

Mg₂Ni계 수소저장합금전극의 퇴화거동에 미치는 불화 처리 영향

김준성 · 최재웅 · 이창래 · 강성군
한양대학교 공과대학 재료공학부

Effects of F-treatment on the Degradation of Mg₂Ni type Hydrogen Storage Alloy Electrode

J. S. Kim, J. W. Choi, C. R. Lee and S. G. Kang

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang Univ., Seoul, 133-791

(2001년 1월 8일 받음, 2001년 3월 5일 최종수정본 받음)

초 록 기계적 합금화 방법을 이용하여 제작한 Ni-MH 전지용 Mg₂Ni 전극의 표면 불화처리에 대한 전기화학적 충·방전 특성이 조사되었다. 20시간 밀링을 통해 제조된 Mg₂Ni 합금은 나노결정을 가졌으며 그 Mg₂Ni 전극의 KOH 전해질내에서 충·방전 실험 결과, 초기 방전 용량이 280mAh/g 이상으로 증가하였으나 10cycle 이내에 급격히 퇴화되었다. 전극표면에서 지속적이고 안정적인 불화층 형성을 목적으로 KOH 용액에 잉여의 불소이온이 첨가된 Mg₂Ni 전극의 내구성은 크게 향상되었으며 특히 2N KF를 첨가했을 경우 전극의 내구성이 가장 크게 향상되었다. 고율 방전실험의 경우도 그 성능이 90-100mAh/g으로 유지되었다. 이러한 내구성 향상의 이유는 표면에 얇고 다공성인 MgF₂층의 형성으로 인해 퇴화의 주요인인 Mg(OH)₂의 생성이 억제되었기 때문이었다.

Abstract Effects of the surface fluorination on the electrochemical charge-discharge properties of Mg₂Ni electrode in Ni-MH batteries fabricated by mechanical alloying were investigated. After 20h ball milling, Mg and Ni powder formed nanocrystalline Mg₂Ni. Discharge capacity of this alloy increased greatly at first one cycle, but due to the formation of Mg(OH)₂ passive layer, it showed a rapid degradation in alkaline solution within 10cycles. In case of 6N KOH + xN KF electrolyte (x = 0.5, 1, 2), a continuous and stable fluorinated layer formed by adding excess F⁻ ion, increased durability of Mg₂Ni electrode greatly and high rate discharge capability(90-100mAh/g). 2N KF addition led to the highest durability of all tested here. The reason of the improvement is due to thin MgF₂, which can prevent the Mg₂Ni electrode from forming Mg(OH)₂ layer that is the main cause of degradation.

Key words: Mechanical Alloying, Hydrogen Storage Alloy, Nanostructured Material

1. 서 론

Ni-MH 전지는 다른 2차전지에 비하여 에너지 밀도가 크고 충·방전 cycle이 길며 고속 충·방전이 가능한 동시에 저온 특성이 우수한 이유 등^{1,2)}으로 인하여 활발히 연구가 진행되고 있다.

현재 사용되는 Ni-MH 전지의 (-)극 재료로는 AB₅형과 AB₂형이 있으며^{3,4)} 일부는 상용화되어 사용되고 있다. 하지만 MmNi₅(Mm-mischmetal)로 대표되는 AB₅형의 경우 전기화학적 용량이 부족한 면이 있으며 AB₂형의 경우 용량은 매우 높으나 값이 비싸고 초기활성화가 부족한 단점이 있다. 따라서, 이들보다 수소 저장 능력이 우수한 AB형의 대표적인 합금인 Mg₂Ni에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. Mg₂Ni는 이론 방전 용량이 999mAh/g으로 수소 저장 합금 중 가장 큰 이론 용량을 가지나, 10cycle 이내에 초기용량의 20% 이내로 줄어들고⁵⁾ 상온 활성화의 어려움 등의 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 기계적 합금화 방법⁶⁾, 무전해 도금법^{7,8)}, 불화처리⁹⁻¹²⁾, 산 및 알칼리처리¹⁵⁾ 등 많은 기계적인 방법과 표면 처리 방법이 제시되고 있다. 이 중 기계적 합금화 방법은

전극의 초기활성화 증대와 용량증가에 효과가 있는 것으로 알려져 있으며 불화처리는 안정된 불화층을 형성하여 표면 산화 억제 및 표면활성화에 좋은 효과가 있는 것으로 알려져 있다.⁹⁻¹²⁾

