

소형 밀폐형 Ni/MH 전지의 개발

오상협, 민형식, 이진복, 방부길, 김명수
한국표준과학연구원 전기화학그룹

Development of Small Sealed Ni/MH Battery

Sang Hyub Oh, Hyung Sik Min, Jin Bok Lee, Bu Kil Bang and Myungsoo Kim
Electrochemistry Group, Korea Research Institute of Standards and Science

요 약

소형 밀폐형 Ni/MH 전지를 개발하기 위하여 고밀도 수산화니켈과 $MmNi_5$ 를 사용하여 4/5A형 전지를 제조하여 특성을 시험하였다. 니켈전극에는 CoO와 $Zn(OH)_2$ 를 첨가제로 사용하고, 금속수소화물전극은 PTFE로 표면처리하였다. 제조한 4/5A형 Ni/MH 전지의 방전용량은 1C 방전을에서 1400 mAh 이상이었으며, 100 % 방전심도에서 1200회 이상의 수명을 나타내었다.

Abstract

Characteristics of batteries fabricated by high density nickel hydroxide and nickel misch metal were examined to develop small sealed Ni/MH batteries. CoO and $Zn(OH)_2$ were added in Ni electrode as additive, and MH electrode was treated with PTFE solution. 4/5A type Ni/MH batteries made in our lab. showed a discharge capacity over 1400 mAh at 1C rate and cycle life over 1200 cycles at 100 % DOD(depth of discharge).

1. 서 론

전자 산업의 발달에 따라 많은 전자 기기들이 소형화, 경량화, 휴대화되고 있으며, 이들 기기들의 전원으로 Ni/MH 전지가 Ni/Cd 전지를 급속한 속도로

대체해 가고 있다. Ni/MH전지는 Ni/Cd전지에 비하여 고용량이면서 에너지 밀도가 약 1.5배 크고, 급속충전과 고출방전이 가능하며, 카드뮴과 같은 유독성 중금속을 포함하지 않아 환경 친화적이며, 또한 Ni/Cd전지와 작동전압이 같아서 대체가 용이하다는 장점이 있다.

최근에는 고밀도 수산화니켈과 고용량의 금속수소화물을 Ni foam에 충전시켜 전극을 제조하는 도포식 제조법이 개발되어 고용량의 Ni/MH전지가 시판되고 있다.

본 논문에서는 고용량의 4/5A형 Ni/MH전지의 제조방법을 개발하기 위하여 고밀도 수산화니켈과 금속수소화물을 사용하여 도포식으로 니켈전극과 금속수소화물전극을 제조하였으며, 니켈전극의 첨가제 효과와 금속수소화물전극의 표면처리 효과, 그리고 전지의 활성화 방법에 대하여 실험하였다.

2. 실험

2.1 니켈 양극 제조

니켈전극의 제조에 사용된 활물질은 구형의 고밀도 수산화니켈(Ni(OH)₂, E-grade, Hall Chem. Co., USA)이며, 첨가제로는 CoO와 Zn(OH)₂를 사용하였다. 공침된 첨가제의 효과를 조사하기 위하여 Co와 Zn가 공침된 수산화니켈(Hall Chem. Co., USA)을 사용하였다. 전극 기판으로는 두께가 1.3 mm인 Ni foam(CELMET, Sumitomo Electric Ind., Japan)을 사용하였으며, 2 %(w/w) sodium carboxymethyl cellulose(CMC) 수용액과 60 %(w/w) PTFE 현탁액을 점성제로 사용하였다.

니켈전극의 제조방법은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 수산화니켈에 일정량의 첨가제를 넣어 건조 혼합한 후 CMC 수용액[활물질 : CMC 수용액 = 4 : 1]을 넣어서 혼합기(Shinagawa Machinery Works Co., Japan)에서 30분간 혼합하였다. 이때 전극조작시 활물질이 탈락하는 것을 방지하기 위하여 활물질의 1 %(w/w)에 해당하는 PTFE 현탁액을 같이 혼합하였다. 이 혼합물을 본 연구실에서 설계 제작한 수직형 도포기에 넣어 Ni foam 기판에 도포하여 180 °C에서 건조하였으며, 이 전극을 0.65 mm의 두께로 눌러 36 mm × 115 mm의 크기로 잘라서 사용하였다.

