

## (Mm)Ni<sub>5</sub>계 수소저장합금의 전극 특성

한동수, 최승준, 장민호, 최 전, 박충년  
전남대학교 금속공학과  
광주광역시 북구 용봉동 300, 500-757

Electrode Characteristics of the (Mm)Ni<sub>5</sub>-Based Hydrogen Storage Alloys

D.S.Han, S.J.Choi, M.H.Chang, J.Choi and C.N.Park  
Dept. of Metallurgical Engineering  
Chonnam National University ,Kwangju, 500-757, Korea

Abstract : The MmNi-based alloy electrode was studied for use as a negative electrode in Ni-MH battery. Alloys with MmNi<sub>5-x</sub>M<sub>x</sub>(M=Co,Al,Mn) composition were synthesized, and their electrode characteristics of activation rate, temperature dependence, electrode capacity and cycle life were investigated. With increasing Al content and decreasing Mn content in the alloys, the discharge capacity increased while the cycle life decreased. As x in MmNi<sub>5-x</sub>M<sub>x</sub> increased from 1.5 to 2.0, decreasing the Ni content, the discharge capacity, the low temperature property and the rate capability decreased. However its cycle life was improved. Increasing Co content resulted in a prolonged cycle life and decrease of high rate discharge capacity. It can be concluded that the most promising alloy in view of discharge capacity and cycle life is MmNi<sub>3.5</sub>Co<sub>0.7</sub>Al<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>.

### 1. 서론

Ni-MH(Metal Hydride)전지는 양극으로 Ni(OH)<sub>2</sub>, 음극으로는 수소저장 합금을 이용함으로써 기존의 Ni-Cd 충전식 전지에 비해 에너지

밀도가 크고, 충전 속도가 빠르고<sup>1)</sup> Ni-Cd전지와 사용 전압이 비슷하며, 또한 유독성의 중금속 Cd를 사용하지 않기 때문에 환경오염의 위험이 적다는 장점을 가지고 있다. 따라서 최근 차세대 2차 전지로서 많은 각광을 받고 있으

며 날로 그 수요가 증가하고 있다.<sup>2)</sup> 현재 금속 수소화물 전극으로 사용되는 대표적인 수소저장 합금으로는 AB<sub>2</sub> type(Zr-based Laves Phase)와<sup>3)</sup> AB<sub>5</sub> type (LmNi<sub>5</sub> 또는 MmNi<sub>5</sub>)가 있으며<sup>6)7)8)</sup> AB<sub>5</sub> type은 AB<sub>5</sub> type에 비하여 에너지 밀도 (mAh/g)가 크고 사이클 수명이 우수한 반면 활성화 속도가 느리고 합금 분말의 무전해 도금성이 떨어진다. 따라서 본 연구에서는 AB<sub>5</sub> type 수소저장합금 중 LmNi<sub>5</sub>보다 합금가격과 사이클 수명면에서 우수한 MmNi<sub>5</sub>를 기본 조성으로 하고 전극특성을 향상시키기 위해 Ni의 치환원소로서 Al, Mn, Co를 첨가하여 합금을 제조한 후 각 합금의 수소화 반응 특성 및 전극 특성을 조사하였다. 제조한 각 합금을 분말로 분쇄하여 기체 수소화 반응시의 등온 압력-조성 곡선(P-C-isotherm) 을 측정하고, 합금 분말에 무전해 구리도금을 행하고 냉간압착하여 전극을 제조한 후 충.방전에 따른 각 합금들의 활성화 특성, 충.방전 속도 및 온도 의존성, 사이클 특성 등을 조사함으로써 치환 원소가 수소저장합금 전극에 미치는 영향을 알아 보았다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 합금의 제조 및 조직관찰

MmNi<sub>5</sub>를 기본 조성으로 하고 합금의 특성을 향상시키기 위하여 Ni를 Al, Co, Mn으로 적당량 치환하여 고진공 Ar분위기 하에서 Arc용해하여 합금을 제조하였으며, 제조된 합금들의 조성은 Table. 1에 나타내었다. 제조된 합금의 용해후의 상 변화 유무를 조사하기 위하여 X-ray diffractometer로 합금 분말에 대한 X선 회절 패턴을 조사하였다.

