

Zr-based 수소저장합금을 음극으로 사용한 밀폐형 Ni-MH 2차전지의 내압특성에 관한 연구

김동명 · 이 호 · 장국진 · 이재영

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

A study on the characteristics of inner cell pressure for sealed type Ni-MH
rechargeable battery using Zr-based hydrogen storage alloy as anode

Dong-Myung Kim, Ho Lee, Kuk-Jin Jang and 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

Extensive work has been done on investigating the inner cell pressure characteristics of sealed type Ni-MH battery in which Zr-Ti-Mn-V-Ni alloy is used as anode. The inner cell pressure of this type Ni-MH battery much more increases with the charge/discharge cycling than that of the other type Ni-MH battery where commercialized AB₅ type alloy is used as anode. The increase of inner cell pressure in the sealed type Ni/MH battery using

Zr-Ti-Mn-V-Ni alloy system is mainly due to the accumulation of oxygen gas during charge/discharge cycling. The accumulation of oxygen gas arises mainly due to the low rate of oxygen recombination on the MH electrode surface during charge/discharge cycling. The difference of oxygen recombination rate between AB₅ type electrode and Zr-Ti-Mn-V-Ni electrode is caused by the difference of electrode reaction surface area resulting from different particle size after their activation and the difference of surface catalytic activity for oxygen recombination reaction, respectively. After EIS analysis, it is identified that the surface catalytic activity affects much more dominantly on the oxygen recombination reaction than the reaction surface area does. In order to suppress the inner cell pressure of Ni-MH battery where Zr-Ti-Mn-V-Ni is used as anode, it is suggested that the surface catalytic activity for oxygen recombination should be improved.

1. 서론

최근 휴대용 전자기기의 수요가 폭발적으로 증가하고 있으며 전기자동차의 상용화 연구가 급진 전됨에 따라 이들의 power source로써 재충전이 가능한 2차전지에 대한 관심이 고조되고 있다. 현재 2차전지로써 보편화되어 있는 납축전지나 니카드 전지는 에너지 밀도가 낮고 납이나 카드뮴과 같은 중금속으로 인해 환경오염을 야기시킨다는 단점을 갖고 있다^[1-3]. 따라서 기존의 전지를 대체 할 차세대 신형 2차전지의 연구가 미국, 일본을 중심으로 1980년대 중반부터 꾸준히 진행되어 왔으며, 최근 들어 니카드 전지의 Cd 전극을 수소저장 합금(hydrogen storage material or metal hydride (MH))으로 대체한 Ni/MH 2차 전지가 개발되었다^[4-11].

Ni-MH 2차전지는 유해물질을 사용하지 않고 방전전압이 1.2~1.3V로 니카드 전지와 유사하면 서 에너지밀도가 1.5~2배에 이르고 기억효과 (memory effect) 및 수자상(dendrite) 형성이 없는 특성이외에 많은 장점을 갖고 있다. 이와같은 Ni-MH 2차전지의 연구분야는 크게 나누어 에너

지밀도 향상과 성능 향상으로 그 분야로 각각 나누어 볼 수 있다. Ni-MH 2차전지의 성능을 좌우하는 특성들은 크게 나누어 고속충·방전특성과 관련있는 rate-capability, 사용수명과 관련된 cycle life 그리고 사용자의 안전성과 사용수명 모두에 밀접한 관련이 있는 전지내압(inner cell pressure) 특성 등이 있다. 그런데 이들 특성중 전지내의 압력은 전지 자체의 폭발 위험성을 야기 시켜 사용자의 안전과 밀접한 관계가 있으며 또한 현재 상용화되고 있는 전지는 이러한 안전성 문제 때문에 사용중 일정기압 이상으로 압력이 올라가면 가스가 전지 밖으로 방출되도록 설계되어 있다. 그런데 내압을 야기시키는 가스의 source가 전지의 구성물질인 전해질이기 때문에 가스가 방출되면 전지내의 전해질이 고갈되어 전지가 제대로 작동할 수 없게되고 결국 사용수명이 단축되고 만다. 따라서 이와같은 전지내의 내압이 최근 들어 매우 중요한 연구분야로 대두되고 있다.

현재까지 내압에 대한 연구는 크게 나누어 내압을 야기시키는 가스의 종류를 분석하는 연구와 내압특성과 합금표면의 관계를 규명^[12-16]하는 연구에 초점이 맞추어져 있다. 그러나 실험에 사용된

합금의 종류에 따라 내압을 야기시키는 가스의 종류가 다르게 나타나고 있고 또한 내압특성과 합금 표면과의 관계가 현재까지 명확히 규명되지 못한 상태이다.

본 연구팀에서는 이미 1C rate에서 rate capability가 92%이며 방전용량이 약 394mAh/g의 고용량 및 고성능의 특성을 갖는 Zr-based Laves phase의 수소저장합금을 개발한바 있다. 이는 기존의 상용화 된 AB₅형 수소저장합금보다 방전용량이 약 35%이상 향상된 것이며 Zr-based Laves형 수소저장합금의 가장 큰 단점 중에 하나인 rate capability도 상용화된 AB₅형 시스템과 거의 같은 수준을 나타내고 있다. 그러나 이를 상용화하기 위해서는 반드시 밀폐형 전지 내에서의 충/방전시 내압특성을 살펴보아야 한다. 따라서 본 연구에서는 우수한 충·방전특성을 갖는 Zr-Ti-Mn-V-Ni 수소저장합금을 음극으로 사용한 밀폐형 Ni-MH 2차전지를 제작한 후 충·방전속도를 변화시켜가며 내압변화를 측정하고 이를 현재 상용화되어 있는 AB₅형 시스템과 비교 분석한 후 본 합금시스템에서 내압을 야기시키는 가스의 종류를 규명하고 이와같은 내압특성의 변화를 합금의 표면특성과 관련지어 설명하고자 한다.

