

NI-MH 전극용 AB₂계 수소저장합금의 불밀링 처리에 의한 표면개질 연구

문웅기, 박충년[†], 유정현, 박찬진, 최 전**
*전남대학교 신소재공학부, **한려대학교 신소재공학부

Surface Modification of AB₂ Type Hydrogen Storage Alloys by Ball Milling for Ni-MH Battery

Hong-Gi Moon, Choong-Nyeon Park[†], Joung-Hyun Yoo, Chan-Jin Park, Jeon Choi**

*Dept. of Materials Sci. & Eng., Chonnam National University, Yongbong-Dong, 300,
Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea

**Dept. of Advanced materials Eng., Hanlyo University, Dokrery, 199-4,
Kwangyang, Chonnam, 545-704, Korea

ABSTRACT

In order to improve the activation properties of the AB₂ type hydrogen storage alloys for Ni-MH battery, the alloy surface was modified by employing high energy ball milling. The Zr_{0.54}Ti_{0.45}V_{0.54}Ni_{0.87}Cr_{0.15}Co_{0.21}Mn_{0.24} alloy powder was ball milled for various period by using the high energy ball mill.

As the ball milling time increased, activation of the AB₂ type composite powder electrodes were enhanced regardless of additives. When the ball milling time was small discharge capacities of the AB₂ type composite powder electrodes increased with the milling time. On the other hand for large milling time it decreased with increasing milling time. The maximum discharge capacity was obtained by ball milling for 3-4 min.

KEY WORDS : hydrogen storage alloy(수소저장합금), high energy ball milling(고에너지 불밀), Ni-Mh battery(Ni-Mh 전지), surface modification(표면 개질)

1. 서 론

Ni-MH전지의 음극재료로서 상용화된 AB₅계 수소저장합금은 다른 전극특성은 매우 우수하나 단위무게 당 방전용량(수소저장용량)이 낮다는 단점이 있다¹⁻⁵⁾. 따라서 이보다 수소저장용량이 큰 AB₂계나 A₂B계 수소저장합금을 사용하고자 하는

연구가 활발히 진행되고 있다. AB₂계 수소저장합금 전극은 AB₅계 전극에 비해 에너지 밀도는 높으나 초기활성화가 어렵다는 단점이 있고, A₂B계 수소저장합금 전극은 이론방전용량이 1000 mAh/g으로 아주 높지만, 전지수명(cycle life)이 짧고, 활성화가 쉽지 않으며, 고율방전에 어려움이 있다. 이를 개선하기 위한 방법으로는 합금원소 치환법과 표면 개질화방법이 있으며, 후자의 경우 다시

[†]Corresponding author : cnpark@chonnam.ac.kr

표면 도금법⁶⁻⁷⁾과 표면 활성화제 첨가법으로 나눌 수 있다.

표면활성화제 첨가법은 표면개질을 요하는 수소저장합금 분말과 초기 활성화 특성이 우수한 AB₅계 수소저장합금 분말 또는 순금속 분말을 혼합하여 볼밀링(ball milling)함으로써 수소저장합금 분말표면에 활성화제 분말을 기계적으로 접합시키는 방법이며⁸⁻⁹⁾, 저에너지 볼밀을 사용하여 표면활성화제 첨가방법을 연구한 결과를 찾아볼 수 있다¹⁰⁻¹¹⁾. 그러나 저에너지 볼밀법은 복합분말 제조에 필요한 시간이 너무 길고 균일한 복합분말을 얻기가 어려우며, 분쇄물의 장입량 증대로 값비싼 합금의 손실량이 많아지는 문제가 있다.

본 연구에서는 AB₂계 AB₅계 복합분말 제조에 대한 실용성을 높이기 위해 저에너지 볼밀 대신 고에너지 볼밀을 사용함으로써 복합분말 제조 시간을 단축하고, 표면활성화제로서 AB₅계 합금외에도 Ni이나 Cu순금속 분말을 첨가하여 이들이 AB₂계 합금분말의 표면 개질화 및 전극특성에 미치는 영향을 조사하였고, 볼밀에 의한 전극의 수명에 대한 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

아르곤 분위기 하에서 아크 용해에 의해 보턴 타입(20 g)의 합금 잉곳을 제조하였으며, 조성을 균일하게 하기 위하여 잉곳을 뒤집어 가면서 5번 용해하였다. 공기 중에서 기계적 분쇄를 행한 후 -200~+325 mesh의 시료를 사용하여 고에너지 볼밀(SPEX8000)을 하였다. Jar는 내용적 65 cc 용량의 스테인리스강으로 만든 용기를 사용하였고, 분쇄볼은 3/16 인치 스테인리스강 볼을 사용하였다. 분쇄볼과 혼합분말의 중량비는 25:2로 고정하였으며 혼합분말의 중량비(AB₂:AB₅)는 9:1로 하였고, 1분에서 60분까지 볼밀링 시간을 변화시키면서 볼밀링을 실시하였다^{12,13)}.