Table. 1 The chemical compositions of the alloys

시 편	COMPOSITION
1	MmNi <sub>3.5</sub> Co <sub>0.7</sub> Al <sub>0.8</sub>
2	MmNi <sub>3.5</sub> Co <sub>0.7</sub> Al <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.3</sub>
3	MmNi <sub>3.5</sub> Co <sub>0.7</sub> Al <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.5</sub>
4	MmNi <sub>3.0</sub> Co <sub>1.0</sub> Al <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.2</sub>
5	MmNi <sub>3.0</sub> Co <sub>0.7</sub> Al <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.5</sub>

### 2.2 P-C isotherm 측정

본 실험에서 제조한 각 합금들을 0.3g씩 취하여 고압형 Sivert 장치를 이용하여 수소 흡수.방출에 대한 등온 압력-조성 곡선을 측정하였고, 이로부터 평형압과 최대 수소흡수량을 구하였다.

### 2.3 전극 제조 및 전지구성

충.방전 실험에 사용된 전극의 제조 공정은 Fig. 1과 같다. 즉, 합금 분말의 성형성 및 전기 전도성을 향상시키기 위하여 25wt% 산성 무전

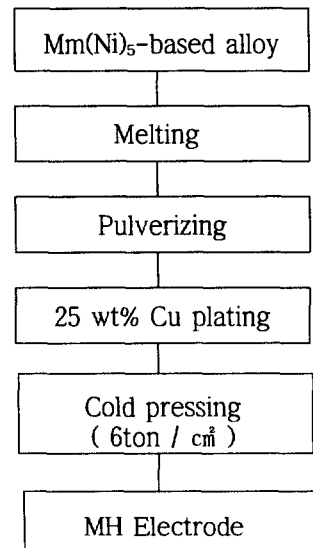


Fig. 1 Fabrication process of the preparation of the MH electrode

해 구리도금을 행하였다. 도금된 합금분말은 증류수로 세척하고 진공 건조시킨 후 Ar 분위기 하에서 보관하였다. 전극 제조를 위해 구리도금된 합금분말을 약 0.12g 취하여 직경 10mm의 성형 Die에서 6 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 냉간 압착하여 disk 형태의 전극을 제조하였다. 제조된 disk 형태의 전극에 Ni grid로 만든 지지대를 연결하여 음극으로 사용하였다.

### 2.4 충.방전 실험

충.방전 실험을 위한 반전지의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 전해질로는 6M KOH 수용액을

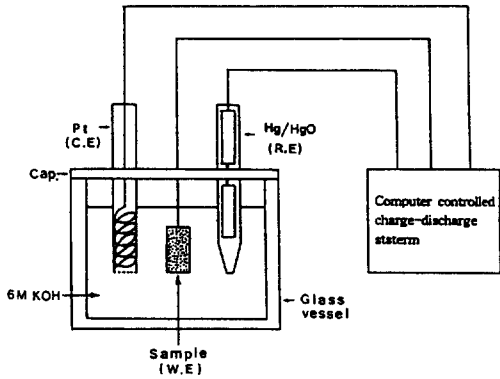


Fig. 2 Schematic diagram of charging-discharging apparatus

사용하고, cell용기는 유리로 제작하였으며 일전극은 금속수산화물 전극, 대극으로는 나선형태의 백금 전극, 기준전극으로는 자체 제작한 산화수은 전극(Hg/HgO)을 사용하였다. 전극의 충.방전 전류 밀도의 변화는 10mA-60mA, 온도 특성조사는 0℃, 25℃, 50℃에서 행하였다. 충.방전 싸이클 실험은 전극의 활성화 단계인 10싸이클까지는 충.방전 전류밀도를 10mA로하고, 그 이후부터는 15mA로 하였으며, 충전시간은 전류밀도 15mA, 30mA, 40mA, 60mA에 대하여 130, 65, 50, 33분으로 하였다. 방전시에는 도금된 구리의 산화를 방지하기 위하여 방전 전위가 약 0.65V

