

Pd 첨가가 금속수소화물 전극 특성에 미치는 영향

최 전, 이 경 구

한려대학교 제철금속학과
전남 광양시 광양읍 덕례리 199-4

Effects of Pd Addition on Electrode properties of Metal Hydride

Jeon Choi, Kyung-Ku Lee

Dept. of Iron & Metallurgical Eng., Hanlyo University
Dokryeri 199-4, Kwangyang, Chonnam, KOREA

ABSTRACT

Recently the Ni/MH secondary battery has been studied extensively to achieve higher energy density, longer cycle life and faster charging-discharging rate etc. In this work, the electrode properties of (LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205} alloy and Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.6}Ni_{1.4} alloy with addition of Pd were investigated. These alloys did not show any change in XRD pattern by Pd addition. As Pd was added as alloy element, the activation behavior was not affected significantly in both AB₂ type and AB₅ type electrodes and, On charging and discharging in high current density, Discharge capacity with increasing of Pd content was more decreased. But cycle life was showed increasing. Especially the electrode of Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.6}Ni_{1.4} + 0.5wt% Pd alloy was not almost decreased discharge capacity for 400cycles.

초록

현재 수소저장 합금을 이용하여 2차전지의 음극으로 개발되고 있는 AB_5 type의 $(LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205}$ 조성의 수소저장합금과 AB_2 type의 $Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.6}Ni_{1.4}$ 조성의 수소저장합금에 Pd를 0, 0.5, 1, 2 wt% 첨가한 조성을 진공 중에서 arc 용해를 하였다. 용해된 합금의 조직과 결정구조를 SEM, XRD로 조사하였다. Pd가 첨가되었음에도 조직이나 결정구조의 변화는 보이지 않았다. 미세한 구리분말을 합금분말 대비 3:1로 첨가하여 pellet형태의 전극을 제조하여 전극특성을 조사한 결과 Pd 첨가에 따른 초기 활성화와 급속 충방전 특성은 크게 변하지 않았다. 그러나 사이클 수명에 있어서는 Pd를 첨가한 전극들이 Pd를 첨가하지 않는 전극에 비해 우수하였다. AB_5 type 조성의 합금에서는 Pd를 2wt% 첨가한 전극, 그리고 AB_2 type 조성의 합금에서는 Pd를 0.5wt% 첨가한 전극에서 사이클 특성이 가장 우수하게 나타났다.

1. 서론

최근 전자기기의 소형화와 고성능화의 기술이 발전함에 따라 이들의 휴대용 전원으로 새로운 전지의 개발에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 현재에는 Ni-Cd전지를 대체하는 고용량화, 고성능화 전지로서 수소저장합금을 이용한 Ni-MH 전지가 가장 활발히 연구되어지고 있다.¹⁻⁵⁾ Ni-MH 전지의 음극 재료로 사용되는 수소저장합금은 AB , AB_2 , AB_5 , A_2B (A:수소와 친화력이 큰 금속 B:천이원소)형태로 분류가 되는데 이중 AB_2 , AB_5 형태가 가장 많이 이용되고 있다. 그러나 음극재료로서 전극개발 시 고용량의 수소저장합금을 사용할수록 즉 에너지 밀도가 높을수록 충·방전 사이클 수명이 짧고, 수소저장합금의 가격이 다소 높다는 문제를 안고 있다. 물론 전지의 성능은 전지의 사이클 수명이외에도 활성화(activation), 저온방전을(low-temperature discharge - ability), 자기방전(self discharge)등의 다른 요소들도 고려해야 하지만 에너지

밀도와 사이클 수명이 가장 중요하다고 할 수 있다.⁶⁻⁷⁾ 전지의 사이클 수명은 주로 충·방전에 따른 수소 저장 합금의 화학적 열화와 전극으로부터의 탈락에 의해 제한 받는 것으로 알려져 있다.⁸⁻¹⁰⁾

