

Ni-MH 2차전지용 AB₂계 Zr-Mn-Ni 수소저장합금의 개발

권익현, 안동수*, 박혜령**, 송명엽

전북대학교 신소재공학부, 공업기술연구소

전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14, 우561-756

*바이어블 코리아(주), 경기도 안성시 미양면 구수리 307, 우456-840

**전남대학교 응용화학부, 광주광역시 북구 용봉동 300, 우500-757

Development of AB₂-Type Zr-Mn-Ni Hydrogen-Storage Alloys for Ni-MH Secondary Battery

IkHyun Kwon, DongSu Ahn*, HyeRyoung Park** and MyoungYoup Song

Research Institute of Industrial Technology

Division of Advanced Materials Engineering, Chonbuk National University

*Viable Korea Co., Ltd., 307 Kusuri Miyangmyun Ansongsi Kyonggido

**Division of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University

Abstract

The alloys $ZrMn_2Ni_x$ ($x=0.0, 0.3, 0.6, 0.9$ and 1.2) as the alloys of Zr-Mn-Ni three component system were prepared and their hydrogen-storage properties and their electrochemical properties were investigated.

The C14 Laves phase formed in all the alloys $ZrMn_2Ni_x$. Among these alloys $ZrMn_2Ni_{0.6}$ was activated relatively easily(after about 11 charge-discharge cycles), and had the largest discharge capacity(max. 45mAh/g). For all the alloys Zr was dissolved most easily into the 6M KOH solution. More Mn and Ni were dissolved from the $ZrMn_2Ni_{0.6}$ alloy than from the other alloys. Due to the active charge and discharge of the $ZrMn_2Ni_{0.6}$ alloys, related to the easier activation and the larger discharge capacity, Zr, Mn and Ni in this alloy were considered to be dissolved more easily into the 6M KOH solution, compared with the other alloys.

초록

Zr-Mn-Ni 3성분계 합금으로서 $ZrMn_2Ni_x$ ($x=0.0, 0.3, 0.6, 0.9$ and 1.2) 합금을 제작하여 이들의 수소저장특성과 전기화학적 특성을 조사한 결과 $ZrMn_2Ni_x$ 모든 조성에서 C14 Laves phase가 형성되었다. 여러 합금 중에서 $ZrMn_2Ni_{0.6}$ 합금이 비교적 활성화가 빨리 이루어졌고(약 11회 사이클 후), 방전용량이 가장 컸다(최대 45mAh/g). 모든 합금에서 6M KOH 전해질에 Zr이 가장 잘 용해되었다. $ZrMn_2Ni_{0.6}$ 합금은 다른 합금들에 비해 Mn과 Ni이 더 많이 용해되었다. $ZrMn_2Ni_{0.6}$ 합금이 비교적 활성화가 빨리 이루어지고 방전용량이 컸는데, 이에 따른 활발한 충·방전으로 인하여 Zr, Mn, Ni이 많이 용해되어 나온 것으로 사려된다.

1. 서론

최근 Ni-MH 2차 전지의 주된 연구 방향은 휴대용 전자기기의 소형, 경량화 추세와 전기자동차의 고성능화에 따른 전극의 고용량화, 고성능화 연구이다. 그런데 Ni-MH 2차 전지는 기존 니카드 전지의 Ni양극을 그대로 사용하고, 단지 Cd 음극을 MH(metal hydride)로 대체한 것이기 때문에 전지의 특성이 MH 음극에 의해서 좌우되고 있다. 지금까지 연구된 MH 음극재료는 La, Mm 계열의 AB_5 형과 Zr계열의 AB_2 형 수소저장합금이 있으나 AB_5 형의 경우 전극의 방전용량이 비교적 낮기 때문에 전지의 고용량화에는 한계가 있으며 AB_2 형의 경우 방전용량이 비교적 높다.

AB_2 형 Laves phase 합금에서 A는 Ti과 Zr일 수 있다. Ti-rich 합금은 높은 초기 용량과 좋은 activity를 나타내나, 입자 표면에 Ti 산화물 film을 쉽게 형성하기 때문에 cycling 안정성이 낮다[1-3]. Zr-rich 합금은 보통 더 좋은 cycling 안정성을 보여 많은 연구자들의 관심을 끌었으나 낮은 전기화학

적 activity와 고율 방전 특성 때문에 실용화가 용이하지 않았다. 이 문제를 해결하기 위하여, plastic Ni/Cu coating[4], HF처리[5], hot alkaline immersion, hot-charging[6], fluorination[7], mechanical Ni-coating[8], La-첨가[9] 등 많은 방법들이 연구되었다. 그러나 전기화학적인 충·방전 반응에 대한 체계적인 연구가 이루어지지 않았다. 따라서 이들 방법들의 기구(mechanism)가 명확하게 알려지지 않았다.

