

불화 처리된 AB₂계 수소저장합금의 전극 특성에 관한 연구

박호영*, 이병호**, 조원일, 조병원, 이성래*, 주재백** 윤경석

*고려대학교 금속공학과, **홍익대학교 화학공학과
한국과학기술연구원 화공연구부

A Study on the Electrode Characteristics of the Fluorinated AB₂ Type Hydrogen Storage Alloys

H. Y. Park*, B. H. Lee**, W. I. Cho, B. W. Cho,
S. R. Lee*, J. B. Ju** and K. S. Yun

*Dept. of Metallurgical Engineering, Korea University, Seoul, 136-701, Korea

**Dept. of Chemical Engineering, Hongik University, Seoul, 121-791, Korea
Div. of Chemical Engineering, KIST, Seoul, 136-791, Korea

Abstract

Nickel-metal hydride(Ni-MH) batteries are receiving attention as non-polluting, high performance rechargeable energy storage system. The performance of Ni-MH is significantly influenced by the hydrogen storage alloy materials used as an anode material. Recently, having discharge capacities higher than the AB₅-type hydrogen storage alloys, the Zr-based AB₂-type hydrogen storage alloys has remaining problems regarding cycle life and self-discharge. These problems need to be solved by improvements in the alloy design and/or surface treatment. This work investigates the effects of surface property by fluorination on Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2} composition AB₂-type hydrogen storage alloy. EPMA, SEM, and AES techniques were used for surface analysis, and the crystal structure was characterized by XRD analysis. In addition, electrodes were fabricated out of the alloys and characterized by constant current cycling test and potential sweep methods. Fluorination was found to be effective when La-was incorporated into the alloy, and has unique morphology, higher reactivity, and at the same time formed a protective film. Through fluorination, the cycle life of an electrode was found to increase significantly, charge/discharge characteristics of the electrode -the potential difference between the charge/discharge plateau, i.e. polarization (overpotential) were improved.

1. 서 론

최근 전자기기와 전기자동차 등의 기술은 실로

놀라운 발전을 거듭하고 있다. 따라서 이들의 전원으로 사용되는 전지에 있어서도 고용량화, 소형경량화, 내구성 등이 요구되고 있다. 기존의 Ni-

Cd 전지 및 2차 납 축전지 등의 성능 향상은 거의 한계에 도달해 있으며, 환경 문제가 대두됨에 따라 점점 사용이 규제되고 있다. 따라서 Ni-Cd 전지의 카드뮴 전극을 수소저장합금으로 대체한 니켈-금속수소화물(Ni-MH) 전지는 무공해 대형 고성능 전지로 개발 가능성이 있는 2차전지로서 주목받고 있다.^{1, 2)}

Ni-MH 전지의 성능은 주로 음극으로 사용되는 수소저장합금의 특성에 크게 의존한다. 이러한 수소저장합금은 수소 저장 용량이 크고, 초기활성화가 빠르며, 수소 흡장/방출에 따른 미분화에 의한 열화가 작고, 자기 방전율이 작은 특성들을 갖추어야 한다.

현재 상용화되어 있는 Ni-MH 전지의 음극은 크게 AB₅계^{3, 4)}와 AB₂계⁵⁾ 합금의 두 종류로 나눌 수 있다. AB₅계 수소저장합금에 비해 방전용량이 높아 관심을 끌고 있는 Zr-계 AB₂계 수소저장합금은 활성화나 사이클 수명, 자기방전 특성 등에서 문제가 많다. 따라서 이와 같은 문제점들을 합금설계 및 표면처리 등에 의해 개선하여 전극 특성을 향상시킬 필요가 있다.

Suda 등은⁶⁾ AB₅, AB₂, A₂B 등 여러 가지 종류의 수소저장합금 표면을 불화처리하여 초기 활성화, 반응속도, 내구성 등의 특성이 향상됨을 보고하였으며, 주로 고상-기상 직접 반응에 관하여 연구하였다. 그들은 F, K, Al 등의 원소로 구성된 고상 화합물을 만들어 녹인 약산성의 수용액을 불화처리에 이용하였다.

본 연구에서는 Zr-Ti-V-Mn-Ni계 AB₂계 수소저장합금에 La를 비화학양론적으로 첨가한 후 불소 이온을 함유한 수용액 중에서 합금 표면을 불화처리 하므로써 MH전극의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. AB₂계 수소저장합금에 La를 첨가하였을 때 La-과잉(rich)상이 형성되어 그 부분에 국부적으로 선택적인 불화처리가 가능하였으며, 불화처리에 의하여 전극의 내구성이 향상되어 사이클 수명을 증가시킬 수 있었다. 이러한 특성

들을 미세조직 관찰 및 전지 성능 시험을 통해 고찰하였다. 불화처리된 수소저장합금 분말들은 안정한 La-F 화합물층이 표면에 형성되고 그 아래층에 Ni량이 증가되는 조성 특성을 가지게 되며, 이로 인하여 전기화학적 수소 흡수/방출 반응을 지속적으로 유지할 수 있었다.

