

고성능 니켈/금속수소화물 전지의 음극 제조 방법 연구

오상협[†] · 이진복 · 방부길 · 강홍렬

한국표준과학연구원 전기화학그룹
(1995년 2월 23일 접수, 1995년 9월 1일 채택)

Study on Negative Electrode Manufacturing Method for High Performance Ni/Metal Hydride Batteries

Sang Hyub Oh[†], Jin Bok Lee, Bu Kil Bang and Hong Yol Kang

Electrochemistry Group, Korea Research Institute of Standards and Science
(Received 23 February 1995; accepted 1 September 1995)

요 약

고성능 니켈/금속수소화물 전지를 개발하기 위하여 압착식(press type)과 도포식(paste type)으로 제조한 금속수소화물 전극의 특성을 시험하였다. 양극으로는 CoO와 Zn(OH)₂를 첨가하여 제조한 고용량 도포식 Ni 전극을 사용하였다. 도포식 금속수소화물 전극을 PTFE로 표면처리하면 전극의 특성이 향상되어 고성능 니켈/금속수소화물 전지의 전극으로 사용할 수 있었다. 4/5A형($\phi 16.5$ mm \times 42.3 mm) 니켈/금속수소화물 전지의 방전용량은 1400 mAh 이상이었으며 100% 방전심도에서 500회 이상의 전지 수명을 나타내었다. 전지를 해체하여 분석한 결과 파손원인은 전해액의 불균일한 분포로 인한 부분적인 전해액의 고갈인 것으로 추정된다.

Abstract—Characteristics of metal hydride(MH) electrodes fabricated by pressing and pasting method were examined in the process of developing high performance Ni/MH battery. High capacity paste-type Ni electrode with CoO and Zn(OH)₂ was used as positive electrode. MH electrode with Ni foam grid which was surface treated by PTFE, showed superior performance and it could be used in high performance Ni/MH battery. 4/5A type($\phi 16.5$ mm \times 42.3 mm) Ni/MH battery has showed a discharge capacity over 1400 mAh and cycle life over 500 cycles at 100% DOD(depth of discharge). Based on the observation through post-mortem of the failed cells, failure mode in this case was assumed to be local dry out of electrolyte caused by uneven electrolyte distribution as cycle proceeds in the Ni/MH system.

Key words: Nickel-Metal Hydride Battery, Metal Hydride Electrode, Hydrogen Absorbing Alloy, Negative Electrode

1. 서 론

최근에 주목을 받고 있는 니켈/금속수소화물 전지는 에너지 밀도(Wh/kg)와 출력 밀도(W/kg)가 크고 전지의 수명과 고율 방전특성이 우수하며 특히 환경오염이 적어서 비디오 카메라, 노트북 컴퓨터, 핸드폰 등의 소형 Ni/Cd 전지 대체용으로 사용되고 있으며, 또한 전기 자동차의 동력원으로도 활발히 연구되어지고 있다. 니켈/금속수소화물 전지에서 사용되는 Ni 양극은 매우 우수한 전극 특성을 갖고 있어서 다수의 alkaline계 축전지(rechargeable battery)의 양극으로 오래 전부터 많이 사용되어 왔으며, 최근에는 고밀도 Ni(OH)₂를 Ni felt나 foam에 충전시키는 방식의 간단하고 대량생산이 용이한 도포식 전극 제조법이 개발되면서 전극의 용량이 크게 향상되어[1] 고용량의 니켈/금속수소화물 전지를 제조할 수 있게 되었다.

현재까지 상품화가 되었거나 개발 중에 있는 니켈/금속수소화물 전지에 사용되는 금속수소화물 전극은 LaNi₅와 ZrV₂를 모체로 한

AB₅형(hexagonal 구조)과 AB₂형(cubic 구조)의 금속수소화물(metal hydride)로 크게 나눌 수 있다. 여기에 소량의 천이원소를 첨가하여 금속수소화물의 결정격자 상수를 변화시켜 수소 흡수/방출 평형 압력을 변화시키거나 hysteresis를 감소시키며, 혹은 수소 흡수/방출 반응의 촉매활성을 증가시키거나 전해액에서 안정한 금속수소화물 합금을 개발하고 있다[2, 3]. 특히, AB₅형에서는 La의 가격이 비싸므로 값싼 misch metal(Mm)을 많이 사용하고 있다[4-6].

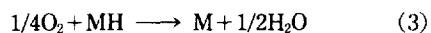
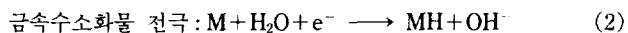
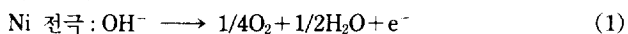
금속수소화물 전극의 개발은 앞서 언급한 금속수소화물 합금 개발과 함께 전극 제조 방법에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 앞으로 많은 기술적인 진보가 기대되는 상황이다. 금속수소화물을 전지의 음극으로 사용하기 위해서는 전해액인 KOH 용액에 안정하고 전극 제조가 쉽고 제조 공정시 합금의 특성이 쉽게 변성되지 않아야 하며, 원통형 전지를 만들기 위해서는 전극이 유연해야 하는 등의 조건을 만족해야 한다. 금속수소화물 전극을 KOH 용액에서 안정시키기 위해서 금속수소화물 분말을 니켈이나 구리로 무전해 도금하면 전극의 충방전 수명과 급속 방전능력, 그리고 충전 효율

등의 전극 특성이 향상된다고 보고되었으나[7,8], 전극 제조시 공정의 복잡성과 단가의 상승 등 단점이 있어서 실제 전지 제조에서는 많이 사용되지 않고 있다.

MmNi₅를 사용한 금속수소화물 전극의 제조에는 금속수소화물 분말을 결합제와 섞어서 Ni expanded metal의 양면에 고르게 바른 다음, press로 눌러서 성형하는 압착식과 금속수소화물 분말을 점성체와 섞어 유동액 상태로 만든 후, 3차원 형상의 Ni foam에 충전시켜 제조하는 도포식이 사용되고 있다. Sakai 등[9]과 Hara 등[10]은 여러 가지 종류의 결합제의 영향을 시험하여 PTFE계 결합제가 가장 성능이 우수하다고 보고하였다. 압착식 제조법은 동전형 전극 제조에 많이 사용되며 원통형 전극에서는 roller로 성형하여야 하므로 균질한 전극의 연속 제조가 어렵다. 그러나 도포식 제조 방법은 균질한 전극을 쉽고 빠르게 제조할 수 있으므로 많은 연구가 진행되고 있다.

