

질산니켈 수용액에서 니켈 소결극판의 부식거동에 관한 연구

박 사 인 · 성 상 현 · 임 찬

삼성종합기술원, 신소재용융연구소

Corrosion Behaviors of Sintered Nickel Plaque in the Nickel Nitrate Aqueous Solution

S. I. Park, S. H. Seong and C. Lim

Materials & Devices Research Center

Samsung Advanced Institute of Technology

P.O. Box 111, Suwon

The sintered Ni plaques are corroded by $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ solution used in the electrode manufacturing process producing $\text{Ni}(\text{OH})_2$. The amount of Ni plaque corroded during chemical impregnation was estimated as a function of impregnation cycle from 1st to 4th cycle by weight changes before and after selectively dissolving $\text{Ni}(\text{OH})_2$ active material in 3.25M NH_4OH + 1.25M NH_4Cl solution. The amount of Ni plaque due to the corrosion measured at first impregnation cycle was 47.5% of that at fourth cycle. Porosity of Ni plaque was increased from 72.0% to 78.2% due to the corrosion during four cycles of impregnation. From the results, the active material produced by chemical impregnation process is concluded to be composed of 43.4% of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ due to the corrosion of Ni plaque and 56.6% of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ due to the chemical conversion of nickel nitrate. Electrode capacity per unit volume and electrode utilization was also measured as a function of loading level of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and the results were discussed in terms of electrical contact pressure on active material and contact area of active material / electrolyte interface.

1. 서 론

전극으로 수산화니켈의 사용이 발표¹⁾된 이래로, 수산화니켈 전극은 Ni-Cd 전지, Ni-Zn 전지 그리고 Ni-MH 전지와 같은 알카리 2차 전지용 양극으로 많이 사용되고 있다. 수산화니켈 전극은 carbonyl nickel에서 추출한 니켈 분말을 니켈 집전체에 소결²⁾시킨 다공성의 소결극판과

이 극판의 기공내에 균일하게 분포되어있는 수산화니켈로 구성되어있다. 소결극판에 활물질인 수산화니켈을 충전시키는 방법에는 전해함침 (electrochemical impregnation)법³⁾과 화학함침 (chemical impregnation)법⁴⁾이 있다. 전해함침법은 소결극판을 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{NNH})$ 수용액에 침적시킨 후에 음극전류를 부과하여 수산화니켈을 소결극판의 기공내에 직접 충전시키는 방법

으로서, 단시간에 활물질의 충전이 가능한 반면에 전류밀도 조절 및 함침액의 조성관리등의 공정변수가 많아서 실제 공정 적용에는 문제가 있다. 그러나 화학함침법은 소결극판을 NNH 수용액에 침적시켜 소결극판의 기공내에 채워진 질산 니켈을 알카리 수용액중에서 화학적으로 치환하여 수산화니켈을 석출시키는 방법으로, 공정에 소요되는 시간이 길지만 공정의 단가가 낮고, 활물질의 분포가 균일한 장점이 있어서 현재 생산공정으로 많이 적용되고 있다.

화학함침법을 이용한 수산화니켈 전극의 제조시 화학적 치환에 의해 석출되는 수산화니켈 이외에, NNH 수용액에서 소결극판의 부식에 의해 생긴 니켈 이온과 질산 이온의 환원 반응에 의해 형성된 수산화 이온이 반응하여 추가적인 수산화니켈⁵⁾이 석출된다. 그래서 함침 전후의 무게 증가분으로는 전극 용량을 정확히 예측할 수 없으며, 정확한 전극 용량의 평가를 위해서는 부식에 의한 활물질의 석출량을 측정하는 것이 필수적이다.

따라서 본 연구에서는 '화학함침법'으로 제조한 함침극판으로부터 활물질만을 선택적으로 용출시키는 방법을 이용하여 함침횟수에 따라 전체 활물질 석출량 및 부식에 의한 활물질 석출량을 측정하여 전극의 용량 특성을 분석하였으며, 이를 통하여 함침공정 단계에서 전극 용량의 예측이 가능하게 되었다.