2. 실험 방법

수소저장합금은 아르곤 분위기에서 아크 용해로를 사용하여 용해하였고, 제조된 합금은 수소를 흡장/방출시켜 합금 분말로 분쇄한 후 200mesh 이하로 체질하여 전극 제조에 사용하였다. 또한 제조된 합금의 표면을 연마한 후 불화 처리하여 분석 시편을 준비하였으며, SEM(Hitachi, S-4100), EPMA(Jeol, JXA-8600) 및 AES(Perkin-Elmer, PHI-670)를 이용하여 합금 표면을 관찰하였다. 제조된 합금의 조성은 Table 1과 같다.

불화처리는 KF와 HF를 혼합한 수용액에 합금 분말을 넣고 상온에서 2시간 동안 교반시켜서 하였다. 처리된 합금 분말 시료는 증류수, 에탄올, 아세톤으로 2~3번 세척한 다음 공기 중에서 건조하였다.

MH전극 제조는 다공성 니켈 판에 0.9g의 합금 분말과 결합제(PTFE, KB, CMC)를 혼합하여 도포하는 페이스트 방법을 사용하였다. 상대전극으로는 페이스트식으로 제조된 수산화니켈(Tanaka사) 전극을 사용하였으며, MH전극의 양면에 폴

Table 1. Composition of alloy samples.

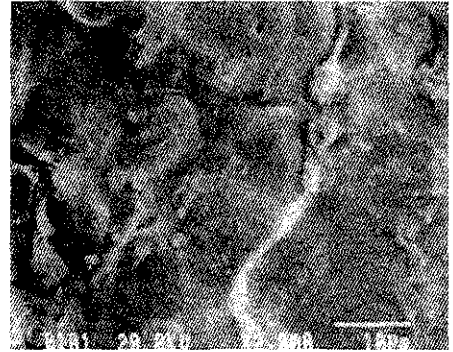
Sample Name	AB ₂ Composition	La Content (wt %)
M1	Zr _{0.7} Ti _{0.3} V _{0.4} Mn _{0.4} Ni _{1.2}	0
M2	Zr _{0.7} Ti _{0.3} V _{0.4} Mn _{0.4} Ni _{1.2}	1
M3	Zr _{0.7} Ti _{0.3} V _{0.4} Mn _{0.4} Ni _{1.2}	2
M4	Zr _{0.7} Ti _{0.3} V _{0.4} Mn _{0.4} Ni _{1.2}	3
M5	Zr _{0.7} Ti _{0.3} V _{0.4} Mn _{0.4} Ni _{1.2}	5
M6	Zr _{0.7} Ti _{0.3} V _{0.4} Mn _{0.4} Ni _{1.2}	10

리프로필렌계 분리막을 사이에 두고 수산화니켈 양극을 배치한 후 아크릴 판으로 고정시켜 전지를 제작하였다. 전해질로는 30wt% KOH + 20g/L LiOH 수용액을 사용하였으며, 불화 처리된 전극에 대해서는 지속적인 불화처리 효과를 위하여 전해질에 KF를 첨가하였다. 각각의 조성의 합금에 대해 불화 처리를 하여 처리하지 않은 합금과 전극 특성을 비교하였다. MH전극의 충방전은 정전류 시험법으로서 C/3 율로 하였으며, 방전은 MH전극의 전위가 산화수은 기준전극(Hg/HgO)에 대하여 -0.7V가 될 때까지 실시하였다. 또한 -1.1 ~ -0.6V(vs. Hg/HgO) 범위에서 0.3mV/sec 속도로 순환전류전위 실험을 행하였으며, 0.1mV/sec 속도로 Tafel 분극 실험(EG&G, 273A)을 하였다.