본 연구에서는 기계적 합금화 방법으로 제조된 Mg₂Ni 전극을 이용하여 통상적으로 사용되는 전해질인 KOH 용액과 in-situ 불화 처리를 위해 KF 첨가된 용액에서의 전기화학적 충·방전특성 비교 및 전극 퇴화에 미치는 불화처리의 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 분말의 제조

본 실험에서는 전극의 저온 특성을 향상시키는 것으로 알려져 있는 기계적 합금화 방법(Mechanical Alloying)^{6,14,15)}이 사용되었다. Mg₂Ni 분말의 제조는 고에너지 볼밀인 SPEX 8000D Mixer mill을 사용하여 Mg(존슨메터, 99%) 분말과 Ni(Inco 255, 평균 입도 2 μ m) 분말을 원자비 2:1로 혼합하여 공정제어제(Process control agent) 첨가없이 hardened steel ball과 함께 Jar에 장입하였다. 볼은 1/2inch 2개와 3/8inch 4개를 사용하여 볼 대 분말의 중량

비 5:1로 실험하였다. 불밀링은 20시간을 택하였으며 Mg₂Ni상의 형성 거동 및 미세구조 확인을 위하여 XRD(X-ray diffractometer-CuK α radiation, $\lambda=1.5418\text{\AA}$), TEM(Transmission Electron Microscope), SEM(Scanning Electron Microscope)을 사용하였다.

2.2 전극의 제조

전극의 제조에 관련된 모든 공정은 Ar gas로 충전된 glove box내에서 이루어졌다. 도전을 향상을 위해 Ni분말을 불밀링방법으로 제조된 Mg₂Ni와 무게비 1:1로 혼합후 직경 1cm의 mold에 넣어 Ni grid위에 프레스로 5ton/cm²의 압력을 가해 약 1mm의 두께를 가진 pellet형태로 제작하였으며 Ni grid는 Cu wire와 연결한 후 sliver paste를 이용해 접촉 저항을 최소화하였다.

2.3 충·방전 특성 평가

충·방전 특성은 자체 제작한 아크릴 셀에서 Maccor사의 4000 series 자동 충·방전기를 사용하여 평가하였다. MH 전극을 작동전극(Working Electrode)으로 하고 백금망을 상대 전극(Counter Electrode), 수은 전극(Hg/HgO)을 기준전극(Reference Electrode)으로 사용한 반쪽 전지(Half-Cell)를 구성하였다.

충전 전류는 수소의 흡수가 충분히 이루어지도록 정전류 방법(Galvanostatic Method)을 사용하여 10, 20, 100 mAh/g으로 총 충전용량이 각각 400mAh/g이 되도록 하였으며 작동전극의 전위가 -0.6V(vs. Hg/HgO)에 이를 때까지 방전하였다. 충전과 방전이 완료될 때마다 각각 5분씩의 휴지시간을 두었다. 전해질에 의한 특성 평가를 위하여 6N KOH 용액(이하 K용액)과 그것에 xN KF(x=0.5, 1, 2; 이하 0.5F, 1F, 2F용액)를 섞은 용액을 각각 사용하였다. 충·방전 전후의 산화막과 불화막의 특성을 알아보기 위하여 XRD, SEM, AES(Auger Electron Microscope) 등으로 분석되었다.

또한 전극물질의 용출 여부를 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, JY 1380 Ultra ICP)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Mg₂Ni전극의 제조

Fig. 1은 불밀링을 실시하기 전의 분말과 20시간 불밀링한 분말의 X선 회절패턴이다. 이를 분석한 결과, 20시간 불밀링을 한 경우에는 원료 분말들의 거의 대부분이 Mg₂Ni상으로 합금화되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 20시간 밀링을 통해 제조된 Mg₂Ni의 미세 구조 관찰을 위해 실시한 투과전자현미경(TEM) 분석결과이다. Fig.2(b)의 암시야상을 관찰해보면 20시간의 불밀링을 통해 제조된 Mg₂Ni는 약 10nm정도의 평균 grain size를 갖는 나노결정이었다. 또한 (c)의 회절 pattern에서 Mg₂Ni상의 생성을 확인할 수 있었으며 20시간 정도의 밀링시간에도 비정질형태로 변하지 않고 나노결정형태로 존재하고 있었다.

