Zr-Ti-V-Mn-Ni계 수소저장합금의 전극특성에 관한 연구

이병호*, 박호영**, 김정선***, 주재백*, 이성래**, 조원일, 조병원, 윤경석,
홍익대학교 화학공학과*
고려대학교 금속공학과**
한일베일런스(주)***
한국과학기술연구원 화공연구부

A Study on the Electrode Characteristics of the Zr-Ti-V-Mn-Ni Type Metal Hydride Alloys

B.H. Lee*, H.Y. Park**, J.S.Kim***, J.B. Ju*, S.R. Lee**, W.I. Cho, B.W. Cho, K.S. Yun
Dept. of Chem. Eng., Hongik Univ.*
Dept. of Metal. Eng., Korea Univ.**
Hanil Valence Co.***
Div. of Chem. Eng., KIST

1. 서 론

최근 전자기기들의 소형화, 경량화 추세에 따라 이들의 전원으로 사용되고 있는 전지에 있어서도 고에너지 밀도, 소형, 경량화, 내구성등이 요구되고 있다. 수소를 이용한 니켈-금속수소화물 전지(Ni-MH전지)는 에너지 밀도(Wh/kg)와 출력밀도(W/kg)가 크고 전지의 수명과 고율 방전특성이 우수한 고성능 전지로의 개발 가능성이 있는 2차 전지로서 활발히 연구되고 있다[1,2]. Ni-MH 전지가 제안된 이래 많은 연구가 진행되어 왔으며, 최근에 일부가 상품화되고 있으나, 용량, 수명, 자기방전등의 전지특성에 대한 개선의 여지가 많이 남아 있다. Ni-MH전지의 특성은 음극으로 사용되는 수소저장합금의 특성에 크게 의존하고 있다. 수소저장합금의 전극특성을 개선하는 방법으로는, 먼저 합금의 성분 및 조성을 최적화하여 합금을 개량하는 방법과 마이크로인캡슐레이션등과 같이 합금의 표면처리를 통하여 전극특성을 개선하는 방법 및 기타 결합제나, 전해질등, 전지구조에 변화를 주어 개선하는 방법이

있다. Ni-MH전지는 기본적으로 Ni-Cd 전지의 카드뮴 음극을 수소저장합금으로 대체한 것으로, 현재 상용화되어 있는 Ni-MH전지는 크게 $LaNi_5$[3]나 $MmNi_5$[4]를 기본으로하는 AB_5계 합금과 Zr-Ti-V-Ni을 기본으로 하는 AB_2[5]계 합금 두 종류의 수소저장합금을 사용하고 있다. 일반적으로 AB_2계 수소저장합금이 비교적 높은 방전용량을 나타내고 있으나[6], 초기 활성화에 어려움이 있으며, 기존의 Ni-Cd 전지에 비하여 자기방전이 심한 경향이 있다[7,8]. 본 연구에서는 Ni-MH전지의 음극 재료로 사용되는 Zr-Ti-V-Mn-Ni계 수소저장합금중에서, 전극특성이 우수한 $Zr_{1-x}Ti_xV_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$합금에 대하여 Zr/Ti의 조성을 변화시켜 합금의 전극특성을 연구하였고, 이중 고용량의 방전특성을 나타낸 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$합금에 Sn등 금속산화물의 전도도가 우수한 소량의 금속을 첨가한 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}Y$ (Y=Sn, Cu, W, Fe, Mo, Ni, Co, Bi, Nb)합금에 대하여 전극의 방전용량, 수명 및 자기방전 등의 전극특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 또한 기본조성의 합금에 대하여 La을 소량 치환시킨후 불화처리한 $Zr_{0.7-x/2}Ti_{0.3-x/2}La_xV_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$(x=0.05)합금에 대하여 전극특성을 조사하였다.

