Ni-MH 고성능 2차전지용 전극재료의 표면처리기술개발

노학*, 최승준, 장상민, 박원, 최전**, 박충년
전남대학교 금속공학과
* 전남대학교 자동차 연구소
** 한려산업대학교 제철금속학과

The Development of Surface Treatment Technique of Metal Hydride Electrodes for High Performance Ni-MH Secondary Battery

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

요약

Ni-MH 고성능 2차전지용 전극재료의 전극용량, 활성화특성 및 싸이클 수명을 증대시키기 위한 전극재료의 표면처리 기술개발을 위하여 AB_5계 ((LM)$Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}$- $Al_{0.205}$)와 AB_2계($V_{18}Ti_{15}Zr_{18}Ni_{29}Cr_5Co_7Mn_8$)합금을 선택하여 AB_5계에는 산성무전해 구리도금과 전해 Ni도금 및 Ni, Co, Cr Sputtering을 행하였으며 AB_2계에는 surface activator로서 AB_5계인 (LM)$Ni_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}$ 합금분말을 혼합하여 Ball milling을 통해 전지의 성능향상을 꾀하였다. 실험결과 AB_5계 합금에 대한 각각의 표면처리에 있어서 산성무전해 구리도금을 행한 전극의 경우 도금된 구리의 양이 증가할수록 전극의 전기전도도향상에 따른 이용효율의 증가로 전극용량이 향상되는 것을 보여주었으며 Ni도금을 행한 시편은 전극의 강도의 향상에 따른 전극의 싸이클 수명이 증가하는 것을 보여주었다. 한편 구리도금을 행한 후 Ni, Co 및 Cr의 Sputtering을 행한 결과 전극의 방전용량 및 싸이클 수명이 모두 증

가하는 것을 보여주었으며 AB_2계 합금에 대한 표면처리 결과는 surface activator를 첨가하여 Ball milling을 행함으로서 합금의 활성화 특성이 월등히 향상되었다.

Abstract

Several surface treatments of AB_5-type metal hydride electrode($(LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}$-$Al_{0.205}$) and AB_2-type metal hydride electrode ($V_{18}Ti_{15}Zr_{18}Ni_{29}Cr_5Co_7Mn_8$) were carried out for improving performance of Ni-MH negative electrode. Electroless copper plated electrode in acid bath showed the increased discharge capacity and more copper coating ratio, more increased discharge capacity. Ni eletro-plated electrode increased the cycle life of electrode and Ni, Co or Cr Sputtering improved both the cycle life property and discharge capacity. As for AB_2-type electrode, the electrode coated with $(LM)Ni_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}$ by ball milling showed much better activation property than non-treated electrode.

1. 서 론

최근 급속한 산업 발달과 휴대용 전자기기의 사용증가로 2차전지의 수요가 증대됨에 따라 기존의 Ni-Cd전지 보다 고성능이며 환경에 대한 위험성이 적은 2차전지의 필요성이 대두되고 있다[1,2]. 이에 Ni-Cd전지에서 전극용량이 낮고 환경오염의 문제가 있는 음극재료인 Cd전극을 금속수소화물(Metal Hydride, 이하 MH)로 대체한 Ni-MH 전지가 개발되었다. 이 Ni-MH전지는 Ni-Cd전지에 비해 에너지 밀도가 높고 환경오염의 문제가 적다는 등의 장점을 가지고 있어 수요가 날로 증가하고 있다[3-10]. 그러나 Ni-MH전지는 아직 싸이클 수명 및 전극활성화 등의 문제점을 가지고 있어 이에 대한 연구가 활발히 진행중에 있다[11,12].

위에서 언급한 문제점들을 해결하기위하여 크게 두가지의 방식으로 연구가 진행되어 왔는데 그 중 한가지 방법이 합금개발을 통한 전극용량 및 싸이클 수명의 증가를 꾀한 것이고 다른 한 방법은 표면처리기술을 개발하여 활성화 속도 및 싸이클 수명을 증대시키고 금속수소화물 전극의 이용효율을

극대화시키려는 방법이 있다[13-17].

