

α -Ni(OH)₂/ γ -FeOOH(an) 전지의 충·방전 및 전기화학적 특성

최병현 · 황금소 · 정원섭* · 김인곤**

부경대학교 자연과학대학 화학과

* 부산대학교 공과대학 금속공학과

** 동의대학교 공과대학 재료공학과

Charge/discharge and electrochemical characteristics of α -Ni(OH)₂/ γ -FeOOH(an) battery

Byung-Hyun Choi, Kum-Sho Hwang, Won-Sub Chung, In-Gon Kim

Department of Chemistry, Pukyung National University

Department of Metallurgical Engineering, Pusan National University

Department of Materials Engineering, Dongeui University

Abstract

현재 가장 널리 사용되고 있는 2차 전지는 Ni/Cd 전지이며 카드뮴 전극의 사용으로 인해 공해 유발 문제를 가지고 있다. 그에 따라 공해 유발문제가 작은 전지를 제작하고자 하는 연구가 전세계적으로 진행되었고, 결과적으로 NiMH 전지가 개발되었다.

그러나 NiMH 전지에 사용되는 MH 전극은 회토류 토금속을 사용하기 때문에 전극 제작 비용이 비싼 단점을 가지고 있다.

본 실험에서는 자연 중 존재량이 많은 철 화합물을 음극 물질로 이용하여 공해 유발 문제와 제작 비용 문제에 대한 대안을 제시하고자 하였다. 전지의 양극 물질은 Kamath에 의해 개발된 α -Ni(OH)₂의 합성법을 응용, 제작하였다. 제작된 α -Ni(OH)₂/ γ -FeOOH(an) 전지의 충·방전 및 전기화학적 특성을 조사하여 보고하였다.

1. 서론

현재 시판되고 있는 전지 중 가장 많이 사용되고 있는 전지는 니켈/카드뮴 전지이다. 이 전지는 리튬 전지에 비해 현저하게 낮은 에너지 밀도, 파워 밀도 및 생산 가격의 증가, 유독성 카드뮴 전극의 사용으로 인한 환경 오염 유발문제 등의 단점을 가지고 있다. 이에 따라 카드뮴 전극의 대체 전극을 제작하고자 전 세계적으로 연구 중에 있으며 그에 대한 훌륭한 대안으로서 NiMH 전지 계가 개발되었다. 그러나 이 전지 역시 MH 전극의 제작에 사용되는 회토류 토금속으로 인하여 제작 비가 많이 든다는 단점을 가지고 있는 실정이다.

이에 비해 철 화합물들은 자연 중의 존재량이 높고 저렴하며, 합성 방법이 비교적 용이하고 재회수율이 높다. 따라서 철 화합물을 이용하여 전지를 제작하면 제작 비용이 작게 들며, 물질 합성 및 전지 제작도 쉬울 것으로 예상된다. 그러나, 철 화합물을 이용한 최초의 전지인 Edison 전지는 철 화합물 고유의 낮은 방전 용량과 그에 따른 전지 무게의 증가 및 고온에서의 높은 자가방전을 등의 문제로 상용화되지는 못 했다. 이 실험에서는 Edison 전지의 연구를 기초로 철 화합물을 이용하여 니켈 이차 전지를 제작하고자 했다.

이 실험에서 사용된 음극 물질인 γ -FeOOH (an)는 일본의 Kanamura 등¹⁾에 의해 연구된 물질로서 1차 리튬 전지용 음극 물질인 FeOCl을 출발물질로 하여 물 분자의 OH⁻ 이온과 FeOCl의 Cl⁻ 이온의 자발적인 치환 반응을 이용하여 만들어진 무정형의 FeOOH이다. 이 FeOOH의 충 간에는

aniline 유도체 등이 intercalation되어 폴리머나 울리고머의 형태로 존재하므로 출발물질인 FeOCl이나 FeOOH에 비해 높은 방전 용량을 나타내는 것으로 보고되어 있다. 특히 anilin과 철의 비율이 1:4가 될 때 가장 높은 220mAh/g의 에너지 밀도를 나타내는 것으로 보고되어 있다.

그리고 니켈 활물질은 일반적으로 니켈 전지계에서 사용되고 있는 β -Ni(OH)₂ 대신 α -Ni(OH)₂를 이용하고자 했다. β 형태의 니켈 수산화물은 충·방전 시에 1개의 니켈 원자의 산화에 대해 0.9개의 전자가 이동할 수 있으나, α 형태의 수산화물을 사용하면 1.3개 정도의 전자가 이동하도록 할 수 있다.²⁾ 그러므로 보다 높은 방전 용량을 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 그러나, α -Ni(OH)₂의 경우에는 전해질로 사용되는 6M KOH 용액에서 극히 불안정하여 실온에서 불과 수 시간만에 β -Ni(OH)₂로 상전환이 일어난다.³⁾ 그러나 Kamath 등⁴⁾은 3가의 양이온을 20% 이상 니켈 원자와 치환시켜 주면 알카리 용액 중에서 보다 안정한 α -Ni(OH)²를 제작할 수 있다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 Kamath의 방법을 응용하여 합성한 α -Ni(OH)₂와 γ -FeOOH(an)를 사용하여 α -Ni(OH)₂/ γ -FeOOH(an) 전지를 제작하고 충·방전 특성과 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

FeOCl은 리튬 1차 전지용 음극물질로서 주로 사용되는 물질이다. 그러나, FeOCl은 전지의 방전

과정 중에 구조가 파괴되어, 다시 FeOCl로 될 수 없는 문제점을 가지고 있다. 즉, FeOCl 자체의 구조 파괴 문제 때문에 2차 전지용 활성 물질로는 사용될 수 없다. 그러나, FeOCl에 유기 화합물의 분자를 intercalation시키면서 물 속의 OH⁻ 이온과 Cl⁻ 이온의 자발적인 교환 반응을 이용하여 새로운 물질을 합성할 수 있다.