본 연구에서는 MH전극의 사이클 수명 증가와 전극제조방법의 개선을 목적으로 전기자동차용 2차 전지의 음극으로 개발되고 있는 AB_5 type의 $(LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205}$ 조성의 수소저장합금과 AB_2 type의 $Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.6}Ni_{1.4}$ 조성의 수소저장합금에 Pd를 첨가하여 진공 중에서 Arc용해하여 제조된 합금을 전극으로 이용하여 전극의 활성화 거동(Activation), 고율방전특성(Rate Capability), 사이클 수명(Cycle Life)특성에 Pd가 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

1) 합금제조

본 연구에서는 전기자동차용 2차 전지의 음극으로 개발되고 있는 수소저장합금중

AB₅ type의 (LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205} 조성
 과 AB₂ type의 Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.6}Ni_{1.4} 조성의
 합금을 선택하였다. 이들 합금을 제조하기
 위하여 각각의 합금원소를 325mesh이하의
 분말을 선택하여 weighing 한 후 Pd를 첨
 가하지 않는 조성과 Pd를 0.5, 1, 2wt% 첨
 가한 조성을 약 10-15g 정도를 진공 중에서
 arc 용해를 하였다. 용해 시 합금의 균질화
 를 위하여 각 조성의 합금을 뒤집어 2-3회
 재용해를 하였다. 용해된 합금을 기계적으로
 분쇄하여 325mesh이하의 분말로 결정구조
 와 제 2상의 존재를 조사하기 위하여 XRD
 분석을 실시하였고 제조된 합금의 조직은
 용해 후 연마하여 SEM으로 관찰하였다.

Table 1. Point analysis of (LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205} + Pd 2wt% Alloy

Elements	1 position	2 position
LM	34.4	6.31
Ni	58.12	56.0
Co	2.43	2.98
Mn	1.72	23.42
Al	0.73	6.02
Pd	2.60	5.26

Table 2. Point analysis of Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.6}Ni_{1.4} + Pd 2wt% Alloy

Elements	1 position	2 position
Ti	14.13	8.68
Zr	21.96	51.69
V	19.56	13.73
Ni	42.81	24.43
Pd	1.54	0.99

2) 전극제조 및 전극성능 조사

AB₅, AB₂ type 합금은 도금하는 방법보다
 충분한 전기 전도성을 갖도록 미세한 구리분말
 을 이용하여 합금대 구리의 비를 약 1:3의 비
 율로 혼합하여 약 0.6g 정도를 6ton/cm² 압
 력으로 냉간 압착하여 직경 1cm의 pellet형태로
 전극을 제조하였다. 전극성능 조사를 위한 전극
 실험 구성은 6M KOH 수용액을 전해질 용액
 으로 사용하였고 실험전극(working electrode)
 으로 수소저장합금 전극, 보조전극(counter
 electrode)으로는 백금선(Pt-wire) 그리고 기준
 전극(reference electrode)으로는 KOH 전해질
 용액중에서 안정한 산화수는 전극(Hg/HgO)을
 사용하여 반쪽 전지를 구성하였다. 제조된 전극
 의 활성화 거동을 보기 위한 전극의 충전 전
 조건은 6mA(0.2C)로 330분 충전하고 방전시
 에는 6mA(0.2C) 전류로 -650mV에서 cut off를
 하였다. 고율 충전 시험을 위한 조건은 충방
 전시 전류를 15mA(0.5C) - 90mA(4C)로 행하
 였다. 전극수명시험조건은 15mA(0.5C)로 150분
 충전하였고 방전시에는 15mA의 전류로 행하였
 다.

3. 결과 및 고찰

1) 합금의 조직 및 결정구조

AB₅ type의 (LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205}
 과 AB₂ type의 Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.6}Ni_{1.4} 의 합금에
 Pd를 0, 0.5, 1, 2wt% 첨가하여 아크 용해한
 합금의 결정구조를 XRD로 조사한 결과를
 그림 1,2에 나타내었다. AB₅ type의
 (LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205} 조성 합금은 육
 방정계(hexagonal) 결정구조를 가지고 있으
 며 Pd의 첨가에 따라 결정구조의 변화나 제
 2상의 존재는 나타나지 않았다. AB₂ type의
 Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.6}Ni_{1.4} 조성 합금은 육방정계 C14
 laves phase 구조를 보였고 특별한 제 2상
 이 존재하지 않았다. 이는 합금에 첨가된
 Pd이 매우 소량이어서 합금내 불순물 형태
 로 존재하기 때문에 결정구조의 변화나 제2

