

Ni-MH 2차전지용 AB₅계 수소저장합금의 소결에 따른 전극 특성

장상민, 박원, 최승준, 노 학*, 최 전**, 박충년

전남대학교 금속공학과

* 전남대학교 자동차 연구소

** 한려산업대학교 제철금속학과

The Electrode Characteristics of the Sintered AB₅-type Metal Hydrogen Storage Alloy for
Ni-MH Secondary Battery

Sang-Min Chang, Won Park, Seung-Jun Choi, Hak Noh*, Jeon Choi**, Choong-Nyeon Park

Dept. of Metallurgical Eng., Chonnam National University
300 Yongbong-Dong, Puk-Ku, Kwangju 500-757, KOREA

* Automobile Research Center, Chonnam National University
300 Yongbong-Dong, Puk-Ku, Kwangju 500-757, KOREA

** Dept. of Iron & Metallurgical Eng., Hanlyo Sanup University
Dokryeri 199-4, Kwangyang, Chonnam, KOREA

Abstract

The AB₅-type metal hydride electrodes using (LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205}(LM : Lanthanum-rich Mischmetal) alloy powders(≤200mesh) which were coated with 25wt% copper in an acidic bath were prepared with or without addition of 10wt% PTFE as a binder. Prior to electrochemical measurements, the electrodes were sintered at 40°C for 1 and 2hrs in vacuum

with Mm(mischmetal) and sponge type Ti getters. The properties such as maximum capacity, cycle life and mechanical strength of the negative electrode have been investigated. The surface analysis of the electrode was also obtained before and after charge-discharge cycling using scanning electron microscope(SEM). From the observations of electrochemical behavior, it was found that the sintered electrode shows a lower maximum discharge capacity compared with non-sintered electrode but it shows a better cycle life. For the both electrodes with or without addition of PTFE binder, the values of mechanical strength were obtained, and their values increased with increasing sintering time. However, there is little difference of discharge capacity for both electrodes.

1. 서 론

기존의 AB₅계 합금을 전극으로 제조하는 방법은 매우 다양하다. Matsuoka 등은 전극표면을 Ni coating 함으로써 방전용량의 증가와 고속 방전성이 향상되었다고 보고한 바 있으며¹⁾, Ishikawa 등은 합금분말에 알칼리 무전해 구리도금을 실시하여 사이클 수명 연장, 활성화 특성 개선, 방전용량 증가 및 성형성 증가 등의 특성이 많이 개선되었음을 보고하였다²⁻⁵⁾. 한편, 박충년⁶⁾ 등은 산성 무전해 구리도금법을 이용하여 알칼리 무전해 구리도금에 비해 전극특성이 많이 개선됨을 확인하였다. 하지만 전극의 기계적 강도가 낮기 때문에 충·방전 사이클이 진행됨에 따라 합금의 탈락 등이 발생한다는 문제점이 있다. 따라서 본 연구에서는 알칼리 무전해 구리도금에 비해 전극특성이 우수한 산성도금한 전극을 소결함으로써 전극의 기계적 강도를 향상시켜 합금의 탈락을 억제시켜 사이클 수명을 향상시키고자 하였으며, 기계적 강도의 증가에 따른 전극의 특성을 조사하고자 하였다. 또한 전극제조시 첨가하는 결합제의 영향을 알아보기 위해 결합제로서 PTFE를 첨가한 경우와 첨가하지 않는 경우의 전극특성을 비교하여 보고자 하였다⁶⁾.

2. 실험 방법

금속수소화물 전극의 제조용으로 AB₅계 합금 중 (LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205}(일본JMC사)를 사용하였다. 이 합금분말(200~300mesh)을 산성 무전해 구리도금 방법⁷⁾을 이용하여 약 25wt% 구리도금을 행한 후 결합제의 영향을 알아보기 위해 PTFE⁸⁻⁹⁾(polytetrafluoroethylene)를 10wt% 섞은 경우와 섞지않는 경우의 합금분말을 각각 0.12g을 취하여 직경 10mm의 disk형태로 냉간압착하여 전극을 제조하였다. 산성 무전해 구리도금의 조건에 대한 내용을 Table 1에 나타내었다. 전극의 압착압력은 약 6ton/cm²로 하였으며 냉간압착한 전극의 기계적 강도를 향상시키기 위하여 40℃로 1~2시간 소결을 행하였다. 이때 최대한 산화를 방지하기 위해 밀폐된 유리관 내에 전극을 넣고

