

마이크로전극에 의한 니켈수소전지용 수산화니켈 입자의 전기화학적 거동

김호성* · 오익현 · 이종호

한국생산기술연구원 광주연구센터

(2007년 4월 27일 접수 : 2007년 5월 11일 채택)

Electrochemical Behavior of a Nickel Hydroxide Particle for Ni-MH Battery by Microelectrode

Ho-Sung Kim*, Ik Hyun Oh, and Jong-Ho Lee

Gwangju Research Center, Korea Institute of Industrial Technology
Chumsan P.P. Box #1 Wolgye-dong, Gwangsan-Gu, Gwangju, Korea

(Received April 27, 2007 : Accepted May 11, 2007)

초 록

본 논문은 마이크로전극 측정시스템을 사용하여 니켈수소전지의 전극 소재로 사용되고 있는 수산화니켈의 단일 입자에 대해 전기화학적 평가를 수행 하였다. 즉 Carbon fiber 마이크로전극을 수산화니켈 입자 한개 위에 전기적인 접촉을 이루도록 조정하고 전기화학적 평가를 수행하였다. Cyclic Voltammetry 실험 결과 수산화니켈의 산화 환원 반응과 산소 발생 반응(OER)이 명확하게 분리 되고 있음을 확인하였으며, 전위주사속도를 증가 시킬 경우 환원 전하량은 주사 속도에 의존하지 않고 거의 일정한 수치를 보여 주고 있으나, 산화 전하량은 환원 전하량 보다 크고 주사속도 구간에서 부반응인 산소발생이 증가하고 있음을 확인했다. 그리고 Galvanostat에 의한 정전류 충방전 실험의 결과 수산화니켈 단일 입자의 방전용량은 이론용량 289 mAh/g에 근접한 수치 (약 250 mAh/g)를 보여 주었으며 또한 Potential Step 에 의해 단일 입자내의 수소이온 확산계수($D_{app} = 3\sim 4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$)가 얻어졌다.

Abstracts : Electrochemical studies were performed for a single particle of nickel hydroxide for the cathode of Ni-MH batteries. A carbon fiber microelectrode was manipulated to make electrical contact with an alloy particle, and electrochemical experiments were performed. As a result of cyclic voltammetry, the oxidation/reduction and oxygen evolution reaction (OER) are clearly separated for a single particle. The total cathodic charge (Q_{red}) is practically constant for the scan rate investigated, indicating that the whole particle has reacted. The total anodic charge (Q_{ox}) was larger than that of reduction reaction, and the magnitude of oxygen evolution taking place as a side reaction was enhanced at lower scan rates. As a result of galvanostatic charge and discharge measurement, the discharge capacity of single particle was found to be 250 mAh/g, value being very close to the theoretical capacity (289 mAh/g). The apparent proton diffusion coefficient (D_{app}) using potential step method inside the nickel hydroxide was found to range within $3\sim 4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Keywords : Ni-MH battery, Single Spherical Particle, Microelectrode, Nickel hydroxide, Proton diffusion coefficient.

1. 서 론

수산화니켈은 Ni-Cd, Ni-Fe, Ni-Zn 그리고 Ni-MH 등의 알카리 전지용의 양극 재료로서 긴 역사를 가지고 포켓식 또는 소결식으로서 실용화되어 폭넓게 사용되고 있다. 그러나 최근 전기자동차 및 하이브리드 자동차의 전원으로써 고성능 니켈수소전지(Nickel Metal Hydride Battery)가 주목 받고 있으며, 이를 위해 수산화니켈 양극의 고성능화에 대한 요구가 점차 증가하고 있다. 특히 니켈수소전지의 성능을 개선하기 위해 다공성

