

# Ni/MH 2차전지의 음극으로써 V-Ti-Ni(V-rich) 수소저장합금의 전극수명 향상에 관한 연구

김주완, 이성만, \*이재영  
강원대학교 재료공학과, \*한국과학기술원  
강원도 춘천시 효자 2동 192-1, 200-701

A Study on the Cycle Life Improvement of V-Ti-Ni(V-rich) Alloy  
as a Negative Electrode for Ni/MH Rechargeable Battery

Department of material engineering, Kangwon National University  
Chuncheon, Kangwon, 200-701

## ABSTRACT

The discharge capacity of V-Ti-Ni(V-rich) metal hydride electrode during the charge-discharge cycling was investigated in KOH electrolyte. All electrodes were degraded within 25 cycles. To investigate the cause of the degradation phenomena impedance measurements were performed by using E.I.S(electrochemical impedance spectroscopy). The surfaces of the degraded electrodes were examined by Auger electron spectroscopy(AES). It was observed that all electrodes were covered with oxygen from the surface to the bulk, titanium was enriched near surface, and vanadium was dissolved from the surface to the bulk.

### 1. 서 론

Ni/MH 2차전지는 기존의 상품화 되어있는

Ni/Cd 전지에서 음극인 Cd을 수소저장합금(MH: metal hydride)으로 대체한 전지로, 높은 에너지밀도와 긴수명을 가지며 Cd과 같은 중금속 물질을

사용하지 않는 등 많은 장점을 가지고 있다<sup>1),2)</sup>. 그런데, 최근 전자산업의 발달로 인하여 전자기기의 소형, 경량화 추세로 전지의 에너지 저장밀도를 증가시키는 연구가 활발히 진행되고 있다. Ni/MH 2차전지의 에너지 저장밀도는 전극의 방전용량과 전지제조 기술에 의존한다. 그러나, 양극의 이론적인 방전용량이 290mAh/g으로 한정되어 있고, Co, Carbon, Cd같은 첨가물질에 의해 방전효율이 96% 이상이기 때문에 양극의 방전용량 증가의 기대는 어렵다. 따라서 대부분의 연구들은 MH전극의 방전용량을 증가시키는 방법에 집중되어 있다.

지금까지 Ni/MH 2차전지의 전극으로써 연구되어진 합금은  $LaNi_5$ ,  $MmNi_5$  계의  $AB_5$ 형 합금과 Ti, Zr-based laves phase 계의  $AB_2$ 형 합금들이 있으며, 이 합금들은 전해질에서 수소의 흡수/방출에 대한 촉매역할을 하는 Ni를 함유하고 있다. 그러나, 전해질에서 수소의 흡수/방출이 불가능한 재료(Mg계, Fe-Ti계, V-Ti계 등)에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 이 중에서 V-Ti(V-rich) 합금은 이론용량이 약 500mAh/g으로 고용량의 수소저장합금이다. 따라서 최근에 이 합금을 Ni/MH 2차전지의 음극으로 이용하기 위한 연구가 진행되고 있다. 첫째로 V-Ti 합금에 Ni분말을 혼합하여 소결한 후 전해질에서 방전특성을 향상시킨 연구가 보고되었으며<sup>3)</sup>, 둘째로 V-Ti 합금에 Ni를 합금조성으로 치환한 V-Ti-Ni 합금의 전극특성에 관한 연구가 보고되었다<sup>4)</sup>. 하지만 이들 보고에 의하면 충/방전 동안 퇴화가 일어난다고 보고하고 있으나, 명확한 원인을 제시하지 못하고 있다.

따라서 본 연구에서는 V-Ti-Ni 합금을 선정하여 충/방전에 따른 퇴화의 원인을 전기화학적 분석방법인 E.I.S(electrochemical impedance spectroscopy)와 A.E.S 분석을 통한 표면조성을 조사하여 알아보고자 한다.

