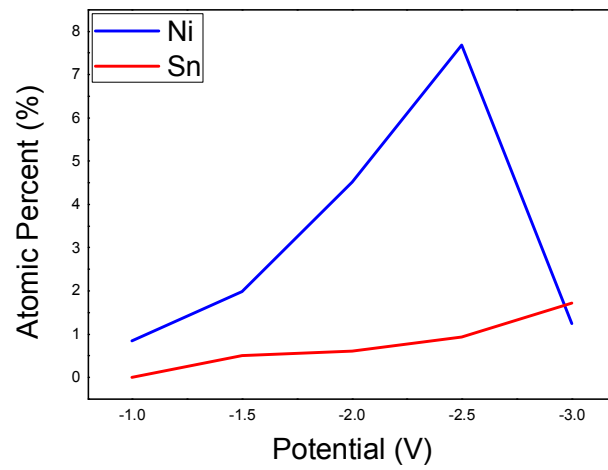


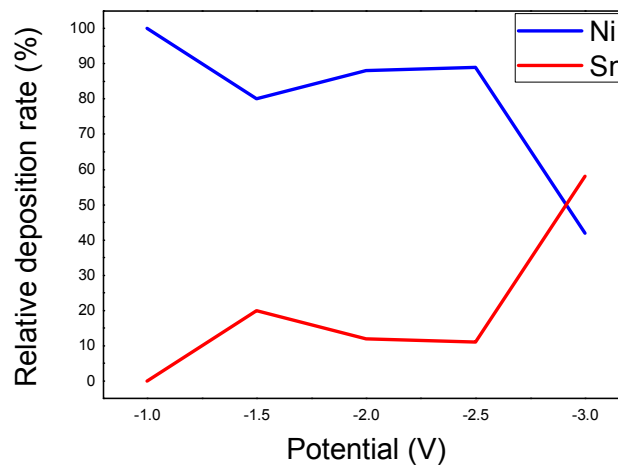
그림 4-1-3. 피로인산칼륨 전해액의 전위에 따른 미세조직 변화



(a)



(b)



(c)

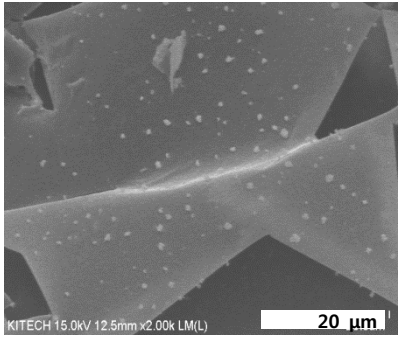
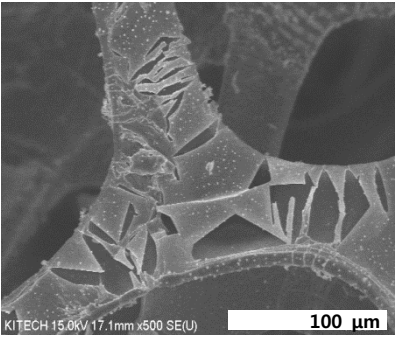
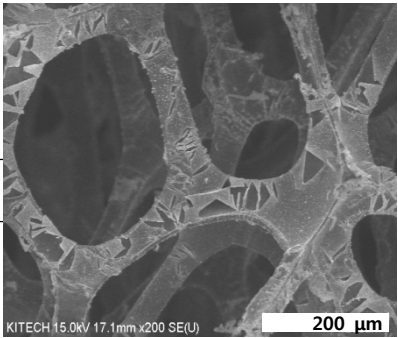
그림 4-1-4. 피로인산칼륨 전해액의 전위에 따른 증착 비율 변화.

(a) 무게 백분율 (b) 원자 백분율 (c) 상대적 증착 비율

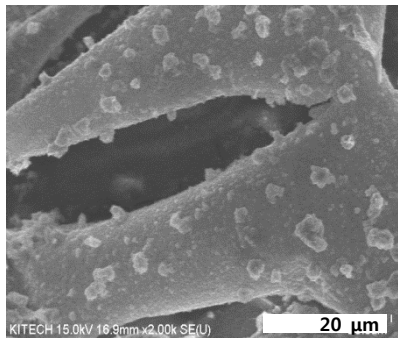
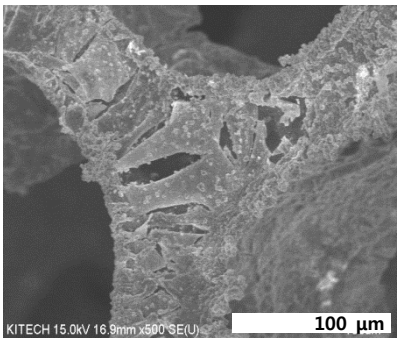
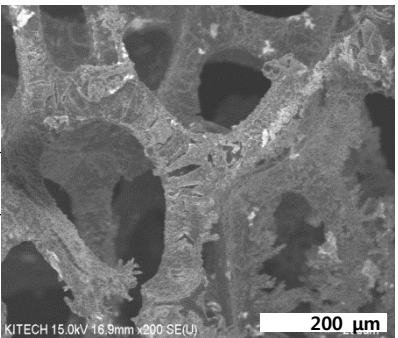
일정 전류 실험법은 외부 전원을 이용해 정해진 시간 동안 일정한 전류를 가해주는 실험법으로, 가해지는 전자의 수를 이론적으로 계산 할 수 있고, 그로 인해 도금층의 두께를 조절할 수 있기 때문에 전해도금 공정에서 가장 많이 사용된다. 전류에 따른 도금층의 증착 양상 변화를 관찰 하여 균일하고 매끄러운 증착물을 얻을 수 있는 조건을 찾기 위해 -10mA, -20mA, -30mA, -40mA, -50mA 의 조건에서 실험하였다. 그림 4-1-5. 피로인산칼륨 전해액의 전류에 따른 미세조직 변화를 나타낸 SEM 이미지이다. 전류값의 증가에 따라 더 많은 전자가 전극에 가해짐에도 불구하고, 폴리우레탄 템플릿에 증착된 증착물의 양은 큰 차이를 보이지 않는다. 오히려, -10mA에서 오히려 균일하고 매끄러운 증착물이 존재한다. -40mA와 -50mA에서는 증착물이 많은 표면을 덮었지만 여전히 빈 공간이 존재하며, 표면의 조도가 굉장히 큼을 볼 수 있다. 피로인산칼륨 전해액의 전류에 따른 일정 전류 실험법에서는 증착물이 표면을 완전히 덮지 못하였다. 따라서 추후 실험에서는 주석-니켈 다공성 합금을 증착 시킬 수 있는 최적의 조건을 찾기 위해 전해액의 종류, 시간, pH 등을 다시 고려하였다.

일정 전류 실험법에서는 전류효율 식을 통해 실제로 도금의 효율을 계산할 수 있다. 표 4-1.과 그림 4-1-5 에서 볼 수 있듯이, -10mA 에서는 높은 전류 효율 값을 보이지만, 그 이후 매우 낮은 전류효율을 나타낸다. 이는 -10mA에서는 낮은 반응 속도와 비교적 낮은 전위로 인해 수소 발생이 비교적 적게 일어나게 되고, 이는 표면의 증착물이 쉽게 쌓일 수 있도록 한다. 또한 이러한 적은 수소 발생 및 느린 증착속도로 인해 표면에서 균일한 환원반응이 일어날 수 있고, 핵 생성이 결정의 성장보다 빠르게 일어나 입자 크기의 감소를 불러온다. 이러한 입자 크기의 감소는 영향으로 표면 조도의 감소를 불러오고, 균일한 표면을 가지는 증착물을 얻어 낼 수 있었다[29]

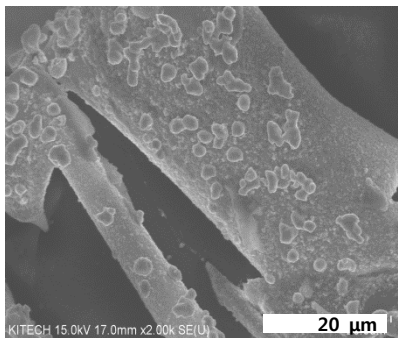
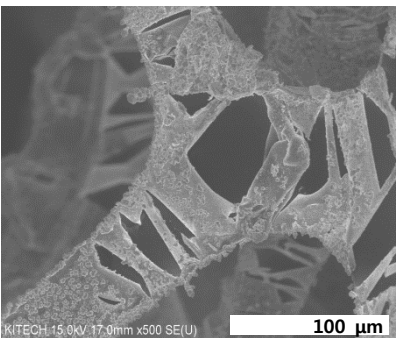
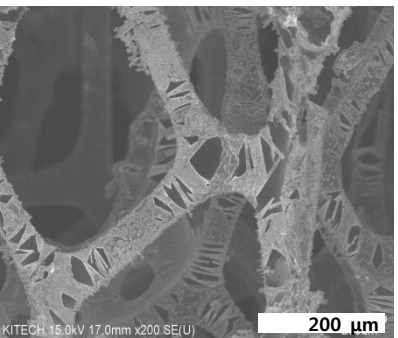
-10mA



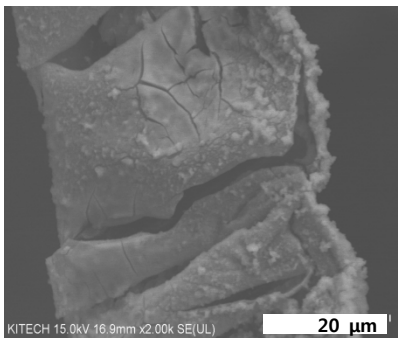
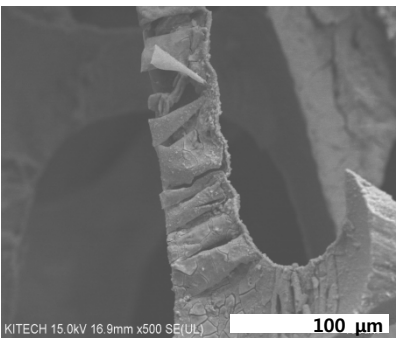
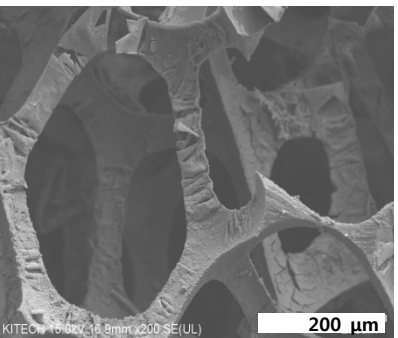
-20mA



-30mA



-40mA



-50mA

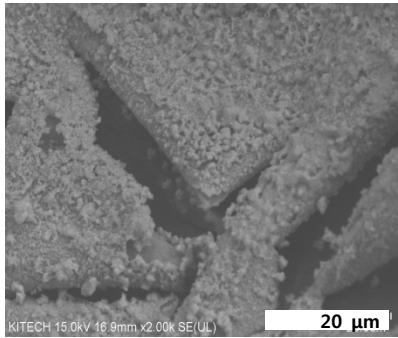
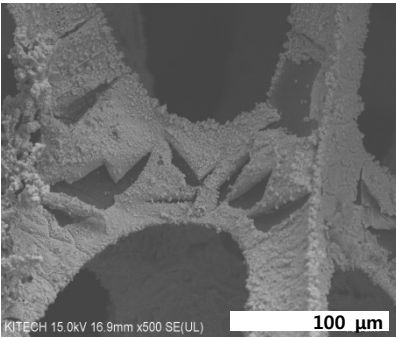
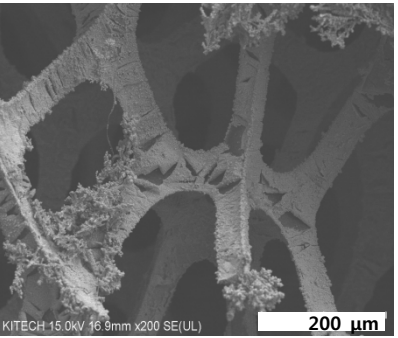


그림 4-1-5. 피로인산칼륨 전해액의 전류에 따른 미세조직 변화.

전류	무게 변화	이론적 증착량	전류효율
-10mA	0.0281g	0.0331g	84.89%
-20mA	0.0104g	0.0662g	15.71%
-30mA	0.0060g	0.1120g	5.36%
-40mA	0.0121g	0.1492g	8.11%
-50mA	0.0194g	0.1855g	10.46%

표 4-1. 피로인산칼륨 전해액의 전류에 따른 증착 효율 변화

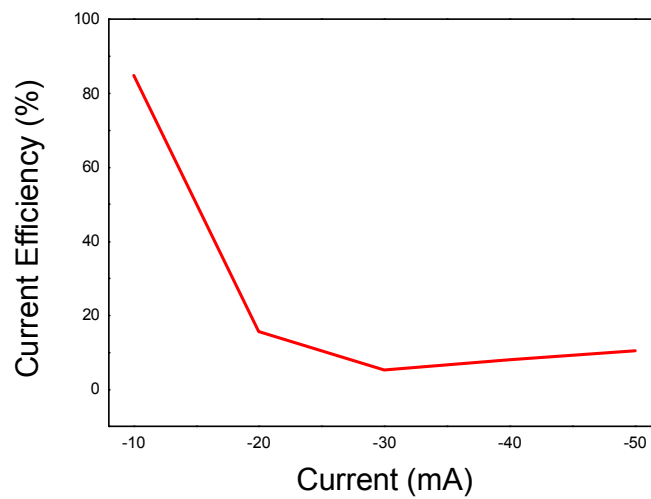
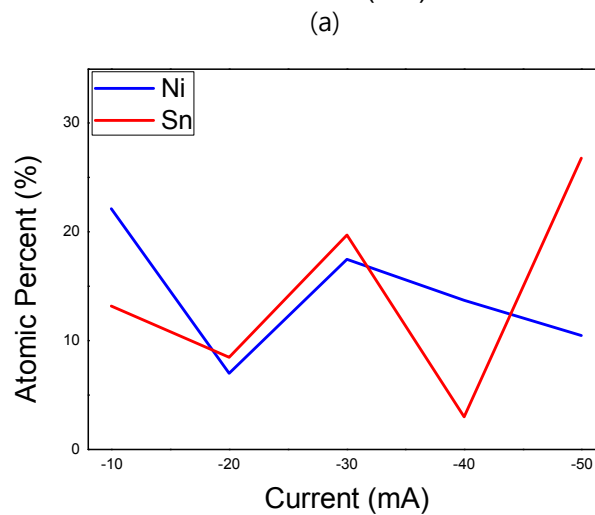
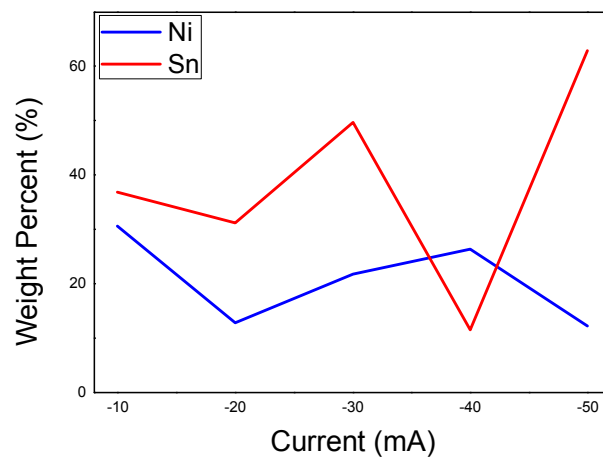
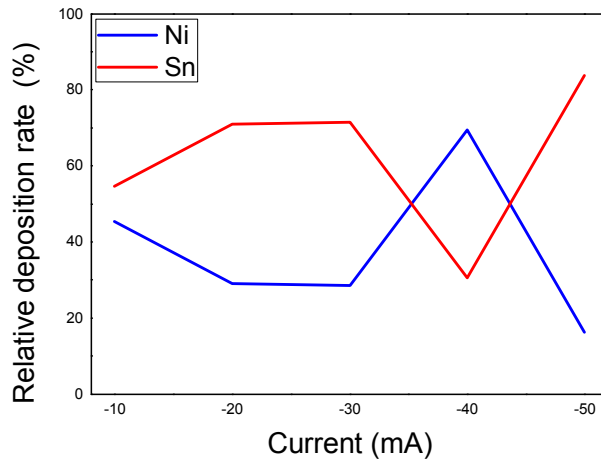


그림 4-1-6 .피로인산칼륨 전해액의 전류에 따른 증착 효율 변화 그래프

EDS 분석을 통해 나타난 피로인산칼륨 전해액의 전위에 따른 증착 비율 변화는 그림 4-1-6.에서 나타난다. 정전위 실험과 다르게, 증착물의 원자 백분율에서 주석의 증착이 미세하게 우세함을 볼 수 있는데, 이는 증착에 있어서 전류에 의한 과전위가 크지 않아 주석과 니켈의 작은 전극 전위 차이에도 주석의 우선적 증착이 미세하게 일어남에 의함이다. -40mA를 제외하고, Sn의 증착 비율은 증가하는 추세를 보인다. 정전위와 비교하였을 때, 주석과 니켈의 전체 증착물에서의 비율이 크게 증가하였음을 볼 수 있다. 이는 일정 전류 실험법에 비해 낮은 과전위값이 다른 불순물들이 증착 되지 않게 영향을 미친다는 것으로 볼 수 있다[30]



(b)



전류(mA)	Ni(%)	Sn(%)
-10	45.4	54.6
-20	29	71
-30	28.5	71.5
-40	69.5	30.5
-50	16.2	83.8

(c)

그림 4-1-7. 피로인산칼륨 전해액의 전류에 따른 증착 비율 변화.

