

# HEV 및 PEMFC 연료전지용 니켈수소 전지의 전극재료에 대한 전기화학적 평가

(Electrochemical Study of Electrode Material of Ni-MH Battery for HEV and PEMFC Fuel Cell)

김호성\*

(Ho-Sung Kim)

## 요 약

본 논문은 마이크로 전극 측정 시스템을 사용하여 차세대 신동력 산업인 HEV(Hybrid Electric Vehicle) 및 수소 연료전지(PEMFC) 차량용 니켈 수소전지의 전극소재로 사용되고 있는 수소저장합금(Mm : misch metal,  $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ )의 단일 입자에 대해 전기화학적 수소 흡방출 특성 평가를 수행 하였다. 즉 Carbon fiber 마이크로 전극을 합금 입자 한개 위에 전기적인 접촉을 이루도록 조정하고, Cyclic Voltammetry 및 Galvanostatic 충전 실험을 수행하였다. 그 결과 단일 입자의 방전용량은 약 280[mAh/g]로 이론용량의 약 90[%]의 특성을 보여 주었다. 데이터는 실제 Ni-MH전지를 구성하는 합금입자 그리고 폴리머 바인더로 구성된 Composite film 전극과 비교 하였다. 추가적으로 합금의 단일 입자에 있어 in situ 미분화 현상을 관찰하였다. 마이크로 전극 측정 시스템에 의한 단일 입자의 전기화학적 평가는 기존의 Composite Film 전극에 비해 수소저장합금에 대해 보다 상세하고 정확한 정보를 쉽게 얻을 수 있었다.

## Abstract

Electrochemical hydrogenation/dehydrogenation properties were studied for a single particle of a Mm-based(Mm : misch metal) hydrogen storage alloy( $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ ) for the anode of Ni-MH batteries. A carbon fiber microelectrode was manipulated to make electrical contact with an alloy particle, and the cyclic voltammetry and the galvanostatic charge/discharge experiments were performed. A single particle of the alloy showed the discharge capacity of 280[mAh/g], the value being 90[%] of the theoretical capacity. Data were compared with that of the composite film consisting of the alloy particles and a polymer binder, which is more practical form for Ni-MH batteries. Additionally, pulverization of the alloy particles are directly observed. Compared with the conventional composite film electrodes, the single particle measurements using the microelectrode gave more detailed, true information about the hydrogen storage alloy.

Key Words : Ni-MH battery, Single spherical particle, Microelectrode

\* 주저자 : 한국생산기술연구원 수석연구원

Tel : 062-6006-280, Fax : 062-6006-179, E-mail : hosung42@kitech.re.kr

접수일자 : 2005년 11월 7일, 1차심사 : 2005년 11월 14일, 심사완료 : 2005년 11월 28일

## 1. 서 론

니켈수소(Ni-MH)전지는 높은 에너지 밀도 및 친환경적인 물질로 구성되어 있는 큰 장점을 가지고 있기 때문에 전자 부품 등에 적용 할 수 있는 커다란 매력을 지니고 있다. 그러나 Ni-MH 전지는 친환경적인 전기자동차, 하이브리드 전기자동차(HEV) 그리고 차세대 신동력 산업인 수소연료전지차와 같은 새로운 전지 시장의 요구를 만족 시켜 주기 위해 더 높은 성능을 요구 받고 있다[1]. MmNi<sub>5</sub>계 수소저장 합금은 진보된 부극 물질로서 폭넓게 연구되어 왔다.

MmNi<sub>5</sub>계 수소저장합금은 정제되지 않은 희토류 금속 혼합물이며, 25~30[wt%] La, 45~55[wt%] Ce, 3~7[wt%] Pr, 10~20[wt%] Nd으로 구성되어 있다 [2]. 일반적으로 합금의 가격적 용량을 향상시키기 위해, Ni 원소의 일부를 Mn, Al, Co 등으로 치환한다. 예를 들어 MmNi<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub> 합금의 방전용량은 이론용량 310[mAh/g]에 대해 260~280[mAh/g] 수준인 것으로 보고되고 있다[3,4]. 그리고 추가적으로 Ni, Cu, Co, Pd 등의 화학적 도금에 의한 표면 제어 및 금속산화물과의 혼합 방법 등이 합금 특성을 향상 시키는 것으로 알려지고 있다[5]. MH 전극의 전기화학적 특성에 대해서 대부분의 연구자들은 분말 합금, 전도성 첨가제, 유기 폴리머 바인더 등으로 구성된 Composite Film 전극을 사용한다. 이와는 달리 본 논문에서는 그림 1에서 보여주는 것처럼 마이크로 전극을 집전체로서 단일 활물질에 직접 접촉시켜 전기화학 특성을 평가하였다. 이러한 마이크로 전극 측정 기술은 어떤 첨가제의 영향 없이 활물질 자체 고유의 전류 및 전위 거동과 속도론적 특성에 대한 정보를 제공한다. 이러한 현재의 마이크로 전극 측정 기술을 MmNi<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub> 단일 구형 합금 입자에 적용하여 전위주사법(Cyclic Voltammetry) 및 Galvanostatic 충방전 실험 등 전기화학적 평가를 수행 하였다. 그리고 이와 같은 전기화학 평가와 더불어 합금의 in situ 미분화 거동도 관찰하였다.

