

## BF05

기계적 합금화법으로 제조된 Mg<sub>2</sub>Ni계 금속 수소화물 전극의  
퇴화거동 및 전극수명 향상에 관한 연구

The degradation mechanism and improvement of cycle life for Mg<sub>2</sub>Ni  
type hydrogen storage alloy electrode prepared by mechanical alloying

구남훈 , 이경섭

한양대학교 금속공학과

Mg<sub>2</sub>Ni 계 수소저장합금은 999mAh/g에 이르는 높은 이론용량을 가지며, 원재료의 값이 싸고, 공해물질을 함유하지 않으므로, Ni-MH 이차전지의 음극재료로 활용이 기대되는 합금이다. 그러나 Mg<sub>2</sub>Ni 상은 고온 고압에서 수소를 흡방출하는 특성을 가지므로, 상온에서의 전극 용량은 10 mAh/g 이하의 극히 낮은 값을 갖는 것으로 보고 되고 있다. 또한 Mg-Ni 간의 큰 용점 차이로 인하여, melting process 로 제조시 장시간의 균질화 처리를 요하는 문제점을 가진다. 본 연구진은 기계적 합금화 공정을 이용하여 Mg<sub>2</sub>Ni 상을 제조하는데 성공하였고, 전극실험 결과 상온에서 별도의 활성화 처리 없이 초기용량에서부터 270mA/g 에 이르는 최대용량을 얻었다. 그러나, 10 cycle 이내에 전체용량의 80 % 이상을 잃는 매우 빠른 퇴화현상이 관찰되었다. 따라서 본 연구에서는 이러한 급격한 퇴화거동의 원인을 밝히고, 기계적 처리법을 통하여 전극의 수명을 향상시키고자 하였다.

Mg<sub>2</sub>Ni 합금은 Mg와 Ni 원소분말을 Cr-Ni steel ball 과 함께, 볼 대 분말비 15:1 로 장입하여 100 rpm 의 속도로 120 시간 밀링 하였으며, milling 후 회수한 분말로 직경 1 cm 의 pellet 형태의 전극을 제조하였다. 전극실험은 백금을 대전극으로 Hg/HgO 전극을 기준전극으로 하여 반쪽 전지를 구성하였으며, 정전류 방법으로 전극용량을 측정하였다. 전극실험후 전극 pellet을 회수하여, XRD 로 상변화를 측정하였으며, SEM, XPS, AES 로 표면 분석을 실시하였다. 분석결과, 전극의 급격한 퇴화원인은 10 cycle 이내에 표면층에 급격히 생성되는 Mg(OH)<sub>2</sub>상이 수소의 흡 방출을 방해하기 때문으로 확인 되었으며, 전해질 용액에 대한 ICP 분석결과 합금원소의 전해질로의 용출 현상은 관찰되지 않았다.

전극수명 향상을 위해 Cu, Ni, graphite 등의 원소를 첨가하여 추가적인 볼밀링을 실시하여, 전극의 수명을 향상 시켰으며, 특히 graphite로 볼 밀링 한 경우, 20 cycle 까지도 최대 전극 용량의 60 % 정도가 남아 있었다.