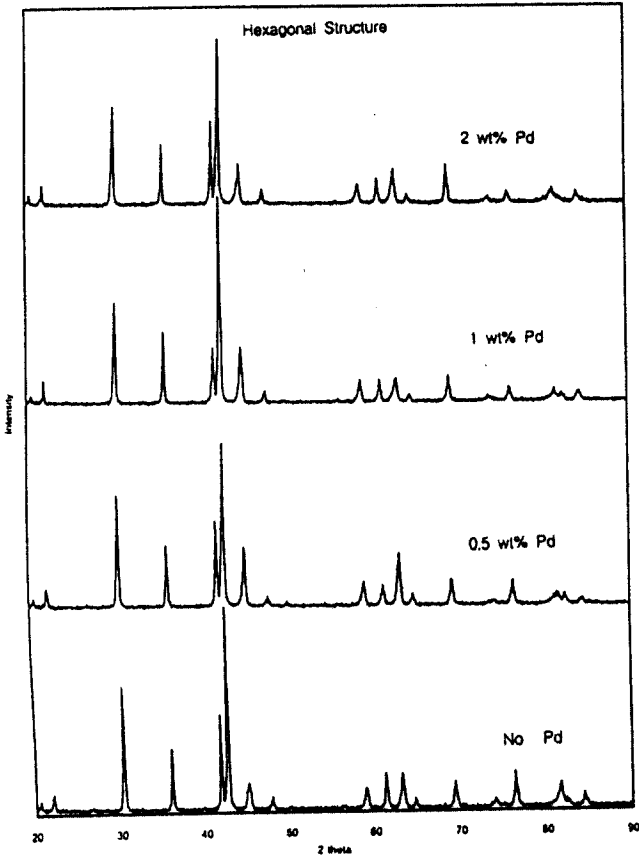


Fig. 1 XRD patterns of $(LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205}$ alloys with Pd addition

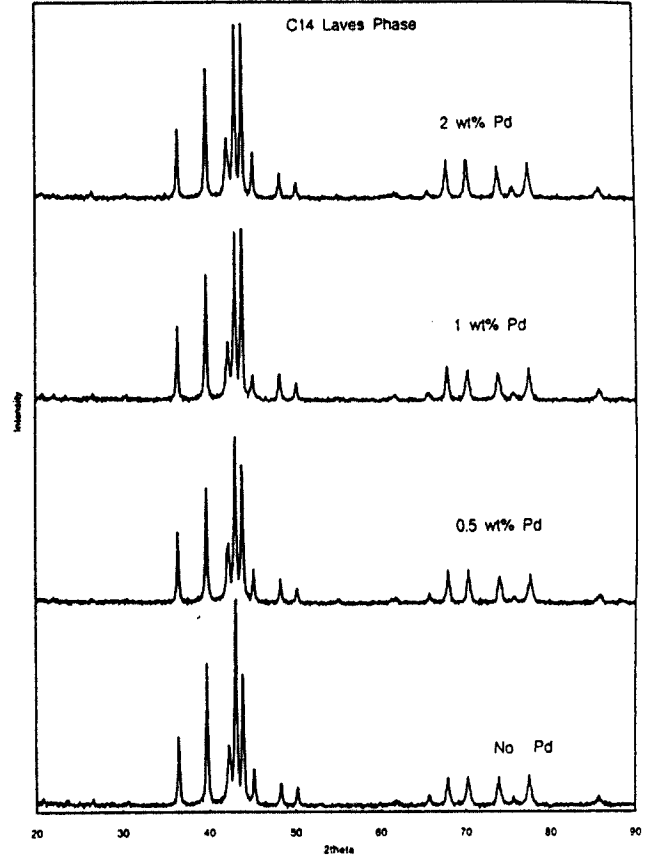


Fig. 2 XRD patterns of $Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.6}Ni_{1.4}$ alloys with Pd addition



Fig. 3 Scanning electron micrographs of $(LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205} + 2wt\% Pd$ alloy

