

# Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>VNi 및 Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>V<sub>0.5</sub>Ni<sub>1.5</sub>계 수소저장합금의 전기화학적 성질

조 태 환, 박 찬 교  
 단국대학교 공과대학 공업화학과

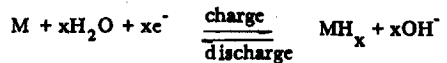
## Electrochemical Properties of Hydrogen Absorbing Ability Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>VNi and Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>V<sub>0.5</sub>Ni<sub>1.5</sub> Alloys

Tae-Hwan Cho and Chan-Kyo Park

Dept. of Chem. Technol., College of Eng. and Technol., Dankook Univ.

**Abstract:** Nickel-hydrogen battery systems with metal hydride alloys are expected to have both higher energy density and lower pollution than nickel-cadmium cells. Nickel-hydrogen storage cells are expected to be well-suited for use in space crafts for a large capacity power storage system. Their major advantages are not only a capability of deep DOD (depth of discharge) using but also with excellent durability under excessive overcharging and overdischarging. In this study, the charge/discharge capacities, anodic polarization characteristics and durability for the continuous charge/discharge cycling of the Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>VNi and Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>V<sub>0.5</sub>Ni<sub>1.5</sub> alloys were measured by electrochemical method. The electrode properties of the copper or nickel plated Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>V<sub>0.5</sub>Ni<sub>1.5</sub> alloys were examined with a battery charge/discharge testing system in the temperature range of -5 to 25°C.

### 1. 서 론



수소저장합금은 수소와 반응하여 수소화물을 형성하므로 수소를 저장한다. 수소저장시의 메카니즘은 금속표면에서 분자상 수소가 원자상 수소로 해리하여 합금내부에 확산하여 수소화물을 형성한다. 이러한 반응은 열 또는 수소압력의 변화로 진행되며 이 열 또는 수소압에 의한 가역적인 수소의 저장·방출을 이용한 연구가 최근 활발히 되어가고 있다.<sup>1)</sup> 한편 온도나 압력변화를 이용하지 않고 수소의 저장·방출은 전기를 구동력으로 하는 전기화학적 방법으로도 가능하다. 전지내 반응은 다음과 같다.<sup>10)</sup>

니켈-수소저장합금(Ni/MH) 전지는 무공해이며 고에너지 밀도를 갖고 있으므로<sup>4)</sup> 종래의 니켈-카드뮴전지를 대신할 수 있는 새로운 2차전지로 관심이 모아지고 있는바, 니켈-수소계, 파라디움-수소계에 전기화학적 연구인 저장수소량과 단극 전위에 대한 보고가<sup>1)2)3)</sup> 있으며 최근 수소저장합금을 음극재료로 사용한 니켈-수소 2차전지에 대한 연구가 활발히 되어지고 있다.<sup>5)6)7)</sup> 본 연구는 새로운 수소화물전극으로 기대되는 ZrV<sub>2</sub>를 기본으로 한 Ti<sub>1-x</sub>VNi 및 Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>V<sub>0.5</sub>Ni<sub>1.5</sub>계 합금전극에 대해 x=0.5~1 영역에서의

방전특성 및 충방전반복에 따른 내구성을 조사하고,  $Ti_{1-x}Zr_xV_{0.5}Ni_{1.5}$ 계 합금전극에 무전해 도금 처리하여 방전특성 및 내구성에 미치는 영향을 조사하여  $Ti_{1-x}Zr_xVNi$  및  $Ti_{1-x}Zr_xV_{0.5}Ni_{1.5}$ 계 합금전극의 전기화학적성질을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 전극제법