결정구조를 분석하기 위하여 32 μm 이하의 시료를 사용하여 Cu Kα에 의한 XRD(X-ray diffraction) 패턴을 측정하였으며, 조직을 관찰하기 위하여

SEM(Scanning Electron Microscope) 및 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석을 행하였다.

전극의 초기활성화 상태 및 충 방전 특성을 알아보기 위하여 반쪽전지 실험을 하였으며 전극은 펠릿(pellet) 타입으로 제조하였다. 충·방전 사이클 실험은 정전류 조건하에서 실시하였고 활성화를 용이하게 하기 위하여 처음 10사이클 동안은 10 mA로 충 방전을 반복하였으며, 활성화가 끝난 10사이클 이후에는 15 mA로 충 방전을 반복하였다. 또한 전극 수명 시험할 경우에는 초기 활성화 이후 충 방전전류를 63 mA로 하였다.

3. 결과 및 고찰

주합금인

AB₂계

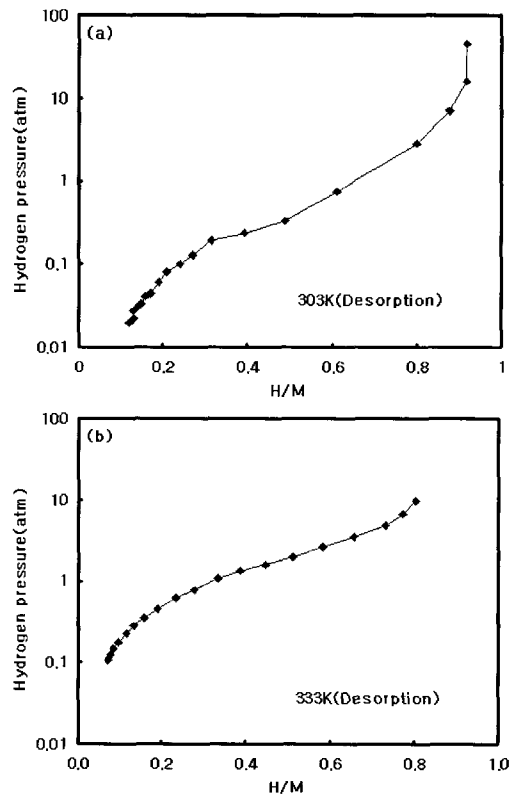


Fig. 1 P-C isotherms of the a) $Zr_{0.54}Ti_{0.45}V_{0.54}Ni_{0.87}Cr_{0.15}Co_{0.21}-Mn_{0.24}$ and b) $(LM)Ni_{3.6}Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}$ alloys

Zr_{0.54}Ti_{0.45}V_{0.54}Ni_{0.87}Cr_{0.15}Co_{0.21}-Mn_{0.24} 합금과 표면 활성화제인 AB₅계(LM)Ni_{3.6}-Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}합금에 대해 볼밀링 전 측정된 압력-조성-등은 곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 두 합금 모두 상온에서의 평탄압력이 0.1-1.0 기압에서 이루어지므로 Ni-MH 2차 전지용 전극으로 사용하기에 적합한 합금임을 알 수 있다. 이들 합금의 수소저장용량을 살펴보면 303 K에서 주합금(AB₂계)의 최대 수소저장용량 (H/M)_{max}는 0.90 이고, 표면활성화제(AB₅계)의 경우 333 K에서 (H/M)_{max}는 0.83이다. 이로부터 두 합금의 이론 방전용량을 구하면 다음과 같다.

