

알칼리 2차전지용 양극활물질 hydroxycarbonate연구

김근배, 이상원, 박용철, 김성수
삼성전관 기초연구소

A study of Ni-Al hydroxycarbonate as a positive active
materials of alkaline secondary battery

G.B. Kim, S.W. Lee, Y.C. Park, S.S. Kim

Abstract

현재 이용하고 있는 $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \leftrightarrow \beta\text{-NiOOH}$ 충방전 반응을 이용한 니켈 양극은 반응기구의 고정화로 인하여 용량 개선에 한계를 보이고 있다. 그리하여 새로운 충방전 반응기구로 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2 \leftrightarrow \gamma\text{-NiOOH}$ 의 가역 반응을 니켈양극의 충방전 반응으로 이용하는 방안이 이론 및 그에 근거한 단순한 실험에 의해 제시되고 있으나 아직 기초 연구단계에 지나지 않는다. 본 연구에서는 먼저 상기 가역반응이 가능한 분말의 다양한 실험 조건에서의 합성 실험을 통해 제조 변수의 영향을 조사하는 한편 실질적인 제조를 통하여 제조 기술을 확립하는 한편 제조된 분말의 물성 및 충방전 특성 등에 대한 면밀한 분석을 통하여 새로운 양극 활물질로서의 가능성을 제시하였다. 니켈은 암모니아 착물의 형태로, 알루미늄은 NaOH에 혼합하여 투입하였을 때 결정성을 가진 분말이 생성되었다. 암모니아는 투입비가 클수록 구형인 반면 전체 수율이 떨어지고 충방전 특성도 저하되었다. 10몰% 이내의 분말은 β 상을, 함량 10~20몰%의 분말은 α 상을 보였다. 충방전특성에 있어서, 단위 중량당 방전용량은 α , β 상 모두 300mAh 이상 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

1. 서론

니켈 양극 활물질은 수산화니켈이 지속적으로 사용되고 있으며 제조방법, 물리적 성상, 첨가제의 종류에 따라 매우 큰 특성의 차이가 있다.[1] 그러나 근본적으로 충방전 반응기구가 $\beta\text{-Ni(OH)}_2 \leftrightarrow \beta\text{-NiOOH}$ 로 고정되어 있어 용량

증가는 수산화니켈이 갖는 이론용량을 넘지 못하는 한계를 갖는다. 그러나 또 다른 충방전 반응기구인 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2 \leftrightarrow \gamma\text{-NiOOH}$ 를 이용하면 충방전 반응 중의 니켈의 산화상태의 변화가 커 교환되는 전자의 수가 많아져 더 높은 용량 값을 가질 수 있다. 순수한 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 는 염기성 전해액에서 안정하지 못하여 지금까지 사용되지 못하였으나 최근에 α 상과 같은 구조를 갖으면서 염기성 전해액에서 안정한 화합물들이 연구되고 있다. [2-8] 한편 실제 전지에 사용되는 활물질은 그 물질이 가지고 있는 고유의 물성도 중요하지만 외부에 의해 제어되는 물성 - 분말의 형상, 밀도, size, 입도분포 등 - 또한 매우 중요하다. 이러한 물성들은 페이스트의 충진율에 큰 영향을 미치므로 결과적으로는 양극의 용량 결정에 중요한 요인이 된다. 따라서 획기적인 용량 증가를 위해서는 기존의 활물질의 특성개선보다는 기존과는 다른 충방전 반응기구를 갖는 새로운 활물질의 개발과 그의 물성조절이 필요하다.

2. 실험 방법

2.1 분말의 제조

항온조로 온도가 유지되고 overflow가 가능한 반응조에 황산 니켈용액과 황산 알루미늄 용액 그리고 암모니아수와 NaOH와 Na_2CO_3 의 혼합용액을 일정 속도로 공급하고 pH 조절이 필요한 경우는 pH controller를 사용하였다. 얻어진 분말은 여과액이 중성 (pH7-8)이 될 때까지 세척한 후 100°C 오븐에서 24시간 건조하였다.