이 물질은 기존의 γ-FeOOH와 비슷한 구조를 가지며, 중간에 유기 화합물들(aniline이나 pyridine 유도체들)이 intercalation된 구조를 가진다. 또한, 기존의 γ-FeOOH나 FeOCl에 비해 우수한 가역성과 방전 용량을 가지며 특히 aniline 분자가 FeOOH에 대해 1/4 비로 intercalation된 경우에 최고의 방전 용량을 나타내는 것으로 보고되어 있다. 따라서, 이 실험에서는 FeOCl에 aniline을 침투시킨 γ-FeOOH(an)을 다음과 같이 합성하여 음극 물질로 사용하였다.

2.1 전극 활성 물질의 제작

α -Ni(OH)₂는 Kamath의 제작 방법⁴⁾을 용용하였다. 합성시 1M의 NaOH 70ml에 대해서 Na₂CO₃ 1g, urea 2g, succinic acid 3g의 비율로 녹인 용액에 0.4M의 금속 질산화물 용액 70ml를 혼합하였다. γ-FeOOH(an)은 Kanamura⁵⁾가 사용한 FeOCl 합성법을 이용하여 FeOCl을 합성한 후, 합성된 FeOCl과 물의 비를 4:1로 하여 30°C의 아르곤 분위기에서 9일간 교반하여 합성하였다.

합성된 물질은 FT-IR, XRD 및 SEM을 이용하여 확인하였다.

2.2 전극 및 전지의 제작

니켈 전극의 활물질은 합성된 물질과 acetylene black 및 PTFE를 각각 80:15:5의 비율로 혼합하여 사용하였다. γ-FeOOH(an) 전극의 경우

에도 같은 비율로 혼합 후 15%의 FeS를 첨가하였다. 이 두 혼합 물질을 각각 304 stainless steel 망과 glass paper로 쟁 후 300kg/cm²의 압력으로 10~15분간 압착하여 전극을 제작하였다.

제작된 전극은 polypropylene 격리막과 20ml의 6M KOH 및 5ml의 1M LiOH 전해질을 사용하여 전지로 제작하였다.

2.3 충·방전 특성 조사

충·방전 실험은 양극과 음극으로 구성되는 2극 구성 전지를 이용한다. 본 실험에서는 α -Ni(OH)₂를 양극 재료로 γ-FeOOH(an)을 음극 재료로 사용하였다. 이때 α -Ni(OH)₂는 γ-FeOOH(an)에 비해 월등히 많이 사용되었다. 따라서 전지의 특성은 γ-FeOOH(an) 물질의 특성에 좌우될 것으로 예상된다. 충·방전에 따른 γ-FeOOH(an) 전극 물질의 변화는 순환 전압-전류법 및 분광학적 방법⁶⁾으로 조사·보고하였다.

또한 1.8mA와 2.7~7.2mA의 전류로 충전한 후 1.0mA로 방전시 나타나는 전지의 충·방전 특성을 조사하였다.

2.4 전기화학적 변수의 측정

a.c. Impedance, CA(Chronoamperometry) 및 CC(Chronopotentiometry)를 이용하여 전극/전해질 계면에서의 전기화학적 특성을 조사하였다. 이 실험에서 사용된 장비는 EG&G Potentiostat/Galvanostat (Model 273A)와 EG&G Lock-in amplifier(Model 5210)이다. 그리고, 이 실험에는 3전극 형태의 cell을 이용하였다. 사용된 참조 전극은 Hg/HgO 전극이며, γ-FeOOH(an) 전극에 대한 CV peak는 백금 대극에 대하여 조사하였다.

a.c. Impedance는 100kHz~10mHz의 진동수 범위에서 조사하였다. 이 실험에서 얻을 수 있는

정보는 저항 성분인 R_{ct} (전하 이동 저항), R_p (화산 저항)와 축전 성분인 C_{dl} (전기 이중층 커패시티), C_p (화산 커패시티)이다.

또한 화산 계수는 니켈 전극에 적절한 전위를 가한 후 얻어지는 결과를 i vs. $t^{-1/2}$ 로 도시하여 구한 직선의 기울기에서 Cottrell식⁷⁾으로부터 유도된 다음 식 (1)로 계산된다.

$$i = (D^{1/2} A (C - C_0) n F) / (\pi^{1/2} t^{1/2}) \quad (1)$$

여기서 D 는 화산 계수, A 는 전극 면적, $(C - C_0)$ 항은 전극 표면과 전극 bulk간의 농도 차를 나타낸다. 또한 화산계수는 다음과 같이 (2)식을 이용하여 구할 수도 있다.

$$i = (\alpha D^{1/2} \Delta Q) / (\pi^{1/2} l t^{1/2}) \quad (2)$$

단, 여기서 α 는 수산화물 층의 기하 면적과 실제 면적의 비이고, l 은 수산화물 필름의 전기이중층 두께를 말하며, ΔQ 는 환원 반응 동안 전극에서 얻어진 전하량을 의미한다.

