

니켈/철 축전지의 철전극에 관한 연구(I) -철전극의 고이용률화-

김 운 석 · 조 원 일 · 조 병 원 · 윤 경 석 · 신 치 범*

한국과학기술연구원 화공연구부

*아주대학교 화학공학과

(1993년 6월 7일 접수, 1993년 8월 21일 채택)

A Study on Iron Electrode of Ni/Fe Battery(I) -High Utilization of Iron Electrode-

Un-Suk Kim, Won-Il Cho, Byung-Won Cho, Kyung-Suk Yun, and Chee-Burm Shin*

Div. Chem. Eng., KIST, Seoul 136-791, Korea

*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Ajou Univ., Suwon 441-749, Korea

(Received June 7, 1993, Accepted August 21, 1993)

요 약 : 고성능 니켈-철 축전지를 개발하기 위하여 알칼리 축전지로 이론적 용량밀도가 높고 저공해성, 저렴한 가격, 자원의 풍부성 등의 우수한 장점을 가지고 있는 철전극에 대한 연구를 수행하였다. 충전방전반응의 특성을 전위주사법, SEM, XRD 분석으로 조사하였으며, 또한 전극용량을 정전류 충전방전시험법으로 조사하였다. 철의 순도와 입자크기가 전극용량에 크게 영향을 미쳤으며, 첨가제 Na₂S는 전극의 부동태화를 방지하고 수소과전압을 높여 전극용량을 20% 정도 증대시켰다. 전극의 안정성과 용량은 Ni-fibrex와 foamed Ni 집전체를 사용하여 증대시켰으며, 또한 소결온도에 영향을 받았다. 전극용량은 350 mAh/g(0.2 C)으로 나타났는데, 이는 이용률 36%에 해당한다.

Abstract: A study on the iron electrode which is a good material for alkaline battery because of its superior characteristics including high theoretical capacity density, low toxicity, low cost and inexhaustible supply was performed to develop high performance nickel-iron secondary battery. The characteristics of charge-discharge reaction were examined by cyclic voltammetry technique, SEM and XRD analysis. The capacity of the test electrodes was determined by the constant current charge-discharge method. It was found that the purity and particle size of iron material were the major determinant factors of electrode capacity. With the addition of Na₂S into the electrolyte, the capacity of electrode was increased about 20% caused by the prevention of passivation and the increase of hydrogen overpotential. The stability and capacity of electrode were increased with the use of Ni-fibrex and foamed Ni collectors and also depended on the sintering temperature. The capacity of electrode was 350 mAh/g(0.2 C) which corresponded to 36% utility.

1. 서 론

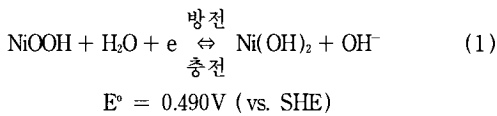
최근들어 에너지, 환경 및 경제적인 측면에서 고성

능축전지의 개발이 절실하게 요청되고 있으며, 이러한 요구에 대응하는 신형 2차 전지 중의 하나로서 철을 음극으로 사용한 니켈-철 축전지가 있다. 이 전지

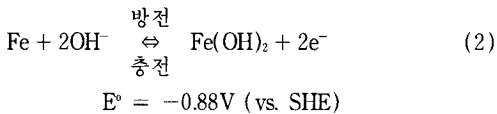
는 기본적으로 Ni-Cd 축전지의 카드뮴 음극을 철음극으로 바꾼 것으로서, 이론적 용량밀도가 매우 높고, 공해가 적으며, 가격이 저렴하다는 장점을 가지고 있어서 2차 전지로서 주목을 모으고 있다. 특히 아연을 사용할 때 발생하는 수지상의 성장이나 형태 변형이 이루어지지 않는 장점이 있다. 그러나 이러한 장점이 있는 반면에 철은 알칼리 용액 중에서 수소발생전위 보다 약 50mV 낮은 평형전위를 나타내고, 수소과전압이 낮기 때문에 충전중이나 방치 중에 수소가스가 발생하여 충전효율 저하[1-10] 및 자기방전율이 높음[2, 11, 12] 문제점을 가지고 있다.

니켈-철 축전지는 양극으로 니켈전극, 음극으로 철전극, 전해액으로는 KOH 수용액을 각각 사용하는 상온 동작형 알칼리 축전지로 그 충전반응은 다음과 같다.

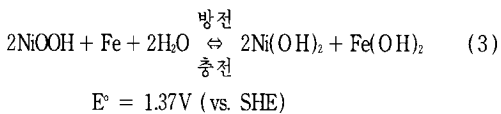
양 극



음 극



전반응



니켈-철 축전지는 이론적 에너지 밀도가 납축전지(170 wh/kg)나 니켈-카드뮴 축전지(210 wh/kg)보다 높은 270 wh/kg 정도이다. 철 전극은 초기에는 니켈전극과 마찬가지로 paste식을 사용하다가 고이용률화 및 급속충방전을 목적으로 근래에는 소결식 전극의 개발에 관심이 모아지고 있다[13-15]. Westinghouse 사에서는 방전특성을 향상시키기 위하여 복합형 전극을 개발하였는데, 이 전극은 금속섬유를 확장금속판(expanded metal sheet) 위에서 소결시켜서 제작한 복합형 집전체에 탄소계 도전재를 혼합한 산화철을 충전하여 환원시킨 후 성형 건조하여 제조하는 다공질전

극이다. 수명시험 결과 1000회 이상에서도 안정한 특성을 나타낸다고 보고하였다[13]. 일본의 마쓰시다전기(주)에서는 철의 고이용률화를 얻기 위하여 전극재료로 쓰이는 각종 철분에 대한 소결조건을 검토하였는데, 그 결과 시판 각종 철분, 산화철(III), 수산화철(III) (FeOOH) 및 전해철 중에서 수산화철을 환원하여 얻은 다공성 철분 소결체가 가장 높은 이용률을 나타내었으나, 경제적 측면에서 볼 때 전해철이 가장 적합한 것으로 보고하였다[7-9, 11, 12].

