

AB₅계 수소저장합금의 Zr, Ti 및 V 첨가에 따른 전기화학적특성

김대환*, 조성욱**, 정소아*, 박중년*, 최전***[†]

*전남대학교 신소재공학부, **한국지질자원연구소, ***한려대학교

Electrochemical properties of AB₅-type Hydrogen alloys upon addition of Zr, Ti and V

D. H. Kim*, S. W. Cho**, S. R. Jung*, C. N. Park*, J. Choi***[†]

**Dept. of materials Science Engineering, Chonnam national University, Gwang-ju.*

***Minerals and Materials Processing Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,*

****Department of Advanced Material Engineering, Hanlyo University, Dokryeri 199-4, Kwangyang, Chonnam*

ABSTRACT

There are two types of metal hydride electrodes as a negative electrode in a Ni-MH battery, AB₂ Zr-based Laves phases and AB₅ LM(La-rich mischmetal)-based alloys. The AB₅ alloy electrodes have characteristic properties such as a large discharge capacity per volume, easiness in activation, long cycle life and a low cost of alloy. However they have a relatively small discharge capacity per weight. The AB₂ alloy electrodes have a much higher discharge capacity per weight than AB₅ alloy electrodes, however they have some disadvantages of poor activation behavior and cycle life. Therefore, in order to improve the discharge capacity of the AB₅ alloy electrode the Zr, Ti and V which are the alloying elements of the AB₂ alloys were added to the LaNi_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3} alloy which was chosen as a AB₅ alloy with a high capacity. The addition of Zr, Ti and V to LaNi_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3} alloy improved the activation to be completed in two cycles. The discharge capacities of Zr 0.02, Ti 0.02 and V 0.1 alloys in LaNi_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}M_y (M = Zr, Ti, V) were respectively 346, 348 and 366 mAh/g · alloy. The alloy electrodes, Zr 0.02, Ti 0.05 and V 0.1 in LaNi_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}M_y (M = Zr, Ti, V), have shown good cycle property after 200 cycles. The rate capability of the LaNi_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}M_y (M = Zr, Ti, V) alloy electrodes were very good until 0.6 C rate and the alloys, Zr 0.02, Ti 0.05 and V 0.1, have shown the best result as 92 % at 2.4 C rate. The charge retention property of the LaNi_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}M_y (M = Zr, Ti, V) alloys was not good and the alloys with M content from 0.02 to 0.05 showed better charge retention properties.

주요기술용어 : Ni-MH Battery(니켈수소전지), Hydrogen storage(수소저장합금), PCT curve (압력조성등온곡선), Charge retention(충전량보존), Rate Capability(고율방전특성)

[†]Corresponding author : jchoi@hlu.hanlyo.ac.kr

1. 서 론

Ni-MH 2차 전지의 음극재료로는 주로 La, Mischmetal을 주 합금원소로 하는 AB₅계^{1,2)}와 Ti, Zr을 주 합금원소로 하는 AB₂계^{3,4)}의 수소저장합금이 있다. AB₂계는 단위 무게당 방전용량이 비교적 크고(300 ~ 350 mAh/g), 내식성이 우수하다는 장점을 가지고 있지만 활성화 속도가 느리다. 그러나 상용화된 AB₅계의 경우 방전용량은 AB₂계에 비해 낮으나(250 mAh/g), 활성화 속도가 빠르고, 사이클 수명이 우수한 장점을 가지고 있으나 전지의 고용량화에는 한계가 있다. 따라서 최근 전지의 소형, 경량화 추세에 비추어 볼 때 더욱 높은 방전용량을 갖는 수소저장합금에 대한 연구가 필요하다.

합금의 전극 용량을 결정하는 요소는 크게 합금의 수소저장용량과 전해액 중에서의 전기화학 반응성으로 요약할 수 있다. 합금 전극의 방전용량을 증가시키는 방안은 수소저장용량이 큰 합금의 개발⁵⁾과 합금 전극의 활물질이 모두 반응에 참여하는 즉, 활물질의 이용률을 향상시키는 방법^{6,8)}이 있다. 여기서 합금을 개발하는 방법이 가장 간단하고 전극특성을 근본적으로 개선할 수 있다는 점에서 많이 시도되었으며 상당한 성과를 얻어왔다.

