

Ni-MH 2차 전지의 상온 및 저온 전극특성 최적화를 위한 첨가제 및 전해질 설계

양동철*, 박충년*[†], 박찬진*, 최전**, 심종수***, 장민호***

*전남대학교 신소재공학과, **한려대학교 신소재공학과, ***세방전지(주)

Design of Additives and Electrolyte for Optimization of Electrode Characteristics of Ni-MH Secondary Battery at Room and Low Temperatures

D. C. Yang*, C. N. Park*[†], C. J. Park*, J. Choi**, J. S. Sim***, M. H. Jang***

**Department of Materials Science and Engineering, Chonnam National University, 300 Yongbong-dong Buk-gu Gwangju 500-757, Korea*

***Department of Materials Science and Engineering, Hanlyo University, 199-4 Dokryeri Kwangyang Chonnam 545-704, Korea*

****Sebang Global Battery co. Ltd., Hanam-dong Kwangsan-gu Gwangju 506-250, Korea*

ABSTRACT

We optimized the compositions of electrolyte and additives for anode in Ni-MH battery to improve the electrode characteristics at ambient and low temperatures using response surface method(RSM). Among various additives for anode, PTFE exhibited the greatest influence on the discharge capacity of the anode. Through response optimization process, we found the optimum composition of the additives to exhibit the greatest discharge capacity. When the amount of additives was too small, the anode was degraded with time due to the low binding strength among alloy powders and the resultant separation of powders from the current collector. In contrast, the addition of large amount of the additives increased in the resistance of the electrode. In addition, the discharge capacity of the anode at -18°C increased with decreasing the concentration of KOH, NaOH and LiOH in design range of electrolyte. The resistance and viscosity of electrolyte appear to affect the discharge capacity of the anode at low temperature.

KEY WORDS : HEV(하이브리드 자동차), Ni-MH battery(Ni-MH 전지), additives(첨가제), electrolyte(전해액), low temperature(저온), optimization(최적화)

[†]Corresponding author : cnpark@chonnam.ac.kr

최근 정보통신 및 소형 휴대용 전기전자기기의 눈부신 발전으로 2차 전지의 수요가 급증하면서 세계 각국에서는 소형, 경량화 된 고성능 친환경 2차 전지의 개발에 심혈을 기울이고 있다. 그러나 기존의 Ni-Cd 전지나 납축전지의 성능향상은 거의 한계에 도달해 있으며, 환경오염이 사회 문제로 대두됨에 따라서 카드뮴과 같은 공해 물질의 사용이 규제되고 있다¹⁻⁴⁾. 또한, 자동차의 배기가스에 의한 대기오염의 심각성으로 인해 전기자동차(EV)와 하이브리드자동차(HEV) 개발이 활발히 진행되고 있는데, Ni-MH(Metal Hydride) 전지는 Ni-Cd 전지에 비하여 에너지밀도가 크고 공해물질이 없어서 무공해 소형 고성능전지로 뿐만 아니라 전기자동차용 및 하이브리드 자동차용무공해 대형 고성능전지로 개발이 가능한 새로운 2차 전지로서 주목을 받고 있다⁵⁻⁷⁾.

특히 전기자동차용과 하이브리드 자동차에 사용되는 중대형 용량의 전지는 자동차의 동력원으로 사용되는 특수성 때문에 고에너지밀도와 고과위밀도 같은 전지의 기본적인 성능뿐 아니라 전지의 수명 및 신뢰성과 특히 안전성에 관한 요소가 중요한 결정요인이 된다.

현재까지 Ni-MH 전지의 성능향상을 위하여 합금 개발, 표면 개질, 첨가제 및 전해액 변화 등 많

은 연구가 진행되고 있지만 첨가제 및 전해액분야는 다른 분야와 비교하여 성과가 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 첨가제 및 전해액이 Ni-MH 전지의 특성에 미치는 영향을 조사하고자 실험계획법의 일종인 RSM(반응표면분석법)을 이용하였다. 음극전극 제조에 사용되는 다양한 첨가제를 이용하여 특성이 우수한 첨가제를 선별하고, 선별된 첨가제를 이용하여 전지특성이 우수할 수 있도록 최적의 첨가제를 설계 하였으며, 또한 저온 지역(-18℃)에서의 Ni-MH 전지의 성능을 개선하고자 기존의 KOH 전해액만 사용하던 방법에서 KOH를 대신하여 LiOH 및 NaOH를 첨가하여 실험을 실시하였다.

2. 실험 방법

2.1 전극제조

실험에 사용한 음극 활물질은 일본J社에서 양산 판매하는 $MmNi_{3.9}Co_{0.6}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ 를 사용하였으며, 이 합금의 압력-조성 등은 곡선(PCT곡선)은 Fig. 1과 같다.