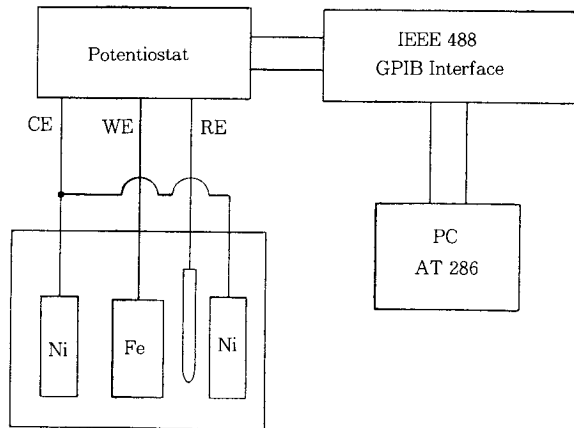
본 연구에서는 철전극의 고이용률화를 위하여, 철전극의 물성, 분극특성 및 충전특성에 대한 연구를 실시하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치

본 실험에서는 전위주사법에 의한 철전극의 분극특성 및 정전류 충전 시험법에 의한 철전극의 충전 특성조사 실험을 수행하였는데, 철전극의 분극특성 및 충전특성 조사는 Fig. 1과 같은 실험장치를 사용하였다. 분극특성곡선은 Potentiostat(EG & G Co., Model 273)을 개인용 컴퓨터와 연결하여 구하였고, 충전 실험은 Multistat(영국 Sycopel Scientific Co.) 충전 시험기를 사용하여 실시하였으며, 이때 기준전극(Hg/HgO)에 대한 철 전극의 전위변화는 Chart Recorder(Gold Star-Honeywell Co., DPR 500)를 사용하여 기록하였다.

전해조는 용량 216ml(내부직경 50mm, 높이 110mm)의 초자동기를 사용하였으며, 니켈전극은 현재 소형



(a)

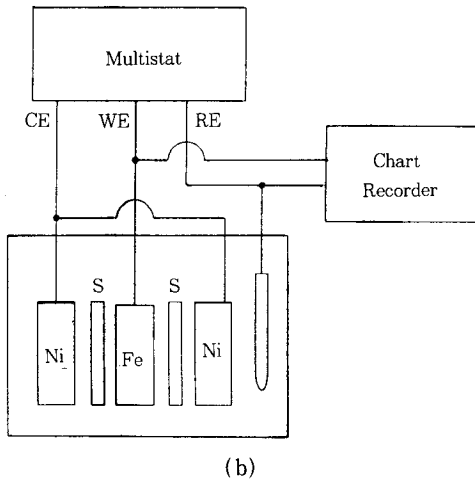


Fig. 1. Experimental apparatus for the investigation of polarization(a) and charge-discharge(b) characteristics of iron electrode.

니켈-카드뮴 축전지에서 사용되는 소결식 니켈전극을 KOH용액과 증류수로 번갈아 가면서 충분히 수세하고 반전지 시험으로 전기성능을 확인한 후 철 전극의 양면에 미국 Hollingsworth & Vose Co.의 Polyamide 분리막을 사이에 두고 설치하였다.

2.2. 실험방법

철 전극은 철의 고이용률화를 위하여 철-paste를 도포한 후 수소 분위기 하에서 소결하는 소결식 방법으로 제조하였다. 입자크기, paste조성, 집전체 및 소결조건은 실험조건에 따라서 다소 상이하지만 그 일

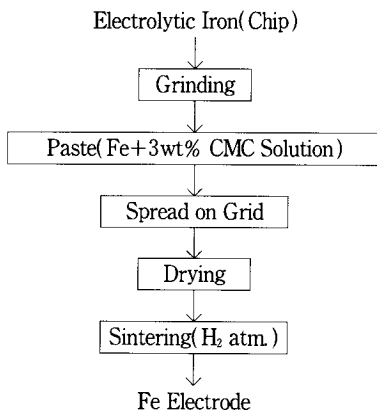


Fig. 2. Manufacturing process of iron electrode.

반적인 제조공정은 Fig. 2에 나타난 바와 같다. 여기서 철전극의 크기는 20mm × 20mm로 하였으며, 활물질의 양은 대략 1.1g 정도가 되도록 하였다.

전위주사법에 의한 철전극의 분극곡선을 구하는데 있어서 전위주사속도는 1mV/sec로 하여 충방전특성이 잘 나타나도록 하였으며, 실험은 상온에서 실시하였다. 충방전 실험은 정전류 시험법을 이용하여, 대부분의 축전지시험에 적용되는 방전율인 5시간 방전율(0.2C) 정도가 되도록 실시하였다. 충전은 일정 전류 (80mA 또는 100mA)로 일정시간 동안 하였으며, 방전은 충전시와 동일한 전류(-80mA 또는 -100mA)로 철전극의 기준전극(Hg/HgO)에 대한 전위가 -0.6V(2차 방전) 혹은 -0.75V(1차 방전)에 이를 때까지 실시하였다. 충전시간은 충방전 효율이 80%가 되도록 하였으며, 실험은 철의 고이용률화를 위하여 철분의 순도효과, 철 입자의 크기효과, Na₂S 첨가효과, 집전체 효과 및 소결온도효과 등에 대하여 실시하였다. 전해질은 30% KOH + 20g/l LiOH용액에 Na₂S를 첨가한 용액을 사용하였으며, 전해질 온도는 변수효과를 잘 파악할 수 있는 조건으로 조절하여 실험하였다.

