

M1-9801-00-000

제 3 단계
최종보고서

수소저장합금을 이용한 고효율 축전지의 음극소재기술

A development of metal hydride anode material for
high performance secondary battery

주관연구기관 : (주) 알텍스 기술연구소

공동연구기관 : 한국과학기술원

과 학 기 술 부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “ 수소저장합금을 이용한 고효율 축전지의 음극소재기술개발에 관한 연구 ”과제의 보고서로 제출합니다.

2002 . 8 . 16

주관연구기관명 : (주) 알텍스기술연구소

주관연구책임자 : 김 영 근

연 구 원 : 장 국 진

” : 장 창 식

” : 임 광 섭

” : 장 환 용

공동연구기관명 : 한국과학기술원

공동연구책임자 : 이 재 영

연 구 원 : 서 찬 열

” : 이 호

” : 강 윤 선

” : 한 상 철

” : 김 기 태

” : 강 용 목

” : 김 진 호

” : 김 현 석

” : 송 민 상

” : 이 호 석

” : 이 용 주

보고서 초록

과제관리번호	M1-9801-00-000	해당단계 연구기간	1999.09.01-2002.08.31	단계 구분	3단계 / 총3단계
연구사업명	중 사업명	선도기술개발사업			
	세부사업명	정보·전자·에너지 첨단소재기술개발사업			
연구과제명	중 과제명	-			
	세부(단위)과제명	수소저장합금을 이용한 고효율 축전지의 음극소재기술개발			
연구책임자	김영근	해당단계 참여연구원수	총 : 17 명 내부 : 6 명 외부 : 11 명	해당단계 연구비	정부: 779,793 천원 기업: 289,000 천원 계: 1,068,793 천원
연구기관명 및 소속부서명	(주) 알텍스기술연구소		참여기업명	(주) 알텍스	
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
공동연구	연구기관명 : 한국과학기술원		연구책임자 : 이재영		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	330
<p>본 과제의 최종적인 목표는 Ni/MH 2차전지 음극용 고성능, 고용량 수소저장합금 개발 및 상용화이다. 2단계 연구(1995 ~ 1998)를 거치면서 Ni-MH 2차전지 개발의 핵심요소기술인 고용량의 음극소재의 기초기반 기술을 확립하였으며, 3단계 연구(1998 ~ 2002)를 통하여 상용화가 가능한 고용량 수소저장합금 개발 및 (주) 알텍스로의 기술의 이전을 통한 사업화 가능성을 확인하고자 하였다. 3단계 연구를 통하여 ① 고용량, 고성능 수소저장합금 개발, ② 대량용해 제조조건 확립, ③ 전극제조법 개발, ④ 제품생산을 위한 설비 완료 (VIM, 분쇄기, 등), ⑤ 10Ah 급 Proto-type Cell 제작, ⑥ 1Ah 급 HEV 용 Proto-type Cell 제작 기술을 확보하였으며, 초고용량의 합금소재 및 전극제조조건을 바탕으로 고출력 전지에 맞는 전지설계조건을 최종확립하였다. 또한 주관(참여기업)과의 공조를 통하여 전지를 직접 제작한 후 특성을 평가하였다. 또한 기술이전과 사업화에 박차를 가하기 위하여 3단계 4차년도부터는 참여기업이었던 (주)알텍스가 주관기관으로 변경되어 역할을 담당하고, 기존 주관기관이었던 한국과학기술원은 공동연구기관으로서 연구에 참여하여 생산설비확충(대용량 진공유도용해기의 조속한 설치) 및 이를 통한 제품화 기반기술확보를 이루었다.</p>					
색인어 (각 5개 이상)	한 글	수소저장합금, 니켈메탈하이드라이 전지, 음극, 고용량, 고성능			
	영 어	Metal hydride, Ni/MH battery, negative electrode, high capacity, high performance			

요 약 문

I. 제 목

수소저장합금을 이용한 고효율 축전지의 음극소재기술개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

II-1. 연구개발의 목적

최근 들어 무공해 자동차의 자격기준이 강화됨에 따라 up-scaling 된 성능을 갖는 대형전지에 대한 수요가 확대되고 있다. 이를 대응하기 위하여, 즉 Li-ion 전지와 경쟁력을 강화하기 위하여, 외국 특히 일본의 선진업체에서는 초기 제품에 비하여 약 20-50 % 고용량의 제품을 개발하기 위하여 단계별로 시장에 출하하고 있으며, 이는 기술개발이 비약적으로 이루어지지 않으면 경쟁력을 상실한다는 어려운 현실에 직면하게 되어 사활을 건 기술개발을 추진하고 있는 것이다. 결국 Ni-MH 전지의 상품화 및 Li-ion 전지와 경쟁력을 강화하기 위하여 전지의 고에너지 밀도화를 이루어야하고 이를 위해서는 고용량화에 크게 기여하는 높은 방전용량의 수소저장합금을 지속적으로 개발하여야 할 것이다.

II-2. 연구의 필요성

가. 사회·문화적 측면

지금까지 2차전지로는 납축전지가 널리 알려져 있으며 90년대 초반부터 에너지 밀도와 power 를 증가시킨 Ni/Cd 전지가 사용되고 있다. 그러나 Ni-Cd 전지가 실용화되면서 Cd 의 가격이 4배 이상 증가하고 있으며 사용되고 버려진 Ni/Cd 전지의 Cd 이 중금속으로 환경을 오염시켜 사회적인 문제로 대두되고 있어 Cd 사용을 범으로까지 규제하

고 있는 실정이다. 그 결과 수소저장합금(Metal Hydride) 이 Cd 대체 소재로 주목받고 있다. 또한 자동차의 배기가스로 인한 심각한 환경문제의 대두로 미국에서는 2003년부터 2차전지를 이용한 전기자동차의 판매를 의무화함으로써 고효율의 2차전지 개발의 중요성이 한층 높아지고 있다. 한편 주변국 일본, 중국의 경우 '70년대 후반 이래로 수소저장합금 개발과 응용분야 연구에 대한 국가의 중점적 지원을 통해 이미 상당한 수준에 이르고 있는 것으로 알려져 있으며, 이미 선진국 등에서는 Ni/MH 2차전지 분야와 더불어 기타 수소저장합금 응용분야의 확대에 따른 합금수요의 증가로 독자적인 수소저장합금의 설계 기술과 더불어 대량제조기술을 자체적으로 보유하여 수출증대에 기여하고 있다. 따라서 기존의 Ni/Cd 전지보다 높은 에너지 밀도 등 우수한 성능을 나타내는 Ni/MH 2차전지의 실용화를 위한 집중적인 연구와 투자는 결국 독자적인 수소저장합금설계기술과 대량용해 기술을 바탕으로 한 우수한 전지제조기술의 보유가 가능하다.

나. 경제·산업적 측면

전자산업의 급속한 발전에 따라 휴대용 전자기기가 급증하고 있으며 소형화, 경량화, 고성능화 및 무공해화 추세에 있으며, 이러한 추세는 전지의 성능에 좌우되고 있다. 즉 전지의 기술진전이 휴대용 전자제품의 시장확대의 요체라고 해도 과언이 아니다. 최근 일본, 미국등 선진국에서는 고용량 수소저장합금을 이용한 고성능의 Ni-MH 2차전지를 개발하여 전자기기의 발전을 가속화시키고 있으며, 이를 바탕으로 전세계적으로 확대되고 있는 2차전지 시장을 잠식하여 자국내 전지산업의 부흥을 꾀하고 있다. 그러나 이들 선진국에서는 MH 전지제조기술에 관한 기술이전을 회피하여 기술제공에 대한 엄청난 기술료를 요구하고 있는 실정이다. 따라서 선진국에서 양산 기술이전을 회피하고 있는 고성능의 Ni/MH 전지에 대한 국내자체개발을 함으로써 나아가 Ni/MH 전지기술의 이전 및 수출을 기대할 수 있으며 국내전지 시장 확대 기대와 아울러 국제 경쟁력도 확보될 수 있을 것이다.

다. 기술적 측면

현재 Ni/MH 2차전지가 필수적으로 갖추어야 할 조건은 고용량, 고에너지 밀도를 가져야 한다. 그런데 양극(Ni(OH)₂극)의 경우 이론적인 용량이 289mAh/g 이고 이용효율

이 90%에 이르고 있어 추가적인 개발의 여지는 거의 없는 반면, 음극(MH극)의 경우 이론적인 용량이 200-800mAh/g 으로 재료의 다양성이 있으며 이용효율이 낮아 향후 고용량을 갖는 전극개발을 위한 무한한 가능성이 있다. 결국 Ni/MH 축전지의 성능은 MH 음극에 좌우되기 때문에 MH 음극의 성능을 향상시켜야 한다. 기존에 전지의 음극소재로서 개발된 수소저장합금으로는 크게 AB, A₂B, AB₅, AB₂(A: 수소와 친화력이 있는 원소, B: 천이원소)형태로 나눌 수 있으며 이 중 Mg, V계열의 AB형, Zr, Ti 계열의 AB₂ 형 수소저장합금의 경우 방전용량(330-550mAh/g)은 매우 크지만 전극수명 및 다른 제반특성이 열악하여 실제 상용화에 제한을 받고 있었다. 따라서 고용량, 고성능 Ni/MH 2차전지용 음극재료를 개발하기 위해서는 고용량이 확보될 수 있는 AB₂ 형 수소저장합금을 이용하여 고성능화를 겨냥한 연구가 수행되어지는 것이 바람직하다.

결국 독자적인 전지기술의 확보 및 국내전지시장의 활성화를 위해서는 기존의 AB₂ 형 수소저장합금을 개선하여 즉시 상용화가 가능한 저가격의 고성능, 고용량 MH 음극 소재를 독자적으로 개발해야만 한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

1차년도 연구목표치는 다음과 같다.

- 모함금치환에 의하여 설계된 저가격 Zr계 수소저장합금의 열역학적 특성평가
- 설계된 Zr계 수소저장합금의 전기화학적 특성평가
 - 방전용량 ≥ 350 mAh/g
(기 개발합금 대비 90% 이상)
 - 충방전전압: 0.8 ~ 0.9V
 - 충방전효율: $\geq 90\%$ (1C/0.1C)
 - 전극수명 : ≥ 500 cycles (초기용량의 80%이상, DOD = 80%)
- 개발된 저가격 MH 합금의 활성화특성 개선
 - 활성화특성: 5cycles이내

2차년도의 연구목표치는 다음과 같다.

- 설계된 저가격 · 고성능 합금에 대한 대량용해조건의 확립

: 설계합금성능의 ~100%

- 합금소재의 제반성능을 향상시키기 위한 전극제조조건 확립
- Proto-type 10Ah급 전지의 제작 및 특성 평가
 - 설계용량 대비 방전용량 : $\geq 95\%$
 - 전지고율방전특성 : $\geq 90\%(1C/0.1C)$
 - 전지충방전효율 : $\geq 90\%(1C/0.1C)$
 - 전지활성화 : 5cycle이내
 - 전지 -20°C 방전효율 : $\geq 50\%$ (상온대비)
 - 자기방전율 : $\leq 40\%$ / week

3차년도의 연구목표치는 다음과 같다.

- 합금설계 기술의 다각화를 위한 초고용량($> 400\text{mAh/g}$) 의 Hypo-stoichiometric Zr계 수소저장합금의 설계
 - 충방전전압 : $0.8\sim 0.9\text{V}$
 - 충방전효율 : $\geq 80\%$
 - 방전용량 : $\geq 400\text{mAh/g}$
 - 전극수명 : $\geq 500\text{cycles}(> 80\%)$
 - 활성화특성 : 5cycles 이내
- 초고용량 MH (Mg, V계 등) 합금계의 제조 및 특성평가
 - 충방전전압 : $0.8\sim 0.9\text{V}$
 - 충방전효율 : $\geq 80\%$
 - 방전용량 : $\geq 450\text{mAh/g}$
 - 전극수명 : $\geq 100\text{cycle}(> 80\%)$
 - 활성화특성 : 5cycles 이내
- Proto-type Ni/MH 2차 전지 제조 /특성평가 및 Hybrid EV 용극판 제조 조건 확립

4차년도의 연구목표치는 다음과 같다.

(공동연구기관: KAIST)

- 고효율의 MH 음극개발을 통한 제품화 대상의 응용 분야 확대를 바탕으로 한 밀폐

형 Ni/MH 전지제조 및 특성평가(출력특성평가)를 통한 상용화타진

- 전극저항 상대적 평가 ; vs. 상용화된 합금(AB₅) 전극과 비교
- 전극 충방전전압 ; 0.85~0.90V at DOD=50%
- 전지 충방전전압 ; 1.2~1.25V at DOD=50%
- 전지 초기(2cycles후) 충 방전효율 ; ≥ 90%
- 전지수명 ; > 80 % at 500cycles
- 전지 저온방전효율 ; > 60% at -20°C/30
- 활성화특성 ; < 5 cycles

(주관연구기관:ALDEX)

- 고성능, 저가격의 MH 음극재료의 제품화를 위한 생산기반기술개발 및 전극재료 관련 핵심기술의 적용
 - ▷ 제품화 대상소재 Spec.
 - 방전용량 ; > 350mAh/g
 - 충방전효율 ; > 90%
 - 활성화 특성 ; >5 cycles
 - 대량용해후 성능 ; 설계성능의 95 % 이상
 - 전지제작후 설계 성능의 95% 이상

IV. 연구개발결과

① 고용량, 고성능 수소저장합금 개발

Ni/MH 2차전지가 기존의 Li-ion 전지에 비하여 대등한 에너지밀도를 나타냄으로써 다른 2차전지에 비하여 우수한 가격 대비 성능을 보유하기 위하여 기존에 개발된 Zr계 합금의 화학양론비를 hypo(under)-stoichiometry로 변화시켜 합금의 가역적인 수소 저장용량 및 방전용량(>400mAh/g)을 증가시키고자 하였다. 또한 합금의 방전용량이 증가하는 대신 다른 제반성능(Cycle life등)이 저하되는 것을 방지하기 위하여 화학양론비와 Ti의 몰분율(함유량)을 최적화하는 연구와 동시에 다른 제6의 원소인 Cr을 치환함으로써

(본 연구에서 개발된) 기존의 Zr계 합금에 비하여 약 7%, 그리고 상용화된 합금에 비하여 약 40% 향상된 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}(Mn_{0.2}V_{0.2}Cr_{0.15}Ni_{0.45})_{1.8}$ 합금을 개발하였다. 또한 개발된 합금에 대하여 저가격화 설계를 통하여 약 90%정도의 급격한 합금제조가격 감소 및 소량용해 제조된 합금에 비하여 약 96% 성능을 나타내어 개발된 합금의 상용화 가능성을 성공적으로 타진하였다. 따라서 연구목표의 달성도는 약 99% 이상이다.

② 초고용량 MH (Mg, V계 등) 합금계의 제조 및 특성평가

당해연도 연구에서는 본 제품화 대상소재인 수소저장합금 분말의 향후 확대되는 기술 및 시장에 대응하기 위하여 기존에 개발된 Zr계 합금에 대응하는 물질로서 이론용량이 최소 2배 이상인 차세대 전극물질로서 V, Mg계 합금에 대한 설계 연구를 수행하여 전극소재로서의 실용화 가능성 및 합금설계 기술의 다각화를 추진하고자 하였다. 따라서 본 연구에서는 V, Mg계 합금을 ball-milling 및 합금원소 치환등의 방법으로 설계한 결과 V계 합금은 약 460mAh/g, Mg합금의 경우 최고 약 453~630mAh/g 의 방전용량을 나타내었으며 전극 수명에 대한 퇴화거동을 분석하여 개선한 결과 약 200cycles에서 초기용량의 약 80%이상의 방전용량을 나타내는 비교적 우수한 전극수명을 나타내었다. 또한 두 합금계 모두 우수한 활성화 특성(1-2cycle)을 보여 향후 Ni/MH 2차전지용 음극소재로서 충분한 실용화 가능성을 나타내었으며 향후 본 사업화 대상 소재인 수소저장합금 분말의 시장 변화에 즉각적으로 대응할 수 있는 기반을 마련하였다.

③ 대량용해 제조조건 확립

3단계 연구에서 개발된 초고용량, 및 고성능 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}(Mn_{0.2}V_{0.2}Cr_{0.15}Ni_{0.45})_{1.8}$ 합금을 VIM 법으로 제조하였을 경우 그 특성이 아아크용해로 제조한 합금설계성능의 95% 이상임이 확인되었으며, 이 결과를 토대로 본 합금의 경우 대량생산 가능성이 충분하다고 생각된다.

③ Proto-type 10Ah 급 전지의 제작 및 특성평가

본 연구에서 개발된 초 고용량의 Zr계 합금소재에 대한 상용화 가능성을 타진하기 위한 일환으로서 개발된 소재를 이용하여 Proto-type 전지를 제작하여 특성을 평가하였다. 스테인레스 스틸용기를 사용한 proto-type의 10Ah급 전지를 제작하고 성능실험을 한 결과 기존에 상용화된 합금을 이용한 전지와 성능비교를 한 결과 제반성능(활성화 특성, 전류밀도의존성, 전지수명등) 측면에서 거의 대등하거나 우수한 특성을 얻을 수 있었으며 특히 단위극판의 단위면적당 에너지 밀도에서는 약 39% 향상된 높은 에너지 밀도를 나타내어 기존의 Ni/MH 2차전지가 가지고 있는 단점인 낮은 에너지 밀도를 크게 개선시킨 계기를 마련할 수 있었다. 또한 이외에도 현재의 기술적 추세에 맞추어 개발된 Zr계 합금에 대한 HEV용 고출력 전지소재로서의 적용가능성을 타진하고자 본 연구에서는 고출력 전지에 적용 가능한 극판제조조건을 확립하여 Ni/MH 2차전지 상용화의 기반을 마련하였으며 제품화 대상인 수소저장합금의 부가가치를 증대시키는 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다.

④ HEV 용 고출력 Ni/MH 전지용 전극제조기술 확립

4차년도 연구에서는 현재의 기술적 추세에 맞추어 본 과제를 통하여 개발된 고용량 Hypo-stoichiometric Zr based 수소저장합금에 대한 HEV용 고출력 전지소재로서의 적용가능성을 타진하고자 고출력 전지에 적용가능한 극판제조조건을 확립하였으며, 전지 특성평가에 기반을 마련하였다. 기존에 상용화된 합금 대비 140%의 방전용량을 확보하였으며, 고출방전특성과 충전효율 및 저항특성면에서도 약 70% 성능을 확인할 수 있었다. 이는 현재의 Ni/MH 전지가 Li-ion 전지와 비교되었을 때 에너지 밀도면에서 거의 대등한 수준을 나타내었고, 가격면에서도 월등한 수준임을 확인할 수 있었다. 또한 고출력 특성면에서도 제품화 가능성을 확인할 수 있었다.

⑤ 제품생산을 위한 설비 완료 (VIM, 분쇄기, 등)

본 연구를 통하여 개발된 고용량, 고성능 Zr계 수소저장합금의 사업화를 위하여 주관연구기관인 (주) 알텍스에서는 150 kg급 VIM을 비롯하여 분쇄기, PCT 장치 등의 생산설비 및 제반설

비를 갖추었으며 제품의 생산효율을 높이기 위한 연구가 진행되었다. 이를 통하여 한국과학기술원에서 개발된 고용량 Hypo-stoichiometric Zr based 수소저장합금의 성능에 약 95 % 이상의 성능을 지니는 대량용해제조 기술을 확보할 수 있었으며, 이러한 시도는 수소저장합금의 상용화에 매우 중요한 단계로써 사업화 시기를 상당히 앞당길 수 있으리라 사료된다.

V. 연구개발결과의 활용계획

본 연구에서 개발된 합금의 상용화 시 산업 기술 및 경제에 미치는 파급 효과를 살펴보면, 우선 고성능 Ni-MH 전지 및 음극재료인 수소저장합금의 수입대체 및 수출이 가능하게 되고 수소저장합금의 또 다른 수요부분인 수소저장시스템 개발 및 수소이용분야의 발전에 기여하여 새로운 수요를 창출할 것으로 생각된다. 즉 기존의 합금을 대체한 Zr-based 합금의 국산화로 이 분야의 무역 역조를 개선할 수 있으며 고용량 및 저가의 합금 생산으로 외국선진업체와의 경쟁력을 확보할 수 있게 된다. 이는 결국 Ni-MH 전지 판매 및 MH합금의 제조판매의 가속화를 가능하게 함으로써 국가 경쟁력 쇄신에 크게 이바지 할 수 있게 된다.

게다가 수소저장합금은 전지뿐만 아니라 수소저장합금을 이용한 화학열펌프(Chemical Heat Pump) 그리고 수소정제용 purifier등 여러 가지 응용분야에 적용되고 있는 재료이다. MHHP(Metal Hydride Heat Pump) system은 배기가스 열과 같은 저급에너지를 활용하여 냉방하는 시스템이므로 기존의 mechanical type heat pump system 보다 경제적이다. 오존층 파괴물질로 알려진 freon gas를 사용할 필요가 없으므로 환경오염문제로 2000년부터 생산이 금지되는 현재의 freon gas를 이용하는 mechanical type heat pump system를 대체할 수 있을 것으로 전망되며 또한 수소정제용 purifier는 화학공장 등에서 발생하는 막대한 양의 수소를 수소정제장치를 이용하여 전자공업 등에서 필요로 하는 고순도 수소를 연가에 안정적으로 공급할 수 있으며 나아가서 저급에너지로 사용할 수 있다. 이처럼 수소저장합금을 이용한 관련산업은 환경문제의 중요성과 청청에너지에 대한 관심이 증대되어 감에 따라 점점 더 확대되어 가고 있는 추세에 있다.

S U M M A R Y

I. Subject

A development of metal hydride anode material for high performance secondary battery

II. Purpose and Significance

Ni/MH hydrogen batteries employing hydrogen storage alloys as anode have received much attentions because of their several advantages, e.g., no pollution problem, higher energy density, over conventional lead-acid and Ni/Cd batteries. The intensive invest on the Research and Development is strongly required for commercializing Ni/MH secondary batteries. However, in Korea, the Research and Development on this field have been retarded because of several reasons, i.e., short man power, insufficient research fund, etc. In the developed countries including Japan and U.S.A. Ni/MH secondary battery has been partly commercialized with their own technologies. Moreover, these developed countries hesitate to transfer their battery technology to any other country. Therefore it is necessary to develop the unique battery technologies for insurance of secondary battery market, resulting in strengthening the competitiveness of our commodities(e.g., portable devices) on international markets.

III. The contents and scope

Some hypo-stoichiometric Zr-based Laves phase alloys were prepared and studied from a viewpoint of discharge capacity for electrochemical application. After careful alloy design of $ZrMn_2$ -based hydrogen storage alloys through changing their stoichiometry while substituting or adding some alloying elements, the $Zr(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{1.8}$ alloy reveals relatively good properties with regard to hydrogen

storage capacity, hydrogen equilibrium pressure and electrochemical discharge capacity. In order to improve the discharge capacity and rate-capability, Zr is partially substituted by Ti. The hydrogen storage performance and electrochemical properties of $Zr_{1-x}Ti_x(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{1.8}$ ($X=0.0, 0.2, 0.4, 0.6$) alloys are investigated. The relationship between discharge performance and alloy characteristics such as P-C-T characteristics and crystallographic parameters is also discussed. All of these alloys are found to have mainly a C14-type Laves phase structure by X-ray diffraction analysis. As the mole fraction of Ti in the alloy increases, the reversible hydrogen storage capacity decreases while the equilibrium hydrogen pressure of alloy increases. Furthermore, the discharge capacity shows a maxima behavior and the rate-capability is increased with Ti mole fraction. The discharge capacity of $Zr_{1-x}Ti_x(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{1.8}$ ($X=0.0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6$) alloy electrodes at 30°C reaches a maximum value and the decreases as Ti fraction increases. In view of electrochemical and thermodynamic characteristics, the maximal phenomenon of the electrochemical discharge capacity of the alloy is attributed to a competition between decreasing hydrogen storage capacity and increasing rate-capability with Ti fraction. However, as the Ti fraction increases, the discharge capacity decreases drastically with repeated electrochemical cycling. In order to analyze the above phenomena, the phase distribution, surface composition, and dissolution amount of alloy constituting elements are examined by S.E.M., A.E.S. and I.C.P. respectively. The decrease of secondary phase amount with increasing Ti content in the alloy explains that the micro-galvanic corrosion by multiphase formation is little related with the degradation of the alloys. The analysis of surface composition shows that the rapid degradation of Ti-substituted Zr base alloy electrode is due to the growth of oxygen penetration layer. After comparing the radii of atoms and ions in the electrolyte, it is clear that the electrode surface becomes more porous, and that is the source of growth of oxygen penetration layer while accelerating the dissolution of alloy constituting elements with increasing Ti content. Consequently, the rapid degradation (fast growth of the oxygen-penetrated layer) with increasing Ti substitution in Zr-based alloy is ascribed to the formation of porous surface oxide through which the oxygen atom and hydroxyl ion with relatively large radius can

easily transport into the electrode surface. In order to improve the hydrogen storage capacity and cycle life of alloy electrode, the alloy ($Zr_{0.7}Ti_{0.3}(Mn_{0.2}V_{0.2}Cr_{0.15}Ni_{0.45})_{1.8}$) has a improved discharge capacity(405mAh/g) compared with those of Ti-substituted Zr-based alloys, which is accomplished by the substituting Cr for Ni of the alloy. Furthermore, the Cr-substituted Zr-base alloy electrode has a improved cycle life as expected. Therefore, it is assured that the stoichiometry and Ti fraction should be optimized to obtain a good cycle life of electrode maintaining high discharge capacity. On the basis of above results, the hydrogen storage capacity of alloy with optimized composition ($Zr_{0.65}Ti_{0.35}(Mn_{0.3}V_{0.14}Cr_{0.11}Ni_{0.65})_{1.76}$) is about 1.68wt% under 10atm of equilibrium hydrogen pressure and the discharge capacity of the alloy is about 421mAh/g at a discharge rate of 50mA/g, which shows the highest level in performance of the Zr-based alloy ever developed.

In order to improve the kinetic properties of the hypo-stoichiometric Zr-based hydrogen storage alloy electrode, the ball-milling process is applied to the Zr-based alloy using the Ti-based alloy powder as a surface modifier. While the Zr-based alloy electrode is not fully activated before 50 cycles, the ball-milled Zr-based alloy electrode using 5wt% of Ti-based alloy as a surface modifier is fully activated within only 2cycles. In order to analyze the strikingly improved kinetic characteristics after ball-milling, the microstructure of ball-milled alloy is examined by T.E.M., S.E.M., and E.D.S. It is observed that there is a surface-alloying region at the contact points between the two alloy powders from the T.E.M. bright-field image. Furthermore, the local quantitative analysis by E.D.S. clearly reveals that the atomic concentration of the constituting elements in the surface-alloying region is gradually changed between the two alloy powders. From the above results, it is suggested that the high kinetic energy applied in the ball-milling process causes cold-welding or surface alloying at the points of impact where Zr-based alloy particles collide with Ti-based alloy particles by the action of steel balls at high speed. The S.E.M. analysis demonstrates that the particle size is decreased as the ball-milling time increases, which implies an increase in the surface area of Zr-based alloy particles touching Ti-based alloy particles. Eventually, it can be suggested that Ti-alloy powder serves as a window

for hydrogen to penetrate into the Zr-based alloy, which leads to easy absorption/desorption of hydrogen and also to improvement in the kinetic properties of the Zr-based alloy electrode at initial cycles.

With the surface-modified hypo-stoichiometric Zr-based alloy by ball-milling process, we have fabricated 1Ah class Ni/MH cells with higher energy density than commercialized AB₅ alloy cell and comparable performances with that of the commercialized AB₅ alloy cell. Especially, the proto-type Ni/MH cell with hypo-stoichiometric Zr-based alloy is fully activated within 1 cycle by applying the new activation treatment (ball-milling process), which is found to be successfully applicable to the full cell system.

In order to evaluate whether it is possible to produce the alloy with characteristics similar to that of we tried to melt the developed alloy by the vacuum induction melting repeatedly. So we could obtain the thermodynamic and electrochemical properties of rapidly cooled alloy with nearly over 95 % as that of arc-melted alloy and very low cost compared to commercialized AB₅ alloy by substitution of cheap master alloy, e.g., V-Ni, V-Fe, zircaloy.

Systematic work has been on investigating inner cell pressure characteristics of sealed type Ni-MH battery in which the Zr based alloys have been used as anode. We could confirm that the using filamentary Ni with high electrical conductivity and high surface area compared to carbon black as conductive powder considerably improved the characteristics of inner cell pressure of Ni/MH battery.

C O N T E N T S

Chapter 1. Introduction	1
1-1. The object and necessity of research development	1
1-1-1. Social and cultural aspect	1
1-1-2. Economic and industrial aspect	2
1-1-3. Technical aspect	2
1-2. The region of research developmen	4
Chapter 2. The state of art of domestic / international technology	8
2-1. Current domestic state of the related technologies	8
2-2. Current international state of the related technologies	10
2-3. The vulnerable points of the current technologies	11
2-4. The status of research results in current domestic / international technology	13
Chapter 3. The contents / results of research development	15
3-1. The literature survey and theoretical background	15
3-1-1. Ni/MH rechargeable battery	15
3-1-2. Metal hydride	22
3-1-3. Alloy design of high capacity hydrogen storage alloy	25
3-1-4. The rate capability characteristics	34
3-1-5. Vacuum induction melting of hydrogen storage alloy	36
3-1-6. Internal pressure characteristics of sealed type battery	39
3-2. Experimental procedure	44
3-2-1. Alloy development	44

3-2-2. Surface modification of hydrogen storage alloy	52
3-2-3. Experiment on massive melting	54
3-2-4. The fabrication of proto-type Ni/MH battery	56
3-2-5. The fabrication of 10Ah proto-type Ni/MH battery and Its characterization	62
3-3. Result and Discussion	64
3-3-1. Development of High capacity and performance Zr based hydrogen storage alloy electrode	133
3-3-2. The Alloy design and evaluation of electrochemical characteristics of ultra high capacity hydrogen storage alloy	176
3-3-3. Adjusting condition for massive melting	202
3-3-4. The fabrication of proto-type Ni/MH battery and its characterization	225
3-3-5. Internal pressure characteristics of Ni/MH battery	230
3-3-6. Fabrication of high performance Ni/MH electrode for hybrid electric vehicle	255
3-3-7. Establishment of production facilities of hydrogen storage alloy	263
3-3-8. The characteristic of massive melted hydrogen storage alloy ..	276

Chapter4. The degree of accomplishment in purpose of research

development and its external contribution	276
4-1. Annual research object and the degree of accomplishment	276
4-1-1. 1 st year	276
4-1-2. 2 nd year	277
4-1-3. 3 rd year	278
4-1-4. 4 th year	279

4-1-5. Major research accomplishmen	279
4-2. Contribution of the related research fields to technology development	281
 Chapter5. A plan for utilization of research product	283
5-1. Necessity of additional researches	283
5-2. Application to other research fields	284
5-3. Future direction for scaling up to the industrial scale	285
 Chapter 6. Information in current international technology of Ni/MH battery	294
 Chapter 7. Reference	301

목 차

제 1 장. 연구개발과제의 개요	1
1-1. 연구개발의 목적 및 필요성	1
1-1-1. 사회 · 문화적 측면	1
1-1-2. 경제 · 산업적 측면	2
1-1-3. 기술적 측면	3
1-2. 연구개발의 범위	4
제 2 장. 국내외 기술개발 현황	9
2-1. 국내 관련 기술 현황	9
2-2. 국외 관련 기술 현황	11
2-3. 현기술 상태의 취약성	12
2-4. 연구결과가 국내외 기술개발현황에서 차지하는 위치	14
제 3 장. 연구개발 수행 내용 및 결과	15
3-1. 문헌조사 및 이론적 배경	15
3-1-1. Ni/MH 2차 전지 (Ni/MH rechargeable battery)	15
3-1-2. 수소저장합금(Metal hydride)	22
3-1-3. Ni/MH 2차 전지용 고용량 수소저장합금의 설계	25
3-1-4. Kinetic 특성(Rate capability 특성, Activation 특성)	34
3-1-5. VIM을 이용한 수소저장합금의 대량용해 제조	38
3-1-6. 밀폐형 전지의 내압특성	39
3-2. 실험 방법	46
3-2-1. Zr계 합금설계	46

3-2-2. 표면개량실험	54
3-2-3. 대량용해실험	56
3-2-4. Proto-type Ni/MH 2차전지의 제조	58
3-2-5. Proto-type 10Ah급 Ni/MH 2차전지의 제작 및 특성실험	64
3-3. 결과 및 고찰	66
3-3-1. 고용량, 고성능 Zr계 수소저장합금 전극개발	66
3-3-2. 초고용량 MH(Mg, V계) 합금계 제조 및 전기화학 특성평가	136
3-3-3. 대량용해 제조조건 확립	179
3-3-4. Proto-type 10Ah급 전지의 제작 및 특성평가	205
3-3-5. Filamentary Ni 첨가를 통한 내압특성	228
3-3-6. HEV용 고효율 Ni/MH 전지용 전극제조기술 확립	233
3-3-7. 고성능, 저가격의 MH 음극재료 제품화를 위한 생산기반기술 확립	258
3-3-8. 대량생산된 MH소재의 특성	266
제 4 장. 목표달성도 및 관련분야	279
4-1. 연도별 연구목표 및 연구개발 목표의 달성도	279
4-1-1. 1차년도	279
4-1-2. 2차년도	280
4-1-3. 3차년도	281
4-1-4. 4차년도	282
4-1-5. 주요 연구성과	284
4-2. 관련분야의 기술발전예의 기여도	284
제 5 장. 연구개발 결과의 활용계획서	286
5-1. 추가연구의 필요성	286
5-2. 타 연구에의 응용	287
5-3. 기업화 추진방향	288

5-3-1. 사업화 시설규모	290
5-3-2. 국내외 시장현황	291
5-3-3. 사업화 대상품목 및 생산품 사양	294
5-3-4. MH소재의 사업성	294
제 6 장. 연구개발 과정에서 수집한 해외과학 기술정보	297
6-1. 세계 각국의 배기가스 저감대책	297
6-2. 차량용 전지	299
6-3. Ni/MH 전지관련 사이트	302
제 7 장. 참고문헌	304

제 1 장. 연구개발과제의 개요

1-1. 연구개발의 목적 및 필요성

최근 들어 무공해 자동차의 자격기준이 강화됨에 따라 up-scaling 된 성능을 갖는 대형전지에 대한 수요가 확대되고 있다. 이에 대응하기 위하여, 즉 Li-ion 전지와 경쟁력을 강화하기 위하여, 외국 특히 일본의 선진업체에서는 초기 제품에 비해 약 20-50 % 고용량을 가지는 제품을 개발하여 단계별로 산제품을 시장에 출하하고 있다. 이는 기술개발이 비약적으로 이루어지지 않으면 경쟁력을 상실한다는 어려운 현실에 직면하게 되어 사활을 건 기술개발을 추진하고 있는 것이다. 결국 Ni-MH 전지의 상품화 및 Li-ion 전지와 경쟁력을 강화하기 위하여 전지의 고에너지 밀도화를 이루어야하고 이를 위해서는 고용량화에 크게 기여하는 높은 방전용량의 수소저장합금을 지속적으로 개발하여야 한다.

1-1-1. 사회·문화적 측면

지금까지 2차전지로는 납축전지가 널리 사용되고 있으며 90년대 초반부터 에너지 밀도와 power 를 증가시킨 Ni/Cd 전지가 사용되고 있다. 그러나 Ni/Cd 전지가 실용화되면서 Cd 의 가격이 4배 이상 증가하고 있으며 사용되고 버려진 Ni/Cd 전지의 Cd 이 중금속으로 환경을 오염시켜 사회적인 문제로 대두되고 있어 Cd 사용을 법으로까지 규제하고 있는 실정이다. 그 결과 수소저장합금(Metal Hydride) 이 Cd 대체 소재로 주목받고 있다. 또한 자동차의 배기가스로 인한 심각한 환경문제의 대두로 미국에서는 2003년부터 2차전지를 이용한 전기자동차의 판매를 의무화함으로써 고효율의 2차전지 개발의 중요성이 한층 높아지고 있다. 뿐만 아니라 최근에는 휴대용 전화기, 캠코더, 노트북 컴퓨터 등의 정보통신기기와 하절기의 전력 부하평준화(load-levelling)를 위한 전력저장시스템 등 고효율의 2차전지 수요분야가 확대되고 있다. 이런 측면에서 기존의 Ni/Cd 전지보다 높은 에너지 밀도 등 우수한 성능을 나타내는 Ni/MH(Nickel-Metal hydride) 2차전지의 실용화를 위한 집중적인 연구와 투자가 절실히 요구되고 있다. 최근에는 상용화된 Ni/MH 전지의 성능을 향상시키고 생산단가를 낮추기 위해 수소화반응 특성이 우수하며 합금제

조비가 저렴한 수소저장합금을 이용한 음극소재개발을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 국내의 경우 본 연구분야의 중요성에 비해 관련 분야에 대한 연구인력, 연구비등이 부족하고, 수소저장합금을 구성하고 있는 합금원소를 안정적으로 공급받기 곤란한 지리적 여건 등으로 인하여 이 분야의 연구진척이 지연되고 있다. 한편 주변국 일본, 중국의 경우 '70년대 후반 이래로 수소저장합금 개발과 응용분야 연구에 대한 국가의 중점적 지원을 통해 이미 상당한 수준에 이르고 있는 것으로 알려져 있으며, 이미 선진국 등에서는 Ni/MH 2차전지 분야와 더불어 기타 수소저장합금 응용분야의 확대에 따른 합금 수요의 증가로 독자적인 수소저장합금의 설계기술과 더불어 대량제조기술을 자체적으로 보유하여 수출증대에 기여하고 있다. 따라서 기존의 Ni/Cd 전지보다 높은 에너지 밀도 등 우수한 성능을 나타내는 Ni/MH 2차전지의 실용화를 위한 집중적인 연구와 투자는 결국 독자적인 수소저장합금설계기술과 대량용해기술을 바탕으로 한 우수한 전지제조기술의 보유를 가능케 한다..

1-1-2. 경제 · 산업적 측면

전자산업의 급속한 발전에 따라 휴대용 전자기기가 급증하고 있다. 이들은 소형화, 경량화, 고성능화 및 무공해화 추세에 있으며, 이러한 추세는 전지의 성능에 좌우된다. 즉 전지의 기술진전이 휴대용 전자제품의 시장확대의 요체라고 해도 과언이 아니다. 최근 일본, 미국등 선진국에서는 고용량 수소저장합금을 이용한 고성능의 Ni-MH 2차전지를 개발하여 전자기기의 발전을 가속화시키고 있으며, 이를 바탕으로 전세계적으로 확대되고 있는 2차전지 시장을 잠식하여 자국내 전지산업의 부흥을 꾀하고 있다. 그러나 이들 선진국에서는 MH 전지제조기술에 관한 기술이전을 회피하여 기술제공에 대한 엄청난 기술료를 요구하고 있는 실정이다. 따라서 선진국에서 양산 기술이전을 회피하고 있는 고성능의 Ni/MH 전지를 국내자체개발 함으로써 나아가 Ni/MH 전지기술의 이전 및 수출을 기대할 수 있으며 국내전지 시장 확대 기대와 아울러 국제 경쟁력도 확보될 수 있을 것이다.

1-1-3. 기술적 측면

Ni/Cd 2차전지에서 Cd 을 대체할 소재인 수소저장합금(Metal Hydride) 은 금속이나 금속간 화합물이 수소와 가역적으로 반응하여 금속수소화물을 형성하는 것으로서 수소화 반응특성(빠른 수소화 반응속도, 우수한 사이클 특성 등)이 우수하고 높은 용량(Ni/Cd 전지용량의 1.5 - 2배) 때문에 새로운 전지재료로서 각광을 받고 있다. 이와같이 2차전지의 전극으로서 수소저장합금이 사용 가능한 것은 수소저장합금이 수소의 흡수/방출이 용이한 가역적인 특성을 지니고 있기 때문이다. 2차전지의 음극(anode)으로 사용될 때의 반응과정은 수소저장합금의 수소원자가 수소양이온과 전자로 분리되어 수소양이온은 전해질내로 유입되고 이때 생성되는 전자를 이용하는 것이며 사용 후 재충전시에 전기분해 반응에 의해 생성되는 수소를 다시 흡수하여 반복적으로 사용하는 것이다. 따라서 수소저장합금내에 가역적으로 흡수/방출 할 수 있는 수소가 많을수록 많은 양의 전기를 생산할 수 있다. 현재 Ni/MH 2차전지가 필수적으로 갖추어야 할 조건은 고용량, 고에너지 밀도를 가져야 한다. 그런데 양극(Ni(OH)₂극)의 경우 이론적인 용량이 289mAh/g 이고 이용효율이 90%에 이르고 있어 추가적인 개발의 여지는 거의 없는 반면, 음극(MH극)의 경우 이론적인 용량이 200-800mAh/g 으로 재료의 다양성이 있으며 이용효율이 낮아 향후 고용량을 갖는 전극개발을 위한 무한한 가능성이 있다. 결국 Ni/MH 축전지의 성능은 MH 음극에 좌우되기 때문에 MH 음극의 성능을 향상시켜야 한다. 기존에 전지의 음극소재로서 개발된 수소저장합금으로는 크게 AB, A₂B, AB₅, AB₂(A: 수소와 친화력이 있는 원소, B: 천이원소)형태로 나눌 수 있으며 이 중 희토류합금계인 AB₅형 수소저장합금의 경우 전지구성시 음극소재로서의 제반성능(전극수명, 고속충방전효율 등)이 비교적 우수하여 이들 합금을 이용한 Ni/MH 전지는 실제 상용화 단계에 있으며 최근 일본에서는 양산 도입 단계에 있다. 하지만 이와 같은 합금계는 방전용량이 낮아 차세대 고용량 Ni/MH 2차전지로서는 한계점을 나타내고 있다. 이에 반해 Mg, V계열의 AB형, Zr, Ti 계열의 AB₂ 형 수소저장합금의 경우 방전용량(330-550mAh/g)은 매우 크지만 전극수명 및 다른 제반특성이 열악하여 실제 상용화에 제한을 받고 있었다. 따라서 고용량, 고성능 Ni/MH 2차전지용 음극재료를 개발하기 위해서는 고용량이 확보될 수 있는 AB₂ 형 수소저장합금을 이용하여 고성능화를 겨냥한 연구가 수행되어지는 것이 바람직하다.

결국 독자적인 전지기술의 확보 및 국내전지시장의 활성화를 위해서는 기존의 AB₂ 형 수소저장합금을 개선하여 즉시 상용화가 가능한 저가격의 고성능, 고용량 MH 음극

소재를 독자적으로 개발해야만 한다.

1-2. 연구개발의 범위

본 과제 of 최종적인 목표는 Ni/MH 2차전지 음극용 고성능, 고용량 수소저장합금 개발 및 상용화이다. 2단계 연구(1995 ~ 1998)를 거치면서 Ni-MH 2차전지 개발의 핵심 요소기술인 고용량의 음극소재의 기초기반 기술을 확립하였으며, 3단계 연구(1998 ~ 2002)를 통하여 상용화가 가능한 고용량 수소저장합금 개발 및 (주) 알텍스로의 기술이전을 통한 사업화 가능성을 확인하고자 하였다.

3단계 1차년도에서는 2단계연구('95-'98)에서 개발된 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_{0.92}$ 합금에 합금제조단가의 상승요인인 지르코늄, 바나듐(Zr, V)대신 훨씬 저렴하며 Zr 혹은 V 원소를 다량 포함하는 2원계 내지 3원계 조성으로 이루어진 Zr-Sn(Zr-scrap), V-Fe, V-Ni master alloy를 치환하여 상용화시의 장애요인이 될 수 있는 합금의 제조단가를 낮추는 방향으로 연구를 수행하였다. 치환된 합금계에 대해 P-C Isotherms 상의 수소 흡수/방출 평형압력은 상온에서 0.001~1.0 atm, 수소저장용량은 1.4wt% H_2 /alloy g 이상이 되도록 최적화 하였으며 Half cell test를 통한 전기화학적 방전용량과 고율방전특성이 이미 개발된 합금의 성능을 유지하도록 설계하였다. 개발된 저가격의 합금에 대한 활성화법 개발을 위해서는 전처리 과정으로서 cycling 이전에 초기 합금표면의 특성을 개선시키기 위하여 크게 두 가지 방법 즉 표면개량제를 이용하는 방법과 고온함침 후 저속충전을 이용한 화학전처리 방법 등이 적용되었다. 즉 합금전해질에서 촉매효과가 우수하여 활성화특성이 우수하고 방전용량이 약 400mAh/g을 갖는 Ti-based alloy와 Mechanical Ball milling을 통한 표면개량법(Ball-milling 공정등) 및 전해질내에 전극을 고온함침시킨 후 저속충방전을 함으로써 고온공정과 과충전에 따른 양극활물질의 퇴화(전지퇴화에 직접영향을 끼침)를 해결할 수 있는 개선책을 제시하고자 하였다.

1차년도의 연구목표치는 다음과 같다.

- 모합금치환에 의하여 설계된 저가격 Zr계 수소저장합금의 열역학적 특성평가
- 설계된 Zr계 수소저장합금의 전기화학적 특성평가
 - 방전용량 ≥ 350 mAh/g
 - (기 개발합금 대비 90% 이상)

- 충방전전압: 0.8 ~ 0.9V
- 충방전효율: $\geq 90\%$ (1C/0.1C)
- 전극수명 : ≥ 500 cycle (초기용량의 80%이상, DOD = 80%)
- 개발된 저가격 MH 합금의 활성화특성 개선
 - 활성화특성: 5cycle이내

3단계 2차년도에는 1차년도에 개발된 고성능, 저가격의 Zr계 수소저장합금에 대한 최적의 대량용해제조조건을 확립과 proto-type 10Ah급 전지제조 및 특성평가를 통한 합금소재의 상용화 가능성 타진을 목표로 하였다. 즉 3단계 1차년도에 개발한 $(Zr-Sn)_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_{0.7}(V-Fe)_{0.5}Cr_{0.05}Ni_{1.05})_{0.90}$ 합금에 대해 대량용해시 실험적으로 제어가능한 다양한 변수를 중심으로 대량용해조건을 확립하여 최종적으로 소량용해시 합금 성능과 거의 대등한 합금을 제조하고자 하였다. 또한 이와 같이 확립된 조건하에 대량용해제조된 합금을 이용하여 Proto-type 전지를 제조하기에 앞서 2단계 연구에서 확립된 전극제조조건을 기본으로 전극판의 내압특성 및 전류밀도의존성 등의 제반성능을 향상시키기 위하여 새로운 도전재 및 binder등을 이용한 새로운 전극제조조건을 확립하고자 하였다. 마지막으로 이와같은 방법으로 제조한 합금전극을 사용해 proto-type의 약 10Ah급의 Ni/MH 전지를 제작하여 특성을 평가한 후 최종적으로 개발한 합금의 상용화 가능성을 타진하고자 하였다.

2차년도의 연구목표치는 다음과 같다.

- 설계된 저가격 · 고성능 합금에 대한 대량용해조건을 확립
 - : 설계합금성능의 $\sim 100\%$
- 합금소재의 제반성능을 향상시키기 위한 전극제조조건을 확립
- Proto-type 10Ah급 전지의 제작 및 특성 평가
 - 설계용량 대비 방전용량 : $\geq 95\%$
 - 전지고율방전특성 : $\geq 90\%$ (1C/0.1C)
 - 전지충방전효율 : $\geq 90\%$ (1C/0.1C)
 - 전지활성화 : 5cycle이내
 - 전지 -20°C 방전효율 : $\geq 50\%$ (상온대비)
 - 자기방전을 : $\leq 40\%$ / week

3단계 3차년도 연구에서는 현재까지 개발된 Zr계 합금에 대하여 지속적인 설계를 함으로써 최종적으로는 저가격이 확보되며 방전용량이 400mAh/g 이상인 합금을 개발하고자 하였다. 또한 최근에는 저공해 자동차용 고출력 전지에 대한 수요가 급증하고 있는 추세에 맞추어 향후에는 이러한 수요추세에 맞추어 다양한 용량의 전지에 맞는 전극제조조건을 확립하고 개발된 소재가 고유의 특성을 나타낼 수 있도록 전지설계가 이루어졌다. 따라서 3차년도 연구에서는 개발된 초고용량의 합금소재를 바탕으로 HEV용 고출력 전지에 맞는 극판제조조건을 확립하고 또한 참여기업과의 공조를 통하여 전지를 직접 제작한 후 특성을 평가하고자 하였다. 따라서 전년도에 개발된 고성능, 저가격의 수소저장 합금에 대한 저가격화 설계 기술 및 대량용해제조조건 확립을 바탕으로 초고용량 MH 합금설계 및 개발을 통하여 합금설계기술의 다각화를 추진하여 향후 상용화에 이은 지속적인 판로개척의 기반을 마련하며 이러한 MH 음극 재료를 이용하여 Proto-type 밀폐형 Ni/MH전지를 제작후 특성평가를 통하여 상용화가 가능한 초고용량 Ni/MH 전지의 MH 음극 재료를 개발하고자 하였다.

3차년도의 연구목표치는 다음과 같다.

- 합금설계 기술의 다각화를 위한 초고용량(> 400mAh/g)의 Hypo-stoichiometric Zr계 수소저장합금의 설계
 - 충방전전압 : 0.8~0.9V
 - 충방전효율 : $\geq 80\%$
 - 방전용량 : $\geq 400\text{mAh/g}$
 - 전극수명 : $\geq 500\text{cycle}(>80\%)$
 - 활성화특성 : 5cycle 이내
- 초고용량 MH (Mg, V계 등) 합금계의 제조 및 특성평가
 - 충방전전압 : 0.8~0.9V
 - 충방전효율 : $\geq 80\%$
 - 방전용량 : $\geq 450\text{mAh/g}$
 - 전극수명 : $\geq 100\text{cycle}(>80\%)$
 - 활성화특성 : 5cycle 이내
- Proto-type Ni/MH 2차 전지제조/특성평가 및 Hybrid EV 용 극판 제조 조건의 확립

최종 4차년도 연구에서는 본 과제를 통하여 개발된 저가격, 고용량, 고성능 Zr계 합금 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}(Mn_{0.2}V_{0.2}Cr_{0.15}Ni_{0.45})_{1.8}$ 에 대하여 고출력 MH 전극설계 및 제조를 통하여 전극 설계기술 및 응용분야의 다각화를 추진하여 향후 상용화 시 수요확대를 추구하고 이를 통해 설계된 MH 음극을 이용하여 Proto-type 밀폐형 Ni/MH 전지를 제작 후 특성평가를 하고, 고출력 MH 음극 재료를 개발코자 하였다. 따라서 개발된 초고용량의 합금소재 및 전극제조조건을 바탕으로 고출력 전지에 맞는 전지설계조건을 최종 확립하고 또한 주관(참여기업)과의 공조를 통하여 전지를 직접 제작한 후 특성을 평가하고자 하였다. 또한 4차년도에는 제품화에 박차를 가하기 위하여 참여기업인 (주)알덱스가 주관기관으로서의 역할을 담당하고 기존 주관기관이었던 한국과학기술원은 공동연구기관으로서 연구에 참여하여 생산설비확충(대용량 진공유도용해기의 조속한 설치) 및 이를 통한 지금까지의 연구결과를 바탕으로 제품화 기반기술확보를 위한 연구를 지속적으로 수행할 예정이다. 4차년도의 연구목표치는 다음과 같다.

(공동연구기관: KAIST)

- 고출력의 MH 음극개발을 통한 제품화 대상의 응용 분야 확대를 바탕으로 한 밀폐형 Ni/MH 전지제조 및 특성평가(출력특성평가)를 통한 상용화타진
 - 전극저항 상대적 평가 ; vs. 상용화된 합금(AB_5) 전극과 비교
 - 전극 충방전전압 ; 0.85~0.90V at DOD=50%
 - 전지 충방전전압 ; 1.2~1.25V at DOD=50%
 - 전지 초기(2cycle후) 충 방전효율 ; $\geq 90\%$
 - 전지수명 ; $> 80\%$ at 500cycle
 - 전지 저온방전효율 ; $> 60\%$ at $-20^{\circ}C/30$
 - 활성화특성 ; < 5 cycle

(주관연구기관:ALDEX)

- 고성능, 저가격의 MH 음극재료의 제품화를 위한 생산기반기술개발 및 전극재료 관련 핵심기술의 적용
 - ▷ 제품화 대상소재 Spec.
 - 방전용량 ; $> 350mAh/g$
 - 충방전효율 ; $> 90\%$
 - 활성화 특성 ; > 5 cycle

대량용해후 성능 ; 설계성능의 95 % 이상
전지제작 후 설계 성능의 95% 이상

제 2 장. 국내외 기술개발 현황

소형 2차전지의 국내 수요는 2000년 약 110백만개로서 세계 시장의 3.8%를 점유하며, 분야별로는 개인휴대 통신서비스 확산과 멀티미디어 기술의 발달로 IT기기용 전지 시장이 연평균 14.4%이상 성장하면서 시장을 주도할 것으로 전망된다. 이는 휴대용 전자 정보 기기의 소형·경량화 추세가 가속됨에 따라 고용량의 LIB, LPB 2차전지 시장이 빠른 속도로 성장하기 때문이다. 반면에 Ni/MH 2차전지는, 기존의 Ni/Cd 2차전지에 비해 환경오염의 문제가 없고 에너지 밀도와 출력특성 등의 성능이 우수하여 자동차나 산업용과 같은 대형 전지로서 가능성이 매우 크다고 할수 있다. 특히 Li계 전지의 높은 출력에서의 낮은 수명특성(Li-MnO계), 폭발성(Li-NiO계)등은 Li계 전지가 대형전지에 사용되는데 가장 큰 장애물로 작용하고 있다. 이와 같이 Ni/MH 2차전지가 갖고 있는 우수한 특성이 자동차나 산업용 전지가 갖추어야 할 특성에 잘 부합되기 때문에 현재 선진국은 물론 국내 유수의 전지업체들은 자사 Ni/MH 전지의 제품 경쟁력을 확보하기 위한 활발한 투자와 연구를 진행하고 있다. 대용량의 Ni/MH 2차전지의 핵심기술은 여러 가지 중에서도 우수한 성능을 보유한 기초 핵심재료의 공급과 전지제작 기술이라고 할 수 있기 때문에 이들의 개발이 원활해야만 대외 경쟁력을 확보할 수가 있다. 그럼에도 불구하고 국내의 전지업체 및 연구소 등에서는 이러한 기초 핵심재료에 관련된 원천기술을 개발하여 보유하기보다는 설비 수입에 의한 전지 제작과 시판 및 수입된 원재료의 평가 후 개량에 투자와 인력을 거의 대부분 투입하여 왔다. 이에 따라 소재의 원천기술과 전지제작 설비기술의 해외 의존도는 높아질 수밖에 없어, 전지산업의 대외경쟁력 약화를 가져왔고, 결국은 아직까지 Ni/MH 전지를 대량으로 생산하는 회사가 나타나지 않고 있다.

2-1. 국내 관련 기술의 현황

우선 국내의 경우 Ni/MH 2차전지분야의 기술력과 관련하여 미국, 일본 등 선진 업체들은 이미 상용화하였지만 몇몇 국내 업체들은 시작품 제작단계이며 기초 기반기술, 제품 양산기술면에서 선진국업체에 2~3년의 격차를 보이고 있다. Ni/MH 전지분야의 설비 능력 및 투자규모와 관련하여 국내업체의 경우 몇몇 대기업을 제외하고는 막대한 재원확보의 어려움과 선진국의 제조장비 판매기피로 적기에 설비투자를 하지 못하고 Pilot

plant 제조설비를 일본으로부터 일부 도입하여 가동하여 왔으나 시장상황에 따라 지금은 가동 중지된 상황에 있다. 그러나 관련업계에서는 차세대 무(저)공해 자동차용 전지의 유망 전략분야로서 Ni/MH 2차전지 개발을 목표로 집중 투자를 계획하고 있다. 그럼에도 불구하고 국내 관련기술이 전지업체를 중심으로만 개발이 진행되고, 타 전지산업과의 경쟁에서 밀려 아직 확보된 원천기술이 부족하여 참여 업체들이 외국으로부터의 소재 및 설비관련 기술을 도입하여 시작품을 조립하는 단계를 벗어나지 못하고 있어 완전한 국산화는 아직 요원하다.

현재 국내에서 개발중이거나 이미 개발한 연구사례를 살펴보면 다음과 같다; 먼저 산업체를 살펴보면 현대자동차(주)는 미국의 Ovonic Battery Co. 와 기술제휴로 Multiphase 수소저장합금을 이용한 전기자동차용 Ni/MH 전지를 개발중에 있었으나 여러 가지 문제점 때문에 수소저장합금 제휴선을 바꾸어 차세대 자동차용 전지 개발을 재차 시도하고 있다. Rocket전지, 삼성전관, LG화학 등은 Mm-Ni 계열의 AB₅형 수소저장합금을 이용한 휴대 가전용 Ni/MH battery의 상품화 단계에 접어들었으나 1차전지와 Li-ion 전지에 기업역량을 집중하고자 현재 기술개발 및 생산을 중단한 상태에 있다. 이런 점들은 독자적인 기술을 바탕으로 한 전지생산이 어려워 경쟁력을 갖추지 못하였고, 차세대 자동차용 전지시장이 무르익지 않았기 때문으로 판단된다. 한편 학연을 중심으로 수행되어진 연구개발 현황을 살펴보면 1992년부터 한국과학기술원을 포함한 여러 대학에서 Ni/MH 2차전지용 음극활물질 개발에 관한 연구를 수행하여 AB₂ 합금계가 개발되었다. 그러나 AB₂ 합금계는 현재 선진국에서 개발되어온 합금계에 비해 전극의 방전용량은 매우 우수하나 제반성능이 아직 미치지 못하여 개선이 필요하다. 또한 선진국 등에서 보유한 물질 특허 등의 지적재산권을 침해하지 않는 범위 내에서 합금 개발 내지 원천기술 확보와 관련된 연구가 수행되어야 하므로 개발에 많은 어려움이 있고 개발기간도 길어지고 있다. 그러나 향후 MH 합금이 고성능화, 저가격화를 위한 독자적인 합금설계 기술 및 이를 통한 산업재산권(물질특허 등)을 확보한다면 충분히 전지용 MH소재의 국내외 시장 개척 및 확대가 가능하다고 판단된다.

따라서 본 과제의 사업화 대상품목인 MH 합금소재의 제품화를 통한 국산화는 차후 Ni/MH 대형전지 제작에 참여하는 국내 전지업체의 대내외적인 전지가격 경쟁력을 증대시킬 것으로 예상되고 있으며 이는 곧 Ni/MH 2차전지 시장확대와 더불어 국가 경쟁력에 크게 이바지 할 것이다.

2-2. 국외기술의 현황

Ni/MH 전지는 전기자동차 하이브리드자동차, 또는 미래의 Fuel cell 자동차등의 동력원 및 백업 전원용으로 갖추어야 할 장점이 타 전지에 비해 우수하여 향후 7년정도 시장을 지배할 가능성이 높아 일본의 전지업체들을 중심으로 대형 Ni/MH 전지를 개발하고 있다[70]. 세부적인 국외의 연구개발현황을 살펴보면 현재 전세계적으로 Ni/MH 2차전지 시장의 확대가 예측되고 있어 여러 선진국에서 국가적인 지원하에 원천기술확보를 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 미국의 경우 Ovonic Battery Co.라는 Ni/MH전지 전문업체를 중심으로 연구가 진행되어 왔는데 주로 AB₂계 Multi phase합금과 관련한 광범위한 물질특허를 보유하고 있으며 이외에도 전지 설비 및 전지제조에 관련된 풍부한 기술을 보유하고 있다. 일본의 경우 가장 많은 연구인력과 연구비의 지원하에 상당한 연구결과를 보유하고 있으며 많은 유수의 산업체(Sanyo, Matsushita, Yuasa외 다수)에서 1980년대 후반부터 연구개발을 시작하여 상품화가 이루어 졌고 현재는 대용량 고성능의 자동차용 전지 pack의 생산에 전력을 기울이고 있다. 주로 AB₅계 합금계를 중심으로 연구가 진행되어 이미 AB₅계 합금 및 전지의 양산기술을 보유하고 세계시장으로 진출하고 있다. 또한 최근에는 차세대 초고용량 합금인 V계, Mg계, La-Mg계 합금과 관련한 지속적인 연구 및 개발이 이루어지고 있다[71]. 그 밖에도 타이완과 중국에서도 상당한 연구개발노력이 경주되고 있다. 타이완에서는 스쿠터에 의한 대기오염을 줄이기 위해 전동화를 꾀하면서 Ni/MH 전지를 동력원으로 탑재하고 연구개발을 하고 있으며[72], 중국에서는 국내 많은 매장량을 가지고 있는 수소저장합금의 원천소재인 희토류금속의 혼합물인 Mm을 전지용 MH생산에 활용하고자 정책적으로 연구비를 지원하여 MH생산 및 Ni/MH 전지 생산의 기반기술을 확보하여 세계시장에 진출하려는 노력을 경주하고 있다. 또한 유럽 연합에서는 배기가스 저감을 위한 ISG 시스템의 도입으로 자동차용 전압을 12V에서 42V로 승압하여 power-assist를 통한 배기가스 저감에 많은 노력을 기울이고 있고, 이에 따라 새로운 전지시장이 열릴 것으로 보고 있는데, 여기에 가장 적합한 전지를 Ni/MH 2차전지로 간주하고 이를 활용하기 위한 많은 노력을 하고 있다[73].

2-3. 현기술상태의 취약성

수소저장합금을 이용한 고성능 Ni/MH 2차전지개발의 요소, 핵심기술 중 현 기술 상태에서 취약성을 보이는 기술분야는 다음과 같다.

▷ 고용량의 MH 음극 활물질 재료설계 기술

현재 상용화되고 있는 수소저장합금의 특성은 성능은 우수하지만 방전용량(~300mAh/g)이 낮은 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 해결하기 위한 연구방향은 기본적으로 이론용량이 높은 합금계를 중심으로 한 합금설계를 한 후 350mAh/g 이상의 합금을 고성능화 하는 것을 목적으로 해야한다. 하지만 이론용량이 우수한 AB₂ 합금계의 경우 방전용량을 제외한 다른 제반 특성이 기존에 상용화되고 있는 합금에 비해 아직까지는 미치지 못하고 있다. 따라서 현재로서는 고성능의 MH 음극 활물질의 재료설계기술과 제조기술 및 시험평가 기술의 확보가 시급하다. 특히 Ni/MH 축전지의 성능은 일반적으로 MH 음극에 좌우되기 때문에 고용량, 고수명, 고효율 등의 우수한 특성을 갖고, 대량 용해를 통해 양산시 안정된 품질을 보장할 수 있는 재현성 높은 MH 음극 소재를 개발하는 것이 우선적으로 해결해야 할 목표이다.

▷ MH 재료의 대량 제조기술

일반적으로 수소저장합금의 수소화 반응특성은 합금제조(용해)방법에 밀접한 관련이 있으므로 실험실 규모의 arc furnace 에 의해 소량 제조한 경우와 vacuum induction melting(VIM)을 통한 대량 제조한 경우 합금의 수소화 반응특성에 차이가 발생한다. 따라서 아무리 우수한 수소저장합금을 개발했더라도 상용화에 따른 대량생산을 위한 대량용해 조건이 확립되지 않는다면 결국 합금이 보유하고 있는 고유한 성능에 근접할 수가 없다. 즉 MH 합금의 대량 용해 기술의 확립 여부는 개발된 합금의 사용화에 매우 중요한 핵심기술이다. 그러나 국내의 경우 전지업체 대부분이 전지관련 소재원천기술을 외국으로부터 도입하고 있는 실정이므로 소재관련 기술 즉 MH 합금의 대량용해제조기술은 전무한 상태이다. 또한 대량 용해된 합금의 분말화 공정도 합금이 어떤 전지에 사용되느냐에 따라 분말입도가 달라질 수 있으므로 그에 상응한 공정의 도입이 필요하다. 그 외에도 대량 생산체계(용해→분말생산→포장)의 효율성 및 공정의 분말화 수율에 대한 고찰이 되어있지 않고 관련기술도 전무한 상태이므로 기술이전을 받을만한 해외업체

를 찾아야 하나 단순히 기술이전에 협조할 해외업체는 없을 것이므로 스스로 공정설계 기술을 확립해야만 한다. 이와 같은 점을 감안하여 VIM로의 최저 상용화 용량은 300kg/charge 이상이 되도록 해야하고 분말 생산설비는 30 μ m, 100 μ m, 200 μ m 이하를 각각 구분하여 생산할 수 있는 시설을 갖추어야 한다.

▷ 저온 및 고온 충-방전 효율 향상기술

일반적으로 수소저장합금의 고용량화를 위해서는 이론용량이 우수한 합금계를 중심으로 한 합금설계기술의 개발이 필요하다. 이는 곧 합금의 주요특성, 즉 고온/저온 방전효율, 고율 방전효율 등이 높게 유지될 수 있고 자가방전율이 낮은 합금설계 기술에 대한 연구가 이루어져야 한다는 뜻이다. 또한 이러한 특성은 합금의 외적인 요소에 의해서도 영향을 받으므로 개발된 합금에 대한 외적인 전처리공정의 추가 개발이 필요하다. 이렇게 함으로써 Ni/MH 2차 전지가 극한 사용조건에서도 소기의 성능을 발휘할 수 있는 기본적인 특성을 얻게 된다.

▷ 음극/양극 적층화 기술, Ni/MH 축전지 용기 설계 및 제작 기술

Ni/MH 전지가 우수한 에너지 밀도를 갖기 위해서는 우선적으로 전지의 구성요소인 활물질의 고용량화가 이루어져야 한다. 하지만 아무리 우수한 합금을 개발했음지라도 전지구성을 위한 중요한 요건인 전지설계가 사용처에 따라 최적화 되지 않는다면 우수한 에너지 밀도를 갖는 전지를 얻기가 힘들다. 따라서 향후에는 이러한 전지설계의 최적화를 위한 연구가 전지업체를 중심으로 반드시 이루어져야 한다. 특히 전극 적층화 기술개발은 단위 무게당 전지용량을 증가시키는 것 뿐만 아니라 필요시 타 성능의 극대화 로 이루어 질 수 있는 방향으로 이루어져야 한다.

▷ Ni/MH 전지 수명확보

자동차용 전지는 전형적인 3C(Computer, Camcoder, Celluler phone)용 전지인 Li-ion이나 Li-polymer 전지와 같은 저전류형 소형전지가 아니고 경우에 따라 5C~20C의 고출력까지 사용하는 고전류형 대형전지이다. 그럼에도 불구하고 전지 수명은 기본적으로 10년 혹은 주행거리 100,000마일 이상을 요구하고 있다[74]. 따라서 전지설계에 수명보장을 위한 기술의 보강이 이루어져야만 한다. 현재도 수명측면에서는 다른 전지 시스템에 비해 Ni/MH전지 시스템이 가장 우수하지만 실제 사용조건에서 위에서 언급한 수명특

성에 도달하는지에 대한 필드에서의 경험은 전무한 상태이다. 따라서 수명특성에 대한 노하우 축적과 개선을 위한 기술의 축적은 차세대 자동차 분야에서 Ni/MH 전지의 경쟁력을 강화시킬 수 있을 것이다.

2-4. 연구결과가 국내·외 기술개발현황에서 차지하는 위치

본 연구에서 최종적으로 개발한 비화학양론비의 조성을 갖는 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_{0.92}$ 합금은 현재 선진국 등에서 상용화되고 있는 Mm계 AB₅계 합금보다 약 35%이상의 높은 방전용량인 394mAh/g를 나타내고 있고 또한 IC rate에서 고율방전특성(rate capability)이 92%로, 개발된 타 Zr-based합금보다 높은 특성을 나타내고 있으며 현재 상용화된 Mm(Ni-Co-Al-Mn)₅계 합금과 거의 유사한 기타 전극성능을 나타내고 있는 매우 우수한 합금이다. 현재 국내의 기술개발 현황의 경우 전지업체를 중심으로 기술개발이 진행되고 있으나 아직 원천기술의 부족으로 거의 모든 업체가 외국으로부터의 소재 및 설비관련 기술을 도입하여 생산을 계획하는 관계로 전지 자체의 완전한 국산화는 요원하다 할 수 있다. 이와 같은 점은 타 전지에 관련해서도 마찬가지로 국내 전지산업 및 전지시장의 위축을 불러일으키는 원인으로 작용하여 앞으로 해외 의존도를 더욱 높일 것으로 판단된다. 또한 국외의 기술개발 현황 측면에서 보면 선진국 등에서는 고성능화를 목적으로 하는 소재원천기술의 확보로부터 소형전지등을 중심으로 이미 상용화되어 있으며 고용량화 및 소재기술의 근간이 되는 하이브리드 및 전기자동차용 대형전지, 산업용전지 분야도 상용화에 다가서고 있다. 이에 따라 우리의 독자적인 기술개발에 의한 상용화를 늦춘다면 앞으로 관련산업의 기술종속이 심화될 것으로 판단된다.

그러므로 본 연구에서 개발된 이러한 고용량, 고성능 합금을 향후 상용화하여 독자적인 Ni/MH 2차전지 기술을 확보하고 연관산업에 경쟁력을 제공한다면 소재의 국산화를 통한 무역역조의 개선뿐만 아니라 전기 및 하이브리드 자동차와 Ni/MH 전지의 수출이 가능하게 되리라 생각된다. 특히 2003년도부터 도입되는 캘리포니아의 저공해차 규정 [75], 2006년부터 도입되는 미 연방정부차원의 Tier 2 program, 2005년 도입되는 유럽의 Euro IV 규정[76]등은 앞으로 순수 전기차량(PEV)보다도 하이브리드 차량(HEV나 42V 차량)의 생산을 가속화시킬 것이지만 이 또한 결국 전지업체에 새로운 시장을 개척해 주는 것으로 관련업계의 성장에 좋은 영향을 미칠 것이므로 Ni/MH 전지 및 소재의 국산화는 빠른 시일내에 이루어져야 한다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

3-1. 문헌조사 및 이론적 배경

3-1-1. Ni/MH 2차 전지(Ni/MH rechargeable battery)

일반적으로 전지는 전극에 전기적인 에너지를 저장하는 방법으로 음극, 양극, 전해질로 구분되며 이를 단위 전지(cell)라 하고 단위전지를 직렬 혹은 병렬로 연결한 것을 전지(battery)라 한다. 전지는 크게 1차전지와 2차전지로 구분된다. 2차전지는 에너지 및 전류 밀도등의 전극 효율이 1차전지 보다 더 클 뿐만 아니라 사용후에 다시 교체하는 번거로움이 없다는 것 외에도 재사용으로 생기는 경제적인 이득과 이용 효율이 높은 것이 2차전지의 장점이라 할 수 있다. 현재 사용되는 2차전지는 자동차의 SLI(Start, Light, Ignition)을 위한 납 축전지와 전자기기등에 사용되는 Ni/Cd 2차전지가 있다 [1, 2]. Ni/Cd 전지는 납축전지에 비해 더 큰 power density를 갖고 있기 때문에 (Fig. 3-1) 그 사용 범위가 점차 확대되면서 최근 Cd 가격이 4배 이상 증가하였고 또한 사용하고 버려진 Cd이 환경오염원으로 대두되고 있다. 따라서 Ni/Cd 전지의 Cd 전극을 대체하고자 하는 연구가 1980년대 중반부터 꾸준히 수행되어 왔다. 그 결과 Cd을 수소저장합금(hydrogen storage material 혹은 metal hydride)으로 대체한 Ni/MH 2차전지가 등장하게 되었다 [3-10].

Ni/MH 2차전지는 6몰랄 농도 KOH 전해질에서 수소저장합금(metal hydride)을 음극, β -Ni(OH)₂ 활물질을 양극으로 하여 구성된다 (Fig. 3-2). 그리고 전류나 전압을 인가하여 충전시에는 전해질의 물이 수소와 수산화 이온(OH⁻)으로 분해되어 이때 생성된 수소를 수소저장합금이 흡수(충전)하고 양극에서는 수산화이온이 Ni(OH)₂ 와 결합하여 NiOOH가 된다. 방전시에는 양극에서 전해질의 물과 반응하여 NiOOH 으로 변화되면서 수산화이온을 생성하고 음극에서는 수소원자가 합금표면으로 이동하여 전해질의 수산화이온과 결합하여 나오는 잉여의 전자를 이용하여 전지로서 작동되게 된다. 즉 전지의 충전방전시에 MH 음극은 수소를 흡수 및 방출하기 위한 매개체로서 역할을 하는 bulk reaction에 기초한다. 결국 활물질의 표면반응으로 전극반응이 이루어지지 않으므로 Ni/Cd 전지에서 나타나는 기억효과(memory effect) 및 수지상(dendrite) 형성이 없는 장점을 가지고 있다.

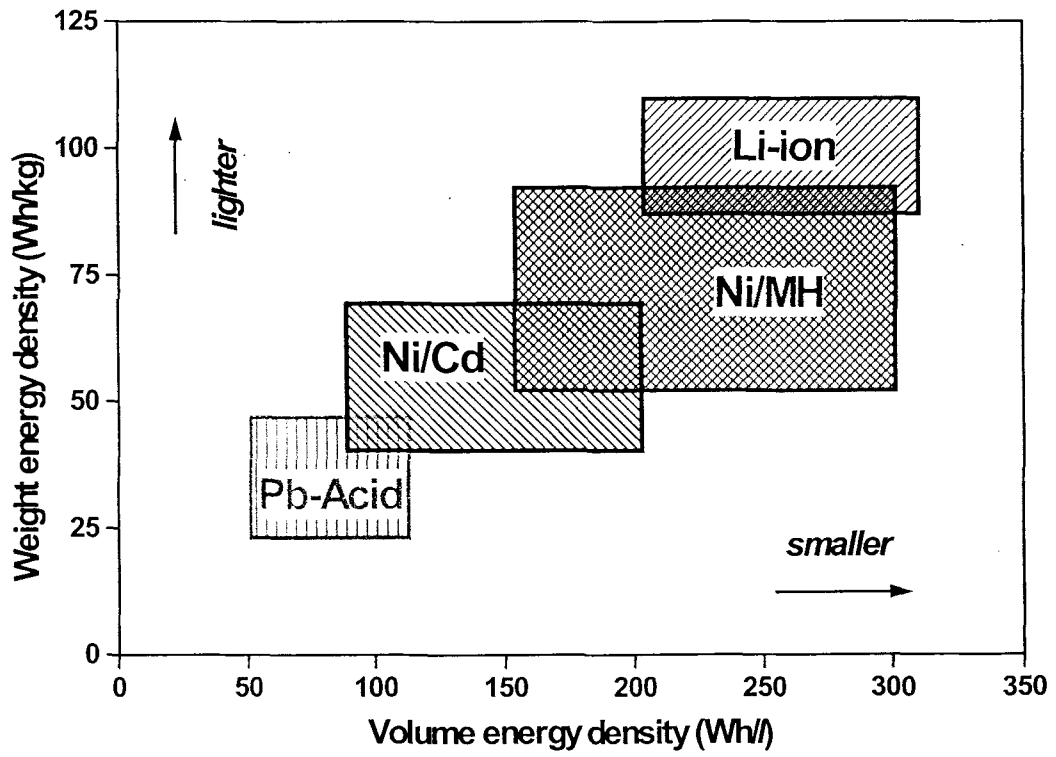


Fig. 3-1. Performance capability of various battery system

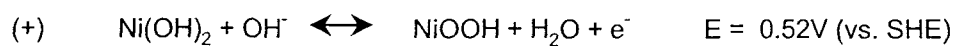
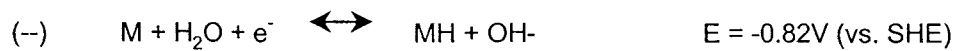
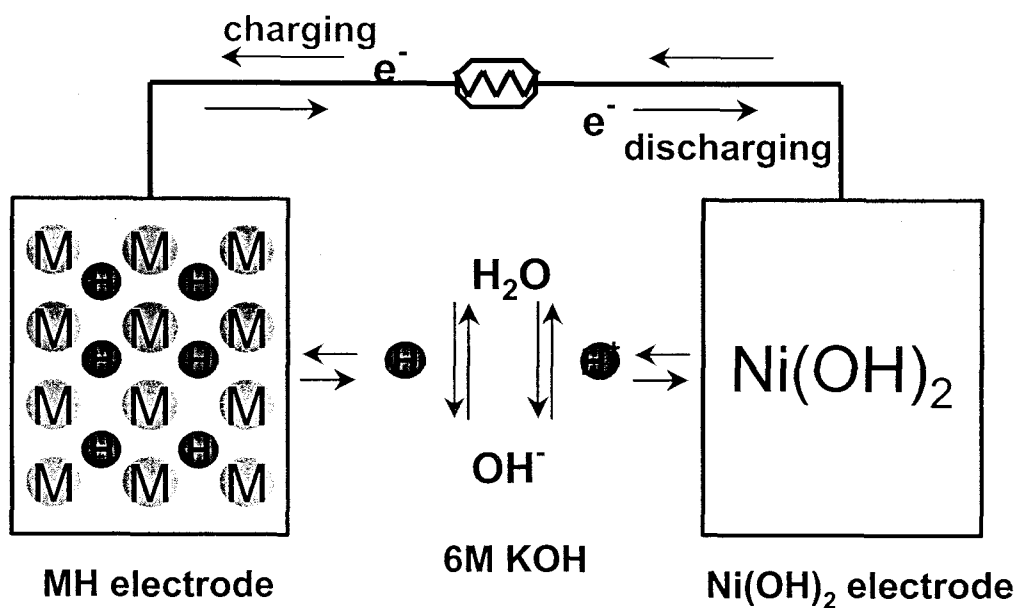
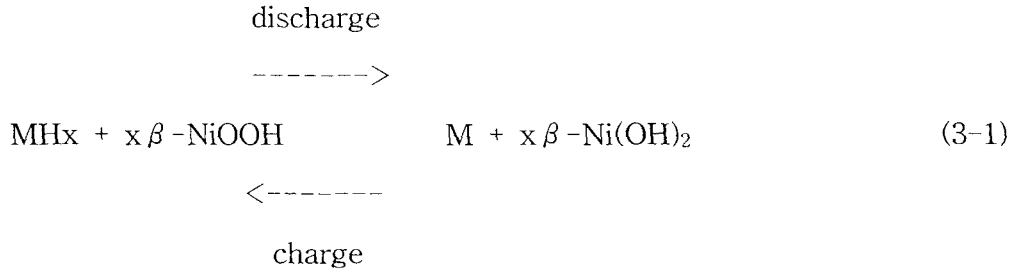
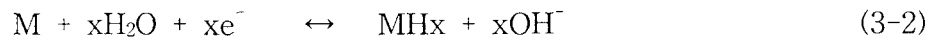


Fig. 3-2 Overall cell reaction of Ni-MH rechargeable battery

이와 같은 Ni/MH 2차 전지의 전체 반응식은 식 (3-1)로 나타낼 수 있으며 이론적인 방전전압은 약 1.34V 이다.



이와같은 원리를 이용하는 Ni/MH 2차전지에서 음극, 양극 반응을 상세히 살펴보면 다음과 같다. 먼저 음극으로 사용되는 수소저장합금의 전극 반응은 식 (3-2) 와 같이 표현된다.



Nernst's equation을 이용하여 전기화학적인 평형을 고려하면

$$\Delta G = \sum \nu_i \eta_i = 0 \quad (3-3)$$

ν_i : stoichiometric coefficient of species i

η_i : electrochemical potential of species i

$$= \mu_i^0 + RT \ln a_i + Z_i FE$$

(3-2) 과 (3-3) 에서

$$\Delta G = \mu_{\text{MH}_x} + x\mu_{\text{OH}^-} - (\mu_{\text{M}} + x\mu_{\text{H}_2\text{O}} - xFE) = 0 \quad (3-4)$$



그리고 전해질에서 물의 해리방정식은



(3-5) 과 (3-6) 식에서

$$\Delta G = \mu_{\text{MH}_x} - \mu_{\text{M}} - \frac{x}{2} \mu_{\text{H}_2} = 0 \quad (3-7)$$

$$\Delta G = x\mu_{H^+} + x\mu_{OH^-} - x\mu_{H_2O} = 0 \quad (3-8)$$

(3-4), (3-7), (3-8) 식을 정리하면

$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} \quad (3-9)$$

이때 $a_{MH}, a_M=1$ 이라 가정하고 $\mu_{H_2}^\circ, \mu_{H^+}^\circ = 0$ 이다.

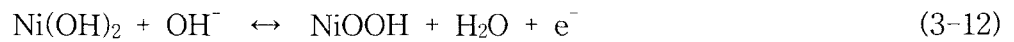
(3-9) 을 25℃ 에서는

$$E = -0.0591\text{pH} - 0.02956 \log P_{H_2} \quad (3-10)$$

pH = 14 에서는

$$E = -0.8274 - 0.02956 \log P_{H_2} \quad (3-11)$$

결국 이러한 MH 음극의 평형전위는 수소저장합금의 수소평형압력과 관련이 있음을 알 수 있다. 여기서 중요한 점은 Ni/MH 이차전지용 수소저장합금의 수소평형압력이 수소농도에 따라 기울어지는 현상(Sloping phenomenon)이 일어날지라도 MH 전극전위는 크게 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다. 그리고 양극에서의 반응은 식 (3-12)로 표현된다.



(3-12) 반응에서 평형반응을 고려하면

$$\Delta G = \mu_{\text{NiOOH}} + \mu_{H^+} - FE - \mu_{\text{Ni(OH)}_2} = 0$$

$$\mu_{H^+}^\circ = 0 \text{ 이고, } a_{\text{NiOOH}}, a_{\text{Ni(OH)}_2} = 1 \text{ 이라 가정하면}$$

상온 (298 K) 에서

$$E = 1.36 - 0.0591 \text{ pH} = 0.53\text{V} \quad (\text{pH}=14) \quad (3-14)$$

(3-11) 식에서 평형수소압력 (P_{H_2}) 을 1기압이라 가정하면 Fig. 3-3 에서의 poubaix diagram 의 전압과 일치하며 전체 cell 전압은 약 1.34V 이다.

일반적으로 Ni-MH 2차전지에 사용되는 MH전극의 평형수소압력은 상온에서 약 0.01~1기압이므로 금속수소화물 이차전지의 평형전압은 이론적으로 상온에서 약 1.3V 정도의 일정한 값을 나타냄을 알 수 있다.

이와 같은 전극반응으로 나타나는 Ni-MH rechargeable battery의 특성은 다음과 같다.

- 1) 에너지의 용량이 크다. (Ni-Cd 전지 또는 lead-acid 전지의 약 1.5 ~ 2배, 50~60Wh/Kg, 150~200Wh/l) [11]
- 2) 독성물질 (heavy metal)을 함유하고 있지 않다.
- 3) 충전, 방전 속도가 빠르다.
- 4) 저온, 고충전 속도에서도 에너지 효율이 높다.
- 5) 충전, 방전시 전해질의 농도 변화가 없다.
- 6) 원하는 특성에 따라 수소저장합금을 선택할 수 있다.
- 7) 기억 효과 (memory effect)가 없다.

이와 같이 Ni-MH rechargeable battery는 기존의 이차전지보다 우수한 성능을 가지고 있기 때문에 현재 휴대용 정보통신기기에 이용되고 있으며 전기자동차용 이차전지로써도 유망할 것으로 평가되고 있다. 그러나 최근 휴대용 전자기기의 소형, 경량화 및 전기자동차의 고성능화 추세로 고에너지 밀도를 갖는 새로운 이차전지에 대한 수요가 증대되고 있다. 따라서 Ni/MH 이차전지가 다른 여타 이차전지에 비하여 월등한 가격 대비 성능비를 확보하기 위해서는 Ni/MH 이차전지의 에너지 저장밀도를 더욱 높이는 고용량화 연구의 필요성이 증대되고 있다. 따라서 Ni/MH 2차전지의 에너지 저장밀도를 증가시키기 위한 연구가 세계각국에서 현재 활발히 진행되고 있으며 이를 달성하기 위한 방법으로 방전용량이 큰 전극의 개발과 전지 설계 및 제조의 최적화등이 제시되고 있다. 그런데 Ni(OH)₂ 양극은 이론적인 방전용량 (theoretical discharge capacity)이 289mAh/g으로서 도전재 (CoO, Co(OH)₂, Graphite, Ni etc)를 첨가하거나 Co, Cd, Zn 등의 공침 (coprecipitation)을 통하여 현재 이용률을 대략 90%까지 끌어올리는 수준에 이르러 energy density를 늘리는 연구는 이미 한계에 도달한 것으로 평가되고 있다 [12-16].

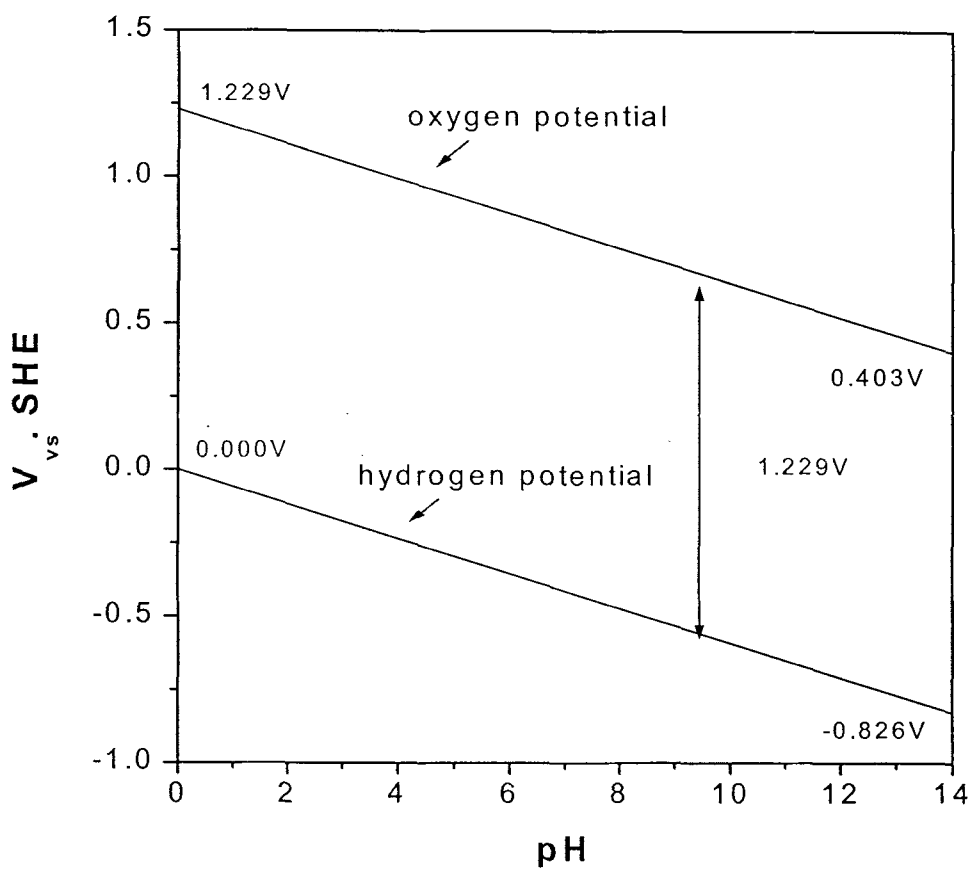
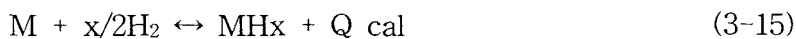


Fig. 3-3 Equilibrium potential vs. pH for hydrogen and oxygen electrode reaction at 25°C

이와 반면에 수소저장합금 전극의 방전용량은 합금의 수소저장용량에 비례하는데 이는 수소저장합금의 설계조성에 따라 조절 및 증가가 가능하기 때문에 수소저장합금의 방전용량은 이론적으로 제한이 적다. 또한 현재 이용효율도 낮아서 앞으로도 개발의 여지가 충분히 있는 것으로 평가된다. 따라서 Ni/MH 2차 전지의 에너지 저장밀도의 향상은 MH 음극을 이루는 수소저장합금의 방전용량향상과 밀접한 관련이 있다고 할 수 있다.

3-1-2. 수소저장합금(Metal hydride)

수소저장합금이란 수소와 가역적으로 반응하여 금속수소화물을 형성하는 금속간화합물을 말하며 식 (3-15) 로 나타낼 수 있다. 수소저장합금은 수소를 고상반응(solid state reaction)에 의해 수소를 흡수하기 때문에 안전하고 고용량의 수소를 저장할수 있으며 [17-20] 수소를 흡수, 방출시에 많은 양의 열이 식 (3-15) 에서 ($Q = 6\sim 9$ Kcal/mole H_2) 흡수, 방출되는 특성으로 인하여 제설기, 화학 히트 펌프 (chemical heat pump) 등에도 적용시키고자 연구되고 있다. 수소저장합금은 기체-고체 반응(gas-solid reaction)의 경우 식 (II-16) 에서 보인 van't Hoff 관계식으로 알 수 있듯이 압력이나 온도 변화에 의해 수소를 흡수, 방출시킬 수 있으며 전해질 (pH 14 이상) 에서의 전기화학적인 반응의 경우 식 (3-2, 11) 에서 알 수 있듯이 전류 혹은 전압을 인가하여 수소저장합금에 수소 흡수/방출할 수 있도록 함으로써 2차전지의 음극으로서 재충전(rechargeable)의 특성을 나타내게 된다.