따라서 본 연구에서는 위의 두가지 방법중에서 Ni-MH 고성능 2차전지의 음극재료로 사용되는 금속수소화물 전극의 표면처리기술을 개발함으로서 Ni-MH 2차전지의 성능향상을 꾀하였다.

2. 실 험

2.1 합금선택

금속수소화물 전극제조에 사용한 합금은 AB_5계인 (LM)$Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205}$(LM: Lathanium-rich mischmetal) 와 AB_2계인 $V_{18}Ti_{15}Zr_{18}Ni_{29}Cr_5Co_7Mn_8$ 합금이 사용되었다. (LM)$Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205}$ 합금은 원래 열펌프용으로 사용되는 합금이나 수소저장용량이 크며 평탄압력이 낮고 합금의 부피팽창율이 커서 표면처리시 실험결과를 명확히 알 수 있어 선택되었다. 한편, AB_2계 합금은 수소저장용량은 매우크나 초기활성화가 어렵다는 단점이 있어, 본연구에서는 표면처리후 활성화 과정을 살펴보기 위하여 AB_2계인 $V_{18}Ti_{15}Zr_{18}Ni_{29}Cr_5Co_7Mn_8$ 합금을 선택하였다. 모든 실험은 위 선택된 합금을 325mesh 이하로 분쇄하여 산성 무전해 구리도금, 전해 Ni도금, Sputtering(이상 AB_5계 합금) 및 Ball milling(AB_2계 합금) 방법으로 표면처리를 실시한 후 6ton/cm^2 로 가압 성형하여 전극을 제조하였다.

2.2 산성무전해 구리도금

황산구리($CuSO_4$)의 수용액에 합금을 넣은 후 적당량의 황산(H_2SO_4)을 넣어 합금과 구리이온과의 이온치환 방법으로 도금을 실시하였다. 이때 도금되는 구리의 양은 황산구리의 양으로 결정하였으며 도금이 완료된 시료는 증류수와 알코올로 세척한 후 진공중에서 건조하였다.

2.3 전해 Ni도금

위와 같이 제조된 구리도금된 분말을 상온에서 가압 성형후 이를 왓트욕에서 전해 Ni도금을 실시하였다. 이때 Ni도금량은 도금시간을 변화시키며 정하였으며 도금완료후 세척하여 건조시킨 후 무게를 달아 이를 확인하였다.

2.4 Sputtering

2.2의 방법과 같이 구리도금을 행한 후 가압성형된 전극에 Ni, Co 및 Cr을

Sputtering 방법으로 각각 표면에 증착시켰다. Sputtering은 고주파 마그네트론 Sputtering장치(대륭진공사, 모델:DC-RF 마그네트론 스퍼터)를 이용하였으며, 증착조건으로 아르곤 주입전의 진공도를 약 10^{-5}torr, 전극하지층의 스퍼터링 압력을 2m torr, RF power 400W로 하여 10분간 Sputtering을 행하였다.

2.5 Ball milling

합금의 표면처리를 위하여 200mesh이하의 $V_{18}Ti_{15}Zr_{18}Ni_{29}Cr_5Co_7Mn_8$ 합금 분말과 surface activator인 (LM)$Ni_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}$ 분말을 선택 사용하였으며 혼합분말의 중량비는 9 : 1 로 하였다. Ball grinding은 low energy 수평 ball mill을 이용하였으며 jar는 550cc 용량의 용기를 사용하였다. 사용된 grinding media는 3/16 inch stainless steel ball이었으며 시료 분말의 산화방지를 위하여 아르곤 분위기로 하였다. Grinding media와 혼합분말과의 장입비는 중량비로 50 : 1 로 하였다.

