

## V-Ti계 수소저장합금의 전극특성

김주완, 이성만, 백홍구\*

강원대학교 재료공학과, 춘천, 200-701

\*연세대학교 금속공학과, 서울, 120-749

## Characteristics of electrodes using V-Ti based hydrogen storage alloys

J.W. Kim, S.M. Lee and H.K. Baik\*

*Department of Material Engineering, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea*

*\*Department of Metallurgical Engineering, Yon-Sei University, Seoul 120-749, Korea*

요 약 V-Ti(V-rich) 수소저장합금을 기초(base)로 하여 2가지 타입(type)의 전극을 제조하였다. 첫째로 V-Ti 합금에 Ni 분말을 혼합하여 성형한 후 급속가열방법으로 소결하여 전극을 제조 하였다. 둘째로 Ni을 V-Ti 합금과 합금화한 V-Ti-Ni 3원계 수소저장합금에 Ni, PTFE 분말을 혼합하여 냉간압축으로 성형하여 전극을 제조하였다. 이와같이 제조된 전극으로 사이클에따른 충/방전 실험을 한 결과, 모든 전극에 있어 10사이클 이내에 퇴화(degradation)가 일어났다. 충방전 실험후 전해질내의 조성분석결과 Ti에 비해 V이 많이 전해질 내에 용해 되었으며 합금원소의 용해에 의한 표면 형상의 변화가 관찰되었고, 전극표면에 매우 passive 한 Ti-oxide( $TiO_2$ )가 형성되었다. Ti-oxide( $TiO_2$ )는 전기전도도가 매우 낮고, 수소에대한 확산계수(diffusivity)도 낮기때문에 전극표면에 형성된  $TiO_2$ 층은 충/방전 사이클동안 방전용량을 크게 감소시키는 것으로 나타났다.

Abstract The electrode characteristics of two kinds of metal hydride electrodes using V-Ti (V-rich) based alloy were studied, in which one electrode was prepared by sintering the mixture of V-Ti alloy and Ni powders by a rapid thermal annealing technique and the other one was prepared using V-Ti-Ni ternary alloy. The discharge capacities of all electrodes during the charge-discharge cycling were completely deteriorated within 10 cycles. It appeared that the deterioration of the electrodes was caused by the dissolution of V in

the near-surface region into the electrolyte and the formation of  $TiO_2$  layer on the alloy particle surface. This degradation mechanism was supported by the facts that V is main hydride forming element and  $TiO_2$  has very low electrical conductivity and hydrogen diffusivity.

## 1. 서 론

최근에 전자산업의 발달로 캠코더, 셀룰러 폰, 휴대용컴퓨터와 같은 전자기기가 소형, 경량 및 고성능화됨에 따라 보다 높은 에너지 밀도와 고성능을 가지는 2차전지의 개발에 많은 관심이 집중되고 있다. Ni/MH(metal hydride) 2차전지는 기존의 Ni/Cd 2차전지에 비해 에너지 저장밀도가 높고, Cd와 같은 공해유발 물질을 함유하지 않기 때문에 무공해, 소형, 고용량 전지뿐만 아니라 차세대 전기자동차용 전지로 유망하다[1,2].

현재까지 Ni/MH 2차전지의 MH 음극활물질로 연구되어진 수소저장합금은  $LaNi_5$ ,  $MmNi_5$  계열의  $AB_5$  형과 Zr, Ti 계열의  $AB_2$  형으로서 기체상태의 수소와 반응특성이 우수한 합금이다.

이들중  $AB_2$ 형의 수소저장합금이 큰 방전용량 (300~350 mAh/g)을 나타내고 있으나 현재 전지의 소형화, 경량화 추세에 비추어 볼 때 전극의 단위 부피당 단위 무게당 방전용량이 더욱 증가된 합금 개발이 요구된다. 또한 수소저장 합금을 Ni-MH 전지의 음극으로 사용하기 위해서는 많은 수소를 흡수-방출 할 수 있어야 할 뿐 아니라 전해질 내에서 전극의 반응 특성이 우수해야 한다. MH 전극용 합금설계에 있어서 이들 합금은 촉매로서 작용하는 니켈(nickel)을 포함해야 하는 것으로 알려져 있다. 그러나 MH 합금 내에 니켈이 함유되지 않은 합금에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 합금 자체로

는 표면의 산화막의 형성으로 인해 KOH 전해질 내에서 수소 흡수-방출이 어려운 것으로 알려졌지만 이론적 수소저장용량이 매우 큰 V-Ti합금을 Ni-MH전지의 음극활물질로 이용하고자 하는 연구가 최근에 진행되어 왔다.