## 2. 실험 방법

V-Ti-Ni 합금( $V_{0.66}Ti_{0.22}Ni_{0.12}$ )을 Ar 분위기에서 arc 용해를 하였다. 제조된 시편은 수소흡수/방출에 의해 1차 분쇄를 한 후 325mesh 이하로 mechanical crushing하였다. 이와같이 제조된 합금분말에 10wt% Ni, PTFE 혼합(mixing), 또는 Cu 분말을 혼합하여 cold press에 의해 전극을 제조한 후 cycle에 따른 충/방전 실험을 하였다. 이때 전류밀도는 50-100mAh/g, cut-off 전압은 -0.78V vs. Hg/HgO이었다. I.C.P 분석 및 A.E.S 분석을 통하여 KOH 전해질내의 조성과 전극표면 조성을 알아 보았다. 또한 impedance를 측정하여 전기화학적 특성을 조사하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1-(a)는 수소저장합금 분말에 10wt% Ni 분말과 PTFE 분말을 섞어 cold press에 의해 제조된 전극에 대한 충/방전 실험결과를 나타내는 것으로 10 cycle 이내에 초기 방전용량의 94% 가

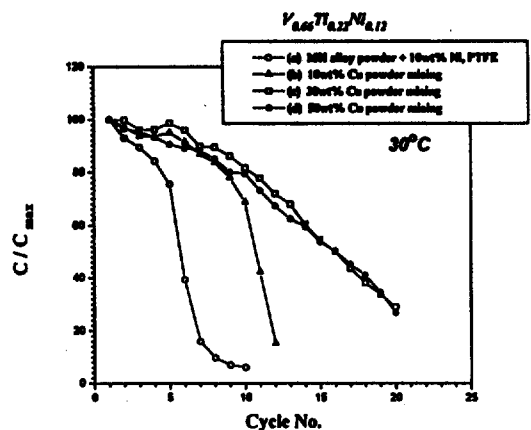


Fig. 1 Discharge capacities vs. Cycle number with cycling

지 용량이 감소하는 퇴화현상을 관찰할 수 있다. 이러한 퇴화현상의 원인을 살펴보기 위하여 충/방전 사이클에 따른 impedance<sup>5)</sup>를 측정하여 전극에서 어떠한 저항성분이 증가하여 퇴화되는지를 조사해 보았다. Fig. 2는 수소저장합금 분말에 10wt% Ni 분말과 PTFE 분말을 혼합한 전극의 충/방전 사이클에 따른 impedance spectra를 나타

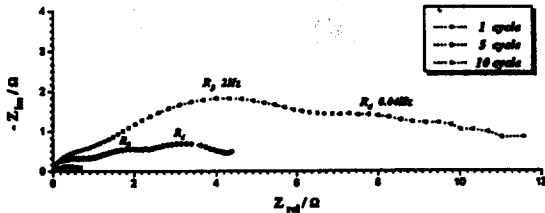


Fig. 2 Impedance spectra of MH alloy powder + 10wt% Ni, PTFE electrode with cycling

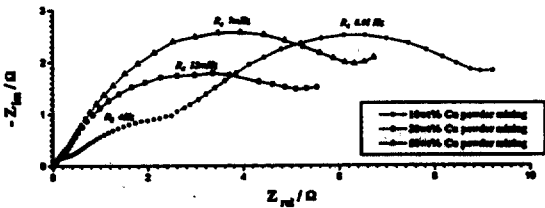


Fig. 3 Impedance spectra for degraded electrode

내는 것이다. 사이클이 진행되면서 particle 사이의 접촉저항을 나타내는  $R_3$  값과 수소저장합금 표면에서의 반응저항을 나타내는  $R_4$  값이 모두 크게 증가하는 것을 알 수 있다.

Cu는 전기전도도가 매우 크기때문에 접촉저항을 줄일 수 있을 것으로 기대되고, 또한 연성이 매우 좋아 binder 역할도 할 수 있어 PTFE 분말을 섞지 않고 Cu 분말만을 혼합(mixing)하여 전극을 제조해 충/방전 실험을 하였다. Fig. 1-(b), (c), (d)는 Cu 분말을 수소저장합금 분말의 무게