주합금 (AB₂계) : $X = 0.90 \times 3 = 2.70$,
 $M = 182.8, F = 96,486$

$$C_{th} = \frac{XF}{3.6M} = 396 (mAh/g)$$

X : 합금에 흡장된 수소원자의 수
 M : AB₂계 수소흡장합금의 몰수
 F : Faraday 상수

표면활성화제합금 (AB₅계) : $X = 0.83 \times 6 = 4.98, M = 418.7, F = 96,486$

$$C_{th} = \frac{XF}{3.6M} = 319 (mAh/g)$$

즉, 주합금 (AB₂계)의 이론 방전용량은 396 mAh/g이며, 표면활성화제합금 (AB₅계)의 이론 방전용량은 319 mAh/g이다. 그러나 이들 합금을 전극으로 사용할 경우 실제 방전용량은 다소 감소할 것이다.

Fig. 2는 AB₂계 수소저장합금을 1분에서 60분 까지 볼밀링한 후의 XRD 분석결과이다. Fig. 2에서 표면활성화제 합금을 첨가하지 않은 경우를 보면 볼밀링 시간이 증가함에 따라 peak의 폭이 넓어지고 강도가 감소하는 것으로 보아 입자의 미세화가 빠르게 진행됨을 알 수 있다. 그러나 60분 정

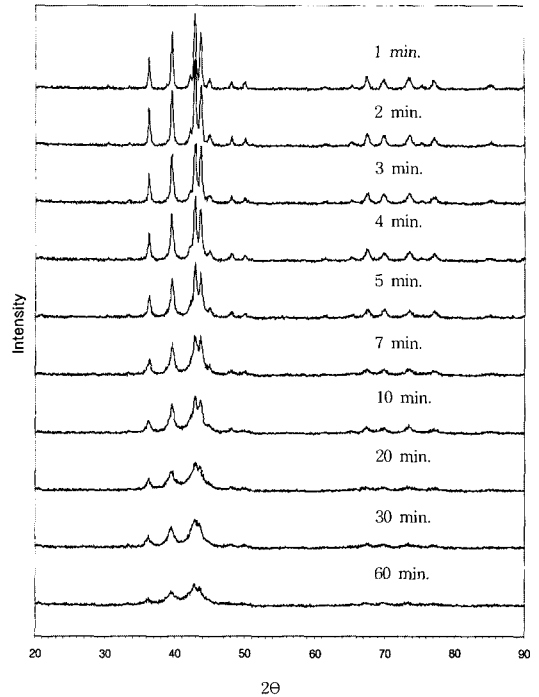


Fig. 2 XRD patterns of the ball milled, with various ball milling time, AB₂-type alloy powder

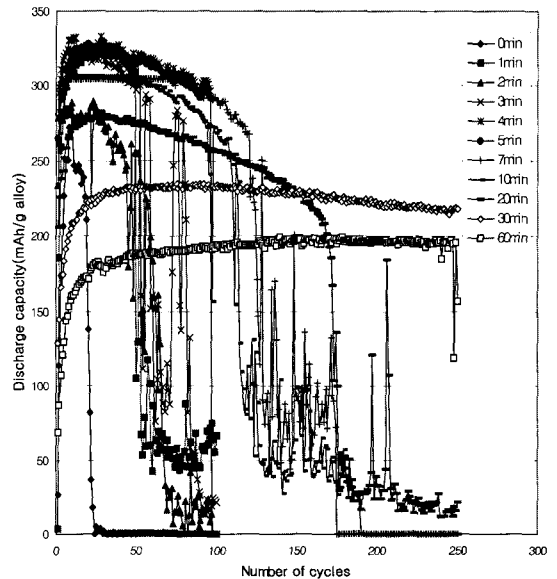


Fig. 3 Discharge capacities, with charge-discharge cycling, of the ball milled AB₂-type powder electrodes

도의 볼밀링에 의해서는 비정질화는 일어나지 않았다. 표면활성화제를 첨가할 경우에도 역시 AB₂계 합금에서와 같이 입자 미세화만 일어날 뿐 합금화나 비정질화는 일어나지 않았다.