의 발포 니켈상에 수산화 니켈 분말을 도포하는 페이스트식 전극 개발이 활발하게 진행되고 있다.¹⁻⁵⁾ 그러나 이러한 페이스트식 전극은 포켓 및 소결식의 전극과 비교 할 경우 수산화니켈 이용율이 낮으며 고온 조건에서 산소 발생이 심하게 되어 충방전 효율이 저하 하는 문제가 있으며, 이러한 문제점을 개선하기 위해 발포니켈 기관의 형태를 제어하고 고밀도 수산화니켈을 합성하고 도전제 및 첨가제 등의 개량하는 연구를 수행하고 있다.⁶⁻¹²⁾ 더욱이 수산화칼륨 용액 중에 수산화 리튬을 첨가하여 특성 개선을 시도하는 연구도 진행되고 있다.¹³⁻¹⁵⁾ 그러나 지금까지의 연구는 복합 전극의 종합적인 특성으로부터 시행착오적으로 진행되고 있으나 수산화니켈 입자의 전기화학적 특성에 대해서는 구

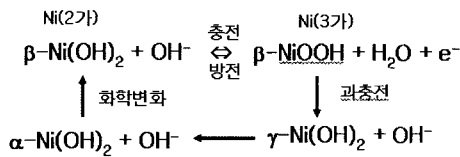
*E-mail: hosung42@kitech.re.kr

체적으로 거의 알려지지 않고 있는 상황이다.

본 연구에서는 이와 같은 고밀도 구형 수산화니켈에 마이크로 전극을 접촉시켜 수산화니켈 입자 고유의 전기화학적 거동(산화환원, 충방전 특성 및 수소이온 확산속도)을 검토하였다.

2. 양극의 전기화학적 특성

니켈수소전지의 양극 활물질은 수산화니켈이며 방전상태에서는 2가의 α-Ni(OH)₂ 및 β-Ni(OH)₂ (α,β형 수산화니켈) 그리고 충전상태에서는 3가의 β-NiOOH(β형 옥시수산화니켈) 또는 고가의 산화상태인 γ-NiOOH(γ형 옥시수산화니켈)로서 존재한다. 2차전지에서는 주로 β-Ni(OH)₂ 와 β-NiOOH와의 사이에서 충방전이 진행되지만 과충전시에는 γ-NiOOH의 생성이 확인되고 있다. γ-NiOOH은 방전에 의해 α-Ni(OH)₂ 로 환원되고 α-Ni(OH)₂ 은 화학반응에 의해 β-Ni(OH)₂ 이 되며, 이러한 관계를 요약하면 다음과 같다.^{16,17)}



양극의 충방전 반응은 균일 고상반응으로 용해 및 석출반응과 같은 충방전 생성물의 명확한 분리 및 석출은 없다. 일반적으로 충방전 과정에서는 옥시수산화니켈로의 완전한 환원반응은 일어나지 않고 니켈의 산화값이 2.2가에서 3.0가의 범위에서 연속적으로 변화한다. 즉 옥시수산화니켈의 도전율은 격자 결합농도(산화값)에 비례하며 수산화니켈 자체는 절연체이다. 이 때문에 옥시수산화니켈의 환원에 동반하여 도전율은 저하하고 2.2가 부근에서 급격하게 전자 전도 저하를 발생시켜 방전은 종료된다. 한편 과충전시에는 수화된 알카리 양이온이 층간에 삽입되어, 경우에 따라서는 3가에서 4가까지 산화되어 고차 산화물인 γ-NiOOH가 발생 될 수 있다고 보고되고 있다.^{16,17)}

3. 실험

본 연구에 사용된 수산화니켈 입자는 스미토모 금속광산(일본)으로부터 확보된 것으로 고밀도 수산화니켈의 물리화학적 특성은 Table 1과 같다. 그리고 이 샘플은 Fig. 2에서와 같이 전형적인 육방정계의 구조의 구형과 같은 형상을 보여주고 있다. 구형의 수산화니켈은 마이크로 전극에 의한 물질의 과도응답 특성을 정량적으로 해석하는데 바람직하다.

