

Ni/MH 2차전지용 Fe-Ti계 전극 제조공정에 대한 연구

정상식, 김기원, 안효준, 정순돌

경상대학교 공과대학 첨단소재연구소
경남 진주시 가좌동 900, 660-701

A Study on the Manufacturing Process of Fe-Ti Type Electrode for Ni/MH Secondary Battery

Sang-sik Joung, Ki-won Kim, Hyo-jun Ahn, Soon-dol Joung

Advanced Materials Research Institute, College of Engineering,
Gyeongsang National University
Kajwa-Dong 900, Chinju, Gyeongnam, 660-701, Korea

초 록

실용적인 Fe-Ti계 수소저장합금전극을 제조하기 위한 적절한 공정을 확립하기 위하여 다섯가지의 서로다른 제조공정을 선택하여 조사하여 보았다. 전극제조를 위해 먼저 FeTi 합금을 플라즈마 아크 용해로에서 용해제조한 후 분쇄하여 분말을 만들고 이를 성형하였다. 성형전에 합금분말을 Ni무전해도금하여 본 결과 Fe-Ti합금의 방전특성이 개선되었으며 열처리효과에 대하여도 검토하여 보았다. 성형전 합금분말을 열처리하는 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 전극의 방전용량이 증가함을 확인하였으며 특히 성형후 100 0°C의 온도에서 열처리하는 경우 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

이들 결과로 부터, Ni무전해도금과 열처리가 Fe-Ti 계 전극의 방전성능을 향상시키는 데 결정적인 역할을 함을 알 수 있었다. 또한, 본 연구에서 제안된 공정에 따라서 Mn을 첨가하여 Fe-Ti-Mn 전극을 제조하고 그 성능을 조사하여 본 결과 대단히 바람직한 결과를 얻었다.

Abstract

Five different processes were selected and tested to find an useful method of manufacturing Fe-Ti type electrode. Initially, FeTi alloy was prepared by melting in plasma arc furnace and then powdered for shaping. Electroless Ni plating on these powder particles before shaping improved the discharge characteristics. The effects of heat-treatments on the electrode characteristics were also investigated. The discharge capacities of electrodes were increased with the increasing heat-treatment temperatures. When heat treated at 1000°C after shaping, the best results were acquired in the discharge capacity and cycle life. Both electroless Ni plating and heat-treatment were appeared to be crucial for the performance improvement of FeTi type electrode. Fe-Ti-Mn electrodes were prepared according to the process suggested in this study and tested to verify the promising effects of that.

1. 서론

Ni-MH 2차전지의 음극으로 사용되는 수소저장합금은 최근 무선기기의 보급이 급격히 증가됨에 따라서 그 수요가 크게 증가하고 있으며 휴대용 전원으로서의 필수적인 요건인 경량화를 위한 노력과 함께 전극의 안정성과 용량의 증대를 위한 노력이 진행 중이다. 지금까지 연구된 수소저장합금은 2원계를 중심으로 크게 LaNi_5 , MmNi_5 , CaNi_5 등의 AB계 ZrNi_2 , ZrV_2 , ZrMn_2 등의 AB_2 계, Mg_2Ni , Mg_2Cu 등의 A_2B 계 및 TiNi , FeTi 등의 AB계로 나누며, 기본이 되는 2원 합금계에 제 3의 이종 원소를 치환 혹은 첨가함으로써 3원계 이상의 합금을 이용하여 특성을 개선하려는 연구가 진행되고 있다.^{1), 2), 3)}

수소저장합금 전극의 충방전특성은 전극

의 성형방법, 합금분말의 성형전처리, 이종 원소의 첨가에 의해서 크게 개선될 수 있다. FeTi합금에 Mn 및 V이 첨가되는 경우 plateau pressure를 낮추어 수소반응특성을 향상시키며¹⁾, 여러 연구자들에 의해 Ni, Cu 무전해도금은 전극의 성형성, 전류밀도 의존성, 자기방전특성, 사이클수명 등을 향상시킨다고 알려져 있다.^{4), 5)} 이외에도 성형첨가제, 압연, 열처리(annealing, sintering) 등의 방법을 사용하여 전극의 capacity, cycle life, self discharge, activation 문제를 해결하기 위한 노력을 하고 있다.^{6), 7)}

FeTi합금은 전해질 내에서 activation이 어렵고, 전극용량에 큰 영향을 미치는 plateau pressure가 10기압 정도로 높아 전해질에서 수소의 흡수방출이 어려워 전극용량이 작다. 그러나, FeTi 합금의 경우 다른

합금계에 비해 재료의 가격이 저렴하고, 높은 이론 용량을 가지고 있다. FeTi형 합금에 대한 수소의 흡수방출특성 및 열역학적 성질은 잘 알려져 있으나^{8), 9), 10)} 전극의 제조방법 및 처리방법에 따른 전기화학적 특성은 거의 알려져 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 전해질 내에서 수소를 흡수하기 어려운 FeTi 합금전극을 여러 가지 방법으로 제조한 후, 전극의 activation 특성 및 전해질에서의 전기화학적 특성을 비교하여 적절한 제조공정을 개발하여 보고자 하였다. 또한 일반적으로 plateau pressure를 낮춤으로써 전극의 방전특성을 크게 개선시키는 역할을 하는 것으로 알려진 Mn을 FeTi 합금에 제 3원소로 첨가하여 제조한 합금에 대하여 본 연구에서 개발된 공정에 따라 전극을 제조한 후 그 특성을 관찰하여 보았다.