M : pure metal or intermetallic compound

$$\ln P_{H_2} = \Delta H/RT - \Delta S/R \quad (3-16)$$

P_{H_2} : equilibrium hydrogen pressure

ΔH : hydride or dehydride formation enthalpy

ΔS : hydride or dehydride formation entropy

R : gas constant

T : absolute temperature

수소저장합금의 수소흡수 및 방출특성은 금속내의 평형수소의 압력과 수소농도를 나타내는 P-C-T 곡선에 의하여 알 수 있으며 Fig. 3-4 에 일반적인 수소저장합금의 P-C-T 곡선을 나타내었다. 처음에 수소압력이 증가함에 따라 용해도 한계까지 수소가 고용되는 고용체를 α 상이라 부르며 Sievert's 법칙을 만족한다. 용해도 한계를 넘어서 부터는 hydride(β 상)로 상변태가 일어나며 이 영역에서는 금속내의 수소농도가 증가하더라도 수소의 평형압력이 증가하지 않는 α 와 β 가 공존하는 영역이 생긴다. 이를 plateau pressure (평탄압력) 라고 한다. 이러한 평탄구간이 형성되는 원인은 깁스의 상률(Gibb's Phase Rule)로 설명되어 질 수 있다. 즉 일정온도에서 자유도가 0이므로 주어진 합금내에 수소농도의 변화에 관계없이 수소평형압력은 일정하게 유지되어야 한다는 것을 알 수 있다. 결국 α 상이 모두 β 상으로 상변태가 완료되면 hydride 내에 수소가 고용되며 수소의 평형압력은 급격히 증가한다. 수소의 방출과정은 수소흡수의 역 과정으로 일어난다. 하지만 실제 다원계 합금에서는 열역학적으로 설명이 가능한 단성분계의 금속 원소와 달리 합금내부에 수소가 저장될 수 있는 위치 에너지의 다양성 및 합금내의 존재하는 변형에너지(Strain energy)로 인하여 합금 내에 들어가는 수소농도의 변화에 따라 수소평형압력이 변하는 현상(Sloping phenomenon)이 일어나며 또한 수소의 흡수/방출시의 수소평형압력의 차이(Hysteresis phenomenon)가 발생하게 된다. 이러한 현상들은 실제 전극반응 시 충방전 특성(충방전 효율)에 악영향을 미칠 수가 있으므로 수소저장합금이 전극용 소재로서 응용되기 위해서는 합금 설계 시에 반드시 고려되어야 할 사항이다.

P-C-T 곡선은 수소저장합금의 열역학적 특성을 나타내는 것으로 Ni/MH 2차전지의 전극재료로 사용할 수 있는가를 판단할 수 있는 기초자료로 사용 될 수 있다. 평탄압력이 상온에서 1 기압 이상인 수소저장합금으로 전지를 구성하면 전극/전해질 계면에서 형성된 수소가 전극내로 흡수되지 않고 방출되어 충전효율이 매우 낮게된다. 그리고 평탄압력이 0.01 기압이하인 수소저장합금인 경우엔 합금과 수소가 너무 강하게 결합하고 있기 때문에 합금내부에서 표면으로 수소의 이동속도가 매우 낮아 전지로 사용 시에 충분한 방전이 이루어지지 못해 방전 효율 (discharging efficiency) 이 매우 낮다. 그러므로 2차 전지의 음극용 수소저장합금의 평탄압력은 상온에서 $1 \text{ atm H}_2 < P_{\text{H}_2} < 0.01 \text{ atm H}_2$ 범위 내에 있어야만 적합하다고 보고되고 있다 [21-23]. 결국 이러한 평탄압력을 갖는 평탄구간은 수소저장합금이 전극용 소재로서 이용될 시에 합금전극의 방전용량을 결정짓는 중요한 변수임을 알 수 있다.

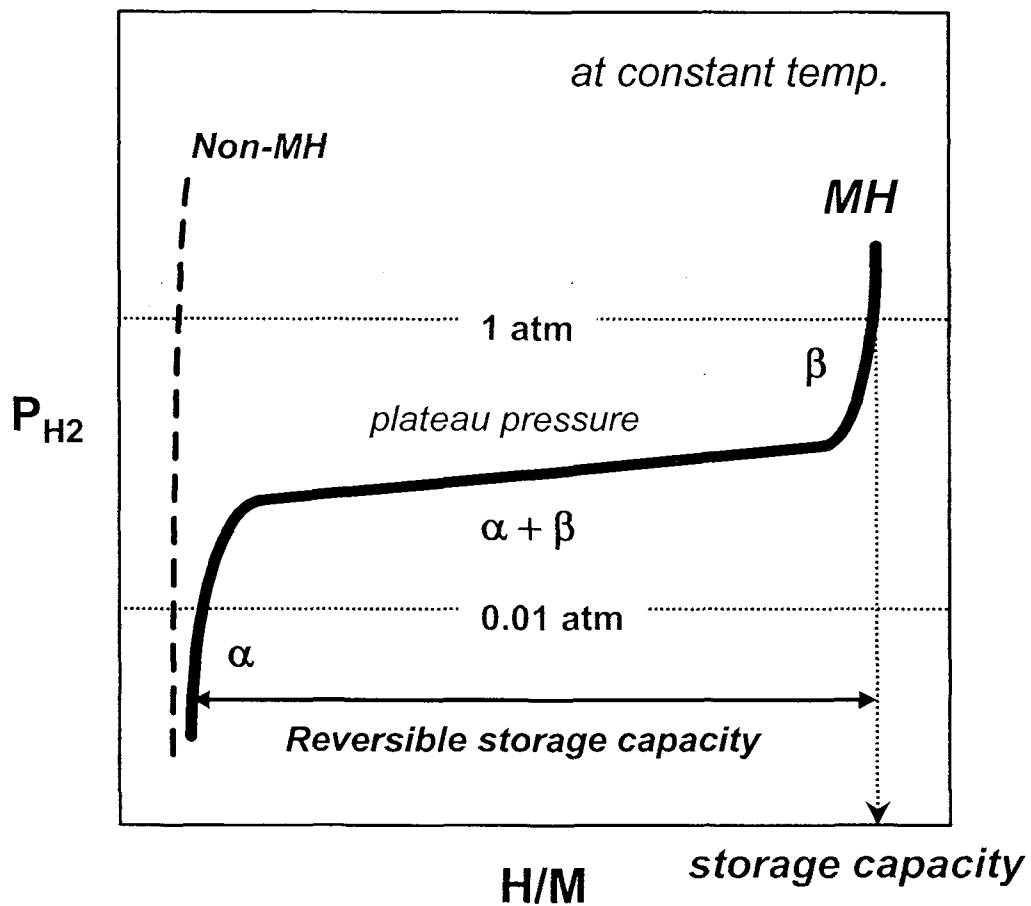


Fig. 3-4 Typical PCT(Pressure-Composition-Temperature) curve

이와 아울러 MH 전극의 수소 흡수-반응은 전해질과의 계면에서 진행되므로 전기화학적인 수소흡수-방출반응이 용이하도록 charge transfer reaction 에 대한 촉매 효과가 커야 방전효율이 증가된다고 보고하고 있다[24-26]. 그 외 수소저장합금의 수소화 반응특성과 2차 전지 구성시 MH 전극과의 특성이 밀접히 관련된다 (Table 3-1). 이와 같이 수소저장합금의 수소화 반응특성은 Ni/MH 전지의 성능과 밀접한 관계가 있기 때문에 전지의 특성을 결정짓는 가장 중요한 요인이라 할 수 있으므로 전극을 구성하기에 앞서 수소저장합금의 특성을 조사하는 것이 Ni/MH 전지용 전극 개발을 위한 선 작업이라 할 수 있다.

3-1-3. Ni/MH 2차 전지용 고용량 수소저장합금의 설계

수소저장합금에 수소가 흡수/방출될 때 수소는 합금의 침입형 자리로 흡수되고 방출되기 때문에 수소저장용량은 침입형자리의 양에 비례하며 흡수-방출 평형압력은 이러한 침입형자리와 수소의 친화력에 반비례하는 것으로 알려져 있다. 즉 고용량 AB₂ 형 수소저장합금의 설계시 수소저장용량과 평형압력에 미치는 침입형 자리의 종류와 수 및 크기 (Hole size), 친화력(chemical, electrical effect)를 고려해야 한다.

가. 침입형 자리의 종류와 수

수소가 위치할 수 있는 침입형 자리는 octahedron 과 tetrahedron 이지만 V, Nb 과 같은 순금속을 제외하고는 대부분 tetrahedron 인 것으로 알려져 있으며 [27-30] 최인접 구성원소의 종류에 따라 각각 A2B2, AB3, B4 형태의 tetrahedral interstice 가 있다. 그리고 hexagonal 구조에서는 face sheared tetrahedron 과 hole size 에따라서 더욱 세분화된다. 또한 결정구조에 무관하게 A2B2, AB3, B4 위치의 종류와 수는 모두 같으며 AB₂ formula unit 당 17개의 total intersitce 가 존재한다 (Table 3-2, Fig. 3-5). 그러나 일반적으로 B4 위치는 수소화반응의 엔탈피 변화가 양의 값으로 수소 친화력이 없기 때문에 수소는 A2B2, AB3 의 위치로 흡수되고 방출 되는 것으로 알려져 있다 [27-30]. 따라서 금속이나 합금내로 수소가 위치할 수 있는 A2B2, AB3 site 의 수가 많을수록 높은 수소저장용량을 얻을 수 있는 가능성이 높다.

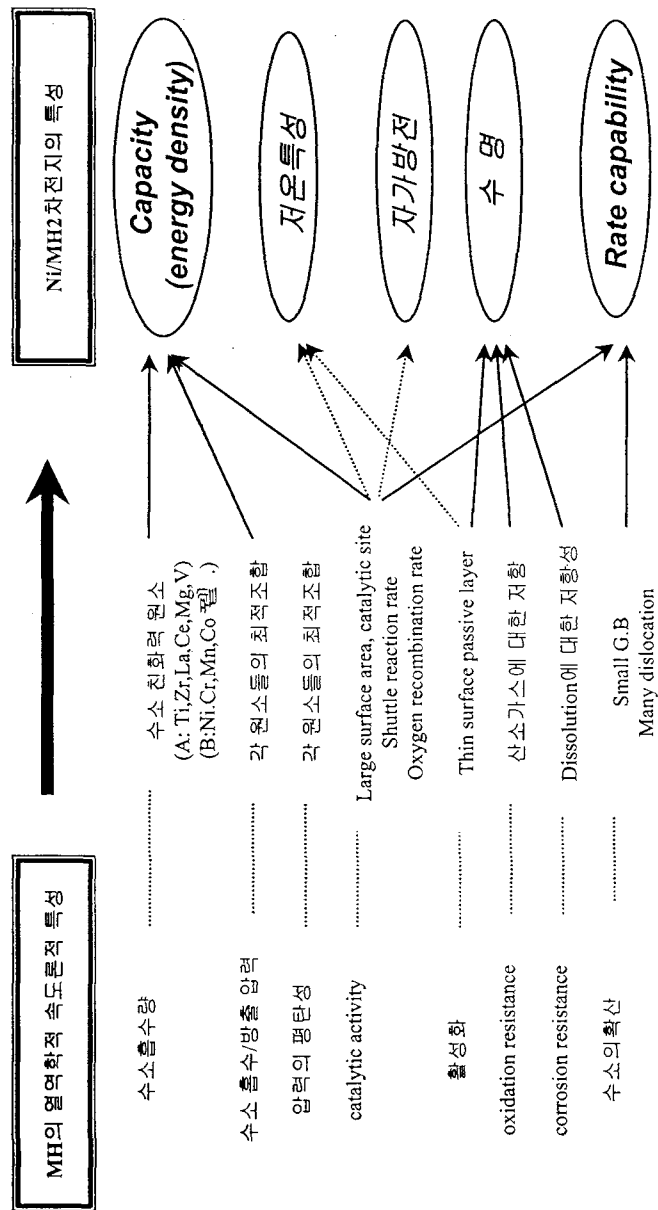


Table 3-1 Relationship between MH alloy properties and Ni-MH performances

	Site	Coordinates	Neighbours	Tetrahedron faces shared	No. per AB ₂
Hexagonal (C14)	4c	0, 0, z z = $\frac{1}{4}$	1 B 3 B	3(12 k ₁) 1(4 e)	1
	4f	j, j, z z = $\frac{3}{4}$	A 3 B	3(12 k ₂) 1(4 f)	1
	12 k ₁	x, 2x, z x = $\frac{1}{3}$ z = $\frac{1}{2}$	A 1 B 2 B	1(4 e) 1(6 h ₁) 2(24 l)	3
	6 h ₁	x, 2x, $\frac{1}{2}$ x = $\frac{1}{3}$	2 A 2 B	2(12 k ₁) 2(6 h ₂)	1.5
	6 h ₂	x = $\frac{1}{3}$	2 A 2 B	2(12 k ₂) 2(6 h ₁)	1.5
	12 k ₂	x = $\frac{1}{3}$ z = $\frac{1}{2}$	2 A 2 B	1(4 f), 1(6 h ₂) 2(24 l)	3
	24 l	x, y, z $\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$	1 A 1 A 1 B 1 B	1(12 k ₂) 1(12 k ₁) 1(24 l) 1(24 l)	6
Cubic (C15)	8 b	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	4 B	4(32 e)	1
	32 e	x, x, x x = $\frac{1}{2}$	1 A 3 B	1(8 b) 3(96 g)	4
	96 g	x, x, z x = $\frac{1}{2}$ z = $\frac{1}{2}$	2 A 2 B	1(32 e) 1(96 g) 2(96 g)	12

Table 3-2 Tetrahedral interstices in AB₂ Friauf-Laves phase with C14 and C15 structure

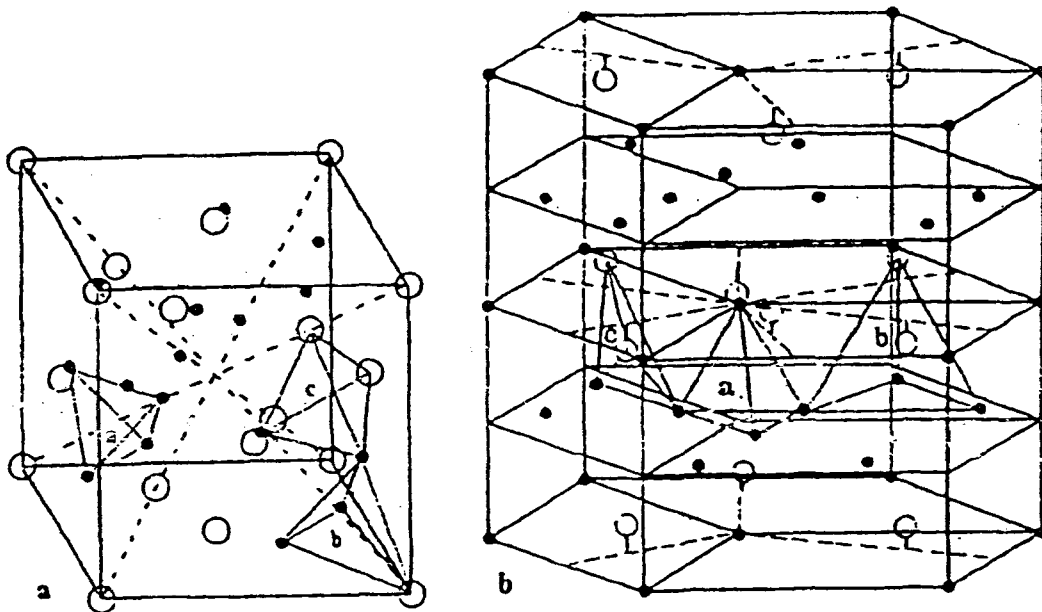


Fig. 3-5 Schematic drawing of (a) cubic(C15) and (b) hexagonal (C14) Laves phase structure : \circ , A atoms ; \bullet , B atoms. Three types of tetrahedral interstices are also shown : a, B₄; b, AB₃; c, A₂B₂ sites

나. 침입형 자리의 크기 (hole size effect) 및 간격

수소가 침입형 자리로 흡수-방출하기 위해서는 hole size 가 0.42\AA 이상이고 hole 간의 간격이 2.4\AA 이상이어야만 한다고 알려져 있다 [31-32]. 그리고 unit cell volume이 감소하면 수소가 위치하는 hole size 가 작아져서 평형압력이 증가하는 것으로 알려져 있으며 [33] Zr 합금을 20% 정도의 Ti 원소로 치환하면 Zr 보다 Ti 의 수소에 대한 친화력이 적은 효과도 있지만 주로 size effect 에 의해 평형압력이 200배 이상 증가된다고 보고되어지고 있다 [34]. 또한 Fig. 3-6 에서와 같이 ZrB_2 에서의 천이원소인 B 원소를 VA족 원소에서 VIIA 족 원소로 변화함에 따라 cell volume 은 감소하여 평형압력은 증가하게 된다. 따라서 일반적으로 원자반경이 작은 원소를 첨가하면 cell volume 은 감소하고 hole size 가 감소하여 평형압력은 증가한다.

다. 수소와의 친화력 (chemical, electronic effect)

Fig. 3-6 에서 각 원소에 따른 수소와의 친화력 정도를 알 수 있는 수소화반응 엔탈피 변화의 관계를 알 수 있다. 수소와의 친화력이 작은 원소가 치환될 수록 평형압력은 증가하게 된다. 그리고 수소가 위치할 수 있는 hole 주위의 electron concentration 이 적은 합금일수록 많은 양의 수소를 흡수할 수 있다. Fig. 3-6 에서와 같이 VA 족에서 VIIIA 족으로 변함에 따라 합금의 electron density 는 증가하고 따라서 수소저장용량은 감소하는 것으로 알려져 있다 [34].

지금까지 연구된 2차전지 전극용 수소저장합금은 일반적으로 합금 구분에서 "A"는 수소친화력이 큰 원소로서 알칼리 토금속류 및 Ti, Zr, La, Ce, Er 등을 지칭하고 "B"는 수소친화력이 A 보다 작은 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 등의 천이금속 및 Al, Si 등을 의미하며 크게 AB_5 형, AB_2 형, AB형, AB형 그리고 solid solution형으로 분류할 수 있다 (Table 3-3). 그러나 현재 Ni/MH 2차 전지의 음극재료로 상품화되고 있는 AB_5 형 수소저장합금의 경우 전극의 방전용량이 $250 - 290\text{mAh/g}$ 으로 다른 합금계에 비해 비교적 낮기 때문에 전지의 고용량화에는 한계가 있으며 AB_2 형의 경우 방전용량이 $330 - 370\text{mAh/g}$ 이상으로 비교적 높지만 최근 전지의 소형, 경량화 추세에 비추어 볼 때, 더욱 높은 방전용량(400mAh/g 이상)을 갖는 수소저장합금에 대한 연구가 필요하다.

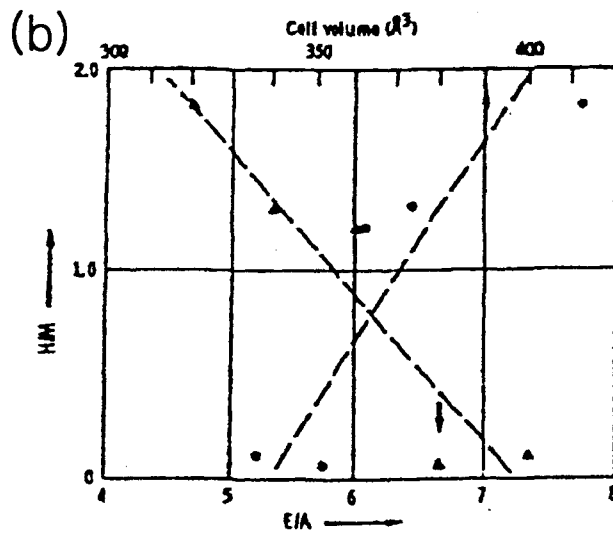
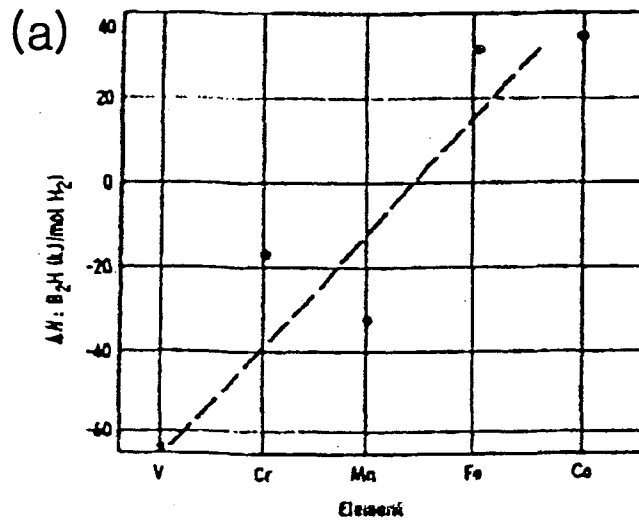


Fig. 3-6 (a) Plot of binary alloy stability for transition elements in 4th period; (b) plot of H capacity (H/M) vs. AB_2 cell volume and electron concentration

	Alloy	storage capacity (wt.%)	discharge capacity (mAh/g)	cycle life	rate capability
AB ₅ type	LaNi ₅ MmNi ₅	~ 1.3	< 330	good	very good
AB ₂ type (Laves phase)	ZrMn ₂ , ZrV ₂ , ZrCr ₂	~ 1.8	> 380	very good	medium
	TiMn ₂ , TiCr ₂	~ 1.9	> 380	very poor	medium
AB type	TiFe, TiCo	~ 2.0	> 350	medium	medium
A ₂ B type	Mg ₂ Ni	~ 3.6	500?	poor	poor
solid solution	VTi, VTiCr, V ₃ TiNi _{0.5}	~ 3.8	400	poor	poor

A : elements for forming stable hydrides (LaH₂, TiH₂, ZrH₂ etc.)

B : elements for providing high catalytic activity (Ni, Co, Fe, Mn etc.)

Table 3-3 Hydrogen storage alloys

따라서 본 연구에서는 초고용량 Zr계 수소저장합금을 개발하기 위하여 우선 합금을 Hypo-stoichiometry (AB_{2-x})로의 설계를 통하여 합금의 수소저장용량을 증가시키며 또한 합금전극의 가역적인 방전용량을 증가시키기 위해서는 합금의 가역적인 수소저장용량을 증가시키는 방향으로 설계를 하고자 한다. 결국 이를 위해서는 합금이 MH 전극으로 사용되기 위해서는 다음의 최적조건 범위에 해당되도록 설계가 이루어져야만 한다.

- ① 수소저장용량이 클수록 유리하다
- ② 수소평형압력 : $0.01 \text{ atm} < P_{\text{eqH}_2} < 1 \text{ atm}$ 범위에 해당되어야 하며
- ③ 수소화 반응열 : $20 \text{ KJ/mol.H} < \Delta H < 40 \text{ KJ/mol.H}$

따라서 이는 합금설계시 열역학적, 동역학적 요인이 동시에 고려되어야 한다. 첫째로, 열역학적 요인인 Hole size effect (Strain effect) 및 Chemical effect를 고려하며 또한 둘째로, 동역학적 요인은 합금 내에 수소가 가역적으로 흡수/방출할 수 있는 정도를 조절하기 위한 고려 인자로서, 전극구성시 합금의 수소화 반응과 관련된 다음의 두 단계 과정으로 나누어 볼 수 있다. 첫째, 합금 내에서의 수소의 확산이며 둘째로 합금표면에서의 charge transfer reaction 이다.

그러나, K. H. Kim 등은 단지 몇 번의 반복적인 수소화 반응에도 수소저장합금 내에 매우 많은 전위가 형성된다고 보고하였는데 (Fig. 3-7), [45], 합금 내에서의 수소의 확산은 이러한 전위를 통해 이루어진다고 생각할 때 매우 빠르기 때문에 전체 전극반응의 kinetic 특성을 좌우할 수 없다. 따라서 대체로 전극반응의 kinetic 특성을 좌우하는 인자는 합금 표면에서의 charge transfer reaction이라 할 수 있는데 이와 같은 charge transfer reaction의 특성은 주로 합금표면에 존재하는 Metallic Ni이나 Ni-rich상에 의해 향상된다고 보고되고 있다 [11]. 현재까지 이는 합금구성원소 중 Ni 혹은 다른 천이금속 계열의 원소로 조절될 수 있다. 위에서 열거된 여러 가지 인자들은 수소저장합금을 구성하는 여러 합금구성원소로서 제어되며 이는 실험결과에서 언급된다. 결국 본 연구에서 개발하고자 하는 고용량 hypo-stoichiometry Zr계 합금의 설계를 위한 주요 개념은 다음과 같다.

우선 합금설계 시 여러 구성원소로 치환 한 혹은 첨가에 의하여 최종 합금이 단상을 유지하느냐 혹은 다상을 유지하느냐는 매우 중요하다. 왜냐하면 다상을 이루게되는 합금의 경우 합금제조 시 재현성문제가 대두되며 다상에 의한 용량감소가 일어날수가



Fig. 3-7 Microstructure of LaNi₅ after 1 hydriding cycle

있으므로 합금설계 시 단상을 유지하도록 수행되어야 한다. 둘째로, 합금의 수소저장용량을 극대화하기 위하여 열역학적 인자의 고려 하에 수소와의 친화력이 큰 원소의 구성비율을 증가하도록 설계가 되어야 하며, 셋째로, H. Nakano 등에 의하면 Zr계 합금에서 화학 양론비를 감소시킴에 따라 수소저장용량은 증가하나 수소평형압력의 감소에 따른 비가역적 수소저장용량이 증가하는 단점이 유발된다고 보고하고 있다 [46].

3-1-4. Kinetic 특성 (Rate capability 특성, Activation 특성)

Zr계 AB₂형 수소저장합금은 수소저장용량 및 방전용량이 300 - 380 mAh/g으로 매우 크나 전해질 내에서의 cycle life가 우수하여 최근 전극재료로서의 개발 시도가 활발하나 동역학적 특성(rate capability, activation)이 매우 나쁜 단점이 있다. Rate capability란 전지의 고속방전시 방전효율을 의미하며 전지의 power density와 직접적으로 관련된 인자로서 전지의 고성능화를 결정짓는 매우 중요한 특성이며, 또한 activation 특성은 사이클 초기에 전지의 고유한 방전용량을 나타내는 정도를 의미하며 전지의 안정성 및 service life 와 밀접한 관련이 있으므로 상용화를 위해서는 필수적으로 해결되어야 하는 특성이다. 따라서 Zr계 AB₂형 수소저장합금을 상용화하기 위해서는 우선적으로 위에서 언급된 동역학적인 특성등을 향상시켜야 한다. 전극의 동역학적인 특성은 전해질 내에서의 합금의 수소화반응에 대한 Kinetic 특성에 의해 좌우되는데, 이러한 열악한 제반성능은 수소화 반응에 관련된 일련의 반응 즉



(3-17) 반응이 얼마나 빨리 진행되는 것과 관련이 깊다. 이러한 반응은 위에서 언급된 것처럼 수소저장합금 설계 시 고려되어야 하는 동역학적인자 중 표면에서의 촉매효과가 증대되어야 한다. 하지만 Zr계 합금은 표면에 형성된 조밀한 Zr 산화막으로 인하여 합금표면에서의 촉매효과가 매우 낮으며 [35] 또한 Zr 산화막 자체가 수소가 침투할 수 없는 구조로서 이루어져 있어 [36] 전체적인 합금표면에서의 catalytic activity가 작아 다른 합금계에 비하여 (3-17) 반응이 느리게 일어난다. 따라서 이러한 Zr계 합금전극의 제반성능을 향상시키기 위한 여러 가지 연구가 시도되어 왔다. 이러한 연구시도는 크게

두가지로 나뉘어 진다.

즉 M. Matsuoka 등은 RuO_2 , CoO 분말 등의 첨가제를 사용하였고[37], P. H. L. Notten 등과 H. Cunmao 등은 charge transfer reaction에 촉매효과를 갖는 제 2상을 형성시켜 kinetic 특성을 향상시켰다고 보고하였다 [38-39]. 그러나 이와같은 방법들은 유해한 용액을 사용하거나 전극의 에너지밀도 저하, 용해시 제 2상의 양이나 morphology 제어가 어려운 단점이 있다.

또한 Zr 산화막 자체를 제거하기 위한 표면처리 방법등이 제시되어 왔다. S. Wakao 등은 Zr-V-Ni계 수소저장합금을 KOH 함침처리 하였고 [40], C. Iwakura 등은 Mm-Ni-Mn-Al-Co 계 합금을 H_3PO_4 처리하여 표면에 Metallic Ni을 형성하여 rate capability를 향상시켰다 [41]. 또한 J.J.Han 등은 Hot-charging 방법 등을 통하여 표면에 미세한 crack 형성과 더불어 산화막 제거를 동시에 추구하여 합금전극의 활성화 특성 및 전류밀도 의존성 등을 향상시킨 보고를 하였다. 하지만 이와 같은 방법 등은 유해한 용액을 사용하거나 고온공정 등이 요구되어 실제 전지를 구성한 뒤에는 적용하기가 어려운 단점을 가지고 있다[42]. 따라서 이와 같이 제시된 여러 가지 연구방법 등의 단점을 극복할 수 있는 새로운 표면 개량법이 제시되어야 한다.

최근 들어 D. Sun 등은 ball-milling 공정을 통한 기계적 합금화 방법 등을 통하여 합금표면특성을 개선하고자 하는 시도를 행하였다 [43]. 즉 Zr-Cr-Ni 계 합금 계에 대하여 표면 개량제로서 촉매효과가 우수한 Ni과 기계적 합금화로서 활성화 특성등을 향상시킨 보고를 행하였다. 하지만 표면개량제인 Ni이 수소를 저장할 수 없는 원소이므로 방전용량이 ball-milling 이전의 합금자체의 방전용량보다도 낮은 값을 나타내었다 (Fig. 3-8). 따라서 방전용량의 감소없이 전극의 제반성능을 향상시키기 위한 시도가 이루어져야 한다. 이러한 맥락에서 J. S. Yu 등은 그 자체로서는 방전될 수 없는 Ti-Mn 계 합금에 대하여 표면개량제로서 Ni 대신 수소저장용량이 큰 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 합금을 이용하여 sintering process를 적용한 결과 표면개량후의 합금전극의 방전용량을 최소화시킨 보고를 하였다 (Fig. 3-9), [44].

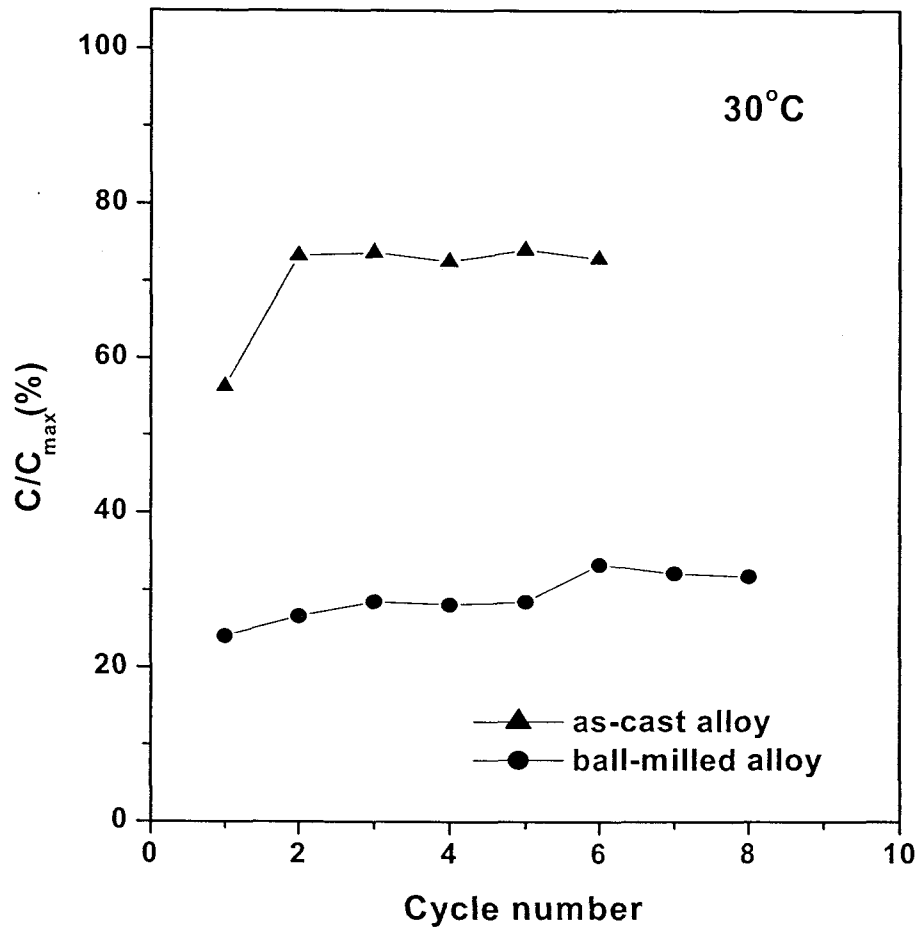


Fig. 3-8 Change of activation properties for Zr-Cr-Ni alloy after ball-milling

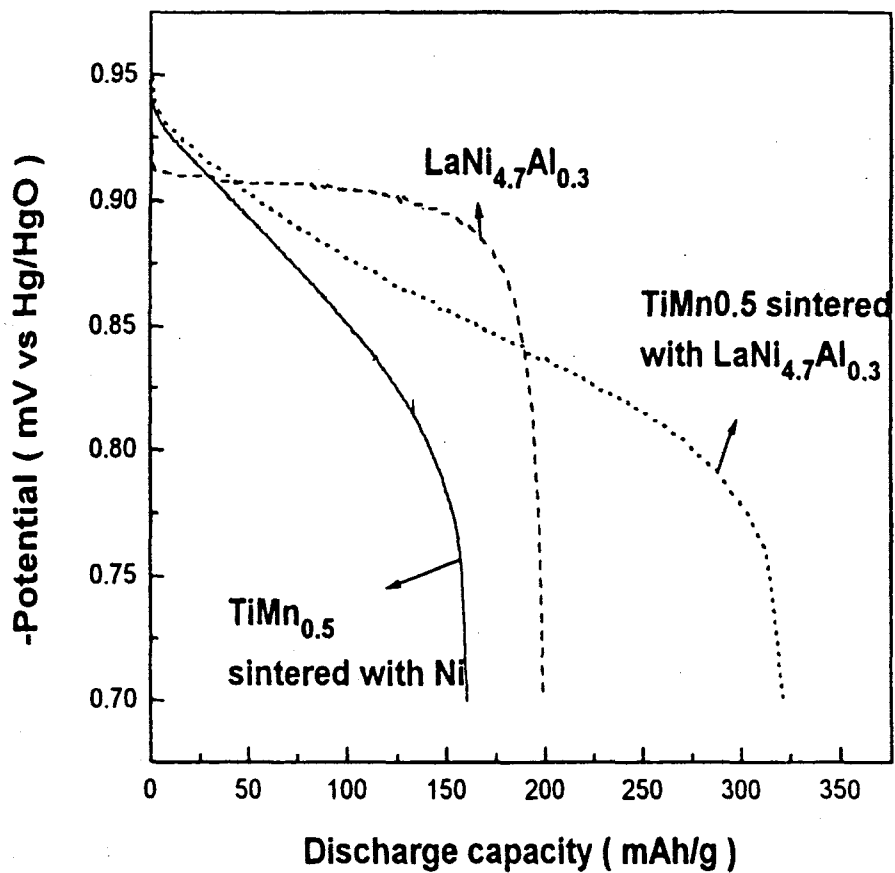


Fig. 3-9 Change of discharge capacity of Ti-Mn based alloy electrode after sintering

3-1-5 VIM을 이용한 수소저장합금의 대량용해제조[47]

가. Electric arc melting

아크 용해는 Zr, Ti계 합금을 제조하기 전에는 그다지 많이 이용되지 않았다. 하지만 Zr, Ti계 합금에 대한 응용분야가 넓어짐에 따라 이러한 아크 용해의 필요성이 증대되었다. 왜냐하면 Zr, Ti 원소들은 특히 산소에 대한 화학적인 반응성이 매우 우수하여 종래의 세라믹 도가니에서 행해지는 용해방식은 적합하지가 않기 때문이다. 1930년 W. J. Kroll 등[48]은 냉각수가 흐르는 Cu도가니에서 산화나 질화를 방지하기 위하여 Ar 불활성 가스분위기하에서 아크를 발생시켜 이러한 합금계에 대하여 성공적으로 용해하였다. 이러한 아크 용해는 용융물 자체의 내부 회전이 없으므로 일회 용해 후 다시 한 번 뒤집어서 재 용융 해야만 한다. 이러한 용융순서를 여러번 되풀이 하여 재 용융하면 어느 정도의 합금의 균질성을 얻을 수 있다. 일반적으로 실험실 규모의 아크 용해는 소량(5g~10g)의 금속을 용융하므로 적은 횟수의 재용융으로도 합금을 균질하게 얻을 수 있다.

나. Vacuum Induction Melting

고주파 용융은 넓은 온도구간에서 사용이 가능하며 빠르고 또한 불순물이 거의 생기지 않고 용이하게 이용되므로 가장 일반적으로 사용되는 방법이다. 이와 같은 용해방법은 용융후에 냉각하는 방식에 따라 합금의 특성이 크게 차이가 발생한다. 일반적으로 고주파 용해에 사용되는 도가니는 clay-graphite, graphite, silicone carbide-graphite과 같은 도체이거나 Magnesia, Alumina와 같은 부도체등이 있다. 도가니는 고주파 발생 코일과 상당히 가깝게 위치하여 있으므로 용해도가니가 도체라면 훨씬 더 효과적으로 가열이 가능하다. 이 경우에 도가니는 고주파 전기장에 의하여 발생하는 Eddy current에 의하여 가열되고 도가니에 장입된 금속은 가열된 도가니로부터 발생된 radiation 혹은 conduction 등에 의하여 주로 가열되어 용융된다. 도체 도가니는 주로 금속물이 높은 전기전도도를 갖을 때 사용된다. 왜냐하면 Cu 와 같은 도체금속은 고주파 유도전류에 의하여 가열이 쉽게 되지 않기 때문이다. 한편 용융물이 유기된 회전 전류(circulating current)에 의하여 효과적으로 stirring이 되기 위해서는 도체 도가니는 피해야 한다. 용융순서는 용융시키고자 하는 금속의 녹는점, 반응성, 휘발성, 장입량등에 의해 결정된다. 우선 제조하고자 하는 합금이 한 금속원소로 주로 구성되어 있을 때 우선 주조금속 원소를 녹인 다음에 나머지 원소를 녹이게 된다. 또한 P, Ce, Li등의 물질은 반응성이 크므로 용융하기가 매우

어렵다. 따라서 이러한 원소의 경우 모합금을 이용한 용융이 가장 적당하다. 하지만 이러한 모합금을 이용하는 경우는 모합금의 녹는점이 낮고 되도록 높은 순도를 갖고 있는 것이 유리하다.

다. Casting

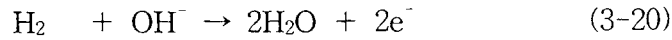
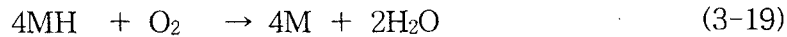
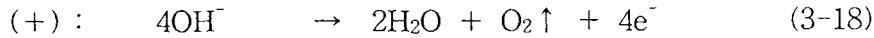
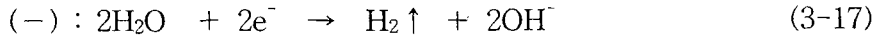
노랭의 경우 대부분의 금속들은 녹는점에서 액체상태로부터 고체상태로 변할 때 약 4% 정도의 부피수축이 일어난다. 이러한 부피수축이 ingot의 top surface에서 일어나도록 주의를 기울여야 한다. 일반적으로 주의를 기울이지 않은 casting의 경우 ingot 내부에서 기공등이 발생하게 된다. 따라서 이러한 결점을 해결하기 위해서는 ingot의 top surface가 가장 높은 온도로 유지되게끔 도가니가 설계되어야 한다.

Mold casting의 경우 일반적으로 melt의 급랭이 매우 바람직하다. 이것은 melt내의 어떤 특정 합금원소의 segregation을 방지할 수 있으며 훨씬 작은 grain size등을 얻을 수 있기 때문이다. 낮은 온도의 pouring이 이러한 합금의 morphology를 얻을 수 있으며 금속이나 graphite mold가 높은 열전도도 때문에 melt로부터의 열을 훨씬 빨리 방출시켜 이른바 "chill casting"이 이루어진다. 일반적으로 합금이 inverse segregation 혹은 중력에 의한 segregation등이 일어날 경우에는 pouring속도를 옹고가 충분히 일어날 수 있는 속도 정도로 poring rate를 조절해야만 한다. 그러나 이와 같은 방법은 쉽게 제어가 어렵기 때문에 널리 사용되지는 않는다. 따라서 합금내부의 segregation을 최소화하기 위해서는 최적의 mold 설계가 병행되어야 한다.

3-1-6. 밀폐형 전지의 내압특성

전지의 내압특성은 Ni-MH 전지를 실제 사용할 때 안정성 문제와 사용 수명에 영향이 있는데 이는 전지내 압력이 증가함에 따라 폭발의 위험이 생길수 있으며 또한 전해질의 분해로부터 형성된 수소나 산소 가스가 일정압력 이상이 되면 전지외부로 방출되게 되는데 이는 전해액의 고갈을 야기시키며 끝내 전지의 수명이 단축시키기 때문이다[49]. 따라서 이와 같은 전지 내압특성은 Ni-MH 전지 개발에 있어서 고려해야할 매우 중요한 연구 분야이다.

이론적으로 전지내압이 증가하는 것은 식 3-17, 3-18의 반응에서와 같이 과충전시에 MH전극에서의 수소 발생과 양극에서의 산소 발생에 의한 것이며 발생한 수소와 산소는 이론적으로는 3-19, 3-20의 반응과 같이 MH전극에서의 가스 소비 반응에 의해 그 양이 점차 감소하고 전체적으로 압력이 감소하게 된다[50, 51, 52].



그러나 실제로는 과충전이 아닌 충전과정에서도 MH전극에서 수소가 발생하며, MH전극에서의 소비반응 역시 효율적으로 일어나지 않고 있다. 따라서 Cycle이 진행됨에 따라 전지내의 압력이 증가하는 현상이 나타나고 있다. 이러한 현상들을 보고한 연구들을 살펴보면 다음과 같다.

M. Kanda 등은 $\text{MmNi}_{42}\text{Mn}_{0.6}\text{Al}_{0.2}$ 합금을 사용하여 양극 대 음극의 용량비를 750:1500mAh로 설계한 Ni-MH전지를 제작한 후 충/방전 cycling을 거듭함에 따라 내압이 증가하는 현상을 보고하였다(Fig.3-10). 이와 같은 내압이 증가하는 원인을 살펴본 결과 cycling이 거듭됨에 따라 합금의 수소저장용량이 감소하여 충전시 수소가 장입될 residual capacity가 감소하기 때문에 전극에서 흡수되지 못한 수소가 내압을 증가시킨다(Fig.3-11)고 보고하였다[25]. 한편, D. Y. Yan은 TiNi계 수소저장합금을 사용하여 1Ah의 방전 용량을 갖는 Ni-MH 전지를 제작한 후 내압특성을 관찰하였는데, 과충전시 내압이 증가하는 현상을 보고하였으며, 이 때 내압을 증가시킨 가스의 종류는 산소이며, 발생한 수소는 MH전극으로 gas/solid reaction에 의해 흡수되어 거의 존재하지 않았다고 보고하였다[52]. 또한 M. Hirota 등은 V-Ti-Zr-Ni계 수소저장합금에 충/방전 cycle을 거듭함에 따라 수소와 산소의 발생에 의해 내압이 증가되었다고 보고하였는데 이는 합금의 평형압력이 기울어진 sloping 특성에 기인된다고 설명하였으며 합금의 sloping 특성을 Fig.3-12 에서와 같이 개선한 후 내압을 감소시켰다고 보고하였다[53]. 앞선 연구자들의 연구결과를 정리해보면, 각 합금계에 따라 내압을 증가시킨 가스의 종류가 각각 달랐으며 특히 MH전극의 방전특성 밀폐형 전지구성시 내압현상에 대한 관계를 설명하지 못했다

한편 K. Namamoto 등은 MH전극에 Co나 carbon분말을 도금한 후 내압특성을 조사해 본 결과 내압이 많이 감소함을 발견하였는데 이는 충전 및 과충전시 metallic Co에 의한 산소의 소비반응 향상과 carbon 분말의 수소발생 억제 때문이라 추측하였다[28]. 그러나 그 이유에 대해서는 설명하지 않았다. 또한 T. Sakai 등은 MmNi₅계 합금에 구리도금과 구리를 혼합을 하여 제조한 전극에 대해 내압특성을 살펴본 결과 구리도금한 합금이 구리를 혼합한 합금보다 내압이 작았으며, 내압을 형성한 가스의 종류를 각각 분석한 결과 구리도금한 합금은 산소, 구리를 혼합한 합금은 수소가 내압을 증가시켰다고 보고하였으며, 특히 내압특성이 우수하게 나타난 구리도금한 합금의 경우, 도금된 구리가 합금내에 장입된 수소의 방출장벽으로 작용해 수소의 발생이 적었다고 보고하였다[50]. 그러나 J. H. Lee 등은 밀폐형 Ni-MH 전지에서 자가방전특성 실험을 수행한 결과, 합금에 도금된 구리는 수소저장합금의 충/방전시 합금표면에 발생하는 crack(Fig.3-13)에 의해 수소 방출의 장벽역할을 할 수 없음이 증명되었다[54]. 이상과 같이 아직까지 내압특성에 관하여 구체적인 규명없이 대부분의 연구가 결과에 대한 추측이나 단지 현상학적인 연구에 치우쳐 있다.

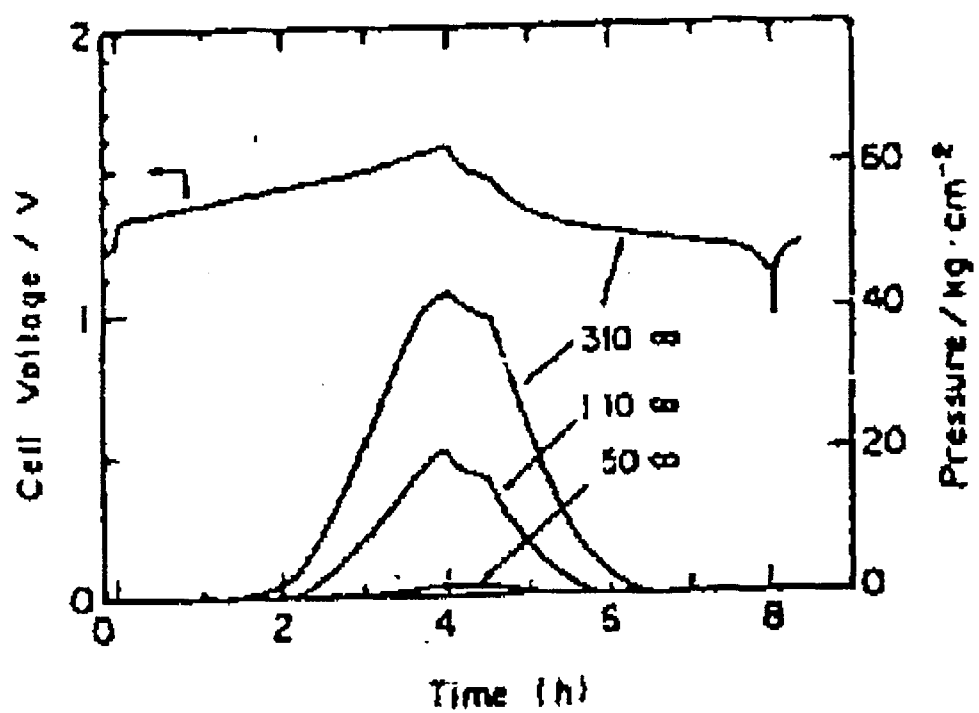


Fig. 3-10 Voltage and internal pressure change of the experimental cell

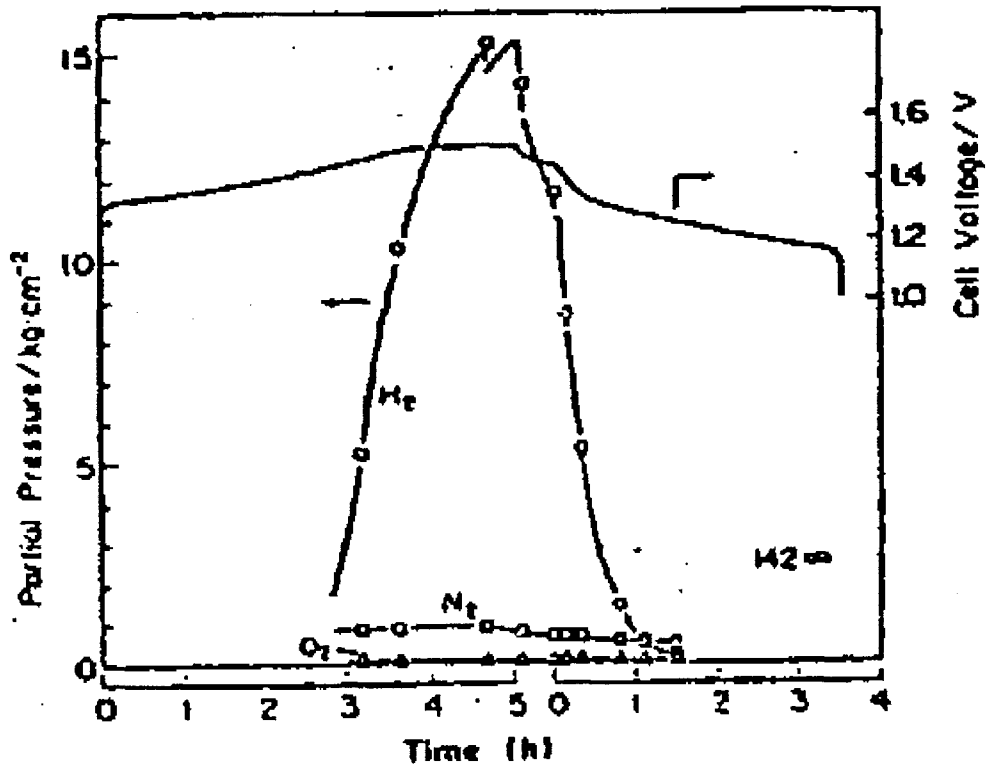


Fig. 3-11 Gas partial pressure change

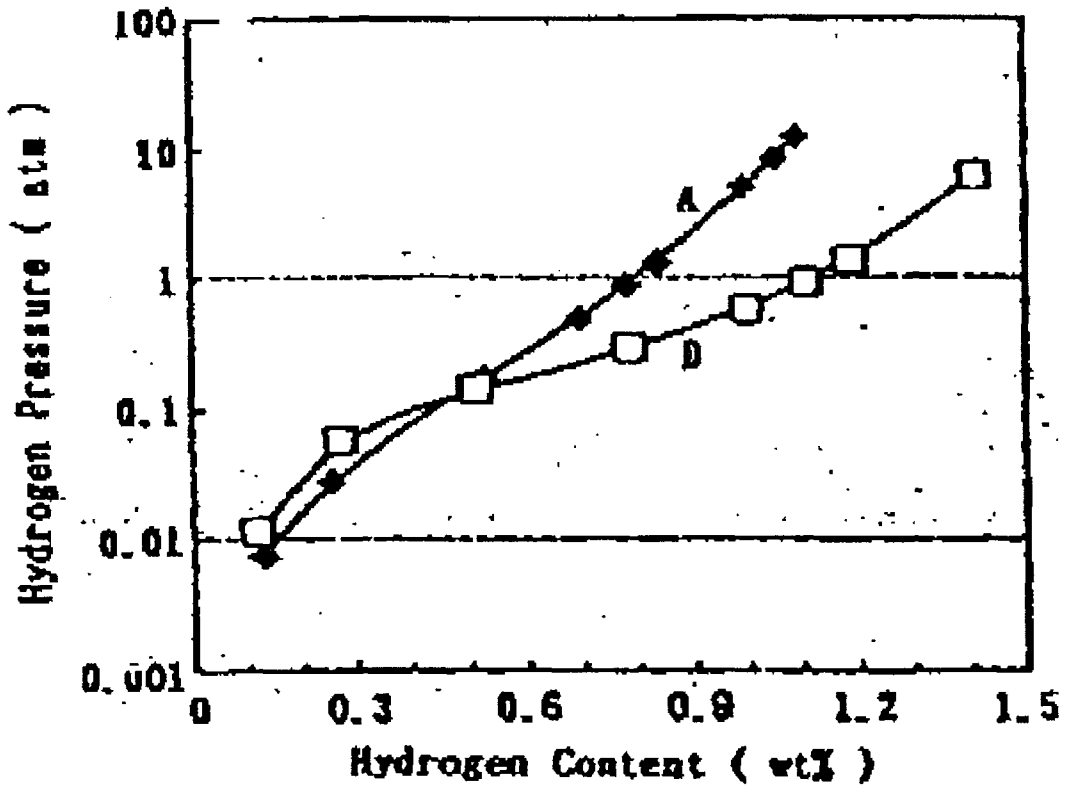


Fig. 3-12 PCT curve of several alloys at 30°C

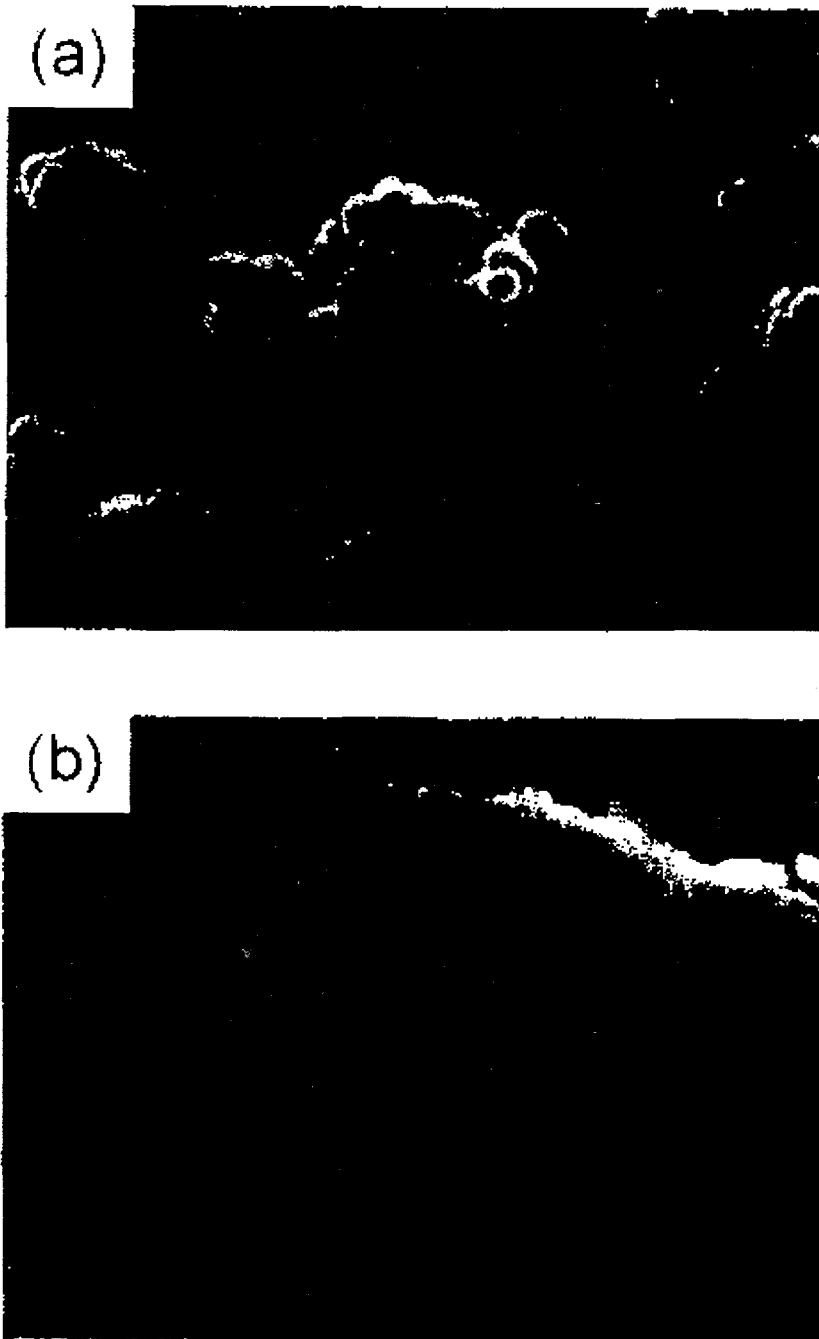


Fig. 3-13 Morphologies of 40wt% Cu-coated Mm(Ni-Co-Al)₅ alloy
(a) before activation (b) after activation

3-2. 실험방법

본 연구에서 행한 실험은 순서에 따라 크게 수소저장합금의 제조, 합금의 열역학적 특성 분석, 전극 제조, 전극의 전기화학적 특성 분석, 사이클 특성 관찰 및 분석(현상학적, 전기화학적)으로 구분할 수 있으며 수소저장합금 시편의 제조는 원소치환을 통한 합금설계방법과 표면개량방법을 통하여 제조하였으며 전체 실험 flow-chart 는 Fig. 3-14에 나타내었다.

3-2-1. Zr 계 합금설계

전체 실험 flow-chart 는 Fig. 3-14 에 나타내었다.

3-3-1a. 합금제조 및 시편준비

실험에 사용된 여러 조성의 Zr계 over-stoichiometry 수소저장합금의 제조에는 99.5~99.7%의 고순도 원소를 사용하였다. 원하는 시편 조성으로 각 원소의 무게를 정확히 측정하고 총질량이 5~10g 정도의 수소저장합금을 Ar 분위기하에서 arc 용해하여 제조하였다. (Fig 3-15) 그리고 용해시 합금의 균질성을 높이기 위해 ingot을 뒤집어 가며 4번 또는 5번 정도 재용해를 실시하였다. 용해된 Botton type 의 시편들을 공기중에서 분쇄하고 sieving 하여 +200mesh 크기의 분말 약 0.5g 이상을 채취하여 PCT곡선을 측정하는데 사용하였으며 또한 -400 mesh 크기의 분말을 선택한후 전극실험과 XRD분석 실험에 사용하였다. 전극 실험시에는 합금분말을 0.1g을 사용하였다. X-선 회절 (XRD) 실험은 용해된 합금의 균질화와 second phase 형성 여부를 관찰하기 위해 수행하였다.

3-3-1b. P-C-T (Pressure-Composition-Temperature) 곡선

Fig. 3-16 (a), (b)는 본 실험에 사용한 고압용 Sievert's형 수소주입장치의 개략도와 장치사진을 보여주고 있다. system의 holder 및 reservoir 부분은 일정한 속도의 물을 흘려 주면서 water bath 속에 잠기게 하여 항상 일정한 온도로 유지 시켰다.

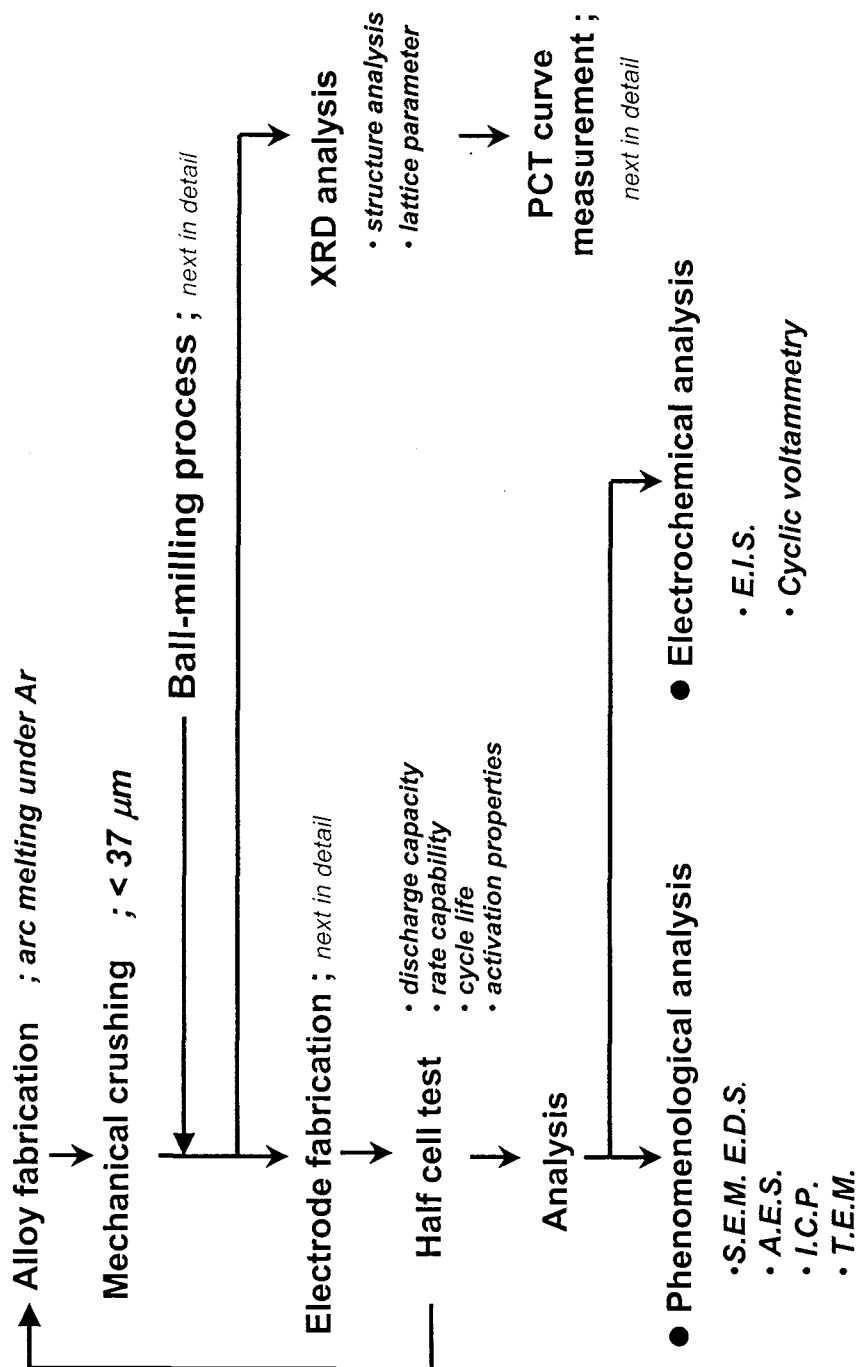


Fig. 3-14 Schematic flowchart for design and surface modification

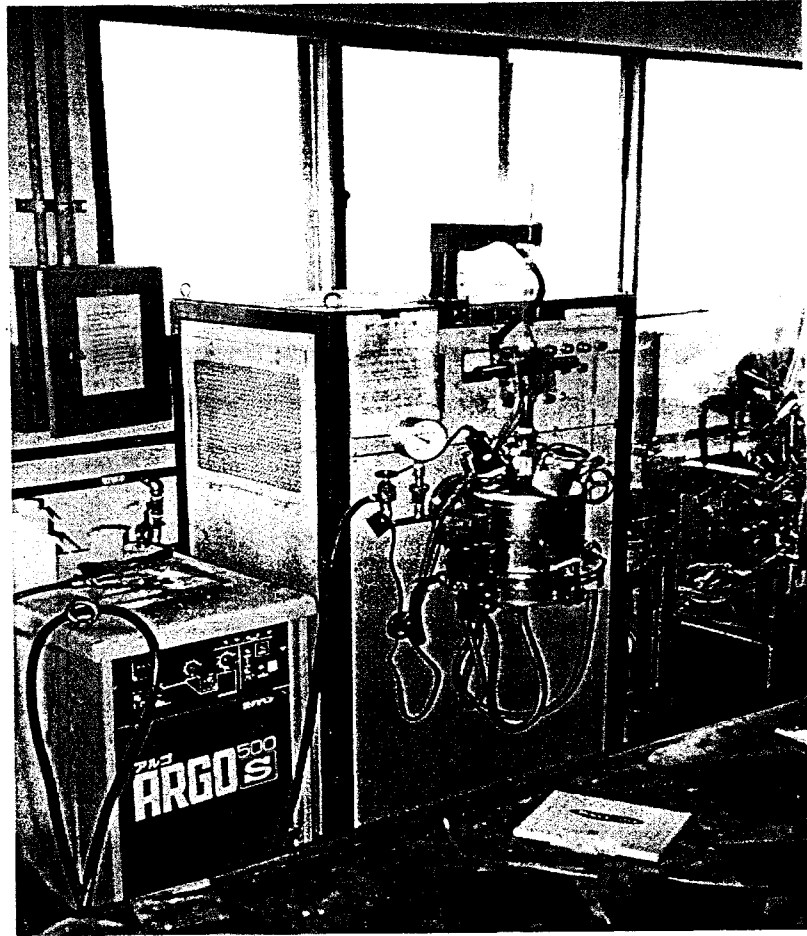
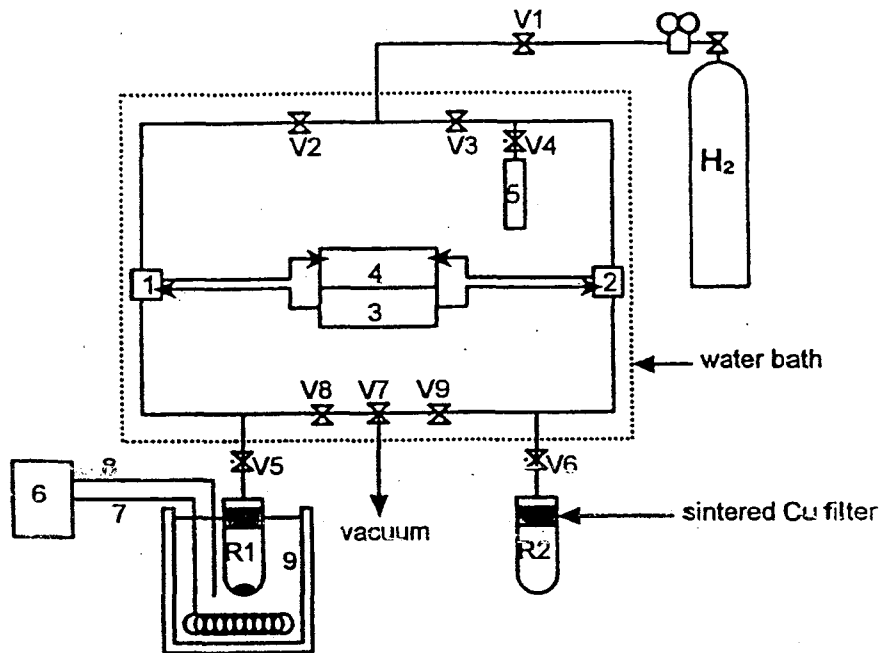


Fig. 3-15 The front of arc melting apparatus



- R1, R2 : Reactor**
V1 - V9 : Needle valve
1, 2 : Pressure transducer (strain gauge type)
3 : D. C. Power supply
4 : Digital multimeter
5 : Reservoir
6 : Temperature controller
7 : Heating element
8 : Thermocouple (K-type)
9 : Water bath

Fig. 3-16 (a) Schematic diagram of Sievert's type apparatus

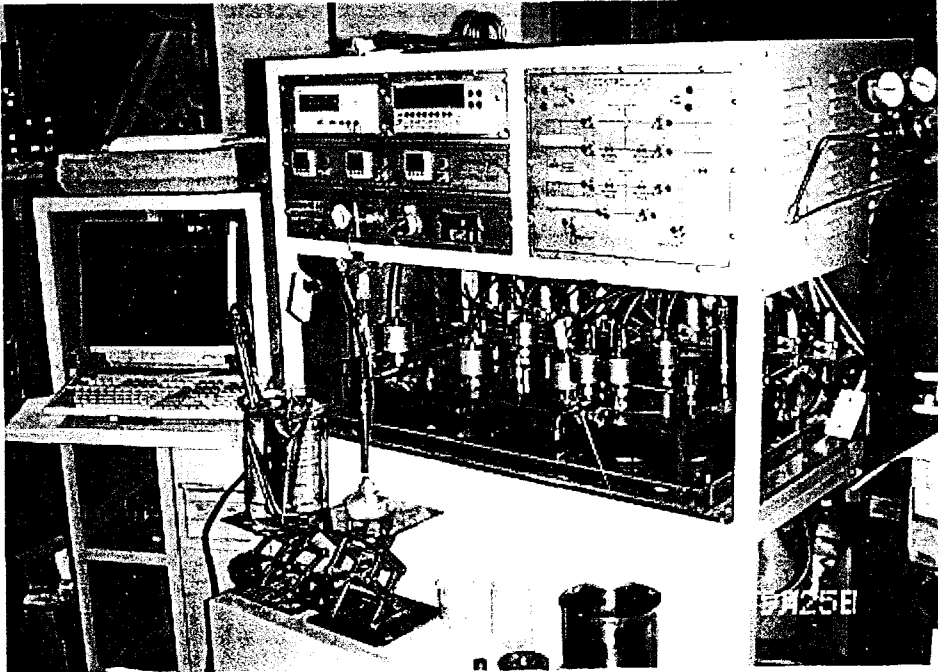


Fig. 3-16 (b) Automatic Sievert's type apparatus

Reactor는 여러 온도에서 실험하기 위해 water bath 에서 분리하여 temperature controller 를 사용하여 원하는 온도로 유지시켰다. 실험중 시편의 유출을 방지하기 위하여 reactor 입구에 구리분말을 소결하여 만든 filter를 설치하였다. 실험에 사용된 시편의 수소 흡수량과 방출량은 수소압력변화를 측정하여 van der waals 방정식으로부터 계산에 의해 얻었다. 이때 압력은 strain gauge type 의 pressure transducer 를 사용하여 측정하였다. 실험에 사용된 수소는 99.999%의 고순도 수소를 사용하였다. 본 실험에 사용된 수소저장합금을 0.5~1g 정도 사진에서 보이는 반응관에 장입한 후 leak 여부를 확인한 후 system 내부를 진공으로 만든 후에 40~50 기압으로 수소를 가하여 시편에 수소가 흡수되도록 하였다. 수소화 반응이 일어난 후에 4~5회 반복하여 수소를 흡수-방출시켜 흡수되는 양이 변하지 않을 때까지 반복하였다. PCT곡선의 측정순서는 개략도를 참조하여 설명하면 다음과 같다. Activation 처리 후에 reactor 부분을 실험하고자 하는 온도로 유지시킨 후에 V2를 잠그고 V8을 열어 system 내부를 진공으로 한다. V3, V4, V5, V8를 잠그고 V2를 열어 원하는 양의 수소를 주입한다. 그 후에 V5를 열어 수소화 반응을 시킨후에 압력의 변화가 없으면 평형상태에 이른 것이므로 V5를 잠그고 V2를 열어 다시 수소를 주입하고 동일한 과정으로 반복 수행한다. 합금내로 유입되는 수소의 조성은 수소의 원자수와 금속의 비로 (H/M) 나타내었다. 수소 흡수에 대한 실험이 끝나면 V8를 열어 수소를 조금씩 빼면서 같은 원리로 수소방출 실험을 하였다. 이와 같은 실험으로부터 얻은 일정한 온도에서 평형수소압력과 수소흡수량과의 관계를 나타낸 것이 P-C-T 곡선이다. 이 곡선으로부터 각 온도에서 plateau pressure 와 수소흡수량을 얻을 수 있다.

3-2-1c. 전극 제조

수소저장합금은 많은 양의 수소를 흡수하여 부피팽창이 약 20% 이상 되기때문에 수소화 반응시 대부분 미세한 분말로 파손된다. 또한 합금자체의 취성이 매우 큰 특성을 갖고 있어 전극구성시 성형성이 매우 좋지않은 것으로 알려져 있다. 현재 수소저장합금 분말을 성형하여 전극을 제조하기 위한 방법으로 소결, hot press, cold press 등이 있다 [55-65]. 각기 그들 나름대로의 특성이 있으나 본 실험에서는 가장 간단하고, 단순한 공정한 cold press 방법으로 전극을 제조하였다. 전극을 제조하기 위하여 사용된 분말은 -400 mesh 크기의 수소저장합금 분말과 Ni 분말 (집전체), PTFE 분말(binder역할)이며 이를 기계적으로 혼합하였다. 이때 metal hydride 의 무게는 0.1g에 Ni 분말을 수소저장

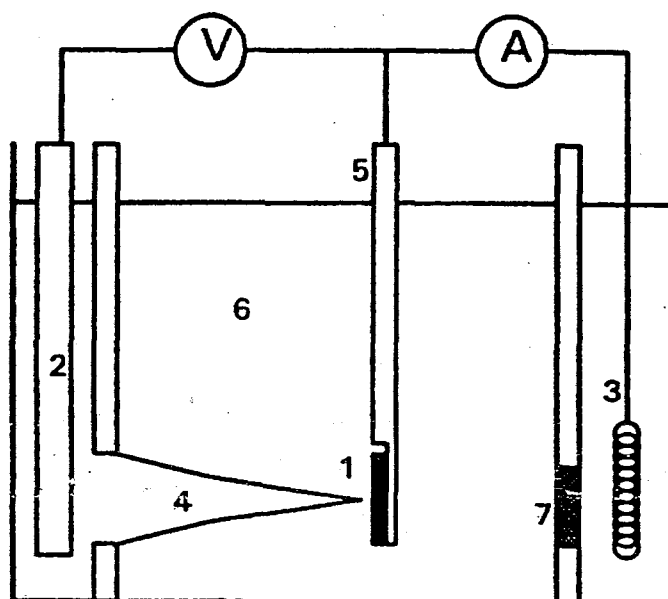
합금분말의 300wt% 비율로 혼합하였다. 혼합된 분말을 지름 10mm의 press mold 에 장입하여 10 tonf/cm² 으로 press die 에서 성형하였다. 그리고 성형된 MH 전극을 Ni extended mesh 로 감싸서 전류도전체 역할을 하게 하였다.

3-2-1d. 반쪽전지 (half cell) 구성

반쪽전지는 3개의 전극으로 구성된다. 실험전극(working electrode)으로 수소저장합금, 보조전극(counter electrode)으로는 백금선(Pt-wire) 그리고 기준 전극(reference electrode)으로는 KOH 전해질에 안정한 산화 수은 전극 (Hg/HgO)이 사용된다. 전해질은 deionized water에 KOH pellet을 용해시켜 30wt%의 KOH 용액 (6 molar concentration, pH = 14 이상)을 사용하여 half cell을 구성하였다. 본 연구에서 사용한 반쪽전지(half cell)의 개략도를 Fig. 3-17에 나타내었다. 사용된 반쪽전지 용기는 상온에서 실험하는 경우 pyrex 관을 가공한 용기를 사용하였다.

3-2-1e. 수소저장합금의 충/방전 실험

수소저장합금 전극의 방전용량 및 rate capability를 조사하기 위한 충/방전 사이클링은 국내에서 제작된 cycling tester를 사용하여 정전류방식으로 실험하였다. 충/방전시 전압은 수소저장합금 전극과 기준전극사이의 값을 측정하였고, 전류는 수소저장합금 전극과 보조전극사이에 가하였다. 충/방전 전류밀도는 수소저장합금 무게 1g당 50mA 이며 충전시간은 12시간, 충전 및 방전 이후 rest time 은 30 초를 주었고, 방전시 종지전압(end potential)은 -0.75V (vs. Hg/HgO)으로 하여 그 때까지의 시간과 전류밀도로부터 전극의 방전용량을 단위 무게당 ampere capacity(mAh/g)으로 나타내었다. 그리고 전극의 rate capability 특성을 살펴보기 위해 충/방전 사이클링 조건은 30℃, 방전 전류밀도는 400 - 25mA/g, 충전시간 6시간, 종지전압 -0.75V (vs. Hg/HgO)의 조건에서 전극의 방전용량을 측정하였다.



1. Working Electrode
 2. Reference Electrode (Hg/HgO)
 3. Counter Electrode (Pt-wire)
 4. Capillary Tube
 5. Copper Rod
 6. Electrolyte (30 Wt% KOH)
 7. Glass Filter
- A = D.C. Power Supply
V = Voltmeter

ig. 3-17 Schematic diagram of half cell

3-2-1f. 분석

전극의 특성에 영향을 미치는 인자는 전해질내에서의 합금의 수소화 반응특성이다. 따라서 전극 구성시 전해질내에서의 합금표면조성의 변화 및 전해질에서의 전극반응 저항변화를 살펴보아야 한다. 따라서 합금표면의 조성 morphology 및 상분석을 위해 A.E.S. 과 S.E.M., E.D.S.분석을 각각 실시하였으며 전극반응에 대한 저항성분을 분석하기 위해 Electrochemical Impedance Spectroscopy를 이용한 반응저항분석을 실시하였다. 또한 합금구성원소가 전해질에 용출되는 양을 살펴보기 위하여 Inductively Coupled Plasma 분석을 행하였다.

3-2-2. 표면개량실험

3-2-2a. 표면개량방법

합금설계를 통하여 개발된 Zr계 합금을 arc용해를 통하여 제조한 후 표면개량제로서 본 연구실에서 개발된 Ti계 수소저장합금($Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{0.5}V_{0.5}Ni_{0.7}$)을 같은 방법으로 제조하여 공기중에서 기계적 분쇄를 통하여 분말 (325-400mesh)화 한 후 각각의 합금을 일정 비율(Zr계 합금에 대하여 10wt%, 5wt%, 3wt%)로 혼합하여 전체적으로 약 3.3g의 합금분말에 대하여 ball-mill처리를 행하였다. 본 실험에 사용한 ball-mill의 종류는 spex mill 방식이며 vial내의 분위기는 1.0기압의 Ar분위기에서 실험을 행하였다 (Fig. 3-18). 이 때 ball 대 분말의 무게비는 6:1로, 회전속도는 500rev/min으로 시간은 0-20분으로 변화시켜가며 실험을 행하였다. 이때의 ball-milling 속도 및 ball 대 분말의 무게비는 spex mill에서 적용되는 일반적인 조건을 선택하였다.

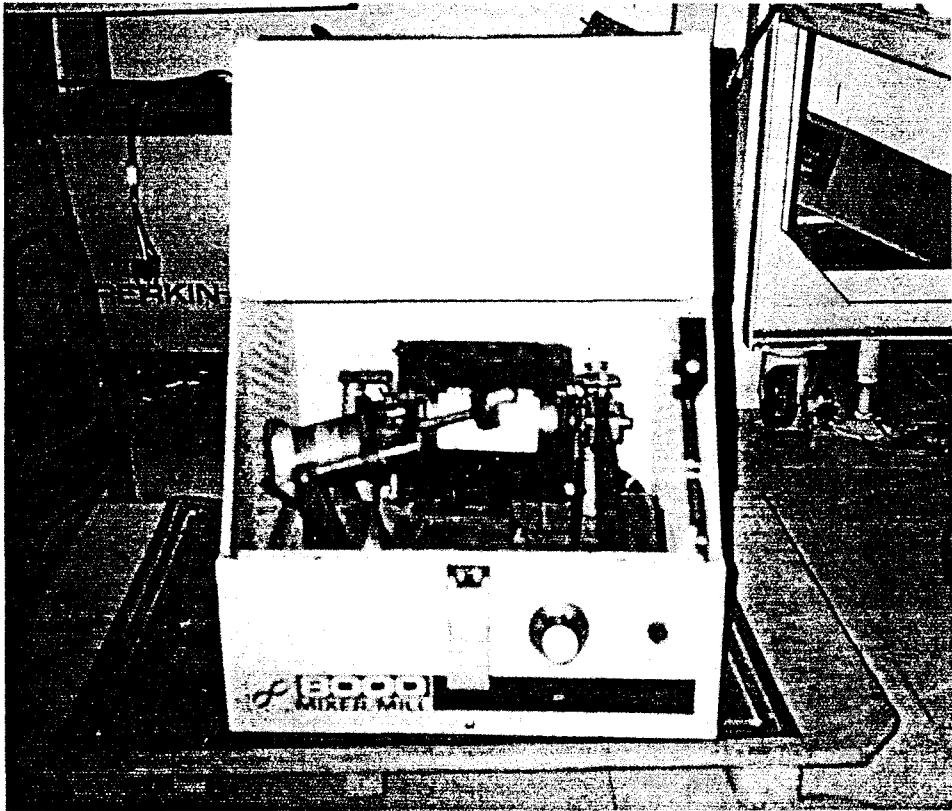


Fig. 3-18 Vibrator type of ball-mill system

3-2-2b. 전극 제조 및 충/방전 실험

Ball-milling 한 합금전극에 대한 전극제조 및 충방전은 위에서 언급된 실험방법과 동일하다.

3-2-2c. 분석

Ball-milling 한 합금전극에 대하여 bulk 특성의 변화를 살펴보기 위하여 ball-mill 처리에 따른 비정질화 및 결정학적 변화 정도를 살펴보기 위하여 X.R.D. 분석을 행하였다. 또한 ball-milling 한 합금전극에 대하여 동역학적 변화의 원인을 살펴보기 위하여 우선 ball-milling 이후의 합금표면조성의 변화 및 전해질에서의 전극반응 저항 변화를 살펴보아야 한다. 따라서 Ball-milling 처리한 시편에 대해서 표면형상이나 합금화정도를 살펴보기 위하여 A.E.S., T.E.M., S.E.M. 및 E.D.S. 분석을 행하였으며, 전극반응에 대한 저항성분을 분석하기 위해 Electrochemical Impedance Spectroscopy를 이용한 반응저항분석을 실시하였다. 또한 ball-milling 한 합금의 galvanic corrosion 정도를 확인하기 위하여 전해질에 용출되는 양을 측정할 수 있는 Inductively Coupled Plasma 분석을 행하였다.

3-2-3. 대량용해실험

우선 최적의 용해조건을 확립하기 위해서 약 500g의 시편을 장입하여 VIM용해를 실시하였다(Fig.3-19). 용해시 도가니는 마그네시아를 사용하였다. 용해원소의 장입은 Ni, Zr, Ti, V을 순서대로 도가니내에 먼저 장입하여 유도전류가 잘 일어나도록 하였으며 용해과정중 용탕의 유동이 활발할 때 Mn을 추가로 장입하여 용해하였다. 용해의 방법은 일반적으로 VIM 용해기의 종류나 용해시 용탕의 양, 즉 장입되는 시편의 양에 따라 바뀔 수 있으므로 용해 후 용탕의 casting의 방법, 즉 용탕의 냉각방법에 따라 합금의 특성 변화를 살펴보는데 연구의 주안점을 두었다. casting 방법은 다음과 같이 3가지를 실시하였다.

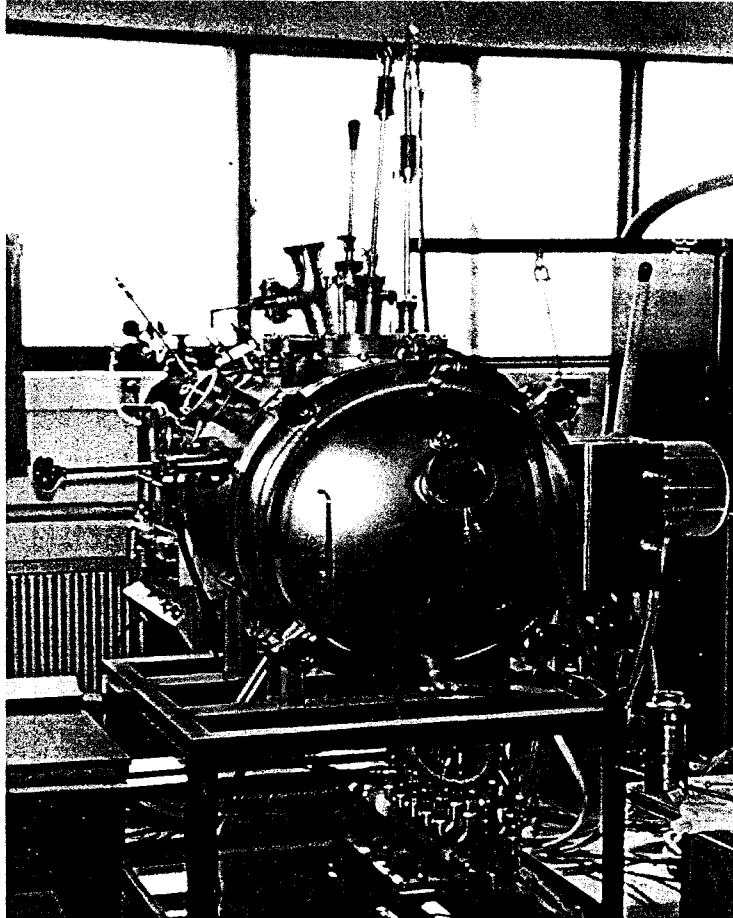


Fig. 3-19. The front of vacuum induction melting apparatus

- (1) 노냉 : 도가니내에서 직접 응고시키는 방법으로 가장 서냉의 방법
- (2) Mold casting : 용탕을 주철로 만든 mold에 부어 냉각시키는 방법
- (3) 급냉 : 용탕을 mold에 부어서 냉각시키는 방법은 같지만 mold에 냉각수를 흘려주어 급속히 냉각을 시키는 방법

3-2-4. Proto-type Ni/MH 2차전지의 제조

전체 실험 flow-chart 는 Fig.3-20 에 나타내었다.

3-2-4a. 합금제조 및 시편준비

합금개발실험을 통해 최종 개발된 합금을 이용해 내압특성에 관한 실험을 하기 위해서는 전극의 제조방법을 pasted-type으로 변경하여야 하며 전극제조시 많은양의 합금이 필요하다. 따라서 아크용해를 통해 합금을 제조하기 보다는 VIM을 이용한 합금의 대량 제조가 필요하다. 합금제조에 사용된 원소는 아크용해에서 사용된 것과 같은 순도의 것을 사용하였으며 VIM을 이용하여 제조 후 합금의 PCT곡선 및 방전용량 그리고 rate capability특성이 아크용해시와 같도록 용해조건을 조절하여 합금을 제조하였다. 용해된 합금은 -400mesh로 분쇄하였다.

3-2-4b. 전극 제조

pasted-type 수소저장합금 전극을 제조하기 위해서는 활물질(수소저장합금), 결합제 (PTFE : polytetrafluoroethylene, 503-H : 공업용 본드의 일종), 증점제(HPMC : hydroxypropyl methyl cellulose) 그리고 전도재(carbon black)를 각각 일정비율로 혼합한 slurry를 제조해야 한다. 이렇게 제조된 slurry를 사용해 Fig.3-21에 나타난 일련의 순서를 통해 paste-type의 전극을 제조하였다(Fig.3-22). 내압특성을 측정하기 위해서는 전극의 특성을 최적화하는 작업이 필요한데 이를 위해 활물질과 결합제의 상대적인 양 뿐만 아니라 결합제의 구성성분의 비율에 따라 제조된 전극의 특성을 살펴보고 전극제조조건을 최적조건을 결정하였다.

