

Ni-MH 2차 전지용 Mg₂Ni의 기계적 합금화법에 의한 제조 및 전기화학적 특성

문홍기, 최승준, 김대환, 박충년

전남대학교 금속공학과, 전남대학교 지역협력센터
광주광역시 북구 용봉동 300, 500-757

Synthesis of Mg₂Ni by mechanical alloying and its electrochemical characteristics for Ni-MH secondary battery

Hong-Gi Moon, Seung-Jun Choi, Dae-Hwan Kim, and Choong-Nyeon Park

Dept. of metallurgical Eng., Chonnam National University and HECS
300 Yongbong-Dong, Puk-ku, Kwangju 500-757, KOREA

초록

Ni-MH 2차 전지의 음극재료로 사용되는 수소저장합금중 이른 방전용량이 가장 높은 Mg₂Ni를 기계적 합금법으로 제조하여 각종 첨가물의 첨가에 따른 전기화학적 특성을 조사하였다. Mg₂Ni는 고에너지 불밀인 SPEX 8000을 이용하여 두가지 방법으로 제조하였다. 하나는 Mg, Ni 분말에 첨가물인 AB₅, AB₂계 수소저장합금과 Ni, Co, Cu를 첨가하여 12시간 불밀링한 경우이고, 다른 하나는 먼저 Mg, Ni 분말을 1시간동안 불밀링한 후 300~400°C에서 열처리하여 Mg₂Ni를 제조한 후 여기에 첨가물을 10wt% 첨가하여 12시간동안 불밀할 경우이다. 이 불밀링한 복합분말을 상온에서 7.64 tons/cm²의 압력으로 냉간압착하여 디스크 모양의 전극을 제조하였다. 실험결과 불밀링 후 열처리를 거친 합금분말의 경우가 그렇지 않은 경우에 비해 전극의 방전용량이 높았으며, Ni을 첨가한 경우는 방전용량을 증가시키고 Co를 첨가한 경우는 사이클 특성이 향상되었다. 특히 Mg₂Ni에 Ni을 10wt%를 첨가하여 12시간 불밀한 경우 Mg₂Ni의 최대 방전용량은 546mAh/g.alloy 으로 이론용량의 약 55%에 달했다.

Abstract

The Mg_2Ni hydrogen storage alloys which have much higher theoretical discharge capacity than AB_5 and AB_2 type alloys were synthesized by mechanical alloying with some additives and subjected to the electrochemical measurements. Two different processes were employed to the synthesis of Mg_2Ni alloys with using the high energy ball mill SPEX 8000. One was only ball milling, 12 hrs, the Mg and Ni powders for 12 hrs with additives such as AB_5 , Ni, Co and Cu powders. In the other process the Mg and Ni powders were ball milled for 1 hr first and then heat treated at 300 ~ 400°C for 1 hr to get Mg_2Ni alloy, and finally the Mg_2Ni alloy powders were ball milled with the additives for 12 hrs. The alloy powders prepared were compacted at room temperature under 7.64 tons/cm² into disk type electrodes for the electrochemical measurements. The experimental results showed that the electrodes prepared with the heat treated alloy powders had a higher discharge capacities than those without heat treatment. The addition of Ni caused an increase of the discharge capacity and the addition of Co improved the cycling characteristics. The electrode prepared by ball milling of Mg_2Ni and 10wt% Ni powders has showed the highest discharge capacity, 546mAh/g.alloy, which was 55% of the theoretical capacity.

1. 서론

최근 미래 정보통신 및 소형 휴대용 전기 전자기기의 눈부신 발전으로 2차 전지의 수요가 급증하여 세계 각국에서는 소형, 경량화 된 고성능 무공해 2차 전지개발에 각축을 벌이고 있는 추세이다. 2차 전지로는 수용액계의 연축전지, Ni-Cd전지, Ni-MH 전지와 비수용액계의 리튬이온 및 리튬폴리머 전지 등이 있는데 그 중 Ni-MH전지는 다른 2차 전지에 비하여 환경오염, 빠른 충전 속도, 방전용량 면에서 우수한 특성을 갖기 때문에 활발한 연구가 진행되고 있다. 현재 실용화된 Ni-MH 2차전지의 음극 재료로는 AB_5 계와 AB_2 계 수소저장합금[1,2]이

