

(研究論文)

알칼리 축전지의 활물질에 관한 연구(II)

— 니켈양극의 전기화학적 거동 —

주충렬* 이주성**

Studies on the Active Materials of Alkaline Storage Battery(II)
Electrochemical Behavior of Nickel Anode

Choong-Yeoul Joo* and Ju-Seong Lee**

Abstract

The electrochemical reaction behavior of nickel electrode of the nickel-cadmium battery system in potassium hydroxide solution has been studied by cyclic voltammetry, controlled potential electrolysis and X-ray diffraction method.

It has been found that the reaction mechanism of positive nickel electrode for charging was assumed to be proton transfer step with a rate controlling diffusion process and charging state of positive electrode was amorphous β -NiOOH.

1. 서 론

니켈 전극의 충전전 생성물에 대하여는 여러가지 설이 있어 충전시에는 NiO_2 , NiO , H_2O , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Ni_2O_3 , β -NiOOH 등의 화합물이 단독 또는 혼합물 혹은 solid solution 등이 된다는 설이 있으며 방전시에는 NiO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Ni_2O_3 등이 제안되고 있다.

Förster¹⁾는 $2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{NiOOH} \cdot 0.2\text{H}_2\text{O} + 1.8\text{H}_2\text{O} + 2e^-$ 를 Zedner²⁾는 $2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{NiOOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O} + 2e^-$ 를 제안했으며 Kornfeil³⁾은 $2\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- + 0.067\text{KOH} \rightleftharpoons 2\text{NiOOH} \cdot 0.067\text{KOH} \cdot 1.16\text{H}_2\text{O} + 0.84\text{H}_2\text{O} + 2e^-$ 를 Conway 등⁴⁾은 $2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 1.28\text{H}_2\text{O} + 0.14\text{KOH} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{NiOOH} \cdot 0.14\text{KOH} + 4.56\text{H}_2\text{O}$

$\text{O} + 2e^-$ 를 제시하였으며 최근에 MacArther는 $2[3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] + 6\text{OH}^- + 3/2\text{KOH} \rightleftharpoons 2[3\text{NiOOH} \cdot 7/2\text{H}_2\text{O} \cdot 3/2\text{KOH}] + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^-$ 인 반응메카니즘을 제시 하였다.

또한 Wynne-Jones 등⁵⁾은 $\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{NiOOH}$ 의 반응은 두개의 성분이 별도로 존재하고 전자와 양성자의 이동에 의하여 일어난다고 하였다. 즉 산화층의 NiOOH는 산화 환인을 통하여 과잉의 산소를 가지며 Ni의 2개 이상의 원자가 상태를 동일한 격자점에 공존 시킨 결과 한가지 원자가 상태의 양론적 조성물과 비교하여 전자 전도가 매우 좋아진다고 하였다. 이와같이 일반적으로 충전에 의하여 생성되는 고급 수산화물은 β -NiOOH이며 방전생성물은 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 으로 된다. 이외에도 여러 연구자의 보고가 있다. ①

이와같이 반응메카니즘에도 여러 설이 있으므로 본 연구에서는 니켈 전극을 사용하여 이의 반응 거동을 cyclic voltammetry와 X-선 회절법에 의하여 검토하였다.

*한양대학교 이과대학 화학과 교수

**한양대학교 공과대학 공업화학과 교수

2. 실험방법

2-1 Cyclic Voltammetry 측정장치 및 조작.

cyclic voltammogram은 일본 TOA전파사 제품의 potentiostat 및 X-Y recorder XYR-1A로 기록하였다.

작업전극은 99.99%인 순수한 니켈 금속을 1cm × 1cm × 0.5cm 크기로 자르고 한면에 PVC 피복 구리선의 선단을 납땀한 후 평편한 면만을 남기고 모두 호마이카로 밀봉시킨 다음 경면 연마하고 탈지제 속에서 탈지시켜 사용하였고 반대전극은 2 × 2.5cm인 백금판을 사용하였으며 기준전극은 Hg/HgO, sat. Ba(OH)₂를 사용하였다. 이 기준 전극은 증류한 수은과 특급 HgO를 사용하여 직접 제작하였으며 전위가 안정될 때까지 수시 조사하여 제작 3개월이 지난후에 사용하였다. 이 기준 전극과 전해액 사이에 수산화바륨 포화용액의 염다리를 놓았다. 이후에 표시하는 전위는 모두 이 기준전극에 대한 것이다.

cyclic voltammogram을 측정할 전해조는 Fig.