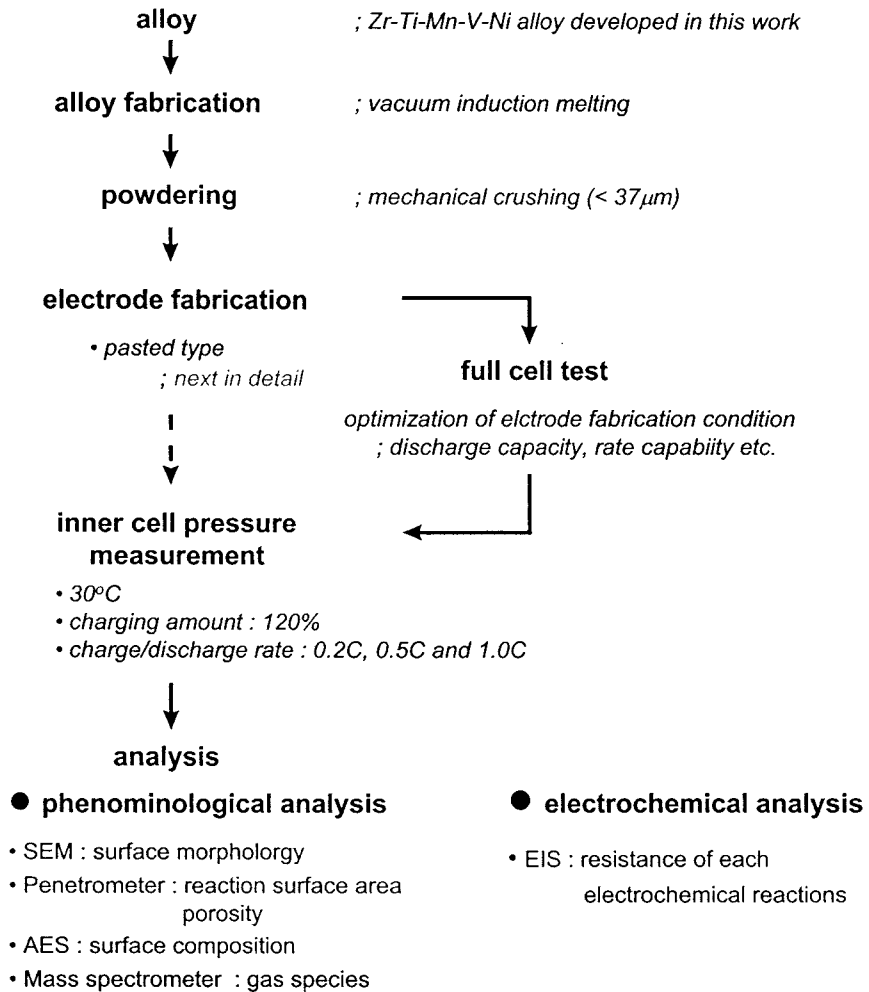


Fig. 3-20 Schematic flowchart for measurement of inner cell pressure

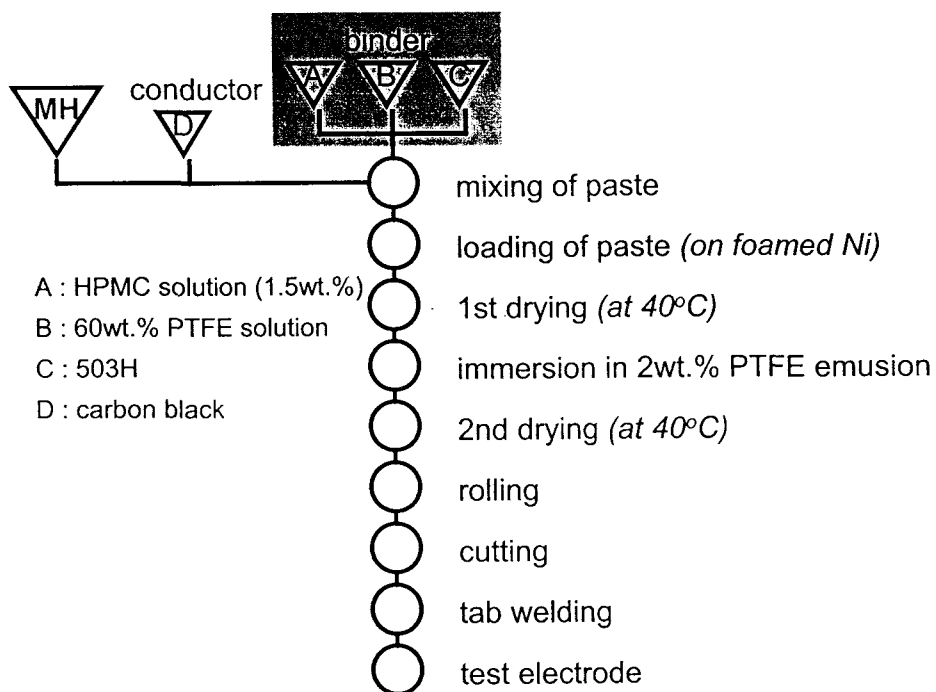
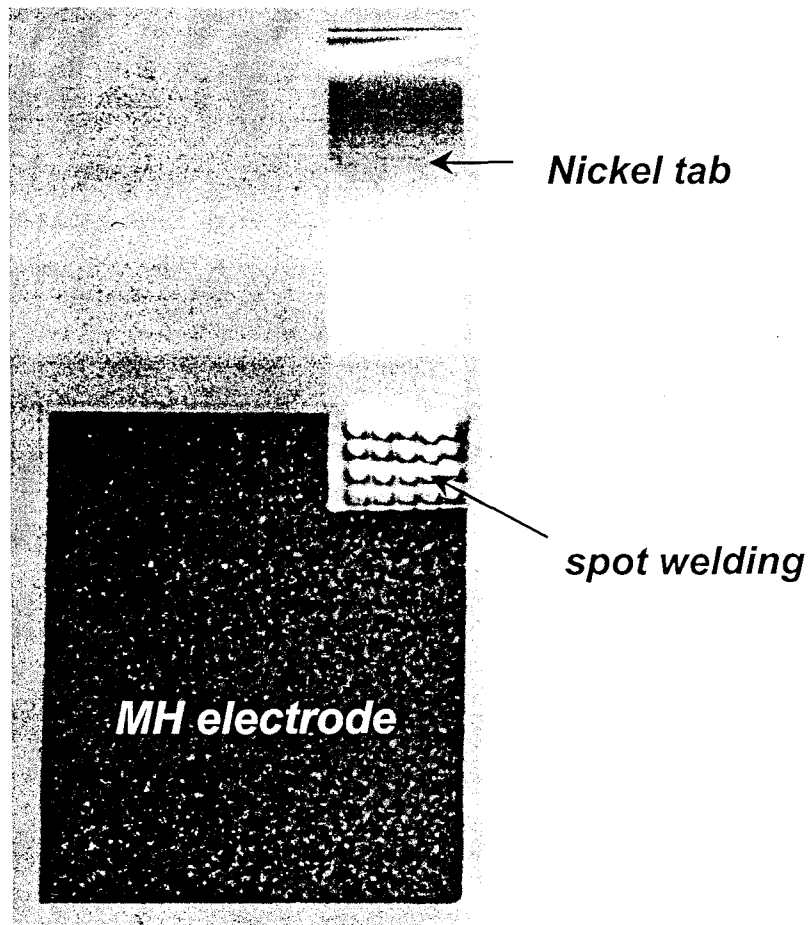


Fig. 3-21 Schematic flowchart of fabrication process for pasted-type MH electrode



- electrode thickness : 0.4 ~ 0.6 mm
- size : 40 x 50 mm

Fig. 3-22 Pasted-type MH electrode

3-2-4c. 전지(sealed-type full cell)구성

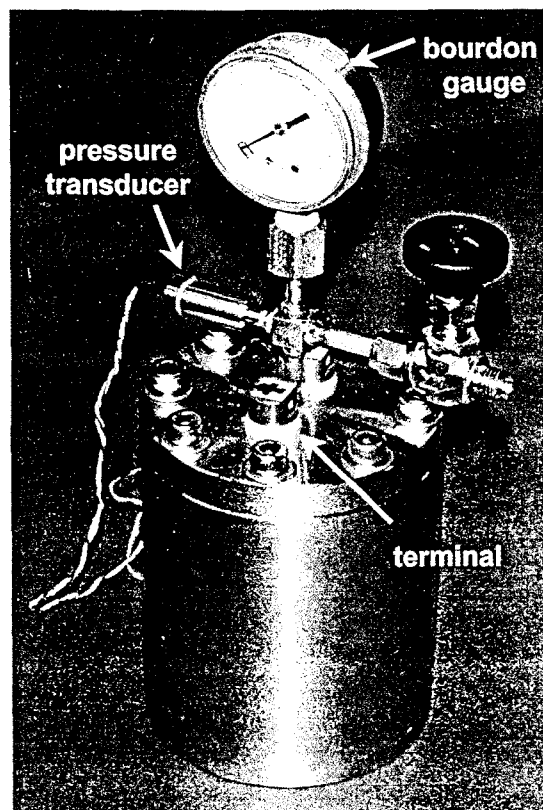
전지를 구성하는데 필요한 요소로는 음극판, 양극판, separator 그리고 전해질이 다. 음극은 위에서 설명한 방법으로 제조된 pasted-type의 전극을 사용하였으며 양극은 기존에 H사에서 제조한 pasted-type의 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전극을 사용하였다. separator는 grafted polypropylene 재질의 부직포를 사용하였으며 전해질은 30wt.% KOH 용액을 사용하였다. Fig.3-23에 본 실험에서 사용한 내압측정용 전지의 모습을 나타내고 있다. 충/방전시 변하는 전지내의 압력을 측정하기 위해서 strain-gauge type의 pressure transducer를 장착하였으며 전지내에 발생된 가스 분석을 위해 가스포집을 위한 출구를 만들어 놓았다.

3-2-4d. 내압특성측정 실험

전지의 방전용량은 800mAh로 설계하였으며 양극용량 제한설계를 하였다. 음극 용량대비 양극용량의 비(n/p ratio)는 1.25로 고정하였다. 충전량은 120%로 고정된 상태에서 충전 속도를 각각 0.2C, 0.5C, 1C까지 변화시켜가며 충전하고 휴지시간(rest time)은 1시간 그리고 방전역시 각각 0.2C, 0.5C, 1C까지 변화시켜가며 1.0V 까지 방전하였고 이때 전지내의 압력변화를 측정하였다. 실험온도는 30°C이다.

3-2-4e. 분석

전지의 내압특성에 영향을 미치는 recombination reaction을 고찰하기 위해 전극의 반응표면적 및 pore 크기등을 구하기 위해 porosimeter를 사용하였으며 전극표면의 조성분석을 위하여 AES 분석을 실시하였다. 또한 전지내의 가스분석을 위하여 mass spectrometer를 사용하였다. 전극의 단위표면적당 surface catalytic activity를 측정하기 위해 EIS 분석을 하였다.



- cell type : cathode limited cell
- capacity : ~ 800mAh
- n/p ratio : 1.25
- separator : polypropylene (grafted)
- pressure measurement : pressure transducer
- dead volume : ~40cc

Fig. 3-23 Sealed-type full cell

3-2-5. Proto-type 10Ah급 Ni/MH 2차전지의 제작 및 특성실험

3-2-5a. 10Ah 급 Proto-type Ni/MH 전지제작

전극제조시 사용되는 활물질은 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.3}V_{0.1}Ni_{1.2})_{0.92}$ 조성의 수소저장합금이며 참고적으로 전극의 제조방법이 pasted-type으로 변경시에는 전극제조시 많은양의 합금이 필요하다. 따라서 아크용해를 통해 합금을 제조하기 보다는 VIM을 이용한 합금의 대량 제조가 필요하다. 합금제조에 사용된 원소는 아크용해에서 사용된 것과 같은 순도의 것을 사용하였으며 VIM을 이용하여 제조 후 합금의 PCT곡선 및 방전용량 그리고 rate capability특성이 아크용해시와 같도록 용해조건을 조절하여 합금을 제조하였다. 용해된 합금은 -400mesh로 분쇄하였다. binder로서는 결합재(PTFE : polytetrafluoroethylene, 503-H : 공업용 본드의 일종)와 증점재(HPMC : hydroxypropyl methyl cellulose)등이 사용되며 그리고 전도재로서 carbon black을 사용한다. 본 연구에서는 전도재로서 통상적으로 이용되는 Carbon black이외에 Cu를 일정분율로 혼합하여 slurry를 제조한 후 제조된 slurry를 사용해 Fig.3-24에 나타낸 일련의 순서를 통해 paste-type의 전극을 제조하였다. 통상적으로 전지를 구성하는데 필요한 요소로는 음극판, 양극판, separator 그리고 전해질이다. 음극은 위에서 설명한 방법으로 제조된 pasted-type의 전극을 사용하였으며 양극은 pasted-type의 $Ni(OH)_2$ 전극을, separator는 grafted polypropylene 재질의 부직포를, 그리고 전해질은 30wt.% KOH 용액을 27g 사용하였다. 이러한 전지의 방전용량은 10Ah로 설계하였으며 양극용량 제한설계를 하였으며 음극용량대비 양극용량의 비(n/p ratio)는 1.4로 고정하였다.

3-2-5b. 전지특성 조사

위와 같이 10Ah급 protp-type Ni/MH 전지를 제작 후 합금의 상용화 가능성을 판단하기 위하여 전지의 부피당 방전용량, 고율방전특성, 저온방전효율, 자가방전특성등을 평가 및 분석하였다.

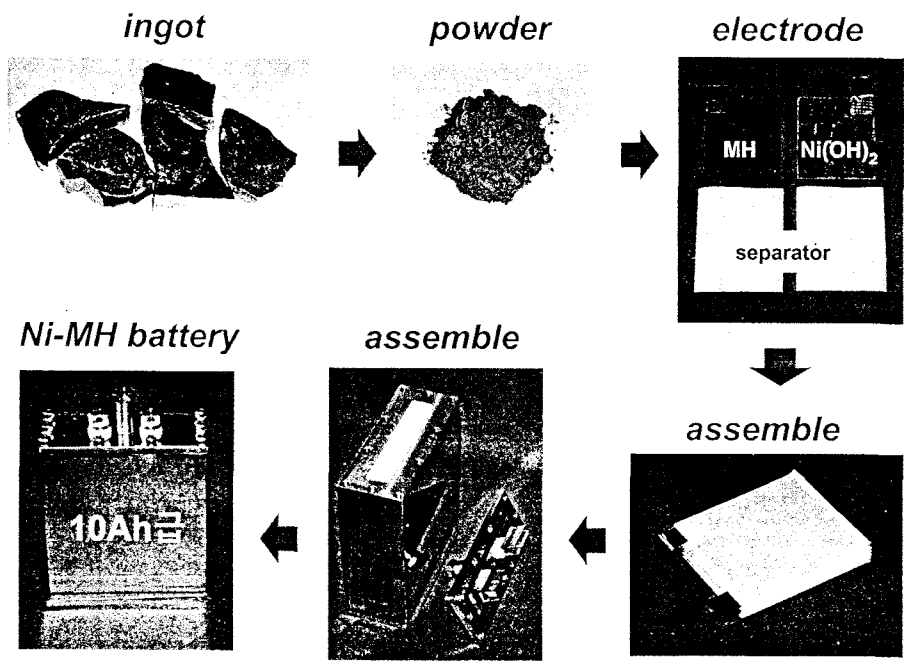


Fig. 3-24 The fabrication process of proto-type 10Ah Ni/MH secondary battery

3-3. 결과 및 고찰

3-3-1. 고용량, 고성능 Zr 계 수소저장합금전극 개발

3-3-1a. 모합금치환을 통한 저가격의 Zr계 수소저장합금 개발

2단계 연구에서는 상용화된 AB₅ 형 전극보다 방전용량이 훨씬 우수한 390mAh/g 이상의 방전용량과 전극수명, 고율방전특성등의 제반성능이 AB₅계 수소저장합금과 대등한 성능을 가진 Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_{0.92} 합금을 개발하였다. 하지만 개발된 합금은 순금속 가격이 상당히 비싼 지르코늄, 바나듐(Zr, V)을 주요원소로 포함하고 있으므로 이러한 원소들이 합금의 제조단가를 상승시키는 단점을 가지고 있다. 즉 Zr 원소의 경우 개발된 조성의 합금제조가격의 구성비가 약 26.8%, V원소의 경우 70.6%의 가격 구성비를 나타내어 합금제조가격의 커다란 상승요인으로서 작용한다. 또한 실제 상용화시에 상품경쟁력을 보유하기 위해서는 좀 더 우수한 제반성능(활성화 특성, 전류밀도의존성등)의 확보가 필요하다. 따라서 현재 Ni/MH 2차전지가 지향되어야 할 저가격, 고성능, 고용량화를 위해서 2단계연구에서 개발된 Zr계 수소저장합금을 개선하여 상용화하기 위한 연구를 수행하였다.

우선 2단계 연구에서 개발된 Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_{0.92} 합금에 합금제조단가의 상승요인인 지르코늄, 바나듐(Zr, V)대신 가격측면에서 훨씬 저렴하고 Zr 혹은 V 원소를 주로 포함하며 2원계 내지 3원계 조성으로 이루어진 Zr-Sn(scrap형태의 부산물), V-Fe합금(모합금 : Master alloy)으로 치환하여 상용화시의 장애요인이 될 수 있는 합금의 제조단가를 낮추는 방향으로 연구를 수행하였다.

2단계 연구에서 개발된 Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_{0.92} 합금에 Zr 대신 scrap 형태의 Zircaloy(ZrSn)를 치환한 합금의 경우 수소저장용량 등의 수소화 반응특성과 방전용량, 고속방전효율등의 전기화학적 특성이 거의 변함없이 유지되는 것을 알 수 있다. Zircaloy내의 극소량(약 0.5%이하)의 불순물인 Sn 원소는 합금의 열역학적, 전기화학적 특성에 거의 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다.(Fig. 25, 26(a),(b)) 따라서 이 합금계에 V 대신 V-Fe 모합금(V-Fe-Si)을 치환하여 다음과 같은 조성의 (Zr-Sn)_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}(V-Fe)_{0.5}Ni_{1.2})_{0.92} 합금의 열역학적 특성과 전기화학적 특성을 고찰하

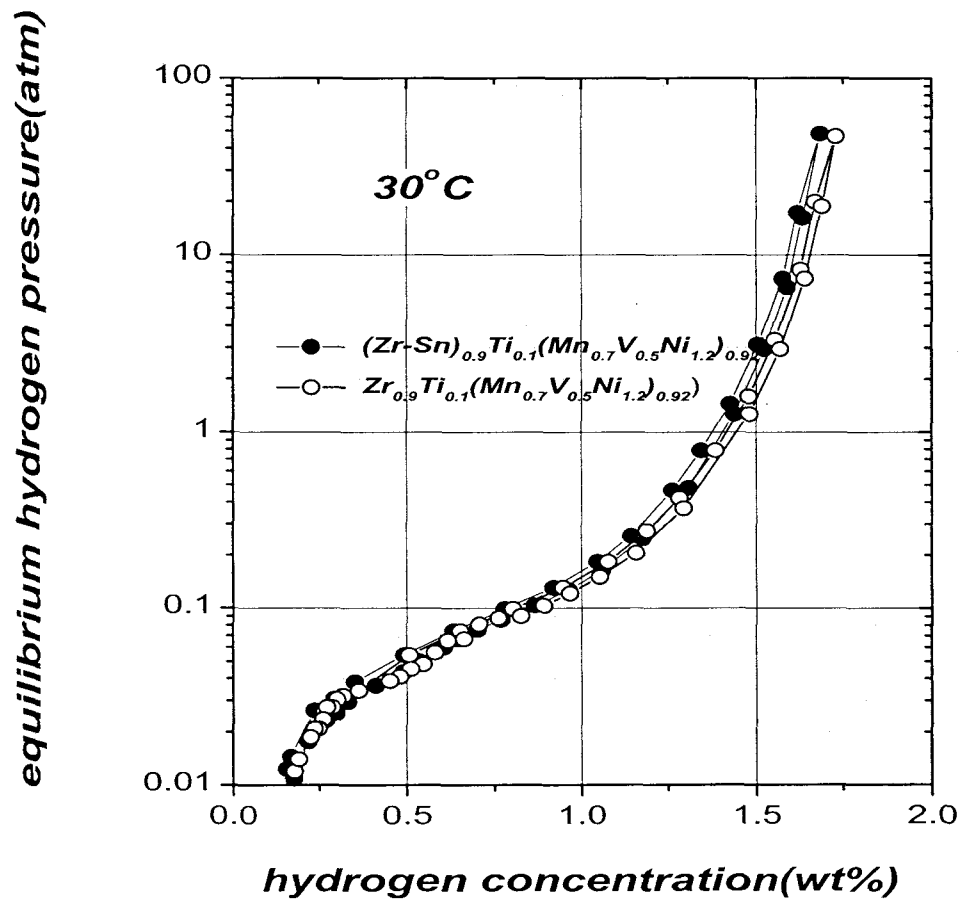


Fig. 3-25 The comparison of PCT curves of $(\text{ZrSn})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{Mn}_{0.7}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{1.2})_{0.92}$ and $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{Mn}_{0.7}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{1.2})_{0.92}$ at 30°C

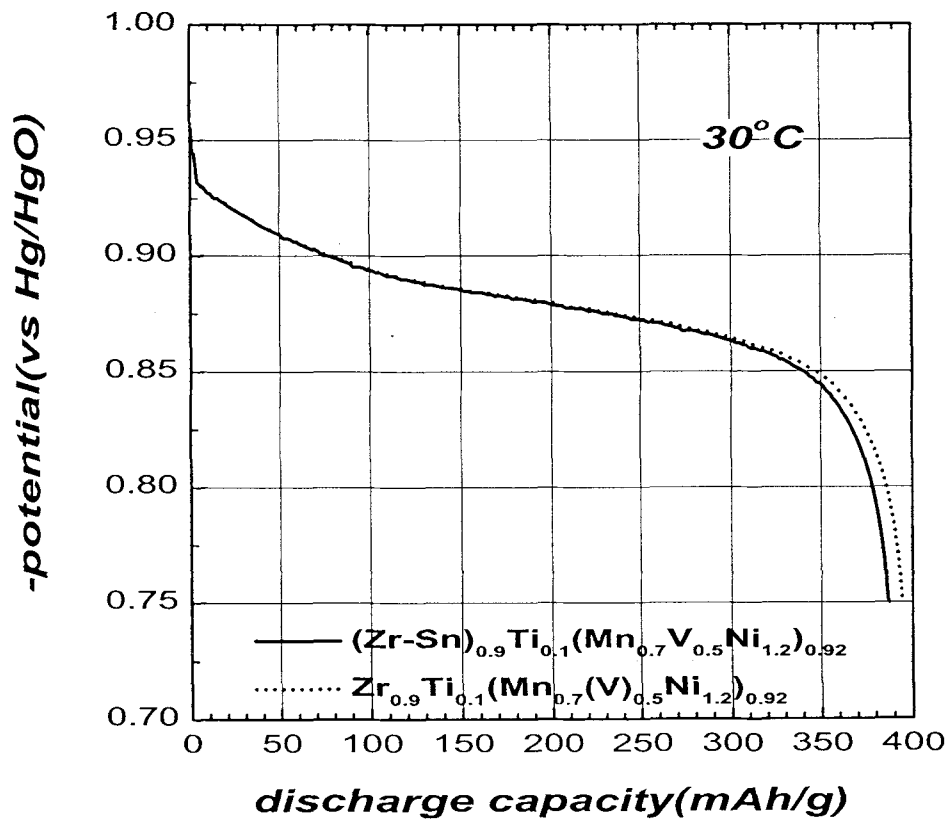


Fig. 3-26(a). The comparison of discharge curves of $(\text{ZrSn})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{Mn}_{0.7}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{1.2})_{0.92}$ and $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{Mn}_{0.7}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{1.2})_{0.92}$ at 30°C

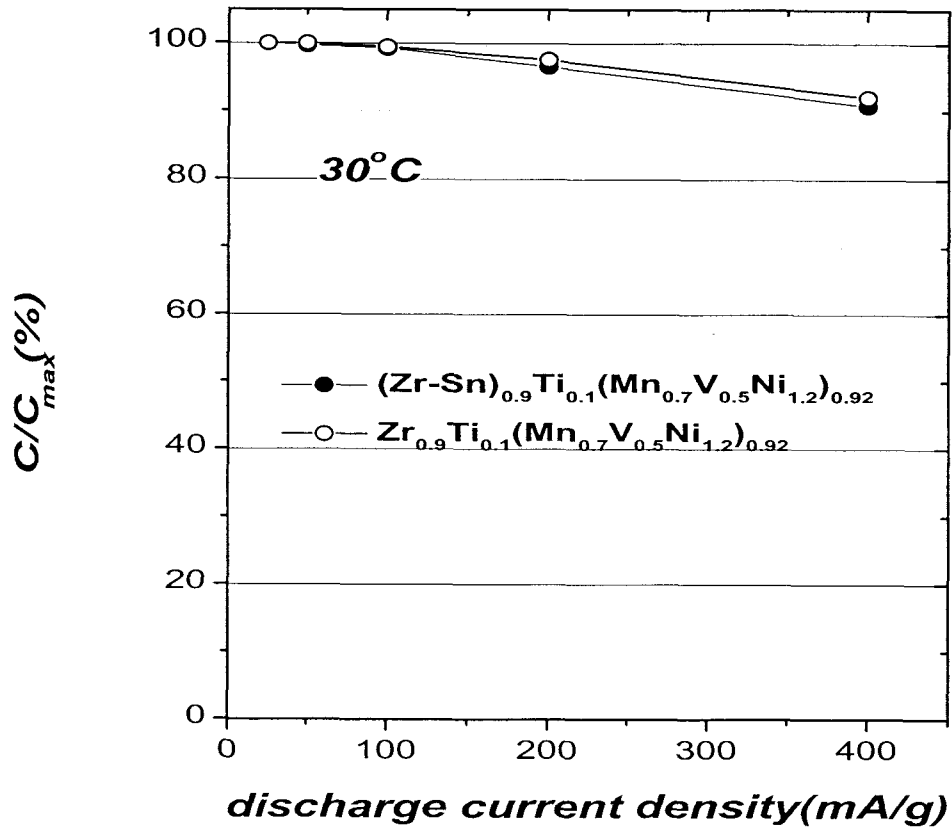


Fig. 3-26(b). The comparison of rate-capability of $(ZrSn)_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_{0.92}$ and $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_{0.92}$ at $30^{\circ}C$

었다. 그 결과 새로이 치환된 합금의 수소화 반응특성은 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_{0.92}$ 보다 좀 더 높은 수소평형압력을 나타내었으며 약 1.5wt%의 수소저장용량을 나타내어 약 12%정도의 감소된 용량을 보이고 있다(Fig. 27). 또한 상온(30°C)에서의 방전용량 역시 100mA/g 의 방전속도에서 약 317mAh/g 의 방전용량을 나타내어 방전용량은 수소저장용량의 감소량에 비하여 상당히 감소된 값을 보이고 있다(Fig. 28). 이상과 같은 현상은 물론 기존의 V 대신 치환되어 들어가는 Fe 원소의 영향에 의한 것으로 짐작할 수 있다. 왜냐하면 Fe 원소는 V과는 달리 수소화물을 형성하지 않는 non-hydriding element 이며 또한 합금을 결정의 단위격자의 부피를 감소시킴으로써 수소가 차지할 수 있는 site의 수를 감소시키기 때문이다(Fig. 29). 하지만 전극의 고속방전효율특성은 치환되기 전의 합금과 거의 대등한 89%의 값을 나타냄을 알 수 있다(Fig. 30). 결국 Fe 원소는 합금의 수소저장특성에는 악영향을 끼치지만 합금전극의 동역학적인 특성에는 거의 영향을 끼치지 않는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 우선 V-Fe 치환에 따른 합금의 수소저장용량의 감소를 보완하고자 우선 합금의 구성원소 중 수소와의 친화력이 작은 Ni의 mole fraction을 감소시킴으로써 합금의 수소저장용량을 증가시키고자 하였다. Ni양이 감소함에 따라 합금의 수소평형압력은 점차적으로 감소하면서 가역적으로 사용할 수 있는 수소저장용량은 증가하였다(Fig. 31). 이는 수소와의 친화력이 작은 Ni의 몰분율을 줄이는 동시에 수소와의 친화력이 큰 Zr, Ti등의 상대적인 몰분율이 증가하여 나타내어진 쉽게 예측될 수 있는 결과이다. 하지만 이 들 합금계에 대하여 전기화학적 특성을 살펴본 결과 $(Zr-Sn)_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}(V-Fe)_{0.5}Ni_{1.1})_{0.92}$ 인 조성을 갖는 합금계가 100mA/g (약0.2C rate)의 방전속도에서 가장 우수한 방전용량 323mAh/g을 나타내었으며 1C rate의 방전속도에서 전류밀도의존성은 약 86%의 값을 나타내었다(Fig. 32(a),(b)). 하지만 이러한 특성치는 방전용량의 경우 본 3단계연구의 목표치인 약 355mAh/g(2단계 연구에서 개발된 합금방전용량의 90%)에는 아직 못 미치는 값을 나타내고 있다. 따라서 이와 같은 결과는 합금 내에 포함되어 있는 Ni의 양의 감소에 의한 전극의 방전효율이 감소되어 나타난 결과로서 사료된다. 따라서 합금의 방전효율을 증가시키기 위하여 합금 전극의 전류밀도향상에 크게 기여할 것으로 사료되는 ('99 춘계 금속학회 발표) Ti의 몰분율을 증가시키고자 하였다. 왜냐하면 Ti이 치환됨에 따라 합금표면에 형성된 K⁺이온등이 산화막으로의 침투깊이가 증가하고 이는 산화막의 porosity 증가를 의미하여 결국 수소 등이 좀 더 쉽게 투과될 수 있기 때문이다.(Fig. 33(a),(b)).

Ti 몰분율이 증가함에 따라 수소평형압력은 약간 상승하면서 가역적으로 사용될 수 있는

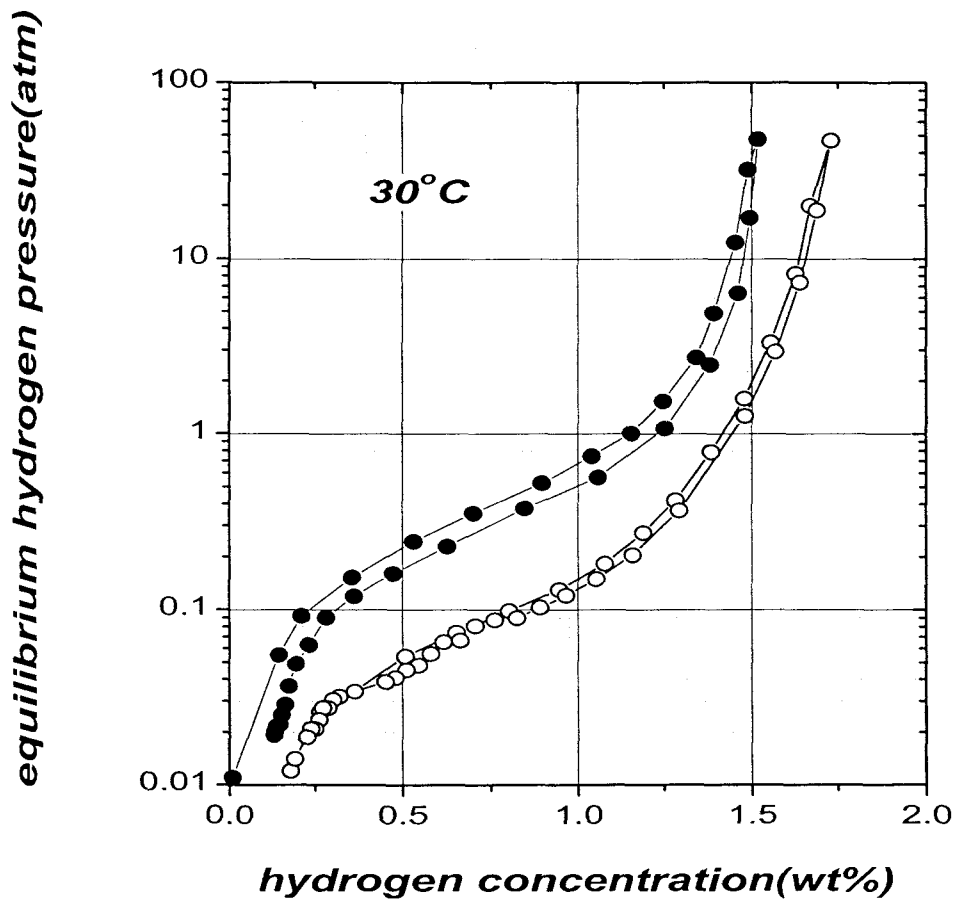


Fig. 3-27 The comparison of PCT curves of $(\text{ZrSn})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{Mn}_{0.7}(\text{VFe})_{0.5}\text{Ni}_{1.2})_{0.92}$ and $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{Mn}_{0.7}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{1.2})_{0.92}$ at 30°C

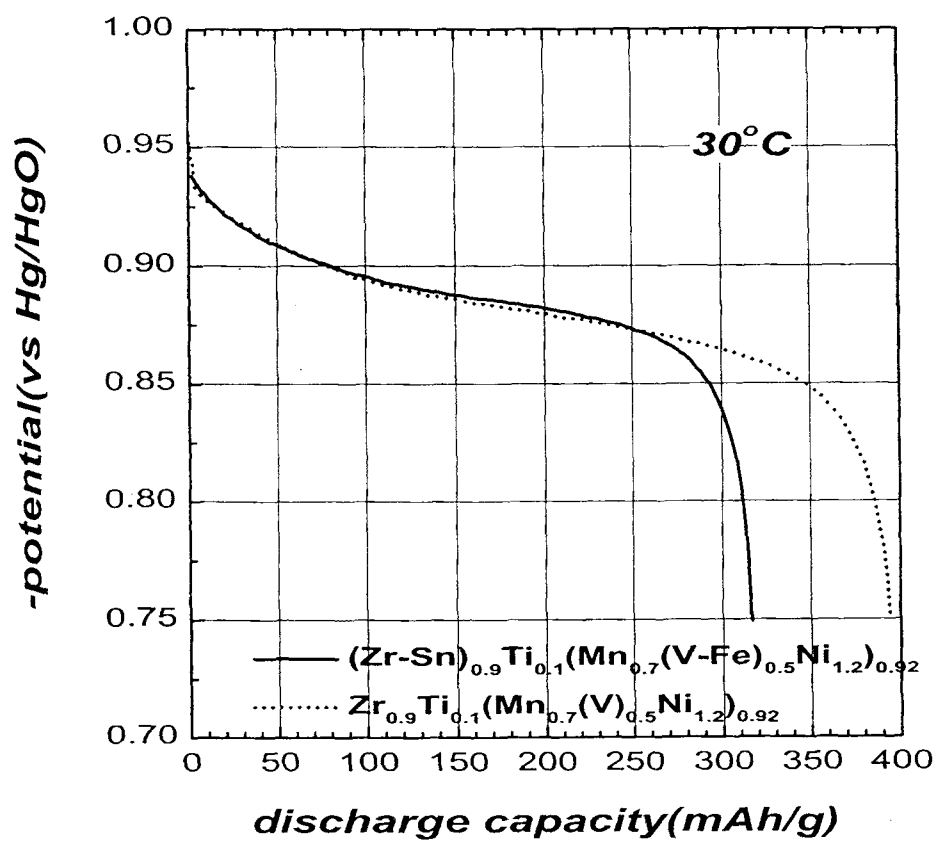


Fig. 3-28 The comparison of discharge curves of $(\text{ZrSn})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{Mn}_{0.7}(\text{VFe})_{0.5}\text{Ni}_{1.2})_{0.92}$ and $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{Mn}_{0.7}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{1.2})_{0.92}$ at 30°C

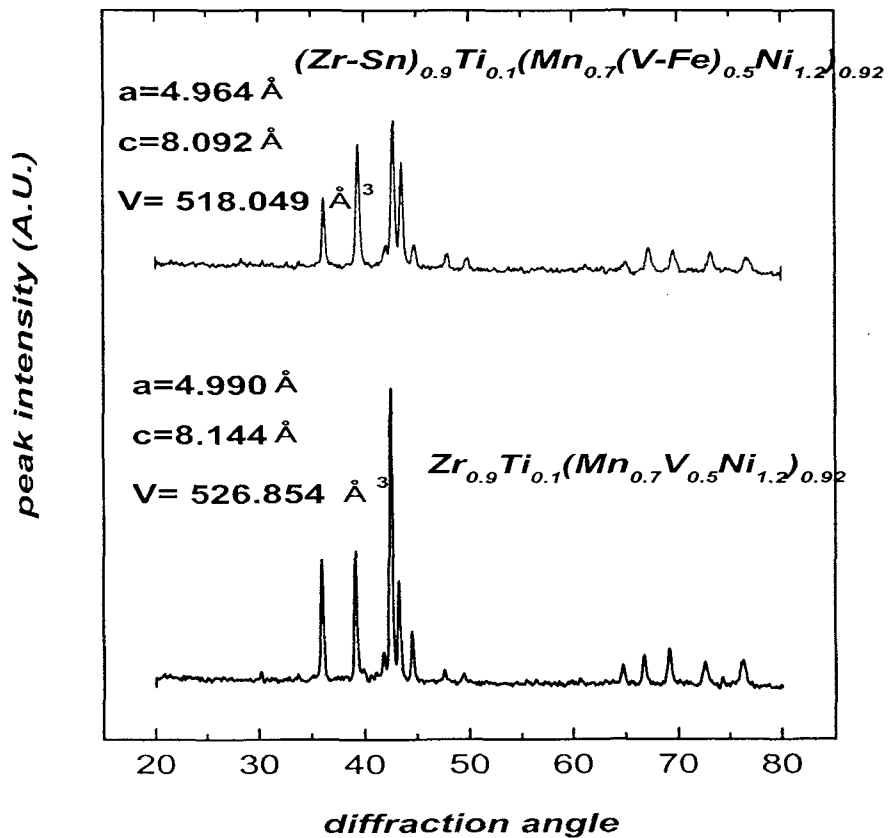


Fig. 3-29 The comparison of XRD patterns of $(\text{ZrSn})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{Mn}_{0.7}(\text{VFe})_{0.5}\text{Ni}_{1.2})_{0.92}$ and $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{Mn}_{0.7}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{1.2})_{0.92}$ at 30°C

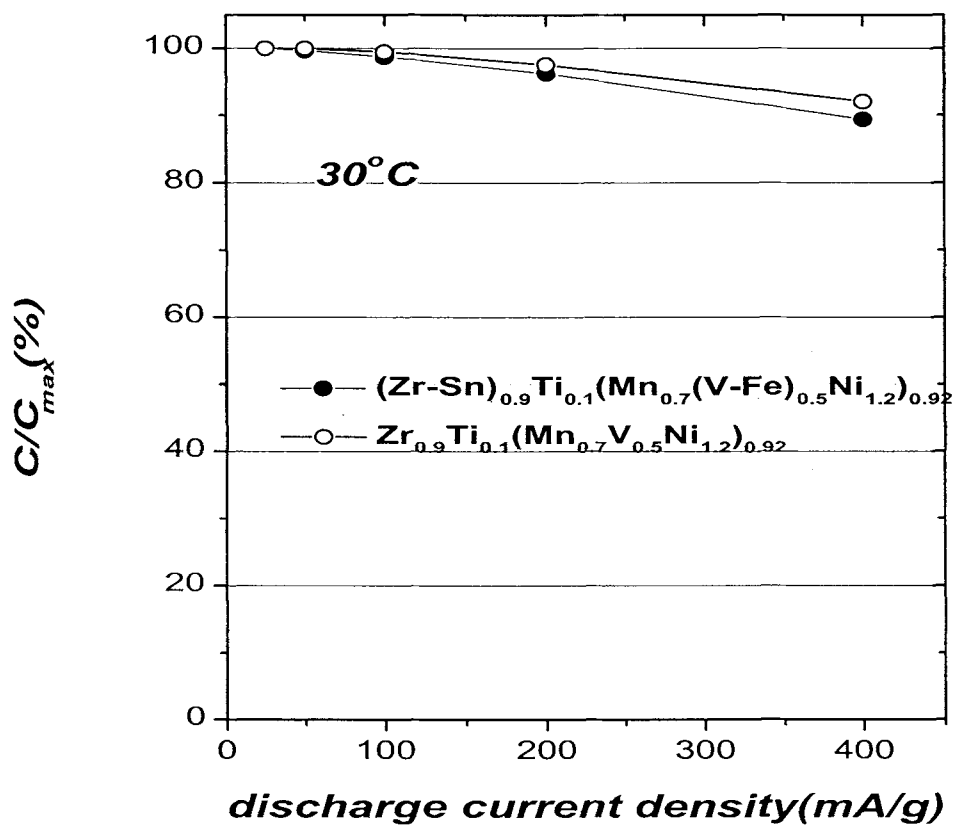


Fig. 3-30 The comparison of XRD patterns of $(\text{ZrSn})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{Mn}_{0.7}(\text{VFe})_{0.5}\text{Ni}_{1.2})_{0.92}$ and $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{Mn}_{0.7}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{1.2})_{0.92}$ at 30°C

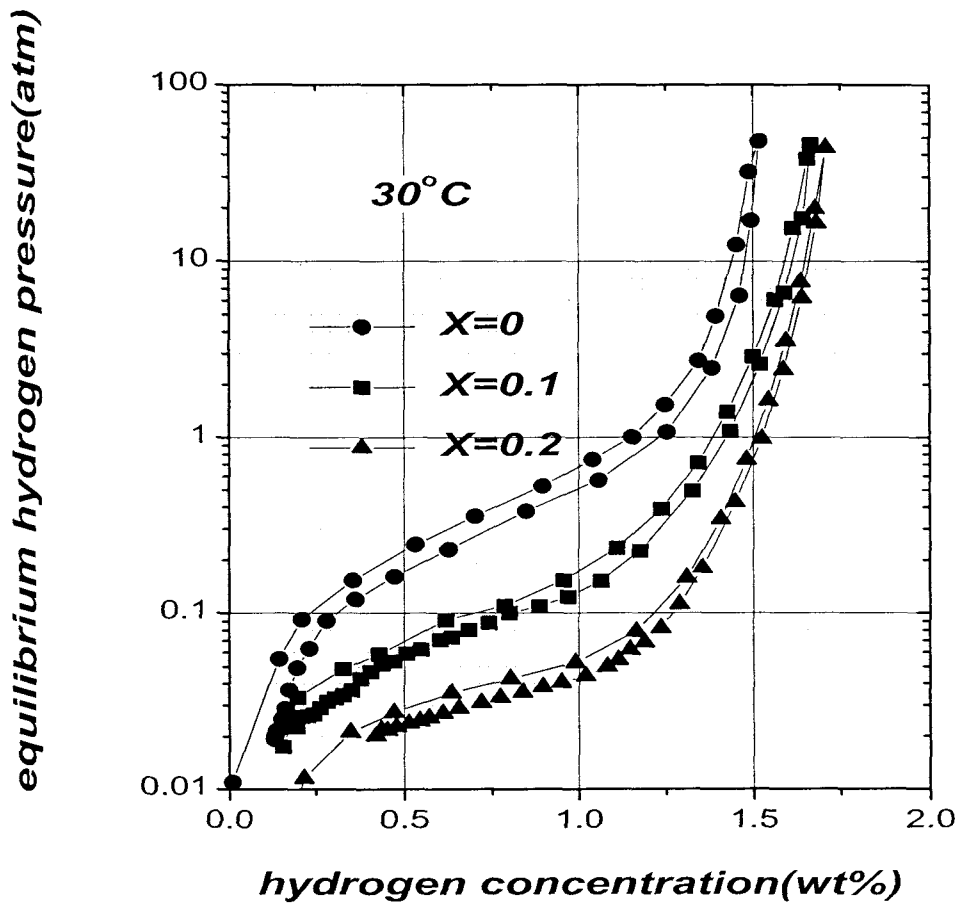


Fig. 3-31. The change in PCT curves of $(\text{ZrSn})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{Mn}_{0.7}(\text{VFe})_{0.5}\text{Ni}_{1.2-x})_{0.92}$ with the variation of Ni mole fraction

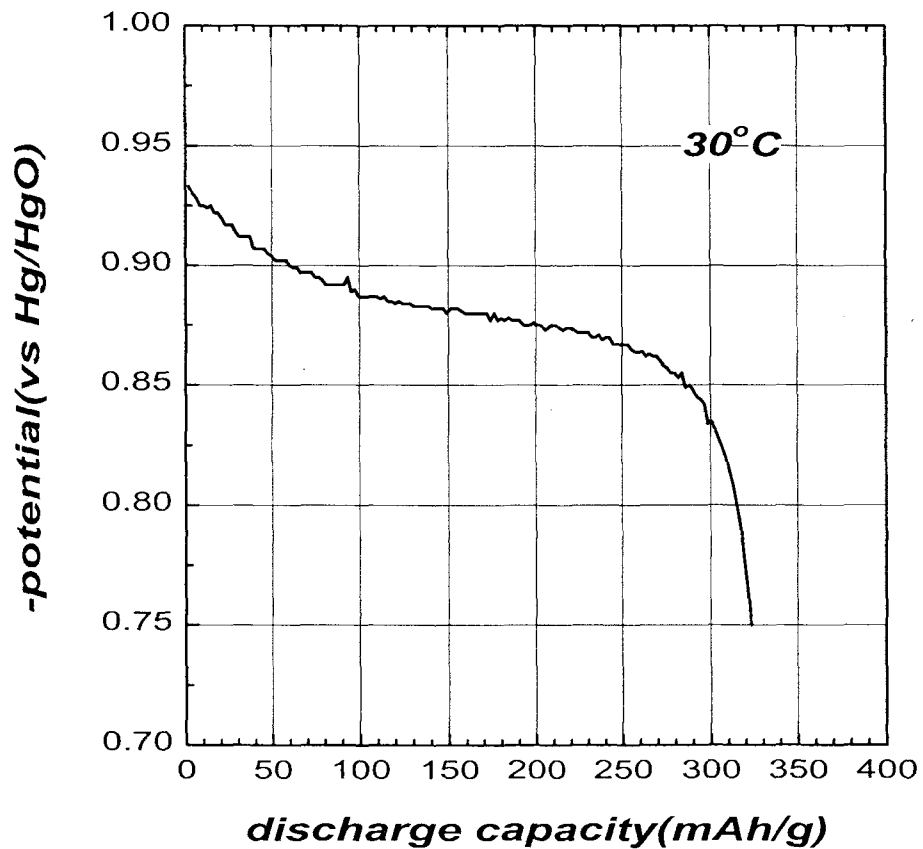


Fig. 3-32(a) The discharge curve of $(\text{ZrSn})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{Mn}_{0.7}(\text{VFe})_{0.5}\text{Ni}_{1.1})_{0.92}$ alloy electrode at discharge at 100mA/g of discharge current density

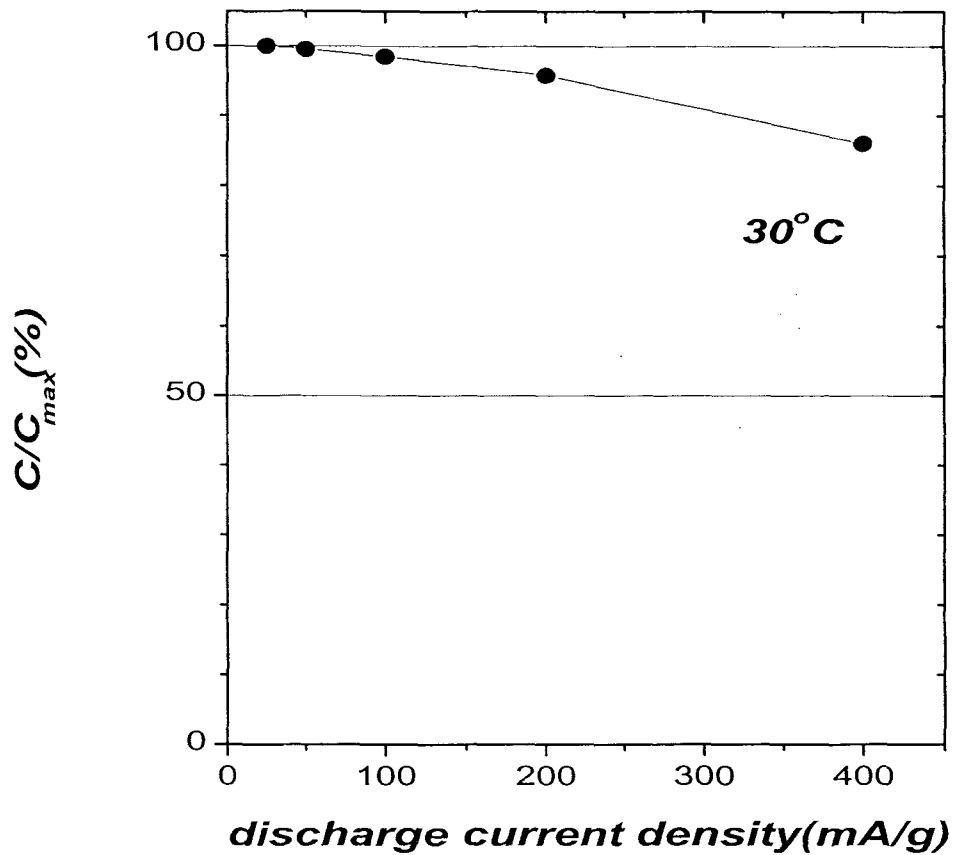


Fig. 3-32(b) The change of discharge capacity of $(\text{ZrSn})_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{Mn}_{0.7}(\text{VFe})_{0.5}\text{Ni}_{1.1})_{0.92}$ alloy electrode with discharge current density increased

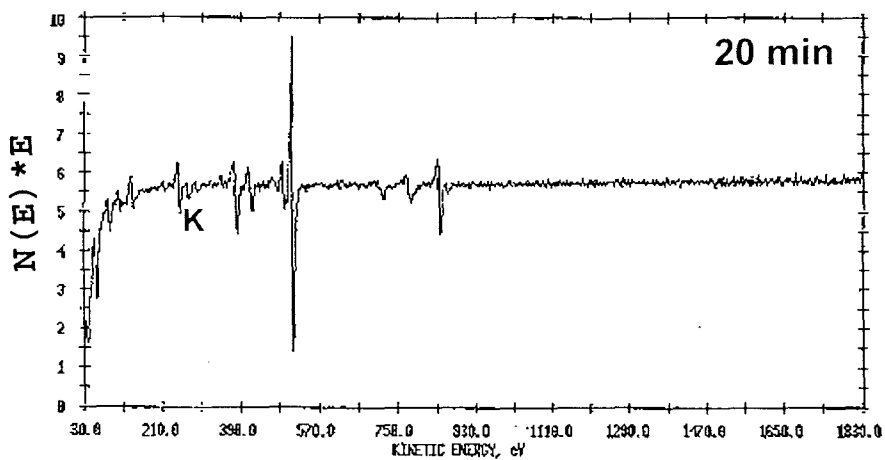


Fig. 33(a) Auger spectrum of $(\text{Zr-Sn})_{0.6}\text{Ti}_{0.4}((\text{V-Fe})_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{1.1})_{0.92}$ alloy electrode after electrode after 20min of sputtering

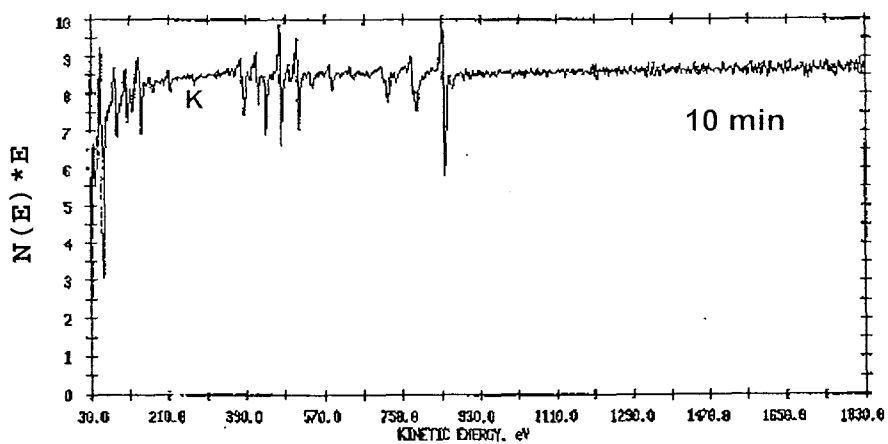


Fig. 33(b) Auger spectrum of $(\text{Zr-Sn})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}((\text{V-Fe})_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{1.1})_{0.92}$ alloy electrode after electrode after 10min of sputtering

수소저장용량은 거의 변화하지 않았다(Fig. 34). 이러한 합금계에 대하여 반쪽전지실험을 행한 결과 Ti이 치환됨에 따라 합금전극의 방전효율은 증가하였으나 전극수명은 점차적으로 감소하는 것을 알 수 있다.(Fig.35) 이는 Ti이 치환됨에 따라 합금표면에 형성된 산화막의 porosity가 증가하여 OH⁻ 이온이나 산소의 침투가 용이해지고 이에 따라 산화 및 부식현상이 급속히 진행되어 나타난 결과로서 예측된다. 따라서 가장 적절한 방전효율 및 전극수명을 고려하여 볼 때 (Zr-Sn)_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_{0.7}(V-Fe)_{0.5}Ni_{1.1})_{0.92} 합금전극이 가장 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다. 즉 100mA/g(약0.2C rate)의 방전속도에서 방전용량이 약 331mAh/g, 이며 400mA/g의 방전속도(약1C rate)에서는 0.1C rate에서의 방전용량 대비 94%의 높은 전류밀도의존성을 나타내었다(Fig. 36(a),(b)). 하지만 방전용량측면에서 좀 더 증가시킬 수 있는 설계방법이 제시될 수 있기에 본 연구에서는 Ni대신 수소와의 친화력이 상대적으로 강한 Cr을 치환한 후 최종적으로는 AB₅ 형태의 합금계에서 화학양론비인 α의 값을 최적화한후 최종 설계된 조성인 (Zr-Sn)_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_{0.7}(V-Fe)_{0.5}Cr_{0.05}Ni_{1.05})_{0.90} 합금을 개발할 수 있었다. 이 합금의 특성을 살펴보면 약 10atm의 평형수소압력에서의 수소저장용량이 약 1.6wt%이며(Fig. 37), 방전용량이 370mAh/g, 전류밀도의존성이 약 93%, 전극수명 또한 기존에 상용화되고 있는 Mm계 AB₅ 형 수소저장합금전극보다 우수한 500cycle에서 초기용량의 약 84%의 값을 나타내었다 (Fig. 38(a),(b),(C)). 이와 같이 개발된 합금특성은 현재 상용화되고 있는 AB₅ 계 합금과 비교해볼 때 방전용량측면에서는 약 26% 향상된 값을 보이며 다른 제반성능의 경우 거의 대등하거나 우수한 특성을 보이고 있다.

또한 연구목표인 저가격의 수소저장합금개발과 관련된 지금까지의 연구결과로부터 2단계 연구에서 개발된 Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_{0.92} 합금과의 가격구성비를 비교해보면 다음과 같다.

<Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_{0.92}합금>

구성원소	PERCENT	Weight percent(%)	가격 구성비(%)
Zr		39%	26.81%
Ti		2.27%	0.22%
V		11.13%	70.63%
Mn		16.81%	0.22%
Ni		30.79%	2.12%

<(Zr-Sn)_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_{0.7}(V-Fe)_{0.5}Cr_{0.05}Ni_{1.05})_{0.90} 합금>

구성원소	PERCENT	Weight percent(%)	가격 구성비(%)
Zr		36.82%	79.82%
Ti		4.83%	1.45%
V-Fe (Ferro-vanadium)		11.71%	11.72%
Mn		17.46%	0.72%
Cr		1.19%	0.22%
Ni		27.99%	6.07%

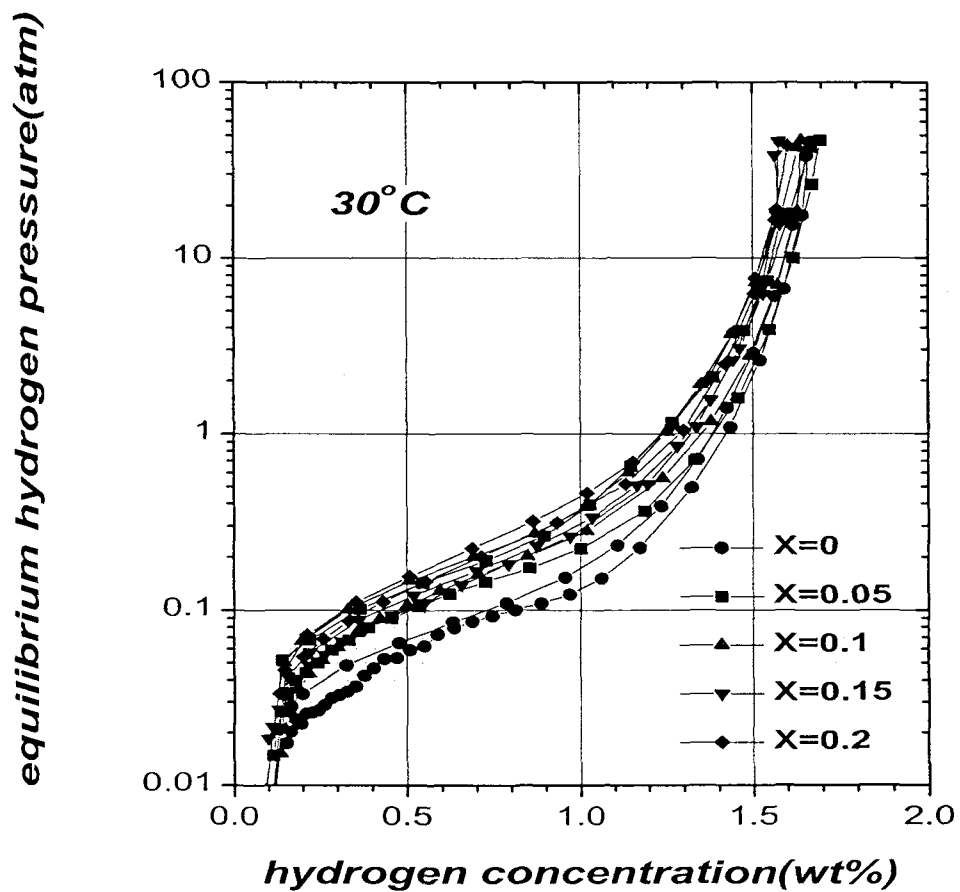


Fig. 3-34. The change in PCT curves of $(\text{ZrSn})_{0.9-x}\text{Ti}_{0.1+x}(\text{Mn}_{0.7}(\text{VFe})_{0.5}\text{Ni}_{1.1})_{0.92}$ with the variation of Ti mole fraction

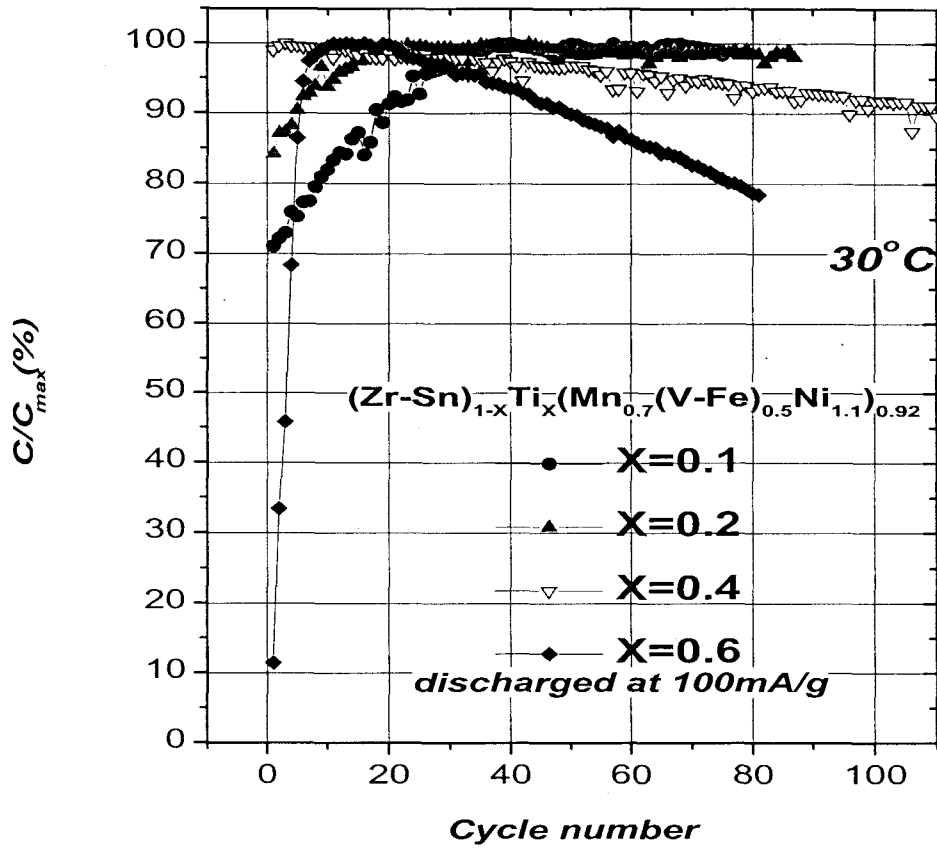


Fig. 3-35. The change of discharge capacity of $(\text{ZrSn})_{0.9-x}\text{Ti}_{0.1+x}(\text{Mn}_{0.7}(\text{VFe})_{0.5}\text{Ni}_{1.1})_{0.92}$ with cycling

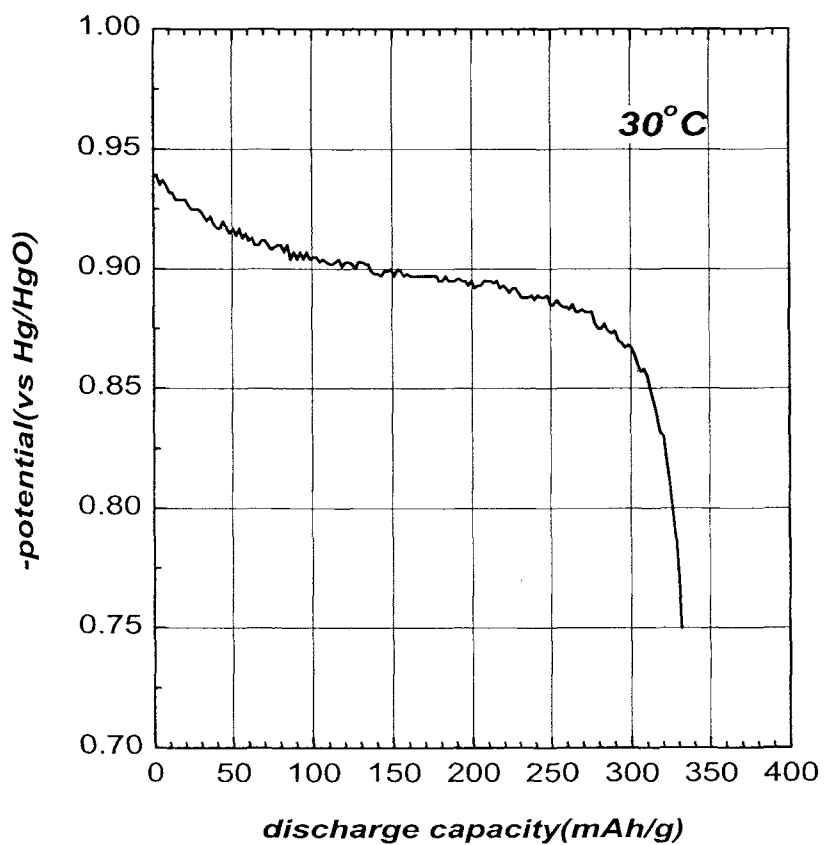


Fig. 3-36(a). The discharge curve of $(\text{ZrSn})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}(\text{Mn}_{0.7}(\text{VFe})_{0.5}\text{Ni}_{1.1})_{0.92}$ alloy electrode at 30°C discharged at 100mA/g of discharge current density

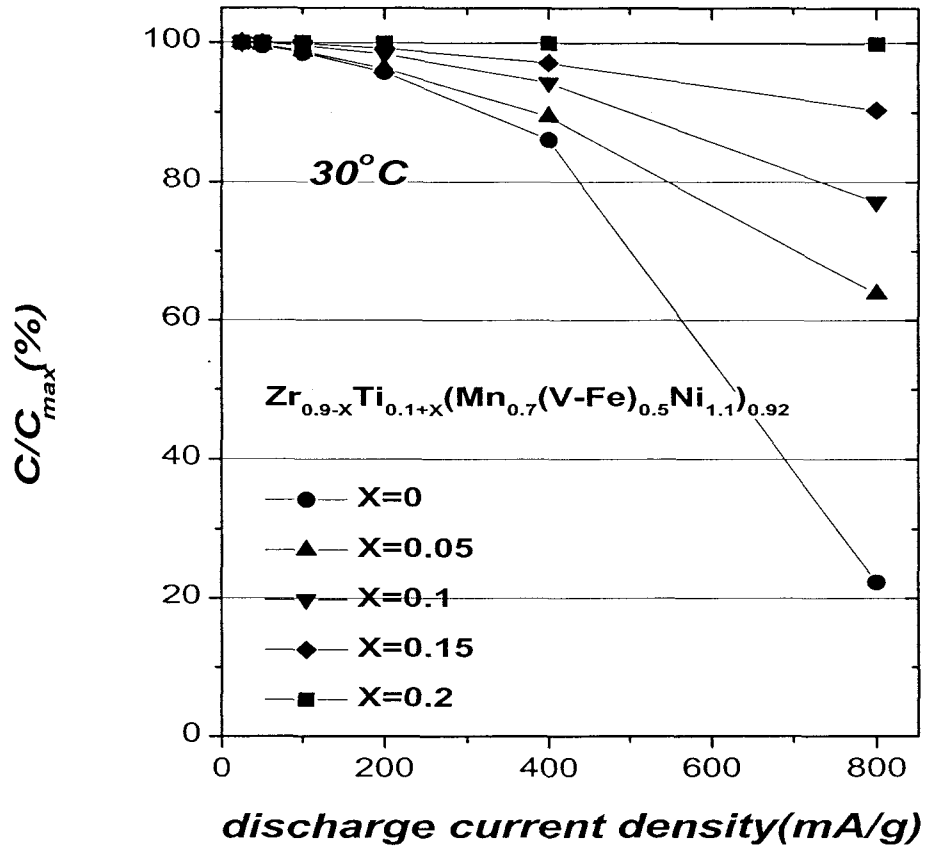


Fig. 3-36(b). The change of discharge capacity of $(\text{ZrSn})_{0.9-x}\text{Ti}_{0.1+x}(\text{Mn}_{0.7}(\text{VFe})_{0.5}\text{Ni}_{1.1})_{0.92}$ with discharge current density increased

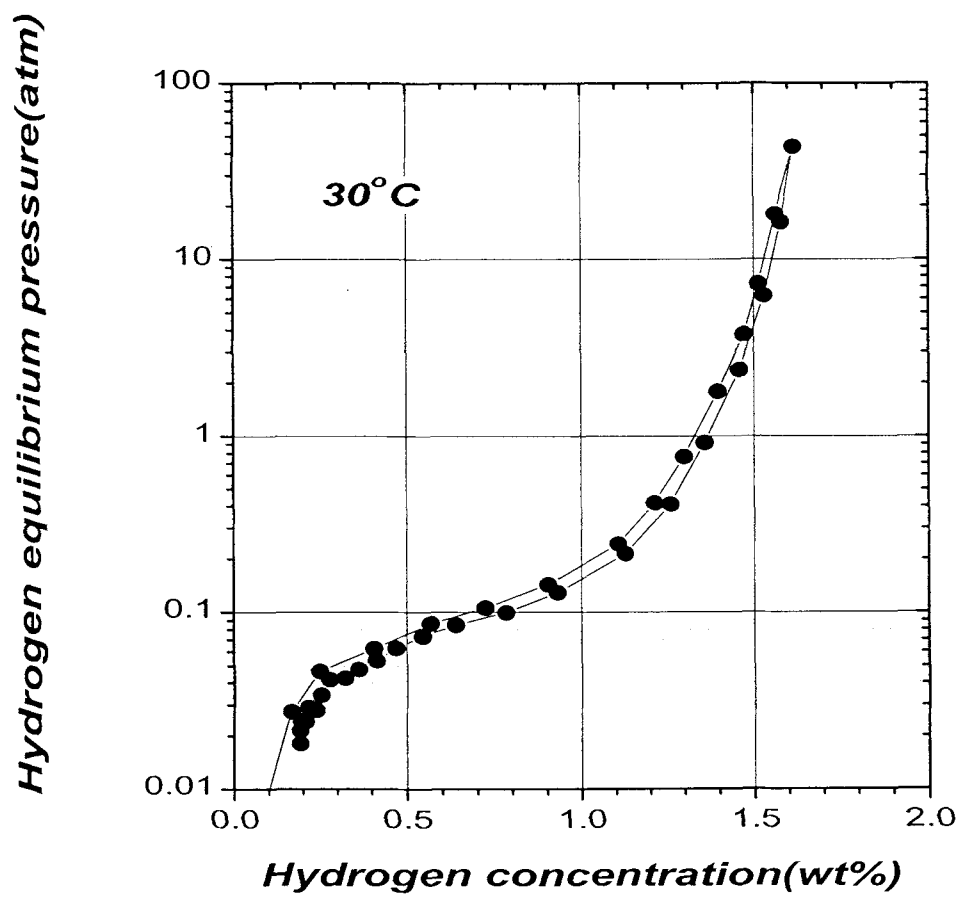


Fig. 3-37. The PCT curve of $Zr_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_{0.7}(VFe)_{0.5}Cr_{0.05}Ni_{1.05})_{0.9}$ at 30°C

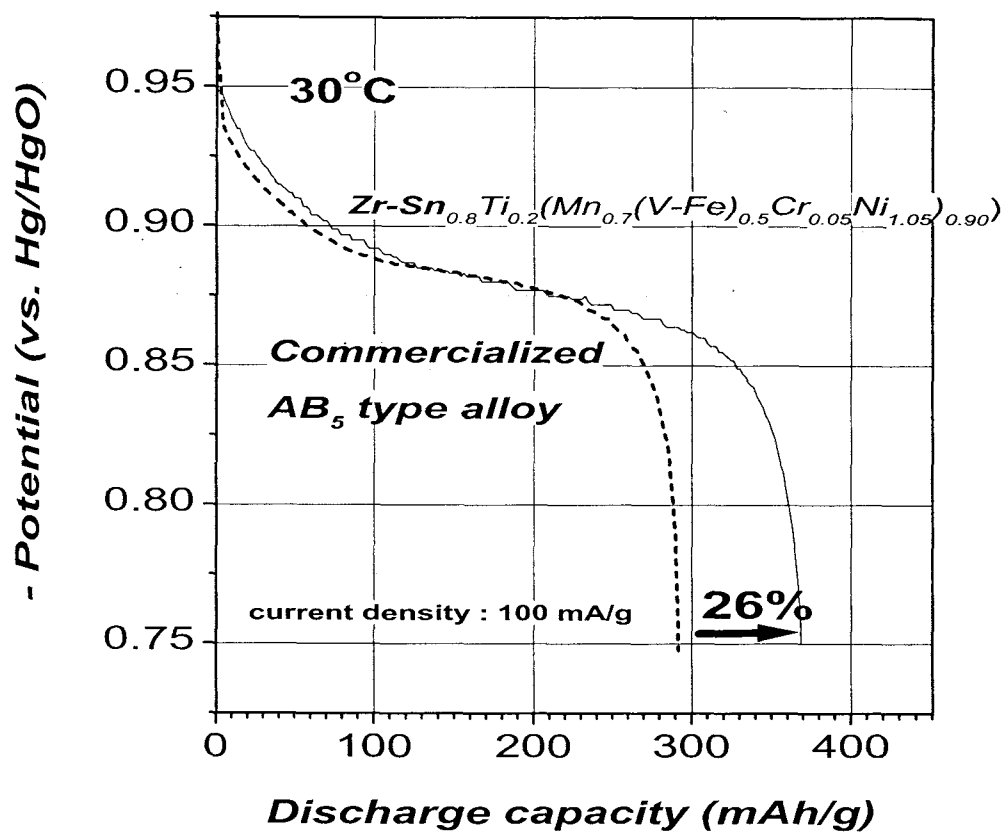


Fig. 3-38(a). The discharge curve of $(\text{ZrSn})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}(\text{Mn}_{0.7}(\text{V-Fe})_{0.5}\text{Ni}_{1.1})_{0.92}$ alloy and commercialized $\text{Mm}(\text{NiCoAlMn})_5$ alloy at 30°C

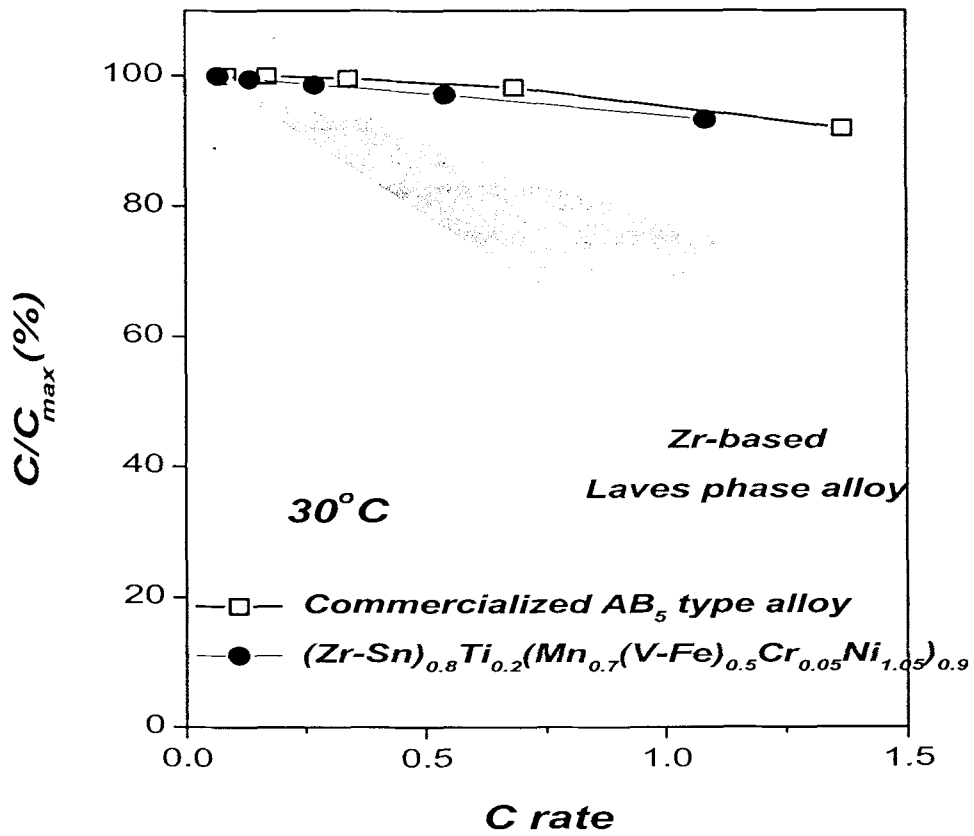


Fig. 3-38(b) Rate capability of $(ZrSn)_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_{0.7}(VFe)_{0.5}Cr_{0.05}Ni_{1.05})_{0.9}$ and commercialized $Mm(NiCoAlMn)_5$ alloy at 30°C

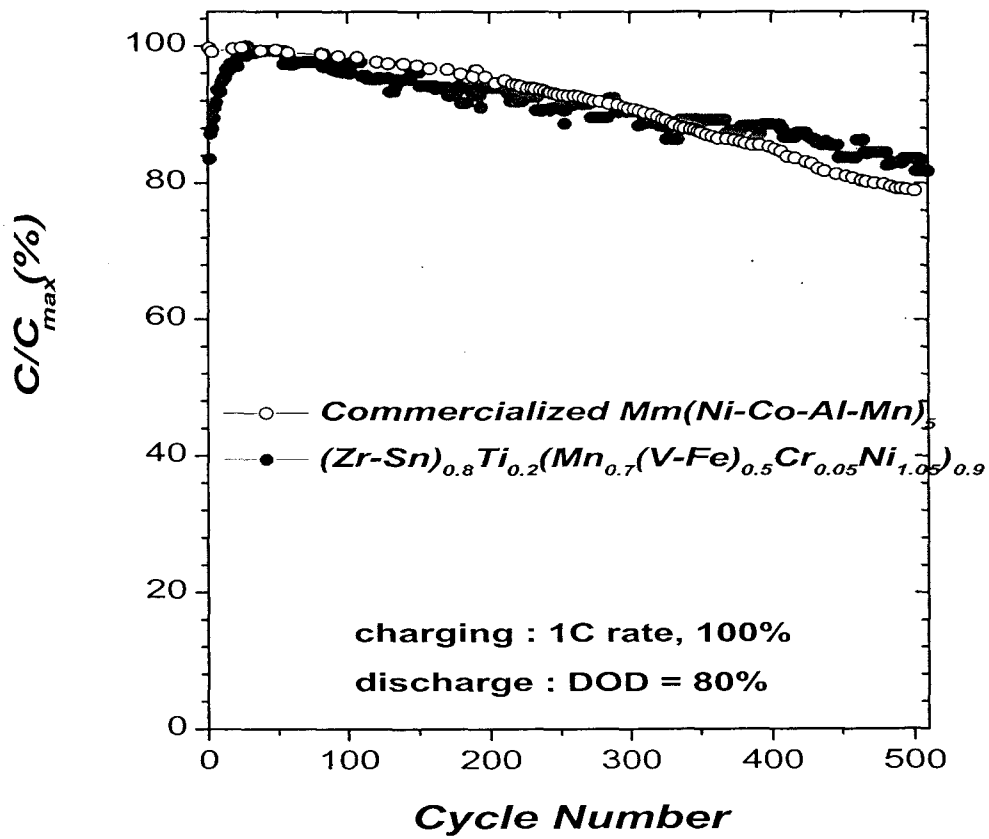


Fig. 3-36(b). The change of discharge capacity with cycling of commercialized Mm-based and $(ZrSn)_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_{0.7}(VFe)_{0.5}Cr_{0.05}Ni_{1.05})_{0.9}$ alloy electrodes

또한 합금가격의 경우 국내 A 금속사의 합금원소가격에 근거하여 계산된 결과 V-Fe이 포함된 합금가격이 2단계 연구에서 개발된 합금에 비하여 약 69%정도 감소된 것을 알 수 있었다.(순수 Zr가격을 그대로 산정한 수치이므로 순수 Zr보다 훨씬 낮은 가격의 Zircaloy(Zr-Sn)의 가격으로 대체된다면 훨씬 감소된 합금가격을 얻을 수 있다.) 즉 본 연구에서 개발된 모합금 치환을 이용하여 개발된 Zr계 합금은 현재 상용화되고 있는 AB₅계 합금과 거의 대등한 합금가격을 보유하게 되어 결국 훨씬 우수한 가격대비 성능을 갖는 우수한 합금임을 알 수 있었다.

3-3-1b. 초고용량 Hypo-stoichiometric Zr계 수소저장합금 개발

A. Zr-Mn-V-Ni계 합금의 설계

3차년도 연구에서는 starting material로서 ZrMn_{1.9} 합금을 선정하였다. 이 합금은 수소저장용량이 1.8 wt.%로 매우 높아 고용량 Ni-MH전지용 수소저장합금으로써 그 가능성이 매우 높다. 그러나 전극을 구성하여 전해질내에서 방전실험을 하면 전혀 방전이 되지 않는 단점을 갖고 있다. 따라서, ZrMn_{1.9}합금이 충/방전이 가능하도록 전해질 내에서 수소화반응에 대한 catalytic activity를 갖는다고 보고되고 있는 Ni원소를 Mn대신 일부 치환하였다. 이와 같이 Ni 원소를 Mn 대신 치환한 합금의 열역학적 특성 및 전기화학적 특성을 변화를 고찰하고자 PCT 곡선 및 방전용량을 측정하였다. 그러나 Zr(Mn_{0.4}Ni_{0.6})_{1.9} 합금은 상온에서 수소저장용량이 1.64wt%로서 매우 높은 저장용량을 나타내었으나 수소 흡방출시 평형압력의 차이가 크게 나타나는 hysteresis 현상을 나타내는 것을 알 수 있다. 이러한 합금전극에 대하여 전기화학적 충전 및 방전실험을 행한 결과 방전전류밀도 100mA/g의 방전전류밀도에서 방전용량이 30mAh/g 정도로서 매우 낮은 방전용량을 나타내었다. 이러한 현상에 대한 이유는 앞서 언급된 바와 같이 Zr-Mn-Ni 합금의 경우 수소흡수/방출시 매우 큰 hysteresis 현상으로 인하여 충전 초기에 쉽게 수소반응전위에 도달하기 때문에 합금내에 수소의 충전되는 효율이 낮아 낮은 방전용량을 나타낸 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 이러한 hysteresis 현상을 개선하기 위하여 Mn 대신에 수소저장능력 및 hysteresis 현상등을 개선할 수 있는 V 원소를 치환하고자 하였다. 이에 대한 근거로서 최근에 T. P. Perng 등은 본 합금시스템과 유사한

hyper(over)-stoichiometry 의 Zr-Mn-Ni 합금에 V을 부분 치환함으로써 합금의 수소 흡수방출시에 나타나는 소성변형을 최소화하여 hysteresis를 개선한 것을 실험적으로 보고하였다. Fig. 3-39 는 V 이 치환된 합금계의 PCT 특성을 나타낸 결과로서 Zr-Mn-Ni 합금에 비하여 hysteresis 특성이 상당히 개선되었으나 합금의 sloping 현상이 부가적으로 나타남을 알 수 있다. 결국 V이 치환된 경우 나타나는 두 가지 현상 중에서 hysteresis 현상의 개선은 합금전극의 충전효율의 향상을 기대할 수 있으며 sloping 현상은 합금전극의 전위에는 큰 영향을 미치지 않을 것으로 사료된다. 이와 같이 V 이 치환된 합금전극의 방전용량을 증가시키기 위해서 본 연구에서는 AB_{2-x} 형태로 화학양론비를 감소시킴으로써 합금의 수소에 대한 친화력을 향상시켜 이론적인 수소저장용량을 증가시키고자 하였다. 따라서 화학양론비를 감소시킴에 따른 $Zr(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{2-x}$ 합금계에 대한 열역학적 특성 변화와 전기화학적 특성변화를 살펴보았다. Fig. 3-39 에서 보는 바와 같이 화학양론비가 감소함에 따라 전체적인 수소저장용량은 증가하였으며 수소평형압력의 감소 현상이 나타남을 알 수 있다. 따라서 전체적인 수소저장용량은 증가하지만 비가역적 수소저장용량도 마찬가지로 증가하여 최대의 가역적인 수소저장용량을 나타내는 합금조성이 있음을 예상할 수 있다. 이러한 합금계에 대하여 전기화학적 충방전 실험결과 화학양론비 감소에 따라 방전용량은 증가하다가 다시 감소하는 현상을 나타내었고 (Fig. 3-40) 이러한 원인은 Fig. 3-41 에서 나타난 바와 같이 화학양론비가 감소함에 따라 전류밀도의존성이 감소하는 결과로부터 유추할 수 있는 결과이다. 즉 이러한 결과는 화학양론비 감소에 따른 가역적 수소저장용량의 변화와 유사한 거동을 보이며 이와 같은 실험결과로부터 최고 방전용량(318mAh/g)을 나타내는 $Zr(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{1.8}$ 합금을 계속되는 합금설계의 기준조성으로 선정하였다.

B. Zr-Ti-Mn-V-Ni계 합금의 설계

$Zr(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{1.8}$ 합금의 경우 방전용량은 다소 크지만 합금전극의 비가역용량이 여전히 크기 때문에 Zr 대신 Ti을 부분 치환하여 합금의 가역적인 수소저장용량을 증가시키고자 하였다. Ti은 Zr에 비하여 수소화 반응열은 낮지만 우수한 수소저장특성을 갖기 때문에 Ti을 대신 부분 치환함으로써 화학양론비 감소에 따른 비가역 수소저장용량의 발생을 최소화할 수 있을 것으로 기대된다. Fig. 3-42 에서 나타난 바와 같이 Ti 이

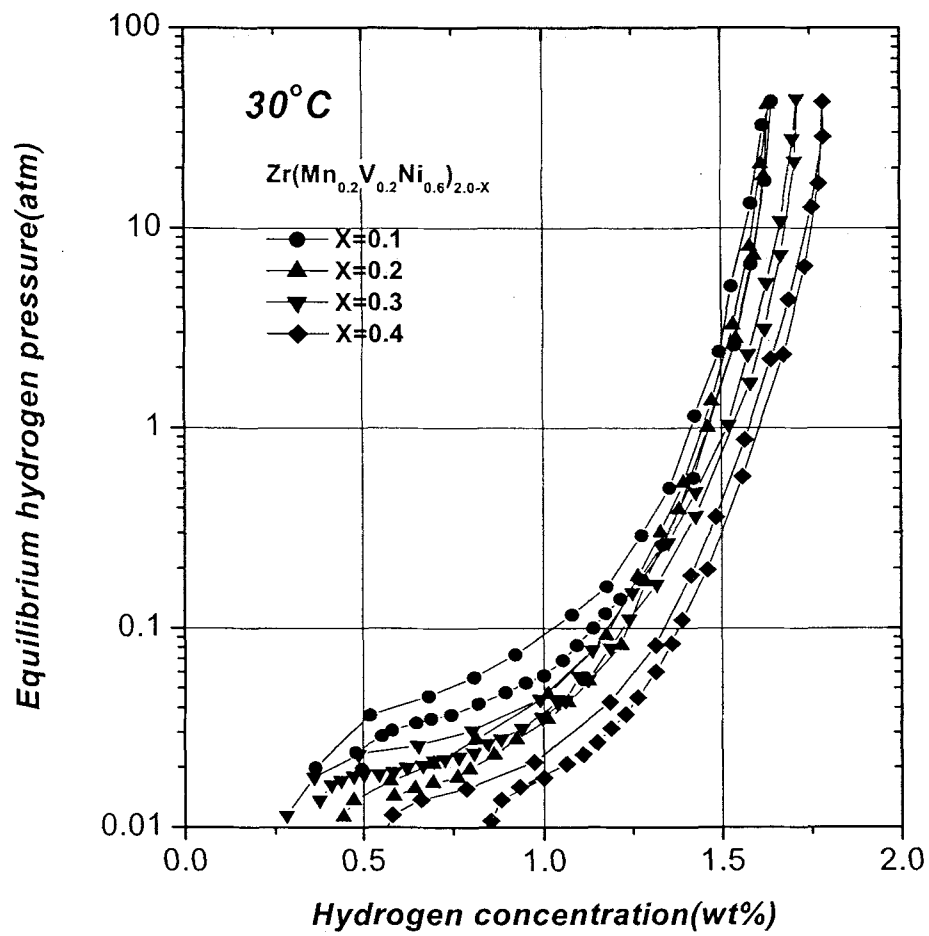


Fig. 3-39. The PCT curves of $Zr(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{2.0-x}$ hydrogen storage alloy

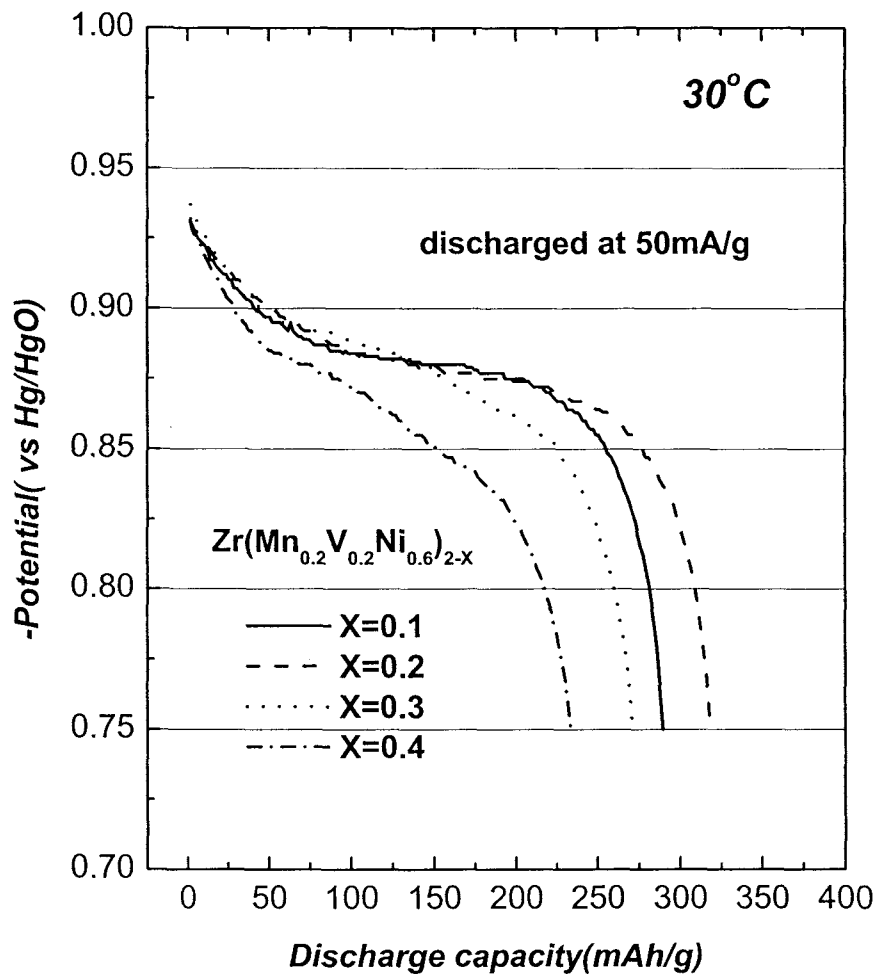


Fig. 3-40 Discharge curves of $Zr(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{2.0-x}$ alloy electrodes

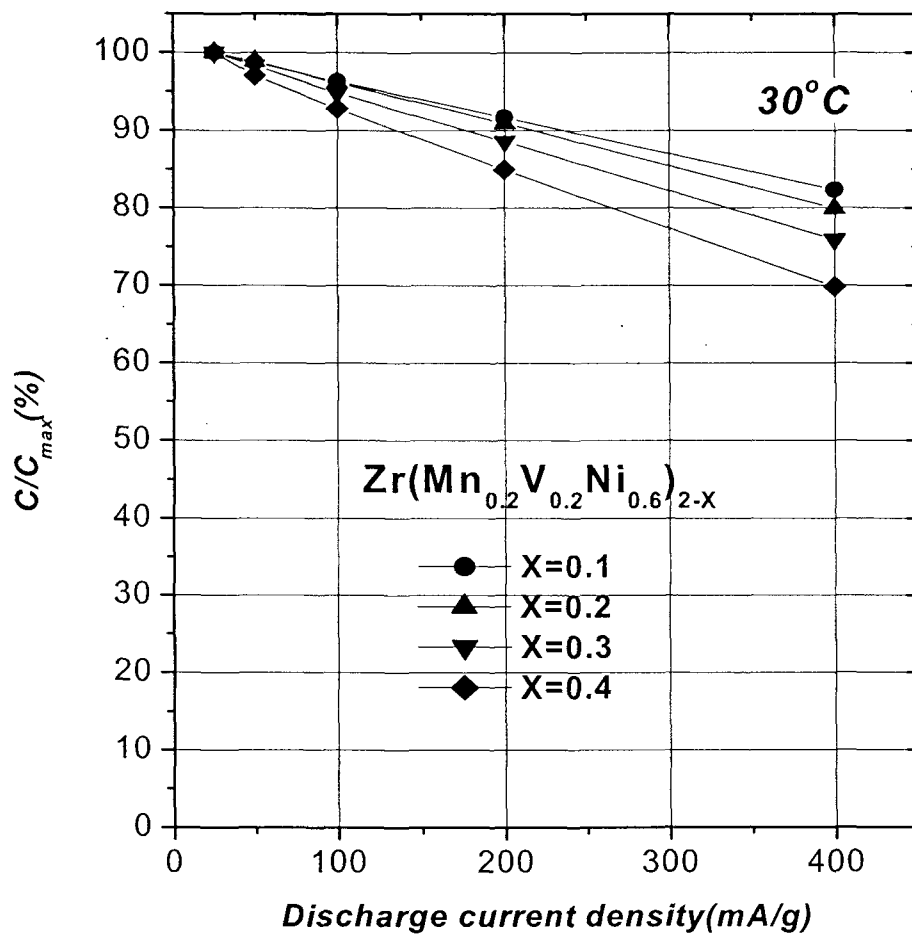


Fig. 3-41 Change of rate-capability of $\text{Zr}(\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Ni}_{0.6})_{2.0-x}$ alloy electrode

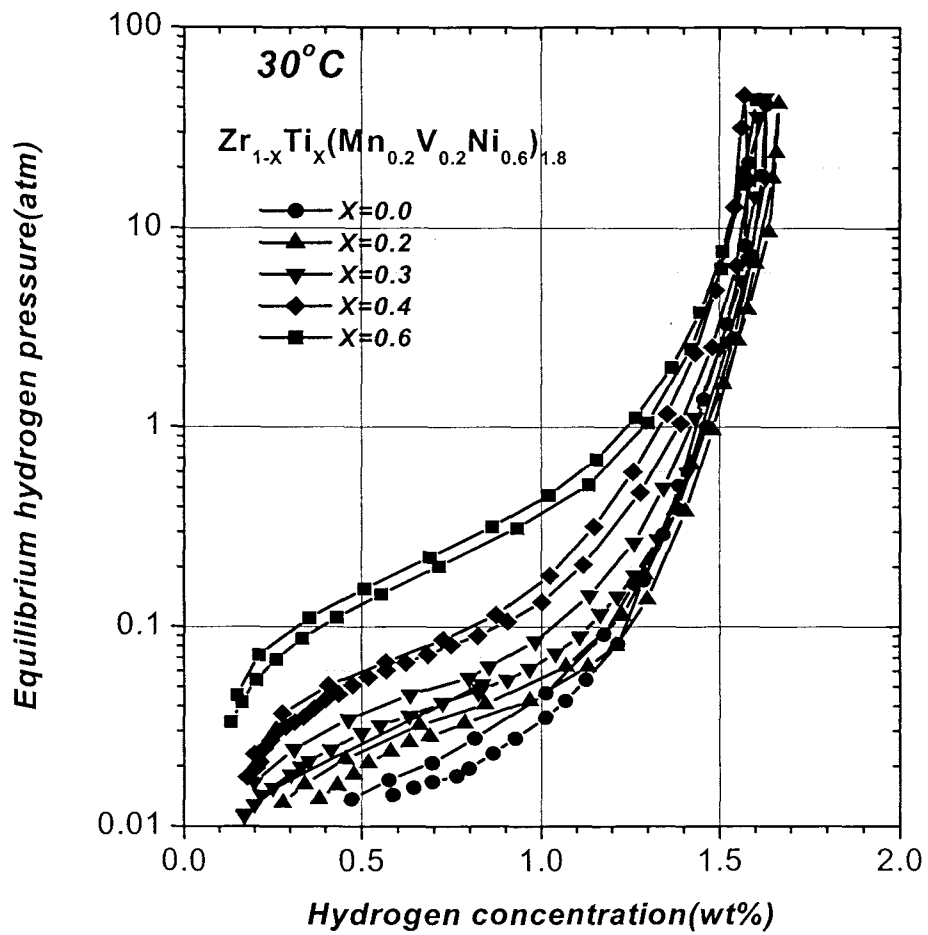


Fig. 3-42 Change of PCT curves of $Zr_{1-x}Ti_x(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{1.8}$ alloys

치환됨에 따라 전체적인 수소저장용량은 그다지 크게 감소되지 않았으며 수소평형압력이 급격히 증가되었다. 이는 결국 Ti 이 치환됨에 따라 가역적인 수소저장용량이 증가되었음을 의미한다. 이러한 Ti 이 치환됨에 따른 PCT 특성변화의 원인을 살펴보기 위하여 Ti 이 치환됨에 따른 합금의 결정학적 특성변화를 살펴보고자 XRD 분석을 행하였다. Ti 이 치환된 합금계 모두 합금결정구조가 주로 C14 육사각형(Hexagonal) 구조를 유지하고 있으나 Ti이 치환됨에 따라 a-축, c-축 결정상수가 점차적으로 감소됨을 알 수 있다 (Fig. 3-43(a), (b)). 이는 결국 Ti 이 치환됨에 따라 수소저장용량이 감소됨은 결정상수 감소에 따른 수소저장 침입형 자리의 cell volume 이 감소하여 나타난 hole size 효과에 의하여 설명될 수 있음을 의미한다. 또한 수소평형압력의 증가는 Ti과 Zr의 상대적인 수소화 반응열의 차이에 기인하는 chemical effect 에 의하여 설명될 수 있음을 알 수 있다.

