

## 니켈-수소저장합금전지 음극의 방전특성에 미치는 성형첨가제의 영향

정재한, 이한호, 김동명, 이기영, 이재영  
한국과학기술원, 재료공학과  
대전광역시 유성구 구성동 373-1, 305-701

Effect of the compacting additives on the Discharge Characteristics of the Negative  
Electrode for Ni-MH Battery

Jae-Han Jung, Han-Ho Lee, Dong-Myung Kim, Kee-Young Lee and Jai-Young Lee

Dept. of Materials Sci. & Eng., Kaist Advanced Institute of Science and Technology,  
Kusong-dong 373-1, Yusung-Gu, Taejon, Korea, 305-701

Abstract : Negative electrode was prepared by mixing  $Ti_{0.7}Zr_{0.3}Cr_{0.3}Mn_{0.3}V_{0.6}Ni_{0.8}$  alloy powder with copper or nickel powder and pressing in the air. The cycled electrodes were analyzed with SEM, potentiostat and electrochemical impedance spectroscopy. It was found that the Cu-compacted electrode showed better low temperature dischargeability and higher rate capability than Ni-compacted electrode. From SEM analysis of the cycled electrode compacted with copper powder, it was observed that the surface of MH particles was covered with copper grains and whisker precipitated from electrolyte after dissolution during cell test. It is found that the improved electrode characteristics are attributed to the copper layer on MH particles deposited by dissolution and precipitation(DP) process.

### 1. 서 론

서 Cd전극을 수소저장합금으로 대체한 전지로서 기존의 Ni-Cd전지에 비해 에너지밀도가 1.5배 이상 크고 과충전/과방전에 대한 저항성이 크며 Ni-MH(Metal Hydride)전지는 Ni-Cd 전지에

무엇보다도 중요한 것은 사용전압이 1.2V-1.3V 로써 기존의 Ni-Cd전지와 유사하여 전자기기에 사용시 호환성이 좋다.<sup>1)</sup> 따라서 이와같은 이유로 최근 실용화를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

지금까지 Ni-MH전지용 음극재료개발은 AB<sub>5</sub>형 수소저장합금에 집중되어 왔으며 그 결과 200-300 mAh/g 의 전기화학적 방전용량을 가지는 MmNi<sub>5</sub>계 합금들이 개발되었다.<sup>2)</sup> 그러나 최근 소형전자기기용 고성능 전지 및 전기자동차용 대형 고성능 전지개발을 위해 AB<sub>2</sub>계 보다 더욱 높은 방전용량을 가지는 AB<sub>2</sub>형 Laves phase 계에 대한 합금개발연구가 진행되고 있다.<sup>3)</sup>

그런데 전극의 제반성능(활성화특성, 저온방전 특성, 전류밀도 의존성, 전지수명)은 수소저장합금 자체특성 뿐만아니라 전극의 표면특성 그리고 전극제조방법에 크게 의존한다고 알려져 있다. 여러연구자들은 전류밀도의존성(rate capability)과 저온방전율을 향상시키고자 MH전극의 표면특성을 변화시켰다. Fetcenko 등은 KOH 전해질에 oxidation 저항성이 크고 부식에 대한 저항성이 강한 Ni등이 MH전극표면에 다량 존재하면 Ni이 metallic 상태로 주로 존재하기 때문에 전류밀도의존성이나 저온방전특성이 향상된다고 보고하였다.<sup>4)</sup> Wakao 등은 Zr-V-Ni계 합금을 anodic oxidation treatment나 KOH용액에 함침을 함으로써 표면에 다량의 Ni이 존재하도록 하였으며<sup>5)</sup> Sakai 등은 표면을 Ni이나 Cu로 micro-encapsulation을 시켜 저온방전특성이나 전류밀도의존성을 크게 향상시켰다.<sup>6,7)</sup> Lee등은 무전해 도금한 합금분말의 표면이 10 $\mu$ m 이하의 Cu나 Ni 입자로 덮여있음을 관찰하였다.<sup>15)</sup> 이런 무전해 도금은 전극표면과 전해질의 직접 접촉을 피하게 하여 전극의 수명을 증가시킬 뿐만아니라 분말합금으로 전극을 구성할 때 성형성을 높여주

고 전극의 전기전도도를 향상시켜 주는 등의 여러가지 장점도 갖는다고 보고되고 있다.

