

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> H01M 10/00	(45) 공고일자 1999년07월 15일	(11) 등록번호 10-0207618
(21) 출원번호 10-1993-0018356	(24) 등록일자 1999년04월 13일	(65) 공개번호 특1995-0010155
(22) 출원일자 1993년09월 13일	(43) 공개일자 1995년04월 26일	

(73) 특허권자	삼성전자주식회사    윤종용 경기도 수원시 팔달구 매탄3동 416
(72) 발명자	남상봉 경기도 수원시 권선구 구운동 강남아파트 5-1006 박재철 경기도 수원시 팔달구 매탄2동 200-51
(74) 대리인	박영우, 이영필, 이윤민

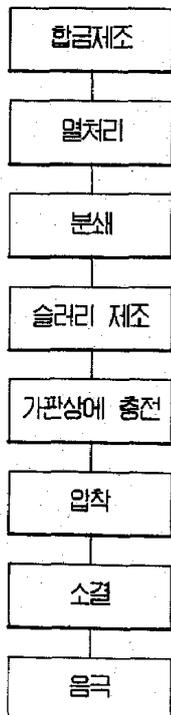
심사관 : 권오복

(54) 2차전지의 음극 제조방법 및 이를 갖는 2차전지

요약

2차전지의 음극 제조방법 및 이를 갖는 2차전지가 개시된다. Ti+Ni을 적어도 40 원자% 이상 함유한 수소 저장합금을 분쇄하고 기판상에 충전하는 단계를 포함하는 2차전지의 음극 제조방법에 있어서, 상기 수소 저장합금을 700 내지 1350℃ 온도 범위에서 1 내지 80시간 동안 열처리하는 단계, 및 상기 열처리한 수소 저장합금을 분쇄한 다음에 슬러리로 제조하여 기판상에 충전하고 압착하는 단계를 포함하는 2차전지의 음극 제조방법에 따라 제조된 음극을 갖는 2차전지의 내압 특성 및 내구성이 향상되고 급속충방전이 가능하게 된 우수한 것이다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

2차전지의 음극 제조방법 및 이를 갖는 2차전지

[도면의 간단한 설명]

제1도는 종래의 Ti-Ni계 수소저장합금을 이용한 Ni-MH 2차전지의 음극 제조공정을 나타내는 도면이고,  
 제2도는 종래의 Mm계, Ti-Fe계 수소저장합금을 이용한 2차전지의 음극 제조공정을 나타내는 도면이고,  
 제3도는 본 발명의 일실시예에 따른 2차전지의 음극 제조공정을 나타내는 도면이고,  
 제4도는 본 발명의 다른 실시예에 따른 2차전지의 음극 제조공정을 나타내는 도면이고,  
 제5도는 본 발명의 실시예 1에서 아크 용융시킨 인고트의 열처리전 조직사진이고,  
 제6도는 본 발명의 실시예 1에 따라 아크 용융시킨 인고트의 열처리후 조직사진이고,  
 제7도는 종래의 방법에 따라 제조한 전지와 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 전지의 충전전류변화에 따른 내압특성을 나타내는 그래프이고,  
 제8도는 종래의 방법에 따라 제조한 전지와 본 발명의 일실시예에 따라 제조한 전지의 내구성을 비교하여 나타내는 그래프이고,  
 제9도는 본 발명의 실시예 1에 따라 아크 용융시킨 합금의 열처리하기 전 및 후의 PCT 특성을 비교한 그래프이다.

#### [발명의 상세한 설명]

본 발명은 2차전지의 음극 제조방법 및 이를 갖는 2차전지에 관한 것으로서, 상세하게는 내구성이 향상되고 내압이 감소된 티타늄-니켈(Ti-Ni)계 수소저장합금을 사용한 2차전지의 음극 제조방법 및 이를 사용하는 2차전지에 관한 것이다.

수소저장합금이란 일정한 조건, 예를 들어 일정한 수소압력, 온도 등에서 수소를 가역적으로 흡수, 방출할 수 있는 기능 재료를 말한다. 이와같이 가역적으로 수소를 흡, 방출하는 특성을 이용하여 Ni-MH전지, 히이트 펌프, 고순도 수소가스의 정제 등에 응용한다.