(vs. Hg/HgO)가 될때 방전을 종료하였다. 그리고 충전과 방전이 바뀔 때마다 60초 동안의 정지 시간(rest time)을 주었다.

## 3. 실험 결과

### 3.1 합금의 결정 구조 및 수소 저장 특성

본 실험에서 용해 제조한 합금시료의 상분석을 위하여 분말 X-선 회절 분석을 행하였다. 합금들의 회절 패턴을 Fig. 3에 나타내었으며, 대부분 CaCu<sub>5</sub>형 hexagonal 구조의 단일상을 가짐

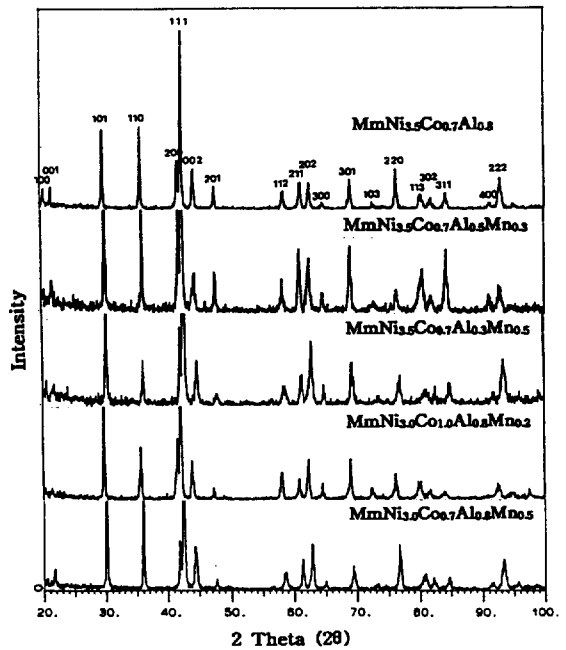


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the alloys

을 확인하였다. 모든 합금 시료에 대하여 등온 압력-조성곡선을 조사하였으며, 이를 Fig.4에 나타내었다. 치환원소인 Al량이 감소하고 Mn량이

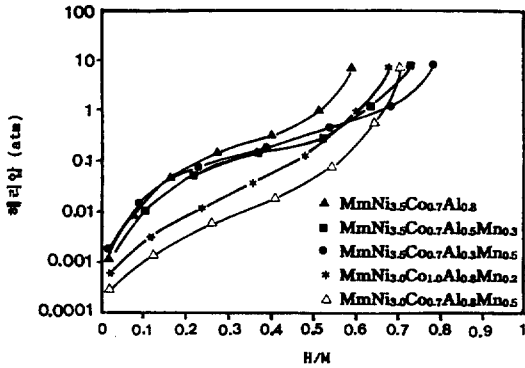


Fig. 4 P-C isotherms for the hydrogen desorption of the alloys at 25°C

증가할수록 평탄압력은 거의 변화하지 않았으나 H/M 값은 상당히 증가하였으며 수소 저장 용량이 가장 우수한 합금은  $MmNi_{3.5}Co_{0.7}Al_{0.3}Mn_{0.5}$ 으로 H/M 값이 0.78을 나타내었다. 또, Ni대신 치환한 원소량이 많을수록 평탄압력이 감소하였으며 Co 보다는 Mn량이 증가할수록 평탄압력이 감소하였다.