금속수소화물 전극은 앞서 언급한 제조 방법에 따라 전극의 특성이 다르며, 특히 전극의 산소 재결합 반응의 활성도는 밀폐형 전지의 성능을 결정짓는 중요한 요인으로 작용한다. 수용액 전해액을 사용하는 밀폐형 축전지에서는 충전 말기와 과충전시에 전해액이 전해되어 양극에서 산소 가스가 발생되며, 이 산소 가스는 일정한 압력 이상이 되면 안전 밸브를 통하여 전해액과 함께 누출되거나 혹은 전지를 외형적으로 파손시키기도 한다. 그러므로 전해액의 누출을 방지하기 위하여 양극에서 발생된 산소를 음극에서 소모하는 산소 재결합 반응을 이용하여 전지의 내압 상승을 막아주며, 니켈/금속수소화물 전지에서는 다음식과 같이 표시된다[11].

과충전시,



식 (1)과 (2)는 양극과 음극의 충전 반응으로 전기화학 반응이며, 식 (3)은 산소 재결합 반응으로 화학 반응이다. 전체 반응에서 보면, 양극에서 발생된 산소는 충전된 음극 활물질(금속수소화물)과 반응하여 화학적으로 방전되어 소모되므로 반응 전후의 물질 변화가 없이 순환되는 것을 알 수 있다. 또한 식 (3)의 산소 재결합 반응은 산소 가스가 금속수소화물과 반응하는 기상-고상의 반응이므로 산소가 금속수소화물 전극 표면의 전해액 막을 확산하여 투과하여야 한다. 그러므로 산소 재결합 반응 속도는 전해액 막의 두께에 큰 영향을 받으며, 따라서 전극의 제조 방법 및 조건에 의해서 전극의 특성이 크게 변화된다.

PTFE 결합제를 사용하여 압착식으로 제조한 전극은 산소 재결합 특성은 우수하나 큰 용량의 전극 제조가 까다로우며, 도포식 전극은 제조는 간편하지만 수용성 점성체가 전극표면을 감싸고 있어 두꺼운 전해액 막이 형성되므로 산소 재결합 특성이 나쁜 단점이 있다. 실제로 도포식 금속수소화물 전극을 이용하여 제조한 니켈/금속수소화물 전지는 수명시험 초기에 전지 내압이 빠르게 상승되어 전해액이 다량 누출되며, 전지 용량과 수명 특성이 압착식 금속수소화물 전극에 비해 크게 감소되는 등의 문제점이 있다[12].

본 논문에서는 전극 제조가 간편한 도포식 금속수소화물 전극을 니켈/금속수소화물 전지의 음극으로 사용하기 위하여 전극 표면을 PTFE로 처리하여 전극의 산소 재결합 반응특성을 향상시켰으며, 이 전극을 PTFE 결합제만 사용하여 제조한 압착식 금속수소화물 전극과 산소 재결합 능력을 비교 시험하였다. 또한 각 전지를 100% 방전심도로 수명 시험한 후 전지의 파손 원인도 분석하였다.

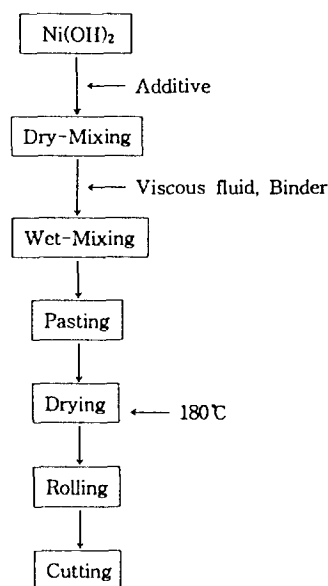


Fig. 1. Manufacturing procedure of paste type Ni electrode.

2. 실험

2-1. 4/5 A형 시험전지 제작

2-1-1. 고용량 Ni 양극 제조

Ni 양극의 활물질로는 구형의 고밀도 Ni(OH)₂(E-grade, Hall Chemical Co.)을, 첨가제로는 CoO와 Zn(OH)₂을 사용하였으며 Ni foam을 기판으로 사용하였다. 또한 2%(w/w) sodium carboxymethyl cellulose(CMC)수용액을 점성체로 사용하였다.

Ni 양극의 제조 방법은 Fig. 1에 나타난 바와 같이, Ni(OH)₂에 일정량의 CoO와 Zn(OH)₂를 건조 혼합한 다음, 2% CMC 수용액을 넣어서[활물질 : CMC=4 : 1(w/w)] 혼합기(2DML, Shinagawa Machinery Works Co.)에서 약 30분간 혼합하였다. 이 때 전극 조작시 활물질이 쉽게 탈락하는 것을 막기 위해 PTFE 현탁액을 1%(w/w) 첨가하였다. 이 혼합물을 본 연구실에서 제작한 수직형 도포기에 넣어 Ni foam 기판에 도포하였으며 180°C의 통로형 건조기에서 건조하였다. 이 전극을 36 mm×115 mm의 크기로 자른 후 0.6 mm의 두께로 눌러 사용하였으며, 이 때 전극 전체와 전극 활물질의 무게는 각각 약 8.20 g과 5.30 g(이론용량 : 약 1530 mAh)이었다.