따라서 본 연구에서는 AB₂계 합금에 비해서는 낮은 방전용량을 가지나 활성화 특성과 사이클 특성이 우수하고 AB₅계 합금 중에서는 비교적 방전용량이 큰 LaNi_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3} 조성의 수소저장합금을 택하여 이 합금에 다른 전극특성은 좋지 않으나 방전용량이 매우 큰 AB₂계 수소저장합금의 주원소인 Zr, Ti, V를 소량 첨가하여 이 합금의 고용량 방전 특성과 충전량 보존 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 합금특성

2.1.1 PCT특성

Fig. 1의 (a) 및 (b)⁹⁾는 LaNi_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}M_y (M = Zr, Ti; y = 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3)계 합금의 30 °C에서 수소 흡수·방출에 대한 압력-조성 등온곡선을 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이 Zr, Ti의 첨가량이 증가함에 따라 처음에는 수소저장용량이 증가하다가 첨가량이 0.1 ~ 0.2 이상이 되면 오히려 수소저장용량이 감소함을 알 수 있다.

2.1.2 전극특성

Zr, Ti을 첨가한 합금 전극의 방전용량은 첨가량이 증가함에 따라 증가하다 어느 이상을 넘게 되면 오히려 감소하고, 사이클 특성은 Zr, Ti 첨가량이 증가할수록 저하됨을 알 수 있었다. (Fig. 2)⁹⁾

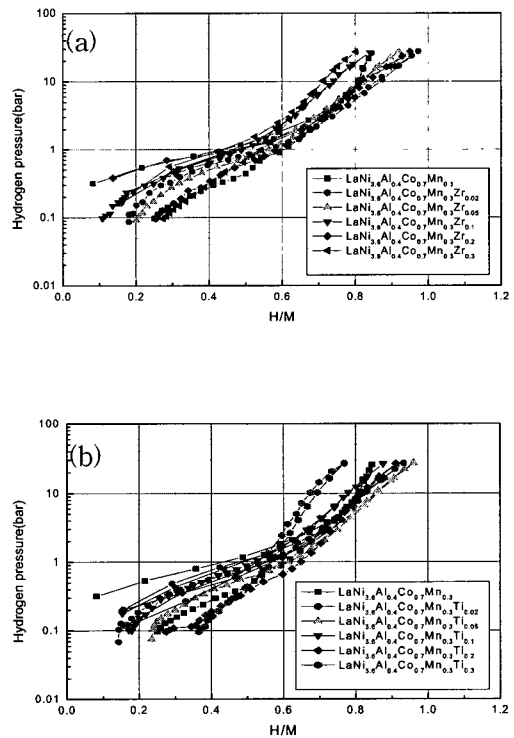


Fig. 1 Pressure-Composition-Isotherm of the LaNi_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}M_{excess} alloys.
 (a) M = Zr : 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 alloys.
 (b) M = Ti : 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 alloys.

2.2 전극실험

2.2.1 합금제조

본 연구에서는 AB₅계인 LaNi_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}의 조성의 합금을 기본으로 하여 실험을 실시하였다. 기본합금에 Zr, Ti, V을 소량 첨가하여 LaNi_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}M_y (M = Zr, Ti, V, y = 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3) 합금을 제조하였다.

각 시편의 조성에 해당하는 원소량을 칭량하여 아야크로(DIAM Vacuum Engineering Co. LTD, Model : ACM-01)에 장입하고 10 - 3 torr까지 진공으로 만든 후 산화를 억제하기 위해 아르곤 가스를 충전시킨 상태에서 합금을 용해하였다. 이때 합금의 균질성을 높이기 위해 처음 용해된 잉

고트(ingot)를 뒤집어 가며 3 - 4회 재용해하였다. 제조한 잉고트는 표면의 산화피막을 제거한 후 기계적으로 분쇄하였다. 압력-조성 등온곡선 측정, 도금 및 전극제조 실험에는 200 ~ 325 mesh (45 ~ 75 μm) 사이의 합금 분말을 사용하였으며 XRD 분석에는 325 mesh (45 μm)보다 작은 입도의 분말을 사용하였다.