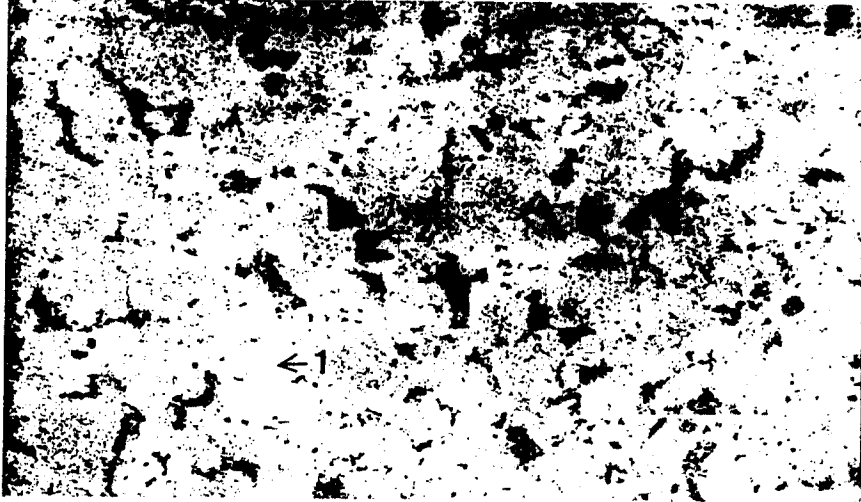


Fig. 4 Scanning electron micrographs of $Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.6}Ni_{1.4} + 2wt\% Pd$ alloy

상을 형성하기 어려웠을 것으로 생각된다. $(LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205} + Pd 2wt\%$ 와 $Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.6}Ni_{1.4} + Pd 2wt\%$ 첨가된 합금을 연마한 후 주사전자현미경으로 표면조직의 관찰을 그림3,4에 나타내었다. 그리고 조직상에 나타난 상이한 부분을 EDX에 의한 point analysis 분석 결과를 표 1,2 에 나타내었다.

표면조직상에서는 $(LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205} + Pd 2wt\%$ 의 합금(그림3)은 결정립상으로 생각되는 white 부분과 결정입계로 보이는 회색부분으로 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 이 부분에 대한 point 분석을 행하여 보니 표 1에 나타낸 것처럼 결정립상과 입계로 생각되는 부분의 성분이 다르게 나타났다. LM의 성분은 결정입계에서 보다 결정립에 많이 존재하고 있고 이는 이 합금이 수소화반응시 수소와 친화력이 큰 LM의 원소혼합체가 먼저 수소화 반응을 하여 부피 팽창에 의해 합금이 분쇄되면서 새로운 수소와의 반응면을 노출함으로써 전극 반응시 초기 활성화가 빠르게 될 수 있다. Mn, Al, Pd 등은 결정입계에 보다 많이 분포하고 있다. Ni과

Co는 두상에서 거의 비슷하게 분포 되어 있음을 알 수 있다. $Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.6}Ni_{1.4} + Pd 2wt\%$ 첨가된 합금(그림4)의 표면 조직은 미세한 수지상을 보여주고 있다. 기공을 형성하고 있는 2의 위치에서는 1의 위치에서의 분석과는 달리 Zr이 편석 되어 있는 것으로 보인다. 그리고 Pd의 분포도 조직상에 따라 조금씩 다르게 분포 되어 있음을 알 수 있다.

2) 전극특성

가) Pd 첨가에 따른

$(LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205}$ 의 전극 특성

그림 5에 $(LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205}$ 합금에 Pd를 첨가한 전극의 활성화 거동을 나타내었다. AB₅ type의 수소저장합금은 전극으로 이용시 활성화가 매우 빠른 것으로 알려져 있다. 본 실험에서의 Pd의 첨가가 전극에 미치는 활성화 거동에는 큰 영향을 미치지 못하는 것은 본래의 합금이 활성화가 좋은 합금이어서 활성화특성에 대해서 큰 변화를 보이지 않는 것으로 생각된다. 이