본 실험에 사용한  $Ti_{1-x}Zr_xVNi$  및  $Ti_{1-x}Zr_xV_{0.5}Ni_{1.5}$ 계 합금( $x=0.5\sim 1$ )은 are 용해법으로 제조하였다. 얻어진 합금을 대기중에서 직경 1mm 정도로 분쇄하여 10~30g의 시료를 1기압 수소분위기 하 800~900°C에서 2시간 가열하여 수소화 반응시켰다. 수소화된 합금을 300 mesh 이하로 분쇄하여 Poc형 전극과 Mat형 전극을 만들었다. Poc형 전극은 Ni-mesh로 주머니 모양을 만들어 300 mesh 이하로 분쇄된 수소화물을 넣고 가압성형 (5 ton/cm<sup>2</sup>) 한 후 1기압 수소 분위기에서 930°C로 5~6시간 소결시키고, 반응계내를 배기시킨 후 급냉하여 전극을 만들었다. 전극은 가로 × 세로 × 두께, 15mm × 17mm × 1mm이며 그 중에 합금중량은 약 1g 이었다. Mat형 전극은 300 mesh 이하로 분쇄된 수소화물 분말을 무전해도금법<sup>8)</sup>에 의해, 전극의 기계적 강도와 부식에 대한 내구성을 향상시킬 목적으로 합금 수소화물 분말에 3~6%의 Cu나 Ni로 도금처리하여 직경 2cm, 두께 5mm의 원반상 Porous Nickel Matrix에 도금된 합금 수소화물 분말을 약 0.8g 충전하여 5 ton/cm<sup>2</sup>로 가압성형후 Poc형 전극과 같은 조건으로 소결하여 전극을 만들었다.

### 2-2. 전기화학적 측정방법

전극을 30wt% KOH 전해액에 침적시켜 활성화시켰다. KOH 전해액은 충분히 탈산소시킨 30wt%, 또는 목적에 따라 1N KOH를 사용하였다. 대극으로는 Ni판을 사용하였으며, 참조전극은 Hg/HgO 극 또는 Ag/AgCl극을 사용하였다. 충방전반복에서의 전류밀도는 10mA/cm<sup>2</sup>, 방전정지전위는 -0.75(Vs. Hg/HgO) 조건으로 충전시간을 방전시간의 1.5~1.7배로 하여 연속적으로 충방전을 반복하였다. 충전용량은 충전중 수소가스가 발생할 경우 수소가스를 포집하여 공급한 전기량에서 수소가스

발생에 소비한 전기량을 빼고 계산하였다. 분극실험은 potentiostat, 합수발생기를 사용하였으며 이들 기기로 부터 충방전용량, 평형전위, 동전위, anode분극특성, 온도 및 전류밀도변화에 따른 방전용량 변화를 조사하였으며, 1N KOH 전해액 중에서 온도변화에 따른 평형전위를 측정하여 수소-금속간의 결합력의 척도로서의 엔탈피 변화를 합금 조성에 대해 구하였다. 측정온도 범위는 -5~25°C 이었다.

## 3. 결과 및 고찰

큰 방전용량이 기대되는  $Ti_{1-x}Zr_xVNi$ 계 전극에 대해 전류밀도 10mA/cm<sup>2</sup>으로 방전용량을 측정하였다.  $Ti_{0.5}Zr_{0.5}VNi$  전극은 300mAh/g 이상의 큰 방전용량을 나타냈으나 10 Cycle 정도의 충방전반복후 방전용량은 100mAh/g 이하로 감소했다. 또  $Ti_{0.4}Zr_{0.6}VNi$  나  $Ti_{0.2}Zr_{0.8}VNi$  전극에 대해서도 충방전반복을 하였으나 방전용량은 작고 활성화가 늦었다. 그래서 비교적 큰 방전용량을 갖는  $Ti_{0.5}Zr_{0.5}VNi$  전극의 충방전반복에 대한 내구성을 개선할 목적으로 <sup>11)</sup>  $Ti_{0.5}Zr_{0.5}VNi$  전극을 Ni 무전해도금(4.3%)하여 방전용량을 조사하였다. 도금처리한 전극은 활성화되기까지 10 cycle 정도의 시간이 요했으며 활성화후 최대 방전용량은 220 mAh/g 이었다. 도금처리하지 않은  $Ti_{0.5}Zr_{0.5}VNi$  전극이 충방전반복에 따라 방전용량이 급속히 감소하는 것은 전극을 구성하는 금속의 산화에 따른 부식에 의해 일어나는 현상으로 생각되어 TiZrVNi계 합금전극에 대해 anode분극을 통해 합금전극의 산화전류를 측정하였다.  $Ti_{1-x}Zr_xVNi$  및  $Ti_{1-x}Zr_xV_{0.5}Ni_{1.5}$ 계 전극의 산화전류 측정결과를 Fig.1에 나타낸다. 조성  $x=0.8$  영역까지 V량이 많은  $Ti_{1-x}Zr_xVNi$ 계 전극이 anode전류밀도가 큰값을 나타냈다. 또  $x=0.5$  조성에서의  $Ti_{0.5}Zr_{0.5}V_{y}Ni_{2-y}$ ( $y=0.5, 0.75, 1.0$ ) 전극에 대해 anode분극을 해본결과 이것도 조성중에 V량이 많을 수록 anode전류밀도가 큰값을 나타냈다. 측정결과를 그림2에 나타낸다. 다음에, 전극을 구성하는 금속중의 단체금속 Ti, Zr, V, Ni의 산화전류를 측정하였다. 그 결과를 그림3에 나타낸다. 단체금속의 산화전류를 보면 V는 -0.75V에서 다

