

## Ball milling한 AB<sub>2</sub>계 금속수소화물 전극의 전기화학적 특성

최승준, 심종수, 오세웅, 노 학, 최 전\*, 서찬열, 박충년

전남대학교 금속공학과  
\*한려산업대학교 제철금속학과

### Electrochemical Properties of the AB<sub>2</sub>-type Metal Hydride Electrode Prepared by Ball Milling

Seung-Jun Choi, Jong-Su Shim, Se-Ung Oh, Hak Noh, Jeon Choi\*,  
Chan-Yeol Seo, Choong-Nyeon Park

Dept. of Metallurgical Eng., Chonnam National University  
300 Yongbong-Dong, Puk-Ku, Kwangju 500-757, KOREA  
\*Dept. of Iron & Metallurgical Eng., Hanlyo Sanup University  
Dokryeri 199-4, Kwangyang, Chonnam, KOREA

### Abstract

The electrochemical properties of the AB<sub>2</sub>-type (Zr-Ti-V-Ni-Cr-Co-Mn) metal hydride electrodes prepared by ball milling with AB<sub>5</sub>-type {(LM)Ni<sub>3.6</sub>Al<sub>0.4</sub>Co<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>} (LM : Lanthanum-rich mischmetal) alloy powder as a surface activator were investigated. By ball milling with AB<sub>5</sub> type alloy powder, the activation of AB<sub>2</sub> type metal hydride electrode was accelerated resulting in an increase of discharge capacity from 35% to 85% of the maximum capacity at

the first cycle. As the amount of surface activator increased the activation rate increased, whereas the discharge capacity increased with 10wt% and decreased with 20wt% addition of the surface activator. When the amount of the surface activator was kept constant as 10wt%, the discharge capacity and the activation rate increased with ball milling time up to 20 hours. However beyond 20 hours of ball milling time, they decreased drastically due to the nano-crystallization or amorphization of the alloy powder.

## 1. 서론

Laves Phase로 대별되는 AB<sub>2</sub>계 수소저장합금<sup>1,2)</sup>은 AB<sub>5</sub>계 수소저장합금에 비해 수소저장용량이 높고 그 제조비용이 저렴한 반면, 상대적으로 활성화속도가 느리고 사이클 수명이 짧은 단점을 가지고 있다. 이에 합금표면을 불화 처리하는 방법<sup>3,4)</sup>, KOH에 침지한 후 가열하는 방법<sup>5)</sup>, 표면을 구리 도금하는 방법<sup>6)</sup> 등의 합금 표면처리 방법을 통하여 합금의 활성화 속도를 개선하고 사이클 수명을 증대시키려는 노력이 행해져 왔었다. 그러나 이러한 방법은 합금분말의 표면처리시 유독한 화학약품의 사용 및 수소저장합금의 손실을 일으켜 환경오염의 문제 및 제조비용의 상승을 가져왔다. 따라서 본 연구에서는 이러한 단점을 개선하기 위해 활성화가 용이한 AB<sub>5</sub>계 수소저장합금 분말을 AB<sub>2</sub>계 전극용 수소저장합금 분말에 ball milling법을 이용하여 표면접합시켜 수소저장합금 전극의 방전용량의 감소를 줄이고 활성화 속도를 개선시키고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에 사용된 수소저장합금은 이론 수소저장용량은 우수하나 초기 활성화 특성이 저조한 Zr-Ti-V-Ni-Cr-Co-Mn의 조성을 갖는 AB<sub>2</sub>계 합금을 주합금으로 택하였고 초기 활성화 특성이 우