이들 연구는 V-Ti합금이 KOH전해질 내에서 수소 흡수-방출을 용이하게 하기 위해 Ni과 같은 수소의 흡수-방출에 촉매 효과를 갖는 원소를 합금 원소로 첨가하거나[3, 4] V-Ti합금과 Ni분말과의 소결법을 이용하여 합금 표면에  $VNi_3$ 의 제2상을 형성함으로써 전극의 방전 특성을 향상시키고자 한 것이다 [5]. 후자의 경우 V-Ti 합금 주위에  $VNi_3$  상이 균일하고 얇게 형성될수록 방전용량이 더욱 증가 될 것이다.

따라서 본 연구에서는 V-Ti(V-rich)수소저장 합금에 Ni 분말을 혼합한 후 급속가열 방법(rapid thermal annealing : RTA)으로 소결함으로써 소결시간을 단축시키고 V-Ti 합금표면에 균일한  $VNi_3$ 상을 형성시키고자 하였으며 이와 같은 방법으로 제조된 전극과 V-Ti합금에 Ni을 첨가하여 제조한 V-Ti-Ni 합금 전극의 전기화학적 특성을 조사 함으로써 V-Ti합금계의 Ni-MH전지용 음극활물질로서의 응용 가능성을 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험방법

고순도(99.9 %)의 V, Ti, Ni 원소를 사용

하여 원하는 조성으로 Ar 분위기에서 arc 용해하여 합금을 제조하였다. V-Ti(V-rich) 합금은 as-cast 상태에서 연성이 매우 좋으므로 기계적 분쇄가 어렵다. 따라서 제조된 시편을 수소 흡수/방출에 의해 1차 분쇄를 한 후 325 mesh 이하로 기계적 분쇄를 하였다. 사용된 수소저장합금의 조성은 각각의 합금계에서 이론적 수소저장용량이 큰 것으로 알려진[2,6]  $V_{0.9}Ti_{0.1}$ 과  $V_{0.66}Ti_{0.22}Ni_{0.12}$ 으로 정하였으며, X-선회절 실험결과 용해제조된 각 합금은 BCC구조의 단일상임이 확인되었다. 이와같이 제조된 수소저장합금으로 2가지 타입(type)의 전극을 제조하였다. 첫째로  $V_{0.9}Ti_{0.1}$  수소저장합금에 25 wt% Ni 분말을 혼합하여 냉간압축에 의해 성형한 후 급속가열방법으로 소결하였다. 이때 소결조건은 각 주어진 온도까지 50°C/sec의 속도로 가열하여 922, 940, 992°C에서 46초 동안 유지시켰다. 둘째로  $V_{0.66}Ti_{0.22}Ni_{0.12}$  수소저장합금에 10 wt% Ni 분말과 결합제로서 10 wt% PTFE(polytetra-fluoroethylene) 분말을 혼합하여 냉간압축에 의해 성형하였다.

2가지 타입으로 제조된 전극을 가지고 half cell을 구성하여 충/방전 실험을 하였다. 이때 전류밀도는 50 mA/g, 종지전압은 -0.78 V vs. Hg/HgO이었다. SEM(& EDS) 분석과 ICP 분석을 통하여 표면관찰 및 조성과 전해질내의 조성을 조사하였으며, AES 분석으로 표면조성 농도를 관찰하였다. 또한 전극표면에서의 촉매효과 정도를 알아보기 위해 교환전류밀도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. V-Ti(V-rich) 수소저장합금과 Ni 분말의 RTA 소결

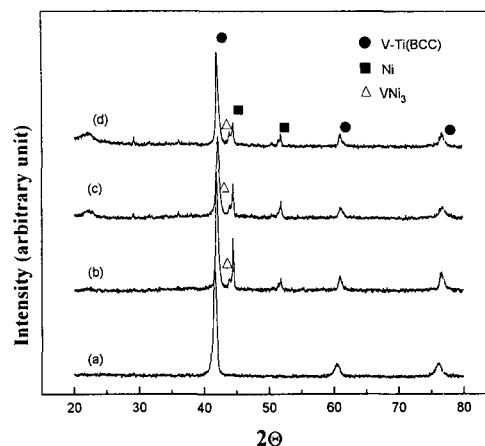


Fig. 1. XRD patterns of mixture of  $V_{0.9}Ti_{0.1}$  alloy and Ni powders (a) before RTA and after RTA at (b) 922°C (c) 940°C and (d) 992°C for 46 sec.

