

$V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}X_7$ (X=Cr, Co, Fe, Mn, Al) 금속수소화물전극에 관한 연구

김정선*, 조원일, 조병원, 윤경석, 김상주*

*서울대학교 금속공학과, 한국과학기술연구원 화공연구부
서울 청량 P. O. BOX 131

A Study on the $V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}X_7$ (X=Cr, Co, Fe, Mn, Al) Metal Hydride Electrodes

Jeong-Seon Kim*, Won-Il Cho and Byung-Won Cho,
Kyung-Suk Yun and Sang-Joo Kim*

*Dept. of Metallurgical Eng., Seoul National Univ.,
Chemical Engineering Div., KIST
P.O. BOX 131, Cheongryang, Seoul 136-791 Korea

Abstract : Lattice structure, hydrogen absorption characteristics, discharge capacity and cycle life of $V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}X_7$ (X=Cr, Co, Fe, Mn, Al) alloys were investigated. The matrix phases of these alloys were the C14 Laves phase. Chromium-containing alloy had a vanadium-rich phase in addition to the Laves phase. The chromium, manganese, or aluminum-containing alloys had lower hydrogen equilibrium pressure and larger hydrogen absorption content than the cobalt or iron-containing alloys. The discharge capacities of these alloys were 270~330mAh/g. The discharge capacity according to the alloying element X decreased in the order of Mn>Cr>Co, Al>Fe. The charge/discharge cycle lives of the chromium, cobalt or iron-containing alloys were longer than those of manganese or aluminum-containing alloys due to the lower vanadium dissolution rate.

1. 서 론

니켈-금속수소화물전지(이하 Ni-MH전지라함, MH는 metal hydride의 약자임)는 Ni-Cd전지에서

Cd음극을 수소저장합금으로 된 금속수소화물 음극으로 대체한 전지이다. 이 전지는 기존의 Ni-Cd전지에 비하여 에너지밀도가 크고, Cd같은 공해유발 물질을 포함하고 있지 않아서 소형전자기기들의 전

원으로 사용될 수 있는 무공해 소형 고성능전지로 뿐만이 아니라 현재 활발하게 연구되고 있는 전기 자동차용의 무공해 대형 고성능전지로의 개발이 가능한 신형 전지중의 하나이다^{1, 2)}.

현재까지의 다양한 전극용 수소저장합금에 관한 연구결과 상용화되어있는 합금으로는 MmNi₅(Mm : misch metal)를 기본으로 하는 MmNi-(Co, Mn, Al)계 합금과 V-Ti-Zr-Ni계 합금이다³⁻⁵⁾. 이 중 V-Ti-Zr-Ni계 합금은 C14형 Laves상을 주로하는 다상을 갖는 합금으로서 MmNi₅계 합금에 비하여 20-30% 이상의 고용량화가 가능한 합금이다. 그러나 이 합금계에서는 VO_x의 알칼리 전해액에서의 용해가 조절되지 못하면 전지수명의 저하 및 자기방전 (self discharge)율이 증대하게 되는 문제점이 있다⁶⁾. 따라서 현재는 V-Ti-Zr-Ni에 Cr을 첨가한 V-Ti-Zr-Ni-Cr을 기본으로 한 합금에 Co, Fe, Mn, Al 등을 첨가하여 고용량방전능력, 전지수명, 전지내압, 자기방전을 등에 관련된 전특성을 향상시킨 전극용 수소저장합금이 개발되어 있는 상태이다⁷⁻¹⁰⁾.

본 연구에서는 V-Ti-Zr-Ni계 전극용 수소저장합금의 전극특성의 개량을 위한 기초 연구로서 V₂₂Ti₁₆Zr₁₆Ni₃₉X₇(X=Cr, Co, Fe, Mn, Al) 합금에서 합금원소 X에 따른 합금의 결정구조의 변화, 수소의 P-C-T특성의 변화, 전극의 방전용량변화, 그리고 충방전 사이클수명 등에 관하여 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 합금의 제조 및 조직관찰

실험에서 사용된 V₂₂Ti₁₆Zr₁₆Ni₃₉X₇(X=Cr, Co, Fe, Mn, Al)(atomic ratio)합금들은 분말 또는 스폰지(Zr의 경우)상태의 성분원소들을 혼합하여 압축성형한 성형체를 Ar분위기에서 arc용해하여 제조하였다.

