

## 구형 $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>의 제조와 그 전기화학적특성

김덕성, 전민웅, 신계룡

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학과 기술이 매우 빨리 발전하고있는 오늘의 현실은 기초과학을 발전시킬것을 더욱 절실하게 요구하고있습니다.》(《김정일선집》 증보판 제11권 138페이지)

MH-Ni를 비롯하여 고밀도구형수산화니켈을 양극활성물질로 리용한 알카리축전지들은 각종 전자기구와 전기기구, 전기자동차의 전원으로 쓰이고있다.  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>의 리론질량비용량은 482mAh/g으로서 현재 공업화되어있는  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>에 비하여 1.67배 더 큰 방전비용량을 가진다.[1]

$\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>에 대한 연구에서 기본은  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>의 충전밀도를 높이며 그것의 안정성문제를 해결하는것이다.[2-4]

우리는 고밀도구형  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>를 합성하고 립자형태 및 방전비용량을 평가하였다.

### 실험 방법

교반조건에서 2L들이 반응기에 류산니켈과 류산알루미늄의 혼합용액[1](Al<sup>3+</sup>의 농도 13mol%)과 3mol/L NaOH + 1.6mol/L NH<sub>3</sub>혼합용액[2](일정한 량의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>포함)을 48mL/h의 속도로 동시에 적하하였다. 반응온도 50°C에서 8h동안 반응시켰다.

페하메터(《pHS-25》)로 용액의 pH를 11.4로 조절하였다. 반응이 끝난 후 일정한 시간동안 방치한 다음 중성이 될 때까지 려과, 세척하고 60°C에서 6~10h동안 건조시켰다.

주사전자현미경(《S4700》)과 X선회절분석기(《Miniflex》)로  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>의 결정구조와 립자형태를 분석하였다.

합성한  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>분말과 흑연분말(5~40 $\mu$ m)을 8 : 2의 질량비로 혼합하고 여기에 폴리사불화에틸렌현탁액(PTFE) 4질량%를 넣어 두께가 70~100 $\mu$ m인 박막전극을 만들었다.

MH전극을 보조전극으로, 아연전극( $E_{Zn(Hg)/ZnO} = 1.365V$ (vs HgO/Hg))을 비교전극으로 리용하여 20°C에서 0.1C만 한 전류밀도로 1.5V까지 충전, 0.2C의 전류밀도로 1.0V까지 방전시켰다. 같은 방법으로 3~5차 반복하여 방전용량이 안정해진 다음 충방전특성을 검토하였다.

### 실험결과 및 분석

Al을 첨가한  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>의 결정구조 Ni(OH)<sub>2</sub>의 XRD도형은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 순수한 Ni(OH)<sub>2</sub>에서는 19.1, 33.2, 38.6, 51.87, 59.28°에서 회절봉우리가 나타났다.

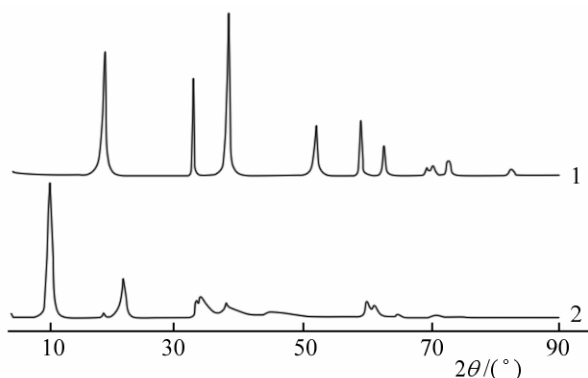
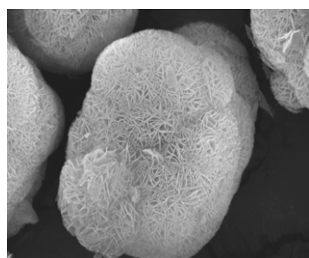


그림 1.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 XRD도형

1-순수한  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , 2-13mol% Al을 첨가한  $\text{Ni}(\text{OH})_2$

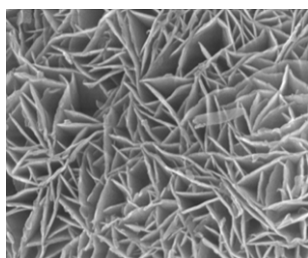
그림 2에서 보는바와 같이 합성한  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 은 20~30nm두께의 판상들로 이루어진 구형립자이며 크기는 8~12 $\mu\text{m}$ , 충전밀도는 1.23g/cm<sup>3</sup>이다. 고용량양극활성물질의 립자크기는 5~25 $\mu\text{m}$ , 충전밀도는 1.0g/cm<sup>3</sup>이상이어야 한다.[2] 따라서 우리가 합성한  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 은 전극활성물질로 매우 적합하다는것을 알수 있다.