수한 (LM)Ni<sub>3.6</sub>Al<sub>0.4</sub>Co<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub>의 조성을 갖는 AB<sub>5</sub>계 수소저장합금을 표면활성화제로 택하였다. 이하 주합금과 보조합금으로 칭한다. 이들 합금은 모두 Ar 분위기하에서 아크로를 이용하여 제조하였으며 합금이 균질하게 되도록 5~6회 뒤집어 가며 용해를 실시하였다. 제조된 합금은 기계적으로 분쇄하여 200mesh이하의 분말을 선택하여 혼합분말의 중량비(AB<sub>2</sub> : AB<sub>5</sub>)를 9 : 1에서 8 : 2로 변화시키며 low energy수평볼밀을 사용하여 ball milling을 행하였다. 용기는 300cc 용량의 스테인레스 용기를 사용하였으며 분쇄볼은 3/16인치 스테인레스 볼을 사용하였고 분쇄볼과 혼합 분말의 중량비는 50 : 1이었다. 시료분말의 산화 방지를 위하여 아르곤 가스를 용기 내에 충전한 후 상온에서 100rpm의 속도로 회전시켰으며 각기 다른 ball milling시간에 대해 복합분말 X-선 회절 패턴을 조사하였다. 이렇게 제조된 분말에 10wt%의 Ni분말을 첨가하여 혼합한 후 0.2g을 칭량하여 6 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 가압 성형하여 Disk형태의 전극을 제조하였다. 충·방전 실험은 이전 논문<sup>7)</sup>에 언급된 방법으로 실시하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1에 사용된 수소저장합금의 압력-조성 등은곡선을 나타내었다. 두 합금 모두 상온에서의 평탄압력이 0.1에서 1기압사이에 위치하여 전극용

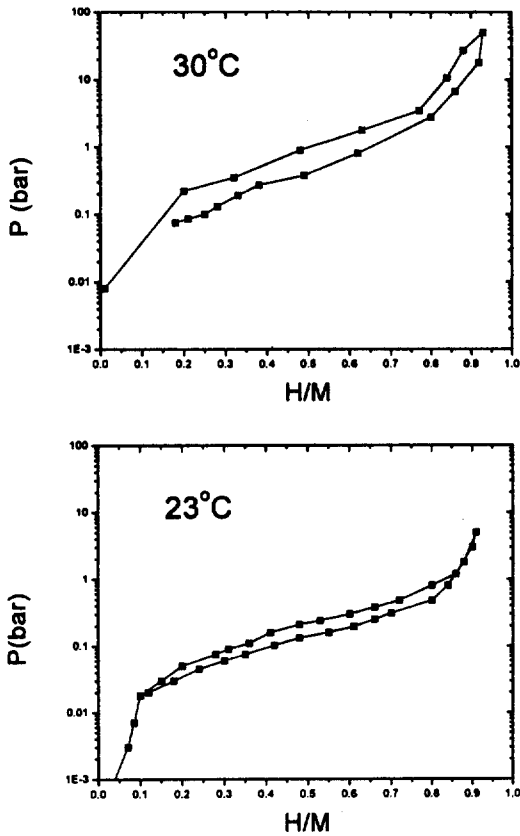
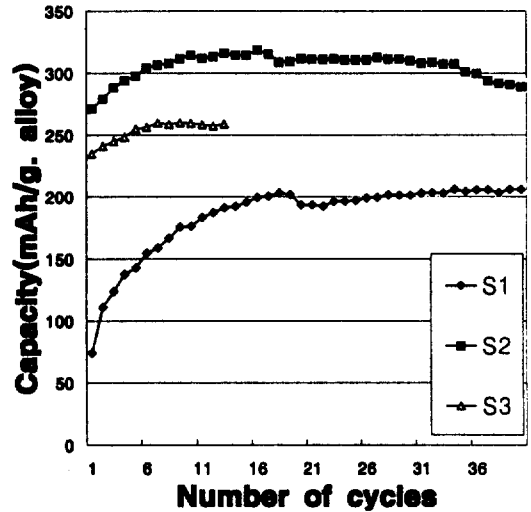


Fig. 1 Pressure-Composition-Isotherm curves of Zr-Ti-V-Ni-Cr-Co-Mn and(LM)Ni<sub>3.6</sub>Al<sub>0.4</sub>Co<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.3</sub> alloys

으로 적합하였으며 주합금의 경우 최대 수소저장 용량(H/M)<sub>max</sub>은 0.93으로 이론 방전용량은 405.3 mAh/g이었다.