2.2 금속수소화물 음극 제조

금속수소화물전극의 활물질은 입자 크기가 72 μm 이하인

$MmNi_{3.6}Al_{0.4}Mn_{0.3}Co_{0.7}$ (Auerstore 5, Treibacher Auermet Co., Austria)를 사용하였으며, 도전제로는 Ketjen black(ECP600, Aramak Co., USA), 그리고 점성제는 니켈전극에서와 같은 조성의 CMC 수용액과 PTFE 현탁액을 사용하였다.

금속수소화물전극의 제조방법은 CMC 수용액과 PTFE 현탁액의 혼합비 및 혼합시간은 니켈전극의 제조방법과 같고 건조 온도만 220 °C로 하였으며, 전극의 두께를 0.45 mm, 크기는 36 mm × 140 mm로 하였다. 또한 전극표면에 발수층을 제공하기 위하여 전극을 PTFE 현탁액에 일정 시간 함침시켜 꺼내 말린 후 사용하였다.

2.3 전지 조립

전지의 조립은 Fig. 2에 나타낸 것과 같은 공정을 따랐으며, 격리막은 두께가 0.15 mm인 polyamide(FT-540, Japan Vilene, Japan)를 사용하였고, 전해액은 31 %(w/w) KOH + 10 %(w/w) LiOH용액을 제조하여 3.4 g을 진공 주입하였으며, 전지조립에 사용한 기기들은 연구실에서 설계 제작하여 사용하였다. 이렇게 제조한 4/5A형 전지의 니켈전극의 이론용량은 약 1550 mAh이고, 금속수소화물전극의 이론용량은 약 2500 mAh으로 전지의 용량이 양극에 의해 제한되었다.

2.4 전지의 활성화 및 충방전 시험

시험 전지는 조립하여 50 °C에서 3일간 숙성시킨 후 성능을 시험하였고, 전지의 용량과 수명시험은 Maccor사의 전지 수명 시험기를 사용하였으며 모든 실험은 상온에서 하였다. 전지의 내압 측정은 본 실험실에서 제작한 장치를 사용하였다.

활성화 조건에 따른 전지의 수명특성을 시험하기 위하여 Table 1과 같은 조건을 설정하여 시험하였으며, 수명시험은 가장 일반적인 충방전 형태인 정전류 충방전 방식을 사용하였다.

충전방식은 과충전으로 인한 전지의 내압상승과 전지의 온도가 급격히 상승하는 것을 피하기 위하여 Ni/MH 전지에서 많이 사용하는 $-dV(10\text{ mV})$ 제어 방식을 사용하였다. 즉, 활성화가 끝난 전지를 1.4 A의 전류로 1.0 V까지 방전한 후 1.4 A의 전류로 다시 충전할 때 충전말기에 전압의 감소값이 10 mV일 때 충전을 중단하였다.

Table 1. Activation method of Ni/MH battery

Method 1 ;

- (1) 200 mA × 4 h charge / 200 mA × 0.6 V discharge
- 200 mA × 6 h charge / 200 mA × 0.6 V discharge
- 200 mA × 8 h charge / 200 mA × 0.8 V discharge
- (2) 600 mA × 120% charge / 600 mA × 0.8 V discharge (10 cycles)
- (3) 1.0 A × -ΔV(10 mV) charge / 1.0 A × 0.9 V discharge (10 cycles)

Method 2 ;

- (1) 140 mA × 15 h charge / 15 min rest
- 280 mA × 0.6 V discharge / 1 min rest
- 140 mA × 0.6 V discharge / 1 min rest
- 70 mA × 0.6 V discharge (3 cycles)
- (2) 1.0 A × -ΔV(10 mV) charge / 1.0 A × 0.9 V discharge (10 cycles)

