

페이스트식 니켈 전극을 위한 고밀도 수산화 니켈의 제조

최재훈*, 백지흠, 조원일, 조병원, 윤경석, 주재백*, 손태원*
 한국과학기술연구원 화공연구부
 홍익대학교 화학공학과*

Synthesis of High Density Nickel Hydroxide Used in Pasted Nickel Electrodes

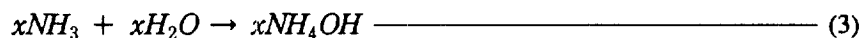
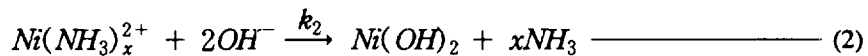
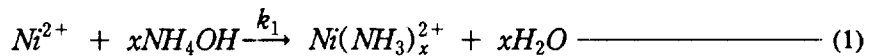
J.H. Choi*, C. H. Paik, W.I. Cho, B.W. Cho, K.S. Yun,
 J.B. Ju*, and T.W. Sohn*
 Division of Chemical Engineering, KIST
 Dept. of Chem. Eng., Hongik University*

1. 서론

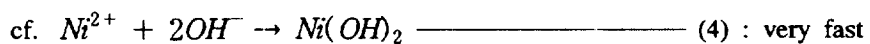
Ni-Fe, Ni-MH의 2차전지들은 기존의 납축전지나 Ni-Cd전지에 비해 이론 용량이 크고 공해가 없으므로 더 우수하다고 할 수 있다. 그러나 이러한 2차전지들은 충방전시의 음극 활물질 1몰당 전하량이 니켈 양극의 2배가 되며, 활물질의 밀도도 2배 이상 되므로, 니켈양극의 에너지 밀도가 음극에 비하여 현저히 낮게 된다. 그러므로, 전지의 고용량화를 위해서는 니켈양극의 고용량화가 선결과제로 대두 되는데, 기존의 제조방법(소결식)으로는 고용량화에 한계가 있으므로, 최근에는 고용량화, 대형화가 가능하고 공정이 간단한 페이스트식으로 전환되고 있다.

본연구에서는 페이스트식 니켈 양극에 사용되는 고밀도 수산화니켈 분말 (입경: 5~15 μm , 형상:구형, 겉보기 밀도: 1.4~1.7g/cm³)의 연속제조에 목표를 두고 C.S.T.R에서의 최적 조건을 찾고자 하였다.

제조공정의 주요 반응식은 다음과 같다.



(where, $x = 1 \sim 6$)



수산화 니켈은 (4)의 반응으로 쉽게 얻을 수 있으나 입자의 모양이 불규칙하고 매우 크며, 밀도가 낮으므로 (1) ~ (3)의 반응으로 속도를 제어하면 고밀도의 제품을 얻을 수 있다.

그리고, 입자의 크기 조절을 위하여 "국부적 과포화(local supersaturation)"의 개념을 도입하였는데, 이 이론의 주요한 내용은 (1) 핵생성(nucleation)은 국부적 과포화(local supersaturation)에 의존하며, (2) 입자성장(crystal growth)은 평균 과포화(mean supersaturation)에 의해 결정된다는 것으로, 결국은 ($\epsilon_{local} / \epsilon_{mean}$)비의 값이 커질수록 입자의 크기는 작아진다는 것이다.

2. 실험

크기 3.5L C.S.T.R을 50℃의 항온조에 설치하고, 500~800rpm 으로 교반하면서, 원료 용액 (1.2M NiSO₄, 12M NH₄OH, 6M NaOH 용액)은 일정하게 또는 펄스로 주입하며, 평균 체류시간(t_r)은 2~4 hr, 원료의 몰비는 NH₄OH/NiSO₄ = 0.5~2.0; NaOH/NiSO₄ = 1.5~2.5로 변화시키며 제품을 얻은후 SEM을 통하여 입자의 모양, 크기등을 관찰하고 겉보기 밀도를 측정하였다.