2. 실 험

Zr-Ti-V-Mn-Ni계 합금은 아르곤 분위기에서 아크 용해로를 사용하여 용해하였고, 제조된 합금은 수소를 1~2회 정도 흡수/방출시켜 합금분말로 분쇄하여 형상 및 결정구조를 SEM과 X-선 회절분석을 사용하여 분석하였으며, 분쇄된 합금 분말은 대기중에서 200 mesh 이하로 체질하여 전극제조에 사용하였다. 전극은 압착식과 페이스트식으로 제조하였으며, 압착식의 경우 합금분말 0.4g과 TAB(Teflonized Acetylene Black) 0.08g을 혼합한 후 직경 2 cm의 mold로 성형하였으며, 두장의 다공성 니켈판 사이에 성형체를 넣고 압착하여 MH 전극을 제조하였고, 페이스트식으로 제조한 경우는 0.9g의 합금분말과 PTFE를 혼합하여 다공성 니켈판에 도포하여 MH전극을 제조하였다. 이 MH 전극의 양면에 폴리프로필렌계 분리막을 사이에 두고 페이스트식 니켈 양극을 배치한 후 아크릴판으로 고정시켜 전지를 제작하였다. 전해액으로는 30wt % KOH+20 g/L $LiOH \cdot H_2O$를 사용하였다. MH 전극의 충·방전 실험은 정전류 시험법을 이용하였으며, 방전은 MH전극의 전위가 산화수은 기준전극(Hg/HgO)에 대하여 -0.7 V가 될 때까지 실시하였다. 수소가스 반응에 대한 수소 평형압력(P)-조성(C)-등온(T) 곡선은 Sieverts형 장치를 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 $Zr_{1-x}Ti_xV_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$합금의 전극특성

수소저장합금의 전극특성이 우수한 $Zr_{1-x}Ti_xV_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$합금에서 Zr/Ti의 비를 변화시켜(x=0.0, 0.2, 0.3, 0.4) 제조한 합금분말의 X-선 회절분석 결과를 Fig.1.에 나타내었다. 제조된 합금은 모두 C14 Laves 상 구조를 나타냈으며, x =0일 때에만 Zr_7Ni_{10}의 제 2 상의 구조를 일부 포함하는 것으로 나타났다.

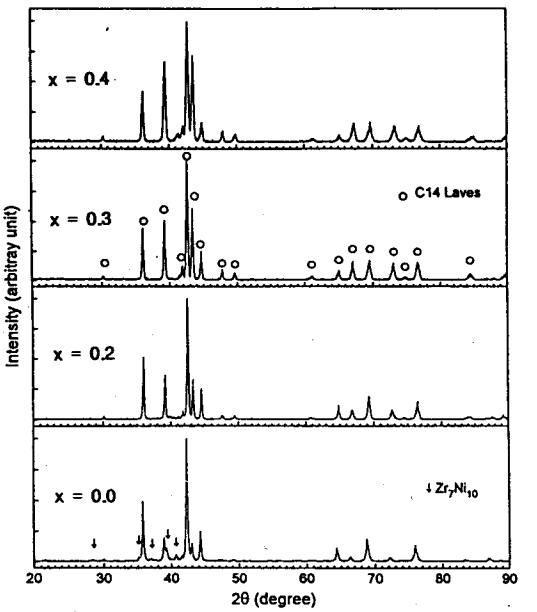


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $Zr_{1-x}Ti_xV_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$ powders for x=0.0, 0.2, 0.3 and 0.4.

Table 1. 에 X-선 회절분석 결과로 부터 구한 각 합금의 C14 Lave상(hcp)의 격자상수와 격자체적을 나타내었다. C14 Laves상의 격자체적은 Zr의 비율이 많아질수록 증가하였는데, Zr의 원자 반경(1.67Å)이 Ti의 원자 반경(1.47Å)보다 크기 때문인 것으로 여겨진다.

Fig.2.는 $Zr_{1-x}Ti_xV_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$(x=0.0, 0.2, 0.3, 0.4)합금의 25℃에서의 수소방출에 대한 P-C-T곡선이다. Zr의 비율이 높아질수록 수소평형압력이 낮아짐을 알 수 있다. 이는 Zr의 증가에 따라 격자체적이 증가하여 수소화물의 안정성이 증가하였음을 알 수 있다.

Fig. 3.에 각 합금들의 충방전 싸이클에 따른 방전용량의 변화를 나타내었다. x=0.3의 조성에서 400 mAh/g의 매우 높은 방전용량을 나타내었으며, 수명특성 또한 우수한 것으로 나타났다.