2-1-2. 금속수소화물 음극 제조

전극의 활물질로는 입자의 크기가 72 μm 이하인 MmNi_{3.6}Al_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.7}(Treibacher Co.)를 사용하였으며, 도전제로는 Ketjen black (ECP600, Armac Co.)을, 그리고 점성체와 결합제로는 2%(w/w) CMC 수용액과 60%(w/w) PTFE 현탁액을 사용하였다. 금속수소화물 음극의 제조조건에 따른 전지의 성능을 조사하기 위하여 Ni expanded metal과 Ni foam을 기판으로 사용하여 압착식과 도포식 전극을 각각 제조하였다. 먼저 금속수소화물 분말에 Ketjen black과 PTFE 현탁액을 가하여 균일하게 반죽한 후, Ni expanded metal 양쪽에 얇게 바른 다음 rolling하여 압착식 전극을 제조하였다. 도포식 전극은 1% Ketjen black과 금속수소화물 분말을 2% CMC 수용액[활물질 : CMC=4 : 1(w/w)]과 함께 혼합기에서 약 30분간 혼합하였으며, 전극 조작시 활물질이 쉽게 탈락하는 것을 막기 위해 PTFE 현탁액을 1%(w/w) 첨가하여 혼합하였다. 이 혼합물을 Ni

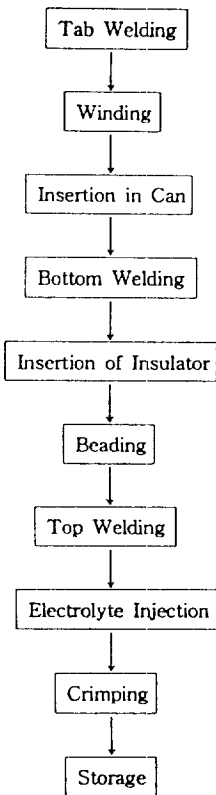


Fig. 2. Assembly procedure of Ni/MH battery.

양극의 제조 방법과 같이 도포기를 사용하여 전극을 제조하였으며, 이 때 건조기의 온도는 200°C로 유지하였다. 이 전극을 36 mm×140 mm의 크기로 자른 후 0.5 mm의 두께로 눌러 사용하였으며, 이 때 압착식과 도포식 전극의 활물질의 무게는 10.30 g(이론용량: 약 2580 mAh)가 되도록 제조하였다. 도포식 전극의 표면은 spray gun을 사용하여 PTFE 현탁액 0.4 mg/cm²을 coating하였다.

2-1-3. 전지 조립

전지의 조립은 Fig. 2에 나타난 것과 같은 공정을 따랐으며, 격리막으로는 polyamide($t=0.15$ mm)를 사용하였고, 전해액은 31% (w/w) KOH + 10% (w/w) LiOH 용액을 제조하여 사용하였으며 전극 제조 조건에 상관없이 3.40 g을 진공 주입하였다. Ni 전극의 이론용량은 약 1500 mAh로 조절하였고, 금속수소화물 전극 용량은 Ni 전극의 약 1.7배로 하여 Ni 전극의 용량이 제한된 전지를 제조하였다. 또한 전지의 top에는 일반적인 Ni/Cd 전지에 사용되는 것과 같은 형태의 안전 밸브를 사용하였다. 전지 조립에 사용한 winding machine과 beading machine, 그리고 crimping machine 등은 연구실에서 제작한 것을 사용하였다.

2-2. 전지의 성능시험

시험 전지는 조립 후 50°C에서 3일 이상 숙성시킨 다음, 활성화 과정을 거쳐 시험하였으며, 전지의 용량시험과 수명시험은 Maccor사의 전지 수명 시험기를 이용하였으며, 모든 실험은 상온에서 하였다.

만충전 방식의 활성화는 0.2 A의 전류로 이론용량의 120%를 충전하여 전지를 만충전시킨 다음, 충방전 전류를 0.2, 0.6 그리고 1.0 A로 증가하면서 각 5회, 5회, 그리고 20회 충방전하여 모두 30회를 충방전하였다. 부분충전 방식에서는 0.2 A의 전류로 이론용량의 50,

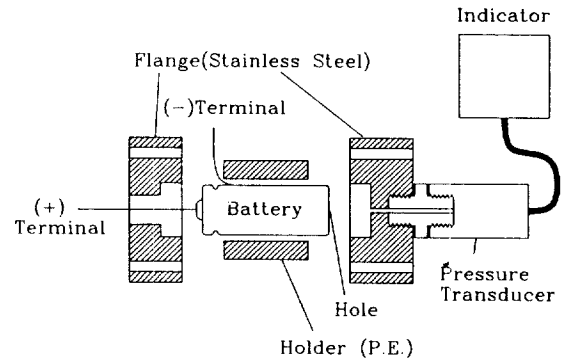


Fig. 3. Schematic of internal pressure measurement apparatus.

75 그리고 100%를 각 1회씩 충전하여 방전한 후, 충방전 전류와 충전량을 0.6 A, 120%와 1.0 A, 125%로 단계적으로 상승하여 각 7회와 20회 충방전하여 모두 30회를 충방전하였다. 전지의 활성화에서 방전 종지 전압은 모두 0.8 V로 설정하였다.

전지의 산소 재결합 특성을 비교하기 위하여 충방전에 따른 전지의 내압을 측정하였다. Fig. 3에 나타난 것과 같은 장치를 사용하여 빈 공간을 최소화하였고, 전지의 바닥에 지름 1 mm의 구멍을 뚫어 사용하였다. Pressure transducer와 indicator는 Druck사의 PDCR 922와 DPI265를 사용하였다.

수명시험은 가장 일반적인 충방전 형태인 정전류 충방전 방식을 택하였으며, 1 A의 전류로 0.8 V까지 방전한 다음, 1 A의 전류로 방전량의 1.25배를 충전하였다. 또한 매 100회의 충방전이 끝난 후에 전지의 무게를 달아서 전해액의 누출량을 조사하였다.

2-3. 전지의 파손 원인 분석

전지의 파손 원인을 분석하기 위하여 각 전극의 방전 전위 변화와 금속수소화물 전극의 미세조직을 조사하였다. 시험 전지를 방전시키면서 양극 전극의 전위를 Hg/HgO 기준전극을 사용하여 측정하였으며, 음극 전극의 전위는 전지 전압과 측정된 양극 전위의 차로써 계산하였다. 먼저 starved 상태의 각 전극의 방전 전위 변화를 조사하기 위하여 전지의 상단부를 절개하여 top을 제거한 후, 기준전극을 격리막에 접촉시켜 electrometer(SA520, Orion)를 사용하여 측정하였다. Flooded 상태의 전극 전위는 전지의 바닥에 구멍을 뚫어 전해액이 있는 유리 용기에 완전히 담근 후, 기준전극을 격리막에 접촉시켜 측정하였다.