들 전극들의 최대 방전 용량은 합금 무게당 약 230mAh/g 정도를 나타내었다. 그림 6은 Pd첨가에 따른 전극의 고율 충.방전(rate capability) 특성을 조사한 결과이다. 고율 방전 시험은 충.방전 전류를 15mA(0.5C), 25mA, 50mA, 70mA, 90mA(4C)로 시험을 행하였다. 충방전 전류가 증가함에 따라 방전용량이 감소함을 알 수 있다. 방전용량의 감소는 다른 전극에 비해 Pd를 2wt% 첨가한 전극에서 조금 크게 나타났다. 고율방전의 효과는 충전시 음극(수소저장합금전극)에서 수소를 흡수할 수 있는 kinetic이 빨라야만 가스로 소비하지 않고 만충전을 기대할 있다. 즉 합금 내에서의 수소의 확산속도와 전극표면에서의 charge transfer reaction이다. 합금표면의 합금원소의 분포에 따라 이 특성이 달라질 수 있는데 표면에 Ni이 많이 존재할 수록 고율방전이 좋아질 수 있다. 따라서 본 실험에 사용한 합금의 표면에 Ni이 많이 존재함으로써 catalytic effect를 보여 고율 방전 특성이 우수한 것으로 보인다. 그림 7은 각각의 전극들에 대한 싸이클 수명을 나타낸 결과이다. 다른 금속수소화물 전극에서와 마찬가지로 본 전극 역시 충,방전 싸이클링에 따라 방전 용량이 감소하였다. 방전 용량의 감소는 약 150 싸이클 이후에 비교적 빠른 속도로 진행하였다.

나) Pd 첨가에 따른 $Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.6}Ni_{1.4}$ 의 전극 특성

그림 8에 $Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.6}Ni_{1.4}$ 합금에 Pd를 첨가한 전극의 활성화 거동을 나타내었다. Pd의 첨가가 전극에 미치는 활성화 거동에는 큰 영향을 미치지 못하는 못하였으나 2wt % Pd를 첨가한 경우에는 약간의 효과가 있는 것으로 보여 진다. 이들 합금전극은 5싸이클 정도에서 모두 최대 방전용량을 나타내어 활성화가 빠른 전극들임을 알 수 있다. 이는 본래의 합금이 활성화가 좋은 합금이고 전

기전도제로서 구리를 다량 첨가함으로써 초기 활성화가 매우 좋게 나타난 것으로 생각된다. 이들 전극들의 최대 방전 용량은 합금 무게당 약 230-250mAh/g 정도를 나타내었다. 그림 9는 Pd첨가에 따른 전극의 고율 충.방전(rate capability) 특성을 조사한 결과이다. 고율방전 시험은 앞선 실험조건 동일한 조건으로 시험을 행하였다. 충방전 전류가 증가함에 따라 방전용량이 감소함을 알 수 있다. 방전용량의 감소는 AB_5 type 전극에 비해서 매우 크게 나타났다. 이는 catalytic effect의 효과가 큰 Ni이 AB_5 type의 전극에 비해 첨가량이 적어 고율 충.방전시 반응의 속도가 느렸기 때문으로 생각된다. 고율방전특성은 다른 전극에 비해 Pd를 첨가한 전극에서 나쁘게 나타났다. 이 결과는 Anaba등이 전극표면에 Pd를 무전해 도금과 sputtering하여 전류밀도특성을 조사한 결과와는 상이함을 보여주고 있다.11) Pd을 표면에 도금함으로써 전극표면에서의 전기화학적 반응을 개선할 수 있었으리라 생각되나 본 실험에서는 합금내에 존재하여 표면효과에 크게 영향을 미치지 못한 것으로 생각된다. Pd첨가량의 증가에 따른 전류밀도 의존성의 저하의 원인은 계속 실험 중에 있으나 Pd이 전극표면에서의 charge transfer reaction을 향상시키는 catalytic effect를 보여 주지 못하고 오히려 강 알칼리 전해액 중에서 수소화반응의 속도를 저하시키는 요인으로 작용한 것으로 보인다. 그림 10은 각각의 전극들에 대한 싸이클 수명을 나타낸 결과이다. 다른 금속수소화물 전극에서와 마찬가지로 본 전극 역시 충,방전 싸이클링에 따라 방전 용량이 감소하였다. 방전 용량의 감소는 약 250 싸이클 이후에 나타나고 있다. Pd이 첨가되지 않는 전극에서는 250싸이클 이후 급속한 방전용량의 감소를 보이고 있으나 Pd이 첨가된 합금에서는 첨가량에 관계없이 방전용량의