2.2.2 전극제조 및 전극실험

H₂SO₄의 산성욕 중에서 25 wt.% 무전해 도금을 행한 합금분말을 진공 중에서 건조시킨 후 0.15 g씩 취하여 결합재 및 도전재를 첨가하지 않고 6 ton/cm² 압력으로 압착하여 직경 10 mm의 펠릿(pellet)형태 전극으로 제조하였다.

냉간 압착하여 제조한 Disk형태 전극의 무게를 측정후 Ni grid에 넣고 가장자리를 점(spot)용접으로 고정하여 working전극으로 사용하였다. 대극으로는 코일형태로 만든 백금전극을, 보조전극으로는 자체 제작한 산화수은 전극(Hg/HgO)을 사용하였다. 전해액으로는 6 M KOH수용액을 사용하였으며 충·방전은 컴퓨터를 이용하여 제어하였다. 고율방전특성실험은 충전 시 전류밀도를 처음 활성화 단계에서는 10 mA로 360분간 충전을 행하였으며, 활성화가 끝난 후에는 전류밀도를 달리하여 측정하였다. 중지전압은 구리의 산화를 방지하기 위하여 -650 mV(vs. Hg/HgO)에서 중지시켰으며, 충·방전이 바뀔 때마다 2분간의 정지 시간(rest time)을 주었다. Charge retention 실험에서는 4.5 mA로 600분 충전 후 반쪽전지를 충·방전 실험장치로부터 분리하여 개방회로 상태로 일정시간 유지 후 잔류방전용량을 조사하였다.

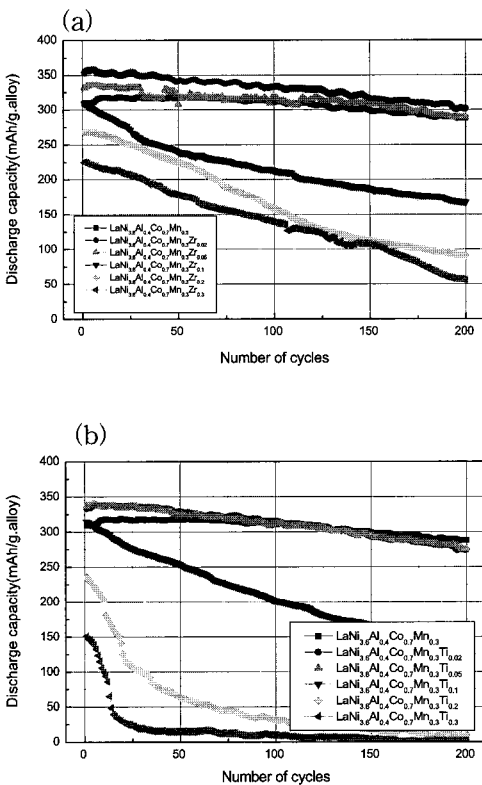


Fig. 2 Cycle life of the LaNi_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}M_{excess} alloys.
 (a) M = Zr : 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3) alloys.
 (b) M = Ti : 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3) alloys

3. 결과 및 고찰

3.1 V첨가 합금의 특성

3.1.1 V첨가 합금의 PCT특성

Fig. 3.에 V 첨가 합금의 PCT 곡선을 나타내었

다. Zr, Ti을 첨가한 합금의 경우에서처럼 V첨가의 경우에도 V의 첨가량이 증가함에 따라 처음에는 수소저장용량이 증가하다가 첨가량이 0.1~0.2 이상이 되면 오히려 수소저장용량이 감소함을 알 수 있었다.

또한, $\text{LaNi}_{3.6}\text{Al}_{0.4}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{V}_y$ ($y = 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$)계 합금의 최대 수소저장용량은 0.78에서 0.91까지로 나타났으며 V 0.02 합금의 경우가 가장 높았다. 이를 이론방전용량으로 계산하면 348.6 mAh/g · alloy이다. 그러나 V 0.2인 경우에는 최대 수소저장용량은 0.78로 감소하였다.

