

Si-sealant를 이용하여 제조한 금속수소화물 전극의 특성

崔 涸·朴 忠 年
전남대학교 금속공학과

The Properties of the Metal Hydride electrodes
prepared by Silicon Sealant

Jeon CHOI and Choong-Nyeon PARK

Dept. of Metallurgical Eng., Chonnam National University

Abstract: The $(LM)Ni_{4.5}Co_{0.1}Mn_{0.2}Al_{0.2}$ hydrogen storage alloy powders were conducted 25wt% electroless copper plating in an acidic bath. For the preparation of a hydride electrodes, the copper coated alloy powder was mixed with Si-sealant(organosilicon) and compacted with $6t/cm^2$ at room temperature. The electrode characteristics were examined through electrochemical measurements in a half cell. As a sealant contents increased, the initial discharge capacity of si-sealant bounded electrode was lower and the activation rate in high current density was slower. For extended cycles, however, the electrodes with the Si-sealant were superior in a high rate discharge and useful range of temperature over the sealant-free electrode. In addition, the cycle life increased with increasing the amount of Si-sealant added. It can be suggested from the results that the Si-sealant as a binder could be applied to the preparation of the metal hydride electrode.

1. 서 론

현재 가장 널리 보급된 2차전지로서는 Ni-Cd 전지가 있으나 음극으로 사용되는 중금속 Cd에 의한 환경오염의 문제와 보다 에너지 밀도가 높은 전지의 필요에 따라 최근 개발된 Ni-금속수소화물 (metal hydride : MH) 전지(Ni-MH)가 Ni-Cd전지

의 대체 전지로서 주목을 받고 있다.¹⁾

이 Ni-MH 전지는 수소저장합금을 음극으로 사용하므로 환경 오염이 적으며, 에너지 밀도가 Ni-Cd보다 1.5배 정도 크고, 충·방전 속도가 빠르며²⁾ 저온, 고충전 속도에서도 에너지 효율이 크고, 밀폐형 전지의 제조가 용이하다는 장점을 가지고 있다. 그러나 Ni-MH 전지는 고용량의 수소저장

합금을 사용할수록 즉 에너지 밀도가 높을수록 사이클 수명이 짧다는 문제점을 안고 있다.

이 전지의 사이클 수명을 증가시키기 위한 방안으로 Ishikawa^{3, 4)}는 알카리 무전해 구리도금방법을, Park^{5, 6)}등은 전처리공정을 생략한 알카리도금 방법과 산성무전해 구리 도금함으로써 금속수소화물 전극의 전기전도도 향상과 수명을 연장시킬 수 있는 방안을 제시하였다. Willems⁷⁾ 등은 LaNi₅계 수소 저장 합금에 대해 Ni의 일부를 Co나 Al, Si등으로 치환함으로써 전극 용량(수소 저장 용량)은 감소하였으나 사이클 수명은 현저히 증가하였다고 발표하였다. 또한 Ishikawa^{3, 4, 7)} 등은 알카리 무전해 도금후 결합제로서 PTFE를 첨가하여 금속수소화물 전극의 활성화 거동 및 사이클 수명을 조사하여 보고한 바 있으나 다른 결합제들을 첨가하여 전극들의 특성을 조사한 경우는 매우 적다. 따라서 본 연구에서는 금속수소화물 전극 제조시 결합제로서 organosilicon(sealant)를 사용하여 제조한 전극의 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

금속수소화물 전극 제조에 사용한 합금은 (LM) Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205} (LM; La-rich mischmetal)으로서 일본 JM사에서 100 μ m이하의 분말 상태로 구입하여 사용하였다. 이 합금의 수소 저장 용량은 약 0.9H/M으로 전극 용량으로 환산하면 약 340 mAh/g이 된다. 이 합금분말을 산성 무전해 구리도금방법을 이용하여 약 25wt% 구리도금을 행한 후 도금된 합금 분말 약 0.12g을 취하여 Lucky-DC Silcon Co. Ltd.에서 제조한 Adhesive sealent(Model 780RTV)을 3-10wt% 첨가한 후 냉간 압착(약 6ton/cm²)하여 직경 10mm의 disk형태의 전극을 제조하였다. 총, 방전 실험을 위한 전지 cell의 구성은 6M의 KOH 수용액을 전해질로 사용하고, cell 용기는 glass로 만들었으며, 한 쪽 극은 금속수소화물 전극, 대극으로는 나선 형태의 백금 전극, 보조극으로는 Hg/HgO 전극을 사용하였다. 총, 방

전 사이클 실험은 전극의 활성화 단계인 처음 약 10사이클 까지는 총, 방전 모두 전류 밀도를 10 mA로 하고, 그 이후부터는 15mA로 하였으며, 충전 시간은 전류밀도 10mA, 15mA, 30mA, 60mA에 대해서 각각 200, 130, 65, 33분으로 하였다.