2.2 페이스트식 니켈양극의 제조 및 충방전 실험

제조된 분말에 CoO 와 Co를 첨가하여 잘 저어준 후 HPMC와 PTFE 그리고 순수를 첨가하여 점도를 조절한다. (분말:CoO:Co=85:12:3) 이와 같이 만든 paste를 쓰미또모사의 접전체에 충진하여 극판을 제작하였고 이 극판을 건조 후 AB_5 계 음극을 양극판 양쪽에 대극시켰고 그 사이를 separator로 분리시켜 일정량의 6M 수산화칼륨 전해액이 담긴 비닐 봉투에 담아 양쪽을 투명아크릴로 고정시켜 실험전지를 제작하였다.

니켈양극의 충방전 시험은 정전류 시험법을 사용하였다. 충전 조건에 따라 일정전류로 일정시간동안 충전하였으며 한계 전위를 초과하면 충전을 중단하도록 하였다. 용량 평가는 활성화 단계를 실시한 후 1C로 1.5시간 충전하고 0.2C로 1.0V까지 방전하였으며 휴지시간은 각각 1시간으로 하였다. 전극

의 용량은 활물질의 중량기준으로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

이미 실험했던 batch식 방법과 연속식 방법을 이용한 β 상 Ni-Zn hydroxide의 합성을 통하여 분말의 결정화와 물성에 영향을 미치는 인자를 몇 가지 정할 수 있었다. 제조 공정에 가까운 실험이므로 아주 많은 인자가 있겠으나 그 중 중요한 몇 가지를 들면 알루미늄의 투입방법, 암모니아수의 투입비, 용액의 투입속도에 의해 조절되는 평균 체류시간(t_r), 반응온도, 반응 pH, 세척 및 건조방법 등이 있다.

3.1 알루미늄의 투입방법이 결정화에 미치는 영향

활물질 분말을 공침법으로 만드는 방법 가운데 가장 중요한 것이 분말의 결정화라 할 수 있다. 결정화가 되지 않으면 tap밀도가 많이 떨어져 paste식 양극에는 부적합하고 제조과정에서도 세척이나 filtering에 많은 어려움이 있어 연속공정에 어려움이 있다.

첨가물인 알루미늄을 공침시키는 방법에는 크게 두가지 방법이 있다. 니켈은 β 상의 합성과 마찬가지로 암모니아 착물을 사용하고, 알루미늄 투입법을 크게 두가지로 나누면 알루미늄을 단독으로 넣어주는 방법과 알루미늄을 다른 화합물과 반응시켜 변형시킨 형태로 넣어주는 방법이 있다. 알루미늄을 단독으로 넣어주는 실험은 이미 batch식에서 나타났던 결과와 마찬가지로 pH 9 ~ pH 13에서 투입방법에 관계없이 suspension 형태의 colloid 침전을 얻었다. 광학 현미경으로 보았을 때 결정핵이 전혀 보이지 않는 비결정성이므로 세척 및 여과가 매우 어렵다. β 상 Ni-Zn hydroxide 합성의 경우에도 착제를 사용하는데 이는 반응을 다단계로 진행시켜 전체 반응속도를 느리게 해주어 결정성장이 잘 이루어질 수 있도록 해 주기 위해서이다. 그러나 Al의 경우 전이금속이 아니므로 착물을 잘 형성하지 않을 뿐 아니라 암모니아와 반응하면 Al(OH)₃로 예상되는 침전물을 형성한다. 문헌조사 결과 알루미늄과 착물이나 그와 유사한 화합물을 만드는 화합물로는 citric acid (C₃H₄(OH)(COOH)₃)와 urea ((NH₂)₂CO), 그리고 pH 13이상에서 존재하는 [Al(OH)₄]⁻가 있었다. Citric acid와 urea (NH₂)₂CO를 사용하여 실험을 했을 경우 침전을 얻지 못한 반면 알루미늄용액을 NaOH용액에 혼합하여 침전제로 이용한 경우 결정핵이 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 이와같은 방법으로

