

Ni/MH 2차 전지용 $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$ 합금전극의 방전특성에 대한 열처리의 영향

정순돌, 정상식, 안효준, 김기원

경상대학교 금속재료공학과, 첨단소재 연구소
경남 진주시 가좌동 900번지, 660-701

Effects of Heat-treatments on Discharge Characteristics of $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$ Alloy Electrodes for Ni/MH Secondary Battery

Sang-sik Joung, Soon-dol Joung, Hyo-jun Ahn, Ki-won Kim
Dept. of Metallurgical & Materials Engineering, Gyeongsang National University
Advanced Materials Research Institute
Kajwa-Dong 900, Chinju, Gyeongnam, 660-701, Korea

Abstract

The effects of heat-treatment on discharge characteristics of $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$ alloy were investigated. The content of Ni in alloy was varied from $x = 0.1$ to 0.6 by each 0.1 increment. Discharge capacity change of each alloy with C/D cycles was measured. With increasing Ni-content initial discharge capacity was increased, but at $x = 0.6$ it was decreased again. With increasing C/D cycles discharge capacity was rapidly decreased in the alloy of high Ni-content. In order to investigate the effects of heat-treatment on cycle life, $\text{TiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ alloy having maximum initial discharge capacity was heat-treated at various temperatures in the range of $700 \sim 900^\circ\text{C}$ and tested. The loss of initial discharge capacity was appeared at all temperatures, but cycle characteristics of the alloy was improved. The electrodes heat-treated for 1 hour in the range of $700 \sim 850^\circ\text{C}$ showed good recovery of discharge capacities through repeated cycles, and from SEM observation results these were considered as

1 hour in the range of 700 ~ 850°C showed good recovery of discharge capacities through repeated cycles, and from SEM observation results these were considered as being due to increased electrode strength and small loss of porosity during heat-treatment. The electrode heat-treated for 1 hour at 900°C showed poor discharge characteristics because of low porosity.

초록

Fe-Ti계 수소저장합금 전극의 방전특성을 개선하기 위하여 Ni을 첨가한 $TiFe_{1-x}Ni_x$ 합금을 제조하여 방전특성과 열처리 온도에 따른 변화를 조사하였다. 합금의 조성은 $x = 0.1$ 에서 0.6까지 0.1단위씩 변화시킨 6가지 조성을 선택하여 각각에 대한 초기방전용량과 충방전사이클에 따른 용량변화를 조사하였다. 초기방전용량은 Ni의 조성이 클수록 증가하다가 $x = 0.6$ 에서 다시 감소하였으며 Ni의 조성이 증가함에 따라 사이클특성은 전반적으로 매우 악화되었다. 열처리온도가 사이클 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 초기용량이 가장 우수한 $TiFe_{0.5}Ni_{0.5}$ 합금에 대하여 700~900°C의 온도범위에서 열처리를 시행한 후 방전특성을 조사하였다. 열처리에 의해서 초기용량은 감소되지만 사이클 특성은 현저히 개선되었다. 700 ~ 850°C의 온도범위에서 1시간 열처리한 전극의 경우에 사이클이 진행되면서 방전용량이 크게 회복되었으며, 열처리한 표면조직을 SEM으로 관찰해 본 결과 이는 충분한 전극강도 및 기공율에 기인한 것으로 생각되었다. 900°C에서 1시간 열처리한 전극은 충분한 기공율을 갖지 못하여 방전특성이 좋지 않음을 알 수 있었다.