2. 실험방법

실험에 사용된 Zr-Ti-Mn-V-Ni계 수소저장합금은 99.5~99.7%의 고순도 원소를 사용하여 진공유도 용해를 실시하여 제조하였다. 용고된 ingot 을 공기 중에서 분쇄하고 sieving하여 -400 mesh 크기의 분말을 선택한 후 전극제조시 사용하였다. 전극의 제조형태는 paste type이며, paste는 중점 제인 HPMC solution, binder로써 60wt.% PTFE solution과 503-H 공업용 본드, conductor로써 carbon black 그리고 수소저장합금분말을 혼합하

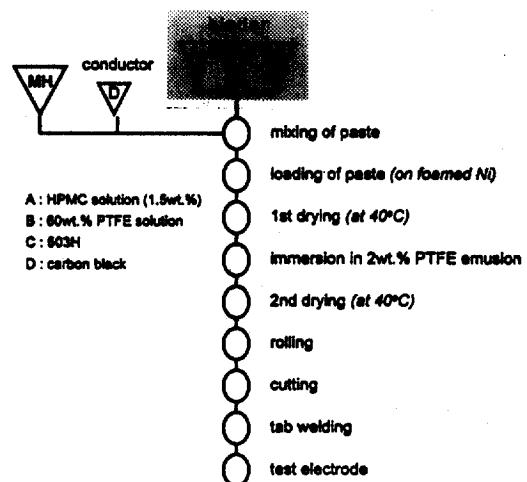


Fig. 1 Schematic diagram of fabrication process for pasted type MH electrode

여 제조하였다. 제조된 paste는 fig. 1에 나타나 있는 일련의 과정을 거쳐 전극으로 제조되었다. 제조된 전극의 특성이 우수하게 나타나게 하기 위해 전극의 방전용량, rate capability 및 cycle life 특성을 조사한 후 이를 토대로 paste의 조성 및 전극의 제조조건을 최적화 하였다. 충·방전시 내압특성을 측정하기 위해 최적화 된 전극을 사용하여 밀폐형 전지를 구성하였다. 밀폐형 전지 제조시 양극용량 제한설계를 하였으며, 음·양극의 비는 1.25이다. 충·방전시 압력측정을 하기 위해 pressure transducer를 장착하였으며 가스분석을 위해 gas port를 설치했다. 압력은 충·방전 및 휴지기(rest time)동안 계속적으로 측정하였다. 충전은 120% 실시하였으며 충전속도는 0.2C, 0.5C 그리고 1C로 변화시켰다. 한편, 방전시 방전종지전압은 0.95V로 하였으며 방전속도는 충전속도와 동일하게 0.2C, 0.5C 그리고 1C로 변화시켜가며 실현하였다. 충·방전이 끝나고 난 후 휴지기로 30분을 주었으며, 모든 실험은 상온인 30°C에서

실시하였다. 전극의 표면 및 morphology를 분석하기 위해 SEM을 사용하였으며 전극의 반응표면적 및 pore의 크기를 측정하기 위해서 penetrometer를 사용하였다. 또한 전극을 이루고 있는 합금의 표면조성을 분석하기 위해 AES depth profiling을 실시하였으며, 가스종류를 분석하기 위해서 Mass spectrometer를 사용하였다. 또한 전기 화학적인 분석을 위해서 EIS분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전극제조조건의 최적화

전극제조조건은 크게 나누어 paste내의 binder 조성과 전극의 두께 그리고 활성화처리 조건을 고려하여 최적화 하였다. paste내의 binder양이 적을 경우에는 충·방전시 전극의 성형성을 유지하기 어려워 활물질인 수소저장합금이 탈락되어 전극이 우수한 성능을 나타낼 수 없다. 따라서 전극 제조시 paste내의 binder양은 매우 중요한 변수다. Fig. 2는 paste를 만들기 위해 HPMC solution과 carbon black에 혼합하는 binder로써 PTFE와 503-H 본드의 양에 따른 전극의 cycle life를 측정한 것이다. PTFE와 503-H 본드의 양이 1.5wt.%이하인 경우에는 전극이 완전히 활성화되지 못하고 중간에 방전용량이 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 binder의 양이 각각 1.8wt.% 혼합된 전극은 싸이클링이 거듭되더라도 탈락되지 않고 방전용량이 계속 유지되는 것을 확인하였다. 실제 전지를 제조할 경우 한정된 공간에 전극을 적층해야 하므로 전극의 두께는 전지의 에너지밀도와도 밀접한 관련이 있다. Fig. 3은 전극두께에 따른 충·방전 싸이클링시 방전용량을 관찰한 것이다. 전극의 두께가 감소할수록 전극의 초기 방전용량이 증가하여 활성화특성이 향상됨을