Table 1. Lattice constants and volumes of the C14 Laves phase (hcp) in the $Zr_{1-x}Ti_xV_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$ alloys (x=0.0, 0.2, 0.3, and 0.4).

x	lattice constant		lattice volume V(Å)
	a(Å)	c(Å)	
0.0	5.012	8.182	178.0
0.2	4.981	8.134	174.8
0.3	4.978	8.106	174.0
0.4	4.960	8.075	172.1

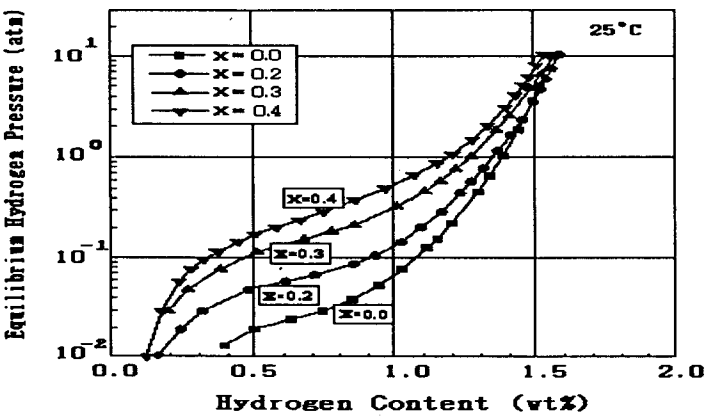


Fig. 2. Pressure-composition isotherms of $Zr_{1-x}Ti_xV_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$ alloys for x=0.0, 0.2, 0.3, 04.

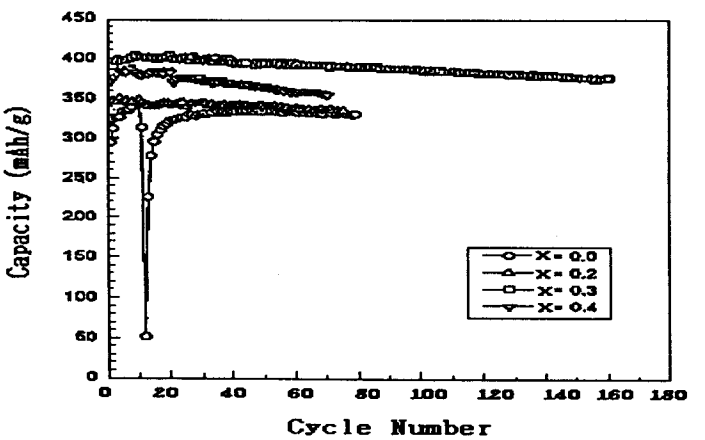


Fig. 3. Discharge capacity-cycle life characteristics of $Zr_{1-x}Ti_xV_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$ electrodes for x=0.0, 0.2, 0.3 and 0.4

3.2 $Zr_{1-x}Ti_xV_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}Y$(Y=Sn, Cu, W, Fe, Mo, Ni, Co, Bi,Nb) 합금의 전극특성

Fig. 4.는 고용량의 방전특성이 나타나는 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$ 합금의 기본조성에 금속산화물의 전도도가 우수한 금속(Sn, Cu, W, Fe, Mo, Ni, Co, Bi, Nb)을 소량(2wt%) 첨가한 경우에 각 합금들의 충방전 싸이클에 따른 방전용량의 변화를 나타내고 있다. $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$ 합금의 기본조성에 소량의 금속을 첨가한 경우 전체적으로 20~60 mAh/g 정도의 방전용량의 감소를 나타내고 있으나, Mo, W, Fe 등을 첨가한 경우에는 MH 전극에서 일반적으로 나타나는 초기 활성화 효과가 나타나지 않았으며, 이는 이러한 금속들에 의해 형성되는 복합산화물들이 알칼리 용액중에서 비교적 안정하기 때문인 것으로 사료된다.

