

Ni-MH 2차 전지용 고용량, 고성능 Zr-Ti-Mn-V-Ni계 수소저장합금의 개발에 관한 연구

김동명, 정재한, 이상민, 이재영

한국과학기술원 재료공학과
대전광역시 유성구 구성동 373-1, 305-701

A Study on the Development of Zr-Ti-Mn-V-Ni Hydrogen Storage Alloy for Ni-MH
Rechargeable Battery

Dong-Myung Kim, Jae-Han Jung, Sang-Min Lee, Jai-Young Lee

Dept. of Materials Science & Engineering,
Korea Advanced Institute of Science and Technology,
Kusong-dong 373-1, Yusong-gu, Taejon, Korea, 305-701

Abstract

The Zr-based AB₂ type Laves phase hydrogen storage alloys have some promising properties, long cycle life, high discharge capacity, as electrode materials in reversible metal hydride batteries. However, when these alloys are used as negative electrode for battery, there is a problem that their rate capabilities are worse than those of commercialized AB₅ type hydrogen storage alloys. In this work, we tried to develop the Zr-based AB₂ type Laves phase hydrogen storage alloys which have high capacity and, especially, high rate capability.

1. 서 론

전지(battery)는 전극내 전기에너지를 저장하는 것으로서 한번 사용하고 버리는 1차전지(primary battery)와 사용후 충전하여 재사용이 가능한 2차전지(secondary battery or rechargeable battery)로 분류할 수 있다^[1]. 이 중 2차전지는 최근 전기자동차의 필요성 증대와 셀룰러 폰, 노트북 컴퓨터, 캠코더 등 휴대용 전자기기의 폭발적인 수요 증가 및 이들 전자기기의 소형, 경량화가 빠르게 진행됨에 따라 재 충전하여 사용이 가능한 2차전지의 중요성이 부각되고 있다. 그런데 현재까지 보편화된 기존의 2차전지(납축전지(Pb-acid battery), 니카드전지(Ni/Cd battery))는 전극 활물질로 사용되는 납, 카드뮴이 유해물질로 심각한 환경오염을 유발시키기 때문에 점차 사용이 규제되고 있으며, 에너지 저장밀도($\leq 50\text{Wh/kg}$)가 낮기 때문에 전기자동차 및 휴대용 전자기기등의 전원으로 사용되기에는 전지의 특성(무공해, 고용량, 고성능)이 부족한 것으로 알려져 있다^[2-4]. 따라서 기존의 전지를 대체할 차세대 신형 2차전지의 연구가 미국, 일본을 중심으로 1980년대 중반부터 꾸준히 진행되어 왔으며, 현재는 Ni/Cd 2차 전지의 Cd 전극을 수소저장합금(hydrogen storage material or metal hydride(MH))으로 대체한 Ni/MH 2차 전지가 개발되었다^[5-12]. Ni/MH 2차전지는 유해물질을 사용하지 않고 방전전압이 1.2-1.3V 로 니카드전지와 유사하면서 에너지밀도가 1.5-2배에 이르고 기억효과(memory effect) 및 수지상(dendrite) 형성이 없는 특성 이외에 많은 장점을 갖고 있다.

최근 Ni/MH 2차전지의 주된 연구 방향은 휴대용 전자기기의 소형, 경량화 추세와 전기자동차의 고성능화에 따른 전극의 고용량화, 고성능화(수명 향상, rate capability 등)연구이다^[13,14]. 그런데 Ni/MH 2차전지는 기존의 니카드 전지에서 사용하

는 Ni 양극을 그대로 사용하고, 단지 Cd 음극을 MH(metal hydride)로 대체한 것이기 때문에 전지의 특성이 MH 음극에 의해서 좌우된다. 즉 Ni/MH 2차 전지의 고용화, 고성능화는 MH 음극의 고용량화, 고성능화와 직결된다고 할 수 있으며 이에 많은 연구자들이 MH 음극재료를 핵심분야로 설정하여 연구를 진행하고 있다^[15-18]. 지금까지 연구된 MH 음극재료는 La, Mm계열의 AB_5 형 수소저장합금들이 있으나 상용화된 AB_5 형의 경우 전극의 여러 제반성능 등이 우수하나 방전용량이 250-290mAh/g으로 비교적 낮기 때문에 최근 전지의 소형 경량화 추세에 비추어 볼 때, 더욱 높은 방전용량을 갖는 수소저장합금에 대한 연구가 필요하다.