방전 시에는 도금된 구리의 산화를 방지하기 위해 방전 전위가 약 -0.65V(vs. Hg/HgO)가 될 때 방전을 종료하였으며 60초 동안의 정지 시간(rest time)을 주었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 실리콘 sealant 첨가량 및 전류밀도에 따른 활성화 거동

그림 1은 25wt% 산성무전해 구리도금한 합금 분말에 실리콘 sealant를 첨가한 후 냉간 압착하여 제조한 전극들의 실리콘 sealant 첨가량에 따른 활성화거동을 나타낸 것이다.

실리콘 sealant 첨가량이 증가할수록 첫 사이클

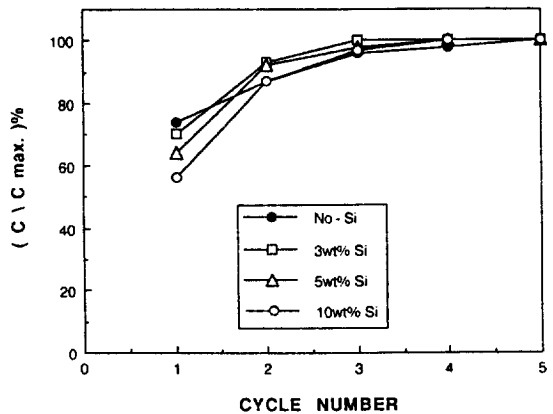


Fig. 1 Changes in discharge capacities during initial charge-discharge cycles for the electrodes prepared with various amounts of Si-sealant(charge : 10mA, 200min. discharge : 10mA at 25 $^{\circ}$ C)

제의 방전용량은 적게 나타남을 알 수 있으며 최대 방전용량은 실리콘 sealant 첨가량에 관계없이 4 사이클째에 이루어졌다. sealant를 첨가함에 따라 구리도금만을 행한 전극에 비해 1사이클째 방전용량이 적게 나타나는 것은 sealant의 유동성이 좋아 합금분말과 분말 사이를 쉽게 침투하여 합금분말의 표면을 덮고 있기 때문에 전극과 전해액의 접촉면적이 작아 전극반응속도가 저하하였기 때문으로 생각된다. 그러나 한, 두 사이클이 진행되면 층, 방전시 합금의 부피변화에 의해 전극에 균열이 발생하고 새로운 표면이 노출됨으로써 4번의 사이클에 의해서도 쉽게 활성화가 일어나는 것으로 판단된다. 그림 2는 sealant을 10wt% 첨가한 전극에 대해서 10, 30, 60mA(500mA/g or 2C)의 충·방전 전류에 따른 활성화 거동을 나타낸 것이다. 30mA로 전극의 활성화를 행한 경우는 10mA로 활성화한 경우보다 1사이클 정도 늦은 5~6 사이클째에 최대 방전용량을 나타내었다. 반면 60mA에서의 활성화 거동은 약 8사이클째에 최대방

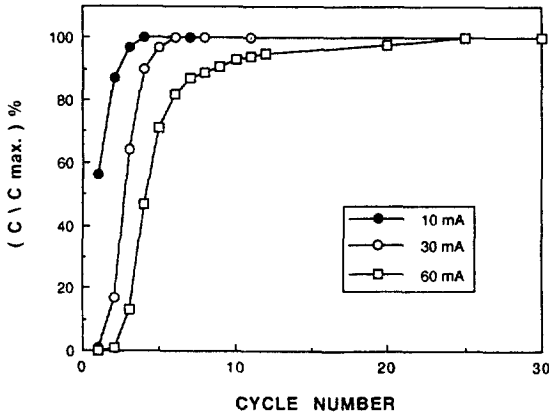


Fig. 2 Current dependences of activation behaviors in the 10wt% Si-sealant bounded-electrodes at 25°C (charge : 15mA, 130min. 30 mA, 65min. 60mA, 33min discharge : 15mA, 30mA, 60mA)

전 용량의 90%를 나타내고, 계속해서 조금씩 방전용량이 증가하여 20~25사이클 사이에 방전용량 100%을 나타내었다. 그러나 초기의 방전용량은 저 전류로 활성화 시킨 전극에서 크게 나타났다. 이의 결과로 부터 구리도금한 후 결합제로서 si-sealant를 첨가한 전극의 경우 약 1C의 전류까지는 저 전류에 의한 별도의 활성화 처리가 필요치 않으며 약 2C의 전류에서는 활성화 속도가 느리기 때문에 밀폐형 전지 구성시 사이클 초기에 많은 량의 가스가 발생하여 전지내압이 과도로 상승할 가능성 있음을 알 수 있다.