수산화니켈 입자의 표면 형태는 SEM(JSM, 5310LL)에 의해 관찰 되었으며 결정구조는 X선 회절분석기(SHIMADZU, XD-D1)를 사용하여 분석하였다. 마이크로 전극 측정계의 전기화학 실험

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

항목	분석치
Ni	61.3%
Co	0.67%
Zn	< 0.1%
평균입경	15.3 μm
비표면적	23.16 m ² /g
밀도	2.11 g/ml

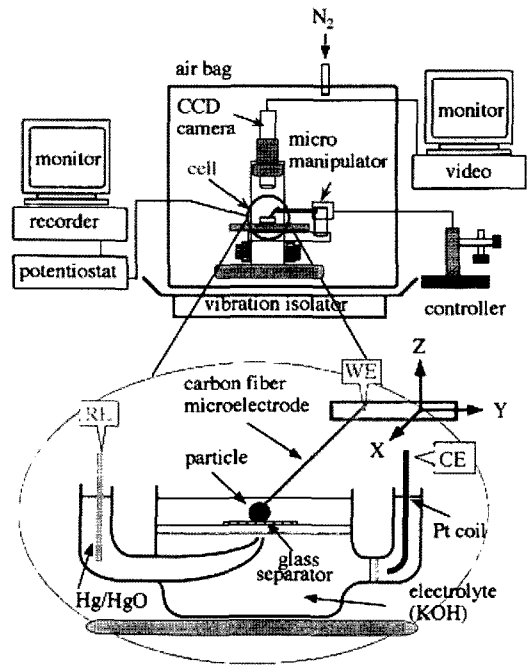


Fig. 1. Schematic illustration of the measurement system and the part of electrochemical cell for microelectrode experiment.

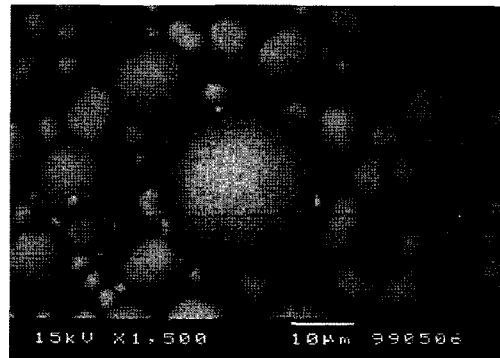


Fig. 2. SEM image of the nickel hydroxide particle used in this work. The image clearly illustrates the spherical shape of the particle.

장치는 Fig. 1과 같이 수산화니켈 단일 입자의 전기화학 측정이 실시 될 수 있도록 설계 되었다. 즉 전기화학 셀을 현미경 위에 설치하고 구형 수산화 니켈 입자들은 KOH 수용액에 잠긴 상태에서 Separator 위에 놓이게 되며, 테플론 필름 (Cytop, Asahi Glass) 으로 코팅된 Carbon fiber (10 μm in diam.) 전극의 선단을 X-Y-Z 조절자로 조절하고 CCD 카메라의 영상을 관찰하면서 목표로 하는 입자와 최종적인 전기적인 접촉을 이루도록 조절한다.

Control Specimen 으로서 복합 전극은 동일 한 입자 분말을 사용하여 준비하였다. 즉 수산화니켈 분말(55.6 mg)은 1.0 wt% 바인더(PTFE)와 도전성 첨가제 없이 혼합하고 말포 니켈(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.

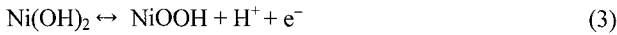
입자의 전기화학 측정은 상온에서 3극식의 개방전극을 사용 하였으며, 상대전극에는 Pt Coil, 참조전극에는 Hg/HgO가 각각 사용 되었으며 전기화학 측정에 사용된 장치로서 Potentiostat-

Galvanostat (Hokuto Denko, HAB-501)에 의해 전위를 제어하고, x-y recorder (Graphtec model WX1000)을 사용하여 전류 (또는 전위) 응답을 기록했다.

4. 결과 및 고찰

4.1 입자전극의 산화/환원 반응 특성

산화환원 반응 및 산소 발생 거동을 검토하기 위해 수산화니켈의 단일입자 및 복합전극에 대해 전위주사법(CV : Cyclic Voltammetry)법으로 전기화학적 측정을 실시하였다. 실험조건은 5M KOH 용액에서 주사속도 1.0 mV/s 로 하였으며 Fig. 3에 입자전극과 복합전극에서 얻어진 CV 결과를 보여주고 있다. 그림으로부터 알 수 있듯이 복합전극과 비교 시 입자전극에 대해서는 산화 환원 반응과 산소 발생 반응(OER)이 명확하게 분리되고 있다. 즉 0.45 V(a)와 -0.32V(b)의 2개의 피크는 수산화니켈의 수소이온 산화 및 환원 반응 전위를 보여주고 있으며 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



그리고 (c)는 산소 발생 전위로서 약 0.6V 부근에서부터 산소발생이 본격적으로 증가하고 있고 이것은 다음과 같은 반응식으로 나타낸다.