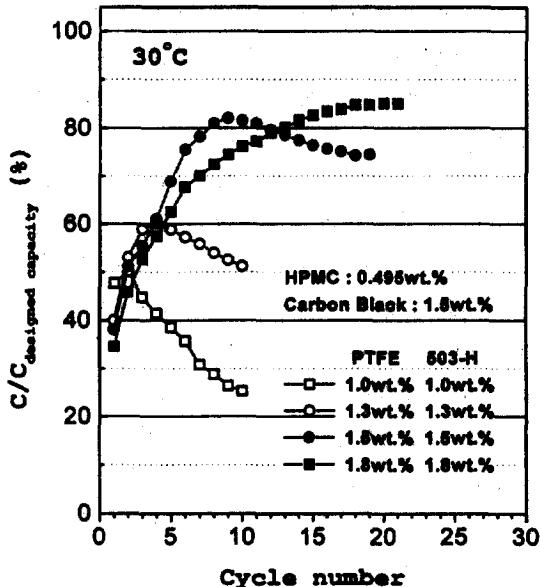


Fig. 2 Binder composition vs. Cycling property

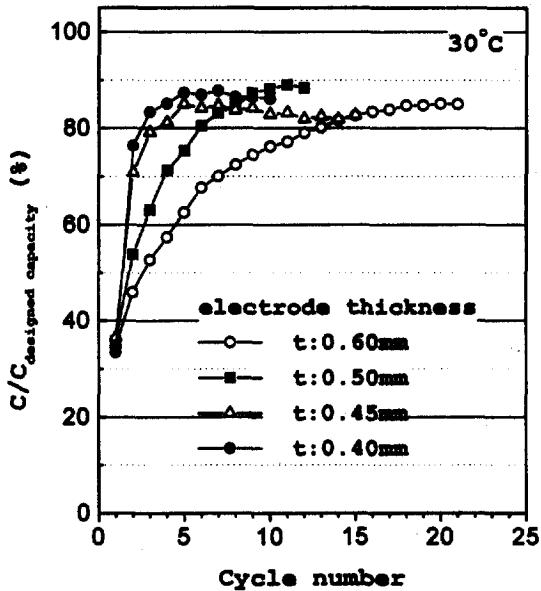


Fig. 3 Electrode thickness vs. Activation property

확인할 수 있었다. 그러나 전극내의 합금의 활성화율은 약 90%미만이므로 전극의 활성화효율을

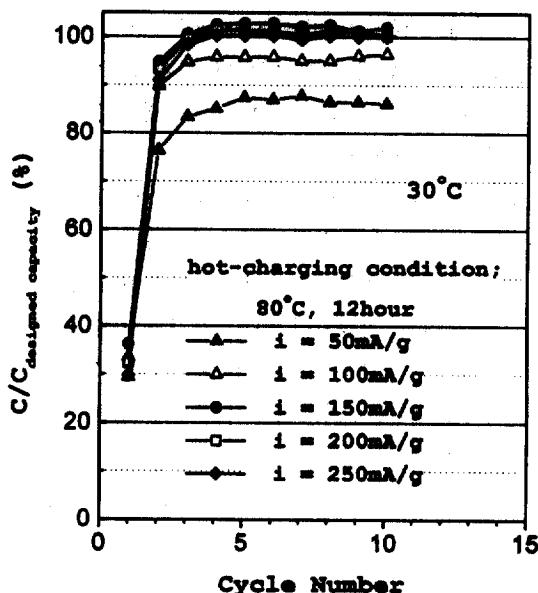


fig. 4 Hot-charging condition vs. Activation property

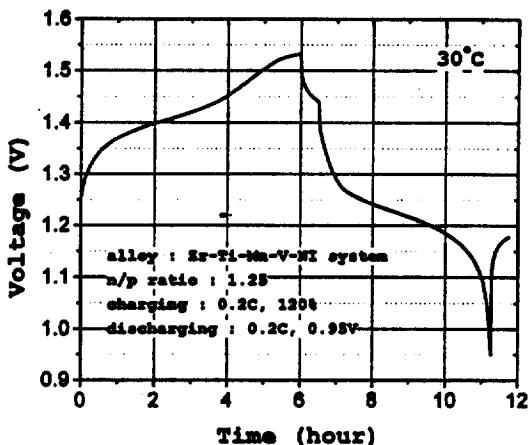


Fig. 5 Charge/discharge curves of full-cell using Zr-Ti-Mn-V-Ni alloy as anode

항상시키기 위해서는 특별한 활성화처리가 요구된다. Fig. 4는 본 실험실에서 개발한 활성화처리방법인 hot-charging방법에 따라 활성화특성을 살펴본 것이다. 온도는 80°C, 처리시간은 12시간에

서 충전전류밀도를 변화시켰다. 전류밀도가 증가함에 따라 활성화율도 증가하여 전류밀도가 150 mA/g이었을 때 활성화율이 거의 100%를 나타내어 전극이 충분히 활성화되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 5는 위에서 수행한 최적의 조건에서 제조된 MH전극과 양극인 Ni(OH)_2 를 1.25의 음·양극 용량비를 갖도록 구성한 후 full-cell을 제작한 하여 충·방전곡선을 측정한 것이다. 방전전압이 약 1.2V이상이며 전형적인 충·방전곡선이 나타남을 확인할 수 있었다.