Fig. 1에 나타난 수소저장용량 0.84 (H/M)를 이론 에너지 밀도로 환산하면 312 mAh/g이다. 이 합금 분말에 도전제로 Carbon Black을 1.5 wt% 첨가하고, 증점제로 HPMC를 30 wt% 사용하였다. 여기에 Table 1과 같이 첨가제의 함량을 변화시켜 전극을 제조하였다.

이와 같이 음극 활물질과 첨가제들을 잘 혼합하여 slurry를 만든 후, 집전체인 Ni-foam 기판에 도포한 후 건조시켜, 일정 크기로 재단하여 음극 전극판을 제조하였다. 최종적으로 Ni-Tab을 용접하

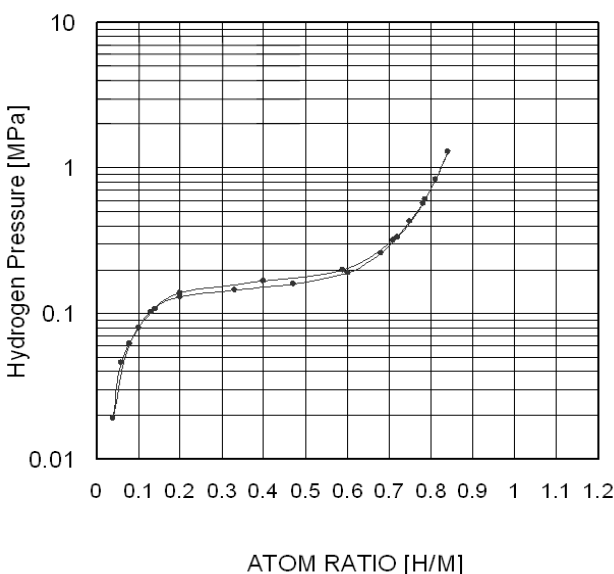


Fig. 1 Pressure-Composition-Isotherm of $MmNi_{3.9}Co_{0.6}Mn_{0.3}Al_{0.2}$

Table 1 The content of additive

CMC(wt%)	PTFE(wt%)	503H(wt%)	SBR(wt%)
1~5	1~5	1~5	1~5

HPMC(Hydroxy Propyl Methyl Cellulose), 503H 공업용분도, CMC(Carboxy Methyl Cellulose), SBR(Styrene Buradiene Rubber), PTFE(Poly Tetrafluoro Ethylene)

Table 2 Composition of electrolyte

KOH(mol)	NaOH(mol)	LiOH(mol)
4.2~6.2	0.3~2.6	0.36~1

여 부착하였다.

2.2 전해액 제조

전해액 제조 시에는 Table 2와 같이 KOH, NaOH, LiOH의 첨가량을 각각 변화시키면서 다양한 전해액을 제조하여 실험하였다.

2.3 충방전 실험

각각 제조된 음극 전극과 전해액을 가지고 Fig. 2와 같은 반쪽 전지를 구성하여 실험을 진행하였다. 반쪽전지는 상대 전극으로 Pt를 사용하였고, 기준 전극은 Hg/HgO를 사용하였다.

활성화 조건은 0.1C로 충·방전하였고, 활성화 실험 후에는 0.2C로 충·방전하였다. 방전시에는 Cut off Voltage를 0.65V로 하였다.

2.4 음극 첨가제 최적화 실험

Table 1의 첨가제 조합을 이용하여 제조된 전극을 충·방전 실험을 통하여 전극의 방전특성에 영향도가 가장 큰 것을 부분요인배치법을 사용하여 Screening하고, 선택된 첨가제를 반응표면분석법

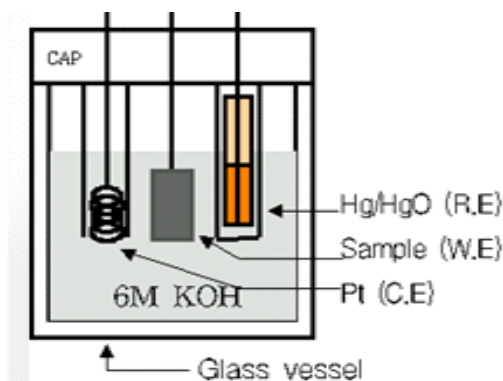


Fig. 2 Construction of Half Cell

을 통하여 최대의 방전용량을 나타낼 수 있도록 첨가제 함량을 설계하였다.