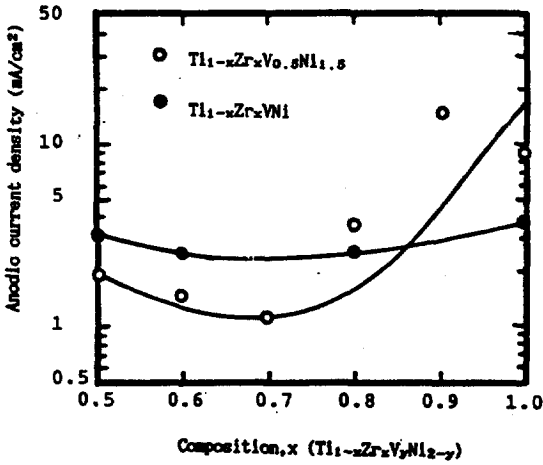


Fig. 1. Anodic current density for  $Ti_{1-x}Zr_xV_yNi_{2-y}$  electrodes.

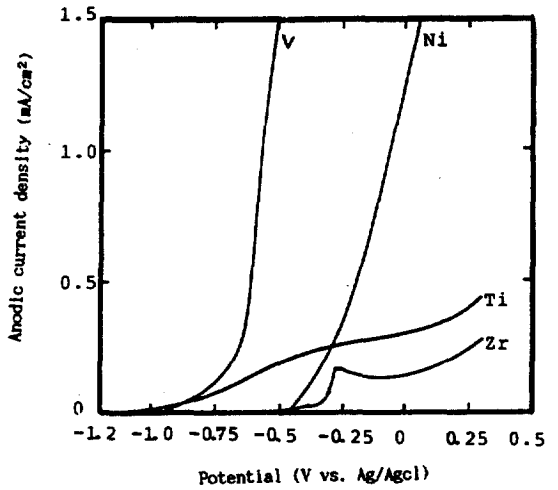


Fig. 3. Anodic polarization curves for plate type electrodes.

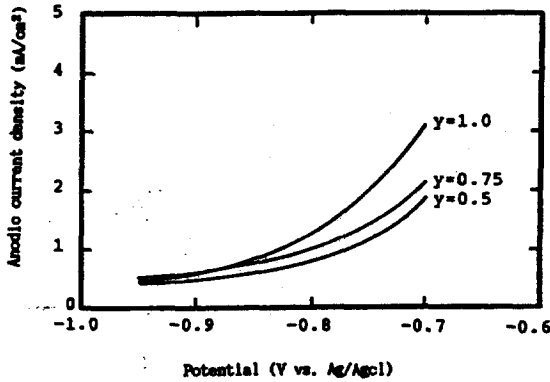


Fig. 2. Anodic polarization curves for  $Ti_{0.5}Zr_{0.5}V_yNi_{2-y}$  electrodes.

