

나노구조를 가진 수산화니켈전극제조와 전기화학특성에 대한 연구

리광일, 김덕성

수산화니켈은 알칼리축전지를 비롯한 전기에너지저장장치의 중요한 양극재료로서 제조하기 쉽고 원가가 낮으며 환경오염이 적은 우점을 가지고 있다.

나노구조화된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 을 양극재료로 리용하면 높은 비표면적을 가진 나노재료로서의 특성과 함께 고체상에서의 이온확산경로가 짧은 구조적특성으로 하여 고속충방전특성이 크게 개선된다. 특히 전극기질위에 성장시킨 나노급의 얇은 막은 기질과 활성물질 사이의 부착성이 좋을뿐아니라 그것의 독특한 구조로 하여 우월한 전기화학특성을 나타낸다.[1, 2]

우리는 니켈을 전극기질로 하고 그 표면위에 한층의 나노수산화니켈막을 성장시키는 방법으로 제조한 니켈전극의 고속충방전특성에 대한 연구를 하였다.

실험 방법

전극제조방법 일정한 크기의 발포니켈시편을 알콜과 탈이온수에서 각각 5min동안 초음파세척한 다음 그것을 산소로 포화시킨 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 암모니아수 50mL속에 넣었다. 다음 테프론수지로 안붙임한 반응그릇을 밀폐반응기속에 넣고 150°C 에서 12h동안 수열반응시켰다. 반응이 끝난 후 방온도까지 식히고 탈이온수로 시편을 여러번 세척한 다음 50°C 의 진공건조조에 넣어 건조시켰다.

전극의 미세구조분석 및 전기화학특성평가 실험에서는 주사전자현미경(《HITACHI S-4700》)을 리용하여 시편전극의 미세구조에 대한 관찰을 진행하였으며 X선회절분석기(《Bruker D8 Advance》)를 리용하여 시편의 결정구조에 대한 분석을 진행하였다.

제조한 수산화니켈전극의 전기화학특성은 정전류충방전기술이 적용된 전기화학측정장치(《Chi660C》)에서 측정하였다. 실험에서는 수산화니켈을 입힌 니켈판을 시험전극(수산화니켈전극)으로, 백금판과 포화감홍전극을 각각 보조전극과 비교전극으로 리용하였다. 전해액은 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH용액이다.

실험결과 및 고찰

수산화니켈전극의 미세구조 제조한 수산화니켈전극결면에 대한 SEM사진과 XRD도형은 그림 1과 같다.

그림 1의 ㄱ)~ㄷ)에서 보는바와 같이 전극표면의 미세구조는 쌓이거나 갈라진 현상이 없이 균일하며 나노판상으로 서로 련결되어있다. 1개 나노판상의 평균너비는 $2\sim 3\mu\text{m}$ 이고 두께는 50nm이며 니켈기질위에 입힌 수산화니켈박막의 총두께는 $2\mu\text{m}$ 이다.

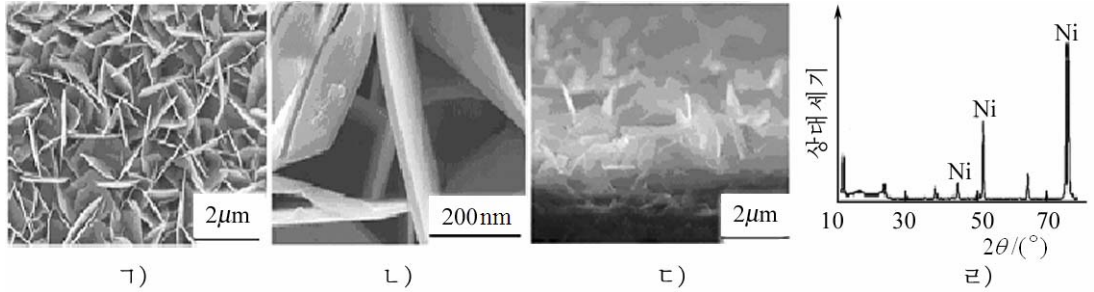


그림 1. 수산화니켈전극의 SEM사진과 XRD도형

㉑) 5 000배 확대, ㉒) 100 000배 확대, ㉓) 가로자름면, ㉔) 수산화니켈전극의 XRD도형

XRD도형에서 보는바와 같이 니켈기질의 강한 봉우리($2\theta=44.54, 52.23, 76.32^\circ$)를 제외하면 기타 회절봉우리는 $11.40, 22.85, 38.96, 64.98^\circ$ 에서 나타나며 이것은 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 의 표준회절봉우리(《JCPDS 38-715》)($11.40, 22.85, 33.62, 34.58, 38.96, 46.53^\circ$)와 일치한다.

주사전자현미경(SEM)분석과 X선회절스펙트럼분석을 진행한 결과 니켈기질위에 성장시킨 물질이 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 이며 그 두께는 대략 $2\mu\text{m}$ 라는것을 알수 있다.

수산화니켈전극의 전기화학특성

각이한 전류밀도에서 수산화니켈전극의 전위-시간관계곡선은 그림 2와 같다.