1. 서론

소형 전자기기의 발달과 더불어 이들의 이동 및 휴대용 전원으로 이용되는 전지에 대한 수요가 급속히 증대되고 있으며, 이에 따라 재충전이 가능한 각종 2차 전지에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.^{1), 2)} 그 중에서 수소저장합금을 전극으로 사용하는 Ni/MH전지에 대한 연구도 활발히 진행되고 있으며 현재 일부 실용화에 이르고 있다. 그러나 아직 방전용량, 수명, 자기방전등 제반 성능 면이나 가격에서 만족할 만한 수준은 아니며 앞으로 해결되어야 할 과제로 남아 있다. MH전극의 경우, 높은 초기 방전용량을 가지는 합금들의 대부분은 사이클에 따

른 용량의 감소가 큰 경우가 많아³⁾ 전극의 특성을 개선하기 위해서 무전해 도금, 합금 치환, 열처리 등 여러 가지 방법을 이용하고 있다. 합금에 열처리를 하는 경우 전해질에서의 충·방전 특성이나 기계적 강도가 향상되는 것으로 보고되고 있다.^{4), 5)} 특히 무전해 도금법은 합금의 성형성, 저온특성, 고온 충·방전특성, 사이클 특성 및 자기방전 특성을 크게 개선하는 것으로 알려져 있다.^{6), 7)} Fe-Ti계 합금은 이른 방전용량이 높고 합금재료의 가격이 비교적 저렴하여 실용화의 가능성이 크지만 plateau pressure가 매우 높은 특성을 가지고 있어 실용화를 어렵게 하는 원인이 되어왔다. 최근에 이를 개선하기 위하여 Ni등 제3원소를 첨가하여

방전용량을 향상시키는 연구가 이루어지고 있으나 사이클 특성은 여전히 열악한 실정이며, 이 부분에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다.⁸⁾

Fe-Ti계 합금 전극제조공정에 관한 이전의 연구에서⁹⁾ Ni등 제 3원소의 첨가량과 열처리에 의해서 전극의 사이클 수명 및 방전특성이 크게 달라짐을 확인하였다. 본 연구에서는 앞서의 연구결과를 기초로 하여 FeTiNi의 3원계 합금에서 열처리 온도가 전극의 방전용량과 사이클 수명등 방전특성에 미치는 영향에 대하여 조사하여 보았다.

2. 실험방법

Fig.1 에 본 연구에서 수행한 실험의 순서를 간략히 제시하였다. 실험에서는 합금을 용해제조하고 분쇄한 다음 전극을 성형하였다. 각 공정에 대한 설명은 다음과 같다.

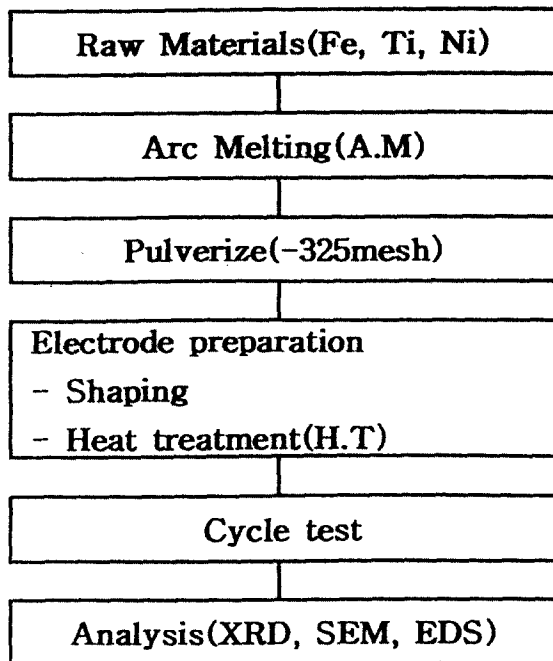


Fig. 1. Experimental flowchat

2-1 합금분말 제조

실험에 사용된 FeTiNi합금은 Fe(99.9%), Ti(99.6%) 및 Ni(99.9%)을 Ar분위기에서 플라즈마 아크를 이용하여 용해 제조하였다. 균일한 합금시료를 얻을 수 있도록 한번 제조하는데 4회~6회 용해를 반복하였으며 제조된 합금시편을 분쇄기로 분쇄하고 체로 쳐서 325mesh 이하의 입도를 갖는 분말을 얻었다. 스폰지상 Ti의 용해시에는 먼저 녹여서 bulk형태로 만든 다음 다시 목적조성에 맞추어 용해하였다. 합금의 조성은 $TiFe_{1-x}Ni_x$ 의 x를 0.1에서 0.6까지 0.1씩 증가시킨 6가지 조성을 선택하여 제조하였으며 제조된 합금분말의 성분은 XRD 및 EDS로 분석하였다.