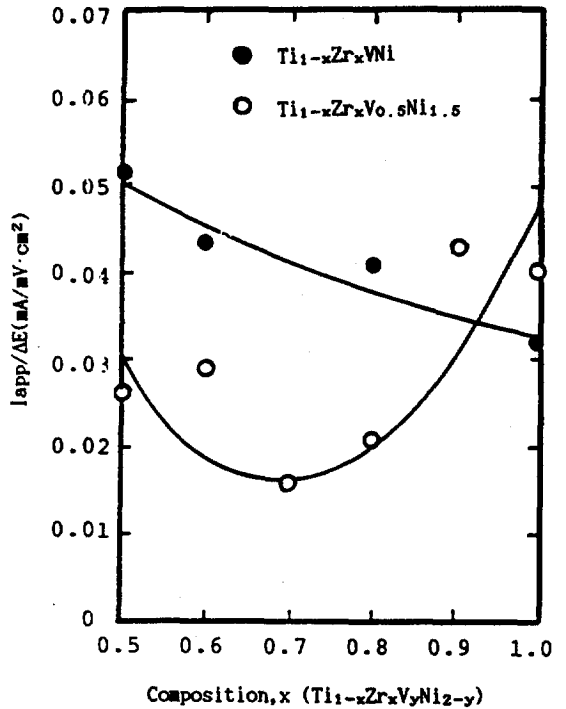


Fig. 4. Corrosion current density for  $Ti_{1-x}Zr_xV_yNi_{2-y}$  electrodes.

른 금속보다 산화전류값이 크며,  $-0.7V$ 부터 급격히 산화전류가 증가하는 것을 볼때 합금중의 V량이 부식을 촉진시키는 원인으로 생각된다. 또 같은 조성전극에 대해 부식전류를 측정하였다.  $Ti_{1-x}Zr_xVNi$  및  $Ti_{1-x}Zr_xV_{0.5}Ni_{1.5}$ 계 전극의 부식전류 측정결과를 그림4에 나타낸다. 조성  $x=0.8$ 영역까지 V량이 많은  $Ti_{1-x}Zr_xVNi$ 계 전극이 부식전류밀도 값이 크며,  $x=0.5$  조성에서의  $Ti_{0.5}Zr_{0.5}V_yNi_{2-y}$  ( $y=0.5, 0.75, 1.0$ )전극에 대해 부식전류를 측정하여 그림5에 나타냈다. 그림4 와 그림5에서 보여

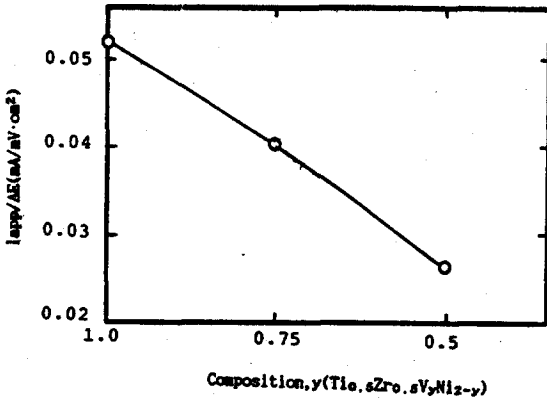


Fig. 5. Corrosion current density for  $Ti_{0.5}Zr_{0.5}V_yNi_{2-y}$  electrodes.

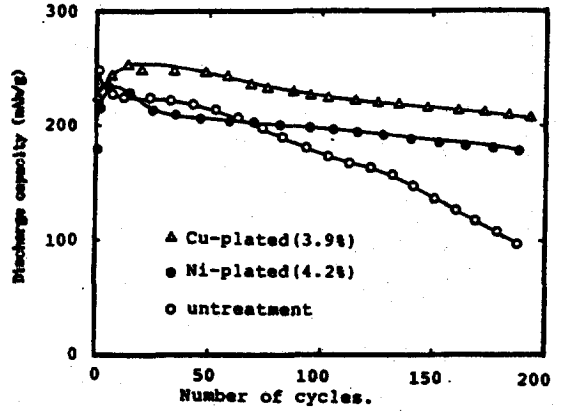


Fig. 7. Discharge capacity vs. number of cycles plots for  $Ti_{0.5}Zr_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.5}$  electrodes.

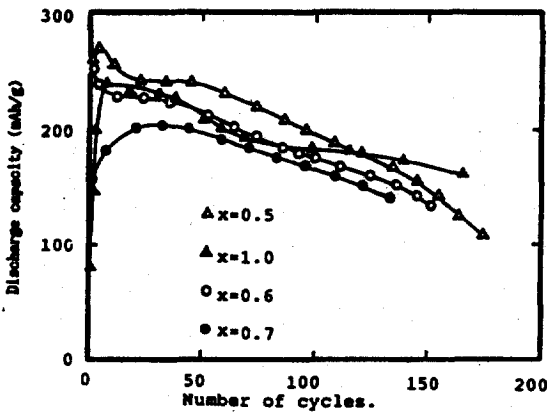


Fig. 6. Discharge capacity vs. number of cycles plots for  $Ti_{1-x}Zr_xV_{0.5}Ni_{1.5}$  electrodes.