실험할 경우 분말의 밀도와 형상에 큰 영향을 미치는 pH가 측정치가 되는 것을 방지하기 위해 일정량의 NaOH는 알루미늄과 혼합하여 넣고 나머지는 pH controller에 연결하여 pH를 조절하며 실험해 보았으나 colloid 입자와 결정핵들이 혼재함을 볼 수 있었다. 따라서 상기의 실험들을 통하여 얻은 결론은 알루미늄을 $[Al(OH)_4]^-$ 의 형태로 넣어주면 결정핵을 생성한다는 사실과 분말의 형상을 좋게하고 밀도를 높이기 위해서는 다른 변수의 조절이 필요하다.

3.2 NH_4OH 투입비 변화에 따른 분말의 물성 및 충방전 특성

Paste식 니켈양극에 있어서 분말의 구형화는 매우 중요하다. 비슷한 밀도를 가진 분말이라도 형상이 구형인 분말이 같은 크기의 집전체에 더 많이 충전되기 때문이다. β 상 Ni-Zn hydroxide 합성의 경우 pH를 조절하고 니켈과 아연을 암모니아 착물로 만들어 반응속도를 느리게 함으로써 고밀도 구형의 분말을 얻을 수 있었다. 그러나 알루미늄을 공침시키는 경우 니켈과 알루미늄이 만드는 착물의 형태 및 성질이 서로 다르므로 먼저 암모니아의 양을 변화시키면서 생성물의 변화를 살펴보았다.

2.5M의 황산니켈염 용액에 conc. 암모니아수를 1:1.2, 1:5, 1:12, 1:13.5, 1:24, 1:30 의 몰 비로 변화시켜 가면서 반응후 생성 침전물의 형상과 밀도를 관찰하였다. 실험 결과 암모니아수의 투입비가 클수록 침전물의 형상이 구형에 가까운 것으로 나타났으나 filter후의 여과액의 색깔이 푸른색을 띠는 것으로 보아 니켈의 수율이 떨어지는 것으로 판단되었다. ICP를 사용한 정량분석의 결과 니켈의 수율 뿐만 아니라 알루미늄의 수율도 떨어진 것으로 나타났다. (Table1)

Table 1. Molar ratios with various Ni : NH_4OH mixing ratios

암모니아 투입비 (Ni: NH_4OH)	분석비 (Ni : Al)
1 : 30	75.57 : 24.43
1 : 5	77.48 : 22.52
1 : 1.2	81.81 : 18.19

이것은 암모니아수의 양이 증가함에 따라 반응의 pH도 증가하여 침전되지 않고 용액상태로 배출되는 알루미늄의 양이 증가하기 때문으로 생각된다. 분말의 건조후의 tap밀도는 β 상 분말의 60% 수준으로 밀도는 그리 좋지 못

하였다. 따라서 생성물의 함량이 투입용액의 비와 동일하며 수율 및 형상이 좋은 암모니아수의 적절한 혼합비를 찾는 것이 중요하다.

위에서 얻은 모든 분말의 상분석을 한 결과 암모니아수의 투입비에 관계없이 모두 α 상을 갖는 것으로 나타났으며 결정화도는 투입비가 클수록 좋은 것으로 나타났다. ICP로 함량을 확인한 분말만으로 실시한 충방전 테스트에서 암모니아수의 투입비가 1:5, 1:30인 경우에는 활물질의 이용률이 60% 내외이나 1:1.2의 경우 138%까지 나타났다. 따라서 투입되는 암모니아수의 양이 적을수록 충방전 특성이 뛰어나다고 할 수 있다.

3.3 Al함량 변화에 따른 분말의 상분석 및 충방전 특성

알루미늄의 함량에 따라 얻어지는 분말이 어떤 물성 및 충방전 특성을 갖는가를 알아보기 위해 알루미늄의 비를 여러 가지로 변화시켜 얻어진 분말의 상분석 및 충방전 특성을 조사해 보았다. 알루미늄의 함량은 암모니아를 1:1.2의 몰 비로 넣었음에도 불구하고 투입비 대로 나오지는 않았다. 얻어진 분말의 상분석 결과는 10%미만은 β 상으로 나타났고 10%이상에서는 α 상으로 나타났다. (Fig. 1) Tap 밀도는 같은 조건으로 만들었을 때 알루미늄의 함량이 적은 것이 밀도가 더 좋게 나타났다.