그리고 순환 전압-전류법을 이용하여 활성물질의 산화·환원과 층·방전 과정에 대하여 조사하였다. 본 실험에서는 Hg/HgO 참조 전극을 이용하고 20mV/sec로 전압을 주사하여 6M KOH 용액 내에서의 γ -FeOOH(an) 전극과 α -Ni(OH)₂/ γ -FeOOH(an) 전지에 대하여 조사하였다. 전압 주사범위는 γ -FeOOH(an) 전극에 대해서 -1.4 ~ 0.6V, α -Ni(OH)₂/ γ -FeOOH(an) 전지에 대해서는 -1.3 ~ 0.7V였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합성된 활물질의 확인

합성된 α -Ni(OH)₂와 γ -FeOOH(an)는 각각 FT-IR, XRD 및 SEM을 이용하여 확인하였다

(Fig. 1,~3). 특히, γ -FeOOH(an)의 경우에는 Kanamura 등⁵⁾에 의해 보고된 바와 일치하였다.

α -Ni(OH)₂의 경우에는 1,600 ~ 1,100cm⁻¹ 정도에서 결정 층 간에 침투되어 있는 음이온들 (NO_3^- , CO_3^{2-})로 인한 피크⁸⁾와, 800 ~ 200cm⁻¹에서 brucite 구조의 특성 피크가 나타났다. 그러나, Kamath 등에 의해 보고된 1,020cm⁻¹에서의 Al-OH 흡수 피크는 나타나지 않았다. 이 물질의 정확한 구조에 대해서는 향후 깊은 연구가 필요하다.

SEM 분석 결과 FeOOH(an)의 경우 뾰족한 바늘 형태의 결정 구조를 갖는 물질이 합성되었다. α -Ni(OH)₂는 작고 큰 결정들이 섞여 있는 것으로 나타났으며, 일정한 결정 모양은 나타나지 않았다. 활물질의 결정 구조는 여러 회의 층·방전 이후에 이온이 침투되기 쉬운 무정형으로 바뀌

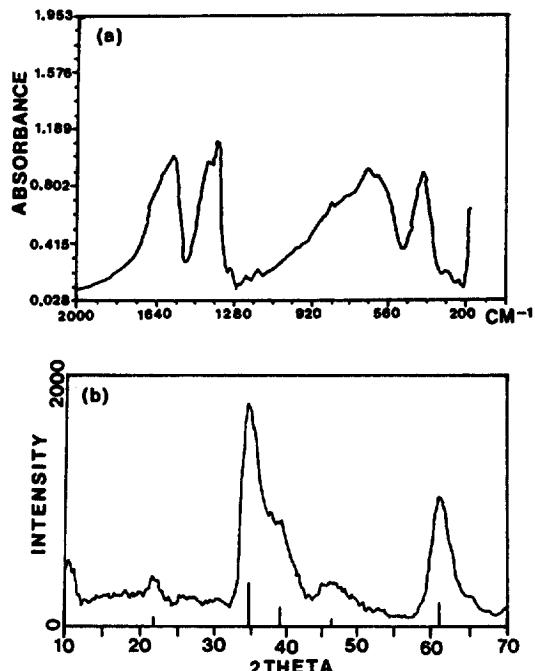


Fig. 1 FT-IR and XRD spectra of α -Ni(OH)₂ active material.

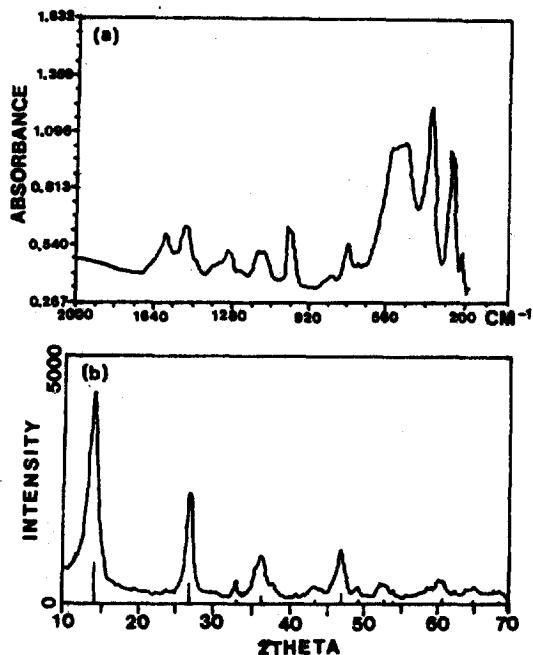


Fig. 2 FT-IR and XRD spectra of γ -FeOOH
(an) active material.

게 되며, 충·방전에 따른 이온의 이동에 따른 결정 형태의 변화도 관찰할 수 있다.⁶⁾

3.2 충·방전 특성

제작된 α -Ni(OH)₂/ γ -FeOOH(an) 전지는 5회 정도의 충·전 주기 내에 완전히 활성화되며 충전 전류에 따라 다른 충·방전 특성을 나타내었다. 전지는 제작 후 5분 뒤에 2.7~7.2mA의 전류로 충전하고 1mA로 1.0V까지 방전해서 그 충·방전 특성을 조사하였고, 결과는 Fig. 4와 같다.

