Journal of Radiation Industry 9(4) : 167~170(2015)

^{63}Ni 도금선원 및 베타 전지 제조

엄영랑[1,*] · 유권모[1] · 최상무[1] · 김진주[1] · 손광재[1]

[1]한국원자력연구원 동위원소이용연구부

Synthesis of Electroplated ^{63}Ni Source and Betavoltaic Battery

Young Rang Uhm[1,*], Kwon Mo Yoo[1], Sang Mu Choi[1], Jin Joo Kim[1] and Kwang Jae Son[1]

[1]*Radioisotope Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 34056, Korea*

Abstract - Radioisotope (Nuclear) battery using ^{63}Ni was prepared as beta cell. The electroplated ^{63}Ni on Ni foil is fabricated, and beta cell and photovoltaic hybrid battery was designed to use at both day and night in space project. A Ni-plating solution is prepared by dissolving metal particles including ^{62}Ni and ^{63}Ni from neutron irradiation of (n,γ). Electroplating solution of a chloride bath consists on nickel ions in HCl, H_3BO_3, and KOH. The deposition was carried out at current density of 10 mA cm^{-2}. The prepared beta source was attached on a PN junction and measured I-V properties. The power output at activity of 0.07 mCi and 0.45 mCi were 0.55 pW and 2.69 nW, respectively.

Key words : Beta voltaic, Hybrid battery, Electroplating, ^{63}Ni, En-riched powder

서 론

방사성동위원소 ^{63}Ni은 반감기가 100년에 이르는 장수명 핵종으로 베타선(β-)붕괴를 한다. 방출 에너지 준위는 반도체 기판에 손상을 주지 않는 범위이므로, ^{63}Ni은 방사성동위원소 전지(nuclear battery)로의 이용이 가능하다 (Katz and Penfold 1952; Ulmen *et al*. 2009). 달과 화성 및 태양 근접 소행성과 같은 우주환경에서 사용되는 전력원은 태양전지(solar cell)이다. 그러나 밤이 되어 태양이 사라지면 전력생산이 불가능해진다. 때문에 밤에도 전력생산이 가능한 방사성동위원소(Radioisotope)를 활용한 전지가 필요하다. 방사성동위원소 전지로 사용되는 ^{63}Ni은 주로 전기도금 기법에 의하여 제조된다. 전기도금 방법으로 제조된 Ni 후막은 높은 부식저항과 자성특성으로 인하여 각종 정밀 전자소자, Spintronics, MEMS 등의 재료로 주목받고 있다 (Uhm *et al*. 2015). 하지만, Ni 도금을 하는데 있어서 도금 용액의 종류, 온도, pH, 전류밀도, 교반속도, 첨가제의 영향, 기지(substrate) 조건, 도금시간 등과 같은 매개변수가 다양하기 때문에 최적의 후막을 얻는데 어려움이 있다 (Iwasa *et al*. 1968; Uhm *et al*. 2014). 밀봉선원으로 사용되는 ^{63}Ni 박막/후막을 제조하는 연구는 ^{63}Ni 분말을 적절한 용액에 용해하여 도금 용액을 만든 후, 이 도금 용액에 대한 최적의 도금조건을 찾아야 한다. ^{63}Ni 분말은 방사성 물질이나 일반 금속 Ni의 전기도금 시 일어나는 동일한 화학반응 과정으로 전기도금된다. 하지만 ^{63}Ni 분말을 제조하기 위해서는 농축(en-riched) ^{62}Ni 분말을 사용해야 하고, 이를 중성자 조사하여 제조된 ^{63}Ni과 중성자 조사반응에 참여하지 못한 ^{62}Ni 분말은 일반 Ni 금속 분말과는 그 특성이 매우 다르다. 본 연구에서는 실제 농축 분말을 사용하여 (n,γ) 조사된 방사성동위원소 분말을 사용하여 chloride 도금 용액을 제조하는 공정과 도금법을 개발

* Corresponding author: Young Rang Uhm, Tel. +82-42-868-4835, Fax. +82-42-866-6217, E-mail. uyrang@kaeri.re.kr

하였으며 이를 이용하여 베타셀을 제조하였다. 아울러 낮과 밤을 가리지 않고 동작이 가능한 태양광 전지와의 하이브리드 전지를 설계하였다.