2.6 전지구성

제조된 전극은 대극을 Pt wire로, 기준 전극은 자체 제작한 Hg/HgO전극으로 하여 6M KOH 전해질에서 충·방전 실험을 행하였다. 충·방전 전류 밀도는 활성화 전에는 10mA로, 활성화 후에는 15mA로 행하였으며 방전시에는 도금된 구리의 산화를 방지하기 위해 방전 전위가 -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 산성 무전해 구리도금이 전극반응에 미치는 영향

합금표면에 도금한 구리의 양에 따른 충·방전 싸이클에 따른 방전용량의 변화를 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 알 수 있듯이 10wt%이상의 구리가 도금된 전극의 경우 결합제가 첨가되지 않고도 100싸이클까지 별다른 전극 용량의 감소없이 싸이클이 진행되었으며 또한 도금된 구리의 양이 증가할수록 전극의 방전용량이 증가하고 있음을 보여주고 있다. 위 사실로부터 산성 무전해 구리도금을 통하여 구리도금된 합금분말은 도금과정 중에 합금분말의 산화피막이 제거되어 깨끗한 합금표면이 전해액과 접촉할 수 있게되고 또한 도금된 구리가 전극분말간의 결합제 역할을 함과 동시에 전기전도도를 향상시켜 전극의 이용효율을 증가시킴으로 방전용량이 증가하였음을 알 수

있다. 또한 구리가 도금된 전극은 충·방전 싸이클 동안에 합금의 부피팽창에 의해 도금층이 갈라져 합금표면이 직접 전해액과 접촉할 수 있게 되어 별다른 활성화처리가 없더라도 5싸이클 이내에 최대방전용량을 보여주는 것을 알 수 있었다.

3.2 전해 Ni 도금이 전극반응에 미치는 영향

그림 2는 25wt%의 산성 무전해 도금을 통해 구리도금된 합금을 가압성형하여 전극으로 만든 후 전해 니켈 도금을 실시한 후 싸이클링에 따른 전극특성을 평가한 것이다. 그림 2에서는 Ni도금량이 2.5wt%까지 증가할때까지는 방전용량이 증가하고 싸이클 수명이 증가하지만 그 이상이 될 경우 오히려 방전용량과 싸이클 수명이 감소하는 것을 보여주고 있다. 이는 어느정도까지의 Ni도금이 전극활성화를 촉진시켜 전극의 성능을 개선시켜 활성화특성과 방전용량을 증가시킨 것으로 생각되며, 싸이클 수명이 증가한 것은 도금된 Ni가 전극의 강도를 향상시켜 충·방전시 합금의 팽창·수축으로 인한 합금 탈락을 방지하여 주었을 것으로 생각된다. 이를 설명하기 위하여 Ni도금된 전극의 Ni도금량에 따른 전극의 기계적 강도를 측정하여 그림 3에 나타내었다. 그러나 너무 많은 Ni가 도금되면 합금표면이 전해액 중에 노출하는 것을 막아 전극반응이 원활히 이루어지지 못하여 방전용량이 감소한 것으로 보여진다.

3.3 Ni, Cr 및 Co도금이 전극반응에 미치는 영향

25wt%의 산성 무전해 도금을 통한 구리도금된 합금을 가압성형하여 전극으로 만든 후 Ni, Cr 및 Co를 sputtering방법으로 증착한 전극들의 싸이클에 따른 방전용량을 그림 4에 나타내었다. 그림에서 보면 sputtering처리된 전극들은 다소 활성화속도는 느리지만 전극의 방전용량 및 싸이클 수명이 크게 증가하는 것을 보여주고 있다. 이중 특히 Co를 증착한 전극이 가장 높은 방전용량을 보여주었다. 이는 전극표면에 sputtering방법에 의하여 Co등을 증착시킴으로써 전극의 전해액 중에서의 내식성을 증가시키고 증착된 층이 전극표면과 전해액과의 직접 접촉을 막아 활물질이 전해액으로 직접 용출하는 것을 막아주었기 때문으로 생각된다.