Table 1 The condition of electroless copper plating in an acidic bath

coating bath	coating solution	coating temperature	coating time	coating amount
acid	CuSO ₄ ²⁻ (H ₂ SO ₄) ⁻ H ₂ O	25℃	3~5min.	25wt%

Mm powder 또는 sponge Ti을 전극과 닿지 않도록 주의하여 첨가한 후 10-30torr 정도의 진공을 유지하였다. 소결이 완료된 후 Mm powder 또는 sponge Ti 등은 산화되어 색깔이 변한 반면 전극은 소결전의 상태를 유지하고 있어서 산화를 최대한 억제시켰음을 알 수 있었다. 소결한 전극의 표면을 관찰하기 위해 전자현미경(SEM)을 사용하였으며 전극의 기계적 강도 측정을 위해 Universal testing machine을 이용하여 소결하지 않은 전극과의 강도를 비교하였다. 전극실험을 하기위해 소결이 완료된 disk형태의 금속수소화물 전극을 Ni grid로 연결하여 음극으로 사용하였고, 대극으로는 나선형태의 백금전극, 보조극으로는 자체 제작한 산화수은전극(Hg/HgO)을 사용하였다. 6M KOH 수용액을 전해질로 사용하고 충·방전 전류는 전극의 활성화 단계인 10사이클까지 10mA-200min., 그후부터 100사이클까지는 15mA-130min.로 하였다. 방전시에는 도금된 구리의 산화를 방지하기 위해 방전전위가 -0.65V(vs. Hg/HgO)가 될 때 방전을 종료하였다. 그리고 충전과 방전이 바뀔때마다 60초 동안의 휴지시간(rest time)을 주었다. 또 전극실험이 끝난 후의 표면조직을 전자현미경을 통해 관찰하고 전극실험 전과 비교하여 보았다. 합금분말을 이용한 MH전극의 제조과정을 Fig. 1에 개략적으로 나타내었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 소결시간에 따른 표면조직 및 전극강도

Photo 1은 소결한 전극의 충·방전 실험 이전의 전극표면을 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰한 것이다. 구리도금 만을 행한 전극표면(a)과 1시간 소결(b) 그리고 2시간 소결(c)의 경우로 소결시간이 증가할수록 도금된 구리가 입자사이로 확산되어 조직이 치밀해짐을 알수가 있었다. Fig. 2는 소결된 전

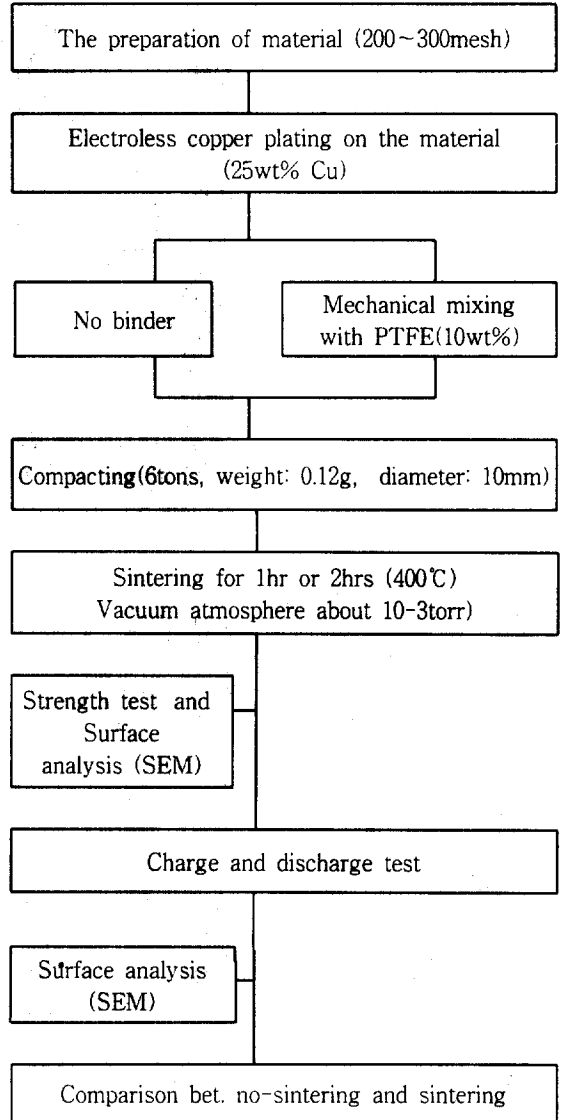


Fig. 1 The schmatic diagram of the fabrication process of MH electrodes

극의 기계적 강도를 측정하기 위해 Universal testing machine(영국, Instron 4302)을 사용하여 소결하지 않은 전극과의 파괴강도를 비교한 것이다. 소결전극은 소결하지 않은 전극에 비해 3~4배



Photo 1 SEM photographs of the electrodes before cycling (sample : $(LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205}no$) (a) 1hr (b) 2hr (c) sintering)

의 높은 기계적 강도를 가지는 것으로 나타났다.