3-2. 과충전시의 내압증가

Fig. 6은 0.2C 속도로 120% 충전 후 방전하는 과정에서 전압변화와 밀폐형 전지내의 압력변화를 나타낸 것이다. 충전말기에 압력이 급격히 증가하

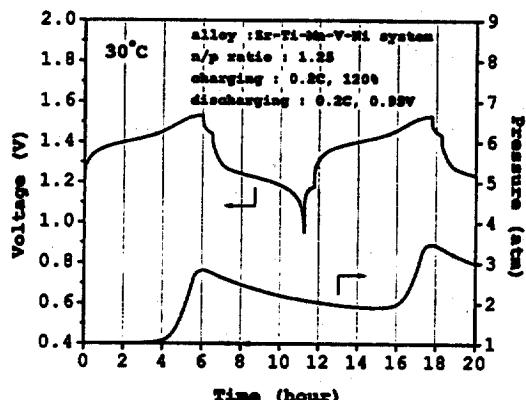


Fig. 6 Changes of cell voltage and pressure during a charge up to 120% at 0.2C rate and a discharge at 0.2C rate to 0.95V using Zr-Ti-Mn-V-Ni alloy at 30°C

다가 충전이 끝나고 난 후 휴지기(rest time)에서부터 압력이 감소하여 방전 및 충전초기까지 계속 압력감소현상이 나타났다. Fig. 7은 충·방전속도에 따른 압력변화를 나타낸 것이다. 충·방전속도

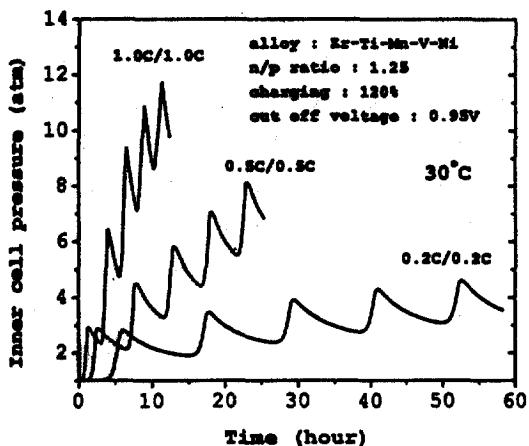


Fig. 7 Charge/discharge rate dependence of the pressure rise during charge/discharge cycles at 30°C

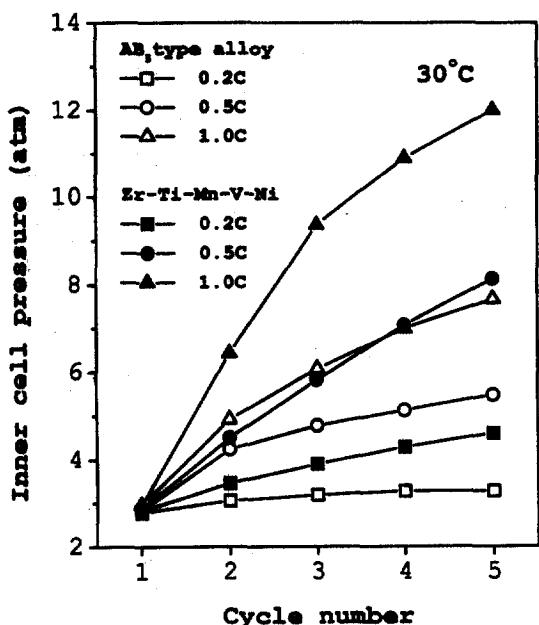


Fig. 8 Comparison of charge/discharge rate dependence of the pressure rise between the cells using AB₅ type alloy and Zr-Ti-Mn-V-Ni alloy during charge/discharge cycles, respectively

가 0.2C에서 1C까지 변화했을 때 모든 경우에서 싸이클링이 진행됨에 따라 압력이 증가하였으며 충·방전속도가 증가함에 따라 점차 압력증가율이 높아졌다. 싸이클링이 거듭됨에 따른 압력증가율 현재 상용화된 합금인 AB₅형 합금을 이용해 제작한 밀폐형 Ni-MH 전지와 비교해 보았다. Fig. 8은 충·방전속도를 0.2C에서 1C까지 변화시켜가며 싸이클링이 거듭됨에 따른 각각의 합금 계로 만든 밀폐형 전지의 내압변화를 나타낸 것이다. AB₅형 합금이나 Zr-based 합금을 이용한 전지 모두 싸이클링이 거듭됨에 따라 내압이 증가함을 알 수 있고 또한 충·방전속도가 증가함에 따라 내압증가율이 높아짐을 확인할 수 있었다. 그러나 싸이클링시 내압증가율은 Zr-based 합금을 이용한 전지가 AB₅형 합금을 사용한 전지보다 훨씬 높게 나타났다. 따라서 이와같이 두 합금시스템을 사용한 전지에서 각각 다르게 나타나는 내압특성 분석하기 위해 우선 내압을 야기시키는 가스분석을 실시하였다.

3-3. 가스분석

Fig. 9는 두 합금시스템을 사용한 전지에서 각각 1, 3, 5번째 싸이클에서 충전종료 후 전지내의 가스종류 및 분율을 분석한 결과이다. 전지내의 가스는 분석결과 수소, 산소, 질소의 3종류 가스로 구성되었음을 알 수 있었다. 그중 질소의 경우는 전지조립을 대기 중에서 실시하였기 대기로부터 유입된 것이다. 따라서 중요한 것은 수소와 산소 양의 변화이다. 우선 수소의 경우, 두 종류의 전지 모두 싸이클이 진행됨에 따라 점차 그 양이 유사한 경향을 나타내며 증가하다가 포화상태에 이르는 것을 확인하였다. 그러나 산소의 경우, AB₅형 합금을 사용한 전지는 싸이클이 거듭됨에 따라 급격히 그 양이 감소하였으나, Zr-based 합금을 사