입자전극에 비해 복합전극의 CV는 매우 비가역적인 거동을 하고 있고 산화거동 및 산소발생이 분리되지 않고 있다. 이것은 수산화니켈의 전자전도성이 낮고 PTFE 바인더의 존재 및 복합전극의 다공성에 의해 막내에서의 전위분포의 불균일화에 기인한다고 생각된다. 따라서 수산화니켈에 대해서 마이크로 전극 측정법이 활물질의 정확한 정보를 평가하는데 매우 적합하다고 판단된다.

4.2 입자전극의 전위주사속도의 영향

수산화니켈 입자의 전위주사속도에 의한 REDOX 거동의 변화를 조사하였다. 실험방법은 0~0.6V의 전위 구간에서 5M KOH 용액 중에서 1~10 mV/s 까지 주사속도를 증가시켰다. Fig. 4(a)에서 알 수 있듯이 주사속도가 증가 할수록 피크 전류치(I_p)가 크게 되는 것을 보여 주고 있다. 이것은 단일입자의 iR 전압강하의 영향이 적기 때문에 주사속도에 의존하여 입자의 본래 전류 피크치에 근접한 결과가 얻어졌다고 판단된다.

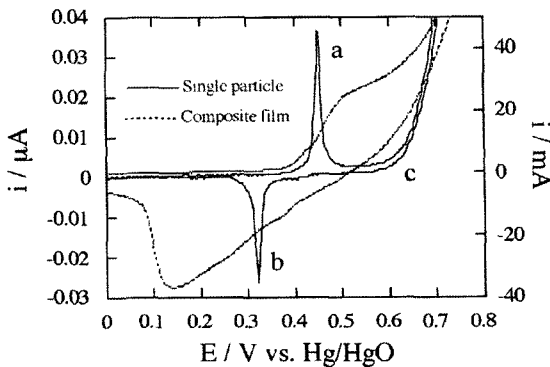


Fig. 3. Cyclic voltammograms of a single particle and a composite film electrode of nickel hydroxide in 5M KOH solution. Scan rate was 1.0 mV/s.

또한 Fig. 4(b)에는 CV 전류를 적분해서 얻어진 산화환원 전하량 및 그것의 비율(충방전 효율)을 나타내었다. 환원 전하량은 주사속도에 의존하지 않고 거의 일정한 수치를 보여 주었다. 이것은 적용한 주사속도에 대해 입자 전체가 충분히 반응하고 있음을 보여 주고 있으며 산화 전하량은 항상 환원 전하량 보다 크고 부반응인 산소발생이 일어나고 있음을 시사한다. 특히 주사속도가 느릴 경우에 산소발생의 기여가 크고 주반응인 수산화니켈의 산화반응이 유한(입자 1개)한 것에 비해 산소발생은 제한 없이 발생함을 알 수 있다.

4.3 입자전극의 정전류 충방전 특성

정전류법에 의해 수산화니켈의 충방전 거동을 검토하기 위해 입자전극 및 복합전극에 대해 5M KOH 용액에서 100 mA/g의 전류밀도로 측정을 각각 실시했다. Fig. 5(a)는 입자전극의 결과를 나타내고 있다. 얻어진 방전용량은 250 mAh/g 이며 이것은 이론용량 289 mAh/g 에 근접한 값이다. 그림에서 알 수 있듯이 1 cycle의 충전에서는 수산화니켈의 절연성 때문에 매우 큰 과전압을 필요로 하고 산소 발생반응도 대규모로 일어나고 있음을 관찰할 수 있었다. 이때 사이클을 반복하면 과전압은 감소하고 산소발생의 기여도 감소하게 됨을 알 수 있다. 산소발생전위는 약 0.52V이며 앞서의 CV 결과와 거의 일치하고 있으며 과충전에 의한 입자 팽창에 기인한다고 판단된다.