Zr계 AB_2 형 수소저장합금은 수소저장용량 및 방전용량이 300-380mAh/g으로 매우 크고 전해질 내에서의 cycle life가 우수하여 최근 전극재료로서의 개발 시도가 활발하나 rate capability 특성이 매우 나쁜 단점이 있다. rate capability란 전지의 power density와 직접적으로 관련된 인자로써 전지의 고성능화를 결정짓는 매우 중요한 특성이다. 그러므로 Zr계 AB_2 형 수소저장합금을 상용화하기 위해서는 높은 방전용량뿐만 아니라 우선적으로 우수한 rate capability 특성을 갖는 합금을 개발하여야 한다. 따라서 본 연구에서는 Zr계 AB_2 형 수소저장합금을 이용하여 높은 방전용량 및 특히 rate capability가 우수한 합금을 개발하고자 한다.

2. 실험방법

실험에 사용된 여러 조성의 Zr계 수소저장합금의 제조에는 99.5~99.7%의 고순도 원소를 사용하였다. 원하는 시편 조성으로 각 원소의 무게를 정확히 측정하고 총 질량이 3~10g 정도의 수소저

장합금을 Ar 분위기하에서 arc 용해하여 제조하였다. Botton type 의 시편들을 공기중에서 분쇄하고 sieving 하여 -400mesh 크기의 분말만을 선택한후 수소장용량 및 평형압력을 측정하기 위한 P-C-T 곡선 측정 실험시에는 0.5g 이상, 전극 실험시에는 0.2g을 사용하였다. 분쇄된 합금 분말을 X-선 회절(XRD) 실험을 수행하여 균질화와 second phase 형성 여부를 관찰하였다.

전극을 제조하기 위하여 사용된 분말은 -400 mesh 크기의 수소저장합금 분말, Cu 분말(집전체, binder역할)를 기계적으로 혼합하였다. 이때 사용된 수소저장합금 분말의 무게는 0.2g이명 Cu 분말을 25wt.% 비율로 혼합하였다. 혼합된 분말을 지름 10mm의 press mold 에 장입하여 10tonf/cm²으로 press die 에서 성형하였다. 그리고 성형된 MH 전극을 Ni extended mesh 로 감싸서 전류도전체 역할을 하게 하였다.

전극의 방전용량 및 rate capability를 측정하기 위한 half cell은 보조 전극(counter electrode)으로 백금선(Pt-wire)를 사용하고 기준 전극(reference electrode)으로는 KOH 전해질에 안정한 산화 수은 전극(Hg/HgO)을 사용하였으며 전해질은 deionized water와 KOH pellet 을 용해시켜 30wt.% 의 KOH 용액(6 molar concentration, pH=14 이상)을 사용하여 구성하였다.

수소저장합금 전극의 방전용량 및 rate capability를 조사하기 위한 충·방전 사이클링은 국내에서 제작된 IMACE(5A,12channel) cycling tester를 사용하여 정전류방식으로 실험하였다. 충·방전시 전압은 MH 전극과 기준전극사이의 값을 측정하였고, 전류는 MH 전극과 보조전극사이에 가하였다. 충·방전 전류밀도는 수소저장합금 무게당 100mA/g 이며 충전시간은 6시간, 충전 및 방전 이후 rest time은 30초를 주었고, 방전시 종지전압(end potential)은 -0.75V(vs. Hg/HgO)으

로 하여 그 때까지의 시간과 전류밀도로부터 전극의 방전용량을 단위 무게당 ampere capacity (mAh/g)으로 나타내었다. 그리고 전극의 rate capability 특성을 살펴보기 위해 충·방전 사이클링 조건은 30°C, 방전 전류밀도는 400-25mA/g, 충전시간 6시간, 종지전압 -0.75V(vs. Hg/HgO)의 조건에서 전극의 방전용량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Zr-Mn-V-Ni계 합금조성의 최적화

ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.4} 합금의 구성원소중 Mn은 합금의 경도를 증가시켜 수소화반응시 분쇄를 용이하게 하며 이를 통해 전해질 내에서의 합금의 반응표면적을 증가시킨다. 따라서 합금의 rate capability변화에 큰 영향을 미친다^[19]. 또한 Mn원소는 일반적으로 합금의 수소화반응시 catalytic