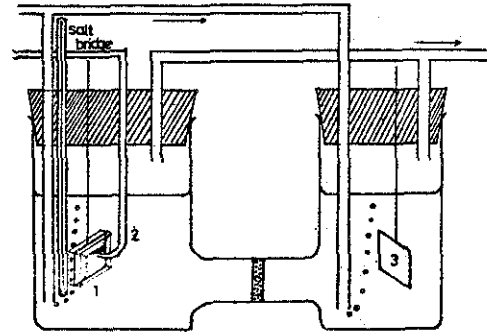


Fig. 1-1 Schematic diagram of the electrolysis cell.

- 1. Working electrode.
- 2. Luggin capillary.
- 3. Counter electrode.

1-1에 표시한 것과 같은 70cc와 40cc 용적의 H형 전해조이며 모든 측정은 질소가스 기류 중에서 용존산소를 제거하였으며 전위주사속도는 6mV/s였으며 활성화 에너지의 측정경우를 제외하고는 모

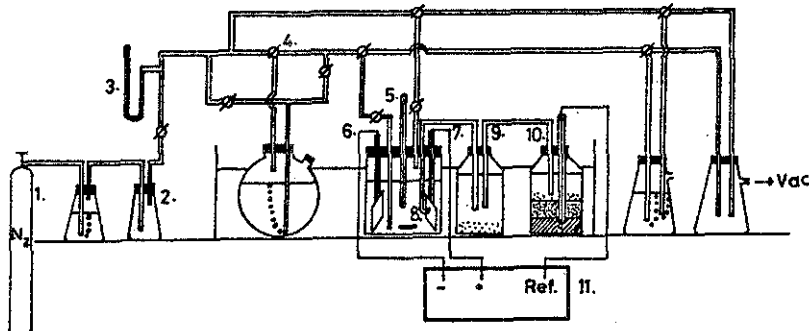


Fig. 1-2 Schematic diagram of the electrolysis system.

- 1. N₂ gas.
- 2. Trap.
- 3. Manometer.
- 4. Cock.
- 5. Thermometer.
- 6. Counter Electrode.
- 7. Working Electrode.
- 8. Luggin Capillary.
- 9. Salt bridge.
- 10. Reference Electrode(Hg/HgO, OH⁻).
- 11. Controlled Potential Electrolyser.

두 20 ± 0.5 °C로 측정하였다.

2-2 정전위 전해, X-선 회절 측정

정전위 전해 장치는 일본 Yanagimoto사 제품인 controlled potential electrolyzer VE-8을 사용하였으며 X-선 회절 측정은 일본 Shimadzu사 제품인 VD-1형으로서 Cu target

를 사용하였다. 작업전극은 경면 연마한 니켈 금속을 탈지한 후 2N KOH+2N KNO₃ 용액 중에서 전류밀도 100mA/cm², 25 °C로 5분간 양극산화시킨 다음 3.5N KOH 용액중에서 50mA/cm²로 다시 10분간 산화막을 음극 환원시킨것을 사용하였다.

cyclic voltammogram의 peak 전위에서의 반응상태를 알기 위하여 peak 전위보다 약간 negative 전위인 +0.47V와 산소발생이 일어나고 있는 전위인 +0.58V에서 정전위 전해를 하였고 이들 전극에 대하여 X-선 회절 측정을 하였다. 이 정전위 전해는 질소가스기류 중인 KOH 용액 중에서 하였으며 산소를 미리 제거한 증류수로 세척하였고 진공 건조후에 polystyren을 5% 용해시킨 benzene 용액에 넣은후 건조시켜 polystyrene 피막을 입혀 공기 차단을 시켰으며 이를 X-선 회절용 시료로 사용하였다.