Fig. 1은  $V_{0.9}Ti_{0.1}$  합금에 25 wt% Ni 분말을 혼합하여 급속가열 방법으로 소결한 전극의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것으로 소결전의 경우 (Fig. 1 a)와 마찬가지로 소결후에도 용해 제조한 합금 시료의 BCC구조가 유지 되었으며 새로운 상인  $VNi_3$ 가 형성된 것을 관찰할 수 있다(Fig. 1 b,c,d). 또한 소결온도가 높을수록 Ni peak의 intensity가 감소하며 상대적으로  $VNi_3$  peak의 intensity가 증가함을 알 수 있다. 급속가열방법으로 소결한 전극에 대해 SEM 분석을 통해 전해질내에서 electrocatalytic 역할을 하는  $VNi_3$  상의 생성여부를 관찰하였다(Fig. 2). Back scattering image로 살펴본 시편의 모습은 조성에 따라 명암의 차이로 나타나는데, 소결온도가 증가할수록 제 2상인  $VNi_3$ 가 V-Ti 합금내부 깊숙한 곳까지 균일하게 형성된 것을 알 수 있다. 이것은 Fig. 1의 X-선 분석결과와 잘 일치한다.

Fig. 3은 급속가열방법으로 제조된 전극을 가지고 half cell을 구성하여 실시한 충/방전

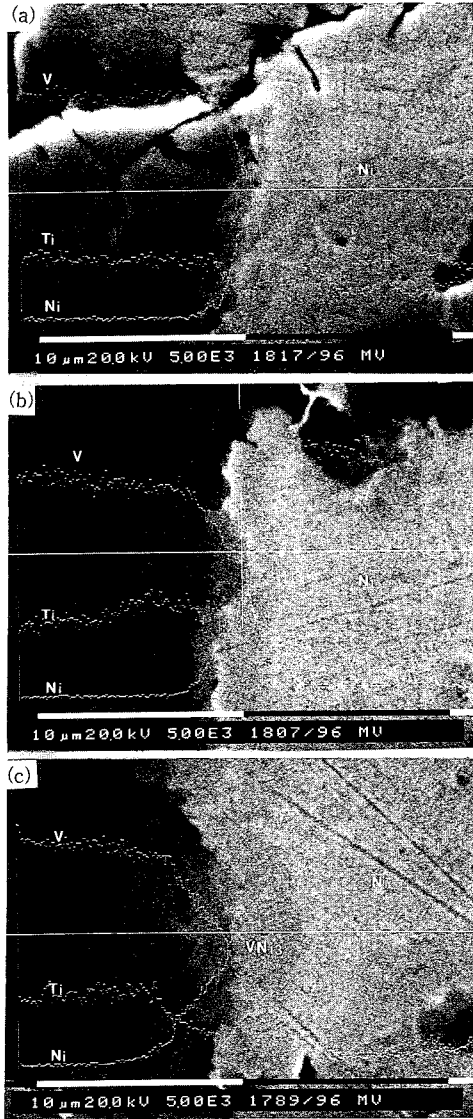


Fig. 2. SEM image of  $V_{0.9}Ti_{0.1}$  alloy sintered by RTA with 25 wt%Ni powders at (a) 922°C, (b) 940°C and (c) 992°C straight line indicates the position of the scan for EDS analysis.