재충전 가능한 수소저장합금은 높은 에너지밀도를 갖는 기능재료로서 이 수소저장합금을 음극으로 갖는 Ni-MH 전지는 납축전지, Ni-Cd 전지 또는 다른 축전지 시스템과는 다른 방식으로 동작한다. 즉, 재충전 가능한 전지는 가역적, 전기화학적으로 수소를 저장할 수 있는 음극을 사용한다. 이 전지들은 양극 물질로서 대개 수산화니켈을 사용하는데, 다른 양극 물질도 사용할 수 있음은 물론이다. 전지내에서 음극 및 양극은 알칼리 전해액 내에서 서로 떨어져 있으며 그 사이에 적절한 절연막(separator)을 구비하는 구조를 갖는다.

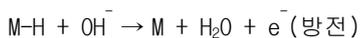
전기화학적으로 재충전 가능한 수소저장합금을 음극으로 사용하는 2차전지는 종래의 2차전지 및 축전지(Ni-Cd 전지, 납축전지, 리튬전지)와 비교할 때 다음과 같은 장점이 있다.

먼저, 수소저장 2차전지는 소비자의 안정과 환경 오염의 위험이 있는 카드뮴이나 납, 리튬을 포함하지 않는다. 둘째, 수소저장 음극을 갖는 전기화학 전지는 납 또는 카드뮴 전지에 비해서 매우 높은 고유 전하 용량(specific charge capacities)을 제공해 준다. 그 결과, 수소저장 전지는 종래의 계에서 보다 에너지 밀도가 높아서 특히 많은 상업적 적용에 적합하도록 만든다.

수소저장합금을 음극으로 사용하는 2차전지에 있어서 충, 방전시 반응식은 다음과 같다. 먼저, 전지간에 전기적 포텐셜을 걸면 음극 물질(M)은 수소를 흡수하여 충전된다.



방전시, 저장된 수소는 물 형태로 방출되면서 전자를 내놓는다.



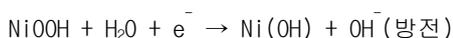
상기한 충전 및 방전 반응을 요약하면 다음과 같으며 가역(2차) 전지에서는 이 반응이 가역적이다.

#### 반응식 1



M : 수소저장합금      H : 수소

2차전지의 양극에서 일어나는 반응도 가역적이다. 예를들어 수산화니켈 양극에서의 반응은 다음과 같다.



수소저장합금은 크게 AB<sub>2</sub>계, AB<sub>5</sub>계 및 AB계로 나누어진다.

초기 AB<sub>2</sub>계의 원소들로는 ZrMn<sub>2</sub>, TiNi<sub>2</sub>, ZrCr<sub>2</sub>, ZrV<sub>2</sub>, ZrMo<sub>2</sub> 등이 있다. 이러한 계열의 다른 원소들로는 Mg-Ni 수소저장 합금이 있다. 이들 수소 저장합금은 외부 전원과 함께 전자 이동에 의한 것이 아니라 압력 및 온도 추진력에 의해 수소화 및 탈수소화 되었다.

AB<sub>5</sub>계에는 LaNi<sub>5</sub>, MnNi<sub>5</sub> 등이 있고, AB계에는 TiNi, TiFe 등이 있는데, 이들 대표적인 합금들은 실제 산업상의 응용에는 상당한 어려움이 있다.

LaNi<sub>5</sub>의 경우는 고가이고 미분화가 잘되는 등이 문제점이 있는데, 이를 해결하기 위하여 La 대신에 가격이 저렴한 희토류원소 혼합물인 Mn으로 치환하여 얻어지는 MnNi<sub>5</sub>가 많이 사용되고 있다. 그러나 MnNi<sub>5</sub>는 초기 활성화가 어렵고 평형해리압이 높다는 문제점을 갖고 있다.

TiFe의 경우, 가격이 저렴하고 미분화 특성도 좋으나 초기활성화가 어렵다는 문제가 있다. ZrMn<sub>2</sub>의 경우에는 평형해리압이 낮아 상온에서는 사용이 불가능하고 200℃ 이상의 고온에서 사용 가능하다. TiNi, TiNi<sub>2</sub>는 합금 표면에 부동태 피막을 형성하여 수소의 흡수, 방출에 어려움이 있다.

이러한 각 합금의 단점을 보완하고 특성을 살리기 위하여 각 타입별로 다원계 합금을 개발하여 왔고, 또 합금 분말에 금속피막을 입히는 마이크로캡슐화 등을 동시에 추진하여 산업상 응용 분야의 특성에 맞는 합금을 개발하고 있다.