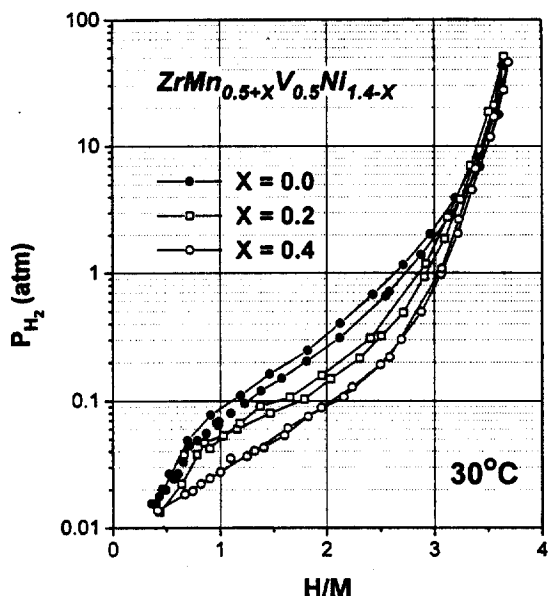


Fig. 1 PCT curves of ZrMn_{0.5-x}V_{0.5}Ni_{1.4-x}(X=0.0, 0.2, 0.4) alloys at 30°C

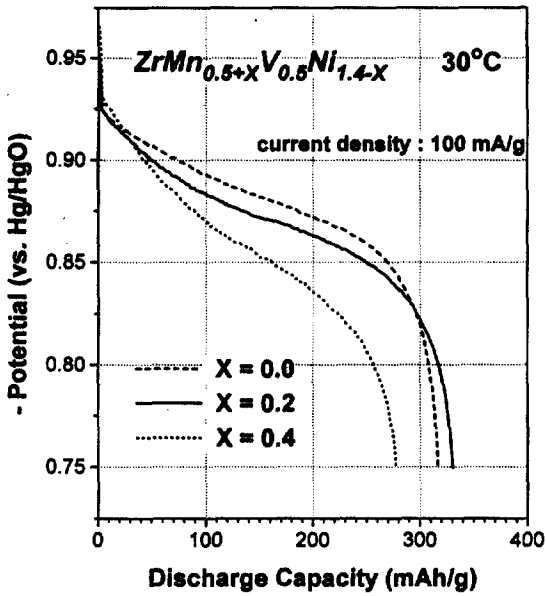


Fig. 2 Discharge curves of $ZrMn_{0.5+x}V_{0.5}Ni_{1.4-x}$ ($X=0.0, 0.2, 0.4$) alloys at $30^{\circ}C$

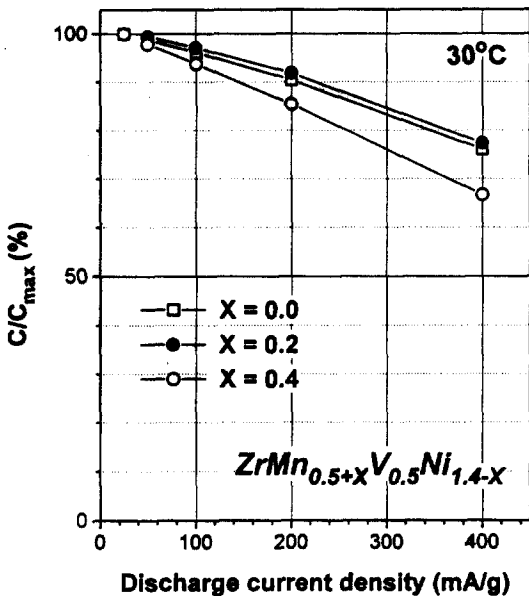


Fig. 3 Rate capabilities of $ZrMn_{0.5+x}V_{0.5}Ni_{1.4-x}$ ($X=0.0, 0.2, 0.4$) alloys at $30^{\circ}C$

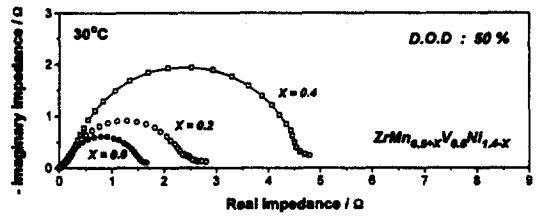


Fig. 4 E.I.S. analysis of $ZrMn_{0.5+x}V_{0.5}Ni_{1.4-x}$ ($X=0.0, 0.2, 0.4$) alloys at $30^{\circ}C$

activity가 있다고 알려진 Ni원소보다 수소와의 친화력이 크기 때문에 Ni대신 Mn을 치환하면 합금의 수소저장용량을 증가시킬 수 있다^[20].