철분의 순도효과실험에서는 철분의 종류를 -45μm 크기의 공업용 환원철(순도 90%), 시약급 환원철(순도 97%) 및 전해철(순도 99.9%)로 하였으며, 철 입자크기효과실험에서는 99.9% 전해철에 대하여 철 입자 크기를 +351μm, 175~351μm, 45~175μm, -45μm, -10μm로 변화시켜 실험하였다. Na₂S 첨가효과 실험에서는 -45μm 크기의 전해철에 대하여 Na₂S · 9H₂O의 용액 내 농도를 1g/l, 2.5g/l, 5g/l, 7.5g/l, 10g/l 및 12.5g/l로 변화시켜, 그 첨가효과를 조사하였다. 집전체효과 실험에서는 800°C, 30분의 소결조건에서 Ni 도금된 Fe 망(24mesh), Cu 도금된 Fe 망(24mesh), 미국 National-Standard사의 Ni-fibrex(기공도 95%)와 본 연구실에서 발포우레탄에 무전해니켈 및 전기니켈도금으로 제조한 foamed Ni(기공도 95%, 측정방법[6]) 집전체에 대하여 실험을 실시하였다. 소결온도효과 실험에서는 삼차원 구조의 집전체인 Ni-fibrex와 foamed Ni를 사용한 전극의 안정성이 매우 우수하므로 전극제조시 소결온도의 저하를 기할 수 있기 때문에 소결시간을 30분으로 고정하고, 소결온도를 800°C, 700°C, 600°C, 500°C 및 400°C로 변화시켜 소결온도 변화에 따르는 영향을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반전지의 총방전 특성

전해철전극 반응의 해석 및 총방전 특성을 조사하기 위하여, 전위주사법으로 철전극의 분극 특성을 조사한 결과 Fig. 3과 같이 나타났다. 방전시의 분극 특성을 보면 -0.7V 와 -0.5V(vs. Hg/HgO) 부근의 전위에서 2개의 다소 완만한 정점이 나타났는데, 이는 이미 잘 알려진 바와 같이 철의 방전반응이 두 단계로 이루어져 있음을 나타내고 있다.

이에 반하여 충전시에는 두 개의 정점이 뚜렷이 나타나지 않고, -1.1V 부근의 전위에서의 정점만 뚜렷하게 나타났다. 또한 정점을 나타낸 후에 전류가 감소하다 다시 증가하였는데, 이는 수소발생반응이 일어나는 것이다.

철전극의 총방전 특성을 보다 정확하게 알아내기 위하여 정전류 총방전시험에 의한 특성조사를 하였으며, 그 결과 Fig. 4와 같은 전형적인 총방전곡선이 나타났다. Fig. 4에서 보듯이 방전시에는 2개, 충전시에는 3개의 평탄부가 나타났는데, 방전시에는 Fe가 Fe(OH)₂로 산화되는 1차 방전(a 영역)과 Fe(OH)₂가 Fe₃O₄ 혹은 Fe(OH)₃나 FeOOH로 산화되는 2차 방전(b 영역)으로 이루어져 있다. 충전시에는 2차 방전 생성물이 Fe(OH)₂로 환원되는 1차 충전(c 영역)과 Fe(OH)₂가 Fe로 환원되는 2차 충전(d 영역)의 두

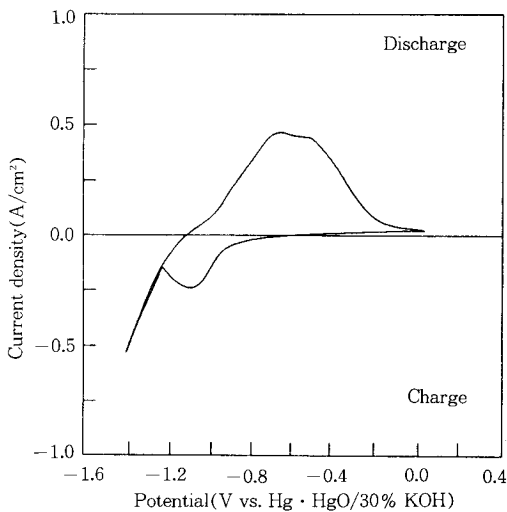


Fig. 3. Polarization curve of iron electrode(-45 μ m 99.9% Fe, Ni-fibrex, sintering: 800°C/30min, 22°C).

반응으로 이루어져 있으며, 또한 산화철이 거의 환원되어 철로 변화되면 철전극에서 물이 분해하여 수소 가스를 발생하는 반응(e 영역)이 일어나게 된다.

1차 방전의 경우는 대부분 연구자들이 일치된 의견을 보이고 있으나 2차 방전인 경우는 앞서 언급한 바와 같이 여러 의견들을 제시하고 있다. 따라서 이를 명확히 하기 위하여 Na₂S가 첨가되지 않은 전해질에서 1차 방전과 2차 방전 후의 철전극에 대한 X-ray diffraction 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 이 결과에 의하면 1차 방전인 경우는 예상한 바와 같이 방전생성물이 주로 Fe(OH)₂이었으며, 2차 방전인 경우는 반응하지 않은 Fe(OH)₂ 일부와 Fe₃O₄로 구성되는 생성물인 것으로 나타났다. 이상의 결과들을 종합하여 각 평탄영역에서의 총방전 반응식을 정리하면 다음과 같다.