(a) 무게 백분율 (b) 원자 백분율 (c) 상대적 증착 비율

4-2. 피로인산 및 Citric acid 첨가에 따른 전기화학적 분석

4-2-1. pH 변화에 따른 안정도상수 및 화학평형도 변화

첨가제 중 착화제의 역할은 용액 내의 금속 이온과 결합하여 착화물을 이루는 리간드를 형성하는 것이다. 따라서 첨가제의 종류에 따라 표면의 조도 감소, 최대환원전류 증가 등의 도금에 영향을 미치는 효과들이 나타난다. 피로인산칼륨 용액의 일정 전류 실험 일정 전위 실험에서, 고르지 못한 증착 및 표면의 공공이 나타남을 볼 수 있었다. 따라서 착화제를 추가하여 표면 증착의 양상을 바꾸는 것에 대해 실험하였다. 첨가제에 따른 금속이온의 안정도상수 값은 전해액 속에서 금속이온의 활성화도 및 반응을 예측할 수 있는 요소이다. 주석과 니켈의 증착에서 많이 사용되는 첨가제 중 안정도상수 증착효과를 고려하여, 주석의 상대 착화제로 피로인산을 사용하였고, 니켈의 증착에서는 시트르산을 사용하였다. 피로인산은 주석과 리간드로 결합하여 다공체 형태로 쌓이기 쉽도록 영향을 준다. 시트르산은 니켈과 리간드로 결합하여 니켈이 완충제 역할을 할 수 있도록 도와준다. 표 4-2~4 에서 볼 수 있듯이, 피로인산과 시트르산은 대개 5~20 사이의 적당한 안정도상수 값을 가진다. 안정도 상수 값이 5 이하일 경우 증착에 미치는 영향이 미미해 질 수 있고, 20 이상일 경우 강한 결합으로 인해 증착에 악영향을 미칠 수 있다.

반응식	안정도 상수(Log K)	온도(°C)
$[ML]/[M][L]$	6.55	25
$[MHL]/[M][HL]$	5.14	25
$[ML]/[MOHL][H]$	5.56	25
$[M_2(OH)L]/[M(OH)L][M]$	5.66	25

표 4-2. 시트르산의 Sn²⁺에 대한 안정도상수..

반응식	안정도 상수(Log K)	온도(°C)
$[ML]/[M][L]$	5.18	25
$[ML_2]/[M][L]^2$	8.13	25
$[MHL]/[M][HL]$	3.29	25
$[MH_2L]/[M][H_2L]$	1.7	25
$[MHL_2]/[MHL_2][H]$	5.3	25

표 4-3. 시트르산의 Ni^{2+} 에 대한 안정도상수.

반응식	안정도 상수(Log K)	온도(°C)
$[ML]/[M][L]$	12.0	25
$[ML_2]/[M][L]^2$	15.5	25
$[ML_3]/[M][L]^3$	18.4	25
$[MH_2L]/[M][H_2L]$	6.0	25
$[MHL_2]/[ML_2][H]$	7.2	25

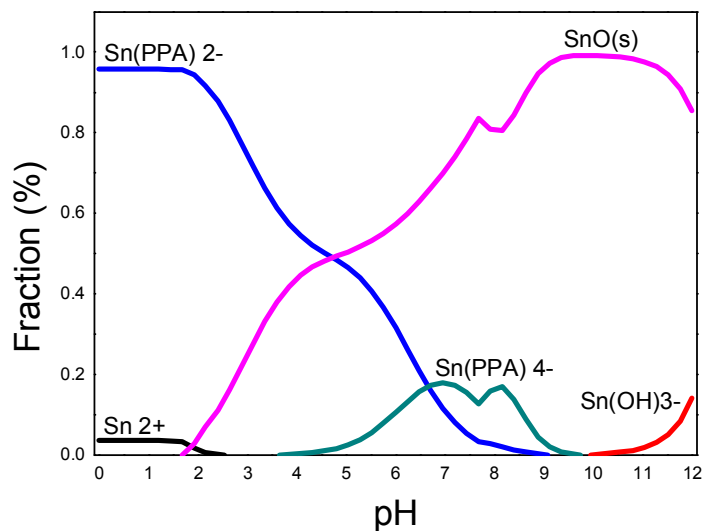
표 4-4. 피로인산의 Sn^{2+} 에 대한 안정도상수.

반응식	안정도 상수(Log K)	온도(°C)
$[ML]/[M][L]$	5.94	25
$[ML_2]/[M][L]^2$	7.2	25

[MHL]/[M][HL]	3.81	25
---------------	------	----

표 4-5. 피로인산의 Ni²⁺에 대한 안정도상수.

그림 4-2-1은 안정도상수 값을 바탕으로 피로인산 및 시트르산의 주석-니켈 화학평형도를 나타낸 것이다. (a)는 피로인산과 주석이 존재하는 용액을 나타낸 화학평형도로, 주석은 pH가 높아 질수록 SnO(s)의 분율이 증가하게 되어, 용해되지 않는다. 따라서 주석을 용해 시키기 위해서는 낮은 pH에서 용액을 제조해야 한다. 주석은 낮은 pH값에서 Sn(PPA)²⁻의 형태로 안정적으로 존재하게 된다. (b)는 시트르산과 니켈이 존재하는 용액의 화학평형도로, 시트르산과 니켈은 매우 다양한 형태의 리간드로 결합을 하여 용액 속에 존재하게 된다. (c)는 피로인산-시트르산-주석-니켈의 화학평형도를 나타낸 것으로, 실제 도금액의 조성이다. 이 그래프에서 pH 2에서 주석과 니켈은 Sn(PPA)⁴⁻ 및 Ni(PPA)의 형태로 존재한다. pH 5에서 주석과 니켈은 Sn(PPA)⁴⁻, Ni(cit)⁻ 등의 다양한 형태로 존재하게 된다. 따라서, 이러한 리간드 형태로 안정적으로 존재하는 pH 2 및 pH 5를 증착을 위한 최적의 조건으로 보았다.



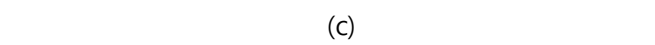
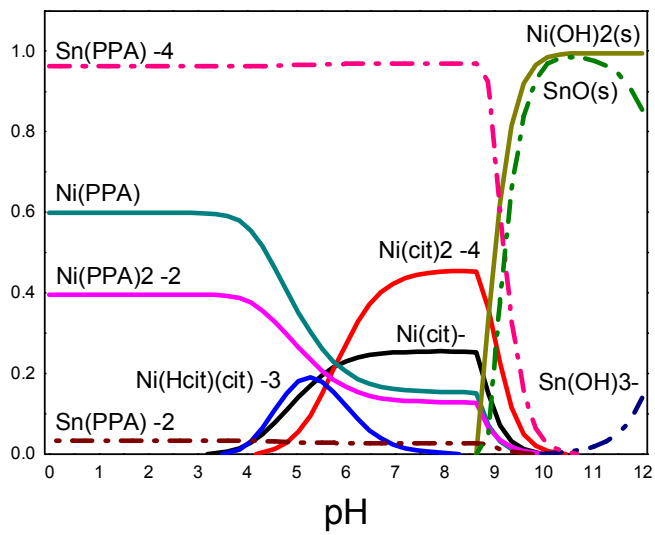
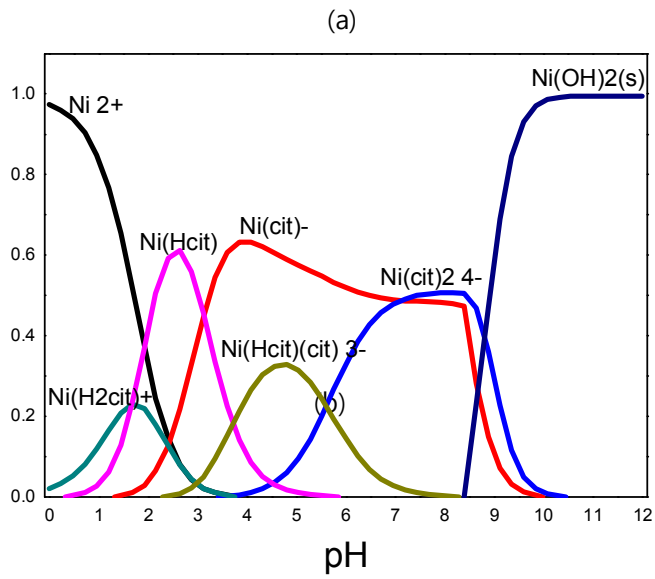


그림 4-2-1. 피로인산 및 시트르산의 주석-니켈 화학평형도 (a) 피로인산-주석 (b) 시트르산-니켈 (c) 피로인산-시트르산-주석-니켈

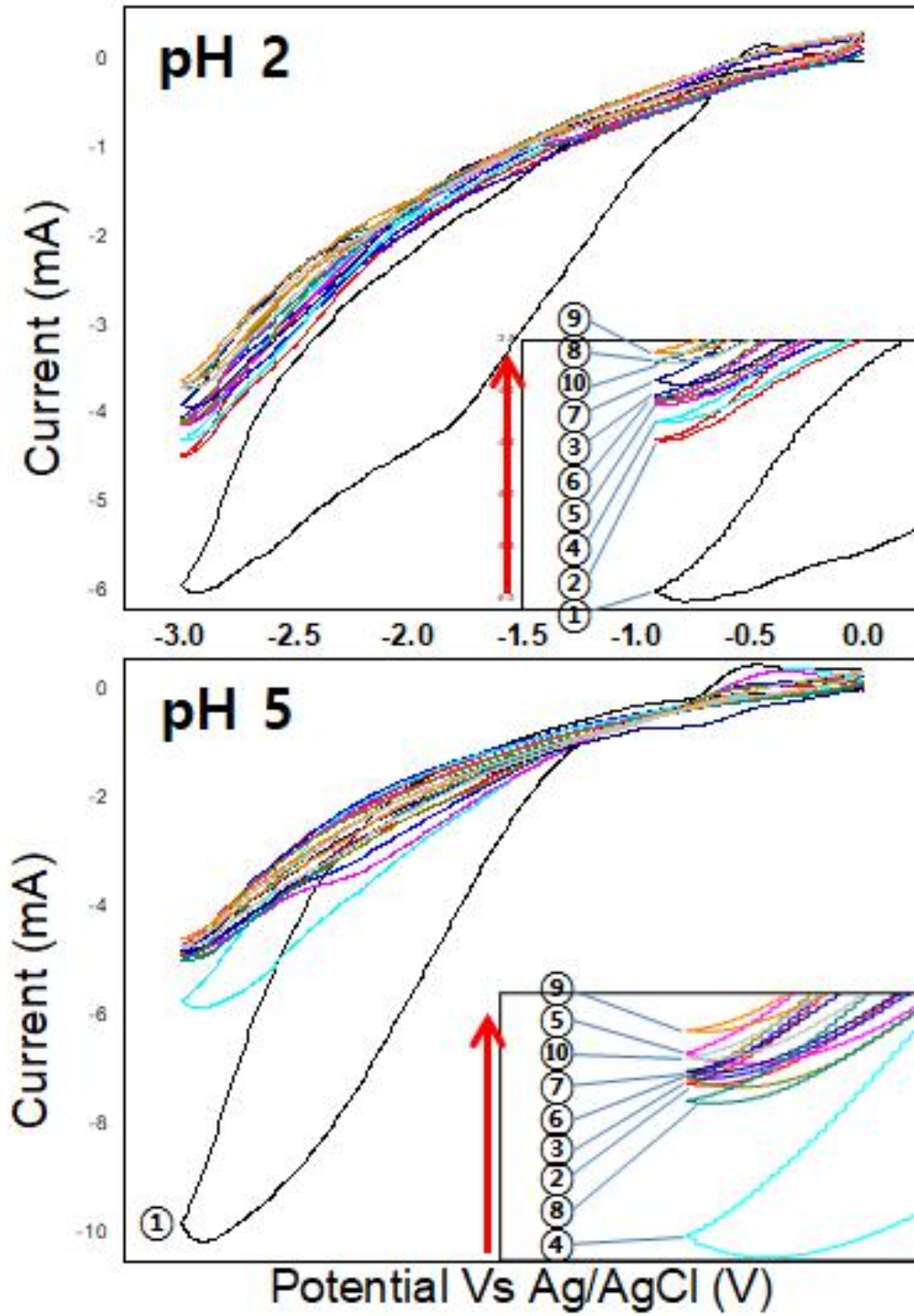
4-2-2. 피로인산-시트르산 첨가에 따른 전극 반응의 변화

화학평형도와 다중 순환 전압 주사법을 해석하면 전극의 반응 및 표면반응의 변화 등을 알 수 있다. 그림 4-2-2는 pH 2와 5에서 각각 실시한 다중 순환 전압 주사 그래프를 나타낸 것이다. (a)는 피로인산-주석 용액의 다중 순환 전압 주사 그래프이다. pH 2에서는 사이클이 증가함에 따라 최대환원전위가 감소하게 되는데, 이는 사이클이 진행되면서 작업전극으로 쓰인 폴리우레탄 템플릿의 표면에 쌓이는 주석보다 폴리우레탄 템플릿에 쌓이는 것이 더 낮은 과전위 값을 요구하기 때문이다, 즉 같은 전위 값에서는 주석의 표면에 쌓이는 것이 더 높은 과전위를 요구하는 일이기 때문에 최대환원전위 값의 감소를 가져온다. 이러한 경향은 pH 5에서도 똑같이 나타난다.

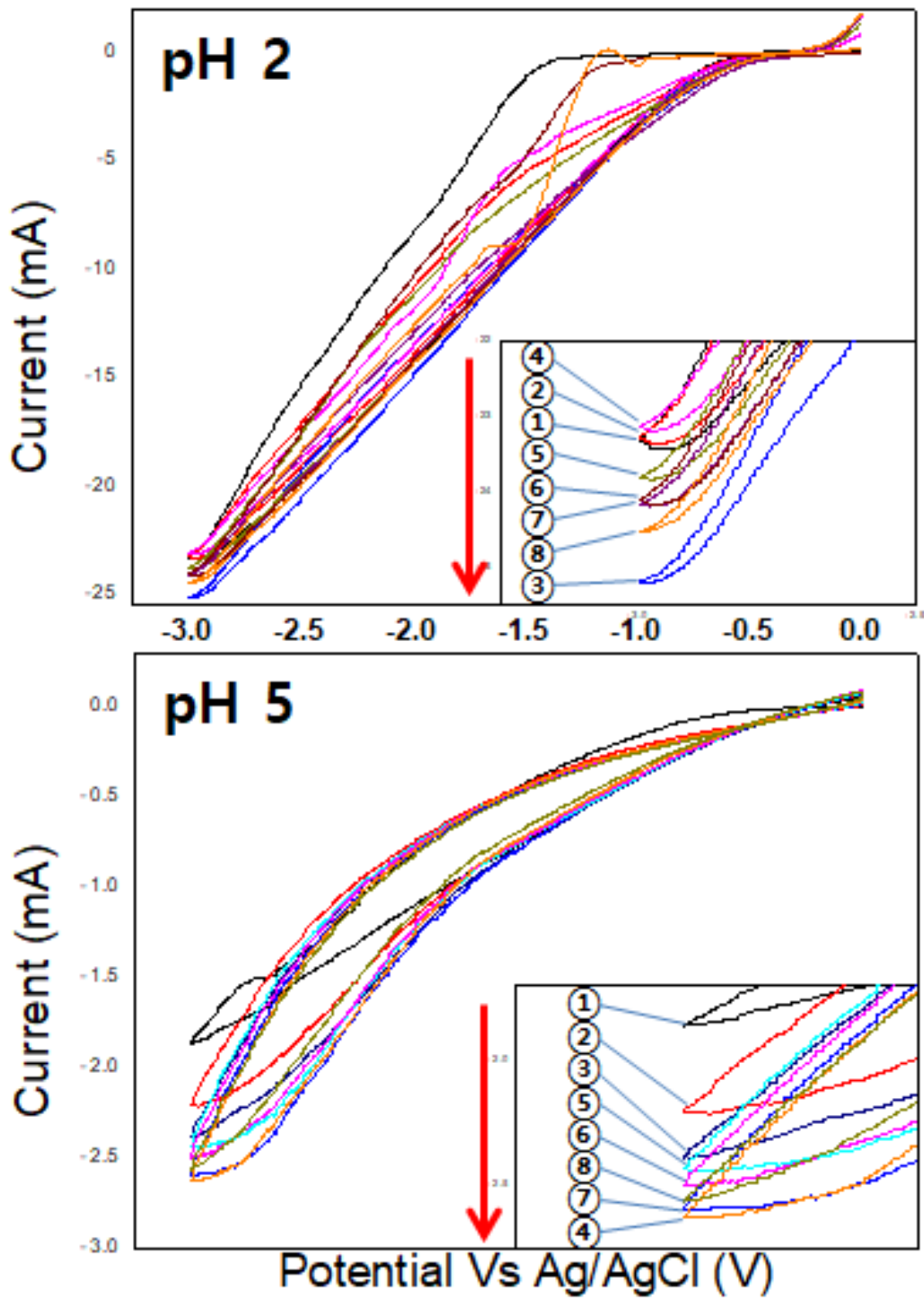
(b)는 시트르산-니켈 용액의 다중 순환 전압 주사 그래프이다. pH 2에서는 사이클이 진행됨에 따라 최대환원전위 값이 증가함을 볼 수 있다. 따라서 사이클이 진행됨에 따라 폴리우레탄 작업전극 표면에 쌓이는 도금막의 증가에 따라 작업전극의 전기전도도 및 반응성이 증가하게 되고, 이는 최대환원전위 값의 증가를 불러온다. pH 5에서는 사이클이 진행됨에 따라 최대환원전위 값이 감소하고, pH 2와 비교하였을 때 10분의 1 정도로 매우 낮음을 볼 수 있다. 화학 평형도에서, pH 2에서는 Ni(PPA)의 리간드로 존재하고, pH 5에서는 Sn(PPA)²⁻, SnO(s), Sn(PPA)⁴⁻의 형태로 존재하게 된다. 따라서, 다량의 Sn(PPA)²⁻가 존재할 때 보다 전극의 반응이 더더지게 되고, 이에 의해 최대환원전위가 감소한다. 또한 사이클이 진행됨에 따라 최대환원전위 값이 미세하게 증가한다.