또한 많은 다성분 합금들이 여러 연구가들에 의해 개발되었는데, 이 다성분 합금들은 보통 다상 구조 상태에 있다. 다상 합금의 전기화학적성질은 각 상의 성질의 단순한 합이 아니다[10,11]. 따라서 이는 연구를 복잡하게 한다. 연구를 단순화시키기 위하여, 본 연구에서는 3 성분계에 연구의 초점을 맞추었다.

ZrM_2 ($M=V, Cr, Mn, Fe, Co$) Laves phase 합금의 수소 저장 용량은 M이 V, Cr, Mn, Fe, Co의 순서로 변함에 따라 감소하는 반면에, 수소화물 형성·분해 평형 압력은 M이 위의 순서로 변함에 따라 증가한

다[12-14]. ZrM_2 ($M=V, Cr, Mn$)의 열역학적인 성질은 M대신에 Ni를 치환시킴으로써 개선시킬 수 있는데[15], ZrV_2H_x 수소화물은 x가 다를 때 다른 상 구조를 나타내고[16], $Zr(Cr_{1-x}Ni_x)_2$ 계에서는 x값에 따라 주요상이 C14 혹은 C15 Laves 상일 수 있다[10]. 그러나 $ZrMn_{2+x}$ 합금은 $x=-0.2\sim 1.8$ 조성범위에서 C14 구조를 유지할 수 있다고 보고되었다[17-18].

$ZrMn_x$ ($x=1.8\sim 3.8$) 2 성분 합금은 서로 다른 연구자들에 의해 연구되었다[19]. 이들 중에서 stoichiometric 합금 $ZrMn_2$ 가 1.7 wt.%의 가장 높은 수소 저장 용량을 가지고 있으나 형성된 수소화물의 안정도가 전기화학적으로 사용되기에는 너무 높다. x값이 감소함에 따라 수소화물의 안정도는 낮아지고 수소 저장 용량이 감소한다.

본 연구에서는, $ZrMn_2$ 합금이 충·방전이 가능하도록 전해질 내에서 수소화반응에 대한 촉매 활동성(catalytic activity)을 갖는다고 보고된 Ni원소를 첨가하였다.

Zr-Mn-Ni 3성분계에 대해서는 오직 $ZrMn_2Ni_{0.8}$ 과 $ZrMn_{2.8}Ni_{0.4}$ 합금만이 연구되었다. 두 합금은 각각 4 기압, 3 기압, 23°C에서 1.3 wt.%의 수소 저장 용량을 보였다.

본 연구에서는 Zr-Mn-Ni 3성분계 합금으로서 $ZrMn_2Ni_x$ ($x=0.0\sim 1.2$) 조성의 합금을 제작하여 이들의 수소저장특성과 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

$ZrMn_2Ni_x$ ($x=0.0, 0.3, 0.6, 0.9$ and 1.2) 조성의 합금제작에는 고순도의 Zr(순도 99.2%), Mn(순도 99.8%), Ni(순도 99.9%) 원소를 사용하였다. 원하는 조성으로 원소들을 혼합하여 7g의 시편을 Ar분위기에서 arc용해하여 제작하였다. 합금의 균질성을 높이기

위하여 ingot를 뒤집어 가며 4-5번 정도 재용해하였다. 용해된 button형태의 시편들을 분쇄하고 sieving하여 실험에 사용하였다. 제작된 합금의 시편들은 X-선 회절 분석기(Rigaku Co., D/max-III A)에서 Cu $K\alpha$ 선을 사용하여 주사속도 $4^\circ/\text{min}$ 로 회절각(2θ) 범위 $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ 에서 X-선 회절 pattern을 얻었다.

