

니켈수소전지용 수산화니켈 입자의 표면처리와 전해액 첨가제 LiOH의 전기화학적 거동

김호성* · 오익현

한국생산기술연구원

(2008년 4월 2일 접수 : 2008년 5월 14일 채택)

Electrochemical Behaviors of the Surface-Treated Nickel Hydroxide Powder and Electrolyte Additive LiOH for Ni-MH Batteries

Ho-Sung Kim* and Ik Hyun Oh

Korea Institute of Industrial Technology

(Received April 2, 2008 : Accepted May 14, 2008)

초 록

본 논문은 니켈수소전지의 양극 재료인 수산화니켈의 단일 입자 및 코발트 금속산화물에 의해 표면처리 된 수산화니켈 단일 입자에 대해 각각 알칼리 전해액 중의 LiOH 첨가 효과를 마이크로전극 측정시스템을 사용하여 평가하였다. 전위 주사법에 의해 실험한 결과, 수산화니켈 입자에 대한 산화환원 반응과 산소발생 반응에 대한 전기화학적 거동을 보다 명확히 확인 할 수 있었다. 특히, LiOH 첨가에 의해 관찰되는 특징적인 변화는 환원전류 피크가 매우 낮고 브로드하게 반응하는 것으로서, LiOH가 수산화니켈 입자의 결정 구조에 영향을 주어 전기화학적 반응특성에 관여함을 알 수 있다. 그러나 표면 개질 하지 않는 수산화니켈 입자에 LiOH를 첨가 할 경우 용량 및 사이클 특성이 동시에 저하하는 경향을 보였다. 그러나 코발트 금속 산화물로 표면 개질 한 수산화니켈 입자의 경우, LiOH 첨가에 의해 용량 및 사이클 특성이 향상되는 현상이 관찰 되었다.

Abstracts : Single particle of nickel hydroxide and the surface-treated one with cobalt element were performed to review the effect of LiOH additive in alkaline electrolyte for Ni-MH batteries using microelectrode test system. As a result of cyclic voltammetry, the electrochemical behaviors such as the oxidation/reduction and oxygen evolution reaction are clearly observed for a single particle of nickel hydroxide, respectively. Furthermore, the reduction current peak of nickel hydroxide added with LiOH in electrolyte was very low and broad compared with the normal nickel hydroxide without an additive LiOH, which had a bad effect to the crystallization structure of nickel hydroxide. However, it was found that capacity and cycle properties of the nickel hydroxide treated with cobalt greatly increased by the addition of LiOH.

Keywords : Ni-MH battery, Microelectrode, Nickel hydroxide, Surface treatment, LiOH.

1. 서 론

수산화니켈은 주로 소형 니켈-카드뮴 및 니켈-수소화물 이차 전지의 양극 재료로 사용되고 있다. 그러나 수산화니켈을 산업용 무인대차 및 전력저장 등의 전원인 대형 이차전지용의 전극 재료로 사용 할 경우 산소발생 및 과충전 등의 문제가 보다 현저하게 된다. 즉 산업용 대용량 니켈수소전지의 실용화를 위해 보다 폭넓은 온도범위에서 안정한 방전용량을 얻는 것이 1회 충전 주행거리의 신뢰성 확보에 매우 중요하다. 일반적으로 수산화니켈 전극은 약 45°C 정도의 고온에서 다음과 같은 반응식에

의해 산소 발생반응이 경쟁적으로 일어나고 충전효율이 저하하며 방전효율이 감소하는 것으로 보고되고 있다.^{1,2)}



수산화니켈 전극의 산소 과전압은 고온이 되면 점차 저하하기 때문이며 이러한 문제점을 방지하기 위해 CdO, Ca(OH)₂, CaS, CaF₂, Sr₉(OH)₂, Y₂O₃ 등의 화합물을 수산화니켈 전극에 첨가하는 연구가 수행되고 있다.³⁻⁹⁾ 또한 산소 발생 반응 이외에도 충방전 사이클과 함께 수산화니켈의 팽윤 현상이 발생하여 용량 및 수명감소의 원인이 되는 것으로 알려지고 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 또한 Ni-Cd