구형 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 과 흑연을 혼합하여 만든 시료의 SEM사진은 그림 3과 같다.



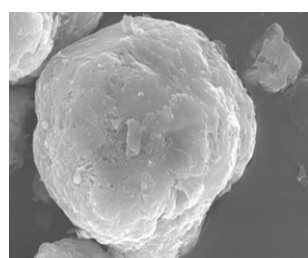
5.00 $\mu\text{m}$

7)



1.00 $\mu\text{m}$

8)



5.00 $\mu\text{m}$

그림 2. 13mol% Al을 첨가한  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 의 SEM사진

7) 10 000배 확대, 8) 500 000배 확대

그림 3. 시료의 SEM사진

그림 3에서 보는바와 같이 흑연과  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 을 혼합하면  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 결면이 전도성흑연분말로 입혀진다. 이것은 흑연립자크기와  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 립자크기가 매우 유사하다는것을 보여준다.

MH-Ni축전지의 고속충방전특성은 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 1C (382mA/g)의 전류로 1V까지 방전시킬 때 13mol% Al- $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 전극을 리용한 MH-Ni축전지의 방전비용량은 320mAh/g, 3C의 전류로 0.9V까지 방전시킬 때의 방전비용량은 290mAh/g으로서 비교적 높은

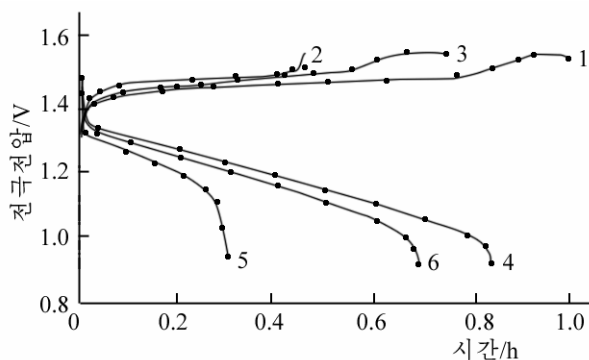


그림 4. MH-Ni축전지의 고속충방전특성(10차)

1, 4는 각각 13mol% Al- $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 전극을 리용한 MH-Ni축전지의 1C충방전특성, 2, 5는 각각 13mol% Al- $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 전극을 리용한 MH-Ni축전지의 3C충방전특성, 3, 6은 각각  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 전극을 리용한 MH-Ni축전지의 1C충방전특성

용량을 유지한다.  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 전극을 리용한 MH-Ni 축전지에서는 1C(260mA/g)의 전류로 방전시킬 때 방전비용량이 190mAh/g 으로서 0.2C의 전류로 방전시킬 때보다 72.5% 정도 작아진다. 이것은 13mol% Al- $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 전극을 리용한 MH-Ni 축전지의 고속충방전특성이 매우 좋다는 것을 보여준다.

### 맺 는 말

합성한 13mol% Al을 첨가한  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>은 단일한  $\alpha$ 형 구조를 가진다.

흑연과 수산화니켈을 혼합하는 경우 수산화니켈의 결면은 전도성 흑연분말에 의하여 덮여진다.  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>의 전기화학적 활성은  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>의 리론방전비용량을 초과한다.

### 참 고 문 헌

- [1] 전민웅; 전지의 제조와 측정기술, 중앙과학기술통보사, 132~172, 주체102(2013).
- [2] Junxia Ren et al.; Electrochimica Acta, 52, 1120, 2006.
- [3] Jinhuan Yao; J. Power Sources, 224, 236, 2013.
- [4] Cecile Tessier; Solid State Ionics, 133, 11, 2000.

주체105(2016)년 4월 5일 원고접수

## **Preparation of Spherical $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> and Its Electrochemical Characteristics**

*Kim Tok Song, Jon Min Ung and Sin Kye Ryong*

We synthesized  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> added Al of 13mol%, and it had a single  $\alpha$ -shaped structure.

In the case of mixing graphite and Ni(OH)<sub>2</sub>, the surface of Ni(OH)<sub>2</sub> is covered with conductor-graphite powder. The electrochemical activity exceeds the theoretical capacity of  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>.

Key words: spherical  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, preparation