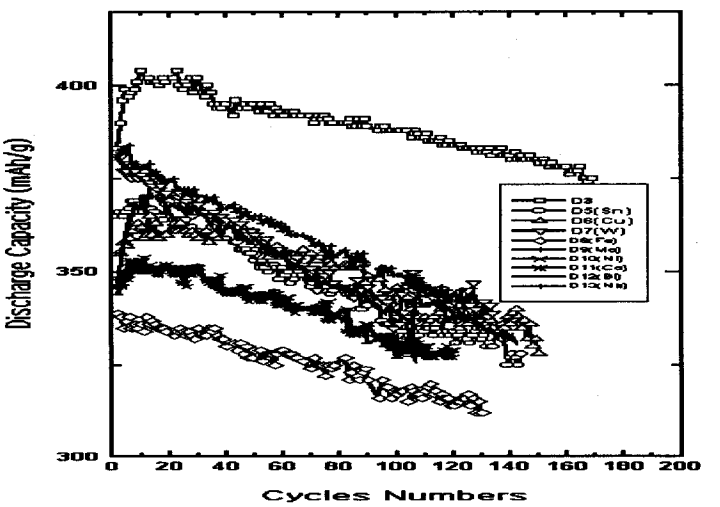


Fig. 4. Discharge capacity vs. number of cycles of $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$(D3) and $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}Y$ for Y=Sn, Cu, W, Fe, Mo, Ni, Co, Bi, Nb.

Fig.5는 방전용량이 정상상태에 도달한 일부 측정 전지에 대하여, 개방회로 상태에서 일주일간 방치한 후 잔여 방전용량을 측정한 것으로, $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$ 기본합금의 경우 자기방전율이 44.6 %로 크게 나타났으나, Mo, Co, Ni, Bi 등을 추가한 경우에는 자기방전율이 21~31 %로서 10~20 % 정도의 자기방전율 감소를 나타내고 있다. 소량의 금속을 첨가함에 따라 자기방전율이 감소된 원인으로는 금속수소저장합금 자체의 수소평형압력 저하에 따른

수소결합력의 증가에 의한 효과라고 생각할 수 있다.

$Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_xMn_{0.7-x}Ni_{1.2}M_{0.1}$조성의 합금에서 x=0.1 이고 M=Cr, Co, Mo인 경우의 합금에 대하여 페이스트식으로 전극을 제작한 전지에 대하여, 충방전 싸이클에 따른 방전 용량을 Fig.6에 나타내었다. Cr과 Mo을 치환한 합금이 Co를 치환한 합금에 비하여 방전용량이 높게 나타났으며, 이는 단위 격자체적의 증가에 따른 수소화물의 안정성이 증가한 것에 기인하는 것으로 여겨진다. V과 Mn이 다른 조성의 경우에도 같은 경향을 나타내었다.

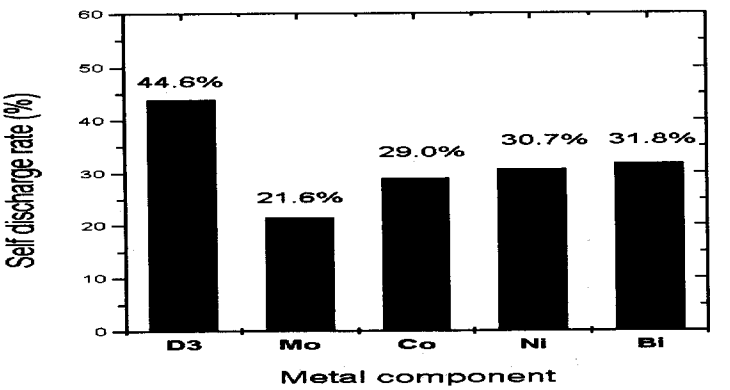


Fig.5. Self-discharge rate of $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$(D3) and $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}Y$ for Y=Mo, Co, Ni, Bi.