고압용 용기에 제조된 15~20g의 합금버튼을 넣고 수소를 1~2회 흡수/방출시킨후 Ar분위기의 glove box내에서 기계적분쇄를 하여 200mesh 이하의 전극제조용 합금분말을 얻었다. 수소의 최종방출시에는 용기를 200℃정도로 가열하면서 1시간

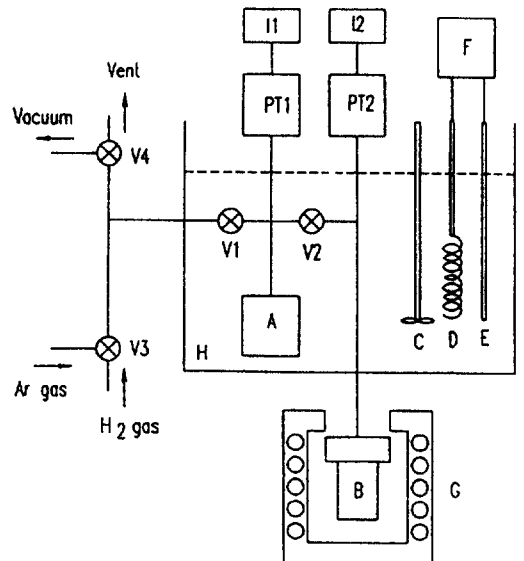
이상 로타리 진공펌프를 가동시켜 합금내에서 수소가 완전히 방출되도록 하였다.

합금들의 상분석을 위하여 Rigagu사의 X-ray diffractometer로 합금분말에 대한 X선 회절시험을 하였으며, 이때 사용된 특성 X-선은 Cu K α 였다.

합금의 주조직은 Philips사의 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 동사의 EDAX로 조직의 성분을 분석하였다.

2.2 P-C-T곡선의 측정

Fig. 1에 나타난 Sieverts형 장치를 이용하여 25℃에서의 수소방출에 대한 수소압력(P)-조성(C)-동온선(T)곡선을 구하였고, 이 곡선에서 5기압 이하의 수소저장량을 전기화학적 방전용량으로



- A : Storage Tank
- B : Reactor
- C : Agitator
- D : Heater
- E : Macon Thermometer
- F : Temperature Controller
- G : Electric Furnace(or Water Bath)
- H : Water Bath
- V1, V2 : Two-way Valve
- V3, V4 : Three-way Valve
- PT1, PT2 : Pressure Transducer
- I1, I2 : Pressure Indicator

Fig. 1. Schematic of P-C-T curve measurement apparatus.

환산한 PCT용량을 구하여 실제 전극의 전기화학적 방전용량과 비교하였다.

2.3 전극 제조 및 전지구성

충방전 시험용 전극의 제조공정은 Fig. 2와 같

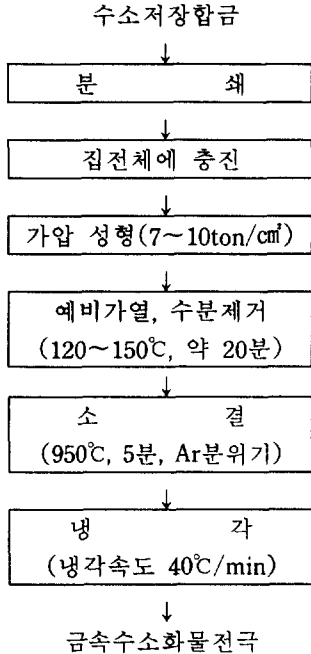


Fig. 2. Process of the fabrication of the MH electrode.