금속수소화물 전극의 단면 미세조직을 관찰하기 위하여 전지를 해체하여 극판을 증류수에 담근 전해액을 제거하여 건조시킨 후에, 에폭시 수지를 극판 내부에 진공 주입하여 에폭시 수지가 완전히 굳은 다음 알루미늄 분말을 사용하여 연마하였다. 이렇게 준비한 시편을 SEM(scanning electron microscope)으로 관찰하였으며, 충방전에 따른 금속수소화물 전극의 phase 변화는 XRD를 사용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 금속수소화물 음극의 제조 조건에 따른 전지 특성

Fig. 4(a)와 (b)에는 압착식과 도포식으로 제조한 금속수소화물 음극과 CoO와 Zn(OH)₂를 첨가하여 도포식으로 제조한 Ni 양극으로 조립한 니켈/금속수소화물 전지를 충방전하면서 측정된 전지의 용량과 내압의 변화를 각각 나타내었다. 이 때 전지의 활성화는

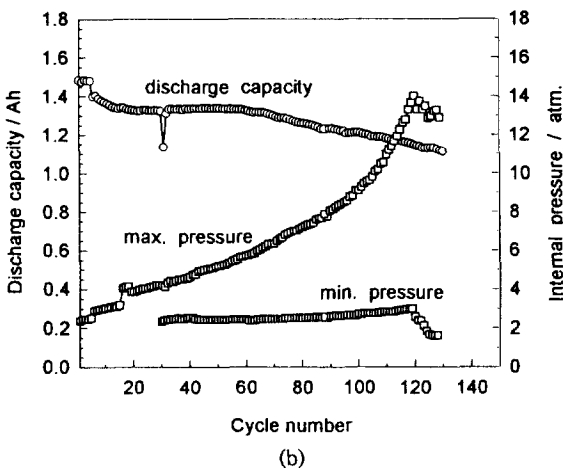
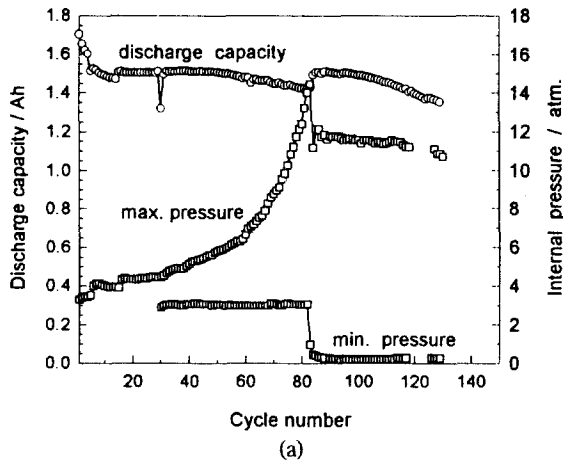


Fig. 4. Capacity and internal pressure changes of Ni/MH batteries during cycling for different MH electrode.

(a) press type, (b) paste type

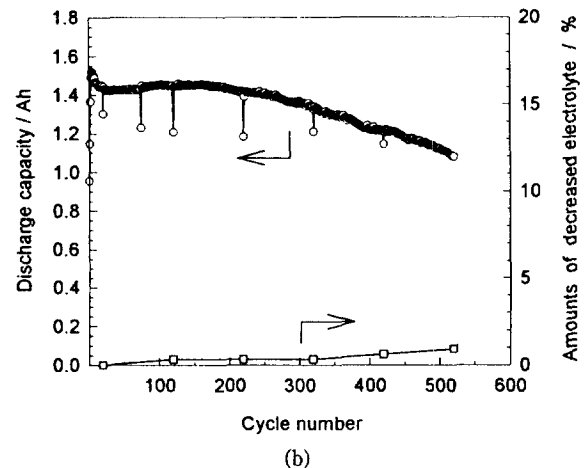
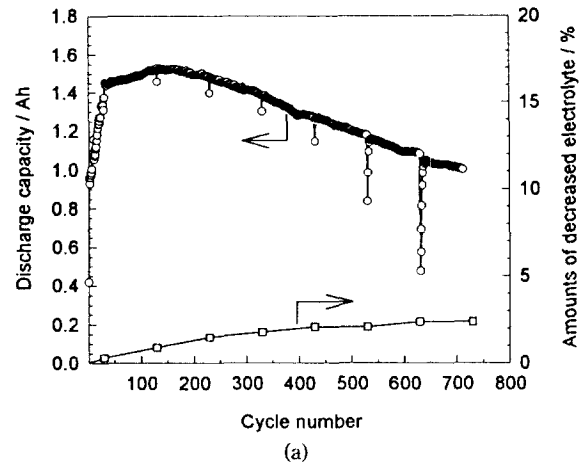


Fig. 5. Capacity and electrolyte amount changes of Ni/MH batteries during cycle life test for different MH electrode.

(a) press type, (b) paste type

만충전 방식을 사용하였고 전지의 충방전은 수명 시험 조건과 같이 하였다. 그리고 전지 내압은 충전말기에 형성되는 최대 압력과 방전시의 최소 압력을 함께 나타내었다. Fig. 4(a)의 압착식 금속수소화물 음극을 사용한 전지에서는 충방전이 진행됨에 따라서 충전시 내압 상승이 빠르게 진행되며 약 80회의 충전에서 전지의 안전 밸브가 열려 산소가 빠져 나간 후에 전지의 내압이 감소하는 것을 볼 수 있다. 충방전시 전지의 최대 내압이 계속하여 상승하는 것은 금속수소화물 전극의 표면이 산소와 반응하여 식 (3)의 산소 재결합 반응과 함께 금속수소화물이 산화되어 산화물 피막이 형성되므로 산소 재결합 반응속도가 점차 감소되기 때문으로 사료된다.