3.1.2 V첨가 합금의 전극특성

V을 첨가한 합금은 최대방전용량이 V 첨가량이 증가함에 따라 점차 증가하여 V 0.1 합금에서 366 mAh/g · alloy로 가장 높게 나타나고, V 첨가량이 0.1이상 증가할수록 점차 감소하였다. (Fig. 4) V을 첨가한 합금의 사이클 특성 또한 V 첨가량이 증가함에 따라 사이클당 방전용량 감소율이 증가하였으나 Zr이나 Ti에 비해 훨씬 작게 나타났다. 200 사이클에서 V 0.02, 0.05 합금 전극의 방전용량은 각각 300, 297 mAh/g로, 초기 방전용

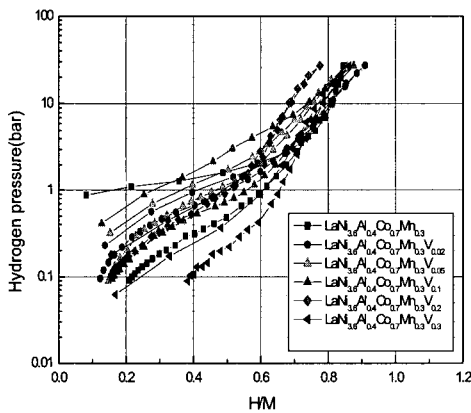


Fig. 3 Pressure-Composition-Isotherm of the $\text{LaNi}_{3.6}\text{Al}_{0.4}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{V}_{\text{excess}}$ ($V_{\text{excess}} = 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) alloys

량이 우수한 0.1 V을 첨가한 전극의 경우의 290 mAh/g에 비해 상대적으로 높았으며, 방전용량 감소율이 14.0, 14.5 %로 우수함을 알 수 있었다.

Zr, Ti을 첨가한 경우와 마찬가지로 V을 첨가한 합금의 경우도 전극의 방전용량은 첨가량이 증가함에 따라 증가하다 어느 이상을 넘게 되면 오히려 감소하고, 사이클 특성은 V 첨가량이 증가할수록 저하되었지만, Zr, Ti 첨가의 경우보다 현저하게 개선되었음을 알 수 있었다.

3.1.3 V첨가 합금의 미세조직

V이 첨가됨에 따라 V-rich의 새로운 상이 생성되으나 Zr, Ti 첨가 시⁹⁾와는 달리 새로운 상의 형태는 구형이며 입도도 Zr, Ti 첨가 시보다 훨씬 작고 고르게 분포되어 있다. Fig. 5에 V 첨가에 따른 제 2상의 분포를 나타내었다. Fig. 6에서 제 2상은 Zr, Ti 첨가의 경우⁹⁾와 같이 La-rich 상으로 나타났다.

결국 $\text{LaNi}_{3.6}\text{Al}_{0.4}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}$ 합금에 Zr, Ti, V을 소량 첨가한 합금 모두 AB_5 type의 기지상과 La-rich 제 2상이 존재하며, 첨가원소의 첨가에 따라 각 원소의 rich상이 생성됨을 알 수 있다. 또

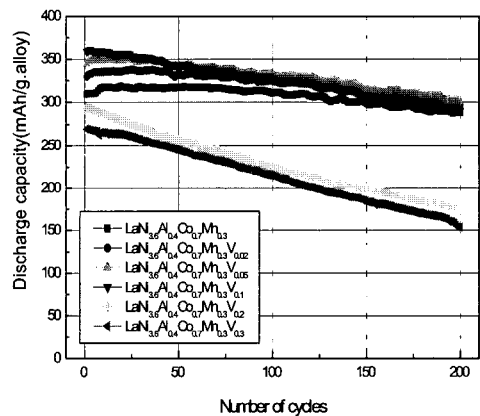


Fig. 4 Cycle life of the $\text{LaNi}_{3.6}\text{Al}_{0.4}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{V}_{\text{excess}}$ ($V_{\text{excess}} : 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) alloys with different amounts of V_{excess} content