2. 실험방법

Fig. 1에 본 연구에서 수행한 실험의 순서를 간략히 제시하였다. 실험에서는 합금을 용해제조하고 분쇄한다음 전극을 성형하기 전후에 서로다른 몇가지의 처리를 수행하여 이들의 효과를 조사하여 보았다. 본 연구에서 선정, 시험한 제조공정을 Table. 1에 정리하여 나타내었다.

각 공정에 공통적으로 적용된 실험방법은 다음과 같다.

2-1 합금제조 및 분쇄

실험에 사용된 FeTi 및 FeTiMn합금은 Fe(99.9%), Ti(99.6%) Mn(99.86%)을 Ar분위기에서 플라즈마 아크를 이용하여 용해제조하였다. 균일한 합금시료를 얻을 수 있도록 한번 제조하는데 4회~6회 용해를 반복하였으며 제조된 합금 시편을 분쇄기로 분

쇄하고 체로쳐서 325mesh이하의 입도를 갖는 분말을 얻었다.

Table 1. Sample preparation method

	A	B	C	D	E
	A.M	A.M	A.M	A.M	A.M
shaping		Ni-P	Ni-P	Ni-P	Ni-P
electrode		shaping	H.T	shaping	shaping
		electrode	shaping	H.T	H.T
			electrode	electrode	Ni-P
					electrode

Table2. Conditions of Ni electrolessplating solution

pH	Temperature of solution	Solution	
7~8	75~85℃	NiCl ₂ · 6H ₂ O	30g/l
		NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	20g/l
		NH ₄ Cl	42g/l
		Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O	71g/l

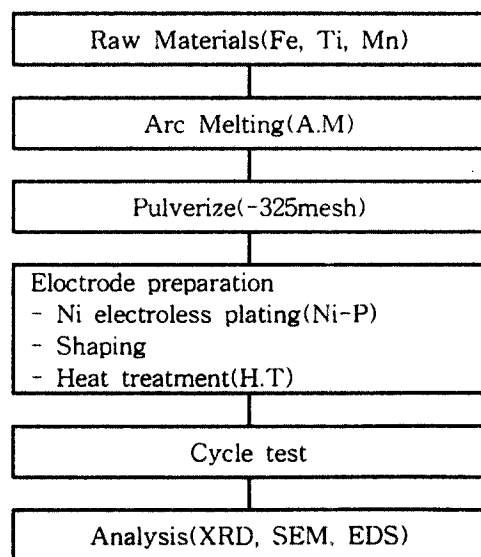


Fig. 1 Experimental flowchart

2-2 무전해도금

Table 2. 에 나타낸 조성의 액을 이용하여 무전해도금을 하였다. 전처리는 도금용액을 1/10로 묽힌 용액에 합금분말을 넣고 100°C 에서 30분정도 반응시킨후 세척 건조하고 이 후 500ml의 무전해용액에 합금분말 2g을 넣고 다시 80°C에서 30분간 무전해도금을 시행하였다.

2-3 성형

성형시에는 도전성과 성형성을 향상시키기 위해 합금분말에 20wt%의 Ni분말(99.9%, 5 μ m)을 첨가하여 잘 혼합한 후 몰드에 넣고 6ton/cm²의 압력을 가하면서 5분간 유지하였다. 의 성형된 전극은 직경 10mm, 두께 0.8mm의 크기를 갖는 원판형으로 제조하였다.

2-4 열처리

본 실험에서 열처리는 성형전과 성형후를 구분해서 그에 따른 변화를 조사하였다. 성형전 열처리는 시료분말을 석영관에 넣고 10⁵torr.의 진공도로 봉입한 후 관상로에서 시행하였다. 열처리 온도는 400, 800 및 1000°C에서 각각 1시간 유지한후 꺼내어 공냉시켰다. 성형후 열처리는 1000°C의 온도에서만 시행하였고 그외의 실험방법 및 조건은 성형전의 열처리와 같다.

2-5 충방전시험

제조된 시료전극을 다공성의 Ni 그물망으로 감싼 후 6M KOH의 전해액에서 충방전시험을 시행하였다. 전위측정을 위한 비교전극은 Hg/HgO, 대극으로는 백금전극을 사용

하였다. 초충전은 5mA/g의 전류로 30시간정도 충전하였고, 사이클에 따라서 이후에는 방전량대비 200%를 충전한 후 방전을 행하였으며, 종지전압은 비교전극에 대해서 -600mV로 하였다.