3. 실험결과 및 고찰

3.1 니켈전극의 첨가제의 영향

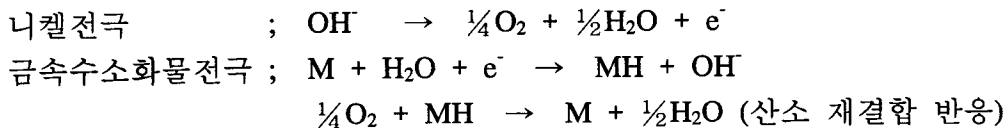
니켈전극에 대한 여러 첨가제의 효과를 Fig. 3에 나타내었다. 첨가제를 넣지 않은 니켈전극은 초기 방전용량이 매우 작으며 충방전에 따른 용량감소가 큰 것을 알 수 있으며, Zn(OH)₂만 첨가한 전극은 역시 초기 방전용량이 작으나 충방전에 따른 용량감소는 되지 않는 것으로 보아 Zn(OH)₂는 니켈전극의 충방전 능력에 효과가 있음을 알 수 있다. CoO는 니켈전극의 초기 방전용량을 크게 증가시키나 충방전 능력에는 효과가 작은 것을 알 수 있으며, 따라서 CoO와 Zn(OH)₂를 같이 첨가하면 전극의 방전용량과 충방전 능력이 좋아지는 것을 알 수 있다.

고밀도 수산화니켈을 제조할 때 첨가제로 Co와 Zn를 공침시킨 수산화니켈로 전극을 제조하여 시험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 공침된 Co는 전극의 용량을 증가시키지 못하며, Zn 역시 큰 효과가 없는 것으로 나타났다. 그러나 Zn가 공침된 수산화니켈에 CoO를 첨가하면 전극의 방전용량은 크게 증가하지만 CoO와 Zn(OH)₂를 첨가한 전극에 비하여 초기 활성화가 잘 되지 않아 전체적인 성능은 약간 감소하는 것을 알 수 있다. CoO, Co₃O₄, Co(OH)₂

와 같은 Co화합물 중에서 CoO의 효과가 가장 크게 나타나는 것은 전해액으로 사용하는 KOH용액에 대한 용해도가 CoO가 가장 커서 KOH 용액에서 푸른색의 착물을 형성한 후 검은 색의 β -CoOOH 침전을 형성하여 proton 전도도를 증가시키기 때문이다. 그러나 공침된 Co는 β -CoOOH를 만들지 못하므로 전극의 용량증가에 큰 효과를 나타내지 못하는 것으로 사료된다. 그러므로 CoO를 첨가하여 전지를 제조하였을 때 전극 속의 CoO가 전해액에 녹은 후, 다시 β -CoOOH로 침전되는 과정을 원활히 해 주기 위하여 50 °C의 오븐에서 3일간 보관한 후 사용하였다.

3.2 전지의 내압변화

Fig. 5에는 금속수소화물전극의 표면을 PTFE 현탁액으로 처리하여 발수층을 형성한 전극과 처리하지 않은 전극의 충방전 시험 결과를 비교하였다. 발수층이 없는 금속수소화물전극으로 제조한 전지는 급격한 용량감소를 나타내며 또한 전지의 내압 증가로 인한 상당량의 전해액이 vent를 통하여 유출되는 것을 볼 수 있었다. Ni/MH 전지는 충전말기에 니켈전극에서 물이 전기분해되어 산소가 발생하게 되므로 밀폐형 전지에서는 발생하는 산소를 물로 다시 환원시켜주는 산소 재결합 방식을 이용하여 전지의 내압상승으로 인한 외형적 파손이나 용량감소를 방지하고 있다. 금속수소화물전극을 표면처리하면 다음의 반응식과 같이 니켈전극에서 발생한 산소가 금속수소화물과 쉽게 반응하여 물로 환원되어 전지 내압의 상승을 막을 수 있다.



따라서 표면처리한 전극을 사용한 전지에서는 급격한 용량감소나 전해액의 유출이 없었으며 충방전 특성이 우수함을 알 수 있다.