Fig. 2는 주합금에 보조합금을 0, 10 및 20 wt% 첨가하여 20시간 동안 아르곤 분위기하에서 ball milling을 행한 전극들의 충·방전 사이클에 따른 방전용량의 변화를 나타낸 것이다. Fig.에서 보면 보조합금을 10wt% 첨가한 복합분말 전극에서 가장 우수한 방전용량을 보여주었으며 보조합금을 10, 20wt% 첨가하여 ball milling한 복합분



S1 : AB2 - 20hr  
 S2 : {AB2 + AB5(10wt%)} - 20hr  
 S3 : {AB2 + AB5(20wt%)} - 20hr

Fig. 2 The discharge capacity of the ball milled composite powder electrodes with different amounts of surface activator.

말 전극들은 첫 번째 사이클에서 각각 최대방전용량의 85, 90%를 보여주어 보조합금을 첨가하지 않은 전극이 첫 번째 사이클에서 최대방전용량의 35%를 보여준 것에 비해 활성화특성이 크게 개선된 것을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 보조합금의 첨가는 전극활물질의 이용율을 높혀 전극의 방전용량을 증가시키지만 과다하게 첨가될 경우 자신의 방전용량이 낮아 오히려 방전용량이 감소한다는 것을 알 수 있다. 또한 보조합금을 첨가하여 ball milling을 행한 전극의 경우 활성화 속도가 촉진되는 이유는 milling 과정에서 활성화가 용이한 보조합금이 분쇄작용에 의해 생긴 주합금의 새로 생겨난 깨끗한 표면에 접합되어 충·방전시 수소원자의 이동통로가 되는 동시에 전극반응

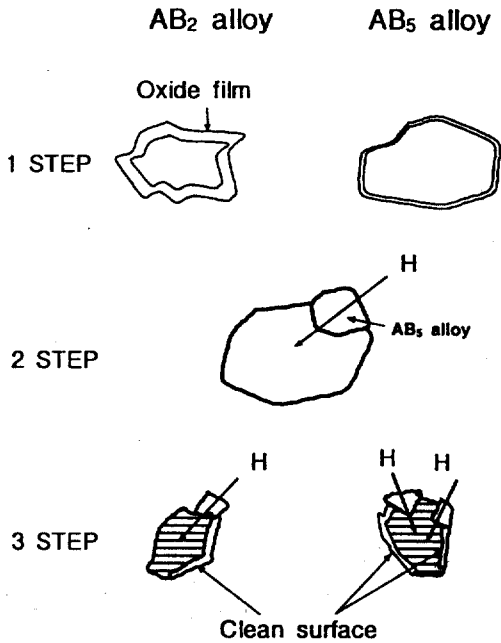
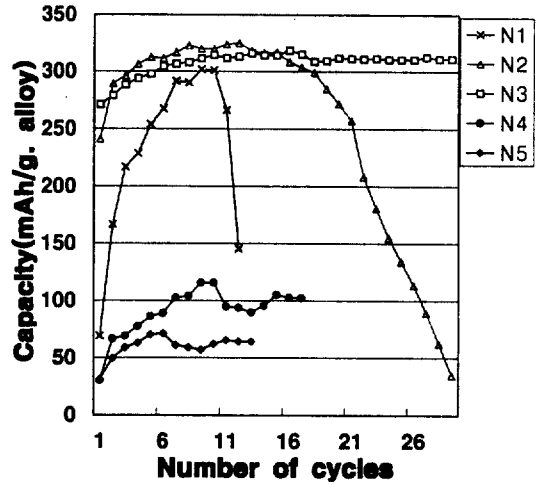


Fig. 3 The activation mechanism of the composite powder electrodes

의 catalytic surface로도 작용하기 때문이라 생각된다. 이와 같은 과정의 모식도를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 4에는 보조합금의 양을 10wt%로 일정하게 한 후 ball milling 시간(1, 4, 20, 40, 80시간)을 변화시켜 제조한 복합분말 전극의 충·방전 사이클에 따른 방전용량의 변화를 나타낸 것이다. Fig.에서 보면 ball milling시간이 증가함에 따라 활성화 속도와 사이클 수명이 증가되는 것을 알 수 있다. 이는 ball milling시간이 증가함에 따라 보조합금과 주합금의 표면 사이의 결합가능성이 높아지고 결합력이 증가하며 분말 입도가 감소하기 때문으로 생각된다. 또한 ball milling시간이 길어짐에 따라 방전용량이 증가하다가 20시간이 지난 후에는 방전용량이 급격히 감소하는데 이는