2.5 전해액 최적화 실험(-18°C)

Table 2에 열거된 전해액을 제조하여 -18°C에서 충·방전 실험을 통하여 전극의 방전특성을 평가하고, 저온(-18°C)에서의 방전용량향상을 위한 전해액 조성을 반응표면분석법을 이용하여 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 음극 첨가제 최적화

3.1.1 첨가제 함량에 따른 방전용량

Table 1을 바탕으로 전극을 제조하여 충·방전 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 1~4Cycle까지는 활성화 구간이며, 5Cycle 이후는 첨가제 함량 변화에 따른 방전용량의 차이를 나타내고 있다.

3.1.2 첨가제 Screening

Fig. 3에서의 Cycle에 따른 방전용량을 바탕으로 하여 Mini-Tab 프로그램의 부분요인배치법을 사용하여 전극의 방전용량에 영향도가 높은 첨가제를 Screening 하였다. Fig. 4와 5에 그 결과를 나타내었다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 PTFE,

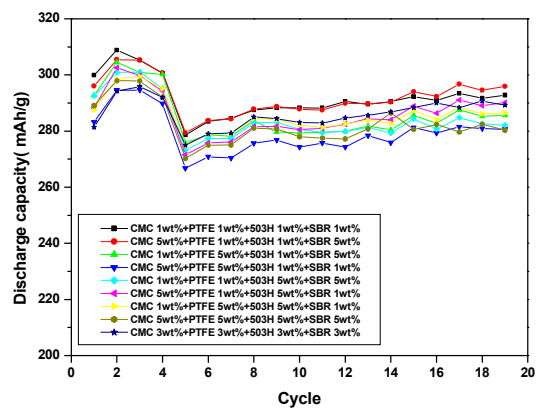


Fig. 3 Unit discharge capacities of the $MmNi_{1.9}Co_{0.6}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ alloy by content of additive

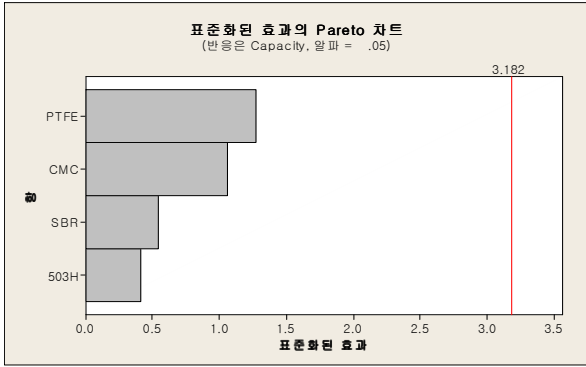


Fig. 4 Pareto chart of nomalized additive effect

CMC, SBR, 503H 순으로 방전용량에 대한 영향도가 컸다. Fig. 5에서 CMC와 PTFE, 503H는 각각의 함량이 증가할수록 방전용량이 감소하는 경향을 확인할 수 있으며, SBR은 함량이 증가할수록 용량이 증가한다. 따라서 방전용량에 영향도가 큰 PTFE와 CMC를 가지고 첨가량을 최적화하는 실험을 다음으로 진행하였다.

3.1.3 선택된 첨가제의 최적화

Screening 실험을 통하여 선택된 CMC 와 PTFE를 가지고 전극을 제조하여 충방전 실험한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. PTFE와 CMC의 함량이 적을수록 방전용량이 낮게 나타나며, 사이클 특성 또한 좋지 않다. 또한 두 첨가제 중 PTFE의 함량에 따른 방전용량의 변화가 더 큼을 확인할 수 있다.

Fig. 3의 방전용량 데이터를 바탕으로 반응표면

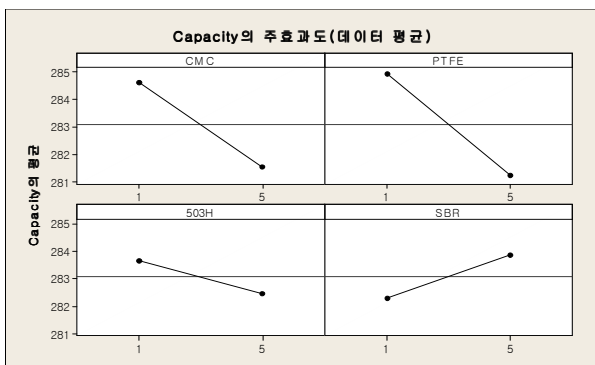


Fig. 5 Main effect of capacity

분석을 통하여 Fig. 7과 8, Table. 3을 얻을 수 있었다. 어떠한 통계분석에서도 중요하게 취급되는 부분이 데이터로부터 설정한 모형이 잘 적합하는가에 대한 검증이다. Fig. 7과 8에서 잔차의 정규성 및 등분성을 확인할 수 있으며, Table. 3을 통해서 모델결정계수(종속변수의 전체 변동 중에서 회귀 모형에 의하여 설명된 변동의 비율)가 79.8%이고, 수정된 R-square값이 65.3%로 상당히 높은 값을 나타내고 있다. 이로써 반응표면분석법을 통해 설정된 회귀모형이 설명력이 높음을 확인할 수 있다.