반면에 도포식으로 제조한 금속수소화물 전극을 사용한 전지[Fig. 4(b)]에서는 약 120회의 충전에서 밸브가 열리며 밸브가 열린 후의 전지내압의 감소폭이 작은 것을 볼 수 있다. 또한 방전시 나타나는 전지의 최소 내압도 압착식 금속수소화물 전극을 사용한 전지보다 약간 낮은 것으로 보아 도포식으로 제조한 극판의 산소 재결합 능력이 조금 우수한 것을 알 수 있다.

그러나 위의 두 전지는 100회의 충방전에서 방전 용량이 각각 약 1400 mAh과 1200 mAh으로 방전 용량이 작고, 또한 빠른 용량 감소를 나타내었다. 그 원인으로는 초기에 이론용량의 100% 이상을 충전시켜주는 만충전 방식으로 전지를 활성화 사용하면 Ni 전극의 활성화가 제대로 되지 않는 것으로 판명되어, 전지의 수명시험에

서는 이론용량의 50%에서부터 조금씩 증가하면서 충방전시키는 부분충전 방식과 만충전을 혼합한 방법으로 활성화시켜 사용하였다.

Fig. 5(a), (b)에는 각 전지의 수명 시험 결과와 매 100회의 충전이 끝난 후에 전지의 무게 감소를 조사하여 측정한 전해액의 감소량을 함께 나타내었다. 매 100회 마다 용량이 감소한 부분이 나타나는 것은 충전이 끝난 다음 전지가 자기방전하였기 때문이며, 자기방전이 많은 경우에(약 520회와 620회 근처) 용량의 회복이 느린 것은 전지의 수명시험 조건에서 언급한 바와 같이 충전량을 방전량의 1.25배로 하였기 때문에 전지의 방전용량이 약 1.25배씩 증가하기 때문이다. 4/5 A형 니켈/금속수소화물 전지 공칭용량(1400 mAh)의 약 80%인 1100 mAh 이하를 파손 시점으로 설정하였을 때, 압착식과 도포식으로 제조한 금속수소화물 전극을 사용한 전지의 수명은 각각 약 590회와 510회이었다. 또한 전지의 파손 시점까지 전해액의 무게 감소율은 각각 약 2%와 1%로 매우 작았으며, 그 원인으로는 내압 상승 속도가 느려서 전해액이 산소와 같이 누출되지 않고 산소만 소량 누출되었기 때문으로 사료되며 외관상으로도 전해액의 누출을 볼 수 없었다.

전해액 감소량과 전지 방전 용량과의 상관관계를 보면, 압착식 금속수소화물 전극의 경우에는 수명시험하는 동안 계속하여 전해액이 감소되며 도포식 전극은 수명 말기에 소량 감소하는 것을 볼 수 있다. 이 사실로 미루어 볼 때 압착식 금속수소화물 전극은 제

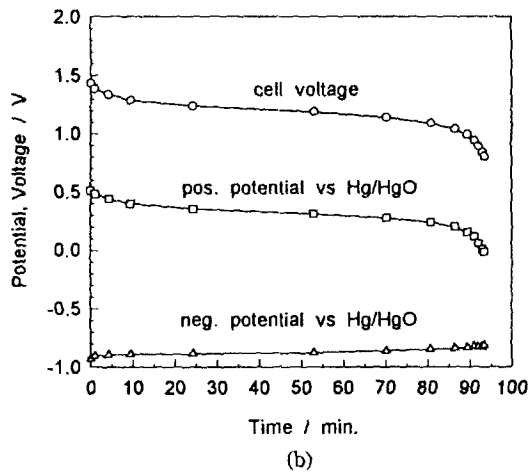
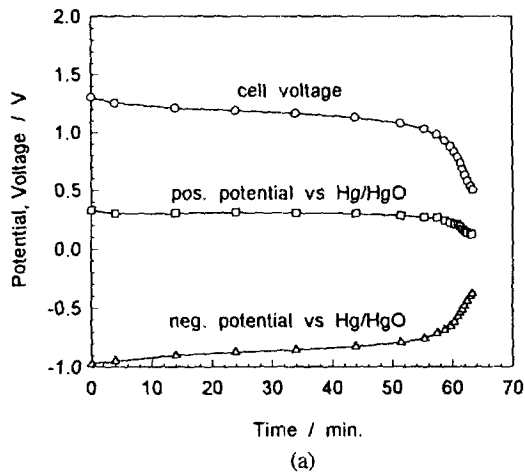


Fig. 6. Electrode potential and cell voltage changes during discharge for the Ni/MH battery using the press type MH electrode.
(a) measured in starved electrolyte conditions after 175 cycles,
(b) measured after 37 cycles for the cell (a) in flooded electrolyte condition

조시 사용된 PTFE 절착제에 의하여 산소 재결합 능력을 갖게 되지만 충분하지 않으므로 충방전을 계속하면 양극에서 발생된 산소가 계속하여 누출된다. 반면에 도포식 전극 표면을 PTFE으로 처리하면 충분한 산소 재결합 반응자리를 가지므로 수명시험의 초기에는 산소 재결합 반응이 잘 진행되어 전해액 감소가 거의 없고 수명말기에는 전지의 방전 용량 감소와 함께 전극 표면의 반응자리도 퇴화되어 전해액의 감소량이 증가하는 것으로 사료된다. 이 때 전극의 기판은 산소 재결합 반응에 관여하지 않으므로 각 전극의 특성은 제조시 사용된 절착제와 점성제의 성질 및 전극 표면 처리에 따른 전극의 산소 재결합 반응 능력에 기인한 것으로 생각된다.