*E-mail: hosung42@kitech.re.kr

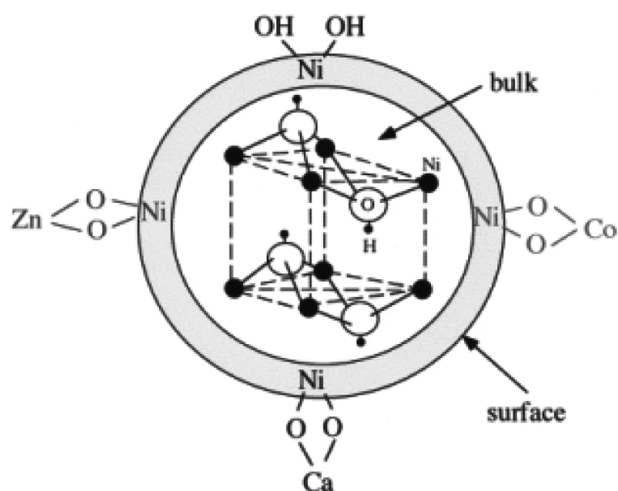


Fig. 1. The proposed surface model of a single nickel hydroxide particle with an absorbed elements.

및 니켈수소전지에 수산화니켈 전극의 용량 및 수명 특성의 향상을 위하여 알칼리 전해액 중에 LiOH 첨가도 일반적으로 수행되고 있는 상황이다. 그러나 지금까지 LiOH 첨가의 목적 및 첨가 할 경우의 실질적인 전기화학적 거동에 대하여 충분히 파악되지 못하고 있다.

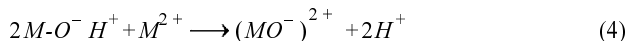
본 연구에서는 마이크로 전극 측정법을 사용하여 니켈수소전지의 양극으로 사용되는 수산화니켈 입자에 대하여 코발트 표면 흡착 처리를 하고, 알칼리 전해액에 LiOH를 첨가 할 경우 전기화학적 거동 및 용량에 미치는 영향에 대하여 기술한다.

2. 수산화니켈 입자에 대한 산화물의 표면흡착 이론

이종원소 양이온에 의한 수산화니켈 입자의 표면처리 상태를 이해하기 위해 다음과 같은 양이온 표면흡착 모델을 가정하였다.^{13,14)} 우선 흡착반응기구로서 수산화니켈의 입자표면에 존재하는 수산기 그룹은 수용액 pH에 의존하고 다음과 같은 식으로 반응 한다.



여기에서 M은 산화물 표면의 금속원소를 나타내고 있다. 특히, 알칼리 용액 중에서는 다음식과 같은 양이온의 이온교환 흡착 반응이 진행된다.



이상의 반응 메커니즘을 본 연구에 적용하면 Fig. 1과 같은 모델에 의해 수산화니켈 표면에 이종원소가 흡착될 것으로 판단된다.

3. 실험

본 연구에 사용된 수산화니켈 입자(Sample #1)는 스미토모 금속광산(일본)으로부터 구입한 것으로 수산화니켈의 특성을 요약하면 Table 1과 같다. 그리고 이 샘플은 Fig. 2에서와 같이 전형적인 육방정계의 구조의 구형과 같은 형상을 보여주고 있다.

Table. 1 Physical and chemical properties of the high-density Ni(OH)₂ particle

항 목	분석치
Ni	61.3%
Co	0.67%
Zn	< 0.1%
평균 입경	15.3 μm
비표면적	23.16 m ² /g
밀도	2.11 g/ml

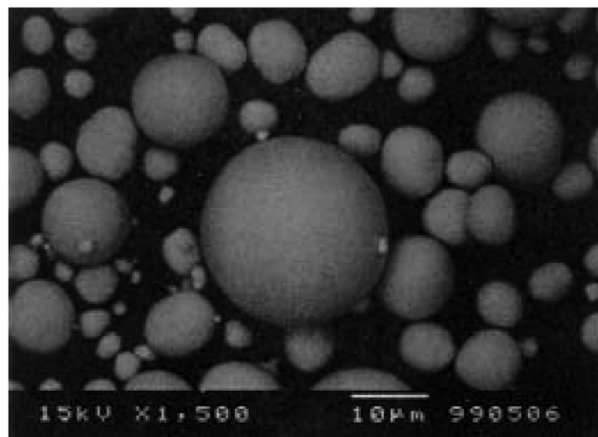


Fig. 2. SEM image of the nickel hydroxide particle used in this work.