이와 같이 Ti 이 치환된 합금계에 대하여 전기화학적 특성을 살펴본 결과 그림3-44에서 보는 바와 같이 Ti 이 치환됨에 따라 방전용량은 증가하다가 감소하는 현상을 나타내었다. 이러한 원인을 살펴보기 위하여 방전용량의 증가가 전류밀도의존성이 향상되어 나타나는 지를 확인하기 위하여 Fig. 3-45 에서 나타난 바와 같이 Ti 이 증가함에 따른 전류밀도 의존성의 변화를 살펴보았다. Ti 이 증가함에 따라 전류밀도의존성은 점차적으로 증가함을 알 수 있었다. 결국 이와 같은 Ti 치환에 따른 전류밀도 의존성이 증가하는 결과를 전체적인 수소저장용량의 감소결과와 동시에 고려할 때 방전용량의 최대화 현상을 유추할 수 있다.

지금까지의 실험결과로부터 Ti 이 치환됨에 따라 합금의 가역적 수소저장용량의 증가와 더불어 방전용량을 급격히 증가시킬 수 있었다. 하지만 Ti이 치환된 합금전극의 전극수명을 살펴보기 위하여 Ti이 치환된 합금전극에 대하여 반복되는 충방전 실험을 행하였다. Fig. 3-46 에서 보는 바와 같이 전극수명이 Ti 이 치환됨에 따라 급격히 감소됨을 알 수 있다. 결국 화학양론비를 감소시킨 합금에 대하여 Ti의 부분치환은 가역적인 수소저장용량 및 방전용량을 증가시키기 위하여 필수적인 합금설계 방법이지만 전극수명을 고려하여 볼 때 Ti의 과다 치환은 그다지 바람직하지 않음을 알 수 있다. 따라서 이와 같은 결과로부터 전극수명이 확보된 전제아래 합금의 전기화학적, 열역학적 특성을 고려할 때 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{1.8}$ 합금을 다음설계시의 기준조성으로 선정하였다. 하지만 이러한 합금계의 경우 비교적 우수한 방전용량 (368mAh/g) 및 전극수명을 나타내었으나 아직은 Ni/MH 2차전지의 음극재료로서 사용되기에는 방전용량 및 전극수명등이 개선되

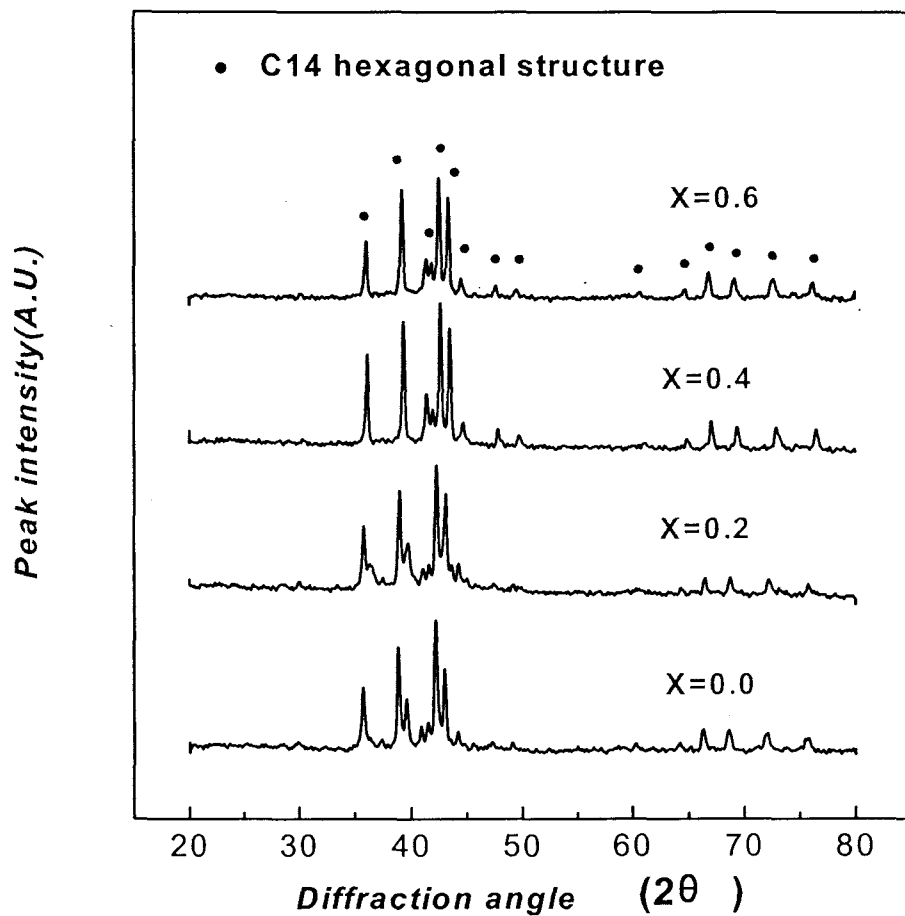


Fig. 3-43 (a) Change of XRD patterns of $Zr_{1-x}Ti_x(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{1.8}$ alloys

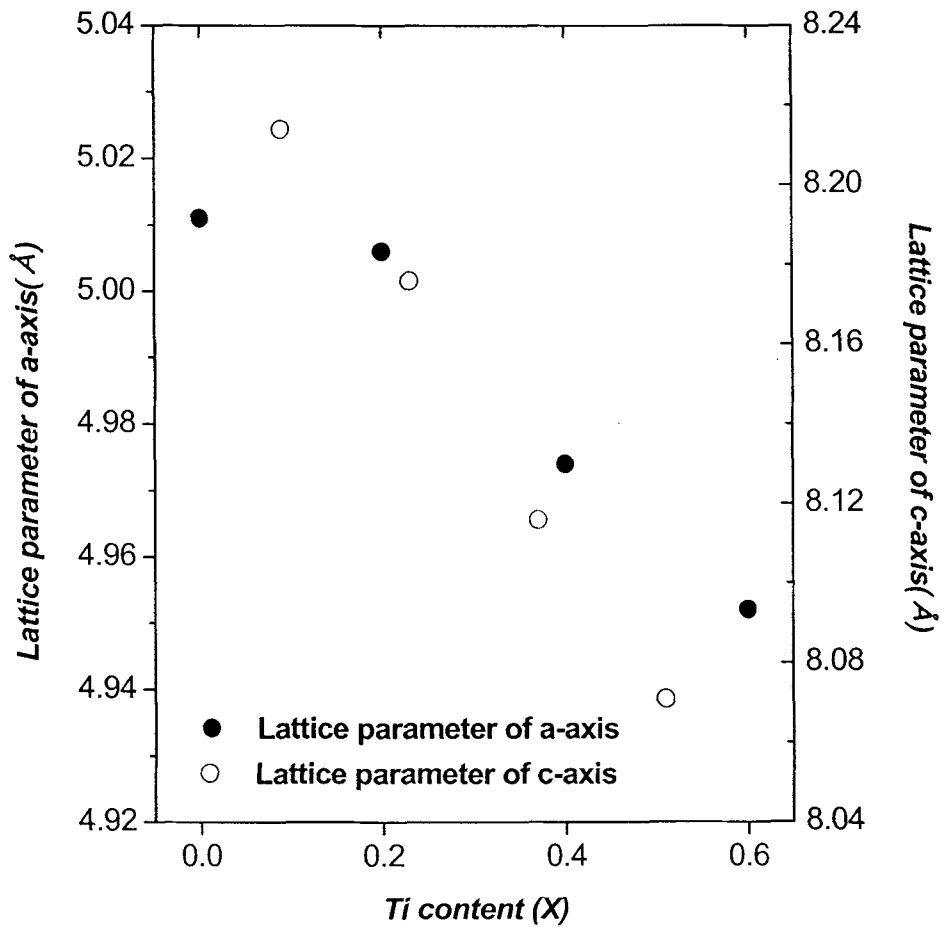


Fig. 3-43 (b) Change of lattice parameters of $Zr_{1-x}Ti_x(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{1.8}$ alloys with Ti contents

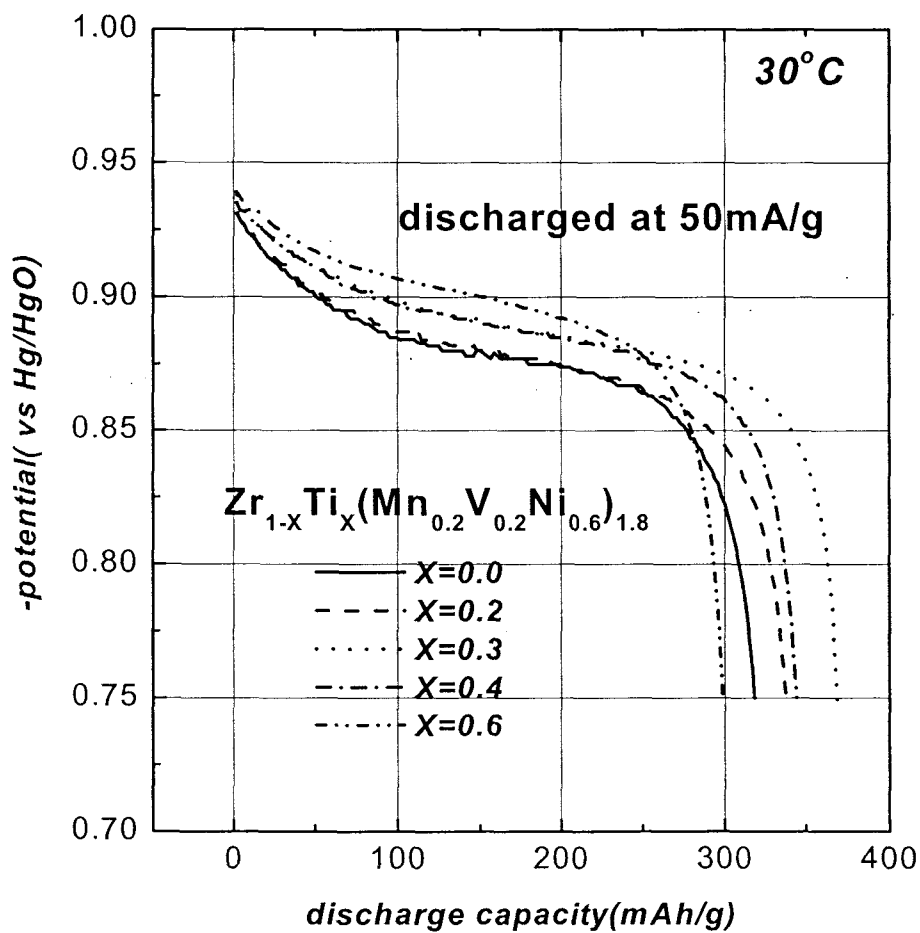


Fig. 3-44 Discharge curves of $Zr_{1-x}Ti_x(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{1.8}$ alloy electrode

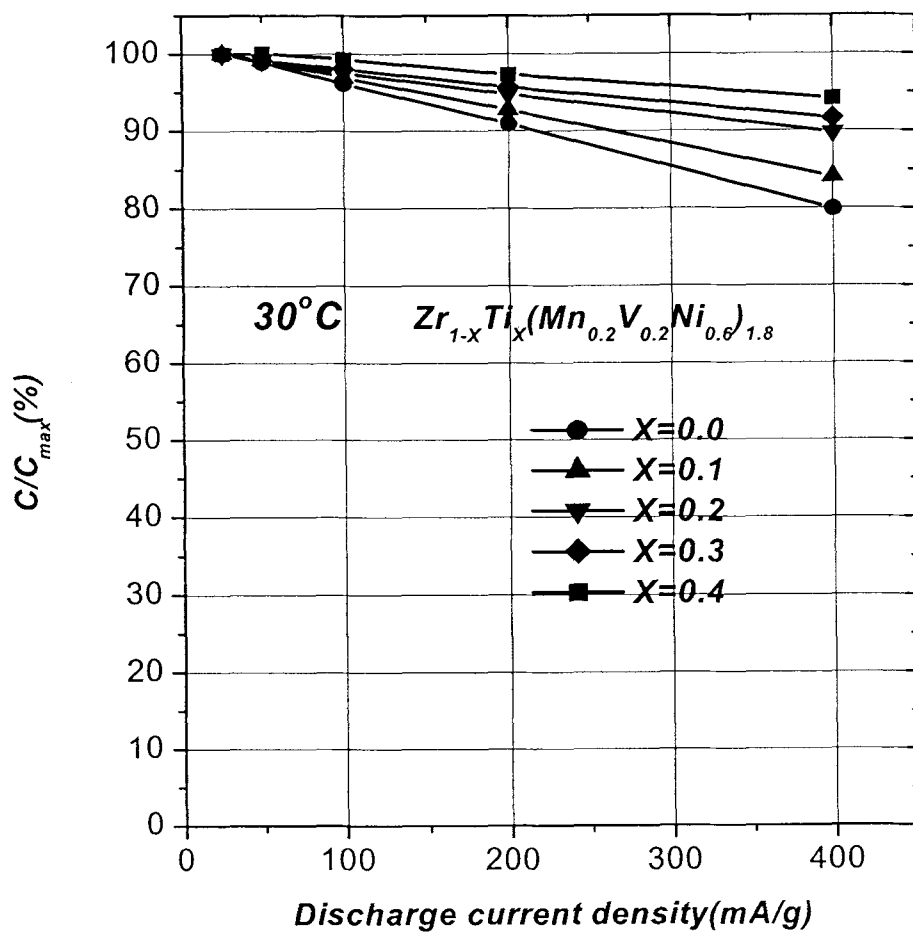


Fig. 3-45 Change of rate-capability of Zr_{1-x}Ti_x(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{1.8} alloy electrodes

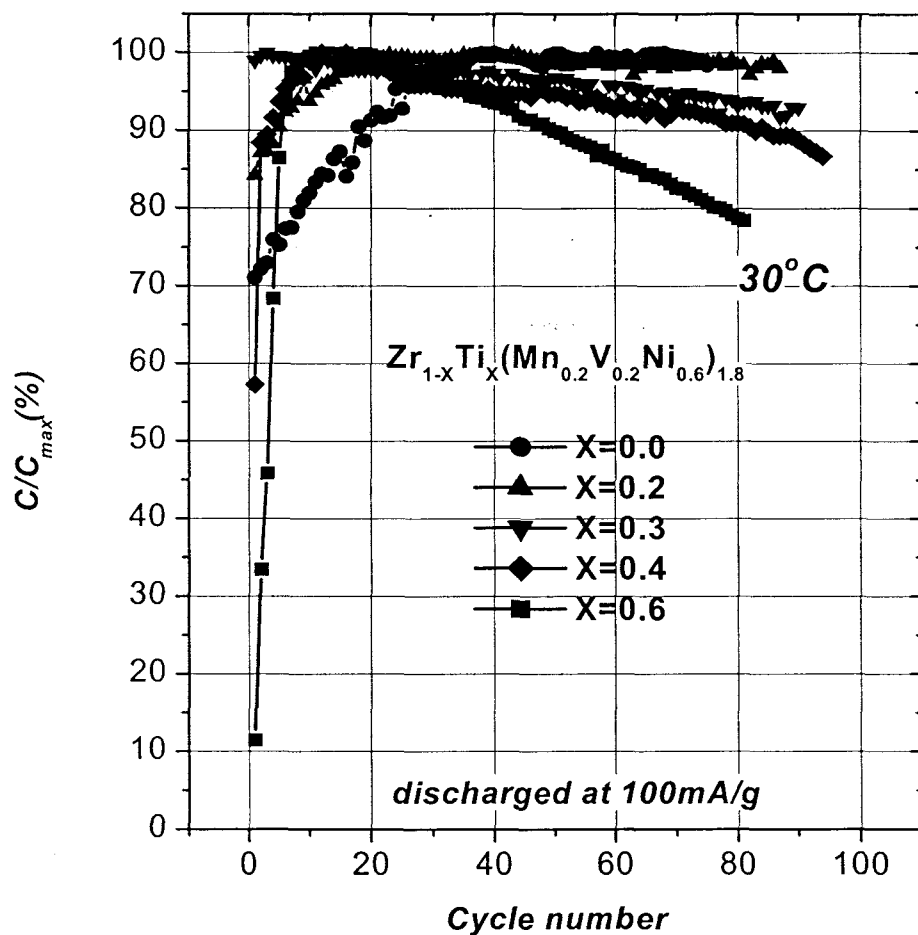


Fig. 3-46 Cycle life curves of $Zr_{1-x}Ti_x(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{1.8}$ alloy electrodes

어야만 한다. 따라서 본 연구에서는 Ti 이 치환된 Zr 합금의 퇴화기구를 규명함으로써 합금의 전극수명 및 방전용량등을 개선하기 위한 방법을 제시하고자 하였다.

C. Zr-Ti-Mn-V-Ni계 합금전극에 대한 퇴화기구

AB₂ 형 수소저장합금의 경우 AB₅ 형 수소저장합금과 같이 퇴화기구에 대하여 활발히 연구가 진행되지 않았고 지금까지는 주로 Ti이 치환되지 않은 Zr계 합금에 대해서 퇴화거동을 관찰하였다. 따라서 본 연구에서는 Zr-Ti-Mn-V-Ni계 합금전극에 대한 퇴화기구를 규명하기 위하여 우선 Ti 이 치환되지 않은 Zr 계 합금전극의 퇴화거동에 관한 문헌조사를 하였다. 지금까지 보고된 Zr계 합금전극의 퇴화는 주로 cycling 이후에 전해질 내에서의 합금의 전기 화학적 반응에 의하여 발생된 합금의 surface 특성 및 bulk 특성의 퇴화에 기인된다고 알려져 있다. 이러한 특성의 퇴화는 주로 합금표면으로의 산소침투에 의한 oxide 혹은 hydroxide 형성으로 인한 표면특성의 저하와 다상(multi-phase) 형성에 의한 국부적인 micro-galvanic corrosion 등에 의한 활물질 감소에 기인된다고 보고되고 있다. 따라서 본 연구에서는 우선 Ti이 치환된 Zr 계 합금전극의 퇴화거동을 위에서 열거된 두 가지 관점에서 고찰하고자 하였다.

첫 번째로 micro-galvanic corrosion 등에 의해서 기인된 활물질 소실에 의해서 퇴화가 기인되는지를 확인하기 위하여 우선 Ti이 치환됨에 따른 합금에 제2상등의 분율의 변화를 살펴보기 위하여 조성차이에 기인하여 명암이 구별되는 Back scattering mode 에 의한 S.E.M. 분석을 행하였다. Fig. 3-47 (a), (b), (c), (d) 에서 나타나는 바와 같이 Ti 이 치환된 Zr계 합금은 제2상으로서 Ti-Zr-Ni 상을 포함한 다상으로 구성되었으며 오히려 이러한 제2상의 양이 Ti 이 치환됨에 따라 감소되어 Ti분율이 0.3 이상에서는 완전히 단상으로 형성된 것을 알 수 있다. 따라서 이러한 결과는 Ti 이 치환된 Zr계 합금전극의 퇴화거동은 이러한 다상형성에 의한 micro-galvanic corrosion과는 전혀 관계가 없음을 알 수 있다. 결국 이러한 결과들로부터 Ti 이 치환된 Zr계 합금전극의 퇴화거동은 결국 합금표면특성의 퇴화와 관련이 있음을 의미한다. 둘째로 합금표면의 퇴화와 관련이 있는지를 살펴보기 위하여 표면성질의 변화를 유추할 수 있는 전기화학적 cycling에 따른 전극반응저항성분의 변화를 알 수 있는 Electrochemical Impedance Spectroscopy 분석을 행하였다. Fig. 3-48 (a), (b), (c) 는 20, 80cycle 이후에 전극반응저항을 Ti이 치환됨에 따른 합금전극에 대한 E.I.S. 결과이다. 그림에서 나타난 바와 같이 Ti이 치환된 Zr계 합금전극의 전기화학적 반응은 주로 charge transfer 반응이 전체적인 전극반응을 지배하는

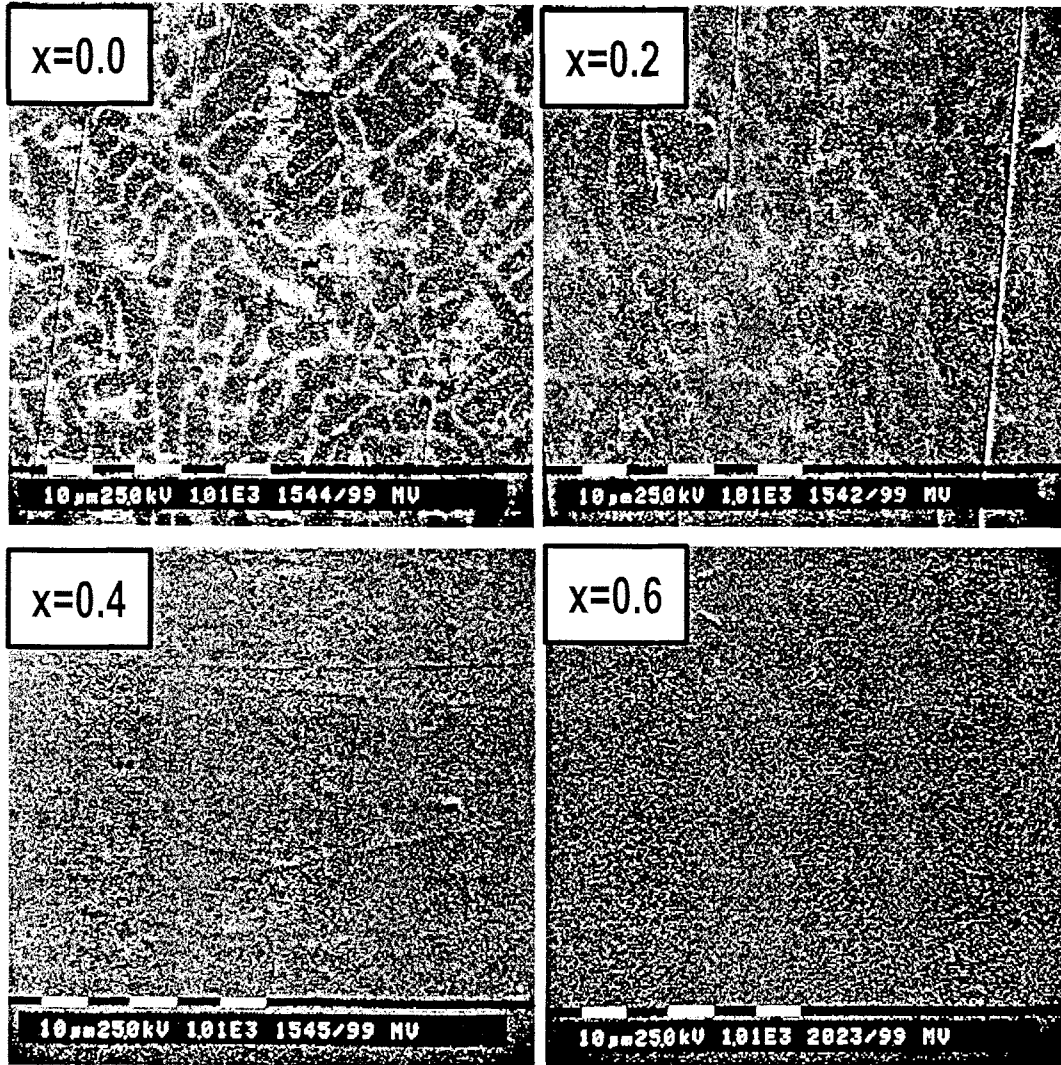


Fig. 3-47 Cross-sectional view imaged by S.E.M for $Zr_{1-x}Ti_x(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{1.8}$ alloys

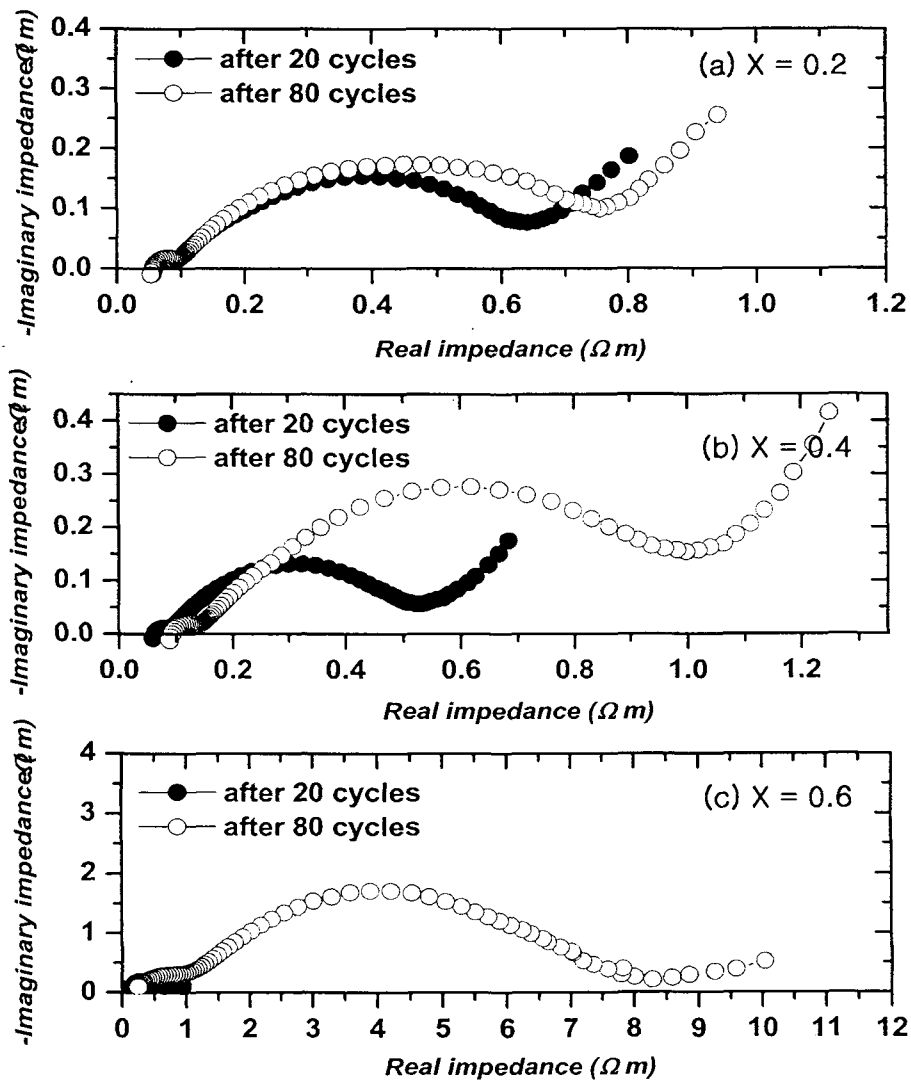


Fig. 3-48 Changes of Cole-cole plots for $Zr_{1-x}Ti_x(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{1.8}$ alloy electrodes at D.O.D = 50% with cycling

것을 알 수 있다. 초기 20cycle 이후에는 이러한 charge transfer 저항이 Ti 이 치환됨에 따라 감소하였음을 알 수 있었다. 이는 앞서 언급된 Ti 이 치환됨에 따른 합금전극의 rate-capability 성능이 점차적으로 향상됨을 알 수 있다. 그러나 퇴화가 상당히 진행된 80cycle 이후에는 이러한 charge transfer 저항성분은 Ti 이 치환됨에 따라 charge transfer resistance 가 급격히 증가되었음을 알 수 있었다. 이는 곧 Ti이 치환된 Zr 계 합금전극의 퇴화는 합금표면특성의 퇴화에 기인되며 이는 charge transfer resistance의 증가에 기인되는 것을 알 수 있다. 이와 같이 전극반응의 저항이 증가하는 것으로부터 전기화학적으로 전극에 수소가 흡수되고 방출되는 과정이 퇴화되는 것을 알 수 있으며 그 원인은 현상학적인 분석으로부터 합금표면에서의 산화막 형성 여부를 살펴보아야 한다. 이에 따라 전극표면성질 변화의 원인을 살펴보기 위하여 80cycle 이후의 전극에 대하여 Ti이 치환됨에 따른 표면조성의 변화를 알 수 있는 A.E.S. 분석을 행하였다. Fig. 3-49 에서 나타나는 것과 같이 Ti 이 과다 치환된 전극일수록 합금표면의 산소농도가 크게 증가됨을 알 수 있다. 특히 Ti이 소량(X=0.2, 0.4) 치환된 경우 합금표면에는 주로 Zr-oxide가 주로 형성되었으나 Ti이 과다(X=0.6) 치환된 전극의 경우 이와 같은 합금표면의 산화막 즉 Ti-oxide로 추정될 수 있는 산화막 이후에는 Ni 고농도 영역이 형성됨을 알 수 있다. 이는 다른 합금원소의 전해질로의 용출에 의하여 형성되었을 것으로 예상될 수 있다. 결국 Ti 이 치환된 Zr계 합금전극의 퇴화는 합금표면으로의 산소의 침투에 기인되는 것을 알 수 있다. 즉 고농도의 산소가 표면에 존재한다는 것은 합금표면에 수소화 반응에 대한 barrier 역할을 하는 두꺼운 산화막 혹은 수산화막이 형성되었음을 의미한다. 그렇다면 이러한 산소의 침투가 Ti 이 치환량이 증가됨에 따라 가속화되는 이유를 알기 위해서 Ti 이 과다 치환된 $Zr_{0.4}Ti_{0.6}(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{1.8}$ 합금전극의 depth profiling time 에 따른 Auger spectrum을 분석하였다. Fig. 3-50에서 나타내는 것과 같이 짧은 시간 동안 sputtering을 행한 경우 합금표면에 합금 구성 원소 외에도 전해질의 성분인 K원소가 상당량 검출됨을 알 수 있다. 그렇다면 K 원소의 단순한 합금표면에서의 흡착에 기인하는 지를 살펴보기 위하여 sputtering 시간을 증가하였을 경우 K 원소에 해당하는 peak 이 계속해서 형성되어 있음을 알 수 있다. 이는 전해질 내의 K원소가 합금표면 깊숙히 침투되어 들어가는 것을 알 수 있었다. 이에 반하여 Ti 이 소량 치환된 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{1.8}$ 합금전극의 경우는 위의 경우와는 달리 짧은 depth profiling 시간 뒤에 K 원소에 해당하는 peak 이 완전히 소멸된 것을 알 수 있다 (Fig. 3-51). 결국 지금까지의 실험결과로부터 Ti 의 치환량이 증가될수록 전해질내의 K 원소가 전극표면

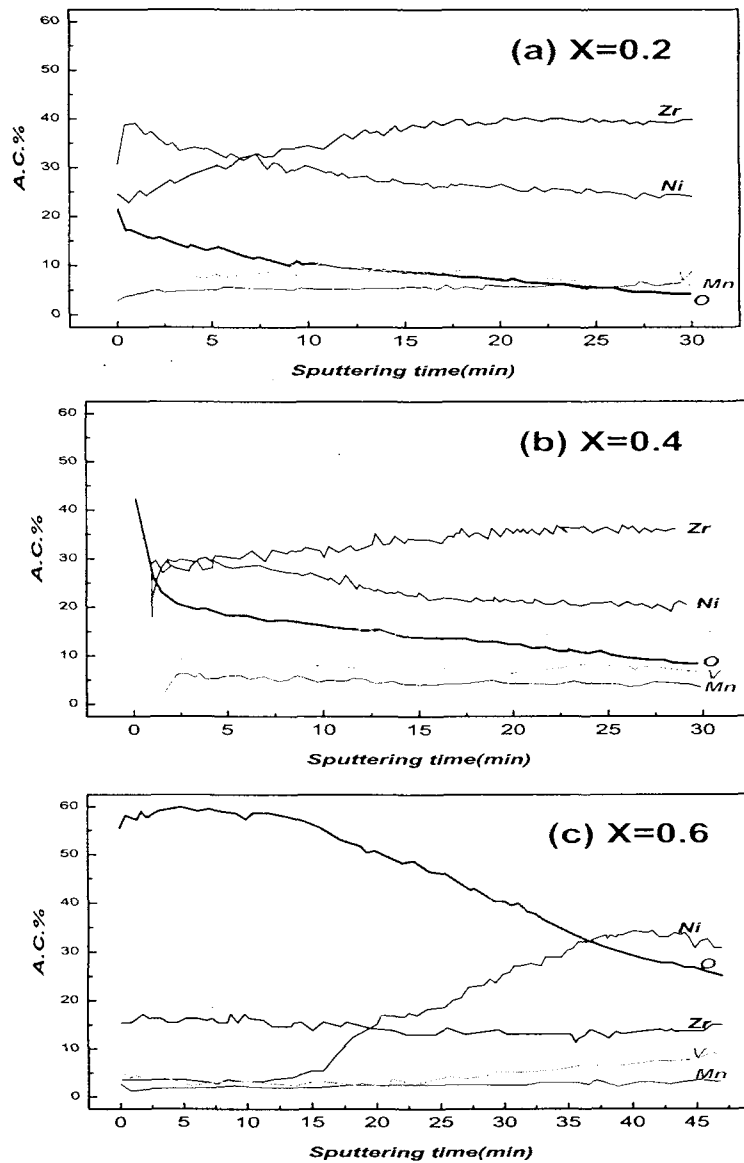


Fig. 3-49 Change of surface composition for $Zr_{1-x}Ti_x(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{1.8}$ alloy electrodes with Ti fraction in A.E.S depth profiles

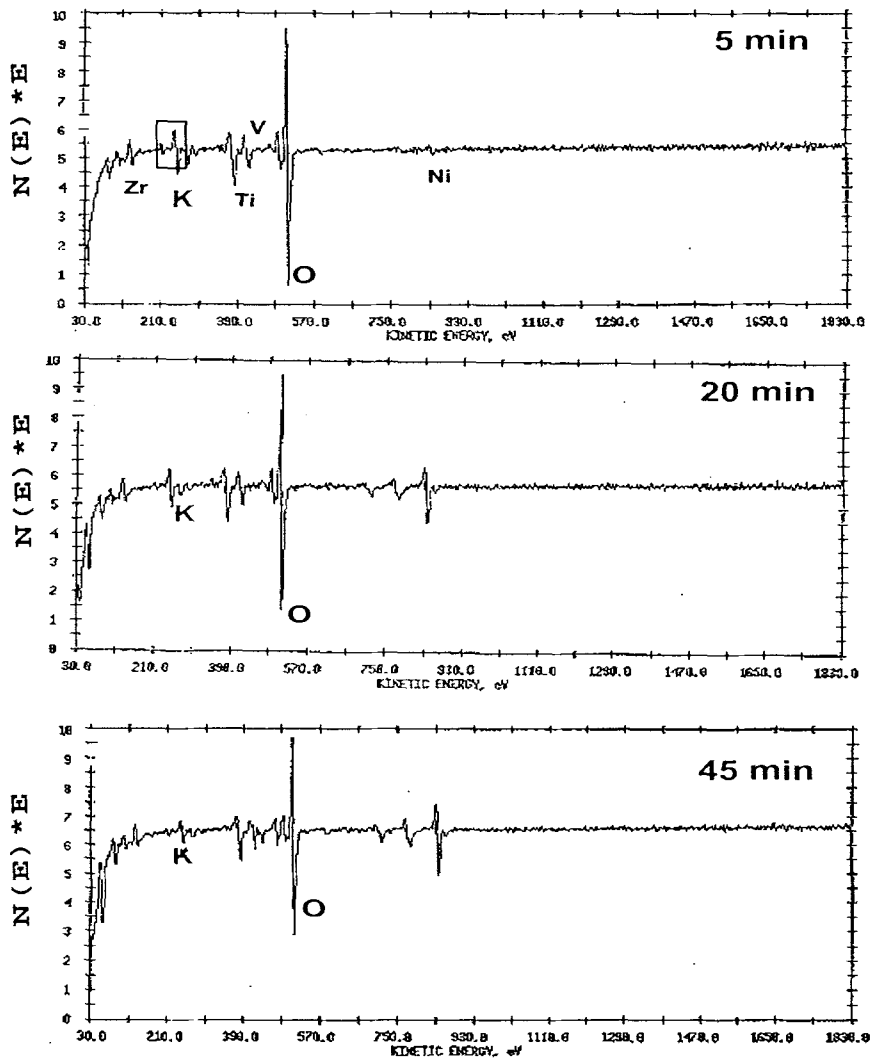


Fig. 3-50 Changes of peak of each element in A.E.S spectrum for $Zr_{0.4}Ti_{0.6}(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{1.8}$ alloy electrodes with depth Profiling time

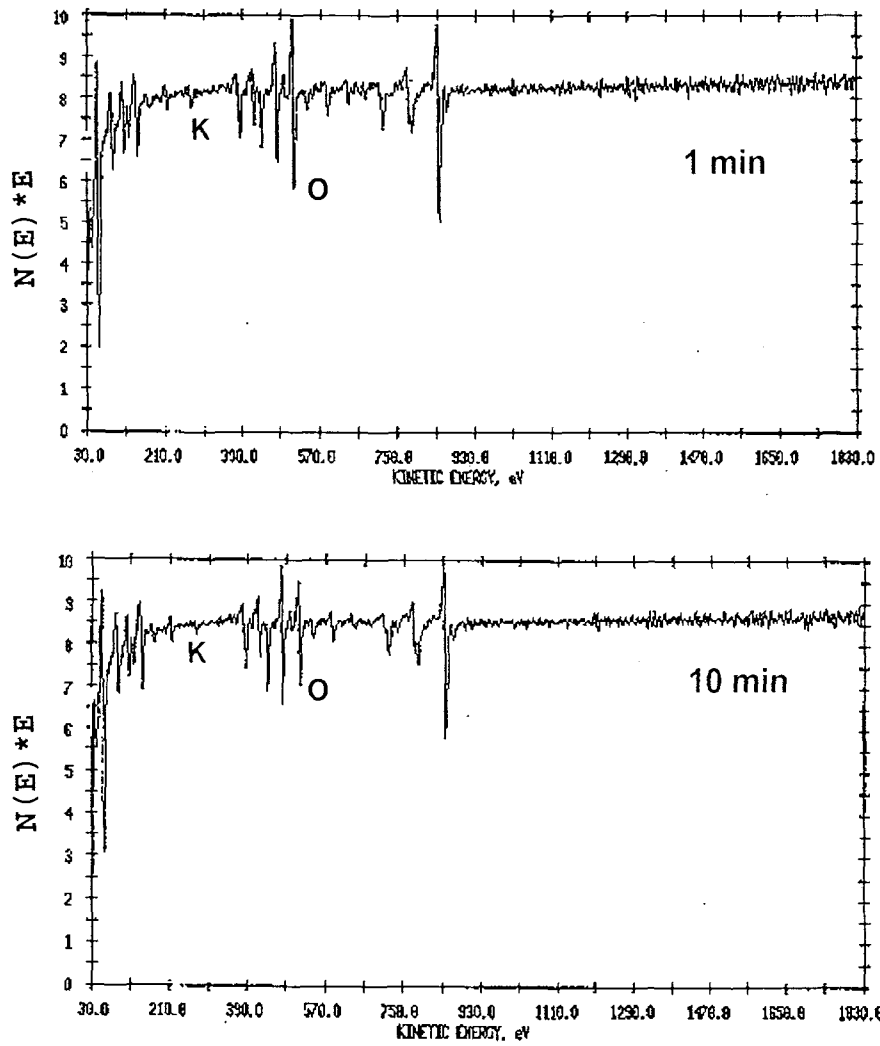


Fig. 3-51 Changes of peak of each element in A.E.S spectrum for $Zr_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{1.8}$ alloy electrodes with depth profiling time

으로 깊숙히 침투되는 것을 알 수 있고 이는 곧 전해질내의 다른 원소/이온도 충분히 침투될 수 있음을 예상할 수 있다. 이를 예측하기 위하여 전해질에 존재할 수 있는 원소/이온의 반지름을 조사하여 이온/원자 반지름을 비교 고찰하였다. Table 3-4에서 나타난 바와 같이 K원자나 이온이 Hydroxyl ion(OH⁻), 산소원자의 반지름보다 훨씬 큰 값을 나타내고 있다. 이는 곧 Hydroxyl ion(OH⁻), 산소원자 등이 합금표면으로 충분히 침투할 수 있음을 의미한다. 결국 K원소가 충분히 침투 가능한 표면특성을 갖는 합금의 경우 부식현상을 발생시킬 수 있는 OH⁻ 이온 및 산화현상을 일으킬 수 있는 산소원자도 또한 합금표면 깊숙이 침투되어 들어갈 수 있다는 것을 의미한다. 따라서 Ti 이 치환됨에 따라 합금표면에는 점차적으로 porous 산화막이 형성되어 결국 Hydroxyl ion(OH⁻), 산소원자 등에 의한 부식 혹은 산화가 점점 가속화됨을 알 수 있다. 이러한 결과들로부터 결국 Ti 이 치환될수록 Zr계 합금전극의 퇴화가 가속화되는 이유는 합금표면에 형성된 산화막이 점차적으로 porous 해짐에 따라 산화막 혹은 수산화막이 급격히 성장됨에 기인함을 알 수 있다. 또한 앞서의 부식을 발생시킬 수 있는 OH⁻ 이온 등의 침투가 가속화되는 현상에 대한 결과로서 부식정도를 확인하기 위하여 OH⁻ 이온등에 의하여 합금구성원소가 전해질 내로 용출되는 정도를 살펴보고자 I.C.P. 분석을 행하였다. Fig. 3-52 에서 나타난 것과 같이 Ti 이 치환됨에 따라 합금구성원소 중 Zr, Ti, Mn 등의 용출량은 거의 변화가 없었으나 V의 용출량이 급격히 증가되었음을 알 수 있다. 이는 Ti 이 치환됨에 따라 OH⁻ 이온의 침투가 증가하여 합금원소 중 가장 부식되기 쉬운 V 등의 용출이 급격히 증가되었음을 알 수 있다. 지금까지의 실험결과로부터 Ti 이 치환된 합금전극의 퇴화원인을 다음과 같이 요약할 수 있다. 즉 Ti 이 치환됨에 따라 산소 혹은 OH⁻ 이온등의 침투가 증가되어 산화막 혹은 수산화막의 두께가 증가됨과 합금구성원소의 전해질로의 용출에 기인됨을 알 수 있다. 이러한 산화막 혹은 수산화막은 합금표면특성을 저하시켜 전기화학적인 전극반응에서의 수소의 흡수 및 방출에 관련된 charge transfer 저항을 증가시킴으로써 전극의 퇴화를 가속화시키는 요인으로서 작용함을 알 수 있다. 따라서 이러한 Ti 이 치환된 합금전극의 퇴화를 억제하기 위해서는 이러한 요인들의 억제를 통하여 기대될 수 있다. 이러한 맥락에서 J. S. Yu 등은 Ti 계 합금에서 Mn 대신에 Cr을 치환함으로써 합금표면에 조밀한 산화막(dense oxide film)을 형성하여 합금표면으로의 산소의 침투를 억제함과 동시에 V 등과 같은 합금구성원소의 전해질로의 용출을 억제하여 합금의 부식반응을 억제한 연구결과를 보고하였다. 이러한 Cr 원소의 역할은 본 연구에서 개발된 Ti이 치환된 Zr계 합금의 퇴화의 원인인 부식 및 산화 현상을 충분히

	K	K⁺	OH⁻	O
Radii of atom and ion (Å)				~ 0.73

; ⁸⁰CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1995

Table 3-4 The comparison of atomic and ionic radii in the KOH electrolyte

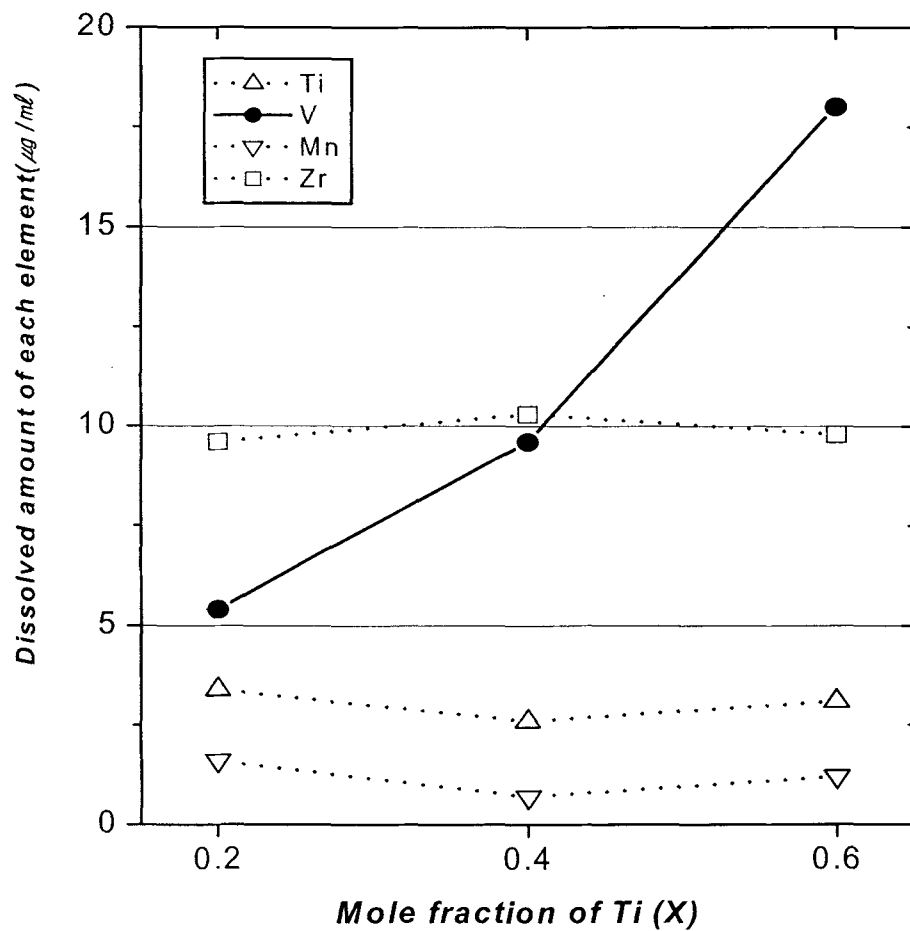


Fig. 3-52 Change of dissolved amount of alloying elements of $Zr_{1-x}Ti_x(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{1.8}$ alloy electrodes with Ti fraction

억제할 수 있을 것으로 예상된다. 따라서 본 연구에서는 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{1.8}$ 합금에 대하여 Ni 대신 Cr을 부분 치환함으로써 수소저장용량 및 전극수명을 향상시키고자 하였다.

D. Zr-Ti-Mn-V-Cr-Ni 계 합금의 설계

위에서 언급된 Ti 이 치환된 Zr계 합금전극의 수명 및 방전용량을 향상시키기 위하여 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}(Mn_{0.2}V_{0.2}Ni_{0.6})_{1.8}$ 합금에 Ni 대신 Cr을 부분 치환하여 열역학적 특성 및 전기화학적 특성을 고찰하고자 하였다. Cr 원소는 앞에서 언급된 합금표면에서의 부식이나 산화 현상을 억제할 수 있으며 또한 Ni 원소에 비하여 수소에 대한 친화력이 좀 더 크기 때문에 Ni 원소 대신 치환된다면 합금의 수소저장용량 및 전극수명을 향상시킬 수 있을 것으로 예상된다. Fig. 3-53 에서 나타난 바와 같이 Cr 이 치환됨에 따라 수소평형압력은 거의 변화없이 수소저장용량이 점차적으로 증가하여 Cr이 0.15만큼 치환된 합금의 경우 가장 우수한 수소저장용량(1.58wt%)을 나타내었다. 이러한 합금계에 대하여 전기화학적 특성을 살펴 본 결과 방전용량은 증가하다가 감소하여 결국 Cr의 mole fraction 이 0.15 에서 최대 방전용량(405mAh/g)을 나타냄을 알 수 있다 (Fig. 3-54). 이는 Cr이 과다 치환될 경우 Ni 감소에 의한 합금전극의 동역학적 특성 (Rate-capability)이 저하되어 나타나는 결과이다. 이러한 Cr이 치환된 합금전극의 수명특성을 고찰한 결과 전극수명이 80cycle 후에 약 활성화된 초기 용량의 98%를 유지함을 알 수 있었다 (Fig. 3-55).

이와 같이 개발된 Ti이 치환된 hypo-stoichiometry의 Zr계 합금은 지금까지의 합금설계과정을 요약해보면 Zr-V-Mn-Ni 계 합금의 방전용량을 증가시키기 위하여 합금의 수소친화력을 증가시킬 수 있는 방법으로서 화학양론비를 감소시키는 합금설계방법을 취한 결과 수소저장용량은 증가하였으나 수소평형압력의 감소에 의한 비 가역용량의 증가를 초래하였다. 결국 가역적인 수소저장용량을 증가시키기 위한 합금설계방법이 요구되는데 이러한 방법으로서 Zr에 비하여 수소친화력은 작지만 합금원소 원자량이 가벼운 Ti을 부분 치환함으로써 합금의 평형압력 상승에 의한 가역적인 수소저장용량 및 방전용량을 급격히 증가시킬 수 있었다. 그러나 Ti 이 치환된 합금계의 경우 표면에 porous 산화막이 형성되어 전극수명이 감소되는 현상을 나타내었다. 따라서 이와 같은 실험결과들을 종합해 본 결과 전극수명등의 전기화학적인 특성을 고려하면서 가역적인 수소저장용량을 극대화시키기 위해서는 Ti과 화학양론비의 최적화를 위한 합금설계가 반드시 선행되어야 한다. 이러한 합금설계 과정을 통하여 최적화된 Ti의 몰분율을 갖는 합금을 설계할 수

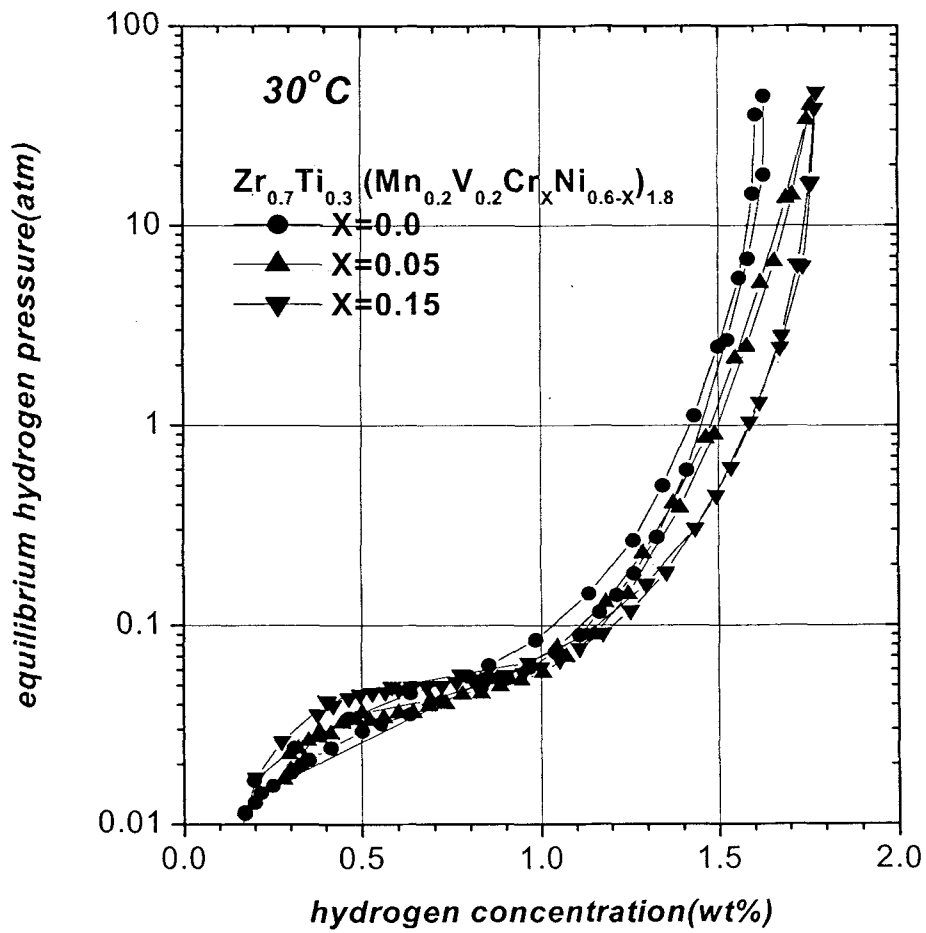


Fig. 3-53 PCT curves of $Zr_{0.7}Ti_{0.3}(Mn_{0.2}V_{0.2}Cr_xNi_{0.6-x})_{1.8}$ alloys

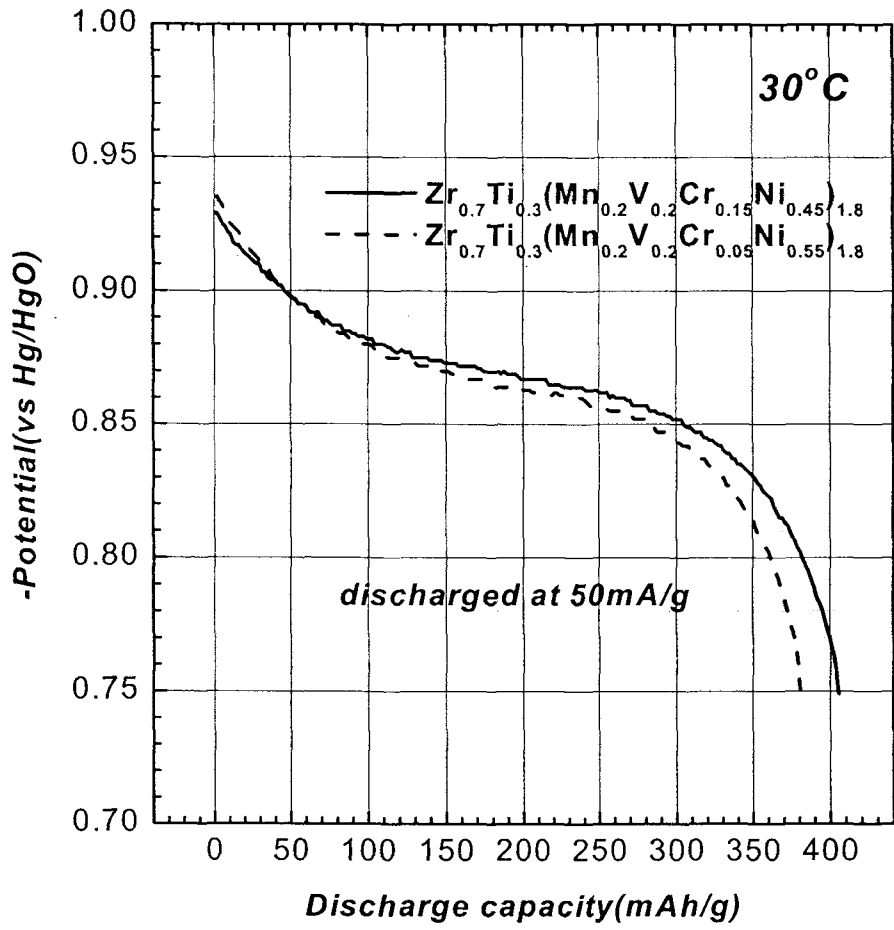


Fig. 3-54 Discharge curves of $Zr_{0.7}Ti_{0.3}(Mn_{0.2}V_{0.2}Cr_xNi_{0.6-x})_{1.8}$ alloy electrodes

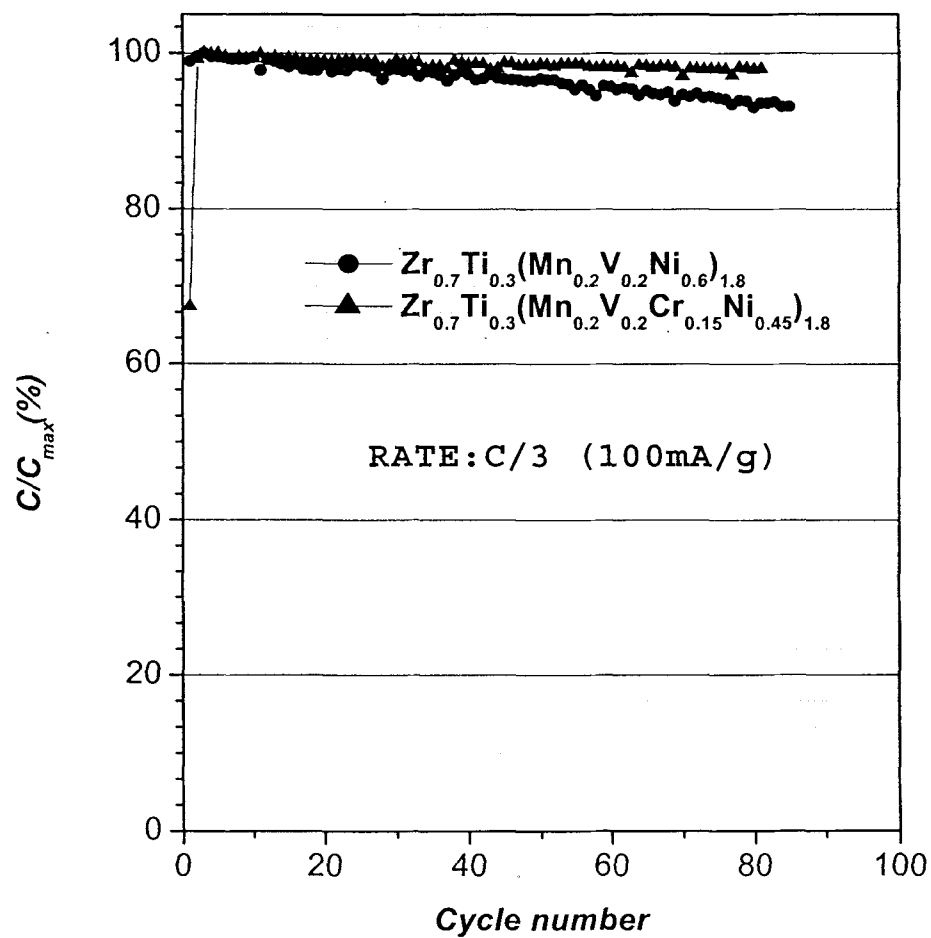


Fig. 3-55 Cycle curves of $\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}(\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Cr}_x\text{Ni}_{0.6-x})_{1.8}$ alloys

있었다. 그러나 이러한 합금계의 전극수명 및 방전용량을 좀 더 향상시키기 위해서 본 연구에서는 합금원소 중 Ni 대신 합금 표면의 산화 및 부식 현상을 억제할 수 있는 Cr을 치환함으로써 최적 조성의 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}(Mn_{0.2}V_{0.2}Cr_{0.15}Ni_{0.45})_{1.8}$ 합금을 설계할 수 있었다. 이와 같이 Cr이 치환된 6원계 합금에 대하여 전극수명 및 방전용량을 극대화하기 위하여 Ti 양과 stoichiometry를 동시에 조절 및 변화시킴으로써 가장 높은 가역적인 수소저장용량을 갖는 $Zr_{0.65}Ti_{0.35}(Mn_{0.3}V_{0.14}Cr_{0.11}Ni_{0.45})_{1.8}$ 조성의 최종합금을 설계할 수 있었다. 즉 수소저장특성은 10기압이내에서 1.7wt%에 해당되는 매우 높은 수소저장용량을 나타내었으며 방전용량 역시 50mA/g 의 방전전류밀도에서 421mAh/g로서 지금까지 개발되어온 Zr계 합금전극에서 가장 높은 값을 나타내었음을 알 수 있다(Fig. 3-56 (a),(b),(c)).

3-3-1c. 고용량 Zr계 합금에 대한 활성화 조건의 확립

Zr계 수소저장합금이 상용화시 경쟁력을 확보하기 위해서는 합금이 보유하고 있는 제반성능을 개선하기 위한 지속적인 연구가 필요한데 특히 가장 선결되어야 할 제반특성중 하나인 전해질 내에서의 초기 활성화특성은 기존의 hot-charging 방법 등으로 해결되었지만 이와 같은 방법은 고온공정이 요구되며 이에 따른 양극에서의 낮은 충전효율로 인하여 충전시에 발생하는 양극활물질내 비가역 용량의 발생 및 산소가스의 다량 발생으로 인하여 음/양극 용량비의 unbalance, 내압상승 등으로 전지의 성능을 퇴화시키는 단점을 가지고 있다. 즉 기존의 hot-charging 방법 등은 음극자체만의 활성화 방법이지 양극과 함께 구성되는 전지에는 직접 적용될 수 있는 활성화 방법으로는 적합하지 않다. 따라서 3단계 연구에서는 활성화 전처리 과정으로서 다양한 표면개량법(Ball-milling 공정등) 혹은 화학적 전처리 방법을 직접 적용하여 고온공정과 과충전에 따른 양극활물질의 퇴화(전지퇴화의 직접영향)를 해결할 수 있는 개선책을 제시하고자 하였다.

A. Ball-milling process(기계적 합금화 방법)를 이용한 활성화 특성개선

본 연구에서는 음극자체 그리고 전지구성시 활성화 방법으로 동시에 적용시킬 수 있는 새로운 활성화 방법으로서 우선 초기활성화 특성이 우수하고 전해질에서의 촉매효

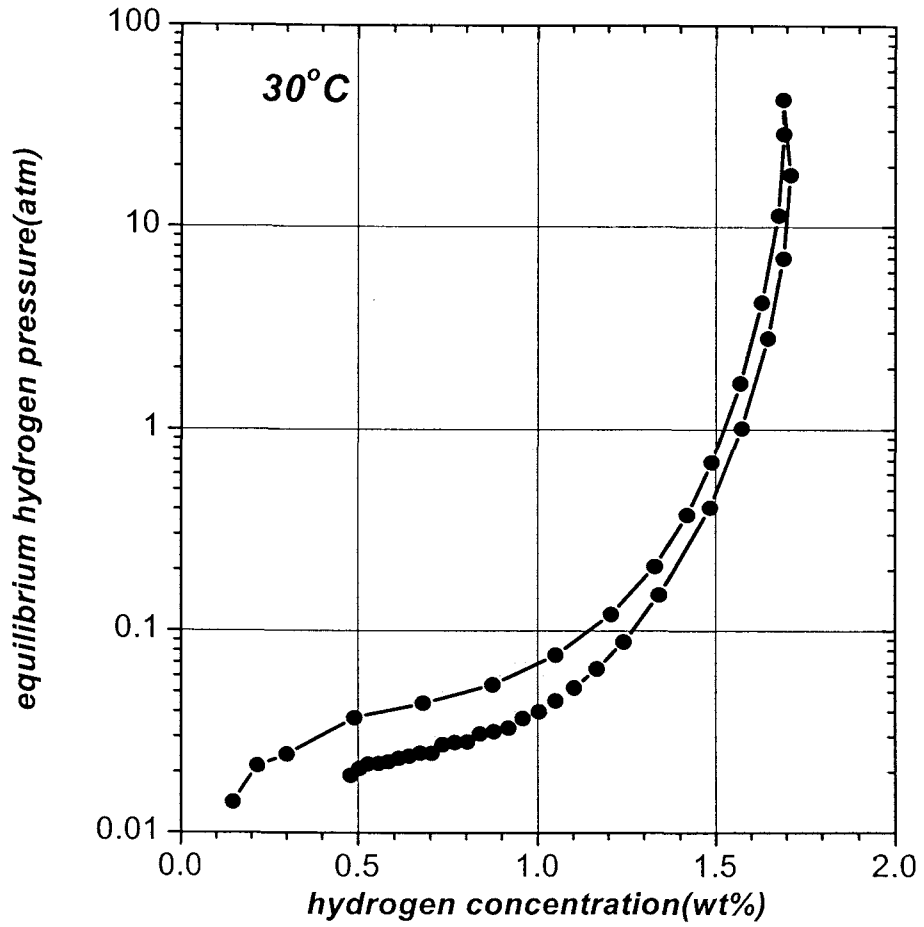


Fig. 3-56 (a) PCT curves of $Zr_{0.65}Ti_{0.35}(Mn_{0.3}V_{0.14}Cr_{0.11}Ni_{0.45})_{1.76}$ alloy

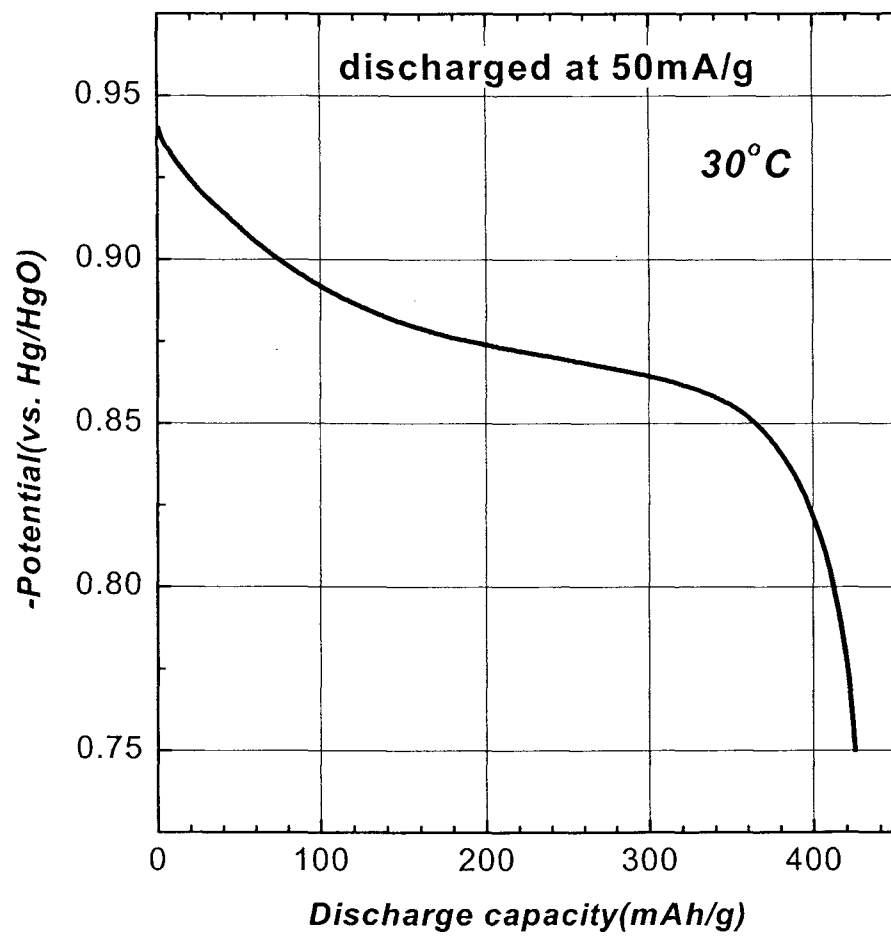


Fig. 3-56 (b) Discharge curve of $Zr_{0.65}Ti_{0.35}(Mn_{0.3}V_{0.14}Cr_{0.11}Ni_{0.45})_{1.76}$ alloy

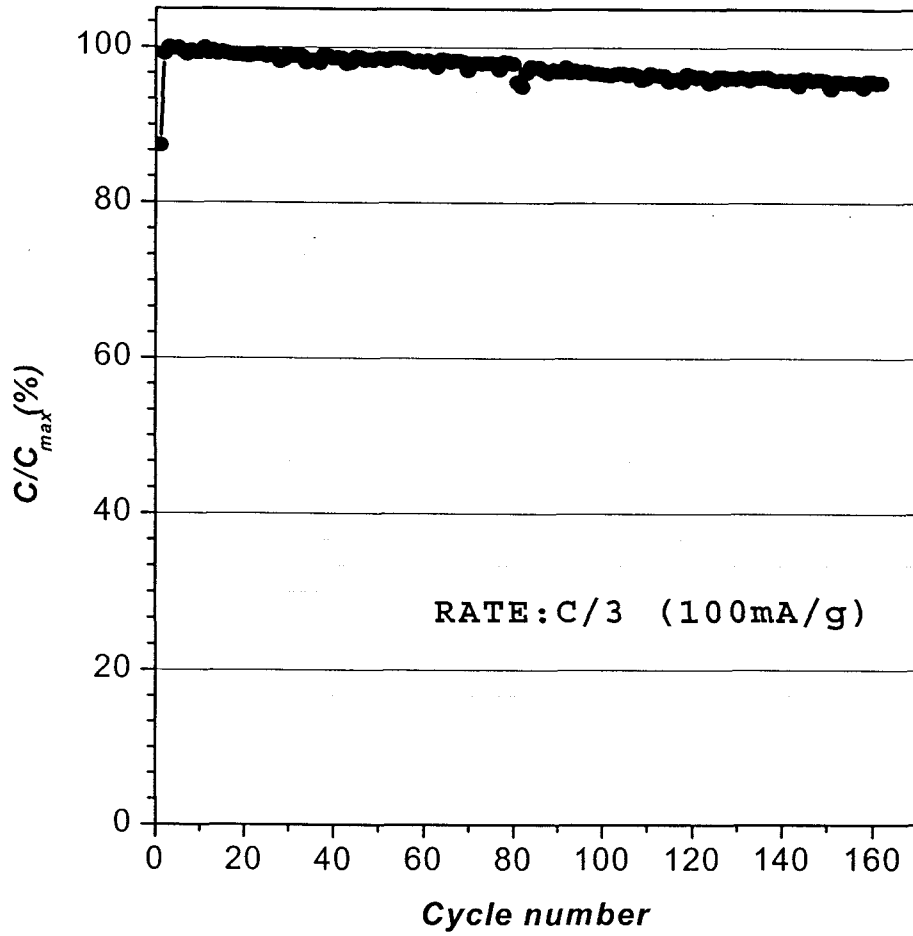


Fig. 3-56 (c) Cycle life curve of $Zr_{0.65}Ti_{0.35}(Mn_{0.3}V_{0.14}Cr_{0.11}Ni_{0.45})_{1.76}$ alloy electrode

과가 우수한 기존의 합금을 선정하여 현재 개발중인 Zr계 합금과 기계적 합금화 (Ball-milling process) 방법을 이용한 새로운 복합재료를 개발하여 전해질에서의 초기 활성화 특성을 개선하였다. 즉 본 연구팀에서 이미 개발된 AB₂형의 Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{0.5}Mn_{0.5}Ni_{1.0} 합금은 방전용량이 약 400mAh/g으로 매우 우수하나 전극수명이 열악한 단점을 가지고 있다. 그러나 이 합금은 1cycle에서 완전 활성화되고 또한 전기화학적 촉매효과가 매우 우수하여 본 연구에서는 Zr계 합금의 기계적 합금화를 위한 표면개량제로서 선정하였다. 우선 표면개량을 위하여 적용되는 ball-milling 공정의 조건을 확립하기 위하여 변수로서 ball-milling 시간, Zr계 합금에 대한 Ti합금의 무게비를 선택하였으며 ball-milling 속도 (200rpm), ball과 합금분말과의 무게비는 15:1로 고정하였다. 우선 ball-milling 시간을 확립하기 위하여 10wt%의 Ti계 합금과 혼합후 ball-milling 시간(1h, 2h, 3h)에 따라 표면 개량된 합금의 초기 활성화 특성을 살펴보았다. ball-milling을 3시간 동안 행하여진 합금의 경우 1cycle에 완전활성화 되는 것을 관찰하였다.(이 때의 표면개량된 합금전극의 방전용량(C_{real})은 표면개량된 Zr계 합금의 방전용량(약370mAh/g)과 표면개량제로 사용된 Ti계 합금의 방전용량(약 400mAh/g)을 기준으로 ball-milling 시 혼합되는 합금의 weight ratio를 고려하여 계산되었다. 즉 Zr계합금:Ti계 합금의 무게비가 9:1로 혼합하였을 경우 C_{real}=373mAh/g으로 계산됨) 하지만 계속적인 충방전 cycle에 따라 전극이 점차적으로 퇴화되는 현상이 일어나는 것을 알 수 있었다(Fig. 3-57). 이는 H.H.Lee 등에 의하면(H.H.Lee, J.Y.Lee, J. Alloys and Compounds, 253, 601(1997)) Ti계 합금전극의 경우에서 나타나는 cycling에 따른 급격한 퇴화현상은 전극표면에 형성된 Ti-oxide의 성장에 의한 것으로 보고되어 지고 있다. 따라서 위의 Ti 합금으로 표면개량된 Zr계 합금전극의 퇴화현상은 다량 포함된 Ti 합금으로부터 전극표면에 형성되는 Ti-oxide의 성장에 기인된다고 사료된다. 따라서 본 연구에서는 Ti계 합금의 혼합비를 낮추기 위하여 Ti계 합금의 혼합비에 따른 표면개량된 합금전극의 전기화학적 특성을 살펴보았다. Ti합금을 5wt% 혼합하여 표면개량된 합금전극의 경우 초기활성화가 4cycle 이내에 완전 이루어지며 앞서의 퇴화거동은 나타나지 않았다(Fig. 3-58(a),(b)).

이와 같이 Ti계 합금을 이용하여 표면개량된 합금전극은 합금의 방전용량의 변화없이 초기 활성화 거동이 급격히 향상됨을 알 수 있다. 이러한 원인을 살펴보기 위하여 cyclic voltammety를 실험한 결과 표면개량된 합금전극의 경우 초기 충방전 cycling시 수소의 충방전거동이 훨씬 용이하게 진행되는 것을 알 수 있다(Fig. 3-59(a),(b)). 이와 같은 현상을 좀 더 규명하기 위하여 T.E.M 및 E.D.S 분석을 행하였다. Fig. 3-60는 118,000배로

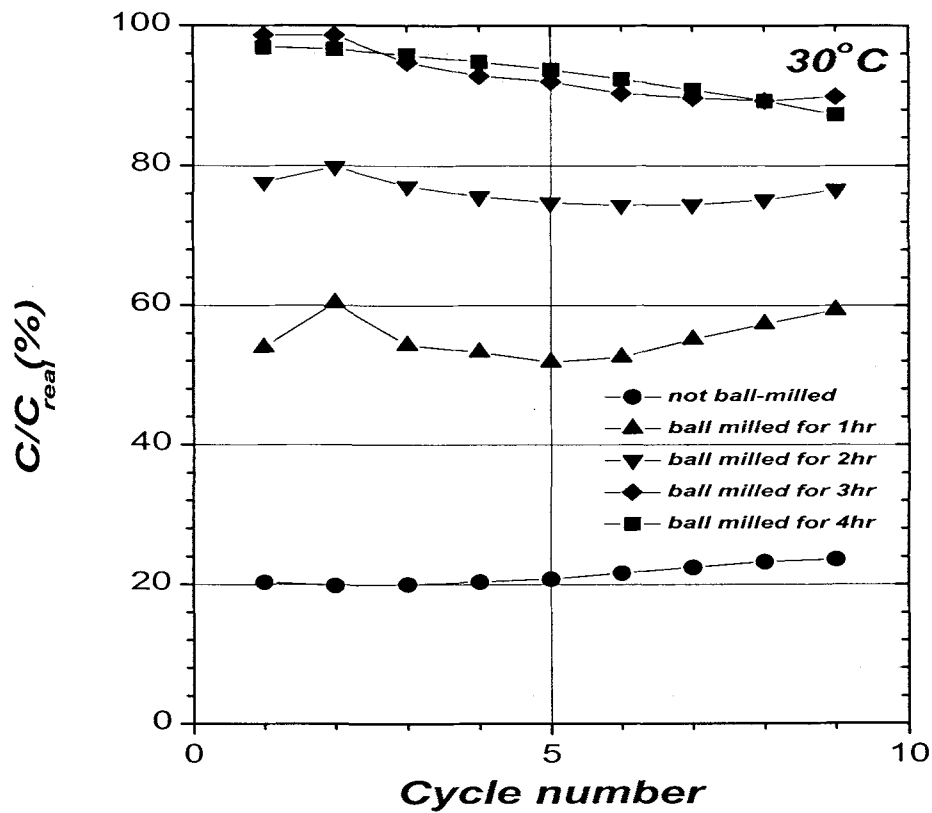


Fig. 3-57 The change of initial activation characteristics for surface modified Zr-based alloy electrode with Ti alloy powder in the weight ratio 9:1 with variation of ball-milling time

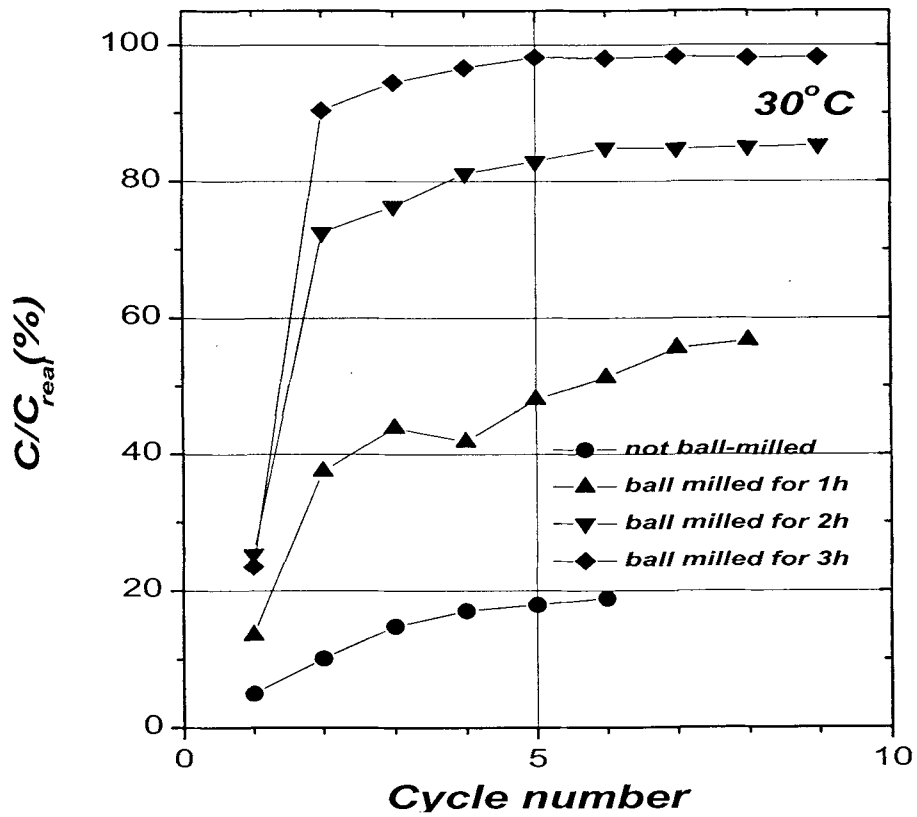


Fig. 3-58(a) The change of initial activation characteristics for surface modified Zr-based alloy electrode with Ti alloy powder in the weight ratio 9.5:0.5 with variation of ball-milling time

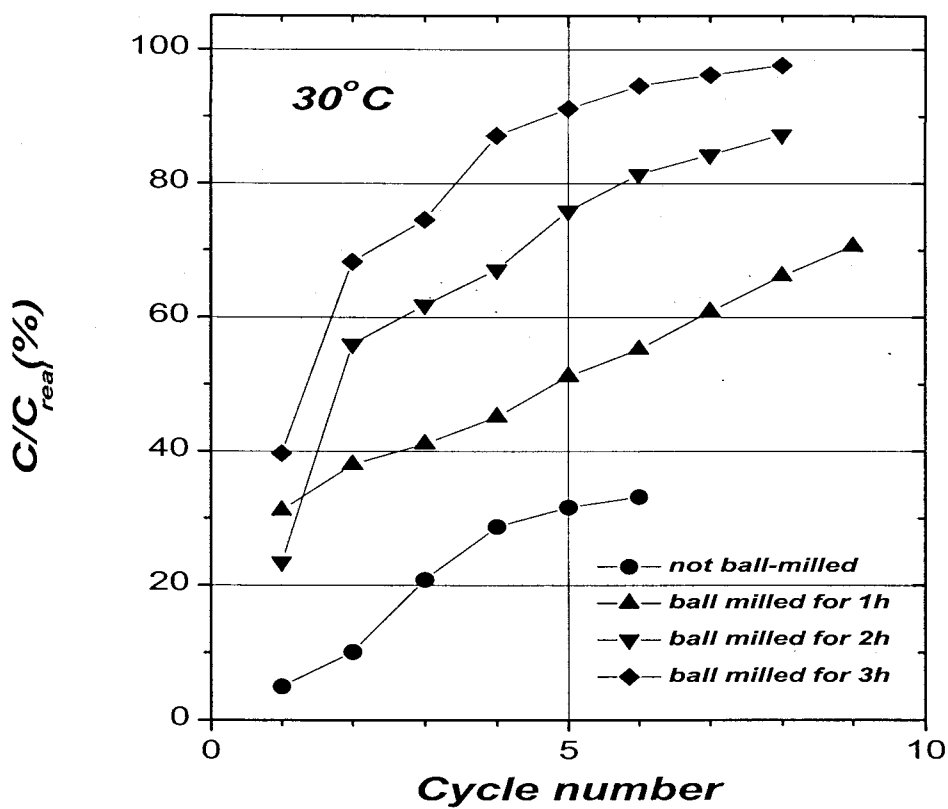


Fig. 3-58(b) The change of initial activation characteristics for surface modified Zr-based alloy electrode with Ti alloy powder in the weight ratio 9.7:0.3 with variation of ball-milling time

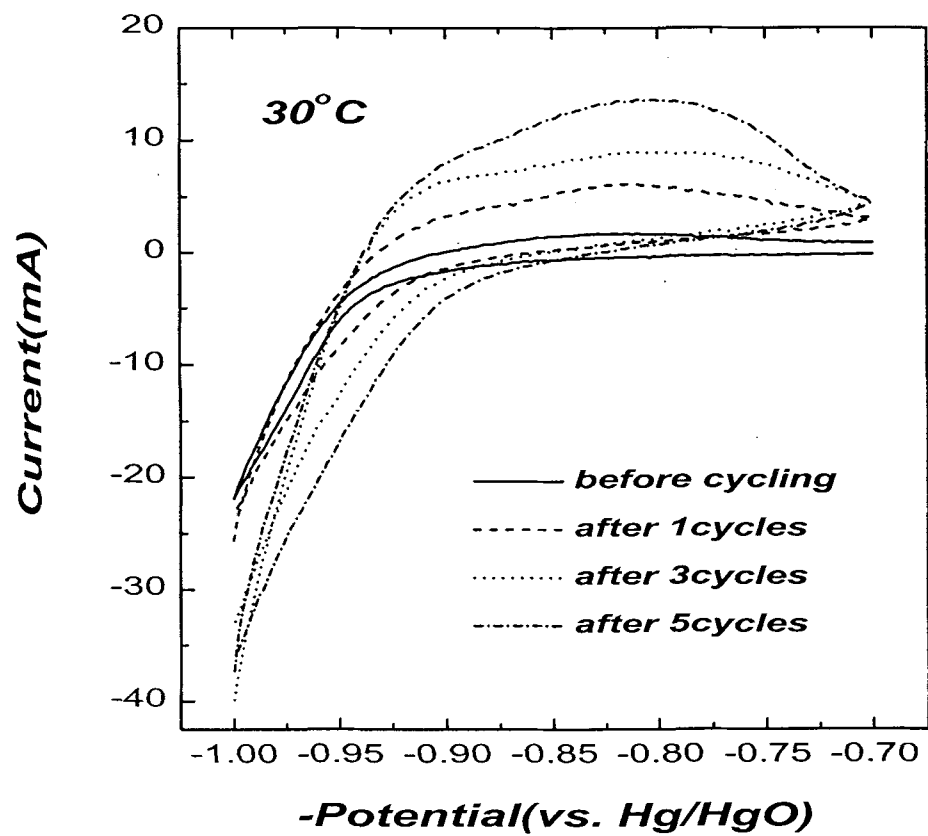


Fig. 3-59(a) Cyclic voltamograms of an as-cast alloy electrode with cycling

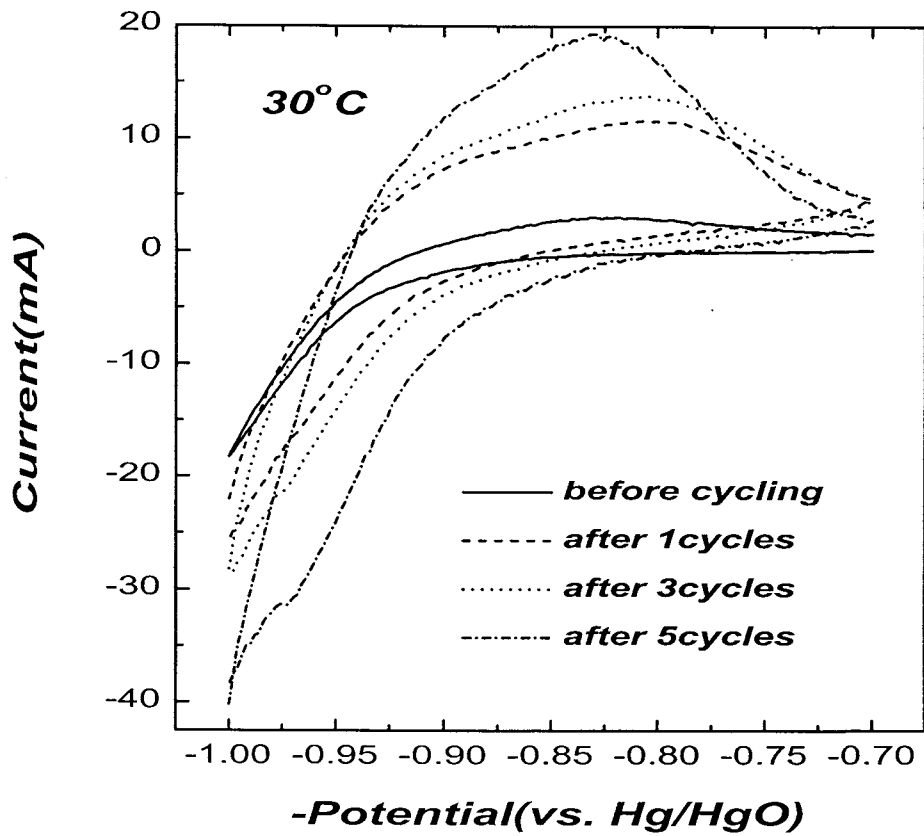


Fig. 3-59(b) Cyclic voltammograms of an ball-milling alloy electrode with 5wt% of Ti alloy powder with cycling

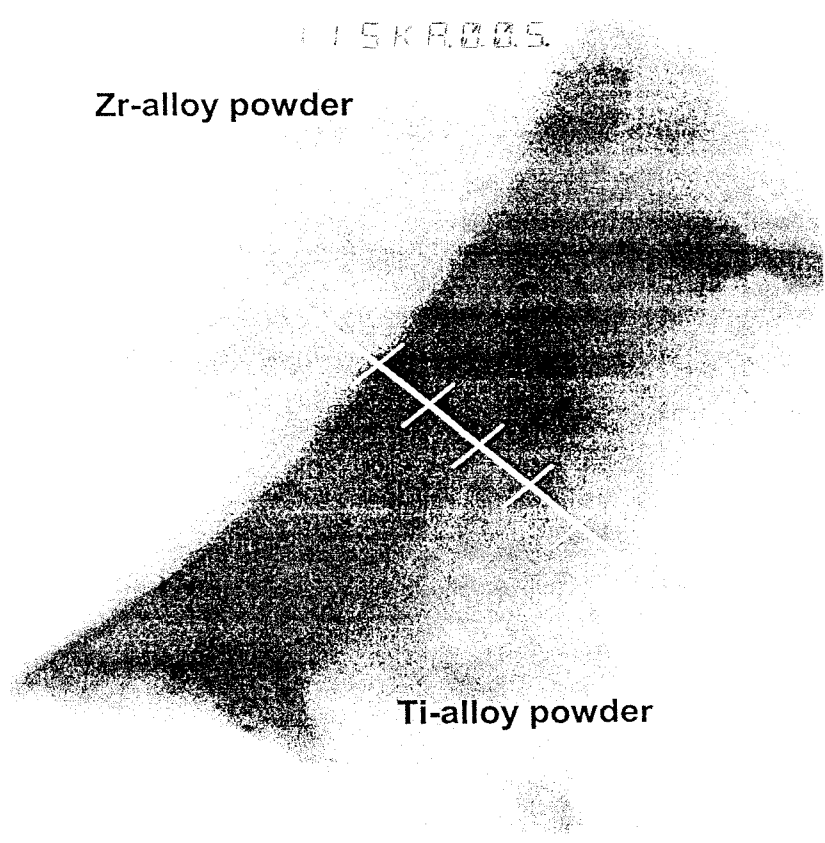


Fig. 3-60 T.E.M bright field image of the cross section of ball-milling alloy powder magnified by 1.15×10^5

확대한 T.E.M. 사진으로서 Zr계 합금표면과 Ti계 합금표면사이에 모종의 합금층이 형성되었으며 이를 확인하기 위하여 E.D.S 분석결과 합금층 전반에 걸쳐 두 합금간에 조성적 변화가 나타났음을 알 수 있다(Fig. 3-61). 또한 기계적 합금화된 합금입자의 morphology에 대하여 S.E.M. 분석결과 ball-milling 시간이 증가함에 따라 합금 입자의 크기가 점차적으로 감소하였으며 이는 곧 Ti합금입자와 cold welding 된 Zr계 합금의 표면적이 증가되었음을 의미한다(Fig. 3-62). 하지만 앞서의 ball-milling 시간이 증가함에 따른 전극의 활성화정도가 향상되는 결과에 비추어 볼 때 ball-milling 된 합금입자의 크기 감소가 전극의 활성화특성 향상에 얼마만큼 기인될 수 있는지에 관하여 살펴보기 위하여 표면개량제인 Ti계 합금을 사용하지 않고 단지 Zr계 합금만을 가지고 ball-milling을 행한 시편의 ball-milling 시간에 따른 합금전극의 활성화 거동을 살펴본 결과 활성화 거동이 ball-milling 시간의 증가에 따라 점차적으로 향상됨을 알 수 있었다(Fig. 3-63). 하지만 앞서의 표면개량제인 Ti계 합금을 이용한 ball-milling을 통하여 제조된 합금전극의 급격한 활성화 특성향상정도에 비교하면 이러한 합금입자의 크기 감소에 따른 활성화 특성의 향상정도는 그다지 큰 역할을 하지 않은 것으로 사료된다. 따라서 ball-milling시 cold welding 된 Ti합금입자가 결국 표면개량된 합금전극의 활성화 특성 향상에 주로 기여한 것으로 사료된다. 즉 Ti합금입자는 초기 충방전시에 수소가 Zr계 합금으로 투과되어 들어가기 위한 window 역할을 하는 것으로 사료된다. 이러한 결과를 바탕으로 Zr계 합금은 Ti계 합금과 같은 특성을 갖는 표면개량제를 이용하여 기계적 합금화법 Zr계 합금을 이용한 Ni/MH 2차전지의 음극 활성화 방법으로서 충분히 응용이 가능하다고 사료된다. 하지만 기존의 Hot-charging 방법과 같이 음극만의 활성화 방법이고 양극이 포함된 전지의 활성화 방법으로서는 적당치 않은 점을 고려하여 본 연구에서는 개발된 기계적 합금화 방법을 이용한 활성화법이 전지에 응용이 가능한지를 타진하기 위하여 우선 Ti 계 합금으로 표면개량된 Zr계 합금 전극을 KOH 전해질내 40°C의 온도에서 3시간 함침시킨 후 활성화 특성을 살펴본 결과 1cycle에 활성화가 거의 이루어짐(최대용량의 95% 이상)을 알 수 있었다(Fig. 3-64). 따라서 위의 결과를 바탕으로 본 연구에서는 개발된 기계적 합금화 방법에 의하여 제조된 음극전극을 이용하여 2단계 연구에서 개발된 proto-type 10AH급 전지를 제작한 후 40°C등의 중·저온에서 함침하거나 혹은 hot-charging 방법등을 적용하고자 하였다. 최종적으로는 새로운 활성화 방법이 실제 전지에 적용될 수 있는지에 관한 타당성을 고찰하고자 하였다.