2. 실험 방법

2.1 전극제조 및 용량측정

2.1.1 소결극판의 제조

본 실험에 사용된 수산화니켈 전극의 제조공정도를 Fig. 1에 나타내었다. carbonyl nickel에서 추출한 니켈분말을 V-mixer를 사용하여 결합제와 혼합한 후, 이 혼합 분말을 압연기를 이용하여 니켈 집전체 위에 dry compaction 하여 성형극판을 제조하였다. 이 성형극판을 일정크기로

절단하여, 수소분위기하에서 소결시켜 기공율이 72%이고 두께가 0.9mm인 소결극판을 제조하였다. 이 소결극판을 110mm x 165mm의 크기로 절단한 후 각각의 무게를 측정(W1)하여 집전체로 사용하였다.

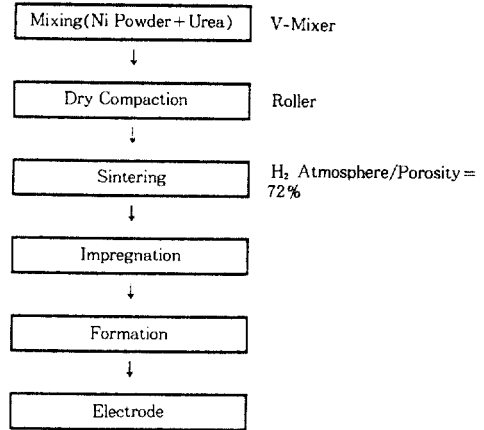
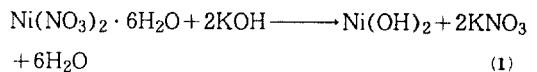


Fig. 1 Production sequence of sintered Ni plaque

2.1.2 함침극판의 제조

본 실험에서는 소결극판에 활물질을 충전시키는 방법으로 화학함침법(Fig. 2)을 사용하였으며, 이 방법은 식(1)에 나타난 반응에 의해 대부분의 활물질을 형성시킨다. NNH 수용액의 제조에는 Shinyo Pure Chemical 사의 NNH와 용매로 증류수를 사용하였고 알카리 수용액의 제조에는 Junsei Chemical 사의 KOH와 용매로 증류수를 사용하였다.



이 함침방법은 NNH 수용액과 석출된 활물질인 수산화니켈사이의 nickel molar density와 차이 때문에 1회에 충전되는 양은 매우 작다. 따라서 목표로 하는 전극 용량을 얻기 위해서는 함침횟수를 여러 번 반복해야만 하는데, 본 실험에서는 4회의 함침을 실시하여 두께가 0.95mm

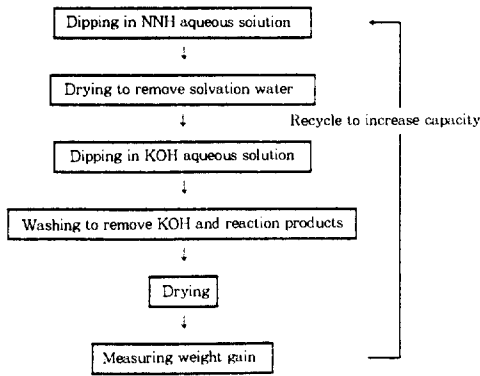


Fig. 2 Process sequence for chemical impregnation of Ni(OH)₂

인 합침극판을 제조하였다. 합침횟수에 따라 시편을 제조하여 무게를 측정(W2)해서 합침량 (weight gain, W2-W1)을 계산하였고, 전극 활물질의 결정구조를 분석하기 위해서 X-선 분석을 실시하였다. 또한 NNH 수용액내에서 소결극판으로부터 용해된 니켈이온이 수산화니켈로 치환되는 정도를 알기 위해서, 소결극판을 NNH 수용액에서만 처리를 한 다음에 수세, 건조하여 무게를 측정하고, 용출실험을 실시하였다.

2.1.3 화성극판의 제조 및 용량측정

합침극판의 화성은 2M KOH의 알카리 수용액에서 고전류로 과충전, 과방전하여 활물질의 활성화 및 합침후에 잔류한 미반응물과 불순물의 제거를 위하여 실시한다. 본 실험에서는 KOH 용액에서 0.2C로 200% 충전, 0.2C로 10% 과방전하는 조건으로 화성을 행하였다. 그 다음에 합침횟수에 따른 전극의 용량은 화성시와 동일한 농도의 KOH 용액에서 0.1C로 160% 충전, 0.1C로 Hg/HgO 표준전극에 대해서 0.1volt까지 방전하여 측정하였다. 이때 사용한 half cell의 구성도를 Fig. 3에 나타내었다.