압착식 금속수소화물 전극을 사용한 전지의 전해액 감소량이 도포식 전극보다 더 큰 것은 Fig. 4에서 보인 결과와 일치하며, 이상의 실험결과에서 점성제를 사용하여 활물질을 Ni foam에 도포한 도포식 금속수소화물 전극을 PTFE 표면 처리하면, 전극의 산소 재결합반응 능력이 압착식 전극보다 우수하여 전해액의 누출을 크게 감소시킬 수 있으며, 약 500회 이상의 충방전 수명을 가진 전지를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

3-2. 전지의 파손 원인

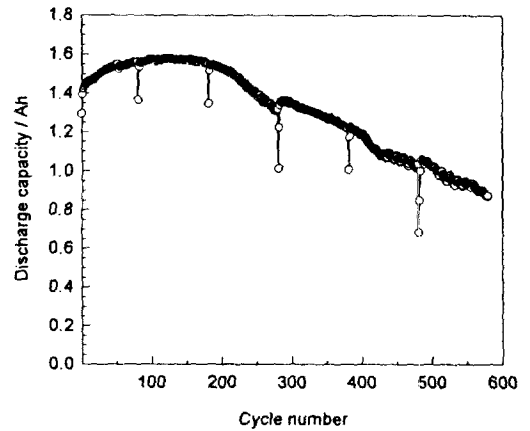


Fig. 7. Capacity recovery of the failed Ni/MH battery (after 510 cycles in starved condition) using the paste type MH electrode in flooded electrolyte condition.

니켈/금속수소화물 전지의 파손 형태에는 전극의 단락, 전극 활물질의 퇴화, 격리막의 파손, 전해액의 손실 등의 여러 가지가 있을 수 있으며, 이러한 파손 형태는 대개 복합적인 원인에 의해 나타나므로 파손 원인의 정확한 분석은 어려운 실정이다. 본 연구에서는 앞의 충방전 수명시험에서 나타난 전지의 방전용량 감소의 원인을 분석하기 위하여 수명시험 중인 전지와 수명시험이 끝난 전지 등을 Hg/HgO 기준 전극을 사용하여 각 전극의 방전 전위변화를 조사하였으며, 또한 각 전지를 해체하여 활물질의 미세조직을 관찰하여 파손 원인을 분석하였다.

Fig. 6(a)에는 압착식 금속수소화물 전극을 사용한 전지를 수명시험하여 전지의 용량감소가 시작되는 175번째의 충전에서 수명시험을 중단한 후, 전지의 상단부를 절개하여 전해액이 starved 상태에서 Hg/HgO 기준전극에 대하여 측정된 각 전극의 방전 전위의 변화를 나타내었으며, Fig. 6(b)는 이 전지를 계속하여 전해액이 충분한 flooded 상태에서 37회의 충방전을 한 후 각 전극의 방전 전위를 측정된 결과를 보인 것이다. Fig. 6(a)에서 보듯이 starved 상태에서는 방전이 진행됨에 따라서 양극에 비하여 음극의 전위가 방전 초기부터 계속 감소하여 전지의 전압 감소를 주도하며 방전 말기에는 양극과 음극의 전위가 함께 감소하는 것을 볼 수 있다. 금속수소화물 전극의 이론용량이 Ni 전극보다 약 1.7배가 많음에도 불구하고 음극의 전위 변화가 비슷한 시점에서 시작되는 것은 충전이 완전히 되지 않았기 때문이며 방전 말기에는 전해액 부족으로 인하여 양극과 음극의 전위가 같이 감소하는 것으로 생각할 수 있다. Fig. 6(b)에서 나타난 것과 같이 이 전지를 flooded 전해액 상태에서 충방전을 계속하면 전지의 용량이 다시 증가하여 전지의 용량이 Ni전극에 의해 제한되며 금속수소화물 전극의 전위 변화가 매우 작은 것으로 볼 수 있다. 따라서 전지의 방전 용량 감소는 전극 활물질의 퇴화에 의한 실제 용량의 감소가 아니라 전해액이 부족하여 나타나는 현상임을 추측할 수 있다.

Fig. 7과 8에는 앞의 Fig. 5(b)에 보인 510 회의 충방전에서 파손된 전지(도포식 금속수소화물 전극을 사용한 전지)를 전지의 상단부를 절개하여 전해액이 있는 용기에 담겨 flooded 전해액 상태에서 계속하여 580회의 수명 시험한 결과와 수명 시험이 끝난 후 각 전극의 방전 전위의 변화를 측정하여 나타내었다. Fig. 7에서 보듯이 도포식 금속수소화물 전극으로 제조한 전지도 파손된 후에 flooded 상태에서 충방전하면 전지의 용량이 다시 1400 mAh 이상으로 회

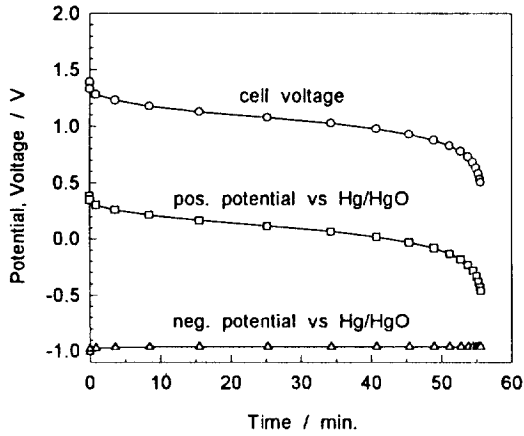


Fig. 8. Electrode potential and cell voltage changes during discharge in flooded electrolyte condition for the Ni/MH battery shown in Fig. 7 after 580 cycles.

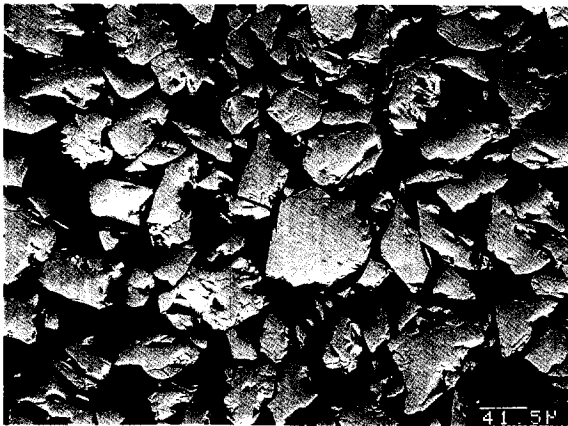
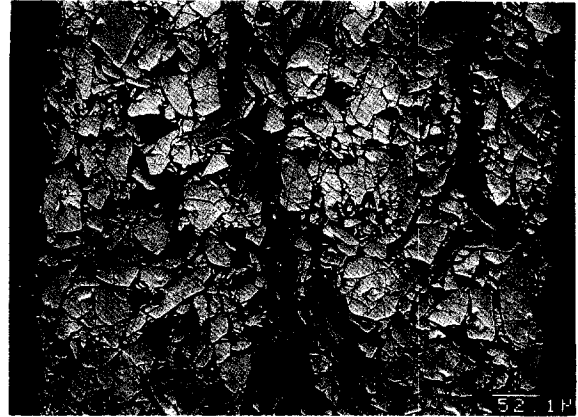


Fig. 9. SEM photograph of the fresh metal hydride powder.