1.8mA로 충전할 때는 1단계 충전(1.4V)/1단계 방전(1.1V)되는 특성을 가지지만, 충전 전류를 2.7mA 이상으로 높일 경우 2단계 충전(1.5V, 1.8V)/2단계 방전(1.35V, 1.1V)된다. 이렇게 충전 전류에 따라 다른 방전 특성이 나타나는 것은 2.7mA

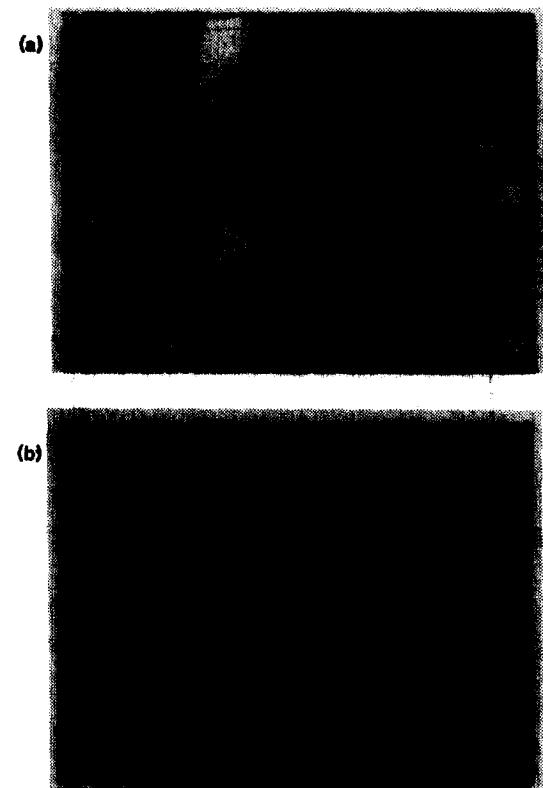


Fig. 3 SEM spectra of γ -FeOOH(an)(a) and α -Ni(OH)₂ active material(b).

이상의 전류에서 전극 활물질이 과산화되어 α (II)/ γ (III) 계가 안정하지 못하기 때문⁶⁾인 것으로 보인다.

2.7mA로 충전할 때 나타나는 두 단계 방전 과정은 다음과 같이 해석하였다. 먼저 1.5V의 충전 평면은 α -Ni(OH)₂가 γ -NiOOH로 산화되는 부분이며, 1.8V에서는 과충전에 의한 전해질 분해와 α -Ni(OH)₂의 충간으로 침투되는 이온들에 의한 것으로 보인다. 또한 두 단계로 일어나는 방전은 다음과 같이 해석하였다. 1.35V에서의 방전은 침투되었던 이온들의 이동에 대한 것이며, 1.1V에서는 γ (III)/ α (II) 계에 의한 방전이 일어난다.

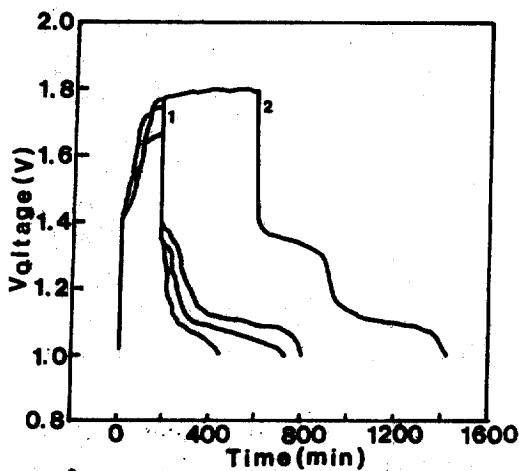


Fig. 4 Charge/discharge characteristics of α -Ni(OH)₂/ γ -FeOOH(an) cell.

Charge current were 2.7mA(3hr(1)) and 7.2mA(10hr(2)), and discharge was performed with -1.0mA.

γ -FeOOH(an) 활물질의 구조도 여러 회의 충·방전에 따라 무정형으로 변화되며, 이는 결정 충간으로 침투되는 이온의 양이 증가하는데 도움이 된다.⁶⁾

그리고, Fig. 5에 충·방전에 따른 방전 용량의 변화를 나타내었다. 방전 용량은 최대 53.52mAh/g을 나타내었고, 이후 100회 충전까지는 40mAh/g 이상의 값을 나타내었다. 음극 물질인 γ -FeOOH(an)의 보고된 방전 용량이 220mAh/g인데 대해 53.52mAh/g의 낮은 방전 용량을 나타내는 것은 양극 물질인 α -Ni(OH)₂의 문제이거나, 전극 구조의 문제인 것으로 보인다. 따라서, 앞으로 양극 물질 대체와 전극 구조 개선에 대한 연구가 수행되어야 할 것으로 보인다. 충·방전에 따라 방전 용량이 감소되는 것은 과방전으로 인한 전해질 분해와 전극 활물질 누출로 인한 것으로서, 전극 구조를 개선하면 개선될 수 있을 것으로 기대된다.