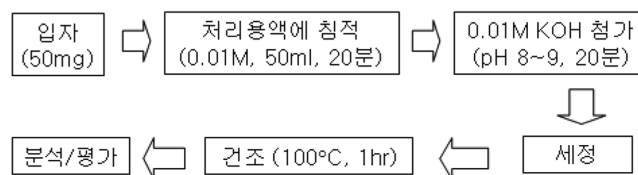


Fig. 3. Surface treatment procedure for a single Ni(OH)₂ particle (Sample #2).

Sample #2는 Sample #1의 입자 표면에 코발트 산화물을 표면 흡착시켜 개질 한 것이다. 표면개질의 방법은 Fig. 3과 같이 0.01 M의 CoSO₄ 용액 중에서 약 20분간 침지 시킨 후, 0.01 M KOH 용액을 적정 시킨다. 그리고 이후 물로 세척하고 100°C에서 1시간 동안 건조 시킨 후, 마이크로전극에 의해 각각 전기화학적 특성 평가를 실시하였다.

수산화니켈 입자의 표면 형태는 SEM(JSM, 5310LL)에 의해 관찰 되었으며, 결정구조는 X선 회절분석기(SHIMADZU, XD-D1)를 사용하여 분석하였다. 마이크로 전극 측정기의 전기화학 실험 장치는 앞서 보고 된 바와 같이^{15,16)} 수산화니켈 단일 입자에 대해 전기화학 측정이 실시 될 수 있도록 설계 되었다. 즉 구형 수산화니켈 입자들은 KOH 수용액에 잠긴 상태에서 격리판 위에 놓이게 되며, Teflon(Cytop, Asahi Glass) film으로 코팅된 Carbon fiber(10 m in diam.)는 목표로 하는 입자와 전기적인 접촉을 이루도록 조절한다.

비교 시편으로서 제작한 복합 전극은 동일 한 입자 분말을 사용하여 준비하였다. 즉 수산화니켈 분말(55.6 mg)은 1.0 wt% 바인더(PTFE)와 혼합하여 슬러리를 만들고 발포니켈(면적 : 1.0 cm², 두께 : 1~2 mm)에 충전 한 후, 1시간 정도 진공

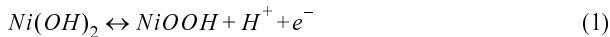
건조 실시하고 약 1,200 kg/cm²의 압력으로 가압해서 제작하였다.

입자의 전기화학 측정은 상온에서 3극식의 개방전극을 사용하였으며, 대극에는 Pt Coil, 참조전극에는 Hg/HgO가 각각 사용되었으며 전기화학 측정에 사용된 장치로서 Potentiostat-Galvanostat(Hokuto Denko, HAB-501)에 의해 전위를 제어하고, x-y recorder (Graphtec model WX1000)을 사용하여 전류(또는 전위) 응답을 기록했다.

4. 결과와 고찰

4.1 입자전극의 산화 환원과 산소발생 반응

수산화니켈 입자에 대해 LiOH 첨가의 효과를 보다 상세하게 검토하기 위해 마이크로 측정법에 의해 전위주사(CV)를 실시하였다. 전기화학 측정은 먼저 Sample #1에 대하여 5 M KOH 용액 중에 0.07 M 및 1.0 M LiOH 를 각각 첨가하고 주사속도 1 mV/s로 실험을 실시하였다. Fig. 4에 LiOH 농도에 따라 얻어진 CV 결과를 보여주고 있다. 그림으로부터 알 수 있듯이 수산화니켈 단일 입자에 산화 환원 반응과 산소 발생 반응이 명확하게 분리 되고 있다. 즉 0.45 V와 -0.32 V의 2개의 피크는 수산화니켈의 프로톤 산화 및 환원 반응 전위를 보여주고 있으며 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



