

구형 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 제조에 미치는 계면활성제의 영향

김덕성, 박창훈

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서는 에네르기문제해결에 힘을 집중하여야 합니다.》

정보산업이 급속히 발전하면서 전자공업은 보다 기능화, 소형화, 경량화방향으로 나아가고있으며 에네르기공급원천인 리튬이온축전지, 알카리니켈축전지의 충전밀도와 비표면적을 개선하여 고속충방전특성을 보다 높일것을 요구하고있다.[1, 2]

질산니켈에 싱아산나트륨과 계면활성제 트윈-80(Tween-80)을 첨가하여 나노수산화니켈을 제조한 다음 마이크로크기의 수산화니켈과 혼합하여 충전밀도와 비표면적을 크게 할수 있다.[3] 또한 알킬페닐폴리에틸렌옥시드-100(TX-100)+암모니아수+에틸알콜혼합용액에 질산니켈을 첨가[4]하거나 1% 테트라메틸암모늄수산화물과 염화니켈로부터 나노수산화니켈을 얻고 마이크로크기의 수산화니켈과 혼합하여 충전밀도와 비표면적을 크게 할수도 있다. 그러나 이 방법들은 종전의 공정을 바꾸어야 하는 결함이 있다.

우리는 암모니아첨가에 의한 수산화니켈생산공정을 그대로 리용하면서 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 제조과정에 비이온계면활성제 트윈-80을 첨가하여 립자크기가 보다 작고 균일한 고밀도구형수산화니켈을 제조하여 전지의 고속충방전특성을 개선하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

시약으로는 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (분석순), 18% 암모니아수, NaOH (분석순), 트윈-80, 10% BaCl_2 을, 기구로는 교반기가 설치된 2L 반응기, 자동액주입장치(《HL-2B》), pH미터(《pHS-25》), 자동온도조절장치, 건조로(《LP 403》), X선회절분석기(《D/max 2550 VB/PC》), 비표면적측정장치(《Nova 1000》), 주사전자현미경(《ST 2700》)을 리용하였다.

합성방법 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 의 합성장치와 합성공정은 그림 1, 2와 같다.

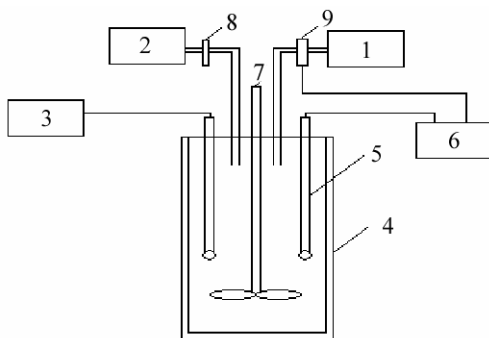


그림 1. $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 의 합성장치

1-류산니켈용액, 2- $\text{NaOH} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Tween-80}$ 혼합용액, 3-자동온도조절장치, 4-반응기, 5-pH미터, 6-컴퓨터, 7-교반기, 8-류량조절변, 9-자동액주입장치

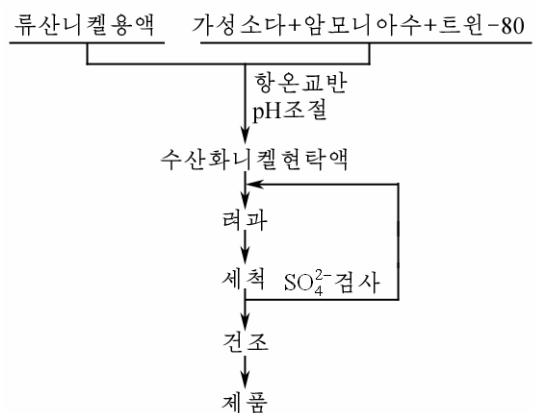


그림 2. $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 의 합성공정

부단히 교반하면서 항온이 보장된 2L 반응기에 일정한 농도의 NiSO₄용액과 NaOH + NH₃·H₂O + Tween-80 혼합용액을 동시에 적하한다. 반응용액의 pH는 11.5, 교반속도는 250r/min, 반응온도는 52℃, 반응시간은 12h로 보장한다.[1] 반응이 끝나면 10h동안 숙성시킨다. 다음 침전물을 10% BaCl₂에 의하여 SO₄²⁻이 검출되지 않을 때까지 증류수로 여러번 려과, 세척하고 건조로(100~110℃)에서 8h동안 건조시킨다. 얻어진 생성물은 룡색분말이다.

측정방법 Ni(OH)₂의 충전밀도는 다음과 같은 방법으로 측정한다. 먼저 측정그릇을 에틸알콜로 깨끗이 씻고 건조시킨다. 다음 β-Ni(OH)₂분말을 0.01g의 정확도로 저울질하고 측정그릇안에 넣는다. 분말의 체적이 더는 줄어들지 않을 때까지 진동폭 3~5mm, 회전속도 250r/min으로 12min동안 진동시킨다. 진동이 끝나면 분말의 체적을 측정한다.