상분석 및 충방전 결과를 살펴보면 알루미늄 10%이내의 분말들은 β 상임에도 불구하고 순수니켈 100%의 이론용량을 넘는 수준인 300mAh/g 이상의 단위중량당 방전용량을 나타냈고, 알루미늄 10-20%의 분말의 경우에도 단위중량당 300mAh/g 이상의 방전용량을 확인할 수 있었다. (Fig. 2) 이와 같이 단위중량당 방전용량이 높은 것은 $\alpha \leftrightarrow \gamma$ 상을 오가면서 충방전하기 때문에 Ni의 단위원자당 교환되는 전자의 수가 많기 때문인 것으로 예상된다. β 상의 경우 충방전이 진행되면서 상변화를 일으킨 후 $\alpha \leftrightarrow \gamma$ 충방전 반응을 하는 것으로 생각되었다. β 상 활물질을 충방전을 진행시킨 후 XRD분석을 해 본 결과 초기에는 없던 α 상이 생성되었음을 확인할 수 있었다. 단위중량당 방전용량을 순수니켈과 비교하면 기준의 분말들이 이론적으로 전자 1개가 교환되는 반면 알루미늄이 치환된 분말은 1.3개 이상의 전자가 교환되는 것을 알 수 있다. 따라서 단위중량당의 용량이나 활물질 이용률로 미루어 알루미늄이 치환된 α, β 상 모두 새로운 니켈 전극 활물질로 충분히 이용될 수 있을 것으로 판단되었다.

4. 결 론

연속제조방법을 이용하여 Ni-Al hydroxycarbonate 분말을 제조하는데 있어서 Al의 투입방법을 변화시켜 분말의 결정화를 이룰 수 있었고 착제로 암모니아를 사용하고 착제의 양을 조절하여 분말의 형상 및 결정화도를 조절할 수 있었다. 또한 이상의 결과를 이용하여 여러 가지 조성을 갖는 분말을 제조하여 충방전시험을 한 결과 우수한 용량특성을 가진 분말임을 확인할 수 있었다. 따라서 기존의 니켈 양극 활물질을 대체하고 전지의 용량 및 수명 특성을 개선할 수 있는 새로운 양극 활물질로 Ni-Al hydroxycarbonate가 가능하다는 것을 확인할 수 있었으며 실제 전지에 적용시키기 위해서는 분말의 고밀도화와 정확한 알루미늄의 함량 제어가 필요하다.

참고문헌

1. F.Portemer, *J.Electrochem.Soc.*, **139**, 671 (1992)
2. C.Delmas, C.Faure, *J.Power Sources*, **35**, 263 (1991)
3. C.Faure, C.Delmas, and P.Willmann, *J.Power Sources*, **36**, 497 (1991)
4. C.Delmas, C.Faure, and Y.Borthomieu, *J.Mater.Sci.Eng.*, **B13**, 89 (1992)
5. L.Demourgues-Guerlou and C.Dilmas, *J.Power Sources*, **45**, 281 (1993)
6. L.Demourgues-Guerlou, C.Delmas, *J.Power Sources*, **52**, 269 (1994)
7. S.Demourgues-Guerlou and C.Delmas, *J.Electrochem.Soc.*, **143**, 561 (1996)
8. P. Vishnu Kamath, Mridula Dixit, and L. Indira, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2956 (1994)