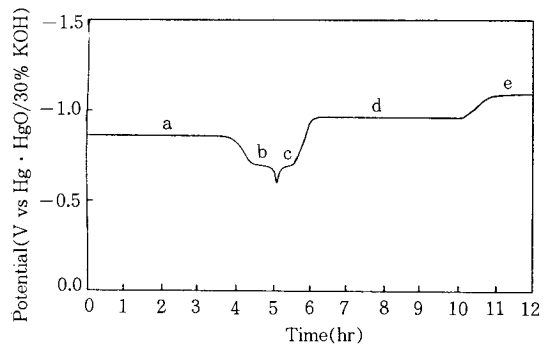
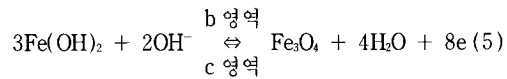
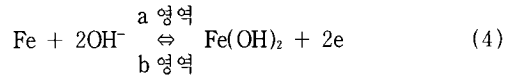
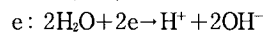
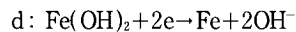
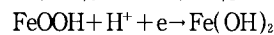
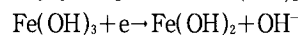
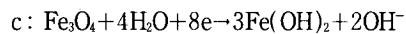
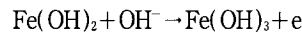
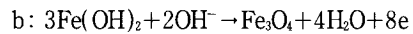
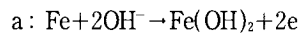


Fig. 4. Typical charge-discharge curve of iron electrode(-45 μ m 99.9% Fe, Ni-fibrex, sintering: 800°C/30min, 5g/l Na₂S · 9H₂O, 22°C, 80mA).



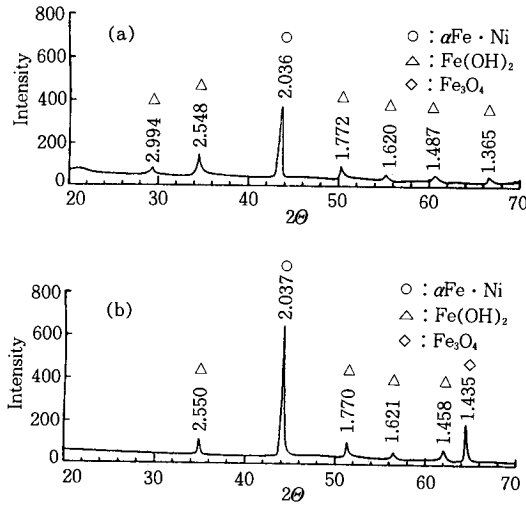
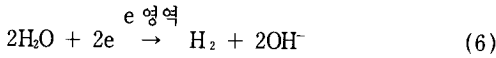


Fig. 5. X-ray diffraction spectra of electrode after 1st discharge (a) and 2nd discharge (b) (Cu target/filter(monochro.), 30kV/20mA).



이상의 반응식을 볼 때 철전극의 이론적 방전용량은 1차 반응만 실시할 경우는 960mAh/g Fe, 2차 방전까지 실시할 경우는 1280mAh/g Fe가 되며 이는 니켈양극의 이론용량 289mAh/g보다 훨씬 높다. 이처럼 철전극은 이론적 용량밀도가 높은 장점을 가지고 있으나 전술한 바와 같이 충전이 거의 이루어지면 철전극에서 수소과전압이 낮은 관계로 수소가 발생하는 단점을 나타내고 있다.

2차 방전의 경우는 전위가 급격하게 증가되는 (-850mV \rightarrow -650mV vs. Hg/HgO) 단점이 있고, 또한 충전시키는데 많은 전기량이 소모되고 충방전 회수를 증가시키기에 따라서 전극의 부동태화에 의한 용량이 저하되는 단점을 나타낸다는 보고도 있다[4]. 따라서 본 연구에서는 전극용량을 측정하는데 있어서 방전말기 전위를 1차 방전만 시킬 경우는 -0.75V (vs. Hg/HgO), 2차 방전까지 시킬 경우 -0.6V(vs. Hg/HgO)로 결정하여 실시하였다.

3.2. 철분의 순도효과

철분의 순도에 따른 방전특성 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 그림에서 보듯이 방전특성이 철분의 순도에

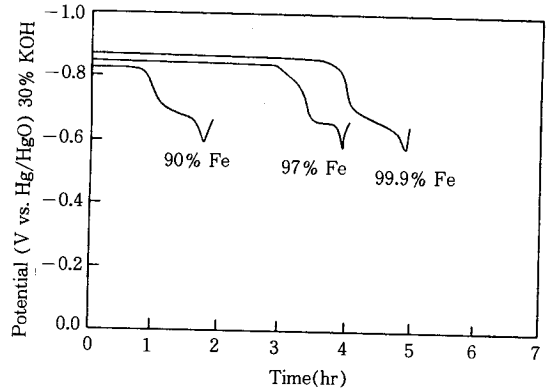


Fig. 6. Effect of iron purity on discharge characteristics(-45 μm , Ni-fibrex, sintering: 800 $^\circ\text{C}$ /30min, 5g/ ℓ $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 22 $^\circ\text{C}$, 80mA).