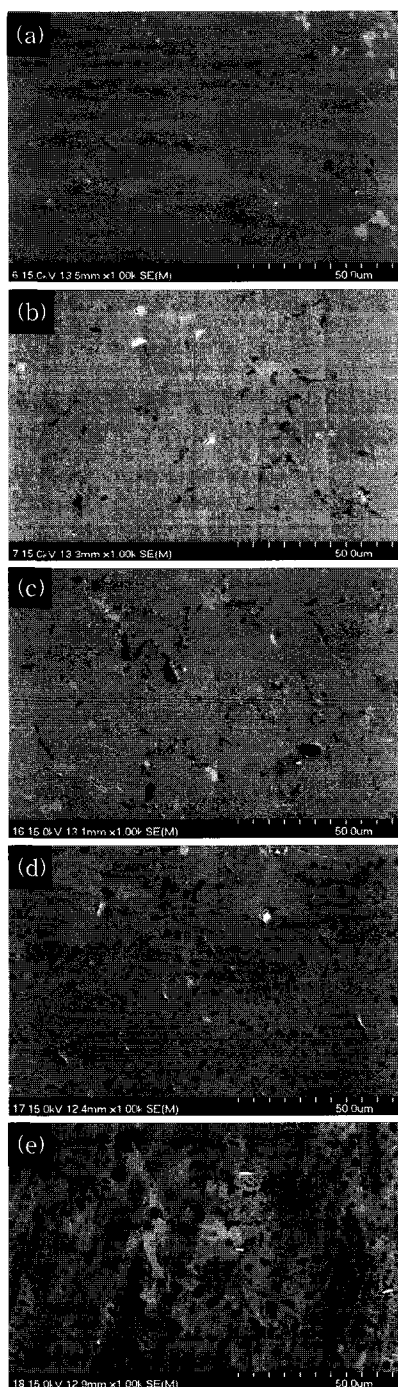


Fig. 5 SEM morphologies of the LaNi_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}V_y alloys

(a) y = 0.02, (b) y = 0.05, (c) y = 0.1,
(d) y = 0.2, (e) y = 0.3

한 이 상의 양은 첨가원소 첨가량이 증가함에 따라 증가하며, 그 형태는 Zr, Ti 첨가의 경우 판상 또는 침상으로 입도가 크나 V 첨가의 경우 미세한 구형으로 고루 분포하였다. 합금전극에서 제 2상으로 존재하는 La-rich 상은 전기화학반응에서 수소를 먼저 흡수하면서 격자팽창에 의해 균열이 발생하며 새로운 표면을 형성시켜 전극의 활성화에 기여할 것으로 생각되고, 경계부분에 형성된 회색부분의 Ni-rich 상은 충전시 촉매작용을 하여 충전효율을 높여줄 것으로 보인다. Zr-rich, Ti-rich, V-rich 상들은 합금조성 중의 Ni의 일부와 결합하여 ZrNi, TiNi₂, VNi₃의 형태로 존재하면서 전극 반응시 전기화학적 촉매로서 전극의 반응성을 향상시킬 것으로 생각된다.

3.2 고율방전특성(Rate Capability)

Fig. 7의 (a) 및 (c)는 LaNi_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}합금 및 Zr, Ti, V을 첨가한 합금전극 중 우수한 방전용량을 보이는 합금전극을 선정하여 고율 방전 특성을 조사한 결과이다. 모든 합금전극들에서 방전전류밀도가 증가함에 따라 방전용량이 감소함을 나타내고 있다.

60 mA의 충전전류밀도까지는 Zr을 첨가한 합금전극들의 경우가 Zr을 첨가하지 않는 전극에 비해 고율 방전 특성이 우수한 것으로 나타났다. 그러나 120 mA의 방전 전류밀도에서는 0.02 Zr을 첨가한 합금전극에서 최대 방전용량 대비 92 %의 방전용량을 보여 고율 방전 특성이 가장 우수하게 나타났으나 Zr을 0.05, 0.1 Zr을 첨가한 전극들에서는 Zr을 첨가하지 않는 전극에 비해 오히려 고율 방전 특성이 저하하였다. Ti을 첨가한 합금전극들도 Zr을 첨가한 전극들과 유사한 경향을 보이나 0.05 Ti을 첨가한 전극에서 가장 우수한 고율 방전 특성을 보였고 다른 두 전극들은 Ti을 첨가하지 않는 전극에 비해 약간의 상승과 저하를 나타내었다. 그러나 Fig. (c)에 나타내 었듯이 V을 첨가한 합금전극들은 V을 첨가하지 않는 합금전극들에 비해 모두 고율 방전 특성이 향상된