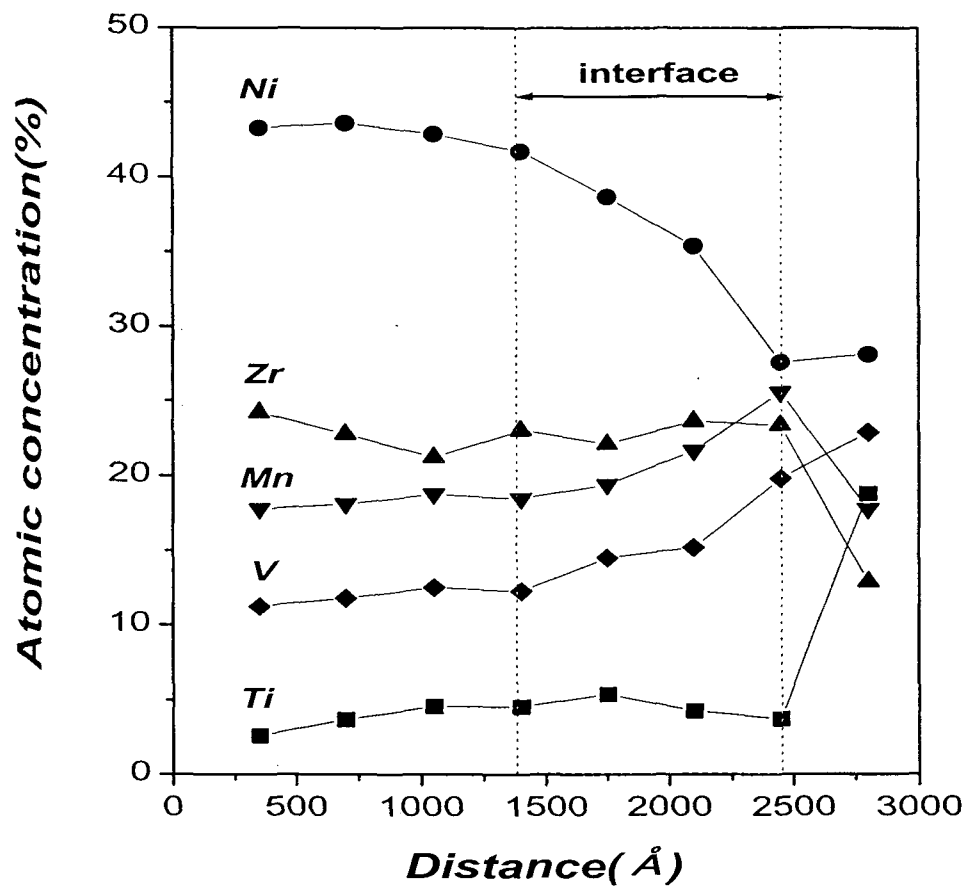


Fig. 3-61, The change of the atomic concentration of constituting elements in surface alloying region after ball-milling for 3h

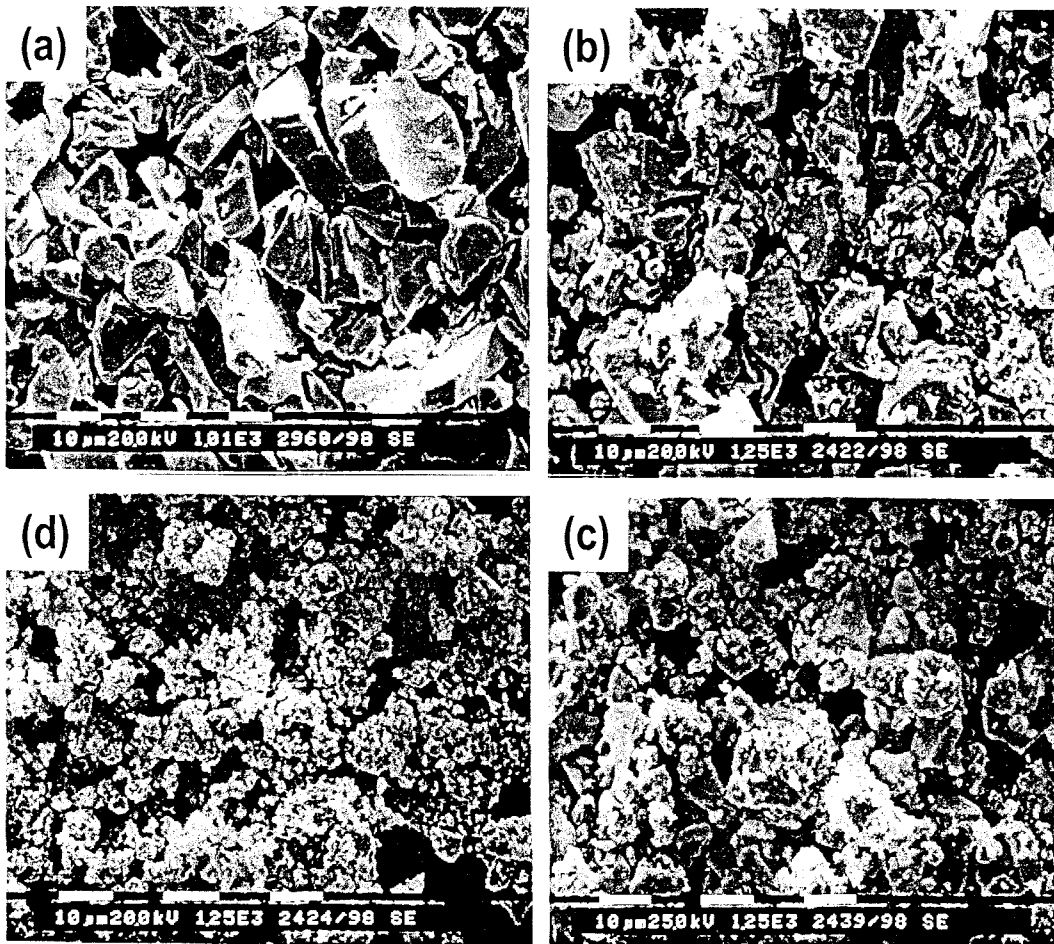


Fig. 3-62. The morphologies of ball-milled powders with variation of ball-milling times

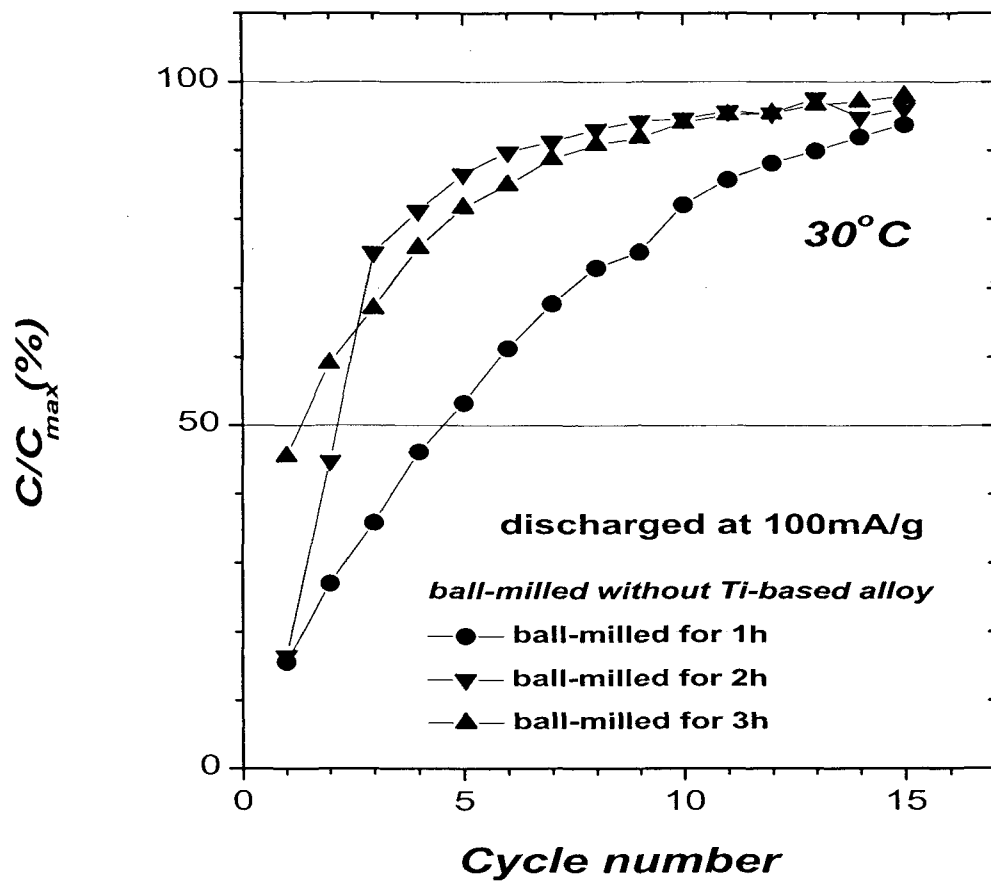


Fig. 6-63 The change of activation behavior of ball-milled Zr-based alloy without surface modifier(Ti-based alloy) for various ball-milling time

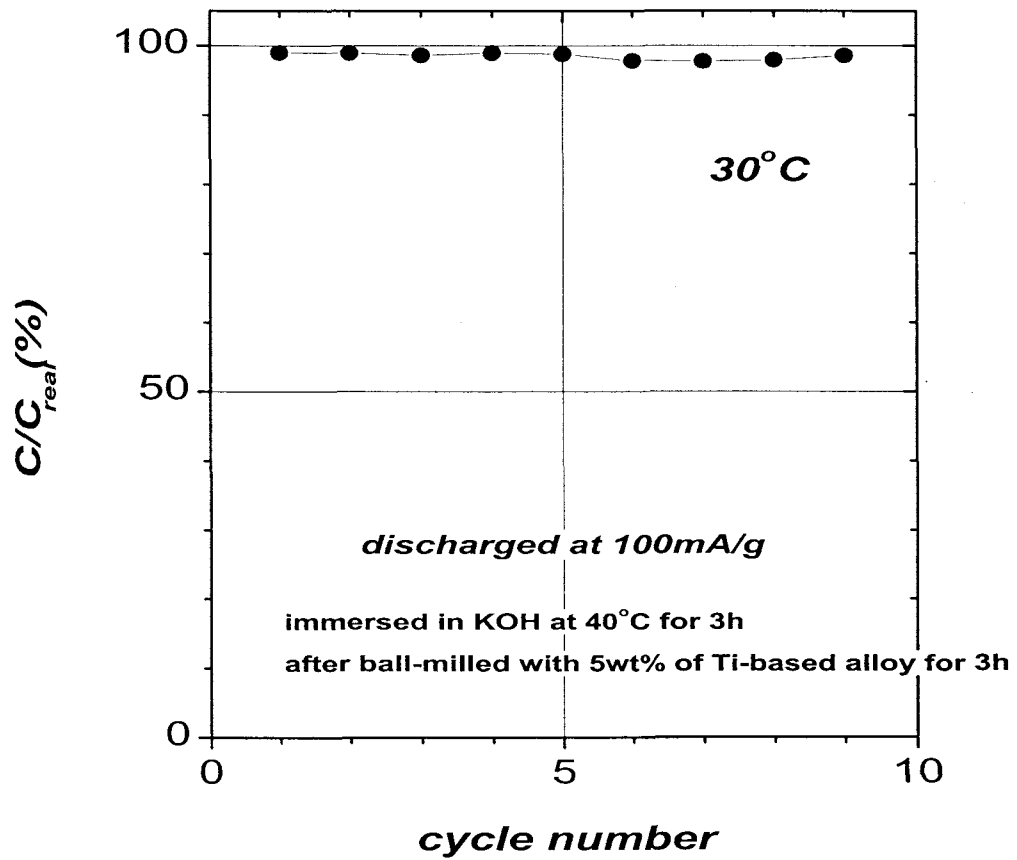


Fig. 3-64 The activation characteristics of ball-milled alloy electrode after immersion in KOH electrolyte at 40°C

B. 중·저온 함침후 저속충방전에 의한 활성화특성 개선

앞서의 개발된 전처리 방법을 이용하여 본 과제의 연구목표인 5cycle 이내에 최대용량을 나타내는 우수한 활성화 특성을 얻을 수 있었다. 하지만 음극의 초기활성화과정 동안 최대용량에 미치지 못하는 방전용량을 나타내는 것은 결국 실제 전지에 그 용량만큼 양극을 과충전하는 결과를 초래하게 된다. 따라서 음극의 초기 활성화시에 좀 더 높은 방전용량 즉 최대 방전용량에 근접하기 위해서 본 연구에서는 기계적 합금화법으로 표면개량된 합금에 대하여 기존의 고온함침법이나 고온충전법을 개량한 새로운 방법의 전처리 방법을 적용하였다. 고온 함침법의 경우 활성화 특성의 주된 저해요인인 합금표면에 형성된 산화막 제거를 목적으로 행하여지지만 합금분쇄효과(Pulverization effect) 및 고온함침에 따른 separator 혹은 양극등에 화학적 damage를 가할 수 있으므로 효과적으로 활성화 특성을 개선시킬 수 없다. 이에 반해 Hot-charging 방법등은 합금표면 산화막 제거를 위하여 고온함침과 동시에 합금표면에 crack등을 형성시키기 위하여 외부에서 강제적으로 충전하는 방법이 제시되었지만 고온에서의 충전과정으로 양극이 포함된 전지에는 직접적으로 적용되기 힘들다.(∵ 고온에서의 양극의 충전효율은 매우 낮으므로 hot-charging 이후에도 초기 활성화가 이루어지지 않는다. 따라서 계속되는 충방전시 양극에 과충전하는 결과를 초래하여 내압상승 및 방전용량 감소등의 전지특성열화가 발생된다.) 따라서 본 연구에서는 중·저온함침 후 저속충방전을 이용하여 활성화특성을 개선하고자 하였다. 즉 중·저온 함침을 통하여 합금표면을 좀 더 활성화시킨 후 저속충전을 함으로써 양극 측면에서는 충전효율의 증가, 음극측면에서는 합금표면에 crack등을 형성시켜 반응표면적 및 충전효율의 증가를 기대할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 ball-milled 전극에 대하여 30°C~80°C KOH 전해질내에 약 3시간 동안 함침만 행해진 MH음극에 대하여 활성화특성을 관찰하였다. 그 결과 50°C의 낮은 온도에서도 1cycle에 완전히 활성화가 일어나는 것을 알 수 있었다(Fig. 3-65). 이러한 낮은 온도에서도 합금표면상태가 상당히 활성화되기 위해서는 서로 다른 산화경향을 가지는 두 가지 상이 존재함으로써 발생하는 Galvanic corrosion에 의한 것으로 사료된다.(H. Lee *et al*, 한국금속학회, 1997) 이와 같이 ball-milled 전극의 경우 기존의 활성화 특성을 향상시키기 위하여 행해진 고온함침법의 온도를 상당히 저온으로 낮추어도 충분히 활성화가 이루어짐으로부터 본 연구에서는 ball-milling이 행해진 MH음극을 이용하여 제작된 10AH급 전지에 중·저온 함침을 적용하였다. 중·저온 함침후 양극/음극의 충전효율을

극대화하기 위하여 저속충전을 행한 후(200% overcharging) 0.2C rate로 방전용량을 측정하였다. 이때 저속충전하는 이유는 다음과 같은 실험결과에 근거를 두었다. 즉 음극에 저속충전효과를 살펴보기 위하여 표면개량되지 않은 합금전극에 대하여 전해질에 고온함침을 하지않고 단지 여러 가지 충전속도에 따른 전극의 활성화특성을 살펴보았다. 충전속도가 낮아질수록 활성화특성이 점차적으로 향상됨을 알 수 있다(Fig. 3-66). 또한 100mA/g, 10mA/g으로 각각 충전한 전극표면의 crack 형성정도를 S.E.M.을 이용하여 관찰한 결과 저속충전된 전극이 고속충전된 전극보다 crack이 훨씬 많이 형성된 것을 알 수 있다(Fig. 3-67). 이는 저속충전의 경우 훨씬 충전효율이 증가됨을 알 수 있으며 crack 형성측면에서 저속충전방법은 활성화특성 개선에 매우 효과적임을 알 수 있다. 또한 양극측면에서는 저속충전시 충전효율을 증가시킬 수 있기 때문이다. 이와 같은 전처리 방법을 2단계 연구에서 제작된 10AH급 proto-type 전지에 직접 적용한 결과 1st cycle에 완전히 활성화가 이루어짐을 알 수 있다(Fig. 3-68).

지금까지의 실험결과로부터 표면개량제를 이용한 기계적 합금화 방법으로 제작된 전극에 대하여 중·저온함침후 저속충전방법과 같은 전처리 방법으로 3단계 1차년도 연구에서 개발된 저 가격의 Zr계 합금에 대한 활성화특성을 개선하기 위한 효과적인 전처리 공정으로서 제시될 수 있다고 사료된다. 따라서 기존의 상용화되고 있는 Mm계 AB₅형 수소저장합금보다 훨씬 우수한 전극성능을 보유하지만 상용화의 걸림돌이 되어왔던 주된 요인인 Zr계 수소저장합금전극의 열악한 활성화 특성을 획기적으로 개선함으로써 본 연구에서 개발된 Ni/MH 전지의 음극소재인 저가격, 고성능의 Zr계 합금의 상용화 및 제품화를 앞당길 수 있는 기반기술을 마련하였다.

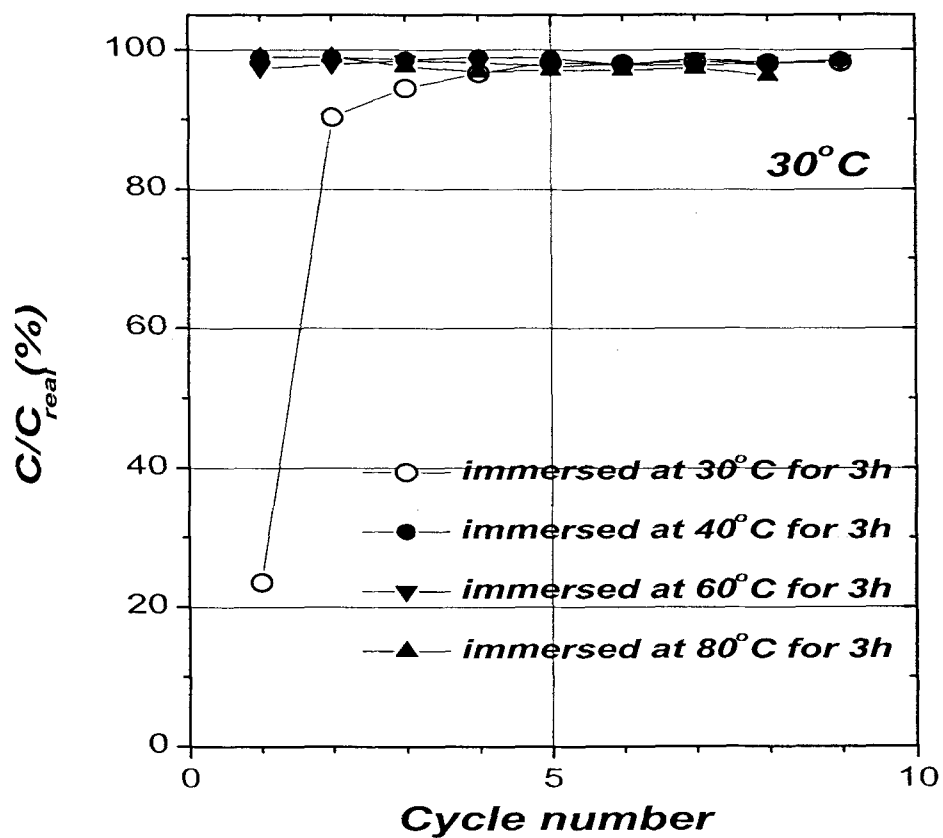


Fig. 3-65. The change of initial activation characteristics for surface modified Zr-based alloy electrode with variation of immersion temp.

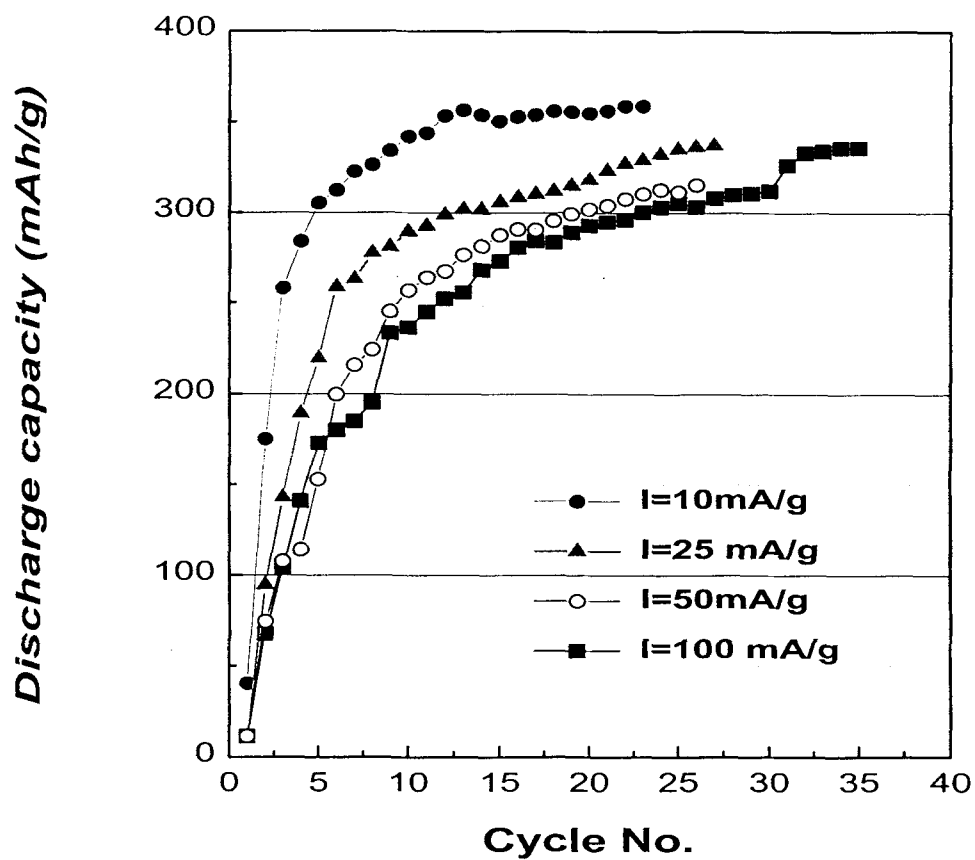


그림 82

Fig. 3-66 The change of initial activation characteristics of Zr-based alloy with variation of changing current density

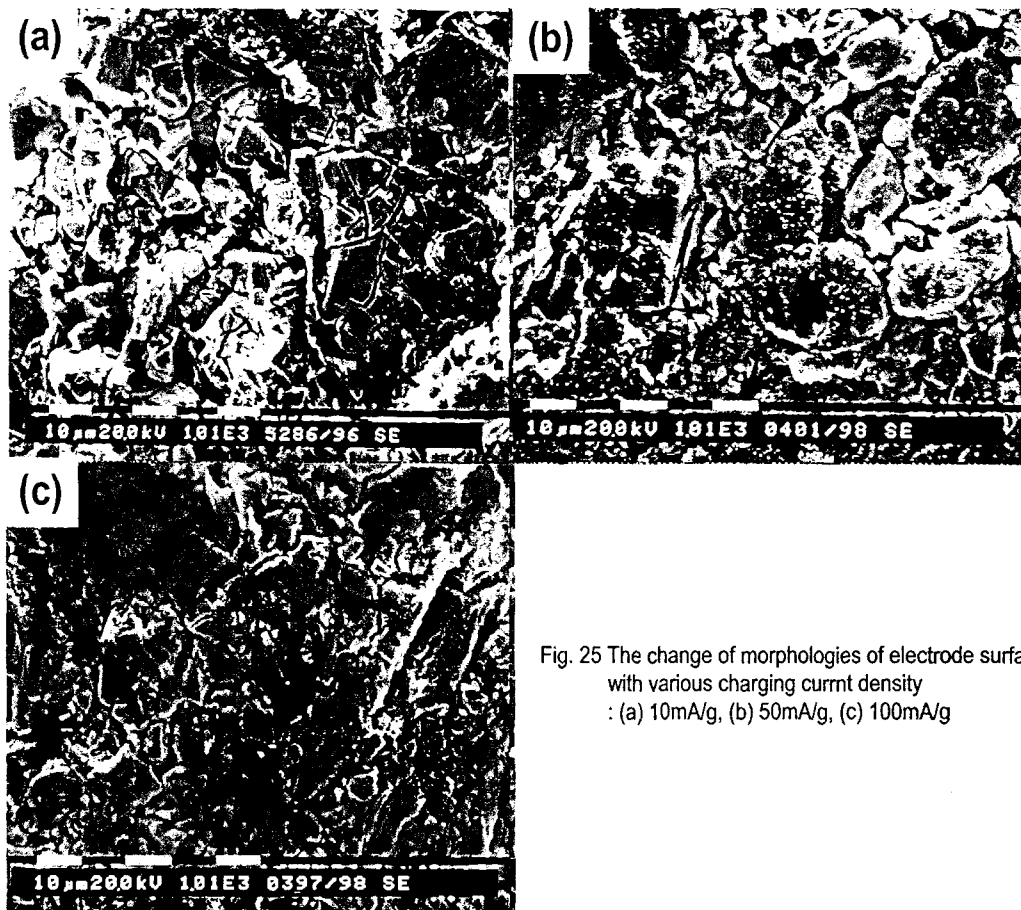


Fig. 25 The change of morphologies of electrode surface with various charging current density : (a) 10mA/g, (b) 50mA/g, (c) 100mA/g

Fig. 3-67. The change of morphologies of electrode surface with various charging current density : (a)10mA/g, (b)50mA/g, (c)100mA/g

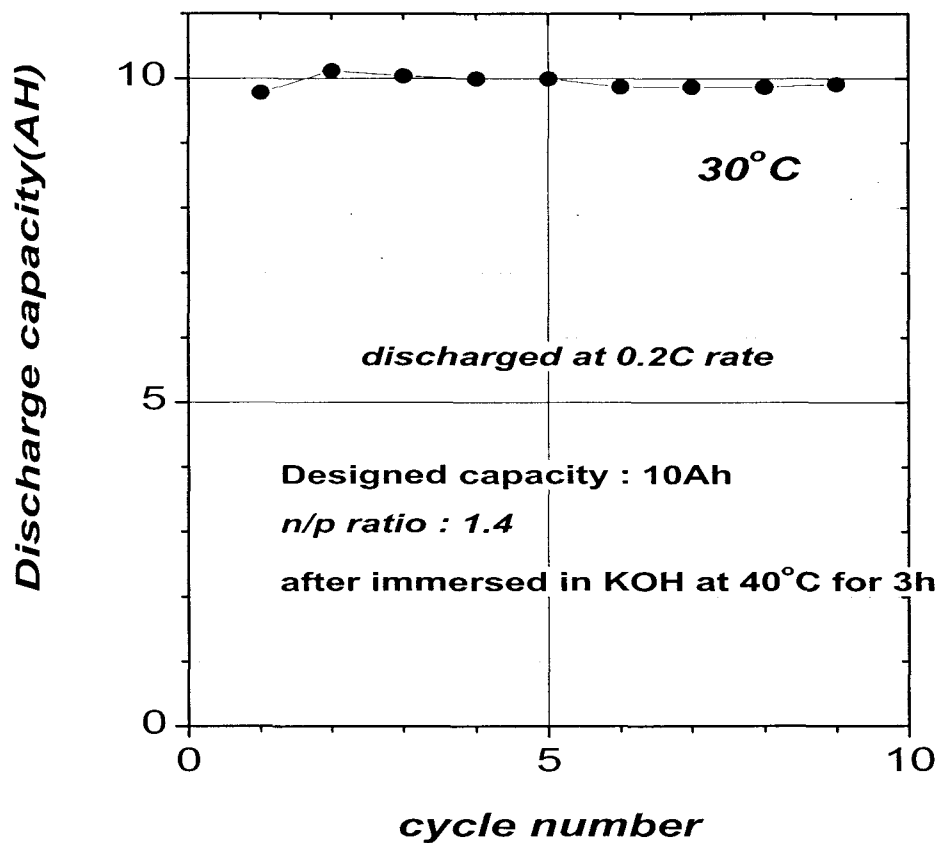


Fig. 3-68 The activation characteristics of proto-type 10Ah Ni-MH battery employing the ball-milled Zr-based alloy after immersion in KOH electrolyte at 40°C

3-3-2. 초고용량 MH (Mg,V 계) 합금계 제조 및 전기화학특성평가

3-3-2a. 고용량, 고수명 V-Ti-Cr 합금의 설계 특성평가

본 연구에서 선택한 V-Ti(V-Rich) 수소저장합금은 2개의 평탄압력(plateau pressure)을 갖는 BCC 구조의 고용체를 형성하며, 그 중 상온에서 평형 수소방출압력이 0.01 atm- 1 atm 범위에 있는 부분의 수소저장용량이 약 2wt%로써, 전지 용량으로 환산하면 약 540mAh/g에 해당하여 고용량 전지 개발에 충분한 잠재력을 갖고 있는 합금이다. 그러나 V-Ti 합금은 KOH 전해질 내에서 수소의 흡수/방출에 중요한 촉매 역할을 하는 Ni이 존재하지 않기 때문에 합금 내에 수소가 흡수되지 않고 표면에서 H₂ gas 로 evolution이 된다. 즉, V-Ti 합금자체로는 KOH 전해질 내에서 수소를 흡수/방출할 수 없다. 따라서 지금까지 많은 연구가들에 의해 V-Ti 합금을 KOH 전해질 내에서 전기화학적으로 충/방전을 이루고자 하는 연구가 진행되어져 왔다. 그 결과 V-Ti 합금 내에 Ni을 첨가하여 합금 설계를 하는 방법이 제시되었으나, V-Ti 합금에 아주 적은 양의 Ni만이 치환되더라도 합금 자체가 가역적으로 저장할 수 있는 수소저장용량이 급격히 감소함을 알 수 있었다. 따라서 이를 해결하고자 Ni을 분말 상태로 V-Ti 합금과 소결(sintering)시킴으로써 합금 표면만을 변화시켜 전해질 내에서 충/방전을 이루어 내려고 하였으나, V-Ti 합금과 Ni과의 소결로 인해 수소를 흡수하지 못하는 VN₃의 제2상 형성에 의해 가역적인 수소저장용량이 감소함을 알 수 있었다.

한편, 현재 상용화되고 있는 수소저장합금의 표면 성질을 개량하고자, 볼밀(ball-milling)을 통해 Ni이나 그 외 전극도전재등을 수소저장합금의 표면에 alloying하는 방법이 제안되고 있다. 이 경우 합금과 Ni을 ball-milling하여도 합금 내부에는 영향을 끼치지 않으면서 합금 표면에서만 Ni과 합금과의 alloying이 이루어져 전극 특성을 향상시킨다고 보고하고 있다. 즉 이와 같은 ball-milling process는 합금 내부 성질을 변화시키지 않은 채 표면 개량을 하기에 좋은 방법이라 할 수 있다.

또한 기존의 V-Ti 합금의 경우는 cycle-life 특성이 매우 나빠서 그 상용화에 큰 문제로 남아있었다. 일반적으로 기존에 개발된 V-T-Ni 합금의 경우 수십 cycles 이내에 완전히 퇴화가 되어버리는 것으로 알려져 있다. 이러한 나쁜 cycle-life 특성은 vanadium 의 KOH 전해질내로의 용출로 인한 활물질 감소와 전극 surface의 TiO₂ layer의 형성으로

인한 electro-catalytic activity 감소가 그 주된 원인으로 알려져있다. 기존의 보고에 따르면 Zr 혹은 Ti 계 합금에 있어서 Cr 의 첨가가 전해질내로의 Vanadium의 용출을 억제하였고 또한 전극표면에 Cr₂O₃ layer의 형성으로 인하여 합금내부로의 TiO₂ layer의 성장을 억제하여 전극수명을 향상시켰다고 보고되어 있다.

따라서 본 연구에서는 전해질 내에서는 전혀 수소를 흡수하지 못하지만 기체상태로 주입시 그 수소저장용량이 매우 큰 V-Ti합금에 Vanadium 대신 Cr을 치환하여 큰 수소 저장용량 특성은 유지하면서 전극수명을 향상시키는 V-Ti-Cr 합금을 개발하였으며, 또한 이때 전해질 내에서 수소 흡수/방출에 대한 촉매효과를 갖게 하기 위해 볼밀(ball-milling)을 통해 Ni을 합금 표면에 코팅함으로써 합금의 표면만을 변화시키고 그로 인해 전해질 내에서 V-Ti-Cr 합금을 충/방전 시켜 궁극적으로는 고용량, 고수명의 수소 저장합금 전극을 개발해 보고자 한다.

A. 고용량, 고수명 V-Ti-Cr 합금 개발

본 연구에서 개발된 V_{0.87}Ti_{0.13} 합금은 2 wt%의 매우 큰 가역적인 수소저장용량 특성을 지니고 있다. 따라서 본 합금에 Vanadium 대신 Cr을 치환하면서 고수명의 V_{0.87-x}Ti_{0.13}Cr_x 합금의 개발을 시도하였다. Fig.3-69 에서 보는 바와 같이 Vanadium 대신 치환되는 Cr의 양이 증가할수록 (X = 0.0~0.15) PCT curve의 plateau-pressure가 증가하고 hydrogen storage capacity 는 감소하는 것을 알 수 있다. 그리고 이때 Cr의 첨가에 따른 전극 cycle-life 특성의 향상을 살펴보기 위해서 각각의 합금에 대해서 half-cell test 를 시행해 보았다. 이때의 임의의 Ball-milling 조건은 ball-milling 시간은 20분, 이때 첨가되는 Ni-powder의 양은 활물질 대비 10 wt%, ball to powder weight 비는 6 : 1 로 고정하였다. Fig. 3-70에서 보는 바와 같이 Cr의 양이 증가할수록 (X=0.0 ~ 0.12) 전극용량은 감소하지만 cycle-life 특성은 향상되는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 치환되는 Cr의 양이

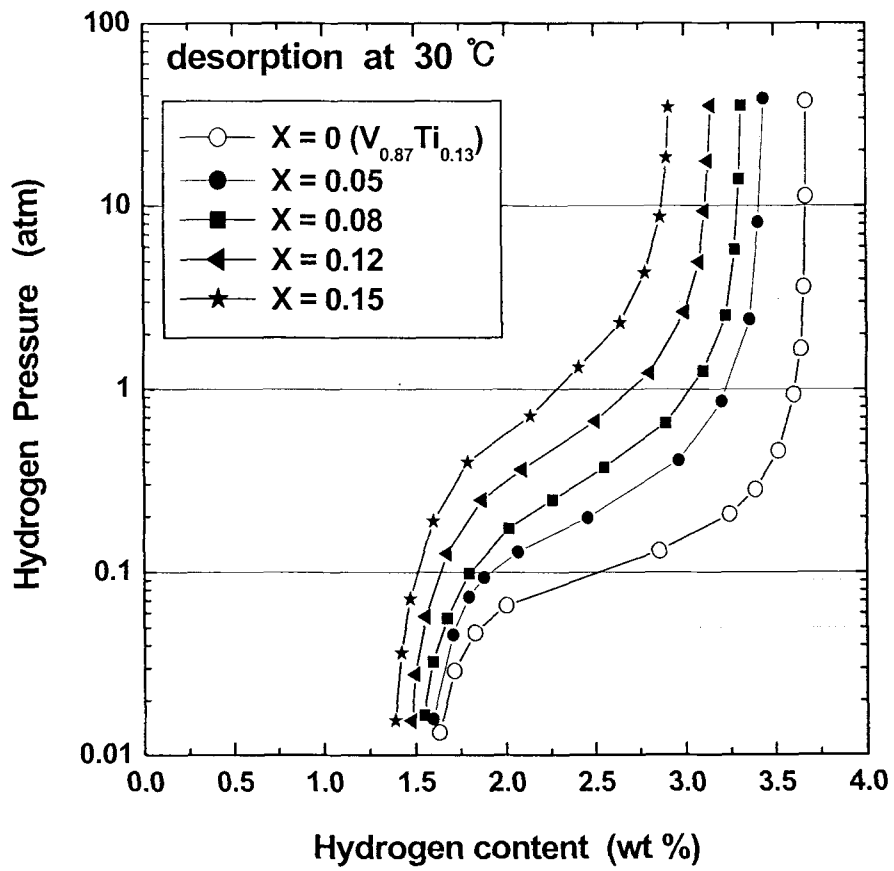


Fig. 3-69. PCT desorption curves of $V_{0.87-x}Ti_{0.13}Cr_x$ alloys

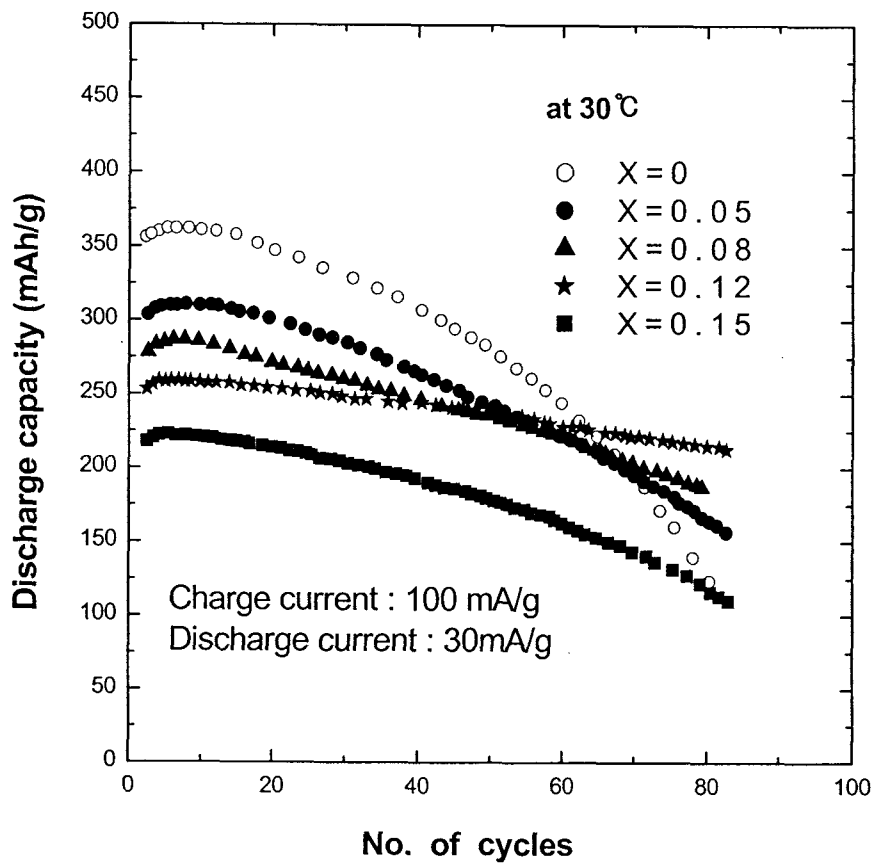


Fig. 3-70. The discharge curves at 30 °C for $V_{0.87-x}Ti_{0.13}Cr_x$ alloys

X=0.15 이상인 경우 용량감소와 더불어 cycle-life 특성도 퇴화되는 것을 볼 수 있었는데, 이러한 원인을 분석코자 XRD 측정과 SEM 분석을 시행해 보았다. XRD 측정결과 (Fig. 3-72) 치환되는 Cr 양의 증가에 따른 peak의 변화는 관측할 수 없었다. 그러나 SEM image 분석결과 치환되는 Cr 양이 X=0.15의 경우 합금의 grain-boundary를 따라서 새로운 제 2상이 형성되는 관찰할 수 있었고, 이러한 제 2상은 V-Cr 상임을 확인하였다. 기존의 보고에 따르면 제2상의 형성은 multi phase의 galvanic coupling 효과에 의해 제2상의 선택적인 부식 및 용출반응을 야기시켜 cycle-life 특성을 퇴화시킨다고 하였다. 따라서 본 실험의 half-cell test 결과도 이러한 원인에 따른 것으로 사료되면, 이러한 결과로부터 V-Ti 합금에 첨가되는 Cr의 양은 12 at%로 고정하였으며, 이때의 합금조성은 $V_{0.75}Ti_{0.13}Cr_{0.12}$ 이다.

앞의 결과에서 보는 바와 같이 고용량 V-Ti 합금에 Cr의 첨가는 수소저장용량의 감소 및 방전용량의 감소를 야기시켰다. 따라서 이러한 용량의 감소를 회복시키기 위해서 V/Ti ratio를 변화를 통한 합금개발을 시도하였다. Fig. 3-73는 Vanadium 대신에 Titanium을 치환시킴에 따른 PCT curves 거동을 나타내고 있다. Ti의 양이 증가할수록 ($Y=0.0 \sim 0.7$) plateau-pressure는 감소하면서 수소저장용량이 증가하는 경향을 관찰할 수 있었고 최대 2wt%의 가역적인 수소저장용량을 지니는 수소저장합금을 개발할 수 있었다. 그러나 치환되는 Ti의 양이 $Y=0.09$ 이상이 되었을 경우는 가역적인 수소저장용량이 saturation 되면서 더 이상의 용량의 증가를 관찰할 수는 없었다. 이 경우에 있어서도 앞서와 마찬가지로 half-cell test를 통한 각 합금의 방전용량 및 cycle-life 특성을 살펴보았다. (Fig. 3-74) Vanadium 대신 치환되는 Ti 양이 증가할수록 방전용량은 증가하면서, 앞서의 Cr의 첨가에 따라 향상된 cycle-life 특성은 유지되는 것을 알 수 있었다. 그러나 치환되는 Ti 양이 $Y=0.09$ 에서 cycle-life 특성이 퇴화되는 거동을 나타내었으며, 이러한 결과로부터 Ti의 치환량은 0.07at%로 최적화하였다. 따라서 최종적인 고용량, 고수명의 V-Ti-Cr 합금은 $V_{0.68}Ti_{0.20}Cr_{0.12}$ alloy로 선정하였다.

B. 다양한 Ni powder를 이용한 surface modification

기존의 보고에 따르면 구형의 metal powder 보다는 flake typed powder가 surface coverage area가 증가한다고 하였으며 이를 통하여 본 실험의 ball-milling시 surface

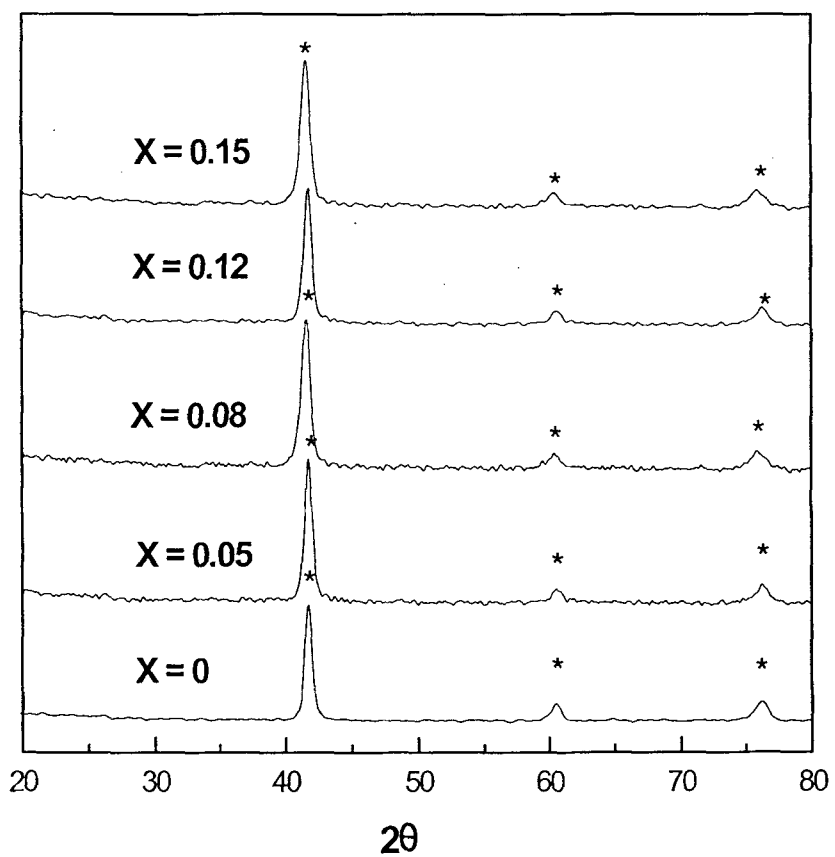


Fig. 3-72. XRD patterns of $V_{0.87-x}Ti_{0.13}Cr_x$ ($X=0, 0.05, 0.08, 0.12, 0.15$) alloys

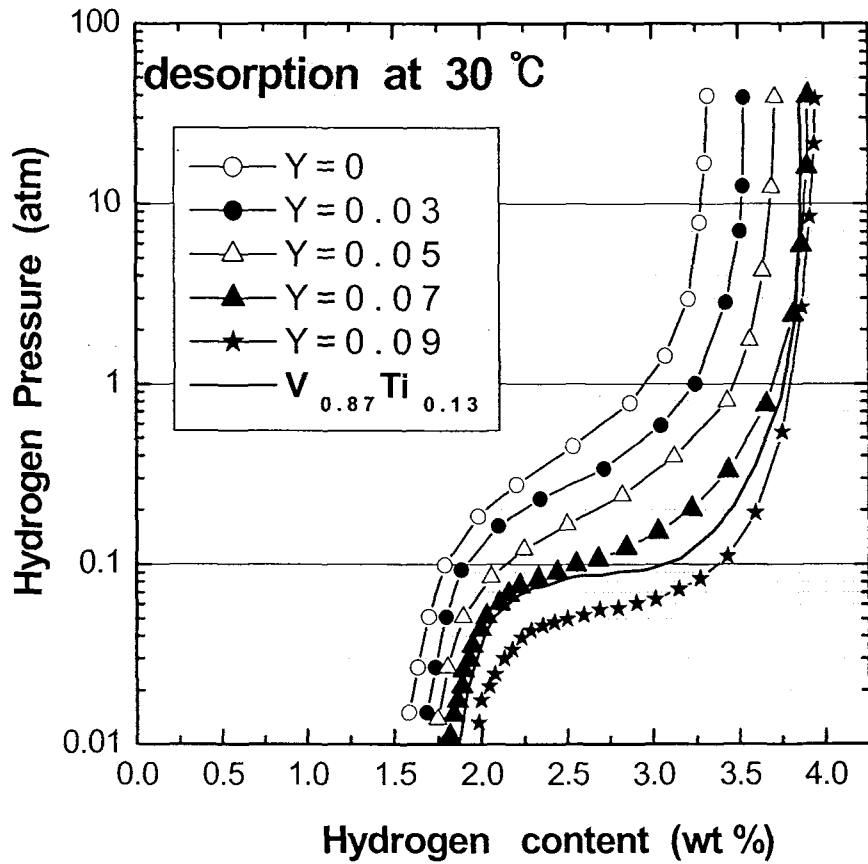


Fig. 3-73. The PCT desorption curves of $V_{0.75-Y}Ti_{0.13+Y}Cr_{0.12}$ alloys for various Ti contents at 30 °C

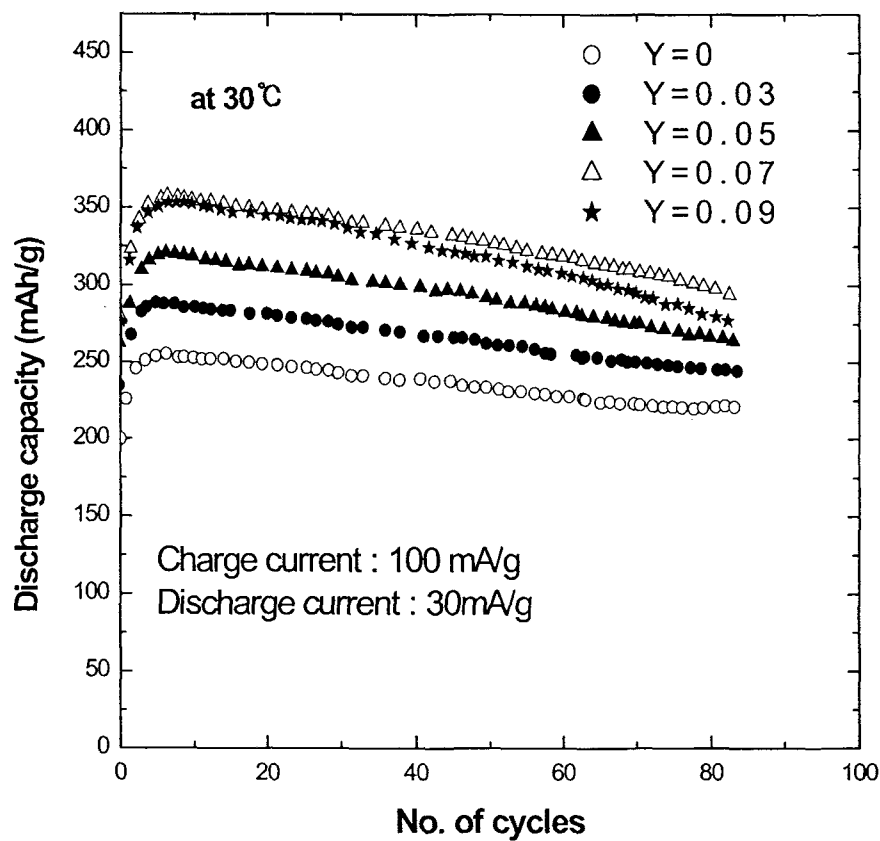
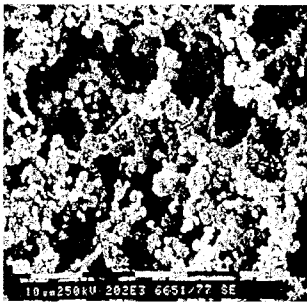


Fig. 3-74. The cycle lifes at 30 °C for $V_{0.75-Y}Ti_{0.13+Y}Cr_{0.12}$ alloy electrodes with respect to the substituted Ti content

coverage area가 큰 Ni powder를 이용한다면 방전효율이 증가할 것으로 기대하였다. 따라서 본 실험에서는 일반 spherical typed Ni 이외에 표면적이 큰 Flake typed and Filamentary typed Ni powder를 이용하여 개발된 $V_{0.68}Ti_{0.20}Cr_{0.12}$ 합금의 표면을 surface modification 하여 용량 증가 효과를 살펴보았다. Fig. 3-75은 각 Ni powder의 SEM images로서 Filamentary typed Ni 의 경우 다른 두 Ni powder보다 약 수백배에서 수십 배 정도 표면적이 큰 것을 알 수 있다. Fig. 3-76은 각 Ni powder를 이용한 surface modification 시 방전용량을 나타내는 데이터로서 이때 임의의 ball-milling 조건은 ball-milling 시간은 20분, 이때 첨가되는 Ni-powder의 양은 활물질 대비 10wt%, ball to powder weight 비는 6 : 1 로 고정하였다. 실험결과로부터 예상대로 표면적이 가장 큰 Filamentary typed Ni을 이용한 surface modification 시 405 mAh/g 의 가장 큰 방전용량을 얻을 수 있었다. 그러나 본 실험은 임의의 ball-milling 조건을 통해서 얻은 결과로서 실험조건 최적화 과정을 거친다면 더욱 증가된 방전용량을 얻을 수 있을 것으로 예상하였고, 따라서 ball-milling 최적화 과정을 실험을 수행하였다. 아래의 Fig. 3-77 (a), (b)은 각각 첨가되는 Ni powder 양과 ball-milling 의 시간의 최적화 과정으로서 최종적으로 활물질 대비 7 wt% Filamentary Ni powder 와 25 분 ball-milling 실험시 최대의 방전용량을 얻을 수 있었으며, 그 때의 방전용량은 460 mAh/g으로서 이 값은 기존에 보고된 V based alloy 합금 중에서 가장 큰 방전용량을 나타내고 있다.

C. $V_{0.68}Ti_{0.20}Cr_{0.12}$ alloy의 Cycle life 특성 및 분석

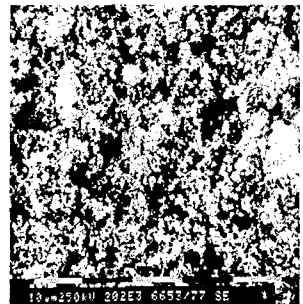
Fig. 3-78 은 본 실험을 통해 개발된 $V_{0.68}Ti_{0.20}Cr_{0.12}$ alloy 전극과 기존에 개발된 V-Ti-Ni alloy 전극의 cycle life 특성의 비교를 보여주고 있다. 기존의 V-Ti-Ni alloy 전극의 경우 100 cycle 이내에 거의 완전 퇴화가 이루어지는 것을 볼 수 있다. 그러나 $V_{0.68}Ti_{0.20}Cr_{0.12}$ alloy 전극의 경우는 200 cycles 까지 초기용량의 약 80 %를 유지하는 매우 향상된 전극수명을 보여주고 있다. 이와 같은 전극수명 향상의 원인을 살펴보고자 먼저 KOH 전해질내에서 $V_{0.68}Ti_{0.20}Cr_{0.12}$ alloy의 분극곡선 측정을 수행하였다.(Fig. 3-79) 그 결과 $V_{0.68}Ti_{0.20}Cr_{0.12}$ alloy의 open circuit voltage는 -0.656 V (vs. Hg/HgO)로 Ni-MH 전지의 working voltage region보다 cathodic polarization region 에 위치한 것을 확인하였고, 이는 전극의 부식저항성이 우수함을 보여주고 있다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3-75. SEM images and surface area of various Ni.

(a) Sphere-typed Ni powder (0.0127 m²/g)

(b) Flake-typed Ni powder (0.542 m²/g)

(c) Filamentary-typed Ni powder (7.18 m²/g)

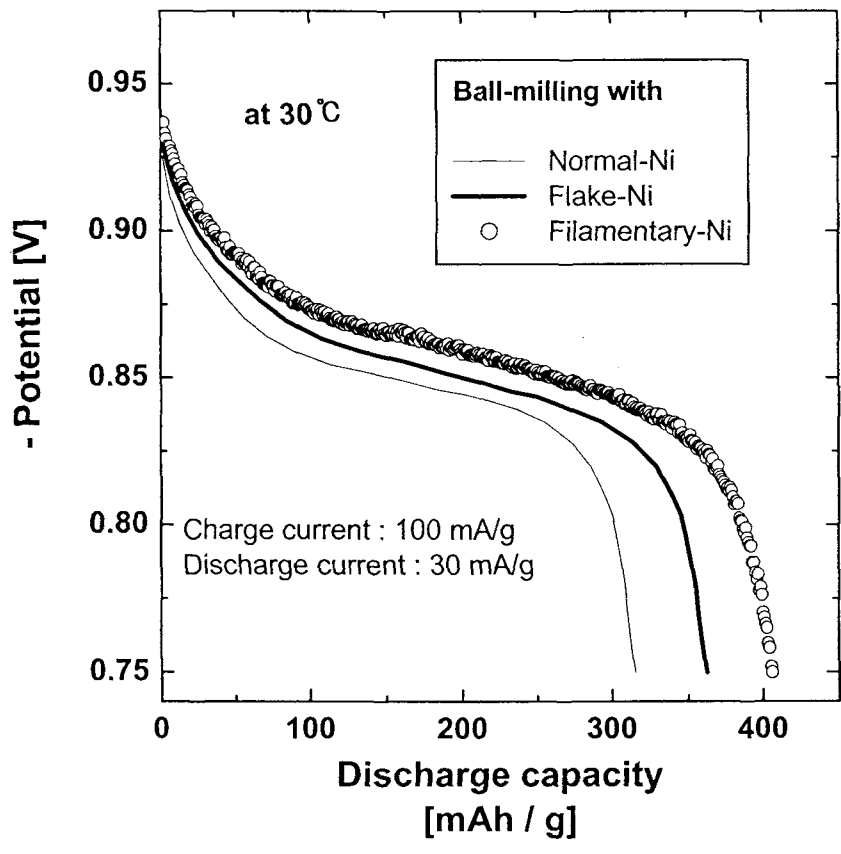


Fig. 3-76. The discharge capacity of ball-milled alloys with various Ni powder

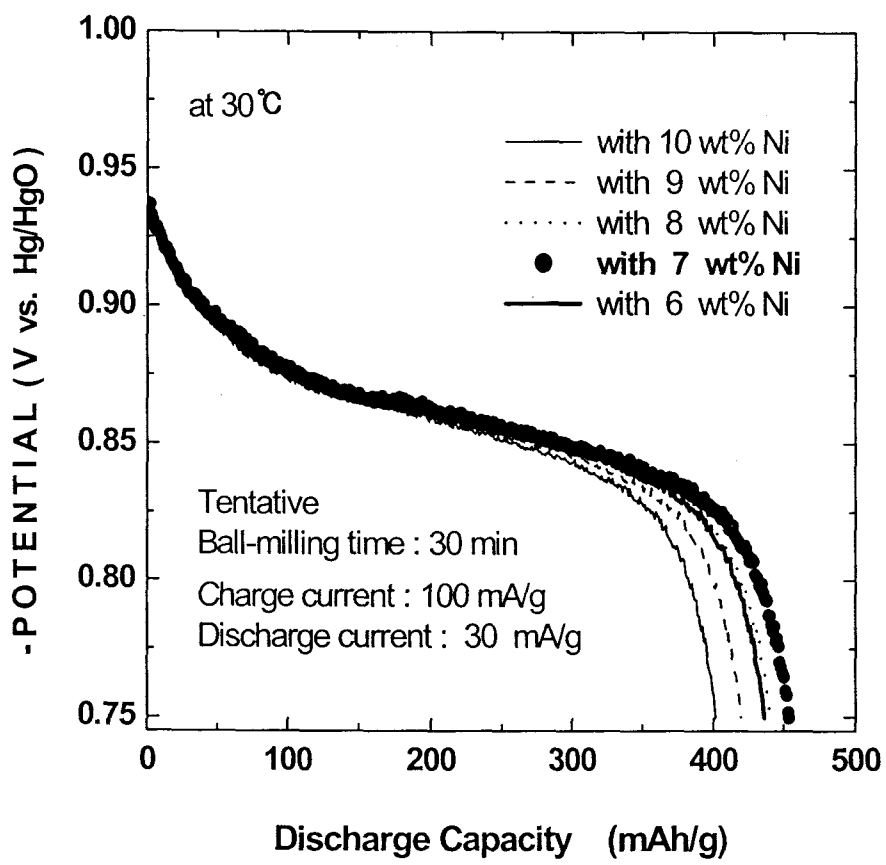


Fig. 3-77. The optimization of ball-milling conditions (ball-milling time, and Ni content) with filamentary typed Ni (a) Ni-content

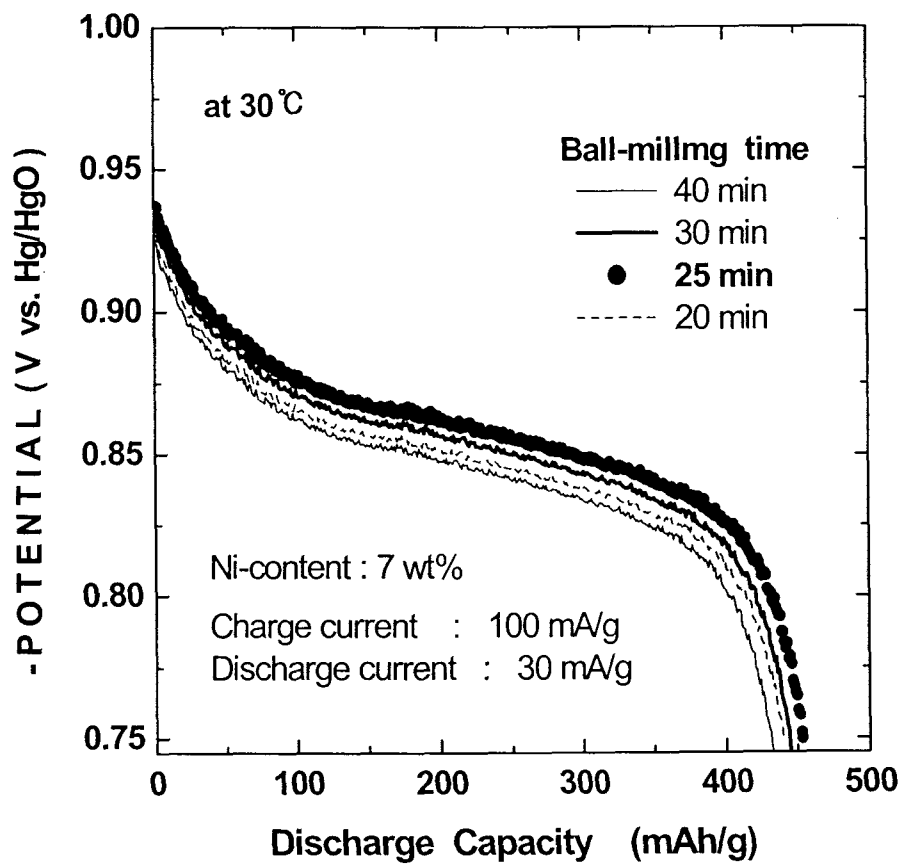


Fig. 3-77. (b) ball-milling time

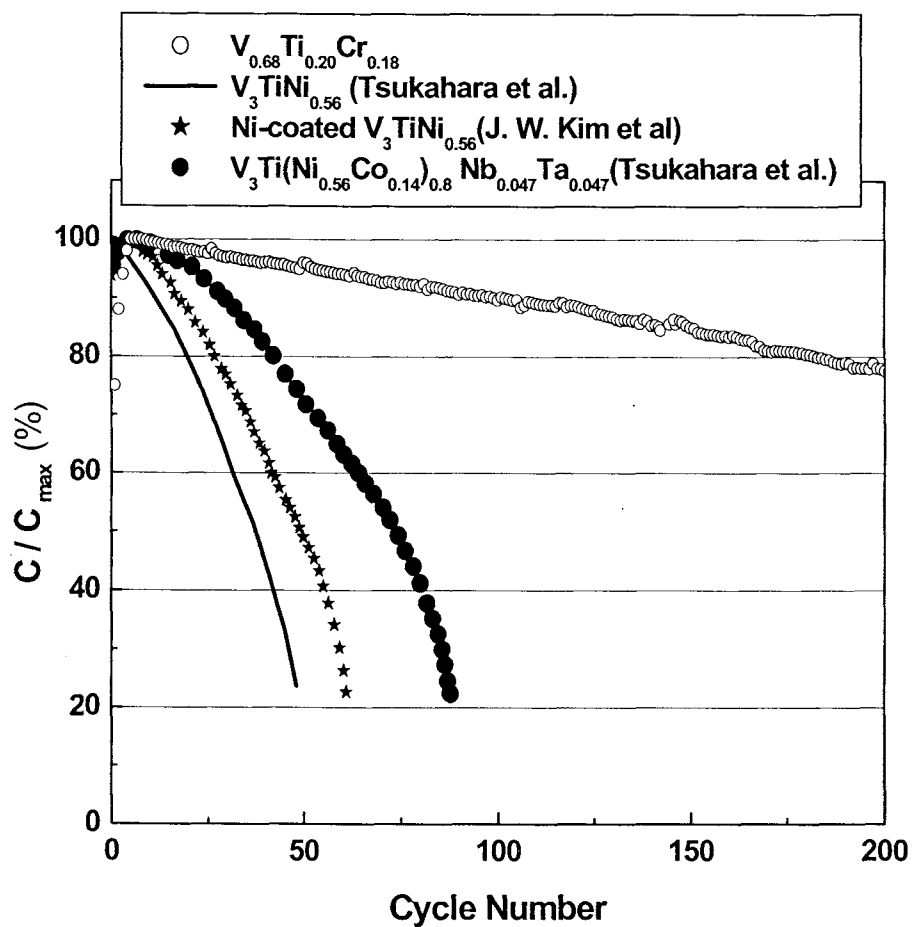


Fig. 3-78. The cycle-life for the ball-milled $V_{0.68}Ti_{0.20}Cr_{0.12}$ alloy electrode with filamentary typed Ni

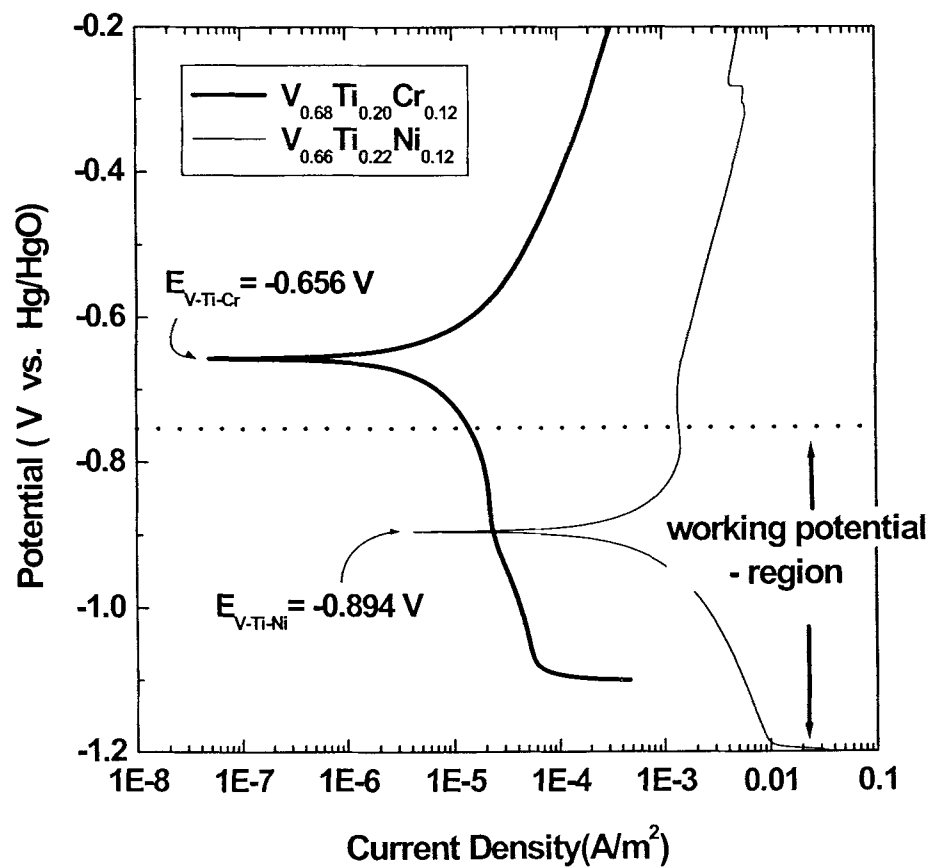


Fig. 3-79. The polarization curves of $V_{0.68}Ti_{0.20}Cr_{0.12}$ and $V_{0.66}Ti_{0.22}Ni_{0.12}$ alloy electrode in KOH electrolyte

Table 3-5 은 KOH 전해질내의 ICP 분석결과로 100 cycles이 진행된 $V_{0.68}Ti_{0.20}Cr_{0.12}$ alloy 전극의 경우가 Vanadium의 KOH 전해질내로의 용출이 훨씬 억제되었음을 알 수 있었다. 따라서 이상의 결과로부터 V-Ti 합금의 Cr 치환은 KOH 전해질내로의 Vanadium의 용출을 억제하는데 매우 효과적이었다는 것을 알 수 있었다. 이는 전극 퇴화의 한 원인인 활물질 감소를 억제함으로써 본 전극의 우수한 수명특성을 설명할 수 있었다.

Fig. 3-80는 각각 100 cycles이 진행된 $V_{0.68}Ti_{0.20}Cr_{0.12}$ alloy 전극과 59 cycles이 진행된 $V_{0.66}Ti_{0.22}Ni_{0.12}$ alloy 전극의 Electrochemical Impedance Spectra (EIS) 측정결과를 보여주고 있다. $V_{0.68}Ti_{0.20}Cr_{0.12}$ alloy 전극의 경우 전극의 surface property가 매우 개선되었음을 알 수 있었고, 이를 통하여 전극표면의 TiO_2 layer의 형성이 억제되었음을 예상할 수 있었다. 이를 보다 자세히 살펴보고자 앞서와 동일한 두 전극에 대해 AES depth profiles을 측정해 보았다. (Fig. 3-81(a),(b)) 그 결과 $V_{0.68}Ti_{0.20}Cr_{0.12}$ alloy 전극의 경우 훨씬 많은 cycles이 진행되었음에도 전극표면의 oxygen content 가 현저히 감소하였음을 확인할 수 있었고, 이를 통하여 Cr 치환을 통하여 전극표면의 TiO_2 layer의 형성이 억제되어 전극 수명이 향상되었음을 알 수 있었다.

3-3-2b. 고용량 Mg계 합금의 특성 평가

Mg계 수소저장합금의 경우 이론적인 전극의 방전용량이 1000mAh/g (Mg_2Ni) 으로 여느 합금과는 비교되지 않는 큰 방전용량을 가지고 있으며 또한, Mg이 지구상에 풍부히 존재하는 원소이므로 가격 면에서도 매우 저렴한 장점을 가지고 있다. 그러나, 수소를 가역적으로 흡/방출 하기 위해서는 작동온도가 $350^{\circ}C$ 이상이 되어야하고, 따라서 상온에서는 그 속도가 매우 느린 단점이 있다. 특히, 결정질 Mg_2Ni 의 경우 상온에서 방전용량이 126mAh/g으로 매우 낮아 실제 Ni/MH anode 전극으로 사용할 수 없다.

최근 들어 많은 연구자들에 의해 Mg계 합금이 연구된 결과, Mg과 Ni을 ball milling을 하여 비정질상을 갖는 합금($Mg_{50}Ni_{50}$)을 제조하여, 상온에서 방전 용량을 400mAh/g 으로 향상시켰으며, 또한 Mg_2Ni 에 Ni을 넣고 ball milling하여 636mAh/g

	$V_{0.68}Ti_{0.20}Cr_{0.12}$ (100 cycles 후)	$V_{0.60}Ti_{0.20}Ni_{0.11}Hf_{0.05}Mn_{0.04}$ (30 Cycles 후)
V	15.6	127.7
Ti	2.0	2.5

Table. 3-5. ICP analysis of $V_{0.68}Ti_{0.20}Cr_{0.12}$ and conventional V-Ti-Ni alloy electrode in KOH electrolyte with 100 and 30 cycling

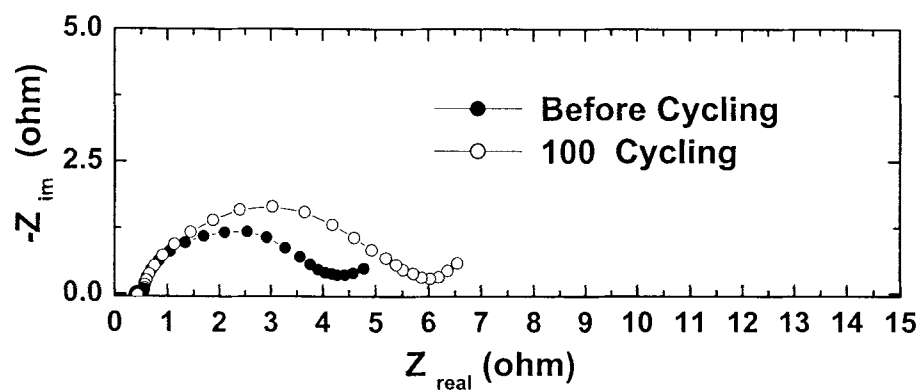
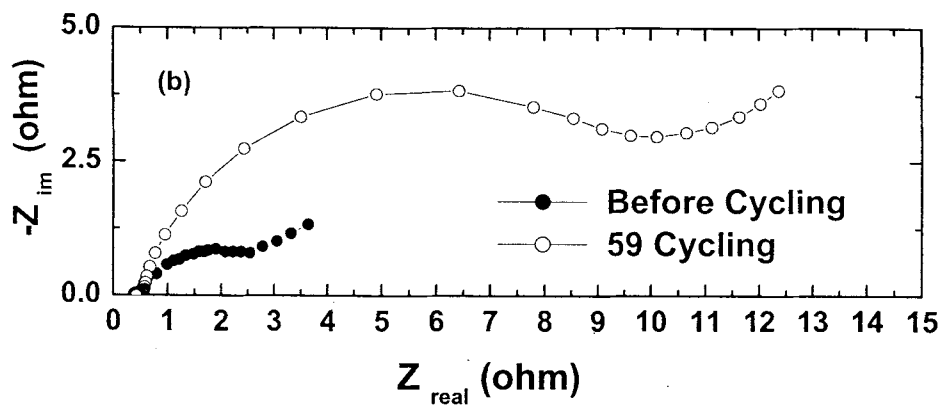


Fig. 3-80. The area normalized EIS analyses of (a) $V_{0.68}Ti_{0.20}Cr_{0.12}$ and (b) Ni-coated $V_{0.66}Ti_{0.22}Ni_{0.12}$ alloy electrode

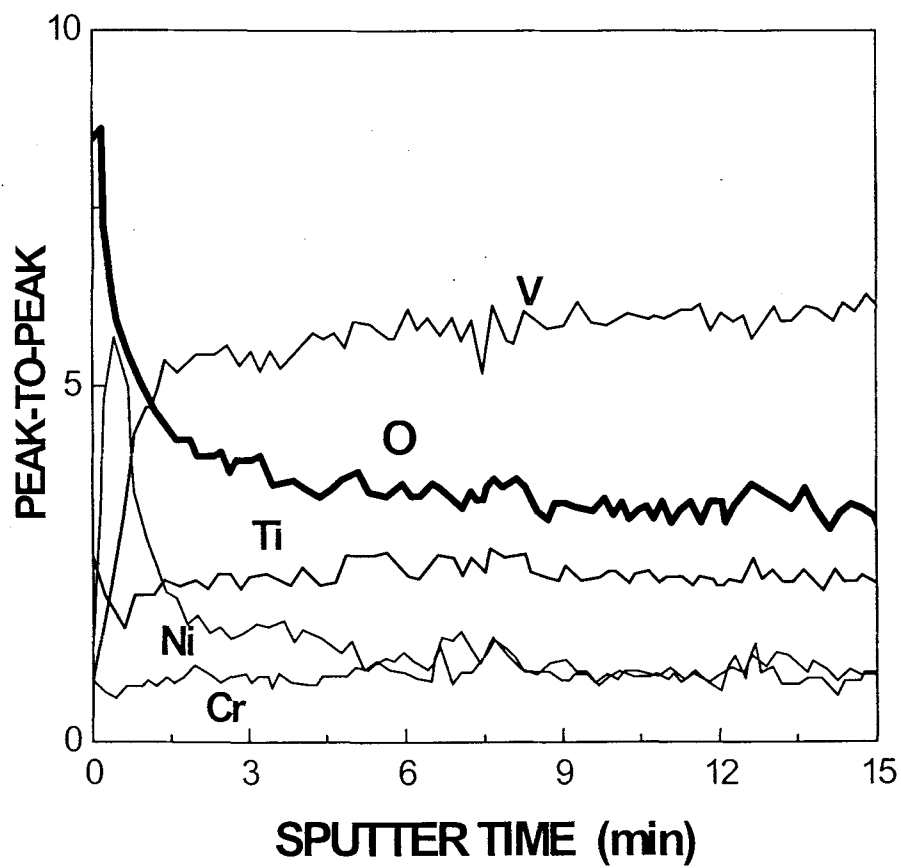


Fig. 3-81. AES depth profiles of the alloys with cycling (a) $V_{0.68}Ti_{0.20}Cr_{0.12}$

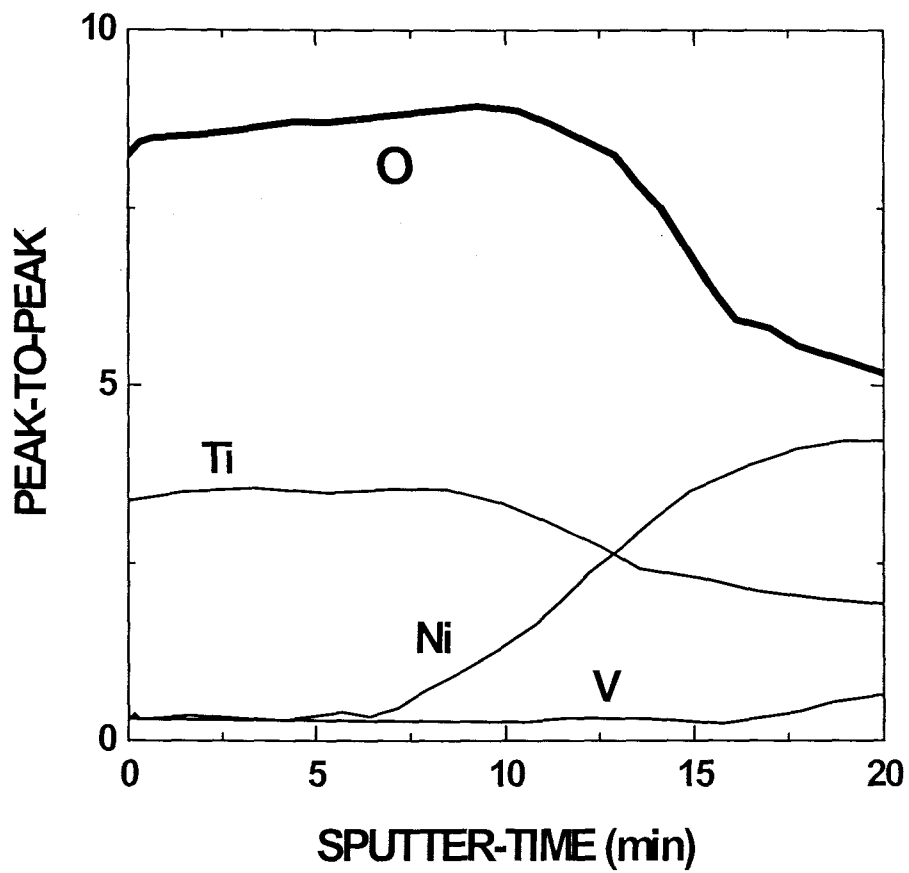


Fig. 3-81. (b) Ni-coated $V_{0.66}Ti_{0.22}Ni_{0.12}$ alloy electrode

고용량을 가지는 비정질 Mg계 합금을 제조하였다.

이와 같은 상온에서의 방전용량 향상에도 불구하고, Mg은 산화가 매우 잘 되는 금속이기 때문에 실제 전해질로 사용되는 6M KOH 수용액 내에서는 급격한 산화로 인해 cycle life 가 크게 저하되는 단점을 가지고 있다. 특히, 10 cycle 이후 초기 방전용량의 거의 80%를 손실하게 되어 실제 전극으로 사용 할 수 없다. 기존에의 보고된 Mg계 합금의 퇴화 원인으로는 전극의 충/방전시에 합금의 표면에 형성되는 두꺼운 $Mg(OH)_2$ 에 의한 것으로 보고되고 있다. $Mg(OH)_2$ 의 경우, 수소의 저장 능력이 없고, 수소의 분해 및 이동을 저하시키는 물질로 알려져 있다. 따라서, Mg계 합금의 퇴화 기구가 이와 같은 $Mg(OH)_2$ 형성에 의한 것으로 예상하고 있지만, 정확한 퇴화의 원인이 AB_5 계 수소저장합금과 같은 활물질 감소에 의한 것인지, 혹은 AB_2 계 수소저장합금과 같이 전극표면의 성질 저하에 의해 생기는 것인지 아직까지 명확하게 규명되지 않은 상태이며, 또한 수소의 흡/방출시 비정질 구조의 변화에 대해서도 아직까지 그 연구가 미비한 상태이다.

따라서, 본 연구에서는 수소 흡수량이 매우 큰 Mg계 수소저장합금의 퇴화의 기구를 규명하고, 이것을 바탕으로 하여 전극 수명을 향상 시켜 궁극적으로 고용량, 고수명의 Mg계 수소저장합금을 개발하고자 한다.

A. 고용량 Mg계 합금 개발을 위한 조건 설정 및 고찰

고용량 Mg계 합금을 제조하기 위하여 변수의 조절이 쉽고, 그 효과가 큰 Mg_2Ni 에 첨가되는 Ni의 량과 ball milling 시간을 변수로 잡고 ball milling 조건을 잡도록 하였다.

첫째, Mg_2Ni 에 첨가되는 Ni의 량을 조절하기 위해서는 기존에 보고된 자료를 바탕으로 조건을 잡도록 하였다. Fig. 3-82에서 보는 바와 같이 Mg_2Ni 에 첨가되는 Ni의 량이 증가할수록 초기 방전용량이 증가하다가 점차 방전용량이 감소하는 경향을 보이고 있다. 즉, Mg_2Ni 과 Ni이 원자비로 1:1인 경우가 최고의 방전용량을 나타내었으며, 이때의 합금은 $Mg_{50}Ni_{50}$ 의 비정질 구조를 나타내고 있다. 이것을 무게비로 환산한다면 Mg_2Ni 에 70wt% Ni을 첨가한 후 ball milling한 조성과 같다고 볼 수 있다. 따라서, Mg_2Ni 과 Ni을 1:1 원자비로 하여, $Mg_{50}Ni_{50}$ 의 합금을 제조하였다.

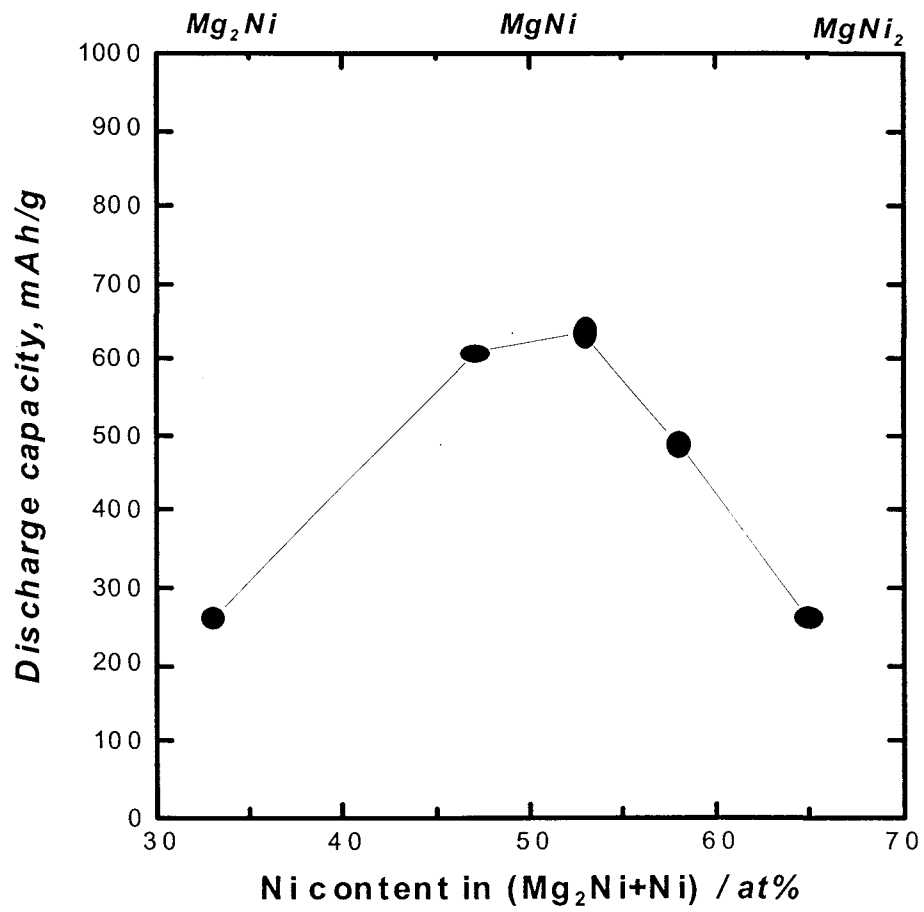


Fig. 3-82 Effect of Ni content in (Mg₂Ni+Ni) on discharge capacities

둘째, ball milling 시간을 조절하기 위하여 ball milling 시간에 따라서 합금의 시편을 채취한 후 각각의 XRD 구조와 방전용량을 측정하였다. Ball milling 시간이 증가함에 따라 방전용량이 점차 증가됨을 볼 수 있다. Fig. 3-83 에서 보이는 바와같이 ball milling 시간이 60시간 이후로는 방전용량의 증가가 거의 관찰되지 않고 saturation됨을 관찰 할 수 있었다. 따라서, 최적의 ball milling 시간으로 60시간을 선택하였다.