그리고 산소 발생 전위로서 약 0.55 V 부근에서부터 산소발

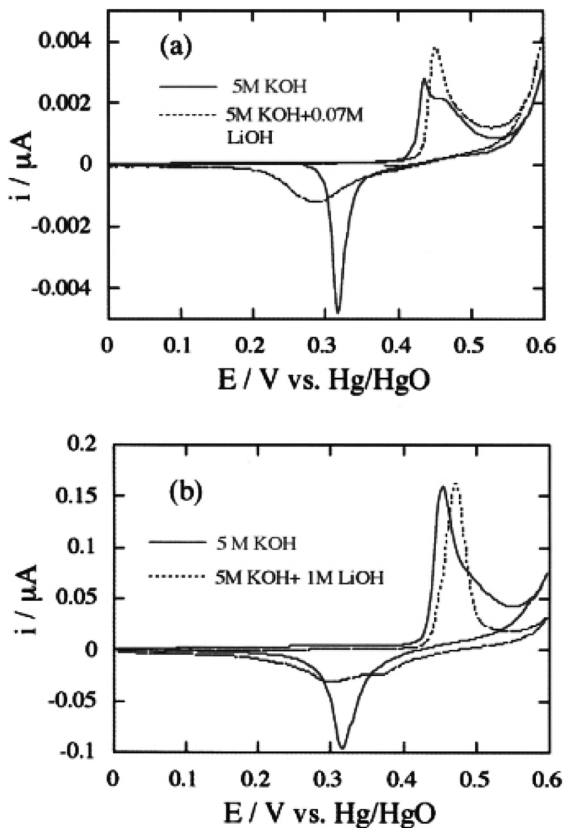


Fig. 4. Cyclic voltammograms of nickel hydroxide particles in (a) 5 M KOH + 0.07 M LiOH or (b) 5 M KOH + 1 M LiOH solution. Scan rate was 1 mV/s.

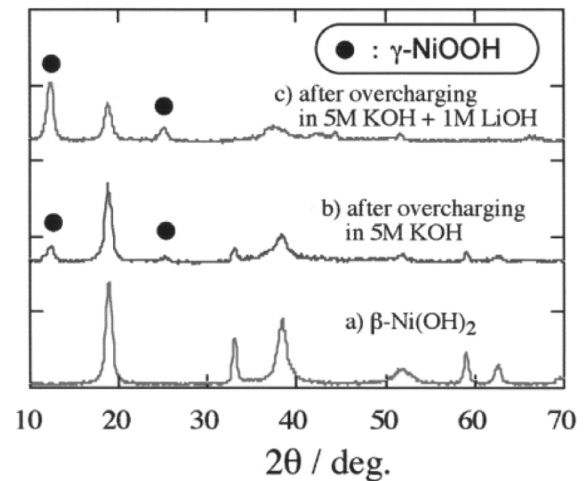


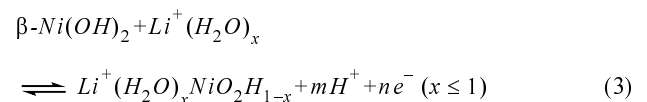
Fig. 5. XRD spectra of composite of nickel hydroxide of a virgin particle (a) and after overcharging in 5 M KOH (b) and 5 M KOH + 1 M LiOH solutions (c).

생이 본격적으로 증가하고 있고 이것은 다음과 같은 반응식으로 나타낸다.



또한 실험 결과로부터 산소발생 억제에는 보다 고농도의 1 M LiOH가 보다 효과적임을 알 수 있다. 또한 LiOH 첨가에 의해 발생하는 특징적인 변화는 환원전류 피크가 매우 낮고 브로드하게 반응하는 것으로서 본 실험에서 관찰 하였다. 이와 같은 원인을 조사하기 위해 동일 수산화니켈 입자를 사용하여 복합 전극을 제작하고 5 M KOH 용액 또는 5 M KOH 용액에 1 M LiOH를 첨가한 용액에서 각각 정전압(0.7 V)에서 충분히 과충전 시킨 후에 XRD 분석을 실시하였으며 Fig. 5는 이러한 실험 결과를 보여주고 있다.