다. 즉, 도전재나 결합제같은 첨가제의 사용없이 합금분말 약 0.2g을 집전체로 사용된 미국 National Standard사의 Ni-fibrex 80/10/10/(fiber/micro fiber/powder, 기공도 95%)에 충전시켜 약 7~10 ton/cm²의 압력으로 성형한다. 그 다음 Ar분위에서 수분제거를 위한 120~150°C에서의 예비가열을 거쳐 950°C에서 5분간 소결한후 냉각하여 소결식 전극을 제조하였다. 최종전극의 크기는 직경 10mm, 두께 약 0.7mm이었다.

충방전 시험용 전지의 구성은 Fig. 3과 같다. MH전극의 양면에 폴리아미드계 분리막을 사이에 두고 소결식 Ni극을 배치한 후 아크릴판으로 고정시켰다. 충방전 시험은 분리막만을 전해액에 함침시켜 실시하였다. 소결식 Ni극은 현재 시판

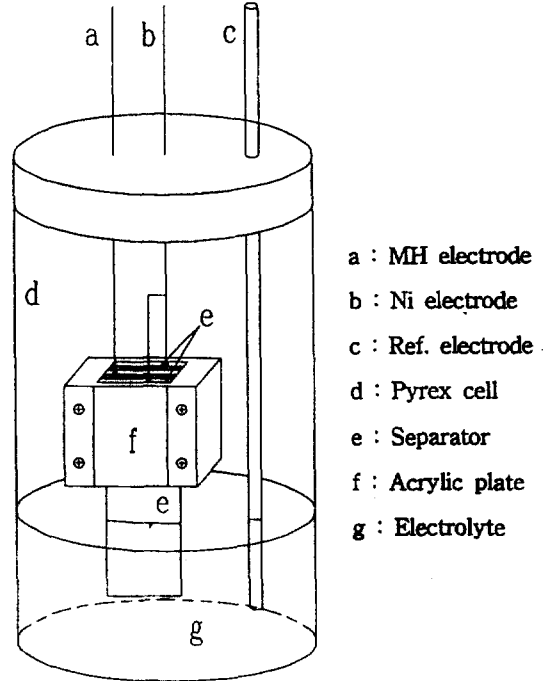


Fig. 3 Charge/discharge test cell of the MH electrode.

되고 있는 소형 Ni-Cd전지를 분해하여 얻었으며, 전해액의 조성은 30wt% KOH+20g/L LiOH. H₂O이었다.

2.4 충방전시험 및 전해액에 용해된 Vanadium의 정량분석

전극의 충방전 시험은 정전류 시험법으로 하였는데, 충전은 상온에서 60mA/g의 일정전류로 400분 또는 450분간 실시하였고, 방전은 충전시와 동일한 전류로 MH전극의 전위가 Hg/HgO 참조전극에 대하여 -0.7V가 될 때까지 실시하여 전극의 방전용량을 구하였다. 또한 전극의 방전용량을 구한 충방전조건과 동일한 조건으로 충방전 사이클수에 따른 방전용량의 변화를 구하였다.

Hirota 등¹⁰⁾에 의하면 합금성분중 V의 KOH 전해액에서의 용해는 전지의 수명을 저하시키는 원인중의 하나이다. 따라서 전극의 수명시험을 끝낸 전지의 전해액내에 용해되어 있는 V의 양을 ICP(Inductively Coupled Plasma emission spect

roscope)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합금원소 X에 따른 합금조직의 변화

Fig. 4는 각 합금분말의 X-선 회절패턴이다. 모든 합금들의 주된 상은 hcp구조를 갖는 C14형Laves상으로 확인되었다. 또한 Cr을 첨가한 합금에서만 Laves상외에 41° 부근에서 제2상에 의한 피크가 나타났다.