실험결과로서 소결온도가 높을수록 방전용량이 증가하는 것으로 나타났다. 또한 별도의

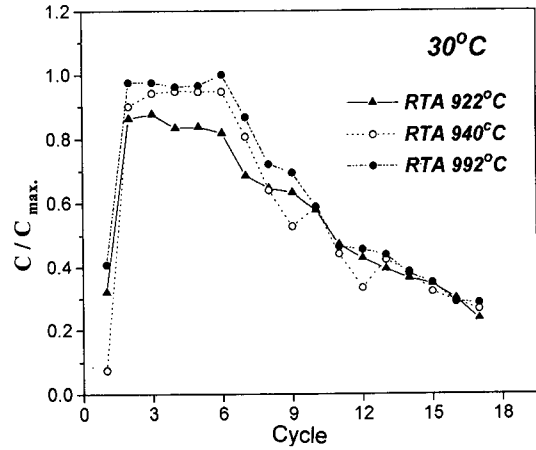


Fig. 3. Cycle life curves of  $V_{0.9}Ti_{0.1}$  alloy sintered with Ni at various temperatures, the discharge capacity ( $C/C_{max}$ ) is expressed by dividing the actual value by the maximum value obtained from the 992 °C RTA sample.

실험결과로부터 V-Ti합금과 Ni분말을 혼합한 후 소결하지 않은 경우에는 반복된 충.방전에도 불구하고 전혀 활성화 되지 않고 전해질내에서 방전이 되지 않았다. 이는 전해질에서 electrocatalytic 역할을 하는  $VNi_3$  상이 소결온도가 증가할수록 균일하게 형성되었기 때문으로, SEM 분석결과와 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 그러나 모든 전극이 6사이클 이후부터 방전용량이 급격히 감소하는 퇴화(degradation) 현상을 보이고 있다.

전극표면에서의 촉매효과 정도를 살펴보기 위해 교환전류 밀도를 측정하였다. 교환전류 밀도는 시편의 표면에서 전하이동(charge transfer)에 대한 속도(kinetics)를 판단할수 있는 척도로서 교환전류밀도가 큰 것은 시편의 표면에서 전하이동의 속도가 빠르다는 것을 의미한다[7]. Fig. 4는 소결온도에 따라 각 전극이 활성화(activation)되었을 때와 퇴화(degradation)후의 교환전류밀도를 측정한

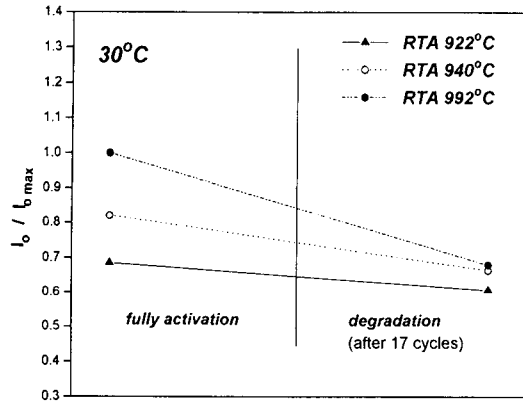


Fig. 4. Exchange current density after activation and degradation.

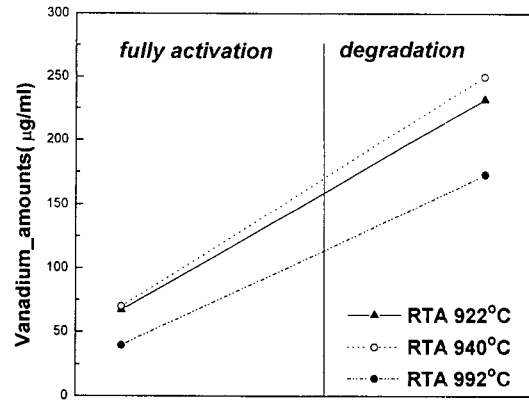


Fig. 5. Concentration of vanadium in KOH solution after fully activation and degradation.

결과를 보여준다. 본 실험에서 교환전류밀도를 측정함에 있어 시편을 활성화 시키는 동안 미세한 균열이 발생할 수 있고 정확한 표면적을 측정하기 어려웠기 때문에 V-Ti 합금 무게당 전류를 교환전류 밀도 값으로 사용하였다. 이때 측정결과는 최대 교환전류밀도 값으로, 활성화되었을 때와 퇴화(degradation)후의 각 교환전류밀도 값을 나누어 나타내었다. 소결온도가 높을수록 교환전류밀도 값이 큰 것을 알 수 있다. 이는 전해질내에서 촉매역활을 하는  $VNi_3$  상이 소결온도가 높을수록 많이 균일하게 형성된 것을 의미한다. 퇴화 후(17회 충/방전후)에는 교환전류밀도 값이 감소하였는데 이는 표면층의 촉매 특성이 저하되었음을 나타낸다.