그림에서 알 수 있듯이 5 M KOH 용액에서 β상/ γ상의 NiOOH 구조가 혼재해서 관찰되고 있다. 이에 비해서 5 M KOH 용액에 1 M LiOH를 첨가한 경우에는 주로 γ형의 NiOOH 구조가 관찰된다. 이러한 XRD 결과로부터 알카리 용액에 LiOH 첨가는 수산화니켈의 결정구조를 β상에서 γ상으로 용이하게 변화시키는 효과를 가지고 있음을 확인 할 수 있었다.^{17,18)} 이러한 결과는 충전하는 동안에 수화한 리튬이온(Li⁺)이 결정구조 층간에 삽입되고 있음을 의미한다. 또한 Uflyand 등은 충전하는 동안에 층간에 삽입해서 수화한 리튬이온이 층간으로부터 벗어나는 것은 온도에 의존하는 경향이 있기 때문에 실온에서는 반응이 보다 느리게 된다고 보고하고 있다.¹⁹⁾ 따라서 환원 반응하는 동안에 층간으로부터 리튬 이온의 분해 반응 속도가 느리게 되어 환원 반응 피크가 브로드화 하게 된다고 판단된다. 그러나 이러한 환원 반응은 Kinetic 특성이 느리지만 적분에 의해 전기용량을 계산하면 용량의 변화는 크지 않다. 그리고 수화한 리튬이온이 수산화니켈의 층간에 삽입하는 반응은 다음과 같을 것으로 추정된다.



리튬이온이 수산화니켈 층간에 삽입한 상태는 알카리 이온

(K⁺)이 삽입한 상태와 유사하지만, 수화된 리튬이온의 반경은 보다 크기 때문에 입자가 팽창되기 쉽게 되어 결정구조가 β상으로부터 γ상으로 변했다고 판단된다.

4.2 수산화니켈 입자의 산소발생 영향

일반적으로 전해액에 대한 리튬이온의 첨가는 알칼리 이차전지의 수명을 개선시키는 것으로 보고되고 있다.^{20,21)} 그러나 리튬이온의 역할에 대해서는 충분히 이해되고 있지 않다.

본 논문에서는 산소발생에 대한 수산화칼륨(5 M KOH) 전해질 용액 속에 LiOH를 첨가할 경우, 싸이클 특성에 미치는 효과를 검토하기 위해 5 M KOH 전해액에 0.07 M 및 1 M LiOH를 각각 첨가하고 전위주사 구간을 0.7 V까지 증가시키고 주사속도 10 mV/s로 전기화학 평가를 실시하였다.

Fig. 6에 그 결과를 나타내고 있으며, 0.07 M 수준의 저농도 LiOH를 첨가 하여 실온에서 평가할 경우 10 사이클에서 수산화니켈의 산화전위가 (-) 방향으로 이동하여 상대적으로 산소발생이 억제되는 효과가 관찰되었으며, 환원 전위는 약 0.3 V로 LiOH를 첨가하지 않은 경우와 거의 일치하며, 또한 전류 피크도 10 사이클에서도 증가하는 효과를 보이고 있다. 그러나 LiOH 농도를 0.07 M에서 1 M로 증가시킬 경우, 수산화니켈의 산화 전위의 이동이 거의 없으며, 환원전위도 3 사이클에서는 0.3 V, 10 사이클에서는 0.25 V로서 점차 (-) 방향으로 이동하여 보다 쉽게 열화

되는 현상이 관찰되었다. 이는 앞서 XRD 결과로부터 검토한 결과와 같이 과잉 리튬 이온의 삽입에 의해 수산화니켈의 결정구조 변화(γ-NiOOH)가 가속화되는 것으로 판단할 수 있다. 또한 이러한 결과는 수산화니켈 산화물이 0.1 M LiOH이 첨가된 전해액에서 산화 환원 사이클 반복할 경우, 용량이 급격하게 감소되는 것이 확인되었고 이는 전극 활물질의 불활성 상태에 기인한다는 Sugita의 보고와 일치하고 있다.²²⁾

