

금속수소화물전극의 부식특성에 미치는 합금원소와 결합제의 영향

이양범 최한철* 박지윤** 김관휴**

Applied Materials Korea, CVD 공정부

* 광양대학 제철금속과

** 전남대학교 금속공학과

Effects of Alloying Elements and Binding Materials on the Corrosion Behavior of Metal Hydride Electrodes

Yang-Boum Lee, Han-Cheol Choe, Ji-Yoon Park and Kwan-Hyu Kim

CVD part, Applied Materials Korea, 442 Sang-Domg, Wonmi-Gu, Kyounggi, 420-030,
Korea

*Department of Iron Manufacture and Matallurgical Eng., Kwang-Yang College,
Kwang-Yang City, Chonnam 545-800, Korea

**Department of Matallurgical Eng., Chonnam National University, Kwang Ju
500-757, Korea

Abstract

It has been investigated the effects of alloying elements and binders on the corrosion behavior of metal hydride electrodes for anode of Ni/MH secondary battery. The AB₅-type alloys, (LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205} and (LM)Ni_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.4}, were used for the experiments. The electrodes were prepared by mixing and cold-pressing of alloy powders with Si sealent or PTFE powders, or cold-pressing the electroless copper coated alloy

powders. The amount of copper coating was 20wt%. In order to examine corrosion behavior of the electrodes, the corrosion current and the current density, in 6M KOH aqueous solution after removal of oxygen in the solution, were measured by potentiodynamic and cyclic voltammetry methods.

The results showed that Co in the alloy increased corrosion resistance of the electrode whereas Ni decreased the stability of the electrode during the charge-discharge cycles. The electrode used Si sealant as a binder showed a lower corrosion current density than the electrode used PTFE and the electrode used Cu-coated alloy powders showed the best corrosion resistance.

초록

Ni/MH 2차전지의 음극용 금속간화합물전극의 부식특성에 미치는 합금원소와 결합제의 영향을 조사하였다. 전극의 재료는 (LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205}와 (LM)Ni_{3.6}Co_{0.7}Mn_{0.3}Al_{0.4}의 AB₅ type합금을 모재로 하였다. 여기에 Si sealant 또는 PTFE를 결합제로 첨가한 것과 원재료 분말에 구리를 20% 무전해도금한 것을 냉간 압착하여 전극을 제조하였다. 부식특성을 조사하기 위해 탈공기된 6M의 KOH 용액에서 동전위법과 순환전위법을 이용하여 부식전류와 전류밀도를 측정하였다. 모재에 Co가 많이 함유되면 전극의 내식성을 향상시키고 Ni이 많이 함유되면 충전과 방전을 반복하는 동안에 전극의 안정성을 저하시켰다. 부식전류밀도는 Si sealant를 결합제로 사용한 전극의 경우가 PTFE를 사용한 전극의 경우보다 낮았고 Cu가 도금된 전극은 내식성에서 가장 우수하게 나타났다.

1. 서론

근래에 무공해 전지 및 차세대 자동차용 2차 전지로 관심의 대상이 되고 있는 Ni/MH 전지의 음극재료로 사용되는 수소저장합금은 수소와 가역적으로 반응하여 금속 수소화물을 형성하는 금속간 화합물이다. Ni/MH전지의 음극은 합금내부의 수소만을 이용하기 때문에 타 전지에 비해 전극용량(에너지 밀도)이 크며, 충·방전 수명이 길고 저공해의 장점을 가지고 있다.¹⁾ 하지만 MH가 실제 전극으로 사용될 때는 충방전에 따른 화학적 열화와 전해질 내로의 합금원소의 용출, 탈락 및 전극표면에서의 산화 등으로 쉽게 취화²⁾하여 전극용량이 감소하기

때문에 전지의 싸이클 수명이 제한되는 단점을 가지고 있다.

특히 전해질로 사용되는 6M KOH용액은 pH 14 이상의 강 알칼리로서 전극으로 사용되는 대부분 합금의 부식영역에 해당하므로 전극표면에서 합금원소들의 산화, 이들 산화물의 전해질내로의 용출 및 부식생성물의 성장 등으로 인해 전극특성에 상당한 악영향을 미친다. 그러나 지금까지 발표된 다른 연구에서는 음극재료의 충방전용량만을 조사한 것이 대부분이며 합금원소 첨가량³⁻⁵⁾과 전극 결합제등⁶⁻⁸⁾에 따른 전해질 내에서 부식특성을 연구한 보고는 많지 않다.