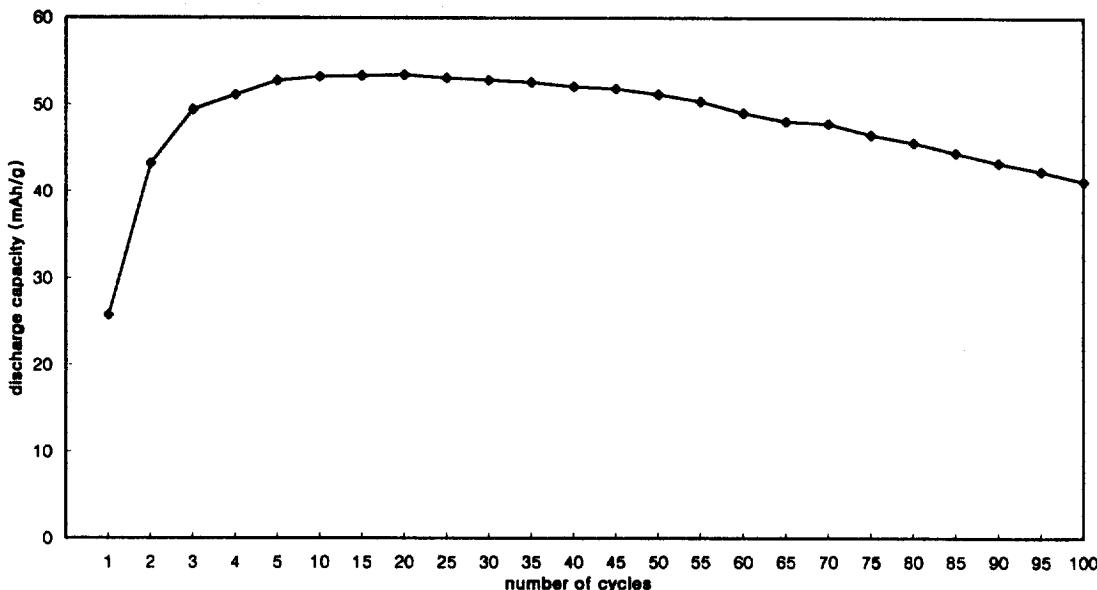
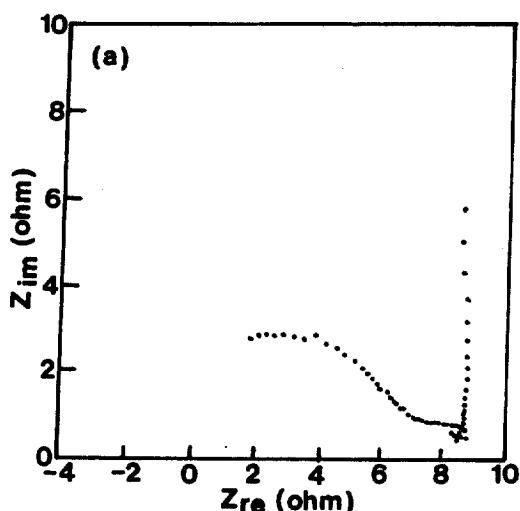


Fig. 5 Variation of discharge capacity on charge /discharge cycle of α -Ni(OH)₂/ γ -FeOOH(an) cell.

3.3. 전기 화학적 특성

3.3.1. 임피던스 파라메타

$\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\gamma\text{-FeOOH(an)}$ 전지의 전극/전해질 계면 구조를 조사하기 위하여, 100kHz ~ 10mHz의 주파수 범위 내에서, peak-to-peak가 10mV인 교류를 공급하였다. 충·방전 전의 전지에 대해 조사된 임피던스의 Nyquist plot과 가정된 등가회로는 Fig. 6와 같다. 또한, 충·방전에 따른 저항 성분(R_{ct} , R_p)과 축전성분(C_{dl} , C_p)의 변화는 Table 1과 같다. 여기서 저항 성분인 R_{ct} 와



(b)

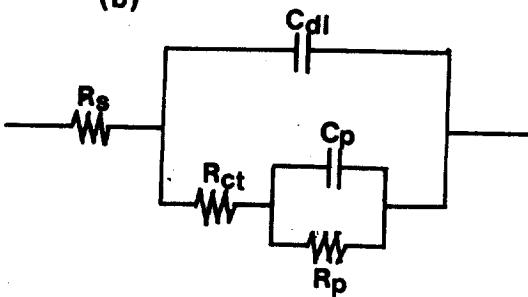


Fig. 6 a.c. Impedance spectra(a) and equivalent circuit(b) of $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\gamma\text{-FeOOH(an)}$ cell.

Table 1 a.c. Impedance parameters of $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\gamma\text{-FeOOH(an)}$ cell on charge/ discharge process

Charge/Discharge	$R_{ct}(\Omega)$	$R_p(\Omega)$	$C_{dl}(\mu F)$	$C_p(mF)$
raw cell	7.75	2.63	0.38	0.11
1st charge	2.16	1.24	29.26	27.70
1st discharge	3.74	0.55	2.30	2.89
3rd charge	0.99	0.26	10.15	15.10
3rd discharge	7.19	0.60	0.41	1.44
6th charge	7.09	3.50	1.42	9.80
1st step of 6th discharge	8.29	0.86	0.30	0.25
2nd step of 6th discharge	0.83	0.45	0.45	8.80

R_p 는 각각 전극 내로의 하전 이동에 대한 저항과 이온 확산에 대한 저항을 나타내며, 축전 성분인 C_{dl} 과 C_p 는 전기 이중층에 대한 축전성분과 이온 확산에 대한 축전 성분을 나타낸다. R_p 와 C_p 는 Walburg Impedance(전해질 내 이온 확산에 대한 Impedance)의 성분이라고 말하기도 한다.

