

압연이 Ni-MH 2차전지용 금속수소화물 전극의 충·방전 특성에 미치는 영향

박 원, 장상민, 최승준, 노 학*, 최 전**, 박충년

전남대학교 금속공학과

* 전남대학교 자동차 연구소

** 한려산업대학교 제철금속학과

The Effect of Rolling on the Charge-Discharge Characteristic of Metal Hydride Electrode
for Ni-MH Secondary Battery

Won Park, Sang-Min Chang, 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 effect of rolling on the charge-discharge property was studied for metal hydride negative electrode. (LM)Ni_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}(plateau pressure : below 1 atm at room temperature, volume expansion : 9%, enthalpy : 8.7kcal/molH₂) alloy was prepared by arc melting, and then it was coated with various copper weight percent. The copper coated alloys

were then rolled with the different reduction ratio. From the results, it was found that the maximum discharge capacity increased with increasing reduction ratio, and 15wt% copper coated sample shows the highest discharge capacity, 324mAh/g, after rolling with 30% reduction ratio. In view of cycle life for the negative electrode, the 15wt% copper coated electrode which was rolled with 13% reduction ratio showed the longest cycle life compared with other electrodes.

1. 서론

고에너지밀도, 저 환경오염등의 특성을 가지고 최근 Ni-Cd^{1,2)} 전지를 급속하게 대체하며 대두하고 있는 것이 Ni-MH(Nickel-Metal Hydride) 2차 전지^{3,4,5,6)}이다. 현재 Ni-MH 전지는 미국, 일본, 유럽 및 우리나라등 여러나라에서 양산된 제품이 시장에 나오고 있으며 용량 및 기타 특성에 대한 개발도 매우 활발히 진행중이다. 한편, 세계 여러나라의 환경규제로 인해 여러 전자기기와 전자자동차 등을 수출해야만 하는 우리나라는 이러한 환경규제를 만족하기 위해서는 green battery(환경오염 문제가 없는 전지)의 생산이 필수적인 조건이다. 그러나 아직 우리나라에서 개발되는 Ni-MH 전지는 일본의 수준에 접근하지 못하고 있으며 특히 전지의 용량면에서 아직 많이 뒤쳐지고 있는 실정이다. 이에 전지용량을 향상시키고 이를 양산에 응용할 수 있는 방법의 개발이 시급한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 압연을 통하여 전극간의 전도도를 향상시키고 전극분말간의 결합력을 향상 시킴으로서 전극의 이용율을 높혀 전극용량을 증대시키고 싸이클링에 따른 전극용량의 감소를 Ni-MH 2차전지용 줄여 금속수소화물 전극제조 방법의 실용화를 위한 기초 자료를 제시하고자 하였다.

2. 실험 방법

금속 수소화물 전극제조에 사용한 합금은

(LM)Ni_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3} (LM : Lathanium-rich mischmetal)으로 아르곤 분위기 하에서 arc melting하여 사용하였으며 이 합금 분말을 300 mesh이하로 분쇄한 후 합금이 균일하게 제조되었는가를 확인함과 동시에 합금의 수소 흡수 전후의 부피 팽창율을 구하기 위해 X-선 회절 분석을 실시하였다. 또한 합금의 수소저장용량과 평탄압력 및 기타 열역학적 특성을 알아보기 위하여 P-C-isotherm 측정을 실시하였다. 합금의 기본 특성을 파악한 후 전극의 전도도를 향상시키고 전극간의 결합을 쉽게 하기 위하여 합금 분말표면에 산성무 전해 구리도금을 각각 5, 10, 15, 20 및 25wt%로 행하였으며 도금된 합금 분말은 증류수로 세척하고 진공 건조 시킨후 Ar분위기하에서 보관 하였다. 전극제조를 위해 구리 도금된 합금 분말을 1g 씩 취하여 직경 15mm의 성형 Die에서 4ton/cm²의 압력으로 냉간 압착하여 disk형태로 만든후 이것을 압연하여 최종적으로 전극을 만들었다. 이때 변형률은 전극성형후 전극두께를 측정한 후 압연 후에 전극두께를 측정하여 평가하였다. 충·방전 실험을 위하여 6M의 KOH 수용액을 전해질로 사용하고 한쪽극은 금속 수소화물 전극을, 대극으로는 나선 형태의 백금 전극을, 보조극으로는 Hg/HgO 전극을 사용하였다. 충방전 싸이클 실험은 60mA로 4.5시간동안 하였다. 방전시에는 도금된 구리의 산화를 방지하기 위해 방전 전위가 약 -0.65V(vs. Hg/HgO)가 될 때 방전을 종료 하였으며 60초 동안의 정지 시간(rest time)을 주었다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 합금의 열역학적 특성