따라서 본 연구에서는 Ni/MH 전지용 AB₅ type 음극재료 중에서 Co와 Ni함량이

서로 다른 원료들을 준비하고 여기에 polytetrafluoroethylene(PTFE)과 Si sealant 및 구리도금등의 결합제를 각각 첨가하거나 도금하여 시편을 제조한 후, 6M KOH 전해질 용액에서 양극분극실험과 순환전위전류(cyclic voltammetry test; CV)시험을 통해 각 전극재료에 첨가된 합금원소와 결합제의 종류에 따른 전기화학적 부식특성을 검토하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 Ni/MH 전지용 음극재료의 합금 성분과 이 합금에 결합제의 첨가 및 Cu를 도금한 시편들의 기호명을 Table.1에 나타내었다.

각 조성의 시편들은 모두 아르곤 분위기의 아아크로에서 용해하였으며, 이를 공기 중에서 250mesh이하로 분쇄한 후, 여기에 각각 10wt%의 PTFE 및 Si Sealant를 결합제로 첨가한 분말과 합금에 20% Cu를 무전해 도금⁹⁾하여 제조한 분말 0.3g씩을 각각 8ton/cm²의 압력으로 압분체를 제조하여 시편으로 사용하였다.

양극분극실험의 전해액은 실험을 시작하기 60분전부터 Ar가스를 통과시켜 용액 중에 녹아 있을 용존산소를 제거¹⁰⁾한 6M KOH 용액이며, 이때 사용된 기준전극으로는 포화칼로멜전극(SCE)을, 보조전극은 고밀도 탄소전극, 작업전극으로는 제작된 시편을 사용하였다.

분극특성은 potentiostat을 이용하여 조사하였으며, 실험준비 과정에서 시편표면에 생성된 산화피막 및 불순물을 제거하기 위하여 시편을 6M KOH 용액에서 음극분극 영역인 -1500mV(SCE)로 10분간 음극처리한 후, 전극재료의 활성화를 위하여 -700mV까지 음극-양극 분극 사이클링을 3회 행하였

다. 그 후 동전위법에 의해 75mV/min의 주사속도(scan rate)로 양극분극주사시켜 각 시편의 부식거동을 조사하였다.

각 시편의 전기 화학적 특성을 평가하기 위하여 6M KOH 전해질 용액에서 순환전위전류법을 이용하여 순환횟수에 따른 각 전극의 산화-환원특성을 조사하였다. 순환전위주사영역은 전극의 충전영역을 포함하는 -1400 mV에서 0 mV(vs.SCE)로 하고, 20mV/sec의 주사속도로 실험하여 각 시편들의 산화에 대한 상대적인 민감성을 구하였다.

Table 1. Alloy composition of samples and their binding material treatment.

Samples	Composition(at%) and Condition of binder
A	(LM)Ni _{4.49} Co _{0.1} Mn _{0.205} Al _{0.4}
B	(LM)Ni _{3.6} Co _{0.7} Mn _{0.3} Al _{0.4}
A _{Pt}	Sample A + PTFE
A _{Si}	Sample A + Si sealant
A _{Cu}	Sample A + Cu coating
B _{Pt}	Sample B + PTFE
B _{Si}	Sample B + Si sealant
B _{Cu}	Sample B + Cu coating

(LM : La-rich Misch Metal)

(PTFE : polytetrafluoroethylene)

3. 실험결과 및 고찰

Table 1의 합금분말에 결합제로서 10wt%의 Si sealant 및 PTFE를 각각 첨가하여 제조한 시편들을 6M KOH 용액에서 -1400mV(vs SCE)에서부터 귀한 전위로 양극분극시켜 측정한 곡선들을 Fig.1 및 Fig.2에 나타내었다. 여기에서 보면 실란트를 첨가한 시편(A_{Si}, B_{Si})들의 경우에는 PTFE를 첨가한 시편(A_{Pt}, B_{Pt})들에 비해 부식전위(E_{corr})가 A시편은 30mV, B시편의 경우