한편 Ni-MH전지의 활물질인 수소저장합금은 금속간화합물으로써 매우 brittle하여 수소 흡수/방출시 부피팽창으로 미세하게 분쇄되기 때문에 전극제조시 합금분말을 결합제(binder)와 혼합하여 성형한다. Ishikawa등은 전극성형시 첨가하는 결합제 종류를 변화시키면서 전극의 전류밀도의존성을 측정하여 비접착성 폴리머(polymers), 전기전도성 분말(Ni, Cu), 접착성 폴리머 (PTFE, organosilicon)의 순으로 점차 전류밀도의존성이 향상된다고 보고하였다.<sup>8)</sup>

지금까지의 전극성능향상을 위한 방법으로 많은 연구가 되어온 Cu나 Ni 도금방법은 환경오염과 새로운 공정의 추가등으로 실제용용하기에 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 전극성형시 compacting 재료로써 입자크기가 10 $\mu$ m이하인 Cu 혹은 Ni 분말을 사용하여 Cu-compacted 전극과 Ni-compacted 전극을 성형하고 각 전극의 전류밀도의존성 및 저온방전특성등을 조사한 후, 교환전류밀도 및 impedance결과와 연관지어 고찰함으로써 전극성형시 첨가한 Cu, Ni 분말의 전극특성에 미치는 영향을 살펴보고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 합금 및 전극제조

실험에서 사용된 Ti<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>Cr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.3</sub>V<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.8</sub> 합금은 Ar분위기하에서 arc 용해하여 제조하였다. Botton type의 시편들을 공기중에서 분쇄하고 sieving하여 -325+400mesh 크기의 분말만을 선택한후 전극실험시 0.2g을 사용하였다.

전극제조는 Ni과 Cu분말을 사용하여 제조하였다. Ni분말로 전극성형시 수소저장합금분말, Ni분말(<10 $\mu$ m) 과 PTFE 분말(binder) 을 기계적

으로 혼합하였다. 이때 수소저장합금 0.2g에 Ni, PTFE 분말을 각각 10 wt% 비율로 혼합하였다 (전극내에 수소주입시 metal hydride의 부피팽창으로 인한 전극의 파괴가 일어나지 않는 조성으로 일반적으로 알려진 비율).<sup>9)</sup> 또한 Cu분말을 이용한 전극 성형시 binder 사용없이 Cu분말 (<10 $\mu$ m)만을 10~50wt% 비율로 혼합하여 각각의 혼합된 분말을 지름 12mm의 press mold에 주입하여 5 tone/cm<sup>2</sup> 으로 press die에서 성형하였다.

## 2.2 충·방전 실험

Counter 전극으로 Pt wire, reference 전극으로 Hg/HgO를 사용하여 half cell를 구성하였다. 충전전류밀도는 50mA/g, 충전시간 10시간, 충·방전 이후 휴지시간은 30초, 방전전류밀도는 50-700mA/g로 하여 종지전압 -0.75V (vs Hg/HgO)까지 전극의 방전거동을 살펴보았다. 또한 저온방전특성은 충·방전 전류밀도 50mA/g에서 cell의 온도를 0 $^{\circ}$ C, 25 $^{\circ}$ C, 60 $^{\circ}$ C로 변화하면서 살펴보았다.

## 2.3 전기화학적 분석

Ni-, Cu-compactd 전극의 전기화학적 상태의 차이를 살펴보기 위하여 첫째로 교환전류밀도를 측정하였다. 측정방법은 EG & G 273A potentiostat/galvanostat 장치를 사용하여 전극을 50% 방전시킨 전극에 대하여 linear polarization method를 이용하여 측정하였다. 둘째, E.I.S (Electrochemical Impedance Spectroscopy)를 이용하여 분극반응저항을 상세히 구분하여 측정하였다. 이때 측정주파수는 10 mHz에서 100KHz까지 변화시켜가며 행하였다. 셋째, 전극시험의 전위범위(-0.75V에서 -1.1V vs Hg/HgO)에서 순수

Cu의 전기화학적 반응이 진행되는지의 여부를 조사하기 위해 20mV/s의 scan rate로 cycle voltammetry 실험을 행하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1. 저온방전특성

Ni-Cu-compactd Ti<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>Cr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.3</sub>V<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.8</sub> 전극의 온도변화에 따른 방전용량의 변화를 그림 1에 나타내었다. Ni-compactd 전극의 경우 저온과 고온에서 방전용량이 감소하며 상온부근에서 maximum 거동을 보이는데 이러한 거동은 Sakai 등의 보고에서도 나타난다.<sup>10)</sup> 그러나 50wt% Cu-compactd 전극의 경우 Ni-compactd 전극과는 달리 저온에서 우수한 방전 거동을 나타내고 있다.