Fig. 1은 arc melting에 의해서 제조된 합금의 X-선 회절패턴을 나타내었다. Fig. 1은 합금이 전형적인 hexagonal 구조를 가진 단일상임을 보여주었고, 수소흡수후의 X-선 회절분석 결과는 합금의 부피 팽창율이 9.0%로 비교적 적당한 수준의 부피 팽창율을 보이고 있다. Fig. 2는 300K, 333K, 343K에서 P-C-T Curve를 나타낸 것으로 상온에서 평탄압력이 1기압 아래에서 이루어지는 것을 보여주고 있다. 이들 P-C-T Curve를 토대로 Fig. 3과 같은 vant' Hoff plot을 얻었으며 이 plot으로부터 구한 metal hydride의 enthalpy는 8.7kcal/mol H₂이다. 위와 같은 결과로 제조된 합금은 충분한 수소

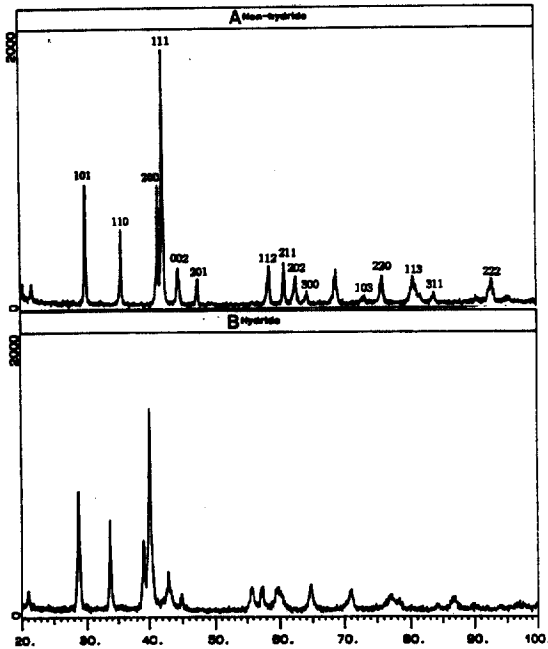


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of (LM) Ni_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3} (A : Non-Hydride B : Hydride)

저장용량을 가지고 적절한 평탄압력 및 반응 enthalpy를 가짐으로 Ni-MH 2차전지용 금속수소화물 전극으로서 이용하기에 매우 적합한 것으로 생각된다.

3.2 도금량에 따른 전극 용량의 변화

Fig. 4은 압연에 의한 전극 두께의 일정 변형률 (30%)에서 구리도금량과 사이클에 따른 전극용량의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이

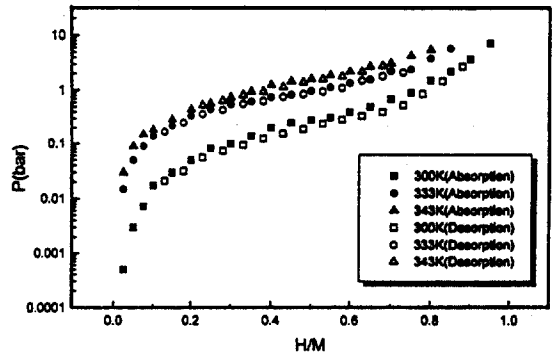


Fig. 2 Pressure-composition isotherms of (LM)Ni_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}