한편 Fig. 5(b)는 복합전극의 결과로서 앞서의 입자전극, 즉 Fig. 5(a)와 다소 다른 거동을 보여주고 있다. 방전용량은 2 cycle에서 200 mAh/g 이 얻어지지만 이것은 니켈 기판을 포함하는 값이기 때문에 순수한 활물질의 용량은 약 180 mAh/g 정도로 추정할 수 있다. 또한 사이클 진행에 따라 과전압의 거동이 입자와 다르게 산소발생의 기여도 매우 크다는 것을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 정전류에 의한 충방전 특성의 관점에서 마이

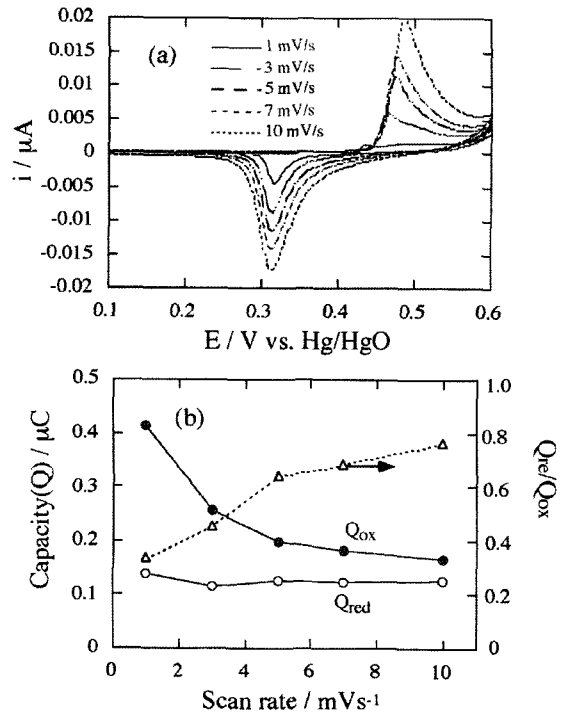


Fig. 4. Cyclic voltammograms(a) and capacity(b) of a single particle of nickel hydroxide in 5M KOH solution

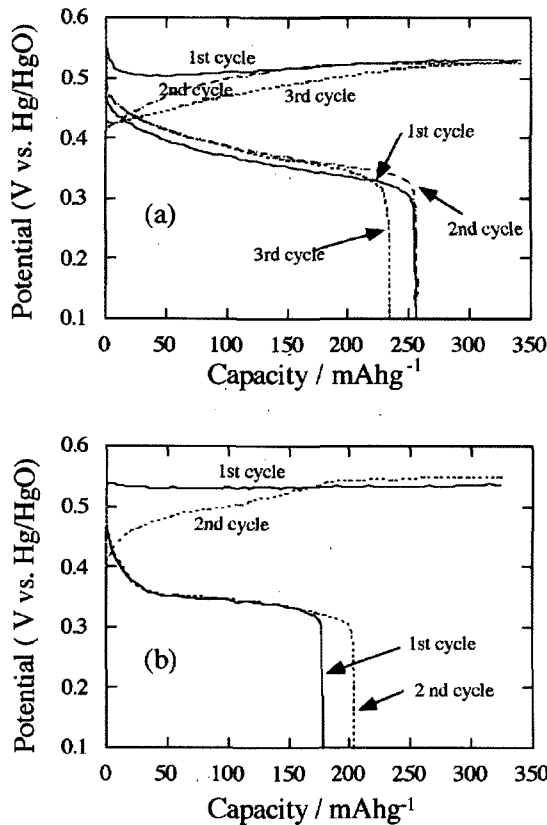


Fig. 5. Typical charge and discharge curves for a single particle(a) and a composite film electrode(b) of nickel hydroxide in 5M KOH solution. (Current density : 100mA/g)

크로 입자 전극 측정법이 물질의 정확한 평가에 적합하다고 판단된다.