제작한 합금을 분쇄하여 -350+400 mesh 정도의 입자크기가 되도록 하였다. 전극 제조를 위해서는, 일반적으로 그 방법이 간단하여 많이 사용되는 cold pressing법을 사용하였다. 양극으로는 Ni를 사용하고, 음전극을 제조하기 위하여 수소저장합금 분말, 집전체역할을 하는 Ni분말과 PTFE(Poly-tetrafluoroethylene)분말(binder 역할)을 기계적으로 혼합하였다. 이때 수소저장합금의 무게는 0.1g 정도로 하였으며 이 무게에 Ni분말 300wt%, PTFE분말 10wt%을 장입하였다. 혼합된 분말을 지름 10mm의 press mold에 주입하여 5~8tonf/cm² 정도로 cold pressing하였다. 전해질은 KOH용액(6molar concentration, pH=14 이상)을 사용하여 half cell을 구성하였다. Fig. 1은 이 실험에 사용한 half cell의 구조를 보여준다.

수소저장합금의 전극특성은 정전류 방식의 충방전기(charge-discharge cycle tester)를 사용하여 방전용량 및 사이클 반복에 따른 용량변화등을 조사한다. 전기화학적 충방전 실험을 위해 반쪽전지를 구성하였다. 전해질은 6M KOH 용액과 보조전극으로 백금전극, 기준전극으로는 산화수은 전극을 사용하였다. 전해질의 온도는 30°C로 유지되었다. 충전시 전류밀도 60mA/g로 측정하였고, 방전시에 전류밀도는 충전시와 같게 하여 MH전극의 전위가 기준전극에 대해 -0.75V 될 때까지 방전하여 수소저장합금의 방전용량을 조사하고 충방전 사이클링은 대기중

상온에서 조사하였다. 그리고 충전과 방전이 바뀔 때마다 300초 동안의 정지시간(rest time)을 주었다. programmer를 부착하여 충·방전시간, 휴지시간, 충·방전 중지전압등을 임의대로 조정하게 하였다.

충·방전 실험 후에 전극은 증류수로 씻어 오븐(oven)에서 건조시켰다. 충·방전 cycling후의 전극의 미세구조를 SEM(Scanning Electron Microscopy)으로 관찰하였고 전극 표면의 EPMA(Electron Probe Microanalysis) 분석을 수행하였으며, 충·방전 cycling후에 전액용액을 유도쌍 플라즈마 분광법(inductively coupled plasma spectroscopy, ICP)으로 분석하였다.

Fig. 2에 본 실험의 과정을 요약하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 $ZrMn_2Ni_x$ ($x=0.0, 0.3, 0.6, 0.9$ and 1.2)합금의 X-선 회절 pattern을 보여주고 있다. 모든 조성에서 비슷한 pattern을 보이며, x 값이 증가함에 따라서 각 면의 회절각 2θ 가 증가하는 경향을 나타낸다. 모든 조성에서 C14 Laves phase가 형성됨을 알 수 있었다.

Table 1은 $ZrMn_2Ni_x$ ($x=0.0, 0.3, 0.6, 0.9$ and 1.2)합금의 격자상수 a, c 의 크기와 unit cell의 부피를 보여주고 있다. x 값이 증가함에 따라서 격자상수 a, c 의 크기와 unit cell의 부피가 감소하였다.

Fig. 4는 $ZrMn_2Ni_x$ ($x=0.0, 0.3, 0.6, 0.9$ and 1.2) 합금의 30°C에서의 분해 P-C-T 곡선을 보여준다. $x=0.0, 0.3, 0.9, 1.2$ 합금에서는 plateau가 뚜렷하지 않으나 $x=0.6$ 합금은 plateau가 뚜렷하며 equilibrium plateau pressure가 0.5 atm 정도이다. 수소저장용량

은 $x=0.6$ 합금이 가장 크고 $x=0.3, x=1.2, x=0.0, x=0.9$ 순서로 줄어든다.