본 연구에서는 N.Cui 등^{16,17)}의 연구 결과, 비정질이나

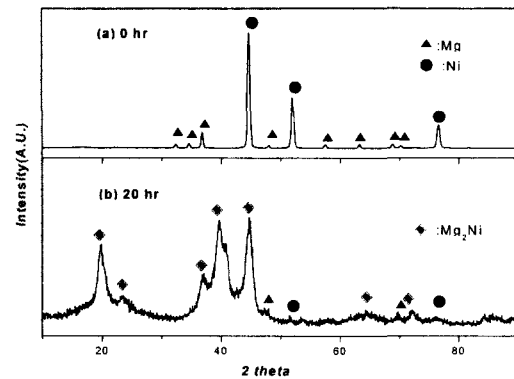


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of ball milled Mg₂Ni for (a) 0hr and (b) 20hr.

결정정질보다 수소의 흡·방출성질이 우수한 것으로 알려진 나노결정 Mg₂Ni상의 수소 충·방전량을 살펴보기 위해서 20시간 불밀링한 Mg₂Ni를 선택하였다.

3.2 충·방전 특성평가 및 퇴화 거동 조사

Fig. 3은 arc melting방법으로 제조된 Mg₂Ni전극과 20시간 불밀링한 Mg₂Ni전극의 방전용량 변화를 cycle별로 나타낸 것이다. 20시간 기계적 합금화 과정을 통하여 제조된 Mg₂Ni상의 충·방전 특성조사결과, Mg₂Ni상의 문제점으로 제기되는 저온 특성이 크게 향상되었음을 확인할 수 있었다. 이는 표면이 활성화되면서 수소의 흡·방출하는데 필요한 활성화에너지가 감소하였고 수소의 흡·방출 공간이 증가하였기 때문인 것으로 판단되었다. 그러나 2cycle 이후부터는 용량이 급격히 감소하는, 이른바 퇴화가 진행되어 5cycle 이후에는 방전용량이 크게 감소되었다. Fig. 4는 이러한 퇴화의 원인을 살펴보기 위하여 10cycle이 지난후의 전극을 채취하여 AES 분석을 실시한 것이다. AES 분석결과, 표면에 상당량의 산화층이 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 충·방전시 이러한 산화층이 생기게 되고 점점 층의 두께가 증가되면서 수소의 이동을 방해하는 동시에 산화막 자체가 부도체이기 때문에 전극과의 접촉저항을 증가시키면서 퇴화가 진행됨을 예상할 수 있었다.

3.3 불화 처리에 의한 충·방전 특성 평가

충·방전시 전극 표면에 형성되어 퇴화를 발생시키는 산화막을 억제하고 안정한 불화막을 in-situ 방법으로 형성시키기 위해 K용액과 0.5F, 1F, 2F용액에서 각각의 방전 용량을 비교해 보았다.

Fig. 5, 6은 Mg₂Ni전극에 전해질로서 K용액과 여러 F용액들을 사용하여, 방전 전류를 각각 10mA/g, 20mA/g으로 택하여 실시한 충·방전 결과이다.

Fig. 5의 결과에서 살펴보면 초기의 방전 용량은 서로 비슷하였으나 2cycle 이후부터는 급격하게 차이를 보여, 불화물을 형성하지 않은 경우에는 용량이 급격히 감소했으나 불화물을 형성한 경우는 퇴화 거동을 억제할 수 있었다. 불화물의 첨가량에 따라 퇴화 거동 억제 효과가 다르게 나타났으며 특히, 2N KF를 첨가하였을 때가 가장 좋은 특성을 보였다. 또 Fig. 6의 20mA/g으로 방전 용량을 두 배로 증