2-6 분석

제조된 합금분말의 조성은 XRD를 이용하여 분석하였으며, 무전해도금된 합금분말은 SEM으로 관찰하고 필요한 경우 EDS로 성분을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 합금분말에 대한 Ni무전해도금의 효과

무전해도금하지 않은 합금분말과 Ni무전해도금된 합금분말을 X-ray 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 제조된 합금분말은 FeTi임을 알 수 있으며 여기에 무전해도금을 하면 피크의 강도가 크게 감소하나, Ni결정에 해당하는 피크는 관찰되지 않았다.

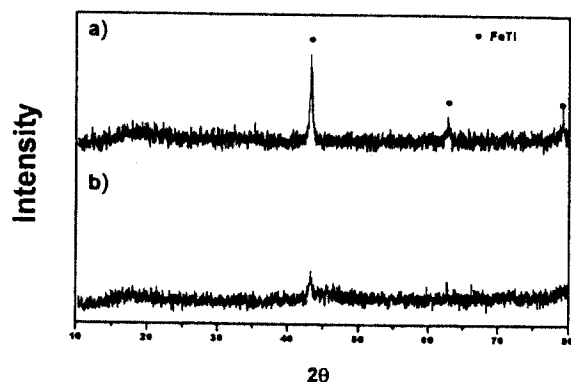


Fig. 2. X-ray diffraction pattering of FeTi powders

- a) arc meltion sample
- b) Ni electroless plating sample

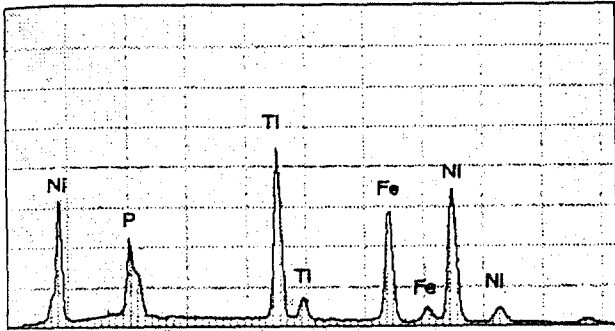


Fig. 3. EDS analysis result of Ni electroless plated FeTi powders

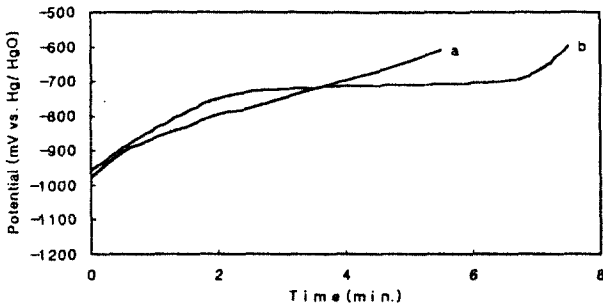


Fig. 5. Discharge curves of FeTi electrodes prepared with a) non-treated powder and b) Ni electroless plated powder(discharge rate : 10mA/g)

Fig. 3은 무전해도금된 FeTi합금분말을 EDS분석한 결과로서 상당량의 Ni이 존재함을 알 수 있다. 따라서, FeTi의 피크강도가 감소하는 것은 표면에 Ni이 도금되었기 때문이며 그림에도 불구하고 Ni 피크가 관찰되지 않는 것은 무전해 도금된 Ni이 비정질화 되어있기 때문으로 생각된다.

Fig. 4는 무전해 도금전과 후의 합금분말을 SEM으로 관찰한 것으로 도금 전에 비해 도금 후의 일부 입자의 크기가 증가한 것을 볼 수 있다. 200배의 SEM사진에서는 전체적으로 표면에 도금된 Ni을 확인할 수 있으며, 입자하나의 표면을 자세히 조사하기

위해서 배율을 2000배로 확대하여 관찰한 결과 도금 전에 비해 도금 후 입자 표면에는 무전해 도금된 둥근 Ni입자들이 균일하게 표면을 덮고 있으며, FeTiMn($\times 2000$)의 경우 입자들이 무전해 도금에 의해서 결합된 것을 볼 수 있다. 따라서 일부 합금분말의 크기가 증가한 이유는 무전해 도금을 통해 결합되어 크기가 증가하였기 때문으로 생각된다.

Fig. 5는 무전해도금을 한 합금분말로 제조된 전극(b)과 그렇지 않은 전극(a)의 방전곡선을 비교하여 본 것이다. b의 경우가 a에 비해 방전용량이 훨씬 증가하며 방전시 약 -750mV부근에서 평탄한 전위변화영역이 나타나는 것으로 보아 보다 안정적인 방전특성을 나타냄을 알 수 있다. 이 결과로 볼 때 FeTi합금의 경우 그 자체만으로는 방전용량 및 방전특성이 나빠 전극으로의 사용이 불가능하지만 Ni과 같은 원소가 공존하는 경우 그 특성을 개선할 수 있는 가능성을 보여준다고 생각된다. 그러나, 무전해도금만으로는 여전히 방전용량이 적으므로 이를 더욱 개선할 필요가 있다. 본 연구에서는 무전해도금된 합금분말에 대하여 적절한 열처리를 가해서 그 특성을 개선해보고자 하였다. 다음에 이에 대한 실험결과를 설명하였다.