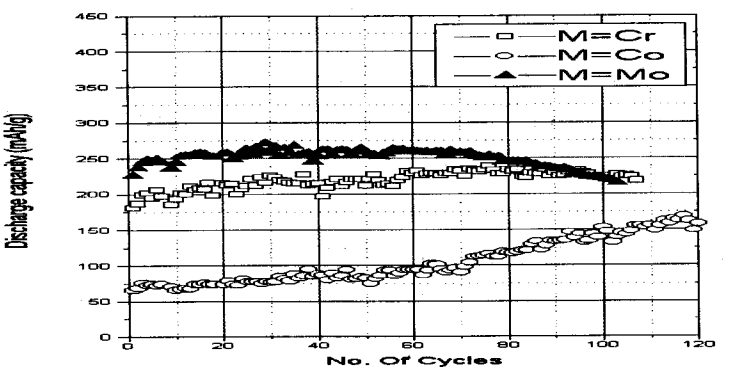
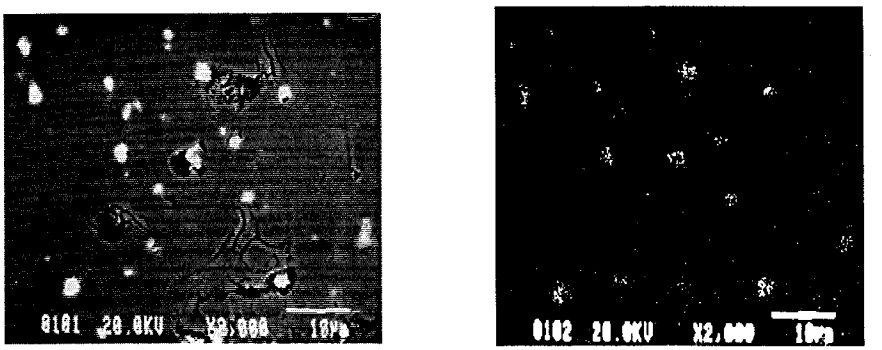


Fig. 6. Discharge capacity vs. number of cycles of $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.1}Mn_{0.4}Ni_{1.2}M_{0.1}$ for M=Cr, Co, Mo.

3.3 La을 첨가하여 불화처리한 Zr-Ti-V-Mn-Ni계 합금의 전극 특성

AB_5계 합금을 사용하는 경우 전극 수명을 연장 시키기 위하여, 합금의 표면을 불화 처리하는 방법이 알려져 있는데[9], 본 연구에서는 AB_2계 수소저장합금의 표면을 불소를 함유한 수용액에서 처리하여 그 효과를 관찰하였다. 일반적으로 AB_2 합금 원소들은 불소와 반응하여 물에 용해되기 쉬운 불화물을 형성하므로 표면 보호막 형성에 부적합하며, 또한 불소를 함유한 용액에서 Ti/Zr-산화물의 부동태막을 형성한다. AB_2에 첨가되는 La은 합금의 수소화물 형성에 대한 엔탈피를 음으로 증가 시켜서 비교적 안정한 금속 수소화물을 만들게 된다. 합금 표면에 LaF_3와 같은 안정한 불화물을 형성하기 위하여 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$에 소량의 La를 치환하여 불화 처리하였다. 사용된 합금의 조성은 $Zr_{0.7-x/2}Ti_{0.3-x/2}La_xV_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$(x=0.05)이었다.

Fig.7에 La을 치환한 AB_2 합금에 대한 SEM 관찰 결과를 나타냈다. Fig. 7(a)의 back scattered image에 의하면 La은 AB_2 합금에 용해도가 거의 없기 때문에 La이 과잉된 부분과 AB_2 기지가 구분되어 존재하는 것으로 나타났다. La이 과잉으로 존재하는 자리는 합금을 분쇄하여 분말로 만들때에도 합금 분말 표면에 남아있게 되어 AB_2 산화막에 비하여 수소 투과에 용이한 자리로서 작용한다[10, 11].