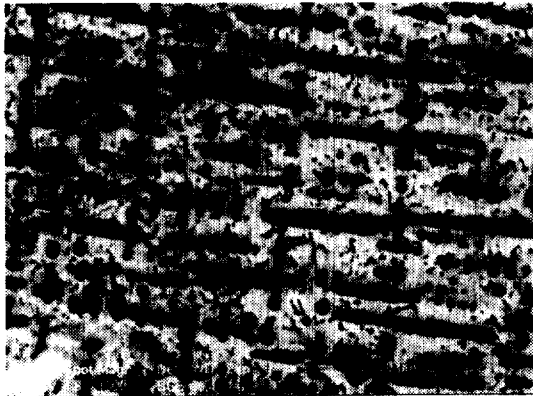


Photo. 1. SEM micrograph of $V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}Cr_7$ alloy under back scattered electron imaging to enhance the phase contrast.

Photo. 1은 Cr이 첨가된 합금의 BSE(Back Scattered Electron)상 사진이다. 기지(matrix)는 검은색의 석출물 주위의 회색 기지와 회색 기지사이의 흰색 기지로 구분되며, 석출물은 검은 석출물외에 회색 석출물이 있다. 각 부분에 대한 EDAX 성분분석의 결과를 Table 1에 나타내었다. 조직의

Table 1 EDAX analysis of composition for $V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}Cr_7$ alloy

	V	Ti	Zr	Ni	Cr
wide area	24.5	16.2	7.7	43.7	7.9
gray matrix	6.5	24.1	8.9	59.3	1.2
white matrix	13.5	17.2	10.6	56.2	2.5
black precipitate	46.9	8.8	2.5	23.5	18.3
gray precipitate	3.3	4.1	81.7	10.0	0.9

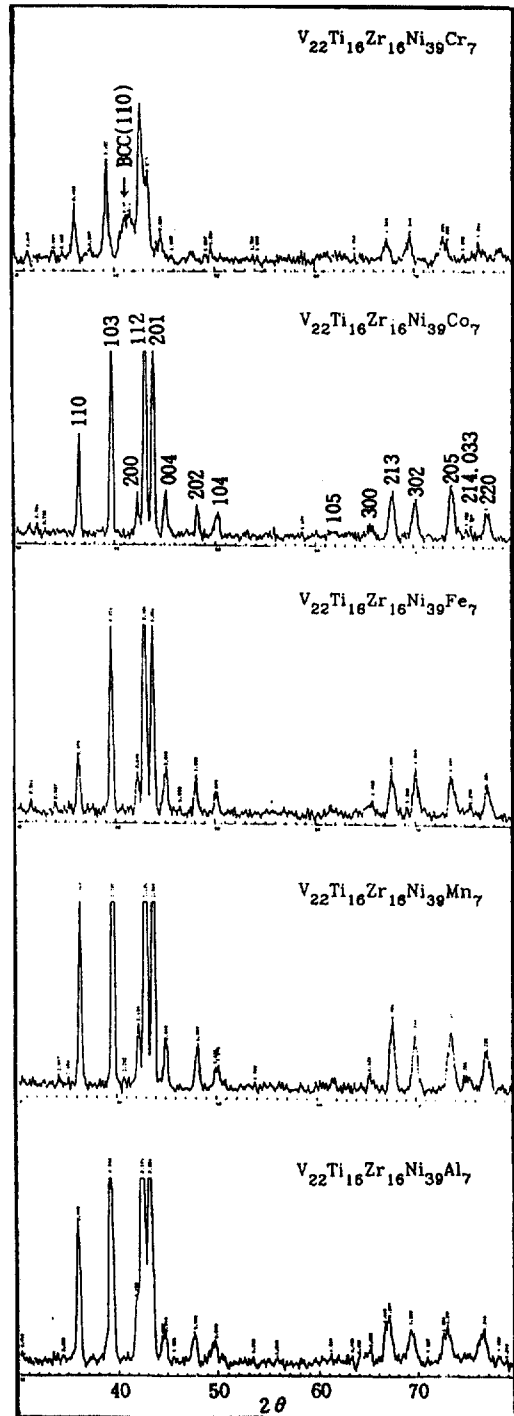


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}X_7$ alloys. (X = Cr, Co, Fe, Mn, Al).