고에너지 볼밀링 시간과 전극의 방전용량과의 관계를 알아보기 위하여 충·방전 테스트를 하였다. Fig. 3은 AB₂계 수소저장합금을 볼밀링 시간을 1분에서 60분까지 변화하였을 때 전극의 방전용량을 충·방전 사이클 수에 따라 나타낸 것이다. 먼저 볼밀링을 행하지 않은 전극은 최대방전용량은 280 mAh/g으로 이론용량의 약 71%정도 밖에 되지 않을 뿐만 아니라 사이클에 따른 방전용량의 변화가 심하고 10사이클 이후 용량이 급격히 감소하였다. 볼밀링 시간이 1분인 경우 방전용량은 크게 향상되었으나 사이클이 진행됨에 따라 역시 방전용량의 기복이 심해지면서 급격히 감소하였다. 이는 도전재나 결합제의 부재로 인하여 합금이 쉽게 탈락하였기 때문이다. 볼밀링 시간이 2분인 경우 방전용량이 더욱 증가하고 사이클에 따른 안정성은 1분인 경우에 비해 다소 나아졌으나 역시 50사이클 이후 방전용량의 급격히 감소하였다. 볼밀링 시간이 3분인 경우 방전용량이 가장 높은 332 mAh/g을 보였는데 이는 이론용량의 85%에 달하는 값이다. 또한 2분의 경우에 비해 사이클에 따른 방전용량의 안정성은 증가하였다. 볼밀링 시간이 3분을 초과하여 더욱 증가하면 전극의 최대 방전용량은 점차 감소하는 반면 사이클에 따른 방전용량의 안정성은 증가하고 방전용량의 감소율을 저하하였다. 볼밀링 시간이 증가함에 따라 방전용량이 증가하다가 감소하는 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 볼밀링 시간이 길어질 경우 복합분말의 입도는 감소하고 표면적은 증가한다. 표면적이 증가하면 활성화가 용이해져 전극반응에 참여하는 합금분말의 양이 증가한다. 즉 합금분말의 이용율이 증가하여 방전용량이 증가한다. 그러나 합금 분말의 표면은 전해질과 접촉하여 쉽게 산화되고 산화된 표면부분은 수소저장 능력이 없다. 따라서 표면적이 너무 클 경우 방전용량은 감소하게 된다. 이와 같은 이유로 해서 볼밀링 시간이 긴 전극의 경우

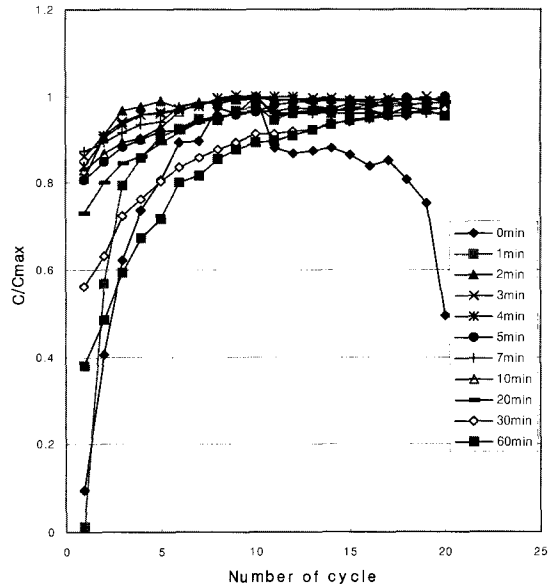


Fig. 4 Activation behaviors of the ball milled AB₂-Type powder electrodes

충·방전 사이클에 따른 방전용량의 감소율이 작다. 한편, 볼밀링 시간이 증가함에 따라 방전용량의 안정성이 증가하는 이유는 볼밀링 시간이 길수록 합금분말의 입도가 미세하여 전극으로부터의 탈락이 감소하기 때문으로 생각된다.

Fig. 4는 볼밀링한 AB₂계 주합금 분말 전극의 활성화 거동을 보기 위해 충·방전 시 방전용량을 최대방전용량에 대한 비로 나타낸 것이다. 복합분말 전극의 첫 사이클에서 보면 어느 경우나 볼밀링 시간이 길어질수록 방전용량비가 증가하는 경향을 나타내다가 10분 볼밀링 이후에는 다시 감소함을 알 수 있다. 이는 10분 이후에 분말의 미세화로 작업 중 분말이 산화하기 때문에 초기 활성도가 감소한 것으로 판단된다.

Fig. 5는 볼밀링 시간별 SEM 사진을 보여준다. 볼밀링 시간이 증가함에 따라 분말이 미세화 되고 있지만, 20분 이상 볼밀링 하였을 때는 수 μm이하의 분말들이 서로 뭉쳐있는 것을 보여주고 있다.

한편, 고에너지 볼밀링 과정 중에 스테인리스 볼과 Jar 는 심한 마찰을 받게 된다. 따라서 이들의 마모에 의해 철이 합금분말에 혼입 될 수 있다.