2.2 수산화니켈의 용출

합침극판으로부터 수산화니켈을 용출하는 목적은 이극판내에 존재하는 활물질의 석출량을 정확히 측정하여, 합침횟수에 따른 합침량의 이

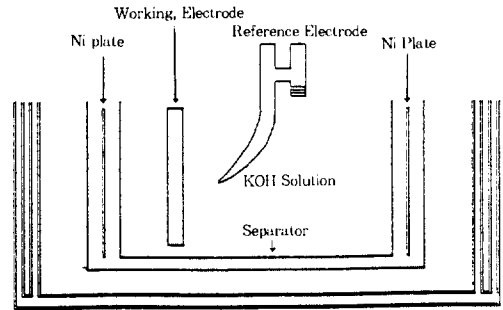


Fig. 3 Schematic sketch of electrochemical cell used in this work

른값과 실험값과의 차이를 규명하고 전극의 이용율을 정확히 해석하는 데 있다. 합침극판으로부터 니켈의 용출없이 이 극판내에서 수산화니켈만 제거하기 위하여 3.25M NH₄OH + 1.25M NH₄Cl의 용출수용액을 제조하였다.

이 용액내에 합침횟수별로 제조한 합침극판과 NNH 수용액에서만 처리를 한 합침극판을 24시간 침적시켜 활물질인 수산화니켈을 전부 제거한 다음에 수세, 건조하여 무게를 측정(W3)하였다. 이 용출극판의 X-선 분석 및 수소환원분위기하에서 열처리 전후의 무게 변화량의 관찰은 합침극판으로부터 수산화니켈이 완전히 제거되었음을 보여주었다.

$$\text{활물질의 석출량} = \text{합침극판의 무게}(W2) - \text{용출극판의 무게}(W3) \tag{2}$$

소결극판의 부식량(%)

$$= \frac{\text{소결극판의 무게}(W1) - \text{용출극판의 무게}(W3)}{\text{소결극판의 무게}(W1)} \times 100 \tag{3}$$

2.3 기공률 측정

2.3.1 소결 및 용출시편의 기공률

각각의 용출 및 소결시편을 50mm x 60mm 크기로 절단한 후에 한국공업규격 KSI.3114에 따라 시편의 건조무게 M1, 수중무게 M2 그리고

포수무게 M3를 측정하여 아래 식에 의하여 기공율을 측정하였다.

$$\text{기공율}(\%) = \frac{M3 - M1}{M3 - M2} \times 100 \quad (4)$$

2.3.2 함침 및 화성극판의 기공률

함침 및 화성시편의 기공률 측정은 집전체, 함침 및 화성극판을 50mm x 60mm의 크기로 절단하여 건조 무게, 석유내에서의 무게 그리고 석유가 함침된 무게를 기본으로 한다. 자세한 기공률 측정방법은 다음과 같다. ① 시편의 건조(25°C)무게를 측정한다.(A g) ② 석유가 들어있는 용기에 시편을 넣고, 약 30분동안 진공 b 을 유지하여 0.01-0.07atm이 되도록 하면 시편의 기공으로부터 공기가 빠져나와서 기공은 석유로 가득채워진다. 이 시편을 꺼내어 5분내에 석유가 들어있는 용기내에서 시편을 부상시켜 시편의 무게를 측정한다. 이때 시편은 저울과 직접 접촉하지 않는다.(B g) ③ 위의 시편을 꺼내어 표면에 있는 석유를 제거하고 시편의 무게를 측정한다. 이때 석유의 증발을 방지하기 위하여 뚜껑이 있는 용기를 사용한다.(C g) ④ 정확한 결과를 얻기 위하여 집전체의 건조(25°C) 무게를 측정한다.(D g) ⑤ 석유가 들어있는 용기내에서 집전체를 부상시켜 집전체의 무게를 측정한다. 이때도 집전체는 저울과 직접 접촉하지 않는다.(E g)

$$\text{기공율}(\%) = \frac{C - A}{C - B - (D - E)} \times 100 \quad (5)$$

3. 실험결과 및 고찰

3.1 활물질 석출량의 분석

화학함침의 특성은 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O(NNH) 수용액에서 소결극판이 심하게 부식되는 것이다. 이것은 다음과 같은 반응에 의하여 활물질인 수산화니켈을 소결극판의 기공에 석출시킨다.