3-2. 성형전 합금분말의 열처리에 따른 효과

무전해도금된 합금분말을 각각 400, 800 $^{\circ}$ C 및 1000 $^{\circ}$ C의 온도에서 열처리하여 전극을 만든 후 방전특성을 조사한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 전반적으로 볼 때, 열처리 온도가 증가함에 따라 방전성능이 개선됨을 알 수 있다. 800 $^{\circ}$ C에서 열처리한 경우, 400 $^{\circ}$ C에 비해 초기 3 사이클까지는 방전용량이 현저히 증대되었으나 이후 급격히 용

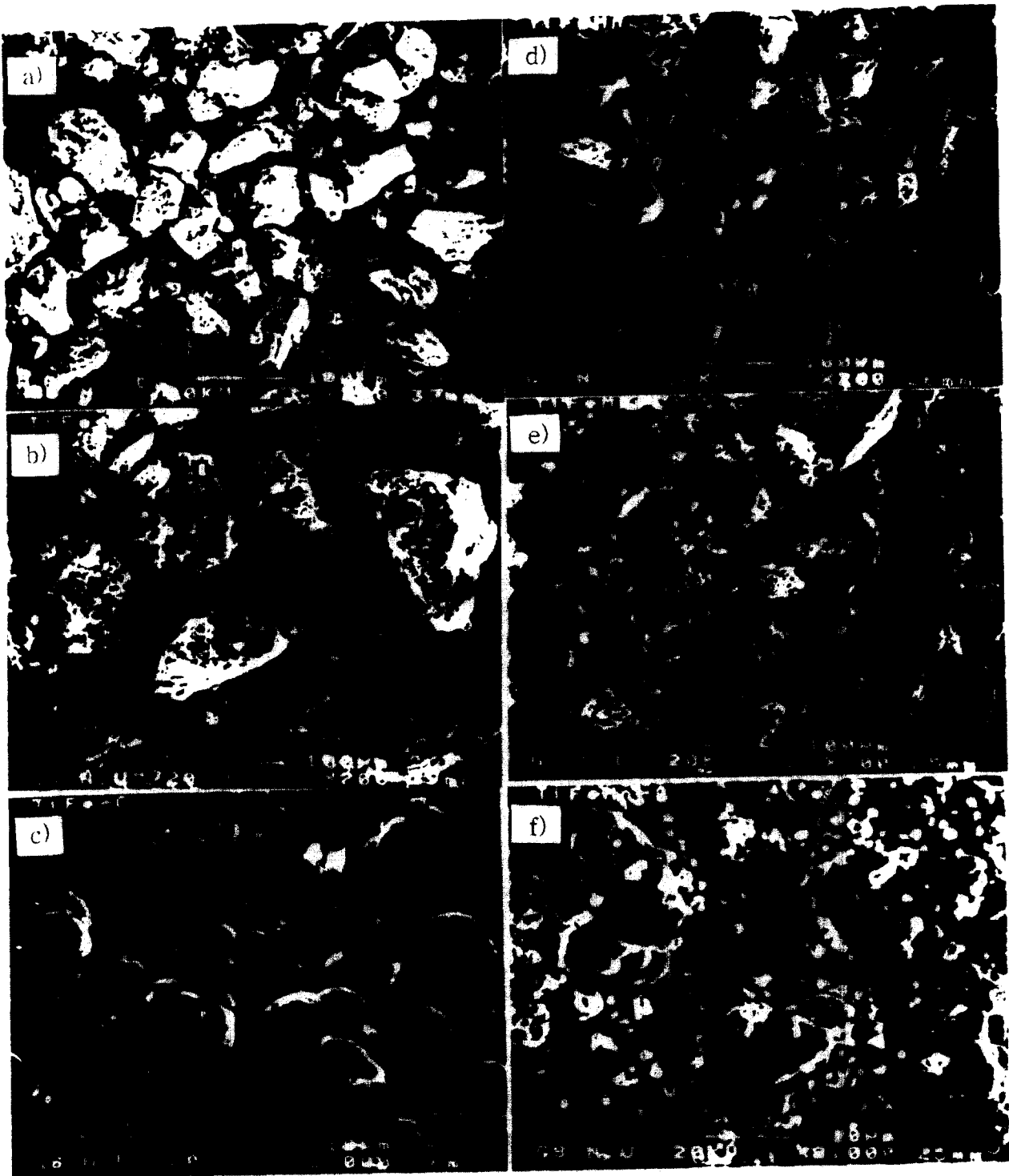


Fig. 4. SEM Micrographs of FeTi and Fe_{0.85}TiMn_{0.15}Powder
a) pulverzed FeTi powders($\times 200$)
b), c) Ni electroless plated FeTi powder($\times 200$, $\times 2000$)
d) pulverzed Fe_{0.85}TiMn_{0.15} powders($\times 200$)
b), c) Ni electroless plated Fe_{0.85}TiMn_{0.15} powder($\times 200$, $\times 2000$)

량감소가 일어났으며 1000°C에서 열처리한 경우에는 초기 3사이클까지의 방전용량은 800°C의 경우와 비슷하여 용량면에서는 큰 차이가 없으나 사이클에 따른 방전용량의 감소문제는 약간 개선되고 있다. 그러나, 약10회후에 다시 급격히 방전용량의 감소가 나타나고 있다.