Fig. 5는 $ZrMn_2Ni_x$ ((a) $x=0.0$, (b) $x=0.3$, (c) $x=0.6$, (d) $x=0.9$ and (e) $x=1.2$) 합금에 대해 방전전류밀도 60mA/g에서 사이클 수에 따른 방전용량의 변화를 1회 이상 측정 한 결과이다. Zr-기초 Laves상 전극은 KOH 용액에서 활성화가 잘 이루어지지 않는다고 보고되어있다[20,21]. 이것은 보통 수소가 쉽게 통과할 수 없는 치밀한 Zr 산화물 막(film)과 관련이 있는 것으로 알려져 있다[22]. 최근에 정 등[23]은 새로운 활성화법으로서 고온 충전처리(hot-charging treatment)를 보고하였는데, 이 방법에서는 약 80°C의 KOH 용액에 합금전극을 담그고 12시간 동안 충전한다. 본 연구에서는 이 같은 고온 충전 처리후에 충·방전 실험을 행하였다. $x=0.0$ 인 조성 $ZrMn_2$ 는 전혀 전기화학적 반응을 보이지 않는다. $x=0.9$ 인 합금은 비교적 방전 용량 대 사이클 수 곡선의 재현성이 좋고, $x=0.3$ 인 합금도 재현성이 좋은편이나 $x=0.6$ 과 $x=1.2$ 합금은 같은 조성의 합금이더라도 시편에 따라 방전용량 대 사이클 수 곡선이 큰 차이를 보인다. $x=0.9$ 인 합금은 극히 적은 방전용량을 보인다. $x=0.3, 0.6, 1.2$ 합금은 사이클 수가 증가함에 따라 방전용량이 증가하다가 다시 감소한다. 초기의 방전용량의 증가하는 부분은 활성화 과정이다. 활성화는 $x=0.6, 1.2$ 합금이 비교적 빨리 이루어져 각각 사이클 수 11, 8정도에서 완료되고, $x=0.3$ 합금은 활성화가 비교적 천천히 이루어져 사이클 수 29 정도에서 완료된다. 활성화가 완료된 후 방전용량의 크기는 $x=0.6, x=0.3, x=1.2, x=0.9, x=0.0$ 합금의 순서로 적어지는데 이는 P-C-T 곡선으로부터 구한 수소저장용량의 순서와 잘 일치한다. $x=0.6$ 인 합금은 활성화 후 20~45mAh/g의 방전용량을 보이며, 활성화 후의 방전용량이 클수록 사이클링 성

능은 좋지 않다. 여러 조성의 합금 중에서 $ZrMn_2Ni_{0.6}$ 합금이 비교적 활성화가 빨리 이루어지고(약 11회 사이클링 후) 방전용량이 가장 크다(최대 45mAh/g).

Fig. 6는 전류밀도 60mA/g에서 충·방전 100cycle 후의 $ZrMn_2Ni_x$ ($x=0.3, 0.6, 0.9$ and 1.2)전극의 SEM 미세구조를 보여준다. 여러 합금의 미세구조는 별다른 차이를 보이지 않았으며, 합금들은 미세한 입자들의 덩어리와 큰 입자로 구성이 되어있다. EPMA 분석 결과로부터 전자는 집전체 역할을 하는 Ni분말, 후자는 분쇄된 합금의 입자로 판단된다.

Fig. 7은, $ZrMn_2Ni_x$ ($x=0.3, 0.6, 0.9$ and 1.2) 합금 전극을 충·방전 100 cycle 시킨 후 6M KOH 용액의 ICP 분석 결과를 보여준다. 모든 합금에서 Zr이 가장 잘 용해되는 성분으로 밝혀졌다. $ZrMn_2Ni_{0.6}$ 합금은 다른 합금들에 비해 Mn과 Ni이 더 많이 용해되었다. $ZrMn_2Ni_{0.6}$ 합금이 비교적 활성화가 빨리 이루어지고 방전용량이 컸는데, 이에 따른 활발한 충·방전으로 인하여 Zr, Mn, Ni이 많이 용해되어 나온 것으로 생각된다.

Fig. 8은 Fig. 5(c)의 결과에 $ZrMn_2Ni_{0.6}$ 합금에 대해 집전체로서 Cu를 사용했을 때의 방전용량 대 사이클 수 곡선을 추가한 것이다. 사이클 성능은 좋아지나 방전용량은 현저히 감소하여 활성화 후 약 10mAh/g의 방전용량을 나타낸다.

4. 결론

Zr-Mn-Ni 3성분계 합금으로서 $ZrMn_2Ni_x$ ($x=0.0, 0.3, 0.6, 0.9$ and 1.2) 합금을 제작하여 이들의 수소저장특성과 전기화학적 특성을 조사한 결과 다음 결론을 얻었다.