(c)는 피로인산-시트르산-주석-니켈 용액의 다중 순환 전압 주사 그래프이다. pH 2에서, 주석 및 니켈이 단독으로 존재할 때 보다 더 높은 최대환원전위 값을 가지게 된다. 이는 주석-니켈의 동시적인 증착이 일어남을 보여준다. 또한 사이클이 증가함에 따라 최대환원전류 값이 증가함을 나타내도 있다. 이를 통해 주석과 니켈의 동시증착에 의해 생성되는 주석-니켈의 합금에 의해 전극 표면 반응이 증가함을 보여준다. 따라서 이러한 주석-니켈 합금전극은 주석이나 니켈의 순수 전극보다 전기화학적 반응이 활발함을 알 수 있다. pH 5에서는 pH 2에서보다 최대환원전위 값이 반 이상으로 감소하였다. 이는 pH에 따른 활성종의 차이로 볼 수 있다. 사이클 진행에 따라 최대환

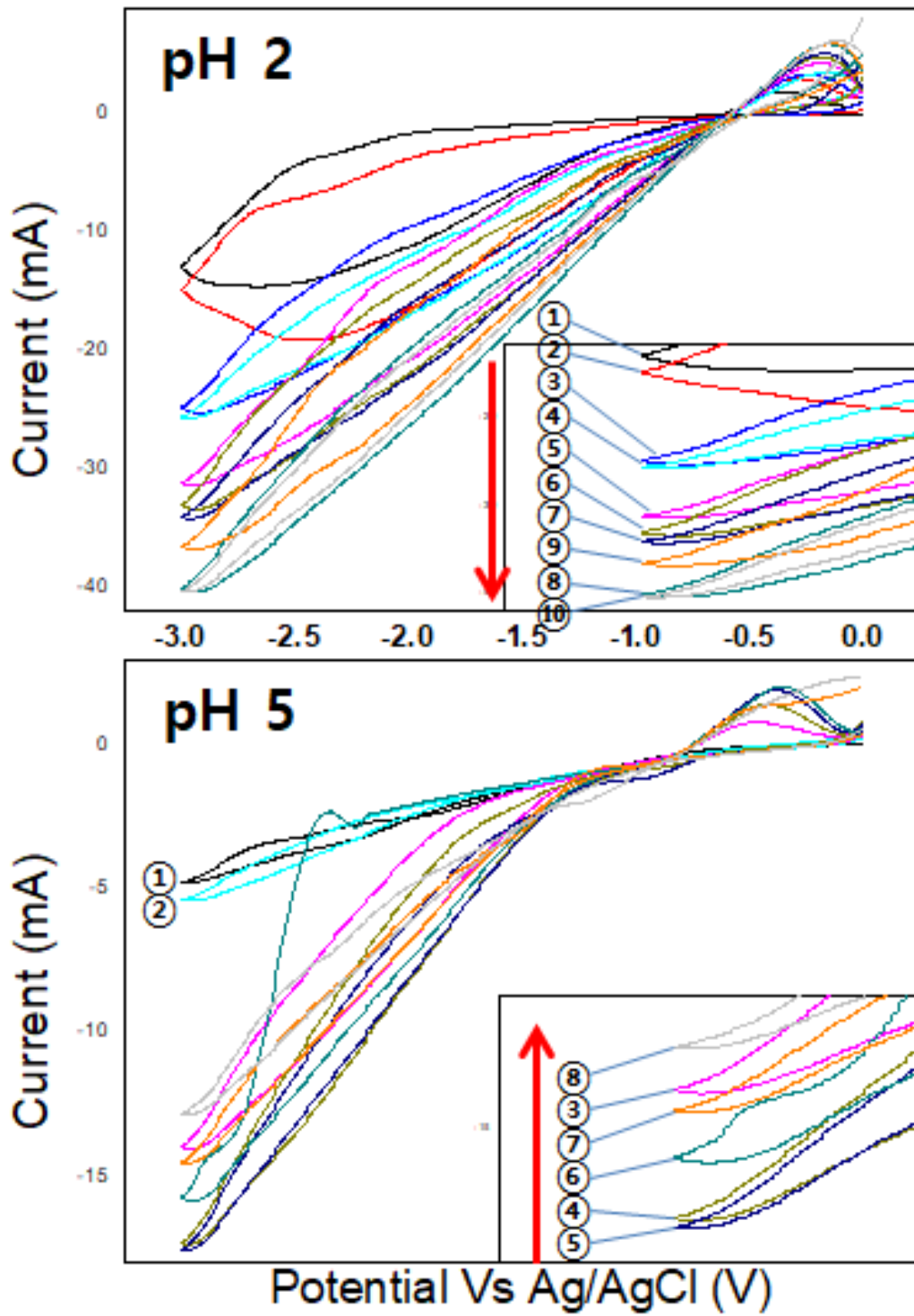
원전위 값이 증가하다 감소한다. 이는 표면에 리간드를 형성한 활성종의 농도 감소에 의한 반응 감소로 볼 수 있다[31]-[33]



(a)



(b)



(c)

그림 4-2-2. pH 및 첨가물에 따른 다중 순환 전압 주사법 결과 (a) 피로인산-주석 용액 (b) 시트르산-주석 용액 (c) 피로인산-시트르산-주석-니켈 용액

4-3. 피로인산-시트르산 첨가용액의 pH 및 전위에 따른 변화 실험

4-3-1. 일정전위실험

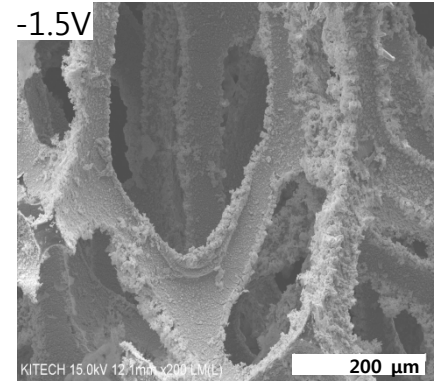
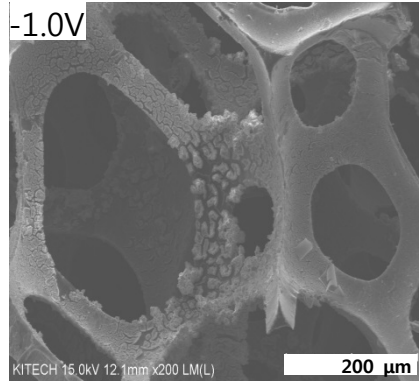
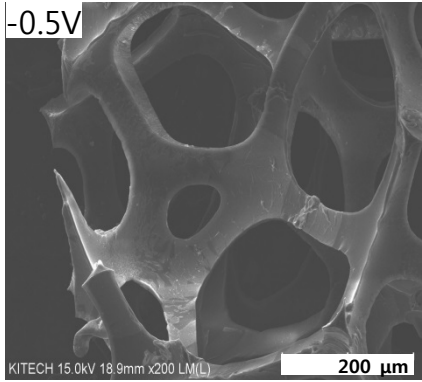
피로인산-시트르산 첨가용액의 화학평형도 및 순환 전압 주사법을 바탕으로 변수에 따른 증착양상의 변화를 관찰하기 위해 정전위 실험을 실시하였다. 실험은 -0.5V, -1.0V, -1.5V, -2.0V, -2.5V, -3.0V 의 전위에서 pH 1, 2 의 조건에서 실험하였고, pH 5 조건에서는 -3.0V, -3.5V, -4.0V, -4.5V, 5.0V, pH 8 에서는 -2.0V, -2.5V, -3.0V 에서 각각 실험하였다. pH 5 와 pH8 과 같이 상대적으로 높은 pH 에서는 용액내의 이온 전도도 및 활성도가 낮은 pH 값에 비해서 떨어지게 되어 낮은 전위 값에서는 증착이 원활히 일어나지 않는다. 따라서 낮은 pH 조건에서보다 더 높은 전위 값에서 실험하였다. 정전위 실험을 통해서 시간에 따른 전류의 변화를 관찰하여 증착양상의 변화를 알아내기 위해 실시하였다. 금속합금의 전해증착 공정은 일반적으로 더 양의 방향의 전극전위를 가지는 금속이 먼저 환원되고, 확산한계 전류밀도에 도달하게 되면 더 반응성이 좋은 금속의 함량이 증가하게 된다. 또한 전위 값이 증가함에 따라 환원반응에서 경쟁적으로 일어나는 수소 환원 반응이 격렬히 일어나게 되므로, 수소환원에 의해 증착이 방해 받지 않는 최대 전위 조건에 대해 관찰하였다[23]

4-3-2. pH 및 전위에 따른 주석-니켈 합금 전극의 형상 및 조성 변화

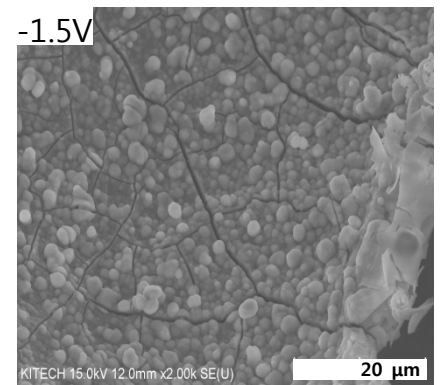
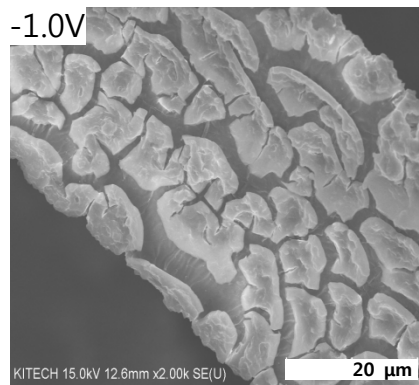
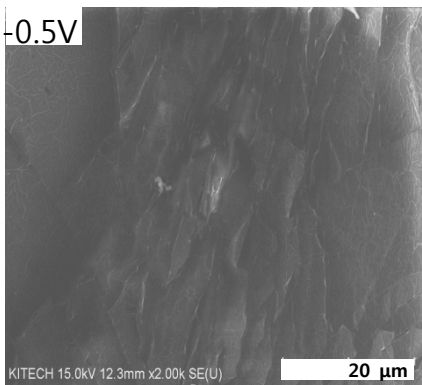
그림 4-2-3 은 pH 1에서의 정전위 실험에 따른 표면 형상을 나타낸 것이다. pH 1에서는 이온의 활성도가 상대적으로 높아 최대환원전류 값이 다른 조건에 비해 상대적으로 높고, 수소 발생 또한 활발하다. pH 1 의 정전위 실험에서는, 모든 전위 값에서 증착물이 표면을 대부분 덮었다. 하지만, 과도한 수소의 발생으로 인해 매끄럽지 못하고 곳곳에 공공이 있는 표면을 가지게 된다. 이러한 공공은 열처리 후 금속합금 다공체에서 갈라짐과 같은 결함으로 작용하게 되기 때문에, -1.5V 와 같이 증착물이 표면을 완전히 덮으면서, 일정 두께 이상을 가지는 조건에서 열처리를 하여야 한다. 그림 4-2-4 는 pH 2에서의 정전위 실험에 따른 표면 형상을 나타낸 것이다. pH 2 의 일정 전위 실험법에서는, -0.5V를 제외한 전위 값에서 증착물이 표면을 대부분 덮었다. 다른 pH

조건에 비해 상대적으로 표면이 매끄러우며, 증착물이 표면에 빈틈없이 증착이 되었다. 하지만 pH 2 조건에서도 곳곳에 갈라짐과 같은 결함 부분이 존재한다.

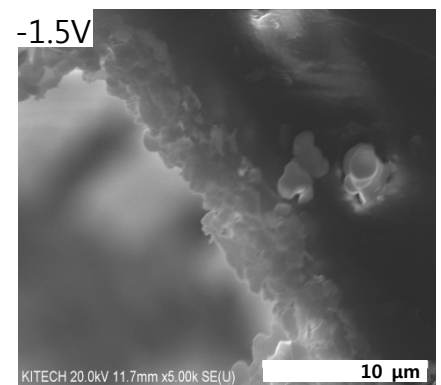
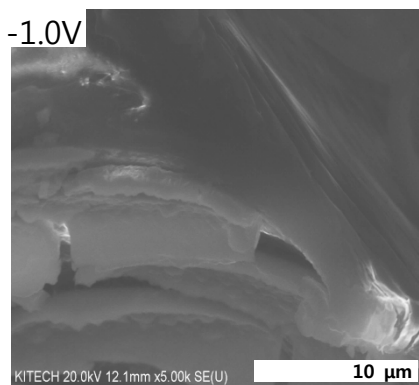
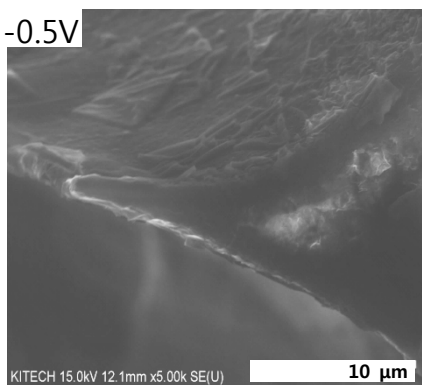
X 200



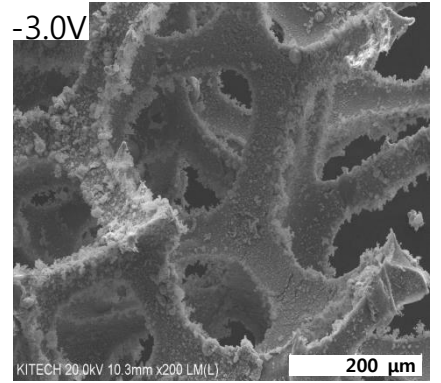
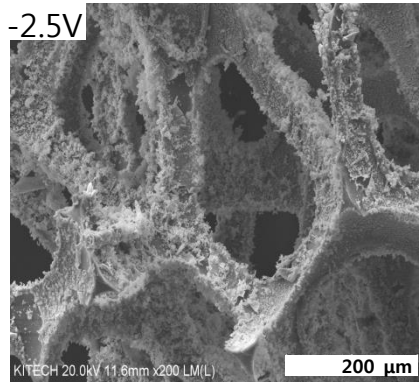
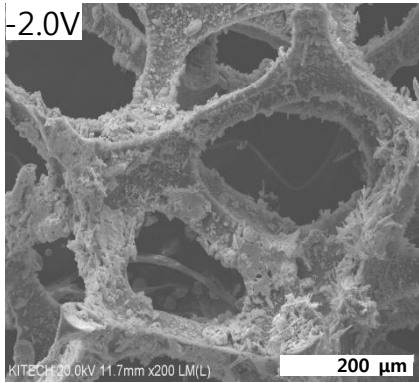
X 2000



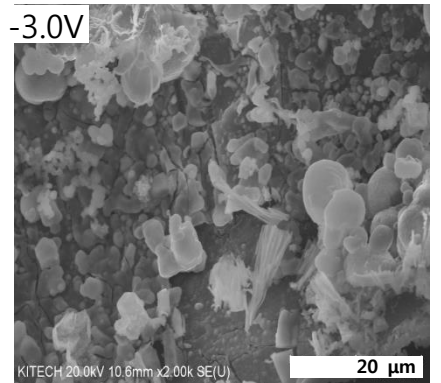
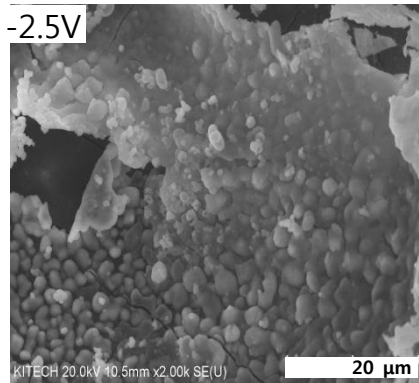
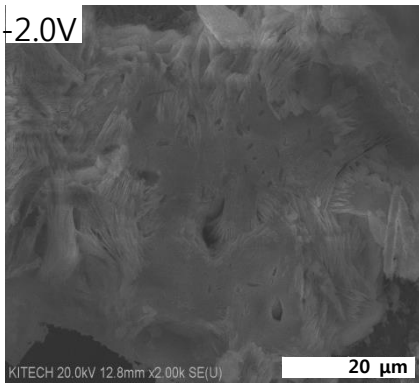
X 5000(증착 두께)



X 200



X 2000



X 5000(증착 두께)