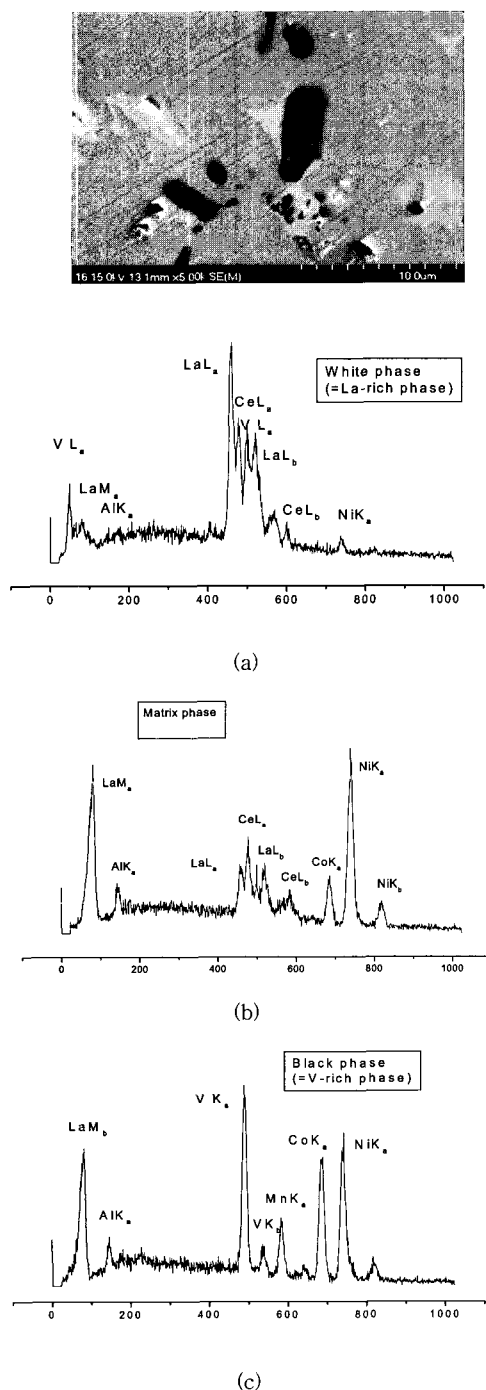


Fig. 6 Microstructure of $\text{LaNi}_{3.6}\text{Al}_{0.4}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{V}_{0.1}$ alloy and EDS analysis;

- (a) Black(2nd phase) = V-rich phase,
- (b) White(2nd phase) = La-rich phase,
- (c) Matrix phase.

것으로 나타났다. 이들 전극 중에서도 0.1 V을 첨가한 전극에서 최대 방전용량 대비 16 % 감소율을 보여 우수한 고율 방전 특성을 갖는 것으로 보인다.

이처럼 Zr, Ti, V의 첨가량이 증가함에 따라 고율 방전 특성이 향상되다가 첨가량이 너무 크게 되면 오히려 저하되는 이유는 첨가량이 증가함에 따른 제 2상의 석출 때문인 것으로 해석된다⁹⁾. 즉, 제 2상인 Zr, Ti, V-rich 상들은 모두 수소저장능력이 거의 없을 뿐만 아니라 전해질 내의 산소와 결합하여 치밀한 산화피막을 형성하기 때문에 전극반응에 대한 촉매작용도 하지 않는다. 따라서 제 2상이 존재하는 합금은 전극반응 속도가 느리게 되고 고율 방전 시 전압 강하가 빨리 나타나 방전용량이 감소하게 된다.

3.3 충전량 보존특성

전극을 충분히 충전시킨 후 개방회로 상태에서 일정 시간동안 유지시킨 후 남아있는 잔류용량이 얼마인가 하는 충전량 보존 특성은 이 전극을 이용해 제조하는 전지의 자가 방전율과 밀접한 관계에 있다. 개방 회로 상태에서 시간이 경과함에 따라 수소저장합금 전극으로부터 수소가 방출 (self discharge)되면 전위가 감소하게 되고, 이를 방전시키면 수소가 방출된 만큼 방전용량이 감소하게 된다. 본 실험에서는 방전 시 종지전압 (cut off voltage)를 -0.65 V로 하였으므로 방전 중 전위가 -0.65 V 이하로 떨어지면 전지 내부에 충전량이 남아있다 하더라도 잔류용량을 0으로 간주하였다. Fig. 8은 $\text{LaNi}_{3.6}\text{Al}_{0.4}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}$ 합금에 Zr, Ti, V을 각각 첨가한 합금전극들에 대해서 활성화 후 충분히 충전시켜 일정 기간 유지시킨 다음 방전용량을 조사한 결과이다. 이들 합금 전극들 중에서 Zr 0.02를 첨가한 합금전극의 경우 다른 합금 전극들에 비하여 1일, 3일 유지 후 용량 감소율이 각각 76.52 %, 42.94 %로 충전량 보존 특성이 가장 우수하게 나타났으며 대개 첨가량 0.02 - 0.05 합금들이 우수하였다. 그러나 7일 후