$ZrMn_2Ni_x$ ($x=0.0\sim 1.2$) 모든 조성에서 C14 Laves phase가 형성되었다. 여러 합금

중에서 $ZrMn_2Ni_{0.6}$ 합금이 비교적 활성화가 빨리 이루어졌고(약 11회 사이클링 후), 방전용량이 가장 컸다(최대 45mAh/g). 모든 합금에서 전해질에 Zr이 가장 잘 용해되었다. $ZrMn_2Ni_{0.6}$ 합금은 다른 합금들에 비해 Mn과 Ni이 더 많이 용해되었다. $ZrMn_2Ni_{0.6}$ 합금이 비교적 활성화가 빨리 이루어지고 방전용량이 컸는데, 이에 따른 활발한 충·방전으로 인하여 Zr, Mn, Ni이 많이 용해되어 나온 것으로 사려된다.

후기

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었으며, 이에 감사합니다.

5. 참고문헌

1. H.Lee, K.Lee, and J.Lee. *Alloys & Compds.*, 239(1997)63-70.
2. H.Lee, K.Lee, and J.Lee. *Alloys & Compds.*, 260(1997)201-207.
3. H.Lee, K.Lee, and J.Lee. *Alloys & Compds.*, 253-254(1997)601-604.
4. H.Law, B.Vyas, M.Zahurak, and Q.W.Kammlott, *J.Electrochem. Soc.* 143(1996) 2596.
5. X.Gao, W.Zhang, H. Yang, D.Song, Y.Zhang, Z.Zhou and P. Shen, *J. Alloys & Compds.*, 235(1996)225-231.
6. B.Liu, J.Lee, *J.Alloys & Compds.*, 255(1997)43-49.
7. M.Sakashita, Z.p.Li, and S.Suda, *J.Alloys & Compds.*, 257(1997)302-305.
8. D.Sun, M.Latroche, A.Percheron-

- Guégon, J. *Alloys & Compds.*, 257 (1997)302-305.
9. D.Sun, J.M.Joubert, M.Latroche, A. Percheron- Guégon, J. *Alloys & Compds.*, 239(1996)193-197.
10. J.M.Joubert, M.Latroche, A. Percheron- Guégon, and J.Bouet, J. *Alloys & Compds.*, 240(1996)219-228.
11. A.Züttel, F.Meli, D.Chartouni, L. Schlapbach, F. Lichtenberg, and B Friedrich, J. *Alloys & Compds.*, 239(1996)175-182.
12. A.Pebler and E.A.Gulbransen, *Electrochem. Technol.*, 4, 5-6(1996)211.
13. A.Pebler and E.A.Gulbransen, *Trans. Metall. Soc., AIME*, 239(1967) 1593.
14. D.Shatiel, I.Jacob and D.Davidov, *J.Less-Common Met.*, 53(1977)117.
15. J.M.Joubert, D.Sun, M.Latroche, A. Percheron-Guégon, J. *Alloys & Compds.*, 253-254(1997)564-569.
16. J.Sharina, *Mater. Sci. Forum*, 31 (1988)143.
17. F.Pourarian, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 3105.
18. F.Pourarian, *J. Less-Common Met.*, 96 (1984) 237.
19. Information Center for Metal-Hydrogen Systems and their Properties, "Hydrogen:the renewable energy carrier for the 21st Century", updated:Dec 6, 1997.
20. S.R. Kim, J.Y. Lee, *J. Alloy Comp.* 185 (1992) L11.
21. S. Wakao, H. Sawa, J. Furukawa, *J. Less-Common Met.*, 172 (1991) 1219.
22. S.R. Kim, H.H. Park, J.Y. Lee, *J. Alloy Comp.* 205 (1994) 225.
23. J.H. Jung, B.H. Liu, J.Y. Lee, *J. Alloy Comp.* 264 (1998) 306.

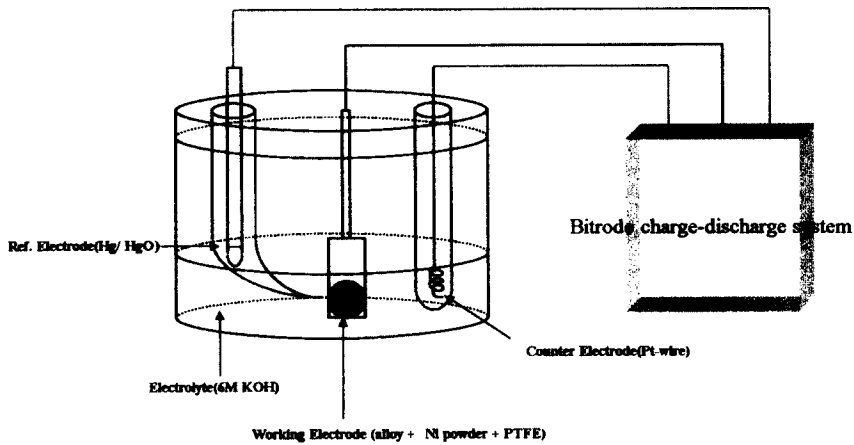


Fig. 1 Schematic diagram of the half cell used in this work.