매우 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 90% 환원철의 경우는 방전특성이 매우 나빴으며 97% 환원철의 경우도 방전특성이 나쁜 것으로 보아서 철분의 순도가 매우 중요한 것으로 보이며, 특히 97% 환원철의 경우는 AA로 분석한 결과, Si과 Mn의 성분이 다량(0.17wt% Si, 0.44wt% Mn) 함유된 것으로 보아서 철 전극의 방전에 이러한 성분들이 매우 나쁘게 작용을 하는 것을 알 수 있었고 이는 다른 연구자들의 보고와 일치하였다[7]. 이러한 불순물들의 영향은 명확하게는 알려져 있지 않으나 이러한 원소들이 산화가 잘되는 것을 감안하여 볼 때, 이들 원소가 산화막을 형성하여 전극의 부동태화를 만들기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 철분의 순도는 99.9% 이상이 되어야 하며, 추후의 실험은 모두 99.9% 전해철에 대한 실험을 하였다. 전해철을 철분재료로 사용한 이유는 전해철이 순도가 높을 뿐만 아니라 가격이 상대적으로 저렴하기 때문이다.

3.3. 철입자 크기 효과

철분말의 크기에 따른 방전 곡선을 나타낸 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 이 결과에 의하면 방전 특성이 철분말의 크기에 매우 큰 영향을 받는 것을 알 수 있는데, 철분말의 크기가 작아질수록 방전 특성이 양호하게 나타났으나 -45 μm 와 -10 μm 에서는 그 효과가 미미하였다. 철 전극의 방전반응을 살펴 보면 철 표면이 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 로 산화되고, 방전을 계속함에 따라서 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 의 두께가 점점 증가하게 되므로 전기전도도가 감소하게 된다. 이러한 이유 때문에 철입자의 크

기가 증가되면 상대적으로 방전되는 철의 부분이 줄어들게 되므로 그 이용률이 낮아지게 된다. Fig. 6과 Fig. 7의 $-45\mu\text{m}$ 크기의 전해철에 대한 방전곡선을 비교하여 보면, Fig. 7의 경우 1차 방전이 길고 2차 방전이 짧게 나타났는데, 이는 전해질온도가 22°C 에서 30°C 로 상승함에 따라 나타난 현상이다. 이와 같이 철전극은 철이 용해되지 않는 범위에서 온도가 상승할수록 방전특성이 우수하게 나타나며, 온도효과에 대한 자세한 연구결과는 다음 보문에 게재할 계획이다.

3.4. 첨가제 효과

철전극의 이용률을 높이기 위하여 용액 내에 Na_2S 를 첨가한 다음 그 효과를 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타냈다. 그림에서 알 수 있듯이 Na_2S 를

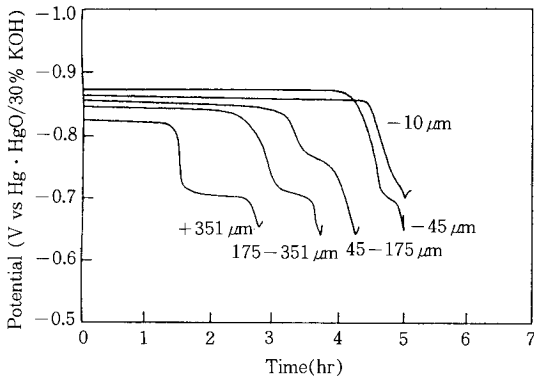


Fig. 7. Effect of particle size on discharge characteristics(99.9% Fe, Ni-fibrex, sintering: $800^\circ\text{C}/30\text{min}$, $5\text{g}/\ell$ $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 30°C , 80mA).

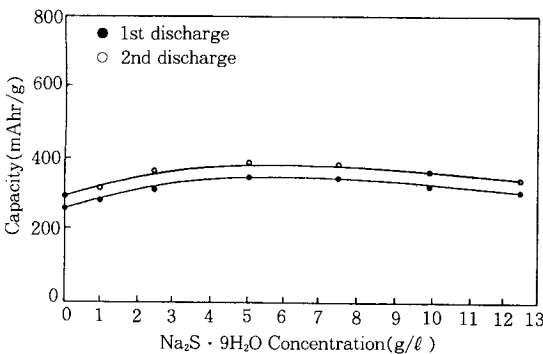


Fig. 8. Effect of Na_2S on the capacity of iron electrode($-45\mu\text{m}$ 99.9% Fe, Ni-fibrex, sintering: $800^\circ\text{C}/30\text{min}$, 22°C , 80mA).

첨가함에 따라 철전극의 용량이 상당히 증가하였으며 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 농도가 $5\text{g}/\ell$ 내외로 첨가되는 것이 바람직한 것으로 판단된다. Fig. 9는 Na_2S 를 첨가하지 않은 경우와 첨가한 경우의 충전곡선을 나타낸 것으로서, 첨가한 경우 제1차 방전의 방전시간이 길게 나타났으며, 또한 충전시 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 가 Fe 로 거의 다 전환되어 수소가스가 발생하는 시기에서 철전극의 전위가 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 이에 반하여 첨가하지 않은 경우에는 제1차 방전시간이 짧게 나타났으며 또한 충전시에도 전위가 더욱 빠르게 상승하는 것을 알 수 있다. 이는 첨가하지 않은 경우 충전시 수소가스가 많이 발생되어 충전효율이 크게 저하된다는 것을 알 수 있다. 이처럼 Na_2S 는 전극의 부동태화를 방지하고 전극의 수소과전압을 높여서 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 가 전부 Fe 로 환원된 다음에 수소 발생을 일으키게 하므로 충전 효율을 증가시키며 철의 이용률을 높일 수 있다. 따라서 Na_2S 첨가시에는 충전곡선에서의 수소발생 반응곡선이 뚜렷하게 나타나게 된다. 또한 Na_2S 는 본 실험에서는 확인하지 못하였지만 철전극의 자기방전을 억제하는 효과도 있는 것으로 보고되고 있다[2].