는 20mV정도 상승되었음을 알수 있고 활성태영역에서 부식밀도 증가없이 바로 부동태화되는 경향을 볼수 있다. 또한 PTFE를 첨가한 시편들의 경우는 합금원소의 용출로 인해 활성태 영역에서의 부식전류밀도가 증가하는 반면 실란트를 첨가한 시편들에서는 활성태 영역의 부식전류밀도 증가가 더디며, 쉽게 부동태화 됨을 볼 수 있는데 PTFE 첨가의 경우는 합금원소의 용출때문이고 후자의 경우는 실란트의 강한 결합력이 양극분극시에 수반되는 결정격자 팽창으로 인한 합금의 파쇄를 억제시켜 합금원소들의 용출을 제한하였기 때문으로 생각된다.

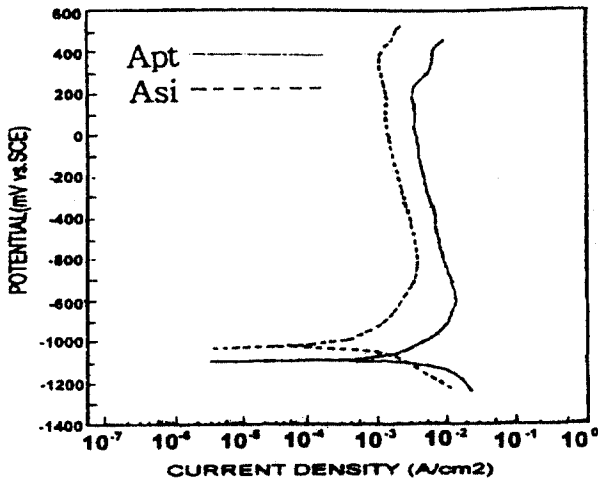


Fig. 1. Potentiodynamic polarization curves of A_{pt} samples in 6M KOH at 25°C.

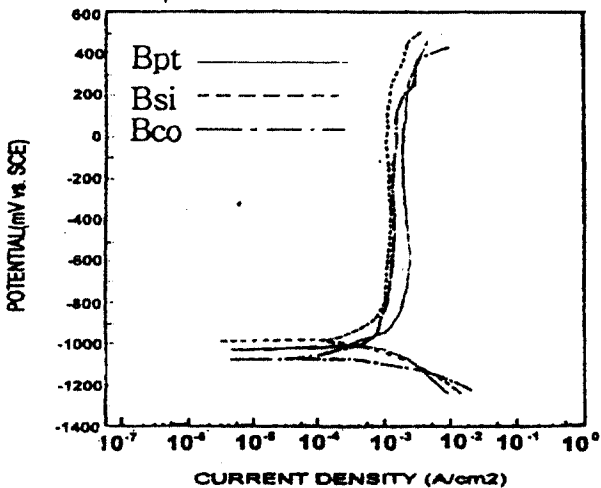
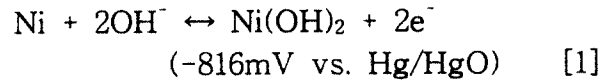


Fig. 2. Potentiodynamic polarization curves of B_{pt}, A_{si} and B_{co} samples in 6M KOH at 25°C.

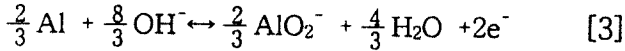
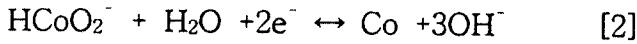
Fig. 1과 2에서 전극의 부식 특성에 미치는 Ni와 Co의 영향을 고찰해 보면 전체적으로 A조성의 시편들보다는 B조성 시편들의 부식전위가 높는데, 이는 A시편들보다 더 많은 Co함량을 갖는 B시편들이 더 좋은 내식성을 나타냄을 뜻한다. 이 결과는 Ni함량을 줄이고 Co함량을 늘림으로 인해서 충방전 동안에 전극의 결정격자 팽창율이 감소하기 때문에 내식성이 증가한다는 보고¹¹⁾와도 일치한다. Ni는 그 자체로 볼 때 알칼리 용액에서 다음 식 [1]과 같이 안정한 Ni(OH)₂ 피막을 형성¹²⁾하여 우수한 내식성을 보이는 금속이다.