또한 NiKon사 제품인 Model 42201형 금속 현미경을 사용하여 전극 표면상태를 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 Cyclic Voltammetry에 의한 해석

금속 니켈을 사용하여 3.5N KOH 용액중에서 cyclic voltammogram을 측정하였으며 결과를 Fig. 2에 표시하였다.

산화방향으로 주사 시키면 +0.4V 근처에서 약간의 산화전류가 흐르며 +0.46V에서 peak가 생긴다. 이 처음에 생기는 +0.4V 근처의 산화전류는 α형인 니켈 산화물이 생성되는 전위이고 +0.46V에서는 β형인 니켈 산화물이 생성되는 것이라 생각 된다.^{12,13} 환원방향으로 주사 시키면 +0.32V 근처에서 환원 peak가 생기며 더욱 주사시킴에 결국 산소발생 전위에 도달하게 된다.

이 두 peak 전위에 대하여 sweep 속도의 영향과 온도 및 KOH 농도의 영향을 검토하였다.

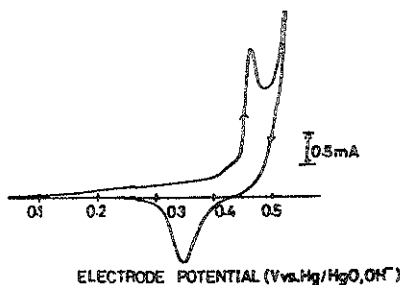
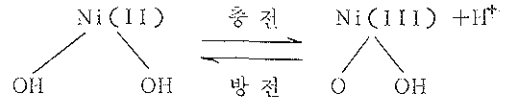


Fig. 2 Cyclic voltammogram of Ni in 3.5N KOH solution. (sweep rate 6.0mV/s)

가. 전위 주사 속도의 영향

니켈에 대한 산화 환원반응의 일반 모델은 Ni(II) ⇌ Ni(III)이며 충전시 Ni(II)이 Ni(III)로 산화되면 proton은 다음식과 같이되며 한편 Ni(III)이 Ni(II)로 환원되면 proton vacancy가 생기게 될 것이다.



이때 수산화 니켈 격자를 통한 proton transfer는 electron transfer보다 반응이 늦은 것이며 proton은 OH⁻와 반응하여 물 분자가 되면서 전해질 쪽으로 확산 될것이 예상된다.

만약 proton transfer가 확산에 지배되는 속도 결정단계가 된다면 다음과 같은 반응과정을 만족해야 한다.

$$\text{반응 } R \rightleftharpoons \text{O}_x + ne \dots\dots\dots(1)$$

가역반응이던 비가역반응이던 간에 전극반응의 속도 결정단계가 확산에 지배된다면 전류와 주사속도와와의 관계는 (2) 및 (3) 식으로 된다.^{14, 15)}

$$(i_p)_{rev} = 0.4463 \times 10^{-3} (nF)^{3/2} AC^0 (DV/RT)^{1/2} \dots\dots\dots(2)$$

$$(i_p)_{irrev} = 0.4958 \times 10^{-3} (nF)^{3/2} (\alpha n_a DV/RT)^{1/2} = 1.109(\alpha n_a)^{1/2} (i_p)_{rev} \dots\dots(3)$$

여기에서 C⁰; 초기농도, D; 확산계수, A; 전극면적, α; 이동계수, V; 전위주사속도, F; Faraday 상수, n_a; 속도결정 단계에서 이동되는 전자수.

위 두식은 모두 (4) 식의 관계가 성립한다.

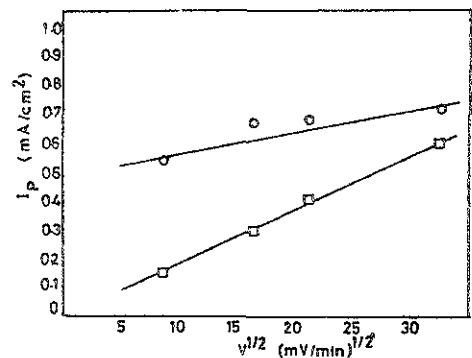


Fig. 3 Relation between I_p and potential sweep rate. -O-; 0.46v(charge), -□-; 0.32v(discharge).

$$\frac{\partial i_p}{\partial v^{1/2}} = \text{const} \dots \dots \dots (4)$$

만약 peak 전류와 전위주사 속도의 제곱근과의 관계가 직선이 된다면 반응은 확산과정이 속도결정단계가 된다고 볼 수 있다. 주사속도 변화에 따른 cyclic voltammogram과 전위주사속도의 제곱근과 peak 전류와의 관계를 Fig. 3에 표시 하였다.