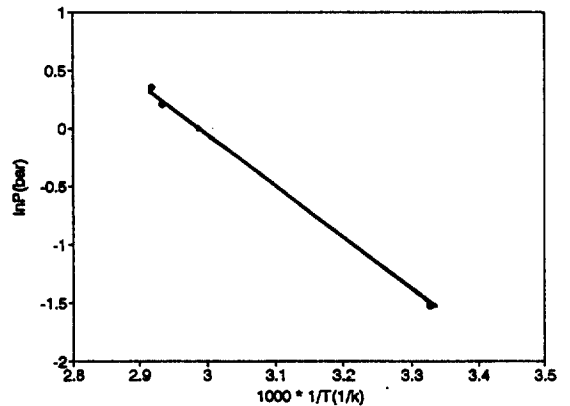


Fig. 3 Vant' Hoff plot of (LM) Ni_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}

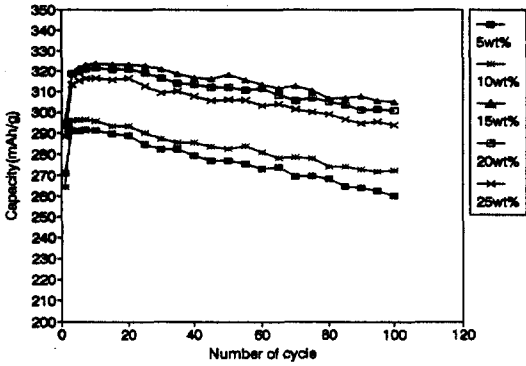


Fig. 4 Variation of discharge capacity with various Cu coating ratio at 30% reduction ratio of electrode thickness (charge, discharge 60mA-4.5H)

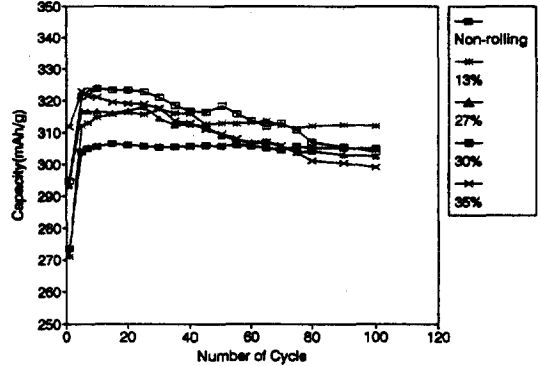


Fig. 5 Variation of discharge capacity with various reduction ratio of electrode thickness (charge, discharge 60mA-4.5H)

구리가 합금에 15wt% 정도 도금된 합금 경우가 가장 높은 방전용량과 사이클 수명 특성을 보여주었다. 이는 15wt% 이하로 도금된 경우 결합력과 전기전도도를 향상시켜주는 구리가 충분한 양이 존재하지 않아 이로 인한 합금의 탈락과 합금의 이용률이 낮기 때문으로 풀이된다. 또 15wt% 이상 구리가 도금된 경우 15wt%가 도금된 경우에 비해 구리도금량이 너무 많기 때문에 전해액이 침투해 들어가지 못하여 점차 방전용량이 감소해 가는 것으로 생각된다. 따라서 위 실험 결과로 15wt% 구리를 도금하고 압연한 결과 전극용량 및 사이클 특성이 가장 좋아 이후 실험에서는 15wt%의 구리도금한 합금을 기준으로 하여 전극 변형률에 따른 전극용량변화를 조사하였다.

3.3 변형률에 따른 전극 용량의 변화

Fig. 5는 구리의 일정도금량(15wt%)에 대해 전극 변형률에 따른 사이클 특성을 나타낸 것이다. 위 그림은 변형률이 30%가 될 때까지는 최대방전