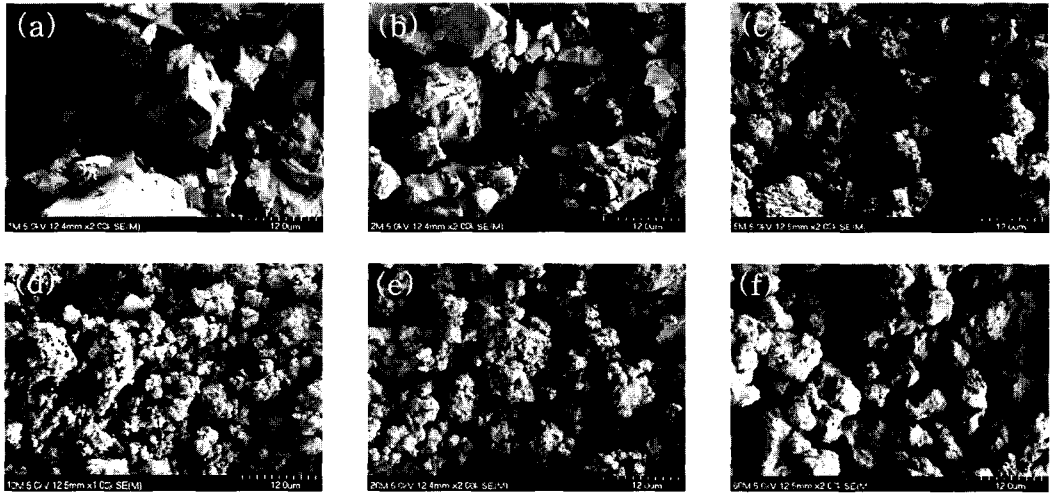


Fig. 5 SEM photographs of the ball milled AB₂-type alloy powders depending on milling time (a) 1min (b) 2min (c) 4min (d) 10min (e) 20min (f) 60min

Table 1은 볼밀링 시간에 따른 합금분말의 철 함유량을 나타내고 있는 EDS 분석 결과이다. 볼밀링 시간이 증가함에 따라 Fe 함유량이 증가하고 있다. 이러한 철의 혼입은 전극의 방전용량을 감소시킬 것으로 보인다.

첨가제의 영향을 알아보기 위하여 표면활성화제로 AB₅계 수소저장합금, Ni 및 Cu를 첨가한 복합분말 전극을 볼밀링 시간에 따른 방전용량의 변화를 조사하였다.

표면활성화제로 AB₅계 수소저장합금을 10 wt%

Table 1 The amount of iron in the ball milled alloy powders depending on the milling time

Ball milling time	Amount of Fe(wt%)
1 min	1.65
2 min	1.17
3 min	1.14
4 min	1.50
5 min	1.24
7 min	1.37
10 min	1.74
20 min	2.32
30 min	3.60
60 min	3.00

첨가한 복합분말 전극을 볼밀링 시간에 따른 방전용량의 변화를 조사하여 Fig. 6에 나타내었다. 볼밀링 시간이 2분인 경우 30사이클 이후 방전용량이 급격히 감소하고 있다. 또한, 볼밀링 시간이 길

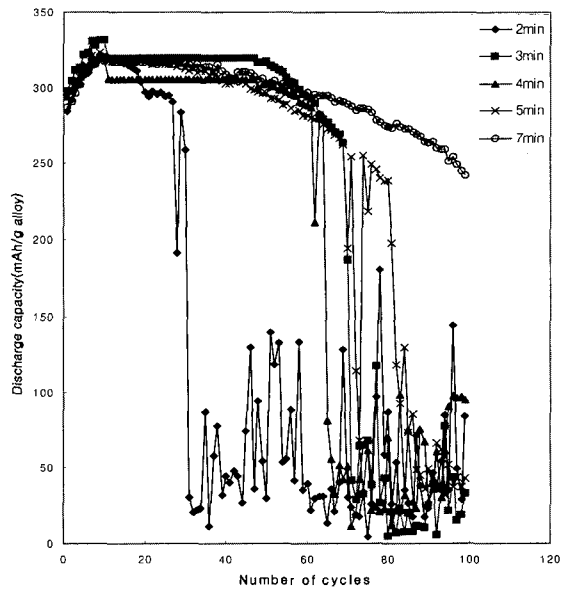


Fig. 6 Discharge capacities of the ball milled with 10wt% AB₅-type alloy powder for various period, AB₂-type alloy electrodes