분석 결과 충·방전 전의 전지와 6회 충전 이후의 전지에 대한 값은 서로 비슷하다. 각각의 성분들을 비교하면 6회 충전 이후에 저항 성분은 크게 변하지 않았으나, 축전 성분에 있어서 많은 차 이를 나타냈다. 특히 C_p 는 90배 가량 커졌는데 이는 충·방전 이전에는 이온 등이 침투되기에 부적합했던 활물질의 구조가 6회의 충·방전을 거치면서 이온들이 침투되기 쉬운 무정형으로 변화되기 때문인 것으로 보인다. 또한, 충전시 R_p , C_{dl} , C_p 값은 방전 시보다 크지만, R_{ct} 는 반대의 경향을 나타내고 있다.

3.3.2. 확산 계수

확산 계수를 구하기 위해서는 전극의 단면적을 구해야 한다. 그리고 사용될 수 있는 방법은 BET 흡착식을 이용하는 BET법과 cyclic voltammogram으로부터 구할 수 있는 방법이 있다. 이 실험에서는 BET법을 이용하여 전극의 단면적을 구했다. 확산 계수는 이상의 식(1)과 (2)로부터 계산될 수 있다. 본 실험에서는 α -Ni(OH)₂/ γ -FeOOH(an) 전지의 확산 계수를 직류 방법(CA, CC)과 교류 방법(a.c. Impedance)을 이용하여 구했다(Table 2). 확산 계수는 조사 기법에 따라 수치에 있어서는 많은 차이를 나타내었으나, 충·방전이 계속될수록 값이 커지는 공통점을 가진다. 이는 전지 내 전극 물질이 확산이 보다 쉽게 일어

Table 2 Diffusion coefficient(D_{H_2} : cm²/sec) of α -Ni(OH)₂/ γ -FeOOH(an) cell on charge/discharge process obtained by CA, CC and a.c. Impedance techniques

Charge/ Discharge	D.C. technique		A.C. technique
	CA($\times 10^{-12}$)	CC($\times 10^{-13}$)	Impedance($\times 10^{-12}$)
raw cell	6.79	5.26	0.69
1st charge	2.44	5.18	0.48
1st discharge	2.09	5.20	0.48
3rd charge	1.66	5.21	0.52
3rd discharge	1.50	5.23	0.55
6th charge	7.65	6.49	1.25
1st step of 6th discharge	7.91	6.78	1.98
2nd step of 6th discharge	8.35	7.14	2.15

날 수 있는 무정형으로 구조변환이 일어나기 때문인 것으로 보인다.

3.3.3. 전기화학적 파라메타

이상에서 계산된 확산 계수는 다음 식들을 이용하여, 몇 가지 전기화학적 변수를 계산하는데 사용될 수 있다.⁹⁾ 계산된 파라메타는 Table 3과 같다.

$$D = R \cdot T \cdot \mu \quad (3)$$

$$\lambda = z \cdot F \cdot \mu \quad (4)$$

$$k = l / (A \cdot R_{ct}) \quad (5)$$

$$\Lambda = k/C \quad (6)$$

$$t = \lambda / \Lambda \quad (7)$$

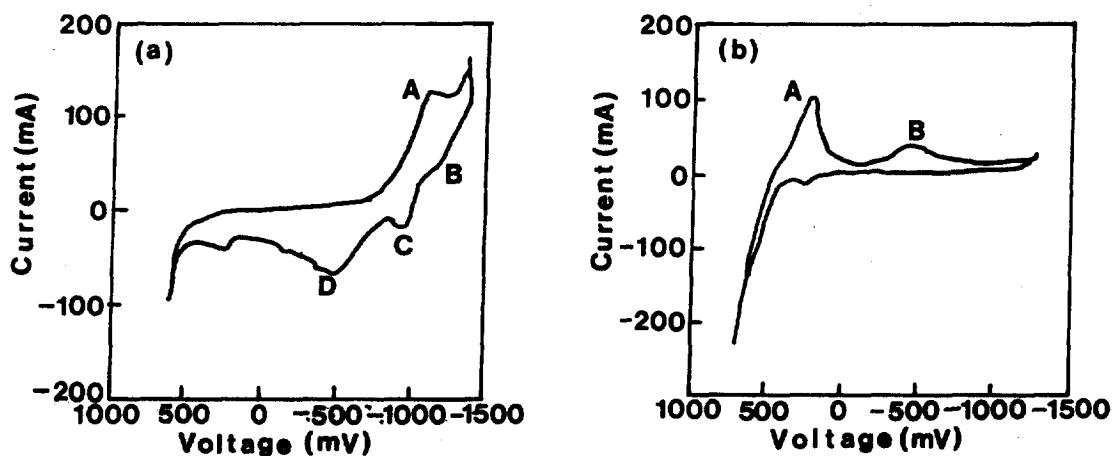
이상의 식에서 μ , λ , k , Λ 는 각각 이동도, 이온 전도도, 전도도, 당량 몰 전도도를 나타낸다. Slaidin 등¹⁰⁾에 의하면 25°C 8M KOH에서 니켈 전극의 방전시 β -NiOOH는 γ -NiOOH보다 작은 양성자 확산 계수 값을 가진다. 또, Mao 등¹¹⁾은 확산계수가 10^{-10} cm²/sec 이상일 때 니켈 전극의 활물질이 완전히 방전될 수 있고, 확산 계수가 작을수록 전극의 방전 전위가 낮다고 보고했다. 실험결과 얻은 확산 계수는 10^{-10} cm²/sec 정도로서 이는 전극이 압착식으로 제작되었기 때문이다 (압착식 전극에 대한 확산계수는 $10^{-10} \sim 10^{-11}$ cm²/sec인 것으로 보고되어 있다). 전극 구조를 개선하면 보다 큰 확산 계수 값을 얻을 수 있을 것으로 보인다. 따라서, 전극 구조를 개선(예를 들면 Nickel foam 전극의 사용)하면 활물질의 이용율, 전지 방전 전위 및 용량을 높이는 효과를 얻을 수 있을 것이다.