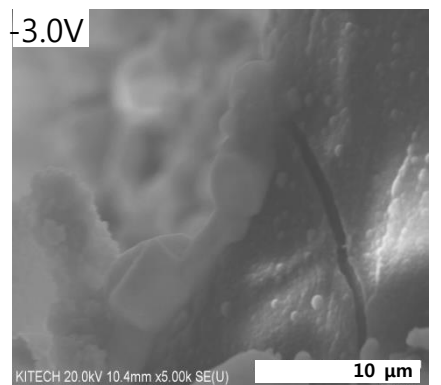
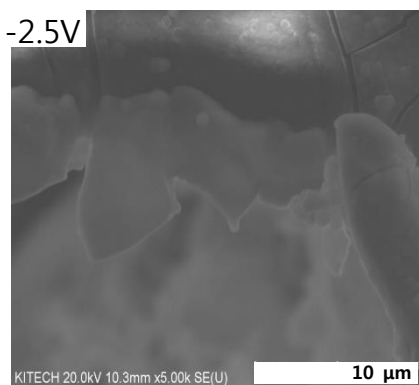
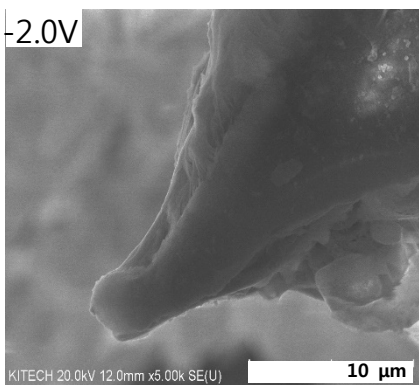
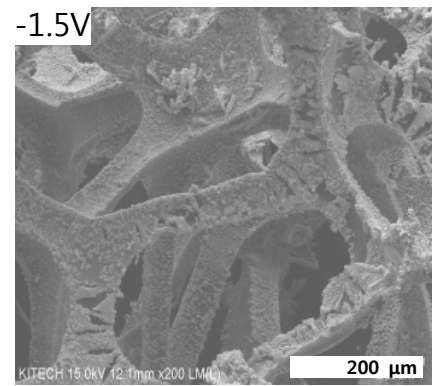
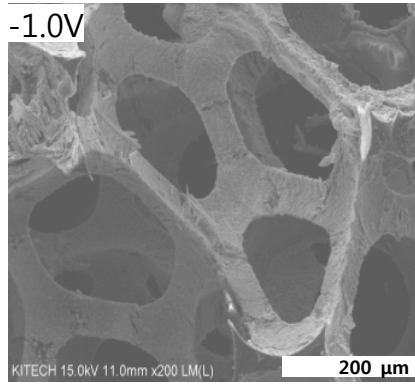
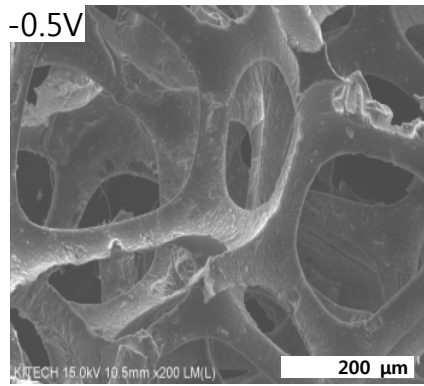
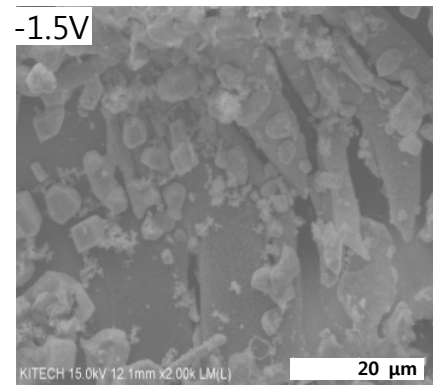
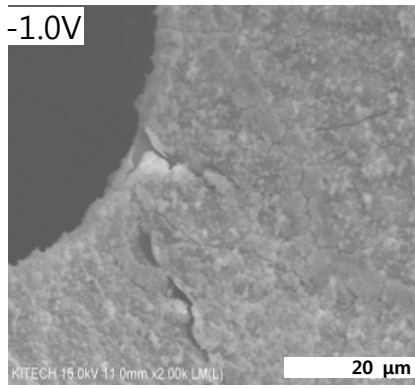
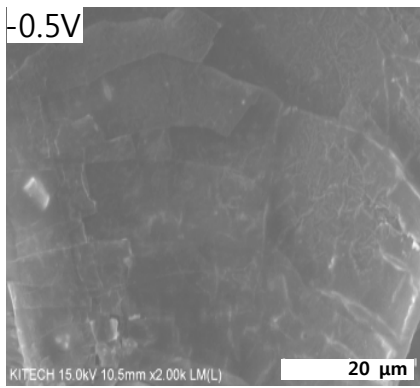


그림 4-3-1. pH 1 일정 전위 실험법에 따른 표면 형상

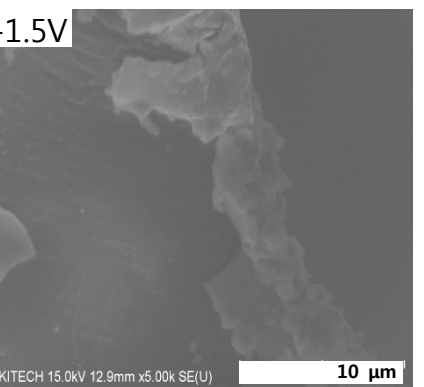
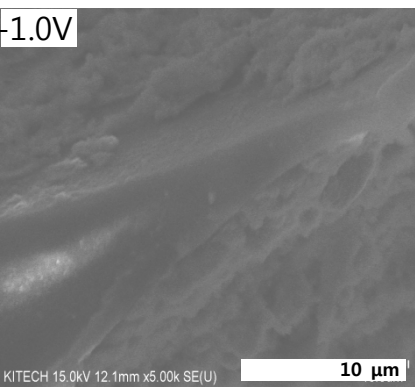
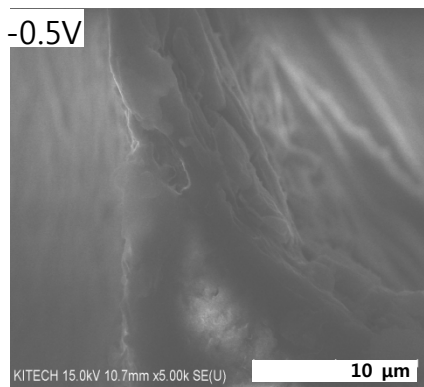
X200



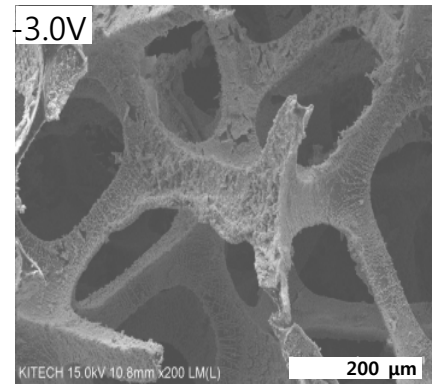
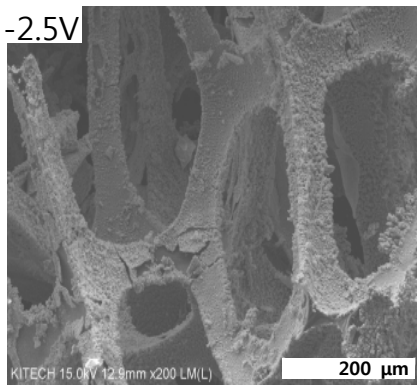
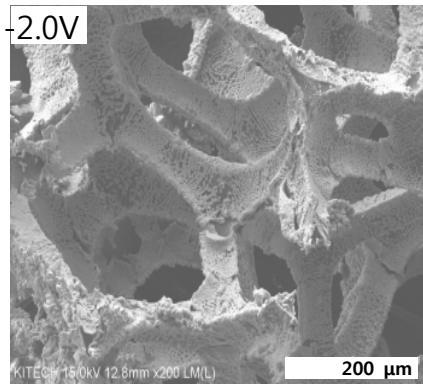
X2K



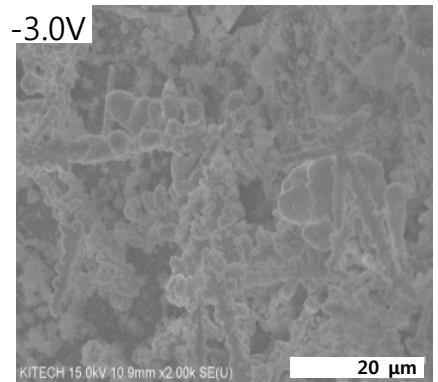
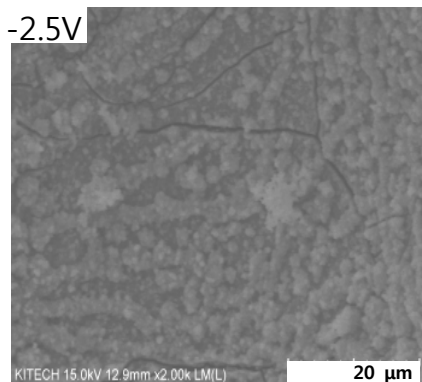
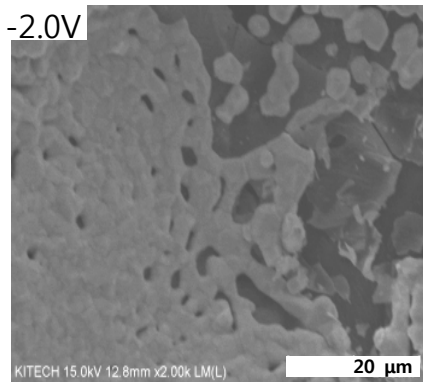
X 5000(증착 두께)



X200



X2K



X 5000(증착 두께)

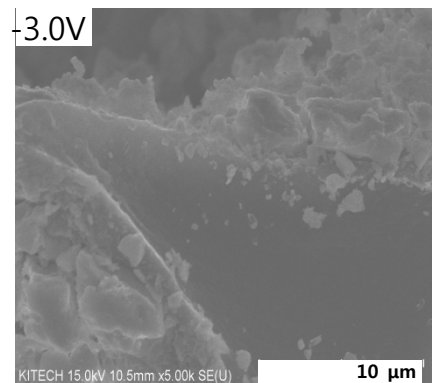
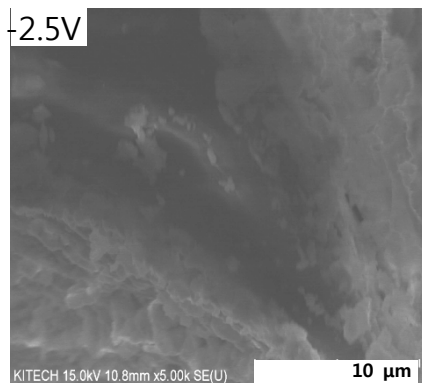
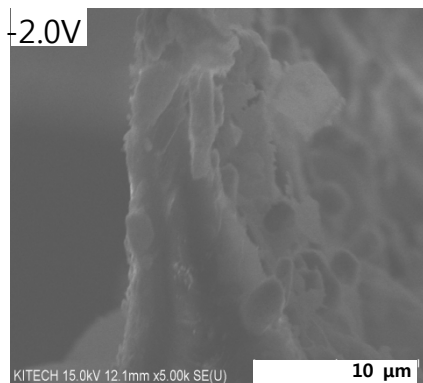
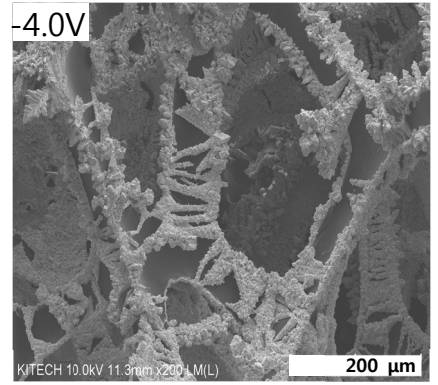
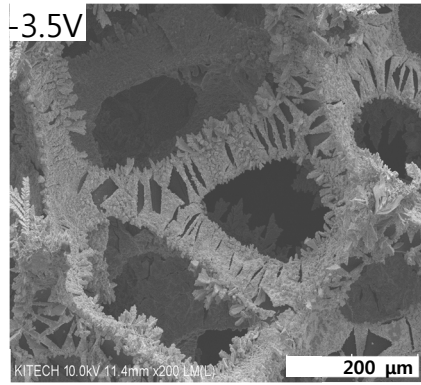
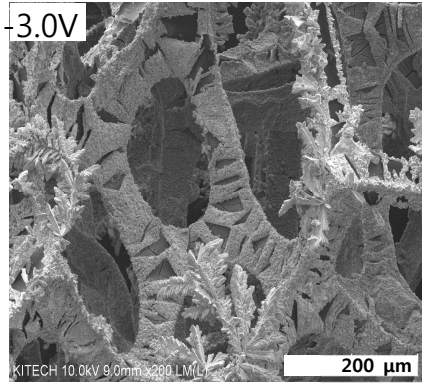


그림 4-3-2. pH 2 일정 전위 실험법에 따른 표면 형상

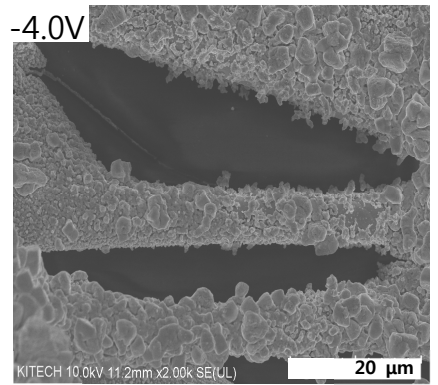
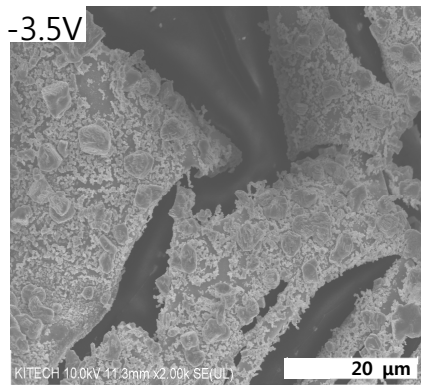
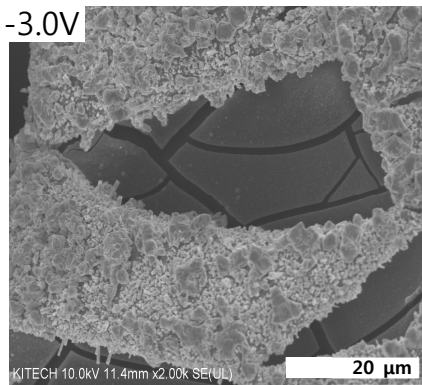
그림 4-3-3은 pH 5에서의 정전위 실험에 따른 표면 형상을 나타낸 것이다. pH 5 조건에서는 낮은 pH값에서 보다 매끄러운 표면을 가지고, 전위 값이 증가할수록 표면의 빈 부분이 사라지게 된다. 하지만 전위 값의 증가에 따라 수소발생이 활발하게 일어나게 되고, 그에 따라 증착된 표면 일부가 파괴되어 떨어져 나간 부분이 존재한다. -4.5V에서는 매끄러운 표면을 가지면서 상대적으로 두꺼운 증착두께를 나타낸다.