이용되고 있는데 이들보다 수소저장용량이 훨씬 우수한 A_2B 계의 대표적 합금인 Mg_2Ni 를 음극으로 이용하기 위한 많은 연구가 활발하게 이루어지고 있다. Mg_2Ni 의 이론 방전용량은 1000mAh/g으로 AB_2 계 수소저장합금의 2배 이상의 방전용량을 나타내고 있다[3]. 그러나 용해하여 제조한 순수 Mg_2Ni 합금은 알칼리 전해질에서 전극 반응이 거의 일어나지 않는다. 따라서 Mg_2Ni 합금의 내식성을 향상시키고 전극반응의 활성화를 위하여 Mg_2Ni 합금분말에 Ni등의 다른 금속분말을 혼합하여 볼밀링을 하는 경우가 많다[3,4,5]. 본 연구에서는 볼밀링을 이용하여 Mg_2Ni 를 제조하는 과정과 첨가제의 종류에 따른 전극특성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험과정인 기계적 합금법을 이용한 Mg_2Ni 의 제조와 전극 시험의 개요를 Fig. 1에 나타내었다.

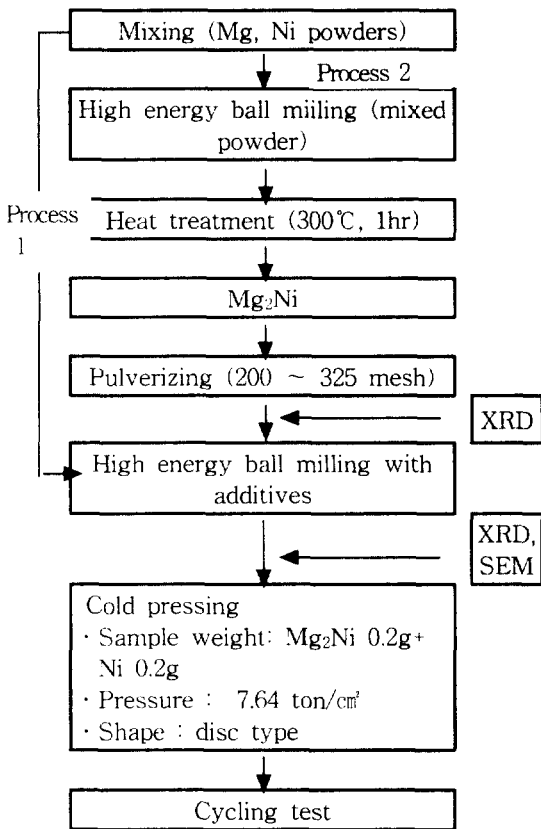


Fig. 1. Flow Chart for experimental procedure

2-1. Mg_2Ni 제조

Mg_2Ni 합금의 제조는 Vibrating type의 고에너지 볼밀인 SPEX8000을 사용하여 제조하였다. Mg분말과 Ni분말을 원자비 2 : 1로 혼합한 후 혼합분말 2g을 60g의 스테인리스 볼과 함께 Jar에 장입 하였다. 이때 Jar는 내용적 65cc 용량의 스테인리스강으로 만든 용기를 사용하였고, 분쇄볼은 3/16인치 스테인리스강 볼을 사용하였다. 산화방지를 위해 Jar내는 아르곤가스로 충전하고 SPEX 8000에 장치한 다음 10분에서 4시간까지 볼밀링하여 실험을 실시하였다. Mg_2Ni 상의 생성의 확인을 위하여 XRD분석을 하였고, 분말 형상을 보기 위하여 SEM으로 관찰하였다. 또한 완전한 Mg_2Ni 로 제조하기 위하여 300°C ~ 400°C에서 1시간동안 진공 열처리하여 Mg, Ni이 없는 완전한 Mg_2Ni 상을 제조하였다.