AB₅계 수소저장합금의 Zr, Ti 및 V 첨가에 따른 전기화학적 특성

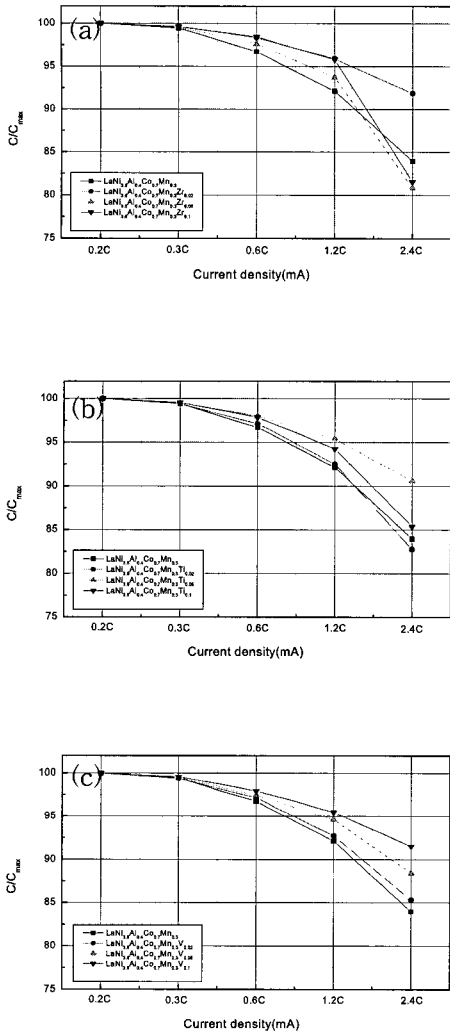


Fig. 7 Rate capabilities of the $\text{LaNi}_{3.6}\text{Al}_{0.4}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}$ NM_y ($y = 0, 0.02, 0.05, 0.1$) alloys with different amounts of M contents.

(a) M = Zr, (b) M = Ti, (c) M = V

모든 합금전극들의 잔류용량은 거의 나타나지 않음으로써 이 합금들의 충전량 보존 특성이 별로 좋지 않음을 알 수 있다. 이처럼 충전 후 개방 회로 상태로 방치한 기간이 7일 이상이 되면 방전 용량이 나타나지 않는 이유는 충전 시 합금 내부에 흡수된 수소가 전해액 중의 수소 분압과의 차에 의해 방출되거나, 합금이 산화되거나, 또는 전