또한 반응표면 분석법을 통해 얻어진 모형의 유효인자로는 5%미만인 PTFE와 PTFE*PTFE인 것을 확인할 수 있다. 위의 회귀모형에 의해서 Fig. 9와 같은 등고선도를 얻을 수 있다. 등고선도를 통해서 CMC와 PTFE의 함량에 따라 방전용량이 다양하게 나타나고 있으며, 최적의 조합을 가질 수 있는 영역이 존재함을 알 수 있다. 이로써 최적의 조합보다 적게 넣거나 많이 첨가하게 되면 전극의 방전용량이 오히려 감소한다. 이는 첨가제의 함량에 따라서 전극 활물질의 탈락정도가 달라지며, 첨가제로 인한 전극의 저항값 또한 변하기 때문이다. 결국 특정범위의 PTFE 와 CMC를 첨가하여 전극을 제조하였을 경우 높은 방전용량을 얻을 수 있음을 확인할 수 있다.

따라서 위의 등고선도를 바탕으로 PTFE와

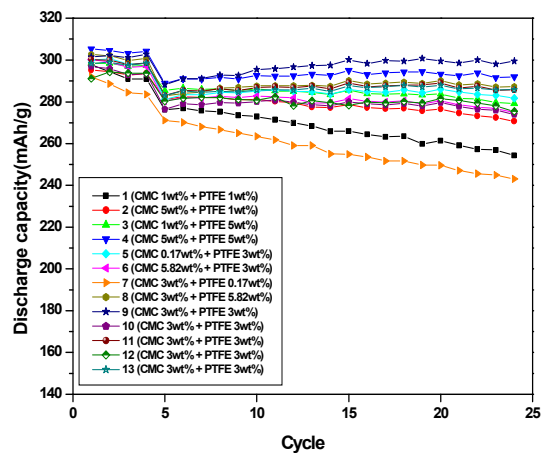


Fig. 6 Unit discharge capacities of the $MmNi_{3.9}Co_{0.6}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ alloy by content of additive

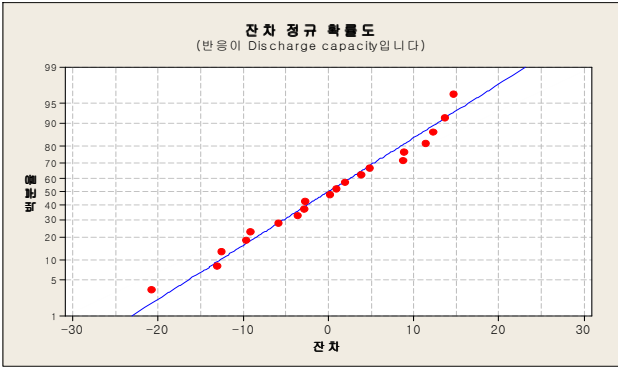


Fig.7 Normal probability plot of residuals

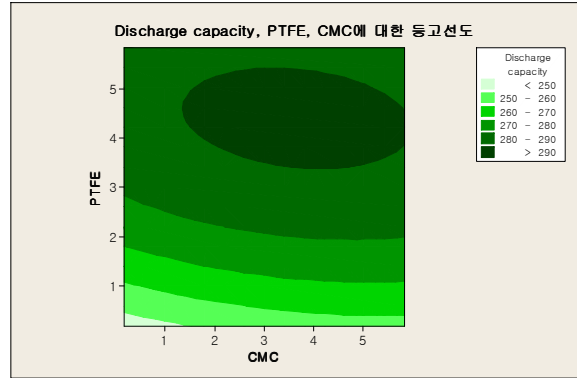


Fig. 9 Contour Plot of discharge capacity, PTFE, CMC

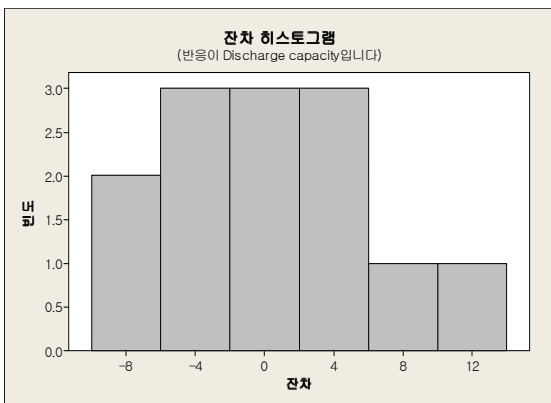


Fig. 8 Histogram of residuals

3.1.4 SEM 분석

첨가제의 첨가량에 따른 방전용량의 변화는 SEM 사진을 통하여 그 원인을 분석할 수 있다.