3.2 소결에 따른 전극특성의 영향

Fig. 3는 소결을 1시간 또는 2시간 행한 전극과 구리도금만을 행한 전극의 사이클에 따른 방전용

량(A)과 최대방전용량에 대한 100사이클 후의 방전용량의 비(C/Cmax)(B)를 나타낸 것이다. 최대 방전용량은 구리도금만을 행한 전극의 경우가 다소 높지만, C/Cmax로 볼 때 구리도금만을 행한 전극의 경우 100사이클까지의 감소율이 약 10%정

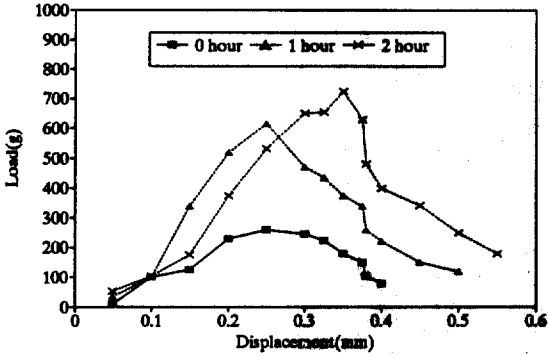


Fig. 2 Breakdown load of the alloy electrodes using Universal testing machine

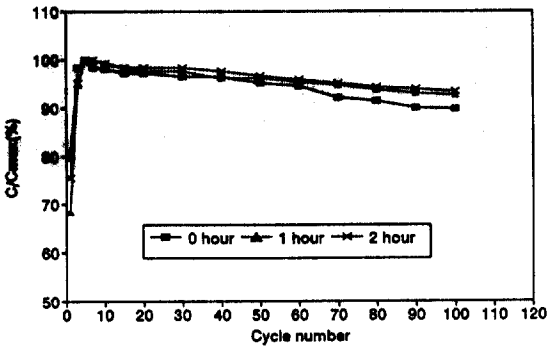
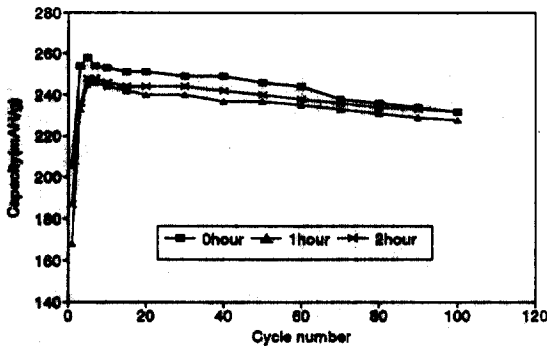


Fig. 3 Changes in discharge capacities of the alloy electrodes by sintering with cycles (sample : (LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205}(charge : 15mA-130min, discharge : 15mA-130min)

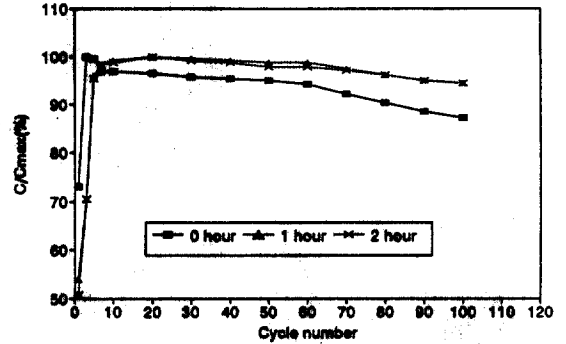
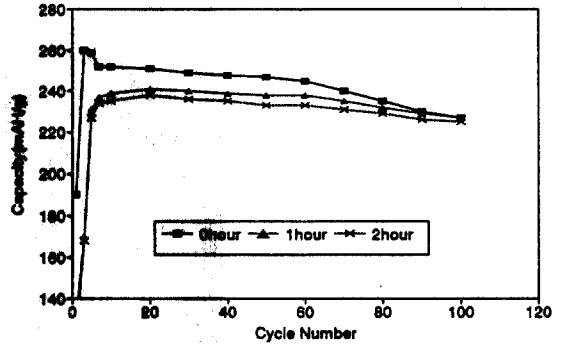