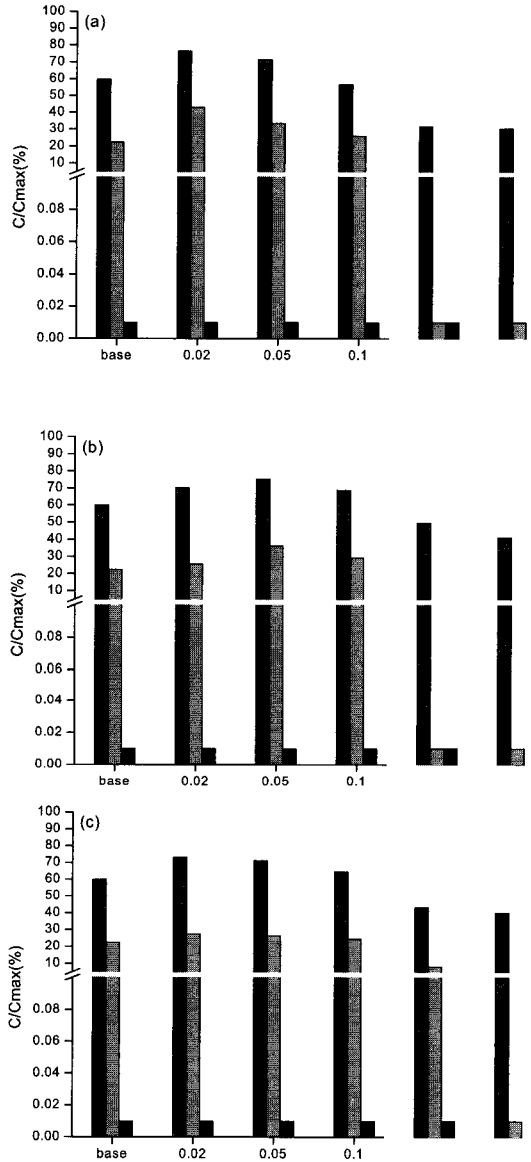


Fig. 8 Charge retention of the $\text{LaNi}_{3.6}\text{Al}_{0.4}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{M}_y$ ($y = 0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) alloys after 1day, 3day, and 7day;

(a) M = Zr, (b) M = Ti, (c) M = V

의 표면에 산화피막이 형성되어 전극 반응에 대한 촉매기능이 약화(전극의 비활성화: deactivation)되거나 하여 전극의 방전용량이 감소한 때문이라 볼 수 있다. 위의 원인 중 어느 것이 주된 원인인지는 아직 규명되지 않았으나 0.3 C의 방전전류로

방전하였을 때 3일 간 방치한 모든 전극의 방전용량이 0으로 나타난 점으로 미루어 합금의 표면산화에 의한 전극의 비활성화도 그 원인 중의 하나로 추측된다.

충전량 보존(charge retention) 특성은 비교적 좋지 않았으며, 첨가량이 0.02 - 0.05일 때 가장 우수하였다.

4. 결 론

LaNi_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}계 합금을 모합금으로 Zr, Ti, V 원소를 과잉으로 소량 첨가하여 Ni/MH 2차전지용 음극재료인 새로운 수소저장합금을 개발하여 합금전극의 수소저장특성과 방전용량 그리고 충·방전 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) LaNi_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3} 합금에 V이 첨가로 Zr, Ti 첨가의 경우에서처럼 모든 전극들에서 활성화가 2사이클 이내로 향상되었다.
- 2) LaNi_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}V_y(y = 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3)계 합금 중 V 0.1을 첨가한 합금전극의 방전용량이 366 mAh/g·alloy로 매우 높게 나타났다.
- 3) LaNi_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}M_y(M = Zr, Ti, V)계 합금 전극을 200회까지 사이클링한 결과, Zr 0.02, Ti 0.05, V 0.05를 첨가한 합금 전극에 우수한 사이클 특성을 나타내었다.
- 4) LaNi_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}M_y(M = Zr, Ti, V)계 합금 전극의 고율방전 특성은 0.6 C까지 매우 우수하였으며, Zr 0.02, Ti 0.05, V 0.1합금이 2.4 C rate에서 92 %로 가장 우수하였다.
- 5) LaNi_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}M_y(M = Zr, Ti, V)계 합금 전극의 개방회로 상태로 방치하였을 때의

참 고 문 헌

- 1) H. Ishikawa and T.Sakai, 鐵鋼, Vol. 2, 1989, p. 48
- 2) T. Sakai et al, J.Less-common metals., Vol. 131, 1987, p. 311
- 3) H.Sawa and s. wakao, Mat. Trans. JIM, Vol. 31, 1990, p.487 .
- 4) 若尾 眞二郎, 水素吸藏合金, 1993, pp. 22-23.
- 5) J.M. Park and J.Y. Lee, Mat, Res. Bull., Vol. 22, 1987 p. 455
- 6) H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii, J. Less Common Metals, Vol. 120, 1986, p.123
- 7) T. Sakai, H. Ishikawa, K. Oguro, C. Iwakura and H. Yoneyama, J.Electrochem. Soc. Vol. 134, No.3 , 1987, p. 558
- 8) C. N. Park and R. Kirchheim, J. of Alloys and Compounds, Vol. 182 1992, pp. 321-330
- 9) Choong-Nyeon Park, Min-Ho Chang, J. of Alloys and Compounds, Vol. 231, 1995, pp. 846-851
- 10) Chan-Yeol Seo, Seung-Jun Choi, Jeon Choi, Choong-Nyeon Park, Paul. S Lee and Jai-Young Lee, nternational Journal of Hydrogen Energy, Vol. 28, Issue 3, March 2003, pp. 317-327