일반적으로 60 $^{\circ}$ C 이상의 고온에서는 전극의 방전용량이 감소한다고 보고되고 있으며 그 원인으

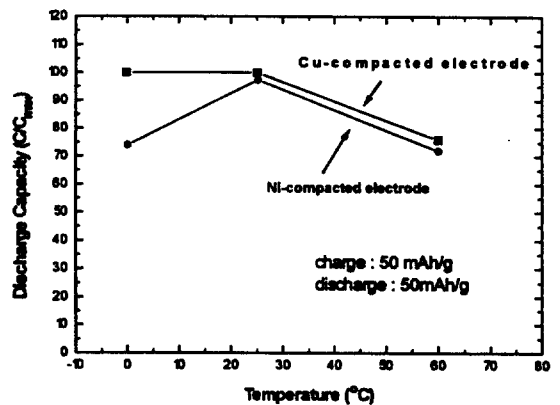


Fig. 1. Temperature dependences on the discharge capacities of Ni-, Cu-compactd electrode after cycle test

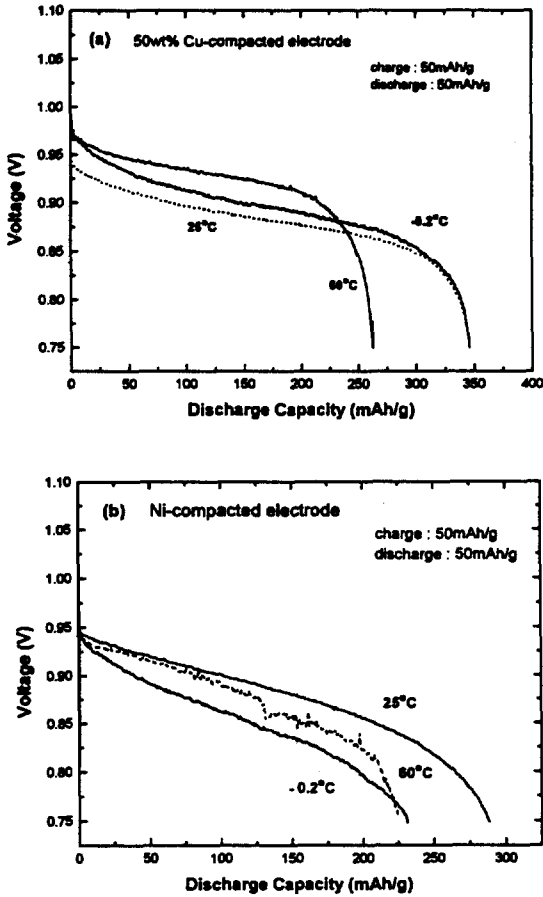


Fig. 2. Charge/discharge curves of Cu-, Ni-compacted electrode at various temperature,(a),(b) respectively.

로는 수소방출시의 과전압이 고온에서 낮아지지만 전극의 평형수소압력의 증가로 충전효율이 낮아지기때문에 결국 흡수 수소량이 적게되어 방전용량이 감소하게 된다고 알려져 있다. 이러한 것은 그림 2에 나타난 충·방전곡선에서도 알 수 있다. 한편 저온에서의 방전 특성은 Ni-, Cu-compacted 전극에서 서로 상이한 거동을 보인다. 일반적으로 방전거동이 열적 활성화 과정임을 감

안할 때 저온에서 과전압이 증가하고 결국 방전효율이 낮아져 방전용량이 감소하는 것으로 생각된다. 이런 과전압의 증가원인은 수소방출평형압력의 감소, 수소확산속도 감소, charge transfer 반응속도감소 등을 들 수 있다. Ni-compacted 전극에서는 저온방전시 과전압이 크게 나타났으며(그림 2(b)) 저온방전율이 76%였다. 반면 Cu-compacted 전극에서는 과전압과 방전용량이 상온에서의 특성과 비슷하게 우수한 저온방전특성을 보였다. 두 전극간에 기타 다른 변수들은 동일하기 때문에 이런 거동은 Cu-compacted 전극의 표면특성이 Ni-compacted 전극과 다르기 때문에 나타난다고 사료된다.