2-2 성형 및 열처리

성형시에는 도전성과 성형성을 향상시키기 위해 합금분말에 20wt%의 Ni분말(99.9%, 5 μ m)을 첨가하여 잘 혼합한 후 몰드에 넣고 6ton/cm²의 압력을 가하면서 실온에서 5분간 유지하였다. 성형된 전극은 직경10mm, 두께 0.8mm의 크기를 갖는 원판형으로 제조하였다. 열처리 시에는 성형된 전극을 석영관에 넣고 10⁻⁵torr의 진공도로 봉입한 후 관상로에서 시행하였다. 열처리 온도는 800, 850, 950 및 1000 $^{\circ}$ C에서 각각 1시간 유지한 후 꺼내어 공냉시켰다. 열처리한 전극의 표면조직은 SEM으로 관찰하였다.

2-3 충·방전시험

제조된 전극을 다공성의 Ni그물망으로 감싼 후 6M KOH의 전해액에서 충·방전시험을 시행하였다. 전위측정을 위한 비교전극은 Hg/HgO, 대극으로는 백금전극을 사용

하였다. 초충전은 5mA/g의 전류로 30시간 정도 충전하였고, 사이클에 따라서 이후에는 방전량대비 200%를 충전한 후 방전을 행하였으며, 방전 중지전압은 비교전극에 대해서 -600mV로 하였다.

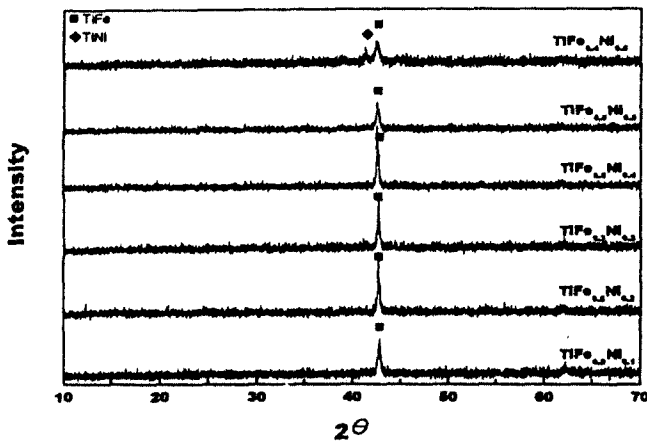


Fig. 2. XRD diffraction pattern of $TiFe_{1-x}Ni_x$ powder

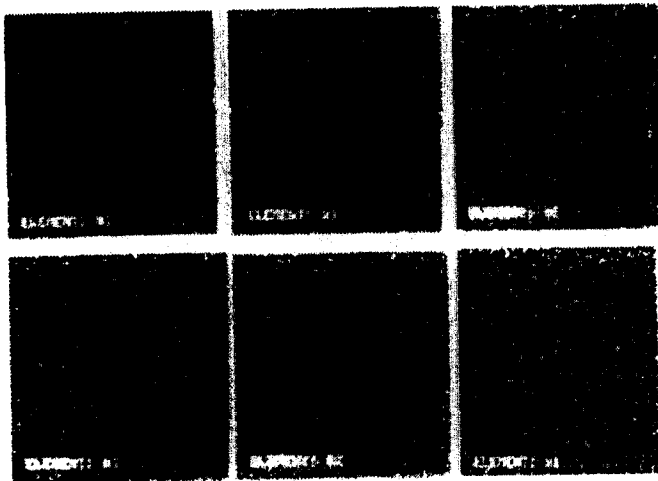


Fig. 3. EDS Mapping Analysis result of $TiFe_{1-x}Ni_x$
 (a) $x=0.1$ (b) $x=0.2$ (c) $x=0.3$
 (d) $x=0.4$ (e) $x=0.5$ (f) $x=0.6$