## 2. 실험

MmNi<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub> 분말은 Santoku Metal 산

업으로부터 구입했으며, 전기화학 실험 전에 표면 산화물 제거를 위해 0.1M HC 로 전처리하였다. 이 샘플은 그림 2와 같이 구형이며, 이러한 구형의 합금입자는 물질의 과도응답 특성에 대한 정량적인 분석에 적합하다.

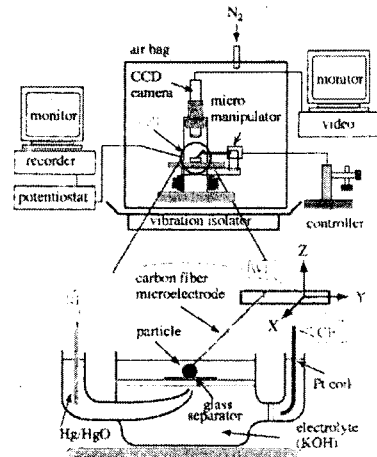


그림 1. 마이크로 전극 측정을 위한 전기화학 셀 및 측정 시스템 개략도  
Fig. 1. Schematic illustration of the measurement system for microvoltammetry and the part of electrochemical cell for microvoltammetry

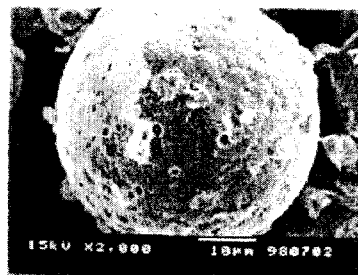


그림 2. MmNi<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub> 합금의 SEM 관찰  
Fig. 2. SEM image of a MmNi<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub> alloy particle

합금 샘플의 일부는 Co의 무전해 도금에 의해 처리되었다. Co 도금은 70~80[°C]에서 30[g/l] Cobalt Sulfate, 10[g/l] Sodium Phosphinate, 10[g/l] sodium citrate, 그리고 10[g/l] ammonium chloride (pH 10.5~11.5)를 함유하는 수용액에서 10분 동안 수행하였다.

마이크로 전극 측정계의 전기화학 실험 장치는 앞서 보고 된 바와 같이[6,7] 단일 입자의 측정이 실시될 수 있도록 설계 되었다.  $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$  합금 입자들은 KOH 수용액에 잠긴 상태에서 Separator 위에 놓이게 되며, Teflon(Cytop, Asahi Glass) film으로 코팅된 Carbon fiber( $10[\mu m]$  in diam.)는 목표로 하는 입자와 전기적인 접촉을 이루도록 조절한다.

Control Specimen으로서 Composite Film 전극은 동일한 합금 분말을 사용하여 준비하였다. 즉 합금 분말(15.5[g])을 도전성 첨가제 없이 3.0[wt%] 바인더(PTFE)와 혼합하고 발포 니켈(면적 :  $0.25[cm^2]$ , 두께 :  $1\sim 2[mm]$ )에 충전 한 후, 약  $8000[kg/cm^2]$ 의 압력으로 가압해서 제작하였다.

입자의 전기화학 측정은 상온에서 3극식의 개방전극을 사용하였으며, 대극에는 Pt Coil, 참조전극에는 Hg/HgO가 각각 사용 되었으며 전기화학 측정에 사용된 장치로서 Potentiostat-Galvanostat(Hokuto Denko, HAB-501)에 의해 전위를 제어하고, x-y recorder(Graphtec model WX1000)을 사용하여 전류(또는 전위) 응답을 기록했다.