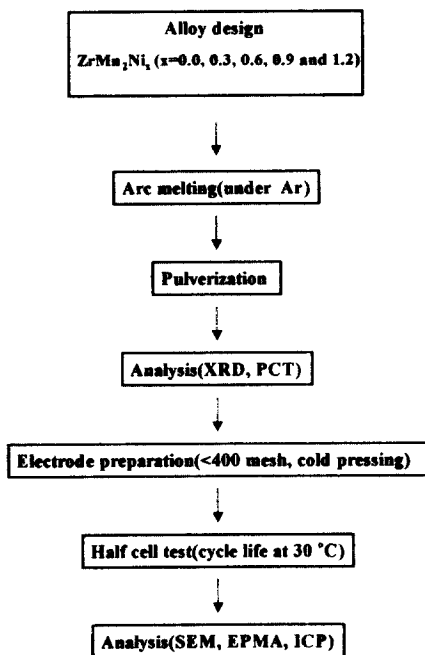


Fig. 2 Schematic diagram of experimental procedure.

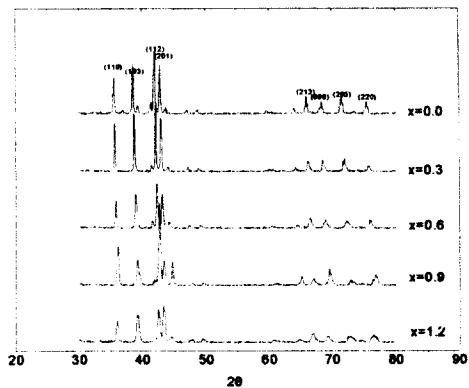


Fig. 3 XRD patterns of $ZrMn_2Ni_x$ ($x = 0.0, 0.3, 0.6, 0.9$ and 1.2) alloys.

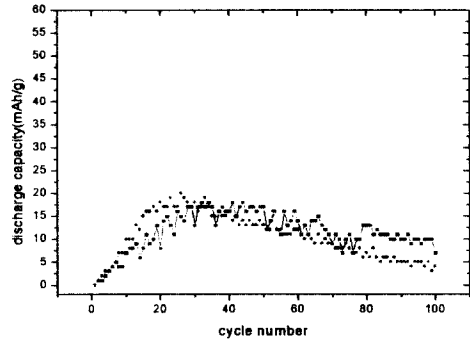
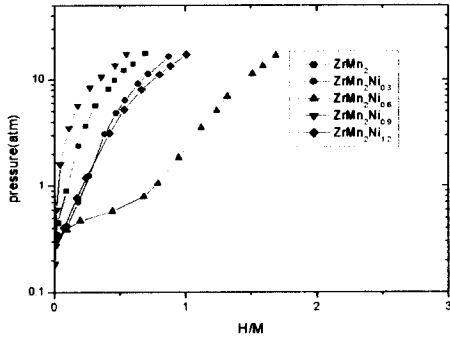
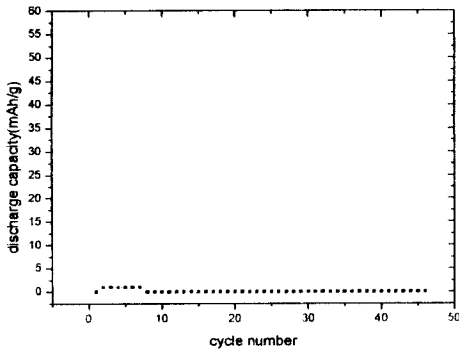
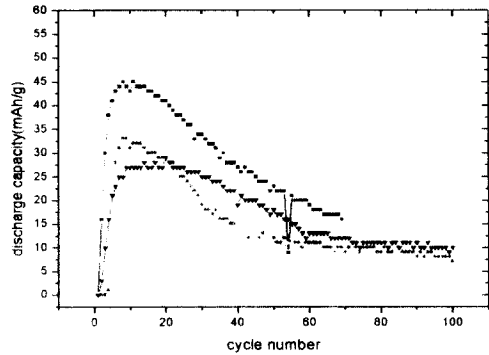


Fig. 4 Desorption P-C-T curves of $ZrMn_2Ni_x$ ($x = 0.0, 0.3, 0.6, 0.9$ and 1.2) alloys.