3.4 Surface activator가 전극반응에 미치는 영향

합금분말과 surface activator의 혼합분말을 ball milling함에 따른 전극특성의 변화를 그림 5에 나타내었다. 그림으로부터 알 수 있듯이 활성화가 용이한

surface activator를 첨가하여 ball milling함으로써 초기활성화가 매우 빠름을 볼 수 있었다. Surface activator를 첨가하지않은 전극은 6번째 cycle까지 방전용량이 거의 zero이나, surface activator을 첨가하여 Ball milling한 전극은 첫번째 cycle에서 최대 방전용량의 약 80%을 나타내고 있다. 결과로부터 알 수 있듯이, 활성화가 용이한 surface activator을 첨가한 합금분말은 ball milling에 의해 분말의 표면산화층이 깨져 깨끗한 표면에 surface activator가 coating되어 초기활성화가 용이해졌을 것으로 생각된다.

4. 결 론

고성능 2차전지용 전극재료의 전극용량, 활성화 특성 및 싸이클 수명을 증대시키기 위한 전극재료의 표면처리 기술개발을 위하여 AB_5계 $((LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205})$와 AB_2계$(V_{18}Ti_{15}Zr_{18}Ni_{29}Cr_5Co_7Mn_8)$합금을 선택하여 AB_5계에는 산성 무전해 구리도금과 전해 Ni도금 및 Ni, Co, Cr Sputtering을 행하고 AB_2계에는 surface activator로 AB_5계인 $(LM)Ni_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}$ 합금분말을 혼합하여 Ball milling을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. AB_5계 합금에 대한 각각의 표면처리 실험결과 산성 무전해 구리도금을 행한 전극의 경우 도금된 구리의 양이 증가할수록 전극의 전기전도도 향상에 따른 이용효율의 증가로 전극용량이 향상되었다.
2. Ni도금을 행한 시편은 전극의 기계적 강도의 향상에 따른 전극의 싸이클 수명이 증가하였다.
3. 구리도금을 행한 후 Ni, Co 및 Cr의 Sputtering을 통한 표면증착은 전극의 방전용량 및 싸이클 수명이 모두 증가하는 효과를 나타내었다.
4. AB_2계 합금에 대한 표면처리 결과는 surface activator와 함께 Ball milling을 행함으로써 합금의 활성화 특성이 월등히 향상되는 것을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. C.S. Tuck. " *Modern Battery Technology*" 1st edition, ch.4.,(1991)
2. J. O'M. Bockis, B.E. Conway, E. Yeager and R.E. White, *"Comrehensive Treatise of Electrochemistry"*, Vol. 3, Plemun Pre. (1981)
3. H.F. Bittner and C.C. Badcock, *J. electrochem. Soc.*, Vol.130, (1983), 193C

4. H. Ewe, E.W. Justi and K. Stephan, *Energy Convers.*, 13 (1973) 109
5. H. Tamura, C. Iwakura and T. Kitamura, *J. Less-Common Metals,* 89 (1983) 567
6. D.E. Hall, J.M. Saver and D.O. Gothard, *Int. J. Hydrogen Energy,* 13 (1988) 547
7. A.H. Boonstra, T.N.M. Bernards, *J. Less-Common Metals,* 161 (1990) 355
8. A.H. Boonstra, T.N.M. Bernards and G.J.M. Lippits, *J. Less-Common Metals,* 159 (1990) 327
9. T. Sakai, K. Oguro, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato, H. Ishikawa, C. Iwakura, *J. Less-Common Metals,* 161 (1990) 193
10. J.J.G. Willems, Philips *J. Res.*, 39 (1984) 1.
11. J.J.G. Willems, Philips *Tech. Rev.* Vol. 43, No. 112, (1986) 22
12. A.H. Boonstra, G.J.M Lippits and T.N.M Bernards, *J. Less-Common Metals,* Vol. 155, (1989), 119
13. T. L. Markin and R.n.ell, *J. Electrochem.* Soc., 118 (1981) 217
14. J.J.G. Willems and K.H.J. Buschow, *J. Less-Common Metals,* 129 (1987) 13
15. T. Sakai, T. Hazama, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato and H. Ishikawa. *J.Less-Common Metals,*172～174 (1991) 1175
16. J. Choi and C.-N. Park, *J. Alloys and Compound,* (1994)
17. H. Ishikawa, K. Oguro, A Kato, H. Suzuki and E. Ishii, *J. Less-Common Metals,* Vol.120, (1986), 123