그림 4-3-4는 pH 5에서의 정전위 실험에 따른 표면 형상을 나타낸 것이다. pH 5에서 증착물은 덴드라이트(dendrite) 형태로 성장하게 되는데, 이는 시편의 표면보다는 시편의 끝부분에 과증착되기 때문이다. 이러한 경향은 빠른 도금속도로 인해 증착물이 고르게 쌓이지 못하고, 그로 인해 쌓이기 쉬운 edge 부분에서부터 쌓이게 된다. 또한 이러한 덴드라이트 형태의 성장은 증착과정에서의 과도한 수소 발생으로 인해 필름 형성 과정 중 필름의 사이로 수소가 빠져 나옴에 따라 형성되기도 한다[28] 따라서 이러한 덴드라이트 증착물은 낮은 기공도를 가지는 다공체 형태로 증착이 된다. 이 실험에서 합금전극의 형태가 이미 다공체 형태이므로 증착물 또한 다공체 형태가 될 경우 상대적으로 낮은 기계적 강도 값을 가져 합금전극이 전극의 역할을 수행하기 어려울 수 있다. 또한 pH 8의 증착에서는 열처리 후 전극의 결함이 될 수 있는 증착물에 많은 갈라짐이 존재한다. pH 8의 -2.0V에서는 표면에 많은 증착되지 않은 부분이 보이고, 2000배에서, 증착물의 조도는 굉장히 낮지만, 증착물이 연결되지 않는다. -2.0V에서는 대부분의 표면에 증착이 일어났지만, 과도한 수소의 발생으로 증착된 표면이 깨진 것으로 보인다. 그로 인해 많은 비어있는 부분이 존재한다. -3.0V에서는 표면의 대부분이 고르게 덮임. 표면을 덮은 후 끝 부분부터 증착물 위에 두껍게 증착이 되고 있다. 하지만 2000배에서 증착물위에 매우 균일하지 않은 증착물들이 존재한다[11]

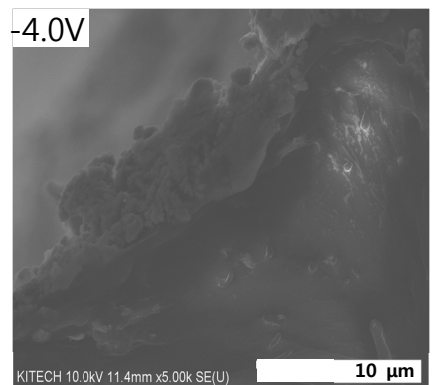
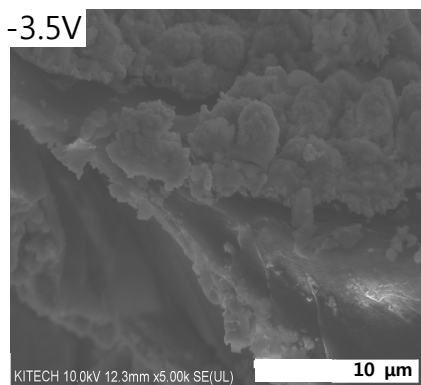
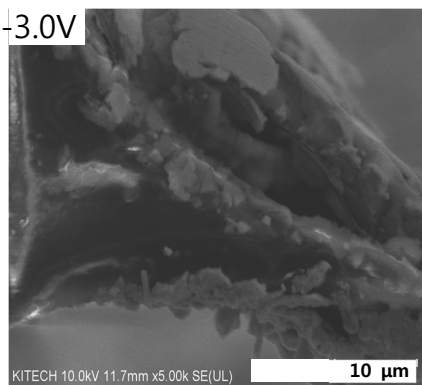
X200



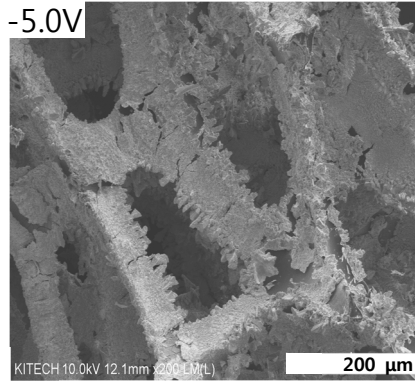
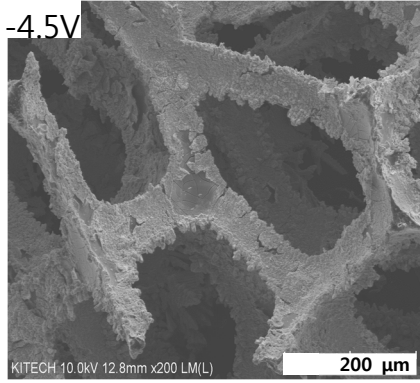
X2K



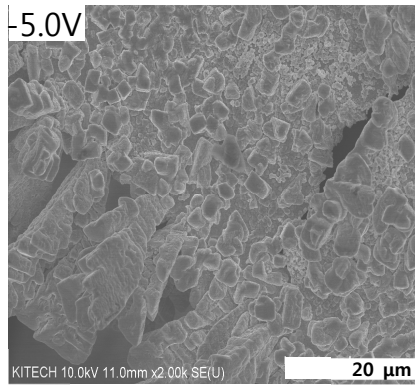
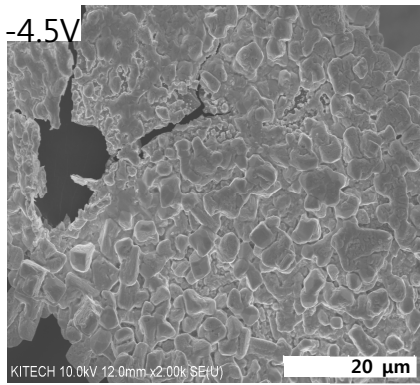
X 5000(증착 두께)



X200



X2K



X 5000(증착 두께)

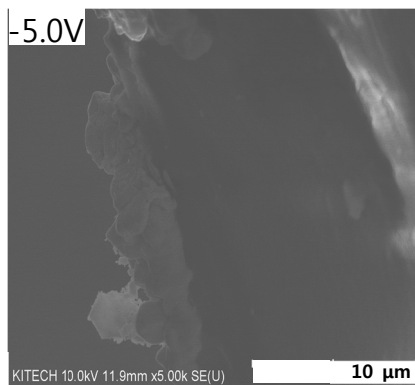
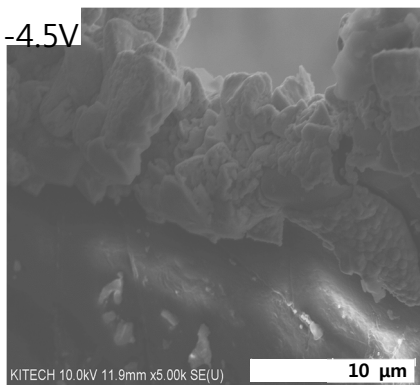
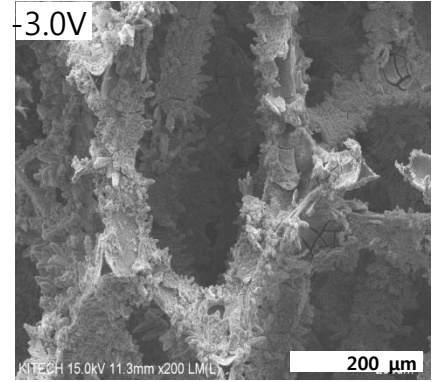
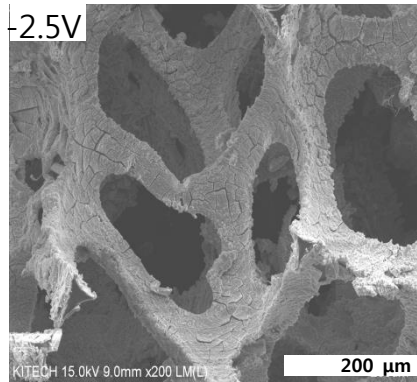
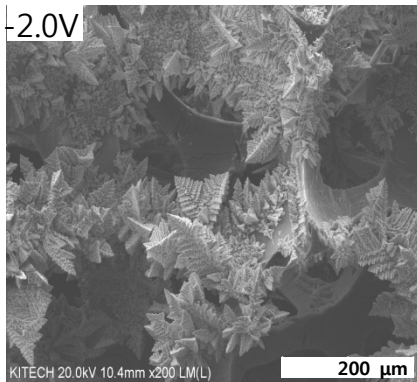
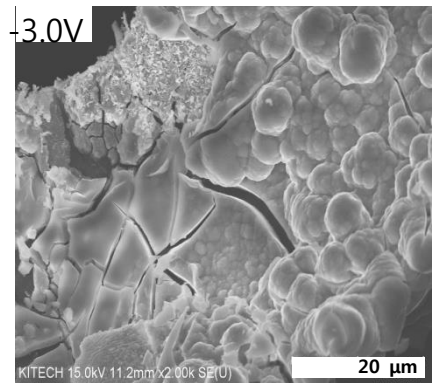
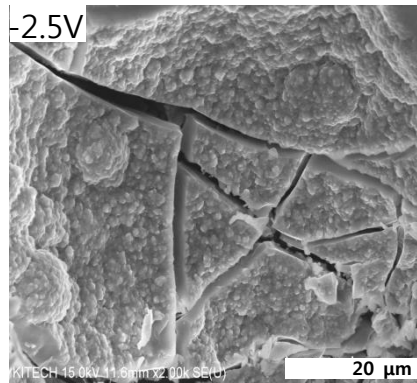
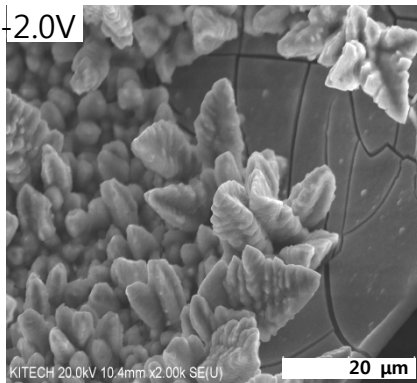


그림 4-3-3. pH 5 일정 전위 실험법에 따른 표면 형상

X200



X2K



X 5000(증착 두께)

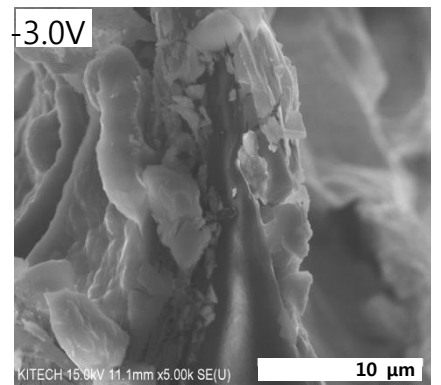
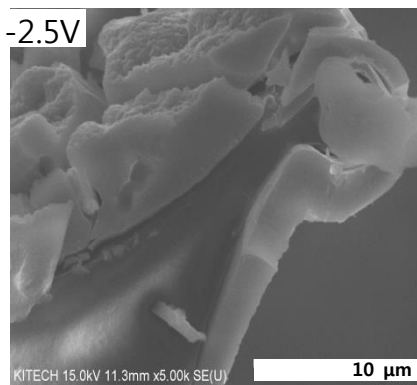
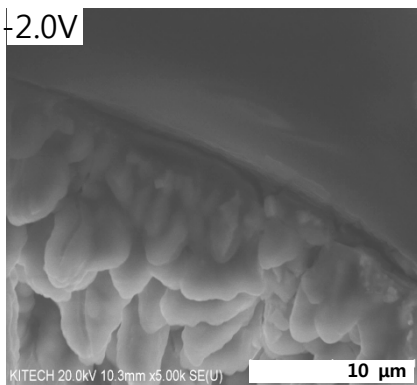


그림 4-3-4. pH 8 일정 전위 실험법에 따른 표면 형상

그림 4-3-5는 동일한 조건으로 2번 반복해서 실험을 진행한 pH 1 에서 일정 전위 실험법에 따른 무게 변화를 나타낸 그래프이다. 그래프에서, -0.5V에서 가장 높은 무게 값을 나타내고, 대체로 전위가 증가할수록 무게가 감소함을 볼 수 있다. 이는 과도한 수소 발생으로 인해 표면에 있던 증착물들이 계속해서 붙어있지 못하고 떨어져 나감에 의한 것이다. 따라서 전위 증가에 따라 전류효율은 계속해서 감소할 것이다[24]

그림 4-3-6은 pH 1 에서 일정 전위 실험법에 따른 주석과 니켈의 증착 비율 변화를 나타낸 그래프이다. 낮은 전위 값에서는 니켈의 증착이 지배적으로 일어나다가, -1.5V 이후로는 주석의 증착이 우세하게 나타남을 볼 수 있다. 그에 따라 주석의 상대적 증착비율이 상승하고, -1.5V 와 -2.0V 에서 우수한 전극성능을 나타내는 Sn:Ni = 7:3 의 비율을 나타낸다.

그림 4-3-7은 pH 2 에서 일정 전위 실험법에 따른 증착 비율 변화를 나타낸 그래프이다. pH 2 에서는 주석과 니켈이 전체 증착물에서 차지하는 비율이 상대적으로 낮다. 또한 -1.0V, -1.5V, -3.0V 에서 우수한 전극성능을 나타내는 Sn:Ni = 6:4 및 Sn:Ni = 7:3의 비율을 나타낸다.

그림 4-3-8은 pH 5 에서 일정 전위 실험법에 따른 증착 비율 변화를 나타낸 그래프이다. pH 5 에서는 -3.0V, -3.5V, -5.0V 에서 우수한 전극성능을 나타내는 Sn:Ni = 6:4 및 Sn:Ni = 7:3의 비율을 나타낸다. [18][30][34][39]

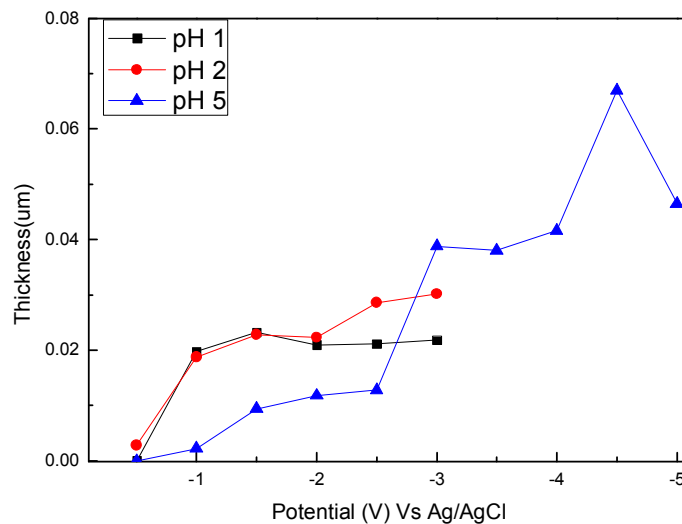
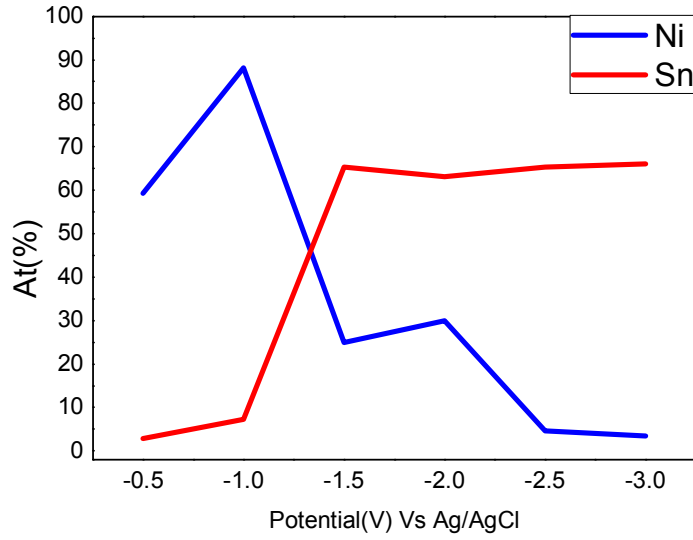
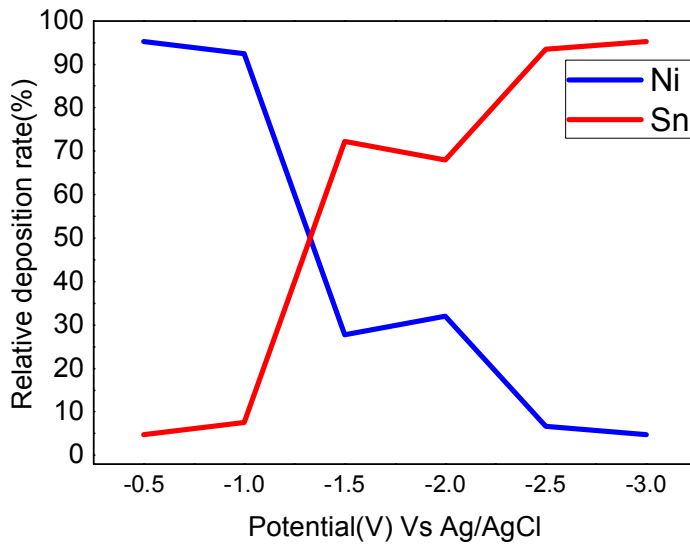


그림 4-3-5. 일정 전위 실험법에 따른 무게 변화.



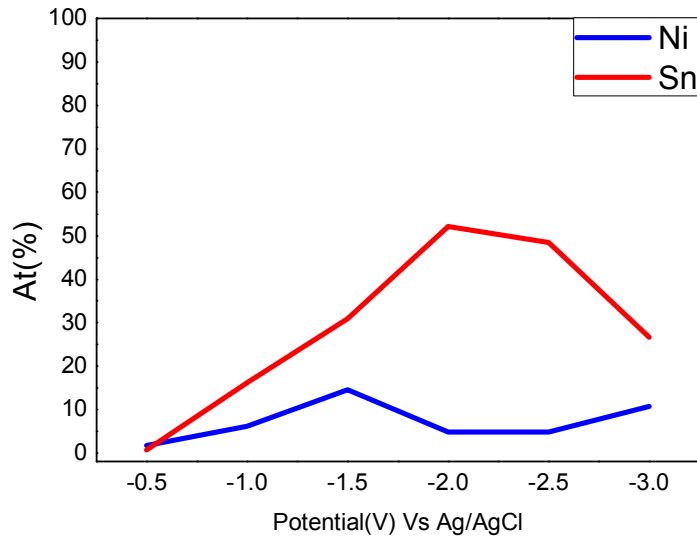
(a)



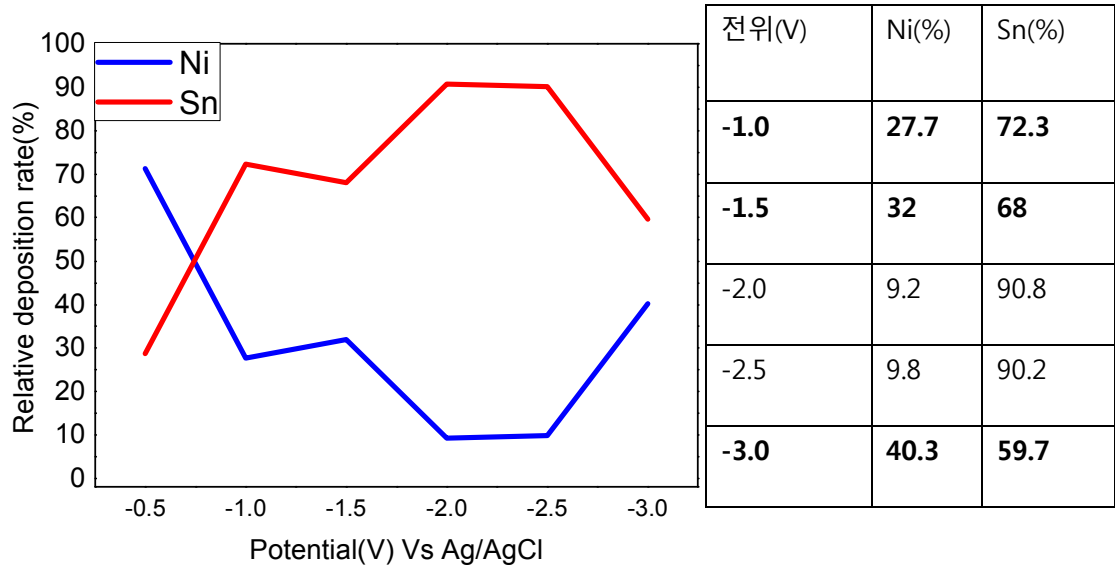
(b)