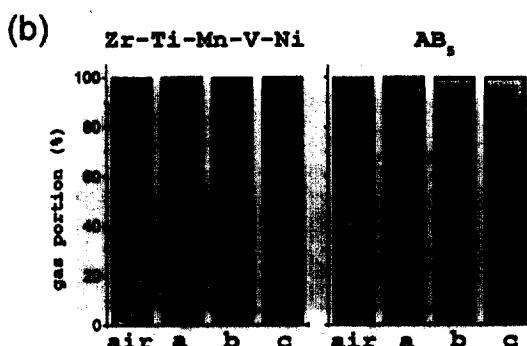
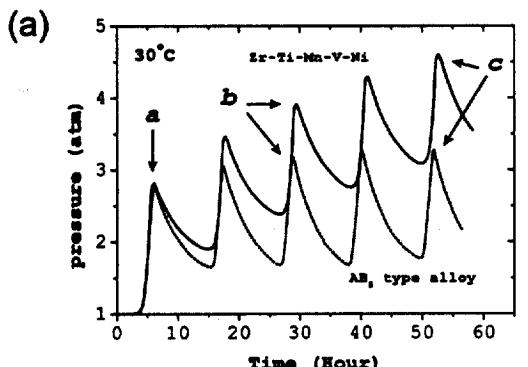


Fig. 9 Composition of gas produced after a 120% charging at various cycles at 30°C for the cells using AB₅ type alloy and Zr-Ti-Mn-V-Ni alloy; (a) pressure change during cycles; (b) composition of gas at each cycle

용한 전지의 경우에는 오히려 그 양이 증가함을 알 수 있었다. 따라서 Zr-based 합금을 이용한 전지에서의 내압증가율이 AB₅형 합금을 이용한 전지보다 높은 주요원인은 싸이클링시 전지 내에 산소가 축적되어 그 양이 증가하기 때문이라 할 수 있다.

일반적으로 충전시 전지의 음·양극에서 일어나는 반응은 각각 다음의 (1), (2)와 같다.

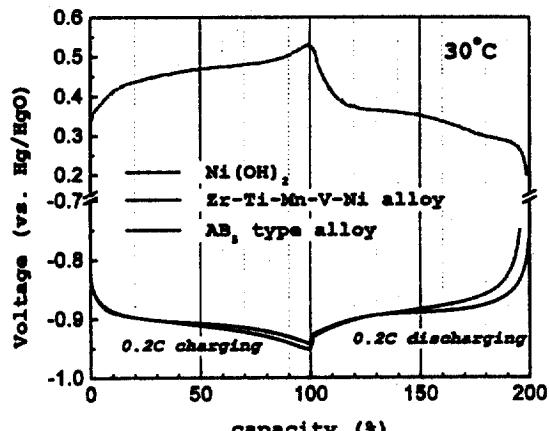
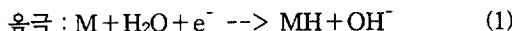
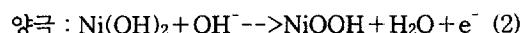
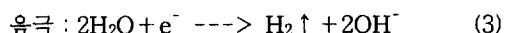


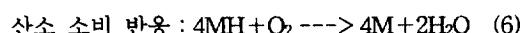
Fig. 10 Charge/discharge curves of Ni(OH)₂, Zr-Ti-Mn-V-Ni alloy and AB₅ type alloy at the charge/discharge rate of 0.2C, respectively



그러나 충전이 끝나고 과충전이 시작되면 음극을 이루고 있는 수소저장합금이 더 이상 물과 반응할 수 없으며 또한 양극인 Ni(OH)₂ 역시 반응에 참여할 수 없어 다음의 (3), (4)와 같은 반응이 일어나 음극에서 수소가 양극에서는 산소가 발생하게 되고 점차 전지내의 압력이 상승하게 된다.



그러나 이렇게 과충전시 발생된 수소 및 산소는 이론적으로는 MH전극표면에서 다음의 (5), (6)과 같은 각각의 수소 및 산소소비반응에 의해 모두 소멸하여 내압이 감소하여야 한다.



그러나 실제 전지 반응에서는 각 전극을 이루

고 있는 수소저장합금과 Ni(OH)_2 의 이론치보다 낮은 충전효율의 문제로 인해 과충전단계에 도달하기 전에 이미 충전단계에서도 각각의 전극에서 수소 및 산소의 발생이 일어나고 또한 발생된 수소나 산소가 MH전극에서 각각의 소비반응이 제대로 일어나지 않아 싸이클링이 거듭됨에 따라 내압이 증가할 수 있다. 따라서 본 실험에서 사용한 전지의 경우에도 충전효율과 각 가스의 소비반응이 내압에 미치는 영향을 조사할 필요가 있다. Fig. 10은 Ni(OH)_2 전극과 Zr-based 수소저장합금 전극 그리고 AB_5 형 수소저장합금전극의 충전효율을 측정하기 위해 각각의 전극을 0.2C로 100% 충전하고 0.2C로 0.95V 종지전압까지 방전하여 얻은 충·방전곡선 결과이다. 양극인 Ni(OH)_2 전극의 경우, 100% 충전후 방전용량이 충전용량의 약 99%를 나타내었고 따라서 이 전극의 0.2C의 전류밀도에서 충전효율은 약 99%라고 할 수 있다. 또한 음극인 AB_5 형 합금과 Zr-based 합금의 경우, 충전효율이 각각 95%, 100% 정도로써 매우 우수한 특성을 나타내었다. 따라서 본 실험에서 사용된 전지의 경우 전지의 내압을 야기시키는 수소 및 산소는 충전시 발생되는 것이 아니라 주로 과충전시 발생된다고 할 수 있다. 한편, 전지의 방전과 충전초기시에 나타나는 가스소비반응을 살펴보기 위해 충전말기에 압력이 최고로 높아졌을 때와 방전이 끝나고 충전초기까지 압력이 최소로 감소하였을 때에 대해 각각 가스분석을 실시하였다. Fig. 11은 AB_5 형 수소저장합금을 이용한 전지와 Zr-based 수소저장합금을 이용한 전지에서의 가스소비반응을 관찰하기 위해 가스분석을 실시한 결과이다. 두 전지 모두 충전말기에는 전지 내에 존재하는 가스의 구성비가 거의 비슷함을 알 수 있다. 그러나 가스소비반응이 완료된 후의 전지 내에 존재하는 수소, 산소 및 질소가스의 구성비는 서로 다르게 나타남을 알 수 있다. 즉,