하지만 강한 6M KOH용액에서 분극 싸이클이 진행되는 동안에 가역적인 니켈수화물의 형성으로 인해 전극의 결정격자가 팽창을 일으켜 다른 합금원소들의 용출을 쉽게 하는 원인을 제공한다고 생각된다. 이렇듯 합금표면에 부동태피막을 형성하는 MH전극의 산화는 충방전시 나타나는 MH전극의 특징적인 퇴화현상의 하나이며, A와 B전극의 전체적인 분극곡선을 통해 볼 때 Co함량이 많은 시편의 내식성이 더 우수할 것임을 예측할 수 있다.

Co의 전위-pH도표¹³⁾에서보면 Co는 전극의 충.방전 범위 구간에서 hydroxide(Co(OH)₂)형태로 부동태막을 형성하거나, oxyhydroxide(HCoO₂)상태로 존재한다. 또한, Takashima¹⁴⁾등에 의하면 전해액중에 용출하는 Co의 재석출 반응식 [2]와 합금 조성중의 Al의 용해반응식 [3]에 의해서 국부전지가 생성되어 전극표면에 넓은 Co금속의 박막이 형성되고 전해질용액 속으로 용출된 (HCoO₂)가 시편표면에 코발트 금속으로 재석출하여 합금입자간 저항을 감

소시키는 matrix로 작용하며, 이 때문에 입계와 입자간 크랙에 흡착하는 수소분자의 방전반응에 촉매적 역할을 한다는



것이다. 즉, Co가 이러한 형태로 존재함으로 인해 전극특성은 물론 내식성에 미치는 영향이 클 것으로 여겨진다.

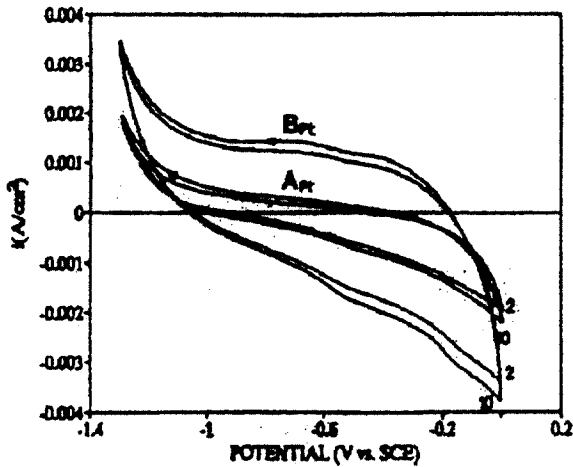


Fig.3. Cyclic voltammograms of A_{pt} and B_{pt} at $v = 20\text{mV/s}$.

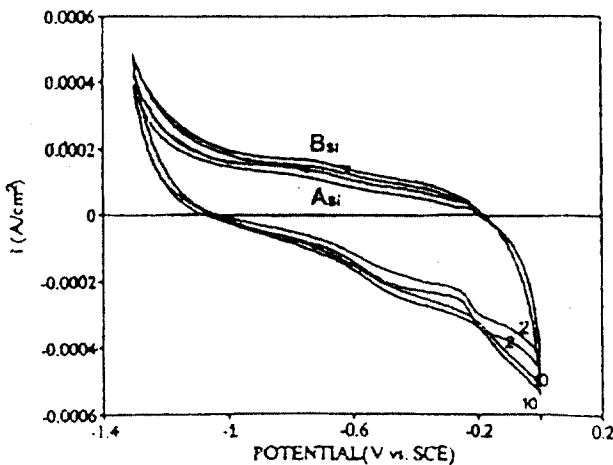


Fig.4. Cyclic voltammograms of A_{si} and B_{si} at $v = 20\text{mV/s}$.

Fig.3과 Fig.4는 각 시편들의 산화에 대한 민감성의 상대적인 평가를 위해 순환전위전류법으로 2회와 10회의 분극 사이클링한 결과를 나타낸 것이다. 여기에서 보면 전체적인 전류밀도의 변화는 A시편들(A_{pt} , A_{si}) 보다는 B시편들의 것이 크고, 실란트를 첨가한 시편들의 것이 더욱 큰데 이는 전극의 활성화가 더욱 빨리 이루어질 수 있다는 것을 의미한다. 또한 충방전 범위의 전위에서는 전극을 구성하는 주요한 합금원소들 (La:-2.9, Ce:-2.87, Co:-0.73, Mn:-1.55V, Ni:-0.72V vs.Hg/HgO)의 산화에 따른 peak들이 나타나지 않는데, 이는 이들의 가역 전위가 개회로 전위보다 negative하기 때문이다. 따라서 이들은 충.방전 전위의 범위에서는 단지 산화된 상태로 존재한다고 생각된다.