전위(V)	Ni(%)	Sn(%)
-1.0	92.4	7.6
-1.5	27.7	72.3
-2.0	32.1	67.9
-2.5	6.6	93.4
-3.0	4.8	95.2

그림 4-3-6. pH 1 일정 전위 실험법에 따른 증착 비율 변화 (a) 무게 백분율 (b) 원자 백분율

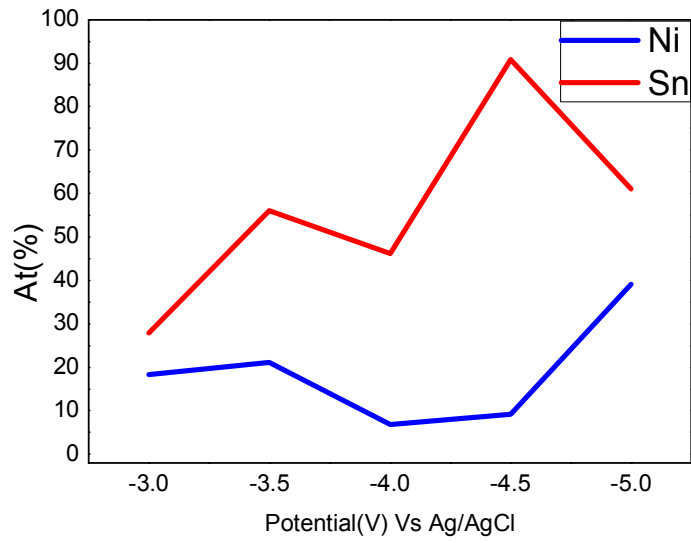


(a)

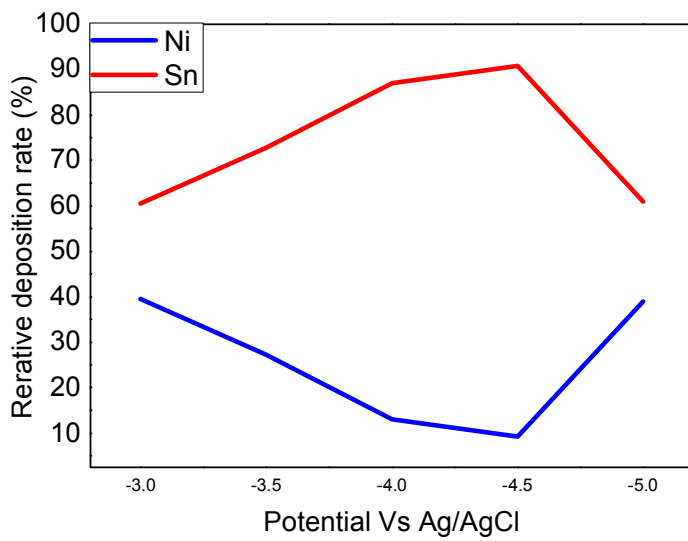


(b)

그림 4-3-7. pH 2 일정 전위 실험법에 따른 증착 비율 변화 (a) 무게 백분율 (b) 원자 백분율



(a)



전위(V)	Ni(%)	Sn(%)
-3.0	39.5	60.5
-3.5	27.3	72.7
-4.0	13	87
-4.5	9.2	90.8
-5.0	39.03	60.97

(b)

그림 4-3-8. pH 5 일정 전위 실험법에 따른 증착 비율 변화 (a) 무게 백분율 (b) 원자 백분율

4-3-3. pH 및 전위에 따른 주석-니켈 합금의 상 변화

열처리 전의 시편을 XRD 분석을 통해 시편에 존재하는 여러 합금의 상을 분석하여 전위에 따른 합금상의 변화를 관찰하였다. 그림 4-3-8 은 pH 2 에서 일정 전위 실험법에 따른 주석-니켈 합금상의 변화를 나타낸 그래프이다. 그래프에서 니켈의 상은 거의 나타나지 않는데 이는 니켈이 대부분 합금의 상태로 존재하여, 순수한 니켈 금속의 상태로는 거의 존재하지 않음을 볼 수 있다. 반면에, 주석은 합금이 아닌 순수한 상태로 다량 존재한다. 또한 -0.5V 에서는 매우 적은 양의 증착물이 증착 되었음에도, 주석이온이 존재함을 볼 수 있다. 이는 더 양의 방향의 표준전극전위 값을 가지는 주석이 우선적으로 증착 되기 시작함을 나타낸다. -2.0V 에서 순수한 주석금속 및 NiSn 이 다량 존재하게 된다. 이는 주석이 단일 우선 증착 되다가 전위가 증가함에 따라 니켈과 동시증착 되기 시작하고, NiSn 의 형태로 증착물을 형성하여 증착 됨을 나타낸다[35]

그림 4-3-8 은 pH 5 에서 일정 전위 실험법에 따른 주석-니켈 합금상의 변화를 나타낸 것이다. pH 5 의 XRD 그래프 에서도 합금이 아닌 니켈금속은 거의 존재하지 않는다. 따라서 pH 5 에서도 니켈 금속은 대부분 합금의 형태로 존재함을 알 수 있다. pH 5 에서는 증착물이 대부분 Ni_3Sn_4 합금 및 주석으로 존재하게 된다. pH 5 는 높은 전위 값부터 증착이 원활이 일어나므로, -3.0V 부터 주석과 니켈의 동시증착이 바로 일어나기 시작하여, 합금이 형성됨을 나타낸다. -4.5V 에서 Ni_3Sn_4 합금이 더 지배적으로 존재하게 되는데, 이는 니켈의 증착이 늘어나게 되어 Ni_3Sn_4 합금의 형성이 더 활발해짐을 나타낸다.

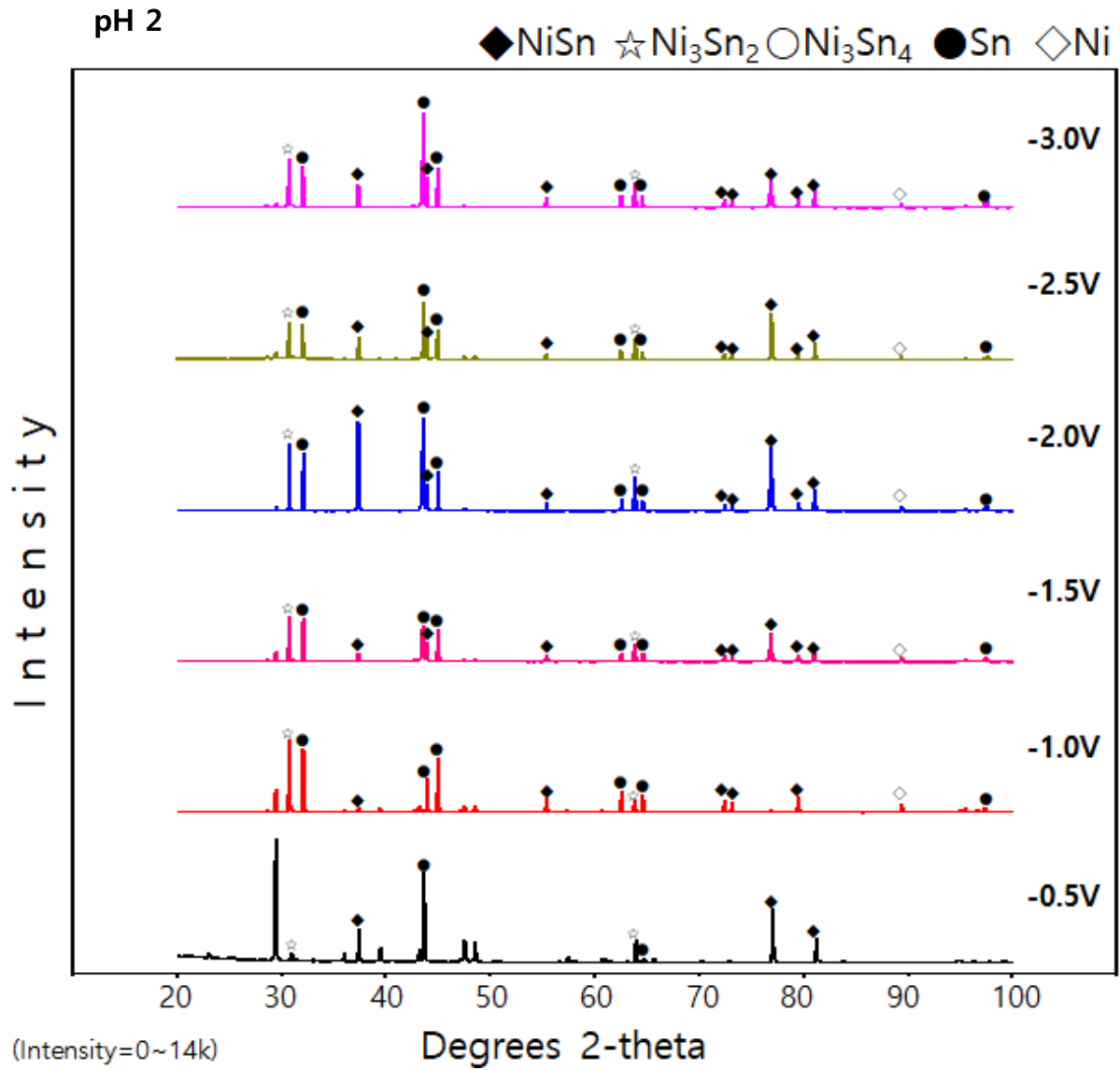


그림 4-3-9. pH 2 일정 전위 실험법에 따른 주석-니켈 합금상의 변화

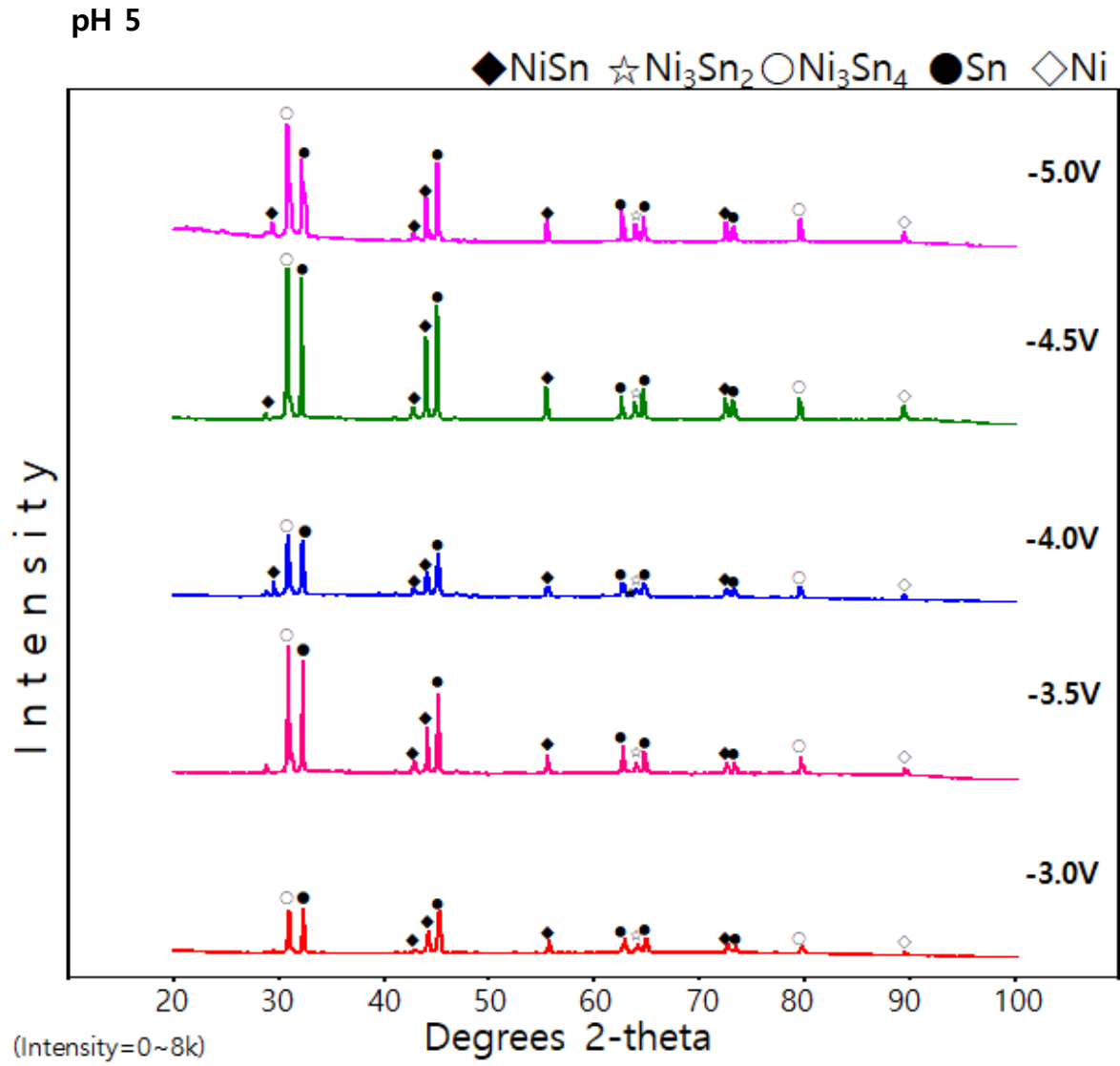


그림 4-3-10. pH 5 일정 전위 실험법에 따른 주석-니켈 합금상의 변화

4-3-4. 주석 니켈 합금 시편의 열처리 결과

열처리는 RTP 에서 비활성기체 분위기에서 최고온도 300°C 에서 3 시간 동안 유지한 후, 서냉 하였다. 폴리우레탄 템플릿은 300°C에서 3 시간 이상 유지할 경우 대부분 날아가게 된다. 그림 4-3-9 는 pH 5 에서 일정 전위 실험법에 따른 시편 및 시편 표면 형상을 나타낸 것이다. pH 5 에서는 뛰어난 전극 성능을 보이는 Ni_3Sn_4 가 형성되었고, 증착 두께 및 증착 무게가 평균적으로 가장 커 열처리 시편으로 선정하였다. pH 5 에서는 열처리 후에도 시편의 형상을 유지하지만, 작은 충격에도 부서진다. 따라서 주석-니켈 합금 다공체가 전극으로 사용 될 만한 충분한 강도를 지니지 못한다. pH 5 에서는 5~10um 에 이르는 증착물들이 증착이 되었지만, 두께가 충분하지 못하고 표면의 자그만 공공 및 갈라짐 들이 시편의 강도에도 영향을 미쳐 전극으로 사용 될 만한 충분한 강도를 지니지 못한다. 따라서 시편의 표면 형상을 관찰하기 위해 광학현미경을 사용하였다. 광학현미경 사진에서, 주석-니켈 합금이 다공체 형태를 갖추고 있지만, 곳곳에 빈 공간이 보인다. 따라서 주석-니켈 합금 다공체가 실제로 전극 역할을 수행하기 위해서는 충분히 두꺼운 두께와 증착물이 고르지 못한 부분을 채워야 한다[36]

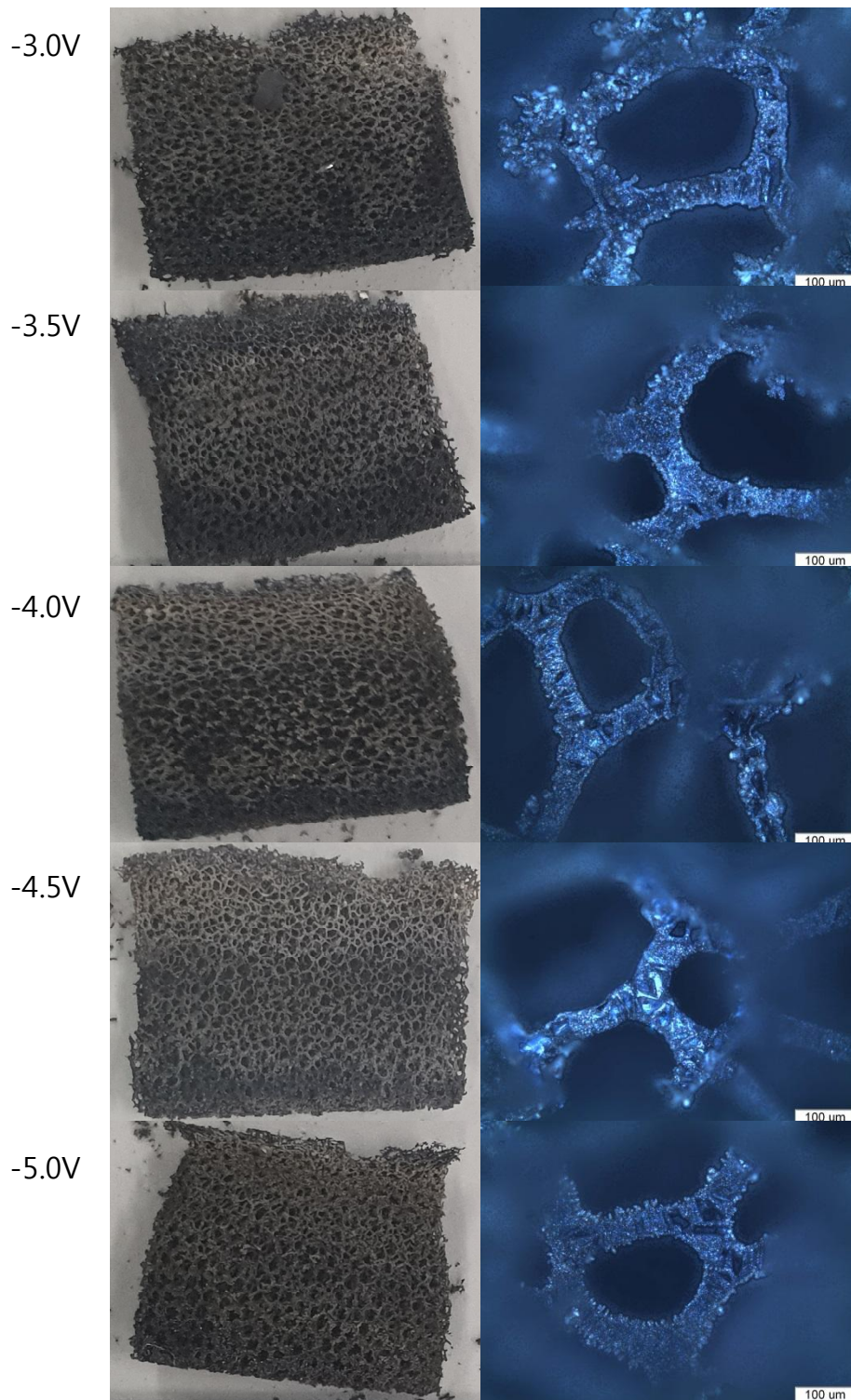


그림 4-3-11. pH 5 일정 전위 실험법에 따른 열처리 시편 및 시편 표면 형상.