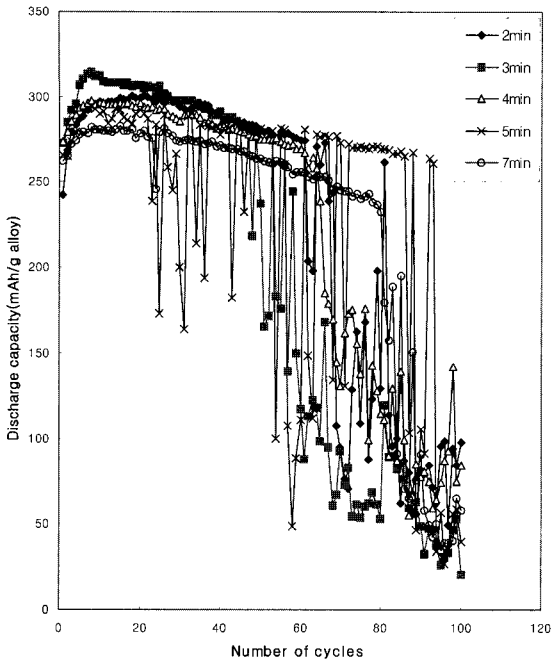


Fig. 7 Discharge capacities of the ball milled, with 10wt% Ni powder for various period, AB₂-type alloy electrodes

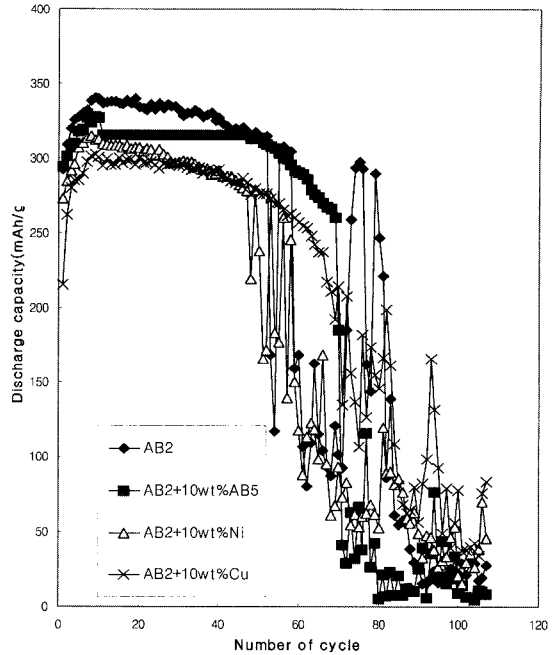


Fig. 9 Comparison of the discharge capacities of the ball milled, for 3 min. with various additives, AB₂-type electrodes

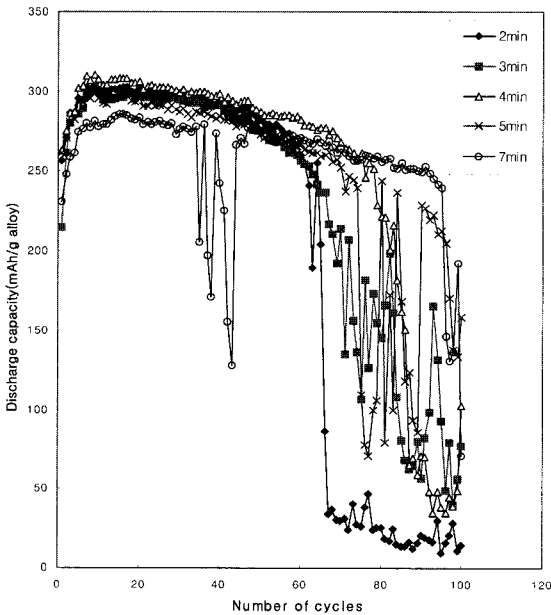


Fig. 8 Discharge capacities of the ball milled, with 10wt% Cu powder for various period, AB₂-type alloy electrodes

수록 전극수명이 증가하는 것을 보여준다. 볼밀링을 3분 동안 행한 전극에서 328 mAh/g의 방전용량을 나타내었다.