Fig. 1은 $ZrMn_{0.5+x}V_{0.5}Ni_{1.4-x}$ ($x=0.0, 0.2, 0.4$) 합금에 대한 $30^{\circ}C$ 에서의 PCT곡선이다. Ni대신 Mn의 치환량이 증가함에 따라 수소저장용량이 증가하고 평형압력은 감소함이 관찰되었다. 그러나 방전용량 및 rate capability를 측정해본 결과 Fig. 2와 3에서와 같이 $X=0.2$ 즉, $ZrMn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2}$ 에서 최고의 방전용량 및 rate capability를 나타내었다. 이와 같은 원인을 살펴보기위해 rate capability에 영향을 미치는 합금의 반응 표면적과 단위면적당 catalytic activity를 측정하였다. Table 1은 반응표면적을 나타낸 것으로서 Mn의 양이 증가함에 따라 반응표면적이 다소 증가함을 알 수 있다. 그러나 Fig. 4에서와 같이 합금의 수소화반응에 대한 charge transfer reaction의 저항을 측정해 본결과 Mn이 증가함에 따라 저항이 크게 증가하는 것을 알 수

X	0.0	0.2	0.4
specific surface area (m^2/g)	3.939	4.313	4.280

Table 1 Specific reaction surface area of $ZrMn_{0.5+x}V_{0.5}Ni_{1.4-x}$ ($X=0.0, 0.2, 0.4$) alloys

있었다. 즉 단위면적당 surface catalytic activity가 감소함을 알 수있었다. 따라서 합금내 Ni 대신 Mn의 치환량이 증가 함에 따라 반응표면적이 증가하였으나 단위면적당 surface catalytic activity의 급격한 감소로 인해 $ZrMn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2}$ 의 합금 조성에서 최적의 방전특성을 나타내었다.

3.2 Zr-Ti-Mn-V-Ni 합금계 조성의 최적화

$ZrMn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2}$ 의 구성원소중 수소화친화력이 큰 Zr은 원자량이 크므로 이를 가벼운 원소인 Ti 원소로 치환하고자 하였다. Ti은 Zr보다 원자량이 반정도로 가벼우며, 또한 A. Zuttel등의 보고에 의하면 Zr-based합금에서 Zr대신Ti 치환후 합금표면에 형성된 Ti-oxide가 Zr-oxide보다 porous한 특성을 나타내어 합금내로의 수소의 침투가 용이하며 전극구성시 rate capability를 향상시킨다고

보고하였다^[21].

Fig. 5은 $Zr_{1-x}Ti_xMn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2}$ ($x=0.0, .01, 0.15, 0.2$) 합금의 rate capability를 측정된 결과이다. Zr에 Ti의 치환량이 증가함에 따라 rate capability가 증가함을 관찰하였다. 그러나 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 합금내 존재하는 Ti의 양이 증가함에 따라 평형압력이 급격히 증가하고 수소저장용량이 감소함을 확인하였다. XRD분석결과 합금의 단위격자 부위가 급격히 감소하여 수소의 침입형 자리의 크기가 줄어들어 나타난 현상임을 확인할 수 있었다 (Fig. 7). 방전용량을 측정해 본 결과 Fig. 8에서와 같이 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2}$ 합금이 최고의 방전용량을 나타내었으며, 이 때의 방전용량은 100mA/g의 방전전류밀도에서 약 360nh/g을 나타내었다.