Fig. 6은 표면처리한 전극을 사용한 전지를 3.0 A로 충전하였을 때 전지의 내압과 표면온도 및 전지의 전압 변화를 나타낸 것이다. 전지를 약 2C 방전율의 높은 전류로 충전하여도 전지의 내압이 약 11 kg/cm²로 vent 압력(14~20 kg/cm²)보다 낮아 전해액의 유출로 인한 용량 감소가 없으며, 전지 표면의 온도도 약 33 °C로 높지 않으므로 금속수소화물전극을 PTFE로 표면처리하면 그 효과가 우수함을 알 수 있다.

3.3 활성화조건의 영향

전지 조립이 끝난 Ni/MH 전지의 전극활물질들은 모두 방전된 상태와 같으며, 각 전극의 활물질들이 전기화학적으로 비활성화 상태에 있으므로 이들을 효과적으로 활성화 시켜주는 방법이 전지의 성능과 밀접한 관련이 있으며, 특히 니켈전극의 활성화가 매우 중요한 것으로 여겨진다. 전지를 처음 충전하면 활물질이 비활성화되어 있어서 충전효율이 매우 낮고 만충전 시키기가 매우 힘들다. 따라서 초기 활성화는 작은 전류로 수회 충방전하여 활물질이 전기화학적 활성을 갖게 하며, 각 제조사별로 전지 특성에 맞춰 개발하고 있다.

Fig. 7에는 Table 1과 같이 작은 전류로 방전용량의 약 1/2을 충전시켜 방전한 후 충전시간을 단계적으로 증가시켜서 활성화하는 방법(Method 1)과 작은 전류로 방전용량의 약 1.5 배를 과충전시킨 후 방전 전류를 단계적으로 감소하여 충분히 방전시켜 활성화하는 방법(Method 2)이 전지의 충방전 특성에 미치는 영향을 비교하였다. Method 1은 5회, 그리고 Method 2는 3회의 충방전에서 활성화가 이루어짐을 알 수 있으며, 이 때 소요되는 시간은 약 48시간으로 비슷하였다. 두 활성화 방법이 전지의 방전용량에 있어서는 큰 차이를 보이지 않았으나 전지의 수명 특성에는 Method 2가 매우 유리하며, Method 2의 활성화 방법으로 활성화 시킨 전지를 1C 방전율(1.4 A), 100 % 방전심도로 수명 시험하였을 때 1400 mAh 이상의 방전용량과 약 1200회 이상의 충방전 수명을 나타내었다.

4. 결론

고밀도 수산화니켈로 제조한 니켈전극과 표면처리한 금속수산화물전극으로 제조한 Ni/MH전지의 특성을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) CoO와 Zn(OH)₂를 같이 니켈 전극에 첨가하였을 때 가장 우수한 성능을 나타내었으며, 금속수산화물전극의 표면에 발수층을 형성하면 전지의 내압 상승이 억제됨을 알 수 있었다.
- (2) Ni/MH 전지에서 과충전을 하지 않고 충전전류를 단계적으로 증가시키는 초기 활성화 방법이 전지의 수명에 유리함을 알 수 있었다.
- (3) 소형(4/5A) 밀폐형 Ni/MH 전지를 제조하여 1C 방전율(1.4 A), 100 % 방전심도, -ΔV(10 mV)의 충전조건으로 충방전하였을 때, 1400 mAh 이상의 방전

용량과 약 1200회 이상의 충방전 수명을 나타내었다.

참고문헌

1. Oshitani, M., Takashima, K. and Matsumara, Y.: Proc. of the Symposium on Nickel Hydroxide Electrodes, 197(1989).
2. Hara, T., Yasuda, N., Takeuchi, Y., Sakai, T., Uchiyama, A., Miyamura, H., Kuriyama, N. and Ishikawa, H.: *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2450(1993).
3. Sakai, T., Muta, K., Miyamura, H., Kuriyama, N. and Ishikawa, H.: Proc. of the Symposium on Hydrogen Storage Materials, Batteries, and Electrochemistry. 59(1992).
4. 강홍렬 등저: “소형고성능 니켈-수소 전지 제조 기술개발”, 한국표준과학연구원(1994).
5. Oh, S. H., Lee, J. B., Bang, B. K. and Kang, H. Y.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**(1), 50(1996)