Fig. 4 Changes in discharge capacities of the alloy electrodes used 10wt%PTFE by sintering with cycles(sample : (LM) Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205})(charge : 15mA -130min, discharge : 15mA-130min)

도를 나타내는 반면, 소결을 행한 경우 65~7%정도인 것을 알 수 있다. Photo 2는 100사이클 후의 전극의 표면을 SEM으로 관찰한 것이다. 구리도금만을 행한 전극의 경우(a) 합금의 미세화가 많이 발생하였지만 소결한 전극의 경우(b, c) 합금 표면이 전극실험 전에 비해 커다란 차이를 나타내지 않고 있다. 이는 냉간압착한 전극을 소결함으로써 입자간의 결합력이 증가하여 충-방전 중의 합금의 탈락이 억제되었기 때문으로 사료되었다.

3.3 소결전극에 미치는 결합제의 영향

Fig. 4는 결합제의 영향을 알아보기 위해

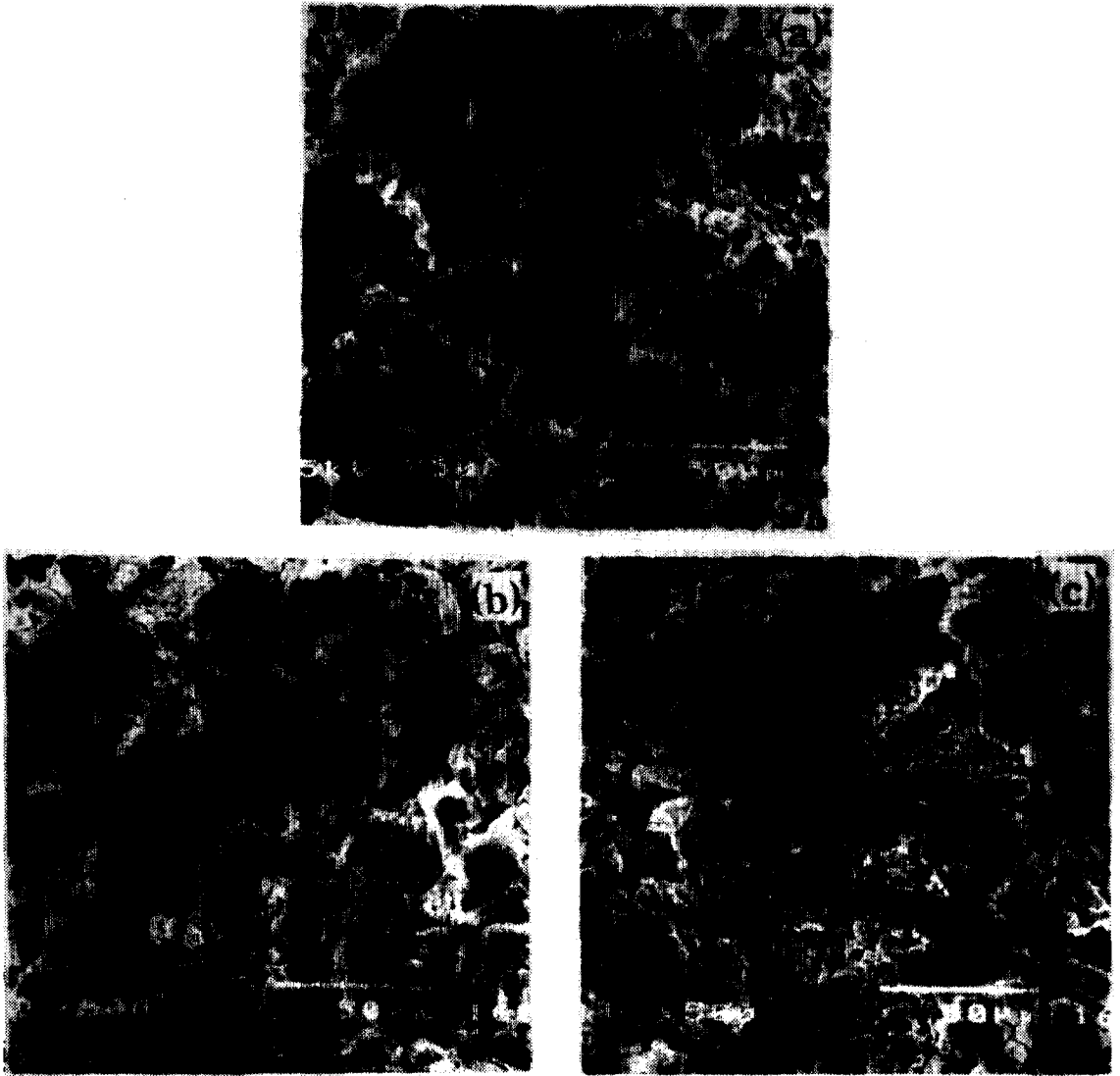


Photo 2 SEM photographs of the electrodes after 100 cycles(sample :
(LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205})no(a) 1hr(b) 2hr(c) sintering)