3.3 (Zr-Ti)(Mn-V-Ni)_x 합금계조성의 최적화

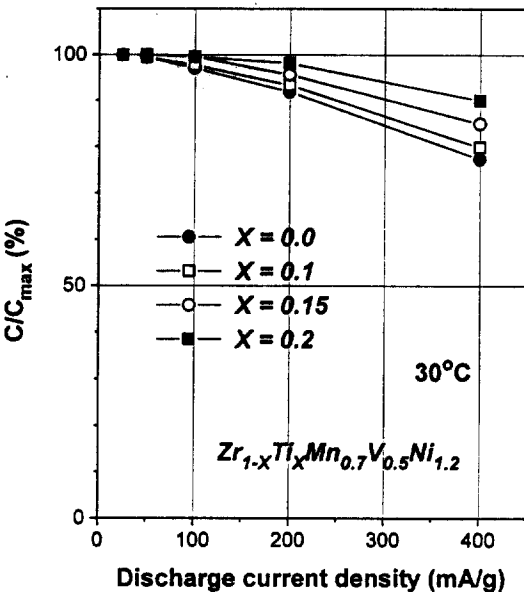


Fig. 5 Rate capabilities of $Zr_{1-x}Ti_xMn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2}$ ($X=0.0, 0.1, 0.15, 0.2$) alloys at 30°C

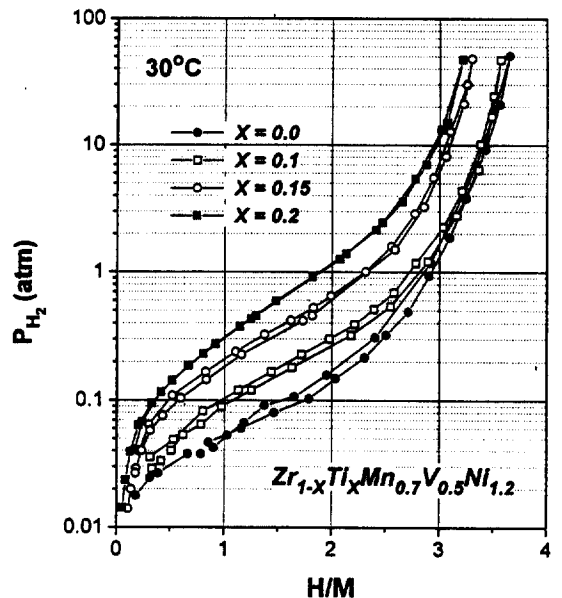


Fig. 6 PCT curves of $Zr_{1-x}Ti_xMn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2}$ ($X=0.0, 0.1, 0.15, 0.2$) alloys at 30°C

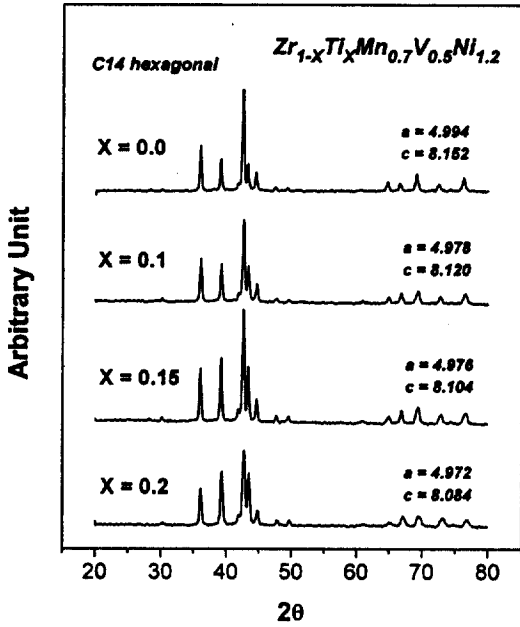


Fig. 7 XRD patterns of $Zr_{1-x}Ti_xMn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2}$ ($X=0.0, 0.1, 0.15, 0.2$) alloys

$Zr_{0.9}Ti_{0.1}Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2}$ 합금의 방전특성을 살펴보면 PCT 곡선으로부터 계산한 이론적인 방전용량은 416mAh/g이고, 실제 250mA/g의 전류밀도로 방전한 방전용량은 361mAh/g로써 87%의 방전효율을 나타내고 있다. 따라서 본 합금계에 대한 합금의 방전용량을 증가는 방전효율보다는 이론적인 방전용량을 증가시켜야만 얻을 수 있을 것이다.