성분분석결과와 Fig. 4의 X-선 회절패턴으로 부터 기지는 Laves상으로 그리고 검은 석출물은 V과 Cr이 대부분인 BCC 고용체인 제2상임을 추측할 수 있다. Venkatesan 등⁶⁾에 의하면 검은 석출물은 조성이 V : Cr : Ti : Ni = 65 : 27 : 3 : 5 (atomic ratio)인 BCC 고용체로 V와 Cr을 합한 양이 90% 이상을 차지하는데 본 실험에서는 V과 Cr을 합한 양이 약 70%로 Ni이 상당량 포함되어 있다. 이는 합금 제조시의 냉각속도의 차이에 의한 것으로 생각된다. Fetchenko 등은¹¹⁾ 급속냉각에 의하여 V과 Cr을 합한 양을 50% 이하로 할 수 있다고 보고한 바 있다.

3.2 합금의 P-C-T 특성 및 방전용량

Fig. 5는 각 합금들의 수소흡장시 25°C에서의 P-C-T곡선이다. 모든 곡선은 플라토영역이 거의 없고 상당히 경사져 있다. 그리고 대체적으로 Cr이나 Mn 이나 Al을 첨가한 합금이 Co나 Fe를 첨가한 합금에 비하여 수소평형압력이 낮고 수소 저장량도 많게 나타났다. MH전극의 고용량화를 위해서는 수소저장합

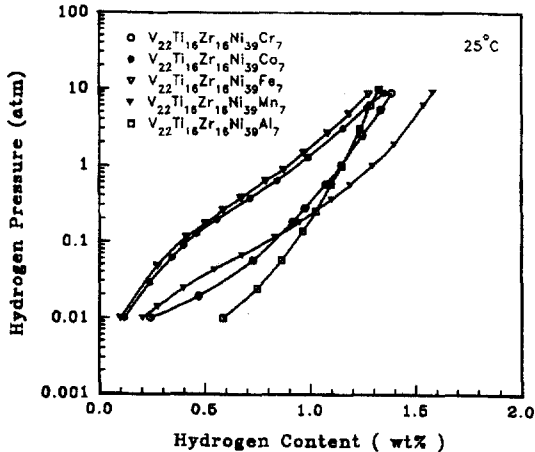


Fig. 5. P-C-T desorption curves at 25°C for $V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}X_7$ alloys (X=Cr, Co, Fe, Mn, Al).

금의 단순한 수소저장량이 아닌 적당한 수소압력 사

이에서의 가역적인 수소방출량이 커야한다.

Table 2에 5기압이하의 수소저장량 및 0.01~5기압

Table 2 PCT and discharge capacities of $V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}X_7$ alloys (X=Cr, Co, Fe, Mn, Al)

Alloy	PCT Capacity (mAh/g)		Discharge Capacity (mAh/g)
	below 5atm	0.01~5atm	
$V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}Cr_7$	362	298	310
$V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}Co_7$	338	306	285
$V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}Fe_7$	320	293	270
$V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}Mn_7$	400	345	330
$V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}Al_7$	340	183	285

사이에서의 수소 방출량을 P-C-T곡선으로부터 구하여 전기화학적 용량으로 환산한 PCT용량을 나타

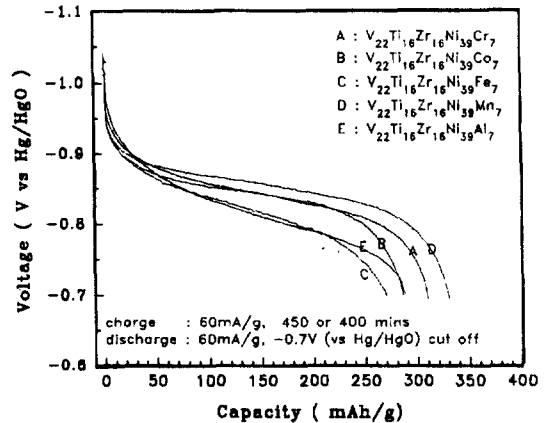


Fig. 6. Discharge curves of $V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}X_7$ alloy electrodes at 25°C (X=Cr, Co, Fe, Mn, Al).