Ni-MH 전지의 성능을 좌우하는 주요한 요인으로는 음극 활물질로 사용되고 있는 수소저장합금의 종류와 특성 및 제조공정 등이 있다.

상기 여러 가지 요인 중에서 본 발명자의 연구 대상인 제조공정을 살펴본다. 첨부된 도면을 참고로 하여 수소저장합금을 사용한 종래의 음극 제조방법의 대표적인 예를 설명하면 다음과 같다.

제1도는 종래의 Ti-Ni계 수소저장합금을 이용한 Ni-MH 2차전지의 음극 제조공정을 나타내는 도면이다. 이는 먼저 합금을 제조하고 분쇄하여 기판상에 충전한 후 소결하여 제조하는 방법이다.

제2도는 종래의 희토류원소 복합물인 Mm(Misch Metal; AB<sub>5</sub>)계, Ti-Fe계 수소저장합금을 이용한 2차전지의 음극 제조공정을 나타내는 도면으로서, 합금을 제조하여 분쇄한 후 이를 용매와 혼합하여 슬러리 상태로 하여 기판상에 충전하고 압착하여 제조하도록 된 방법이다.

그런데 상기와 같은 방법에 따라 제조된 종래의 Ti-Ni계 수소저장합금을 사용한 Ni-MH 2차전지는 2차전지의 5대 특성인 ① 용량(capacity) ② 전하 보존력(charge retention) ③ 내압(internal pressure) ④ 급속충방전특성(high rate charge/discharge) ⑤ 내구성(life cycle)중 용량을 제외한 다른 특성이 대체적으로 좋지 않다는 문제가 있다.

특히 내구성이 좋지 못하고, 급속충전시 내압이 상승하여 전지성능을 저하시키고 폭발의 위험이 있기 때문에 급속충방전이 곤란하다는 문제가 대두된다. 따라서 본 발명자는 이러한 내구성, 내압문제를 해결하고 급속충방전이 가능하도록 하기 위하여, 상기 음극을 제조하는 공정을 지속적으로 연구한 결과 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉, 본 발명의 목적은 음극의 제조시 수소저장합금을 열처리 함으로써 음극의 제반 특성이 향상된 2차전지의 음극 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기한 본 발명의 방법에 따라 제조된 음극을 가짐으로써 내압 특성 및 내구성이 향상된 2차전지를 제공하고자 하는 것이다.

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 Ti+Ni을 적어도 40원자% 이상 함유한 수소저장합금을 분쇄하고 기판 상에 충전하는 단계를 포함하는 2차전지의 음극 제조방법에 있어서, 상기 수소저장합금을 700 내지 1350℃ 온도 범위에서 1 내지 80시간 동안 열처리하는 단계, 및 상기 열처리한 수소저장합금을 분쇄한 다음에 슬러리로 제조하여 기판상에 충전하고 압착하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 2차전지의 음극 제조방법을 제공한다.

본 발명의 다른 목적은 상기한 제조방법에 따라 제조된 음극을 갖는 2차전지에 의해 달성된다.

여기에서, 상기 열처리는 900 내지 1000℃ 온도 범위에서 1 내지 12시간 동안 수행되는 것이 바람직하며, 열처리후, 급냉하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 열처리는 10<sup>-5</sup> torr 이하의 진공하 또는 500torr 이하의 아르곤 가스 분위기와 같은 불활성 가스 분위기하에서 수행되는 것이 바람직하다.

또한, 상기 열처리한 수소저장합금을 기판 상에 충전한 다음에 소결하는 단계가 더 포함될 수도 있는데 이는 200 내지 700℃의 온도에서 아르곤 압력 500 내지 1000torr로 10 내지 80분 동안 수행되는 것이 바람직하다.

본 발명의 음극 제조방법은 종래의 방법에서 합금 제조후 이를 열처리하는 공정을 더 포함하는 것으로서, 열처리후 이를 분쇄하고 용매와 혼합하여 슬러리를 제조하여 기판상에 충전하고 이를 압착하여 음극을 제조하도록 된 것이다. 상기 압착 공정후 바람직하게는 소결공정이 더 포함된다.