수소저장합금의 이론적인 방전용량을 증가시키기 위해서는 0.01~1 기압사이에서의 가역적인 수소저장용량을 증가시켜야 하므로, $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2}$ 합금에서 수소와의 친화력이 있는($Zr_{0.9}Ti_{0.1}$) 부분과 친이금속군인($Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2}$)부분의 비를 변화시켜 평형압력 및 수소저장용량을 변화시켰다. Fig. 9는 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_x$ ($x=1.0\sim 0.84$) 합금의 30°C에서의 PCT곡선을 나타내고 있다. X값이 감소함

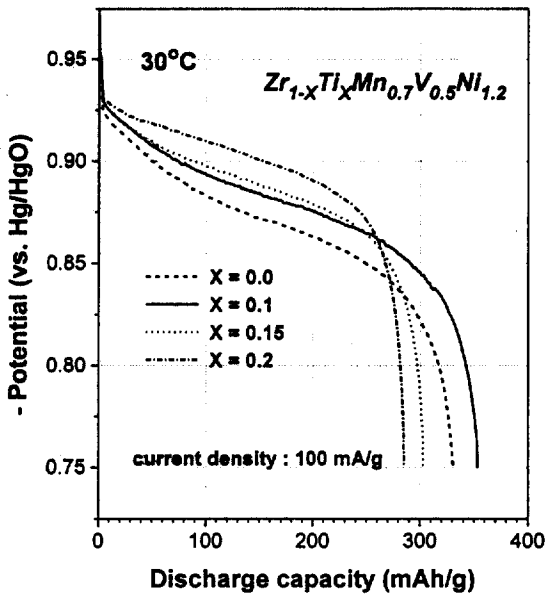


Fig. 8 Discharge curves of $Zr_{1-x}Ti_xMn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2}$ ($X=0.0, 0.1, 0.15, 0.2$) alloys at 30°C

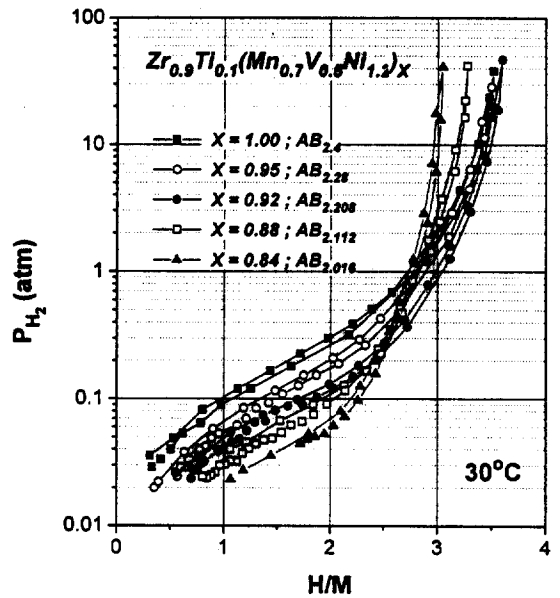


Fig. 9 PCT curves of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_x$ ($X=0.84\sim 1.0$) alloys at 30°C

X	1.0	0.95	0.92	0.88	0.84
Theoretical capacity (mAh/g)	402	429	443	416	402

Table 2 Theoretical capacities of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_x$ ($X=0.84 \sim 1.0$) alloys

에 따라, 합금의 평형압력이 감소하고 이론적인 방전용량이 증가하다가 감소하는 경향을 나타냈다 (Table 2). 이는 X값이 감소함에 따라 수소와의 친화력이 큰 (Zr-Ti)원소군의 합금내 상대적인 분율이 커져 안정한 수소화합물을 형성하기 때문이다. 한편 합금의 rate capability는 X값이 감소하더라도 거의 변하지 않았으며 (Fig. 10) 따라서 실제 방전용량도 X값이 감소함에 따라 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었고 (Fig. 11) 이 때 최고의 방전용량을

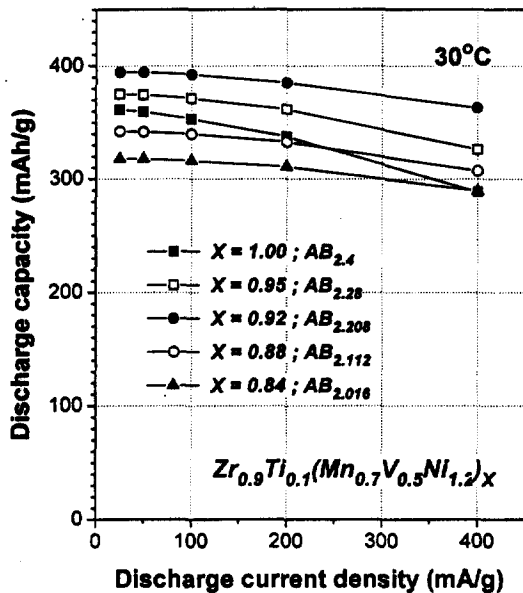


Fig. 10 Rate capabilities of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_x$ ($X=0.84 \sim 1.0$) alloys at $30^\circ C$