내었다. 또한 Fig. 6에 나타난 상온에서의 각 합금 전극들의 방전곡선으로부터의 전기화학적 방전용량을 Table 2에 함께 나타내었다. 각 합금들의 전기화학적 방전용량은 270~330mAh/g으로서 Mn > Cr > Co, Al > Fe의 순으로 감소하였다. PCT용량과 방전용량과 관계를 살펴보면, 대체적으로 5기압에서

의 수소저장량이 많은 합금전극에서 방전용량이 크게 나타났다. 그러나 0.01~5기압사이의 수소방출량과 전기화학적 방전용량은 비례하지 않았다. 이결과는 수소방출량의 계산시 수소압력의 범위를 얼마로 정하느냐에 따라 수소방출량이 달라지기 때문으로 생각된다. 특히 Al첨가 합금의 경우의 0.01기압에서도 상당량의 수소가 방출되지 못하고 있는데, 본 실험에서는 0.01기압 이하에 대한 곡선은 측정하지 못하였지만 하한 기압을 0.001기압으로 정할 경우 수소방출량이 커질 수 있으므로 수소방출량과 방전용량이 비례할 것으로 기대된다.

그러나 Al첨가합금에서와 같이 수소평형압력이 낮은 영역에서 수소저장량이 많은 경우는 방전율에 있어서 문제가 있다. 일반적으로 수소평형압력, $P(H_2)$ 와 MH전극의 평형전위, E와의 관계는 (1)과 같이 나타낼 수 있다¹²⁾.

$$E(\text{Volt}) = -0.9324 - 0.0291 \log P(H_2) \quad (\text{vs. Hg/HgO, 6 M KOH}) \quad (1)$$

위 식에서 보면 수소평형압력이 10배 변화하여도 평형전위는 29mV정도 밖에 변화하지 않으므로 수소평형압력은 전극의 평형전위에는 많은 영향을 미치지 못한다. 그러나 수소평형압력이 높은 경우는 전극의 전위가 보다 음(-)으로 되어 수소가스의 발생 전위에 근접하기 때문에 충전시 수소가 합금중에 저장되는 것보다 수소가스로 되어 방출되는 경향이 커져서 충전효율이 저하되고 전지내압이 상승하게 되는 문제점이 있다. 역으로 수소평형압력이 너무 낮으면 수소의 방출이 어려워지므로 방전효율이 저하되고 방전시 과전압이 커지게 된다. Fig. 6의 방전곡선에서 보면 Co첨가 합금과 Al첨가합금은 전극의 용량은 비슷하였으나 전극전위는 Al첨가합금의 경우 Co첨가합금보다 훨씬 작게 나타났다. 이는 Co첨가합금인 경우가 Al첨가합금인 경우보다 에너지(전압 × 전기량)가 크게 나온다는 것을 의미한다. 이처럼 전극용량이 동일한데도 전극전위의 차이가 나타나는 것은 P-C-T곡선에서의 수소평형압력을 비교하여 설명해 볼 수 있는데 Co첨가합금인 경우 Al첨가합금보다 수소평형압이 10배정도 높아 평형전위가 위에서 살펴본바와 같이 29mV정도 높기 때문인 것으로

설명할 수 있다. 또한 흡수수소의 탈착속도차이에 의한 현상으로도 설명할 수 있으나 이에대한 확인실험은 실시하지 못하였다.