Fig. 7는 표면활성화제로 Ni을 10 wt% 첨가한 복합분말 전극을 볼밀링 시간에 따른 방전용량의 변화를 나타낸 것이다. 볼밀링을 3분 동안 행한 전극에서 방전용량이 314 mAh/g으로 최대의 용량을 보여준다. 전극수명은 AB₅계 수소저장 합금을 첨가한 경우보다 좋은 특성을 보인다. 이는 Ni에 의하여 전극의 도전성이 향상되고 합금의 탈락이 감소되었기 때문으로 판단된다.

Fig. 8은 표면활성화제로 Cu을 10 wt% 첨가한 복합분말 전극을 볼밀링 시간에 따른 방전용량의 변화를 나타낸 것이다. 볼밀링을 4분 동안 행한 전극에서 최대방전용량이 310 mAh/g 보이고, 볼밀링 시간이 2-3분인 경우 70사이클 이후에 급격하게 방전용량이 감소하였다.

Fig. 9은 표면활성화제 첨가량을 10 wt%로 동일하게 하여 3분 동안 볼밀링한 경우의 방전용량

을 나타낸 것이다. AB₅계 금속수소화물을 첨가하였을 때가 Ni, Cu등의 다른 첨가물의 경우보다 방전용량은 높았지만, 초기 활성화는 거의 비슷한 결과를 보여주고 있다. 이는 AB₅계 금속수소화물을 첨가한 경우 AB₅계 합금이 전극반응에 참여하나 Ni, Cu등은 전극 반응에 참여하지 않으므로 활성화제를 첨가하지 않은 경우나 AB₅계 금속수소화물을 첨가한 경우가 약간 높은 방전용량을 나타내고 있다.

4. 결 론

수소 흡수 방출 능력이 뛰어나 최대 방전용량은 매우 우수하나 합금표면의 치밀한 산화물 층으로 인하여 초기활성화 특성이 저조한 AB₂계 Zr_{0.54}Ti_{0.45}V_{0.54}Ni_{0.87}Cr_{0.15}Co_{0.21}Mn_{0.24} 수소저장합금에 초기활성화 특성이 우수한 AB₅계{(LM)Ni_{3.6}-Al_{0.4}Co_{0.7}Mn_{0.3}} 합금을 표면활성화제로 첨가하고, 고에너지 불밀링법을 이용하여 불밀링 시간과 표면활성화제 첨가량 및 도전재 종류에 따른 복합분말 전극의 충 방전 특성을 조사하였다.

불밀링 시간이 증가함에 따라 표면활성화제의 첨가여부에 관계없이 복합분말 전극의 활성화는 촉진되었으나 20분 이상 장시간 불밀링할 경우에는 분말의 과도한 미세화에 따른 합금 표면의 산화로 인해 초기 활성화속도 및 방전용량이 감소하였으며, 복합분말 전극의 방전용량은 불밀링 시간이 증가함에 따라 증가하다가 감소하여 불밀링 시간이 3~4분인 경우 방전용량이 가장 높았다. 또한 불밀링 시간이 증가함에 따라 전극의 사이클 수명은 증가하였다.

후 기

본 연구는 한국산업기술재단이 지원하는 지역 혁신인력양성사업의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) H. Tamura, et al., J. Less-Common Metals., Vol. 89, 1983, p. 567.
- 2) S. Wakao, et al., J. Less-Common Metals., Vol. 104, 1984, p. 385.
- 3) Sandrock, G. D. Proc. 2nd WHEC, Zurich, August, 1978, Pergamon, Oxford, 1625.
- 4) Cohen, R. L. et al., J. Less-Common Metals., Vol. 95, 1983, p. 17.
- 5) Good Well, P. D. J. Less-Common Metals., Vol. 104, 1984, p. 159.
- 6) H.Ishikawa et al., J. Electrochem., Soc., Vol. 137, No. 3, 1990, p.795.
- 7) Park, J. M. et al., Mat. Res. Bull., Vol. 22, 1987, p. 455.
- 8) Noh, H. et al., J. Electrochem., Soc., to be published.
- 9) T. Kohno, et al., J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 9, 1996.
- 10) H. Noh, et al., J. Korean Hydro-Ene. Soc., Vol. 8. No. 1, 1997.
- 11) Oh S. U. et al., J. Korean Hydro-Ene. Soc., Vol. 8, 1997, p. 181.
- 12) D. R. Maurice et al., Metall. Trans. A., 21A, 1990, p. 289.
- 13) Lee, K. M. et al., J. of Alloys and Compounds., Vol. 241, 1996, p. 153.