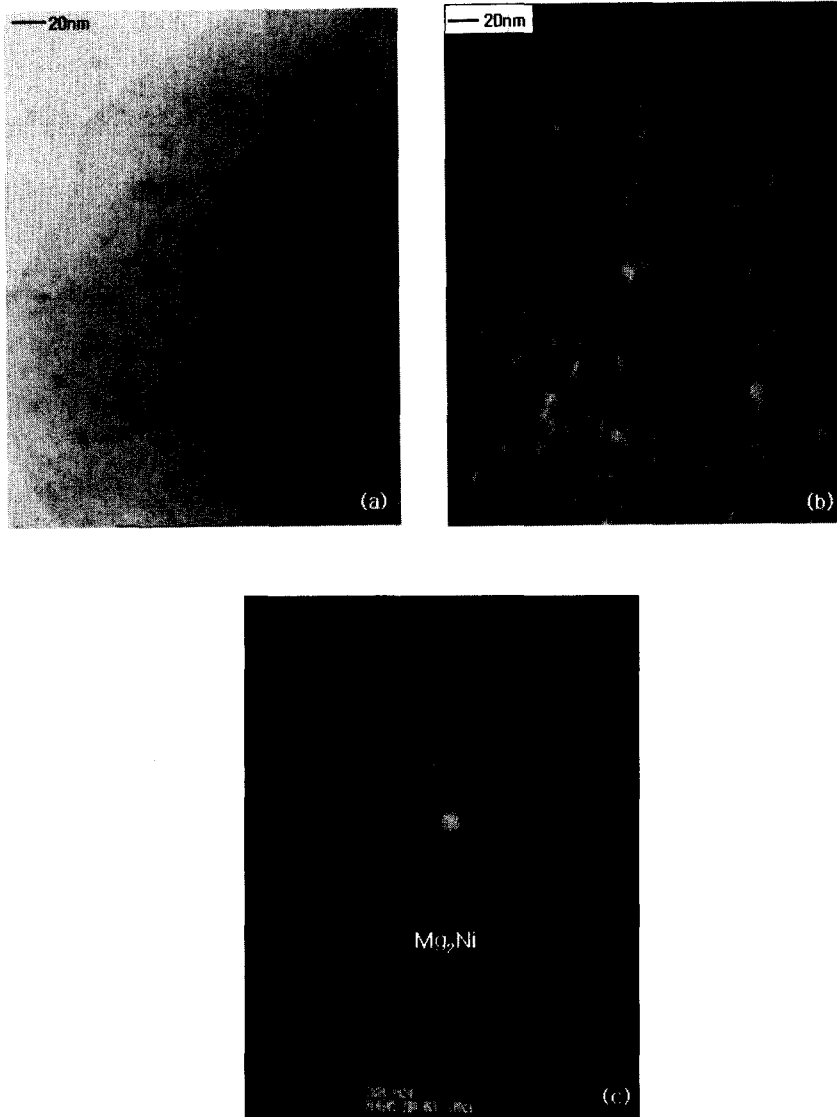


Fig. 2. TEM images of 20h ball milled Mg_2Ni (a: bright field image, b: dark field image, c: diffraction pattern image)

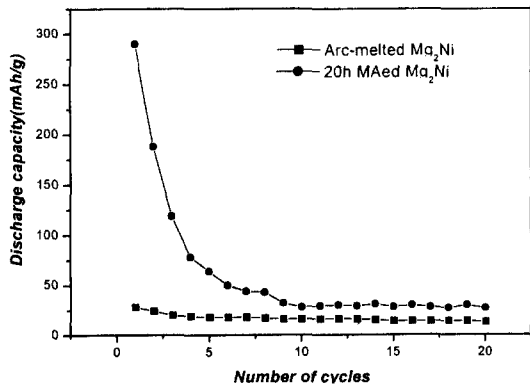


Fig. 3. Discharge capacities of (a) arc-melted and (b) 20hr ball-milled Mg_2Ni electrode.

가시킨 결과에서도 약간의 초기 용량 감소는 있었지만 불화물을 첨가한 경우 퇴화 거동에서 현격한 차이를 보였다.

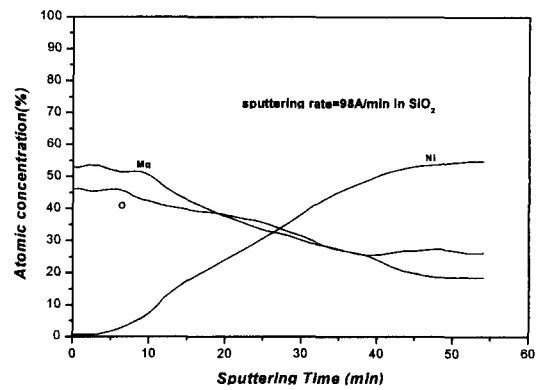


Fig. 4. The AES depth profile of 10 cycled electrode in K electrolyte.

Fig. 7은 20mA/g으로 방전시 K 용액과 2F 용액과의 최대 방전 용량과 각 cycle 별 용량의 비를 나타낸 것이다. 이 결

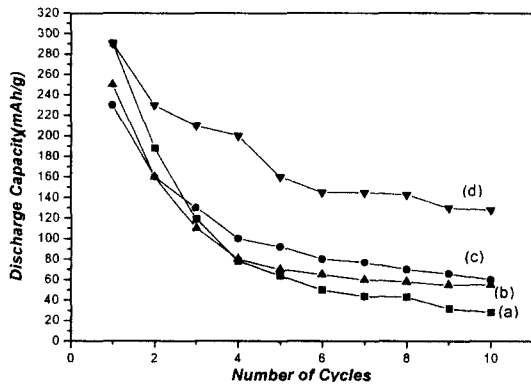


Fig. 5. Discharge capacities of 20h ball milled Mg₂Ni electrode for 10mA/g; (a) K electrolyte, (b) 0.5F electrolyte, (c) 1F electrolyte, (d) 2F electrolyte