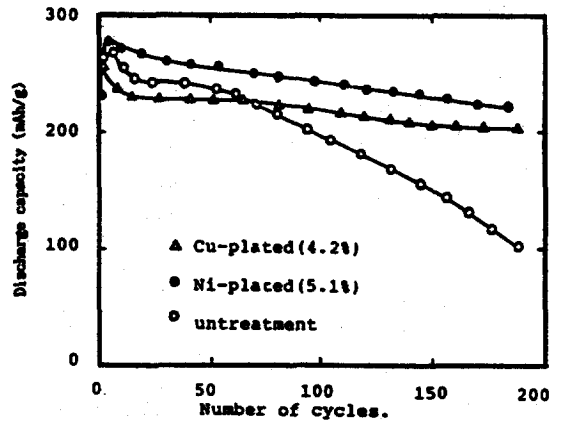


Fig. 8. Discharge capacity vs. number of cycles plots for  $Ti_{0.4}Zr_{0.6}V_{0.5}Ni_{1.5}$  electrodes.

주는 것과 같이 V량이 많은 전극일 수록 부식전류밀도는 큰 값을 나타냈고, 앞의 산화전류 측정결과와 동일하였다. 이런 결과로부터 비교적 산화전류가 작은  $Ti_{1-x}Zr_xV_{0.5}Ni_{1.5}$ 계 전극에 대해 충방전반복에 의한 방전용량 변화를 그림6에 나타낸다.  $Ti_{0.5}Zr_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.5}$ 와  $Ti_{0.4}Zr_{0.6}V_{0.5}Ni_{1.5}$ 계 전극은 초기 방전용량이 250 mAh/g 정도의 값을 나타냈고, 처음 방전부터 활성화되었으나, 다른 조성(x=0.7, 1.0)은 활성화까지 10 cycle 정도 충방전반복이 필요했다.  $Ti_{1-x}Zr_xV_{0.5}Ni_{1.5}$ 계 전극의 방전용량 반감 cycle를 보면 170 cycle 정도로서 어떤 조성에 대해서도 거의 같은 결과를 보였다. 비교적 방전용량이

큰  $Ti_{0.5}Zr_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.5}$ 와  $Ti_{0.4}Zr_{0.6}V_{0.5}Ni_{1.5}$ 계 전극의 내구성 향상을 목적으로  $Ti_{0.5}Zr_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.5}$ 와  $Ti_{0.4}Zr_{0.6}V_{0.5}Ni_{1.5}$ 의 수소화물 분말에 Ni, Cu무 전해도금(3-6%) 한후 전극을 만들어 이전극에 대해 충방전반복에 의한 방전용량 변화를 그림7 및 그림8에 각각 나타낸다. 이들 전극의 내구성의 정량적 평가를 위해 이론적 해석을 도입하여 충방전반복에 따른 내구성지표  $r$ 를 다음식으로 구하였다.<sup>12)</sup> 이

$$C = C_M (\exp^{-\gamma t} - A)$$

$$HL = -1/\gamma \ln\left(\frac{1+A}{2}\right)$$

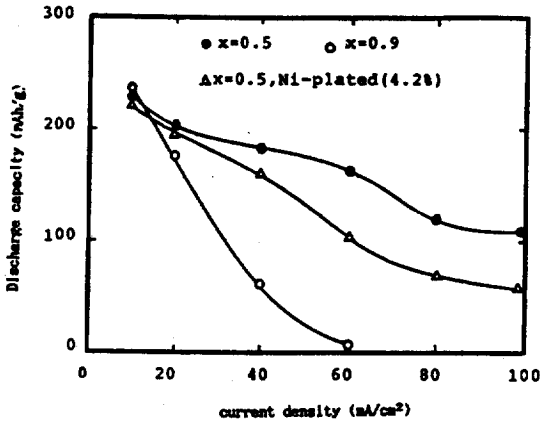


Fig. 9. Dependence of discharge capacity on current density for  $Ti_{1-x}Zr_xV_{0.5}Ni_{1.5}$  electrodes.