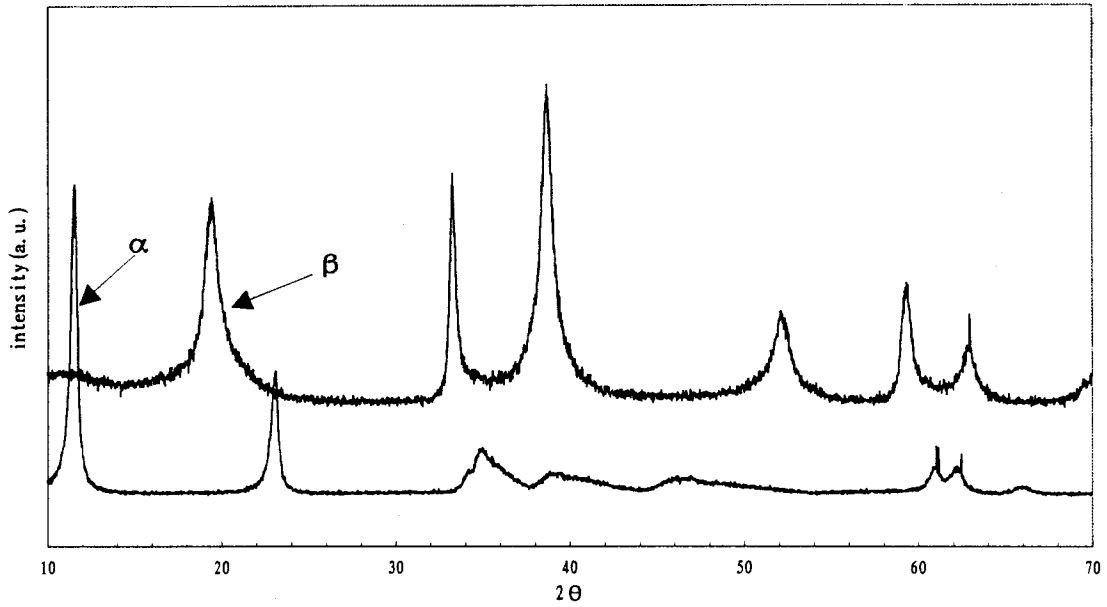


Fig 1. XRD patterns of α -, β - Ni-Al Hydroxycarbonate

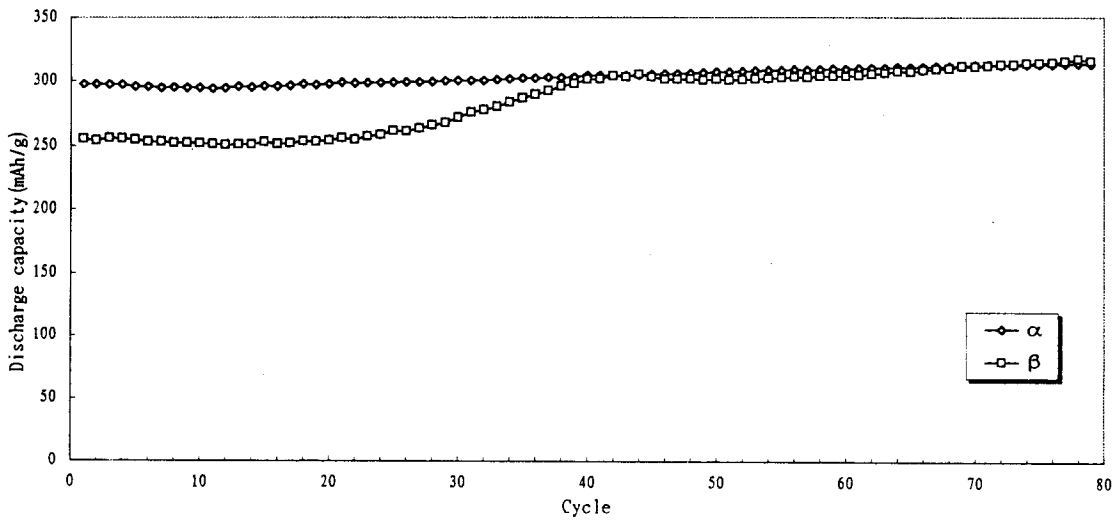


Fig 2. Discharge capacity of α -, β - Ni-Al Hydroxycarbonate