충전시의 + 0.46V인 peak와 방전시의 + 0.32V인 peak 모두 직선 관계가 나타났으나 이들 반응 중 후에 설명할 활성화 에너지로부터 충전시의 peak인 + 0.46V만이 확산이 속도지배단계인 반응이라 추측된다.

나. 온도의 영향

peak 전류와 온도의 영향을 검토 하였으며 이를 Fig. 4에 표시하였다. 충전시의 + 0.46V에서나

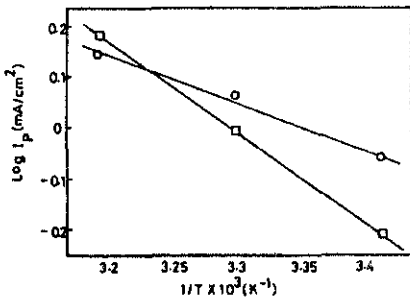


Fig. 4 Relation between $\text{Log } I_p$ and $1/T$.
O ; 0.46V(charge), □ ; 0.32V(discharge).

방전시의 + 0.32V의 결과에서 peak 전류의 대수와 각 온도에 따른 절대온도의 역수를 plot한 것은 좋은 직선관계를 나타냈다. Arrhenius 식에 따라 이 직선의 기울기로 부터 활성화 에너지를 산출한 결과 + 0.46V인 경우는 4.1Kcal/mol, + 0.32V인 경우는 8.9Kcal/mol 인 값을 얻는다. 일반적으로 전기화학반응이 확산에 지배되는 반응인 경우의 활성화 에너지를 약 5Kcal/mol 이하로 알려져 있다. 본 실험에서 얻은 활성화 에너지의 값과 주사속도의 관계등을 검토 하건데 + 0.46V인 peak 전류는 proton transfer 반응이 확산에 지배되는 속도 결정단계로 추정할 수 있다.

다. KOH 농도의 영향

KOH 농도 변화에 따른 cyclic voltammogram을 Fig. 5에 표시하였다. 주사속도나 온도 변화에는 peak 전위의 변화가 거의 없는데에 반해 KOH

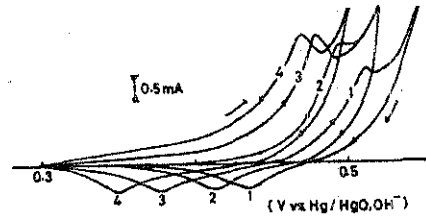


Fig. 5 Cyclic voltammogram of Ni in various concentrations of KOH solution. (sweep rate 6.0mV/s)
1. 10% 2. 15% 3. 20% 4. 25%

농도에 따라 매우 큰 peak 전위의 변화를 가져왔다. 니켈전극은 Hg/HgO, OH⁻인 기준전극의 수산화이온 activity 의존도는 변함없으므로 peak 전위의 변화는 KOH와 약물의 activity에 관련이 있음을 알 수 있다. 반응이 (3)식에 따른다면 주사속도가 일정한 상태에서 KOH농도 변화와 peak 전류와의 관계는 비례성이 있어야 한다. KOH농도 변화와 peak 전류와의 관계를 Fig. 6에 표시하였다. 농도 변화에 따른 peak 전류와의 관계

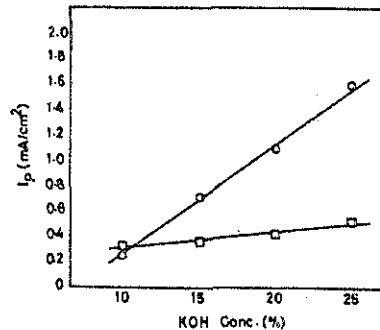


Fig. 6 Influence of KOH concentration on the peak current.
O ; 0.46V(charge), □ ; 0.32V(discharge).