3. 결과 및 고찰

3-1. 합금분말 분석

합금분말을 XRD로 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 제조된 합금분말은 TiFe상과 일치하는 peak의 형태를 보이고 있다. $x = 0.1$ 에서 0.5까지의 합금에서는 균일한 상을 나타내고 있으나 $x = 0.6$ 조성의 합금에서는 TiNi상이 나타남을 알 수 있다. Fig. 3은 각 조성의 합금분말에 대한 EDS mapping 분석결과이다. 이로부터 $x = 0.5$ 까지는 TiFe상에 Ni이 완전히 고용되어 있으며 고용된 Ni의 분포도 비교적 균일하게 잘 분포되어 있음을 알 수 있다.

3-2. 방전특성

Fig. 4는 $TiFe_{1-x}Ni_x$ 합금전극에서 Ni의 함량에 따른 방전곡선을 비교하여 본 것이다. $x = 0.5$ 의 경우가 다른 것에 비해 방전용량이 가장 크며 -850mV부근에서 평탄한 전위변화영역이 나타나는 것으로 보아 가장 안정적인 방전특성을 나타냄을 알 수 있다. Fig. 5는 각 합금 조성에서 사이클에 따른 방전용량의 변화를 조사한 결과이며 Fig. 6은 조성에 따른 초기 방전용량의 변화를 나타낸 그래프이다. 초기 방전용량은 $x = 0.1$ 에서 0.5까지 Ni의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이다가 $x = 0.6$ 에서 다시 감소하였다. 이러한 변화를 보이는 이유는 Fig. 2에서 보았듯이 Ni의 함량이 높아지게 되면 TiNi상이 생성되어 방전용량의 감소를 가져오기 때문으로 생각된다. 사이클에 따른 변화를 보면 Ni의 함량이 적은 합금($x=0.1, 0.2$)의 경우에는 방전용량이 감소하는 현상이 나타나지 않으며 Ni의 함량이 많은 합금($x=0.3, 0.4, 0.5, 0.6$)에서는 사이클에 따른 방전용량의 감소가 크게 나타나고

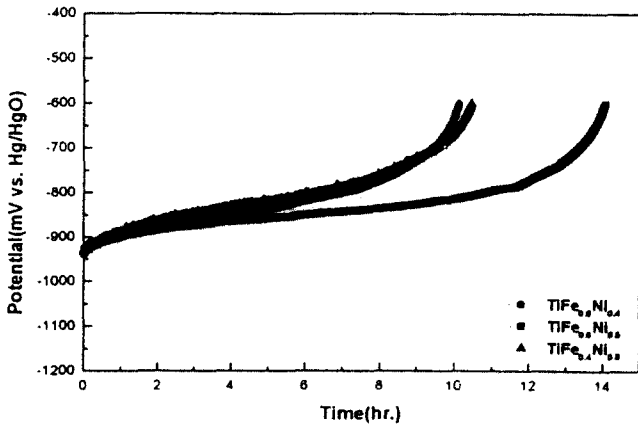


Fig. 4. Changes of discharge curve with Ni contents(discharge rate : 10mA/g, Room Temp.)

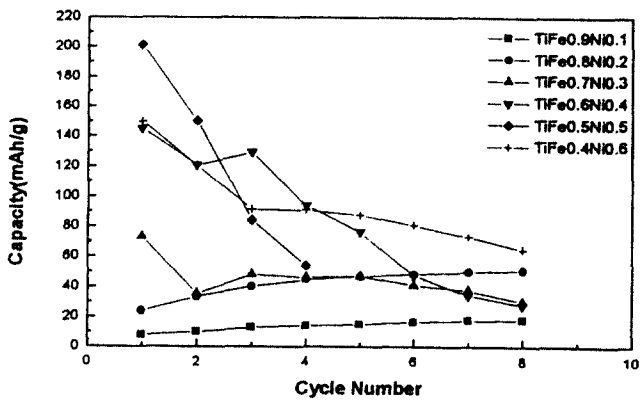


Fig. 5. Changes of capacity of $TiFe_{1-x}Ni_x$ heat-treated with cycle(discharge rate : 10 mA/g, Room Temp.)