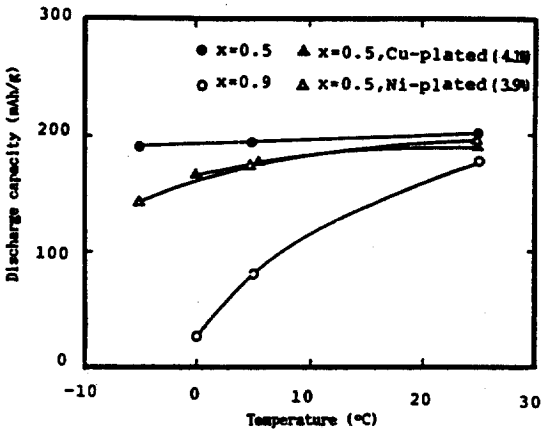


Fig. 10 Dependence of discharge capacity on temperature for  $Ti_{1-x}Zr_xV_{0.5}Ni_{1.5}$  electrodes (current density  $20mA/cm^2$ ).

식에서  $r$ 는 내구성지표,  $t$ 는 방전시간,  $A$ 는 정수,  $C$ 는 전류밀도  $10mA/cm^2$ 에서의 방전용량,  $cm$ 는 전류밀도를 무한히 작게 했을때의 최대 방전용량  $HL$ 는 용량 반감 cycle이다. 내구성에 대한 해석결과를 Table 1에 나타낸다.  $Ti_{0.4}Zr_{0.6}V_{0.5}Ni_{1.5}$ 계 전극에서 Ni, Cu 도금처리는 충방전반복에 있어 내구성을 대폭 향상 시켰으며 용량반감 cycle은 800-1200 cycle이었다. 도금처리 전극의내구성이 향상된 것은 도금처리를 하므로 수소화물분말이 직접 알칼리

Table 1. Durability and Half Life Cycles for Various Electrodes

Electrode	$r(hr^{-1})$	HL(cycle)
$Ti_{0.5}Zr_xV_{0.5}Ni_{1.5}$	0.001065	205
$Ti_{0.5}Zr_xV_{0.5}Ni_{1.5}$ Ni-plated(3.9%)	0.000327	919
$Ti_{0.5}Zr_xV_{0.5}Ni_{1.5}$ Cu-plated(4.2%)	0.000280	795
$Ti_{0.4}Zr_{0.6}V_{0.5}Ni_{1.5}$	0.000874	173
$Ti_{0.4}Zr_{0.6}V_{0.5}Ni_{1.5}$ Ni-plated(5.1%)	0.000332	827
$Ti_{0.4}Zr_{0.6}V_{0.5}Ni_{1.5}$ Cu-plated(4.2%)	0.000237	1150

전해액에 접하지 않게되고 방전시 산화에 의한 부식을 막는것과 도금층막이 압착되어 상호 강하게 접촉하므로 기계적강도가 증가한 것으로 생각된다. 다음은 전지로서의 실용적인 성질인 방전용량의 전류밀도의존성과 방전량의 온도의존성으로  $Ti_{1-x}Zr_xV_{0.5}Ni_{1.5}$ 계 전극의 방전용량의 전류밀도 의존성을 그림9에, 방전용량의 온도의존성을 그림10에 나타냈다. Ti량이 많은 전극은 큰전류밀도에서 Ti량이 적은 전극보다 방전용량감소가 적었으며 충방전반복에 있어 내구성에 효과가 있던 도금처리전극은 큰전류밀도에 대한 방전용량은 도금하지 않은 전극보다 감소되었다. 또 전류밀도  $20mA/cm^2$ 에서의 방전용량의 온도의존성에서는 Ti량이 많은 전극이 저온에서 방전용량 감소가 적었다. 역시 도금처리한 전극은 도금하지 않은 전극보다 저온에서 방전용량이 감소되었다. 이와같이 Ti량 증가에 따라 방전용량이 향상되는 것은 전극내 수소의 방전이 용이하기 때문이라 생각되어  $Ti_{1-x}Zr_xV_{0.5}Ni_{1.5}$ 계 전극에 대해 충전상태에 따른 anode분극을 행하였다. 측정 결과를 그림11, 그림12에 나타낸다. Anode분극곡선에서의 기울기가 분극특성의 지표로, Ti량이 많은 전극이 Ti량이 적은 전극보다 분극특성이 6배 정도 우수하다. Ti량 증가에 따라 방전용량이 향상되는 것은 금속-수소간의 결합력이 약해져서 금속내부에서의 수소확산이 용이하기 때문