2-2. Mg_2Ni 전극 제조

Mg분말과 Ni분말을 원자비 2:1로 혼합하여 기계적 합금법에 의해 Mg_2Ni 를 제조할 때 첨가제인 AB_2 계, AB_5 계 수소저장합금, Ni, Cu, Co를 10wt% 첨가하여 스테인리스강 볼과 합금의 중량비는 30:1로 일정하게 하여 12시간 볼밀링한 경우와 Mg분말과 Ni분말을 원자비 2:1로 하여 볼밀링한 후 다시 진공 열처리하여 Mg_2Ni 를 제조한 다음 여기에 첨가제를 각각 10wt%를 첨가하여 12시간동안 볼밀링 한 경우로 두가지 방법으로 제조하였다. 이렇게 볼밀링한 분말은 아르곤 분위기 글로브박스에서 시료 0.2g을 채취하였다. 여기에 전극의 도전율을 좋게 하기 위해 Ni 분말을 0.2g을 혼합하여 내경

10 mm의 디스크 형태 Mold에서 7.64ton/cm² (749MPa)의 압력으로 상온 냉간압착하여 전극을 제조하였다. 이때 볼밀링한 분말의 대기방치 중 발생할 수 있는 산화에 의한 표면 오염을 최소화하기 위하여 볼밀링이 끝난 다음 곧바로 시료를 채취하여 전극을 제조하였다. 볼밀링시나 작업중에 합금분말의 산화방지를 위하여 모든 작업은 아르곤 분위기의 글로브박스 내에서 행하였다.

2-3. 충·방전 시험

냉간압착하여 제조한 Disk형태 전극의 무게를 측정 후 Ni grid에 넣고 가장자리를 spot용접으로 고정하여 working 전극으로 사용하였다. 대극으로는 코일형태로 만든 백금전극을, 보조전극으로는 본 연구실에서 제작한 산화수은전극(Hg/HgO)을 사용하였고 전해액으로는 6M KOH용액을 사용하였다. 이러한 모든 충·방전실험은 컴퓨터를 이용하여 자동으로 제어하였다. 충·방전 싸이클 실험은 고율 방전이 어려우므로 충전시 20mA의 전류로 이론 방전용량의 120%를 충전하고, 방전시에는 4mA의 저전류로 방전하였다. 중지 전압은 500mV(vs. Hg/HgO)으로 하였으며 휴지시간(rest time)은 10분으로 하였다.

3.결과 및 고찰

3-1. Mg₂Ni의 제조

Mg₂Ni의 제조는 볼밀링을 이용하여 기계적 합금화시켜 진공 열처리하여 제조하였다. Fig. 2는 아르곤 분위기 중에서 볼밀링하였

을 때 볼밀링 시간에 따른 XRD pattern의 변화를 나타낸 것이다. 볼밀링 시간이 1시간 이내인 경우 볼밀링 시간이 증가할수록 볼밀링 중에 볼의 충격 에너지로 분말이 파쇄되어 미분화되고, 격자의 변형이 심해져 점차 Mg와 Ni의 peak이 broad 해지고 peak의 강도가 약해졌으나 Mg₂Ni상은 나타나지 않았다. 볼밀링 시간이 2시간을 초과하게 되면 Mg₂Ni상의 peak이 나타나기 시작하여 점차 Mg₂Ni 상의 양이 많아지는 것을 알 수 있다. 그러나 4시간의 볼밀링에 의해서도 잔여 Mg와 Ni를 완전히 합금화하기는 어려웠다.

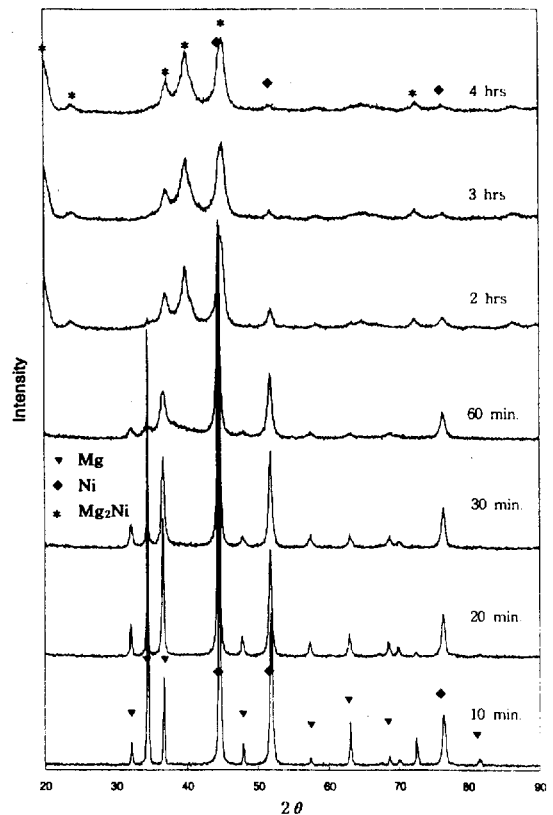


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the ball milled, with various milling time, 2Mg+Ni powder