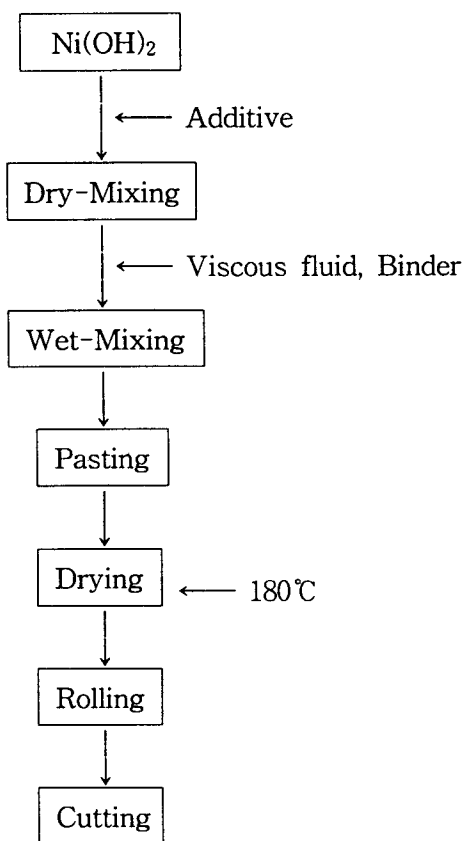


Fig. 1. Manufacturing procedure of paste type Ni electrode

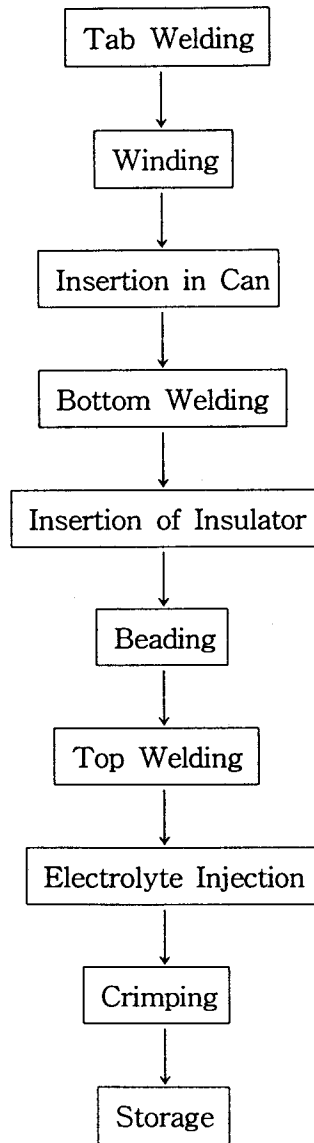


Fig. 2. Assembly procedure of Ni/MH battery

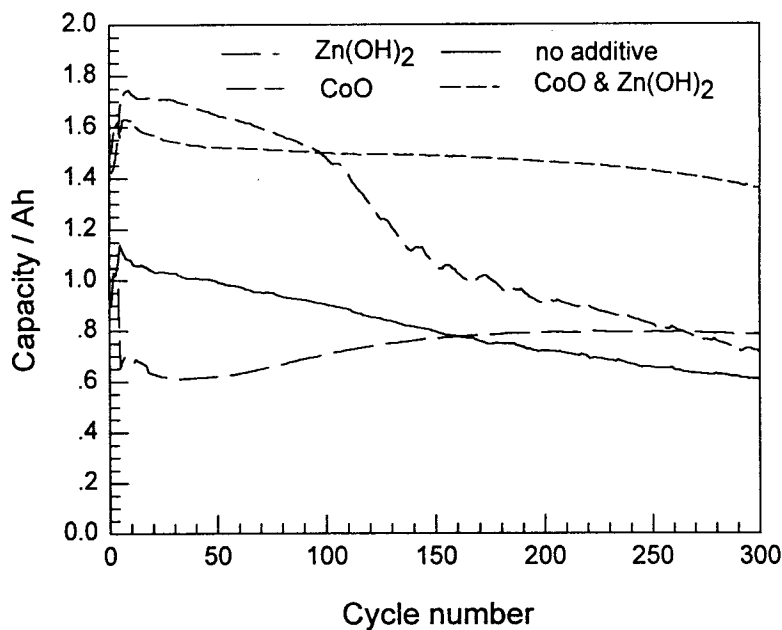