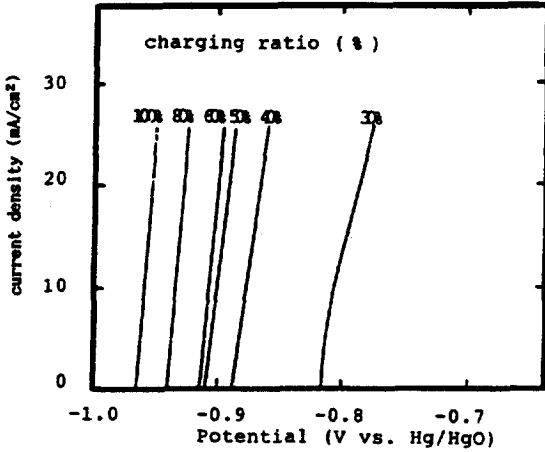


Fig. 11. Anodic polarization curves for  $Ti_{0.5}Zr_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.5}$  electrodes.

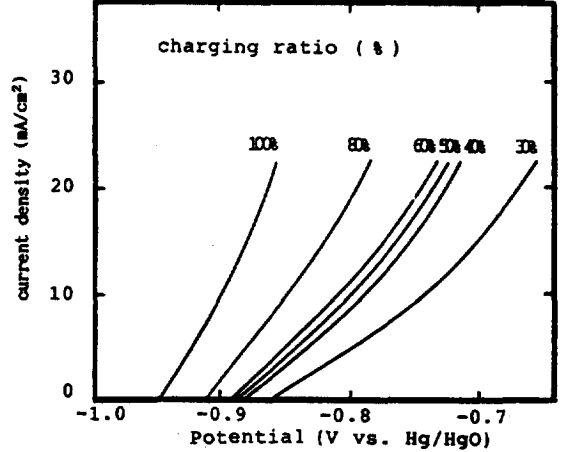
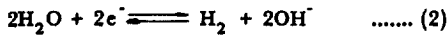
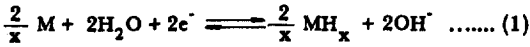


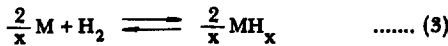
Fig. 12. Anodic polarization curves for  $Ti_{0.1}Zr_{0.9}V_{0.5}Ni_{1.5}$  electrodes.

이라고 생각되어 결합력 척도로서 금속의 수소화시 엔탈피변화를  $Ti_{1-x}Zr_xV_{0.5}Ni_{1.5}$ 계 전극에 대해 전기화학적 방법으로  $-5\sim 25^\circ C$ 에서 측정하였다.

수소화물전극 및 수소전극의 반응은 다음과 같다.



식(1) - 식(2)하면



식(3)은 수소화물 생성반응을 나타낸다. 수소화물 전극과 수소전극의 평형전위는

$$E_{MH} = E^\circ_{MH} - \frac{RT}{\ln_a OH} \quad \dots\dots (4)$$

$$E_H = E^\circ_H - \frac{RT}{\ln_a OH} \quad \dots\dots (5)$$

식(4) - 식(5)하면

$$\Delta E = E^\circ_{MH} - E^\circ_H \quad \dots\dots (6)$$

수소화물 생성반응의 자유에너지 변화량은

$$\Delta G = -2 F \Delta E \quad \dots\dots (7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \dots\dots (8)$$

식(7) 과 식(8)로부터

$$\Delta E = - \frac{1}{2F} (\Delta H - T \Delta S) \quad \dots\dots (9)$$

식(9)로부터 수소화물 전극의 평형전위와 온도와의 관계로부터 엔탈피변화를 구하게 된다.  $Ti_{1-x}Zr_xV_{0.5}Ni_{1.5}$ 계 전극의 엔탈피변화를 Fig.13에 나