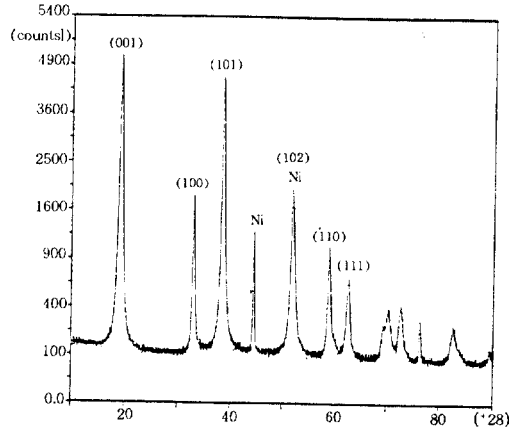
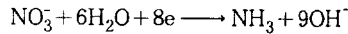


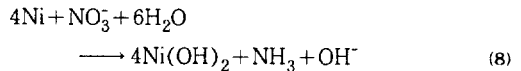
Fig. 4 Intensity vs. 2θ obtained from Ni(OH)₂ impregnated electrode



반응(6)에 의해서 다음과 같은 질산이온의 환원반응이 일어난다.



위와 같이 NNH 수용액에서 니켈이온 농도의 증가와 소결극판의 기공에서 수산화이온의 형성은 전극활물질인 수산화니켈의 석출을 초래한다.



본 실험방법으로 제조한 함침극판의 X-선 회절분석(Fig. 4)을 통하여 활물질이 수산화니켈임을 확인하였고, 이 활물질의 형태는 Ni(OH)₂ · 0.3H₂O로 0.3H₂O의 결정수를 포함하고 있다고 보고⁶⁾된 바 있다. NH₄OH/NH₄Cl 용출용액을 사용하여, 본 함침실험조건에서 함침횟수별로 제조한 함침극판으로부터 활물질을 용출시켜서 소결극판과 용출극판의 무게차이로부터 측정된 소결극판의 부식량(식(3))을 함침횟수에 따라 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5의 (a)에서 1회 함침

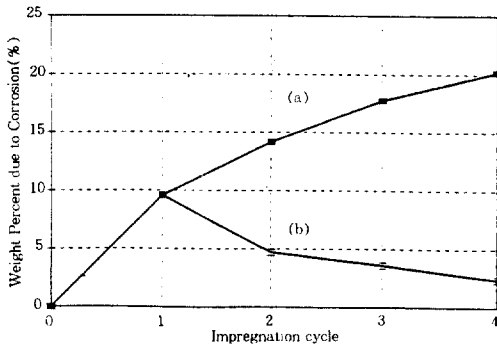


Fig. 5 Weight percent of Ni plaque corroded by $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution measured as a function of impregnation cycle

(a) cumulative value (b) incremental value

후 소결극판의 부식량은 9.6%로 전체 부식량 (20.2%)의 47.5%가 1회 함침시에 발생함을 알았다. 또한 Fig. 5의 (b)에서 함침횟수가 증가함에 따라 단계별 부식량이 점점 감소하는 것은 소결극판의 기공에 석출되는 수산화니켈의 양이 점점 증가하기 때문으로 생각된다. 4회 함침후 NNH 수용액에서 소결극판이 부식에 의해 20.2%까지가 산화되기 때문에 기공율(식(4))이 함침전 72%에서 78.2%로 증가했다. 함침극판으로부터 활물질의 용출후 측정된 극판의 기공율과 표면부식 상태를 함침횟수따라 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 전자현미경 사진은 함침후 소결극판의 부식과 이에 기인한 기공율의 증가를 확인해 주는 간접적인 증거이다.

소결극판은 NNH 수용액과 KOH 수용액의 연속적인 처리를 통하여 활물질을 소결극판의 기공에 축적시킨다. NNH 수용액에서 소결극판의 부식에 의해 생긴 니켈이온이 수산화니켈을 형성하는 정도를 확인하기 위하여, NNH 수용액에서만 처리를 한 함침극판의 활물질 석출량을 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ 용출용액을 사용하여 분석하였다. 그 결과 부식에 의해 생긴 니켈이온의 91%가 수산화니켈로 형성됨을 알 수 있었다.