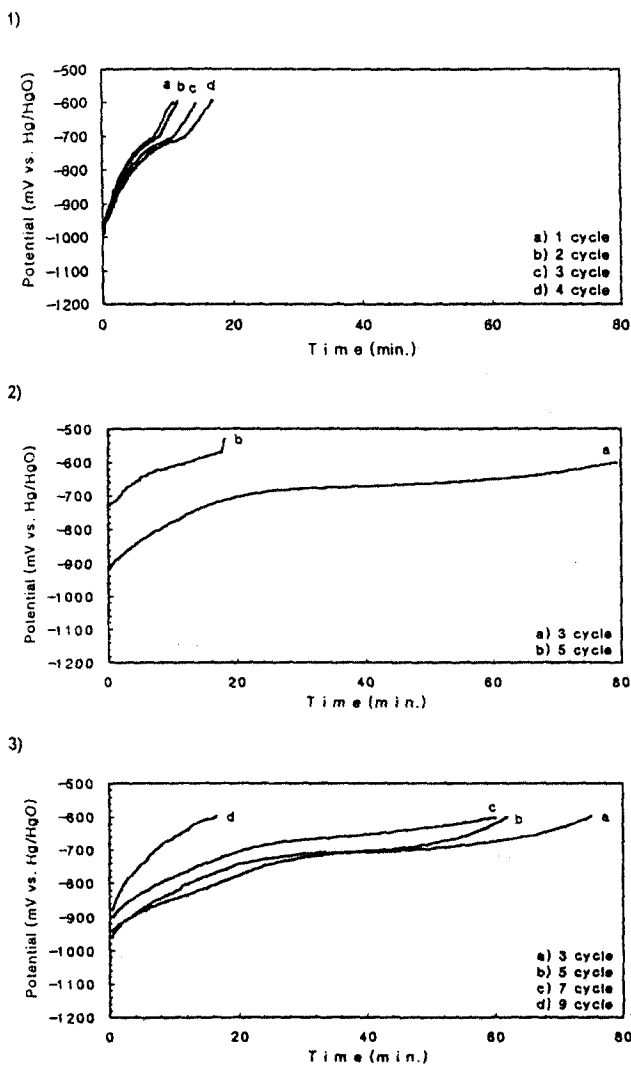


Fig. 6. Discharge curves of FeTi electrodes using powders heat-treated at 1)400°C, 2) 800°C and 3) 1000°C before shaping(discharge rate : 10mA/g)

이와 같이, 합금분말에 대한 열처리 효과는 분명히 나타나고 있으나 그 효과가 지속적으로 유지되지 못하는 것은 활물질의 탈락, 합금분말의 산화, 성형강도의 변화, 충방전시 수소의 흡수-방출에 따른 응력변화에 의한 열화등 여러 가지 원인이 복합적으로 작용할 것으로 판단된다. 정확한 원인은 아직 알 수 없으나 이 문제를 해결하기위해 열처리온도는 가능한 높게 하되 성형후에 열처리를 하는 방안이 검토되었으며 그 결과를 다음에 설명하였다.

3-3. 성형후의 열처리 효과

성형된 전극에 대한 열처리는 성형전 합금분말을 열처리하였을 때 가장 우수한 특성을 나타내었던 1000°C의 온도에서 시행하였으며 이 경우의 방전특성을 조사한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 성형전 열처리한 경우보다 약 2배정도 방전용량이 증가하였고, 앞에서 제조된 다른 전극들과는 달리 수십회동안의 충방전 사이클을 겪은 후에도 방전용량의 저하가 거의없이 안정적인 용량을 나타내고 있으며 방전곡선의 형태도 거의 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞에서 사이클에 따른 용량저하의 원인들로 열거된 많은 문제들이 상당히 해소되었기 때문으로 생각된다. 아직 정확히 단정할 수는 없지만 성형후 열처리온도가 거의 소결온도에 가까울 정도로 높아 합금분말들의 결합력이 크게 증가하고 성형시에 생길 수 있는 내부의 결함도 제거되는 등의 효과가 작용하였을 것으로 생각된다. 따라서 사이클에 따른 용량저하의 원인으로 전극의 강도저하가 중요한 역할을 한다고 말할 수 있다. 다만, 아직 방전용량은 22~25 mAh/g 정도로 적은데 이는 FeTi 합금 자체만으로는 실용적인 방전용량을 갖는 전극을 제조하는데에 한계가 있음을 뜻하는