3.5. 집전체 효과

집전체가 철전극의 용량에 미치는 영향을 조사하였으며, 그 방전특성을 Fig. 10에 나타냈다. 이 결과에서 알 수 있듯이, Ni-fibrex나 foamed Ni을 집전체로 사용한 경우에는 철망에 니켈이나 구리를 도금한 집전체보다 철전극의 용량이 크게 나타났다. 이는

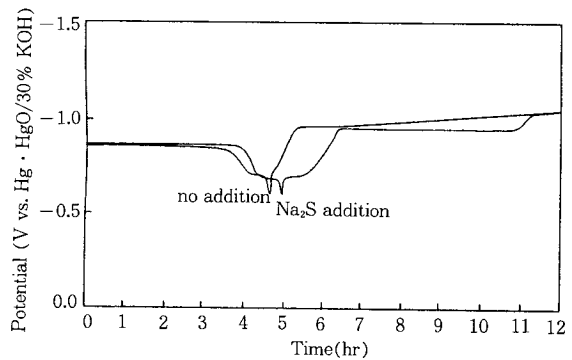


Fig. 9. Effect of Na_2S on charge-discharge characteristics($-45\mu\text{m}$ 99.9% Fe, Ni-fibrex, sintering: $800^\circ\text{C}/30\text{min}$, $5\text{g}/\ell$ $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 22°C , 80mA).

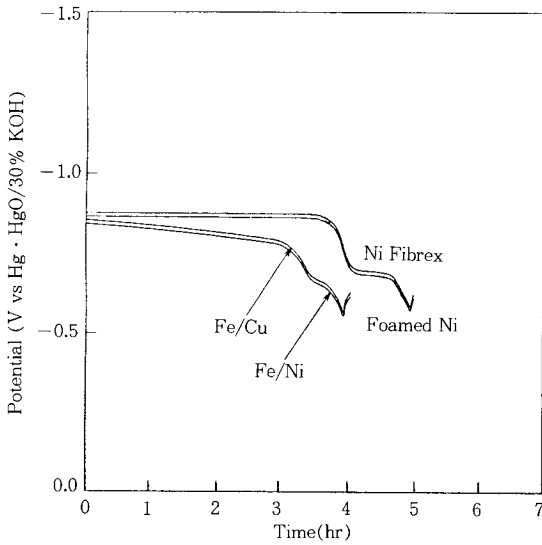


Fig. 10. Effect of grid on discharge characteristics (-45 μ m 99.9% Fe, sintering : 800 $^{\circ}$ C/30min, 5g/l Na₂S · 9H₂O, 22 $^{\circ}$ C, 80mA).

Ni-fibrex나 foamed Ni 집전체의 구조가 3차원적으로 구성되어 있어서 2차원적인 집전체 구조를 갖고 있는 철망보다 철의 이용률을 향상시킬 수 있었기 때문인 것으로 사료된다. 특히 Ni-fibrex나 foamed Ni의 장점은 철망을 사용한 전극의 제조시 소결공정 후 가끔씩 발생하는 전극의 균열현상이 전혀 나타나지 않는다는 점이다. 이러한 사실은 Ni-fibrex나 foamed Ni 집전체가 전극의 안정성에도 매우 양호한 효과를 주고 있음을 알 수 있는데, 그 이유는 이 집전체가 3차원적인 구조를 가지므로 소결시 철 입자의 수축에 따라서 발생하는 응력을 감쇄시키는 역할을 하기 때문인 것으로 사료된다.

3. 6. 소결온도효과

2차원적인 구조를 갖는 기존의 철망이나 니켈망을 사용하여 전극을 만들 때에는 전극의 안정성, 즉 기계적인 강도를 향상시키기 위하여 800 $^{\circ}$ C 정도의 고온에서 소결을 하지만 집전체로 Ni-fibrex나 foamed Ni과 같이 3차원적인 구조를 갖는 재료를 사용하면 전극의 안정성을 높일 수 있으므로 보다 낮은 온도에서 소결하는 것이 가능하다. 또한 궁극적으로는 소결하지 않고 paste식 방법에 의한 철 전극의 제작도 가능할 것으로 사료되며 본 연구에서는 일단적으로 소결

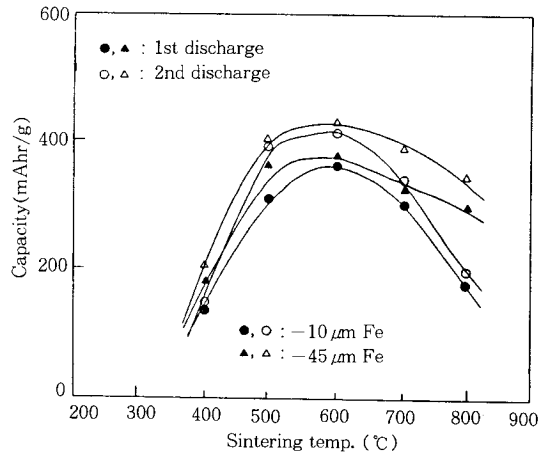
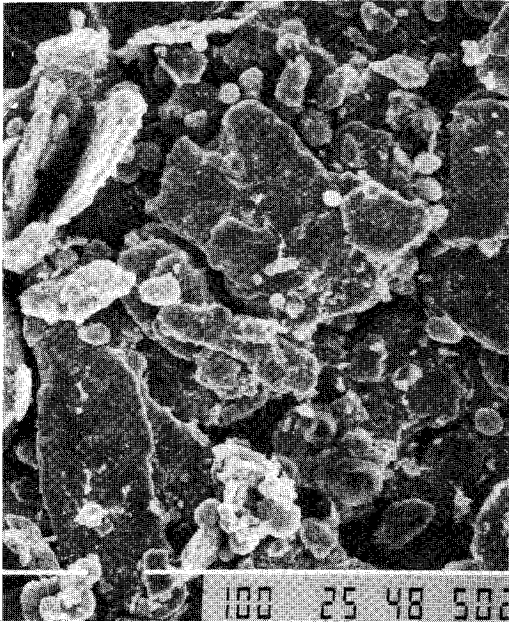