본 발명에 따른 2차전지의 음극 제조공정의 예를 제3도 및 제4도에 나타내었다.

제3도에서는 합금을 제조한 후 이를 열처리 하는 공정과 함께 소결하는 공정을 포함하는 음극의 제조방법을 나타내고, 제4도에서는 본 발명의 다른 실시예로서 소결공정을 수행하지 않도록 된 것이다.

본 발명의 방법에 따라 수소저장합금을 열처리하게 되면 열처리하지 않은 경우에 비하여 결정구조가 안정화 되고 바람직한 상인 다상(multiphase)이 합금 전체에 균등하게 배분되는 효과를 얻을 수 있기 때문에 안정한 합금 특성을 얻을 수 있게 된다.

상기 수소저장합금의 열처리는 특별한 물질에만 한정적으로 적용되지 않고 모든 수소저장합금에 적용될 수 있는데, 특히 Ti-Ni계 수소저장합금에 있어서 바람직한 효과를 얻을 수 있다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 비교예와 함께 구체적으로 설명하기로 하는데, 본 발명이 하기의 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

## [실시에 1]

Ti-Ni계 수소저장합금을 진공 아크 용융로(vacuum arc melting furnace)를 사용하여 제조한다. 상기 시료(아크 용융한 인고트(Ingot))를 석영관에 장입하고  $10^{-3}$  torr의 진공으로 한 후 아르곤 가스로 세척(purging)한다. 이 작업을 수회 반복하고 다시  $10^{-3}$  torr의 진공으로 한 상태에서 석영관을 봉입하고 1000℃에서 4시간 유지한 후 급냉한다. 얻어진 합금을 200메쉬 이하로 분쇄하고, 이를 PTFE, Co 분말과 혼합하여 슬러리를 제조한다. 슬러리를 기판상에 충전하여 압착하고 약 500℃의 온도에서 약 800torr의 압력으로 약 60분 동안 소결하여 본 발명의 방법에 따른 음극을 제조한다.

양극으로는 Ni-Cd 전지에서 사용하는 Ni 극판을 사용하고 전해액은 30 중량%의 KOH 수용액으로 하여 본 발명에 따른 AA 사이즈의 2차전지(샘플 #1)를 제조한다.

## [실시에 2]

실시에 1에서 아크 용융한 인고트를 석영관에 장입하고 관내를 세척(purging)한 후 500torr의 아르곤 가스 분위기로 하고 석영관을 봉입한다. 900℃에서 6시간 동안 가열 처리한 후 급냉한다. 이 합금을 200메쉬 이하로 분쇄하여 PTFE, Co 분말과 혼합하여 슬러리를 제조하여 기판 상에 충전한 후 압착하여 음극을 제조하고, 이를 사용하여 AA 사이즈의 2차전지(샘플 #2)를 제조한다.

## [비교예 1]

실시에 1에서 아크 용융한 인고트를 200메쉬 이하로 분쇄하여 PTFE, Co 분말과 혼합하여 슬러리를 제조한다. 이를 기판상에 충전하고 소결하여 제1도의 방법에 따른 음극을 제조한다. 이를 사용하여 종래의 방법에 따른 AA 사이즈의 2차전지(샘플 #3)를 제조한다.

## [비교예 2]

실시에 1에서 아크 용융한 인고트를 200메쉬 이하로 분쇄하여 PTFE, Co 분말과 혼합하여 슬러리를 제조한다. 이를 기판상에 충전하고 압착하여 제2도의 방법에 따른 음극을 제조한다. 이를 사용하여 종래의 방법에 따른 AA 사이즈의 2차전지(샘플 #4)를 제조한다.

상기 각 실시예 및 비교예에서 제조한 음극 및 전지의 특성을 조사하여 이를 도면에 나타내었다.

제5도에는 본 발명의 실시예 1에서 아크 용융시킨 인고트의 열처리 전 조직사진(500배 확대)을 나타내었고, 비교를 위해 제6도에는 본 발명의 실시예 1에서 아크 용융시킨 인고트를 본 발명의 방법에 따라 열처리한 후의 조직사진(500배 확대)을 나타내었다.

제5도 및 제6도의 사진을 보면, 열처리 전의 조직은 조대(coarse) 하지만 열처리 후의 조직은 미세한(fine) 구조를 갖는다는 것을 알 수 있다. 이는 열처리 후 결정 구조가 안정화 되고, 다상(multiphase)이 합금 전체에 균등하게 분포되어 안정한 합금 특성을 나타낸다는 것을 의미한다.