따라서 Fig. 8에 나타낸 것과 같이 화학함침시 소결극판의 기공에 석출된 활물질의 전체 생성

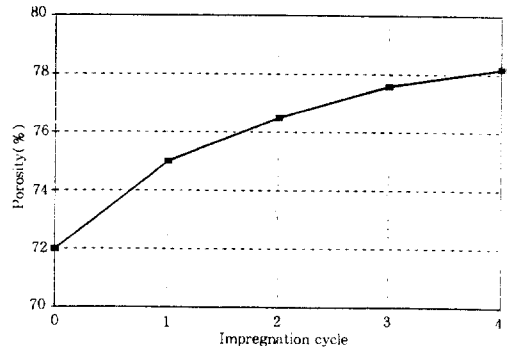


Fig. 6 Porosity variations of impregnated electrodes after dissolving the active material with impregnation cycles

량(c)을 NNH 수용액에서 소결극판 자체의 부식에 의한 생성량(a)과 질산니켈과 알카리의 반응에 의한 생성량(b)으로 분석하였다. 또한 이 Fig. 8에는 3.2절에서 상세하게 설명할 이론 활물질 석출량(d)을 함께 표시했는데, 질산니켈과 알카리와의 반응에 의한 석출량과 이 이론량이 함침 초기에는 잘 일치하지만 후기에는 편차가 점점 증가하고 있다. 이것은 함침횟수가 증가함에 따라 기공내에 석출된 활물질의 양이 증가해서 상온 건조시 NNH 수용액이 극판 표면으로 용출되기 때문으로 생각된다. 고찰한 바와 같이 부식에 의한 효과가 가장 큰 1회 함침후, 부식에 의한 활물질 석출량은 반응에 의한 양보다 오히려 약간 크다.

전체 활물질 석출량중에서 부식에 의하여 43.4%가 생성되기 때문에 소결극판의 부식량을 일정하게 유지하는 것은 전체 활물질 석출량의 일정성을 보장하며, 이것은 고용량의 재현성있는 전극을 제조하는 데 있어서 중요한 인자중의 하나라고 생각된다.

