

## Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>V<sub>0.4</sub>Ni<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.4</sub>Y-계 수소저장합금의 전극특성에 관한 연구

이병호\*, 김정선, 백지흠, 조원일, 조병원, 윤경석, 주재백\*, 손태원\*  
한국과학기술연구원 화공연구부  
홍익대학교 화학공학과\*

### A Study on the Electrode Characteristics of the Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>V<sub>0.4</sub>Ni<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.4</sub>Y-Type Metal Hydride Alloys

Byung Ho Lee\*, J.S. Kim, C.H. Paik, W.I. Cho, B.W. Cho,  
K.S. Yun, J.B. Ju\*, T.W. Shon\*  
Div. of Chem. Eng., KIST  
Dept. of Chem. Eng., Hongik Univ.\*

#### 1. 서 론

신형 2차 전지중 수소저장합금을 음극으로 사용한 니켈-금속수소화물 전지(Ni-MH)에 대해 최근 많은 연구가 진행되고 있다[1,2]. 이 전지는 기본적으로 Ni-Cd 전지의 카드뮴 음극을 수소저장합금으로 대체한 것으로, 고용량화 및 무공해 등의 잇점이 있어, 실용화가 진행되고 있다. 현재 상용화되어 있는 Ni-MH 전지는 음극으로 크게 두 종류의 수소저장합금을 사용하고 있으며, 주로 일본에서 소형전지로 상용화된 LaNi<sub>5</sub>[3]나 MmNi<sub>5</sub>(Mm : misch metal)[4]를 기본으로 하는 AB<sub>5</sub>계 합금과, 미국의 OBC(Ovonic Battery Company)에 의하여 개발된 Zr-Ti-V-Ni를 기본으로 하는 AB<sub>2</sub>[5]계 합금으로 나눌수 있다. 일반적으로 AB<sub>2</sub>계 수소저장합금이 300 mAh/g 이상의 비교적 높은 방전용량을 나타내며, 사이클 특성도 우수한 것으로 확인되고 있다[6]. 그러나 초기 활성화에 어려움이 있으며, 기존의 Ni-Cd 전지에 비하여 자기방전이 심한 경향이 있어[7,8] 적절한 합금 개량을 통하여 전극특성을 더욱 개선할 필요가 있다. 본 연구에서는 니켈-금속수소화물 전지의 음극 재료로 사용되는 Zr-Ti-V-Ni-Mn계 수소저장합금 중에서 Zr/Ti의 비를 변화시킨 Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>V<sub>0.4</sub>Ni<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.4</sub> (x=0.0, 0.20, 0.3, 0.40)합금에 대하여 전극특성을 조사하였고, 고용량의 방전특성을 나타내는 Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>V<sub>0.4</sub>Ni<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.4</sub>합금에 대하여 Sn, Cu, W, Fe, Mo, Ni, Co, Bi, Nb등 금속산화물의 전도도가 우수한 소량의 금속을 첨가한 Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>V<sub>0.4</sub>Ni<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.4</sub>Y(Y=Sn, Cu, W, Fe, Mo, Ni, Co, Bi, Nb)합금에 대하여 전극의 방전용량, 수명 및 자기방전 등의 전극특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

#### 2. 실험

합금은 아르곤 아크 용해로를 사용하여 제조하였으며, 제조된 합금은 수소를 1~2회 정도 흡수/방출시켜 합금분말로 분쇄하였다. 분쇄된 합금 분말은 대기중에서 200 mesh 이하로 체질하여 전극제조에 사용하였다. 합금분말 0.4g과 TAB(Te flonized Acetylene Black) 0.08g을 혼합한 후 직경 2 cm의 mold로 성형하였으

며, 두장의 다공성 니켈판 사이에 이 성형체를 넣고 압착하여 MH 전극을 제조하였다. 이 MH 전극의 양면에 폴리아미드계 분리막을 사이에 두고 페이스트식 니켈 양극을 배치한 후 아크릴판으로 고정시켜 전지를 제작하였다. 전해액으로는 30wt% KOH+20 g/L LiOH·H<sub>2</sub>O를 사용하였다. MH 전극의 충·방전 실험은 정전류 시험법을 이용하였으며, 방전은 MH전극의 전위가 산화수는 기준전극(Hg/HgO)에 대하여 -0.7 V가 될 때까지 실시하였다. 수소가스 반응에 대한 수소평형 압력(P)-조성(C)-등온(T) 곡선은 Sieverts형 장치를 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 토론

Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>V<sub>0.4</sub>Ni<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.4</sub>(x=0.0, 0.20, 0.30, 0.40)합금분말의 X-선 회절시험 결과, 모든 합금들의 주된 상은 hcp 구조를 갖는 C14 Laves상으로 확인되었으며, 격자체적은 Zr의 비율이 커질수록 증가하였는데, 이는 Zr의 원자반경(1.67Å)이 Ti의 원자반경(1.47Å)보다 크기 때문인 것으로 생각된다. Fig.1은 Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>V<sub>0.4</sub>Ni<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.4</sub>(x=0.0, 0.20, 0.30, 0.40)합금의 25°C에서의 수소 방출에 대한 P-C-T 측정 곡선을 나타낸다. 수소평형압력은 Zr의 비율이 커질수록 낮게 나타났다. 이러한 결과는 Zr의 비율이 큰 합금일수록 격자체적이 커져서 수소화합물의 안정성이 높아졌기 때문이다. Fig.2는 충방전 사이클에 따른 용량 변화를 나타낸다. Ti의 양이 많아질수록 전극의 수명이 감소하였는데, 이는 Ti의 비율이 커질수록 V의 용해율이 커져서 전극의 수명이 감소된 것으로 생각된다. 각 합금전극들의 방전용량은 340~400 mAh/g을 나타냈으며, x=0.3인 조성의 합금은 방전용량이 400 mAh/g으로 매우 높게 나타났고, 수명 또한 160회 이상으로 길게 나타났다. Fig.3은 고용량의 방전특성이 나타나는 Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>V<sub>0.4</sub>Ni<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.4</sub> 합금의 기본조성에 금속산화물의 전도도가 우수한 소량의 금속(Sn, Cu, W, Fe, Mo, Ni, Co, Bi, Nb)을 첨가한 경우에 각 합금들의 충방전 사이클에 따른 방전용량의 변화를 나타내고 있다. Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>V<sub>0.4</sub>Ni<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.4</sub> 합금의 기본조성에 소량의 금속을 첨가한 경우 전체적으로 20~60 mAh/g 정도의 방전용량의 감소를 나타내고 있으나, Mo, W, Fe 등을 첨가한 경우에는 초기 사이클 반복에 따른 활성화 효과가 나타나지 않고, 바로 전체 방전용량이 나타남을 알 수 있다. 이는 미량 첨가된 금속이 수소저장합금 표면에 수소 투과가 용이한 산화막을 형성하여 수소흡장에 따른 합금 분쇄와 새로운 표면의 생성 과정이 빠르게 진행되기 때문인 것으로 생각된다. Fig.4는 방전용량이 정상상태에 도달한 일부 측정 전지에 대하여, 개방회로 상태에서 일주일간 방치한 후 잔여 방전용량을 측정한 것으로, Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>V<sub>0.4</sub>Ni<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.4</sub> 기본합금의 경우 자기방전율이 44.6%로 크게 나타났으나, Mo, W, Co, Bi 등을 추가한 경우에는 자기방전율이 21~31 %로서 10~20 % 정도의 자기방전을 감소를 나타내고 있다. 소량의 금속을 첨가함에 따라 자기방전율이 감소된 원인으로는 금속수소저장합금 자체의 수소평형압력 저하에 따른 수소결합력의 증가에 의한 효과이거나 또는 표면의 부동태 피막형성에 의한 수소 투과의 억제 작용에 기인 한다고 생각할 수 있다.

**참 고 문 헌**

1. A. Ohta, I. Matsumoto, M. Ikkoma, and Y. Moriwaki, *Denki Kagaku*, 60-8, 688 (1992).
2. S. Ovshinsky, M. Fetcenko, and J. Ross, *Science*, 260, 176 (1993).
3. A. H. Boonstra, G. J. M. Lippits and T.N.M. Bernards, *J. Less-Common Metals*, 155, 119 (1989).
4. T. Sakai, H. Hazama, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato and H. Ishikawa, *J. Less-Common Metals*, 172-174, 1175 (1991).
5. K. Hong, M. Fetcenko, S. Venkatesan, and B. Reichman, 12, 411 (1988).
6. C. Poinsignon and M. Forestier, *Zeit, fur Phys. Chem. Neue Folge*, 164, 1515 (1989).
7. A. Fetcenko and Venkatesan et al., U.S Patent, No 4,728,586 (1988).
8. T. Sakai, H. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 1351 (1989).