재료 및 방법

염산(HCl)과 DI-water를 9 : 1 비율로 섞은 용액에 농축 분말을 조사하여 제조한 ^{62}Ni와 ^{63}Ni이 혼합된 분말 1 g을 용해하여 Ni chloride 도금 용액을 제조하였다. 이에 대한 상세한 공정은 Fig. 1에 나타내었다. 본 실험에 사용된 Ni 도금 용액의 조성 및 도금조건은 Table 1에 제시하였다. 금속 Ni을 전기도금하기 위해 사용한 장비는 Potentiostat/Galvanostat (Versastat3)로 첨가제의 유무와 전류밀도에 변화를 주었다. 양극(산화전극, anode)으로는 Pt전극(mesh 형태, 25 mm × 135 mm × 1 mm)을 사용하였고, 음극(환원전극, cathode)으로는 Ni plate (ALDRICH, 순도 99.9%, 10 mm × 10 mm × 0.125 mm)를 사용하였다. 도금 용액화된 방사성액체를 액체섬광계수기 (liquid scintillation counter, LSC)로 방사능(activity)을 측정하였다.

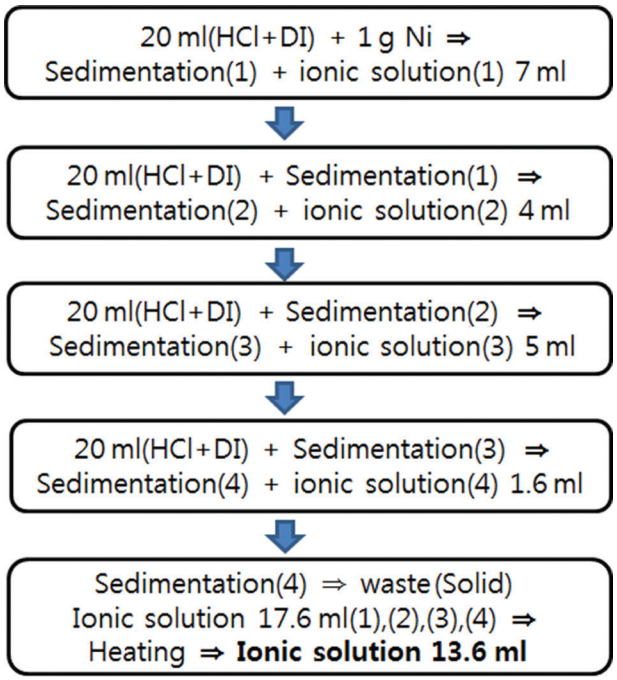

Fig. 1. Fabricating process of ionic solution of the mixed ^{62}Ni and ^{63}Ni for preparation of a plating bath.

Table 1. The basic composition of the Chloride bath for electroplating

Bath composition	Concentration
Ni (Purity 99.9%)	0.166 M
H_3BO_3 (Assay 99.5%)	0.4 M
Saccharin (Assay 97~101%)	0.00829 M
Deposition condition	**Value**
Current density	10 mA cm^{-2}
pH	3
Temperature	Room Temp.
Thickness	3 μm