3. 결과 및 토론

Table.1의 실험예를 통하여 밀도가 1.5 ~ 1.65 g/cm³ 인 고밀도 수산화니켈을 얻을 수 있었는데, Fig.1에서 보는 것 처럼 NaOH를 일정하게 주입 할 때보다 펄스로 주입 할 때에 대체로 더 작은 입자를 얻을 수 있었고, 이것은 국부적 과포화(ϵ_{local}) / 평균 과포화(ϵ_{mean}) 비가 커질수록 평균 입자의 크기가 작아진다는 핵 생성에 관한 이론이 잘 적용됨을 보여준다.

이와같이, 국부적 과포화(local supersaturation)가 커진다는 것은 결국 과포화(supersaturation)되어 결정이 생기는 속도에 부분적인 차이가 생겨서 속도가 빠른 부분은 핵이 생성되고, 속도가 느린 부분은 결정 성장에 기여하게 되는 것으로 생각된다.

또한, 수산화 니켈의 생성반응 (1) ~ (3)에서, $C_{Ni^{2+}} = \text{const}$ (\because CSTR), $C_{NH_4OH} = \text{const}$ (\because 암모니아는 반응에 참여하여 소모되지 않음), 기초반응이라 가정하면, 반응 속도식을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$-r_{Ni^{2+}} = k_1 C_{Ni^{2+}} C_{NH_4OH}^x = k_1' C_{Ni^{2+}} = k_1'' \quad (5)$$

$$\begin{aligned} r_{Ni(NH_3)_x^{2+}} &= k_1 C_{Ni^{2+}} C_{NH_4OH}^x - k_2 C_{Ni(NH_3)_x^{2+}} C_{OH^-}^2 \\ &= k_1'' - k_2' C_{OH^-}^2 \quad (6) \end{aligned}$$

$$r_{Ni(OH)_2} = k_2 C_{Ni(NH_3)_x^{2+}} C_{OH^-}^2 = k_2' C_{OH^-}^2 \quad (7)$$

$$\therefore r_{Ni(OH)_2} (\text{OH}^- \text{ pulse on}) > r_{Ni(OH)_2} (\text{OH}^- \text{ pulse off}) \quad (8)$$

$$r_{Ni(OH)_2} (\text{fast}) \leftrightarrow r_{Ni(OH)_2} (\text{slow})$$

$$\approx \text{Nucleation} \leftrightarrow \text{growth} \quad (9)$$

그러므로, 주기적인 On / Off는 주기적인 반응속도 변화를 유도하고, 이것은 국부적 과포화(local supersaturation)를 증가시킨다.

그러나, on : off 비가 너무 커지거나 주기가 길어지면 주입 되는 순간에 국부적으로 반응하는 NaOH의 양이 과잉으로 되고, 과잉의 NaOH는 (6)에서 $k_2 C_{OH}^2 > k_1$ 이 되어 (4)와 같은 반응이 진행 되므로 고밀도의 제품을 얻을 수 없다. Fig.2는 펄스비에 따른 겔보기 밀도값을 Hall과 Tanaka사의 제품과 비교해 나타낸 것이다.

참고문헌

1. Mersmann, A. : "Crystallization technology Handbook" , 263~274(1994)
2. Portemer, F. : J. Electrochem. Soc., 139, 671(1992)
3. 日本 公開特許公報 昭62-136761,(1987)
4. 海容英男 외 : National Tech. Rept., 32, 631(1986)

Table.1. $t_R = 3\sim 4\text{hr}$, $x(\text{Assumed all ammonia is complexed with Ni}^{2+}) = 3\sim 3.5$,
 $T = 50^\circ\text{C}$, $\text{rpm} = 600\sim 700$

| method of NaOH injection | t_R (hr) | On : Off | Aparent density |
|---------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------|
| Pulsed NaOH injection | 3 | 1 : 2 (30sec:60sec) | 1.58 |
| | | (40sec:80sec) | 1.40 |
| | 4 | 1 : 3 (20sec:60sec) | 1.52 |
| | | (30sec:90sec) | 1.54 |
| | | (40sec:120sec) | 1.55 |
| | | 1 : 3 (30sec:90sec) | |
| 3 | 1 : 5 (30sec:150sec) | 1.65 | |
| | 1 : 8 (30sec:240sec) | 1.54 | |
| | 1 : 10(30sec:300sec) | 1.23 | |
| Continuous NaOH injection | | | |

