

BF02

LPBD를 이용한 Ni(OH)₂ 박막전극의 충방전시 발생하는
내부응력 변화에 대한 연구 (II)

A Study on the Internal Stress Change of Ni(OH)₂ Thin Film
Electrode during Charging/Discharging Using LPBD

김태경, 김광범

연세대학교 재료공학부 전기화학응용연구실

본 연구는 지난 제 2 회 한국전기화학회 춘계학술발표회때 발표한 Ni(OH)₂ 전극의 충방전시 내부응력 변화에 대한 연구의 연속적인 것이다. Ni(OH)₂는 Ni/MH, Ni/Cd 등의 이차전지의 양극활물질로 이용되며, 고출력의 전기화학적 supercapacitor의 전극활물질 NiO 제조에 이용되고 있다. 박막형 전지는 고용량과 고출력의 장점을 가진 반면, thin film의 전극에서 발생하는 stress에 의한 cycle life의 저하와 용량감소 등의 단점을 가지고 있어서 충방전시의 stress에 대한 연구가 중요시되고 있다.

충방전시 발생하는 stress의 주요한 원인으로 이온의 이동에 의한 활물질의 부피변화, potential 변화에 따른 표면장력, 그리고 전극표면에서의 흡탈착 반응 등이 있다. 본 연구에서는 활물질 Ni(OH)₂의 질량(부피)에 따른 stress 변화, α -Ni(OH)₂의 β -Ni(OH)₂로의 상변화와 stress 거동의 관계, Co가 doping된 Ni(OH)₂에서 α 상의 안정화와 stress 거동과의 관계, cyclic voltammetry의 scan rate와 starting potential의 위치에 따른 stress와 초기 표면장력의 거동, 그리고 Ni(OH)₂의 제조조건에 따른 thin film의 morphology와 stress의 관계 등에 대해 조사하고자 하였다.

활물질의 질량이 증가할수록 용량이 증가하였으며, 전체적 부피변화의 정도가 커므로 전체 stress의 양도 증가하였다. 그리고 초기 표면장력의 크기가 증가하였다. 하지만, stress vs. charge의 기울기는 활물질의 양에 거의 관계없이 일정하였다. α -Ni(OH)₂에서 β 상으로 상변화가 되면서 stress vs. charge의 기울기가 감소하였다. 이것은 α 보다 β 상에서의 충방전시 격자간격의 변화량이 더 작은 것과 일치한다. Co가 첨가된 Ni(OH)₂ 전극에서는 α 상에서 β 상으로의 상변화가 억제되기 때문에 stress vs. charge의 기울기가 많이 감소하지 않음을 예측할 수 있다. Cyclic voltammetry에서 scan rate가 감소할수록 stress vs. potential의 기울기가 증가하였으며, 충전시 starting potential이 -150 mV vs. SCE 미만인 경우에는 초기 나타나는 표면장력은 compressive 방향으로, -150 mV 이상인 경우에는 tensile 방향으로 작용하였다. 그리고 Ni(OH)₂의 전기화학적 제조시 film의 표면이 dense한 경우가 porous한 경우보다 stress vs. charge의 기울기가 크게 나타남을 기대할 수 있을 것이다.