### 3. 결과와 고찰

#### 3.1 산화 환원 반응 특성

그림 3 (a), (b)는 단일 입자(직경 약  $50[\mu m]$ ) 및 Composite Film 전극에서 얻어진 CV(Cyclic Voltammetry)를 나타낸다. 측정은 Scan Rate  $0.5[mV/s]$ , 1M KOH 수용액 중에서 실시하였다. 그림으로부터 알 수 있듯이 단일 입자 전극과 Composite Film 전극은 각각 다른 산화 환원 거동을 보여주고 있다. Composite Film 전극은 15.5[mg]의 분말이며, 30,000개 이상의 입자로 구성되어 있지만, 측정된 전류치는 단일입자 전극의 2,500배 정도에 지나지 않는다. 이러한 양적 불일치는 Composite Film 전극 내에 대한 입자간의 절연 및 Film 내에 발생하는 전위 분포에 기인하는 것으로 추정된다.

한편 CV Profile에 관해서도, 그림에서 보여 주듯이 단일 입자전극에서는  $-0.9[V]$ ,  $-0.75[V]$ ,  $-0.65[V]$

부근에 3개의 산화 피크가 관찰되는 것에 비해, Composite Film 전극에서는  $-0.8[V]$  부근에 1개의 수소 산화 피크만이 관찰되었다. 단일 입자에 있어 분리된 수소 산화 피크는 염산에 의한 전처리로 입자 표면에 형성된 니켈 및 코발트 리치층의 촉매효과에 의해 합금의 일부가 약  $-0.9[V]$  부근에서 일찍이 수소산화 되었다고 생각된다. 또한  $-0.65[V]$  부근의 피크는 표면의 코발트 리치층의 산화반응 전류라고 생각되며 이것을 확인하기 위해 입자 표면에 Co의 무전해 도금을 실시해서 CV 측정을 실시하였다. 그 결과 그림 4에서 보여 주듯이 분명하게 코발트 피크가 약  $-0.65[V]$  부근에서 관찰되었다.

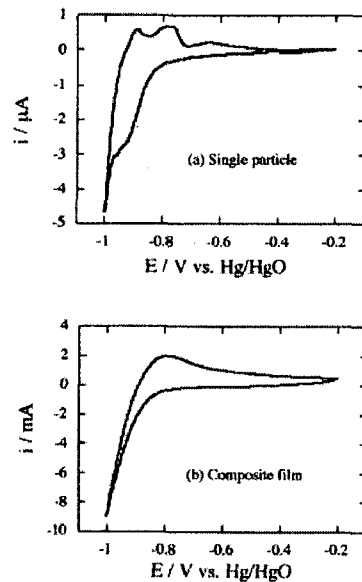
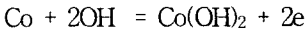


그림 3. 1M KOH 용액에서 (a)  $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$  단일입자 및 (b) 복합 필름전극에 대한 순환 전류전압법 측정 결과. 전위주사속도 :  $0.5[mV/s]$

Fig. 3. Cyclic voltammograms of a single particle (a) and a composite film electrode (b) of  $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$  in 1M KOH solution. Scan rate was  $0.5[mV/s]$

일반적으로 코발트(Co)는 알칼리 용액 중에서 아래의 식과 같이 전기화학적으로 산화되어 코발트 산화물[ $Co(OH)_2$ ]이 된다. 그러나 코발트 산화물의 환원 반응은 산화 반응에 비해 무시 할 정도로 비가역적으로 일어나는 것으로 보고되고 있다[8].



특히 중요한 것은 2 사이클에서 이러한 산화전류가 거의 관찰되지 않기 때문에 알칼리 용액 중에서 이러한 반응의 가역성은 극도로 저하되는 것이 관찰되었다.

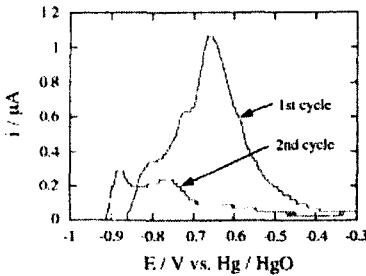


그림 4. 1M KOH 용액에서  $\text{MmNi}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$  코팅 입자의 순환 전류전압법 측정 결과. 전위주사속도 : 1.0(mV/s)  
 Fig. 4. Cyclic voltammograms of a coated  $\text{MmNi}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$  particle in 1M KOH solution. Scan rate was 1.0(mV/s)

한편 Composite Film 전극에서는 Fig. 3(b)에서 보여 주듯이 1개의 산화 피크만이 관찰되었다. 이것은 입자의 다른 직경, 고분자 바인더 첨가, 그리고 전극의 다공성에 의해 특징적인 프로파일이 평균화되었다고 생각된다. 이상의 단일 입자 전압전류법에 의해 처음으로 평균화 되지 않은 진정한 산화환원 거동 관찰이 가능하였다.