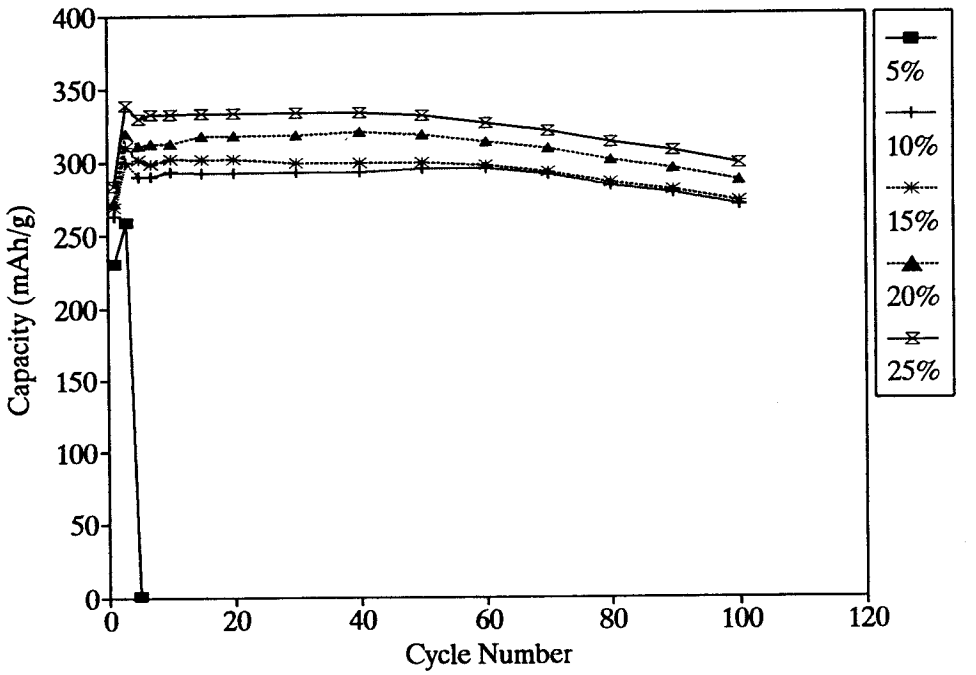

Fig. 1. The capacity variations with the change of copper coating ratio

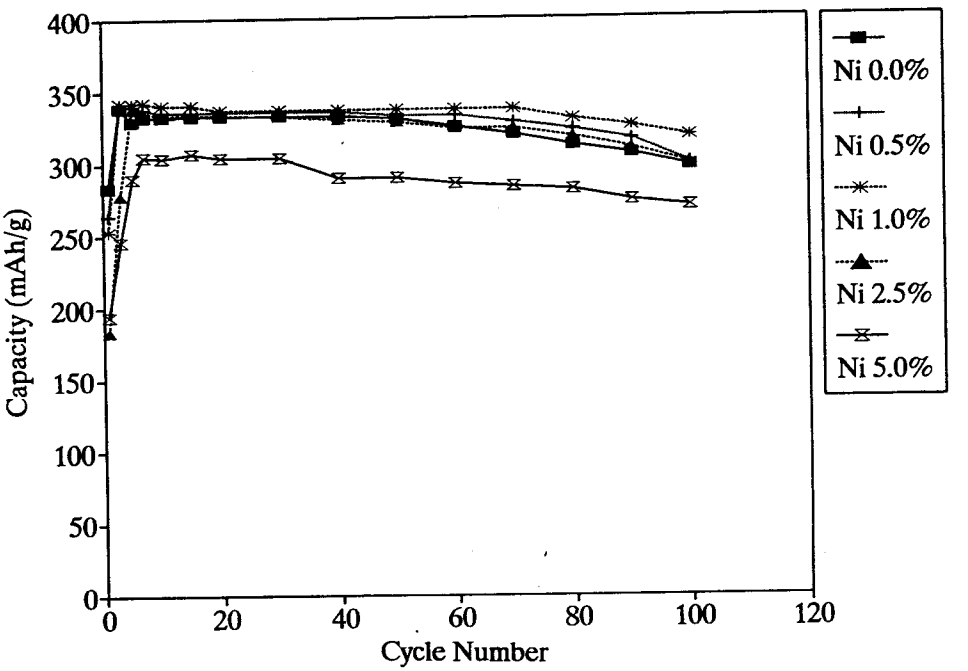