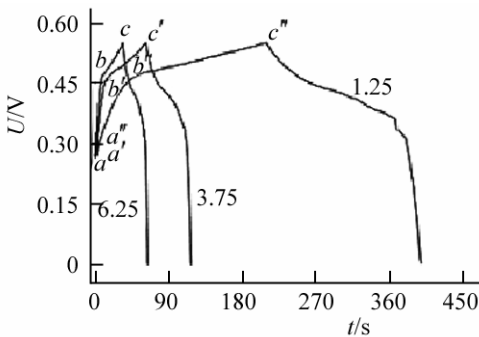


그림 2. 각이한 전류밀도에서 수산화니켈전극의 전위-시간관계곡선
전위범위 0~0.55V

그림 2에서 보는바와 같이 수산화니켈전극에서는 전기2중충용량과 준파라데이용량을 다같이 나타낸다. ab 구간에서는 0.28V에서 0.43V까지 선형으로 증가하는데 이것은 전기2중충용량과 관련된다. 또한 bc 구간에서는 0.47V에서 0.55V까지 비교적 완만하게 선형으로 증가한다. 이것은 준파라데이용량과 관련된다.

전기화학콘덴샤용량계산식 $C=I\cdot\Delta t/(m\cdot\Delta U)$ (여기서 I 는 방전전류, Δt 는 방전시간, ΔU 는 방전과정의 전위변화, m 은 활성물질의 질량이다.)에 의하여 전류밀도 $1.25, 3.75, 6.25\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 에서 수산화니켈전극의 비용량을 계산하면 각각 $484, 432, 388\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 이다. 이로부터 전류밀도를 $1.25\text{A}\cdot\text{g}^{-1}(4.3\text{C})$ 로부터 $6.25\text{A}\cdot\text{g}^{-1}(21.6\text{C})$ 까지 고속충방전시킬 때 전극의 용량보존률이 80.2%라는것을 알수 있는데 이것은 제조한 수산화니켈전극이 좋은 충방전배율특성을 가진다는것을 설명해준다. 이러한 현상은 전극위에 입힌 나노구조를 가진 수산화니켈박막이 발달된 열린 모양의 구조와 함께 수산화니켈활성물질과 기질사이의 좋은 접촉을 가지기때문이라고 본다. 다시말하여 전극의 발달된 열린 모양의 구조는 전해질속에 훨씬 많은 전기화학적활성점을 나타낼수 있으며 동시에 박막전극표면으로의 전해액의 침투와 이동에 쉬운 수송통로를 훨씬 많이 제공해줄수 있는것으로 하여 충방전배율특성이 개선된다고 볼수 있다. 또한 니켈기질위에 성장한 나노구조를 가진 수산화니켈박막이 기질과 잘 부착되어 활성물질과 기질사이에서의 전자이동을 촉진시킬수

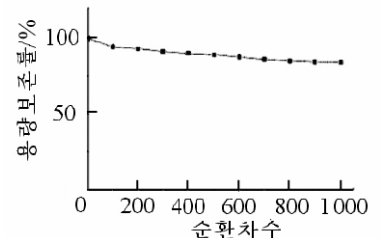


그림 3. 수산화니켈전극의 충방전순환특성곡선
전위범위 0~0.55V,
전류밀도 $1.25\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$

있으므로 충방전배율특성이 높아진다.

전류밀도가 $1.25\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ 일 때 수산화니켈전극의 충방전순환특성곡선은 그림 3과 같다.[3]

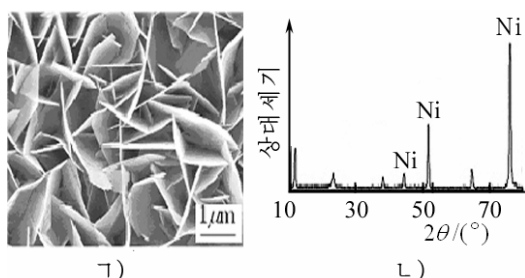


그림 4. 충방전순환 1 000차후 전극결면에 대한 SEM 및 XRD분석결과

그림 3에서 보는바와 같이 1 000차 충방전 순환을 진행한 후 전극용량은 여전히 초기용량의 83.6%를 유지한다.

충방전순환 1 000차후 전극결면에 대한 SEM분석결과는 전극의 나노구조를 가진 막모양에서 큰 변화가 생기지 않았다는것을 보여 주었다.(그림 4의 ㉠) 또한 그림 4의 ㉡에서 보는바와 같이 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 에로의 상변화가 생기지 않고 여전히 원래의 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 결정상을 유

지하고있는데 이것은 제조한 수산화니켈전극이 비교적 좋은 전기화학적순환안정성을 가진다는것을 보여준다.

맺는 말

간단한 수열합성법으로 니켈기질위에 성장시킨 수산화니켈은 나노구조를 가진 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 이다. 나노구조를 가진 $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 을 입혀 만든 수산화니켈전극은 매우 높은 충방전배율특성과 비교적 좋은 전기화학적순환안정성을 가진다.

참고 문헌

- [1] M. Noh et al.; Chem. Mater., 17, 3297, 2005.
- [2] W. Zhang et al.; Acc. Chem. Res., 42, 1617, 2009.
- [3] L. L. Zhang et al.; Journal of Power Sources, 222, 326, 2013.

주제107(2018)년 7월 5일 원고접수

On Preparation of Nanostructured Nickel Hydroxide Electrode and Electrochemical Characteristics

Ri Kwang Il, Kim Tok Song

Nickel hydroxide grown on the original position of nickel substrate by a facile hydrothermal synthesis method is composed of a layer of $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ nanosheets which is of well-developed open structure and is composed of uniformly raveled structure in itself. The experimental results show that nickel hydroxide nanosheets electrode exhibits high rate performances and excellent electrochemical cycling stability.

Key words: nickel hydroxide, hydrothermal synthesis method, nanosheets