Mg, Ni 분말이 볼밀링에 의하여 모두 금속 간화합물인 Mg_2Ni 가 되지 않고 Mg, Ni이 잔류하게되므로 이를 열처리에 의하여 완전한 Mg_2Ni 를 제조하였다. Fig. 3은 $2Mg+Ni$ 복합 분말을 1시간 동안 볼밀링 한 후 $300^\circ C$, $350^\circ C$, $400^\circ C$ 의 온도에서 1시간동안 진공열처리 한 후의 XRD 결과와 열처리 전의 XRD결과이다. 열처리 전에는 Mg와 Ni peak이 나타나고 있으나 열처리 후에는 Mg_2Ni 상만 나타나고, Mg나 Ni 상의 존재는 확인 할 수 없었다. 이는 볼밀링시 불충분했던 합금화가 열처리에 의해 완전히 이루어졌음을 의미한다.

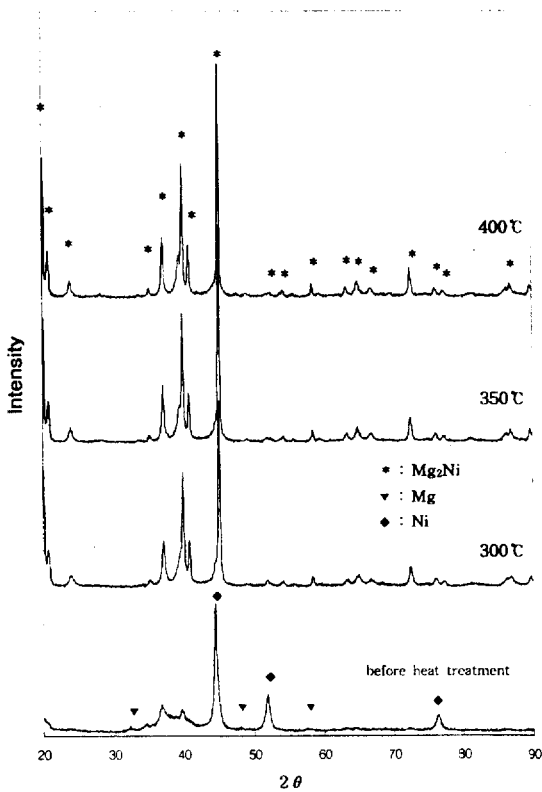


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the ball milled composite ($2Mg+Ni$) powder before and after heat treatment for 1 hr at the given temperature

Fig. 4는 Mg와 Ni 분말에 AB_2 계 합금, AB_5 계 합금, Ni, Cu, Co등을 10wt% 첨가하여 12시간 볼밀링 한 후의 XRD 결과이다. 여기에서 보면 Ni를 10wt% 첨가한 경우에만 Ni와 Mg상이 약간 보일 뿐이고 나머지의 경우인 Co, Cu, AB_5 계 합금, AB_2 계 합금 첨가 시에는 Mg_2Ni 이외의 상은 나타나지 않았다. 이는 첨가물이 볼밀링에 의하여 파쇄과정 중에 격자가 완전히 파괴되어 비정질화가 된 것으로 판단된다.

Fig. 5는 Mg_2Ni 합금에 각각의 첨가물 AB_2 계 합금, AB_5 계 합금, Ni, Cu, Co등을 10wt% 첨가하여 12시간 볼밀링 한 후의 XRD 결과이다. 이 경우에도 AB_2 계 합금, AB_5 계 합금, Ni, Cu, Co등의 상이 발견되지 않은 것으로 보아 격자가 볼밀링에 의하여 파괴되어 비정질화가 된 것으로 판단된다.

3-2. 첨가물에 따른 방전특성

Fig. 6은 Mg_2Ni 를 12시간 볼밀링 한 후의 충·방전 실험한 결과이다. 그림에서 보면 초기의 방전용량은 $293mAh/g$ 인데, 사이클이 진행됨에 따라 방전용량이 급격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 부식성이 강한 금속인 마그네슘이 충·방전과정 중에 전해질에 쉽게 용출 됨으로써 전극반응에 참여 할 수 있는 합금의 양이 감소하기 때문이다.