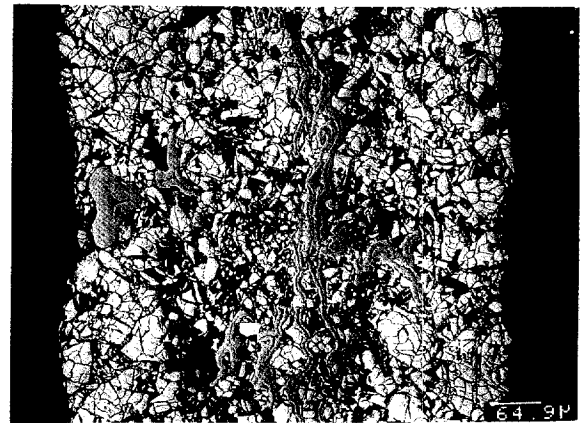
복되는 것으로 보아 이 전지의 방전 용량 감소의 원인이 전해액의 부족임을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 8에서 보는 바와 같이 약 1100 회의 충방전을 한 전지의 방전 용량은 여전히 Ni 전극에 의해 제한되는 것을 알 수 있으며, 이 사실로부터 본 실험에 사용된 금속 수소화물 전극은 약 1000 여회의 충방전에서도 우수한 성능을 유지함을 알 수 있다.

Fig. 9에는 전기화학적인 충방전을 하지 않은 금속수소화물 입자의 단면 미세조직을 관찰한 SEM 사진을 나타내었다. 금속수소화물 입자는 아주 미세한 균열이 있으나 입자 표면이 깨끗한 것을 알 수 있으며, 이 미세한 균열은 금속수소화물을 분말로 만들기 위하여 수소의 흡장/방출을 반복할 때 생성된 것으로 보인다.

Fig. 10(a)와 (b)는 도포식으로 제조한 금속수소화물 전극을 220 회의 충방전을 한 후, 전극의 상단부와 하단부를 각각 취하여 관찰한 단면 미세조직 SEM 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 전극 상단부에서는 금속수소화물의 파쇄정도가 심하지 않은 것으로 미루어 수소의 흡장/방출이 제대로 이루어지지 않았음을 알 수 있으며, 전극의 하단부에서 실제의 충방전이 이루어져서 금속수소화물 입자가 많이 파쇄되어 있음을 볼 수 있다. 또한 파쇄의 진행은 분말 제조시 이미 생성된 미세한 균열에서 시작되어 입자의 완전한 분리로 진행되는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 니켈/금속수소화물



(a)



(b)

Fig. 10. SEM photograph of (a) upper and (b) lower part of the paste type MH electrode after 220 cycles.



Fig. 11. SEM photograph of the MH electrode after 730 cycles.

전지를 충방전하면 금속수소화물 전극에서 전해액의 분포가 균일하게 유지되지 않으며, 비중이 큰 전해액(약 1.30 g/cm^3)이 전지의 하단부쪽에 모여 있어서 전극 상단부에서는 활물질이 제 기능을 발휘하지 못하는 것을 알 수 있다. 그 원인으로는 충전과 방전 사이에 형성되는 전지 내압의 차이에 의하여 전해액이 진공주입되는 것과 같은 효과가 반복되어 전해액이 전지의 하단부에 모여지는 것으로



Fig. 12. Enlarged photograph of Fig. 11 showing degraded layer.

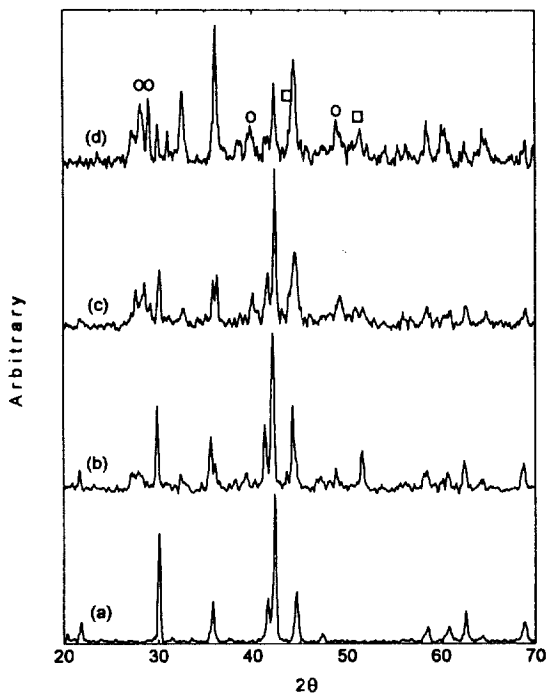


Fig. 13. X-ray diffraction patterns of fresh metal hydride powder and cycled MH electrodes. The symbol ○ and □ represents the diffraction pattern of $\text{La}(\text{OH})_3$ and Ni, respectively.
(a) fresh MH powder, (b) after 220 cycles, (c) after 430 cycles, (d) after 730 cycles

사료된다. 이러한 현상은 압착식과 도포식으로 제조하여 시험한 전지를 해체하여 본 결과 전극의 제조 조건에 관계없이 대부분의 금속수소화물 전극에서 위치에 따른 색의 농담 차이를 관찰할 수 있었다. 따라서 충방전에 따른 전지의 용량감소 원인은 전해액의 불균일한 분포에 의한 전해액 부족임을 알 수 있다.

Fig. 11에는 730회를 충방전하여 파손된 전지의 금속수소화물 전극의 단면 SEM 사진을 나타내었다. 그림에서 보듯이, 대부분의 금속수소화물이 작은 입자로 파쇄되었으며, 입자의 표면이 퇴화된 층으로 덮혀있는 것을 볼 수 있다. Fig. 12는 Fig. 11을 고 배율에서 관찰한 SEM 사진으로, 하나의 금속수소화물 입자가 여러 개의 작은 입자로 파쇄되었으며, 파쇄된 입자 표면에는 약 $1.5\mu\text{m}$ 정도의 퇴

화층이 관찰되었다.