3.2 함침량의 이론값과 실험값에 대한 차이 규명

함침횟수 따라 제조된 함침극판과 소결극판의 무게 차이를 이용하여 실험적으로 측정된 함침량과 본 실험에서 사용한 NNH 수용액의 농도

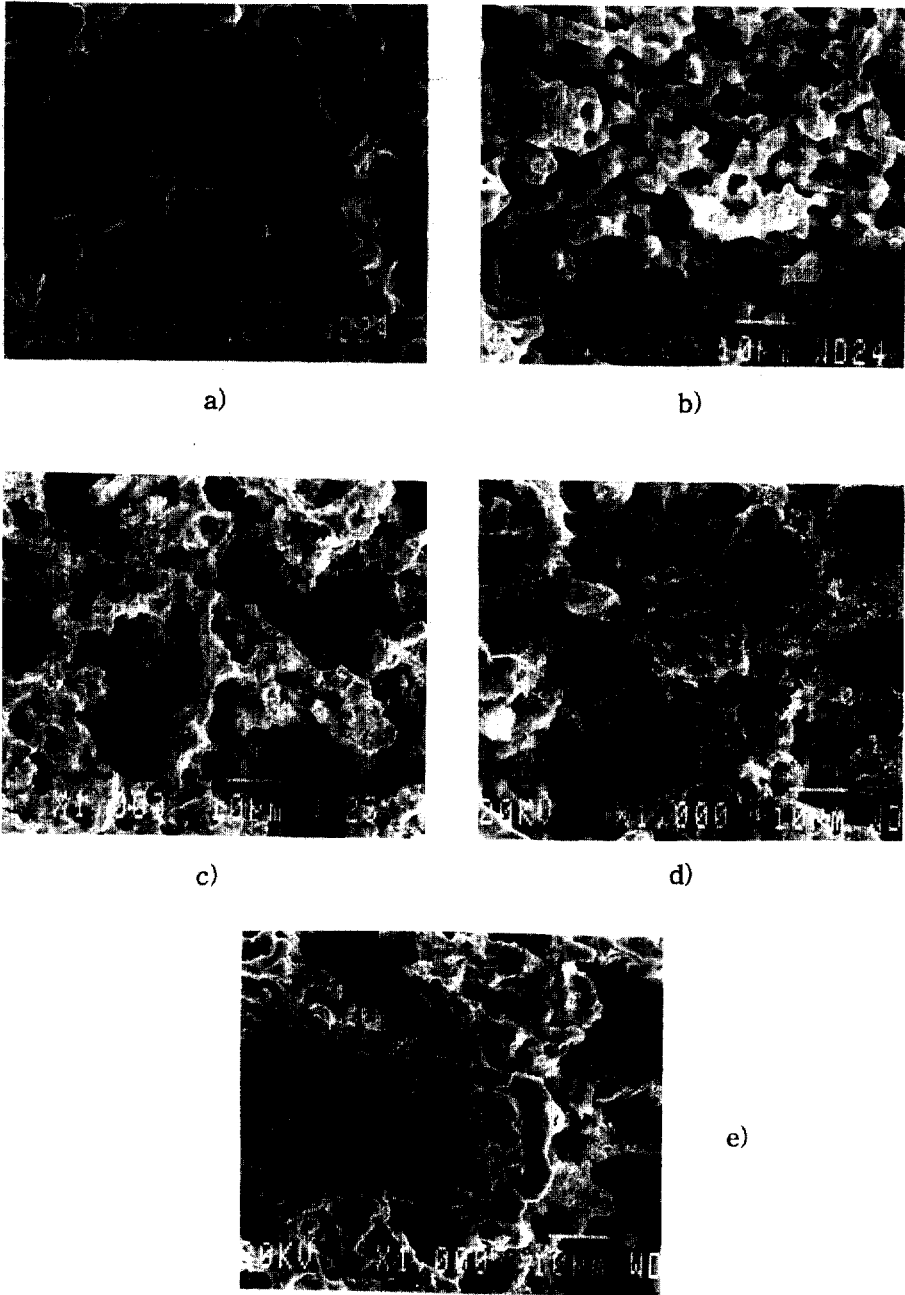


Fig. 7 SEM micrographs of impregnated electrodes after dissolving $\text{Ni}(\text{OH})_2$ active material in leaching solution (a) as sintered (b) 1st impregnated (c) 2nd impregnated (d) 3rd impregnated (e) 4th impregnated

조건과 다음의 가정을 만족하면서 이론적으로 계산된 함침량을 함침횟수에 따라 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9의 (a)에서 알 수 있는 것과 같이

이론적으로 NNH 수용액에서 1회의 함침에 의해서 석출된 수산화니켈이 점유하는 부피는 소결극판의 유효한 기공부피에 대해서 단지 13.3%

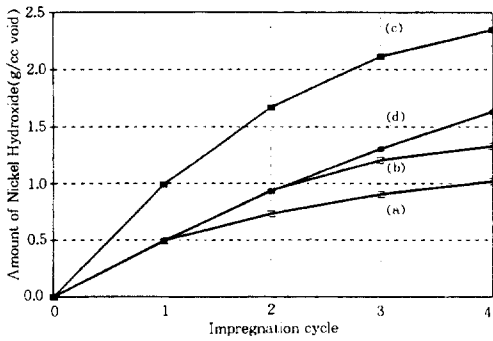


Fig. 8 Variations of the amount of $Ni(OH)_2$ with impregnation cycles (a) value due to the corrosion (b) value due to the chemical conversion (c) total value (d) theoretical value

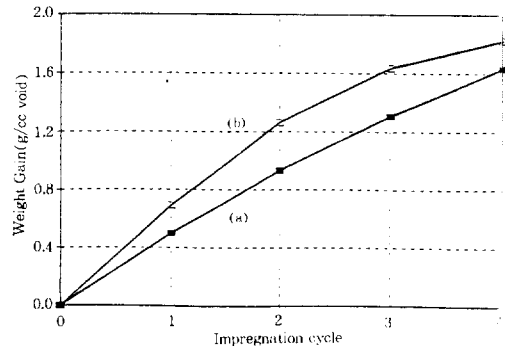


Fig. 9 Weight gain vs. impregnation cycle (a) theoretical (b) experimental

Assumptions used for the calculation in the theoretical amount of active material impregnated

- 1) 함침중 소결극판의 부식은 전혀 발생하지 않는다.
- 2) 일정 농도의 NNH 수용액에 침적된 소결극판의 모든 기공은 같은 농도의 NNH 수용액으로 완전히 채워진다.
- 3) 건조에 의해 소결극판내의 NNH 수용액은 모두 NNH 결정으로 석출된다.
- 4) 알카리 용액에서 소결극판의 NNH 결정은 모두 수산화니켈로 된다.