4.4 입자내의 수소이온 확산 속도 거동

수산화니켈의 충전 반응은 입자 내부의 수소이온 이동을 동반하고 수소이온 이동 속도가 충전 반응을 결정하기 때문에 수소이온 확산계수를 구하는 것은 매우 중요하다. 지금까지 보고되고 있는 수소이온 확산계수의 값은 3×10^{-8} 에서 $5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ 와 같이 4행이상의 범위에서 편차가 매우 심하다.^{18,19)} 이와 같은 편차는 연구자간의 복합전극 제작기술의 차이 및 확산계수를 결정하기 위한 수학적 모델의 차이에 의한 것으로 판단된다. 무엇보다도 복합전극의 다공성에 대한 특성을 충분히 고려하는 모델은 현실점에서 존재하지 않고 있으며 미래에도 충분한 모델식이 세워질 수 없을 것으로 판단된다. 이것에 비해 본 연구에서 수행 한 마이크로 전극 측정법에 대해서는 구형의 단일입자 한계를 측정 대상으로 하기 때문에 얻어진 전류응답을 구형확산 모델에 의해 타당성을 가지고 해석이 가능하며 전기화학적 방법으로는 가장 정확도가 높은 확산계수 결정법이라고 판단된다.

수산화니켈의 수소이온 확산계수는 앞서 보고한 연구 방법²⁰⁾ 과 동일한 구상 확산 모델을 사용해서 전류응답을 해석해서 계산하였다. 측정 조건으로는 확산계수의 스텝 전위의 영향을 검토하기 위해 전위 0.45, 0.5, 0.55, 0.6V에서 0.1V까지 4회의 포텐셜 스텝을 실시하였다. Fig. 6(a)는 포텐셜 스텝에서 얻어진 전류응답을 나타내고 있으며 $\log I$ 를 시간에 대해 플롯하고 있

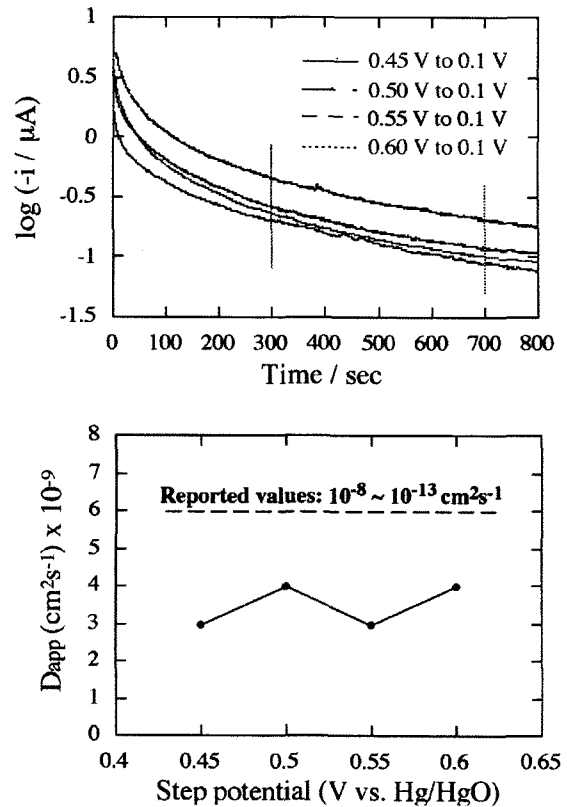


Fig. 6. The cathodic current-time response and D_{app} profile of a nickel hydroxide upon potential step from 0.45V, 0.50V, 0.55V, 0.6V to 0.1V vs. Hg/HgO

다. 약 300에서 700초 사이에는 직선 관계가 얻어지고 있다. 그리고 각각의 플롯의 직선 구배에서 얻어진 수소이온 확산계수는 Fig. 6(b)에서 보여주고 있으며 약 $3-4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로서 스텝 전위의 영향이 거의 없이 일정한 값을 나타내고 있다. 이와 같은 값은 지금까지 보고 된 수소이온 확산계수의 범위에 포함된다.

5. 결 론

본 논문은 니켈수소 2차전지의 양극 재료인 수산화니켈의 단일입자에 대해 CV에 의한 산화환원 거동, 정전류법에 의한 충전 특성 그리고 포텐셜 스텝에 의한 수소이온 확산속도를 평가했다.