### 3-2. 전류밀도의존성

그림 3은 상온에서 충전전류밀도 50mA/g 조건에서 방전전류밀도를 50-700mA/g로 변화하면서 측정된 Ni-, Cu-compacted 전극의 전류밀도의존성을 보여준다. 고속방전시(600mAh/g) Ni-

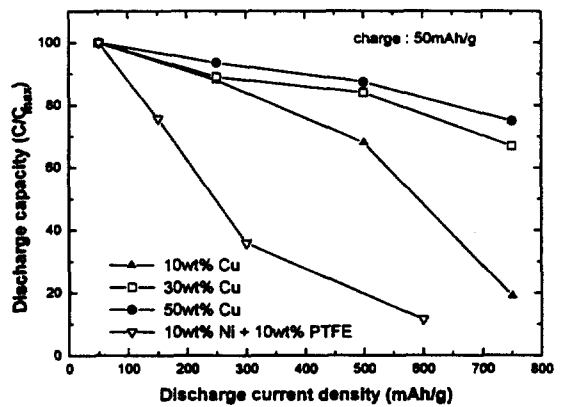


Fig. 3. Current dependences on the discharge capacity of Ni-, Cu-compacted electrode after cycle test.

compacted 전극은 방전율이 15%였으나, Cu-compacted 전극에서는 혼합된 Cu의 양이 증가함에 따라 고속방전시 방전율이 점차 증가하여 80% 이상까지 향상된 우수한 전류밀도의존성을 나타내었다. Cu 첨가량이 30wt% 이상부터는 첨가량을 증가할지라도 포화된 전류밀도의존성을 보였다. 이때 Cu-compacted 전극은 고속방전시에서도 과전압이 작은 방전곡선을 나타내었다. Sakamoto 등<sup>11)</sup>은 방전과정에서 합금분말내부에서의 수소확산 혹은 전극 표면에서의 charge transfer반응이 전극반응의 율속단계가 될 수 있다고 보고하였으며 김근홍등<sup>12)</sup>은 수소의 확산속도는 수소화반응시 발생하는 strain으로 인해 합금내부에 dislocation 이 매우 많이 형성되어 모든 수소저장합금내에서는 pipe diffusion에 의해 수소확산이 이루어져 확산속도는 매우 빠르다고 보고하였다.

결국 Ni-, Cu-compacted 전극에서의 전류밀도의존성의 차이는 전극표면에서의 charge transfer반응의 kinetic 차이에 기인된 것으로 생각된다.

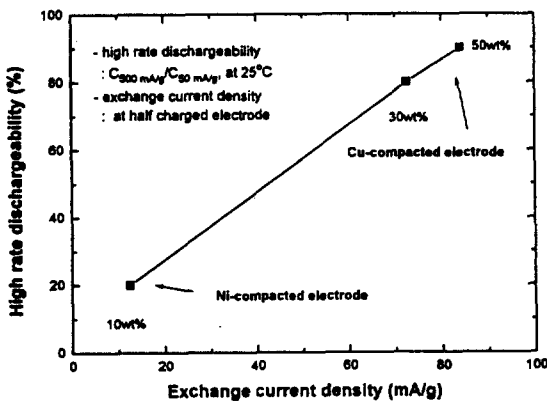
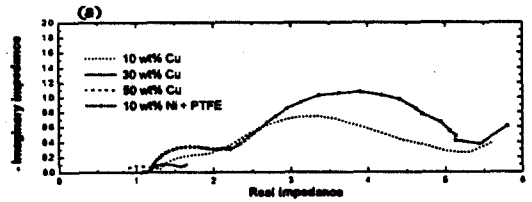
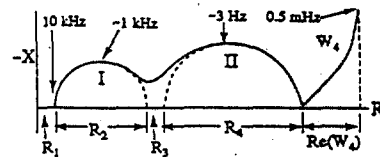


Fig. 4. Relationship between high rate dischargeability and exchange current density in Ni-, Cu-compacted electrode.