10wt% PTFE를 첨가하여 기계적으로 혼합한 후 소결하여 전극특성을 조사한 것이다. 구리도금만을 행한 전극에 있어서는 방전용량이 약 12.7% 정도의 많은 감소율을 보였지만 소결한 경우 방전용량은 약 5.5%의 감소율을 나타내고 있는 것으로

보아 결합제를 첨가한 경우에 있어서도 사이클에 따른 전극의 특성이 증가하였음을 알 수 있었다. Fig. 5는 결합제를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 방전용량 차이를 소결시간에 따라 비교하여 나타낸 것이다. 구리도금만을 행한 경우(A)와

Table 2 Discharge capacities of the alloy with 100cycles

Binder	Sintering time	C _{max} (mAh/g)	Cap. after 100cycles (mAh/g)	C/C _{max} (%)
No binder	0 hr	344	309	89.8
	1 hr	327	304	93.0
	2 hr	331	309	93.4
PTFE (10wt%)	0 hr	347	303	87.3
	1 hr	321	303	94.4
	2 hr	317	300	94.6

1시간 소결한 경우(B)는 방전용량의 차이가 거의 없었으며, 2시간 소결한 경우(C)에 있어서는 결합제를 첨가한 경우 오히려 방전용량이 더 낮음을 알 수 있었다. 그 이유로는 구리도금만으로도 전기전도도가 우수하고 또한 충분한 결합력을 가지고 있으나 PTFE는 결합력은 있지만 전도성이 없기 때문에 전극내부의 저항을 증가시켜 전극특성이 오히려 감소된 것으로 사료된다. 다음 Table 2는 결합제를 첨가하지 않은 경우와 첨가한 경우의 방전용량을 나타낸 것이다.

4. 결론

(LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205} 수소저장합금 분말을 25wt%구리도금 후 결합제로서 10wt% PTFE를 첨가하여 40°C에서 1~2시간소결을 행한 후 제조한 전극의 여러 특성에 대해 조사한 후 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산성 무전해 구리도금만을 행한 전극에 비해 소결을 행한 전극의 경우 기계적 강도가 3~4배로 훨씬 증가하여 사이클 수명의 향상을 시사하였다.

2. 소결로 인한 합금분말의 결합력이 강해져 합금 탈락이 억제되어 방전용량의 감소율이 적었다.
3. 1시간 소결한 경우보다 2시간 소결한 경우의 강도가 높은 것으로 보아 전극의 강도는 소결 시간에 비례하였다.
4. 결합제로서 PTFE를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 전극의 방전용량 차이가 거의 없었다. 오히려 2시간 소결한 경우에 있어서 PTFE를 첨가했을 때의 방전용량이 더욱 낮았다. 따라서 구리도금 후의 소결전극은 결합제의 첨가가 불필요했다.

참 고 문 헌

1. M.Matuoka, C.Iwakura, K.Naito, T.Matsunami, K.Okuno, J. of Applied Electrochemistry 24 (1994) 808~813
2. T.Sakai, H.Ishikawa, K.Okuro, C.Iwakura and H.Yoneyama, J. Electrochem. Soc., Vol.134, No.3, (1987) 558
3. H.Ishikawa, K.Okuro, A.Kato, H.Suzuki and E.Ishii, J. Less-Common Metals, Vol.120 (1986) 123
4. H.Ishikawa, K.Okuro, A.Kato, H.Suzuki and E.Ishii, Zeit. f r Phys. Chem. Neue Folge, Vol.164 1989 164
5. C.Iwakura, Y.Kajiya, H.Yoneyama, T.Sakai, K.Okuro and H.Ishikawa, J. Electrochem. Soc., Vol.136, No.5, (1989) 1351
6. H-K.Lee, J.Choi, C-N.Park, J. of the Korean Inst. of Met. and Mater. Vol.33, No.2, (1995)
7. C.N. Park, R. Kirchheim, J. Alloys and Compounds, 182 (1992) 321~330
8. T.Sakai, T.Hazama, H.Miyamura, N.Kuri-

yama, A.Kato and H.Ishikawa, J. Less-
Common Metals, 172~174 (1991) 1175

9. J.Choi and C-N.Park, J. Alloys and
Compounds, (1994)