결 과

방사성동위원소 ^{63}Ni을 제조하기 위하여 ^{62}Ni (99.32%) 농축 분말을 중성자속 1.2×10^{14} n cm^{-2} s^{-1}인 폴란드의 MARIA REACTOR 조사공에서 470시간 동안 조사하였다. 생성량은 163.16 mCi였다. 조사된 ^{63}Ni와 ^{62}Ni의 혼합 분말은 도금 용액화 과정에서 모두 용해되지 못하였다. 이는 농축 분말 제조 과정에서 부동태 피막 및 질화물 등의 형성으로 강산에도 녹지 않는 분말이 생성된 것과 함께, 조사 중 극미량 생성된 Co와 Fe 분말 등에 의한 것으로 보인다. 금속 분말이 강산에 모두 용해되지 못하고 19.7%가 고체 폐기물로 남게 됨을 확인하였다. 도금 용액화된 방사성액체를 액체섬광계수기로(liquid scintillation counter, LSC)로 방사능(activity)를 분석하였다. LSC장치는 PerkinEmer사의 Tri-Carb 2910 TR을 사용하였으며, Eckert & Ziegler Isotope Products사의 20.12 μCi ml^{-1} in 0.1 N HCl의 ^{63}Ni 표준시약을 사용하였다. 베타선원을 제조하기 위한 도금 용액의 방사능 값은 130.9 mCi로 측정되었다. 이 값으로 도금 용액 내 금속 Ni의 농도가 0.166 M임을 확인할 수 있었다. 베타선원으로 사용될 선원은 이 도금 용액을 이용하여 Ni-plate 표면에 전기도금하였다. 전류밀도 10 mA cm^{-2}를 사용하여 도금 용액을 이용하여 베타선원을 제조하였으며, 두께 3 μm가 되도록 도금 시간을 결정하였다. 도금 시간은 다음과 같은 faraday 법칙에 의하여 결정된다(Sullivan and Eigler 1957).

$$t(s) = \frac{T \times \rho \times \text{faraday constant} \times \text{balance} \times A}{I \times M.W} \quad (1)$$

여기서 T는 두께, A는 도금면적, I는 전류, M.W는 분자량, ρ는 밀도를 의미한다.

도금된 기판의 방사능은 도금 전후의 LSC값을 이용하여 확인하였으며 제조된 선원의 방사능은 0.43 mCi임을 확인하였다. 제조된 선원의 면적 값은 1 cm × 1 cm로 이를 PN junction에 붙이기 위하여, 선원을 0.4 cm × 0.4 cm로 잘라 사용하였다. 때문에 PN junction 단위 셀 하나당 사용된 베타선원의 방사능 값은 약 0.07 mCi였다. 이를 이용하여 단위 셀의 I-V 값을 측정하였다.

베타선원은 glove-box 내에서 제조되었다. 도금 체적은 Fig. 2와 같은 1 cm × 1 cm × 0.0003 cm이다. 전력변환 효과

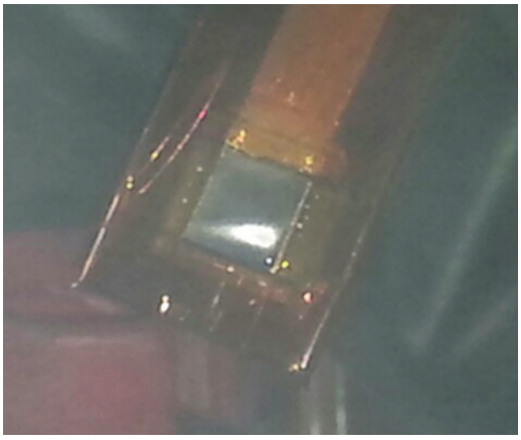

Fig. 2. A photograph of electroplated beta source of the mixed ^{62}Ni and ^{63}Ni for preparation of a beta-voltaic battery.

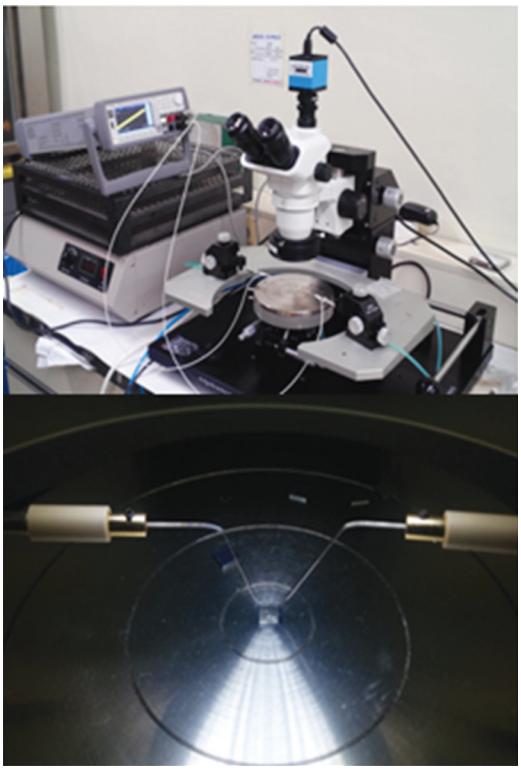

Fig. 3. Photographs of equipment for measuring I-V curves for the electroplated ^{63}Ni foil on PN junction with single trench structure.