Fig. 3-84 에서는 Ball milling 시간에 따른 XRD pattern을 나타내었다. XRD pattern 분석 결과 ball milling 시간이 증가할수록 XRD peak 이 점점 broad해 지는 것을 관찰 할 수 있었다. 이것은 ball milling 시간이 증가함에 따라 점차 grain size 가 감소하면서 비정질화 되어 가는 것을 보여준다. 60시간 ball milling 한 후 합금의 미세구조를 좀더 자세히 살펴보기 위하여 SEM 및 TEM 분석을 행하였다. Fig. 3-85 에서 보는 바와 같이 Diffraction pattern이 diffused hollow ring으로 나타나는 것을 보아서 amorphous 구조를 나타내고 있음을 알 수 있으며, 또한 SEM 분석 결과 ball milling 시간이 증가할 수록 합금 분말의 크기가 점차 작아지는 것을 관찰 할 수 있었다. 또한 이러한 비정질 particle 들이 agglomeration 되어 있는 것도 관찰 할 수 있었다.

B. Mg계 합금의 퇴화 기구 고찰

본 연구에 사용되고 있는 MgNi 합금은 ball milling을 통해 비정질화 되었으며, 그로 인해 상온에서 큰 수소저장능력을 지니게 된다. 만일 이와 같은 비정질 구조가 수소의 흡/방출에 따라 결정질로 바뀌게 된다면 이는 Mg계 합금 퇴화의 한 원인을 제공하게 될 것이다. 따라서 이와 같은 급속한 Mg계 합금의 퇴화 원인을 규명하기 위해 먼저 수소 흡/방출에 의한 비정질에서 결정질로의 구조의 변화를 XRD 분석을 통해 살펴보았다.(Fig. 3-86). 그 결과 방전 용량이 크게 감소한 8 cycle이 진행하더라도 합금의 구조는 큰 변화 없이 비정질 구조를 안정하게 유지하고 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 Mg계 수소저장합금의 cycle에 따른 비정질 구조 변화를 DSC 분석을 통해 좀 더 자세히 살펴보았다. 그 결과 as cast 상태의 합금의 결정으로의 transition temperature가 423°C 이고, 8cycle 이후의 합금의 transition temperature가 426°C로 거의 변화가 없음을 알 수 있다.(Fig. 3-87)

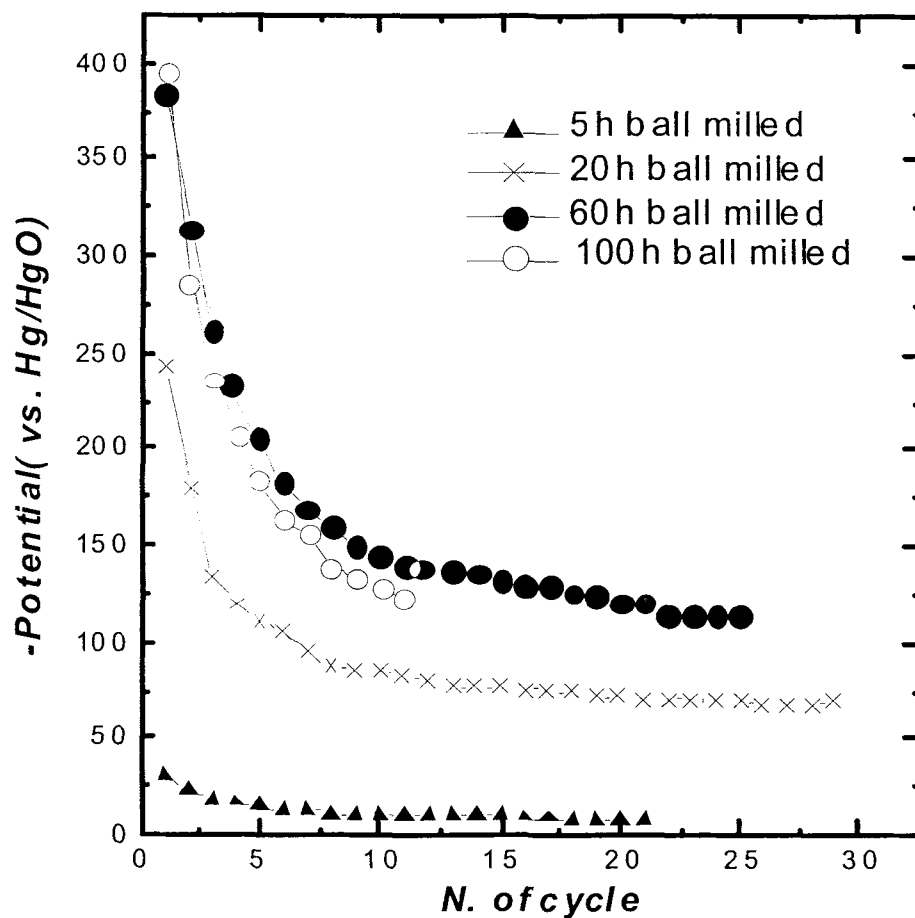


Fig. 3-83 Cycle properties of MgNi alloy with various ball milling time

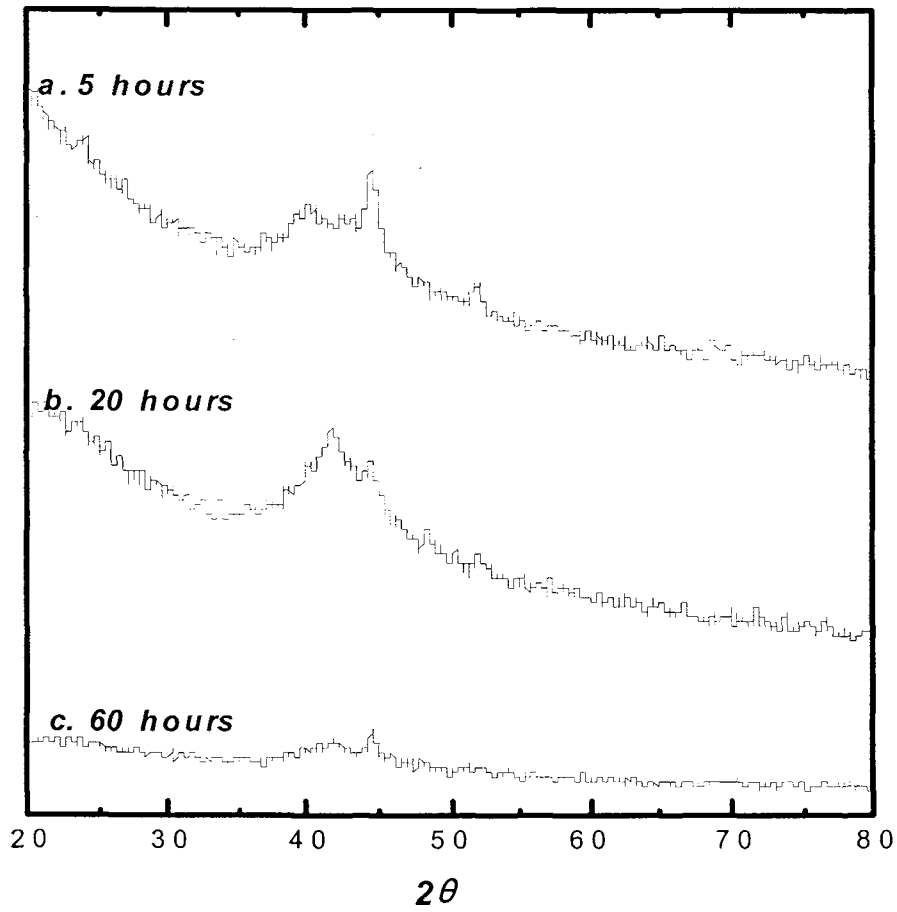


Fig. 3-84 XRD pattern of MgNi alloy with various ball milling time



Fig. 3-85 TEM image & diffraction pattern of ball-milled MgNi alloy

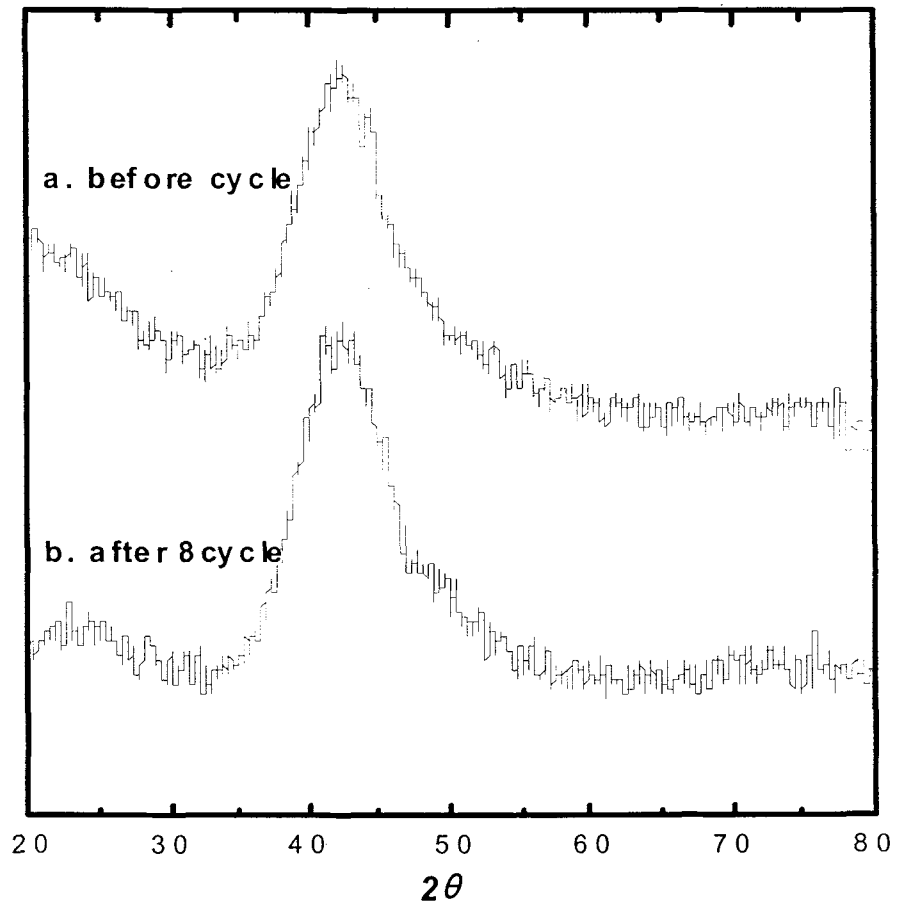


Fig. 3-86 XRD patterns of MgNi alloys before and after cycling

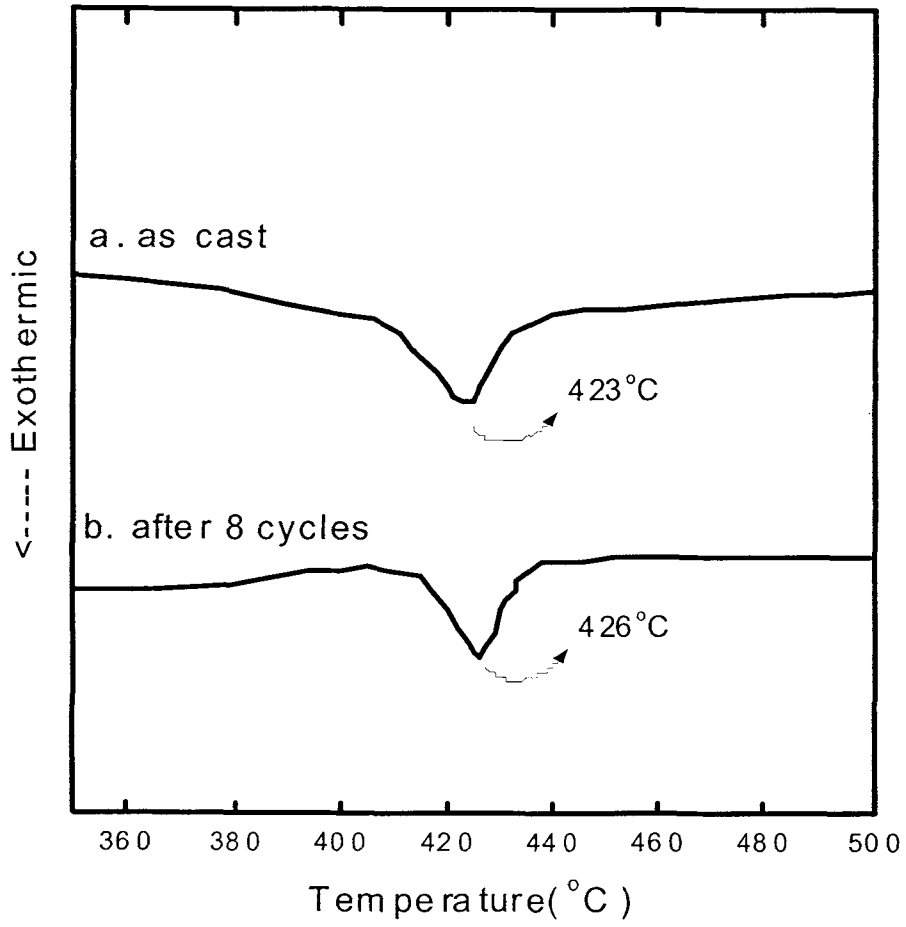


Fig. 3-87 DSC results of MgNi alloys before and after cycling

이때 두 합금을 대상으로 40. 0°C와 440°C에서 XRD 분석을 한 결과 as cast 합금의 경우 반응온도(423°C) 이후에 결정질 peak이 크게 증가함을 관찰할 수 있었다(Fig. 3-88). 따라서, cycle이 진행되더라도 합금 구조의 변화는 없으며, 결국 합금의 내부 특성과 합금 퇴화와는 큰 관계가 없는 것으로 생각된다.

Cycle에 따른 E.I.S.(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 분석을 행한 결과 Fig. 3-89에서 보이는 바와 같이 전극의 표면에서 큰 반응 저항(R_{ct})성분이 존재하는 것을 알 수 있으며, 8cycle 후 저항의 성분이 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 또한, CV 측정 결과 absorption peak 과 desorption peak 이 cycle이 진행함에 따라 점차 감소되는 것을 알 수 있다.(Fig. 3-90). 이는 cycle이 진행됨에 따라 표면에서의 전극 저항이 증가함을 의미하는 것으로 이를 현상학적으로 살펴보기 위하여 cycle 진행 후 표면을 A.E.S. 분석을 통해 관찰하였다. Fig. 3-91에서 알 수 있듯이 cycle이 진행된 후 MgNi 합금 표면에는 두꺼운 Mg-oxide가 생성되어 있는 것을 관찰 할 수 있다.

위 결과들을 종합해 볼 때 cycle이 진행되면서 합금 표면에 형성되는 Mg-oxide가 합금의 표면 특성을 저하시키며, 이로 인해 Mg계 합금의 퇴화가 발생하는 것으로 생각되어 진다.

C. 표면 개량을 통한 고용량, 고수명 Mg계 합금 개발

앞서의 실험 결과로부터 Mg계 수소저장합금 전극의 퇴화는 표면에 생성되는 두꺼운 Mg-oxide에 의한 것임을 알 수 있었다. 따라서, 고용량, 고수명 Mg계 합금을 개발하기 위해서는 표면 개량을 통해 전극 특성을 향상시켜야 한다. 그 한가지 방법으로 본 실험에서는 먼저 표면 코팅 방법을 행하였다.

표면 코팅은 기존 합금 제조 시 사용했던 ball mill 장치를 이용하였다. 표면에 코팅할 재료의 criteria로는 다음과 같이 catalytic activity를 가지고 있는 물질과 표면에 얇은 oxide 피막을 생성하여 특성이 나쁜 Mg-oxide을 대체할 수 있는 물질들을 선정하였다. Catalytic activity를 가지고 있는 물질로는 RuO_2 , Ni 등을 사용하였으며, 표면에 산화막을 만들어 주는 물질로는 Ti을 사용하였다. alloying이 되지 않고 표면을 골고루 코팅하기 위해서, 150rpm의 저속으로 짧은시간 즉, 10 시간 동안 표면 코팅을 실시하였다.

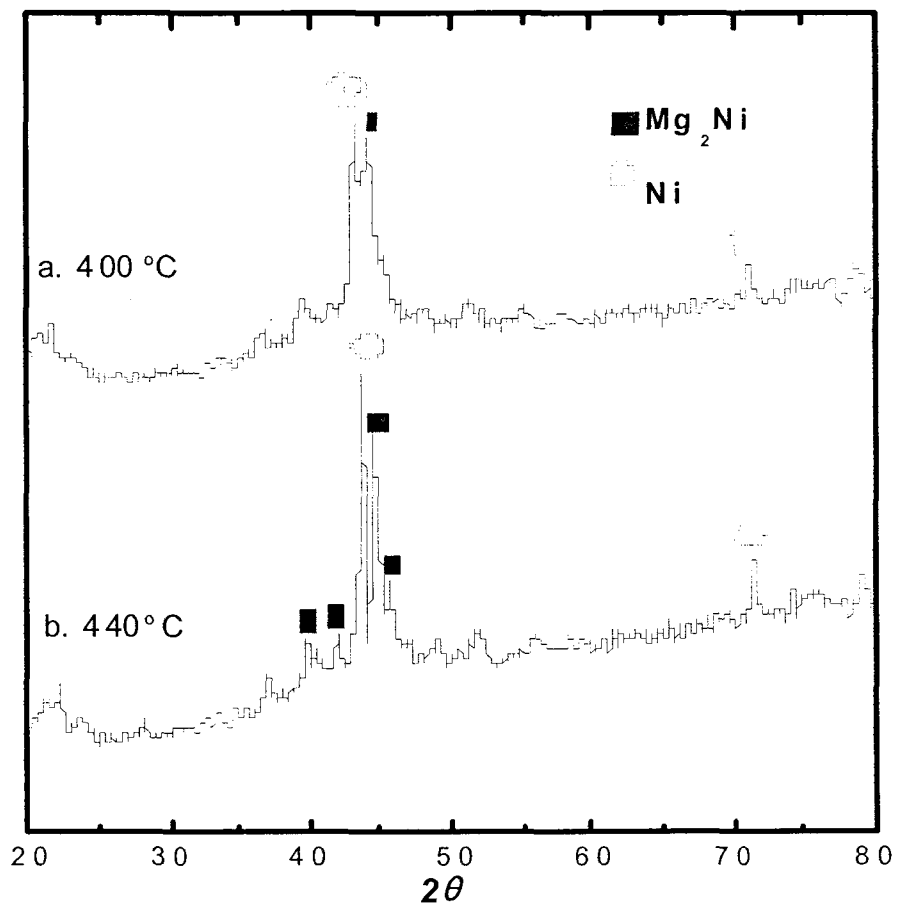


Fig. 3-88 XRD patterns of MgNi alloy at 400 and 440°C

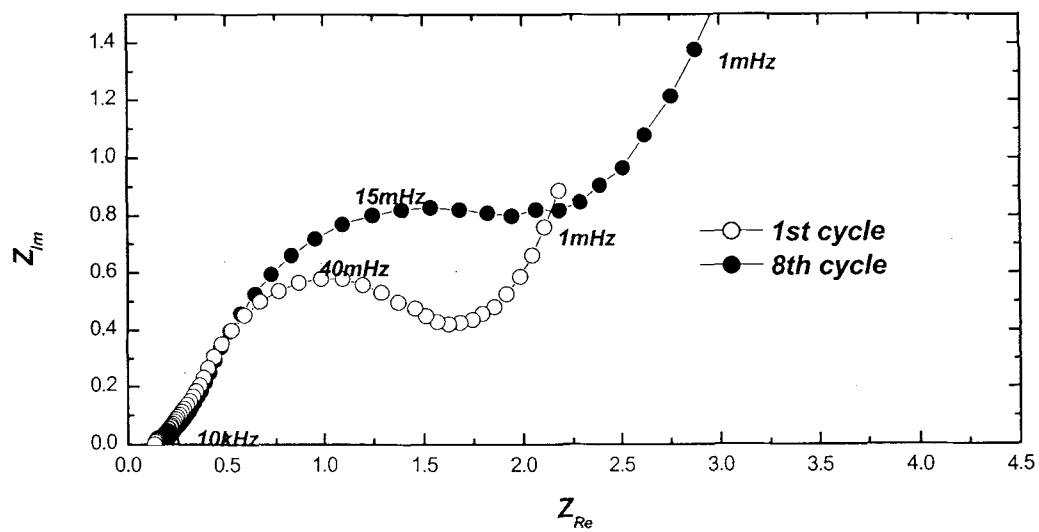


Fig. 3-89 EIS results of MgNi alloy during cycling

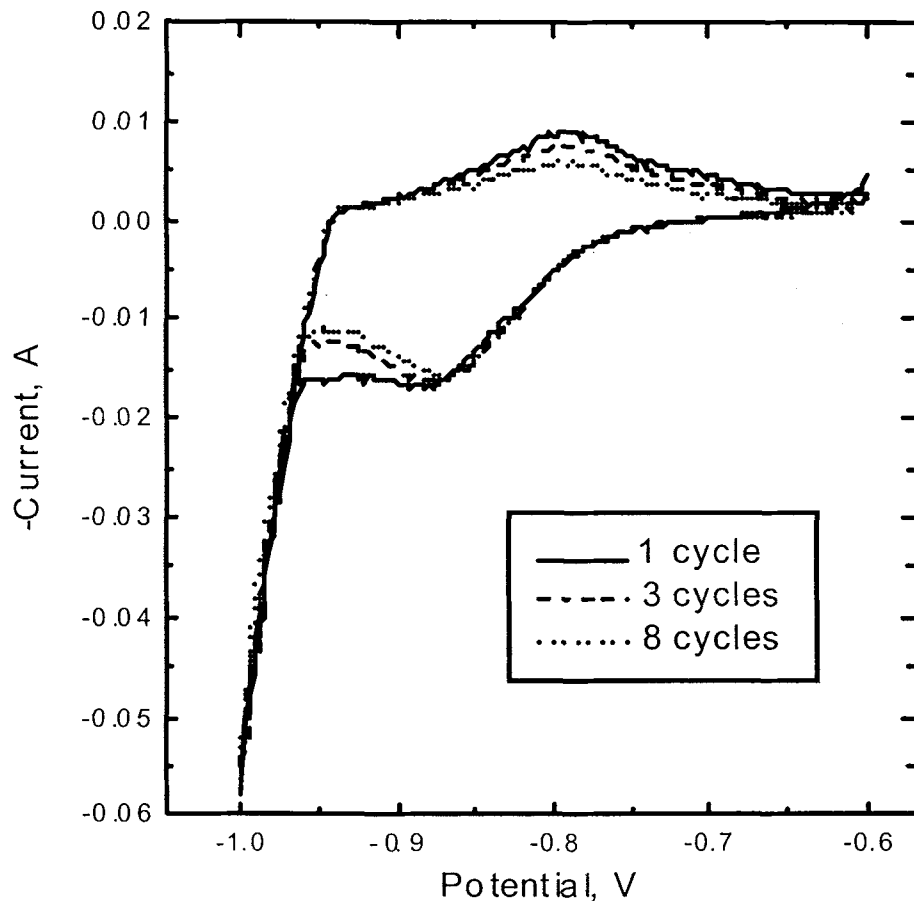


Fig. 3-90 CV results of MgNi alloy during cycling

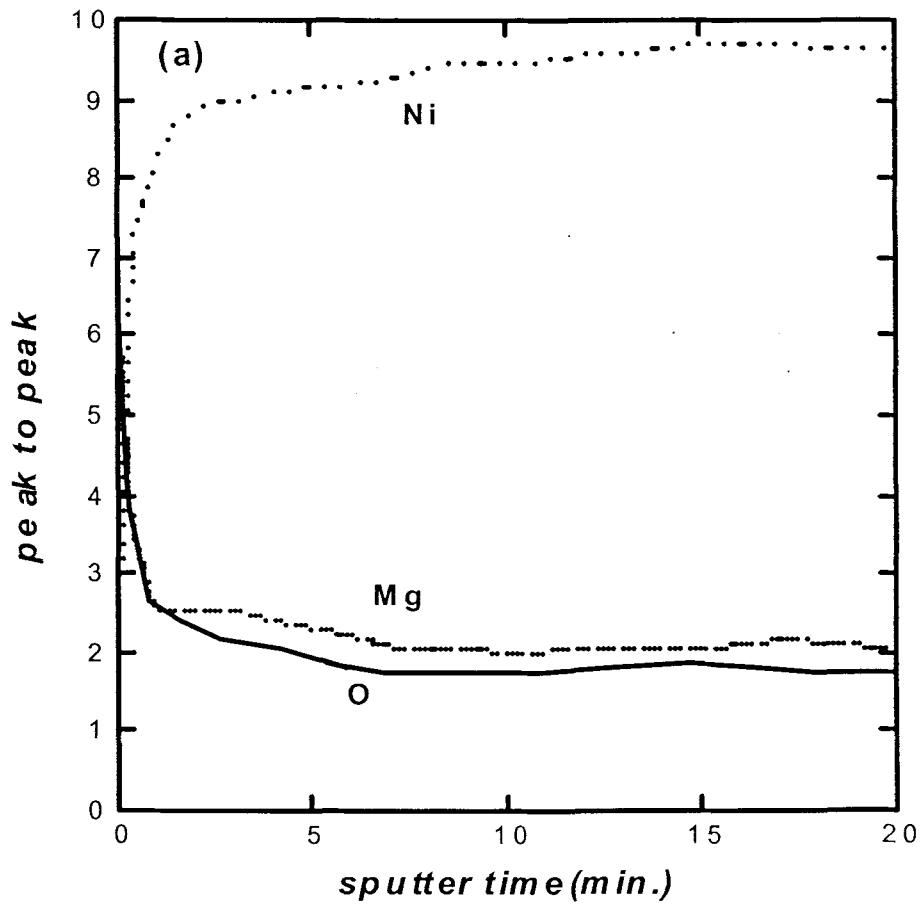


Fig. 3-91 A.E.S depth profile of (a) as cast MgNi alloy

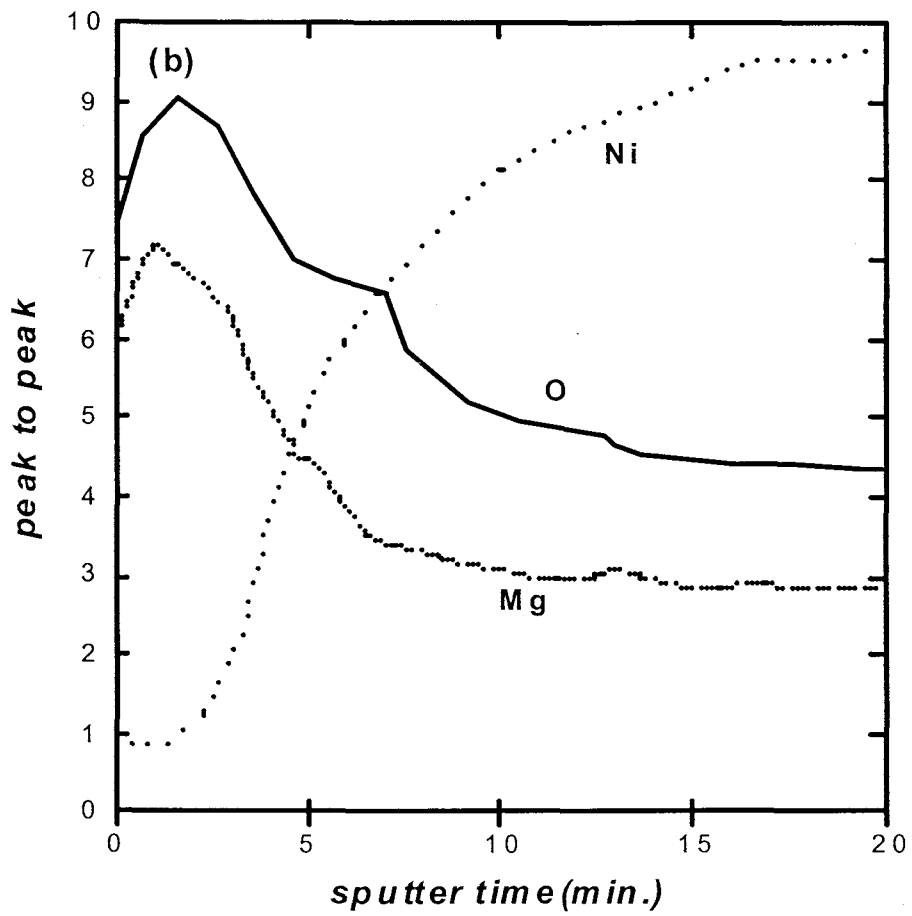


Fig. 3-91 A.E.S depth profile of (b) after 8 cycles

그 결과, Fig. 3-92 에서 보듯이 Ti 코팅이 된 합금이 cycle life 특성이 가장 좋게 나타났다. 특히 할 만한 것은 Catalytic 효과가 큰 Ni 코팅의 경우 cycle life 향상에 큰 영향을 못 미친다는 것이다. RuO₂의 경우도 미량의 cycle life 향상이 관찰되었고, Ti의 경우 현저한 cycle life의 향상이 관찰되었는데 그 이유는 Ti가 표면에 코팅되었을 경우 전해질 내에서 급격히 Ti oxide를 생성하게 되며, 이러한 Ti oxide는 물의 광분해에 촉매로 사용될 정도의 catalytic activity를 가지고 있기 때문에 표면특성이 향상된 것으로 생각된다. 또한 Ti oxide와 Mg oxide가 표면에서 경쟁적으로 생성되므로 Ti이 Mg 산화를 어느 정도 막아 주었다고 생각된다.

그러나, 이와 같은 cycle life의 향상에도 불구하고 합금이 여전히 퇴화되는 이유로는 수소저장합금의 경우 전극 내로 수소가 충/방전이 될 때, 합금의 부피가 팽창/ 감소 하게 되어 미세한 분말로 pulverization 되므로 그림에서 보는 바와 같이 그 효과가 점차 감소 되게 된다. 실제로 B.E.T. surface area 분석 결과 합금의 표면적이 cycling이 진행됨에 따라서 점차적으로 늘어나는 것을 관찰 할 수 있었고, 이는 합금이 점점 pulverization 되면서 미세해 진다는 것을 나타낸다. Ball mill 한 합금의 powder의 크기는 size 분석 결과 대체로 6~18 μm의 분포를 이루고 있었고, 보통 충/방전후 pulverization 된 합금의 경우 그 크기가 1 μm이하로 작아지는 것을 감안한다면 충분히 pulverization 된다고 볼 수 있다. 이와 같은 이유로 surface coating의 방법은 수소저장합금의 퇴화를 방지하는데, 효과적이지 못하므로 실제 적용되지 않고 있다. 따라서, 그 효과가 가장 우수한 Ti를 Mg₂Ni, Ni과 함께 넣고 ball milling 하여 새로운 합금을 제조하였다.

본 연구에서 새로 개발한 Mg-Ti-Ni 계 합금은 다음과 같이 산화가 잘 되는 Mg에 Ti를 0.1~0.3만큼 변화를 시키면서 다음의 Mg_{1-x}Ti_xNi_{1.0}(x=0.1,0.2,0.3)의 조성을 얻게 되었다. Fig. 3-93은 Mg 대신 Ti을 치환하여 새로이 형성된 합금의 PCT 분석 결과를 나타낸 것이다. PCT 분석 결과 Mg 대신에 치환되는 Ti의 량이 증가할수록 수소저장 용량은 점차 감소되는 것을 관찰 할 수 있었다. 개발된 세 가지 합금을 가지고 XRD 구조 분석을 해본 결과 모두 비정질 구조를 가지고 있음을 알 수 있었다(Fig. 3-94). 이는 Mg 대신 Ti이 치환되더라도 합금 구조는 변화되지 않음을 의미한다. 이렇게 제조된 합금을 가지고 충/방전 테스트를 한 결과 Fig. 3-94 에서 나타난 것과 같이 cycle life가 Ti가 첨가

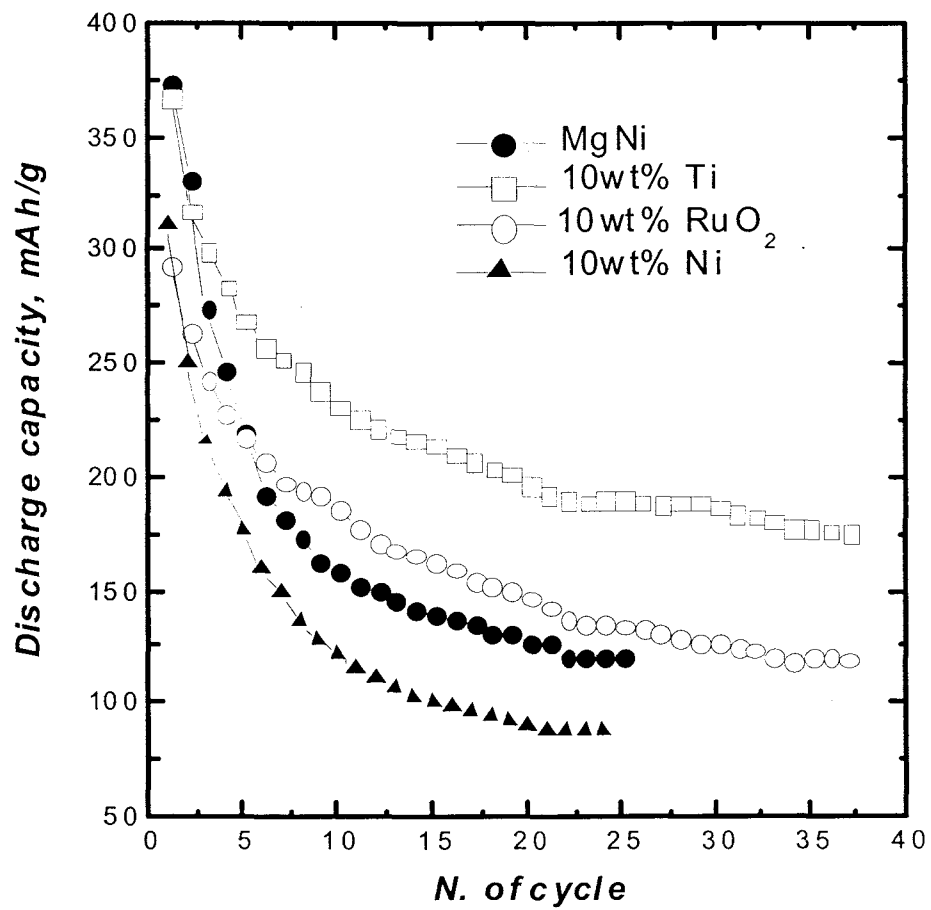


Fig. 3-92 Cycle properties of MgNi alloys coated with RuO₂, Ni and Ti

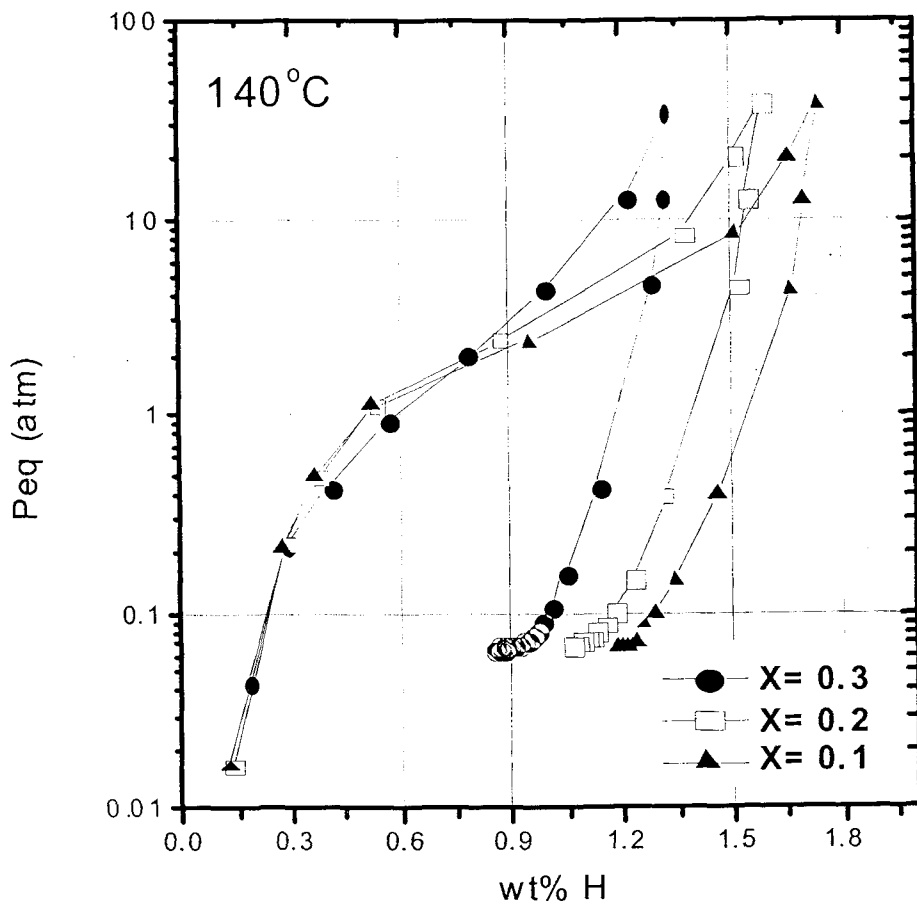


Fig. 3-93 PCT curves of Mg_{1-x}Ti_xNi_{1.0} alloys

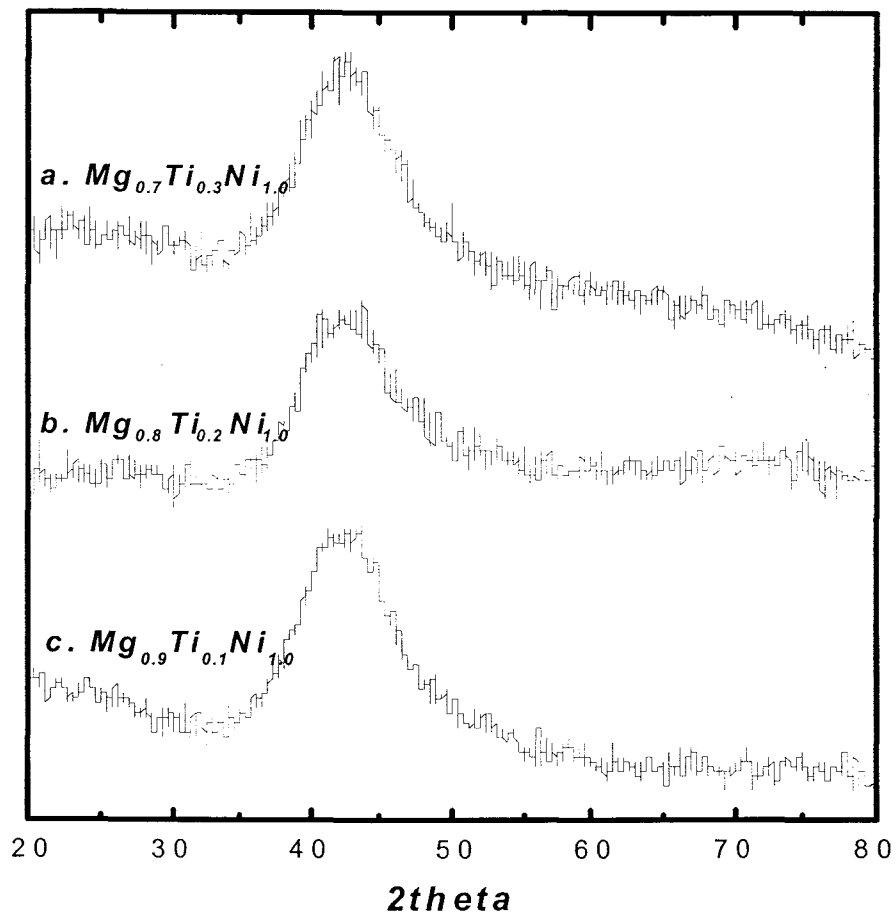


Fig. 3-94 XRD patterns of $Mg_{1-x}Ti_xNi_{1.0}$ alloys

될 수록 점차 증가되는 것을 관찰 할 수 있었으며, Ti이 0.1만큼 소량 첨가되었을 경우에는 최고 방전용량인 453mAh/g를 나타내었다. 그러나, Ti이 첨가 될수록 cycle life는 증가하는 반면 방전용량은 크게 감소하는 것을 관찰 할 수 있었다. Ti=0.3 만큼 치환되었을 경우 cycle life 가 매우 크게 향상 된 것을 관찰하였으며, 30cycle 까지는 퇴화되는 것이 거의 없었으나, 30cycle 이후부터는 점차 감소되는 경향을 보이다가 50cycle 에는 초기용량의 70%의 용량을 나타내었다(Fig. 3-95). Ti 첨가에 따른 표면 특성 향상의 원인을 살펴보기 위하여 $Mg_{0.7}Ti_{0.3}Ni_{1.0}$ 합금에 대해 전기화학분석인 E.I.S. 분석을 하였다. Fig. 3-96에서 알 수 있듯이 Ti이 0.3첨가된 경우 반응 저항(R_{ct})성분이 크게 감소되었음을 알 수 있었다. 이것은 Ti 의 첨가로 인해 표면에서의 catalytic activity가 크게 증가되었음을 보여준다. 또한, CV 측정을 행한 결과 cycling이 진행되더라도 desorption peak이 그대로 유지되고 있는 것을 관찰 할 수 있었으며, 특이할 만한 것은 Ti 의 첨가에 의해 absorption peak의 크기가 훨씬 커졌으며, 충전되는 량의 감소도 거의 없음을 관찰 할 수 있었다.(Fig. 3-97)

Ti 첨가 후 표면에서의 조성 변화를 살펴보기 위하여 $Mg_{0.7}Ti_{0.3}Ni_{0.1}$ 합금에 대해 A.E.S.(Auger Electron Spectroscopy) 분석을 하여본 결과 Fig. 3-98 에서 알 수 있듯이 Ti 이 첨가된 합금의 경우 표면에 두꺼운 Mg-oxide film이 형성되지 않았으며 대신, Ni enriched 한 subsurface layer가 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 이와 같은 Ti 첨가로 인한 표면 산화층 형성 억제가 전극 수명을 향상시킬 수 있었던 주원인이라 사료된다.

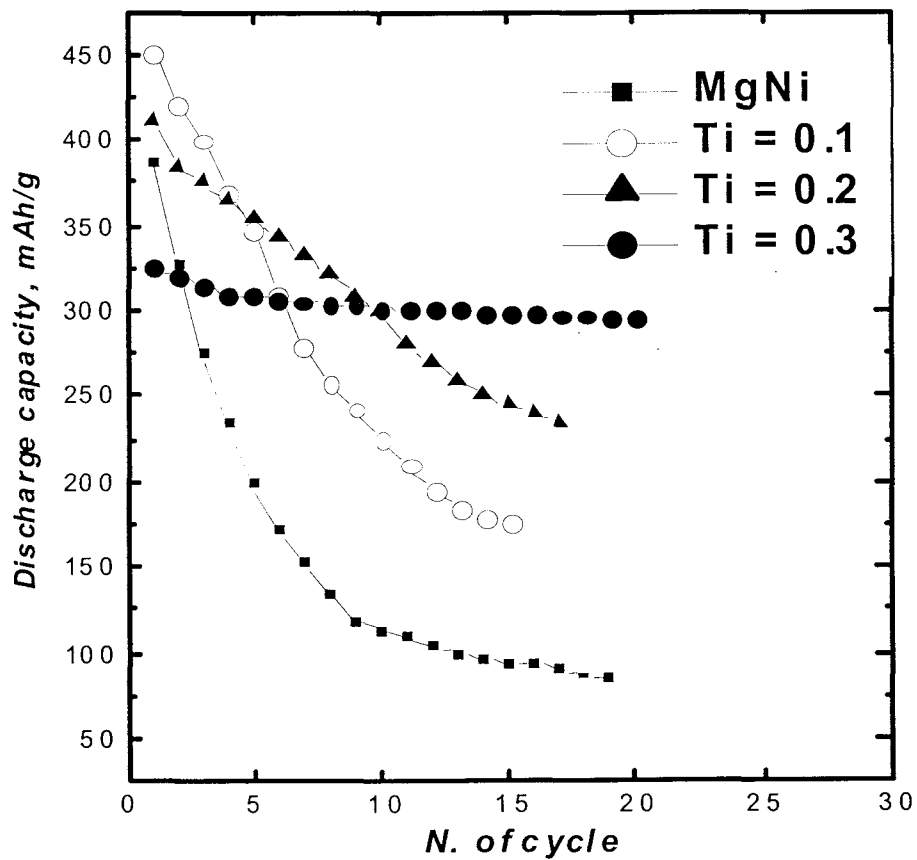


Fig. 3-95 Cycle properties of $Mg_{1-x}Ti_xNi_{1.0}$ alloys

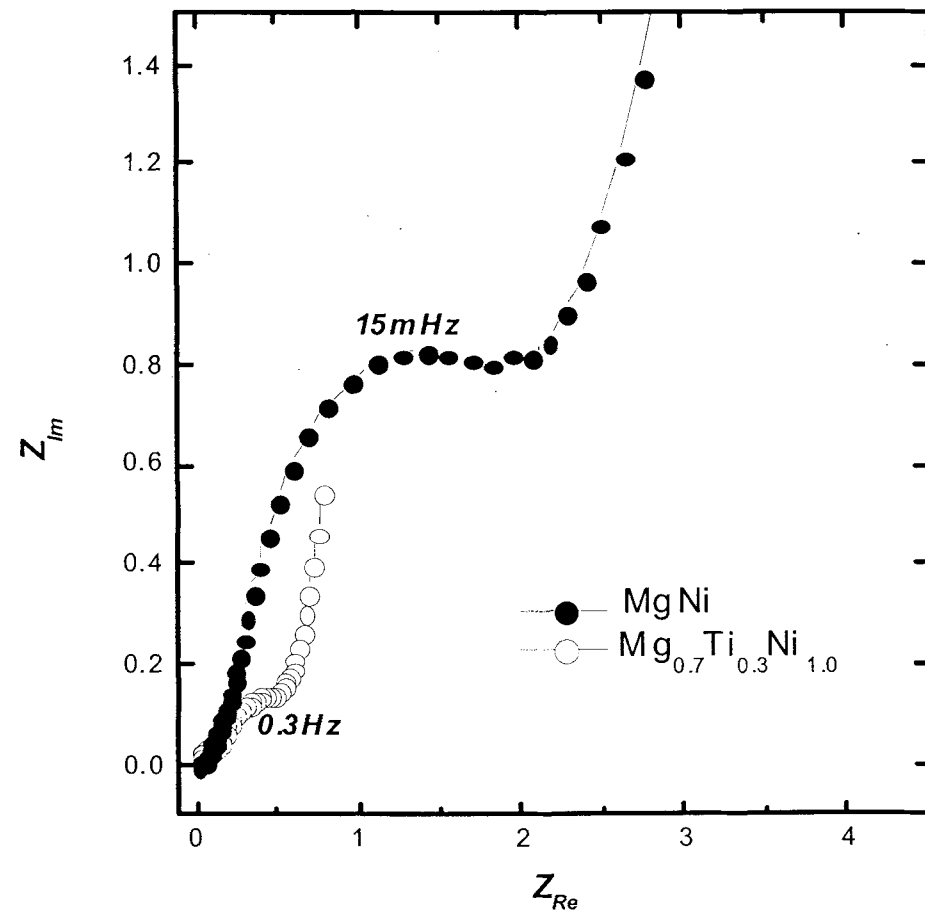


Fig. 3-96 EIS results of Mg-Ni based alloy with and without Ti

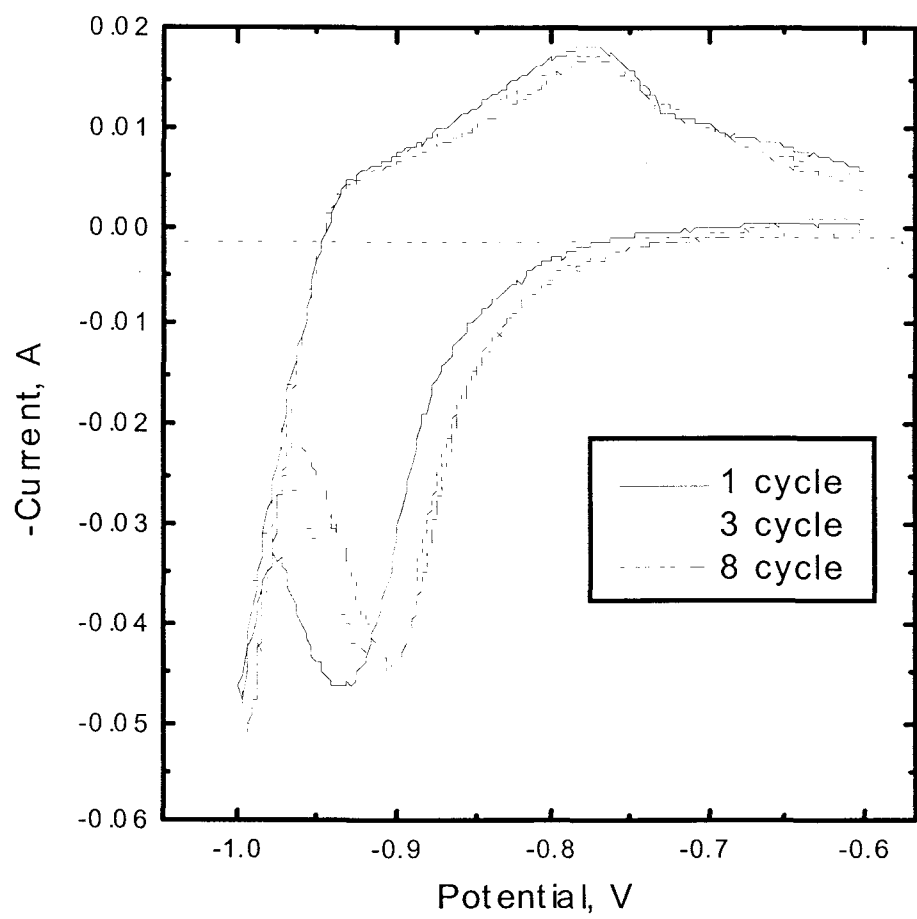


Fig. 3-97 CV results of $Mg_{0.7}Ti_{0.3}Ni_{0.1}$ alloy during cycling

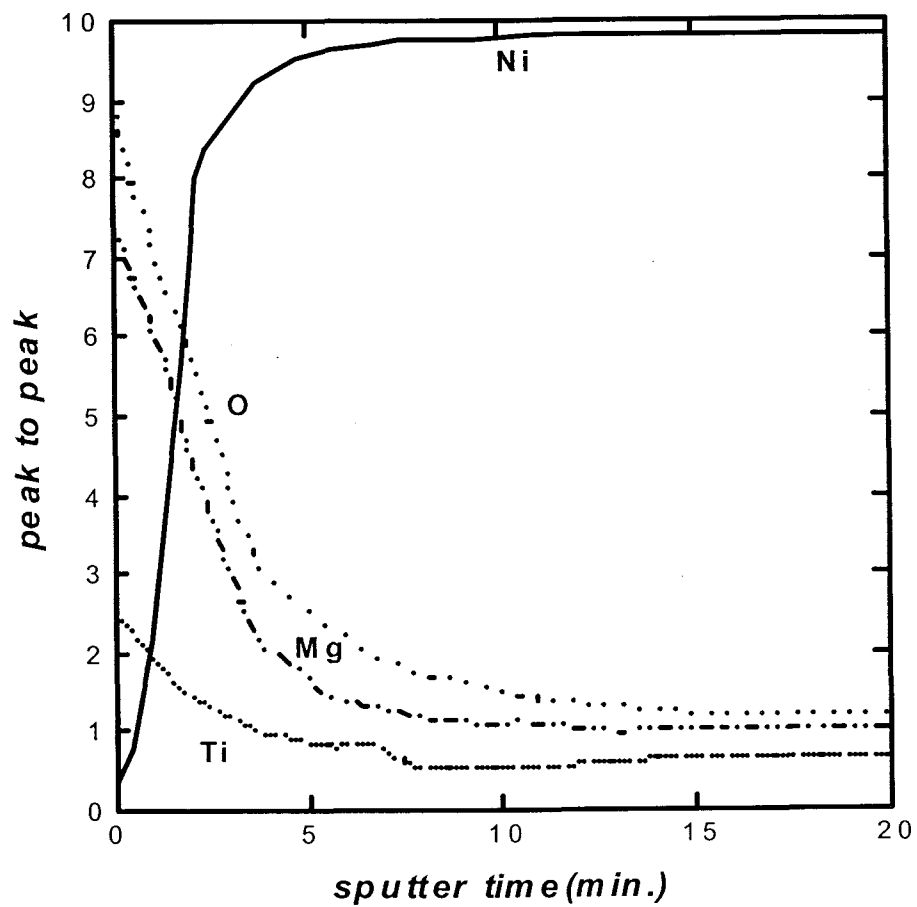


Fig. 3-98 A.E.S depth profiles of $Mg_{0.7}Ti_{0.3}Ni_{1.0}$ alloy

3-3-3. 대량용해 제조조건 확립

3-3-3a. $(Zr-Sn)_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_{0.7}(V-Fe)_{0.5}Cr_{0.05}Ni_{1.05})_{0.90}$ alloy

가. 저가격, 고용량 Zr계 합금에 대한 대량용해제조조건 확립

1차년도 연구를 통하여 2단계 연구에서 개발된 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_{0.92}$ 합금의 저가격화를 위하여 합금구성원소중 순금속가격이 높은 Zr, V 대신 모합금 치환방법을 이용하여 열역학적, 전기화학적 특성시험으로부터 개발된 합금과 거의 대등한 방전용량과 전극수명을 갖는 고성능, 저가격의 MH 재료를 개발하였다. 즉 기존의 상용화되고 있는 Mm계 AB₅ 형 수소저장합금보다 약 26% 성능향상된 $(Zr-Sn)_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_{0.7}(V-Fe)_{0.5}Cr_{0.05}Ni_{1.05})_{0.90}$ 합금을 개발하였다. 2차년도 연구에서는 master alloy를 이용하여 설계된 합금소재의 상업화 및 제품화 가능성을 타진하기 위해서는 합금소재의 대량생산이 가능한지를 고려해야만 한다. 이를 위해서는 설계된 조성의 합금에 대한 대량제조조건인 대량용해조건의 확립이 요구된다.

우선 최적의 용해조건을 확립하기 위해서 약 20Kg의 시편을 장입하여 VIM용해를 실시하였다. 용해시 도가니를 마그네시아 및 알루미늄 도가니를 사용하였다. 용해원소의 장입은 Ni, Zr, Ti, V을 순서대로 도가니내에 먼저 장입하여 유도전류가 잘 일어나도록 하였으며 용해과정중 용탕의 유동이 활발할 때 Mn을 추가로 장입하여 용해하였다. 용해의 방법은 일반적으로 VIM 용해기의 종류나 용해시 용탕의 양, 즉 장입되는 시편의 양에 따라 바뀔 수 있으므로 용해 후 용탕의 casting의 방법, 즉 용탕의 냉각방법에 따라 합금의 특성변화를 살펴보는데 연구의 주안점을 두었다. 즉 casting 방법은 다음과 같이 casting mold의 설계변수와 casting시 냉각방법을 주요변수로 설정하였다. 즉

- (1) Square pillar type 의 casting mold : 도가니내에서 직접 응고시키는 방법으로 가장 서냉의 방법이다.
- (2) Disc type 의 casting mold : 용탕을 주철로 만든 disc type mold에 부어서 냉각시키는 방법으로 square type mold 에 비하여 상대적으로 냉각속도가 빠르며 합금 전체적으로 균일한 조직을 얻을 수 있다.
- (3) 서냉(공랭식) : 용탕을 mold에 부어서 냉각시키지만 mold 자체에는 냉각수를 흘려

주지 않는 방법으로 수냉식에 비해서는 냉각속도가 느리다.

(3) 급냉(수랭식) : 용탕을 mold에 부어서 냉각시키는 방법은 같지만 mold에 냉각수를 흘려주어 급속히 냉각을 시키는 방법으로 본 연구에서는 disc type 의 mold 에 냉각수가 순환되도록 설계하여 합금을 제조하였다.

우선 대량용해시 사용되는 유도용해로에 장착되는 도가니의 종류에 따라 합금을 용해하여 수소화 반응특성을 살펴보았다. (단 casting은 square pillar type mold 사용) Fig. 3-99에서 보는 바와 같이 마그네시아(MgO) 도가니를 사용할 때 합금의 수소평형압력의 상승과 더불어 수소저장용량이 급격히 감소하는 것을 알 수 있으며 이에 반해 알루미늄(Al_2O_3) 도가니를 사용할 경우 합금내에 저장되는 수소저장밀도는 크게 변화하지 않았으나 수소평형압력이 급격히 상승됨을 알 수 있다. (단 square pillar type 의 casting mold 이용) 따라서 이러한 원인을 살펴보기 위하여 각각의 합금에 대하여 S.E.M. 분석을 통하여 금속조직학적인 고찰을 행하였다. Fig. 3-100(b) 에서 보는 바와 같이 합금 전체적으로 Zr-cluster, Zr-Ni-Sn 으로 이루어진 제 2상등이 시편 전체에 걸쳐 다양하게 형성됨을 알 수 있었으며 이러한 제2상은 수소저장용량 및 수소화 반응특성(수소평형압력 등)에 악영향을 미치는 것을 알 수 있다. 또한 마그네시아 도가니를 사용할 경우 합금의 기지상에 분포되어 있는 Zr이 설계된 조성에 비하여 훨씬 감소되었음을 알 수 있었다. 이는 용해 후의 마그네시아 도가니의 표면 상태를 관찰할 때 합금조성중 Zr 과의 반응이 일어남을 알 수 있었다. 이는 향후 Zr계 합금소재의 대량제조시 알루미늄 도가니가 적합함을 알 수 있었다. 하지만 알루미늄 도가니를 사용한 후에도 수소저장용량 감소는 없었으나 합금의 수소평형 압력이 높게 나타나고 합금부위에 따라 합금의 수소화 반응특성에 차이가 발생하여(Fig. 3-101) 균일한 합금특성 및 적절한 수소화 반응특성을 얻기 위해서는 casting 이후의 합금시편 전체적으로 균일한 냉각속도를 갖도록 MOLD를 새로이 설계하고자 하였다. 이를 위해서 용해후 casting시 사용되는 mold를 disc type으로 설계하여 대량용해를 실시하였다. Fig. 3-102에서 보는 바와 같이 disc type의 도가니를 사용하여 casting된 합금의 경우 합금 시편이 전체적으로 균일한 수소화 반응특성을 나타내었으며 합금내의 제2상이 급격히 감소되었으나 여전히 제 2상이 형성되어 있는 것을 알 수 있었다(Fig. 3-100(c)). 하지만 마찬가지로 그림에서 보는 바와 같이 합금의 수소평형압력 및 sloping 특성이 여전히 개선되지 않음을 알 수 있다. 이는 합금 기지상의 조성을 분석한 결과 제2상 형성에 의한 설계시의 조성에 비하여 Zr, Ni 의 양이 많은 차이를 보이고

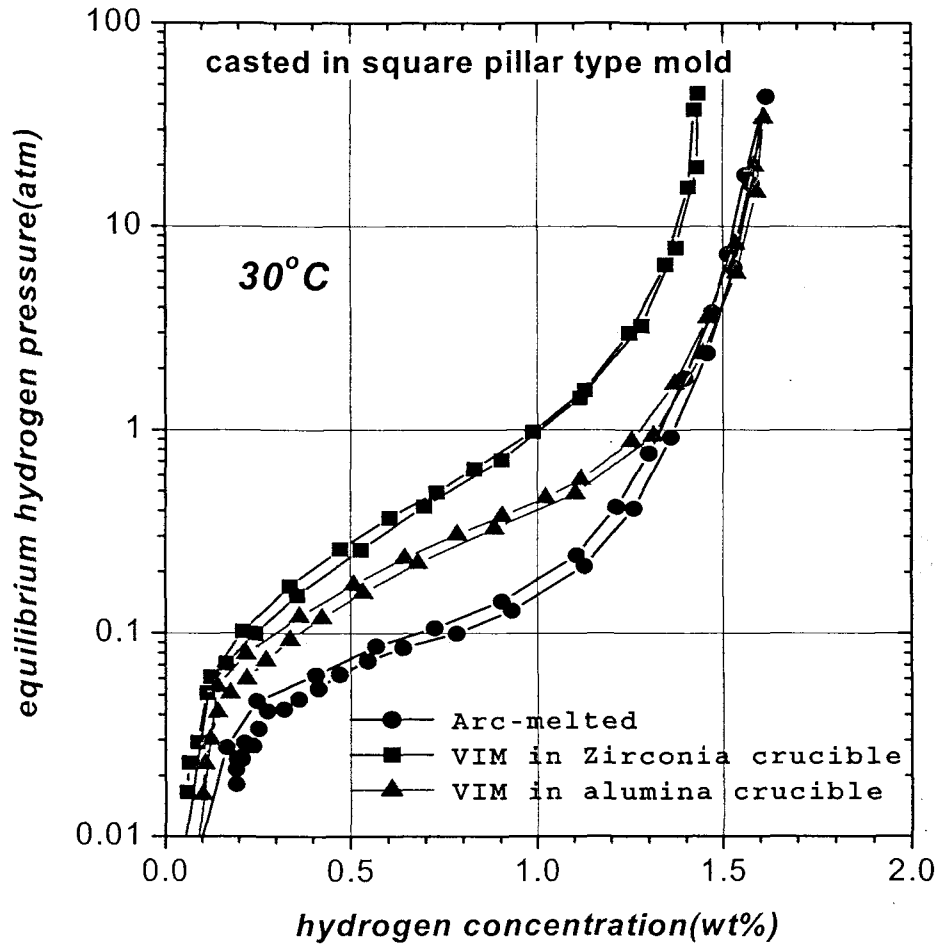


Fig. 3-99. Comparison of PCT characteristics of arc-melted alloy and VIM alloy in various crucibles

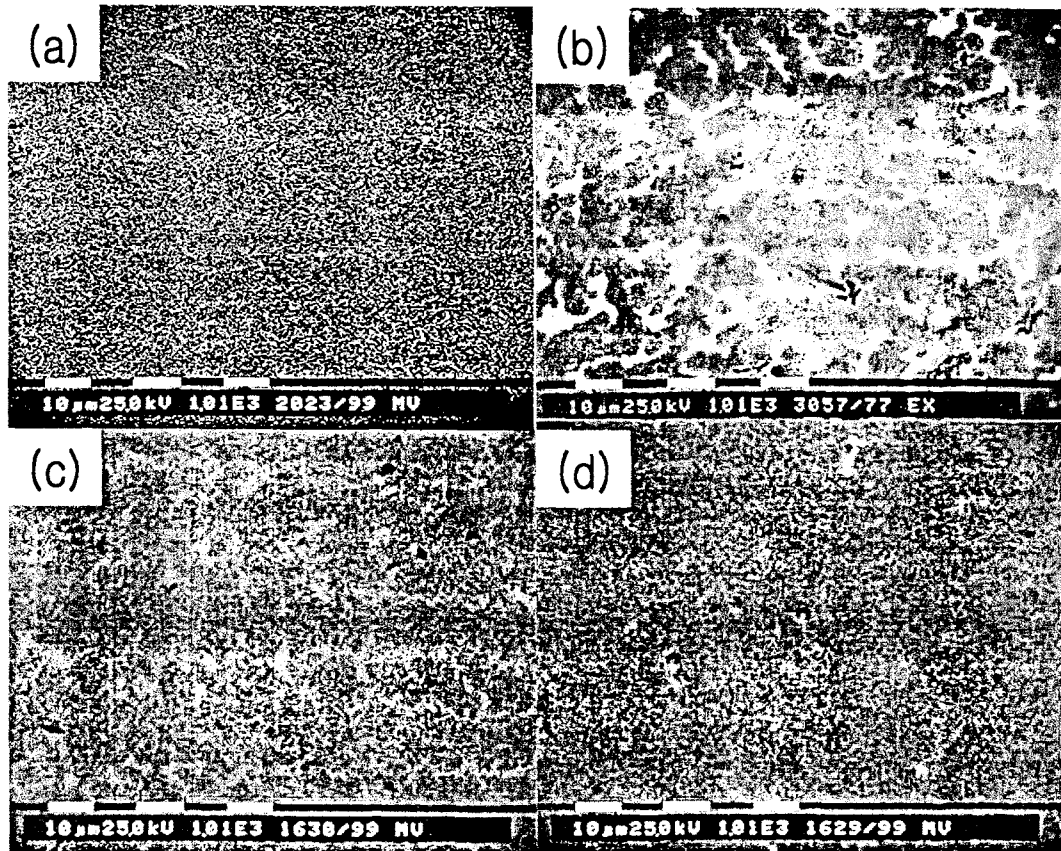


Fig. 3-100 Cross-section view of (a) arc-melted alloy and VIM alloy cast in
(b) square pillar type adopting the slow cooling mode
(c) disc type mold adopting the slow cooling mode
(d) disc type mold adopting the fast cooling mode

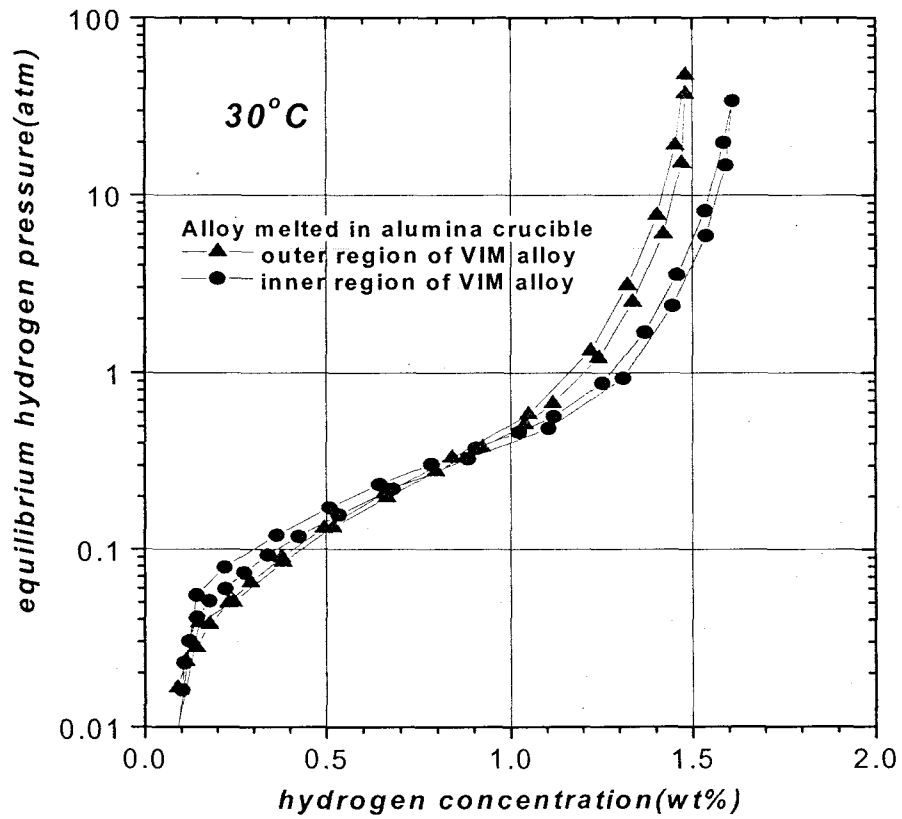


Fig. 3-101 PCT characteristics of inner region and outer region of VIM alloy in alumina crucible followed by mold casting

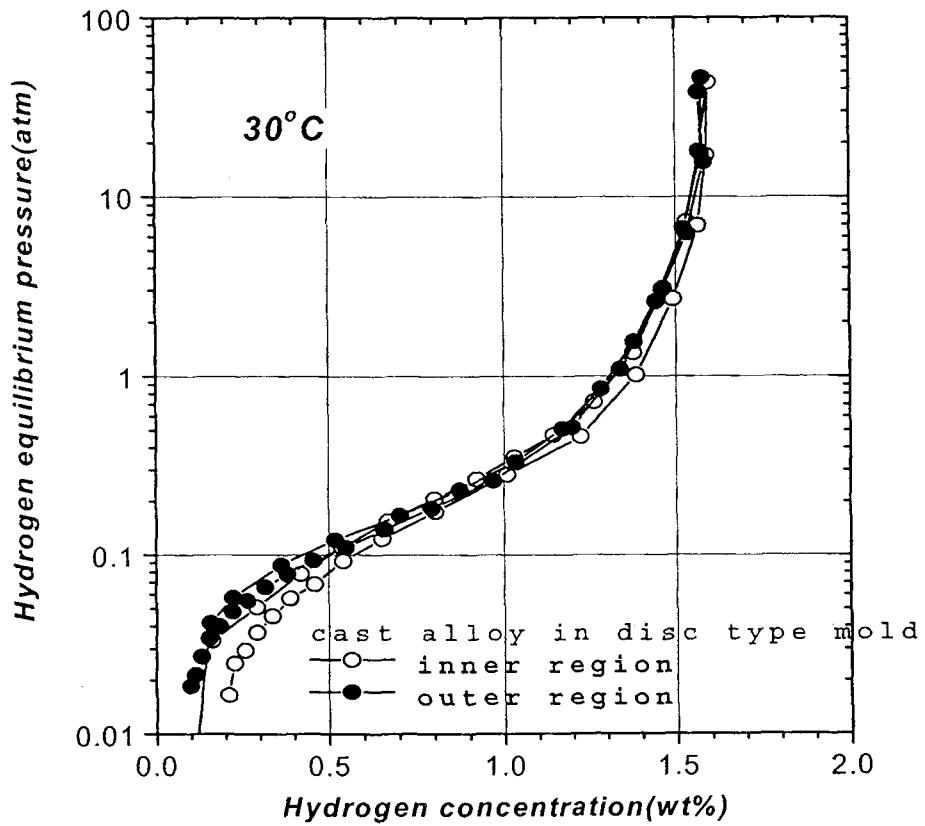


Fig. 3-102 PCT curves of inner region and outer region of VIM alloy followed by disc type mold casting

있다(Fig. 103). 일반적으로 Zr 계 합금에서 형성되는 제2상인 Zr-Ni phase 등은 700°C~1000°C 사이에서 형성되므로 이러한 제2상의 억제를 위해서는 casting시 냉각되는 조건을 좀 더 급랭의 조건으로 유지하여야 한다. 이를 위해서 본 연구에서는 disc type의 casting mold에 냉각수가 순환되도록 설계하여 Zr계 합금의 대량용해시 형성되는 제2상의 억제와 합금 설계시 조성과의 차이를 극소화하여 대량용해된 합금이 소량용해하여 제조된 합금의 특성과 거의 대등하도록 하고자 하였다. Fig. 3-104에서 보는 바와 같이 급랭이 가능하도록 설계된 disc type의 casting mold를 이용하여 제조된 합금의 경우 소량용해하여 제조된 합금과 거의 유사한 PCT 특성을 얻을 수 있었다. 또한 합금 내부에 제2상은 거의 소멸되었음을 알 수 있다(Fig.3-100(d)). 이와 같이 대량용해하여 제조된 합금의 전기화학적 특성을 살펴본 결과 방전용량은 363mAh/g(방전전류밀도 : 50mA/g) 으로서 소량제조된 합금에 비하여 약98%의 성능을 보이고 있으며 이는 상용화된 Mm-Al-Co-Mn-Ni 계 합금에 비하여 약 23%의 성능향상을 나타내는 것을 알 수 있다(Fig.3-105(a)). 또한 온도에 따른 방전효율을 살펴본 결과 -20°C의 경우 25mA/g의 방전전류밀도에서 상온대비 약 74%의 방전효율을 나타내었으며 고율방전특성의 경우 상온에서 1C rate의 방전전류밀도에서 약 91%의 방전효율을 나타내었다(Fig.3-105(b)). 한편 전극수명에서도 D.O.D = 80%의 조건에서 500cycles 후에 82%의 우수한 특성을 보이고 있다. 결국 다른 제반성능도 마찬가지로 소량제조한 합금과 거의 대등한 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. (아래 table 참조)

	소량용해된 합금 (Arc-melted alloy)	대량용해된 합금(VIM alloy)
방전용량(mAh/g)	370mAh/g	363mAh/g
전류밀도의존성(% , 1C/0.1C)	93%	91%
저온방전효율(% , -20°C/30°C)	70%	74%
전극수명 (% , 500cycle 후)	83%	82%

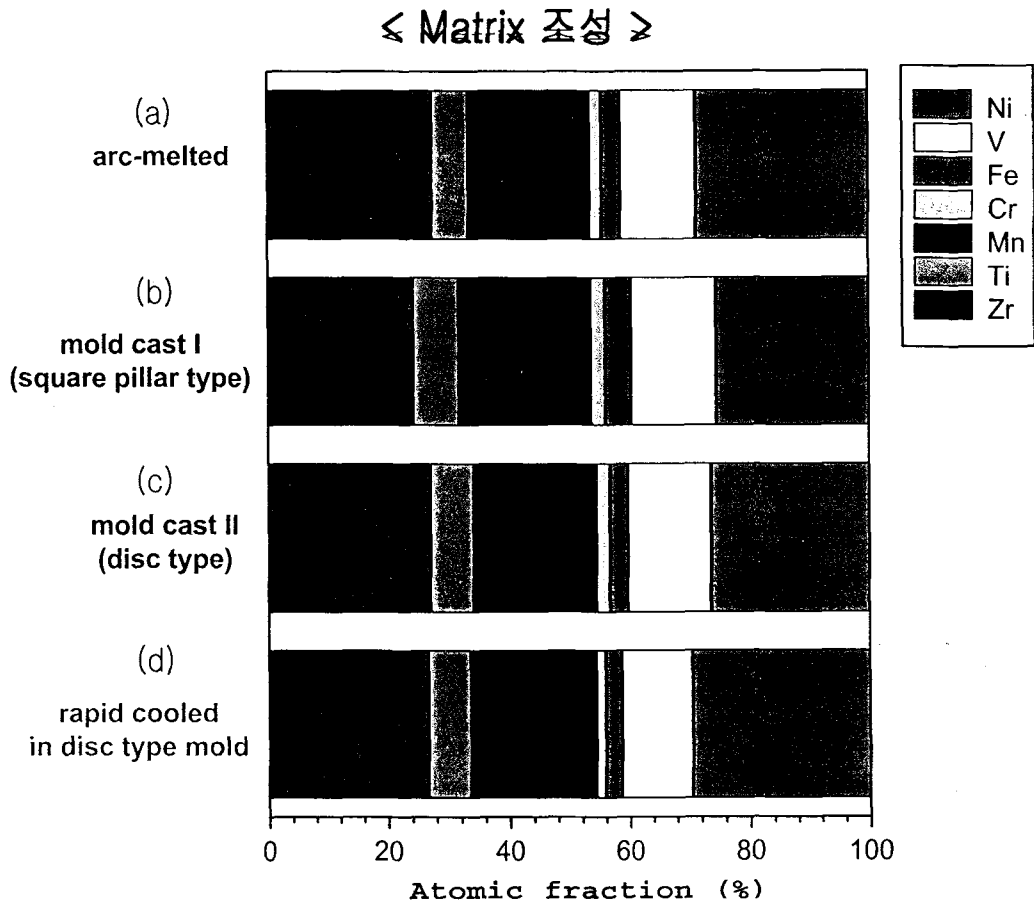


Fig. 3-102 Matrix composition of (a) arc-melted alloy and VIM alloys followed by cast in (b) square pillar type (c) disc type (d) disc type adopting rapid cooling

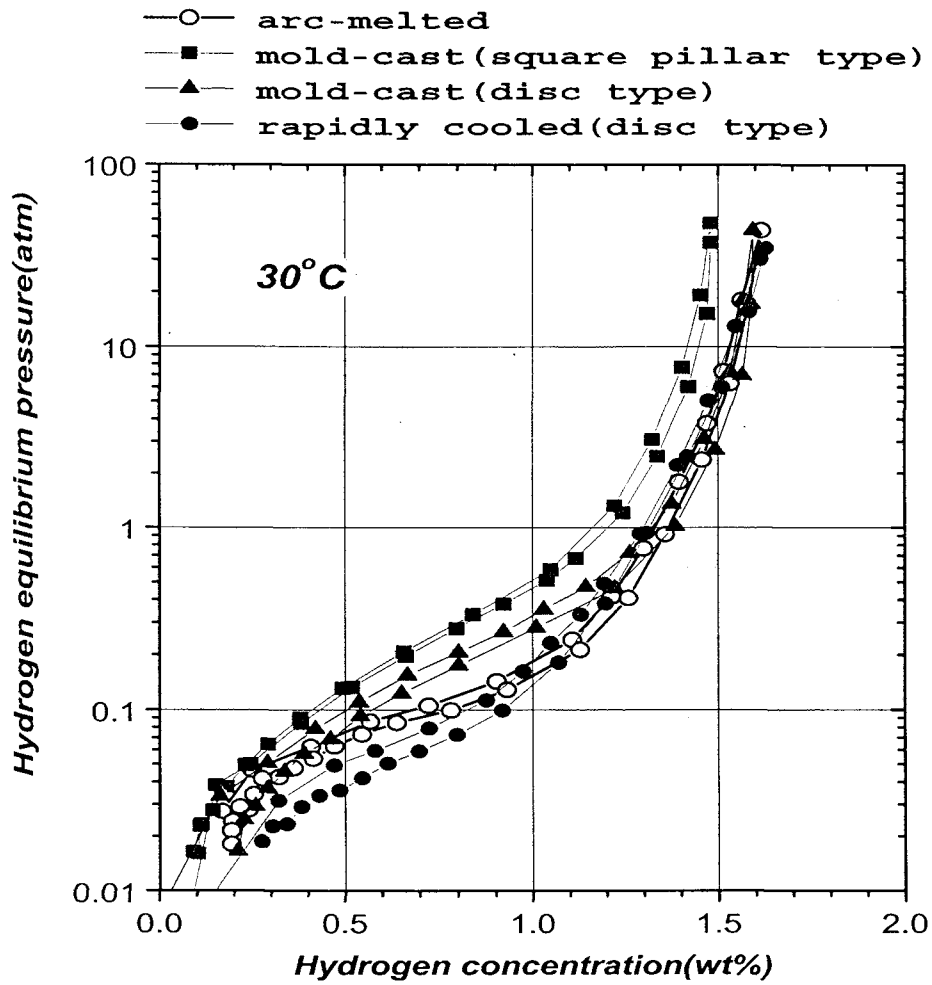


Fig. 3-104 PCT curves of VIM alloy under various casting condition

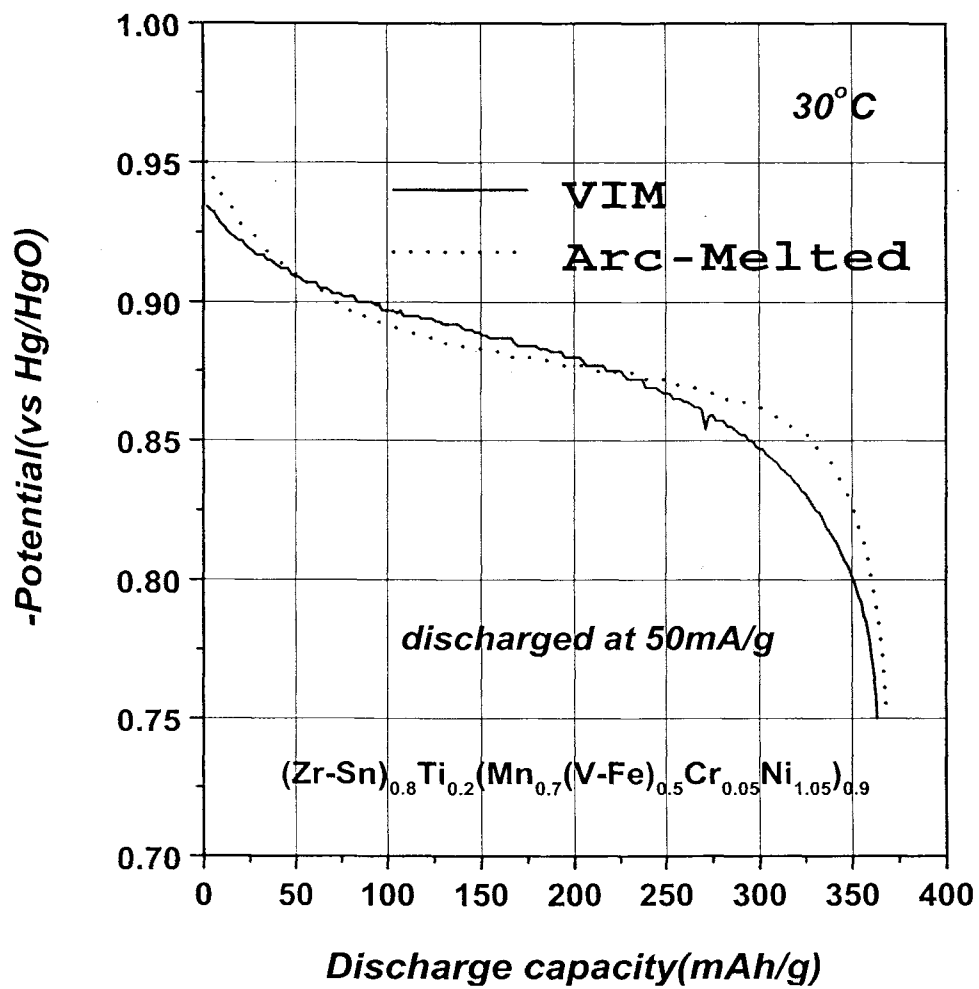


Fig. 3-105(a). Discharge curves of arc melted and VIM alloy electrode

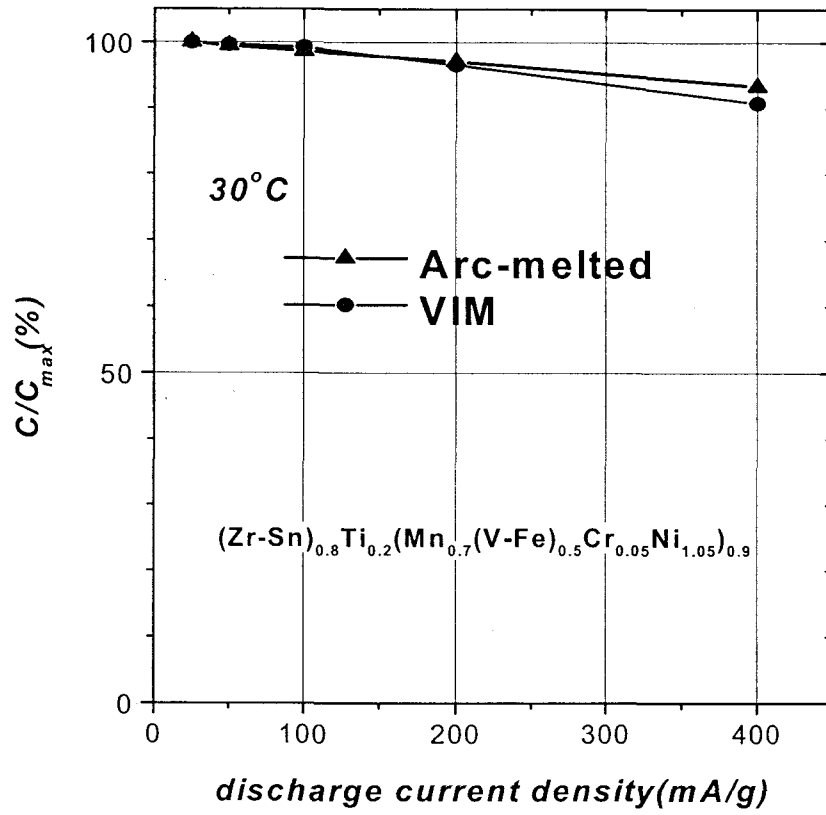


Fig. 3-105(b). Changes of discharge capacity with discharge current density of arc-melted and VIM alloy electrode

이와 같이 확립된 조건하에서 대량제조된 합금의 경우 소량용해 제조된 합금의 97%의 성능을 나타냈음을 알 수 있다. 이는 곧 대량용해하여 제조된 합금이 합금의 설계성능과 거의 대등한 성능을 보유하게끔 대량제조조건을 확립하였음을 의미하며 향후 본 사업화 대상 제품인 수소저장합금의 대량제조 가능성을 확인하는 연구 결과이기도 하다.

나. 대량용해 제조된 수소저장합금 분쇄화 공정 확립

본 연구에서는 Proto-type 10Ah 급 Ni/MH 전지를 제작하기 위해서 우선 전극판의 형식을 pasted-type 전극으로 설정하였고 이러한 전극판을 제조하기 위해서는 상당량의 합금이 필요하므로 전극용 합금으로 대량제조된 합금을 이용하였다. 또한 전극제조시에 사용되는 전류집전체는 Ni foam(porosity = 약 95% 이상)을 사용하므로 제한된 pore size안에 합금을 효과적으로 충전할 수 있는 방법을 고찰해야만 한다. 이를 위해서는 대량용해된 합금을 효과적으로 분쇄하고 최적의 분말화를 할 수 있는 공정을 확립해야만 한다. 따라서 다양한 분말화공정을 적용하여 합금을 분쇄하고 이에 따른 전극특성을 고찰하여 최적의 분말화 공정을 제시하고자 한다. 우선 수소저장합금 분야에서 제시될 수 있는 분말화 공정으로서는 공기중에서의 mechanical crushing 방법, 수소 gas를 이용한 방법(합금내에 수소흡방출시 합금격자팽창으로 인하여 합금이 분쇄되는 현상을 이용), ball-milling 공정을 이용한 분말화방법, gas-atomization 공정을 이용한 분말화방법등이 제시될 수 있다. 이 중 ball-milling 공정을 이용한 방법은 분말화를 위해서는 ingot 자체를 어느 정도 크기까지 분쇄한 다음 원하는 분말크기까지 ball-milling process를 적용하므로 분말화와 동시에 합금자체의 구조를 변화시킬 가능성이 크다. 따라서 실제 합금의 분말화만을 목적으로 하는 공정에는 적합하지 않다. 물론 1차년도 연구에서 수행된 ball-milling process는 합금의 분말화를 위한 방법으로 적용된 것이 아니라 합금자체의 특성을 변화시키기 위하여 즉 표면특성을 개량하기 위하여 적용되었다. 따라서 향후에 제품화된 소재의 부가가치(제반성능 향상)를 높일 수 있는 방법으로 적용되는 것이 적합할 것이다. 이와 마찬가지로 gas-atomization 공정에 의한 분말화 방법은 ball-milling 공정과는 달리 pre-crushing 공정이 요구되지 않는 장점이 있으나 분말화 중 합금자체의 구조 변화를 일으키므로 현재까지는 제품화된 소재에 적용가능한지는 향후에 타진하는 것이 바람직하다. 따라서 본 연구에서는 개발된 소재에 적용될 수 있는 공정으로서는 공기중에서의 mechanical crushing 방법과 수소 gas를 이용한 방법 등이 제시될 수 있다. 따

라서 본 연구에서는 이와 같이 두 가지 공정을 적용한 후 일정범위의 크기를 갖는 분말화된 합금 ($38\mu\text{m} < \Phi < 45\mu\text{m}$)을 이용하여 전극특성을 살펴보고자 하였다. Fig. 3-106에서 보는 바와 같이 기계적 분쇄방법을 적용한 경우의 합금전극은 수소 gas를 이용한 수소흡수/방출에 의하여 분쇄를 수행한 시편의 경우에 비하여 초기 활성화 특성이 우수하지만 활성화가 완료시의 방전용량은 거의 차이가 나지 않는다. 이러한 원인을 살펴보기 위하여 as-recieved 상태의 전극에 대하여 전극반응저항 차이를 살펴보기 위하여 EIS 분석을 행하였다. 분석 결과 수소 gas를 이용한 합금전극의 경우 보다 낮은 합금입자간 접촉 저항을 나타내었다. 이는 분쇄공정상 수소 gas를 이용하므로 합금표면의 산화 정도가 감소되고 또한 수소분쇄에 의한 합금 particle 표면에 형성된 미세한 crack 형성에 의한 전극반응표면적의 증가에 기인된다고 사료된다. 하지만 완전 활성화 후에는 방전용량의 차이가 없는 것으로 보아 전년도 연구에서 최적화된 활성화 공정을 적용한다면 공정 적용에 따른 초기 활성화 차이는 중요한 의미를 갖지 못한다. 결국 합금 분쇄시 공정의 경제성 및 single stage process를 고려한다면 수소 gas를 이용한 분쇄공정이 훨씬 유리하다는 것을 알 수 있다.(참고적으로 수소 gas를 이용한 합금 분말의 particle size 분포는 Fig. 3-107에서 나타난 바와 같이 실제 전극판 제조에 이용 가능한 분말크기가 대부분을 차지하므로 추가적인 분쇄공정이 요구되지 않는다) 하지만 전지제작을 위한 전극판 제조시에 전류집전체는 Ni foam(porosity = 약 95% 이상)을 사용하므로 제한된 pore size안에 합금을 효과적으로 충전할 수 있는 사용되는 방법을 고찰해야만 한다. 결국 이는 사용되는 합금분말의 크기에 따라 전극특성의 변화를 가져올 수 있음을 의미한다. 따라서 2차년도 연구에서는 다양한 합금분말의 크기에 따라 전극특성을 살펴보고 최적의 분말크기를 고찰하고자 하였다. 즉 pasted-type 전극판 제조시 요구되는 slurry의 구성성분인 합금의 분말크기를 200mesh($< 75\mu\text{m}$) 이하로 고정하고 그 이하의 분말크기를 3가지로 분류하여 전극특성을 살펴보았다.