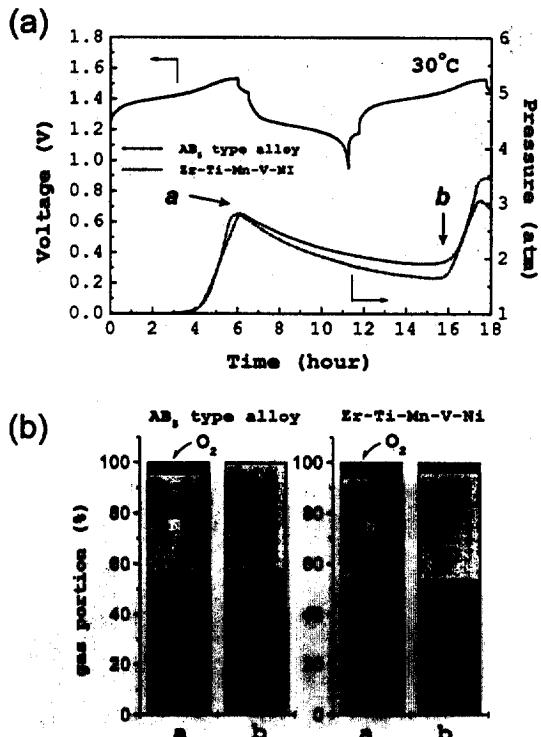


Fig. 11 Composition of gas produced after a 120% charging at first cycle and at the point which is supposed to be end-stage of recombination process for the cells using AB_5 type alloy and Zr-Ti-Mn-V-Ni alloy; (a)pressure change during cycles ; (b) composition of gas at each point

AB_5 형 수소저장합금을 이용한 전지에서는 수소만이 존재하고 산소가 완전히 소멸됨을 확인할 수 있었다. 그러나 Zr-based 수소저장합금을 이용한 전지에서는 산소가 거의 소멸되지 않고 남아 있는 상태이다. 따라서 각각의 두 합금시스템을 이용한 전지에서의 내압차이는 산소 소비반응정도의 차이에 기인됨을 확인할 수 있었다. 이와같은 산소 소비반응은 주로 MH합금표면의 특성과 관련되어

있다고 보고되고 있다. 따라서 각각의 두 전극의 합금표면에 대한 분석이 필요하다.

3-4. 전극표면분석

MH 전극의 표면에서 발생하는 산소소비반응에 영향을 미치는 인자로는 MH 전극의 반응표면적과 단위면적에 대한 catalytic activity라 할 수 있다. 따라서 각각의 두 전극에 대해서 완전히 활성화 된 후 반응표면적과 표면의 조성을 분석하기

Table 1 Comparison of electrode surface area between Zr-Ti-Mn-V-Ni and AB₅ type alloy

	Zr-Ti-Mn-V-Ni electrode	AB ₅ type electrode
average pore diameter (μm)	0.0545	0.0543
total pore area (m^2)	1.184	1.879

* total pore area per unit square centimeter of apparent electrode

위해 penetrometer를 이용하여 전극의 기공 및 표면적을 측정하고 AES depth profiling을 통한 표면조성분석을 실시하였다. 표 1은 각각의 합금을 사용하여 제조한 전극의 활성화 후 전극내 존재하는 기공의 평균크기와 전극표면적을 나타내고 있다. 두 전극의 기공평균크기는 거의 차이가 없었으나 반응표면적의 경우 AB₅합금을 사용하여 제조한 전극이 Zr-based 합금을 사용하여 제조한 전극보다 약 60%정도 넓게 나타났다. 한편 전극의 표면적은 활성화과정중 합금분말의 분쇄정도에 따라 결정된다고 보고되고 있다^[17]. 따라서 각각의 두 합금에 대해서 완전히 활성화 된 후 합금분말

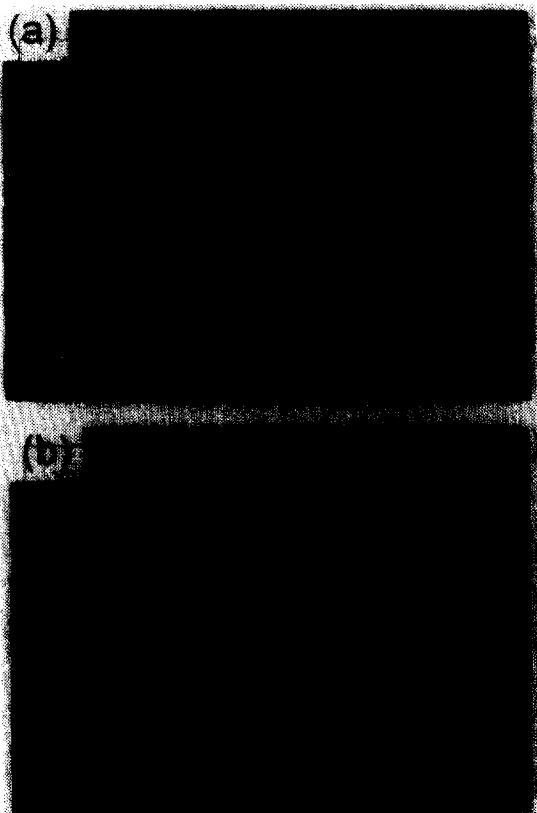


Fig. 12 The particle morphologies of (a) AB₅ type alloy and (b) Zr-Ti-Mn-V-Ni alloy after being fully activated