Fig.5는 전극의 부식특성에 미치는 구리도금의 영향을 나타낸것인데 앞의 시편들과는 달리 활성화 영역에서 부식전류밀도의 증가함과 아울러 전위상승에 따라 부동태화되어감을 보이며 전반적인 전위에 걸쳐 앞의 시편들보다 좋은 내식성을 나타내고 있다. 이는 도금된 구리층이 합금분말 입자간을 강하게 결합시키고, 그로 인해 기공의 감소를 가져오며, 따라서 전해질내로의 합금원소의 용출을 억제시키기 때문이라 생각된다. 또한 활성화 영역에서 두개의 큰 이차곡선이 나타나는데, 이는 그림에서 알수있는 바와 같이 약 $-630\text{mV} \sim -450\text{mV}(\text{SCE})$ 에서 전극표면에 Cu_2O 층⁸⁾이 형성되고 분극됨에 따라 이 산화물이 다시 전해질내로 용해되어 가기 때문일 것이며 또한 $400\text{mV}(\text{vs SCE})$ 에서 전류밀도가 급격히 증가하는 것은 부동태피막 형성에 참여하였던 산소가 부동태 천이구간에서 방출됨에 따라 전류밀도가 증가한 것으로 생각된다.

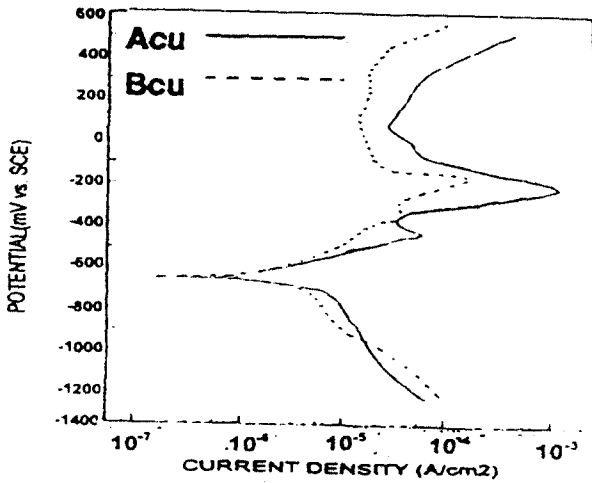


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves of A_{Cu} and B_{Cu} samples in 6M KOH at 25 °C.

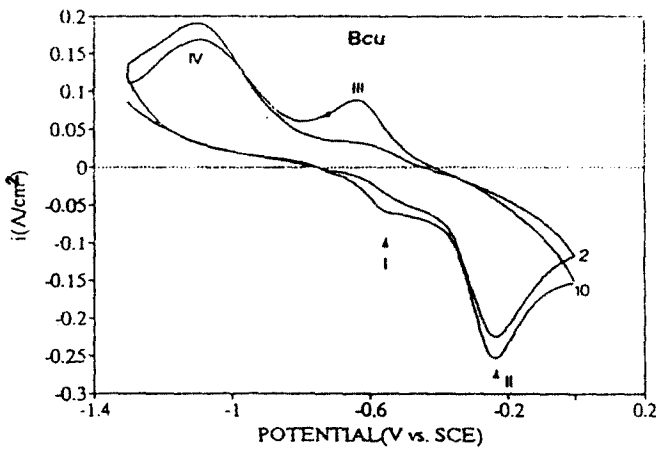
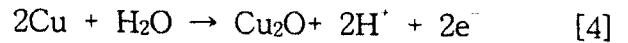


Fig. 6. Cyclic voltammograms of B_{Cu} at $v = 20\text{mV/s}$.

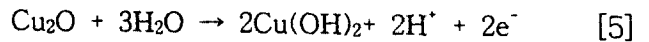
Fig. 6은 분극시 이러한 산화물들이 형성되는 것을 확인하기 위해 B_{Cu} 시편의 CV 측정 결과를 나타낸 것이다. 즉 I 영역에 나타나는 peak는 구리의 산화에 의한 것으로 생각되며, 또한 더 높은 전위(II 영역)에서 나타나는 전류피크는 형성된 구리산화피막의 또 다른 산화에 의한 것으로 판단된다. 또한 이러한 peak들은 순환횟수가 많아질수록 전류가 점차 증가하고 있음을 보여주는데 이는

분극 횟수가 증가함에 따라 구리의 산화반응이 더욱 활발해지기 때문일 것이다.