3.2 방전전류와 온도에 따른 방전용량의 영향

그림 3은 실란트 첨가량이 다른 전극들의 방전 전류밀도에 따른 방전용량의 변화를 조사한 결과를 나타낸 것이다. 구리 도금만을 행한 전극과 마찬가지로 방전전류가 증가함에 따라 방전용량이 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나 실리콘 sealant의 첨가량이 증가할수록 고전류 방전시 더 높은 방전용량을 나타내는 것을 알 수 있다. 실리콘 sea-

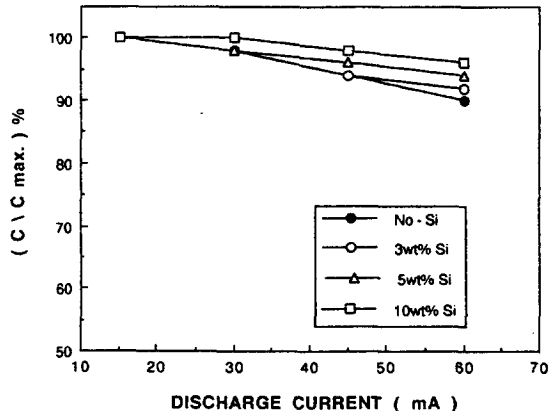


Fig. 3 Discharge capacities depending on the discharge current and the amount of Si-sealant in the activated electrodes (charge : 15mA, 130min. at 25°C)

lant를 첨가한 전극에 있어서 60mA(전류 밀도 약 500mA/g)의 방전전류로 방전한 경우, 15mA로 방전한 경우의 약 90%이상의 방전용량을 나타내는 것으로 보아 실리콘 sealant를 첨가한 금속수소화물 전극이 고속 충·방전용 전지 제조에 유리함을 알 수 있다. 그림 4는 실란트를 첨가한 전극들의 여러 온도에서 방전용량을 나타낸 것이다. 어느

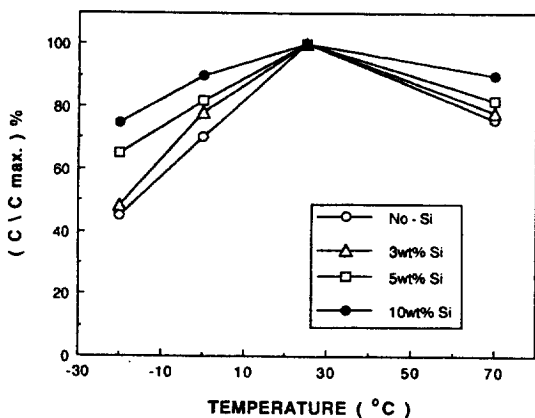


Fig. 4 Discharge capacities depending on the temperature and the amount of Si-sealant(charge : 15mA, 130min. discharge : 15mA)

경우나 25°C에서 최대방전용량을 보이고 있으며, 구리도금만을 행한 전극에 비해 실란트 첨가량이 증가할수록 고온과 저온에서의 방전용량이 증가하였다. 그림 5에 각각의 온도에서 구한 전극들에 대한 평균 충·방전 전위의 차를 나타내었다. Sealant 첨가량이 증가함에 따라 충·방전 전위의 차가 감소함을 알 수 있다. 이는 sealant를 첨가함으로써 증가할수록 고온과 저온에서 방전용량이 증가하는 원인이 전극반응온도가 빨라졌기 때문이라는 것을 의미하며 이러한 이유로 인해 고방전전류에서도 높은 방전용량을 나타낸 것으로 생각된다. 그러나 왜 실리콘 실란트의 첨가가 전극반응속도를 빠르

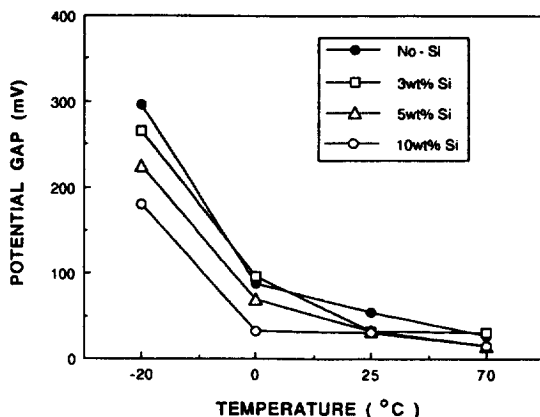


Fig. 5 Potential gaps between charging and discharging in various temperature and amount of Si-sealant at 25°C

게 하는지에 대해서는 밝혀지지 않았다. 모든 전극에 있어서 상온 이하와 이상에서 방전용량 감소가 일어나는 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 금속수소화물 전극반응은 열활성화반응(thermally activated process)으로서 저온에서는 전극반응속도가 충전 또는 방전속도에 비해 느리기 때문에 과전압이 증가하여 방전효율을 감소시켜 방전용량이 감소한다. 고온에서는 전극반응속도가 빨라 과전압은 감소하나 온도가 올라감에 따라 수소 평탄압력이 증가하여 충전시 수소가스가 발생함으로써 충전효율의 저하로 방전용량이 감소한다.