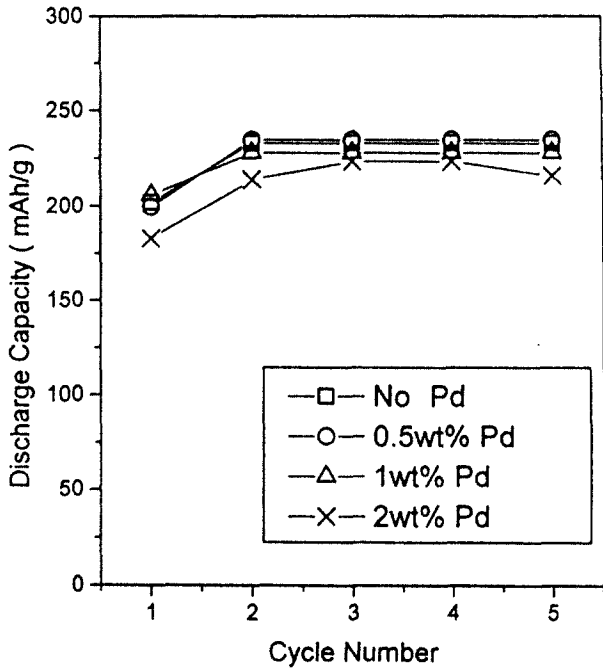


Fig. 5 Activation behaviors of (LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205} alloy electrodes with Pd addition

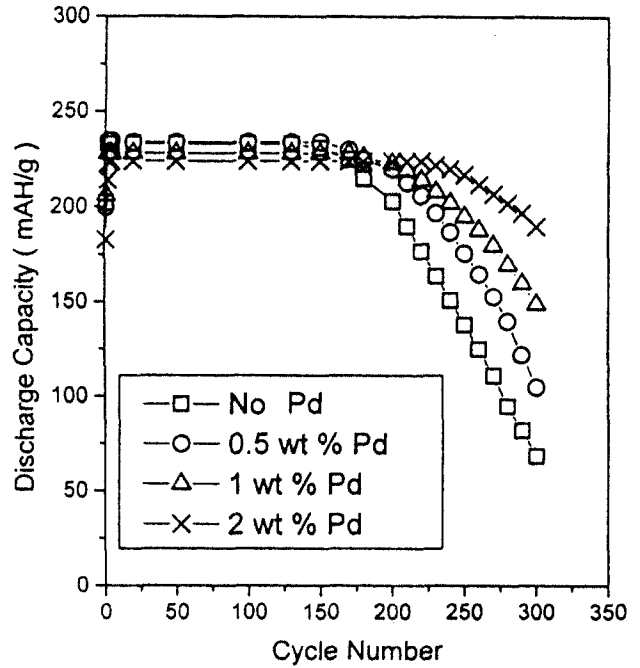


Fig. 7 Cycle life behaviors of (LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205} alloy electrodes with Pd addition