를 보기 위한 P-N junction은 한국전자신연구원(ETRI)에서 제조하였다(Kim *et al*. 2015). 전자 빔(e-beam) 조사 시 6.14 nA의 인가전류를 걸어주었으며 17 keV 에너지에서 P-N spacing이 50 μm 일때 단락전류(short circuit current, SC)값은 4.35 μA이며, 출력이 66.5 W cm^{-2}였다.

제조된 PN junction에 베타선원을 올려 I-V 곡선을 측정하는 장치는 Fig. 3과 같은 에질런트사의 정밀소스 측정장치인 B2912A 를 사용하였다. 중성자 조사된 ^{63}Ni 분말을 이용하여, 도금조건을 도출하면서 제조된 선원의 방사능 값은 0.07 mCi로 매우 적다. 때문에 출력파워가 매우 낮게 측정될 것이 예상되었다. 실제로, I-V 측정 결과에서도 선원을 올리지 않은 p-n junction과 베타선원 0.07 mCi를 p-n junction에 올려놓고 측정한 단락전류 값이 약 3.43 nA 정도 차이가 나며, 개방전압(open circuit voltage, OC)값은 선원을 사용한 경우 0.16 mV 에서 측정되었다. 이때 전력 값은 0.55 pW(pico-watt)였다. 다시 반도체 칩에 베타선원 0.45 mCi의 ^{63}Ni층을 붙인 경우, 최대 2.69 nW 의 전력(power output)을 얻을 수 있었다. 측정 결과는 Table 2에 제시하였다.

Table 2. Results of a I-V curve for a single cell using 0.45 mCi

Parameters	Spec.
Activity	0.45 mCi
ΔI_{sc}	4.45 nA
V_{oc}	60.6 mV
Power	2.69 nW

고 찰

사용된 베타선원의 방사능 값이 증가하면서 출력파워 값이 크게 상승하는 것을 확인하였다. 결국 베타 셀에서 생성되는 전력 값은 베타 선원의 세기에 비례함으로 고 방사능의 선원 제조가 반드시 필요함을 확인할 수 있었다. 특히, 베타선의 경우, 산란과 자기차폐가 모두 존재하기 때문에, 방사능 값이 매우 작은 경우 출력이 거의 발생하지 않지만, 출력원인 선원의 방사능이 증가하게 되면, 단란전류와 개방전압에 미치는 효과가 수치적 증가 값보다 매우 크다.

그러나 선행 연구로부터 ^{63}Ni의 방사능 값을 높이기 위해서 코팅 양을 증가하는 것은 베타선의 자기차폐(self-shielding) 효과로 2.2 μm 이상 두께로 도금하는 것이 의미가 없음을 확인할 수 있었다(Katz and Penfold 1952). 때문에 조사 시에 반드시 고 비방사능(specific activity)의 분말 제조를 할 필요가 있다. 특히, ^{62}Ni과 ^{63}Ni은 분리가 불가능하므로 장기조사로 비방사능이 높은 분말을 제조하여야만 고 방사능 값을 가지는 선원제조가 가능할 것이며, 이로 인하여 전지의 출력 값을 높일 수 있을 것이다. 향후 조사 후 분말의 경우, 비방사능 값이 0.75~1.8 Ci g^{-1}이 가능하도록 장 주기 조사를 진행할 예정이다.

한편, 달, 화성 및 태양근접 소행성에서, 태양이 비칠 때에는 태양전지와 동위원소전지가 사용되고 태양이 비치지 않을 때에는 동위원소전지가 사용되도록 태양광(photo-voltaic)과 베타전지(beta-voltaic)의 하이브리드(Hybrid) 전지를 Fig. 4와 같이 설계하였다. 제시된 하이브리드 전지는 태양 빛이