3.3.4. 순환 전압-전류법

전극의 반응 기구를 조사하기 위하여 순환 전압-

Table 3 Electrochemical parameters of α -Ni(OH)₂/ γ -FeOOH(an) cell on charge/ discharge process

Charge/ Discharge	D_{H^+} (cm ² /sec)	κ (1/cm · Ω)	A (cm ² /mol · Ω)	λ_{H^+} (cm ² /mol · Ω)	μ_{H^+} (mol · cm ² /J · sec)	t_{H^+}
raw cell	0.69×10^{-10}	1.72×10^{-5}	2.75×10^{-3}	0.53×10^{-3}	2.84×10^{-14}	0.192
1st charge	0.48×10^{-10}	6.17×10^{-5}	9.87×10^{-3}	0.37×10^{-3}	1.98×10^{-14}	0.037
1st discharge	0.48×10^{-10}	3.57×10^{-5}	5.71×10^{-3}	0.37×10^{-3}	1.99×10^{-14}	0.065
3rd charge	0.52×10^{-10}	1.35×10^{-5}	2.16×10^{-3}	0.39×10^{-3}	2.11×10^{-14}	0.180
3rd discharge	0.55×10^{-10}	1.85×10^{-5}	2.96×10^{-3}	0.42×10^{-3}	2.26×10^{-14}	0.142
6th charge	1.25×10^{-10}	1.88×10^{-5}	3.01×10^{-3}	0.96×10^{-3}	5.13×10^{-14}	0.317
1st step of 6th discharge	1.98×10^{-10}	1.61×10^{-5}	2.58×10^{-3}	1.51×10^{-3}	8.12×10^{-14}	0.586
2nd step of 6th discharge	2.15×10^{-10}	1.61×10^{-5}	2.57×10^{-3}	1.64×10^{-3}	8.83×10^{-14}	0.640

Fig. 7 Cyclic voltammogram of γ -FeOOH(an) electrode(a) and α -Ni(OH)₂/ γ -FeOOH(an) cell(b).

전류 법을 이용하여 조사하였다. 충·방전 전의 γ -FeOOH(an) 활물질과 α -Ni(OH)₂/ γ -FeOOH(an) 전지에 대하여 조사한 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 또한, 충·방전에 따른 peak potential과 peak current의 변화는 Table 4와 같다.

γ -FeOOH(an) 전극과 α -Ni(OH)₂/ γ -FeOOH(an) 전지에 대한 이러한 결과로부터, 충·방전 과정을 다음과 같이 가정했다. 먼저, γ -FeOOH(an) 전극(Fig. 6 a)에 대해서는,

Table 4 Peak potential and peak current of cyclic voltammogram of γ -FeOOH(an) electrode and α -Ni(OH)₂/ γ -FeOOH(an) cell on charge/discharge process

Charge/ discharge	γ -FeOOH(an) electrode				α -Ni(OH) ₂ / γ -FeOOH(an) cell			
	oxidation peak		reduction peak		oxidation peak		reduction peak	
	potential (V)	current (mA)	potential (V)	current (mA)	potential (V)	current (mA)	potential (V)	current (mA)
raw	0.23	-42.8						
	-0.53	-69.2	-0.88	33.9	0.22	-30.6	0.23	282.0
	-0.92	-18.2	-1.12	121.7			-0.44	69.5
	-1.17	46.3						
1st charge	0.22	-108.2						
	-0.24	-232.3	-0.90	100.1	—	—	0.18	287.2
	-0.90	-17.6	-1.23	345.2	—	—	-0.45	90.8
	-1.17	44.3						
1st discharge	0.22	-75.6						
	-0.26	-152.7	-0.91	92.5	—	—	0.21	236.2
	-0.88	-3.7	-1.23	291.2	—	—	-0.40	133.9
	-1.16	33.7						
3rd charge	0.32	192.2						
	-0.12	-355.7	-0.96	146.7	—	—	0.14	341.1
	-0.94	-25.7	-1.26	375.6	—	—	-0.37	73.3
	-1.11	0.8						
3rd discharge	0.25	-134.7						
	-0.22	-302.1	-0.98	168.9	—	—	0.19	405.0
	-0.46	296.0	-1.24	398.2	—	—	-0.38	166.0
	-1.16	41.3						
6th charge	0.20	-75.8						
	-0.51	-165.2	-0.88	54.4	—	—	0.13	324.1
	-0.77	-157.5	-1.13	170.1	—	—	-0.44	127.1
	-1.11	1.1						
1st step of 6th discharge	0.29	-41.1						
	-0.44	-269.2	-0.97	121.2	—	—	0.08	279.0
	-0.68	-286.7	-1.26	305.2	—	—	-0.46	132.2
	-0.95	3.2						
2nd step of 6th discharge	0.22	-34.1	-0.96	120.7	—	—	0.08	250.0
	-0.49	-258.9	-1.22	290.8	—	—	-0.45	145.0