V-Ti 수소저장합금을 구성하는 합금원소인 V와 Ti의 특성은 Pourbaix diagram에서 알 수 있듯이 vanadium은 PH14 강알카리 용액에서 매우 soluble한 반면 titanium은 매우 passive한 Ti-oxide 형태로 존재하는 것을 알 수 있다[8]. 따라서 ICP 분석을 통하여 충/방전사이클 동안 전극을 구성하는 합금원소가 전해질내로 용해되는지를 조사하였다. Fig. 5는 전극이 완전히 활성화되었을

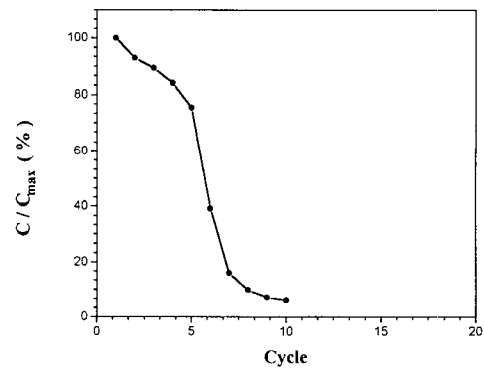


Fig. 6. Cycle life curves of  $V_{0.66}Ti_{0.22}Ni_{0.12}$  alloy.

때와 퇴화(degradation)되었을 때의 전해질내의 조성을 분석한 결과를 보여주는 것으로 vanadium이 충/방전사이클 동안 전해질내로 용해되었음을 알 수 있다. 이러한 vanadium의 용해반응으로 전극표면 특성이 변화되었고, 이로 인해 충/방전사이클에 따라 퇴화(degradation)가 일어났다고 생각된다.

### 3.2. V-Ti-Ni 수소저장합금

Fig. 6은 V-Ti-Ni 수소저장합금에 10 wt

% Ni 분말과 10 wt% PTFE 분말을 혼합하여 성형한 전극의 충/방전 실험결과를 보여주는 것이다. V-Ti 수소저장합금에 Ni 분말을 혼합하여 급속가열방법으로 소결한 전극의 충/방전 실험결과와 마찬가지로 10 사이클 이내에 초기 방전용량의 94 % 까지 용량이 감소하는 퇴화(degradation) 현상이 관찰된다.

급속가열방법으로 제조한 전극에서와 같이 충/방전 사이클동안 전극을 구성하는 합금원소가 전해질내로 용해되는지를 조사하였다. Fig. 7은 충/방전 사이클에따라 V와 Ti이 전해질내로 용해된 양을 나타낸 것이다. V이 Ti에 비해 매우 많이 녹아났으며, 특히 V는 충/방전 사이클에따라 지속적으로 녹아나지만 Ti의 용해되는 양은 거의 변화가 없는 것을 알 수 있다. 이러한 합금원소의 용해반응이 전극에 미치는 영향을 살펴보기위해 제조된 전극을 충/방전 실험전에 KOH 전해질에 6일동안 함침시킨 후 충/방전 실험을 하였다. Fig. 8은 함침 전후의 전극에대한 충/방전시 방전용량 변화를 보여주는 것이다.

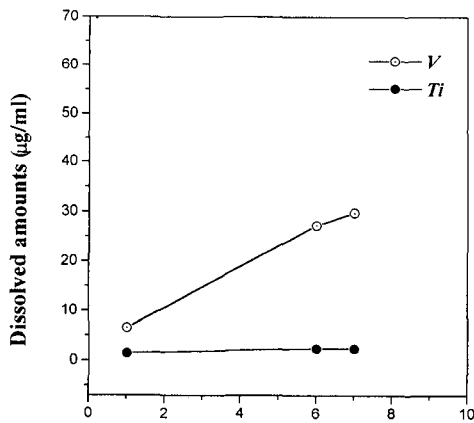


Fig. 7. Concentration of alloying elements dissolved into KOH solution after charge-discharge cycles for  $V_{0.66}Ti_{0.22}Ni_{0.12}$  alloy electrode.