(0.2g)에 대해 10wt%, 30wt%, 50wt% 혼합한 전극의 충/방전 실험 결과이다. Cu 분말을 10wt% 혼합한 전극에서는 Fig. 1-(a)와 비교해 전극수명이 향상된 것을 볼 수 없으나, Cu 분말을 30wt%와 50wt% 혼합한 전극은 15사이클정도 전극수명이 향상되었으나, 여전히 퇴화가 일어나는 것을 관찰할 수 있다. Cu 분말을 혼합한 전극에 대해 퇴화후 impedance를 측정해 보았다(Fig. 3). Cu 분말이 10wt% 혼합된 전극은 접촉저항( $R_3$ )과 반응저항( $R_4$ )이 여전히 크게 증가하였으나, 30wt%와 50wt% 혼합된 전극은 접촉저항( $R_3$ )은 크게 감소하였으나, 반응저항( $R_4$ )은 크게 증가한 것을 알 수 있다. 이와같이 Cu 분말을 혼합하여 접촉저항( $R_3$ )은 크게 감소시킬 수 있었으나, 수소저장합금 표면과 관계있는 반응저항( $R_4$ )은 감소시킬 수 없었다. 이는 충/방전 사이클에 따라 수소저장합금의 표면특성이 변함으로써 반응저항( $R_4$ )이 증가해 퇴화가 일어나는 것으로 보인다.

일반적으로 V는 전해질에서 매우 soluble 하지만, Ti은 passive 한 Ti-oxide( $TiO_2$ ) film으로 존

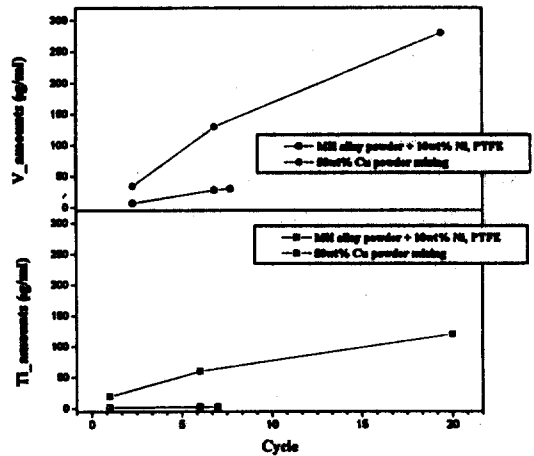


Fig. 4 I.C.P analysis for each electrode with cycling

제한<sup>6)</sup>. 따라서 충/방전 사이클동안 합금원소가 용해되었는지를 알아보기 위해 I.C.P 분석을 통해 전해질내의 조성분석을 하였다. Fig. 4는 충/방전 사이클에 따라 V과 Ti이 전해질내로 용해된 양을 나타내는 것으로 V이 Ti에 비해 매우 많이 녹아났으며, 특히 V은 충/방전 사이클과 함께 지속적으로 많은 양이 녹아나지만, Ti의 용해되는 양은 거의 변화가 없는 것을 알 수 있다. 이와같은 합금원소의 용해반응이 전극에 미치는 영향을 살펴 보기 위해 제조된 전극을 충/방전 실험전에 KOH 전해질에 6일 동안 합침시킨 후 충/방전 실험을 하였다. Fig. 5는 전극을 6일 합침시킨 후 KOH 전해질내의 조성분석을 한 결과로, V이 녹아난 것을 관찰하였다. Fig. 6은 6일 합침시킨 전극에 대한 충/방전 실험 결과로 Fig. 6-(a)는 수소저장합금 분말에 10wt% Ni 분말과 10wt% PTFE 분말을 혼합하여 제조한 전극이고, Fig. 6-(b)는 50wt% Cu 분말을 혼합하여 제조한 전극이다. 두경우 모두 합침시키지 않고 바로 충/방전 실험을 한 결과와 비교해 방전용량이 많이 감소한 것을 관찰하였다. 여기서 Fig. 6-(a)에서 알 수 있듯이 방전 용량 감소가 1 사이클에 94% 정도로 완전히 퇴화가 일어나는 반면, Fig. 6-(b)는 방전용량 감소가 1 사이클에 약 27% 정도를 보이고 있다. 이러한 차이는 Fig. 6-(a)의 경우, 수소저장합금 표면과 KOH 전해질이 직접적으로 접촉되어 있어 용해반응에 의한 수소저장합금의 표면특성 변화가 빠른 반면, Fig. 6-(b)에서처럼 50wt% Cu 분말이 혼합된 전극의 경우는 수소저장합금의 표면을 Cu 분말이 덮고 있어 용해반응에 의한 표면특성 변화가 느리기 때문으로 생각된다. 이와같이 합금원소(V or Ti)의 용해반응에 의해 충/방전시 방전용량이 감소되는데, 이는 수소저장합금의 표면특성이 용해반응에 의해 변화했기 때문으로 생각된다.