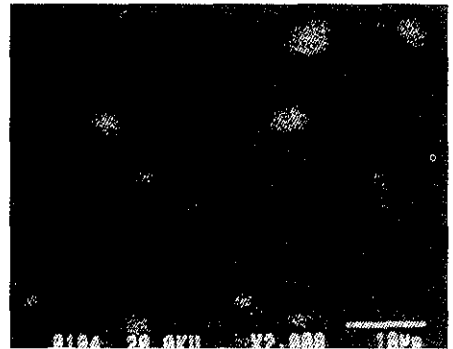
3. 결과 및 고찰

Fig. 1~3에 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$ 에 La를 각각 3%, 5%, 10% 첨가한 후 불화 처리한 합금의 표면에 대하여 EPMA를 이용한 SEM image와 La 및 F의 X-ray mapping 결과를 나타내었다. La은 Ni을 제외한 AB_2 합금 성분들과의 용해도가 없어서 La이 과잉된 제2상과 AB_2 조성의 기지가 분리되어 존재함을 알 수 있다. 대체로 제2상의 크기는 지름이 $5\mu m$ 이하로 합금 전면에서 걸쳐 분포하였으며, La양이 증가함에 따라 La-과잉상들이 더 많아지는 것을 볼 수 있다. 이는 A.R. Miedema의 합금화 엔탈피 이론^{7, 8)}과 일치하는 결과로서 이론적으로 계산된 엔탈피 값을 Table 2에 나타내었다. 그의 이론은 Hume-Rothery rule을 simple atomic model로써 더욱 정확히 보정함으로써 98% 정도까지 정확하게 합금 경향을 예측할 수 있으며, ΔH 값이 음이면 ordered alloy (금속간화합물: intermetallic compound)를 이루고, 양이면 상호간의 용해도는 거의 없다고 하였다.

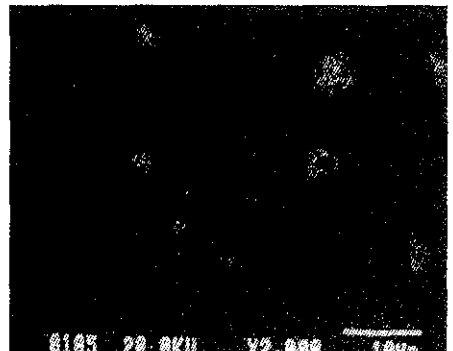
Table 3에는 Fig. 1~3에 나타난 불화 처리한 합금의 제2상과 기지의 조성을 WDS성분 분석한



(a)

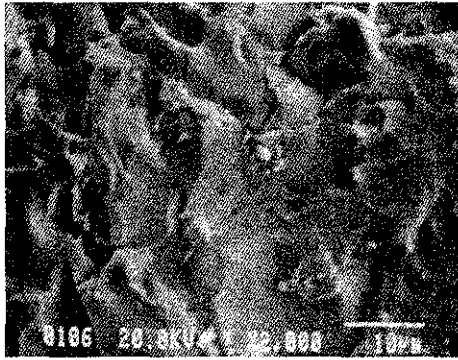


(b)

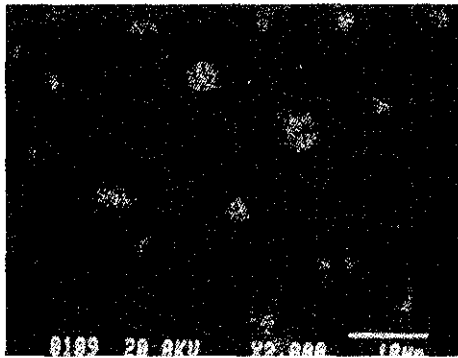


(c)

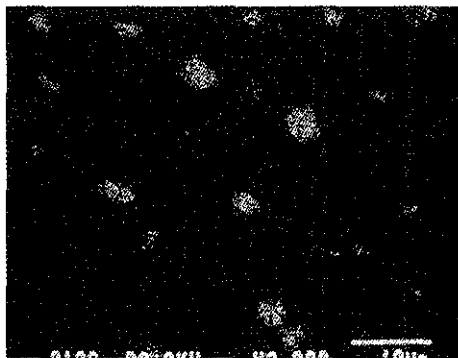
Fig. 1 (a) Scanning electron micrograph of $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$ alloy surface (with 3wt% La incorporation) that has undergone fluorination treatment. (b) Corresponding EPMA mapping of La. (c) Corresponding EPMA mapping of F.