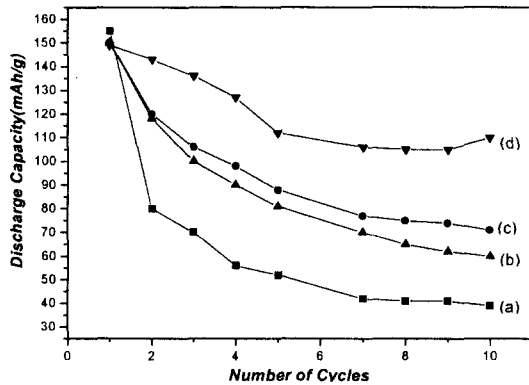


Fig. 6. Discharge capacities of 20h ball milled Mg₂Ni electrode for 20mA/g; (a) K electrolyte, (b) 0.5F electrolyte, (c) 1F electrolyte, (d) 2F electrolyte

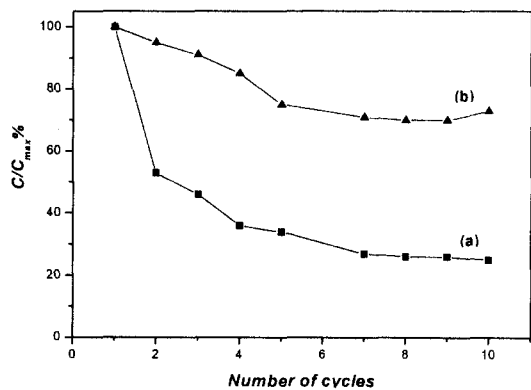


Fig. 7. Ratio of capacity/maximum capacity of 20h ball milled Mg₂Ni electrode in different electrolyte; (a) K electrolyte and (b) 2F electrolyte

과 K 용액의 경우, 기존 연구결과^{5,6)}와 마찬가지로 10cycle 이내에 초기 방전 용량의 20% 내외로 용량이 줄어들음을 확인할 수 있었다. 그러나 2F 불화물을 첨가한 시편의 경우에는 초기 10cycle 이내에 최대 방전 용량의 70% 이상을 유지하였다.

Mg₂Ni 전극은 고율 방전시 과충전 · 과방전거동을 보이며 특히, 과충전시 전극표면에서의 수소가 상당량 발생하게 되어 방전특성이 크게 저하된다. 이러한 과충전 · 과방전시

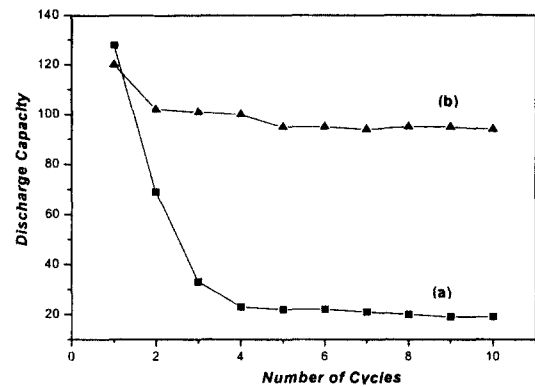
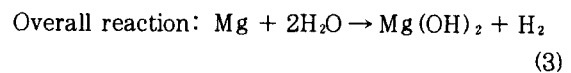
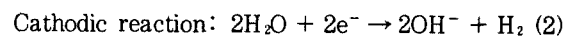
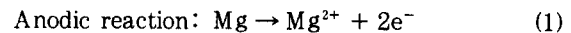


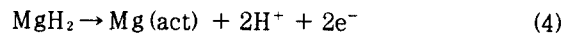
Fig. 8. Discharge capacities of (a) K electrolyte and (b) 2F electrolyte for 100mA/g.