제7도는 상기 비교예 3 및 4에 따라 제조한 종래의 전지(샘플 #3; o-o, 샘플 #4; \*-\* )와 실시예 1 및 2에 따라 제조한 본 발명의 전지(샘플 #1; △-△, 샘플 #2; □-□)의 충전전류변화에 따른 내압특성을 나타내는 그래프로서 25℃에서 200% 충전했을 때의 내압을 측정한 것이다.

제7도의 그래프로부터 본 발명에 따른 전지의 내압 특성이 월등히 우수하다는 것을 확인할 수 있다. 특히 저전류충전(0.5C 이하)에서는 종래의 방법과 본 발명의 방법으로 제조된 전지에 있어서의 내압 특성이 크게 차이가 나지 않으나, 고전류충전(0.5C 이상)에서는 종래의 전지는 충전전류 값이 커질수록 내압이 크게 증가하는 것에 비해 본 발명의 전지는 충전전류의 값이 커지더라도 내압 증가율이 낮아 급속 충전, 방전이 가능한 우수한 것임을 알 수 있었다.

제8도는 비교예 3 및 4에 따라 제조된 종래의 전지(비교예 3; o-o, 비교예 4; \*-\* ) 및 실시예 1 및 2에 따라 제조한 본 발명의 전지(실시에 1; △-△, 실시예 2; □-□)에 있어서, 내구성을 비교하여 나타낸 그래프인데, 실온에서 충전(1C, 1.5시간) 및 방전(0.5C, 1.0V 컷오프)을 되풀이한 횟수와 용량(mAH; 전지의 용량에 대한 총방전 전류의 비)의 관계를 나타낸 것이다.

제8도의 그래프로부터, 종래의 전지는 350회 이상에서 용량이 떨어지기 시작하는데 비해, 본 발명의 전지는 약 700회 이상에서부터 용량이 떨어지기 시작하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 본 발명의 전지의 내구성이 종래의 전지의 내구성 보다 월등히 우수하다는 것을 의미한다.

제9도는 본 발명의 실시예 1에 따라 열처리하기 전(점선) 및 열처리한 후(실선) 합금의 PCT(Pressure, Composition, Temperature) 상관관계를 25℃에서 비교하여 나타낸 그래프이다.

제9도의 그래프로부터 열처리한 시료의 경우 평형해리압이 낮고, 평형해리압 기울기가 작다는 것을 알 수 있다. 이는 아래의 식에 따르면 총방전 전압이 안정하다는 것을 의미한다.

$$E = 0.93 - 0.031 \log P_{H_2} (\text{vs. Hg/HgO})$$

(상기식에서 E는 전압,  $P_{H_2}$ 는 평형해리압, Hg/HgO는 참조전극을 의미한다.)

이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 방법에 따라 제조된 음극을 사용하는 2차전지는 내압 특성 및 내구성이 월등히 향상되고, 급속충방전이 가능하도록 된 우수한 것임을 알 수 있다.

**(57) 청구의 범위****청구항 1**

Ti-Ni를 적어도 40 원자% 이상 함유한 수소저장합금을 분쇄하고 기판 상에 충전하는 단계를 포함하는 2차 전지의 음극 제조방법에 있어서, 상기 수소저장합금을 700 내지 1350℃ 온도 범위에서 1 내지 80시간 동

안 열처리하는 단계; 및 상기 열처리한 수소저장합금을 분쇄한 다음에 슬러리로 제조하여 기판상에 충전하고 압착하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 2차전지의 음극 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 열처리가 900 내지 1000℃ 온도 범위에서 1 내지 12시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 2차전지의 음극 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 열처리후 급냉하는 것을 특징으로 하는 2차전지의 음극 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 열처리 분위기가 진공, 불활성 분위기 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 2차전지의 음극 제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 열처리한 수소저장합금을 기판 상에 충전한 다음에 소결하는 단계가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 2차전지의 음극 제조방법.