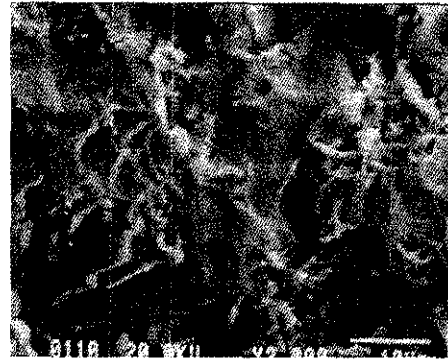
(a)



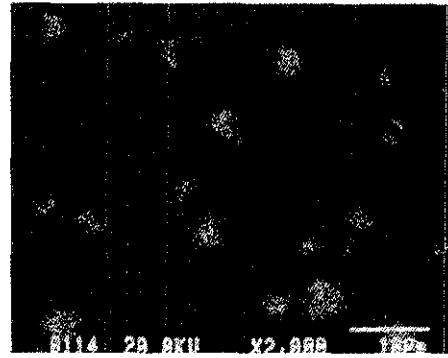
(b)



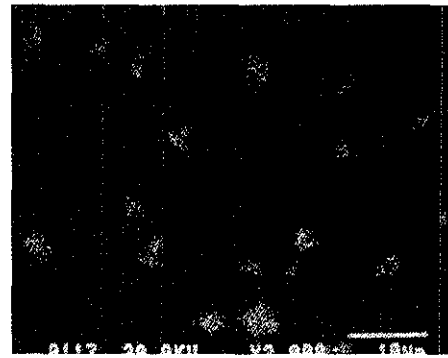
(c)



(a)



(b)



(c)

Fig. 2 (a) Scanning electron micrograph of $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$ alloy surface (with 5wt% La incorporation) that has undergone fluorination treatment, (b) Corresponding EPMA mapping of La, (c) Corresponding EPMA mapping of F.

Fig. 3 (a) Scanning electron micrograph of $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$ alloy surface (with 10wt% La incorporation) that has undergone fluorination treatment, (b) Corresponding EPMA mapping of La, (c) Corresponding EPMA mapping of F.

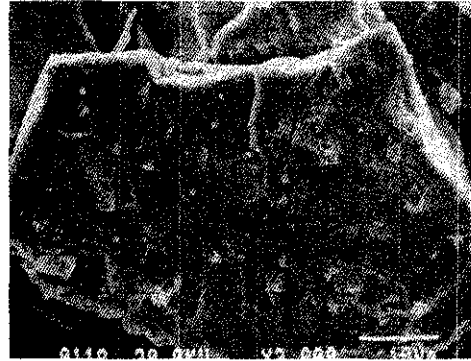
용한다고 알려져 있다.⁹⁾

Fig. 5에 합금에 수소를 흡수/방출시켜 200 mesh 이하로 분쇄한 M4 합금 분말을 불화 처리한 후 관찰한 SEM 및 X-ray mapping 결과를 나타내었다. 분쇄된 합금의 표면에는 수소의 흡수/방출로 인한 격자 팽창과 수소취성, 불화 처리 반응에 기인하는 균열이 형성되어 있으며, 첨가된 La이 분쇄 이전의 상태와 유사하게 표면에 분포되어 있는 것으로 나타났다. F도 역시 La이 존재하는 부분에 집중적으로 분포하는 경향으로 나타났다.

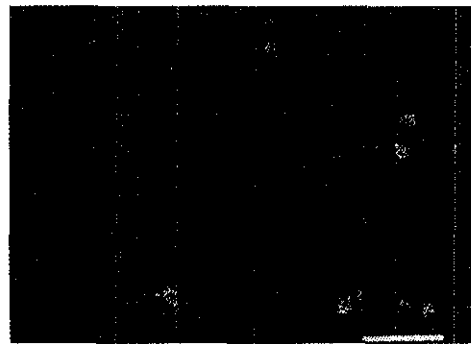
일반적으로 AB₂계 수소저장합금 전극 열화는 주로 전해질 내에서의 합금 표면의 변화에 기인한다. 충전전에 따라 수소저장합금은 반복적 팽창/수축으로 미분화되며 이 때 새로운 표면이 노출된다고 보고되어 있다¹⁰⁾. 노출된 전극 표면에서 합금 원소들은 과충전시 니켈 전극에서 발생하는 산소에 의해 산화되고, 과방전시 산화 전류에 의해 산화된다. 그 중 V, Mn 등은 산화물 형태로 전해질 내로 용해하며¹¹⁾, 그에 따라 표면은 주로 TiO₂ 부동태막으로 둘러싸이게 된다. 이러한 미분화는 반복적으로 지속되며, 이에 따른 전극 활물질 손실과 전극반응의 저항 증가로 열화한다¹²⁾.

Schlapbach 등은 LaNi₅계 수소저장합금에서의 표면 안정성 및 반응성을 자기 회복 기구(Self restoring mechanism)에 의해 설명하였다. 즉 대기 중 노출된 LaNi₅의 표면은 La이 편석(segregation)되어 산화되며, Ni은 metallic 형태 또는 Ni-과잉(rich) 석출상으로 유지되어 촉매 역할을 하여 수소화 반응에 대해 활성화된 표면을 갖게된다고 하였다. 그러나 이러한 표면도 산화가 더욱 진행하여 Ni-과잉 영역이 산화되고 산화층의 두께가 증가하면 열화한다고 설명하였다^{13, 14)}.