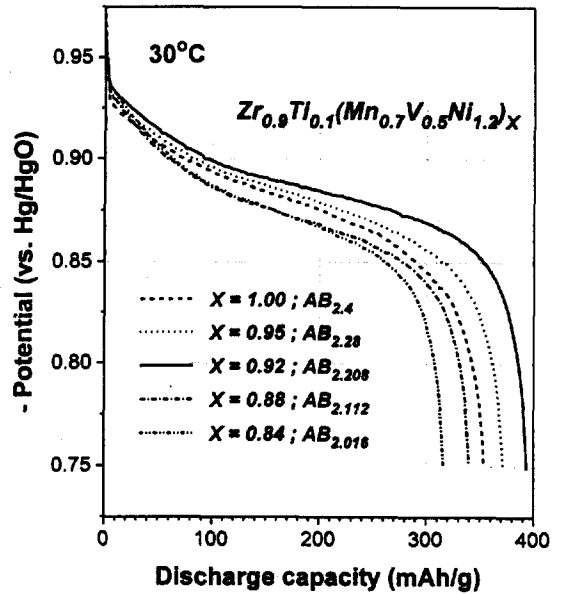


Fig. 11 Discharge curves of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_x$ ($X=0.84 \sim 1.0$) alloys at $30^\circ C$

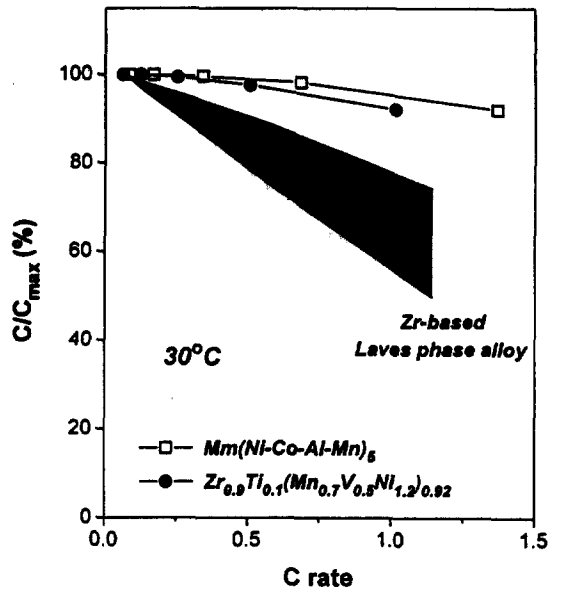


Fig. 12 Comparison of rate capabilities between $Mm(Ni-Co-Al-Mn)_5$ and $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_{0.92}$ alloys at $30^\circ C$

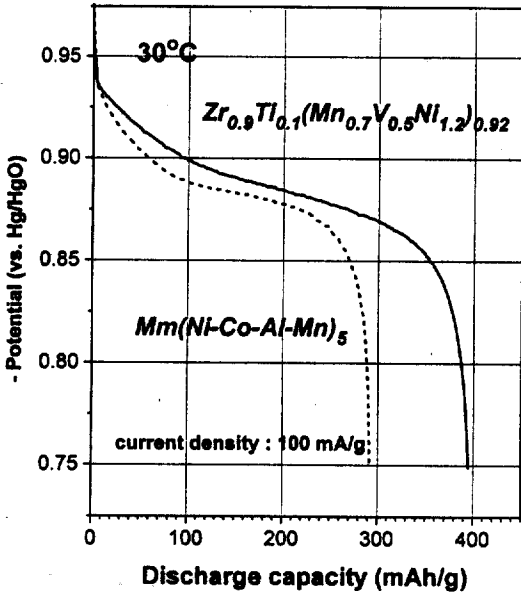


Fig. 13 Comparison of discharge curves between $Mm(Ni-Co-Al-Mn)_5$ and $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_{0.92}$ alloys at $30^\circ C$

나타낸 합금의 조성은 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_{0.92}$ 이었다.