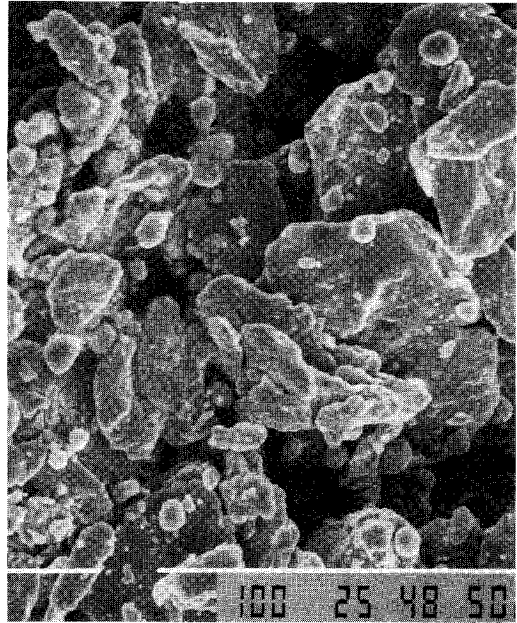
Fig. 11. Effect of sintering temperature and particle size on the capacity of iron electrode(99.9% Fe, Ni-fibrex, 5g/l Na₂S · 9H₂O, 22 $^{\circ}$ C, 100mA).

온도를 낮추는 실험을 실시하였다.

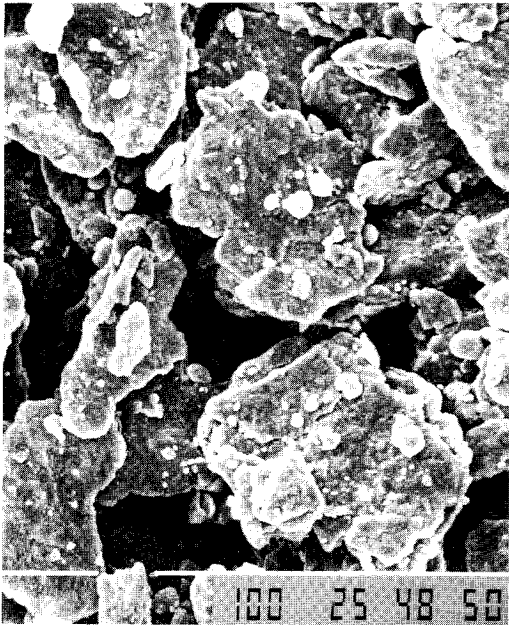
Ni-fibrex를 사용하여 -45 μ m와 -10 μ m 크기의 철분말에 대하여 소결온도변화에 따른 철 전극의 용량을 구하였으며, 그 결과를 Fig. 11에 나타냈다. 그림에서 알 수 있듯이, 소결온도가 낮아질수록 철 전극의 용량은 증가하여 600 $^{\circ}$ C와 500 $^{\circ}$ C에서 거의 포화상태를 이루다가 400 $^{\circ}$ C에서는 급격히 감소하였다. 이렇게 400 $^{\circ}$ C의 소결온도에서 제작한 철 전극이 급격한 용량감소를 나타내는 이유는 이 온도에서 소결이 거의 이루어지지 않았기 때문이며, 실제로 소결 후에 전극을 살펴 본 결과 결정체로 사용한 CMC의 분해가 거의 일어나지 않고 탄화된 상태로 남아 있는 것을 알 수 있었다. 따라서 이러한 결정체의 잔류와 소결이 일어나지 않은 관계로 전극의 전기 전도도가 극히 불량하였기 때문에 전극용량이 매우 나쁘게 나타난 것으로 보인다. Fig. 12는 -45 μ m 크기의 철분말을 사용하여 제작한 철 전극의 소결 후 표면을 SEM으로 관찰한 것인데, 이 결과에서 알 수 있듯이 소결온도가 증가할수록 소결이 많이 진행되어 기공도가 감소하는 것을 알 수 있었다. -45 μ m와 -10 μ m의 크기를 갖는 철분말을 원료로 한 전극의 용량을 비교하여 보면, -45 μ m 크기의 철분말로 만들어진 전극의 용량이 크게 나타났는데, 이는 기공도의 차이로 설명할 수 있으며, 이에 대해서는 다음에 언급하였다.



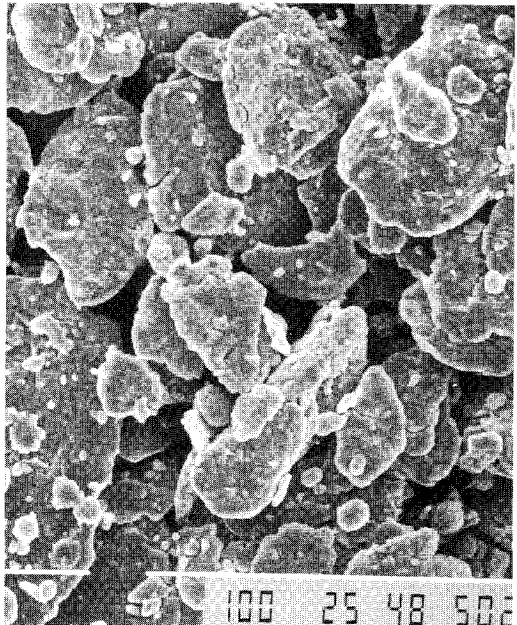
(a) 600°C



(b) 650°C



(c) 700°C



(d) 750°C

Fig. 12. SEM photographs of iron electrode after sintering($-45\mu\text{m}$ 99.9% Fe).