에는 과전압이 상승하게 되고, 이 결과 Mg₂Ni전극의 방전 용량은 감소하게 된다. 본 연구에서는 불화물첨가가 이러한 고율 방전시의 퇴화 거동에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 방전 전류를 100mA/g으로 충 · 방전 실험을 실시하였다. Fig. 8은 K 및 2F 전해질에서 전극의 고율 방전시의 cycle 특성을 나타낸 것이다. 불화물이 전해질에 녹아있는 경우 고율방전임에도 불구하고 좋은 내구성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

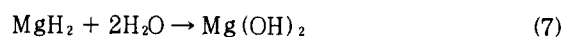
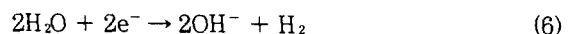
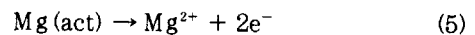
일반적으로 Mg(OH)₂의 형성은 방전 과정시 전극이 K 용액에서 내식성이 매우 약하여 Mg₂Ni전극중의 Mg가 전해되면서 표면층으로 확산되어 OH⁻이온과 만나게 된 후, Mg(OH)₂를 형성하게 된다.¹⁸⁾



이러한 Mg(OH)₂의 생성은 충전과정과 방전과정 모두에서 생성될 수 있다. 충전과정에서 생긴 MgH₂가 물에 의해 산화되면서 다음과 같은 과정에 의해서 Mg(OH)₂로 생성되기도 한다.



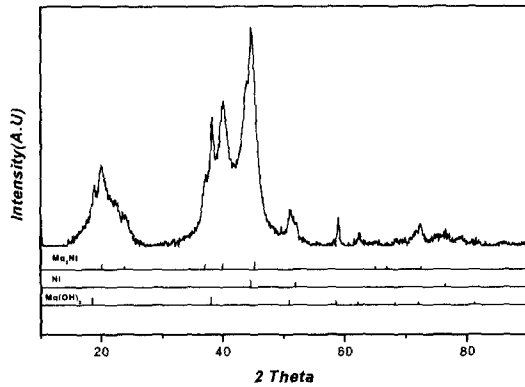
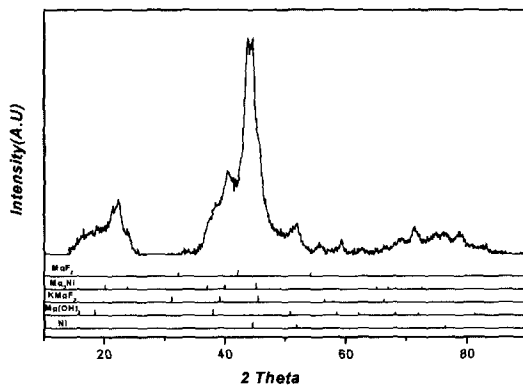
↓



그러나 F용액 첨가로 인하여 표면에 불화물을 형성하게 되면 전해질의 이온 전도성이 상당량 감소¹⁹⁾하게 되나 퇴화 속도는 현저히 줄어들었다. 이는 충 · 방전 과정시 Mg가 전해질에 노출되었을 때 KOH 전해질 내에 포함된 F⁻에 의한 MgF₂ 형성반응이 Mg(OH)₂ 형성반응을 어느 정도 억제해주기 때문인 것으로 판단되었다. 이를 열역학적으로 살펴보면 Table 1²⁰⁾과 같다.

Table 1. Standard formation enthalpy and equilibrium constant of the compounds.

Compounds	Enthalpy of Formation(ΔH_f° , kJ/mol)	Temp.(K)	Equilibrium Const.(logK _c)
MgH ₂	-79.099~-76.149	298.15~600	-0.413~6.432
MgO	-706.844~-601.241	298~3105	99.677~1.677
Mg(OH) ₂	-924.664~-923.070	298~542.2	73.156~146.051
MgF ₂	-1124.241~-1244.556	298~1536	28.612~187.653

Fig. 9. XRD pattern of Mg₂Ni in K electrolyte.Fig. 10. XRD pattern of Mg₂Ni in 2F electrolyte.

Mg은 oxide 생성반응의 깃스자유에너지 변화량(ΔG°)이 음의 방향으로 매우 크기때문에 표면에서 O₂나 H₂O와 강한 반응성을 나타낸다. 따라서 Mg₂Ni는 표면에 Mg-oxide가 생기게 되고 하부에 금속 Ni층을 형성하게 된다. 열역학적으로 MgF₂의 생성이 Mg(OH)₂나 MgO의 생성반응보다 우선하기 때문에 Mg₂Ni전극표면에서 Mg(OH)₂나 MgO의 생성을 억제한다. 또한 표면에 생긴 Mg(OH)₂나 MgO는 아래와 같은 화학반응도 동시에 일어나면서 표면에 형성된 Mg-oxide를 제거하는 역할도 한다.