크기를 SEM분석을 통해 측정하였다. Fig. 12는 AB₅형 합금과 Zr-based 합금의 활성화 후의 합금분말의 모습을 나타낸 것이다. AB₅형 합금의 경우가 Zr-based 합금보다 분쇄된 정도가 심해 분말의 크기가 작게 나타남을 확인할 수 있었다. 따라서 두 전극의 반응표면적의 차이는 두 합금의 활성화 후 분말의 크기차이에 기인됨을 알 수 있었다. Fig. 13은 완전히 활성화 된 두 전극의 합금에 대해 표면의 조성을 분석하기 위해 AES depth profiling을 실시한 결과이다. 두 합금 표면에 비슷한 Ni-enriched 영역이 나타나고 있다.

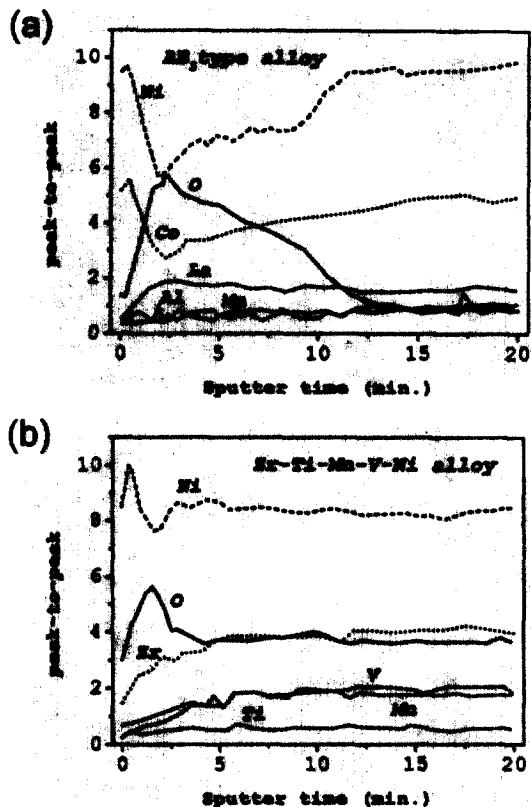


Fig. 13 The AES depth profiling of (a) AB₅ type alloy and (b) Zr-Ti-Mn-V-Ni alloy after being fully activated

또한 AB₅형 합금의 경우에는 Co 원소도 enriched 되어 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 표면에서의 oxygen 농도는 Zr-based 합금이 AB₅형 합금 보다 높게 나타났으며 합금내부로의 oxygen penetration depth 역시 Zr-based 합금이 깊게 나타났다. 즉 Zr-based 합금의 경우 AB₅형 합금 보다 표면에서의 oxide 두께가 두꺼우며 표면에 metallic Ni의 존재가능성이 낮음을 알 수 있다. 한편 D.Y. Yan^[13] 등의 보고에 의하면 표면에 존재하는 metallic Ni cluster는 산소소비반응에 대한 catalytic activity를 갖는다고 보고하고 있어

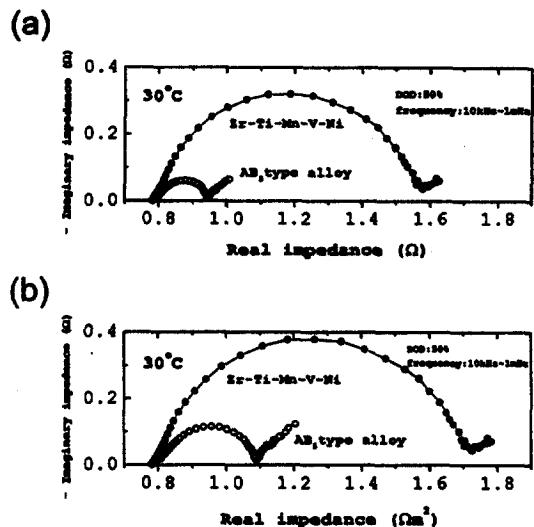


Fig. 14 The electrochemical impedance spectroscopy of each electrode ; (a) before being normalized with reaction surface area ; (b) after being normalized with reaction surface area

이들의 연구결과를 바탕으로 위의 결과를 해석하면 Zr-based 합금이 AB₅형 합금보다 산소소비반응에 대한 catalytic activity가 낮음을 알 수 있다. Zr-based 합금의 경우, 산소소비반응에 영향을 미치는 반응표면적이나 catalytic activity 등이 모두 AB₅형 합금보다 낮은 값을 보이고 있는데 이들 두 인자중 어느 인자가 더 많은 영향을 미치는지를 확인하기 위해 EIS 분석을 실시하였다. Fig. 14 (a)는 각각의 합금을 사용하여 제조한 전극에 대해 DOD 50%에서의 EIS 분석결과이다. 예측하던 대로 Zr-based 합금의 반응저항성분이 AB₅형 합금보다 큰 값을 나타내고 있음을 관찰할 수 있었다. 그러나 이 저항값은 전체 전극에 대한 것이므로 반응표면적을 고려하지 않은 값이다. 따라서 이와같은 반응표면적 인자를 제거하기 위해 이 결과를 앞서 측정한 각각의 반응표면적으로 표