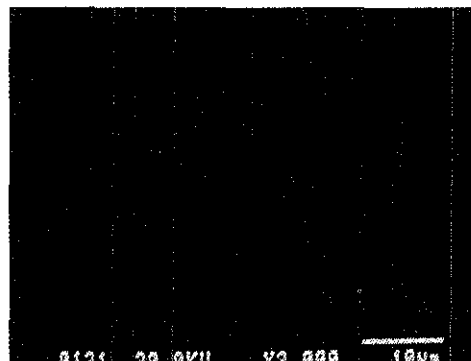
따라서 이러한 자기 회복 기구에 의한 표면 성질을 유지하면서 보호막 역할을 할 수 있는 다른 형태의 표면 보호막(protective coating)으로서 불화물을 이용하였다. 불화 처리를 할 경우 AB₂



(a)



(b)



(c)

Fig. 5 (a) Scanning electron micrograph of Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2} alloy surface (with 3wt% La incorporation) that has undergone fluorination treatment. (b) Corresponding EPMA mapping of La. (c) Corresponding EPMA mapping of F.(≤ 200 mesh)

기지가 전해질 내에서 표면 산화에 의해 수소 투과가 어려울지라도 이러한 La-Ni 제2상을 통해 계속적으로 수소 투과가 가능하게 하여 전극의 열화를 억제할 수 있었다.

Fig. 6에 불화처리 전후의 La-Ni 제2상의 AES 분석을 나타내었다. 양쪽 모두 sub-layer에서 Ni이 증가하는 양상을 보였으며, 불화층은 표면층에 매우 얇게 형성됨을 알 수 있다. 불화처리 후의 depth profile에서 산소가 상당한 깊이까지 검출된 것은 불화 처리시 발생한 미소 균열 때문에 표면이 불균일해진 데에 기인한다고 볼 수 있다.

Fig. 7에 La을 첨가하지 않은 M1과 1wt% 첨가한 M2, 2 wt% 첨가한 M3에 대한 각각의 불화

처리 전후의 충방전 곡선을 나타내었다. 이 곡선들은 모두 120사이클 충방전 이후에 얻은 결과로서 대체로 방전 초기의 voltage drop이 약 0.05 V로 비슷하였으며, La이 첨가된 경우와 첨가되지 않은 경우의 충방전 특성이 다르게 나타났다. 즉 M1의 경우 불화 처리에 의해 충전 전위는 증가하고 방전 전위는 낮아졌으며, 충전 전위와 방전 전위의 차이(분극)가 증가하였다. 반면, M2와 M3의 경우 불화 처리했을 때 충전 전위는 처리하지 않은 경우와 비교할 때 낮아졌으며, 방전 전위는 오히려 약간 높아져 분극 특성이 향상되었음을 볼 수 있다. Suda 등은 La이 첨가되지 않은 $Zr_{0.5}Ti_{0.5}V_{0.2}Ni_{1.5}$ 합금을 불화 처리했을 때 합금 표면에서 미세 공동(microcave)이 형성되어 비표면적을 크게하고 분극 특성을 향상시킨다고 보고하였다¹⁵⁾. 즉 이 경우 수소의 흡수/방출의 반응속도가 개선된다고 하였다. 그러나 M1의 경우 이와는 다른 결과를 보이고 있음을 알 수 있다. 따라서 이에 대하여서는 더 많은 연구가 필요하다고 생각된다.

Fig. 8에 각각 불화처리하지 않은 M1, M2, M3와 불화처리한 M2, M3 전극의 120 사이클 충방전 이후의 순환전류전위 곡선을 나타내었다. 불화처리한 경우 수소 흡수/방출에 따른 전류가 높게 나타났으며, 과전압도 낮아지게 되어 전극특성이 향상됨을 알 수 있다.

Fig. 9에 불화처리한 M2와 불화처리하지 않은 M1의 Tafel 곡선을 나타냈다. 이는 모두 167사이클 충방전을 수행 후, 즉 상당히 전극 열화가 진행되고 있을 때 얻은 곡선이다. 이 곡선으로부터 구한 단위 질량당 교환전류밀도는 불화처리한 M2의 경우 43.11 mA, 불화처리하지 않은 M1의 경우 16.57mA로서 La을 첨가하여 불화처리했을 때 수소의 산화/환원 속도가 지속적으로 빠르게 유지되고 있음을 알 수 있다. 또한 수소 환원시 불화처리한 M2의 경우 불화처리하지 않은 M1에 비해서 전위가 낮아져서 저항이 작음을 알 수 있다.