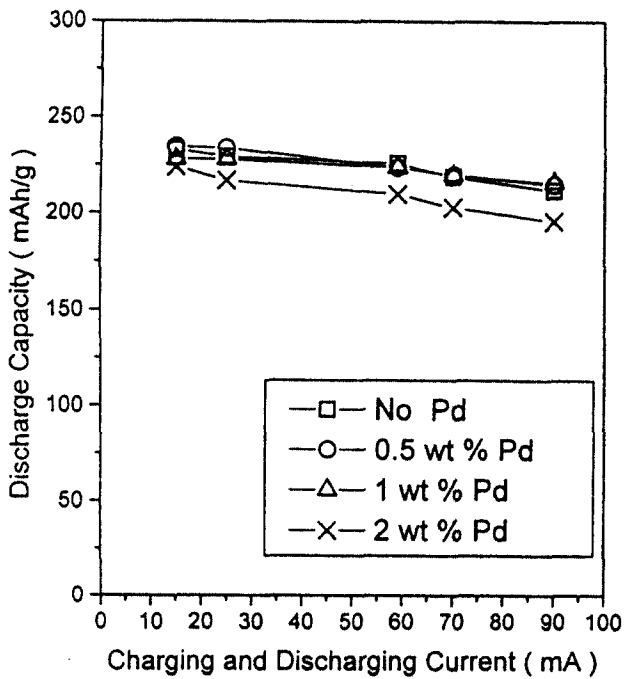


Fig. 6 Rate capability behaviors of (LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205} alloy electrodes with Pd addition

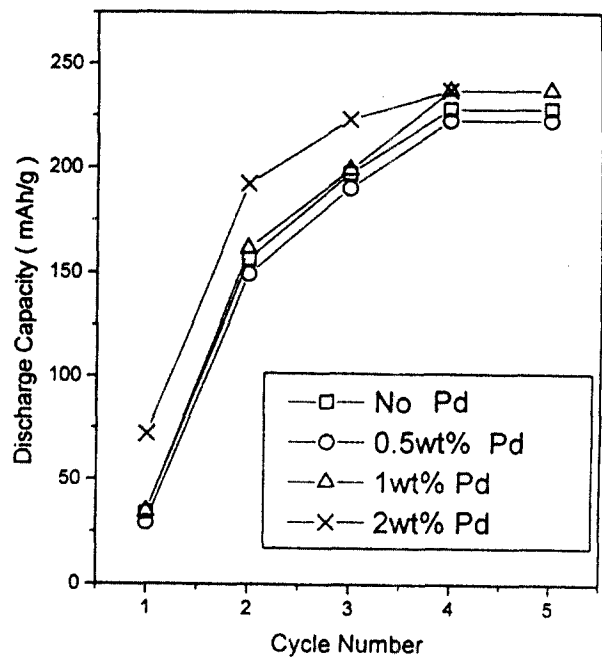


Fig. 8 Activation behaviors of Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.6}Ni_{1.4} alloy electrodes with Pd addition

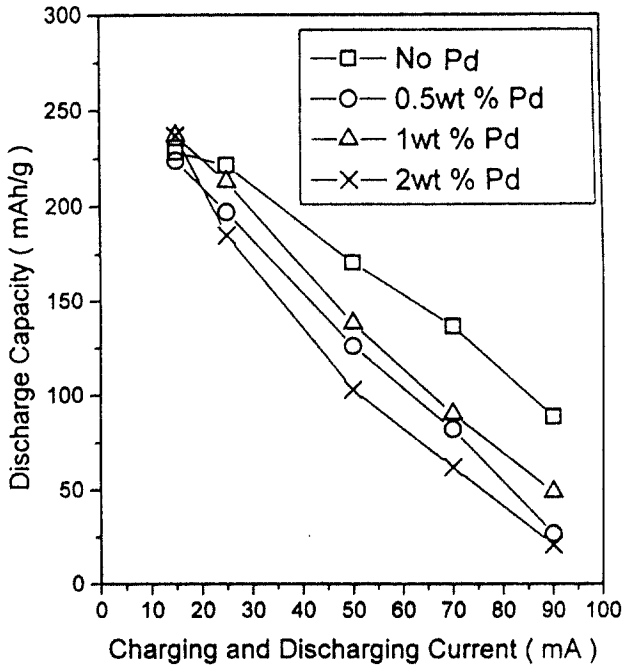


Fig. 9 Rate capability behaviors of $Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.6}Ni_{1.4}$ alloy electrodes with Pd addition

감소가 매우 느리게 나타남을 알 수 있다. 특히 0.5wt% Pd를 첨가한 전극에서는 400 사이클까지도 방전용량의 감소는 전혀 나타나지 않았다.

4.결 론

AB_5 type의 $(LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205}$ 과 AB_2 type의 $Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.6}Ni_{1.4}$ 의 합금에 Pd을 0, 0.5, 1, 2wt% 첨가하여 용해한 합금의 전극특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

가) $(LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205}$ 조성 합금과 $Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.6}Ni_{1.4}$ 조성 합금은 Pd첨가에 의해 제2상의 존재나 결정구조의 변화를 보이지 않았다.