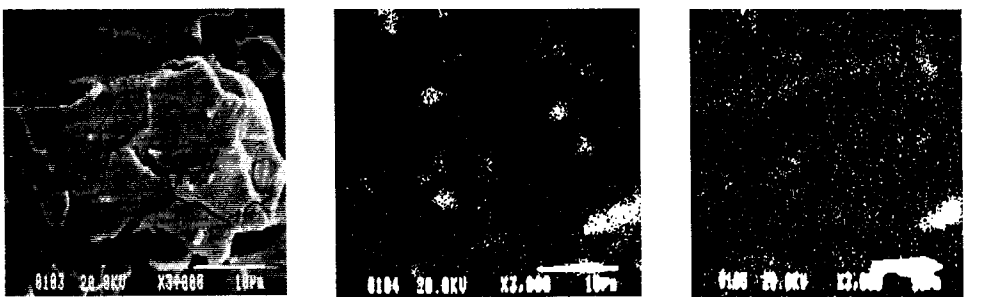


(a) (b)

Fig.7. Images of $Zr_{0.7-x/2}Ti_{0.3-x/2}La_xV_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$ surface, (a) Scanning electron micrograph(Backscattered image mixed), (b) Wavelength dispersive image(WDS) of La-mapping.

Fig.8에 200 mesh이하로 분쇄한 합금 분말을 불화 처리한 다음 관찰한 분

말의 표면 양상과 La 및 F 원소에 대한 X-ray mapping image를 보였다. 전극은 합금에 수소를 흡수/방출시켜 만든 분말을 페이스트식으로 제작하였다. 분쇄된 합금 분말의 표면에는 수소취성에 기인하는 균열이 많이 형성되어 있었으며, 치환된 La이 분쇄되기 전의 합금상태와 유사하게 분포되어 있는 것으로 나타났다. 불소원소의 분포상태는 합금분말 표면의 전면에 걸쳐서 고르게 나타났으며, 특히 La이 치환되어 존재하는 부분에 집중적으로 분포하였다. 이로 보아 표면의 La은 불화처리에 의하여 안정한 LaF_3 상에 가까운 화합물로 존재할 것으로 사료된다.



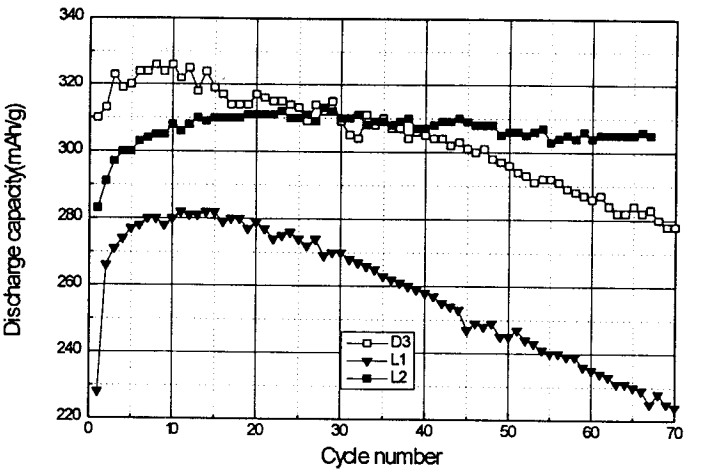
(a) (b) (c)

Fig.8. Images of fluorinated $Zr_{0.7-x/2}Ti_{0.3-x/2}La_xV_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$ surface, (a) SEM, (b) WDS La-mapping, (c) WDS F-mapping.

Fig.9는 La을 치환하지 않은 합금과 치환한 합금, 그리고 La을 치환하여 불화 처리한 합금에 대한 방전곡선의 비교이다. D3의 경우 V등이 전해질에 용해되고 Zr, Ti 산화물이 전극 표면에 축적되어 열화가 심하게 진행됨을 보여준다. L1의 경우 La 치환에 의한 수소용량의 감소에 의하여 방전용량이 감소하였으며, 또한 표면에 존재하는 La 과잉부분도 불안정한 $La(OH)_3$를 형성하여 열화가 심하게 일어나는 것으로 판단된다. 반면 L2의 불화처리를 한 경우, 표면에 수소투과가 용이하고 안정한 LaF_3가 형성되어 열화가 억제되고 초기활성화도 향상됨을 보여준다.

Fig.10은 방전용량이 정상상태에 도달한 전지를 개방회로 상태에서 일주일간 방치한 후 잔여 방전 용량을 측정하여 자기방전율을 비교한 것이다. 이는 AB_2에 첨가된 La이 합금의 수소화물 형성에 대한 엔탈피를 음으로 증가시켜 비교적 안정한 금속 수소화물을 형성하기 때문이라 생각된다[12]. 불화 처리

에 의해 합금의 전기화학적 활성화와 전지의 방전 용량, 수명, 그리고 자기 방전 특성등이 향상됨을 관찰할 수 있었다.