아래의 SEM사진은 25Cycle이 진행된 후의 전극표면 사진으로써, 첨가제의 함량이 적을수록(A, C) 합금과 집전체 사이의 탈락정도가 심하여 방전용량이 감소하는 결과를 가져왔다. 또한 첨가량이 많을수록(B, D) 활물질 탈락이 억제되어 사이클 수명 및 방전용량이 우수한 특성을 나타냈다. 이는 첨가제가 활물질과 집전체 사이의 접착력을 증가

Table 3 Effectiveness factor of regression model

항	계수	SE 계수	T	P
상수	287.532	3.491	82.374	0.000
CMC	2.068	2.760	0.750	0.478
PTFE	12.040	2.760	4.363	0.003
CMC·CMC	-1.610	2.959	-0.544	0.603
PTFE·PTFE	-8.292	2.959	-2.802	0.026
CMC·PTFE	-1.433	3.903	-0.367	0.724

S = 7.805 R-제곱 = 79.8% R-제곱(수정) = 65.3%

모델결정계수 ↑ ⇒ 모델 설명력이 높음

CMC의 최적의 조합을 설계하면 PTFE=4.4 wt%, CMC=3.6 wt%일 때, 방전용량이 290 mAh/g 이상의 값을 나타낸다.

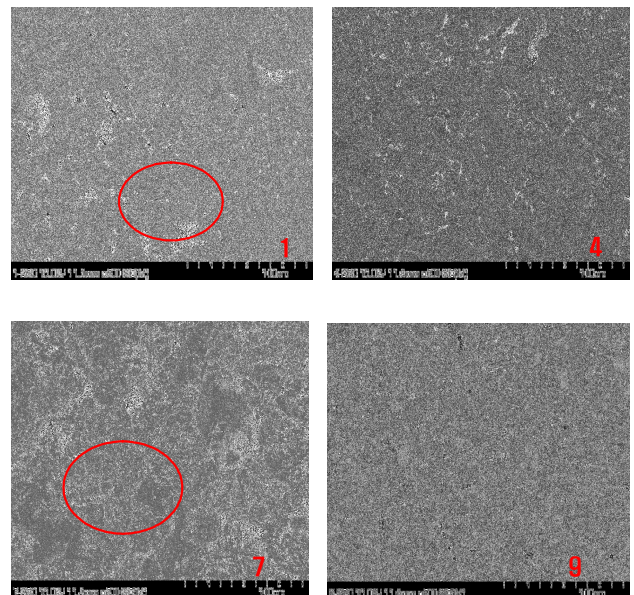


Fig. 10 SEM image of electrode
 (A) 1wt% CMC+1wt% PTFE, (B) 5wt% CMC+5wt% PTFE
 (C) 3wt% CMC+0.17wt% PTFE, (D) 3wt% CMC+3wt% PTFE

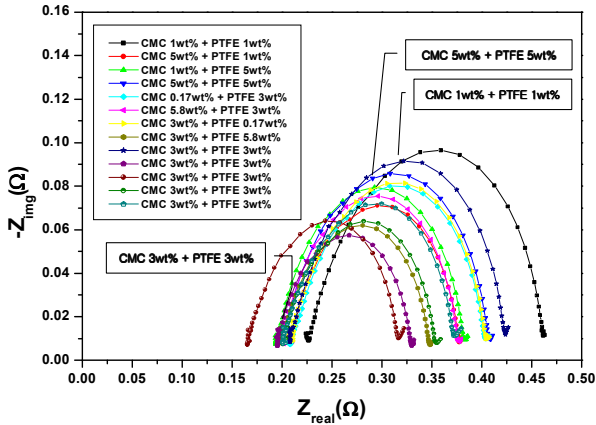


Fig. 11 EIS of metal hydride electrode

시켜 활물질의 이용률을 증가시킨 결과라 할 수 있다.

3.1.5 EIS 분석

EIS 실험 결과 첨가제의 함량이 최적조합보다 적거나 많을수록 Charge transfer resistance 값이 큰 것을 확인 할 수 있다. 이것은 첨가제의 함량이 너무 적으면 활물질과 집전체 사이의 탈락이 심해 저항값이 커지고, 반대로 첨가제 함량이 너무 많으면 활물질들 사이에 두꺼운 첨가제층이 형성되어 전기적인 저항값이 증감함으로 위와 같은 결과를 초래하였다.