Fig. 7은 Mg_2Ni 를 제조과정 없이 $2Mg+Ni$ 분말에 각각 10wt%의 AB_2 계 합금, AB_5 계 합금, Ni, Cu, Co를 첨가하여 12시간 볼밀링 한 후 전극시험 한 결과이다. Co를 첨가한 경우를 제외하고는 모두 초기 방전용량이 크게 향상되었음을 알 수 있으

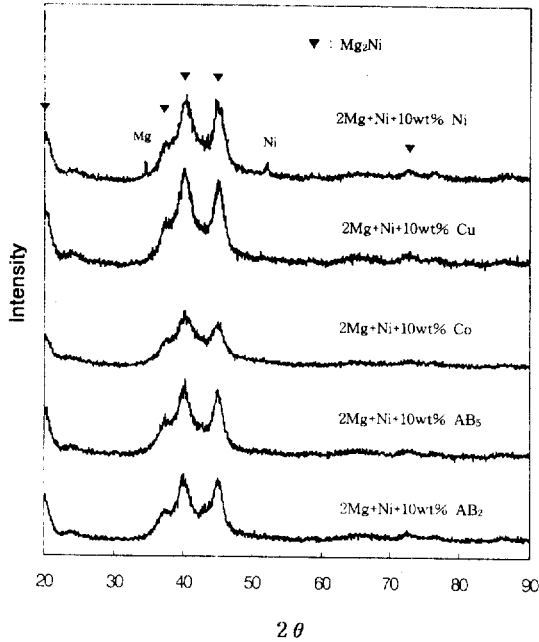


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the ball milled, for 12 hour with various additives of 10wt%, composite (2Mg + Ni) powder

며 Ni를 첨가한 경우 초기 방전용량이 423mAh/g.alloy 로 이론용량의 약 42%정도 나타내었다. 이는 첨가제에 의해 Mg₂Ni의 활성화를 개선하여 쉽게 방전할 수 있게 되었기 때문이다. 그러나 첨가제를 첨가하지 않은 경우와 마찬가지로 수 사이클 이내에 약 50mAh/g.alloy으로 용량이 급격히 감소하였다.

Fig. 8은 Mg₂Ni 에 각각 10wt%의 AB₂계 합금, AB₅계 합금, Ni, Cu, Co를 첨가하여 12시간 볼밀링 한 후의 전극시험 결과이다. 앞의 Mg와 Ni 분말에 첨가제를 넣어 볼밀링 한 경우보다 초기 방전용량이 크게

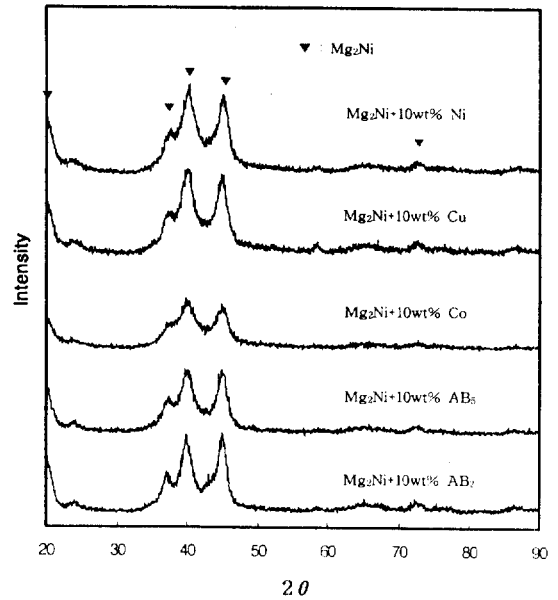


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the ball milled, for 12 hours with various additives of 10wt%, Mg₂Ni powder