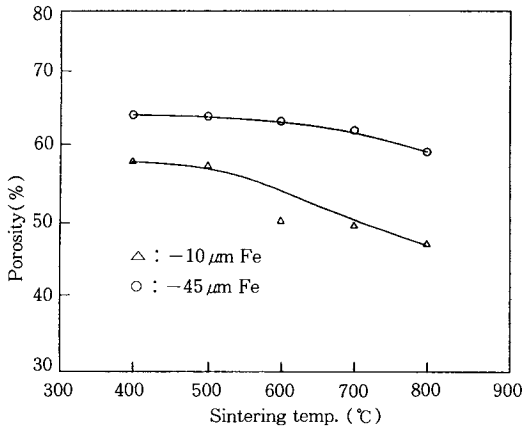


Fig. 13. Effect of sintering temperature on the porosity of iron electrode(sintering time: 30min).

SEM에 의한 표면관찰에 의해서도 기공도의 관찰이 가능하였지만 이를 정량화하기 위하여 기공도를 실험(측정방법[6])에 의하여 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 13에 나타냈다. 이 결과에서 알 수 있듯이 SME에 의한 표면관찰 결과와 일치하여 소결온도가 낮아질수록 기공도가 증가하는 것으로 나타났다. 또한 $-45\mu\text{m}$ 크기의 철분으로 만들어진 전극의 기공도가 $-10\mu\text{m}$ 크기의 철분으로 만들어진 전극보다 크게 나타났으며, 이로부터 $-45\mu\text{m}$ 크기의 철분으로 만들어진 전극의 용량이 크게 나타난 것을 설명할 수 있다. 이와 같이 소결이 충분히 이루어져 전극의 전기전도도가 유지되면서 기공도가 증가하면 철전극의 용량이 증가하게 되는데, 그 이유는 철전극의 기공 내에 용액이 많이 함침되어 전극으로의 OH^- 이온의 물질이동속도가 증가(농도분극 저하)하기 때문인 것으로 사료된다.

상기의 결과들을 종합하여 보면 본 연구로 상온에서 방전율 0.2C로 1차 방전만 시킬 경우 약 350mAh/g 의 방전용량을 갖는 철전극을 제조할 수 있는데, 이는 $\text{이용률} = (\text{실제 방전용량}) \div (\text{이론적 방전용량}) \times 100(\%)$ 로 계산하여 볼 때 약 36%로 매우 양호한 결과이다.

4. 결 론

고성능 니켈-철 축전지의 개발을 위하여 철 전극의 고이용율화에 대한 연구를 실시한 결과 다음과 같은

결론을 얻었다.

1. 철전극의 충방전 특성을 전위주사법 및 XRD로 조사한 결과 1차 방전생성물은 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 2차 방전생성물은 Fe_3O_4 로 나타났다.

2. 철분순도가 증가함에 따라 전극용량이 증가하였으며, 경제성을 고려하여 볼 때 99.9%의 전해질이 적당하였다.

3. 철입자의 크기가 감소함에 따라 전극용량이 증가하였으며, 최적의 철입자 크기는 $-45\mu\text{m}$ 이었다.

4. 용액 내에 Na_2S 를 첨가함으로써 철전극의 부동태화를 방지하고 수소과전압을 높여 전극용량을 증가시켰으며, 첨가량은 5g/l 내외가 적당하였다.

5. 집전체로 Ni-fibrex와 foamed Ni를 사용할 경우 철전극 용량 및 전극의 안정성이 증가하는 경향을 나타냈다.

6. 철전극의 용량은 방전율 0.2C에서 약 350mAh/g (이용률 36%)으로 나타났으며, 이용률에 근거한 최적의 소결온도범위는 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 로 나타났다.

감 사

이 논문은 1992년도 한국전력공사 지원자금으로 시행한 기술개발사업의 기술개발 결과 중 일부임을 밝힙니다.

참고문헌

1. P. C. Patil, W. J. Walsh, and J. F. Miller, US DOE Rep.(Conf-8610122), 48(1986).
2. L. Öjefors, *Electrochim. Acta*, **21**, 263(1976).
3. J. Hombro and Y. Matsumoto, *Denki Kagaku*, **43**, 264(1975).
4. P. R. Vassie and A. C. C. Tseung, *Electrochim. Acta*, **21**, 299(1976).
5. T. Mitsumata et al., National Technical Report, **24**, 330(1978).
6. C. S. Tong et al., *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1173(1982).
7. T. Mitsumata, T. Iwaki, and M. Fukuda, *Denki Kagaku*, **53**, 325(1985).
8. T. Mitsumata and T. Iwaki, *ibid.*, **53**, 413(1985).
9. T. Mitsumata et al., *ibid.*, **53**, 417(1985).
10. T. Mitsumata et al., National Technical Report, **27**, 911(1981).

11. T. Mitsumata et al., *Denki Kagaku*, **53**, 491 (1985).
12. T. Mitsumata, N. Hoshihara, and T. Iwaki, *ibid.*, **53**, 614(1985).
13. 高橋祥夫, 二又政之, 大阪工業技術試驗所季報, **37**, 125(1986).
14. C. Chakkaravarthy et al., *J. Power Sources*, **35**, 21(1991).
15. 江黒高志 外, 日本 公開特許公報 平2-75168 (1990).