CV 실험 결과, 복합전극에 비해 입자전극에 대해서는 산화환원 반응과 산소 발생 반응(OER)이 명확하게 분리 되고 있다. 즉 0.45V와 -0.32V에서 수산화니켈의 수소이온 산화 및 환원 반응 전위를 보여주고 있으며, 약 0.6V 부근에서부터 산소발생이 본격적으로 증가함을 확인하였다.

수산화니켈 입자의 전위주사속도에 의한 REDOX 거동의 변화를 조사한 결과, 주사속도가 증가 할수록 피크 전류치(I_p)가 크게 되는 것을 보여 주고 있다. 또한 환원 전하량은 주사속도에 의존하지 않고 거의 일정한 수치를 보여 주었다. 이것은 적용한 주사속도에 대해 입자 전체가 충분히 반응하고 있음을 보여 주고 있으며 산화 전하량은 항상 환원 전하량 보다 크고 부반응인 산소발생이 일어나고 있음을 시사한다.

정전류법에 의해 수산화니켈의 충전 거동을 검토 한 결과, 입자전극의 방전용량은 250 mAh/g 이며 이것은 이론용량 289

mAh/g 에 근접한 값이다. 1 cycle의 충전에서는 수산화니켈의 절연성 때문에 매우 큰 과전압을 필요로 하고 산소 발생 반응도 대규모로 일어나고 있음을 알 수 있다. 이때 사이클을 반복하면 과전압은 감소하고 산소 발생의 기여도 감소하게 됨을 알 수 있다.

구상화산 모델 및 포텐셜스텝에 의해 수소이온 확산계수는 약 $3\sim 4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로서 스텝 전위의 영향이 거의 없이 일정한 값이 얻어졌다.

참고문헌

- Oshitani M, Watada M, Lida T, Hydrogen and Metal Hydride Batteries. In: bennett PD, Sakai T, editors. The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, PV 94-27, p.302 (1994).
- Oshitani M, Yufu H, Takashima K, Tsuji S, Matsumaru Y, J. Electrochem Soc (1989)136;1590.
- Murata K, Oshitani M, EVT 95 Conference Proceedings, Paris, 1995, p.194.
- Watada M, Ohnishi M, Harada Y, Oshitani M, Proceedings of the 34th International Power Sources Symposium, vol. 413, New York: IEEE, 1990, p.299.
- Oshitani M, Watada M, Yufu H, Matsumaru Y, Denki Kagaku [Electrochemistry] 1989;57:480
- Armstrong RD, Sood AK, Moore M, J. Appl. Electrochem 1985;15:603
- Sasaki Y, Takashima K, Oshitani M, J. Power Source 1984;12:219
- Kodama M, Kuzuhara M, Yu CF, Shodai K, Ito T, Watada M, Oshitani M, Proceedings of the 40th Battery Symposium, Japan, 1999, p.115
- Satoguchi K, nakahori S, Nogami M, Yano M, Tokuda M, Higashiyama N, Kimoto M, Proceedings of the 39th Battery Symposium, Japan, 1998, p.55.
- Nakahara H, Sasaki H, Murata T, Yamachi M, Proceedings of the 38th Battery Symposium, Japan, 1997, p.305.
- Fukunaga H, Nagai R, Proceedings of the 38th Battery Symposium, Japan, 1997, p.301.
- Yunchang D, Jiongliang Y, Zhaorong C, J. Power Sources, 1997;69:47.
- Sugita K, Ohkuma S, Denki Kagaku, Electrochemistry, 1973;41:440.
- Tuomi D, J Electrochem. Soc., 1965;112:1.
- Armstrong RD, Briggs GWD, Moore MA, Electrochim Acta, 1986;31:25.
- P. Oliva, J. leomardi and J. F. Laurent. J. Power Sourecs, 8 (1982) 229-255.
- D. Singh, J. Electrochem. Soc., 145 (1989) 116.
- Ta KP, Newman J, J Electrochem Soc 1998; 145:3860
- Macarthur DM, J. Electrochem Soc 1970;117;729
- Ho-Sung Kim, Matsuhiko Nishizawa, Isamu Uchida, Electrochim. Acta, 45 (1999) 483-488.