3.3 전극의 충·방전 사이클 특성

그림 6은 25°C에서 각각의 전극들에 대해 사이클에 따른 방전용량의 변화를 보여주고 있다. 최대 방전용량은 모든 전극에 있어서 약 250mAh/g(실란트 무게를 제외한 합금과 도금된 구리의 무게의 합에 대해, 순수합금무게에 대해서는 335mAh/g)을 나타내었으며 50사이클 이후 부터 방전용량의 감소가 빠르게 진행됨을 알 수 있다. 200사이클 후 방전용량 감소율(C/Cmax.)을 보면 무전해 구리

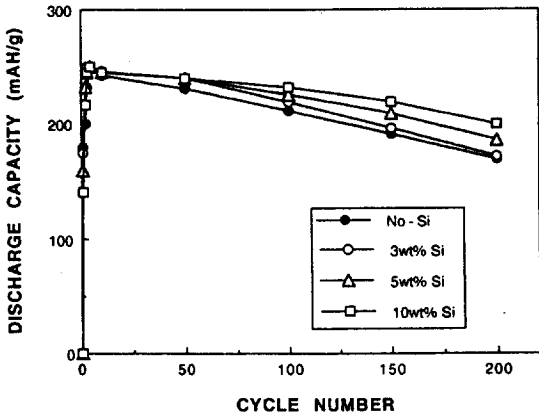


Fig. 6 Variation of discharge capacity of the Si-sealant bounded-electrode with cycles at 25°C (charge : 15mA, 130min. discharge : 15mA)

도금만을 행한 전극은 66%, 무전해 도금후 실란트를 3, 5, 10wt% 첨가한 전극은 68, 71, 76%로서 실란트 첨가량이 증가할수록 사이클 수명이 증가함을 알 수 있다. 이는 실란트가 합금표면을 산화로부터 보호하고 충·방전시 합금분말들의 탈락을 방지함으로써 사이클 수명 향상이 이루어진 것으로 생각된다. 그림 7은 실란트를 10wt% 첨가한 전극에 있어서 200사이클 후 전극 표면을 주사전 자현미경으로 관찰한 것이다. 전극표면에서 충·방전시 부피 팽창, 수축에 따른 미세한 탈락이 이루어진 것을 알 수 있다. 본 연구에서 사용한 합금은 XRD 분석 결과 수소흡수시 부피팽창율이 25%로서 매우 크기 때문에 개방형전지에 있어서 충·방전 사이클에 따른 합금분말의 탈락을 방지하기는 매우 어려웠다.



Fig. 7 Scanning electron micrograph of the 200-cycled electrode with 10wt% sealant

4. 결론

(LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205} (LM : La-rich misch-metal) 조성을 갖는 수소저장 합금분말을 25wt% 산성 무전해 구리도금한 후 결합제로서 실리콘 sealant를 첨가하여 제조한 금속수소화물 전극의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 실리콘 sealant를 결합제로 첨가한 전극의 최대 방전용량은 구리도금만을 행한 전극과 같이 4~5 사이클에서 이루어졌다. 그러나 높은 전류밀도에서의 초기 활성화속도는 무전해 구리 도금만을 행한 전극보다 느렸다.
2. 실리콘 sealant 첨가량이 증가할수록 고율방전 용량이 증가하였으며 저온과 고온에서의 전극특성도 우수하였다.
3. 실리콘 sealant 첨가량이 증가할수록 전극의 사이클 수명이 증가하였다.
4. 금속 수소화물 전극제조시 결합제로서 실리콘 sealant를 첨가함으로써 우수한 전극을 제조할 수 있다.

참고문헌

1. T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato, K. Oguro and H. Ishikawa, J. Electrochem. Soc., 137(3) (1990) 795
2. 石倉 良和, 트랜지스타技術 別册附録 23(1991) 91)
3. H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii, J. Less-Common Met. 107(1985) 105.
4. H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii, J. Less-Common Met. 120(1986) 123.
5. C-N, Park, R. Kirchheim, J. Alloys and Compound, 182(1992) 321.
6. 최 전, 박충년, J. Korean Hydrogen Energy Society 3(1992) 9.
7. J. J. G. Willems and K. H. J. Buschow, J. Less-Common Metals, 129(1987) 13.
8. T. Sakai, H. Ishikawa, H. Miyamura and N. Kuriyama, J. Electrochem. Soc., 138(1991) 908.