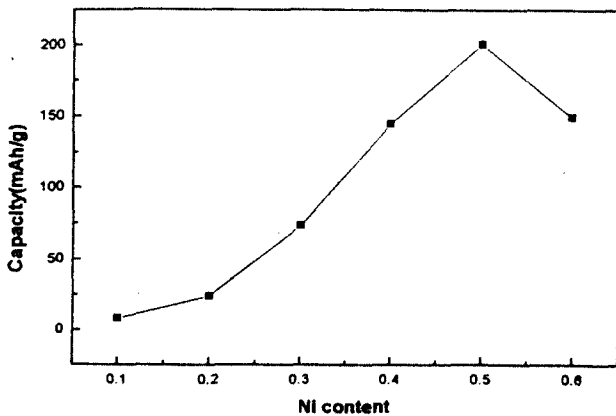


Fig. 6. Changes of initial capacity curve with Ni content

있다. 특히 초기 방전용량이 가장 우수한 $TiFe_{0.5}Ni_{0.5}$ 합금이 사이클에 따른 방전용량의 감소가 가장 크게 나타나고 있다. 이러한 현상은 Ni을 무전해 도금하여 제조한 전극에 대한 이전의 실험에서 관찰된 바가 있으며 적절한 열처리를 가하여 사이클 특성을 향상시킨 결과를 보고한 바 있다.¹⁰⁾

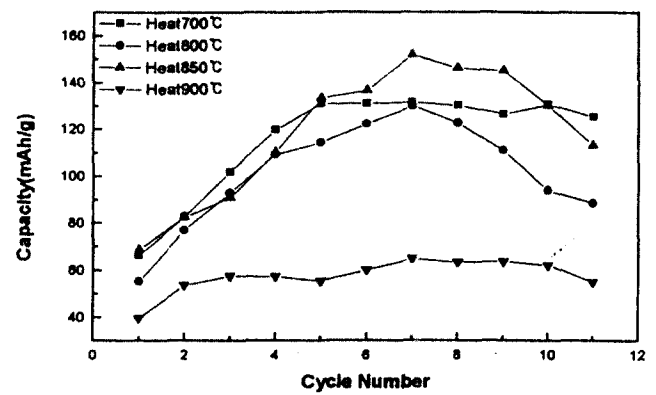


Fig. 7. Changes of discharge capacity of heat-treated $TiFe_{0.5}Ni_{0.5}$ electrode with cycle

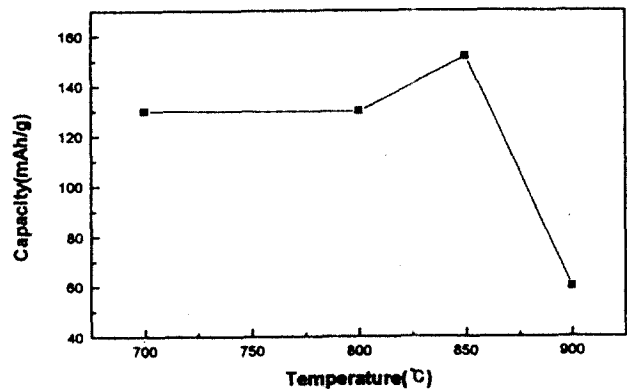


Fig. 8. Changes of maximum discharge capacity curve of $TiFe_{0.5}Ni_{0.5}$ electrode with temperature