따라서 퇴화된 전극표면의 조성을 A.E.S 분석

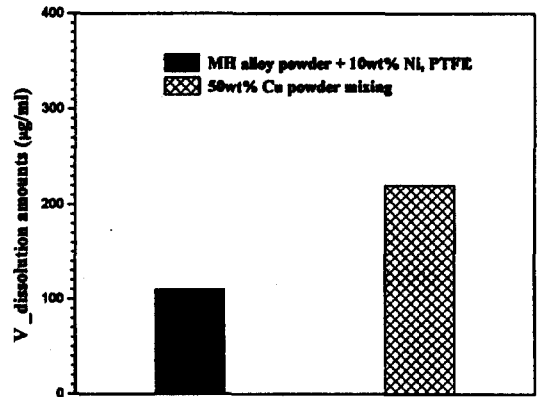


Fig. 5 I.C.P analysis for each electrode after 6 days immersion

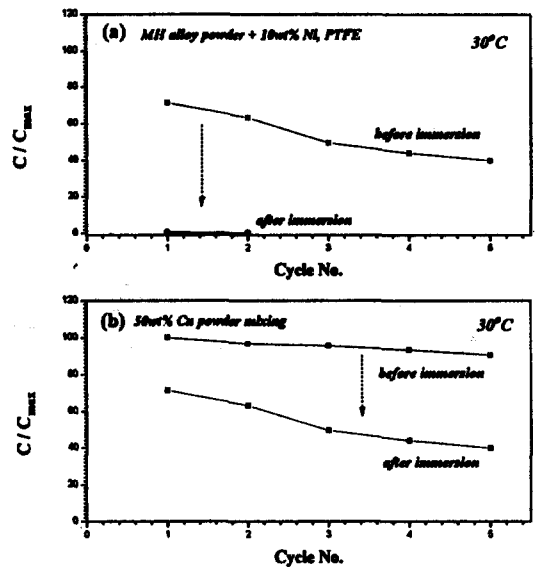


Fig. 6 Discharge capacities vs. cycle number after 6 days immersion

을 이용해 살펴보았다. Fig. 7은 sputter 시간에 따른 표면조성 변화를 보여주는 것으로, 모든 전극에 대해 V이 표면에서 내부까지 많이 녹아났으며, 표면근처에서 Ti이 enrich 되어 있었고, 또한

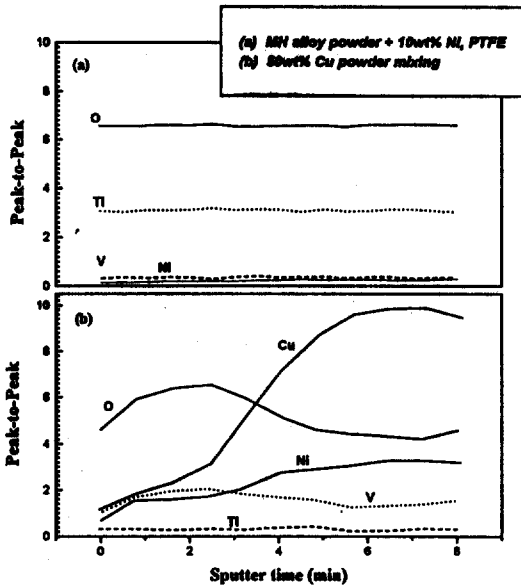


Fig. 7 Depth profile for each electrode after degradation

oxygen 이 표면에서 내부까지 많이 존재하고 있는 것을 관찰하였다. 이와같이 충/방전 사이클동안 수소저장합금 표면에 passive 한 Ti-oxide( $\text{TiO}_2$ )가 형성된 것을 관찰하였으며, 이러한 Ti-oxide ( $\text{TiO}_2$ ) film은 전기전도도가 매우 낮으며<sup>7)</sup>, 또한 수소에 대한 diffusivity도 낮기<sup>8,9)</sup> 때문에 충/방전 사이클에 따라 접촉저항( $R_3$ ) 증가 및 합금표면에서의 반응저항( $R_4$ )을 증가시켜 퇴화가 일어나는 것으로 생각된다. 이와같은 결과는 V의 용해에 의해 Ti이 enrich 되고, 이러한 Ti-enrich 영역이 전해질에서 passive한 Ti-oxide( $\text{TiO}_2$ ) 형태<sup>6)</sup>로 존재하여 퇴화를 야기시키는 것이므로, V에 대해 Cr을 치환함으로써 전극수명을 향상시키고자 하였다. Cr은 전해질에서 매우 passive한 oxide film 형태<sup>6)</sup>로 존재하므로, 충/방전시 우선적으로 수소저장합금 표면에 Cr-oxide film이 형성되어 V의 용해를 억제시켜 전극수명이 향상될 것으로 기대된다.