KOH 전해질에 함침시킨 전극의 경우, 방전용량 감소가 함침시키기 전의 전극과 비교해 1 사이클에 94 % 정도로 완전히 퇴화가 일어난 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 합금원소의 용해반응이 방전용량 감소에 크게 영향을 미치는 것을 나타내며 이는 전극이 전해질내에 함침동안 합금원소가 용해되어 전극표면의 특성이 변화되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 9는 완전히 퇴화된 전극의 표면형상과 조성을 관찰한 것이다. (b)의 부분과같이 용해현상이 일어나지 않은 부분이 매우 드물게 관찰되기도 하나 전극표면 전체에 걸쳐 합금원소의 용해에 의해 움푹패인 형상을 나타내었는데, 움푹패인 형상을 나타내는 (a) 부분의 표면조성을 EDS 분석을 통해 조사한 결과 V이 많이 녹아났으며, 상대적으로 Ti이 enrich되어 있었다. 이로부터 V의 용해반응에 의해 전극의 표면 형상과 조성이 변화(Ti-enrich)되는 것을 알 수 있었으며, 이러한 표면특성 변화가 퇴화를 일으킨다고 생각된다.

전극의 표면조성 농도변화를 좀더 자세히 살펴보기 위해 AES 분석을 하였다. Fig. 10

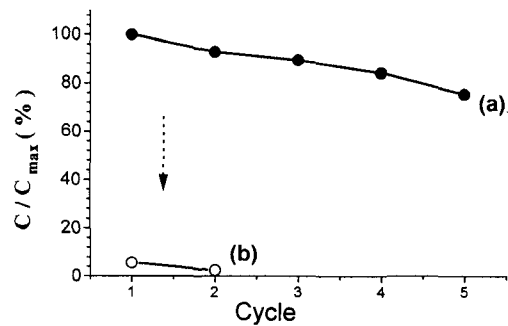


Fig. 8. Effect of immersion of electrode in KOH electrolyte on the discharge capacity of  $V_{0.66}Ti_{0.22}Ni_{0.12}$  alloy electrode (a) no immersion (b) after immersion for 6 days.

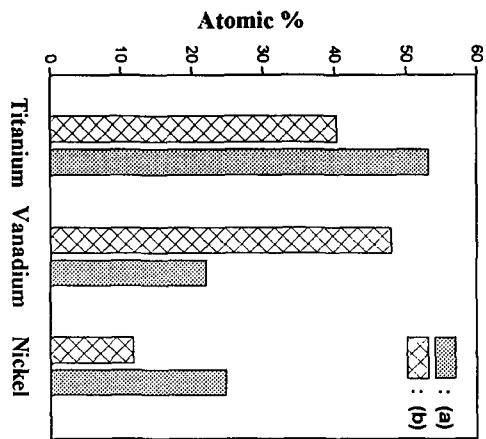


Fig. 9. Surface morphology and EDS analysis for  $V_{0.66}Ti_{0.22}Ni_{0.12}$  alloy electrode after degradation.

은 퇴화 후 전극의 수소저장합금 표면에 대한 표면으로부터 깊이 방향으로의 조성을 보여주는 것이다. V이 표면에서 내부까지 많이 녹아났으며, 표면근처에서 Ti이 enrich되어 있었고, 또한 oxygen이 표면에서 내부까지 많이 존재하고 있는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 사용된 PH14의 KOH 전해질에서

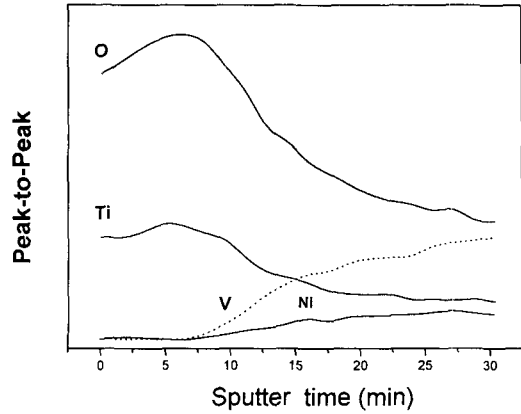


Fig. 10. AES depth profile of the  $V_{0.66}Ti_{0.22}Ni_{0.12}$  alloy electrode after degradation.