3.2 저온 특성 향상을 위한 전해액 최적화

3.2.1 전해액 최적화

Table 4를 바탕으로 전해액을 제조하여 충방전 실험을 실시하였다. 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 싸이클에 따른 방전용량 그래프를 살펴보면 전해액 조성에 따른 방전용량이 큰 차이를 나타내고 있다. KOH=5.2 mol, NaOH=1.45 mol, LiOH=0.68 mol일 때, 가장 높은 방전용량을 나타내었다. 또한 전해액 몰수가 KOH=5.2 mol, NaOH=1.45 mol, LiOH=0.68 mol일 때가 가장 작은 방전용량 값을 나타내고 있다. 이는 전해액의

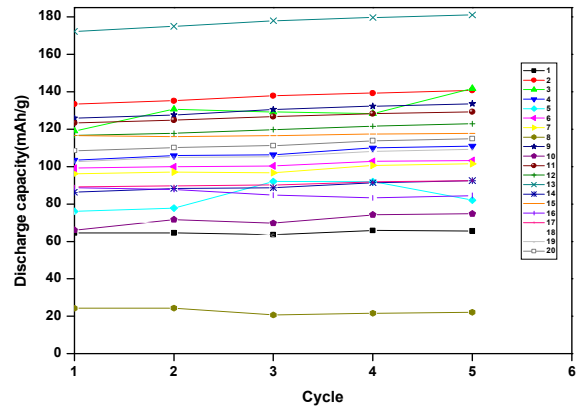


Fig. 12 Unit discharge capacities of the $MmNi_{3.9}Co_{0.6}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ alloy by content of additive

몰수가 증가함에 따라 이온의 이동도가 감소하게 되고, 저온에서는 상온보다 그 영향이 더 크게 작

Table 4 Composition of Electrolyte

전극번호	KOH(mol)	NaOH(mol)	LiOH(mol)
1	4.2	0.3	0.36
2	6.2	0.3	0.36
3	4.2	2.6	0.36
4	6.2	2.6	0.36
5	4.2	0.3	1
6	6.2	0.3	1
7	4.2	2.6	1
8	6.2	2.6	1
9	3.51	1.45	0.68
10	6.88	1.45	0.68
11	5.2	0	0.68
12	5.2	3.38	0.68
13	5.2	1.45	0.14
14	5.2	1.45	1.2
15	5.2	1.45	0.68
16	5.2	1.45	0.68
17	5.2	1.45	0.68
18	5.2	1.45	0.68
19	5.2	1.45	0.68
20	5.2	1.45	0.68

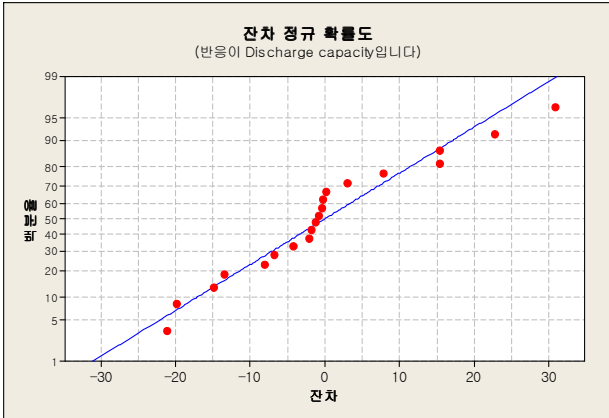


Fig. 13 Normal probability plot of residuals

용하게 된다. 따라서 저온에서는 상온보다 낮은 몰수의 전해액에서 이온 이동도가 빠르게 되고, 결국 이런 영향 때문에 전극의 방전용량이 전해액 몰수가 낮을수록 높게 나타난다.

Fig. 12의 방전용량을 바탕으로 하여 Mini-Tab 반응 표면 분석법을 통하여 저온특성에 유리한 전해액 조합을 찾을 수 있었다.

앞에서도 언급했듯이 통계분석에는 적합도 검토(Goodness of Fit)가 중요하다. Fig. 13과 14를 통해서 잔차의 정규성 및 등분성을 확인할 수 있으며, Table 5의 모델 결정 계수가 83.2%, 수정된 모델 결정 계수가 68.1%로 상당히 설명력이 높은 모델임을 확인할 수 있다. 그리고 이 회귀모형에 유효한 인자로는 KOH*NaOH와 LiOH임을 확인할 수 있다. 회귀모형을 바탕으로 하여 전해액 조성에 따른 등고선도를 Fig. 15에 나타내었다.