를 보면 충전시의 + 0.46V는 원점을 통하는 직선으로 매우 좋은 비례성을 나타냈으며 (3)식에 잘 부합되었으나, 방전시의 + 0.32V는 농도 의존성이 희박하다.

이상의 결과를 종합해 보건데 니켈의 산화 (충전)시 β -NiOOH가 생성되는 반응은 proton이

확산에 지배되는 반응이라 추정된다.

3-2. X-선 회절 선도의 해석

2절 2항에 표시한 바와같이 산화시킨후 이를 환원시킨 니켈 전극을 Fig. 1-2에 표시한 장치를 사용하여 cyclic voltammogram에 나타난 산화 peak 보다 약간 positive한 전위인 +0.47V 와 산소발생 전위인 +0.58V에서 전 공성을 질소기류 중에서 정전위 전해하여 이를 polystyrene coating을 한다음 X-선 회절 선도를 작성하였으며 아울러 이들 결과를 비교하여 금속 니켈과 수산화 니켈은 120°C로 가열시킨 것도 X-선 회절 선도를 작성하였다. 이를 Fig. 7에 표시하였다.

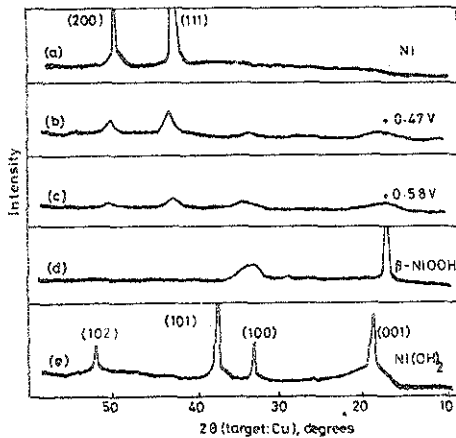


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of Ni electrode obtaining by controlled potential electrolysis in 3.5N KOH solution. (a) Ni metal, (B) +0.47V, (c) +0.58V, (d) β -NiOOH (e) $Ni(OH)_2$. All system are oxygen free.

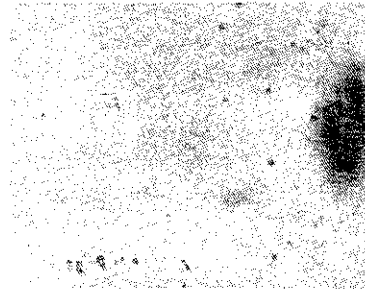
+0.47V나 +0.58V에서 정전위한 결과는 거의 무정형인 β -NiOOH의 성상이 보이며 수산화니켈 생성등은 무정형 때문에 관찰할 수 없었다. 극히 일부의 금속 니켈 peak가 보이나 이는 잔류 자체 금속이 완전히 산화물로 되지 않는 상태이기 때문에 생긴것이라 생각된다.

3-3. 금속 현미경 관찰

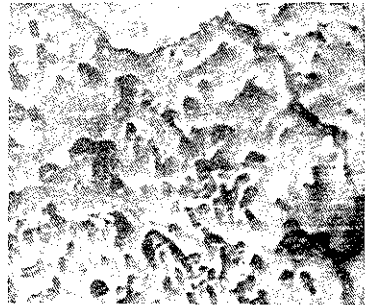
금속 현미경으로 전극표면을 관찰하였다. 주 금속 니켈을 2N KNO_3 + 2N KOH 용액 중에서 100mA/cm², 5분간 양극 산화시키면 표면이 약간 담황색이 되며 이를 3.5N KOH용액 중에서 50mA/cm², 10분간 음극 환원시키면 금속니켈 광택과 같이 된다. 이 환원된 전극을 3.5N KOH중에서 +0.47V 및

+0.58V로 산화시켰다. 결과를 photo.1에 표시하였다. photo.1 (a)는 평면연마한 금속 니켈표면이며 (b)는 +0.47V로 (c)는 +0.58V에서 산화시킨 면이다.