것으로 해석된다. 만약 적절한 제3원소를 합금시켜서 실용적인 용량을 얻을 수 있고 본 연구에서 나타난 결과를 제조공정에 도입하여 사이클에 따른 용량감소 문제가 해결되면 실용적인 Fe-Ti-X합금전극을 개발할 가능성이 크다고 보여진다. 본 연구에서는 Mn을 FeTi합금에 제3원소로 합금시켜 방전용량의 증대를 실현하고 동시에 앞에서 얻어진 실험 결과를 응용하여 전극을 제조하였을 때 우수한 사이클수명 특성을 얻을 수 있을 것으로 판단하고 이를 확인하여 보았다. Fig. 8은 여러 가지의 Mn함량을 갖는 Fe-Ti-Mn 합금을 제조한 후 Ni무전해도금과 성형후 1000°C에서 열처리하여 제조한 전극에 대하여 방전특성을 조사한 결과이다. Mitrokin¹⁾의 실험결과에 의하면 Fe_{0.7}TiMn_{0.3} 합금의 수소 흡수-방출 압력이 가장 낮아 전해질에서의 방전용량도 더 우수할 것으로 생각되었으나, 본 실험에 의하면 전해질에서의 방전용량은 Fe_{0.85}TiMn_{0.15}와 Fe_{0.9}TiMn_{0.1} 합금이 보다 우수하였다. 이들 합금의 경우, Mn이 첨가되지않은 합금에 비해 약 2배 큰 방전용량을 나타내었으며, 수십회의 충방전 사이클후에도 방전용량의 감소가 거의 일어나지 않음을 확인하였다. 이러한 결과로부터 전극제조시에 합금 분말에 대한 Ni무전해도금 및 성형후 1000°C정도의 고온에서 열처리를 하면 합금의 종류에 관계없이 사이클특성을 획기적으로 개선할 수 있음을 알 수 있다.

3-4. 전극의 방전용량에 대한 Ni무전해도금의 효과

앞에서 얻은 실험결과에 의하면 Ni무전해도금과 성형후의 고온 열처리를 병행 실시함으로써 전극의 방전용량 및 사이클특성을 크게 향상시킬 수 있었다. 그러나 아직 Ni무전해도금과 성형후의 고온열처리중 어느

것이 사이클특성의 향상에 보다 크게 기여하는지는 명확하지 않다. 성형후의 고온열처리가 사이클특성을 향상시킨다는 사실은 실험결과로부터 분명히 알 수 있으나 여기에 Ni무전해도금의 효과가 어느정도로 작용하는지는 알 수 없다. 이 문제를 규명하기 위해서는 Ni무전해도금의 효과를 따로 관찰할 필요가 있다. 본 연구에서는 이를 위해 FeTi 및 FeTiMn 합금으로 앞에서의 두가지 처리를 모두시행하여 전극을 제조한 후 여기에 각각 5wt% 및 10wt%의 Ni을 무전해도금시켜 방전특성을 조사하여 보았다.

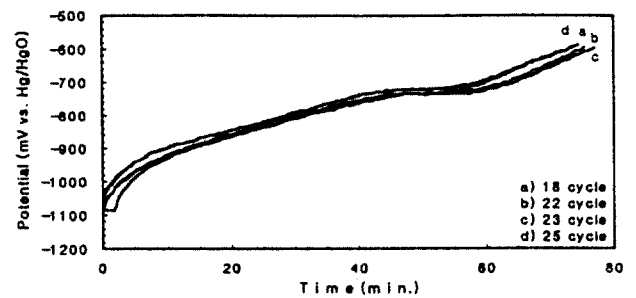


Fig. 7. Discharge curves of FeTi electrodes heat-treated at 1000°C after shaping(discharge rate: 20mA/g)

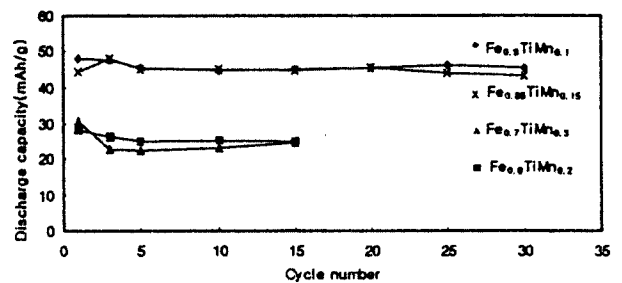


Fig. 8. Discharge characteristics for Fe_{1-x}TiMn_x electrodes heat-treated at 1000°C after shaping(discharge rate: 20mA/g)

Fig. 9에 이렇게 제조된 FeTi전극 및 $Fe_{0.85}TiMn_{0.15}$ 전극에 대하여 방전특성을 조사한 결과를 나타내었다. FeTi전극의 경우 Ni무전해도금량에 따른 방전용량의 변화는 그다지 크지않으나 약간의 용량증가를 나타내었고 $Fe_{0.85}TiMn_{0.15}$ 전극에서는 무전해도금량이 증가함에 따라 방전용량이 크게 증가하였으며 방전율에 따른 용량의 변화도 적어짐을 알 수 있다. 전극에 따라 정도의 차이는 있으나 Ni무전해도금이 방전용량의 증대에 기여하는 효과는 분명히 나타나고 있다. 다음에는 각각의 전극에 대하여 사이클 특성을 조사한 결과를 Fig. 10과 11에 나타내었다. 그림에서 보듯이 사이클이 거듭됨에 따라 용량의 감소가 비교적 크게 나타나고 있어서 사이클특성면에서는 개선효과가 거의 없음을 알 수 있다. 이들 결과로부터 Ni무전해도금은 전극의 사이클특성을 개선시키는 효과보다는 주로 방전용량을 증대시키는 효과를 준다는 사실을 확인하였다.