Fig. 3. Effect of additives on discharge capacity for Ni electrode

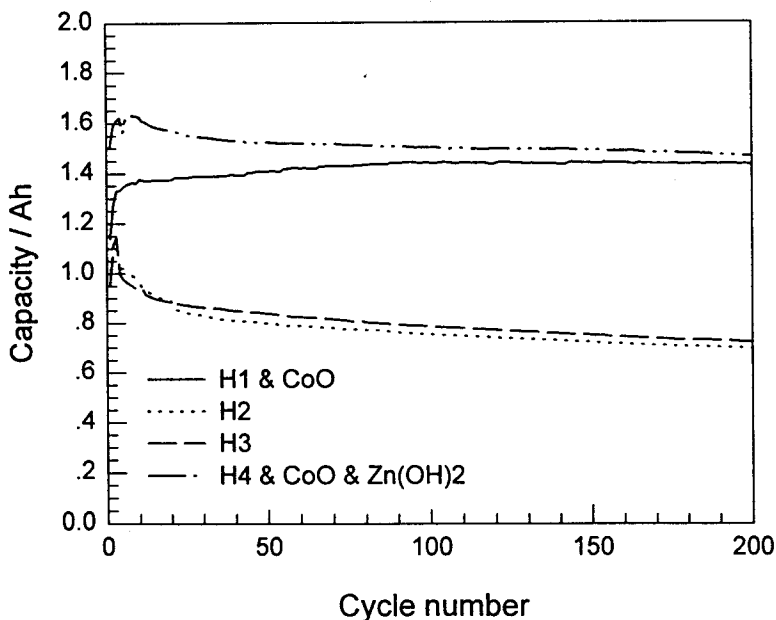


Fig. 4. Effect of co-precipitated nickel hydroxide on discharge capacity for Ni electrode.