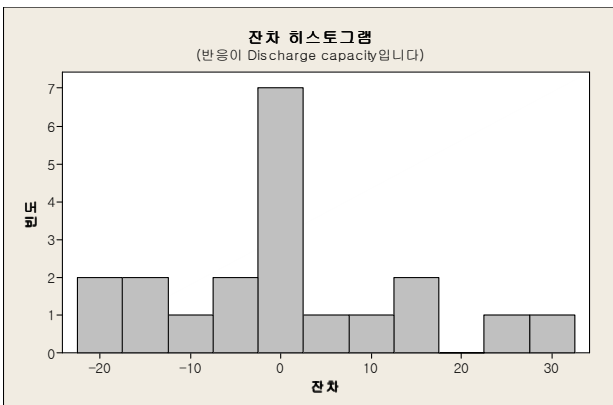


Fig. 14 Histogram of residuals

Table 5 Effectiveness factor of regression model

항	계수	SE 계수	T	P
상수	110.535	7.513	14.713	0.000
KOH	-8.255	4.985	-1.656	0.129
NaOH	-1.902	4.985	-0.382	0.711
LiOH	-21.891	4.985	-4.392	0.001
KOH*KOH	-7.657	4.852	-1.578	0.146
NaOH*NaOH	0.073	4.852	0.015	0.988
LiOH*LiOH	3.858	4.852	0.795	0.445
KOH*NaOH	-25.814	6.513	-3.964	0.003
KOH*LiOH	-12.833	6.513	-1.971	0.077
NaOH*LiOH	-13.524	6.513	-2.077	0.065

S = 18.42 R-제곱 = 83.2% R-제곱(수정) = 68.1%

모델 결정 계수 ↑ => 모델 설명력이 높음

전해액 성분 중 KOH, LiOH와 NaOH를 변화시키면서 방전용량의 변화를 살펴보았다. 첫 번째는 LiOH를 0.68 mol로 고정시키고 나머지 변수를 변화시킨 것이며, 두 번째는 NaOH를 1.45 mol로 고정시켰으며, 세 번째는 KOH를 5.2 mol로 고정시키고 나머지 LiOH와 NaOH를 변화시키면서 나타나는 방전용량을 나타냈다. 세 성분의 첨가량이 변할수록 방전용량이 변하는 것을 확인할 수 있다. 이는 각각의 KOH, LiOH, NaOH의 첨가 몰수가 변화함에 따라서 전해액의 전기전도도가 달라지기 때문이다. LiOH, NaOH의 비율을 높이면 상대적으로 KOH의 비율이 낮아져 산소과전압 상승의 대가로서 전기도전율이 저하된다⁸⁾. 결국 전해액의

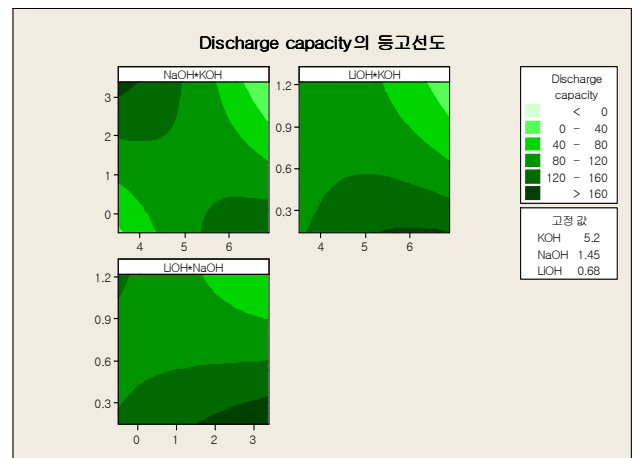


Fig. 15 Contour Plot of Discharge capacity, LiOH, KOH, NaOH

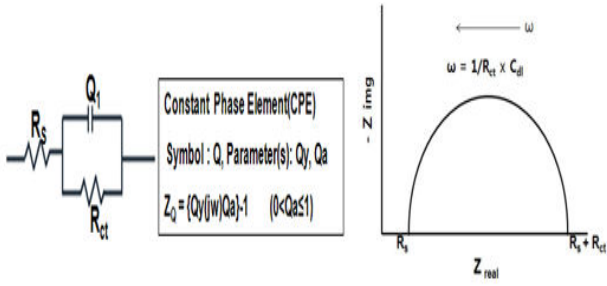


Fig. 16 The equivalent circuit and nyquist plot of impedance for metal hydride electrode

최대 방전용량을 나타내기 위해 최적화한 결과 KOH=3.5 mol, LiOH=0.14 mol, NaOH=3.38 mol일 때, 222 mAh/g의 방전용량을 나타내고 있다.