### 3.2 충.방전 전류밀도와 온도에 따른 방전용량의 변화

Fig. 5는 각 조성의 전극에 대하여 15, 30, 40,

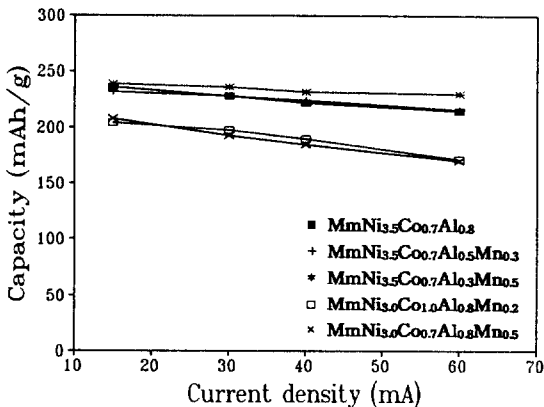


Fig. 5 Effect of current density on the discharge capacities of the alloy electrodes

60mA의 충.방전 전류에 따른 방전 용량의 변화를 나타낸 것이다. 합금에 Ni대신 치환된 Al량이 감소하고 Mn량이 증가할수록 고율방전 용량이 우수하였으며, 합금의 Ni량이 감소할수록 고율방전 용량의 감소가 현저하였다. 이는 Mn량이 증가함에 따라 충.방전 사이클에 따른 합금의 파쇄가 빨라져<sup>9)</sup> 활물질의 표면적이 크게 증가하였기 때문이며, 전극반응의 촉매 역할을 하는 Ni량이 감소함에 따라 전극의 표면반응이 저하되기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 6은 온도 변화에 따른 0°C, 25°C, 50°C에 대한 전극 용량을 나타낸 것이다. 그림에서 보

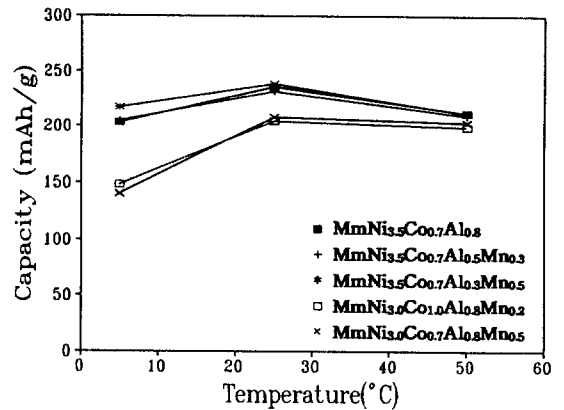


Fig. 6 Effect of temperature on the discharge capacities of the alloy electrodes

면 전극의 온도 특성은 Ni량에 크게 의존한다. 즉, Ni의 조성비가 3.5인 경우는 실험온도 범위에서 비교적 일정하게 방전 용량이 높게 나타났으나 조성비가 3.0인 경우는 저온에서의 방전 용량이 낮게 나타났다. 이 역시 Ni원소가 전극 반응에 대한 촉매 역할을 함으로써 Ni의 조성비가 높은 경우에는 저온에서도 전극 반응이 비교적 빠르게 진행됨을 시사하고 있다.

### 3.3 전극의 충.방전 사이클 특성

Fig. 7은 충.방전 사이클 수에 따른 C/Cmax를 나타낸 것으로써 모든 전극이 5 cycle 이내에

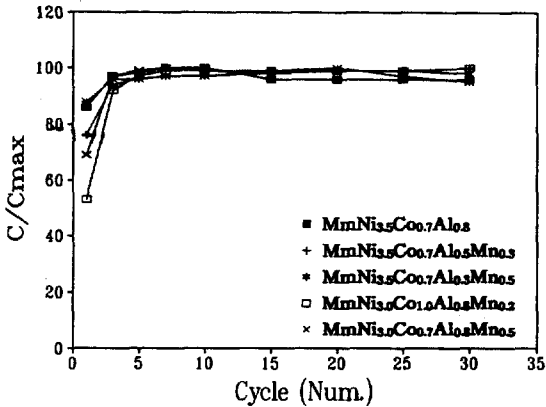


Fig. 7 Activation behaviors of the alloy electrode with cycles

최대 방전용량에 도달함으로써 활성화 속도는 매우 우수함을 알 수 있다. 또한, 첫 사이클에서의 방전용량을 보면 촉매 작용을 하는 Ni의 조성비가 3.5인 합금이 3.0인 합금보다 활성화 속도가 빠른것으로 나타났다.