- N1 : { $AB_2 + AB_5(10wt\%)$ } - 1hr
- N2 : { $AB_2 + AB_5(10wt\%)$ } - 4hr
- N3 : { $AB_2 + AB_5(10wt\%)$ } - 20hr
- N4 : { $AB_2 + AB_5(10wt\%)$ } - 40hr
- N5 : { $AB_2 + AB_5(10wt\%)$ } - 80hr

Fig. 4 The discharge capacity of the composite powder electrodes with various milling time

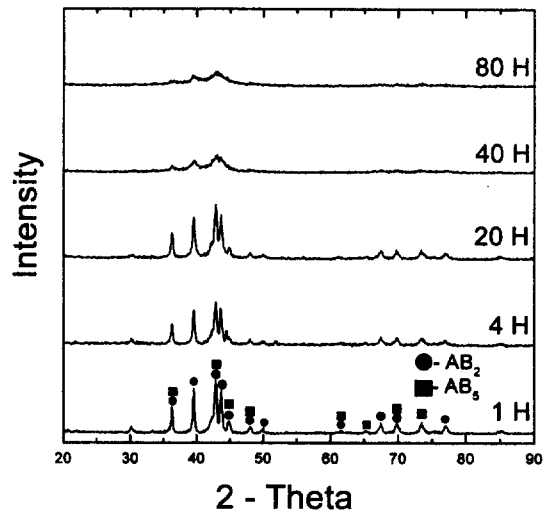


Fig. 5 XRD patterns of the composite powder electrodes with different ball milling time

합금분말이 ball milling에 따라 미세화되다가 20시간이 지난 이후에는 nano결정화 또는 비정질화되어 수소저장용량이 급격히 감소하기 때문으로 생각된다. 이는 Fig. 5에 나타난 ball milling시간에 따른 XRD peak의 변화에서도 알 수 있다. ball milling시간이 20시간이 지난 후 Peak의 intensity가 급격히 감소하고 broadening이 크게 증가하였다.

## 결 론

AB<sub>5</sub>계 합금 분말을 표면활성제로 첨가하여 AB<sub>2</sub>계 수소저장합금을 ball milling함으로써 초기 활성화가 촉진되었고 AB<sub>5</sub>계 합금의 양이 10wt%인 경우 방전용량도 증가하였다. AB<sub>5</sub>계 합금의 양을 10wt%로 일정하게 하고 ball milling시간에 따른 전극 특성의 변화를 조사한 결과 20시간 이내에서 milling시간이 증가함에 따라 활성화 특성 및 사이클 특성이 향상되었다. 이는 ball milling시간이 증가함에 따라 AB<sub>2</sub>계 합금분말과 AB<sub>5</sub>계 합금분말의 결합가능성이 높아지고 결합력이 증가하며 분말입도도 감소하기 때문이다. 그러나 ball milling시간이 20시간이 넘는 경우에는 오히려 활성화 속도도 느리고 방전 용량도 크게 감소하였

다. 이는 milling이 과도해짐에 따라 합금분말이 nano 결정화 또는 비정질화되기 때문이다.

## 참고문헌

1. B. K. Zitos, D. L. Hudson, P. D. Bennett and V. J. Puglisi, *Electrochem. Soc. Proc.*, 92 (1992) 168.
2. T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato, K. Oguro and H. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 795.
3. F. J. Liu, G. Sandrock and S. Suda, *J. Alloys and Compounds*, 190 (1992) 57.
4. F. J. Liu and S. Suda, *J. Alloys and Compounds*, 232 (1995) 212.
5. A. Zuttel, F. Meli and L. Schlapbach, *J. Alloys and Compounds*, 209 (1994) 99.
6. C. N. Park and R. Kirchheim, "A Simple Method of Electroless Copper Plating for the Preparation of Metal Hydride Electrodes", *J. of Alloys and Compounds*, 182:321-330(1992)
7. 박충년, 최승준, 장상민, 박원, 최전, 노학, AB<sub>2</sub>계 금속수소화물 전극의 개발, *한국수소에너지학회지*, 7-1(1996), pp. 117-120