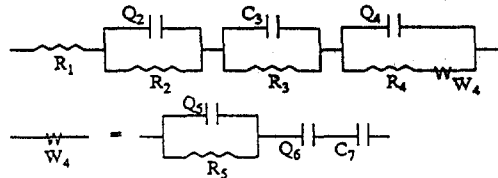
다. 각각의 전극에서 charge transfer에 대한 kinetics를 판단할수 있는 척도로써 교환전류밀도를 합금무게당 전류(mA/g)로 표준화시켜 측정하였으며<sup>13)</sup> 교환전류밀도가 큰 전극은 전극표면에



(a)



(b)



- $R_1$ : electrolyte resistance between electrodes
- $R_2, C_2$ : contact resistance & capacitance between the current collector and pellet, respectively.
- $R_3, C_3$ : contact resistance & capacitance between the alloy particles in pellet, respectively.
- $R_4, C_4$ : reaction resistance on the alloy surface & double-layer capacitance on the surface.

Fig. 5. (a) Cole-cole plots of impedance for Ni-, Cu-compacted electrode at 50% discharge depth, (b) A schematic figure of a cole-cole plot of impedance for metal hydride electrode reported by H. Ishikawa<sup>14)</sup>, (c) An equivalent circuit for metal hydride electrode shown in (b).

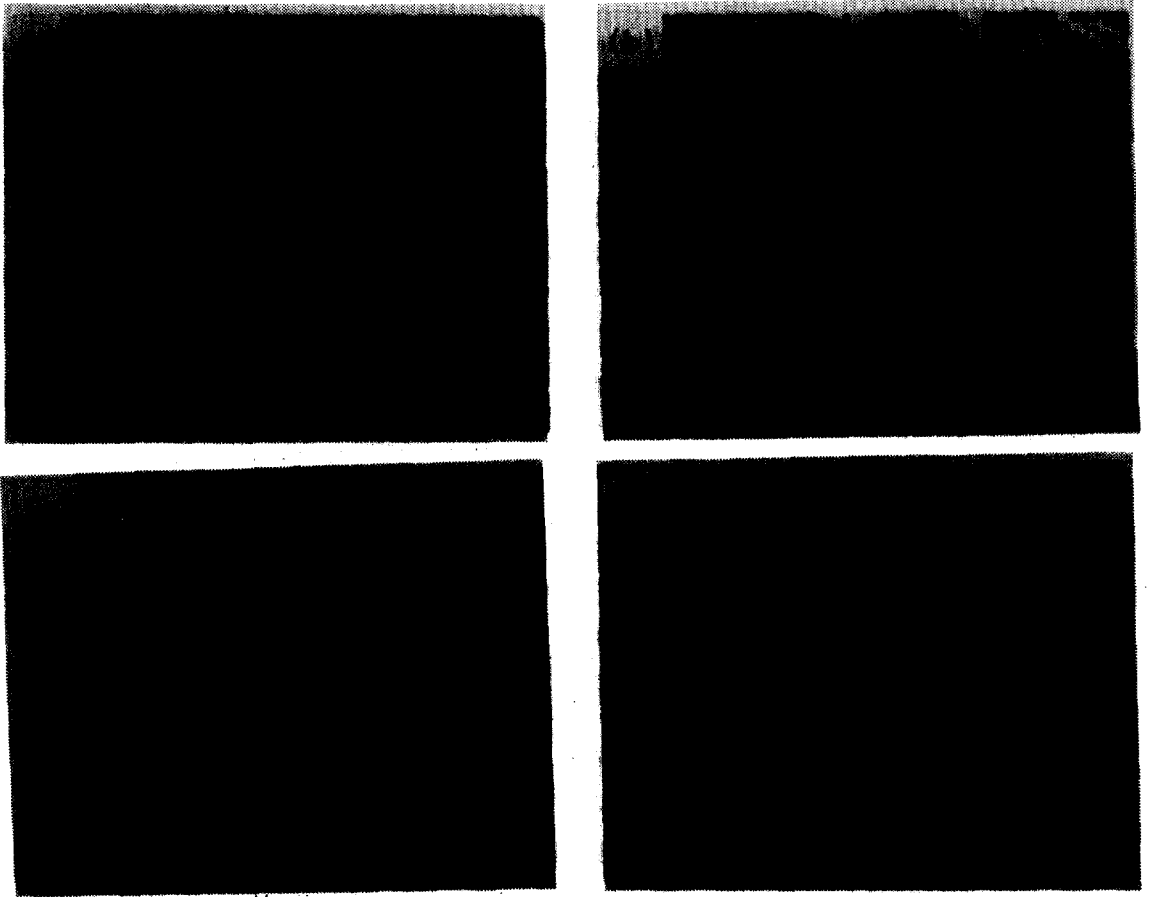


Fig. 6. SEM photographs of the surface of the cycled lectrode, (a)Ni-compact electrode, (b), (c)Cu-compact electrode, (d) 50wt% Cu coated metal hydride particle.