3.4 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_{0.92}$ 합금의 방전특성

본 연구에서 개발한 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_{0.92}$ 합금은 Fig. 12에서 볼 수 있듯이 기존에 개발된 Zr-based 합금보다 우수한 rate capability 특성을 나타내고 있으며 기존에 상용화된 Mm(Ni-Co-Al-Mn)₅계 합금과 거의 유사한 성능을 나타내고 있다. 그러나 방전용량 측면에서는 기존의 상용화된 합금보다 약 35%이상의 높은 방전용량인 394mAh/g를 나타내고 있다(Fig. 13).

4. 결론

수소흡수량이 약 1.5wt%로 매우 크고 적절한

평형압력을 갖는 $ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.4}$ 수소저장합금을 선택하여 우선적으로 합금내에 수소화반응에 대한 catalytic activity를 갖는 Ni을 대량 치환하여 방전용량 및 rate capability 특성을 살펴본 결과로부터 Ni의 양을 최적화한 후, Zr보다 가벼우면서도 수소화의 친화력이 큰 원소이고 주기율표상 Zr과 같은 족인 Ti을 Zr대신 치환하여 방전특성을 살펴본 후 Zr-Ti-Mn-V-Ni의 5원계 합금을 개발했다. 개발된 합금의 이론적인 수소저장용량 및 방전효율을 조사해 본 결과 방전효율은 87%로 높지만 이론적인 수소저장용량이 낮았다. 따라서 합금의 이론적인 수소저장용량을 증가시키기 위해 천이금속군과 수소와 친화력이 큰 원소군과의 비율 조절하여 평형압력 및 이론적인 수소저장용량을 변화시킨 결과 최종적으로 1C rate에서 rate capability가 92%이며 방전용량이 약 394mAh/g의 고용량, 고성능의 수소저장합금을 개발하였다.

참고문헌

1. D. Linden, Handbook of batteries and fuel cells, Ch.1, 3 (1984)
2. J. O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager and R. E. White, 'Comprehensive Treatise of Electrochemistry', Vol.3 (1981)
3. B. M. Barnett and S. D. Wolsty, 10th international seminar on primary and secondary batteries technology and applications, Florida, March 1-4, (1993)
4. H. Kaiya, 10th international seminar on primary and secondary batteries technology and applications, Florida, March 1-4, (1993)
5. T. Kitamura and C. Iwakura, Electrochimica Acta, Vol.27, No.12, 1723 (1982)
6. H. Tamura and C. Iwakura, J. Less-Common

- Metals, Vol.89 (1983) 567
7. S. Wakao, H. Nakano and S. Chubachi, J. Less-Common Metals, 104 (1984) 385
 8. J. J. G. Willems and K. H. J. Buschow, J. Less-Common Metals, 129 (1987) 13
 9. D. E. Hall, J. M. Sarver and D. O. Gothard, Int. J. Hydrogen energy, Vol.13, No.9, 547 (1988)
 10. Y. Matsumura, L. Sugiura and H. Uchida, Zeit. Phys. Chem, Bd. 164, S. 1545 (1989)
 11. T. Sakai, H. Miyamura and H. Ishikawa, Zeit. Phys. Chem, Bd. 164, S. 1539 (1989)
 12. B. Y. Liaw and R. A. Huggins, Zeit. Phys. Chem, Bd. 164, S. 1533 (1989)
 13. 36th Power Source conference, New Jersey, June 6-9, (1994)
 14. 11th international seminar on primary and secondary batteries technology and applications, Florida, March 3, (1994)
 15. P. A. Corrigan and S. Srinivasan, Proc. of symp. on hydrogen storage materials, batteries and electrochemistry, Proc. Vol.92-5, The electrochemical society, Inc., (1992)
 16. 제 34회 日本電池討論會 講演要約集 (1993)
 17. 제 35회 日本電池討論會 講演要約集 (1994)
 18. B. M. Barnett, E. Dowgiallo, G. Halpert and Y. Matsuda, Proc. on the symp. on New sealed rechargeable batteries and supercapacitors, The electrochemical society
 19. 김 동명, 정 재한, 이 상민, 이 재영, J. of Korean Hydrogen Energy Society Vol. 7, No. 1 (1996) pp 11-18
 20. L. Schlapbach, Hydrogen in intermetallic compounds I, pp 266-269, Springer-Verlag Berlin Heidelberg Newyork London Paris Tokyo (1988)
 21. A. Zuttel, F. Meli, L. Schlapbach, J. Of Alloys and Compounds 231 (1995) 645-649