D3 : $Zr_{0.7}Ti_{07.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$

L1 : $Zr_{0.7-x/2}Ti_{0.3-x/2}La_xV_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$ (x=0.05)

L2 : F-treated $Zr_{0.7-x/2}Ti_{0.3-x/2}La_xV_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$ (x=0.05)

Fig.9 Comparison of cycle performances of three MH alloys : D3, L1, and fluorinated L1(L2).

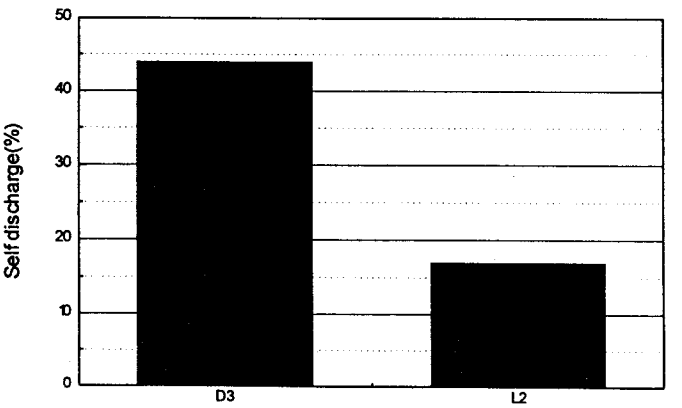


Fig.10. Self-discharge rate of $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$ and fluorinated $Zr_{0.7-x/2}Ti_{0.3-x/2}La_xV_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$(x=0.05)

4. 결 론

이상의 Zr-Ti-V-Mn-Ni계 합금의 조성및 성분을 변화시켜 제조한 합금의 전극 특성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $Zr_{1-x}Ti_xV_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$의 Zr/Ti의 비를 변화시켜 제조한 합금중에서 x=0.3일 때 400 mAh/g의 고용량의 방전 특성을 나타내었다.
2. $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$의 조성에 Mo, Co, Ni 및 Bi를 소량(2wt%)첨가한 경우 자기방전율이 감소하였다.
3. $Zr_{0.7-x/2}Ti_{0.3-x/2}La_xV_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$(x=0.05)조성의 합금에 불화처리한 경우 수명 및 자기방전특성이 향상되었다.

참 고 문 헌

1. A. Ohta, I. Matsumoto, M. Ikkoma, and Y. Moriwaki, Denki Kagaku, 60-8, 688 (1992).
2. S. Ovshinsky, M. Fetcenko, and J. Ross, Science, 260, 176 (1993).
3. A. H. Boonstra, G. J. M. Lippits and T.N.M. Bernards, J. Less-Common Metals, 155, 119 (1989).
4. T. Sakai, H. Hazama, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato and H. Ishikawa, J. Less-Common Metals, 172-174, 1175 (1991).
5. K. Hong, M. Fetcenko, S. Venkatesan, and B. Reichman, 12, 411 (1988).
6. C. Poinsignon and M. Forestier, Zeit, fur Phys. Chem. Neue Folge, 164, 1515 (1989).
7. A. Fetcenko and Venkatesan et al., U.S Patent, No 4,728,586 (1988).
8. T. Sakai, H. Ishikawa, J. Electrochem. Soc., 136, 1351 (1989).
9. D.-Y. Yan, Z.-P. Li, and S. Suda, Electrochemical properties of the chemically treated $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ and $MmLi_{3.5}Co_{0.7}Al_{0.8}$, 3rd IUMRS Int. Conf. on Advanced Materials, Sunshine city, Ikebukuro, Tokyo, Japan. Aug. 31 - Sept. 4, 1993
10. D.-Y. Yan, S. Suda, J. of alloys and compounds 231, 565, (1995)
11. F.-J. Liu, S. Suda, J. of alloys and compounds 231, 742, (1995)
12. A. R. Miedema, Philips Tech. Rev. 36, 217, (1976)