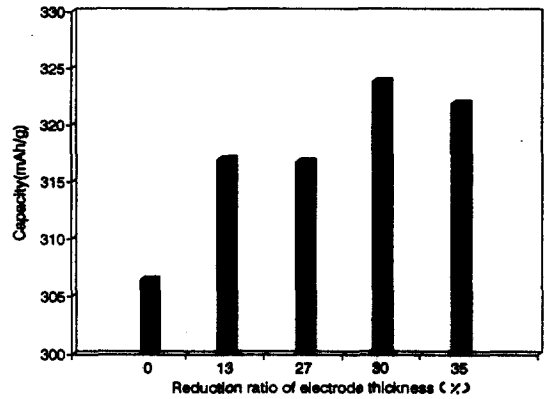


Fig. 6 Variation of maximum discharge capacity with various reduction ratio of electrode thickness (charge, discharge 60mA-4.5H)

용량이 증가하다가 그 이상이 될 경우 거의 변화가 없음을 보여주고 있다. 또한 압연을 하지 않은 전극에 비해 압연을 한 전극의 경우 최대방전용량이 월등히 높음을 Fig. 6에서 나타내 주고 있다. 이는 Fig. 7에서 보여주고 있듯이 압연 가공 후 변형률이 증가할수록 전극표면에서의 합금분말간