나) Pd가 첨가된 $(LM)Ni_{4.49}Co_{0.1}Mn_{0.205}Al_{0.205}$ 의 전극 특성은 Pd첨가가 활성화 거동에는

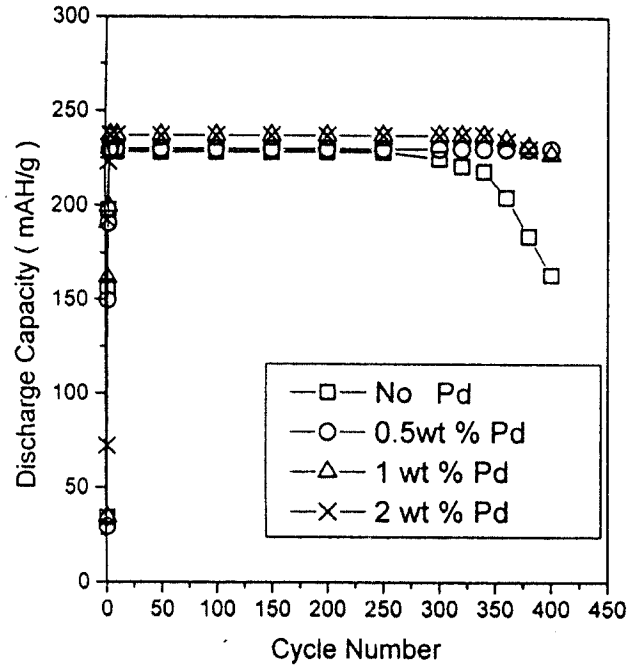


Fig. 10 Cycle life behaviors of $Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.6}Ni_{1.4}$ alloy electrodes with Pd addition

큰 영향을 미치지 못하는 못하였고 고율방전시 방전용량의 감소 또한 Pd를 2wt% 첨가한 전극에서 조금 크게 나타났다. 사이클 수명에 있어서는 Pd이 첨가된 전극에 있어서 우수하게 나타났다.

다) Pd 첨가에 따른 $Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.6}Ni_{1.4}$ 의 전극 특성에서도 Pd첨가가 활성화 거동에는 큰 영향을 미치지 못하는 못하였으나 Pd이 2wt% 첨가된 전극에서는 초기 방전용량이 크게 나타났으며 고율방전시 방전용량의 감소는 Pd를 2wt% 첨가한 전극에서 조금 크게 나타났다. 사이클 수명에 있어서는 Pd이 0.5wt% 첨가된 전극에 있어서 400사이클까지 방전용량의 감소가 전혀 없는 가장 우수한 특성을 나타내었다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 지정 순천대학교

자동차부품 및 소재연구 개발 센터의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

11. Anaba Anani, Han Wu, electrochemistry society proceeding V 97-13, 247-256(1997)

참고 문헌

1. T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato, K. Oguro and H. Ishikawa, J. Electrochem. Soc., 137(3) (1990) 795
2. A. H. Boonstra and T. M. N. Bernards, J. Less-Common Met., 161 (1990) 245
3. T. L. Markin and R. M. ell, J. Electroanal. Chem., 118 (1981) 217
4. H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii, J. Less-Common Met. 107 (1985) 105
5. H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii, J. Less-Common Met. 120 (1986) 123
6. T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato, K. Oguro and H. Ishikawa, J. Less-Common Met., 159 (1990) 127
7. T. Sakai, K. Oguro, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato and H. Ishikawa, J. Less-Common Met., 161 (1990) 193
8. T. Sakai, T. Hazama, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato and H. Ishikawa, J. Less-Common Metals, 172-174 (1991) 1175
9. F. Meli and L. Schlapbach, J. Less-Common Metals, 172-174 (1991) 1252
10. Z.-P. Li, Y. Q. Lei, C.-P. Chen, J. Wu and Q.-D. Wang, J. Less-Common Metals, 172-174 (1991) 1260