Fig. 8과 Fig. 9의 결과로부터 AB_2 기지가 표

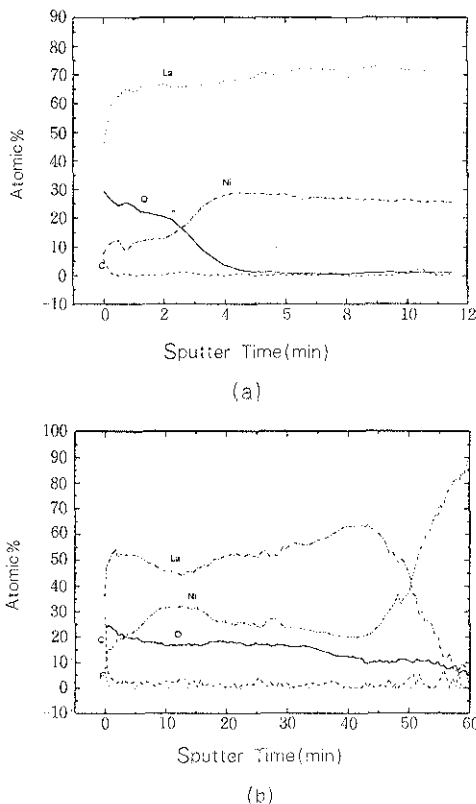
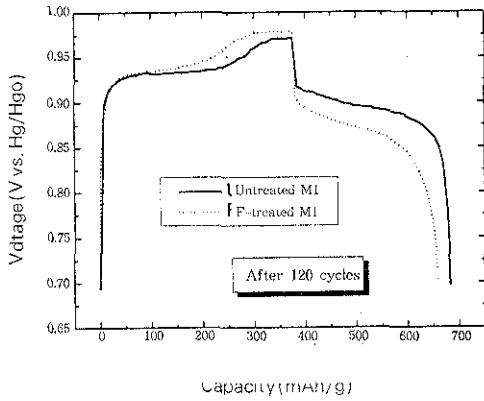
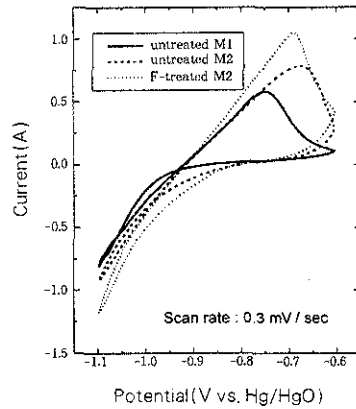


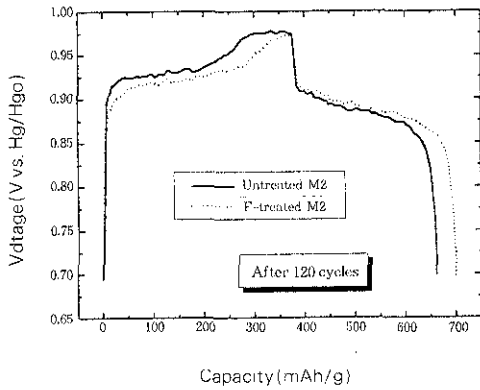
Fig. 6 Comparison of Auger electron spectroscopy of (a) untreated and (b) treated surface of $Zr_{0.5}Ti_{0.5}V_{0.2}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$ alloy surface (with 3wt% La incorporation)



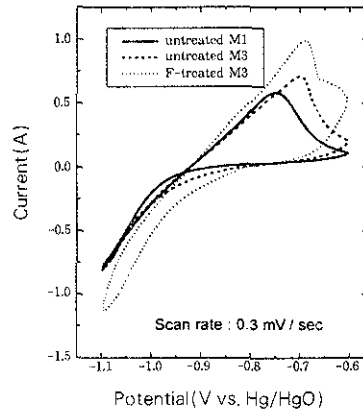
(a)



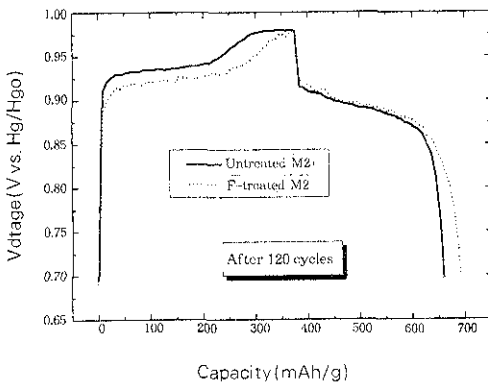
(a) M1 and M2



(b)



(b) M1 and M3



(c)

Fig. 7 Comparison of charge/discharge characteristic curves of F-treated and untreated alloys M1 (a), M2 (b) and M3 (c).