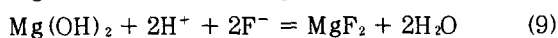
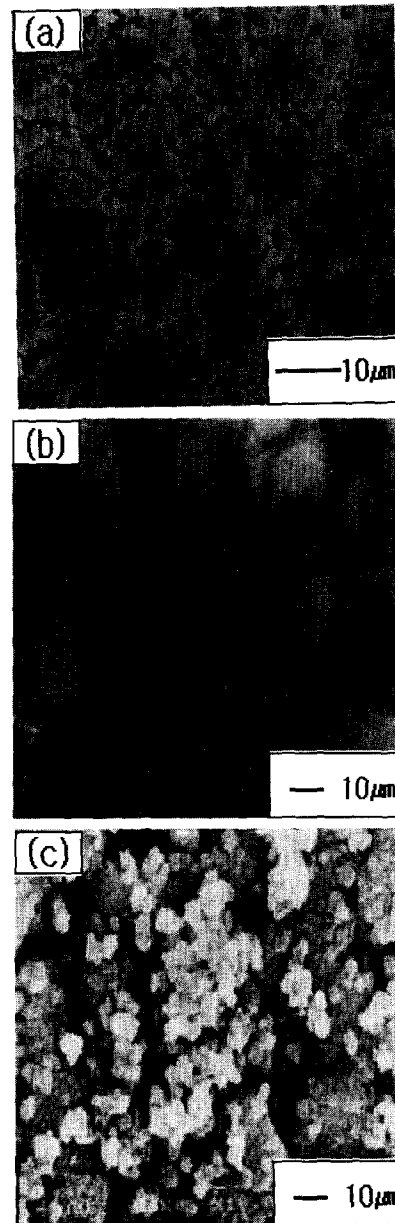


Fig. 9, 10은 K용액과 2F용액에서 10cycle 충·방전후에 채취한 전극의 XRD pattern이다. 불화물을 넣지 않은 순수 K용액의 경우에는 Mg(OH)₂ peak가 관찰되었고 Mg(OH)₂가 생성되면서 Ni의 상분리가 일어나 퇴화가 진행됨을 판단할 수 있었다. 그러나 2N KF를 첨가한 경우의

Fig. 11. SEM morphologies of 20h ball milled Mg₂Ni electrode at (a) 0 cycle(X2,000), (b) 10 cycles in 2F electrolyte(X10,000), (c) 10 cycles in K electrolyte (X10,000)

전극을 조사해보면 Mg(OH)₂의 생성을 완전히 방지할 수는 없었으나 MgF₂와 KMgF₃가 생성되어 Mg(OH)₂의 생성량이 상대적으로 감소하였고 또한, Mg₂Ni의 상분리도 줄어들었음을 알 수 있었다. Fig. 11은 충·방전을 실시하지 않은 표면상태와 충·방전을 실시한 후의 2F용액과 K용액에서의 표면상태를 나타낸 SEM morphology이다. Fig. 11의 분석결과, 2F용액안에서의 전극인 (b)의 경우 oxide

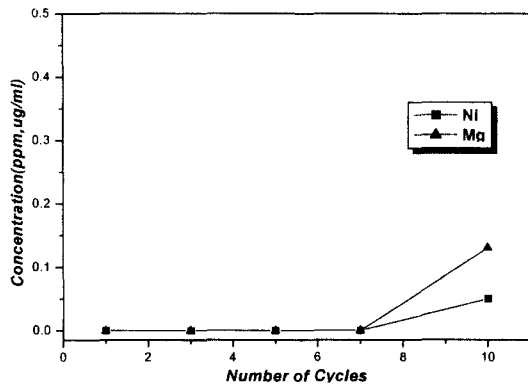


Fig. 12. ICP-AES data for electrolyte of 1, 3, 5, 7, 10 cycle.

의 생성이 현저히 감소됨을 알 수 있었으며 K 용액안에서의 전극인 (c)의 경우에는 EDS 결과 oxide로 판명된 흰색의 덩어리들이 많이 생성되어 있었다. 또한 (b)의 경우 표면에 LaNi₅와 CaNi₅계의 ex-situ 불화처리에서도 관찰되고 있는 망상구조와 유사한 장미 꽃잎 모양(rose-petal shaped)의 표면 조직²¹⁾을 본 연구에서도 확인할 수 있었다. 마지막으로 불화물의 첨가에 의해 표면에서 전극 활물질의 용해여부를 알아보기 위하여 1, 3, 5, 7, 10cycle의 충·방전을 마친후의 전해질을 채취하여 ICP-AES 분석을 실시한 결과, Fig. 12와 같이 Ni의 용출은 관찰되지 않았으며 Mg의 용출이 관찰되었으나 0.13ppm 정도의 극히 미량이었다. 이 때 용출된 Mg는 충·방전시 Mg가 Mg(OH)₂와 MgF₂로 반복 생성되는 과정에서 전극표면에서 분리된 것으로 판단되었다. 결과적으로 2F 용액에서 원소물질의 용출로 인한 전극 활물질 감소의 영향은 거의 찾아볼 수 없었다.