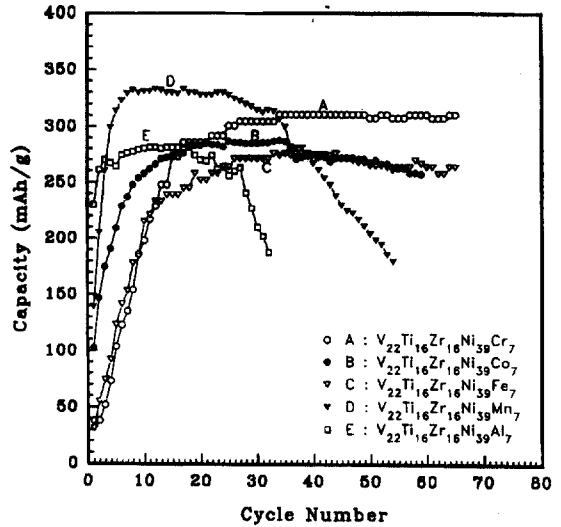


Fig. 7. Discharge capacity vs. cycle curves for $V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}X_7$ alloys (X=Cr, Co, Fe, Mn, Al).

3.3 전극의 충전 사이클 수명

Fig. 7은 각 합금전극들의 충전 사이클에 따른 용량의 변화를 나타낸다. Mn이나 Al을 첨가한 합금은 Cr이나 Co나 Fe를 첨가한 합금에 비하여 충전 사이클 수명이 짧게 나타났다. MH전극의 수명에 영향을 미치는 인자는 수소의 흡탈착에 의한 전극의 미분화, 알칼리용액에서의 합금의 산화에 의한 전극의 부동태화, 알칼리용액에서의 합금부식에 의한 전극의 용해 등을 들 수 있다.

우선 전극의 미분화를 보면, 전극의 미분화는 전극의 표면적을 크게 해줌으로써 전극의 초기활성화나 고율충방전능력에는 유리하게 작용될 수 있으나, 지나친 미분화는 활물질의 탈락에 불리하게 작용될 수 있다. 본 실험에서 제조한 전극은 소결식 전극으로 제조하였기 때문에 전극이 미분화할 경우 활물질이 집전체로부터 탈락하여 수명이 저하될 가능성이 많다. 특히 Mn혹은 Al첨가합금인 경우 수소흡탈착 실험시 미분화가 잘 되는 것으로 보아

전극의 미분화에 의한 활물질의 탈락도 전극의 수명이 짧게 나타나는 원인중의 하나일 것으로 사료되나, 이에 대한 정량적인 실험은 하지 못하였다. 그러나 Mn이나 Al을 첨가한 합금전극에서 활물질의 탈락이 특별히 심하게 나타나지는 않았다. 전지의 부동태화에 의한 문제는 본 충방전실험을 대기과 차단된 분위기에서 니켈전극의 용량을 MH전극보다 훨씬 크게 하여 실시하였기 때문에 산소발생으로 인하여 전극이 산화되어 부동태화가 되는 문제는 없을 것으로 사료된다. 마지막으로 합금의 부식에 의한 전극의 용해 현상을 조사하기 하여 본 V-Ti-Zr-Ni계 합금의 경우 KOH용액에서 가장 용해

한 것으로 사료된다.

4. 결 론

전극용 수소저장합금 $V_{22}Ti_{16}Zr_{16}Ni_{39}X_7$ (X=Cr, Co, Fe, Mn, Al)의 결정구조와 수소저장 및 전극특성에 관한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 위 합금들의 기지 상은 C14형 Laves상이었으며, Cr을 첨가한 합금의 경우는 Laves상의외에 V이 기지에서보다 많이 존재하는 상을 갖음을 확인하였다.
2. 수소기압 5기압에서의 위 합금들의 수소저장량은 320~400mAh/g으로 나타났으며, Cr이나 Mn이나 Al을 첨가한 합금은 Co나 Fe를 첨가한 합금에 비하여 수소평형압력이 낮고 수소저장량도 많았다.
3. 위 합금전극들의 방전용량은 270~330mAh/g이었으며, 합금원소 X에 따른 방전용량은 Mn>Cr>Co, Al>Fe의 순으로 감소하였다.
4. 충방전 사이클에 따른 전극의 수명은 전해액 내로의 V의 용해율이 작은 Cr이나 Co나 Fe를 첨가한 합금에 비하여 V의 용해율이 큰 Mn이나 Al을 첨가한 합금에서 더 짧았다.