Fig. 8 Cyclic voltammogram of MH electrodes.

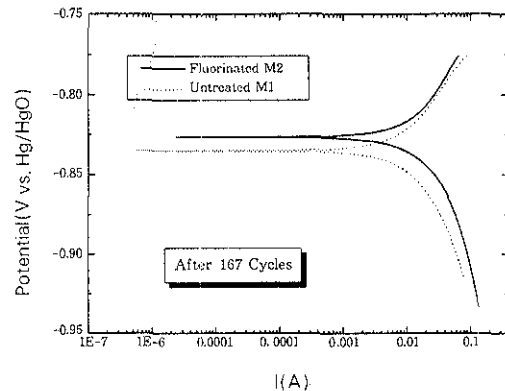


Fig. 9 Comparison of Tafel plots of MH electrodes.

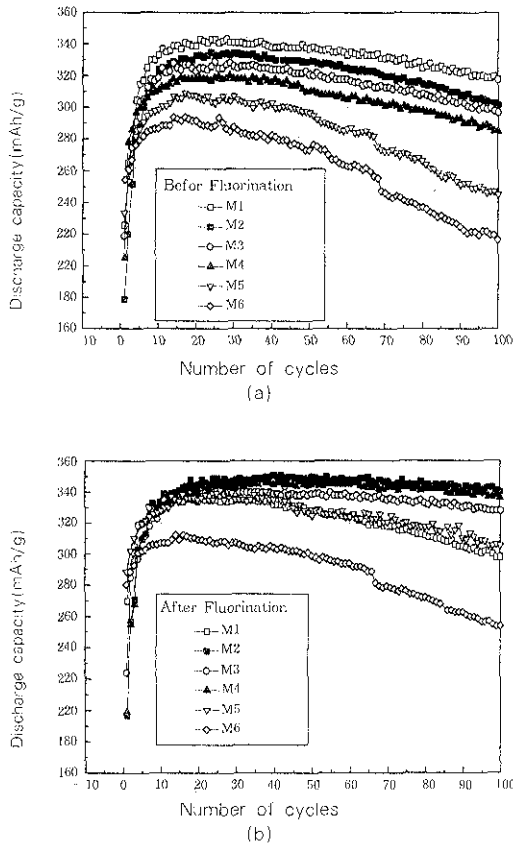


Fig. 10 Discharge capacity cycle performance of untreated alloys (a) and fluorinated alloys (b).

면의 산화로 수소투과가 어려워져서 열화될지라도 표면에 불화물을 형성한 La-과잉 영역을 통해 계속적인 수소 투과가 가능함을 알 수 있다.

Fig. 10에 M1~M6 합금 전극의 방전 사이클-용량 곡선과 각각을 불화 처리한 전극의 방전사이클-용량 곡선을 비교하였다. 불화처리하지 않은 전극의 경우 같은 조성의 불화 처리된 전극에 비해 열화가 빠르게 일어나고 있음을 볼 수 있다. 불화 처리된 전극의 경우 대체로 1~3 wt% La일 때 방전용량이 약 340 mAh/g으로서 가장 좋으며, 사이클수명이 가장 좋아지는 것을 볼 수 있다. La 조성이 5 wt%보다 커지면 활물질의 손실로 인해 전극 용량이 작아졌으며, 사이클 수명도 향상되지

않았다. 또한 M1전극의 경우 불화처리에 의해 더욱 열화가 빨리 진행됨을 볼 수 있다. 이것은 La 이 첨가되지 않으면 불화처리에 의한 효과는 없으며, 오히려 AB_2 합금의 표면이 불소 이온이 존재하는 Halide분위기에서 계속적으로 부식되어 나가기 때문이라고 생각된다. 충방전시의 초기활성화 특성은 불화처리 전후의 모든 전극에 대해 비슷하게 나타났다. 이는 불화처리가 초기 수소 흡수/방출의 전극반응속도에 해를 주지 않음을 나타낸다. Suda 등은 불화 처리하지 않은 합금은 장시간 대기나 수분에 노출시 활성화 특성이 산화에 의해 나빠지지만, 불화 처리한 합금의 경우 대기나 물에 장시간 방치할지라도 활성화 특성에 변화가 없다고 보고하였다⁽⁶⁾.