만을 차지하고 있다. 즉, 1회의 함침으로 소결극판에 석출될 수 있는 수산화니켈의 최대량은 소결극판의 단위 기공부피에 대해서 0.5g뿐이다. 이 값은 함침액의 농도 및 함침시간에 따라 변화하지만 함침시간에 의한 영향은 농도에 의한 영향과 비교할 때 매우 작기 때문에 무시할 수 있다. 이와같이 1회의 절대 함침량이 적은 것은 NNH 수용액과 석출된 수산화니켈의 nickel molar density 차이에 기인하는 것으로 판단된다.

실험적으로 측정된 함침량(b)은 대히 이론값(a)보다 큰 것을 알 수 있다. NNH 수용액에 침적후의 건조조건이 상온이기 때문에 소결극판내의 NNH 수용액이 모두 NNH 결정으로 석출되지 못하고 일부가 극판 표면으로 유출되어 함침량을 감소시키는 요인으로 작용함에도 불구하고

실험값이 이론값보다 큰 이유는 3.1절에서 분석한 바와같이 소결극판 자체가 NNH 수용액에서 부식되기 때문으로 생각된다. 즉, 전체 함침량은 부식에 의해 석출된 수산화니켈과 질산니켈과 KOH의 반응에 의해서 석출된 수산화니켈의 합으로 나타나기 때문에 이론 함침량보다 실험값이 NNH 수용액에서 소결극판의 부식이 일어나는 함침조건에서는 항상 큰 값을 나타내게 된다

3.3 전극의 전기화학적 특성

소결극판의 기공에 석출되는 수산화니켈의 양은 함침방법, 함침조건 그리고 함침횟수등에 의존하면서 넓은 범위로 변화될 수 있다. 본 실험 조건으로 제조된 전극의 기공율(식(5)), 용량 및 이용율(식(2) 이용)이 앞의 절과 같은 방법으로 측정된 수산화니켈량에 따라서 어떻게 변화하는 지를 Fig. 10과 Fig. 11에 나타내었다. 수산화니켈의 양이 증가함에 따라 함침 및 화성극판의 기공율은 비례적으로 감소하였다. 또한 함침극판의 화성시 극판내에 존재하는 미반응물인 질산이온 및 불순물이 제거되고 적은 양의 활물질 탈락도 발생하기 때문에, 함침극판의 기공율보다 화성극판의 기공율이 활물질 석출량의 전 영역에서 크게 나타났다.

수산화니켈의 석출량이 증가함에 따라 전극의 이용율은 처음에는 작지만 점차 증가하여 기공내에 활물질의 석출량이 과도하게 되면 약간 감

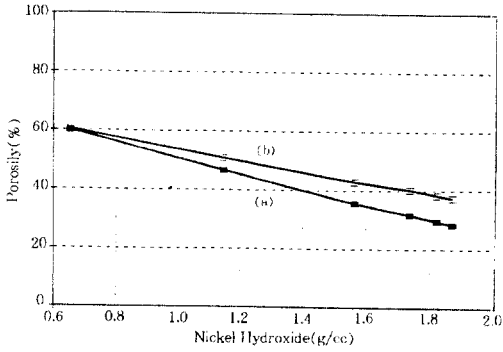


Fig. 10 Changes in electrode porosity with loading level of Ni(OH)₂

(a) chemically impregnated electrode (b) formed electrode

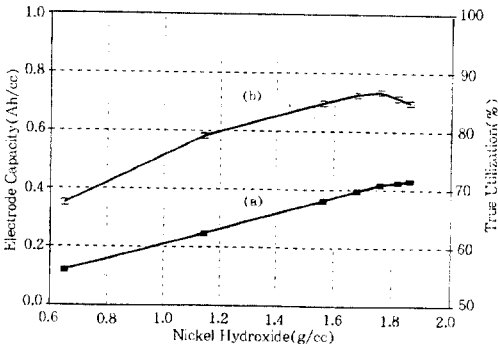


Fig. 11 Electrode capacity and utilization of Ni(OH)₂ measured as a function of loading level of Ni(OH)₂