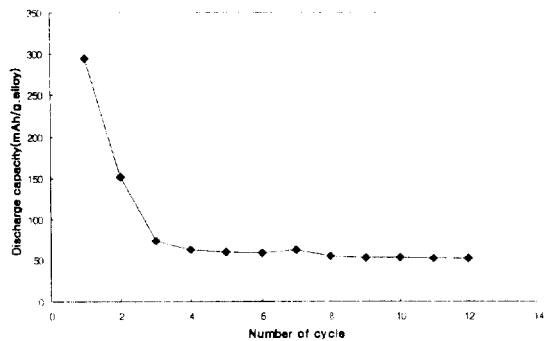


Fig. 6. Discharge capacity of the ball milled for 12 hour, Mg₂Ni electrode

향상되었음을 알 수 있다. Ni를 첨가한 경우 초기 방전용량이 546mAh/g.alloy로 이론 용량의 약 55%에 달하는 방전용량을 나타내었다. 하지만 역시 수 사이클 이내에서 50mAh/g.alloy으로 방전용량이 급격히 감소하였다. 한편 Co를 첨가한 경우 초기 방전용량은 가장 낮았지만 충·방전 사이클링에 따른 방전용량의 감소율은 가장 작아 4 사이클 이후에는 가장 높은 방전용량을 보였다.

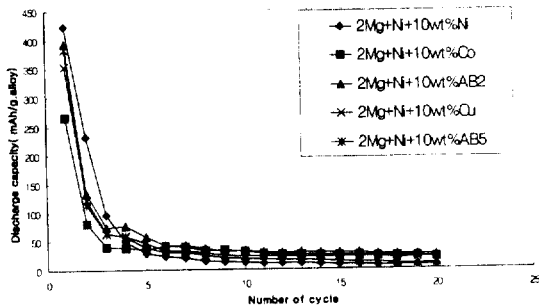


Fig. 7. Discharge capacities of the ball milled for 12 hour, with various additives of 10wt%, composite (2Mg+Ni) powder electrodes

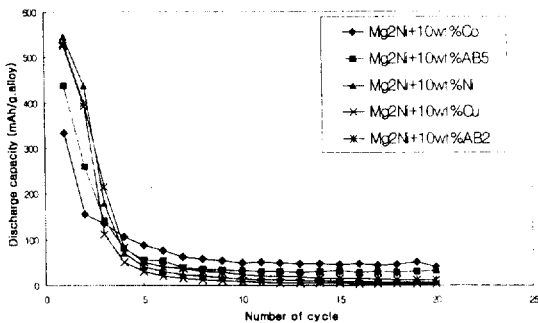


Fig. 8. Discharge capacities of the ball milled for 12 hour, with various additives of 10wt%, Mg₂Ni electrodes

4. 결론

이론 방전용량이 높은 Mg₂Ni를 제조한 후 첨가물로 AB₂계와 AB₅계 수소저장합금이나 Ni, Cu, Co등을 각각 첨가하여 12시간 볼밀링처리 하여 제조된 분말을 상온에서 가압 성형하여 전극을 제조하고 충·방전 전극특성을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. Mg와 Ni을 혼합하여 볼밀링을 하였을 때 2시간 이후부터 Mg₂Ni상이 생성되었다.
2. 볼밀링에 의하여 생성된 Mg₂Ni의 잔류 Mg, Ni는 열처리(300~400°C)에 의하여 모두 Mg₂Ni상이 되었다.
3. Mg, Ni 분말을 볼밀링한 것보다 Mg₂Ni를 볼밀링을 하였을 때 더 높은 초기 방전용량을 나타내었다.
4. Co를 제외한 첨가물은 초기방전용량을 개선하는데 기여하여 Ni를 10wt% 첨가한 경우 최대 방전용량이 546mAh/g.alloy으로 이론용량의 약 55%에 달한다.

Acknowledgement

본 연구는 1998년도 한국 학술 진흥재단 과학기술 기초 중점연구(신소재 연구) 학술 연구비에 의하여 지원되었습니다.

참고문헌

- [1] B.K. Zitos, D. L. Hudson, P.D. Bennett and V.J. Puglisi, *Electrochem. Soc Proc.*, 92 (1992) 168.
- [2] T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, A.Kato, K. Oguro and H. Ishicawa, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 795
- [3] Tatsuoki Kohno, Shinji Tsuruta, Motoya Kanda, *J.Electrochem. Soc.* 143 (1996) 198
- [4] Chiaki Iwakura, Shinya Hazui, Hiroshi Inoue, *Electrochimica acta*, 41 (1996) 471
- [5] J. Chen, D. H. Bradhurst, S.X. Dou, H.K. Liu, *Electrochimica acta*, 44 (1998) 353