4-4. 피로인산-시트르산 첨가용액의 교반에 따른 변화 실험

4-4-1. 교반 일정 전위 실험

일반적인 정전위 공정에서 교반은 금속이온이 환원반응으로 빠르게 참여할 수 있도록 하여, 표면의 이온이 고갈되어 일정한 전류를 유지하는 구간인 depletion zone 을 형성하는데 걸리는 시간이 줄어들게 된다. 또한 교반을 통해 주석과 니켈의 확산 층의 두께 및 표면에서 발생하는 수소를 제거하여 수소에 의한 표면 공동현상에 의한 증착물의 파괴가 줄어들게 된다. 규칙 도금계에서는 전해액 교반에 따라 전착전위가 더 높은 금속 이온의 조성이 증가하고, 비규칙 도금계에서는 교반 증가에 따른 영향이 나타나지 않는다. 교반 효과를 비교하기 위해 pH 1, 2, 5, 8 조건에서 180 rpm 의 속도로 교반 하며 일정 전위 실험을 실시하였다. pH 변화에 따른 표면 증착 양상의 변화를 관찰하여, 주석-니켈 합금 다공체가 최적의 강도를 나타낼 수 있을 조건에 대해 연구하였다[23]

4-4-2. 교반에 의한 주석-니켈 합금 전극의 형상 및 조성 변화

그림 4-4-1 는 pH 1 에서 교반 일정 전위 실험법에 따른 시편 표면 형상을 나타낸 것이다. 그림에서, 제일 낮은 전위 값인 -1.0V 에서 가장 공공이 없는 증착이 일어난다. 전위가 증가할수록 오히려 표면을 덮지 못한다. 이는 전위 값이 증가함에 따라 교반에 의한 수소 제거에도 환원반응이 수소에서 경쟁적으로 더 많이 일어나서 수소의 표면 흡착 및 확산에 의하여 도달하는 분자 수가 소모되는 수를 따르지 못해 환원에 제한이 생기기 때문이다. 이러한 증착경향에 따라 증착물의 두께 또한 영향을 받는다. 낮은 전위 값(-1.0V ~ -2.0V)에서 평균 6um 정도의 두께가 증착 되어, 높은 전위 값(-2.5V ~ -3.0V)에서 평균 3um 정도 두께를 가지는 것에 비해 2 배 정도의 두께를 가지게 된다[37]

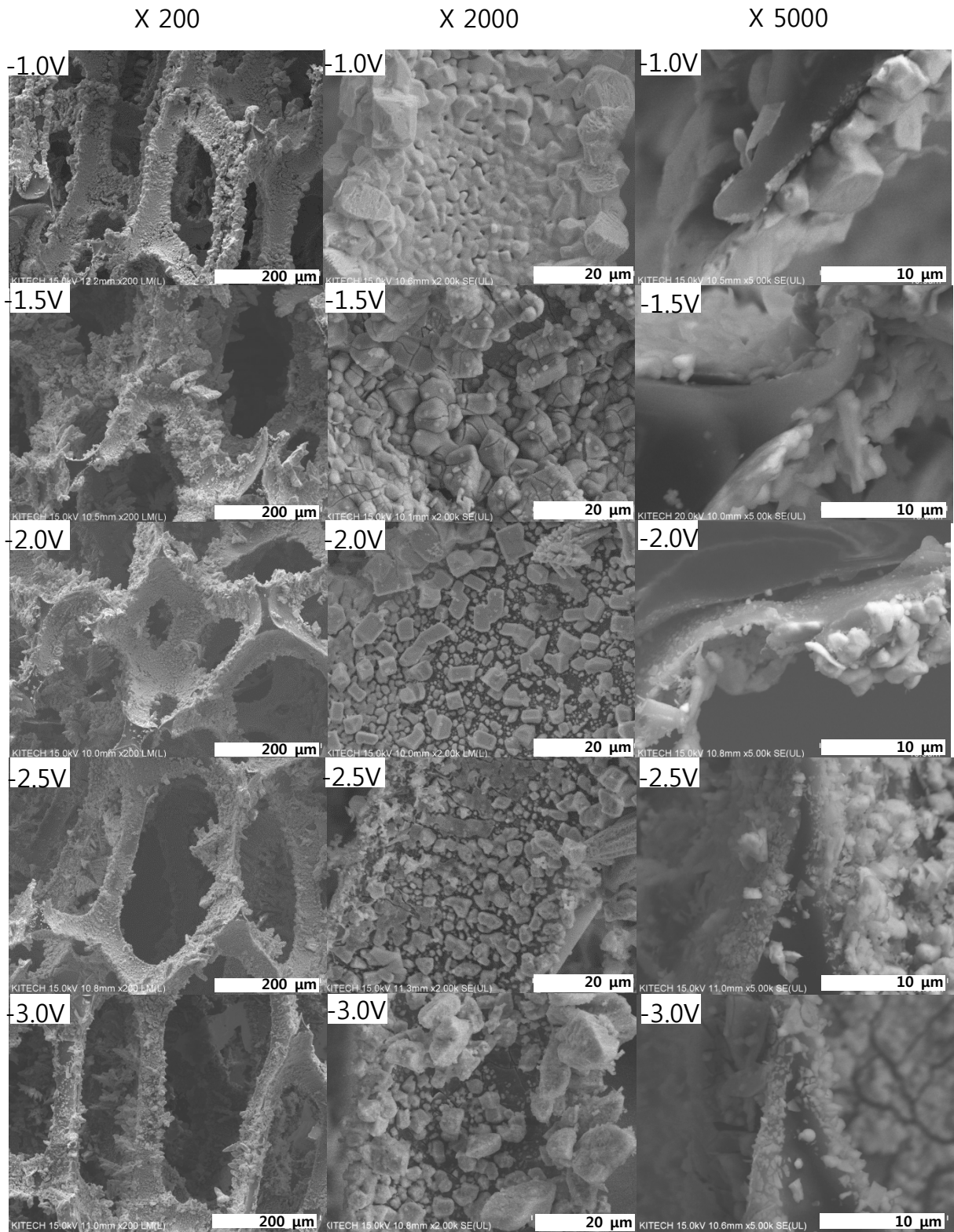


그림 4-4-1. pH 1 교반 일정 전위 실험법에 따른 시편 표면 형상.

그림 4-4-2 는 pH 2 에서 교반 일정 전위 실험법에 따른 시편 표면 형상을 나타낸 것이다. 대부분의 전위에서 표면을 덮을 정도로 증착량이 많지만, 증착물의 직경이 굉장히 커 균일하지 않고 공공이 많음을 볼 수 있다. 핵의 성장보다 결정의 성장이 빠른 것으로 보이며, 평균 5~7um 정도의 두께가 증착 되어, 다른 조건들에 비해 평균적으로 두께가 굵게 나타난다. pH 1 에 비해 최대환원전류 값은 작지만, 수소의 발생이 상대적으로 적어 더 많은 양이 표면에 증착 되는 것으로 보인다. 표면 곳곳에 공공이 존재하나, 증착물의 크기는 매우 크다. 핵 성장에 비해 결정의 성장이 더 빨라, 표면을 다 채우지 못한 상태에서, 증착물이 성장을 해 쌓이게 됨에 의함이다[30].

그림 4-4-3 은 pH 5 에서 교반 일정 전위 실험법에 따른 시편 표면 형상을 나타낸 것이다. -2.0V 에서는 낮은 pH 의 양상과 같이 증착물이 많고 굵게 나타난다. 나머지 전위에서는 증착물의 직경이 작지만 표면을 완전히 덮지 못한다. 평균 2~7um 정도의 두께가 증착 되어, 다른 조건들에 비해 두께가 일정하지 않고, 얇게 증착 된다. 이는 낮은 pH 조건에 비해 최대환원전류 값이 작아 수소의 발생이 상대적으로 적음에도, 활성화 되어있는 착화물이 적어 증착이 덜 일어나는 것에 의함이다. 낮은 전위 값에서는 증착이 원활히 일어나지 않는데, 이는 교반을 하지 않았을 때와 마찬가지로 증착을 위한 과전위가 충분하지 못함을 나타낸다.

pH8 에서 교반 일정 전위 실험법에 따른 시편 표면 형상은 증착물이 매우 적어 표면의 형상을 볼 수 없었다. 이는 pH 가 증가함에 따라 증착에 필요한 착화물이 적어지고, 증착을 위한 과전위 값이 상승하여 원활한 증착이 이루어지지 않음을 나타낸다.

X 200

X 2000

X 5000

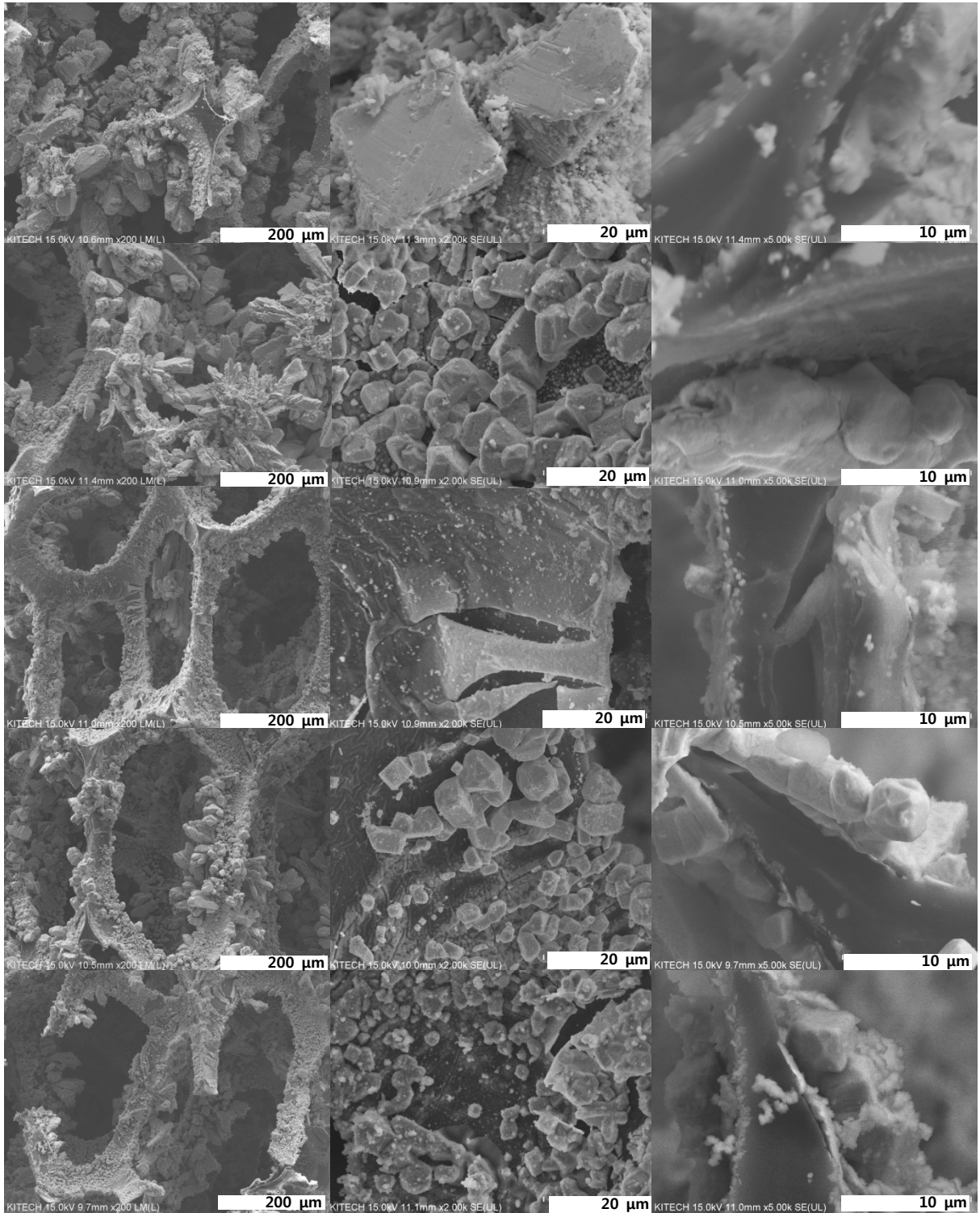


그림 4-4-2. pH 2 교반 일정 전위 실험법에 따른 시편 표면 형상.

X 200

X 2000

X 2500

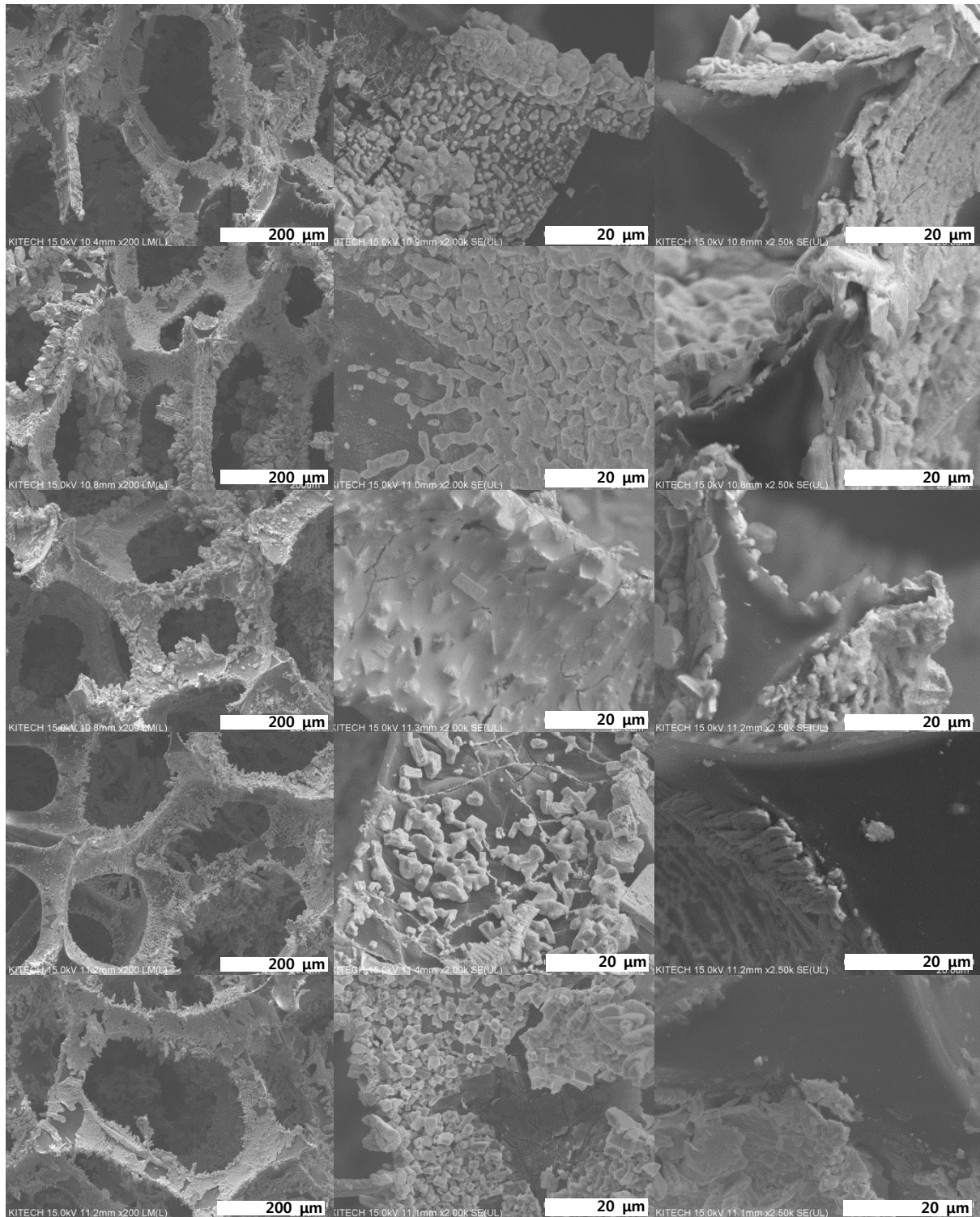


그림 4-4-3. pH 5 교반 일정 전위 실험법에 따른 시편 표면 형상.