Fig. 13은 충방전에 따른 금속수소화물 전극 활물질의 phase 변화를 나타낸 것으로서, 충방전 횟수가 증가함에 따라 $\text{La}(\text{OH})_3$ 과 Ni의 peak도 증가하는 것으로 보아 금속수소화물의 표면에 형성된 퇴화층은 $\text{La}(\text{OH})_3$ 과 Ni임을 알 수 있다. 이 결과는 Willems[13]와 Sakai 등[14]이 LaNi_5 를 정전류방식으로 KOH용액에서 충방전하여 XRD연구를 통하여 얻은 결과와 잘 일치하며, 전해액속에서 금속수소화물을 충방전하면 부피의 팽창(약 20%)과 수축이 반복되어 조직의 피로현상에 의하여 파쇄되며, 방전된 금속수소화물은 전해액과 산소와 반응하여 입자의 표면이 퇴화된다고 보고되고 있다[15-17].

이상의 결과를 종합하면 본 실험에서 시험한 전지에서는 금속수소화물의 파쇄 및 퇴화가 전극의 성능을 저하시킬 정도로 진행되지 않았으며, 이는 파손된 전지를 flooded 상태에서 계속하여 충방전하면 전지의 용량이 다시 회복되는 실험결과로부터 알 수 있다. 그러므로 앞서 언급한 바와 같이, 충방전이 진행됨에 따라 금속수소화물 전극에서 전해액의 불균일한 분포가 점차 심화되며, 이에 따른 전극의 부분적인 전해액 고갈이 전지 용량감소의 주원인으로 추정된다. 따라서 전해액의 분포를 균일하게 유지하기 위해서는 전지의 내압 상승을 보다 효율적으로 막을 수 있는 적절한 점성제와 첨가제의 선택과 이에 따른 적정량의 전해액을 사용하면 전지의 수명성능이 보다 향상될 것으로 기대된다.

4. 결 론

압착식과 도포식으로 제조한 금속수소화물 전극을 사용하여 고성능 니켈/금속수소화물 전지를 조립하여 수명 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 고성능 4/5A 니켈/금속수소화물 전지를 제조하여 1A의 충방전 전류로 시험하였을 때, 1400 mAh 이상의 방전 용량과 500회 이상의 전지수명을 나타내었다.

(2) Ni foam을 기판으로 사용하여 도포식으로 금속수소화물 전극을 제조하여 PTFE 표면처리하면 전극 제조 방법이 간편하여 대량 생산이 쉽고 균질한 전극을 생산할 수 있으며, 전극의 산소 재결합 반응능력이 압착식 금속수소화물 전극보다 우수하며 전해액의 누출도 감소됨을 알았다.

(3) 금속수소화물 전극은 충방전이 진행되면서 입자 표면이 $\text{La}(\text{OH})_3$ 와 금속 Ni로 분해되며, 금속수소화물의 퇴화에 의한 용량 감소와 전극속의 전해액의 불균일한 분포에 의한 전해액의 고갈이 전지 용량감소의 원인으로 추정되며, 그 중 후자가 더 중요한 역할을 하는 것으로 보인다.

참고문헌

1. Oshitani, M., Takashima, K. and Matsumara, Y.: Proc. of the Symposium on Nickel Hydroxide Electrodes, 197(1989).
2. Anani, A., Visintin, A., Petrov, K., Srinivasan, S., Reilly, J. J., Johnson, J. R., Schwarz, R. B. and Desch, P. B.: *J. Power Sources*, **47**, 261(1994).
3. Willems, J. J. G. and Bushow, K. H.: *J. Less-Common Met.*, **129**, 13(1987).
4. Kitamura, K., Iwakura, C. and Tamura, H.: *Chem. Lett.*, **1981**, 965(1981).
5. Tamura, H., Iwakura, C. and Kitamura, T.: *J. Less-Common*

- Met.*, **89**, 567(1983).
6. Iwakura, C. and Matsuoka, M.: *Progress in Batteries & Battery Materials*, **10**, 81(1991).
 7. Sakai, T., Ishikawa, H., Ogura, K., Iwakura, C. and Yoneyama, H.: *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 558(1987).
 8. Sakai, T., Yuasa, A., Ishikawa, H., Miyamura, H. and Kuriyama H.: *J. Less-Common Met.*, **172**, 1994(1991).
 9. Sakai, T., Takagi, A., Kuriyama, N. and Ishikawa, H.: *Progr. Batteries Solar Cells*, **9**, 269(1990).
 10. Hara, T., Yasuda, N., Takeuchi, Y., Sakai, T., Uchiyama, A., Miyamura, H., Kuriyama, N. and Ishikawa, H.: *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2450(1993).
 11. Sakai, T., Muta, K., Miyamura, H., Kuriyama, N. and Ishikawa, H.: Proc. of the Symposium on Hydrogen Storage Materials, Batteries, and Electrochemistry, 59(1992).
 12. 강홍렬 등저: "소형고성능 니켈-수소 전지 제조 기술개발", 중간 보고서, 한국표준과학연구원(1993).
 13. Willems, J. J. G.: *Philips Journal of Research*, **39**, Suppl. No. 1 (1984).
 14. Sakai, T., Oguro, K., Miyamura, H., Kuriyama, N., Kato, A., Ishikawa, H. and Iwakura, C.: *J. Less-Common Met.*, **161**, 193 (1990).
 15. Boonstra, A. H., Lippits, G. J. M. and Bernards, T. N. M.: *J. Less-Common Met.*, **155**, 119(1989).
 16. Sakai, T., Oguro, K., Miyamura, H., Kuriyama, N., Kato, A., Ishikawa, H. and Iwakura, C.: *J. Less-Common Met.*, **161**, 193 (1990).
 17. Boonstra, A. H. and Bernards, T. M. N.: *J. Less-Common Met.*, **161**, 245(1990).