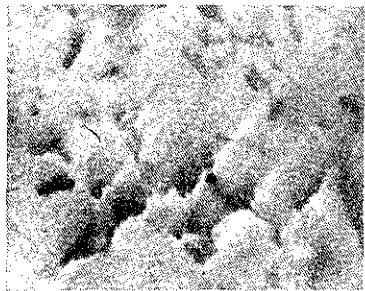
(b)의 경우는 산화물 니켈피막의 분포가 미세하나 전위를 올려 (c)가 되면 거의 전 표면에 산화물 피막이 덮여짐을 알 수 있었다.



(a)



(b)



(c)

Photo. 1 Changes of surface structure during constant-current charge of nickel electrode.

4. 결 론

cyclic voltammometry와 X-선 회절시험 결과로부터 충방전시의 거동에 관한 다음과 같은

결론을 얻었다.

1. 충전시 +0.40V에서 전류가 흐르기 시작하여 +0.47V에 이르면 주된 peak 전류가 흐른다. 역으로 방전시에는 +0.32V에서 peak 전류가 흐른다.
2. 충전시의 +0.47V에서의 peak 전류와 방전시의 +0.32V에서 활성화에너지를 구한 결과 각각 4.1 및 8.9Kcal/mol의 값을 얻었다. 이 활성화 에너지의 값과, peak 전류와 주사속도의 제곱근과의 관계로부터 +0.47V 때의 충전반응은



로서 이때 방출되는 H⁺가 전극면에 접한 OH⁻와 반응하여 물 분자가 되어 전해질 쪽으로 확산되는 proton transfer가 확산에 지배되는 속도결정단계라고 추정하였다.

3. X-선 회절실험의 결과로부터 충전이 +0.47V 이상으로 진행되면 Ni(OH)₂가 무정형인 β-NiOOH가 주로되는 산화물로 변화되어감을 알았다.

1) F. Förster; Z. Elektrochem. 3, 414 (1907)

- 2) J. Zedner, ibid 13, 752 (1907)
- 3) F. Kornfeil, proc. Annuary Battery Res. Develop. Conf, 12th Conf. p18 (1958)
- 4) R. C. Bourgault, B. E. Conway, Can. J. Chem. 38, 1557(1960)
- 5) W. D. Briggs, E. Jones, W. F. K. Wynne - Jones Trans. Farad. Soc. 51, 1433 (1955); 52, 1260, 1272(1956)
- 6) D. Tuom; J. Electrochem. Soc. 112, 1 (1965)
- 7) Okada, et al, Kogyokagaku 53, 5 (1950)
- 8) Sugita, Denkikagaku 24, 300 (1956)
- 9) R. L. Tichenor, Ind. Eng. Chem. 44, 973 (1952)
- 10) B. S. Hobbs, et al, J. Applide Electrochem, 8, 305 (1978)
- 11) G. W. D. Briggs, et al, Electrochimica Acta 7, 241, 249 (1962)
- 12) D. M. MacArther, J. Electrochem. Soc. 117, 422 (1970)
- 13) H. Bode, et al, Electrochimica Acta 11, 1079 (1966)
- 14) P. Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry", p.119, Interscience pub., Inc., N. Y. (1954)
- 15) T. Takamura, Denkikagaku 40, 324 (1972)

질 의 응 답

☐ 마이크로 포러스 크롬도금(미소다공성 크롬도금)면의 마이크로 포어 패턴(micro pore att-ern)을 현미경으로 관찰하고 싶은데 어떻게 하는 것이 좋은가?

☐ 우선 크롬도금면을 세정하고 황산 구리도금(황산구리 200g/ℓ, 황산 75g/ℓ)을 약 5분간 해준다. 니켈층의 노출면에 구리도금이 전착되어 용이하게 관찰할 수가 있다.

☐ 마이크로 포러스 크롬도금의 내식성이 우수

한것은 어떤 이유에서인가?

☐ 보통 크롬도금면에 생기는 균열에 비해 극히 미소한 구멍이 수많이 있어서 니켈층의 노출이 15,000~25,000pores/cm²에 달한다. 이때문에 도금면에 생기는 국부전지가 작게되어 부식 전류가 전면에 균일히 흐르게 되기때문에 국부적으로 부식이 진행되는 일이 없게 되며 동시에 니켈층으로부터 소지까지의 부식속도도 극히 더디게 되는 것이다.