H1: Ni 57.04%, Co 0.64%, Zn 4.78%

H2: Ni 56.46%, Co 2.72%, Zn 2.85%

H3: Ni 55.02%, Co 3.05%, Zn 4.64%

H4: pure nickel hydroxide

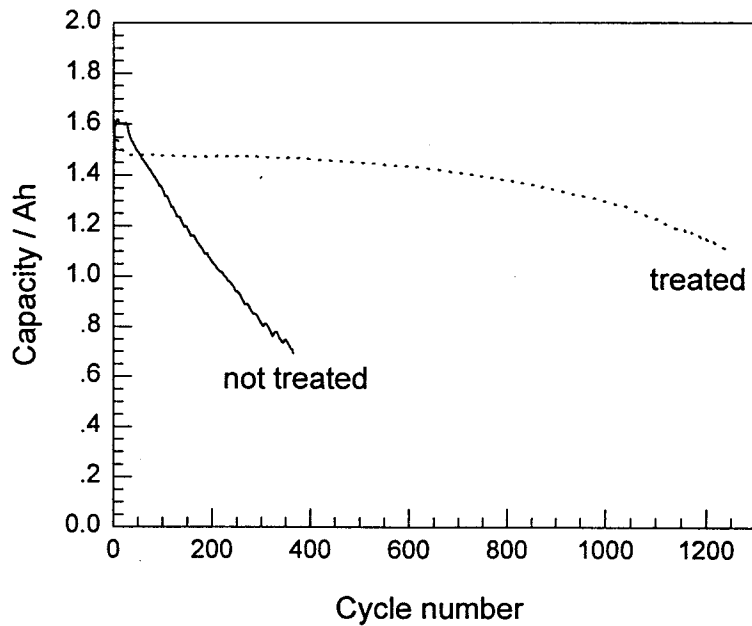


Fig. 5. Effect of PTFE treatment on discharge capacity for MH electrode

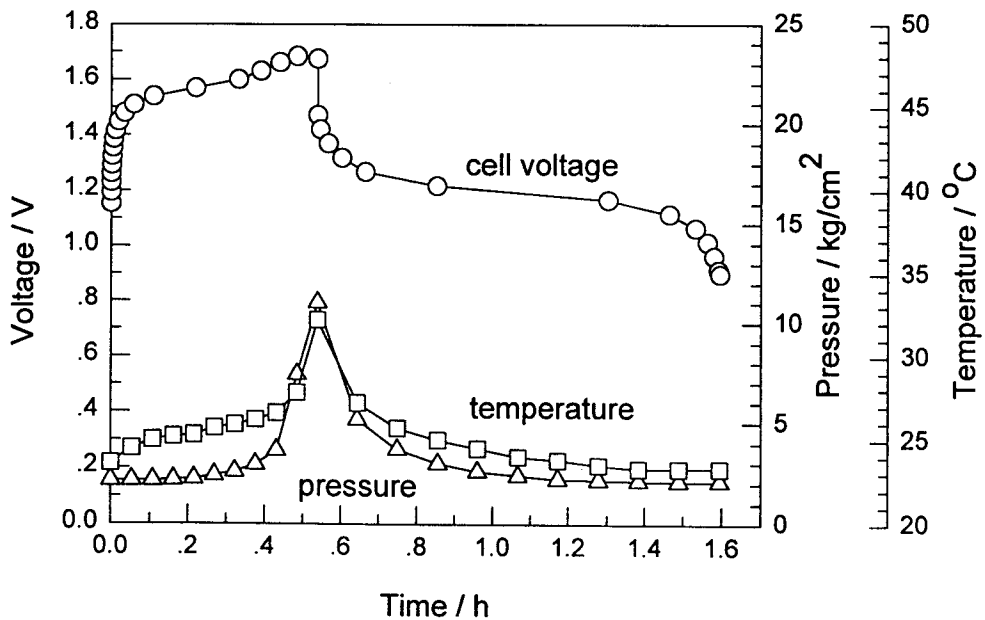


Fig. 6. Cell voltage, temperature, and pressure changes for MH electrode treated with PTFE solution

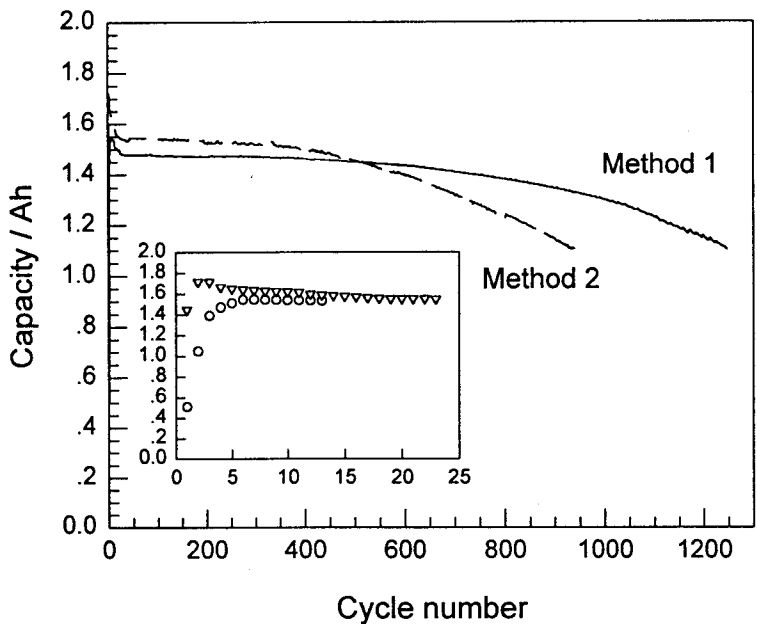


Fig. 7. Effect of activation methods on cycle life for Ni/MH battery