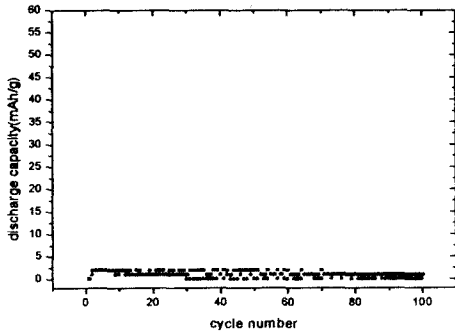
(b) $x = 0.3$



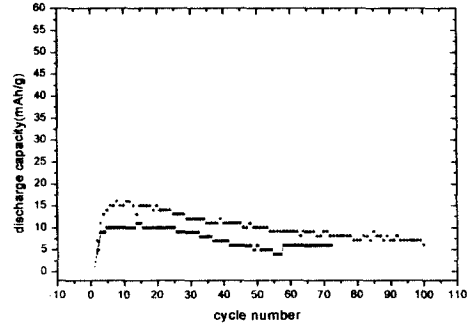
(a) $x = 0.0$



(c) $x = 0.6$



(d) $x = 0.9$



(e) $x = 1.2$

Fig. 5 Variations of discharge capacity at the discharge current density 60mA/g with the number of cycle for $ZrMn_2Ni_x$ alloys. ; (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.3$, (c) $x = 0.6$, (d) $x = 0.9$ and (e) $x = 1.2$.

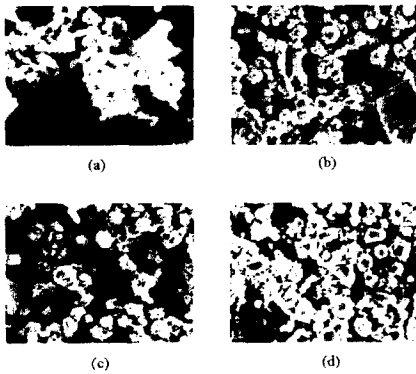


Fig. 6 Electrode surface morphologies after 100 cycles of $ZrMn_2Ni_x$ a) $x = 0.3$, b) $x=0.6$, c) $x=0.9$ and d) $x=1.2$.

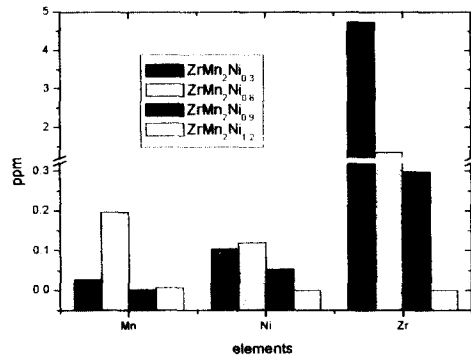


Fig. 7 Concentrations of the metallic ions dissolved into the electrolytes of $ZrMn_2Ni_x$ ($x = 0.3, 0.6, 0.9$ and 1.2) electrodes after 100 cycles.

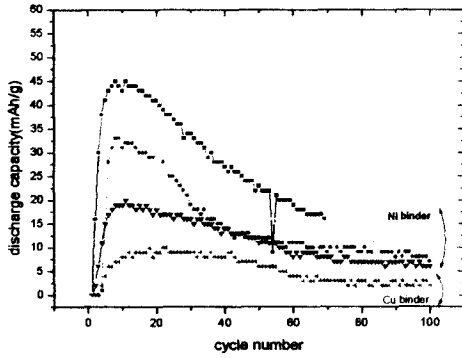


Fig. 8 Variations of discharge capacity at the discharge current density 60mA/g with the number of cycle for $ZrMn_2Ni_{0.6}$ when Ni or Cu is used as a binder.

Table 1 Values of the lattice parameters a and c and the volume of the unit cell for the $ZrMn_2Ni_x$ (x = 0.0, 0.3, 0.6, 0.9 and 1.2) alloys.

$ZrMn_2Ni_x$	a(Å)	c(Å)	volume of unit cell(Å ³)
0.0	5.047	8.277	182.545
0.3	5.026	8.263	180.752
0.6	5.012	8.152	177.362
0.9	4.965	8.088	172.692
1.2	4.985	7.616	163.925