서 charge transfer의 kinetics가 빠르다는 것을 의미한다. Ni-(10wt%), Cu- compacted 전극은 각각 10~15, 70~85 mA/g의 교환전류밀도를 나타내었다.

그림 4는 두 전극에서의 고속방전율(500mA/g에서의 방전용량과 50mA/g에서의 방전용량비) 과 교환전류밀도의 상호 관계를 나타낸 것이다. 결국 Cu-compacted 전극에서 우수한 전류밀도의존성은 charge transfer의 kinetic이 빠르기 때문이며 임피던스 실험에서도 같은 결과를 나타

낸다(그림 5(a)).

Cu 첨가량이 30, 50wt% 인 전극의 경우 전극 반응시의 분극저항(접촉저항, 표면반응저항)이 매우 작게 나타났으나 Ni-compacted 전극에서는 charge transfer에 대한 저항( $R_t$ )이 매우 큰 것으로 나타났다.

### 3-3. 전극 표면관찰 및 순수 Cu의 cyclic voltammetry 실험

그림 6은 충·방전 cycle 실험후 Ni-, Cu-

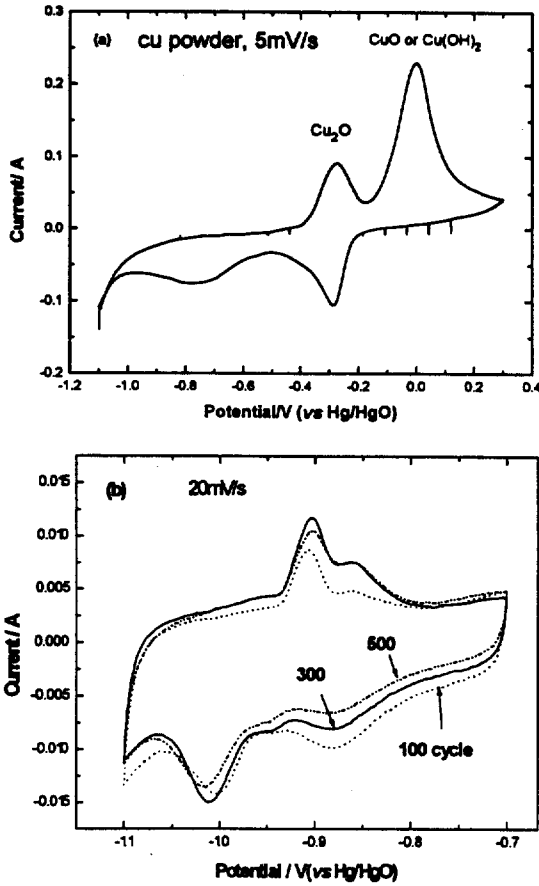


Fig. 7. (a) Cyclic voltammograms at a scanning rate of 5 mV/s obtained during sweep (from -1.1V to +0.3V) of pure Cu powder, (b) Cyclic voltammograms at a scanning rate of 20 mV/s obtained during sweep (from -1.1V to -0.7V) of pure Cu powder.

compactd 전극의 주사전자현미경 사진이다. 그림 7(a)는 Ni-compactd 전극의 표면사진으로 결합제로 첨가한 PTFE가 전극표면에 많이 분포되어 있으며 이런 표면구조는 임피던스 실험결과에서 나타난 큰 접촉저항( $R_2$ ,  $R_3$ ) 및 표면반응에

대한 저항( $R_4$ )의 큰 요인으로 생각된다. 그림 6(b), (c)는 50wt% Cu-compactd 전극의 표면사진으로 합금분말 표면에 2-3  $\mu\text{m}$  크기의 미세한 입자와 침상형태의 석출물이 존재하고 있으며 EDS 분석으로 Cu 임을 확인하였다. Cu-compactd 전극의 우수한 전극특성(저온방전특성, 전류밀도의존성)은 이런 표면조직에 기인된 것으로 사료된다. 그림 6(d)는 Cu를 50wt% 무전해 도금한 합금표면의 조직으로 그림 6(b), (c)와 비교하기 위해 나타내었으며 표면에 석출된 형상이 서로 유사함을 알 수 있다. 이를 통해 Cu-compactd 전극에서 Cu의 용해-석출 반응이 진행되었음을 확인할 수 있었다.