참고로 사이클 특성시험을 끝낸후 이들 전극의 표면조직 및 성분을 분석해 본 결과를 Fig. 12에 나타내었다. Ni이 도금된 부위에서 미세한 균열들이 많이 관찰되는데 이러한 균열발생이 사이클에 따른 용량저하의 원인으로 작용한 것으로 판단된다.

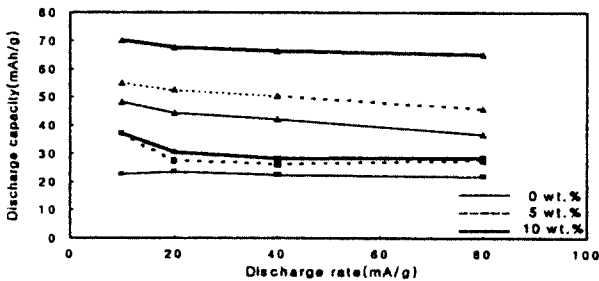


Fig. 9. Discharge characteristics for FeTi(■) and $Fe_{0.85}TiMn_{0.15}$ (▲) electrodes with additional Ni electroless plating

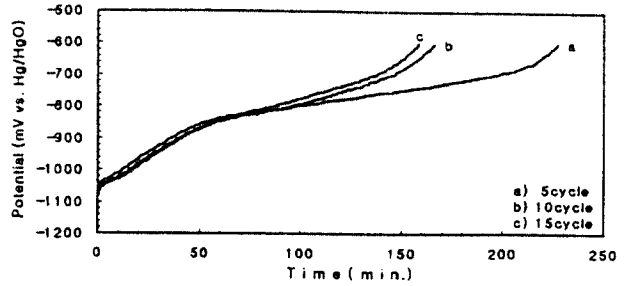


Fig. 10. Discharge curves of sintered TiFe electrode at 10wt.% Ni electroless plating(discharge rate 10mA/g)

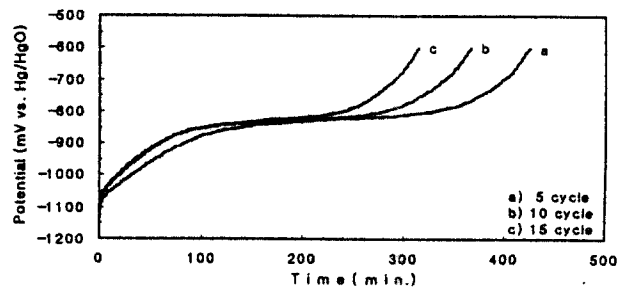


Fig. 11. Discharge curves of sintered $Ti_{0.85}FeMn_{0.15}$ electrode at 10wt.% Ni electroless plating(discharge rate 10mA/g)