4.3 코발트 산화물로 표면 개질한 수산화니켈 입자의 특성

표면 개질하지 않는 비교적 순수한 조성의 Sample #1 수산화니켈 입자에 대해서 전해액에 LiOH를 첨가한 경우, 용량 및 사이클 특성은 기대치 보다 개선되지 않고 오히려 특성이 저하하는 경향을 보였다. 그러나 실제 전지에서는 도전을 증가에 의한 활물질 이용률의 향상을 위하여 일반적으로 코발트를 약 5~10 wt% 첨가해서 사용하므로, 본 연구에서는 표면 개질하지 않는 수산화니켈(Sample #1) 입자에 코발트 금속산화물로 표면 개질(Sample #2)하여 전해액 중에서 LiOH 첨가의 영향을 검토했다.

Fig. 7(a), (b)에는 전해액 중에 LiOH 첨가에 의한 Sample #1과 Co 금속 산화물로 표면 처리한 Sample #2의 용량 변화를 검토하기 위해 5 M KOH 용액 중에 0.07 M KOH LiOH를 첨가하고 0~0.6 V의 전위범위에서 1에서 7 mV/s까지 주사속도를 증가시킬 경우 전위주사(CV) 전류를 적분에 의해 계산한 전기 용

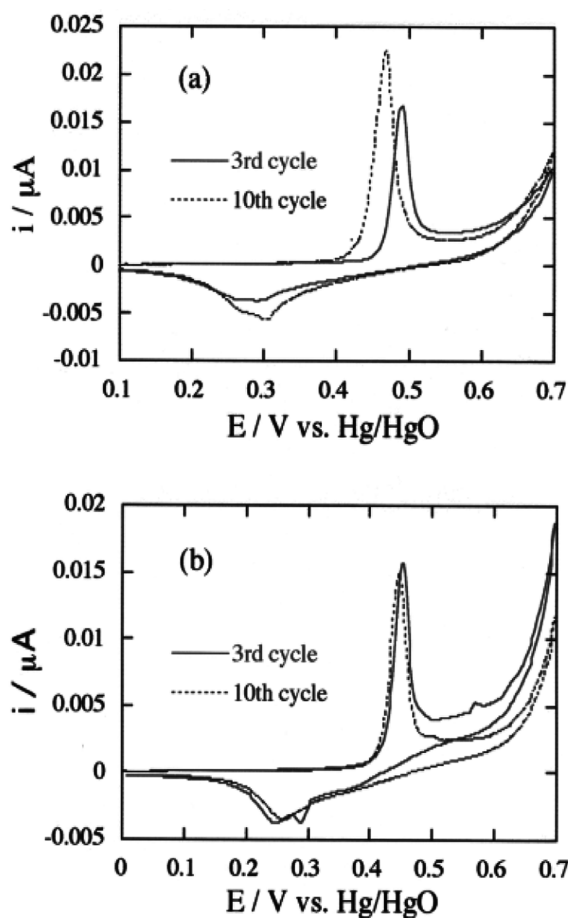


Fig. 6. Cyclic stability and reversibility of nickel hydroxide particles in (a) 5 M KOH + 0.07 M LiOH or (b) 5 M KOH + 1 M LiOH solution. Scan rate was 10 mV/s.