Fig.8은 각 전극들의 저속 충. 방전(15mA)을

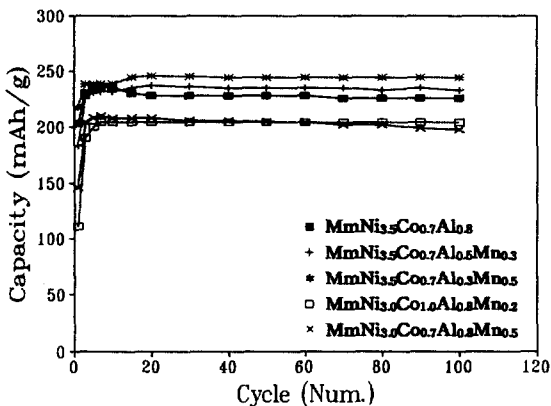


Fig. 8 Variations of discharge capacities of the alloy electrodes with cycles (charge: 15mA-130M, discharge:15mA)

100회까지 행하였을 때의 사이클 수에 따른 방전용량의 변화를 나타낸 것이다. 치환된 Al량이 감소하고 Mn량이 증가함에 따라 방전용량의 증가를 나타내었다. 또한 합금중의 Ni량이 감소함에 따라서 방전용량이 크게 감소하였다. 그러나, 100회까지의 충.방전에 의해서는 방전 용량의 감소는 거의 없었다.

Fig. 9는 전극의 사이클 수명을 조사하기 위한 고속 충.방전에 따른 700 사이클까지의 방전 용

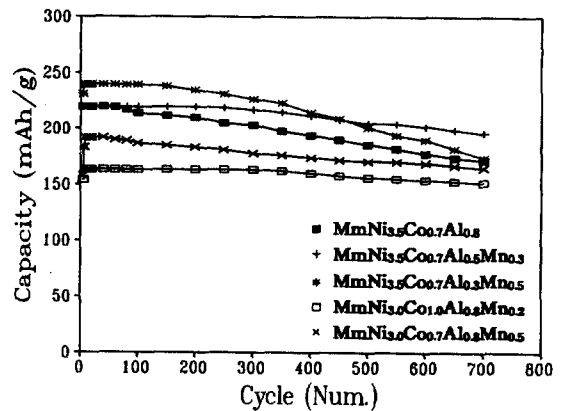


Fig. 9 Variations of discharge capacities of the alloy electrodes with cycles (charge: 60mA-33min, discharge:60mA)

량을 나타낸 것이다. 최대 방전 용량을 나타낸 것은 MmNi<sub>3.5</sub>Co<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.5</sub>인 조성이었으나 200 사이클 이후 급격한 방전 용량의 감소를 보여 450 사이클 이상에서는 MmNi<sub>3.5</sub>Co<sub>0.7</sub>Al<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>보다 오히려 떨어지는 것으로 나타났다. 이는 Mn 원소가 KOH 전해질내에서 산화 반응에 의하여 dissolution이 됨으로써 전극의 표면에서 수소의 분해,합성반응의 촉매 역할 감소로 인하여 불활성된 것으로 생각되며, Al원소가 증가함에

따라 KOH 전해액에 안정한 산화피막을 형성하여 사이클 수명을 향상 시킨것으로 판단된다. Co의 치환량이 1.0 으로서 가장 많은  $MmNi_{3.5}Co_{1.0}Al_{0.8}Mn_{0.2}$  조성은 700사이클까지 152mAh/g. electrode 의 낮은 방전 용량을 나타내었으나 약 7%의 적은 방전 용량의 감소를 나타내었으며, 이는 Co량이 증가함에 따라 수소 흡.방출시 전극 내부의 부피팽창을 억제하고 합금 표면의 내식성이 향상됨으로써 사이클 수명을 증가시킨 것으로 생각한다.