### 3.2 정전류 충전 특성

그림 5는 단일입자(전류 밀도 : 150[mA/g]) 및 Composite Film 전극(전류밀도 : 30[mA/g])의 방전 곡선을 나타내었다. 방전 실험에 앞서서 입자 및 Composite Film 전극을 300[mA/g](40분) 및 60[mA/g](3시간)으로 각각 충전하였다.

그림 중에서 실선은 단일 합금 입자의 방전곡선, 점선은 Composite Film 전극의 방전곡선을 나타낸다. 방전용량을 계산하면, 단일 입자의 용량은 280[mA/g]이 되며, 이론용량 310[mA/g]에 상당하는 값이 얻어진다. 그리고 6개의 다른 입자에 대해

측정을 행한 결과 동일한 재현성을 확인하였다. 한편 Composite Film 전극의 용량은 164[mA/g]로 보다 작은 값이 얻어졌다. 이것은 Composite Film 전극내의 입자 이용률이 낮은 것을 시사하고 있으며 전극 제조법의 최적화 또는 숙련도에 의해 해결 가능한 문제인 것으로 판단된다. 즉 Composite Film 전극에서 합리적인 용량을 얻기 위해서는 고도의 전극제작 기술이 요구된다고 생각된다. 입자 전극에서는 이러한 기술적 향상이 불필요하기 때문에 간단히 새로운 전지 재료의 탐색을 수행 할 수 있는 실용적인 수단이 될 수 있다.

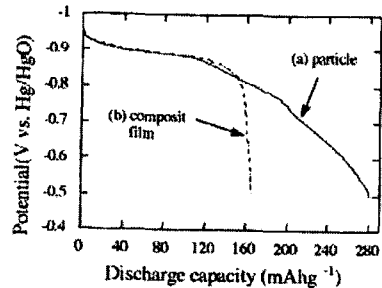


그림 5. 5M KOH 수용액에서  $\text{MmNi}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$  합금의 (a) 단일입자 및 (b) 복합 필름 전극에 대한 방전곡선. 방전전류 밀도는 단일입자에 대해 150[mA/g], 복합전극은 30[mA/g]이다.  
 Fig. 5. Typical discharge curves for a single particle (a) and a composite film electrode (b) of  $\text{MmNi}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$  alloy in 5M KOH solution. Discharge current density was 150(mA/g) for the single particle and 30(mA/g) for the composite

### 3.3 미분화 현상 in situ 관찰

수소흡장합금의 미분화는 니켈-수소 2차전지의 성능을 저하 시키는 심각한 문제 중의 하나이다. 이러한 문제를 억제 또는 제어하는 연구가 상당히 수행되고 있으나[9], 주로 Composite Film 전극에 의한 것이며 미분화 현상을 in situ로 관찰해서 충전 특성고 대응시키는 연구는 거의 보고 되지 않고 있다. 본 연구에서는 마이크로 전극 측정법을 이용하여 충전전 중에 발생하는 입자의 미분화 현상을 in situ로 관찰 하였다. 그림 6 (a), (b)는 미분화 전후의 입자 형상, 그리고 그

림 6 (c)는 미분화 되는 순간의 충방전 곡선을 각각 보여주고 있다. 즉 충전시의 합금 입자의 미분화는 충분히 충전된 상태에서 일어나며, 또한 방전시의 미분화는 방전 말기에 발생하였다. 입자가 미분화되는 순간 입자와 미소 전극간의 전기적인 절연에 의해 전위가 cut-off 전압까지 순간적으로 변화한다. 또한 합금 미분화의 원인으로서는 충전 및 방전시에 합금 결정 입자의 팽창 수축에 의한 내부 응력에 의한 것으로 추정되며, 20개 이상의 입자로 충방전 실험을 수행한 결과 이와 같은 미분화 현상은 약 10[%] 수준으로 발생하고 있음을 확인할 수 있었다. 이와 같은 수소저장합금의 단일 입자 미분화 현상을 일으키는 조건에 대해서는 아직 명확히 규명되지 못했지만 미분화 현상이 실질적으로 Composite Film 전극에서 충방전시에 일정한 수준으로 발생하고 있음을 확인할 수 있었다.