1. 200mesh이하 325mesh 이상 크기 ($45\mu\text{m} < \Phi < 75\mu\text{m}$)
2. 325mesh이하 400mesh 이상 크기 ($38\mu\text{m} < \Phi < 45\mu\text{m}$)
3. 400mesh 이하 ($\Phi < 38\mu\text{m}$)

우선 각각의 합금분말크기에 따라 전극특성을 살펴본 결과 방전용량 측면에서는 그다지

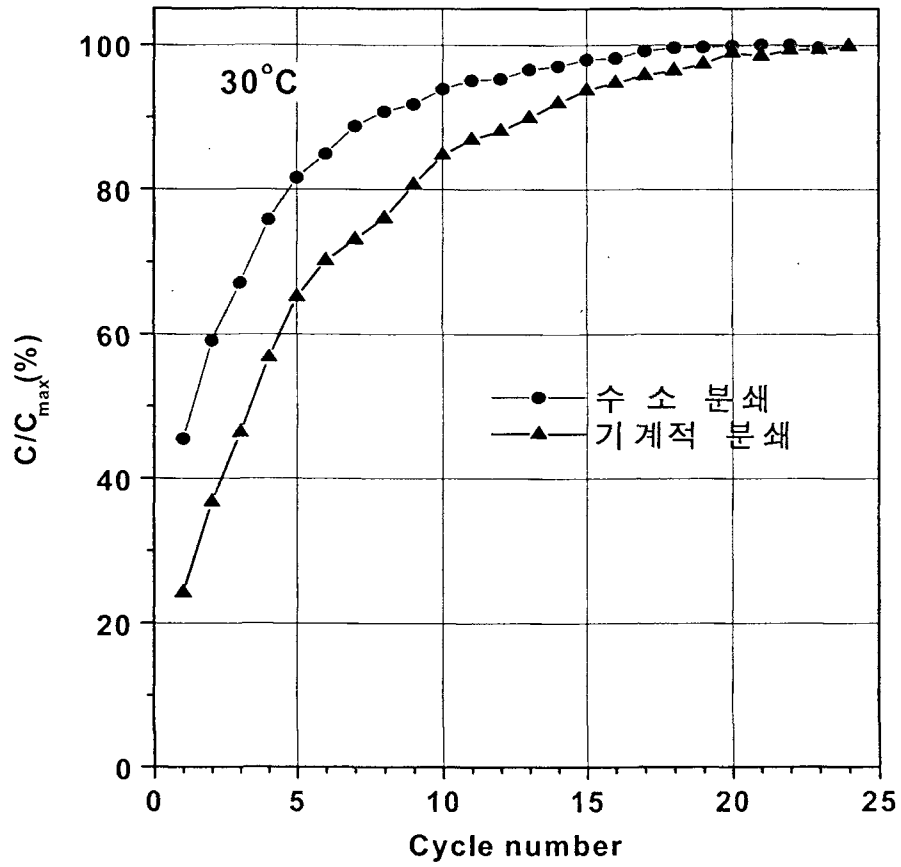


Fig. 3-106. Comparison of activation behavior of electrodes fabricated with alloy powder by various pulverization process

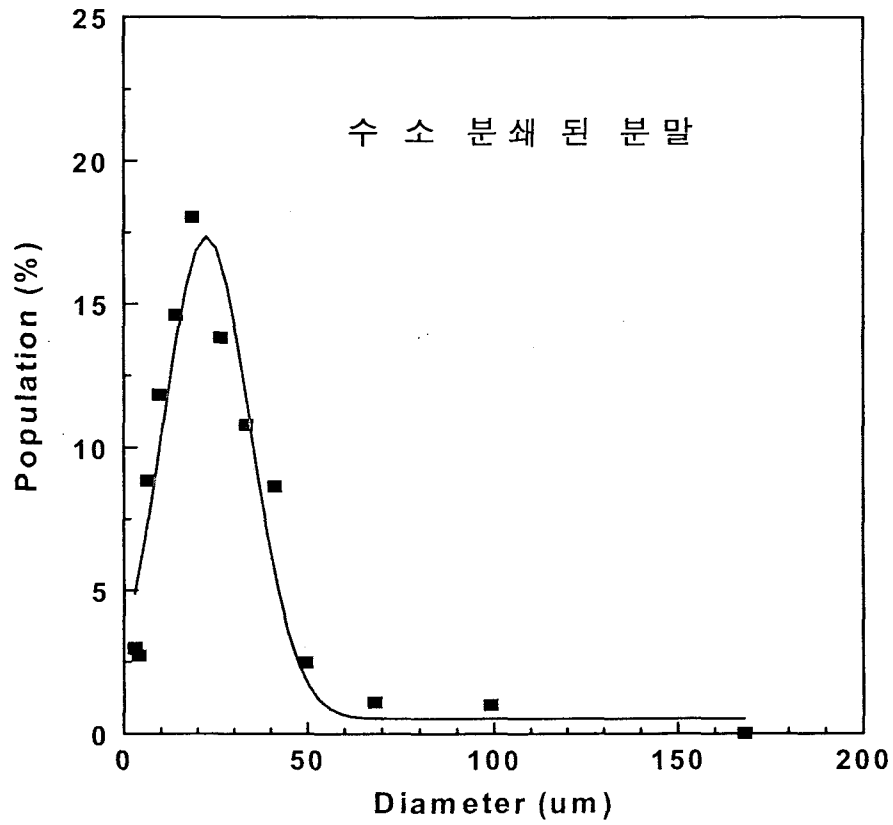


Fig. 3-107. Particles size distribution of alloy powder pulverized by hydrogen absorp/desorp

큰 차이를 나타내지 않는 것을 알 수 있다. 하지만 초기 활성화 특성 측면에서는 이러한 분말의 크기가 클수록 활성화 특성이 향상되는 것을 알 수 있었으며 이는 초기 활성화시 합금분말의 크기가 증가할수록 합금의 분쇄정도가 증가하여 일어난 결과임을 알 수 있었다. 하지만 이러한 활성화 특성의 차이는 전년도 연구결과인 실제 전지 구성시 활성화 공정인 중저온(40°C-80°C) 함침후 slow charging 방법에 의하여 해결이 가능하므로 본 연구에서는 어떤 분말크기에서 pasted-type 전극내에 충전될 수 있는 활물질의 양이 가장 극대화 될 수 있는지를 살펴보기 위하여 각각의 분말크기에 따른 paste-type 전극의 단위부피당 방전용량을 측정하였다. Fig. 3-108에서 나타난 바와 같이 325mesh이하 400mesh 이상 크기와 400mesh 이하 의 크기를 갖는 합금전극이 비교적 높은 단위부피당 방전용량을 나타내며 두가지 크기의 합금분말을 50wt% 씩 혼합된 전극이 가장 높은 단위부피당 방전용량을 나타내었다. 이는 결국 서로 다른 크기의 합금분말을 사용하여 제조된 전극이 가장 효율적인 packing으로 인하여 가장 높은 loading density를 나타낼 것으로 사료된다.

우선 위에서 언급된 최적화된 합금분말을 이용하여 전극판을 제조하고자 고려해야할 변수로서는 전극두께 및 전극판을 구성하는 binder, 도전재, 증점제등의 양 및 종류이다. 이 중 전극두께는 2단계 연구에서 최적화된 값인 0.40mm로서 고정하고 전년도에 확립된 전극구성성분비를 이용하여 설계된 전극판에 대하여 다양한 활성화 전처리 공정을 적용하고 이에 따른 활성화 특성을 고찰하고자 하였다.

2단계 연구에서 제시하였던 활성화 방법으로서는 고온 충전법(Hot-charging process)을 제시할 수 있다. 고온 충전법은 고온공정이 요구되며 이에 따른 양극에서의 낮은 충전효율로 인하여 충전시에 발생하는 양극활물질내 비가역 용량의 발생 및 산소가스의 다량 발생으로 인하여 음/양극 용량비의 unbalance, 내압상승 등으로 전지의 성능을 퇴화시키는 단점을 가지고 있다. 즉 기존의 hot-charging 방법등은 음극자체만의 활성화 방법이지 양극과 함께 구성되는 전지에는 직접 적용될 수 있는 활성화 방법으로서는 적합하지 않다. 따라서 3단계 1차년도 연구에서는 활성화 전처리 과정으로서 다양한 표면개량법(Ball-milling 공정) 혹은 화학적 전처리 방법(중저온(40°C-80°C)의 전해질 함침 후 저속 충전법등)을 직접 적용하여 고온공정과 과충전에 따른 양극활물질의 퇴화(전지퇴화의 직접영향)를 해결할 수 있는 개선책을 제시하였다. 따라서 2차년도 연구에서는 전년도에 제시되었던 전처리 공정이 실제 극판 및 전지에 적용되었을 경우 다른 제반성능에 미치는 영향등을 살펴하고 그 타당성을 제시하고자 한다. 우선 본 실험실에서 개발된 Ti-based

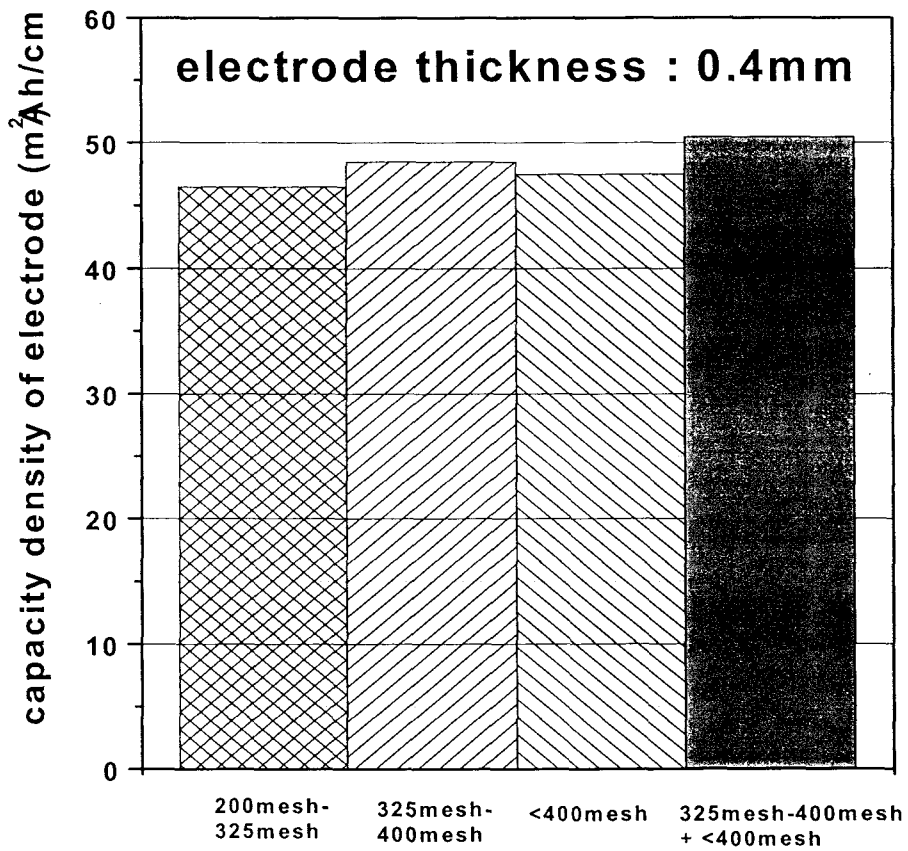


Fig. 3-108. Volumetric energy density of electrode fabricated with alloy particles with various size

alloy을 이용하여 ball-milling process를 적용하여 표면개량된 전극은 전년도 연구에서 제시된 바와 같이 전지를 구성하였을 경우 4-5 cycle 안에 효과적으로 완전히 활성화되는 것을 알 수 있다. (Fig. 3-109) 또한 3단계 연구에서는 다른 한가지 방법으로서 전년도의 전해질 함침 후 저속충전법등을 적용하고자 양극을 포함한 전지를 구성하여 즉 80°C 의 온도에서 전해질 함침후 저속충전을 하여 전지의 활성화 특성을 살펴보았다. Fig. 3-110에서 나타난 바와 같이 1cycle 에 완전히 활성화 되는 것을 알 수 있으며 이는 전년도에 제시된 바와 같이 전해질 함침에 의한 합금표면에 형성된 Zr-oxide 등의 산화막 제거효과 및 저속충전에 의한 초기 충전효율의 증가에 의한 합금 pulverization 증가(합금전극의 반응표면적 증가)에 기인된 효과이다. 하지만 위에서 제시되었던 활성화 방법 중 경제성 및 다른 제반성능에 미치는 영향등을 고려하여 최적의 활성화 공정을 제시하고자 본 연구에서는 각각의 활성화 공정 적용후 각 활성화된 극판의 전류밀도의존성을 고찰하였다. Fig. 3-111에서 보는 바와 같이 ball-milling 공정을 이용하여 표면개량된 합금을 이용한 전극이 다소 초기 전류밀도의존성이 상대적으로 우수한 것을 알 수 있다. 이는 ball-milling 공정에 의하여 초기 활성화정도가 가장 우수하다는 것을 알 수 있다. 하지만 향후 개발된 합금의 제품화시 실제 제시될 수 있는 활성화 공정으로서는 중·저온 함침후 저속충전에 의한 활성화 공정이 비교적 경제적이며 단순하며 다른 여타 활성화 공정에 비하여 성능이 거의 대등하거나 우수하다고 할 수 있다.

3-3-3b. $Zr_{0.65}Ti_{0.35}(Mn_{0.3}V_{0.14}Cr_{0.11}Ni_{0.45})_{1.8}$ alloy

3차년도에 개발된 초고용량 Hypo-stoichiometric $Zr_{0.65}Ti_{0.35}(Mn_{0.3}V_{0.14}Cr_{0.11}Ni_{0.45})_{1.8}$ 합금에 대하여 합금원소 가격이 고가인 Zr, V 대신에 Zircaloy scrap (Zr-Sn) 과 V-Ni 모합금(Master alloy)등으로 치환하여 합금 특성을 살펴 본 결과 원래의 순수한 금속원소로 제조된 합금과 비교하여 거의 대등한 열역학적(PCT 특성; 수소저장특성), 전기화학적(전극방전용량) 성능을 나타내는 것을 알 수 있었다 (Fig. 3-112 (a),(b)). 이러한 연구 결과로부터 합금제조가격이 원래의 순수한 금속을 사용할 경우에 비하여 약 90 % 가(~\$15/Kg) 감소되어 이는 3단계 1차년에 제시되었던 저가격 합금에 비하여 훨씬 저렴한 합금을 설계할 수 있었다. 이러한 합금 제조 가격은 실제 상용화된 합금 가격(~\$15/Kg)에 비하여 오히려 낮은 가격을 보이고 있다. 따라서 개발된 초고용량의 수소저장합금은

다른 기존의 합금소재에 비하여 월등한 가격 대비 성능비를 보유한 소재임을 알 수 있다. 따라서 저가격화된 합금계의 대량제조 가능성 여부를 살펴보기 위하여 2차년도 연구에서 확립된 대량용해 제조기술을 적용하였다. 즉 합금은 원래의 설계된 조성에 비하여 용해시의 yield rate를 고려하여 Zircaloy는 약 2.5 wt.%, Ni은 약 3wt.%정도로 과잉 첨가하여 용해를 실시하였으며 용해후 casting은 급속한 냉각속도를 갖기 위하여 수냉식의 disc type의 mold를 사용하여 실시하였다. Fig. 3-113 (a),(b)에서 나타난 바와 같이 대량용해 후 합금의 성능은 소량용해 후 합금의 성능에 비하여 수소저장특성은 거의 일치하지만 방전용량의 경우 약 96% 정도로서 매우 우수한 성능을 나타내어 향후 개발된 본 합금소재의 대량생산 가능성을 한 층 높이는 중요한 결과임을 알 수 있다.

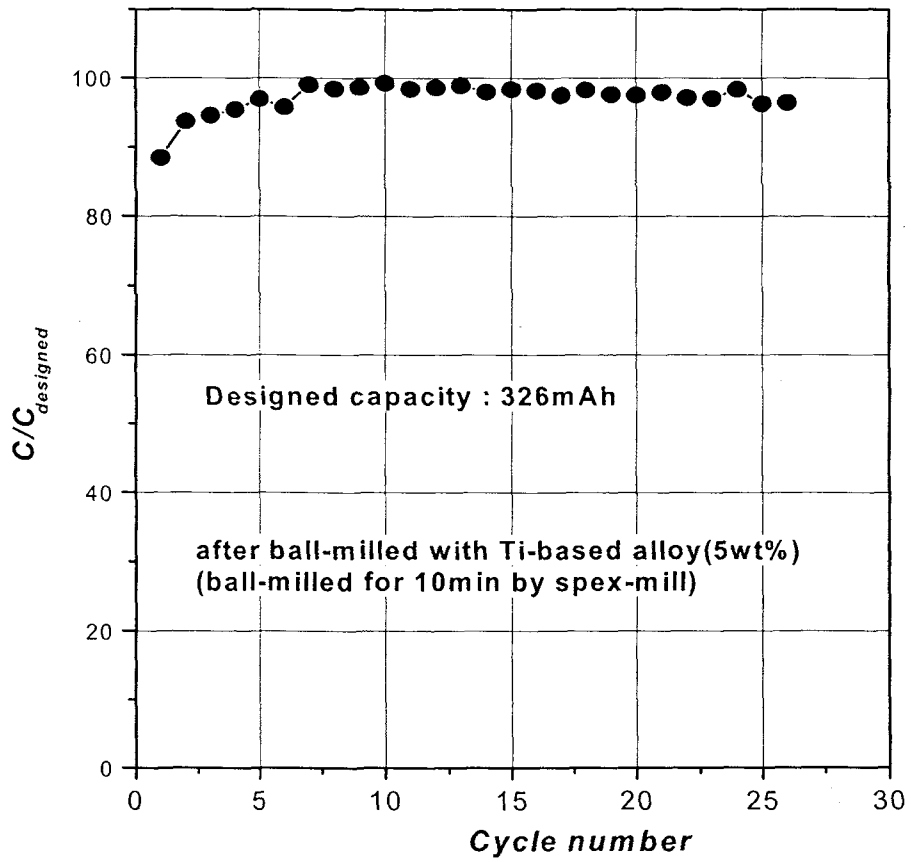


Fig. 3-109. Activation characteristics of low-cost Zr-based alloy ball-milled with 5wt% of Ti-based alloy powder

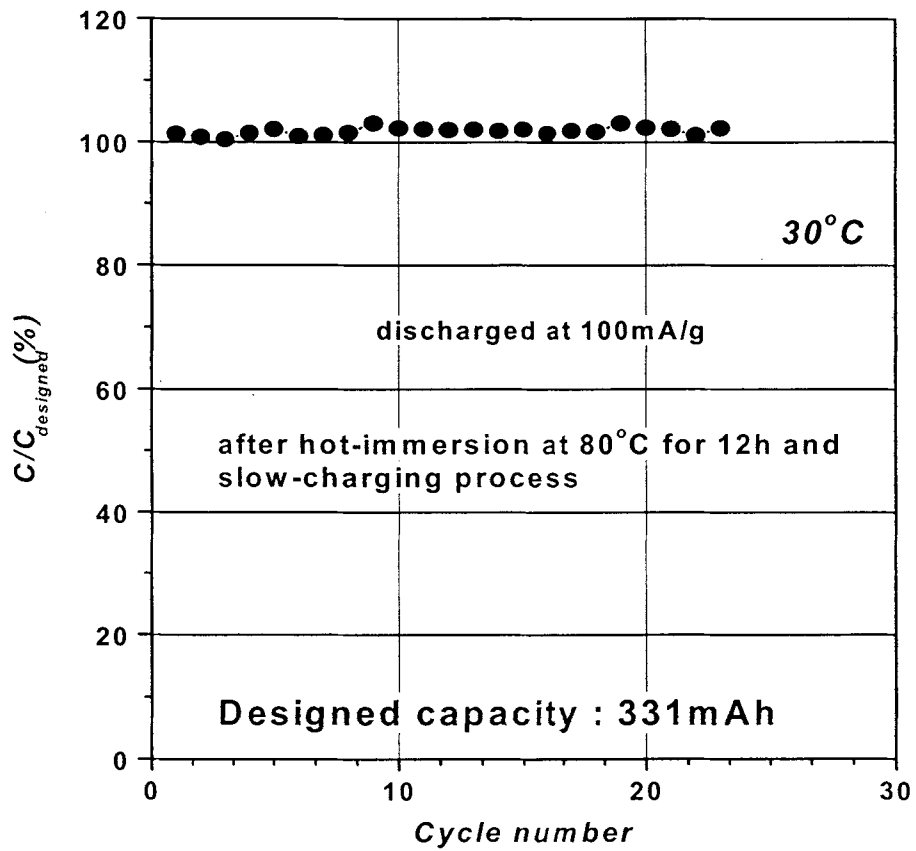


Fig. 3-110. Activation characteristics of low-cost Zr-based alloy after hot-immersion and slow-charging process

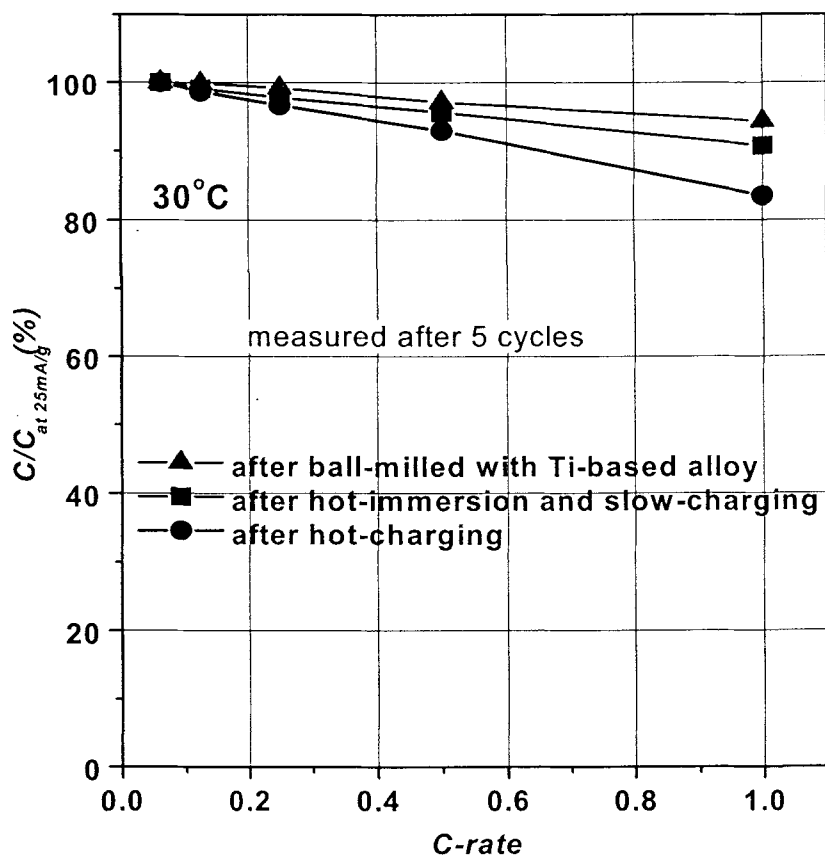


Fig.. 3-111. Comparison of rate-capability of fully activated alloy electrode by various activation treatment

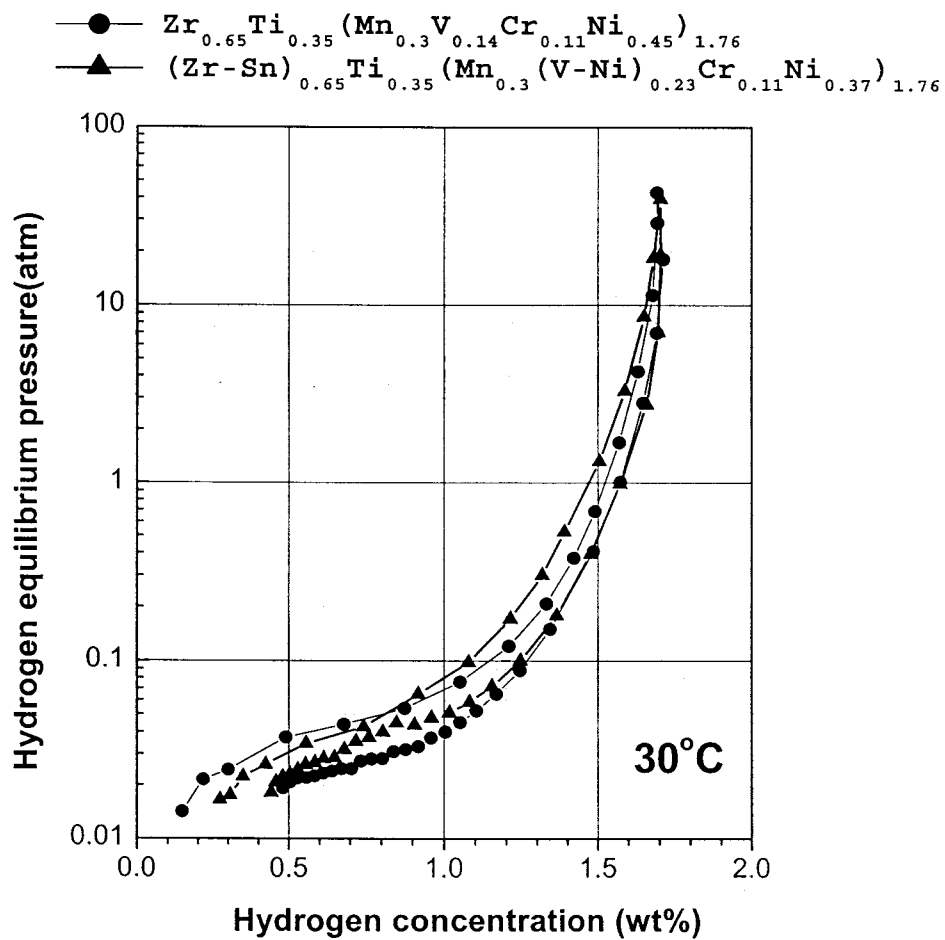


Fig. 3-112 (a) Comparison of PCT curves of pure element substituted and zircaloy/V-Ni master alloy substituted alloys

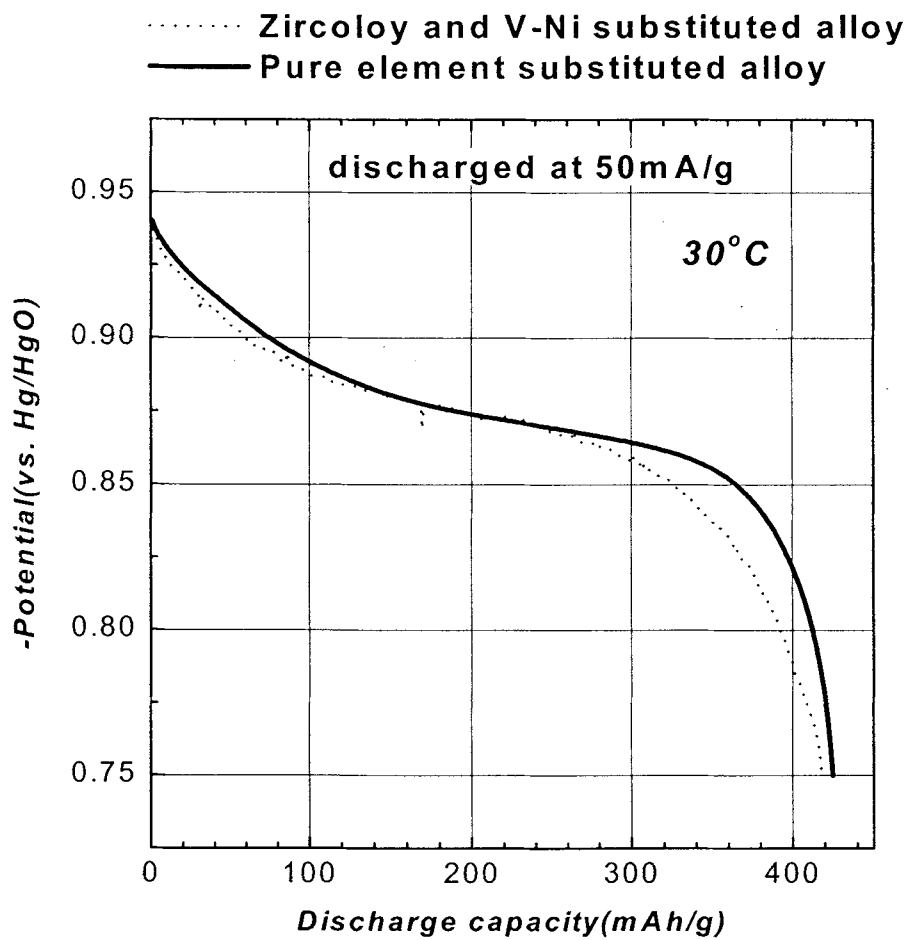


Fig. 3-112 (b) Comparison of discharge curves of pure element and substituted zircaloy/V-Ni master alloy substituted alloy electrodes

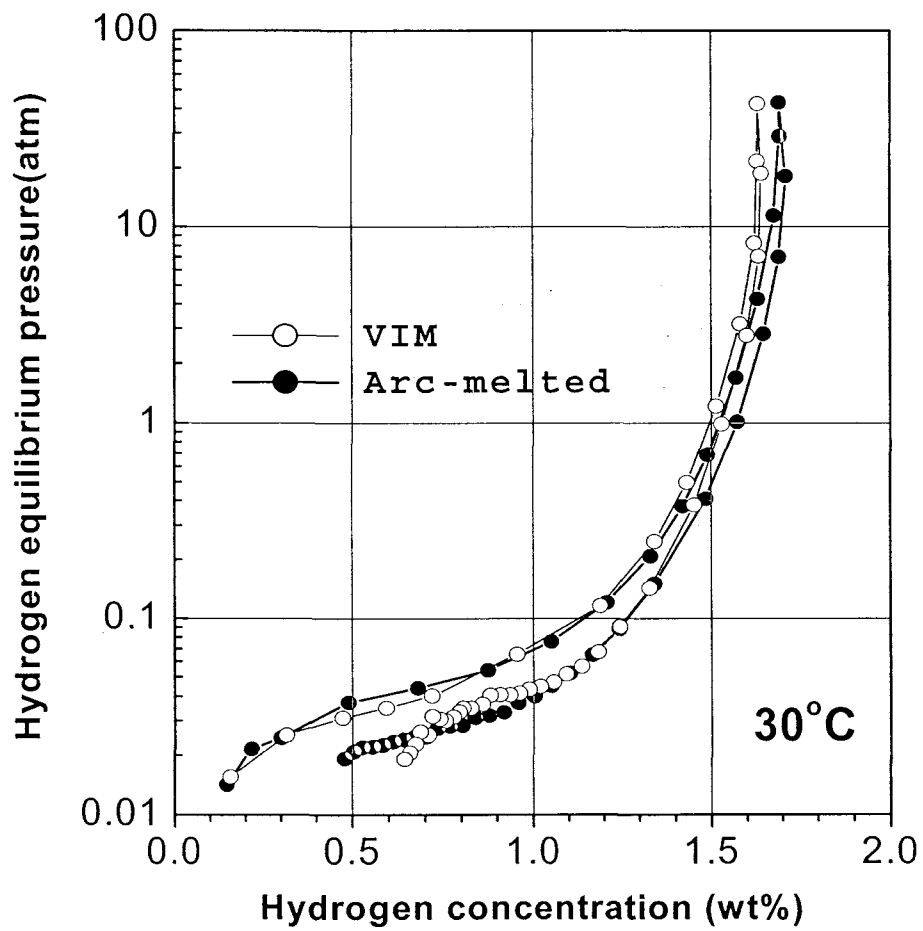


Fig. 3-113 (a) Comparison of PCT curves of arc-melted and VIM alloys

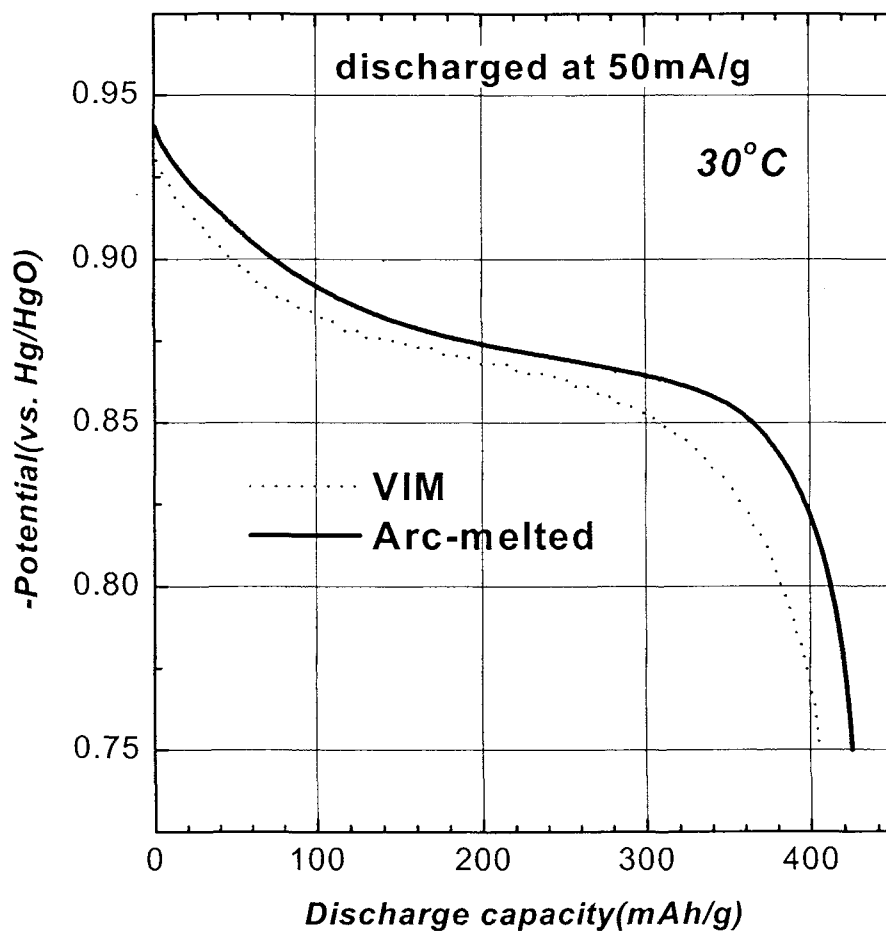


Fig. 3-113 (b) Comparison of discharge curves of arc-melted and VIM alloys electrodes

3-3-4. Proto-type 10Ah급 전지의 제작 및 특성평가

3-3-4a. $(Zr-Sn)_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_{0.7}(V-Fe)_{0.5}Cr_{0.05}Ni_{1.05})_{0.90}$ alloy

가. Proto-type 10Ah 급 전지구성을 위한 전극제조조건 확립

대량용해로 제조된 합금소재를 이용하여 실제 전지를 구성하고 이에 대한 특성을 평가함으로써 합금소재의 상업화 가능성을 타진할 수 있다. 이러한 연구수행은 향후 본 연구의 최종사업화제품에 대한 Specification의 결정을 가능하게 하며 또한 상품의 부가가치를 증가시킬 수 있는 방안이 된다. 따라서 3단계 2차년도 연구에서는 2단계 연구에서 확립된 전극판 제조조건을 바탕으로 전지제반성능(전류밀도의존성, 저온방전효율, 전극판 에너지 밀도, 내압특성등)을 향상시키고자 하였다. 이를 위해서 우선 전극판의 구성물질인 paste내의 binder의 조성과 전류집전체(Current collector)의 조성을 최적화 한 후 최종적으로 Proto-type 10Ah급 전지를 제작하여 특성을 평가하고자 한다.

먼저 최종 제작된 전지의 제반성능에 가장 직접적인 영향을 미칠 수 있는 변수를 중심으로 연구를 수행하였다, 즉 전극제조시 paste내의 binder의 양과 전류집전체의 양과 종류를 최적화하기 위한 연구를 수행하였다. paste내의 binder의 양은 충방전시 전극의 성형성을 유지하기 위하여 첨가되므로 충방전에 따른 수소저장합금 활물질의 탈락을 방지하여 전극판의 전극수명을 유지하도록 역할을 하나 과량의 binder는 실제 전극판의 제반성능 중 전류밀도의존성, 저온방전효율, 내압가스에 대한 recombination 능력을 저하시키며 또한 전극판의 활물질 loading density를 감소시키어 전체적인 전지의 에너지밀도를 감소시키는 문제점을 발생시킨다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위하여 2차년도 연구에서는 2단계 연구에서 확립되었던 전극판 구성성분인 증점제인 HPMC(Hydrophyl Methyl Cellulose), 결합제인 PTFE (Polytetrafluoroethylene), 503-H(공업용 본드의 일종)의 구성성분중 주로 결합제로 사용된 PTFE 와 503-H대신 이들의 역할을 겸할 수 있는 SBR(Stylene Butadiene Rubber) 이라는 새로운 결합제로 대체하여 binder의 양을 최소화하고자 하였다. 2단계 연구에서는 binder중 결합제로 사용되는 구성성분이 차지하는 비율이 활물질 대비 최소 3.6wt%이상의 양을 유지해야 전극판의 성형성을 유지하는 것으로 보고하였으나 2차년도 연구에서는 이러한 과다의 결합제를 SBR로써 대체하여 전극판내의 binder의 양을 줄이면서 다른 전극제반성능을 측정하였다. Fig. 3-114에서 나타난

바와 같이 사용된 SBR 2.0wt%이상에서는 cycling 에 따른 전극판의 방전용량감소가 전혀 나타나지 않는 것을 알 수 있으며 이는 SBR의 사용이 PTFE, 503-H 등의 결합재를 사용했을 때보다 훨씬 작은 양으로 충분히 전극의 성형성(수명)을 유지할 수 있는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 3-115에서 나타난 바와 같이 SBR의 양이 감소할수록 charge transfer 저항이 점차적으로 감소됨을 알 수 있다. 결국 이러한 조건으로부터 전극판 제조시 BINDER의 최적조건은 HPMC(0.495wt%), SBR(2.0wt%)로서 최적화되었다.

두 번째로 전극판 구성성분 중 전류집전체의 경우 2단계 연구에서는 기존의 전류 집전체인 acetylene black인 carbon powder의 일부를 전기전도도 특성이 우수한 Cu powder로서 대체하여 전극판의 전류밀도의존성을 향상시키었다. 하지만 전류밀도의존성 특성을 좀 더 개선하기 위해서는 여전히 사용된 carbon powder를 대체해야만 한다. 이를 위해서 2차년도 연구에서는 carbon powder 와 거의 대등한 입자 크기 및 단위무게당 표면적을 갖으며 전기전도도 측면에서는 약 10^3 배 우수한 filamentary type Ni(Fig. 3-116)을 carbon 대신 혼합하여 전극판 특성을 살펴보았다(Fig. 3-117). 그림에서 나타난 바와 같이 혼합된 Ni의 양이 증가할수록 전류밀도의존성이 증가하다가 다시 감소하는 것을 알 수 있다. 하지만 Ni로 완전 대체하더라도 훨씬 전극판의 전류밀도의존성은 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 maxima 현상을 분석하기 위하여 EIS, porosymeter로서 전극 단위 표면적당 전극 저항을 살펴보았다. Fig. 3-118(a)에서 나타난 바와 같이 carbon 대신 혼합된 Ni 의 양이 증가할수록 전극반응저항이 감소하다가 다시 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 원인을 살펴보기 위하여 각각의 전극에 대하여 porosymeter를 이용하여 전체 pore area를 측정된 결과 Ni 이 혼합될수록 전극 pore area 는 점차적으로 감소됨을 알 수 있다. 결국 전극의 specific area로 표준화된 전극의 반응 저항은 혼합된 Ni 의 양이 증가할수록 급격히 감소됨을 알 수 있다(Fig. 3-118(b)). 또한 이와 같은 경향을 뒷받침할 수 있는 실험결과로서 전극내 Ni(25wt%) + Carbon(25wt%) + Cu(50wt%) 혼합한 전극이 가장 우수한 전류밀도의존성을 보이는 것을 알 수 있다. 결국 이러한 결과로부터 최적의 극판제조조건은 수소저장합금 대비 HPMC(0.6wt%), SBR(2.0wt%), 도전재(1.5wt%; 도전재 구성비율 : Ni(25wt%) + Carbon(25wt%) + Cu(50wt%))의 구성비율로서 최종적으로 확정하였다.

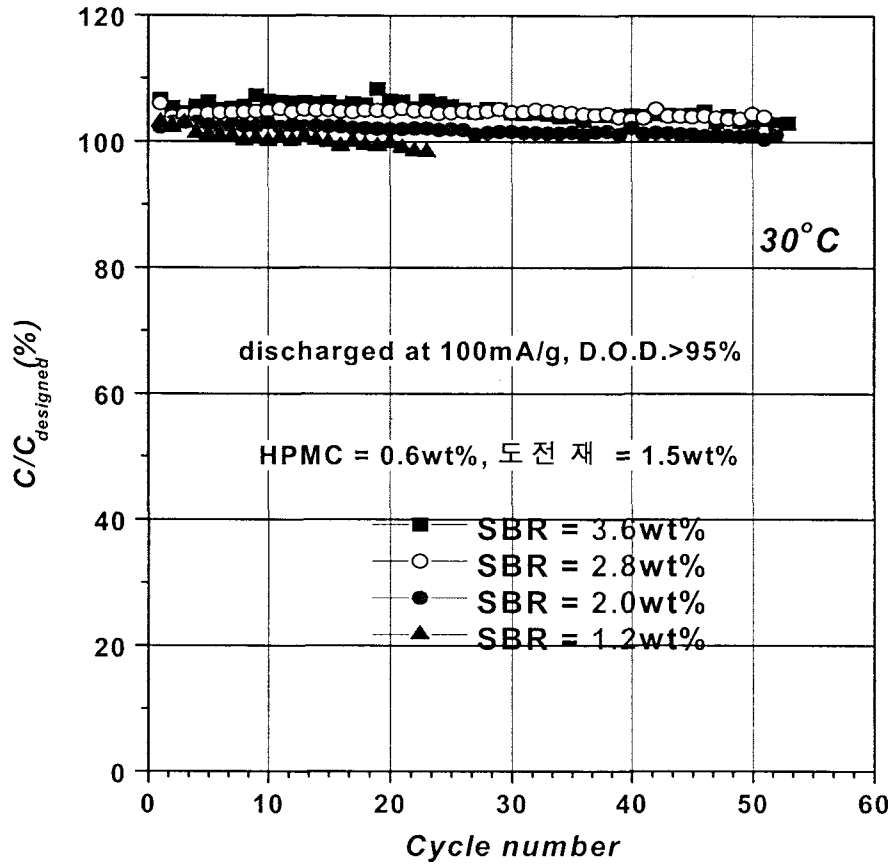


Fig. 3-114 Comparison of cycle behavior of electrodes with various amount of SBR binder

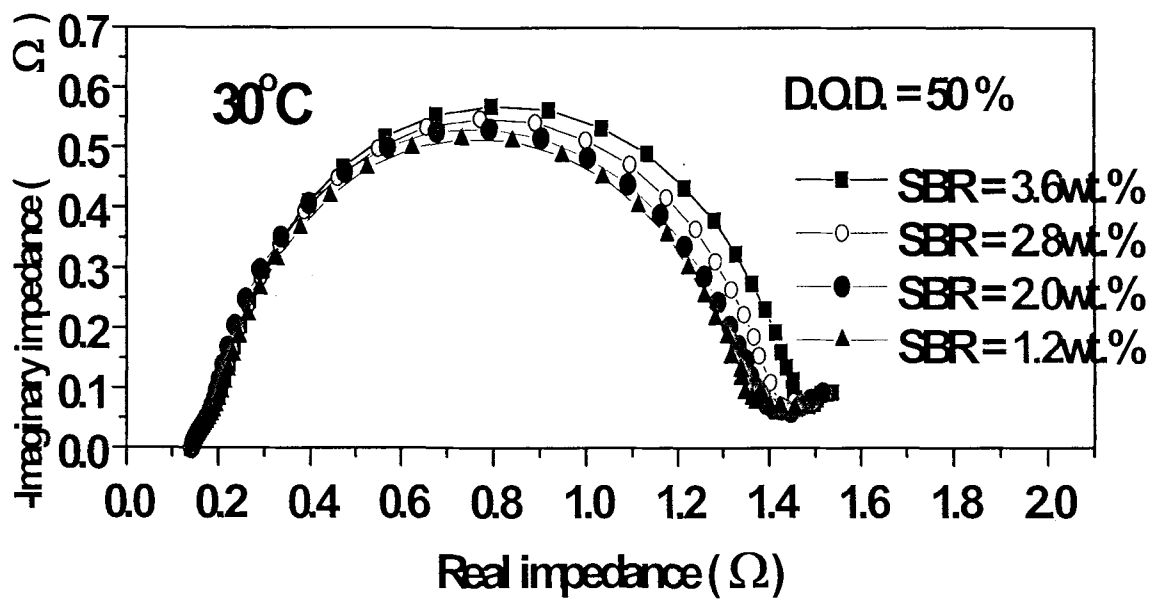


Fig. 3-115. Change of impedance spectra with binder amount in electrodes

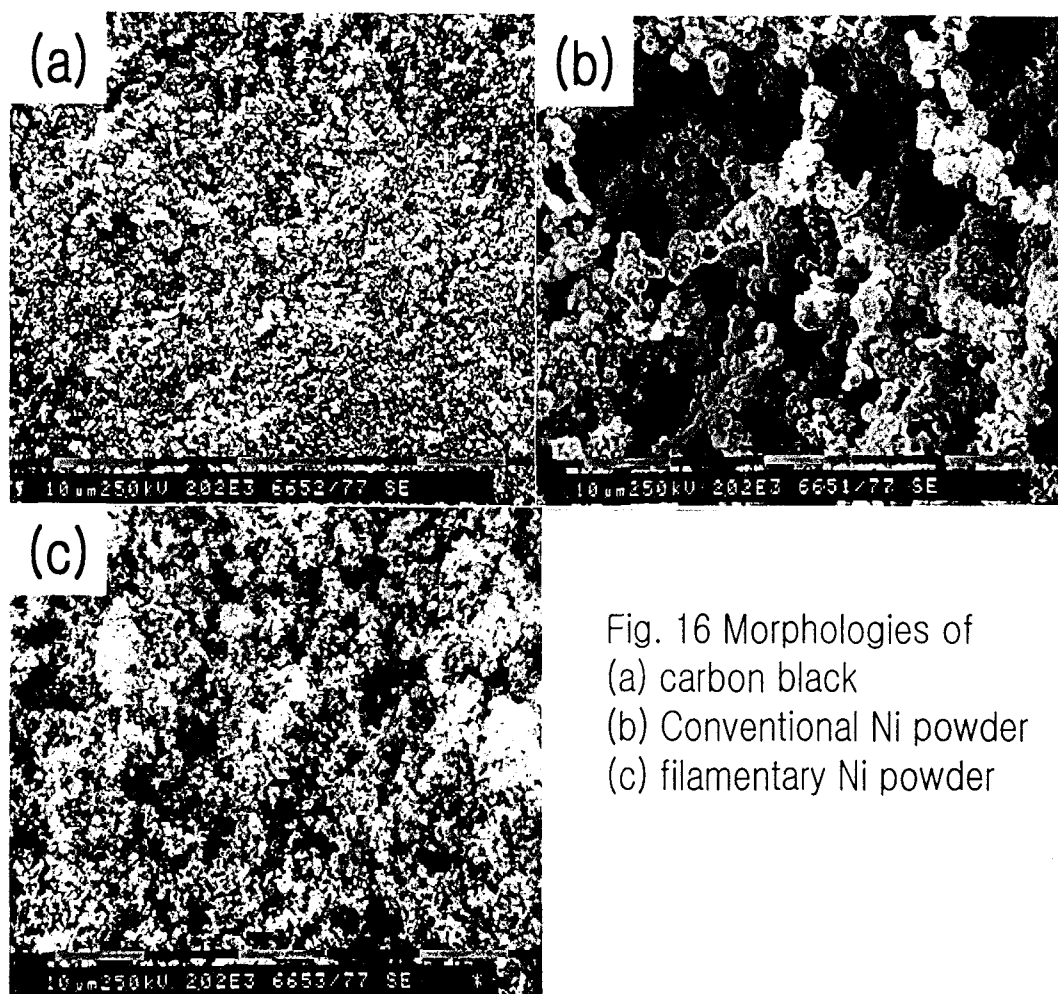


Fig. 16 Morphologies of
(a) carbon black
(b) Conventional Ni powder
(c) filamentary Ni powder

Fig. 3-116. Morphologies of (a)carbon black, (b) conventional Ni powder
(c) filamentary Ni powder

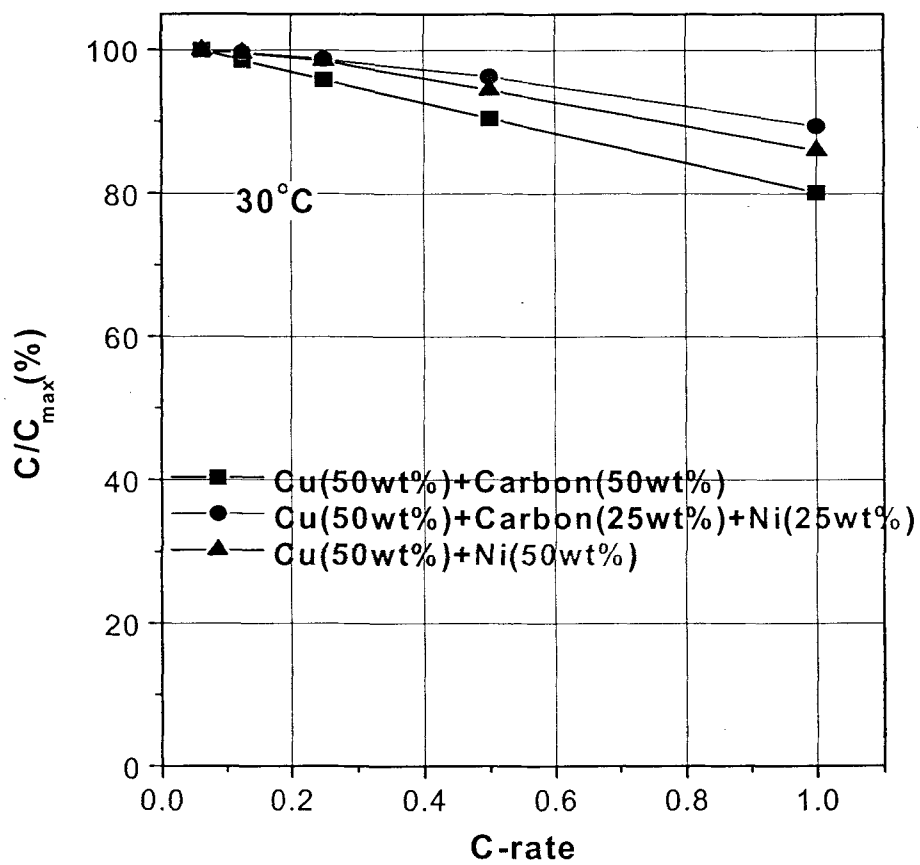


Fig. 3-17. Change of rate-capability with filamentary Ni amount in the electrode

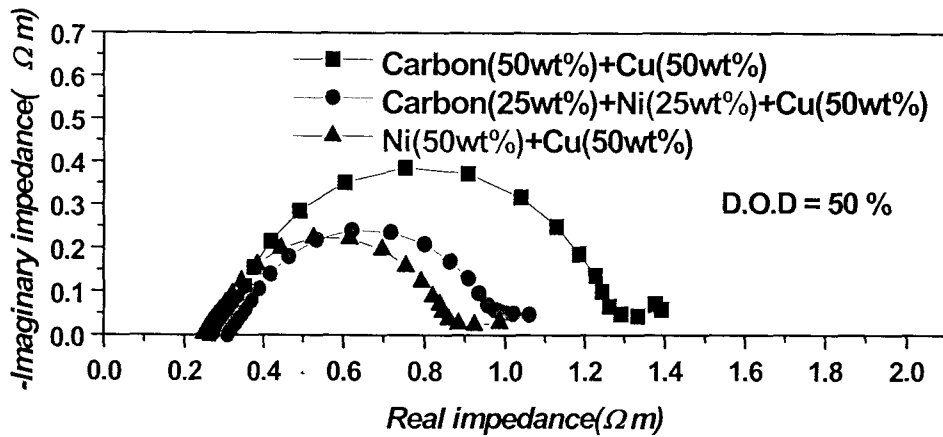
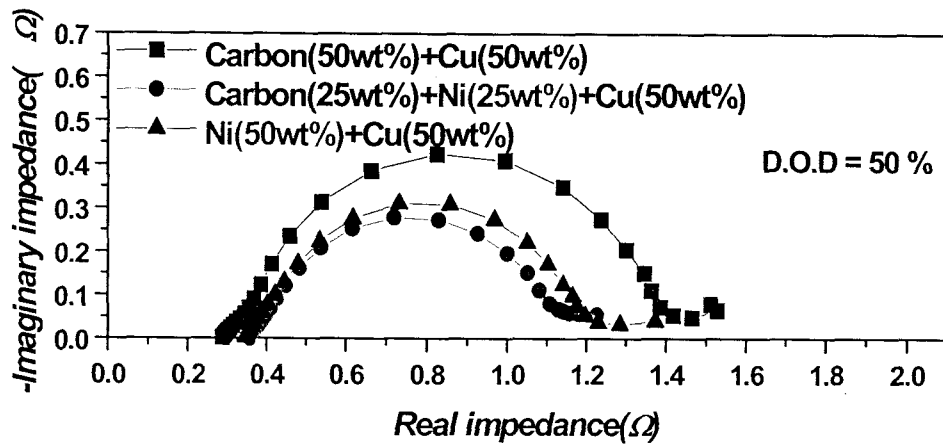


Fig. 3-118. Impedance spectra normalized with surface area of electrodes with various amount of filamentary Ni

나. Proto-type 10Ah 급 전지의 특성 평가

저가격 설계된 합금의 상용화 가능성(제품화 가능성)을 타진하기 위하여 앞에서 합금을 대량제조한 후 최적화된 전극제조조건을 갖는 합금전극판에 대하여 전기화학적 특성을 살펴본 결과 우수한 제반성능(전류밀도의존성, 단위부피당 에너지 밀도, 내압특성)을 나타냄을 알 수 있었다. 하지만 이와 같은 결과는 실제 대용량 Proto-type 전지를 구성하였을 때 우수한 특성을 나타낼 수 있는지에 관하여 판단할 수 없다, 따라서 연구에서는 2단계 연구에서 결과와의 비교를 위하여 전지내부사양을 동일하게 유지한 상태에서 Proto-type 전지를 제작하여 특성을 평가하였다.

전지제작시 사용되는 활물질은 $(Zr-Sn)_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_{0.7}(V-Fe)_{0.5}Cr_{0.05}Ni_{1.05})_{0.90}$ 조성의 수소저장합금이며 참고적으로 전극의 제조방법이 pasted-type으로 변경시에는 전극 제조시 많은 양의 합금이 필요하다. 따라서 아아크용해를 통해 합금을 제조하기 보다는 VIM을 이용한 합금의 대량제조가 필요하다. 합금제조에 사용된 원소는 아아크용해에서 사용된 것과 같은 순도의 것을 사용하였으며 VIM을 이용하여 제조 후 합금의 PCT곡선 및 방전용량 그리고 rate capability특성이 아아크용해시와 같도록 용해조건을 조절하여 합금을 제조하였다. 용해된 합금은 수소분쇄를 이용하여 325mesh-400mesh($38\mu m < \Phi < 45\mu m$)와 400mesh이하 ($\Phi < 38\mu m$) 로 분쇄하였다. 수소저장합금 극판의 경우 수소저장합금내에 수소의 흡방출시에 일어나는 부피팽창에 기인된 전극활물질 탈락현상을 방지하기 위하여 사용된 binder를 혼합하며 이때 사용된 결합재(SBR : Styrene Butadiene Rubber emulsion)와 증점제(HPMC : hydroxypropyl methyl cellulose)등이 사용되며 그리고 본 연구에서는 전도재로서 통상적으로 이용되는 Carbon black 이외에 Cu, filamentary Ni 을 일정분율로 혼합하여 slurry를 제조한 후 제조된 slurry를 사용해 2단계 연구에서 제시된 일련의 순서를 통해 paste-type의 전극을 제조하였다. 통상적으로 전지를 구성하는데 필요한 요소로는 음극판, 양극판, separator 그리고 전해질이다. 음극은 위에서 설명한 방법으로 제조된 pasted-type의 전극을 사용하였으며 양극은 pasted-type 의 상용화된 $Ni(OH)_2$ 전극을 사용하였다. 또한 separator는 합금만의 자가방전특성에 미치는 영향을 효과적으로 고찰할 수 있도록 하기 위하여 즉, separator 에 기인된 자가방전특성을 억제하기 위하여 grafted polypropylene 재질의 부직포를 사용하였다. 그리고 전해질은 2단계 연구결과에서 사용된 것과 같은 양인 30wt.% KOH 용액을 27g 사용하였다. 이러한 전지의 방전용량은 약 10Ah로 설계하였으며 상용화된 전지와 마찬가지로 음극쪽의

charge/discharge reserve를 고려한 양극용량 제한설계를 하였으며 음극용량대비 양극용량의 비(n/p ratio)는 1.32로 고정하였다.

A. 전지의 활성화 특성

본 연구에서 제작한 proto-type Ni/MH 2차전지에 적용될 활성화 공정으로서는 앞에서 언급된 대로 전년도 연구결과를 바탕으로 전지구성후 80°C의 온도에서 12시간동안 aging(음극판을 80°C의 온도에서 전해질에 함침한 것과 같은 효과로서 합금표면의 산화막을 제거해주는 효과를 얻을 수 있다.) 한 후 3 단계 저속충전을 함으로써 초기 충전 효율을 극대화하고자 하였다. 이때 충전량은 양극에 포함되어 있는 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 가 COOH 로의 반응을 고려하여 170% 정도 과충전하였다(Fig. 3-119(a)). 이와 같이 전지를 80°C의 온도에서 aging후 저속충전법을 적용한 결과 1cycle 에 완전히 활성화가 이루어지는 것을 알 수 있으며 설계용량 대비 106%의 방전용량을 나타내고 있다 (Fig. 3-119(b)). 결국 전해질 함침 후 저속충전법으로 Zr계 합금의 상용화에 문제점으로 지적되어온 활성화 특성을 완전히 해결되었으며 실제 전지구성 후에도 효과적으로 적용될 수 있음을 알 수 있었다. 따라서 본 제품화 대상 소재인 Zr계 합금이 기존의 상용화된 Mm계 합금을 대체할 수 있는 기반을 마련하였다.

B. 전지의 고율방전특성

상기와 같이 제조된 전극의 경우 Carbon 대신 사용된 Ni powder의 우수한 전기전도도 및 촉매효과로 인하여 전극의 전류밀도의존성 등이 매우 향상되었음을 알 수 있었다. 일반적으로 Ni/MH 전지의 고율방전특성은 MH 음극의 특성에 주로 좌우되는데 이러한 음극의 고율방전특성은 합금표면특성에 매우 밀접하게 관련되어 있다. 또한 일반적으로 Zr계 합금이 기존의 상용화된 합금에 비하여 우수하지 못한 대표적인 제반성능이기도 하다. 따라서 본 연구에서 개발된 전극제조방법을 이용하여 제작된 전지의 고율방전특성을 살펴본 결과 1C rate에서 약 93%로서 기존의 상용화되고 있는 Mm계 AB_5 계 합금을 이용한 전지(1C rate에서 약 94%)와 비교한 결과 거의 대등한 값을 나타내고 있다 (Fig. 3-120). 이는 기존의 Zr계 합금이 내포하고 있던 열악한 전류밀도의존성을 완전히 해결했음을 의미하는 결과이기도 하다. 이와 같은 우수한 결과는 앞서의 새로운 전극제조

방법에 기인된 표면특성향상에 기인된다고 사료된다.

C. 전지의 온도의존성 및 자가방전특성

상온대비 -20°C 에서의 방전효율은 약 77%의 값을 나타내었으며 이는 기존의 상용화되고 있는 Mm계 AB_5 계 합금을 이용한 전지와 비교한 결과 거의 대등한 값을 보이고 있으며 또한 60°C 의 고온에서 측정된 방전용량은 90% 이상을 웃도는 값으로 기존의 상용화된 합금을 이용한 전지에 비하여 훨씬 우수한 특성을 보이는 것을 알 수 있다(Fig. 3-121). 이는 3단계 연구시 개발된 합금의 경우 기존에 상용화된 합금에 비하여 수소평형 압력이 낮아 실제 고온에서의 충전효율이 증가되어 나타난 결과로 사료된다. 또한 전지를 장시간 사용하지 않고 방치한 이후의 방전용량을 나타내는 자가방전특성을 살펴본 결과 수소저장합금전극으로 개방형 반쪽전지를 구성했을 때에 비하여 훨씬 낮은 약 14%의 적은 자가방전율을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다(Fig. 3-122). 이는 밀폐형 전지를 구성하였을 경우 합금표면으로부터의 수소의 release 가 내부 수소분압에 의하여 억제되어 개방형 전지와 서로 다른 자가방전거동을 보이는 것을 알 수 있다.

3-3-4b. $\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}(\text{Mn}_{0.3}\text{V}_{0.14}\text{Cr}_{0.11}\text{Ni}_{0.45})_{1.8}$ alloy

가. Proto-type Ni/MH 이차전지의 특성 평가

3단계 3차년도 연구에서는 지금까지의 연구결과로부터 3단계 1차년도에 제시된 활성화 공정인 Ti계 합금을 표면개량제로서 이용하고 ball-milling 방법을 적용하여 제조된 초고용량의 Zr계 합금인 새로운 고용량 고성능의 MH 복합재료를 이용하여 실제 사양(specification)의 전지를 구성하고 특성을 평가하여 개발된 MH 소재의 실용화 가능성을 평가하고자 하였다. 우선 Ni/MH 이차전지는 음극으로서 수소저장합금, 양극으로서 β -Ni(OH)₂, 전해질로서 6M KOH 염기성 용액으로 구성된다. 우선 본 연구에서는 음극 활물질로서 표면개량된 hypo-stoichiometry Zr계 합금, 양극으로서 상용화된 β -Ni(OH)₂을 이용하여 전지를 제조하고자 하였다.

**170% overcharging and 3-step charging
After hot-immersed in 80°C KOH electrolyte**

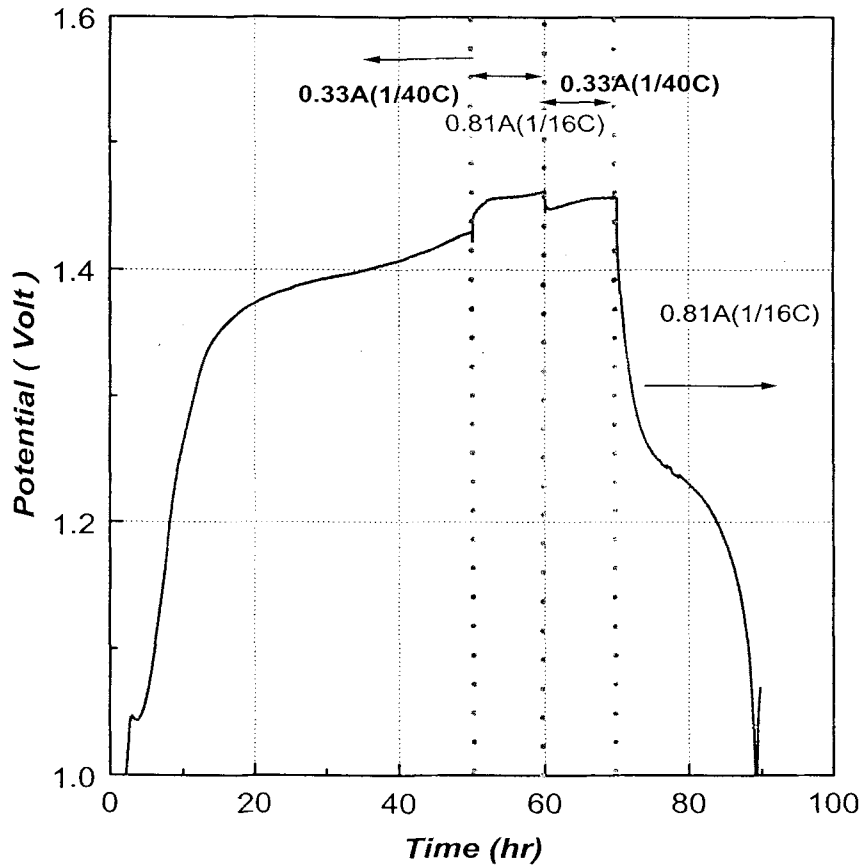


Fig. 3-119(a). Charge/discharge curve during 3-step charging process after hot-immersion treatment

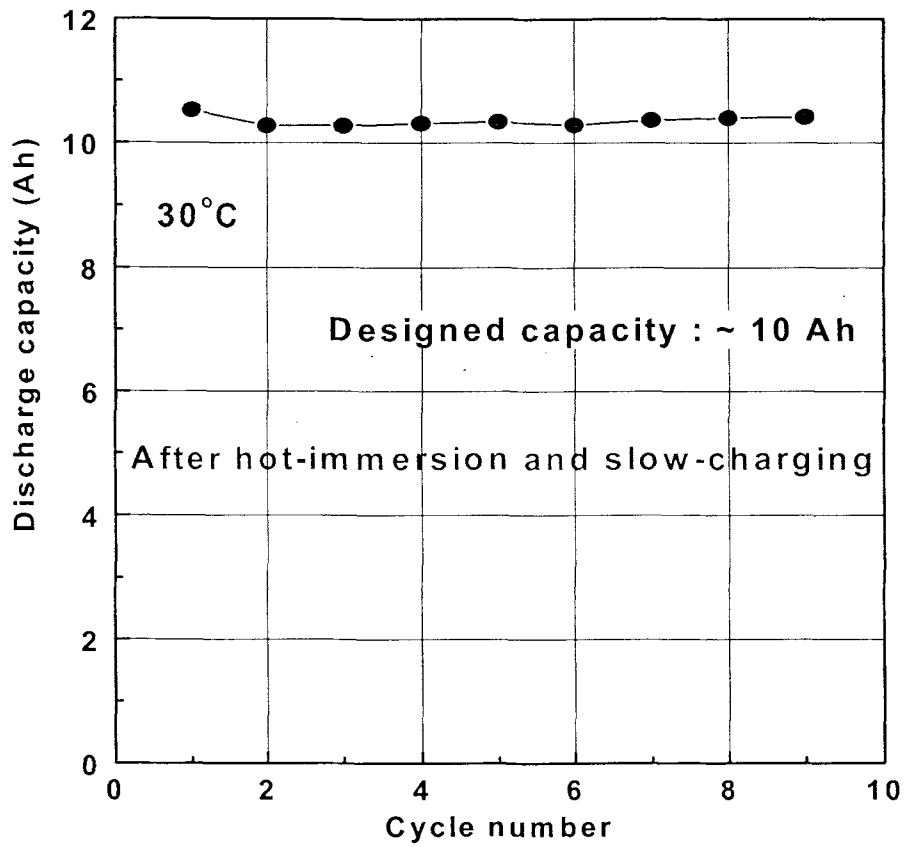


Fig. 3-119(b). Activation behavior of proto-type 10Ah Ni/MH battery after hot-immersion and slow-charging process

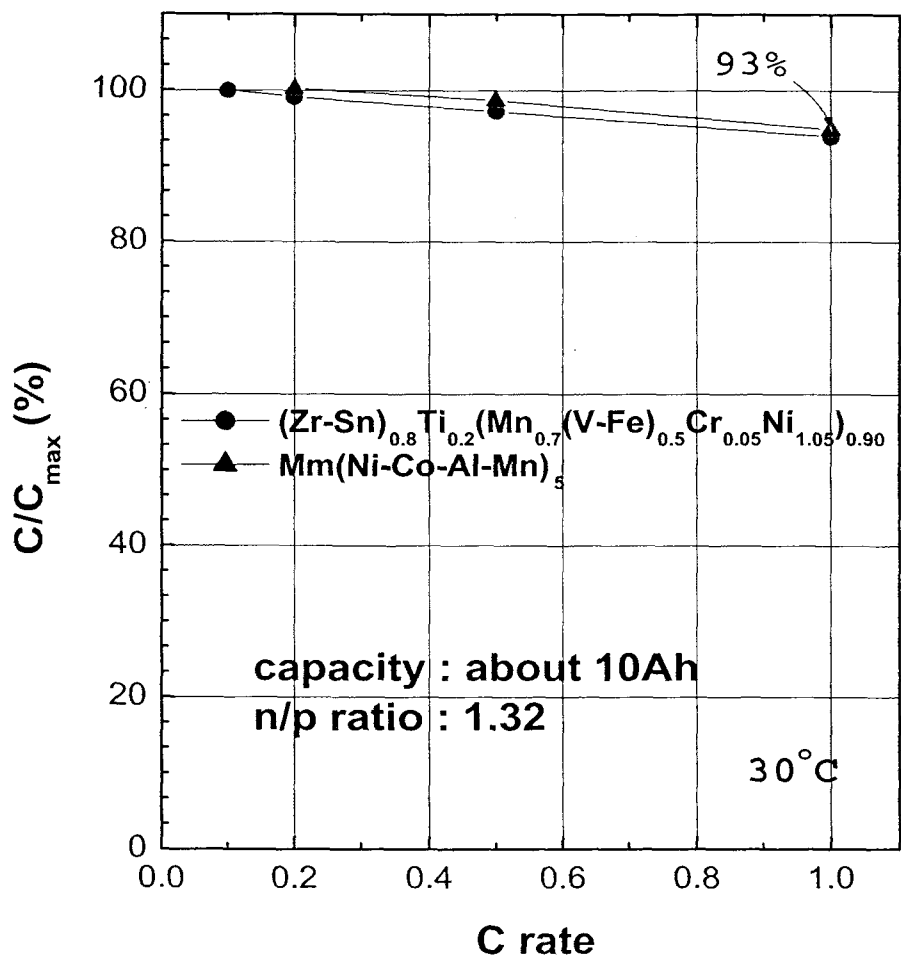


Fig. 3-120. Comparison of rate-capability of proto-type 10Ah battery adopting commercialized Mm-based alloy and low-cost Zr-based alloy

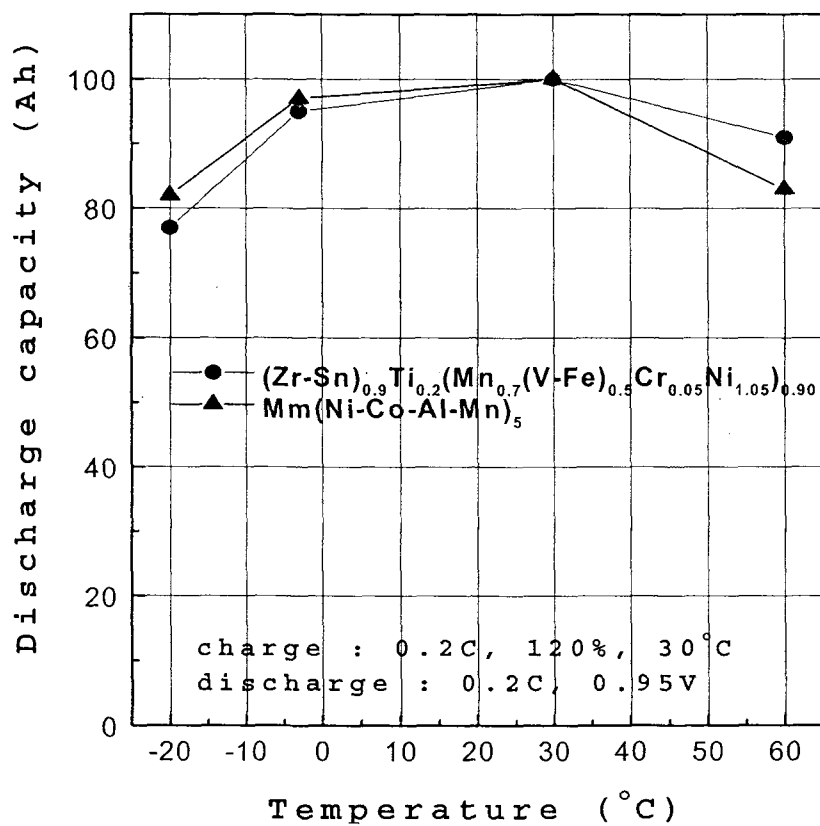


Fig. 3-121. Temperature dependance of discharge capacity of proto-type 10Ah battery adopting commercialized and low-cost Zr-based alloy

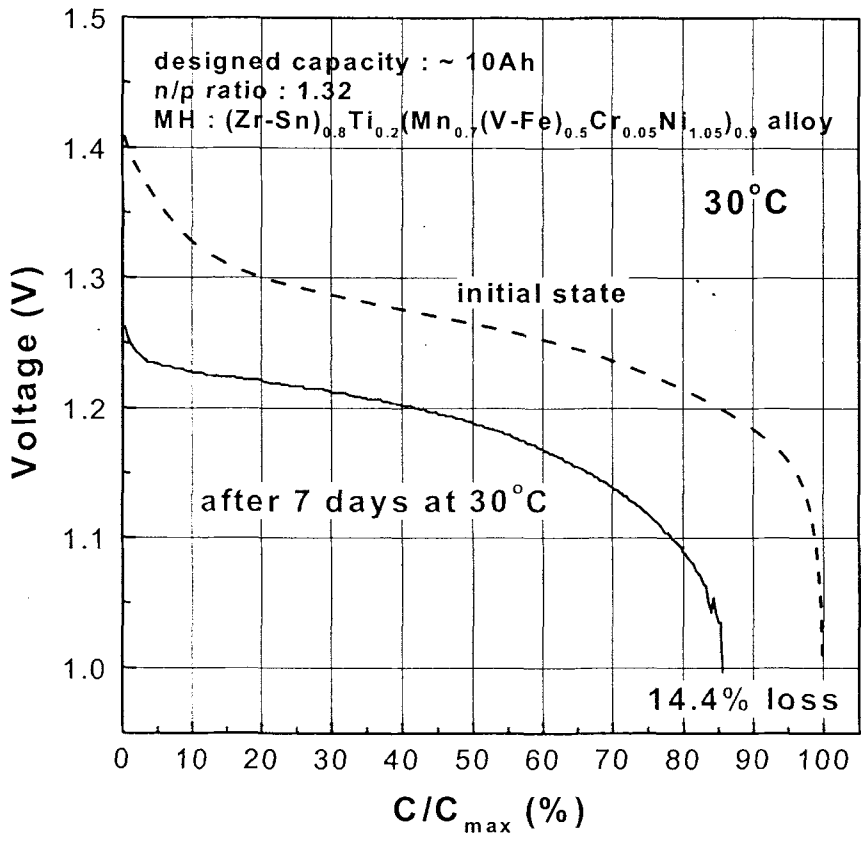


Fig. 3-122. Self discharge characteristics of proto-type 10Ah battery adopting the low-cost Zr-based alloy

최종 개발된 합금을 이용해 전지특성에 관한 실험을 하기 위해서는 전극의 제조방법을 pasted-type으로 변경하여야 하며 전극제조시 많은 양의 합금이 필요하다. 따라서 소용량의 spex-mill을 이용하여 수회에 걸쳐 표면개량된 합금을 제조하기보다는 대용량의 planetary type mill을 이용한 표면개량된 합금의 대량제조가 필요하다. 표면개량된 합금 제조에 사용된 각각의 합금은 아아크용해를 통하여 제조 한 시편을 이용하였으며 이후 표면개량된 합금의 PCT곡선 및 방전용량 그리고 활성화 특성이 spex-mill을 이용하여 제조된 합금전극과 동일하도록 수회에 걸쳐 ball-milling 조건을 조절하여 표면개량된 합금을 제조하였다. 표면개량된 합금은 -400mesh로 분쇄하여 합금입자의 크기를 일정한 범위로 조절하였다. 단 전극은 전년도에 개발된 Cu 및 Filamentary Ni을 이용한 전극제조조건을 적용하였으며 전해질은 30wt.% KOH 용액 27g을 사용하였다. 제작된 전지(Fig. 3-123)의 방전용량은 10Ah로 설계하였으며 양극용량제한 설계를 하여 음극용량 대비 양극용량의 비 (n/p ratio) 는 1.4 로 고정하였다.

A. 전지의 활성화 특성

3단계 1차년도 연구에서 제시된 ball-milling 방법을 이용한 합금전극의 경우 2~3cycle 이내에 최대용량을 나타내는 우수한 활성화 특성을 얻을 수 있었다. 하지만 음극의 초기활성화과정 동안 최대용량에 미치지 못하는 방전용량을 나타내는 것은 결국 실제 전지에 그 용량만큼 양극에 과충전하는 결과를 초래하게 된다. 따라서 음극의 초기 활성화시에 좀 더 높은 방전용량 즉 최대 방전용량에 근접하기 위해서 본 실험에서는 기계적 합금화법으로 표면개량된 합금을 이용하여 제조된 전지에 대하여 중저온(30°C~60°C)에서 일정시간 동안 aging한후 전지 활성화 특성을 고찰하였다. 이에 대한 근거로서 기존의 활성화 방법으로서 고온함침법이나 고온충전법을 예로 들면 고온 함침법의 경우 활성화 특성의 주된 저해요인인 합금표면에 형성된 산화막 제거를 목적으로 행하여지지만 합금분쇄효과(Pulverization effect) 및 고온함침에 따른 separator 혹은 양극등에 화학적 damage를 가할 수 있으므로 효과적으로 활성화특성을 개선시킬 수 없다. 이에 반해 Hot-charging 방법등은 합금표면 산화막 제거를 위하여 고온함침과 동시에 합금표면에 crack등을 형성시키기 위하여 외부에서 강제적으로 충전하는 방법이 제시되었지만 고온에서의 충전과정이므로 양극이 포함된 전지에는 직접적으로 적용되기 힘들다. (∵ 고온에서의 양극의 충전효율은 매우 낮으므로 hot-charging 이후에도 초기 활성화가 이루어지

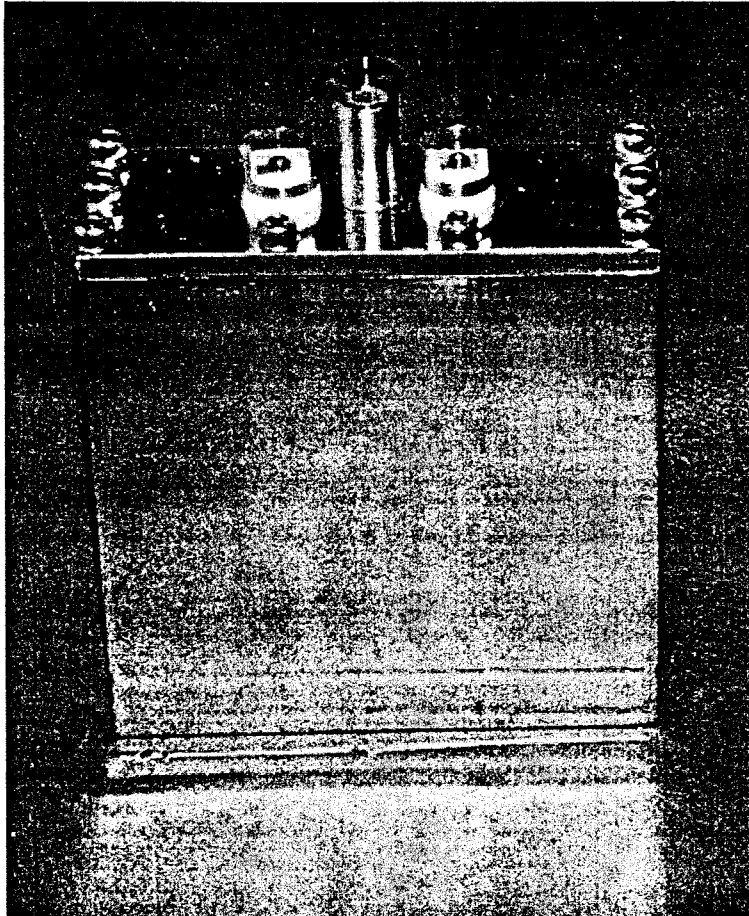


Fig. 3-123 Proto-type 10Ah class Ni/MH secondary battery

지 않는다. 따라서 계속되는 충방전시 양극에 과충전하는 결과를 초래하여 내압상승 및 방전용량 감소등의 전지특성을 열화시킨다.) 따라서 본 실험에서는 중·저온에서의 aging 처리후 활성화특성을 개선하고자 하였다. 즉 중·저온 함침을 통하여 합금표면을 좀 더 활성화시킨 후 양극측면에서는 충전효율의 증가, 음극측면에서는 합금표면에 crack 등을 형성시켜 반응표면적 및 충전효율의 증가를 기대할 수 있다.

따라서 본 실험에서는 ball-milling된 전극을 이용한 전지에 대하여 30°C~60°C 에서 약 3시간동안 aging을 행한 후 활성화특성을 관찰하였다. 그 결과 40°C의 낮은 온도에서도 1cycle에 완전히 활성화가 일어나는 것을 알 수 있었다 (Fig. 3-124). 이러한 낮은 온도에서도 합금표면상태가 좀 더 활성화된 이유는 서로 다른 부식경향을 가지는 두 가지 상이 존재하므로써 발생하는 Galvanic corrosion에 의한 것으로 사료된다. 이와 같이 ball-milled 전극을 이용한 전지의 경우 기존의 활성화 특성을 향상시키기 위하여 행해진 고온함침법의 온도를 상당히 저온으로 낮추어도 충분히 활성화가 이루어짐으로부터 본 실험에서 적용된 ball-milling 방법은 상온에서 충분히 활성화가 가능한 방법으로 제시될 수 있음을 알 수 있다.

B. 전극의 에너지 밀도

본 실험을 통하여 표면개량된 Zr계 합금전극의 에너지 밀도 측면에서 기존의 상용화된 전극과 비교하기 위하여 동일한 조건으로 상용화된 합금을 이용하여 전극을 제조하여 전극의 단위면적당 방전용량을 측정하였다. Fig. 3-125는 각각의 전극에 대하여 음극 제한 설계를 통한 방전용량을 측정한 후 전극 단위면적으로 환산하여 나타난 전극의 에너지 밀도 결과로서 본 실험에서 제조된 표면개량된 합금을 이용한 전극이 기존에 상용화된 AB₅ 계 합금전극에 비하여 약 39% 향상된 전극 단위 면적당 에너지 밀도를 나타내는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 본 실험에서 개발된 새로운 MH 복합재료가 기존의 상용화된 합금을 대체할 경우 Ni/MH 이차전지의 에너지 밀도의 향상을 기대할 수 있음을 알 수 있다.

C. 전지의 전류밀도 의존성 및 전지 수명

Fig. 3-126는 표면개량된 합금전극을 이용한 전지의 전류밀도 의존성을 나타낸 결과로

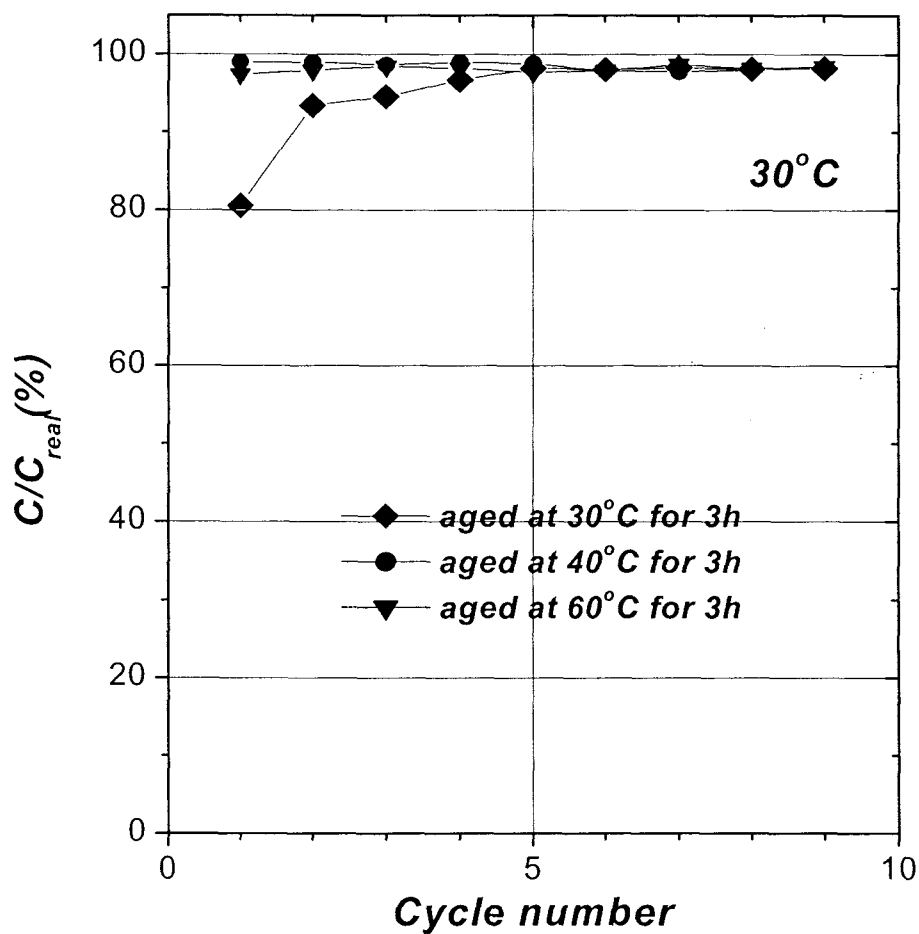


Fig. 3-124 Change of initial activation behavior of proto-type Ni/MH battery with surface modified Zr-based alloy with aging temp.

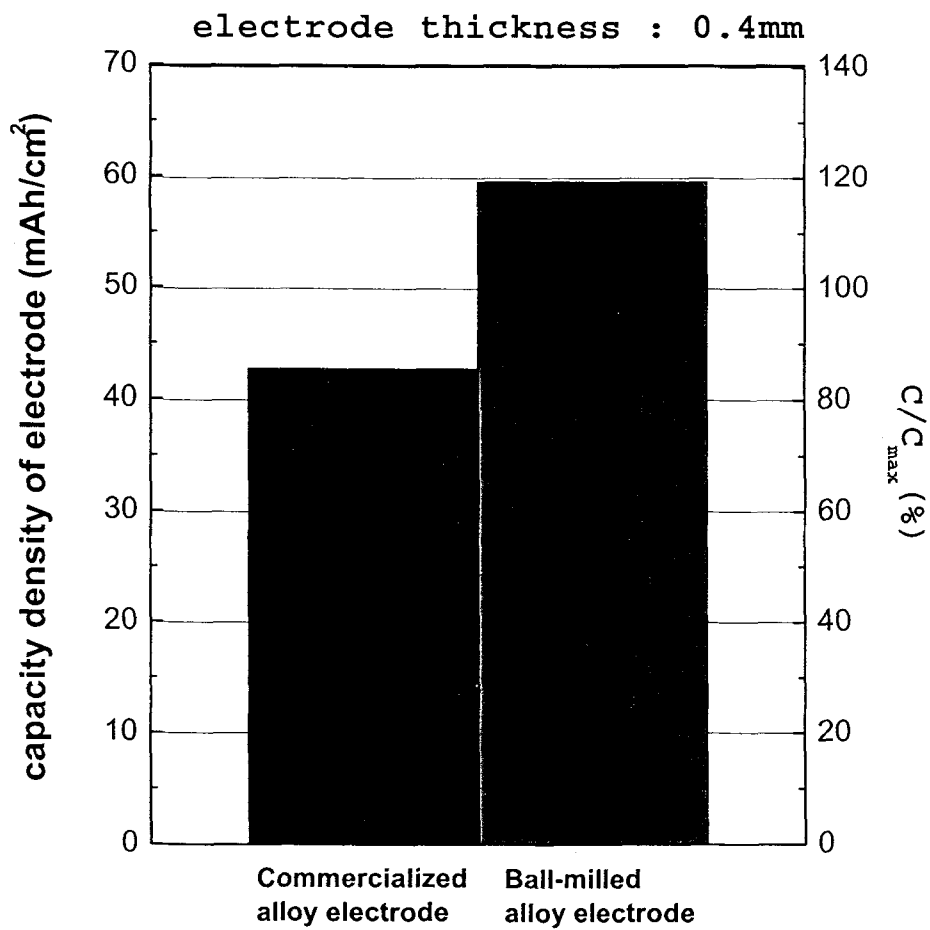


Fig. 3-125 Comparison of energy density of pasted type electrode with surface-modified Zr-based alloy and commercialized one

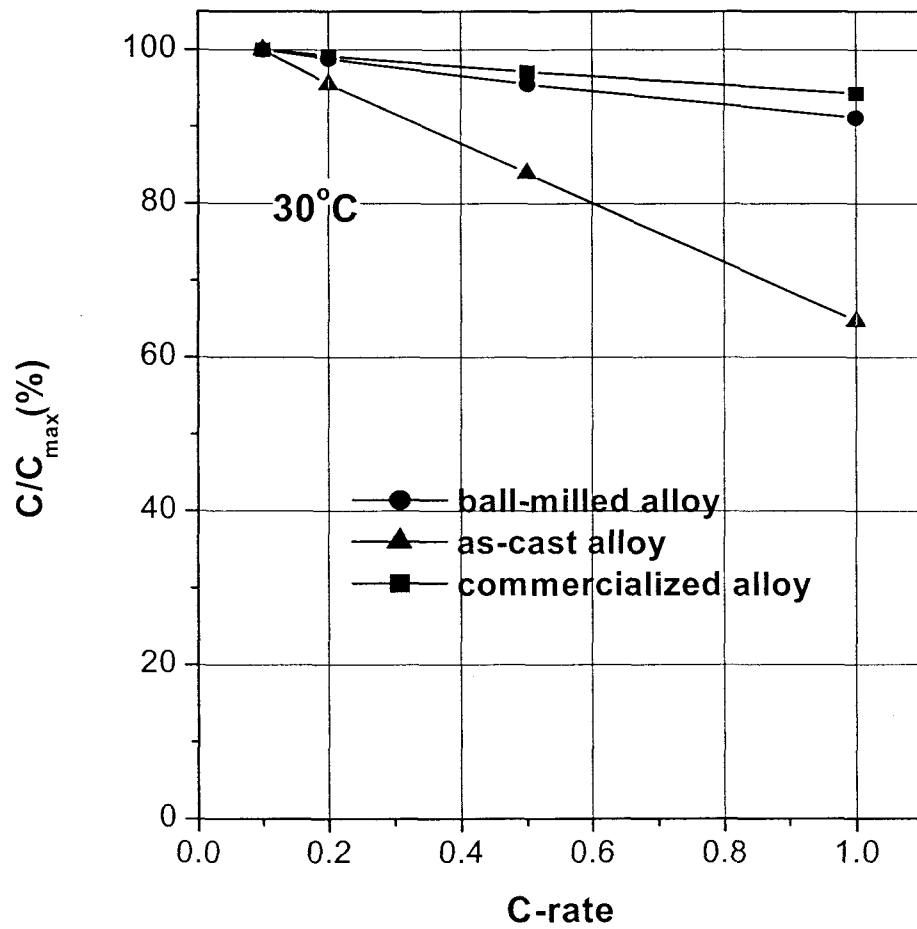


Fig. 3-126 Rate-capability of proto-type Ni/MH battery with surface-modified Zr-based alloy

서 초기 cycle에서 전지의 고속 방전효율이 1C rate에서 약 91%로서 매우 우수한 결과를 보이며 또한 Fig. 3-127에서 나타난 바와 같이 전지의 수명 역시 전지 방전용량 손실률이 1cycle 당 0.048%로서 500cycle 이후에 초기용량의 약 80%이상을 보유하는 우수한 전지 수명을 보임을 알 수 있다. 이러한 결과는 현재 상용화된 Ni/MH 이차전지의 성능과 대등한 특성을 보이는 것으로서 본 실험에서 제시한 새로운 MH 복합재료가 전지소재로서의 실용화 가능성을 확신케 하는 결과이기도 하다.