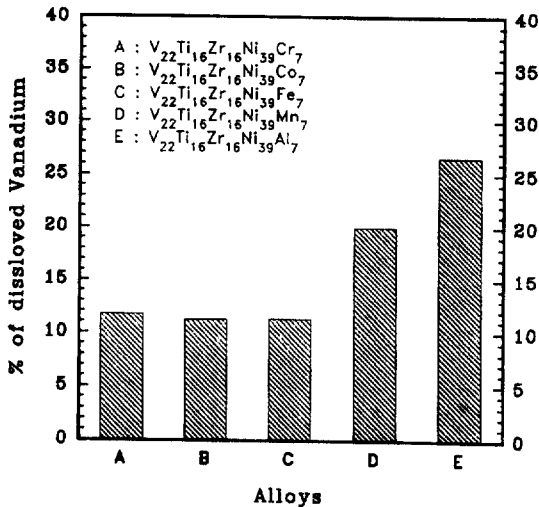


Fig. 8. Percent ratios of dissolved vanadium from MH alloys.

되기 쉬운 성분인 V의 용해량을 분석하였다.

Fig. 8은 충방전 시험이 끝난 전지의 전해액중에 용해되어있는 합금원소 V의 양과 원래 합금전극중의 V양과의 비율을 나타낸 것이다. 전극의 수명이 긴 Cr, Co 혹은 Fe를 첨가한 합금에 비하여 전극의 수명이 짧은 Mn이나 Al을 첨가한 합금의 경우 V의 용해율이 크게 나타났다. 이와 같은 결과는 Hirota 등¹⁰⁾이 VO_x 의 전해액내로의 용해량을 줄임으로써 전지의 수명을 증가시켰다고 보고한 결과와 유사한 것으로 본 합금의 경우도 적절한 합금원소의 첨가로 V의 용해를 감소시키는 것이 매우 필요

참 고 문 헌

1. A. Ohta, I. Matsumoto, M. Ikoma, and Y. Moriwaki, *Denki Kagaku*, vol. 60, No. 8, p688(1992)
2. M. Fetchenko, S. Venkatsan, and S. Ovshinsky, *Proceedings of the Symposium on Hydrogen Storage Materials, Batteries and Electrochemistry*(Edited by D.A. Corrigan and S. Srinivasan), p141, The Electrochemical Society(1992)
3. N. Furukawa, Abstract 48, *The Electrochemical Society Extended Abstracts*, p72, Honolulu, Hawaii, May 16-21, 1993
4. K. Yuasa et al., *National Technical Report*,

- vol. 37, No.1, p144(1991)
5. M. Fetchenko, S. Venkatesan, S. Dhar, and S. Ovshinsky, The Fourth International Rechargeable Battery Seminar, Deerfield Beach, Florida, March 2-4, 1992
 6. S. Venkatsan, B. Richman, and M. Fetchenko, U.S. Pat. 4,728,586(1988)
 7. M. Fetchenko, U.S. Pat. 5,096,667(1992)
 8. M. Fetchenko and S. Ovshinsky, U.S. Pat. 5,104,617(1992)
 9. M. Fetchenko, S. Ovshinsky, and K. Kajita, U.S. Pat. 5,238,756(1993)
 10. M. Hirota, S. Wada, R. Nagai, K. Kajita and M. Fetchenko, Proceedings of the Symposium on Hydrogen Storage Materials, Batteries and Electrochemistry(Edited by D.A. Corrigan and S. Srinivasan), p210, The Electrochemical Society(1992)
 11. M. Fetchenko and S. Ovshinsky, U.S. Pat. 5,135,589(1992)
 12. 岩倉千秋 外, 日本化學會誌, 8, p1482(1988)