3.2.2 EIS 분석

EIS 측정은 Fig. 16과 같은 단순한 회로도를 바탕으로 전해액 몰수 변화에 따른 전극의 Solution resistance값을 측정하였다. 측정된 값을 가지고 Fig. 17과 같은 등고선도를 얻을 수 있었다.

그림에서 확인할 수 있듯이 Solution resistance 값이 작은 구역이 두 곳에 나타난다. 이는 KOH, LiOH 및 NaOH가 서로 긴밀하게 연관되어 있음을 나타내고 있다. 즉, KOH의 함량이 늘어나면, NaOH와 LiOH의 함량이 줄어야 하며, 또한 NaOH의 함량이 늘어나면, KOH와 LiOH의 함량이 줄어야 낮은 Solution resistance 값을 나타내게 된다. 이는 KOH, NaOH, LiOH의 첨가몰수의 변

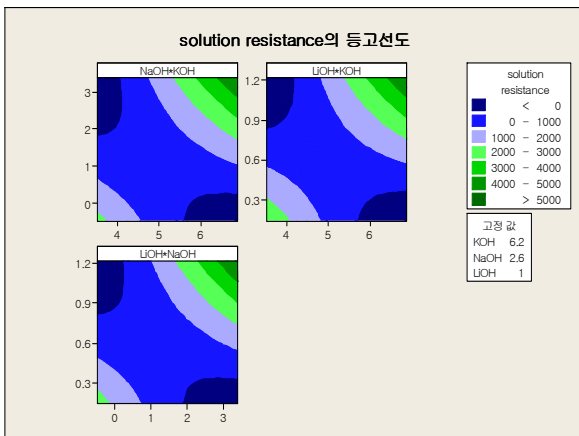


Fig. 17 Contour Plot of Solution resistance

화로 인하여 전해액내 이온들의 함량과 구성이 바뀌게 되고, 몰수가 높을수록 많은 이온들이 존재하여 이온의 이동을 방해하는 요인으로 작용할 수 있으며, 또한 몰수가 너무 작을 경우에는 전해액 속에 존재하는 이온의 양이 적어서 전자의 이동이 자유롭지 못하게 된다. 이러한 이유로 전해액내의 전기전도도가 변하게 된다. 결국 KOH, NaOH, LiOH의 첨가몰수 변화에 의해서 전해액의 전기전도도가 변하게 되고, 방전용량에도 영향을 미치게 된다.

4. 결 론

Ni-MH 전지의 상온 및 저온 성능 향상을 위한 첨가제 및 전해액 최적화를 목표로 한 본 연구에서는 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Ni-MH 2차 전지의 음극 제조에 사용되는 첨가제(PTFE, CMC, 503H, SBR) 중 전극 특성에 영향도가 가장 큰 것은 PTFE와 CMC이며, 그 함량은 PTFE=4.4 wt%, CMC=3.6 wt%일 때, 290 mAh/g 값을 나타냈다.
- 2) 이는 첨가제가 최적화 되면 활물질과 집전체 사이의 탈락이 억제되고, 전극의 저항값을 감소시키기 때문이다.
- 3) 전해액 조성에 따른 저온(-18°C)방전 특성은 KOH=3.5 mol, NaOH=3.38 mol, LiOH=0.14 mol일 때 222 mAh/g의 높은 방전용량을 나타냈다.
- 4) Impedance test 결과 위와 같은 전해액 조성일 때, 작은 Solution resistance 값을 나타내었으며, 이로 인해 저온에서 전극의 방전용량이 높게 측정되었다.

후 기

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) H. Ramura, C. Iwakura and R. Kitamura, J. Less-Common Metals, Vol. 89, 1983, p. 567.
- 2) S. Wakao, H. Nakano and S. Chubachi, J. Less-Common Metals, Vol. 104, 1984, p. 385.
- 3) A. H. Boonstra, T. N. M. Bernardts, J. Less-Common Metal, Vol. 161, 1990, p. 355.
- 4) J. J. G. Willems and K. H. J. Buschow, J. Less-Common Metals, Vol. 129, 1987, p. 355.
- 5) A. Ohta, I. Matsumoto, M. Ikoma and Y. Moriwaki, Denki Kagaku Vol. 60, No. 8, 1992, P. 688.
- 6) N. Furukawa, The Electrochemical Society Extended Abstracts, No. 48, 1993, P. 72.
- 7) S. Ovshinsky, M. Fetcenko and J. Ross, Science, Vol. 260, 1993, P. 176.
- 8) Chae-Gyu Park et al. J. Korean Hydro-Ene. Soc., Vol. 18, No. 3, 2007, P. 284.