(a) electrode capacity per unit volume (b) true utilization

소하는 경향이 나타났다. 이와같은 활물질 석출량에 대한 전극 이용율의 의존성은 다음과 같이 설명할 수 있다. KOH 수용액내에서 전기화학반응은 활물질과 기공의 내부 표면적, 즉 소결극판(도전체)와의 접촉성에 의존하는 고상반응이다. 화성시 전극을 충방전하면 활물질의 결정구조변화 및 부피변화가 발생하기 때문에 활물질과 소결극판사이에 압력을 유발시킨다. 이 압력에 의존하는 활물질과 소결극판과의 접촉성은 소결극판의 기공내에 존재하는 활물질양에 의존할 것이다. 활물질에 작용하는 압력은 기공내의

활물질량이 적절한 수준을 유지할 때 최대의 능력을 발휘할 수 있을 것으로 생각되며, 이러한 관계는 전극두께 및 기공율과 관계가 있는 것으로 여겨진다. 일반적으로 portable 전원용의 수산화니켈 전극은 용량이 크도록 설계되어 있다. 그러나 전기자동차용으로서의 전극은 용량뿐만 아니라 고율방전특성, 최대출력밀도(W/kg) 등의 항목도 고려해야만 한다. 따라서 지금까지의 실험결과와 자료등을 종합해볼 때 수산화니켈 전극을 전기자동차용 전원의 전극으로 사용하기 위하여는 용량에 있어서 약간의 희생이 있더라도 소결극판의 기공내에 석출되는 활물질의 양 및 화성공정후 전극의 기공율등을 적절히 제어해야만 할 것으로 생각된다.

본 실험에서 채택한 조건을 사용하여 제조한 수산화니켈 전극을 분석한 결과, 전극단위부피당 용량이 0.39Ah/cc, 이용율 86.3% 그리고 화성후 기공율이 40.3%로 전기자동차용 전원의 전극으로서 적절한 수준에 있는 것으로 판단되며, 이러한 전극특성을 향상시키기 위하여는 Co 등의 금속원소를 첨가^{7), 8)}하여 보다 좋은 효과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

- 1) 소결극판의 함침공정에 있어서 1회 함침후의 부식량은 전체 부식량의 47.5%로, 극판의 활물질 석출량을 조절하기 위하여는 제 1회째의 함침공정을 제어하는 것이 필수적이다.
- 2) 함침시 소결극판의 부식에 의해 기공율 72%의 소결극판은 함침후 78.2%의 기공율을 갖는 극판으로 변화되었다. 이러한 부식특성을 이용하여 극판의 용량을 증가시킬 수 있으리라 판단된다.
- 3) 소결극판의 기공에 생성된 전체 활물질 석출량은 Ni(NO₃)₂·6H₂O 수용액에서 소결극판 자체의 부식에 의해서 43.4% 그리고 질산니켈과 KOH와의 반응에 의해서 56.6%가 생성되어

합침공정의 활물질 형성과정을 명확히 파악할 수 있었다.

4) 부식에 의해 석출된 수산화니켈이 질산니켈과 KOH와의 반응에 의해서 석출된 것에 기여하므로 이론 함침량보다 실험적으로 측정된 함침량이 항상 큰 값을 나타낸다.

5) 본 실험에서 사용한 조건으로 제조한 수산화니켈 전극은 활물질 석출량이 1.68g/cc, 이용율이 86.3% 그리고 화성후 전극의 기공율이 40.3%로, 이용율을 보다 향상시키기 위해서는 Co 등의 금속원소를 첨가하는 것도 효과적인 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. C. Desmazes, U.S. Patent **402**, 006(1889).
2. V. A. Tracey, Powder Metall., **8**, 241(1965).
3. E. Haeussler, Power Sources, **1**, 287(1966).
4. A. Fleischer, Trans. Electrochem. Soc., **94**, 289 (1948).
5. Y. M. Pozin, E. I. Gamaskin and N. E. Grilikhes, Powder Metall., **7**, 74(1967).
6. Y. M. Pozin, Y. S. Golub, Y. B. Leontiev and A. P. Balkin, A. C. #616670, USSR(1977).
7. D. H. Fritts, J. Power Sources, **6**, 171(1981)
8. D. H. Fritts, J. Power Sources, **6**, 327(1981)