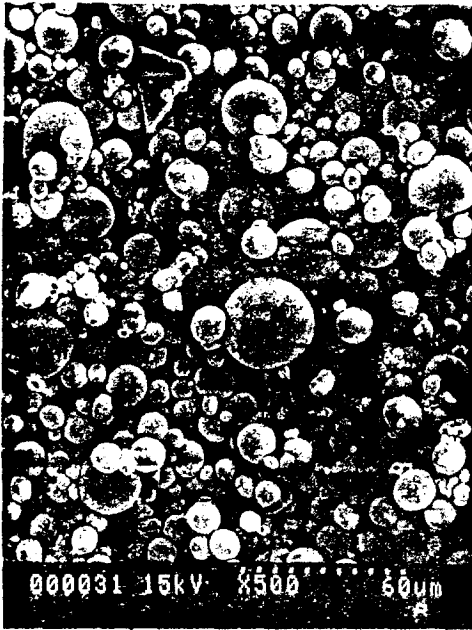


Fig.1a. Scanning Electron Micrograph of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Produced by continuous NaOH injection.

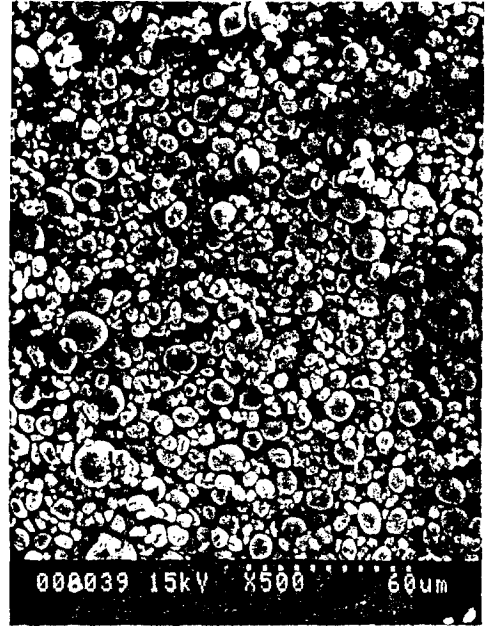


Fig.1b. Scanning Electron Micrograph of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Produced by pulsed NaOH injection.

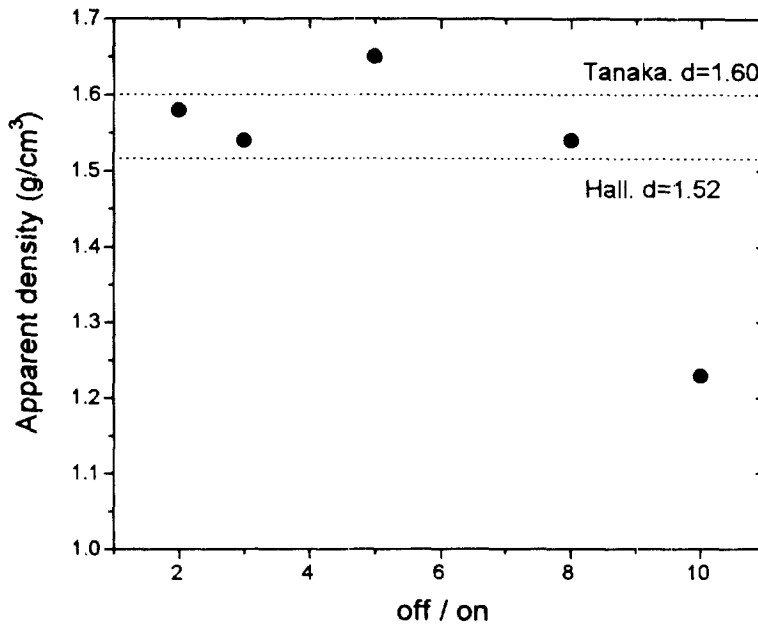


Fig.2 Relations of Apparent Density - Off/On