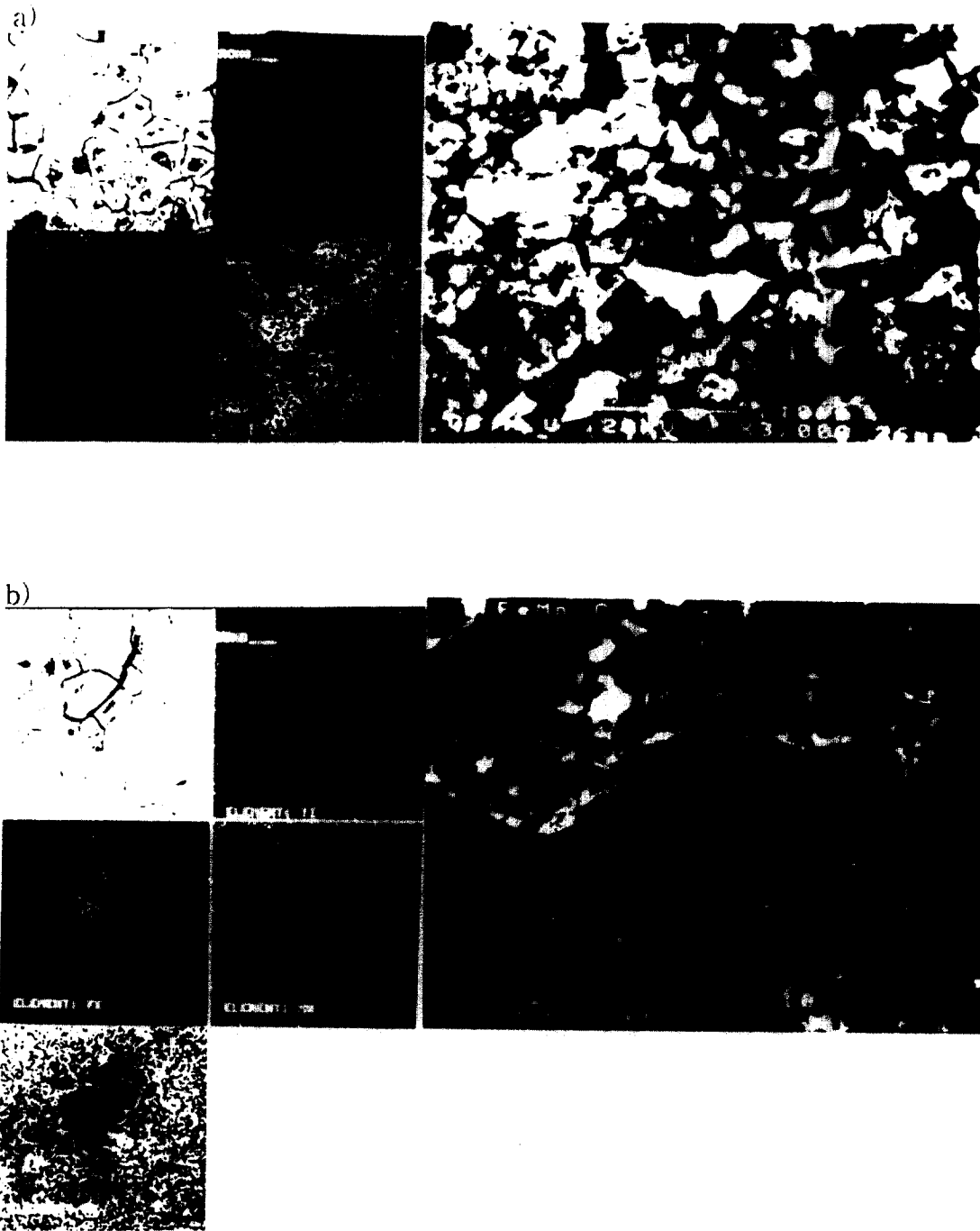


Fig. 12. SEM micrograph of electrode surface and EDS mapping analysis after cycle test

a) FeTi

b) Fe_{0.85}TiMn_{0.15}

4. 결론

Fe-Ti계 금속수소화물 전극의 방전성능을 개선하기 위하여 플라즈마 아크 용해하여 FeTi 및 Fe_xTiMn_{1-x} 합금을 제조한 후 여러 가지 공정으로 전극을 제조하고 그에 따른 방전특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합금분말에 Ni을 무전해도금하고 성형한 후 고온(1000°C)에서 열처리를 하면 Fe-Ti계 수소저장합금 전극의 방전특성을 크게 향상시킬 수 있다.
2. Ni을 무전해도금하면 전극의 방전용량을 증대시키는 효과를 주며 고온열처리는 사이클 수명을 증대시키는 효과를 준다.
3. 방전용량증대효과가 큰 제3원소를 FeTi합금에 첨가하여 Fe-Ti-X합금을 만든 후 본 연구에서 제안된 공정으로 전극을 제조하는 경우 실용적인 방전용량 및 사이클수명을 갖는 Fe-Ti계 수소저장합금전극을 제조할 수 있으리라고 판단된다.

후기

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) S. V. Mitrokin, V. N. Verbetsky, R. R. Kajurmov, Hong Cunmao, Zhang Yufen, Journal of Alloys and Compounds, 199(1993) 155-160
- 2) Kei Nomura and Etsuo Akiba, Journal

- of Alloys and Compounds 231 (1995) 513-517
- 3) B. K Singh, A. K. Singh and O. N. Srivastava, Int. J. Hydron Energy. Vol. 21. No. 2. pp. 111-117. 1996
 - 4) Tetsuo Sakai, Progress in Batteries and Solar Cells, 8, 210 (1989)
 - 5) Weon-Kyung Choi, Tae-Hwan Cho, J. of the Korea Hydrogen Energy Society. Vol. 7. No. 1(1996)
 - 6) Won Park, Sang-Min Chang, Seung-Jun Choi, Hak Noh, Jeon Choi and Choong-Nyeon Park, J. of the Korea Hydron Energy Society. Vol. 7. No 2(1996)
 - 7) Jae-Han Jung, Han-Ho Lee, Dong-Myung Kim, Kee-Young Lee and Jai-Young Lee, J. of the Korea Hydrogen Energy Society Vol. 6. No. 2(1995)
 - 8) E. L. Huston and G. D. Sandrock, Journal of the Less-Common Metals, 74 (1980) 435
 - 9) H. I. Miller, J. Murray, E. Laury, J. Reinhardt, A. J. Goudy, Journal of Alloys and Compounds 231 (1995) 670
 - 10) K. Aoki, H. Aoyagi, A. Memezawa and T. Masumoto, Journal of Alloys Compounds, 203 (1994) L7-L9 41(1996), 17, 4.
 10. H. Nakamura, Y. Nakamura, S. Fujitani and I. Yonezu : J. Alloys and Compounds 218(1995), 216.