3-3 열처리의 영향

Fig. 7은 초기 방전용량이 가장 우수한 $TiFe_{0.5}Ni_{0.5}$ 합금을 열처리한 후 방전특성을 조사한 결과이며, Fig. 8은 열처리 온도에 따른 최대 회복용량을 나타낸 그래프이다. 열처리한 직후의 초기용량은 열처리하지 않은 것에 비해 크게 감소하는데 이는 열처리 전후의 조직을 관찰한 Fig. 9의 SEM사진에서 보듯이 미세한 분말들이 소결되어 반응면적 및 기공율이 감소하기 때문으로 생각된다. 열처리한 후의 방전용량은 사이클이 진행됨에 따라 서서히 회복되며 7~8회의 사이클 후에 최대 회복용량을 나타낸 후 약간 감소하는 모습을 나타내고 있다. 이로부터 열처리가 전극의 사이클특성을 향상시키는 효과를 가져오며 이는 합금분말들의 결합력 증대에 따른 전극강도의 향상에 기인하는 것으로 생각된다. 700 ~ 850°C의 온도 범위에서 1시간 열처리한 경우는 사이클에 따라 초기용량의 2배 이상까지 방전용량이 회복되고 있음을 알 수 있다. 900°C 온도에서 1시간 열처리한 전극은 초기용량이 매우 적어지며 사이클에 따라 회복되는 용량도 적다. 이는 Fig. 10의 SEM사진에서 보듯이 이 온도에서는 1시간동안 소결이 빠르게 진행되어 충분한 기공율을 유지하지 못하기 때문으로 생각된다.

4. 결론

$TiFe_{1-x}Ni_x$ 합금을 제조하여 Ni조성에 따른 방전용량 및 열처리의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $TiFe_{1-x}Ni_x$ 합금전극의 방전용량은 $x = 0.5$ 의 조성에서 가장 크며 열처리를 하지 않은 경우 사이클특성이 매우 열악함을 확인하였다.



Fig. 9. SEM micrograph of non-treated and heat-treated $TiFe_{0.5}Ni_{0.5}$ electrode (a) non-treated (b) 850°C



Fig. 10. SEM micrograph of heat-treated $TiFe_{0.5}Ni_{0.5}$ electrode at 900°C

2. 합금분말에 대한 XRD분석결과 $x = 0.6$ 이상의 조성에서는 Ni이 TiFe상에 완전히 고용되지 못하고 TiNi상이 생성되었으며 이것이 방전용량을 감소시키는 원인으로 생각된다.
3. 열처리하지 않은 경우 초기방전용량이 가장 우수한 $\text{FeTi}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ 합금에 대하여 700~900°C의 온도범위에서 각 1시간 열처리하여 방전특성을 조사한 결과 700~850°C에서 방전용량과 사이클특성이 현저히 개선되었으며 900°C에서는 충분한 기공율이 유지되지 못하여 방전성능이 크게 개선되지 않음을 알 수 있었다.

후기

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) P. Leblanc, P. Blanchard and S. Senyarrich, J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 3. March (1998) 845-847
- 2) Jussi M. Heikonen, Harry J. Ploehn and Ralph E. White, J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 2 February (1998) 1840-1848
- 3) Dalin Sun, Yongquan Lei, Weihong Lui, Jianjun Jiang, Jing Wu, Qidong Wang, J. of Alloys and Compounds 231 (1995) 621-624
- 4) Sang-Min Lee, Dong-Myung Kim, Ji-Sang Yu, Kuk-jin Jang, and Jai-Young Lee, J of Electrichem. Soc., Vol. 6 1953-1957
- 5) Grazyna Wojcik, Maciej Kopczyk, Grazyna Mlynar다, Wlodzimierz Majchrzyckia, Maria Beltowska-Brzezinska, J. of Powder Sources 58 (1996)73-78
- 6) Tetsuo Sakai, Progress in Batteries and Solar Cells, 8, 210 (1989)
- 7) Weon-Kyung Choi, Tae-Hwan Cho, J. of the Korea Hydrogen Energy Society. Vol. 7. No. 1(1996)
- 8) Makoto Tsukahara, Kunio Takahashi, Takahiro Mishima, Hiroshi Miyamura, Tetsuo Sakai, Nobuhiro Kuriyama, Itsuki Uehara, J. of Alloys and Compounds 231(1995) 616-620
- 9) Sang-sik Joung, Ki-won Kim, Hyo-jun Ahn, Soon-dol Joung, J. of the Korean Hydrogen Energy Society Vol. 9. No 2(1998) 65-75