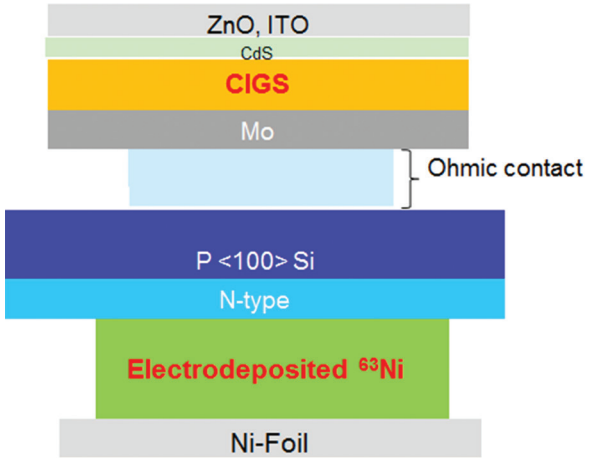

Fig. 4. A schematic illustration of hybrid battery combined photovoltaic with betavoltaic.

쪼이는 상부에는 우주방사선에 내구성이 높은 CIGS(Cu-In-(Ga)-Se) 태양전지 층을 놓고 태양 빛을 볼 수 없는 하단부에 전자-정공 쌍을 생성하는 반도체와 반도체 층에 전자를 방출하는 방사성동위원소 층으로 구성된다. 특히, CIGS의 경우, 이미 개발이 완성되었고, 유럽우주국(ESA)의 혜성 착륙선 로버인 필레(philae)에 사용된 사례도 있어, 따로 모듈개발이 필요하지 않고, 동위원소전지를 개발 후 연결하는 방식이 가능하여 쉽게 하이브리드화가 가능하다는 이점이 있다.

결 론

농축동위원소 니켈(^{62}Ni)과 (n,γ) 반응으로 제조된 ^{63}Ni을 Ni 기판에 도금하면서, 방사성동위원소 ^{63}Ni의 도금 용액 제조조건과 도금조건을 도출할 수 있었다. 도금된 베타선원을 이용하여 PN-junction에 붙여 베타전지를 제조하였다. 0.07 mCi에서는 0.55 pW로 매우 낮았던 전력 값이 0.45 mCi의 ^{63}Ni을 사용하는 경우 2.69 nW로 크게 증가하였다. 출력이 베타선원의 방사능 값에 민감하게 영향을 받게 되는 것을 확인하여, 장주기 조사를 통해 제조된 고 비방사능 분말을 제조하여 이용할 것이다. 도금 선원을 이용하는 경우 베타셀뿐 아니라 우주에서 낮과 밤에 모두 동작이 가능한 태양광-베타 하이브리드 전지까지 응용이 가능한 개념도 설계하였다.

사 사

본 연구는 산업통산자원부의 산업원천기술개발사업(10043868) 지원으로 수행되었습니다. 또한, 농축 분말의 조사실험을 수행해준 폴란드의 MARIA Reactor in POLATOM에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

Iwasa H, Yokozawa M and Teramoto I. 1968. Electroless nickel plating on silicon. *J. Electrochem. Soc.* **115**:485-488.

Katz L and Penfold AS. 1952. Range-energy relation for electrons and the determination of beta-ray end-point energies by absorption. *Rev. Mod. Phys.* **24**:28-44

Kim JJ, Uhm YR, Choi BG and Son KJ. 2015. Study of the electroless deposition of Ni for betavoltaic battery using PN junction without seed layer. *J. Nanometer.* **2015**:1-5.

Sullivan MV and Eigler JH. 1957. Electroless nickel plating for making ohmic contacts to silicon. *J. Electochem. Soc.* **104**:226-230.

Uhm YR, Park KY and Choi SJ. 2015. The effects of current density and saccharin addition on the grain size of electroplated nickel. *Res. Chem. Intermed.* **41**:4141-4149.

Uhm YR, Son KJ, Park KY, Choi BG and Lee JS. 2014. The effect of Ni seed layer for electroplating ^{63}Ni in radioisotope battery, Springer proceeding of the 2nd International congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials, 16-19 October, Oludeniz, Turkey.

Ulmen B, Desai PD, Moghaddam S, Miley GH and Masel RI. 2009. Development of diode junction nuclear battery using ^{63}Ni. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **282**:601-604.

Received: 2 November 2015
Revised: 6 November 2015
Revision accepted: 7 November 2015