Fig. 11에 위와 같은 결과들로부터 La을 첨가하여 불화 처리한 AB_2 수소저장합금의 표면을 도식적으로 나타내었다. La-과잉상은 표면에서는 불화처리에 의해 산화를 억제하며, 수소 투과가 가능한 La-F 화합물이 형성되고, 내부에서는 수소의 산화/환원에 촉매적 기능을 하는 Ni이 증가하는 구조를 가질 것으로 생각된다. 한편 AB_2 기지의 표면은 TiO_2 와 같은 수소 투과가 어려운 부

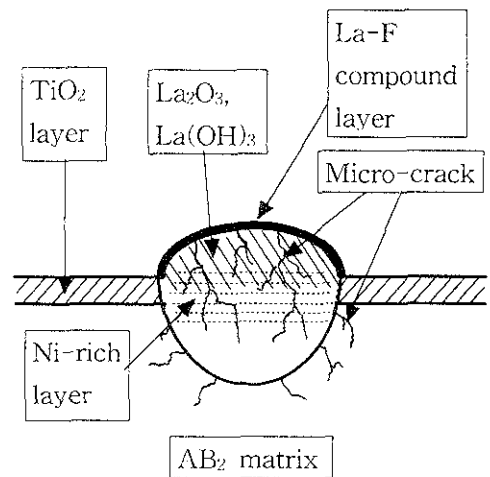


Fig. 11 Schematic diagram of La-rich region on the surface of AB_2 alloy.

동태막을 형성할 것으로 생각된다. 이와 같이 La을 AB₂계 합금에 첨가하여 불화 처리시 단순한 혼합에 의한 효과 이상의 결과가 얻어졌다. 따라서 불화처리는 Ni-MH 2차전지의 성능 향상에 매우 유망한 표면 처리 방법이라고 생각된다.

4. 결 론

Ni-MH 2차전지의 금속수소화물 전극으로 AB₂계 수소저장합금의 표면을 불화 처리하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2} AB₂계 수소저장합금에 La을 첨가하였을 때, AB₂ 기지에 La은 거의 고용도가 없고, La-rich La-Ni 제2상을 형성하였다.

2) 수소저장합금 표면을 불화 처리시 AB₂기지는 불화물을 형성하지 않으며, La-rich상에서만 LaF₃가 형성되었다.

3) La-rich 제2상은 불화처리에 La-F화합물 보호막과 Ni-rich sub-layer의 구조를 유지하며, 이는 수소화 반응의 촉매적 역할을 하여 수소 투과가 용이한 자리가 된다.

4) 불화 처리된 MH전극은 La을 첨가했을 경우 충방전시 분극 특성이 향상되었다.

5) 불화 처리된 MH전극은 열화가 억제되며, 특히 첨가된 La의 양이 1~3wt%일 때 사이클 수명이 증가되었다.

후 기

본 연구의 일부는 한국전력공사에서 지원한 대형 고성능 니켈-수소 전지 제조기술개발 사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Ohta, I. Matsumoto and Y. Moriwaki, *Denki Kagaku*, 60-8 (1992) 688.
2. S. Ovshinski, M. Fetcenko and J. Ross, *Science*, 260 (1993) 176.
3. A. H. Boonstra, G. J. M. Lippits and T. N. M. Bernards, *J. Less-Common Metals*, 155 (1989) 119.
4. T. Sakai, H. Hazama, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato and H. Ishikawa, *J. Less-Common Metals*, 172-174 (1991) 1175.
5. K. Hong, M. Fetcenko, S. Venkatesan and B. Reichman, *Power Sources*, 12 (1988) 411.
6. F.-J. Liu and S. suda, *J. Alloys and Compounds*, 231 (1995) 742.
7. A. R. Miedema, *Philips Technical Review*, 33 (1973) 149.
8. A. R. Miedema, *Philips Technical Review*, 36 (1976) 217.
9. F.-J. Liu, G. Sandrock and S. Suda, *J. Alloys and Compounds*, 231 (1995) 392.
10. 大角泰章, *ソーダと鹽素*, 10 (1990) 343.
11. J. S. Kim, Ph. D Thesis, Seoul National Univ. (1995).
12. H. H. Lee, Ph. D Thesis, KAIST (1996).
13. H. C. Siegmann, L. Schlapbach and C. R. Brundle, *Phys. Rev. Letters*, 40 (1978) 972.
14. L. Schlapbach, A. Seiler, H. C. Siegmann, T. K. Waldkirch and P. Zurcher, *Int. J. Hydrogen Energy*, 4 (1979) 21.
15. D.-Y. Yan, Y.-M. Sun and S. Suda, *J. Alloys and Compounds*, 231 (1995) 387.
16. F.-J. Liu and S. Suda, *J. Alloys and Compounds*, 231 (1995) 411.