충전밀도계산식은 다음과 같다.

$$\rho_{\text{충전}} = m/V$$

여기서 $\rho_{\text{충전}}$ 은 충전밀도(g/cm³), m 은 분말의 질량(g), V 는 진동후 분말의 체적(cm³)이다.

비표면적은 비표면적측정장치(《Nova 1000》)로 측정하였다.

니켈전극만들기 β-Ni(OH)₂ : 흑연 = 80 : 20(질량비)의 비율로 혼합하고 여기에 4% 되게 60% 폴리사불화에틸렌(PTFE)현탁액을 넣은 다음 균일하게 혼합하여 반죽물을 만든다. 이것으로 쌍통로라에서 두께가 0.08~0.1mm인 막을 만들어 크기가 1.0cm×1.0cm이고 두께가 1.2mm인 발포니켈집전체우에 놓고 10MPa의 압력으로 압착하여 0.15mm정도의 두께를 가진 니켈전극을 만든다. 니켈전극속의 Ni(OH)₂평균함량은 0.03g/cm²이다.

충방전특성측정 니켈전극의 충방전특성은 3전극계를 리용하여 측정하였다.

니켈전극을 시험전극으로, 금속수소화물(MH)전극을 대극으로, 산화수은전극($\phi_{\text{Hg/HgO}}$ 0.11V)을 비교전극으로 리용하였다. 전해액은 6mol/L KOH용액에 LiOH 15g을 푼 혼합용액이다.

0.1C(28.9mAh/g)로 12~15h동안 충전, 0.1C로 1.0V까지 방전시키고 2차부터는 0.2C로 6~7h동안 충전, 0.2C로 1.0V까지 방전시킨다. 방전비용량이 일정해지면 충방전특성검토실험을 진행한다.

Ni(OH)₂의 구조는 X선회절분석기(《D/max 2550 VB/PC》)로, 분말립자의 형태와 크기는 주사전자현미경(《ST 2700》)으로 분석하였다.

실험결과 및 고찰

반응용액의 pH 11.5, 암모니아수농도 1.6mol/L, Ni²⁺의 농도 1.2mol/L, OH⁻의 농도 2.4mol/L, 교반속도 250r/min, 반응온도 52℃인 조건에서 계면활성제농도에 따르는 립자의 형태변화는 그림 3과 같다.

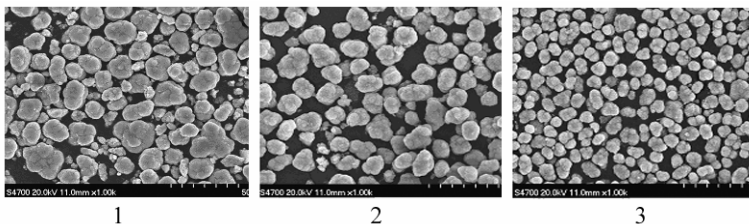


그림 3. 계면활성제농도에 따르는 립자의 형태변화

1-3은 계면활성제농도가 각각 0, 2, 5mL/L인 경우

그림 3에서 보는바와 같이 계면활성제 농도에 따라 립자크기의 균일성이 차이난다. 계면활성제 농도가 5mL/L일 때 수산화니켈은 구형 또는 구형에 가까운 형태를 가진다.

공업화된 전극용 β -Ni(OH)₂과 계면활성제를 5mL/L 첨가하였을 때와 첨가하지 않았을 때 β -Ni(OH)₂의 기술적지표는 표 1, 2와 같다.

표 1. 공업화된 전극용 β -Ni(OH)₂의 기술적지표

지표	수준
결정구조	β 형
립자형태	구형
충전밀도/(g·cm ⁻³)	1.9~2.1
비표면적/(m ² ·g ⁻¹)	10~25
비용량/(mAh·g ⁻¹)	250~270
립자크기/ μ m	5~30

표 2. 계면활성제를 첨가하였을 때와 첨가하지 않았을 때 β -Ni(OH)₂의 기술적지표

지표	계면활성제를 첨가하지 않았을 때	계면활성제를 첨가하였을 때
충전밀도 (g·cm ⁻³)	1.99	2.16
비표면적 (m ² ·g ⁻¹)	16	26
립자크기/ μ m	24	12

표 1, 2에서 보는바와 같이 계면활성제를 첨가하여 제조한 β -Ni(OH)₂의 립자크기, 충전밀도, 비표면적값은 전극용 β -Ni(OH)₂의 지표값보다 더 좋다.

산, 알칼리 수용액에서 비이온계면활성제의 안정성은 음이온 및 양이온계면활성제보다 매우 높으며 비교적 농도가 짙은 산, 알칼리 수용액에서도 강한 계면활성을 나타낸다. 알칼리 수용액에서 안정하게 존재하는 비이온계면활성제인 트윈-80의 농도가 5mL/L일 때 제일 좋은 효과를 나타낸다. 계면활성제 농도가 묽으면 β -Ni(OH)₂에 대한 계면활성작용이 약하므로 립자들은 계속 응집되면서 구형을 이루기 힘들며 반대로 계면활성제 농도가 너무 짙으면 니켈립자의 성장속도가 떨어지고 생성속도가 빨라지므로 립자가 적합한 크기까지 성장하는데 많은 시간이 걸린다.