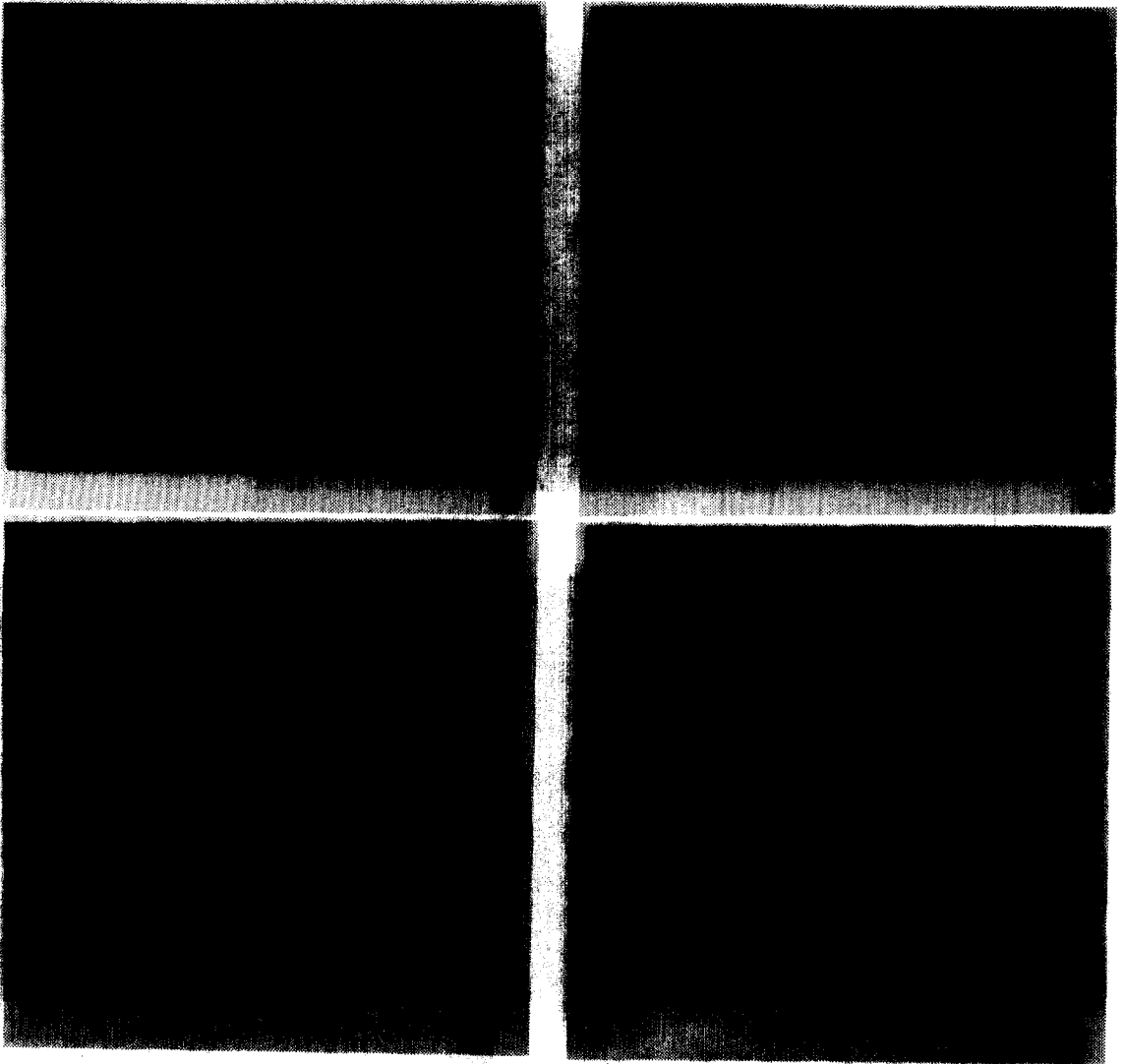


Fig. 7 SEM photographs of 15wt% Cu coated electrodes before cycling(reduction ratio a : 0%, b : 13%, c : 27%, d : 30%)

의 거리가 줄어들어 전기적 접촉이 우수하여 높은 전기전도도를 얻어 전극의 이용효율이 증가하기 때문인 것으로 알 수 있다. 그러나 Fig. 5에서 보여지고 있듯이 압연을 행한 전극의 경우 압연을 행하지 않은 전극에 비해 사이클 특성이 좋지 않고 또한 변형률이 높아질수록 방전용량감소가 더

욱 크게 되었다. 이는 압연시 발생하는 미소 crack 이 전극이 충·방전시 커져 전극의 탈락 및 전기적 접촉을 방해하였을 것으로 사료되며 이를 Fig. 8의 사이클후의 전극표면의 전자현미경 사진이 잘 나타내 주고 있다. 따라서 본 실험 결과로부터 압연시 전극변형률은 최대방전용량면에서는 30%가,