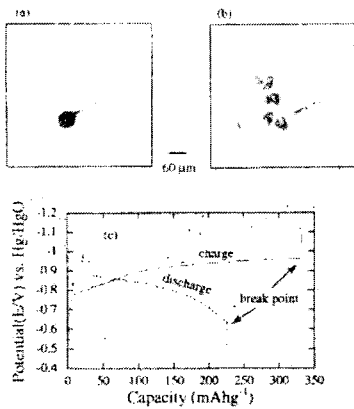


그림 6. 미분화 전후((a),(b))의 입자 형상 관찰. 방전커브(c)는 5(M) KOH 용액에서 직경 60(μm)의 단일입자에 대해 전류밀도 30(mA/g)에서 얻어졌다

Fig. 6. Photo-image of the alloy particle before (a) and after (b) the breaking. The discharge curve (c) was obtained at a discharge current density of 30(mA/g) for a particle(60(μm) in diameter) in 5(M) KOH solution

#### 4. 결 론

본 논문은 니켈수소 2차전지의 부극재료로서 일반적으로 사용되는 MmNi<sub>5</sub>계 수소저장합금 단일 입자의 전기화학적 특성에 대해 검토하였다.

MmNi<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub> 수소저장합금 입자의 CV 실험결과, Composite Film 전극에서는 얻을 수 없는 정보 즉, -0.9[V], -0.75[V], -0.65[V] 부근에서 3개의 산화 피크가 얻어지는 활물질 고유의 전기화학적 특성이 얻어졌다. 그리고 정전류에 의한 충방전 실험에서는 Composite Film 전극보다 간단하고 정확하게 방전 용량 특성 실험 결과(280[mA/g])가 얻어지고 수소저장합금의 중대한 문제가 되는 입자의 미분화 현상을 in situ로 관찰하는데 성공하였으며 이러한 현상은 약 10[%] 수준으로 발생하고 있음을 확인할 수 있었다. 본 연구 결과를 바탕으로 향후 표면제어 된 단일 수소저장합금 입자에 대해서 동일한 전기화학적 평가를 수행 할 경우 물질 탐색 및 제어에 큰 효과가 있을 것으로 예상된다.

본 연구는 일본 동북대학 공학부 Isamu Uchida 교수님의 지도로 수행되었으며, 또한 연구에 많은 도움을 주신 여러분들에게 감사드립니다.

#### References

- (1) I. Uehara, T. Sakai, H. Ishikawa, J. Alloys Comp. 253~254(1997) 635.
- (2) T. Sakai, H. Yoshinaga, H. Miyamura, N. Kuriyama, H. Ishikawa, J. Alloys Comp. 180(1992) 37.
- (3) W. K. Hu, Z. Ye, D. Noreus, J. Alloys Comp. 280(1998) 314.
- (4) J. Wu, J. Li, W. Zhang, F. Muo, L. Tai, R. Xu, J. Alloy Comp. 248(1997) 180.
- (5) C. Iwakura, Y. Fukumoto, M. Matsuoka, T. Kohno, K. Shinmou, J. Alloys Comp. 192(1993) 152.
- (6) M. Nishizawa, I. Uchida, Electrochemistry, 67(1999) 420.
- (7) T. Nishina, H. Ura, I. Uchida, J. Electrochem. SOC. 144(1997) 1273.
- (8) B. S. Haran, B. N. Popov, R. E. White, J. Electrochem. SOC. 145(1998) 3000.
- (9) K. Nito, T. Matsunami, C. Iwakura, K. Okuno, M. Matsuoka, J. Applied Electrochem. 23(1994) 808.

#### ◇ 저자소개 ◇

##### 김호성 (金昊星)

1962년 11월21일생. 1988년 인하대학교 화학공학과 졸업. 1996년 금오공대 기계공학과, 2000년 일본 東北대학교 대학원 응용화학과 졸업(박사). 1988~1996년 (주) 델코 선임연구원. 2000~2005년 삼성종합기술원 전문연구원. 2005년 5월~현재 한국생산기술연구원 수석연구원 재직중.