Ti-oxide는  $TiO_2$ 로 존재하기 때문에[7] AES분석결과에서 표면층의 Ti는  $TiO_2$ 로 존재함을 알 수 있다. 그리고 전해질에서 구성원소들의 용출로 인해  $TiO_2$ 층 아래에는 Ni-rich 영역이 생기는 것을 관찰할 수 있다. 일반적으로 수소저장합금 표면에 Ni-rich 영역이 존재할 경우 수소 흡수-방출에 대한 촉매 역할을하여 전극 특성이 향상되는 것으로 보고 되고 있다[9]. 그러나 V-Ti-Ni 합금의 경우 이러한 Ni-rich 영역위에  $TiO_2$ 층이 존재하기 때문에 Ni-rich 영역에 의한 특성 향상 보다는  $TiO_2$ 에 의한 전극 퇴화가 지배적인 것으로 생각된다. 즉, 충/방전 사이클동안 수소저장합금 표면에 passive한 Ti-oxide ( $TiO_2$ )가 형성되고 점차 성장하는데 이는 Electrochemical Impedance Spectroscopy를 이용한 실험결과 전극반응의 내부저항(접촉 저항과 계면반응저항)의 증가로부터 알수있었다[13]. 이러한 Ti-oxide( $TiO_2$ ) film은 전기전도도가 매우 낮으며[10], 또한 수소에 대한 diffusivity도 낮기[11,12] 때문에 충/방전 사이클에 따라 방전용량이 급격히 감소하는 것으로 생각된다.

이상의 결과로부터 V-Ti(V-rich)계 수소

저장합금을 Ni-MH 2차전지의 음극활물질로 이용하기 위해서는 충/방전 사이클동안 V의 용해반응과 TiO<sub>2</sub> 형성을 억제할 수 있는 개선방안이 먼저 강구되어야 할 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

V-Ti 수소저장합금을 기초(base)로 하여 제조한 전극의 충/방전 실험결과 10사이클 이내에 방전용량이 감소하는 퇴화(degradation) 현상이 일어났다. 전해질내의 조성분석 결과 Ti에 비해 V의 용해된 양이 매우 많은 것을 알 수 있었으며, 이러한 용해반응이 전극표면 형상(morphology)과 조성을 변화(Ti-enrich)시키는 것으로 나타났다. 이로 인해 전극표면에서 존재하는 passive한 Ti-oxide(TiO<sub>2</sub>)는 전기전도도가 매우 낮으며, 또한 수소에 대한 diffusivity도 낮기 때문에 충.방전 사이클에 따라 방전용량이 급격히 감소하는 것으로 보인다.

#### 감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 학술연구 조성비(신소재 분야)의 지원으로 수행된 결과의 일부로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] H.F. Bitter and C.C. Badcock, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 193C.
- [ 2 ] J.J.G. Willems and K.H. J. Bushow, J. Less-Common Met. 129 (1987) 13.
- [ 3 ] A.Y. Esayed and D.O. Northwood, Int. J. Hydrogen Energy 17 (1992) 41.
- [ 4 ] A. Kagawa, E. Ono, T. Kusakabe and Y. Sakamoto, J. Less-Common Met. 172/174 (1991) 64.
- [ 5 ] D.M. Kim, K.Y. Lee and J.Y. Lee, J. Alloy and Compounds. 231 (1995) 650.
- [ 6 ] M. Tsukahara, K. Takahashi, T. Mishima, T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama and I. Uehara, J. Alloy and Compounds. 226 (1995) 203.
- [ 7 ] D.A. Jones, Principles of prevention of corrosion, Maxwell Macmillan International editions, (1992) p. 76-79.
- [ 8 ] M. Pourbaix ATLAS of Electrochem. Equilibria in Aqueous Solutions by National Association of Corrosion Engineers, (1974).
- [ 9 ] F. Meli and L. Schlaphach, J. Less-Common Met. 172/174 (1991) 1252.
- [ 10 ] J. Desilvestro and O. Haas, J. Electrochemical Society. (1990) 137.
- [ 11 ] O.W. Johnson, S.H. Paek, J.W. Detord, J. Appl. Phys. 46 (1975) 1026.
- [ 12 ] P. Ruetschi and R. Giovanli, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 2663.
- [ 13 ] J.W. Kim, S.M. Lee, H.I. Lee, D.M. Kim and J.Y. Lee, J. Alloy and Compounds, (in press) (1996).