방전용량과 사이클 수명면에서 가장 우수한  $MmNi_{3.5}Co_{0.7}Al_{0.5}Mn_{0.3}$ 으로서 최대 고속 방전 용량은 약 220mAh/g.electrode이며 700 사이클에서의 방전 용량은 195mAh/g.electrode의 방전 용량을 나타냄으로써 약 11%의 방전 용량 감소를 보였다.

합금중의 Ni량이 적은  $MmNi_{3.0}Co_{1.0}Al_{0.8}Mn_{0.2}$ 와  $MmNi_{3.0}Co_{0.7}Al_{0.8}Mn_{0.5}$ 은 다른 조성에 비해 상대적으로 방전 용량은 작은 것으로 나타났으나 총.방전 사이클에 따른 방전 용량의 감소는 거의 없는 것으로 보아 사이클 수명면에서는 매우 우수한 것으로 판단된다. 이 조성들의 방전 용량을 향상시키는 방안에 대해서는 좀 더 자세한 연구가 필요할 것으로 생각한다.

#### 4. 결 론

Ni-MH전지용 음극재료를 개발하기 위하여  $MmNi_5$ 를 기본 조성으로 하고 합금의 특성을 향상시키기 위하여 Ni을 Al, Mn, Co로 적당량 치환하여 치환량의 변화에 따른 전극의 총.방전 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합금에 치환된 Al량이 감소하고 Mn량이 증가함에 따라 전극의 방전용량이 증가하였으며 사이클 수명은 감소하였다.
2. Ni 조성비를 3.0으로 감소시킨 경우에는 전극의 방전용량의 감소와 함께 온도의존성 및 고율 방전용량의 저하를 나타내었으나 사이클 수명은 증가 하였다.
3. Co량의 증가는 전극의 고율 방전용량의 감소를 가져왔으나 사이클 수명을 매우 크게 향상시켰다.
4. 방전용량과 사이클 수명면에서 가장 우수한 조성은  $MmNi_{3.5}Co_{0.7}Al_{0.5}Mn_{0.3}$ 이었으며 700사이클까지 195mAh/g.electrode의 방전 용량을 나타내었다.

#### 후 기

본 연구는 1994년도 로케트전기(주) 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. 石倉良和, 技術別冊附錄 23(1991)
2. A.Ohta, I. Matsumoto, M, Ikoma, and Y. Moriwaki, Denki Kagaku, vol. 60, No. 8, 688(1992)
3. H.Sawa and S.Wakao, Mat.Trans.JIM, 31, 487(1990) 4. S. Wakao, U. Uomemura, H. Nakano and H. shimada, J. Less-Common Met, vol.104, 365(1984)
5. H. Sawa, K. Ohzeki, M. Ohta, H. Nakano

- and S. Wakao, Zeit. fur Phys. Chem. Neue, vol.164, 1521(1989)
6. A.H Boonstra and T.N.M.Bernards, J. Less-Common Met., 161, 355(1990)
7. H. Ishikawa and T. Sakai, 鐵鋼, 第 11 號, 48(1989)
8. T. Sakai, T. Hazama, H.Miyamura, N. Kuriyama, A.Kato and H. Ishikawa, J. LessCommon Metals, vol. 131, 311(1987)
9. T. Sakai, H. Yoshinaga, H. Miyamura, N. Kuriyama and H. Ishikawa, J. Alloys and Compound, vol. 180, 37-54(1992)