Fig. 2. The capacity variations with the change of nickel coating ratio

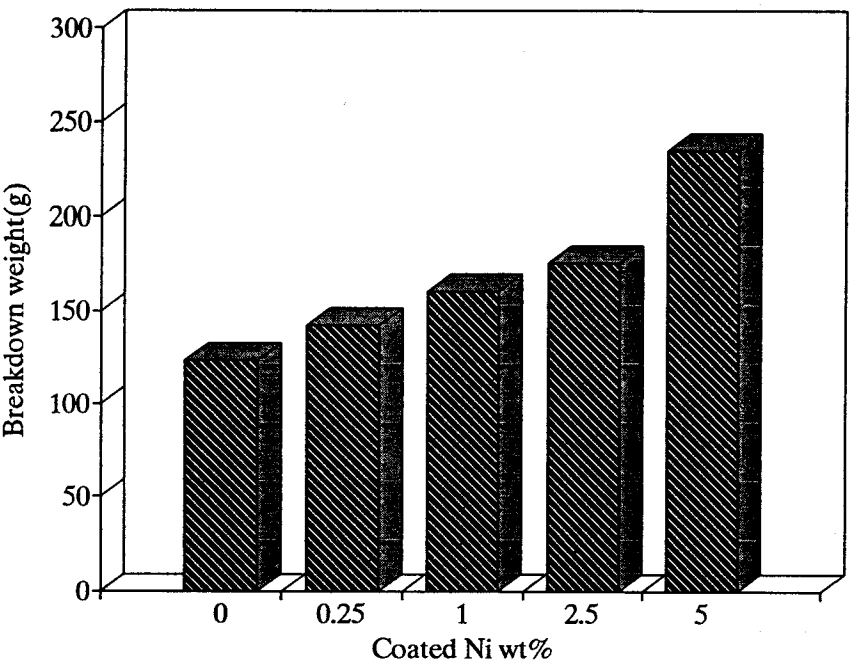

Fig. 3. The variations of breakdown weight with the change of nickel coating ratio