그런데 충·방전 cycle의 전위범위에서 Cu의 용해-석출반응에 대해 보고는 지금까지 전무하다. 따라서 6M KOH 전해질내에서 순수 Cu의 전기화학적반응이 어떤 전위에서 진행되는지 알아보기 위해 -1.1V와 +0.3V사이의 전위범위에서 cyclic voltammetry 실험을 하였다(그림 7(a)).

Pourbaix 도표에서 예측할 수 있듯이 두 반응이 -0.3V와 -0.1V에서 진행되며 이때 반응생성물은 cuprous oxide와 cupric oxide 혹은 cupric hydroxide로 여겨진다. 그러나 -1.1V와 -0.75V사이에서는 어떤 반응도 관찰되지 않았다.

그림 7(b)는 전극의 충·방전 cycle 조건과 같은 -1.1V와 -0.7V에서 20mV/s의 scan rate로 수행한 순수 Cu 분말의 cyclic voltammogram이다. -0.95V와 -0.9V부근에서 전기화학적 반응이 진행되며 cycle 수가 증가할수록 peak이 점차 증가하였다. 500 cycle후의 Cu 표면의 주사전자현미경 사진은(그림 8(b),(c)) 그림 7(b)에서 나타난 peak이 Cu 용해-석출반응에 기인됨을 뚜렷이 보여준다. 석출된 Cu의 형태는 octahedron 과 침상이 공존하고 있음을 알 수 있다.

그림 9는 충·방전사이클수에 따른 방전용량

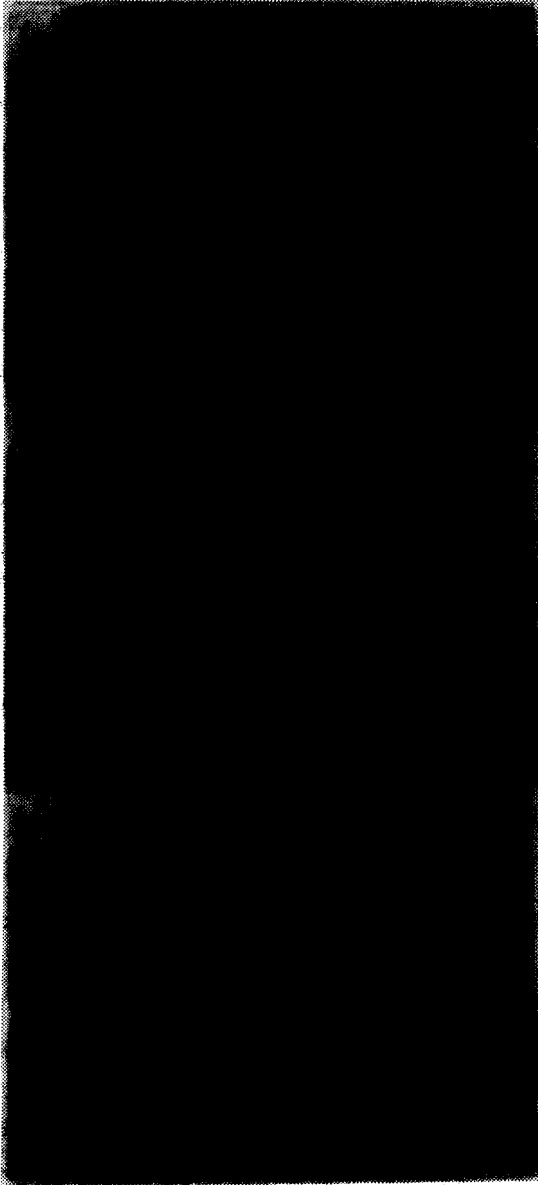


Fig. 8. SEM photographs of Cu powder before (a) and after (b),(c) cycle test in fig. 8(b).