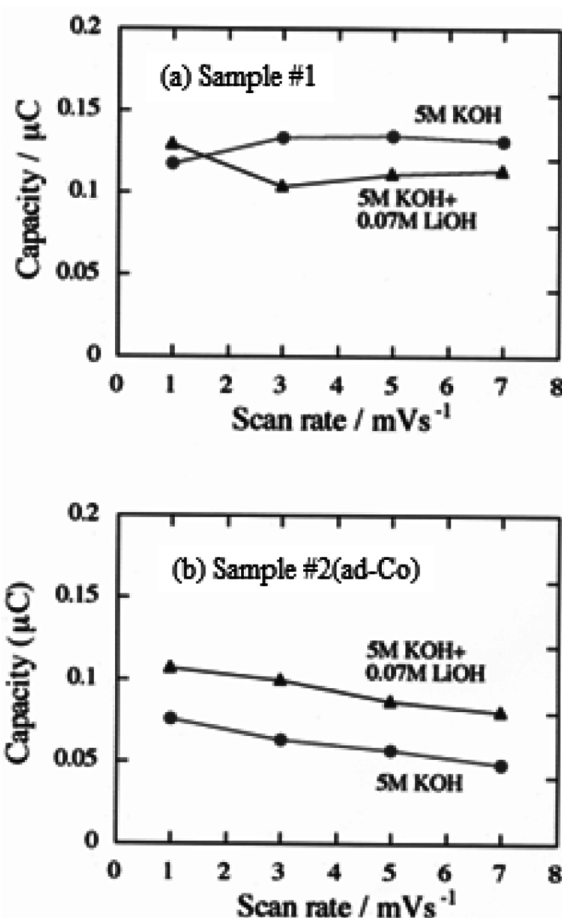


Fig. 7. Capacity of a single particle of nickel hydroxide for sample #1 (a) and sample #2 absorbed with cobalt (b) in 5 M KOH + 0.07 M LiOH solution. Scan rate was 1.0~7.0 mV/s.

량을 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 전해액에 리튬이온을 첨가 할 경우 표면 개질 하지 않는 Sample #1은 오히려 용량이 감소하고 있음을 보여주고 있으며, 이는 앞서 전위주사 실험 결과와 일치한다. 그러나 코발트 금속 산화물로 표면 개질 한 Sample #2는 모든 주사속도에 있어서 개선된 용량 특성을 보여주고 있다. 이상의 결과로부터 Sample #1의 경우, 전해액 중에 리튬이온의 첨가는 수산화니켈을 점차적으로 퇴화시켜서 불활성 상태로 만든다고 판단되며 이와 같은 현상은 전기화학적으로 불활성인 γ 상의 형성과 관계가 있다는 보고와 일치한다.^{22,23)} 또한 코발트는 니켈과 고용체를 형성하기 쉽고 이온전도도 및 전자 전도도를 증가시켜 보다 큰 심방전이 가능하게 되고 이용률의 향상으로 연결된다고 보고되고 있다.^{24,25)} 따라서 이러한 코발트 특성이 LiOH 첨가에 의해 불활성이 된 수산화니켈을 다시 활성화시키기 때문에 보다 우수한 특성이 얻어진다고 생각된다.

이상과 같이 마이크로 전극 측정법에 의해 실제 니켈수소 이차전지에서 사용되고 있는 LiOH의 전기화학적 거동 및 성능에 미치는 효과에 대해 보다 상세한 검토가 가능하였다.

5. 결 론

본 논문은 니켈수소 이차전지의 전해액에 LiOH를 첨가 할 경우 양극 재료인 수산화니켈의 단일입자에 대해 산화환원 거동 및 사이클 특성을 평가했다.

LiOH 첨가에 의해 발생하는 전위주사(CV)의 가장 특징적인 변화는 산화전류에 비해 환원전류 피크가 매우 낮고 브로드하게 반응하는 것으로서 이는 본 실험에서 최초로 관찰 되었다. 이는 환원 반응하는 동안에 층간으로부터 리튬이온의 분해 반응 속도가 느리게 되어 환원 반응 피크가 브로드하게 되었다고 판단된다.

또한 수산화니켈 입자를 사용하여 복합전극을 제작하고 5 M KOH 용액 또는 5 M KOH 용액에 1 M LiOH를 첨가한 용액에서 각각 정전압(0.7 V)에서 충분히 과충전 시킨 후에 XRD 분석을 실시 한 결과, 5 M KOH 용액중에서 $\beta\gamma/\gamma$ 상의 NiOOH 구조가 혼재해서 관찰되고, 1 M LiOH를 첨가한 경우에는 주로 γ 상의 NiOOH 구조가 관찰된다. 이러한 XRD 결과로부터 알칼리 용액에 LiOH 첨가는 수산화니켈의 결정구조를 β 상에서 γ 상으로 용이하게 변화시키는 효과를 가지고 있음을 확인 할 수 있었다.

이종원소가 거의 포함되지 않고 거의 순수한 수산화니켈의 입자에 대해 전해액 중에 낮은 농도의 0.07 M LiOH를 첨가 할 경우 산소 과전압 효과가 관찰되고 사이클 특성이 개선되지만, 비교적 고농도의 1 M LiOH를 첨가 할 경우 환원 전위 이동 및 사이클 특성 저하 현상이 관찰되었다.