즉 다음 식 [4]와 같은 반응에 의해서 구리산화피막(Cu oxide film)^{15, 17)}을 형성하고, 이런 산화



피막이 [5]식과 같은 반응으로 재 산화하여 안정된 구리수산화물을 형성한다고 판단된다.



또한, III과 IV의 전류피크는 이렇게 생성된 구리산화물들의 환원반응에 의한 것으로 보인다.

따라서, 합금분말에 구리도금시킨 전극에서는 분극시에 이러한 구리산화물이 계속 존재함으로 인해 합금의 파쇄를 느리게 한다고 생각되며, 이로 인해 내식성의 향상시키는 등 전극의 특성에 좋은 영향을 미치는 것으로 판단된다.

4. 결론

MH전지의 음극재료로서 AB_5 type 합금에 Si sealant 또는 PTFE 결합제를 첨가하거나 원료 분말에 Cu를 무전해 도금하여 전극을 제조한 후 6M KOH 전해질 용액에서 전기화학적방법으로 음극재료의 부식거동을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) Ni/MH 전지용 AB_5 type 재료중 Co 함량이 많으면 전극특성뿐만 아니라 전극의 내식성도 크게 향상된다.
- 2) AB_5 type 분말에 결합제로서 Si sealant를 첨가한 경우가 PTFE를 첨가한 경우보다

음극의 부식전류밀도가 낮다.

3) 원료분말에 구리도금하여 제조한 전극은 전극내에서 생성된 구리산화물들이 다른 합금 원소의 용출을 억제하여 좋은 내식성을 나타낸다.

참고문헌

1. J.J.G.Willems and K.H.J.Buschow, *J.Less-Common Met.*, 129 (1987) 13
2. A.H.Boonstra, T.M.Bernards. *J.Less-Common Met.*, 161 (1990) 355
3. T.Sakai, H.Miyamura, N.Kuriyama. A.Kato, K.Oguru and H.Ishikawa, *J.Less-Common Met.*, 159 (1990) 127
4. T.Sakai, H.Miyamura, N.Kuriyama. A.Kato, K.Oguru and H.Ishikawa, *J.Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 795
5. T.Sakai, T.Hazama, H.Miyamura, N.Kuriyama. A.Kato and H.Ishikawa, *J.Less-Common Met.*, 172-174 (1991) 1175
6. T.Sakai, K.Oguru and H.Ishikawa, C.Iwakura and H.Yoneyama, *J.Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 558
7. T.Sakai, H.Miyamura, N.Kuriyama. *Prog. Batt. Solar Cells.*, 9 (1990) 269
8. C.Iwakura, T.Asaoka, T.Sakai, K.Oguru and H.Ishikawa, *Denki Kagaku*, 53 (1985) 722
9. C-N.Park, R.Kirchheim, *J. Alloys and Compound*, 182 (1992) 321
10. *Annual Book of ASTM Standards*, 10 (1982) 203
11. J.R.van Beek, J.J.G.Willems and H.C.Donkersloot, in *Proceedings of 14th International Power Sources Symposium*, "Power Sources 10," L.J.Pearce, Editor P.317 (1985)
12. R.S.Schrebler-Guzman, J.R.Vilche, A.J.Arvia, *Corrosion Sci.*, 18 (1978) 765
13. M.Poubaix., "Atlas of Electrochemical Equilibria" Pergamon Press Lid., p.325 (1966)
14. 高島正之, 松村勇一, 長谷川安男, 加松源太郎, 長谷川圭一, 松丸雄次, "電氣化學", 60 (1992) 231
15. H.H.Streblow and B.Titze, *Electrochem. Acta*, 25 (1980) 389
16. M.R.Grennero De Chialvo, S.L.Marchiano and A.J.Arvia, *J.Appl. Electrochim.*, 14 (1984) 165
17. M.Poubaix., "Atlas of Electrochemical Equilibria" Pergamon Press Lid., p. 384 (1966)