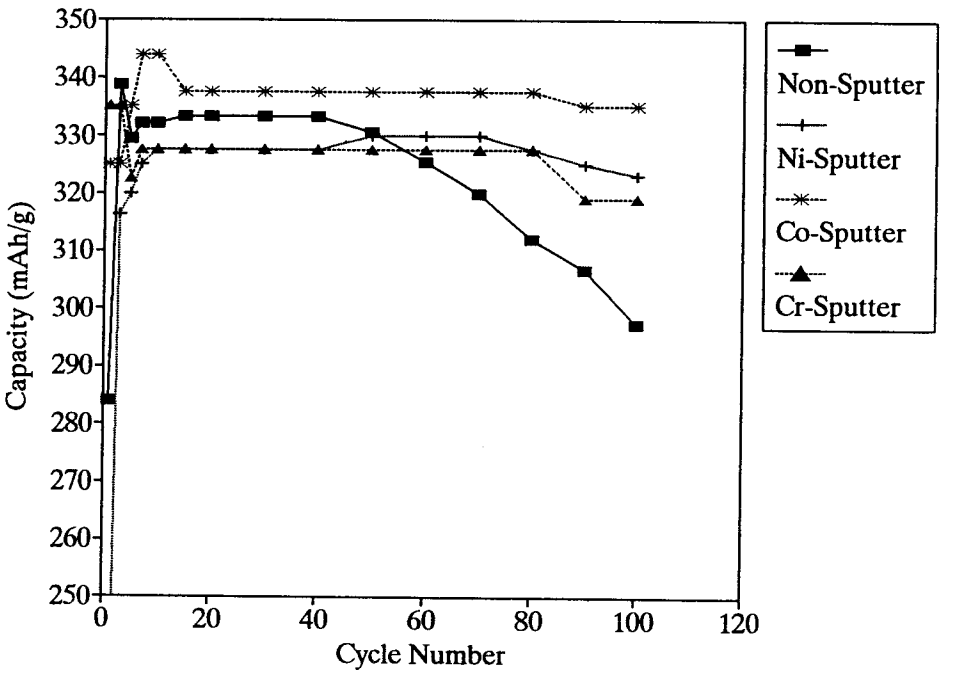

Fig. 4. The capacity variations with the changes of sputtering materials

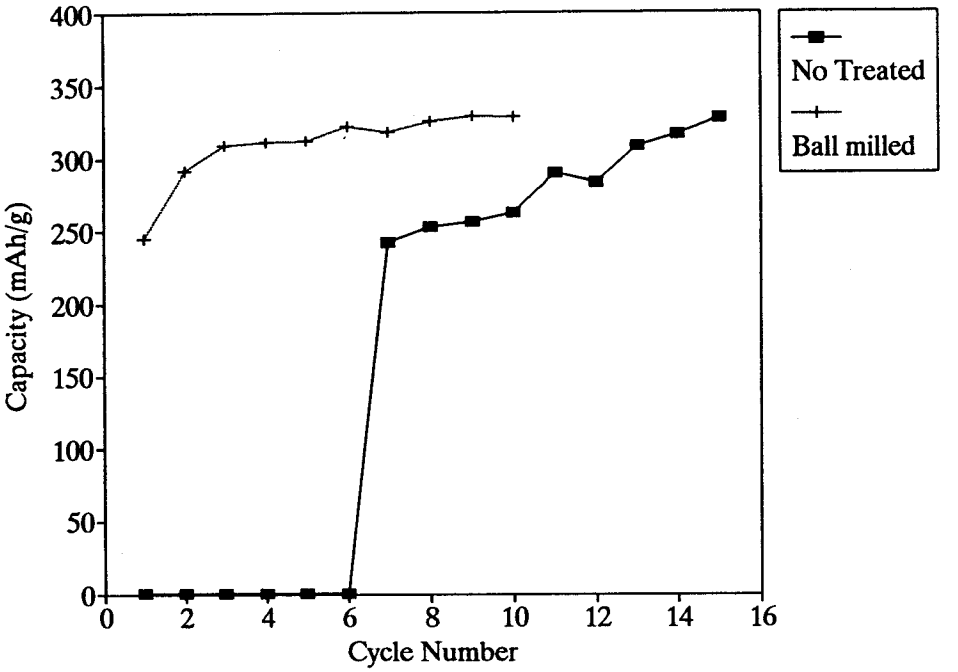

Fig. 5. The activation behavior difference between non-ball mill treated electrode and ball mill treated electrode