4. 결 론

기계적 합금화 방법을 통하여 제작한 Mg₂Ni 전극에 불화처리를 한 후의 충·방전 특성실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 기계적 합금화 방법을 통하여 20시간 밀링한 결과 Mg₂Ni는 10nm 정도의 나노결정을 형성하였다.
- 2) 나노결정을 가지는 Mg₂Ni 전극은 별도의 장치없이 상온에서의 방전특성이 크게 향상되었다.
- 3) 상온 특성이 크게 향상된 Mg₂Ni 전극은 10cycle 이내의 빠른 퇴화가 진행되었는데 이는 표면에서 수소의 흡·방출을 방해하는 Mg(OH)₂ 생성에 기인한 것으로 판단되었다.
- 4) 전해질에 잉여의 불소이온을 첨가한 6N KOH + xN KF(x = 0.5, 1, 2) 용액에서 Mg₂Ni 전극은 초기 최대 방전용량은 전해질의 이온전도도 감소로 인하여 감소하였으나 단순히 6N KOH(K 용액)만을 사용한 경우에 비해 내구성이 2N KF첨가시 최대 용량의 70% 이상으로 크게 향상되었다. 또한 고율 방전시에도 불화처리하지 않은 시편에 비하여 매우 큰 내구성을 나타냈다.
- 5) Mg₂Ni 전극의 퇴화를 방지하기 위하여 전해질에 잉여의 불소이온을 첨가할 경우, Mg₂Ni 전극의 Mg가 OH-

이온보다 더 반응성이 큰 F- 이온과 반응하여 얇은 불화막이 형성되므로 Mg₂Ni 전극의 가장 큰 퇴화 원인인 Mg(OH)₂의 형성이 억제되었다.

감사의 글

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T.Kitamura, C.Iwakura, H.Tamura, *Electrochim. Acta*, **27**, 1723 (1982).
2. T.Nejat Verziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **20**, 1 (1995).
3. B.K.Zitos, D.L.Hudson, P.D.Bennett and V.J. Puglisi, *Electrochem. Soc. Proc.*, **92**, 168 (1992).
4. T.Sakai, H.Miyamura, N.Kuriyama, A.Kato, K. Oguro and H.Ishicawa, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 795 (1990).
5. N.H.Goo, J.H.Woo, K.S.Lee, *J. Alloys Compd.*, **288**, 286 (1999).
6. J.H.Woo, K.S.Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **146**(3), 819 (1999).
7. H.Ishikawa, K.Oguro, A.Kato, H.Suzuki, E.Ishii, *J. Less Common Met.*, **120**(1), 123 (1986).
8. T.Sakai, H. Is hikawa, K.Oguro, C. Iwakura, H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.*, **134**(3), 558 (1997).
9. F.J.Liu, S.Suda, *J. Alloys Compd.*, **190**(1), 57 (1992).
10. X.L.Wang, S.Suda, *J. Alloys Compd.*, **227**(1), 58 (1995).
11. M.Sakashita, Z.P.Li, S.Suda, *J. Alloys Compd.*, **253-254**, 500 (1997).
12. X.L.Wang, N.Haraikawa, S.Suda, *J. Alloys Compd.*, **231**, 397 (1995).
13. M.Kanda, *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **48**(12), 1169 (1997).
14. L.Zaluski, A.Zaluska, J.O.Storm-Olsen, *J. Alloys Compd.*, **217**, 245 (1995).
15. L.Zaluski, A.Zaluska, P.Tessier, J.O.Strom-Olsen, R.Schulz, *J. Alloys Compd.*, **217**, 295 (1995).
16. N.Cui, J.L.Luo, *Electrochim. Acta*, **44**, 3549 (1999).
17. N.Cui, J.L.Luo, *Acta Mater.*, (in press).
18. N.Cui, J.L.Luo, *J. Alloys Compd.*, **231** 397 (1995).
19. Z.P.Li, S.Suda, *The Electrochemical Society Proceedings*, PV. **94-27** (1994) 78.
20. I.Barin : *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, New York (1989).
21. F.J.Liu, S.Suda, *J. Alloys Compd.*, **231** (1/2), 742 (1995).