그러나 코발트 금속 산화물로 표면 개질 한 수산화니켈 입자는 0.07 M LiOH를 첨가 한 전해질에서 모든 주사속도에 있어서 개선된 용량 특성을 보여주고 있다. 즉, 코발트는 니켈과 고용체를 형성하기 쉽고 이온전도도 및 전자 전도도를 증가시켜

보다 큰 심방전이 가능하게 되고 이용률 향상으로 연결된다고 판단된다. 따라서 이러한 코발트 특성이 LiOH 첨가에 의해 불활성이 된 수산화니켈을 다시 활성화시키기 때문에 보다 우수한 특성이 얻어진다고 판단된다.

참고문헌

1. K. P. Ta and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3860 (1998).
2. R. D. Armstrong, G. W. D. Briggs, and E. A. Charles, *J. Applied Electrochem.*, **18**, 215 (1988).
3. M. Oshitani, H. Yufu, K. Takashima, S. Tsuji, and Y. Matsumaru, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1590 (1989).
4. M. Oshitani, M. Watada, H. Yufu, and Y. Matsumaru, *Denki Kagaku*, **57**, 480 (1989).
5. M. Kodama, M. Kuzuhara, C. F. Yu, K. Shodai, T. Ito, M. Watada, and M. Oshitani, The 40th Battery Symposium in Japan, 115 (1999).
6. K. Satoguchi, S. Nakahori, M. Nogami, M. Yano, M. Tokuda, N. Higashiyama, and M. Kimoto, The 39th Battery Symposium in Japan, 55 (1988).
7. H. Nakahara, H. Sasaki, T. Murata and M. Yamachi, The 38th Battery Symposium in Japan, 305 (1997).
8. H. Fukunaga and R. Nagai, The 38th Battery Symposium in Japan, 301 (1997).
9. D. Yunchang, Y. Jiongliang, and C. Zhaorong, *J. Power Source*, **69**, 47 (1997).
10. D. Singh, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 116 (1998).
11. P. Oliva, J. Leonardi, J. F. Laurent, et al., *J. Power Sources*, **8**, 229 (1982).
12. M. Oshitani, T. Takyama, K. Takashima, and S. Tsuji, *J. Applied Electrochem.*, **16**, 403 (1986).
13. I. Uchida, H. Akahososhi, and S. Toshima, *J. Electroanal. Chem.*, **88**, 89 (1978).
14. A. Kozawa, *J. Electroanal. Chem.*, **8**, 20 (1964).
15. H. S. Kim, M. Nishizawa, and I. Uchida, *Electrochimica Acta*, **45**, 483 (1999).
16. H. S. Kim, T. Ito, M. Nishizawa, M. Mohamedi, I. Uchida, and I. J. Hydrogen Energy, **27**, 295 (2002).
17. O. G. Malandin, S. M. Rakhovskaya, A. V. Vasev, L. A. Vereshchagina, and G. V. Suchkova, *Electrokhimiya*, **16**, 1041 (1980).
18. O. G. Malandin, B. B. Ezhov, S. M. Rakhovskaya, A. V. Vasev, L. A. Vereshchagina, and G. V. Suchkova, *Electrokhimiya*, **17**, 1718 (1981).
19. N. Y. Uflyand, S. V. Mendeleva, and S. A. Rozentvig, *Electrokhimiya*, **6**, 1312 (1970).
20. K. Sugita and S. Ohkuma, *Denkai Kagaku*, **41**, 440 (1973).
21. S. U. Falk and A. J. Salkind, "Alkaline storage batteries the electrochemical society", INC. New York 618 (1969).
22. R. Barnard and C. F. Randell, *J. Applied Electrochem.*, **13**, 97 (1983).
23. M. V. Vazquez, R. E. Carbonio, and V. A. Macagno, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1874 (1991).
24. K. Sugita and S. Ohkuma, *Denki Kagaku*, **38**, 900 (1973).
25. B. B. Ezhov and O. G. Malandin, *J. Electrochem.*, **138**, 885 (1991).