준화하여 단위 합금표면의 반응저항을 조사할 필요가 있다. Fig. 14 (b)는 EIS 측정결과를 반응표면적으로 표준화한 값이다. 두 합금사이의 반응저항의 차이가 조금 감소하였으나 Zr-based 합금의 반응저항성분이 AB₅형 합금보다 훨씬 큰 값을 나타내고 있다. 즉 AB₅형 합금이 Zr-based 합금보다 단위합금표면당 catalytic activity가 크게 우수함을 알 수 있었다. 결론적으로 Zr-based 합금의 산소소비반응에는 반응표면적보다 단위 합금표면의 catalytic activity가 더 크게 영향을 미침을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구실에서 개발한 Zr-Ti-Mn-V-Ni 수소저장합금을 사용하여 밀폐형 Ni-MH 2차전지를 제작한 후 내압특성을 분석한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Zr-Ti-Mn-V-Ni 수소저장합금을 이용한 Ni-MH 전지의 싸이클링시 내압증가율은 AB₅ type의 수소저장합금을 이용한 Ni-MH 전지 보다 높았다.
2. Zr-Ti-Mn-V-Ni 수소저장합금을 이용한 Ni-MH 전지의 싸이클링시 내압증가율이 AB₅ type의 수소저장합금을 이용한 Ni-MH 전지 보다 높은 이유는 주로 산소가스의 양이 증가함에 따른 것이다.
3. 싸이클링이 거듭됨에 따른 산소가스양의 증가는 Ni(OH)₂극의 충전효율의 저하에 의한 것이 아니라 Zr-Ti-Mn-V-Ni 수소저장합금 표면에서의 산소소비반응이 잘 일어나지 않기 때문이다.
4. Zr-Ti-Mn-V-Ni 수소저장합금 표면에서 산소소비반응이 AB₅ type의 합금보다 잘 일어

나지 않는 이유는 합금이 완전히 활성화 된 후의 합금분말크기 차이에 기인된 두 전극의 반응 표면적 차이와, 각 합금의 표면에서의 metallic Ni과 oxygen 농도의 차이에 기인된 catalytic activity 차이에 의한 것이다.

5. EIS 분석결과, 산소소비 반응에 영향을 미치는 인자는 전극의 반응표면적보다는 합금표면에서의 catalytic activity가 더욱 크게 영향을 미치는 것을 확인했다.
6. Zr-Ti-Mn-V-Ni계 수소저장합금의 내압특성을 향상시키기 위해서는 합금표면의 catalytic activity를 향상시켜야 한다.

참 고 문 헌

1. J.O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager and R. E. White, 'Comprehensive Treatise of Electrochemistry', Vol.3 (1981)
2. B. M. Barnett and S. D. Wolsty, 10th international seminar on primary and secondary batteries technology and applications, Florida, March 1-4, (1993)
3. H. Kaiya, 10th international seminar on primary and secondary batteries technology and applications, Florida, March 1-4, (1993)
4. T. Kitamura and C. Iwakura, *Electrochimica Acta*, Vol.27, No.12, 1723 (1982)
5. H. Tamura and C. Iwakura, *J. Less-Common Metals*, Vol.89 (1983) 567
6. S. Wakao, H. Nakano and S. Chubachi, *J. Less-Common Metals*, 104 (1984) 385
7. J. J. G. Willems and K. H. J. Buschow, *J. Less-Common Metals*, 129 (1987) 13
8. D. E. Hall, J. M. Sarver and D. O. Gothard, *Int. J. Hydrogen energy*, Vol.13, No.9, 547

- (1988)
- 9. T. Sakai, H. Miyamura and H. Ishikawa, Zeit. Phys. Chem., Bd. 164, S. 1539 (1989)
 - 10. S. R. Kim and J.Y. Lee, J. Alloys and Compounds, 210 (1994) 109-113
 - 11. H. H. Lee, K. Y. Lee and J. Y. Lee, J. Alloys and Compounds, 239 (1996) 63-70
 - 12. M. Kanda, M. Yamamoto, K. Kanno, Y. Satoh, H. Hayashida, J. Alloys and Compounds, 172-174 (1991) 1227-1235
 - 13. D. Y. Yan, J. Alloys and Compounds, 209 (1994) 257-261
 - 14. M. Hirota, S. Wada, R. Nagai and K. Kajita, Proceedings of the Symposium on Hydrogen Storage Materials Batteries and Electrochemistry, vol. 92-5, 210-219
 - 15. K. Nakamoto, Y. Umehara, T. Murata and M. Yamachi, Proceedings of the 36th battery symposium in Japan, pp381-382
 - 16. T. Sakai, A. Yuasa, H. Ishikawa, H. Miyamura and N. Kuriyama, J. Alloys and Compounds, 172-174 (1991) 1194-1204
 - 17. D. M. Kim, S. M. Lee, J. H. Jung, K. J. Jang and J.Y. Lee, J. Electrochem. Soc. (1997) in press

Acknowledgements

This work was conducted under research and development programs on "a development of metal hydride anode for high performance secondary battery" in the G7 projects sponsored by Ministry of Science and Technology(MOST) and Dukeun Industrial Co., Ltd. We also wish to express their thanks to the Research Center for Hydrogen Energy, KAIST for financial support for a part of this work.