4-5. 피로인산-시트르산 첨가용액의 열처리 조건 확립

4-5-1. 주석-니켈 합금 전극의 열처리 조건 변화에 따른 결과

이전의 연구 결과에서, 300°C 조건에서 폴리우레탄 템플릿이 대부분 날아가고, 350°C 조건에서 거의 모든 탄소가 사라짐을 볼 수 있었다[8] 하지만, 주석의 녹는점은 231°C로 매우 낮아, 동시 증착 되어 합금으로 형성되어있는 주석-니켈 합금 다공체에서 열처리 시 주석만 용융되어 열처리 전과 후의 합금의 상이 달라질 수 있다. 따라서 열처리 전 후 산화를 방지하고, 금속의 상을 유지할 수 있는 조건을 찾기 위해 열처리 조건실험을 진행하였다. 실험은 온도와 유량을 변수로 똑같은 조건에서 증착 시킨 시편을 열처리 하였다. 온도는 200°C, 250°C, 300°C 에서 실시하였고 비활성가스의 유량은 500 ccm , 1000 ccm, 1500 ccm 에서 실시하였다.

그림 4-5-1은 pH 1의 -1.5V 조건에서 교반 일정 전위 실험법에서 열처리 조건에 따른 시편을 나타낸 것이다. 200°C 온도 조건에서는 구리 테이프 부분과 증착부분이 연결되어 있어, 폴리우레탄이 완벽히 제거되지 않음을 나타낸다. 250°C 온도 조건에서는 구리 테이프 부분과 증착 부분이 분리되었으나, 증착이 되지 않은 부분에도 시편의 모양이 유지된다. 300°C 에서는 주석-니켈 합금 다공체와 구리 테이프 부분 사이의 증착 되지 않은 부분이 저절로 분리된다. 따라서 폴리우레탄 템플릿이 대부분 날아갔음을 알 수 있고, 1500 ccm의 유량에서는 오히려 시편이 줄어들음을 볼 수 있다. 따라서, 최적의 열처리 조건은 폴리우레탄이 대부분 날아가고, 열처리 중 시편이 산화되지 않으면서 형태가 가장 잘 유지되는 300°C 의 온도와 1000 ccm의 유량 조건이 최적의 조건임을 알 수 있다[38]

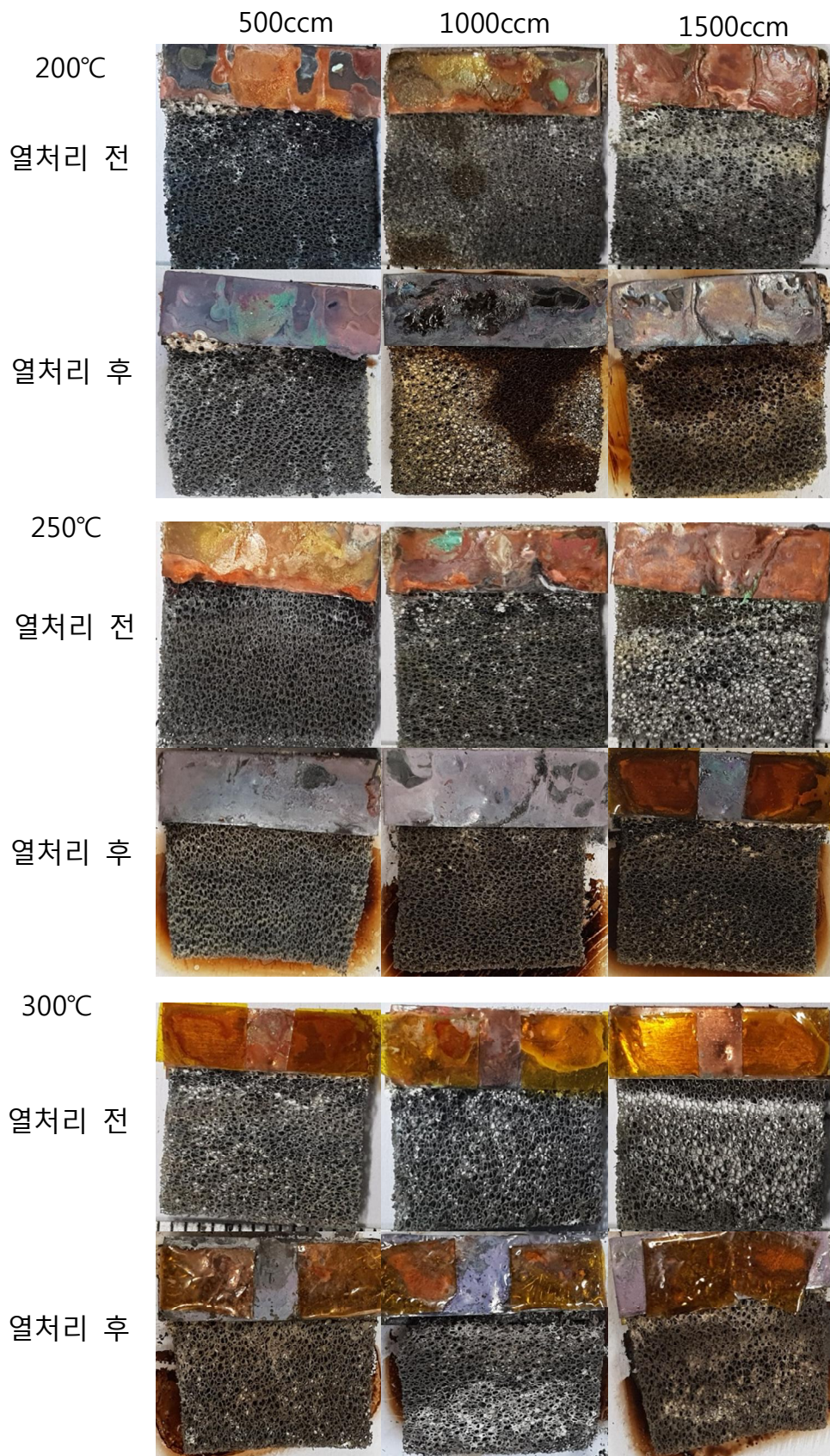


그림 4-5-1. pH 1 교반 일정 전위 실험법에서 열처리 조건에 따른 시편.

5. 결론

이 연구에서는 주석-니켈 합금 다공성 전극재료를 전기화학적 단일 전해도금을 통해 형성해내어 고출력, 고효율, 고안전성의 리튬 이온 이차 배터리용 전극재료를 형성해내는 것을 목표로 하였다. 실험은 피로인산칼륨 및 피로인산-시트르산 용액을 사용하여 변수에 따른 증착의 결과를 관찰하였다. 순수한 주석-니켈 다공성 전극재료를 형성하기 위해 열처리를 실시하였고, 각각의 전해도금과 열처리를 실시한 후의 결과는 다음과 같다.

1. 피로인산칼륨 전해액 조건에서 전류 및 전위에 따른 증착결과를 비교한 결과, 피로인산칼륨 첨가에 의해 니켈의 환원전위는 양의 방향으로 이동하게 된다. 또한 일정 전류 실험에서 오히려 낮은 전류 값에서 균일하고 매끄러운 증착물이 증착 된다. 하지만, 피로인산칼륨 용액 조건에서는 최적의 증착조건이 나타나지 않았다.
2. 안정도상수 및 화학 평형도를 통해 설정된 피로인산-시트르산 용액 조건에서 전극의 반응을 살펴본 결과, 주석과 니켈이 동시 증착 됨을 볼 수 있고, pH 5에서 Ni_3Sn_4 의 상이 형성되었다.
3. 피로인산-시트르산 용액 조건에서 일정 전위 실험을 진행한 결과, pH 1 -1.5V, pH 2 -2.0V, pH 5 -4.5V 조건에서 균일하고 적당한 두께를 가지는 주석-니켈 합금 도금층이 형성되었다.
4. 교반이 증착에 미치는 영향을 알아보기 위해 pH에 따른 일정 전위 실험을 실시하였다. 실험결과, 시편의 증착두께가 증가하였고, 전위 값이 증가함에 따라 표면의 수소 발생에 의해 균일한 증착이 이루어지지 못했다. pH 증가에 따라 증착을 위한 과전위 값이 상승하여 원활한 증착이 이루어지지 않는다. 따라서 pH 1과 2에서 낮은 전위 값에서 가장 최적의 증착 조건을 나타낸다.
5. 열처리 조건을 찾기 위해 실시한 실험에서 열처리 최고온도 및 유량조건을 제어 한 결과

300°C 의 온도와 1000 ccm 의 유량조건에서 폴리우레탄이 대부분 날아가면서도 열처리 중 시편이 산화되지 않으면서 형태가 가장 잘 유지되었다. 따라서 300°C 의 온도와 1000 ccm 의 유량조건이 최적의 열처리 조건으로 선정하였다.

6. 참고문헌

- [1] Hye-Ran Jung, Eun-Ji Kim, Yong Joon park, Heon-Cheol Shin / Journal of Power Sources / 196(2011) 5122-5127
- [2] V.D.Jovic, U.Lacnjevac, B.M.Jovic, Lj.Karanovic, N.V.Krstajic / SciVerse ScienceDirect / 37(2012) 17882-17891
- [3] Dongdong Jiang • Xiaohua Ma • Yanbao Fu / J Appl Electrochem / (2012) 42:555–559
- [4 Anca COJOCARU, Stefania COSTOVICI, Liana ANICAI, Teodor VISAN / Metalurgia international / 14(2011) 38-46
- [5] Mehmet Uysal, Tugrul Cetinkaya, Ahmet Alp, Hatem Akbulut / Journal of Alloys and Compounds / 645(2015) 235-242
- [6] D.T.Queheillalt, D.J Sypeck, H.N.G.Wadley / Master.Sci.Eng / A323(2002) 138-147
- [7] 오승모 / 전기화학 / 자유아카데미 / 2014
- [8] 예보라 / 울산대학교 공학 석사 학위논문 / 2015
- [9] 김대근 / 홍익대학교 광학 석사 학위논문 / 2004
- [10] 백운기 , 박수문 / 전기화학 / 청문각 / 2003
- [11] Kei Nishikawa, Kaoru Dokko , Koji Kinoshita, Sang-Wook Woo, Kiyoshi Kanamura / Journal of Power Sources / 189 (2009) 726–729
- [12] 김형성 / 강원대학교 공학석사 학위논문 / 2010
- [13] Jusef Hassoun, Stefania Panero, Patrice Simon, Pierre Louis Taberna, and Bruno Scrosati / Advanced Materials / 19(2007) 1632–1635
- [14] 김성민 / 인하대학교 공학 석사 학위논문 / 2011
- [15] Han, C.Liu. Q.. lvey. D. G / Electrochimica acta / 53(2008) 8332-8340
- [16] R. Sekar, C. Eagammai, Sobha Jayakrishnan / Journal of Applied Electrochemistry / Electrochem (2010) 40:49–57

- [17] U. Lacnjevac, B. M. Jovic, and V. D. Jovic / Journal of The Electrochemical Society / 159(2012) 310-318
- [18] J. Vijayakumar, S. Mohan, S. Anand Kumar, S.R. Suseendiran, S. Pavithra / International Journal of Hydrogen Energy / 38(2013) 10208-10214
- [19] 김동원 / 고분자 과학과 기술 / 13(2002) 101-107
- [20] Gary A. Mabbott / Journal of Chemical Education / 60(1983) 697-702
- [21] M.S. Chandrasekar, Malathy Pushpavanam / Electrochimica Acta / 53(2008) 3313-3322
- [22] Hoyoung Suha, Dongyeon Keum Jin-Gyu Kim, Kyung Song, Young-Dong Ko, Jin-Seok Chung, and Kimin Hong / Electrochemical and Solid-State Letters / 14(2011) 483-486
- [23] Ewa Rudnik / Journal of Electroanalytical Chemistry / 726 (2014) 97–106
- [24] J. Hassoun, S. Panero, B. Scrosati / Journal of Power Sources / 160(2006) 1336-1341
- [25] A.Florea, L.Anicai, S.Costovici, F.Golgovici, T.Visan / Surface and Interface Analysis / 42(2010) 1271-1275
- [26] Ling Huang, Hong-Bing Wei, Fu-Sheng Ke, Xiao-Yong Fan, Jun-Tao Li, Shi-Gang Sun / Electrochimica Acta / 54(2009) 2693-2698
- [27] K.M. YIN, J.H.WEI, J.R.FU / Journal of Applied Electrochemistry / 25 (1995) 543-555
- [28] Heon-Cheol Shin, Jian Dong, Meilin Liu / Advanced Materials / 15(2003) 1610-1614
- [29] Fu-sheng Ke, Ling Huang, Hong-hong Jiang, Hong-bing Wei, Fang-zu Yang, Shi-gang Sun / Electrochemistry Communications / 9(2007) 228-232
- [30] Yanbing Zhua,b, Xiaohui Zhang, Jinlei Song, Wei Wang, Feifei Yue, Qiang Ma / Applied Catalysis A: General / 500(2015) 51-57
- [31] V. Ganesh, S. Farzana, Sheela Berchmans / Journal of Power Sources / 196 (2011) 9890–9899
- [32] Koichi Ui, Shinei Kikuchi, Yasuhiro Jimba, Naoaki Kumagai / Journal of Power Sources / 196 (2011) 3916–3920

- [33] R.M. Gnanamuthu, Chang Woo Lee / *Materials Science and Engineering B* / 176 (2011) 1329–1332
- [34] R. M. LATANISION , H. OPPERHAUSER, JR / *Metallurgical Transactions* / 5(1974) 483-492
- [35] Jusef Hassoun, Giuseppe Antonio Elia, Stefania Panero, Bruno Scrosati / *Journal of Power Sources* / 196 (2011) 7767–7770
- [36] Jusef Hassoun, Ki-Soo Lee, Yang-Kook Sun, Bruno Scrosati / *Journal of the American Chemical Society* / 133(2011) 3139–3143
- [37] L. Sziráki, E. Kuzmann, M. El-Sharif, C.U. Chisholm, S. Stichelutner, G.B. Laka, K. Süvegh, E. Tatár , Z. Homonnay, A. Vértes / *Applied Surface Science* / 256 (2010) 7713–7716
- [38] Riet Labie, Wouter Ruythooren, Jan Van Humbeeck / *Intermetallics* / 15(2007) 396-403
- [39] Hitomi Mukaibo, Tomohide Sumi, Tokihiko Yokoshima, Toshiyuki Momma, Tetsuya Osaka / *Electrochemical and Solid-state Letters* / 6(2003) 218-220

7. Abstract

As energy storage systems such as portable electronic devices and electric vehicles are widely commercialized, there is a growing demand for smaller, lighter, longer-running, and more stable batteries. As a result, studies have been actively conducted on the charge-discharge stability and theoretical capacity increase of the rechargeable lithium ion secondary battery.

In order to develop a high-power, high-efficiency, and high-safety lithium-ion secondary battery, it is necessary to overcome the limitations of the theoretical capacity and the destruction caused by the large volume change during charge-discharge cycle. Therefore, many materials have been tested to overcome the limitation. Of these, the tin (Sn) electrode has attracted attention as a substitute for the carbon electrode due to the high theoretical capacity of 991 mAh / g. However, the pure tin electrode exhibits low cycle characteristics due to the volume increase as in the case of the carbon electrode. Among the various alloying elements added to overcome this, tin-nickel alloy electrode in which nickel (Ni) serves as a buffer exhibits good cycle performance in the course of volume increase. Therefore, the tin-nickel alloy electrode shows a possibility for an electrode having a high theoretical capacity and a stable cycle characteristic. In addition, research has been conducted on electrode materials that can be used as a current collector and an electrode by fabricating such electrodes in the form of foam. The current collector serves as an intermediate medium for supplying electrons provided in the external conductor to the electrode active material, and it requires a high electrical conductivity and a surface area and stability for an electrochemical reaction. As the current collector is formed into a three-dimensional cell structure having a foam shape, the secondary battery has various advantages. The low density due to the three-dimensional cell structure serves as a buffering agent in the volumetric expansion occurring during the charge-discharge cycle, and it has a large surface area for the electrochemical reaction so that electrons can be supplied to many electrode active materials at once. And it is possible to

move lithium ions fast due to penetration of electrolytic solution. The formation of the porous current collector may be performed by various processes such as PVD, CVD, electroless plating, and electrolytic plating. Among them, the electrolytic plating method is inexpensive because it can be formed by a single process, and various kinds of parameters such as additives can be controlled to obtain desired film quality. The shape, thickness, and composition of the tin-nickel alloy were controlled by controlling the parameters such as plating solution type, pH, deposition time, current and potential through the electroplating process.

In this study, a polyurethane template with a pore size of 200 μm was used to form a tin-nickel porous alloy electrode. After electroplating the polyurethane template, the deposited tin-nickel alloy was heat-treated to remove the polyurethane template to form a pure alloy porous electrode having sufficient mechanical strength to be usable as an electrode. In this process, we have studied the characteristics and thickness of the tin-nickel alloy plating layer and the pore size of the porous body through various parameter setting.

공학석사학위논문

**3차원 셀 구조 주석-니켈 합금 전극 소재의
전기화학적 합성 연구**

**Electrochemical Synthesis of Three-dimensional Cell
Structure Sn-Ni Alloy Electrode Material**

울산대학교 대학원

첨단소재공학과

연 건 흙