① Oxidation process

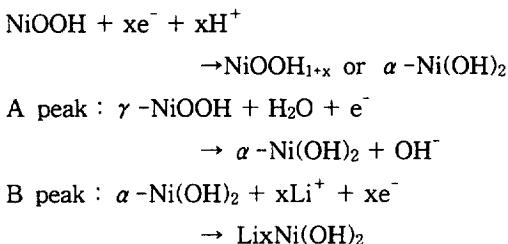
- i) B peak^{12)~14)} : $3\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
- ii) C peak : $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 5\text{OH}^- \rightarrow 3\text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{e}^-$
- iii) D peak¹⁴⁾ : $x\text{Li}^+ + \gamma\text{-FeOOH(an)} \rightarrow \text{Li}_x\text{FeOOH(an)} + xe^-$

② Reduction process

- i) $\gamma\text{-FeOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$
- ii) A peak^{12)~14)} : $\text{Li}_x\text{FeOOH(an)} + xe^- \rightarrow \text{FeOOH(an)} + x\text{Li}^+$

그러나, 충·방전이 계속되면 -0.76V에서 새로운 peak가 나타난다. 이 피크는 $\gamma\text{-FeOOH(an)}$ 전극 물질의 Fe-O 결합을 리튬 이온이 공격하여 Fe-O-Li 결합을 형성하기 때문인 것으로 보인다. 그리고 1.25V까지 방전하였을 경우 Li-O-Fe 결합을 형성했던 리튬 이온이 $\gamma\text{-FeOOH(an)}$ 의 충간으로 이동되어 -0.49V에서 또 하나의 피크가 나타나는 것으로 보인다. 방전이 1.0V까지 완료되었을 때, 리튬 이온은 $\gamma\text{-FeOOH(an)}$ 결정에서 완전히 빠져 나오게 된다.

전지에 대한 voltammogram에서는 방전 과정을 다음과 같이 가정할 수 있다.



전지에 대해 조사한 voltammogram은 충·방

전이 계속되어도 큰 변화를 나타내지 않았으며, 이로부터 전지의 충·방전 기작 자체는 충·방전에 따라 크게 변화되지 않았음을 알 수 있다. 본 실험에서 제작된 전지는 150회 이상 충·방전이 가능한 것으로 조사되었고, 전극의 구조를 개선하여 활물질의 탈락과 변화를 막을 수 있다면, 보다 긴 cycle life도 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

1. $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\gamma\text{-FeOOH(an)}$ 전지는 53.52 Ah/kg의 에너지 밀도를 나타내었고, 이후 100회 충·방전까지 40Ah/kg 이상을 유지하였다. 이는 기존의 Ni/Cd나 NiMH 등에 비하여 낮은 값이지만, Cd 전극 사용으로 인한 공해 유발 문제나 MH 전극의 높은 제작비 등에 대한 대안이 될 수 있을 것으로 보인다.
2. $\alpha\text{-Ni(OH)}_2/\gamma\text{-FeOOH(an)}$ 전지는 충전 전류에 따라 다른 충·방전 특성을 나타낸다. 이는 충전 전류가 높아질 때 활물질이 과산화되어 충간으로 전해질 내의 이온들이 침투되기 때문이다. 또한 충·방전이 계속됨에 따라, 활물질은 이온들이 침투되기 쉬운 무정형으로 점차 구조 변환이 일어난다.⁷⁾
3. 전극 구조를 개선(예를 들어 Nickel foam 전극의 사용)하면 활물질의 활용율, 용량 및 방전 전위를 향상시킬 수 있을 것으로 기대되며, 이는 향후에 연구되어야 할 과제이다.
4. 충·방전에 따른 활물질의 구조 변화도 FT-IR, XRD 및 SEM을 이용, 조사하여 보고하였다.⁷⁾ 이는 충·방전 및 전기화학적 특성을 뒷받침 해 준다.

Reference

1. K. Kanamura, C. Zhen, H. Sakaeba and Z. Takehara, *ibid.*, 138, 331 (1991)
2. H. Bode, K. Dehmelt and J. Witte, *Electrochim. Acta*, 11, 1079 (1966)
3. S. Le Bihan and M. Figlarz, *J. Cryst. Growth*, 13/14, 458 (1972)
4. P. V. Kamath, M. Dixit, L. Indira, A. K. Shukla, V. G. Kumar and N. Munichanddraiah, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 2956 (1994)
5. K. Kanamura, C. Zhen, H. Sakaeba and Z. Takehara, *ibid.*, 138, 331 (1991)
6. B.H. Choi, 'Charge/discharge characteristics and mechanism of α -Ni(OH)₂/ γ -FeOOH (an)', Pusan Fisheries University of Pusan, M.S. Thesis, 1996
7. G. W. D. Briggs and P. R. Snodin, *Electrochim. Acta*, 27, 565 (1982)
8. J. McBreen, W. E. O'Grady, K. I. Pandya, R. W. Hoffman and D. E. Sayers, *Langmuir*, 3, 428 (1987)
9. T. Yeu and R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 1327 (1990)
10. P. D. Lukovtsev and G. J. Slaidin, *Electrochim. Acta*, 6, 17 (1962)
11. Z. Mao, P. De Vidts and R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 54 (1994)
12. G. Laramona and C. Gufierrez, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 2171, (1989)
13. H. Neugebauer, A. Moser, P. Strecha and A. Neckel, *ibid.*, 137, 1472 (1990)
14. A. Hugot-Le Goff, J. Flis, N. Boucherit, S. Joiret and J. Wilinski, *ibid.*, 137, 2684 (1990)