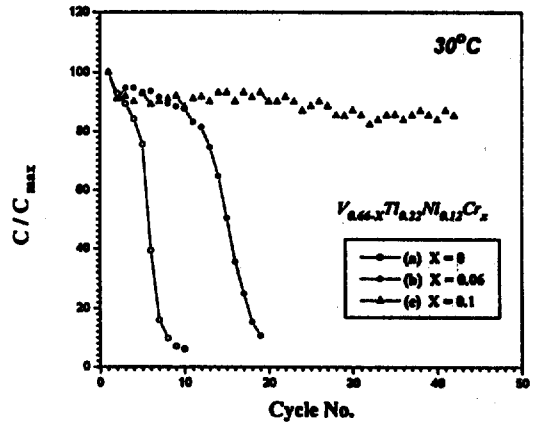


Fig. 8 Discharge capacities vs. cycle number with substitution Cr for V.

Fig. 8은 V에 대해 Cr을 치환한 경우에 대한 충/방전 실험을 보여주는 것이다. Fig. 8-(b)를 보면 수소저장합금 분말에 10wt% Ni 분말과 10wt% PTFE 분말을 혼합하여 제조된 전극의 충/방전 실험(Fig. 8-(a))과 비교해 10 사이클정도 전극수명이 증가한 것을 알 수 있으며, Fig. 8-(c)를 보면 40 사이클 까지도 방전용량이 감소하지 않는 것을 관찰할 수 있다.

### 결론

전기전도도가 매우 큰 Cu분말을 혼합하여 전극을 제조함으로써, 접촉저항( $R_3$ )은 감소시킬 수 있었으나, 합금표면과 관계있는 반응저항( $R_4$ )은 감소시킬 수 없었다. 따라서 퇴화된 전극표면에 대해 A.E.S 분석을 통해 표면조성을 조사해본 결과, 표면근처에서 Ti-oxide( $\text{TiO}_2$ )가 형성된 것을 관찰하였다. Ti-oxide( $\text{TiO}_2$ )는 전기전도도가 매우 낮고, 수소에 대한 diffusivity가 낮아 충/방전 사이클에 따라 접촉저항 증가 및 반응저항을 증가시켜 퇴화를 일으키는 것으로 생각된다. 따라서 V에 대해

Cr을 치환함으로써, V의 용해반응을 억제시켜 전극수명을 향상시켰다

## 후 기

본 연구는 1995년도 교육부 학술연구 조성비(신소재 분야)의 지원으로 수행된 결과의 일부입니다. 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. H.F. Bitter and C.C. Badcock, J. Electrochem. Soc., 130(1983) 193C.
2. J.J.G. Willems and K.H.J. Bushow, J. Less-Common Met., 129(1987) 13.
3. D.M. Kim, K.Y. Lee and J.Y. Lee, J. Alloy and Compounds., 231(1995) 650-654.
4. M. Tsukahara, K. Takahashi, T. Mishima, T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama and I. Uehara, J. Alloy and Compounds., 224(1995) 162-167.
5. N. Kuriyama, T. Sakai, H. Miyamura, I. Uehara and H. Ishikawa, J. Alloy and Compounds., 202 (1993) 183-197.
6. ATLAS of Electrochem. Equilibria in Aqueous Solutions by MARCEL POURBAIX, P 217, 241, 256
7. J. Desilvestro and O. Haas, J. Electrochemical Society., Vol. 137, No. 1, Journary(1990).
8. O.W. Johnson, S.H. Paek, J.W. Detord, J. Appl. Phys., Vol. 46, No. 3(1975) pp. 1026.
9. P. Ruetschi and R. Giovanli, J. Electrochem. Soc., Vol. 135, No. 1(1988) pp. 2663.