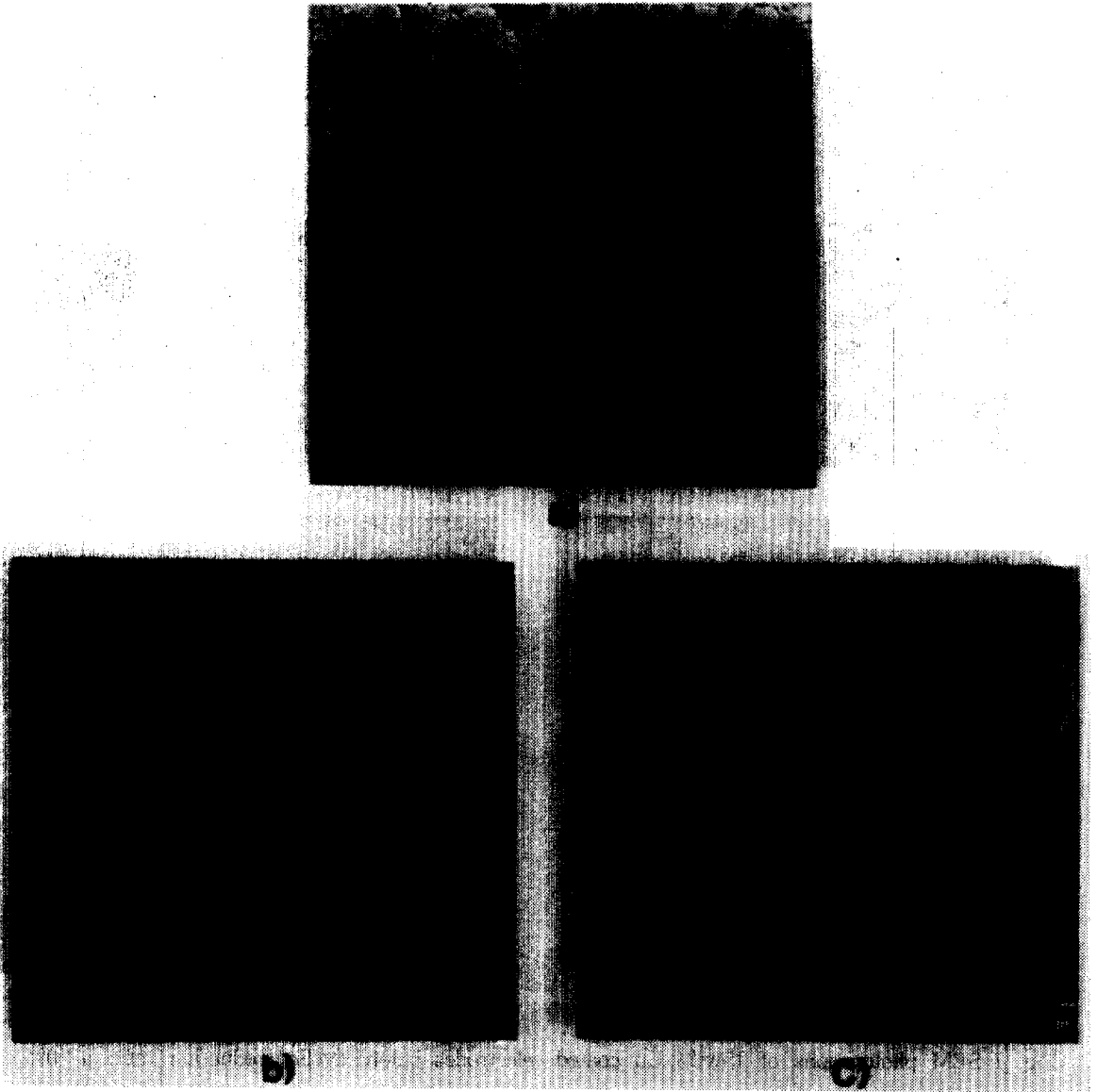


Fig. 8 SEM photographs of 15wt% Cu coated electrodes after 100 cycle(reduction ratio a : 0%, b : 13%, c : 30%)

사이클 특성에 대해서는 13%가 가장 좋음을 알 수 있었다.

4. 결 론

(LM)Ni_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}조성을 갖는 수소 저장

합금 분말의 구리도금량, 압연후 전극 변형율을 변화시켜 제조한 금속수소화물 전극의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합금제조후 합금의 열역학적인 특성을 분석한 결

과 평탄압력은 상온에서 1기압이하, hydriding후의 부피팽창율은 9%, 수소화반응시의 entalpy는 8.7kcal/molH₂임을 나타내었다

2. 구리도금량을 5, 10, 15, 20 및 25wt%로 변화시켜 도금한 결과 15wt% 구리도금을 행한 전극이 가장 좋은 특성을 보여주었다.
3. 압연시 변형률에 따른 전극특성 측정 결과 최대방전용량면에서는 변형률 30%로 변형시킨 전극이 가장 높은 방전용량을 보여주었으면 싸이클 특성면에서는 13%로 변형시킨 전극이 가장 좋은 특성을 보여주었다.
4. 압연시 변형률이 증가함에 따라 최대방전용량이 증가하는 것은 합금분말간의 전기적접촉이 나아지기 때문인 것으로 보이며 한편 변형률이 증가함에 따라 싸이클 특성이 열화되는 것은 압연가공시 발생하는 응력의 영향에 의한 미소 crack의 발생에 기인한 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 1996년도 공업 기술 기반 조성 연구

과정중 (주)로케트전기의 위탁연구비에 의하여 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. A.Ohta, I. Matsumoto, M. IKoma, and Y. Moriwaki and Denki Kagaku, vol. 60, no. 8, 688(1992)
2. A.H. Boonstra, T.N.M. Bernards, J. Less-Common Metals, vol. 161, 355 (1990)
3. J.J.G Willems, Philips J. Res., 39, 1 (1984)
4. S. Wakao, H. Sawa, H. Nakano, S. Chubachi and M. Abe, J. Less-Common Metals, vol. 131, 311 (1987)
5. H. Sawa, N. Kuriyama, H. Nakano, S. Wakao, Zeit. fur phys. chem. Neue Folge, Vol.164, 1527 (1989)
6. M.H. J. Van Rijswilk, Philips Res. Repts, 261 (1977)