의 변화를 나타낸 것으로 매 10~11 번째 충·방전 사이클에서는 750 mAh/g 의 고속방전으로 전

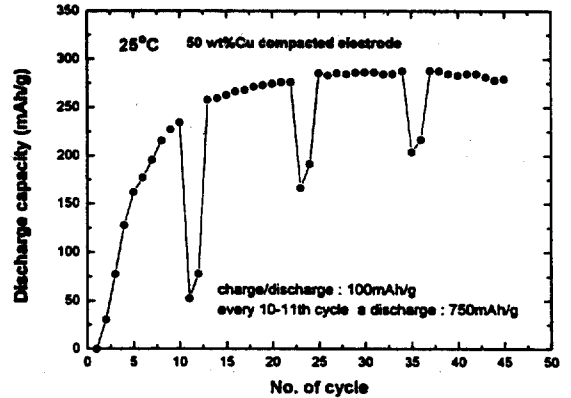


Fig. 9. Discharge capacity vs cycle number of 50 wt% Cu-compact electrode at 25°C.

류밀도의존성을 아울러 살펴보았다. 충·방전 사이클이 진행됨에 따라 점차 전류밀도의존성이 증가하며 30 사이클이후에는 특성이 포화되는 것으로 부터 충·방전사이클이 진행됨에 따라 Cu의 용해-석출 반응이 점진적으로 진행됨을 알 수 있다. 이와 같은 Cu의 용해-석출 반응은 Cu-compacted 전극의 수소저장합금분말 표면에 미세한 Cu 석출을 초래하여 Cu도금과 유사한 표면 구조 및 전극특성을 나타내게 함으로써 향상된 저온방전 특성과 고속방전특성을 보인다고 사료된다

#### 4. 결론

전극제조 과정의 전극성형시 결합제로서 Ni 혹은 Cu를 첨가하여 이들이 전극특성에 미치는 영향을 살펴보았다.

Cu-compacted 전극의 특성 (저온방전특성 및 전류밀도 의존성)은 Ni-compacted 전극에 비해 우수한 것으로 나타났으며 교환전류밀도 특성과 임피던스 실험으로 Cu-compacted 전극표면에서



charge transfer가 용이하게 진행됨을 확인하였다. 충·방전 실험후 Cu-compacted 전극의 SEM 표면분석을 통해 수소저장합금분말의 표면이 Cu입자와 Cu whisker로 덮혀 있음을 관찰하였다.

결국 향상된 전극의 특성은 cyclic voltammetry에 의해 입증된 Cu의 용해-석출 반응에 의해, 수소저장합금의 표면에 형성된 Cu layer에 기인된다고 사료된다.

### 참고문헌

1. A. ohta, I. Matsumoto, M. Ikomaand Y. Morowaki, *Denki kagaku*, 60(8), (1992)688
2. J. J. G. willems and K. H. J. Buschow, *J. Less-Common Met.*, 129(1978) 119
3. H. Sawa amd S.Wakao, *Mat.Trans. JIM*, 31(1990) 487
4. M.A.Fetcenco et al., presented at electro-chemical Society, phoenix, Arizona, October 15 (1991)
5. S.Wakao and H. Sawa, *J. Less-Common Metals*, 172-174 (1991) 1219
6. T.Sakai et al., *J. Less-Common Metals*, 172-174 (1991) 1175
7. T.Sakai and K. Oguro, *J. Less-Common Metals*, 161 (1990) 193
8. T.Sakai and H. Ishikawa, *prog. Batt. solar cells*, 9 (1990) 69
9. K.T. Song, C.J. Kim, B.J. Choi and D.R, Kim, *J. of the Korean Hydrogen Energy Society*, 5(1), (1994) 51
10. T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, K. Oguro, A. Kato and H. Ishikawa, *IEA Hydrogen Task VIII Workshop*, Osaka, Japan, Sep.(1989)
11. Y.Sakamoto, K. Kurumaand Y. Naritomi *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 96(1992)1813
12. K.H.Kim, Ph.D. Thesis, KAIST (1993)
13. T.Sakai, H. Mimura, *IEA Hydrogen Task VII workshop*, Osaka, Japan(1984)
14. N. kuriyama, T. sakai, H. miyamura and H. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*,139 (7), (1992) L72
15. J. H. Lee, Ph. D. Thesis, KAIST, Taejon, Korea (1995)