#### 청구항 6

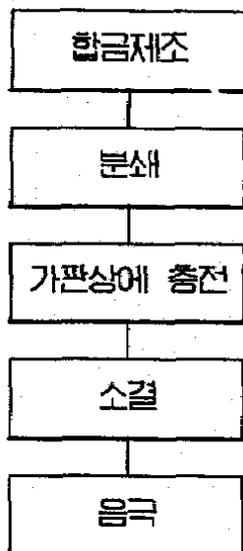
제5항에 있어서, 상기 소결이 200 내지 700℃의 온도에서 아르곤 압력 500 내지 1000torr로 10 내지 80분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 2차전지의 음극 제조방법.

#### 청구항 7

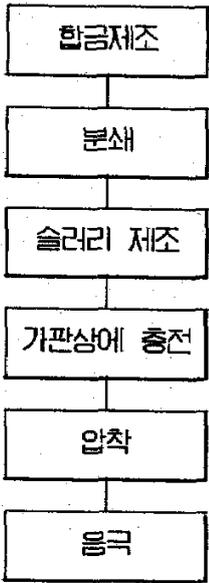
청구항 1항 내지 6항중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 음극을 갖는 2차전지.

### 도면

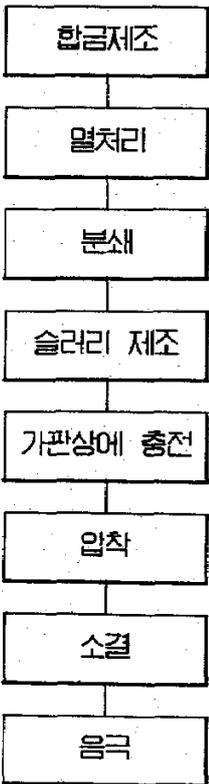
#### 도면1



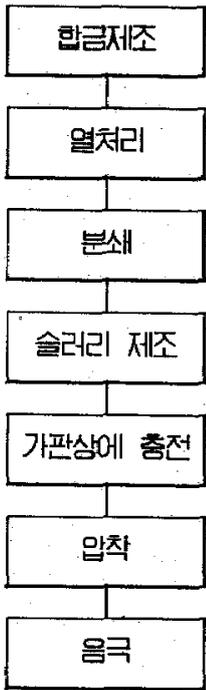
도면2



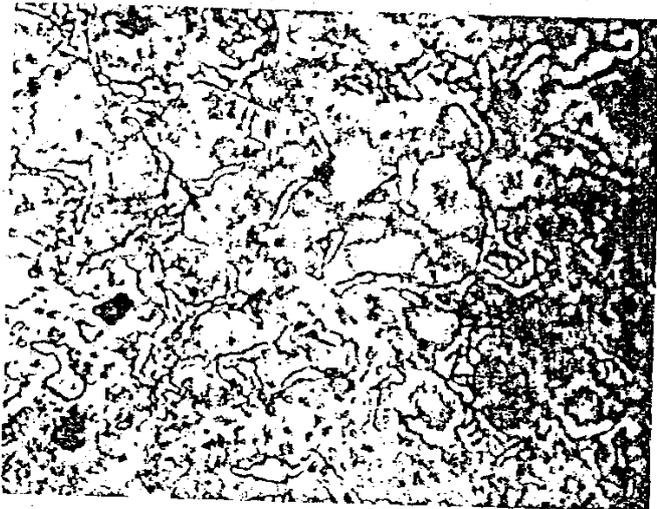
도면3



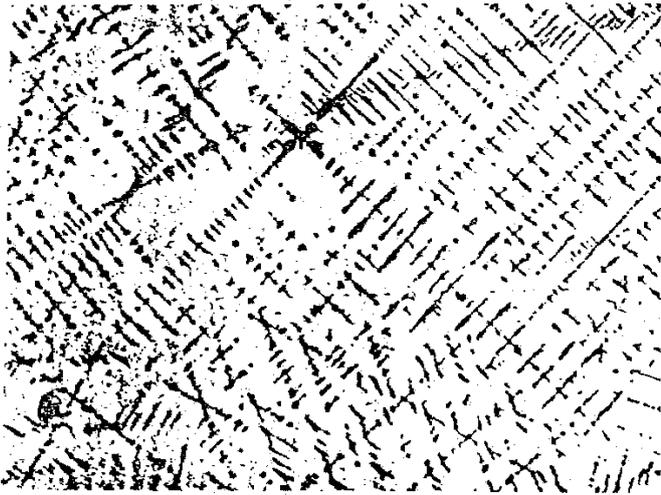
도면4



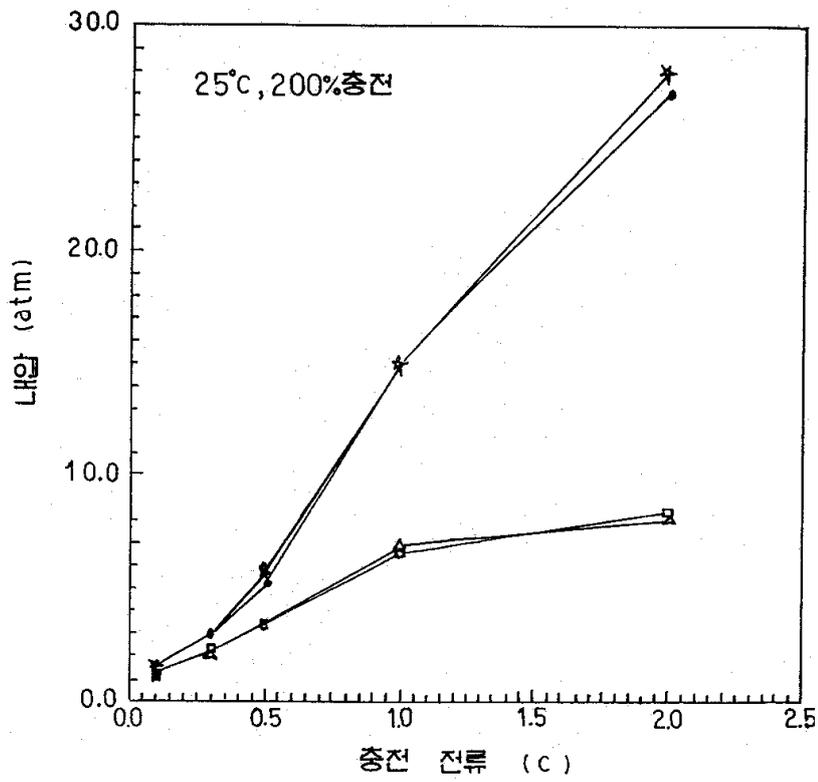
도면5



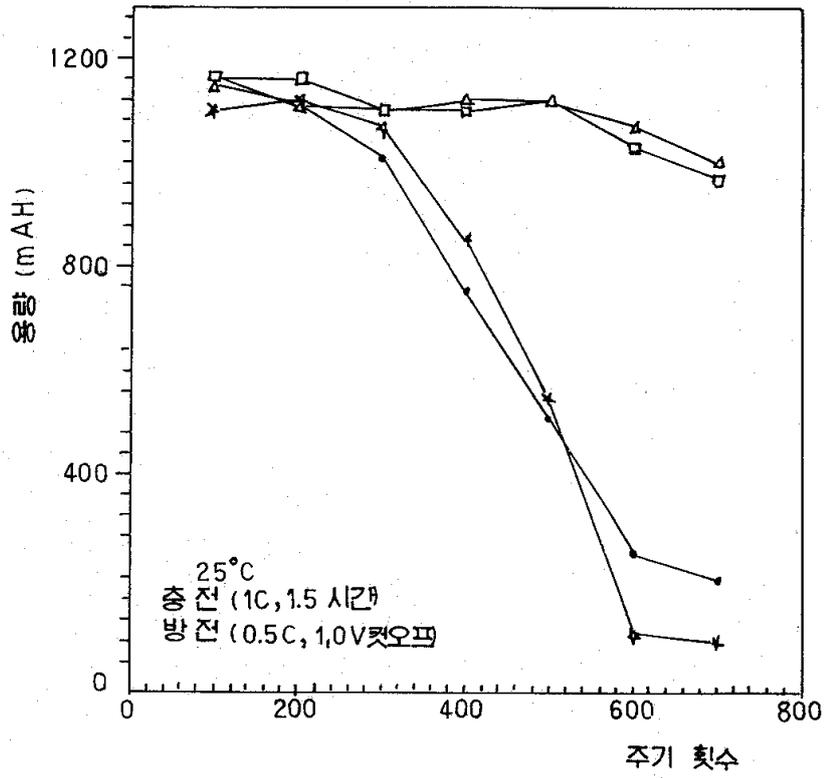
도면6



도면7



도면8



도면9