제조한 β -Ni(OH)₂의 XRD도형은 그림 4와 같다.

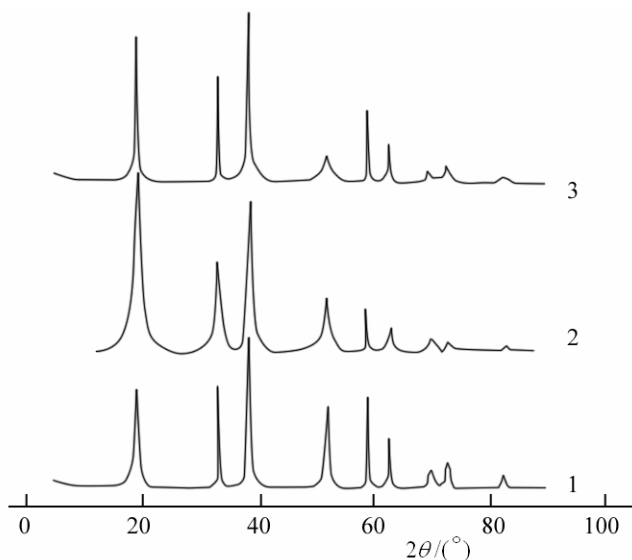


그림 4. 제조한 β -Ni(OH)₂의 XRD도형

1-계면활성제를 첨가하지 않은 시료, 2-계면활성제를 첨가한 시료, 3-표준시료

그림 4에서 보는바와 같이 제조한 β -Ni(OH)₂의 XRD도형은 표준시료(《JCPDS 14-117》)와 일치한다.

다음으로 수산화니켈전극의 1C고속충방전특성을 고찰하였다.

1C로 고속충방전시켰을 때 발포니켈을 집전체로 리용한 니켈전극의 충방전특성곡선은 그림 5와 같다.

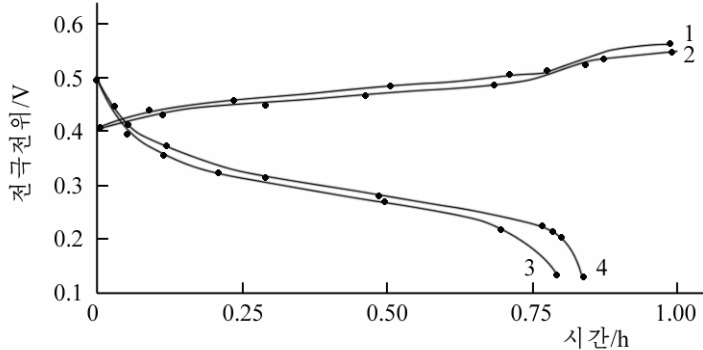


그림 5. 발포니켈을 집전체로 리용한 니켈전극에서의 고속충방전곡선(1C)
 1-계면활성제를 첨가하지 않고 제조한 고밀도 β -Ni(OH)₂로 만든 니켈전극의 충전곡선,
 2-계면활성제를 첨가하여 제조한 고밀도 β -Ni(OH)₂로 만든 니켈전극의 충전곡선,
 3-계면활성제를 첨가하지 않고 제조한 고밀도 β -Ni(OH)₂로 만든 니켈전극의 방전곡선,
 4-계면활성제를 첨가하여 제조한 고밀도 β -Ni(OH)₂로 만든 니켈전극의 방전곡선

그림 5의 자료로부터 계산한 계면활성제를 첨가하여 제조한 고밀도 β -Ni(OH)₂로 만든 니켈전극과 계면활성제를 첨가하지 않고 제조한 고밀도 β -Ni(OH)₂로 만든 니켈전극의 방전비용량은 각각 210, 180mAh/g으로서 계면활성제를 첨가하여 제조한 고밀도 β -Ni(OH)₂로 만든 니켈전극이 30mAh/g 더 크다. 즉 계면활성제를 첨가하여 제조한 고밀도 β -Ni(OH)₂로 만든 니켈전극이 종전의 공업용니켈전극보다 더 좋다는것을 알수 있다.

맺 는 말

비이온계면활성제인 트윈-80을 첨가하면 립자크기가 균일한 고밀도 β -Ni(OH)₂을 쉽게 제조할수 있으며 이때 적합한 트윈-80의 농도는 5mL/L이다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 56, 8, 120, 주체99(2010).
- [2] Yingjie Liu; Chemical Physics Letter, 699, 167, 2018.
- [3] 赵力; 化学通报, 8, 513, 2001.
- [4] 刘小虹; 电池工业, 9, 3, 2004.

Effect of Surfactant on the Preparation of Spherical Ni(OH)₂*Kim Tok Song, Pak Chang Hun*

Adding the non-ionic surfactant, Tween-80, in the reaction solution, the homogeneous high density spherical β -Ni(OH)₂ can be prepared easily. The most suitable concentration of Tween-80 is 5mL/L.

Keywords: Ni(OH)₂, Tween-80