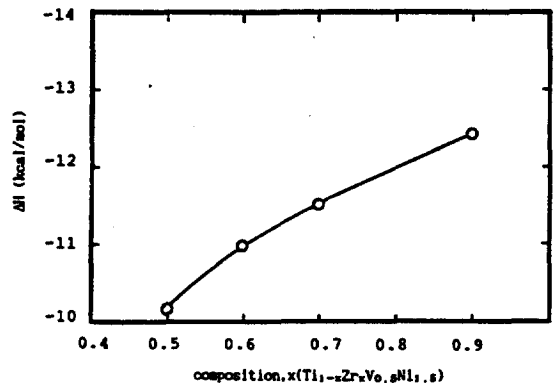


Fig. 13. Enthalpy changes of  $Ti_{1-x}Zr_xV_{0.5}Ni_{1.5}$  electrodes.

타낸다. Ti량 증가에 따라  $|\Delta H|$ 가 감소하는 것으로부터 금속-수소간의 결합력이 저하되는 것을 알았다. 금속-수소간의 결합력이 약하면 결합한 수소가 방출하기 쉬우므로, 완전충전상태로 한후 15일간 방치했을때의 탈수소량을 측정한 결과를 Table 2에 나타낸다. Ti량 증가에 따라 탈수소량이 증가했으며 이 결과는 Ti량 증가에 따라  $|\Delta H|$ 의 감소 경향과 일치하였다.

Table 2. Decapacity on Leaving

Electrode	Decapacity(mAh /g)
Ti <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> Vo <sub>0.5</sub> Ni <sub>1.5</sub>	74.5
Ti <sub>0.4</sub> Zr <sub>0.6</sub> Vo <sub>0.5</sub> Ni <sub>1.5</sub>	36.0
Ti <sub>0.1</sub> Zr <sub>0.9</sub> Vo <sub>0.5</sub> Ni <sub>1.5</sub>	12.1

#### 4. 결론

Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>VNi계 및 Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Vo<sub>0.5</sub>Ni<sub>1.5</sub>계 전극의 전기화학적 성질로서 다음과 같음을 알았다.

##### A. Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>VNi계 전극

1. 방전용량이 크다. ( $x = 0.5$ )
2. 내구성은 나쁘다. ( $x = 0.5$ )

##### B. Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Vo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>계 전극

1. 방전용량이 비교적 크다. ( $x = 0.5 - 1$ )
2. 내구성이 비교적 양호 ( $x = 0.5 - 1$ )
3. 분극특성이 우수 ( $x = 0.5$ )
4. Ni, Cu 무전해도금은 내구성이 우수하나, 분극특성을 개선할 필요가 있다.

이들 결과로부터 Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Vo<sub>0.5</sub>계 전극은 2차전지로서 응용을 고려해 볼때 실용적인 성능을 갖추었다고 생각된다.

#### 참고 문헌

1. Z. Szklaska Smialowska; J. Electrochem. Soc., 110, 4C4 (1963)
2. H.P. Stout; Disc. Faraday Soc., 1, 107 (1947).
3. J.D. Hoare, S. Schuldiner; J. Phs. Chem., 61, 399 (1957).
4. H.F. Bittner, C.C. Badcock; J. Electrochem. Soc., 130, 193C (1983).
5. H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato; J. Less-Common Metals, 120, 123 (1986).
6. C. Iwakura, T. Asaoka, T. Sakai; Chem. Soc. Japan, 8, 1481 (1988).
7. M. Miyamura, T. Sakai, K. Oguro; J. Less-Common Metals, 146, 197 (1989).
8. H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki, E. Ishii; J. Less-Common Metals, 107, 105 (1985).
9. 大角泰章: "金屬水素化合物 - その物性と應用", 化學工業社(1983)
10. M.W. Earl, J.D. Dunlop; COSMAT Technical Review, 3, 473 (1973).
11. H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki, E. Ishii; J. Less-Common Metals, 120, 123 (1986).
12. S. Wakao, H. Sawa, H. Nakano, S. Chubachi, M. Abe; J. Less-Common Metals, 131, 311 (1987).