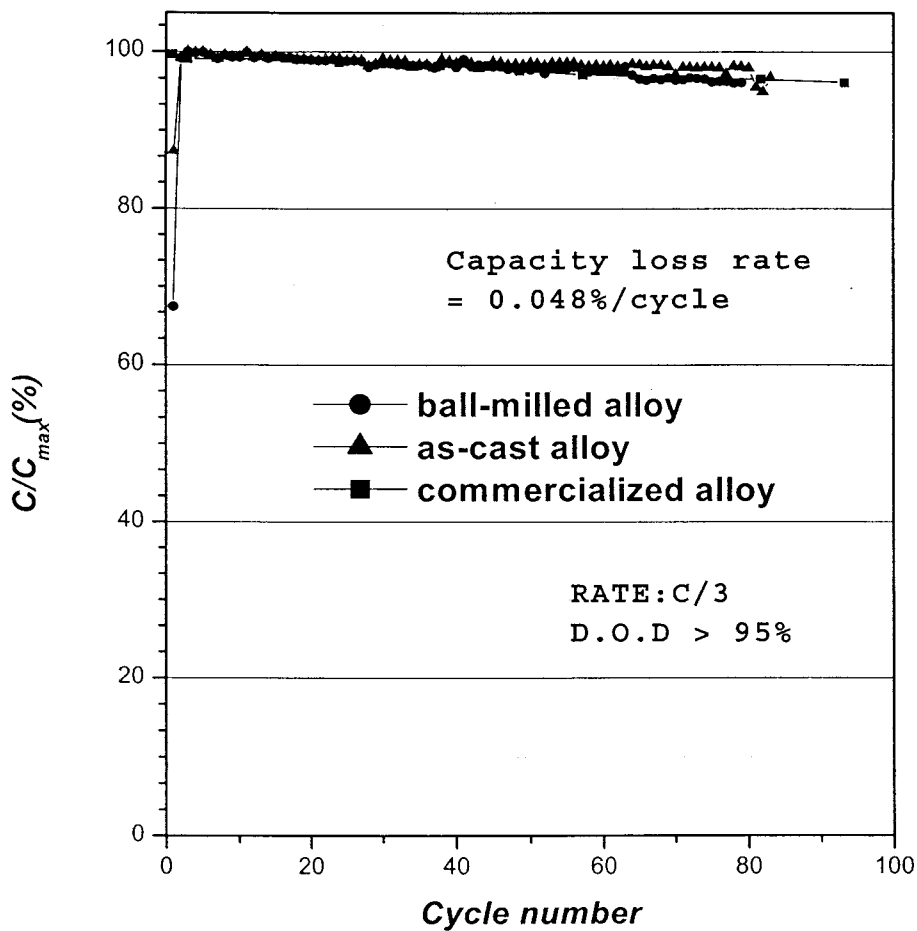


Fig. 3-127 Cyclic behavior of proto-type Ni/MH battery with surface-modified Zr-based alloy

3-3-5. Filamentary Ni 첨가를 통한 내압특성

2단계 연구를 통하여 Zr based 수소저장합금을 사용한 Ni-MH 전지의 내압특성이 좋지 못한 이유는 수소저장합금 표면의 surface catalytic activity가 낮아서 oxygen recombination reaction이 원활히 일어나지 않기 때문이다. 따라서 oxygen recombination reaction을 향상시키기 위해서는 Zr based 수소저장합금의 표면특성을 개선해야만 한다. 일반적으로 합금의 표면특성개선법은 크게 나누어 다음과 같은 3가지 정도로 나누어 볼 수 있다. 첫째, 합금설계방법 둘째, 합금 표면의 coating 및 etching[66-67,50] 그리고 마지막으로 첨가물질을 통한 표면특성개선법이다[68-69]. 그러나 합금설계의 방법은 합금의 열역학적 특성 즉 큰 수소저장용량을 유지하면서 우수한 표면특성을 동시에 갖도록 설계하는 것이 매우 어려운 실정이며, 또한 표면의 coating 및 etching방법은 용액을 사용함으로써 추가적인 공정이 사용되고 비교적 toxic한 분위기에서 실시되어야 하므로 실제 적용에 많은 문제점이 있다. 그러나 첨가물질을 통한 전극의 표면특성개선은 실제 pasted-type의 전극을 제조시에 첨가물질을 단지 혼합하는 형태로 진행될 수 있으므로 추가적인 공정이 필요없어 실제 시스템에 적용이 용이한 장점이 있다. 따라서 2단계 연구에서는 전극판 구성성분 중 전류집전체의 경우 기존의 전류집전체인 acetylene black인 carbon powder의 일부를 전기전도도 및 gas recombination 특성이 우수한 Cu powder로 대체하여 전지내압 특성을 향상시키었다. 하지만 gas recombination 성능이나 전류밀도의존성을 좀 더 개선하기 위해서는 여전히 사용되고 있는 carbon powder를 대체해야만 한다. 이를 위해서 3단계 2차년도 연구에서는 carbon powder 와 거의 대등한 입자 크기 및 단위무게당 표면적을 갖으며 전기전도도 측면에서는 약 10^3 배 우수한 filamentary type Ni을 carbon 대신 혼합하여 전지의 내압특성을 살펴보았다.

앞절에서 Proto-type 10Ah 급 전지구성을 위한 전극제조조건의 확립을 통하여 최적의 극판제조조건은 수소저장합금 대비 HPMC(0.6wt%), SBR(2.0wt%), 도전재(1.5wt%; 도전재 구성비율 : Filamentary Ni(25wt%) + Carbon(25wt%) + Cu(50wt%))의 구성비율로서 최종적으로 확정하였다. 최종적으로 확립된 Ni 과 binder로서 SBR 이 혼합된 전극판에 대하여 내압측정용 proto-type 1Ah 급 전지(N/P = 1.25)에 대하여 전지의 내압특성을 살펴본 결과 전지내압이 0.2C rate의 충방전 속도로 cycling 실험을 행한 결과 Fig. 3-128에서 나타난 바와 같이 2단계 연구에서 최종적으로 제조된 전지에 비하여 내압특성이 급격히 향상됨을 알 수 있다. 이는 결국 실제 전지구성시 나타날 수 있는 가장 큰

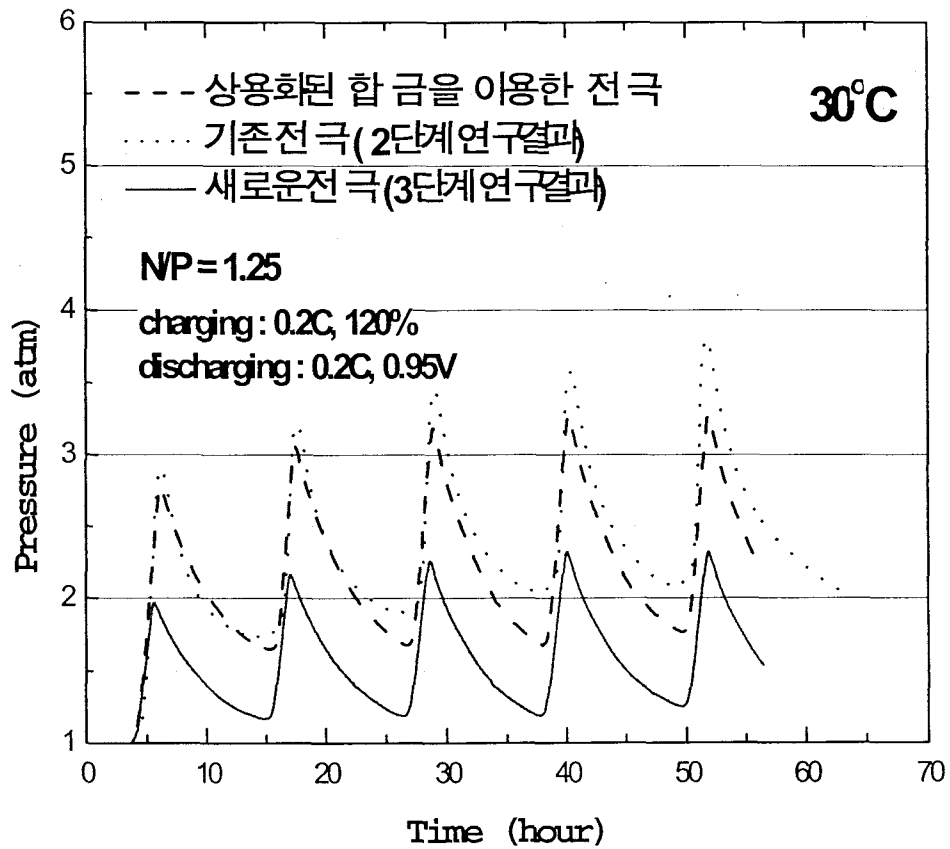


Fig. 3-128. Comparison of inner cell pressure of various electrodes

문제점인 내압발생으로 인하여 발생하는 전지수명퇴화 및 여러 가지 제반성능(전류밀도의존성, 저온방전효율등)의 퇴화현상 등이 본연구에서 확립된 전극제조조건으로 현격히 억제할 수 있음을 알 수 있다. 따라서 이러한 내압발생의 억제의 원인이 어떠한 요인에 의하여 일어나는지를 살펴보기 위해서는 몇가지 변수의 효과를 고찰해야만 한다.

(1) Binder로서 PTFE, 503-H 대신 사용된 SBR 의 효과인지 ?

(2) 감소된 binder 양 (SBR) 에 의한 효과인지 ?

(3) 도전재로서 carbon 대신 사용된 Ni powder 의 효과인지 ?

우선 첫째로 binder 로서 사용된 SBR 의 효과인지를 살펴보기 위하여 SBR 의 양을 사용된 수소저장합금 활물질의 3.6wt% 만큼 혼합(2단계 연구시 제시된 결합체의 양)된 전극에 대하여 내압특성을 살펴보았다. Fig. 3-129에서 나타난 바와 같이 PTFE, 503-H 대신 SBR을 혼합한 전극을 이용한 전지가 내압특성향상에는 그다지 큰 역할을 하지 못했음을 알 수 있다. 이는 곧 binder로서 사용된 SBR은 전극판의 에너지밀도를 향상시키는 데는 효과가 있지만 전지의 내압특성 향상에는 별다른 효과를 나타내지 못하는 것을 알 수 있다. 결국 감소된 binder 의 양에 의한 효과인지를 살펴보기 위하여 binder 양에 따른 전극판을 제조한 후 각 전극을 이용하여 전지를 제작 및 내압특성을 평가하였다. 그 결과 binder 의 양이 감소됨에 따라 전지내압이 약간씩 감소하였으나 3단계에 최적화된 전극이 나타내는 현격한 내압특성의 향상을 설명하기에는 효과가 매우 작았음을 알 수 있었다. 마지막으로 binder로서는 SBR을 사용하고 도전재로서는 Ni 이 사용된 극판과 도전재로서 carbon 이 포함된 극판과의 내압특성을 비교하였다. Fig. 3-129에서 나타난 바와 같이 Ni 이 사용된 극판의 경우 현격히 내압감소가 일어났음을 알 수 있다. 결국 이러한 내압 감소는 Ni이 도전재로서 사용될 경우 과충전시에 발생하는 산소 및 수소 gas 에 대한 recombination 성능이 기존의 carbon 에 비하여 훨씬 우수함을 알 수 있다. 이에 대한 대표적인 예로서 Ni 이 혼합된 전극을 이용한 전지의 경우 고속 충방전 시 내압특성은 기존의 상용화 합금을 이용한 전극이나 전단계 연구에서 제시된 전극에 비하여 훨씬 우수한 내압특성을 보이는 것을 알 수 있었다.(Fig. 3-130)

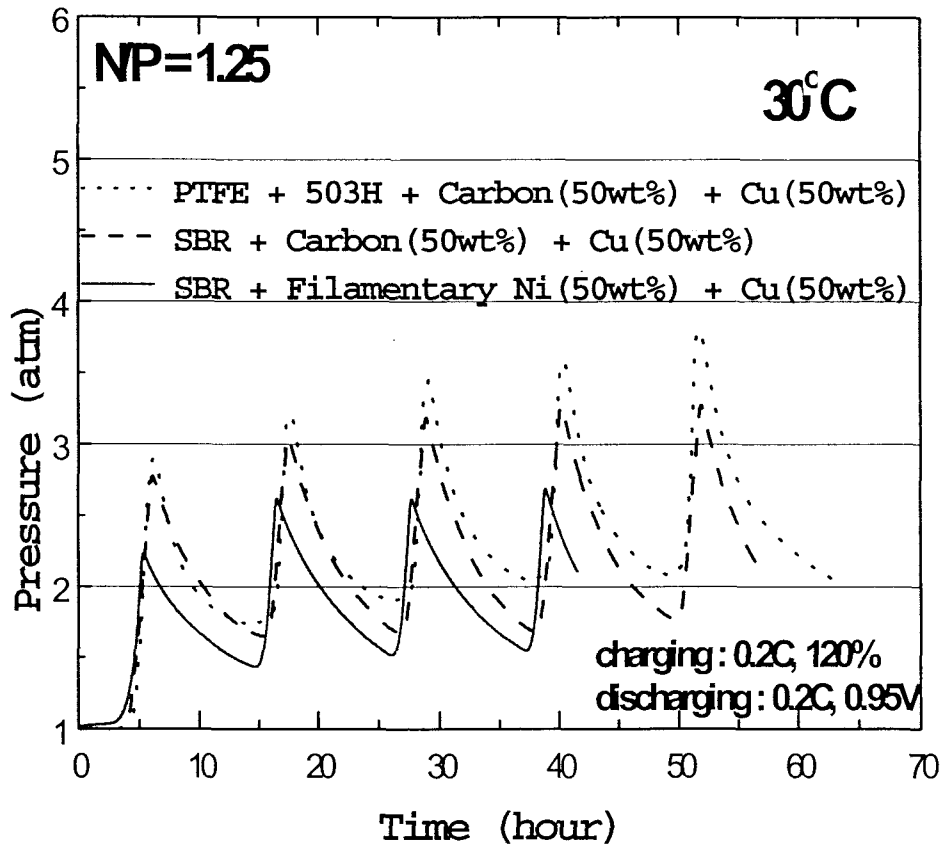


Fig. 3-129 Effect of SBR and Ni on the inner cell pressure of electrodes

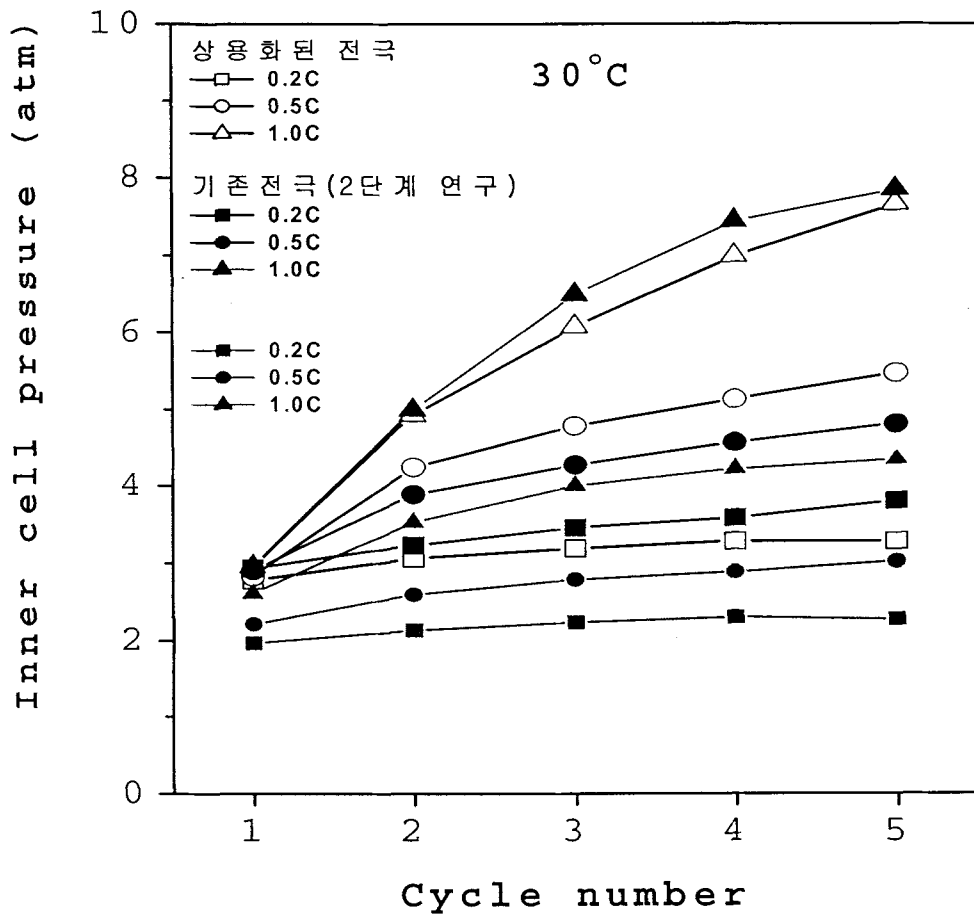


Fig. 3-130. Behavior of inner cell pressure of various electrodes during fast charge/discharge

3-3-6. HEV용 고출력 Ni/MH 전지 전극제조기술 확립

3-3-6a. 고출력 Ni/MH 전지 전극제조조건 최적화

최근 Lithium Ion Battery, Lithium Polymer Battery, Lithium-Sulfur battery 등의 많은 다른 종류의 고용량, 고성능 2차 전지의 지속적인 연구와 개발에 따라 Ni/MH 2차 전지의 새로운 가능성 있는 활용분야에 대한 집중적인 연구가 진행중이라고 할 수 있는데, 가격 경쟁력이 높고 출력특성이 우수한 Ni/MH 2차 전지는 Pure Electric Vehicle(PEV)과 같은 대형전지에 대한 응용보다는 low emission vehicle을 지향하며 gasoline engine의 보조 전원으로 사용되는 Hybrid Electric Vehicle(HEV)용 전지로의 적용 가능성이 매우 높다고 평가되고 있다. 이러한 HEV용 전지는 가속시에 고출력이 요구되는 전지로서 기존의 전지와는 다른 cell design과 전극제조를 통해서 전지 저항을 최소화하는 연구가 필요하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 lab scale의 전지를 제작하여 출력향상을 목적으로 한 연구로서 전지의 설계와 제조의 측면보다는 전극을 구성하는 전극제조 성분을 최적화 하여 전극자체의 저항을 최소화하는 연구를 수행하였다. 최근 SAFT사에서 제조된 HEV용 prismatic Ni/MH 2차 전지의 저항분석에 대한 결과를 살펴보면 Fig. 3-131에서 볼 수 있는 것처럼 전체 전지 저항의 40%이상이 음극에 의한 저항으로 분석되고 있으며 이러한 음극의 저항은 크게 음극 활물질 자체의 저항과 paste-type 음극을 구성하는 성분에 의한 저항으로 나눌 수 있다. 본 연구에서는 이 저항성분 중에서 paste-type 전극을 제조하는 slurry의 조성을 최적화 함으로써 고출력전지에 적합한 전극 저항이 최소화된 전극구성을 제시하고자 하였다. 음극의 제조조건은 전 단계의 연구를 통해서 개발된 고용량, 고성능 전지용 전극제조 조건을 기반으로 에너지밀도를 비롯한 제반 성능의 큰 감소 없이 slurry제조 조건을 변화시키면서 dc internal cell resistance를 측정하였다. 전극과 전지 제조의 flow chart는 Fig. 3-132와 같다. 수소저장합금분말로는 전 단계에서 고용량 고성능 수소저장합금으로 개발된 $Zr_{0.65}Ti_{0.35}(Mn_{0.3}V_{0.14}Cr_{0.11}Ni_{0.45})_{1.8}$ 를 사용하고 증점제, binder, conductive powder를 혼합하여 pasting slurry를 제조한다. 이때

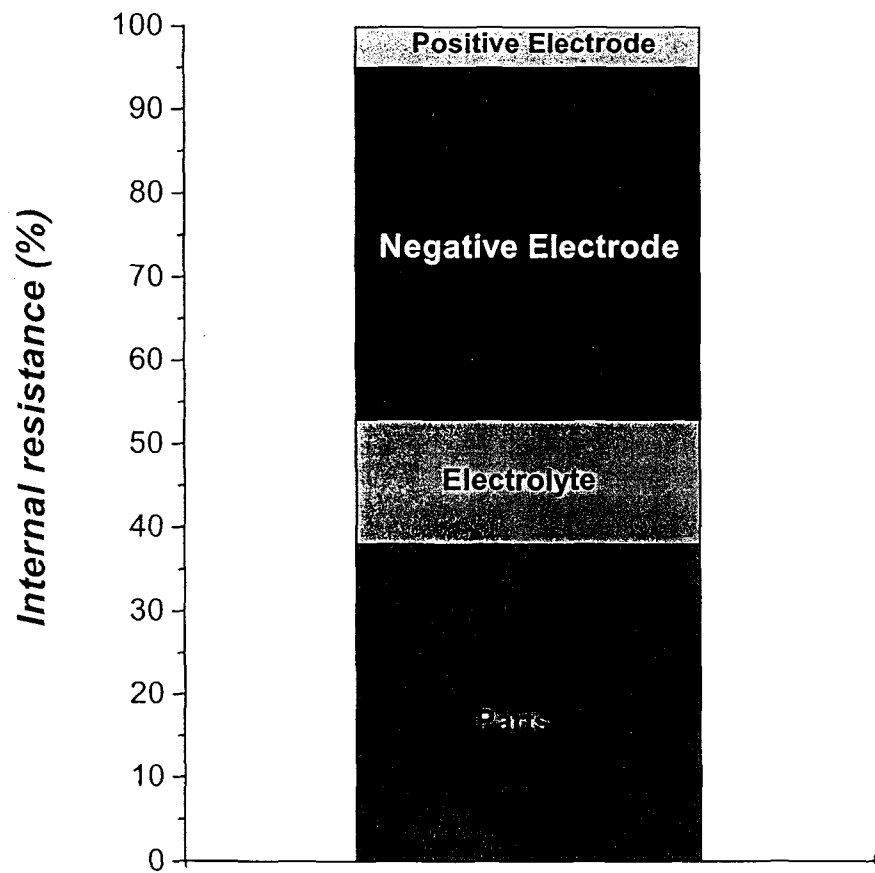


Fig. 3-131 SAFT사에서 개발된 고출력 HEV용 prismatic Ni/MH 2차 전지의 전체 전지저항 성분 분석 [77]

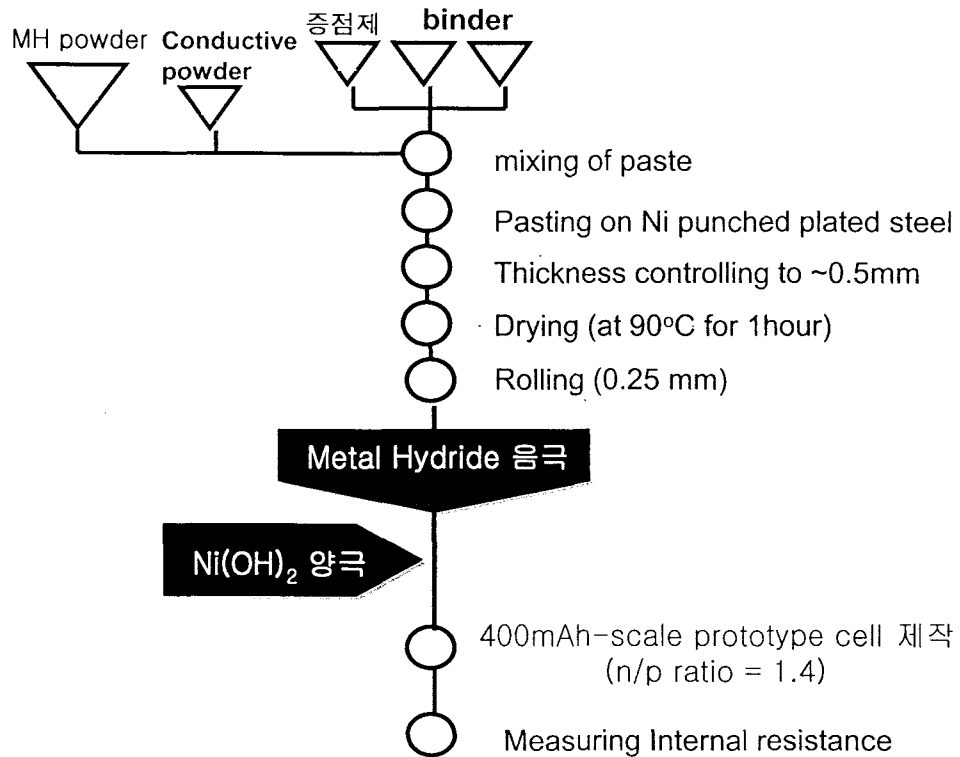


Fig. 3-132 고출력 전지용 paste-type 음극제조 공정 flow chart 및 전지제조공정

slurry의 점도를 조절하기 위해 사용된 증점제로는 알칼리 전해질에서 용해가 쉬운 CMC(carbo methyl cellulose)대신에 알칼리 전해질 내에서 저항성이 큰 1.8wt% 농도 (viscosity=3600cps)의 HPMC(Hydroprophyl methyl cellulose) solution을 사용하였으며 binder로는 60wt% 농도의 SBR(Stylene Butadiene Rubber) emulsion을 사용하였다. 그리고 전극의 전도성을 극대화하기 위한 conductive powder로는 acetylene black과 함께 여러 가지 형태의 Ni, Cu powder를 사용하여 acetylene black을 치환하였다. 이와 같은 pasting slurry는 0.5mm의 두께로 NPPS(Nickel Plated Punched Steel)위에 pasting하고 80°C에서 12시간동안 고온 건조 후에 rolling을 통해 0.3mm의 전극의 두께를 최적화 하였다. 이렇게 제조된 음극판과 sintered Ni(OH)₂양극을 이용하여 400mAh급의 proto-type 전지를 제조하여 특성을 평가하였다. 그리고 이때 n/p ratio는 1.4로 조절하였다. Fig. 3-133은 본 실험에서 고출력전지용 전극제조조건 확립을 위해 만든 lab scale의 proto-type cell의 형태를 보여주고 있다. 저항의 측정은 ac impedance에 의한 저항측정도 병행하여 관찰하였지만 주로 dc internal cell resistance의 측정을 통해 전체 전극의 저항을 관찰하였는데 이때 전극에 의한 저항 외에 전지의 구조 및 단자에서 발생하는 저항을 최소화하기 위해 동일한 구조의 cell과 전지 제조조건으로 전지를 제작하였다. dc internal cell resistance의 측정방법은 Fig. 3-134에서 볼 수 있는 것처럼 전극이 완전히 활성화된 후에 C/3(I₀)의 전류밀도로 방전하다가 2C(I₁)의 속도로 방전하는 방전곡선에서 C/3 방전시의 최종 potential(V₀)과 DOD 50%에서 5s 동안 2C로 급속 방전할 때 potential(V₁)을 측정하여 potential과 방전전류밀도와의 straight-line interpolation하여 기울기에 해당하는 discharge internal cell resistance 값을 측정하였다(Fig 3-135). 일반적으로 전지의 pulse power capability(specific power)는 전지의 open circuit potential(OCV), V_{min}, R_{discharge}의 함수로 나타나므로 전극저항의 최소화를 통하여 전지의 출력을 극대화시킬 것으로 기대된다.

$$\text{Discharge Resistance (R}_{\text{discharge}}) = \frac{\Delta V}{\Delta I} = \frac{V_0 - V_1}{I_0 - I_1}$$

$$\text{Discharge Pulse Power Capability} = V_{\text{min}} \times (\text{OCV} - V_{\text{min}}) \div R_{\text{discharge}}$$

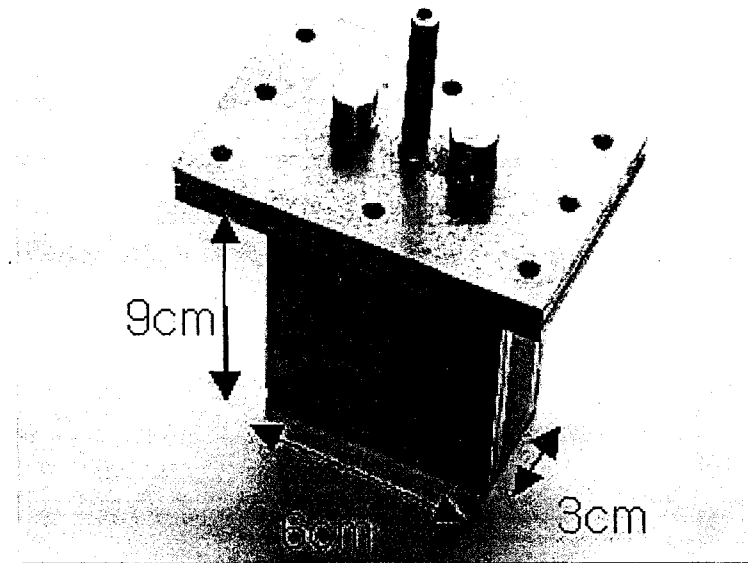


Fig. 3-133 dc internal cell resistance 측정을 위해 400mAh 급 proto-type Ni/MH

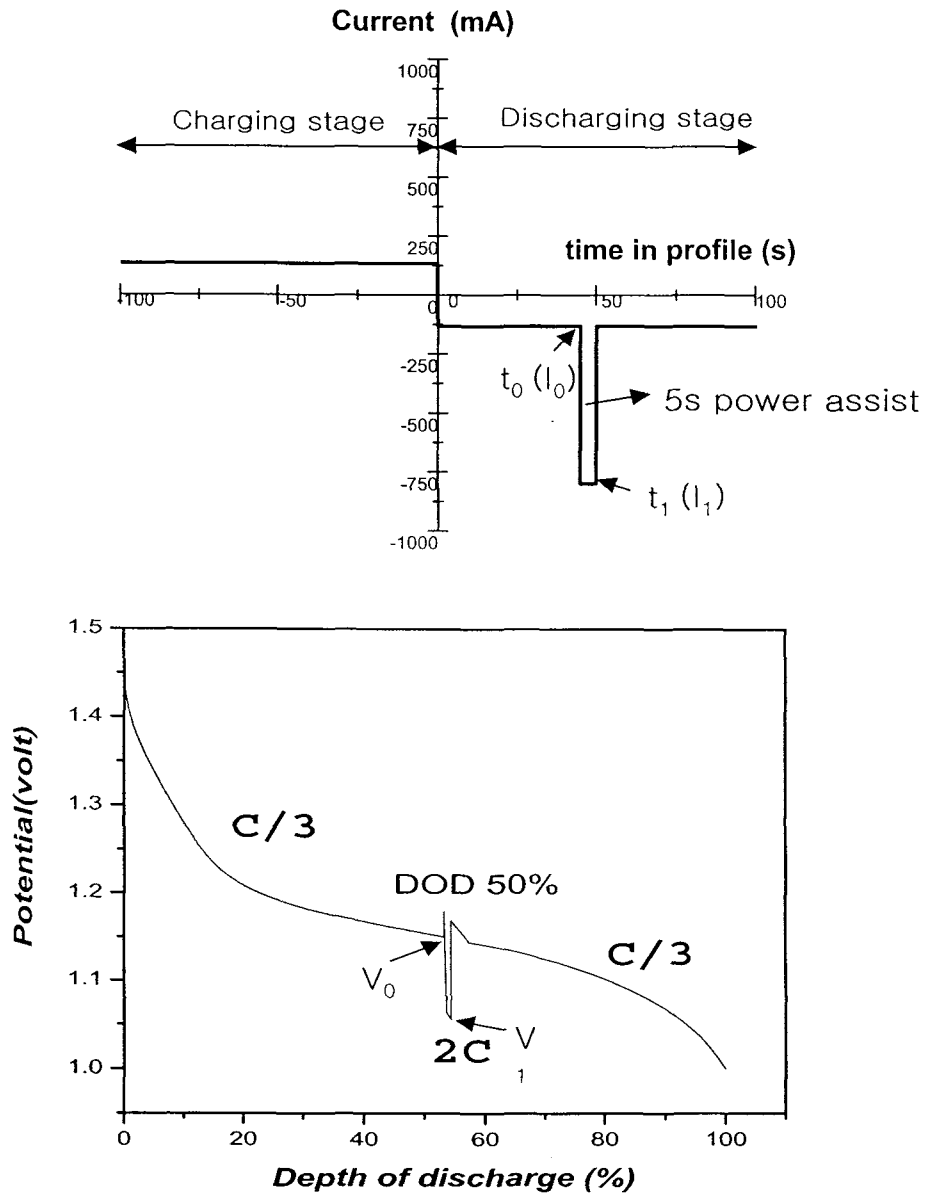


Fig. 3-134 전지의 dc internal resistance를 측정하기 위한 pulse discharge 방법 및 방전 곡선

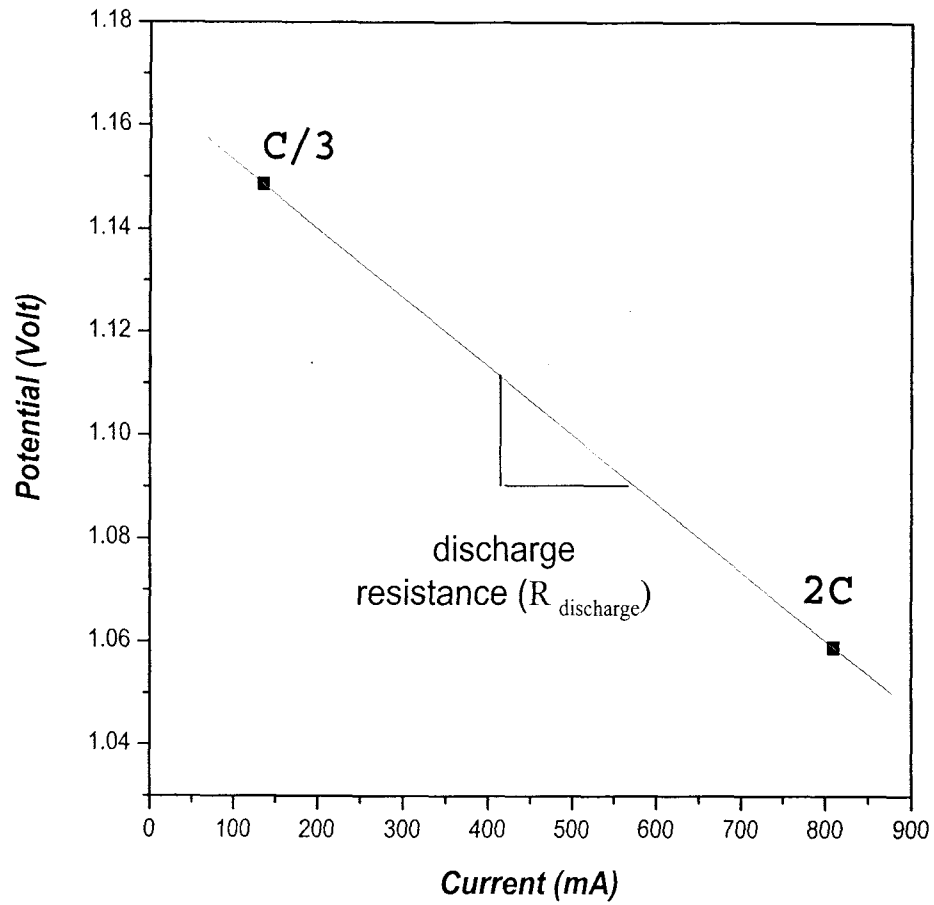


Fig.3-135 Pulse discharging method에 의해 측정된 방전 전압과 dc internal resistance 측정을 위한 interpolation

전지를 제작한 후 활성화 방법은 slow charging/ discharging 방법에 의해 시도 하였는데 0.025C rate로 24시간 충전한 후 0.1C rate 24시간 다시 충전하고 0.1C rate로 방전하는 방법으로 활성화하였다. 이와 같은 활성화방법으로 고온 화성 처리 없이 첫 번째 cycle에 최대전지용량을 나타내었다. Pasting slurry 성분의 최적화 방향은 우선 binder에 의한 전극저항을 최소화하기 위해서 binder의 양을 감소시키면서 전극 탈락이 일어나지 않는 조성으로 최적화 하였으며 다음으로 전극저항에 큰 영향을 미치는 conductive power의 양과 종류의 변화를 통하여 설계된 에너지 밀도를 유지하면서 전도성을 향상시킬 수 있는 조건을 찾고자 하였다. 그리고 이러한 전기 전도성의 극대화를 위해서 전 단계에서 내압 제어 실험과정에서 가능성을 확인한 Cu powder에 의한 전극 표면의 coating 효과를 전극저항의 측면에서 살펴보았다. Slurry 조성의 최적화를 위해 성분의 변화에 의한 저항을 측정하는 실험 범위를 살펴보면 다음과 같다. 증점제는 앞서 설명한 1.8wt% HPMC solution을 전체 0.62%로 유지하고 binder(60% SBR sol.)은 1.5wt%에서 3.0wt%로 변화시키면서 특성을 관찰하였고 전체 conductive powder의 양은 2.5wt%에서 4.5wt%로 변화시키면서 저항의 변화와 cyclic durability의 변화를 살펴보았다. conductive powder의 종류는 기존에 사용되는 acetylene back을 대체하여 전기 전도성이 우수하고 particle들이 연결되어 있는 filament shape을 갖는 Ni powder로 대체하여 특성을 살펴보았으며 이때 Ni powder의 일부를 Cu powder로 다시 치환하여 cycle에 따르는 전극저항의 변화를 관찰하였다. 우선 Fig. 3-136는 binder(SBR)의 양에 따르는 전극저항을 관찰한 것이다. 일반적으로 알려진 것과 같이 전극구성 성분 중에 binder의 양이 감소할 수록 전극저항이 감소할 것으로 기대하였는데 실제로 binder의 양이 감소할수록 효과적으로 전극의 저항이 줄어들었으며 Fig. 3-137에서 볼 수 있듯이 전체 slurry양의 2.0wt%이하일 경우에는 cycle life 특성이 떨어지는 것을 알 수 있었다. 이러한 원인은 binder양을 크게 감소시킬 경우 활물질의 결합력 부족과 함께 전류 집전체와의 결합력의 약화로 전극의 탈락이 발생하기 때문이라고 할 수 있다. 그러나 binder의 양이 증가할 경우 부도체에 가까운 전도성에 의해 금속 particle간의 contact resistance의 증가로 인한 전체 전극반응저항의 증가 때문이라고 할 수 있다. 따라서 binder의 양은 전체 slurry의 2.5wt%로 최적화 하였다.

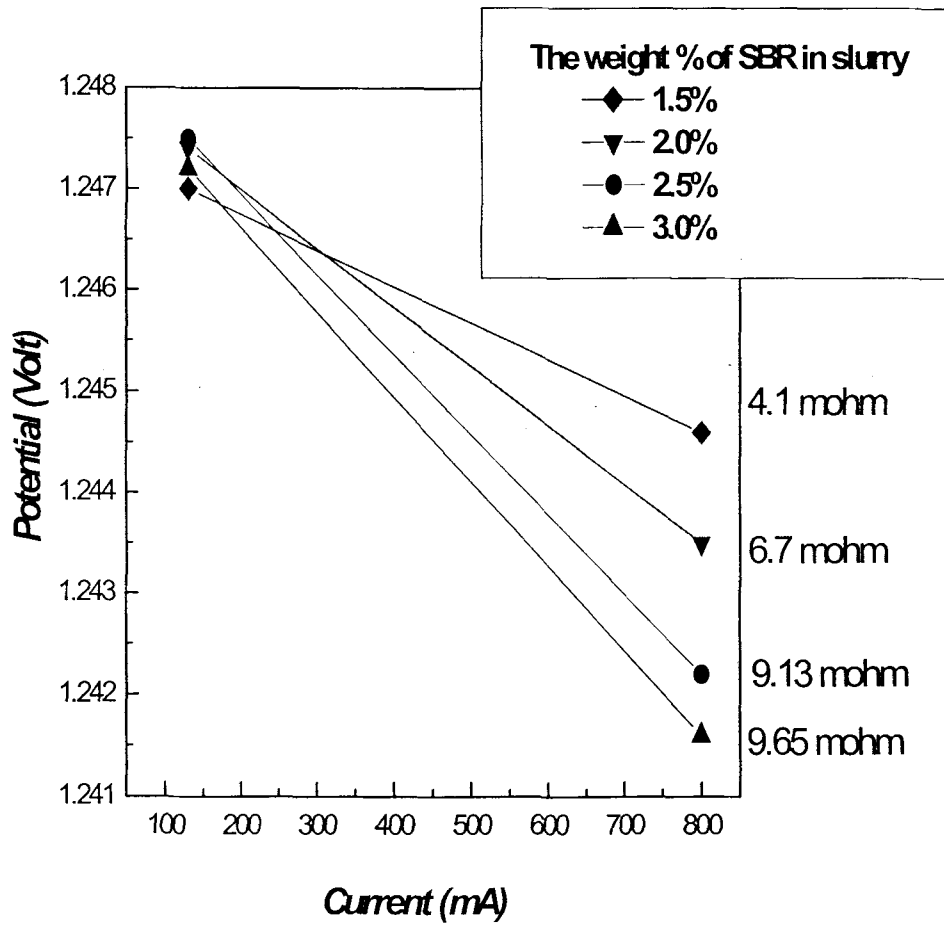


Fig. 3-136 binder(SBR)의 양에 따르는 dc internal cell resistance 의 변화

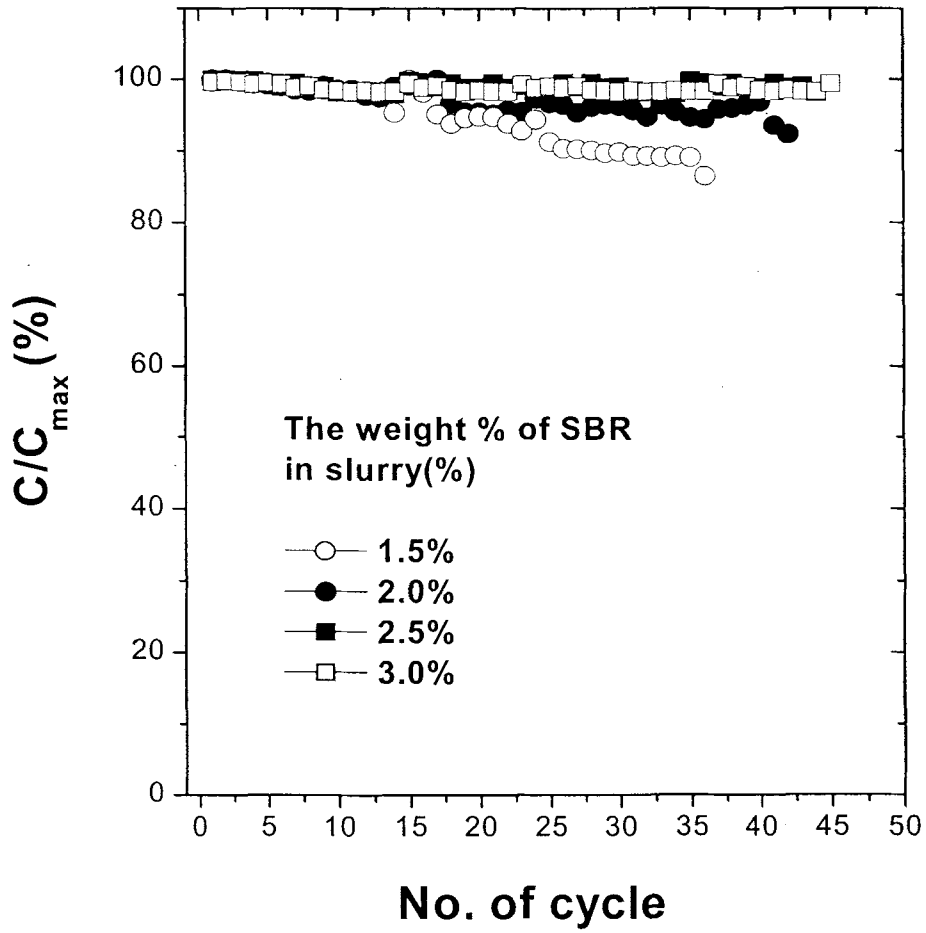


Fig. 3-137 binder(SBR)의 양에 따르는 전극의 cycle life특성

다음으로는 conductive powder의 최적화 연구로서 기존의 conductive powder로 사용되는 표면적이 넓은 acetylene black (표면적: $9.516\text{m}^2/\text{g}$, 전기저항: $4.1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$)을 사용하여 양에 따르는 discharge resistance를 Fig. 3-138과 같이 비교해보았다. 그림에서 확인할 수 있는 것처럼 conductive powder의 양이 증가할수록 resistance의 값이 감소하는 특성을 보이며 에너지 밀도의 저하를 고려하여 더 이상의 뚜렷한 전도성의 향상이 없는 전체 slurry의 4.0wt%에서 최적화였다. 전도성을 보다 향상시키기 위한 연구로서 acetylene black을 대체하여 표면적이 비교적 넓고 전도성이 우수한($7.18\text{m}^2/\text{g}$, $6.9 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$) filamentary Ni powder를 사용하는 연구를 수행하였다. Filamentary Ni은 acetylene black에 비해 전도성이 우수할 뿐만 아니라 혼합된 powder morphology가 3 dimensional한 network structure를 가지므로 metal powder간의 contact를 유지시켜주는 동시에 volume expansion에 따르는 접촉저항의 증가를 억제하는 효과가 높을 것으로 기대된다. Fig. 3-139에서 볼 수 있는 것처럼 Ni powder의 치환량이 증가함에 따라서 저항의 감소를 보이지만 50%이상이 치환되었을 때는 전도성이 오히려 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 이유는 전도성의 향상과 함께 접촉저항의 감소라는 인자에 의해서 maximum거동을 보이는 결과를 얻을 수 있었다고 고려된다. 이러한 conductive powder로서 치환가능성이 있는 또 다른 물질은 Cu powder로서 전 단계 연구의 고용량, 고성능 전지용 전극제조조건에 관한 연구를 통하여 전도체의 일부를 Cu powder($2\text{-}3\mu\text{m}$)로 치환한 경우 전극의 충/방전 과정에서 Cu의 dissolution and precipitation 반응에 의하여 표면에 미세한 micro Cu particle들로 coating된 것을 확인할 수 있었으며 이로부터 surface catalytic activity의 향상과 gas recombination반응의 촉진에 의해 inner cell pressure의 억제에 매우 효과적임을 알 수 있었다. 따라서 전극반응에 대한 surface catalytic activity의 향상이 기대되는 conductive powder로 Fig. 3-140은 Cu powder의 치환량에 따르는 전극의 저항 변화를 관찰한 결과를 나타내었다. 이 경우 Filamentary Ni powder를 20wt% Cu powder로 부분 치환한 경우 가장 우수한 특성을 나타내었다. Cu powder로 20wt%이상 치환한 경우에 전기전도성의 감소원인은 specific surface area가 작은 Cu powder($0.232\text{m}^2/\text{g}$)에 의해 전체 전극의 전기전도성이 감소되어 특성이 저하된 것으로 생각된다. 그리고 이러한 특성은 앞서 고용량, 고성능 전지의 특성에서 알 수 있듯이 고속 충/방전 및 과 충/방전시에 내압의 억제에도 우수한 효과가 있을 것으로 기대한다.

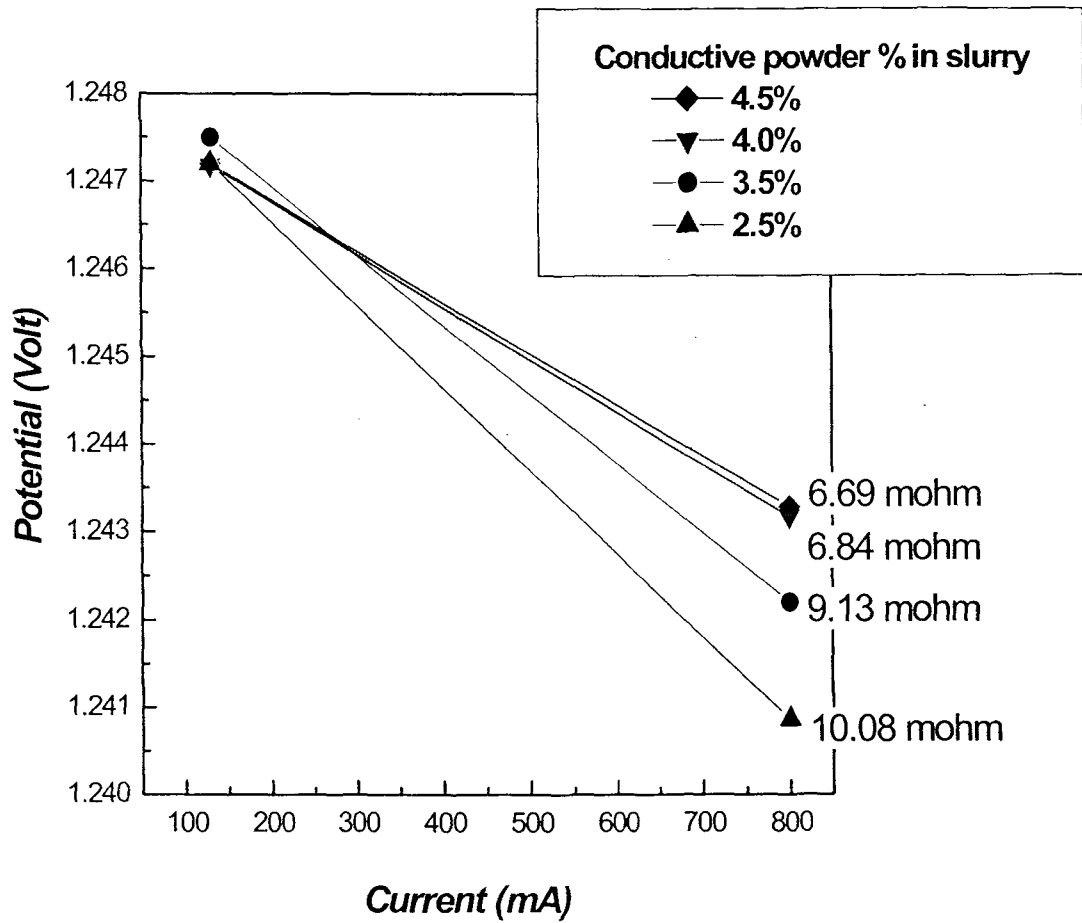


Fig. 3-138 Conductive powder(Acetylene Black)의 양에 따르는 dc internal cell resistance 의 변화

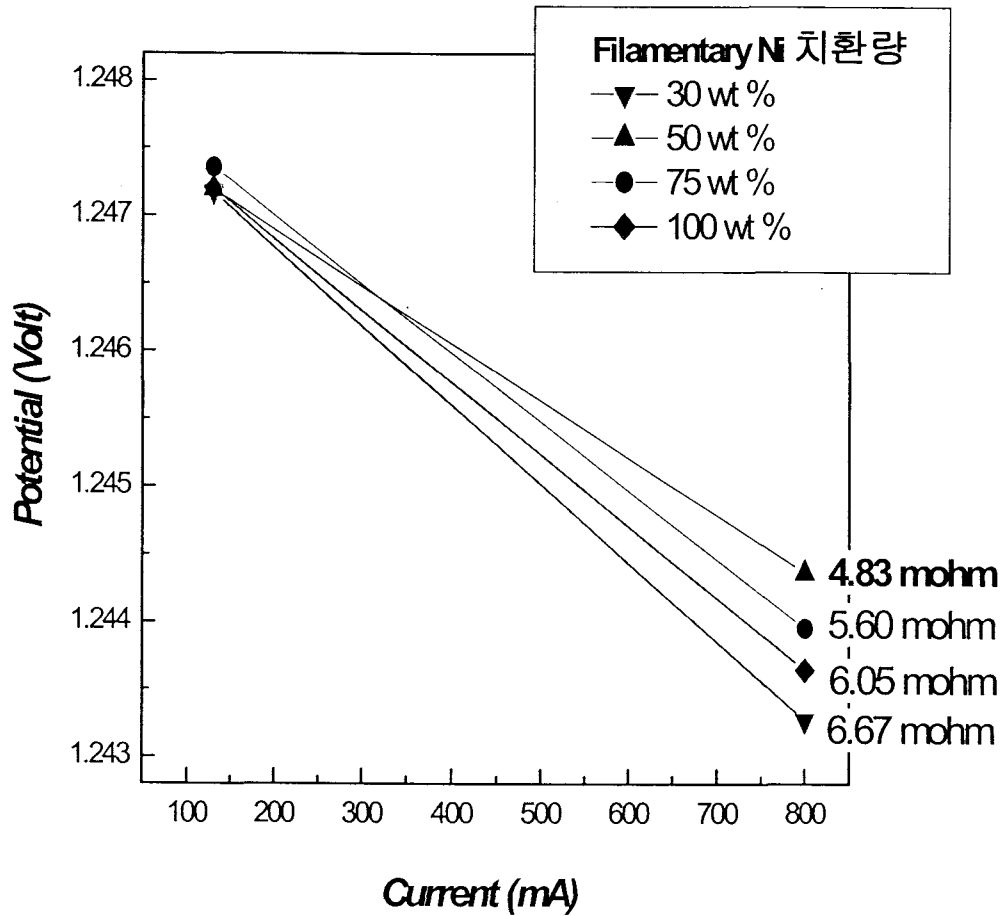


Fig. 3-139 Conductive powder에서 acetylene black대신에 치환됨 filamentary Ni의 양에 따르는 dc internal cell resistance 의 변화

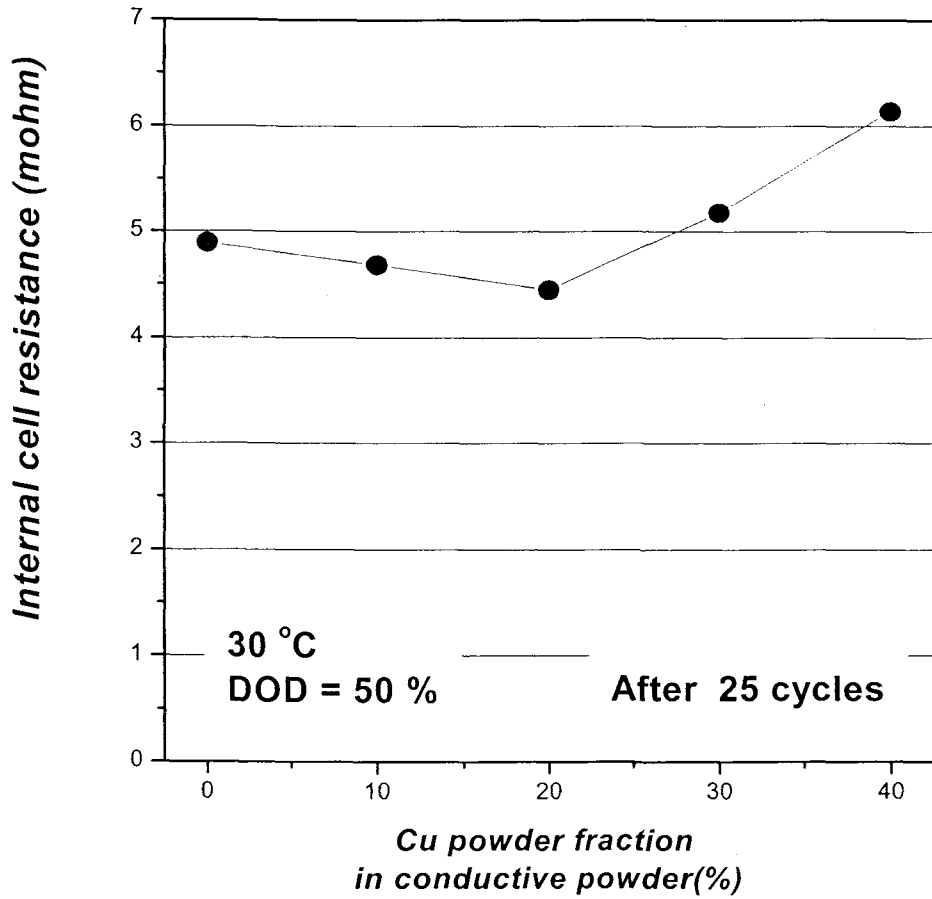


Fig. 3-140 Conductive powder에서 filamentary Ni대신에 부분 치환된 Cu powder의 양에 따르는 dc internal cell resistance 의 변화

3-3-6b. Proto-type 고출력 Ni/NH 전지 특성 평가

앞선 연구를 통해 최적화된 고출력 전지용 paste-type 음극의 제조조건은 metal powder: 92.88wt%, 증점제: 0.62wt%, binder: 2.5wt%, conductive powder: 4.0wt% (Acetylene Back: 50%, filamentary Ni: 30wt%, Cu powder: 20wt%)이다. 이렇게 제조된 전극에 대한 cyclic durability를 살펴보면 Fig. 3-141와 같다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 1C rate, DOD 100%로 500cycle 까지 약 80%의 designed capacity를 유지하는 것을 알 수 있으며 일반적인 고율 방전특성을 살펴보기 위해 high rate(0.1C-4C)로 discharge 하여 high rate discharge-ability를 측정해보면 Fig. 3-142와 같다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 4C rate discharge에서도 70%이상의 방전용량을 나타내는 우수한 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 고출력전지의 중요한 특성은 고속방전 뿐 아니라 고속충전 시에도 우수한 특성을 유지해야 하는데 Fig. 3-143에서 볼 수 있는 것처럼 0.1C에서 4C rate로 고속충전시에 charging potential의 변화를 나타내었다. 일반적으로 high rate로 충전 시에는 over-potential이 크게 나타나고 Ni/MH 2차 전지의 경우에는 특히 쉽게 hydrolysis reaction potential에 이르게 되어 hydrogen gas evolution 현상에 의한 inner cell pressure의 급격한 증가 등의 문제를 나타내게 된다. 그리고 이러한 gas evolution 현상은 charging efficiency의 감소로 인해 방전용량의 감소로 이어지게 되는데 본 실험에서도 charging rate의 증가(0.1-4C)에 의해 1.8V 부근까지 급격한 potential의 증가를 관찰 할 수 있었지만 급속 충전 후 방전 시에 방전용량을 Fig. 3-144와 같이 살펴본 결과 charging rate의 증가에 따라 charging efficiency 감소에 의해 방전용량이 점차 감소하는 현상을 나타내지만 4C rate로 급속 충전한 경우에도 90%이상의 방전용량을 유지하는 우수한 charging efficiency를 보이는 것을 알 수 있었고 0.1C rate의 저속충전시의 방전용량의 감소는 충전시의 self-discharge 효과에 의한 것으로 생각된다. 이러한 결과는 수소저장합금자체의 우수한 kinetic특성에 의한 것일 뿐 아니라 향상된 전극의 전도성에 의해 나타난 결과라고 할 수 있다. 그리고 이러한 high rate chargeability특성은 고출력 전지에서 반드시 해결되어야할 hydrogen gas accumulation에 의한 내압상승의 억제와 같은 안전성의 측면에서도 중요한 역할을 할 수 있을 것으로 예상된다.

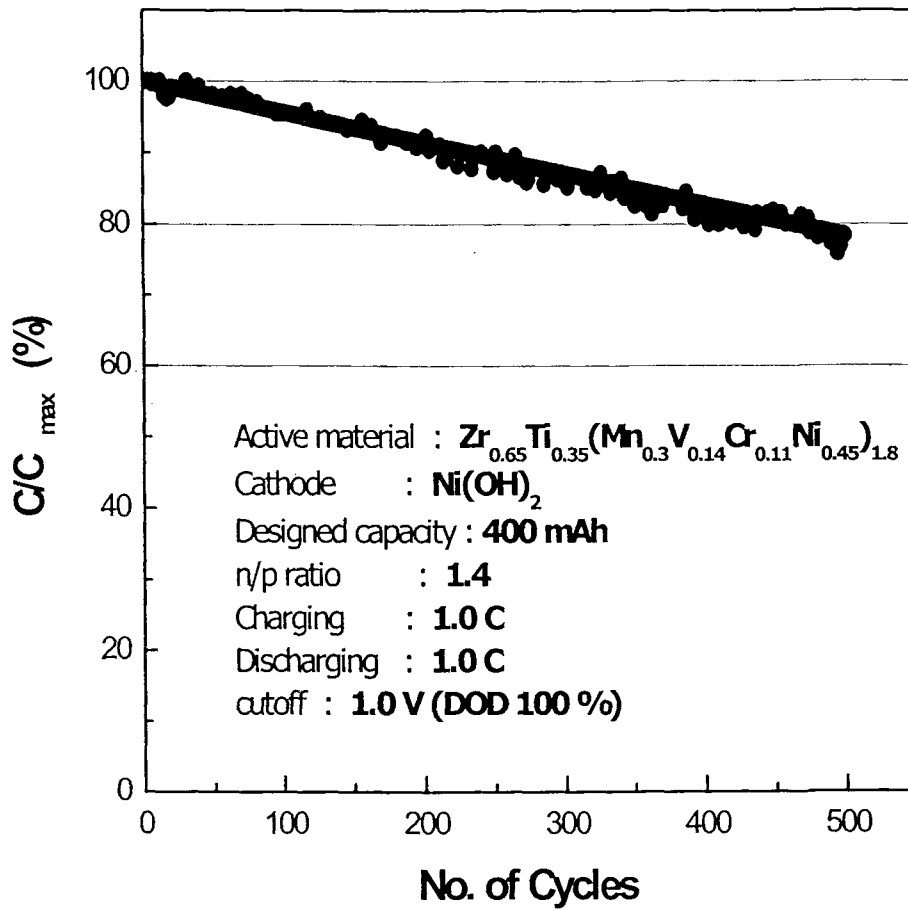


Fig. 3-141 최적화된 전극제조 조건에서 제조한 전극으로 구성된 proto-type 400mAh급 전지의 cycle life 특성

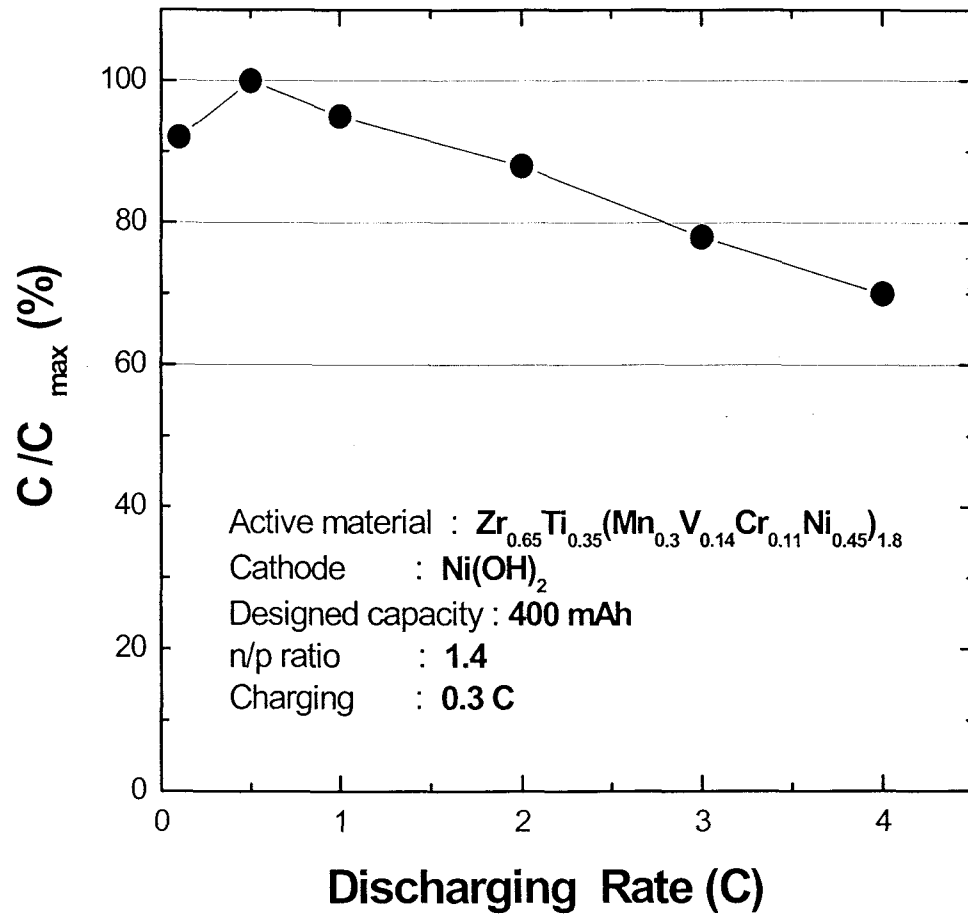


Fig. 3-142 최적화된 전극제조 조건에서 제조한 음극으로 구성된 proto-type 400mAh급 전지의 고율방전특성

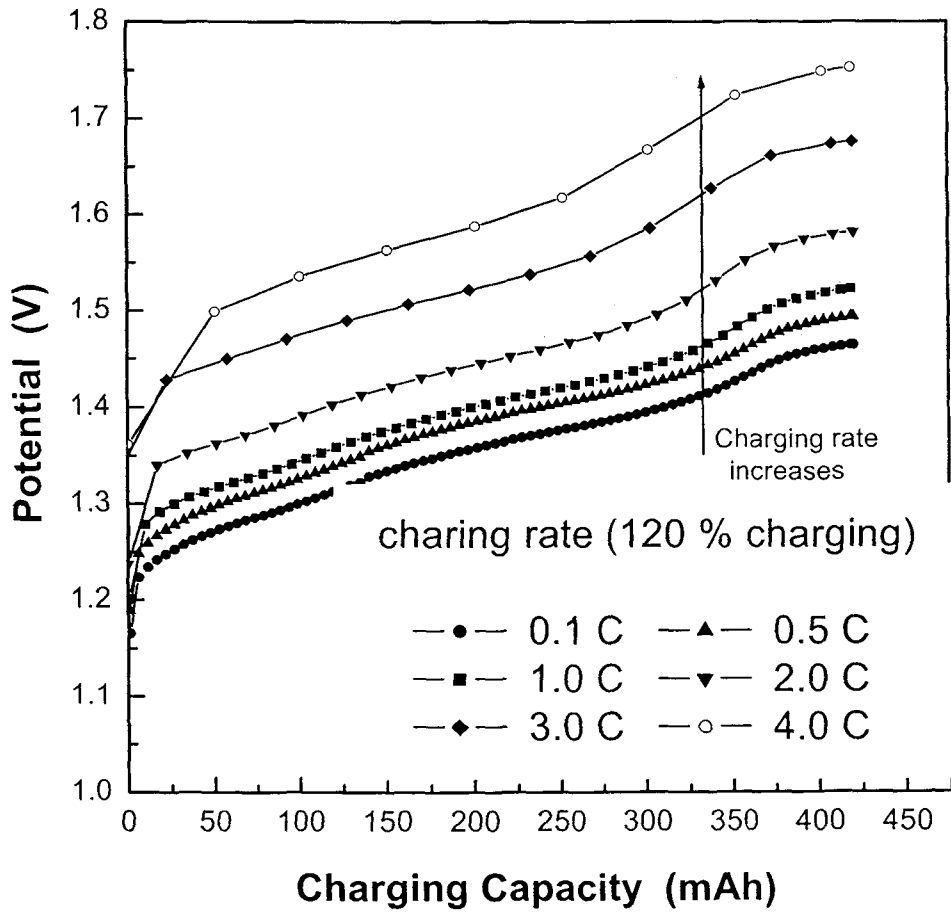


Fig. 3-143 고속 충전속도(0.1-4C)에 따르는 전지의 충전 potential 변화

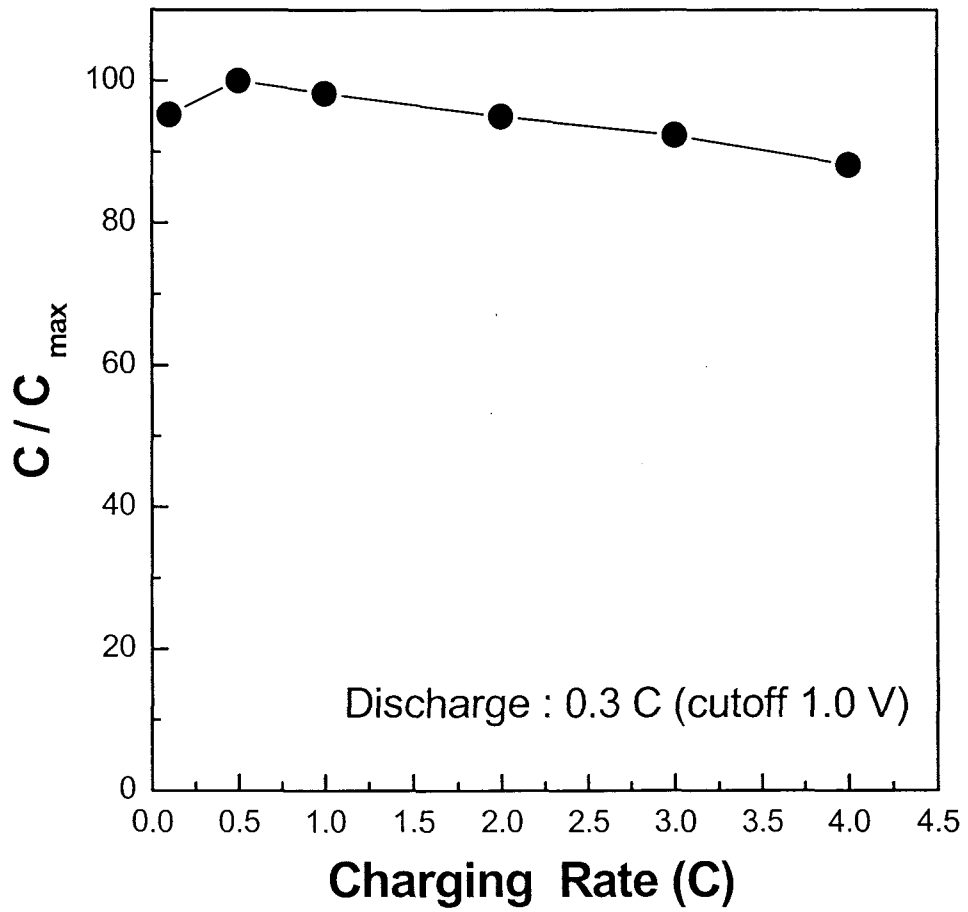


Fig. 3-144 여러 가지 고속 충전속도로 충전 후에 방전된 용량비교

다음으로 이렇게 최적화된 전지의 전극저항 특성을 자세히 살펴보기 위해서 방전 중에 다양한 depth of discharge(DOD)의 위치에서 pulse discharge를 통해 potential drop을 관찰하였으며 이때 pulse discharge시의 discharge rate를 1-3C로 변화시키면서 측정하였다.(Fig. 3-145) 이와 같은 discharge curve를 이용하여 각각의 DOD에서 전극저항을 측정하여 보면 Fig. 3-146와 같다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 DOD의 증가에 따라 전극저항이 증가하는 것을 볼 수 있었는데 이와 같은 현상은 다른 보고자들이 E.I.S(Electrochemical Impedance Spectroscopy)를 통해 측정한 저항분석과 일치하는 결과로 일반적인 AB₂계 수소저장합금에서 볼 수 있는 특성이라고 할 수 있으며 특히 이와 같은 저항증가는 DOD 70%이상의 방전의 마지막 단계에서에서는 급격한 저항의 증가를 볼 수 있고 저속 방전 시보다는 고속 방전 시에 전체적인 저항이 크고 방전의 마지막 단계에서 저항의 증가가 더 두드러지게 나타나는 것을 알 수 있다. 그리고 다음으로는 Fig. 3-147에서와 같이 이러한 저항 성분의 변화를 cycle을 진행하면서 측정하여 전극의 퇴화에 따르는 전극저항의 변화를 살펴보았는데 1C rate로 방전 중에 pulse discharge시의 high discharge rate는 3C로 하여 여러 depth of discharge에서 전극저항을 측정하였다. Fig. 3-148에서 볼 수 있는 것처럼 10, 100, 200cycle 후에 전극의 저항 변화를 살펴보면 cycle이 진행될수록 저항의 상승이 나타나며 DOD에 따르는 저항변화에서도 DOD가 증가할수록 방전용량의 감소와 함께 저항의 급격한 증가가 보다 두드러지게 나타나는 것을 알 수 있다. 그리고 마지막으로 저온 방전특성을 살펴보면 Fig. 3-149에서 볼 수 있는 것처럼 -20°C에서 상온대비 60%이상을 유지하는 우수한 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

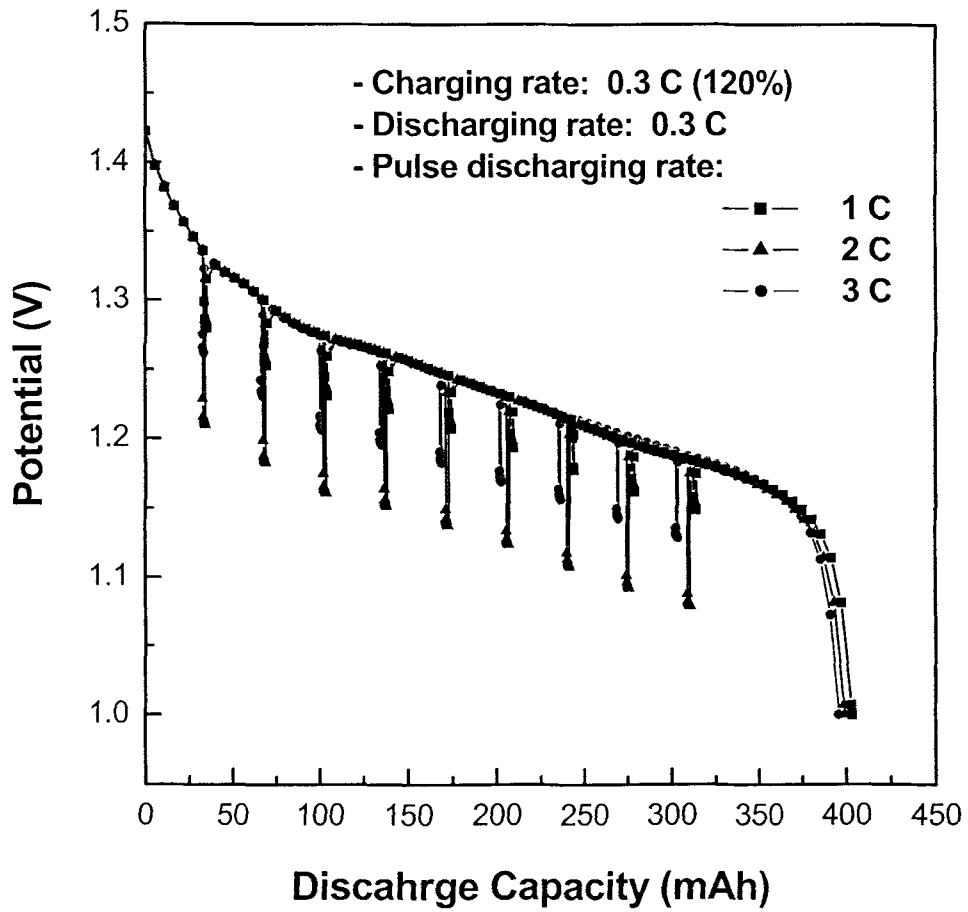


Fig. 3-145 여러 depth of discharge의 위치에서 1-3C의 pulse discharging rate로 discharge한 방전 곡선

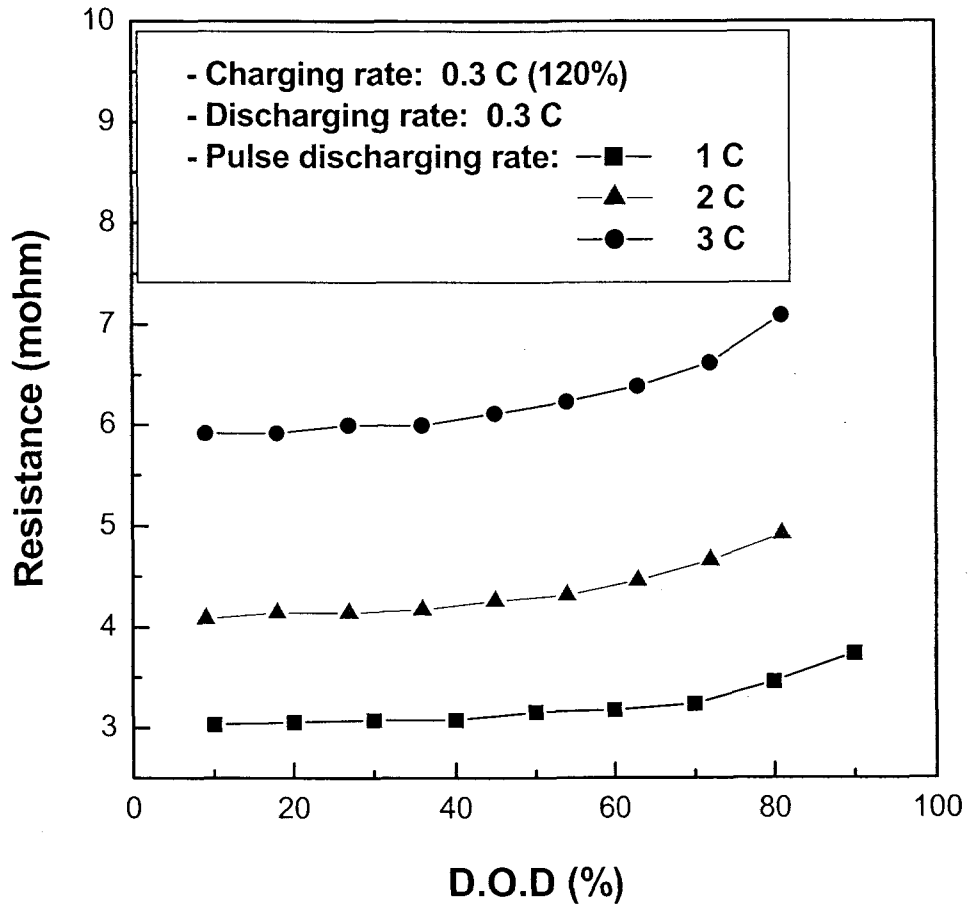


Fig. 3-146 여러 depth of discharge의 위치에서 pulse discharge한 방전곡선에서 분석한 internal cell resistance 변화

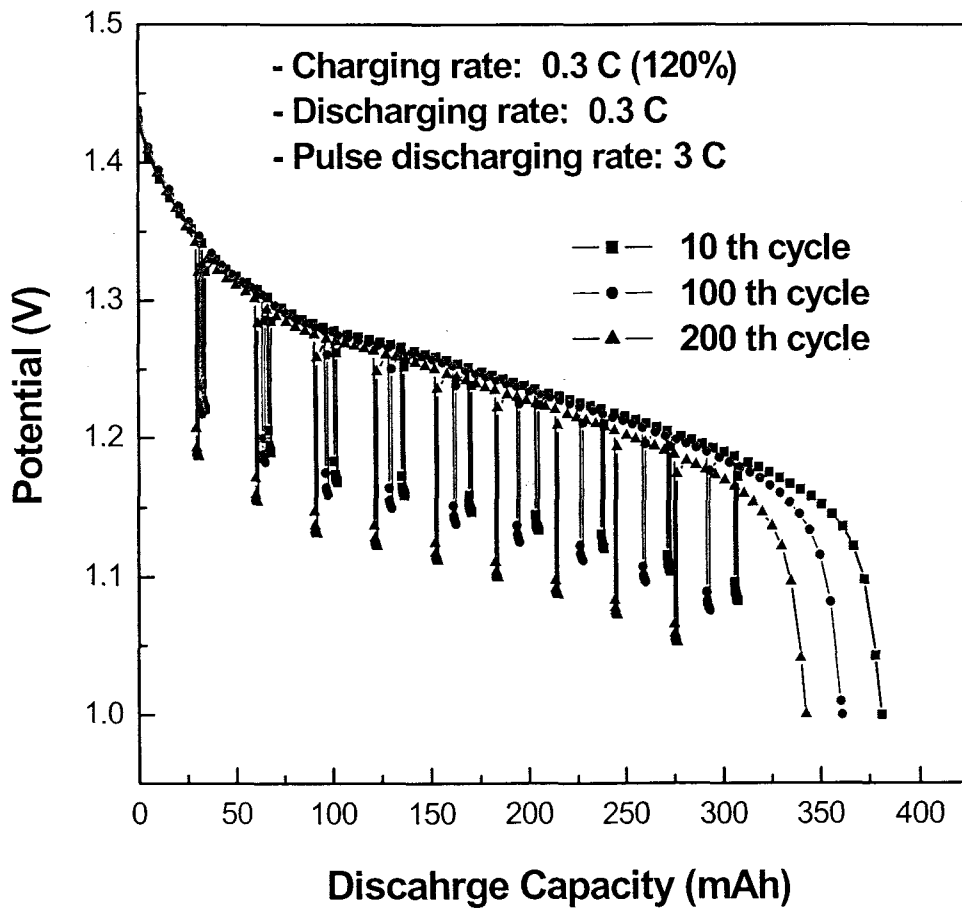


Fig. 3-147 Cycle 진행에 따라 여러 depth of discharge의 위치에서 pulse discharge 한 방전곡선

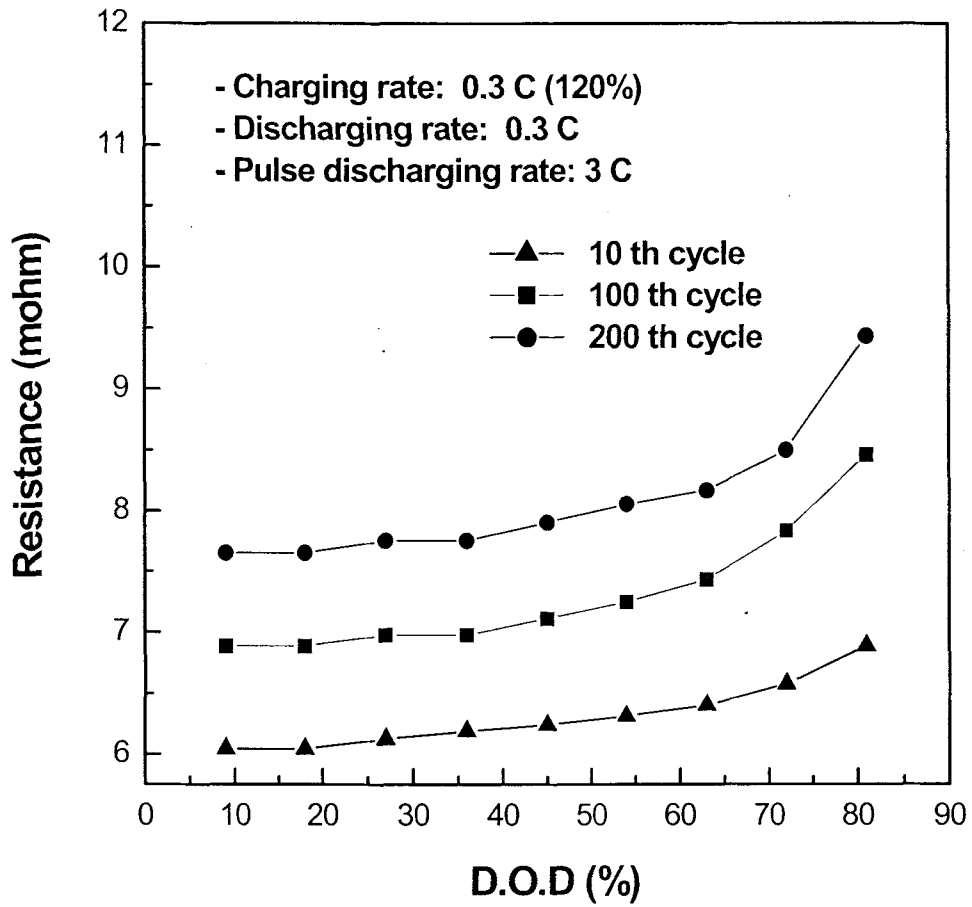


Fig. 3-148 Cycle의 진행에 따라 여러 depth of discharge의 위치에서 pulse discharge 한 방전곡선으로부터 분석한 internal cell resistance 변화

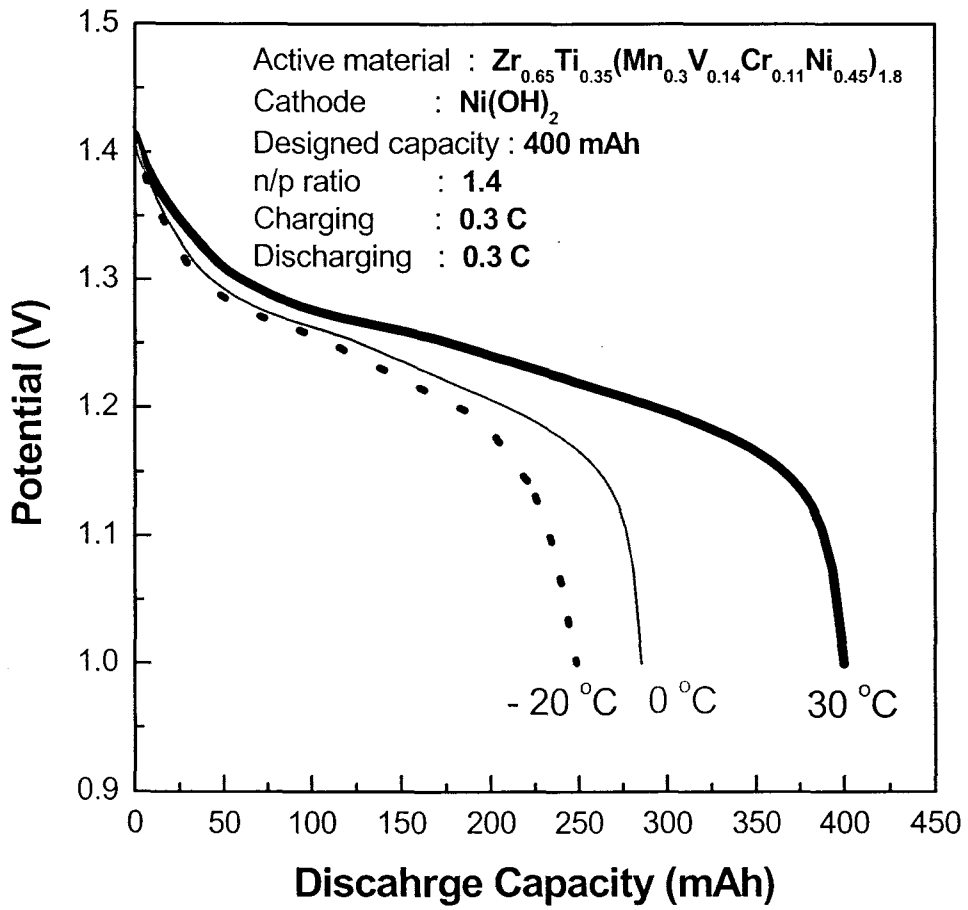


Fig. 3-149 최적화된 조건에서 제작된 전극으로 구성된 전지의 저온방전특성

3-3-7 고성능·저가격의 MH음극소재 제품화를 위한 생산기반 기술 확립

Ni/MH 전지의 음극소재 생산을 위한 기본장비는 크게 용해설비, 분말화설비, 포장설비, 그리고 각 단계에서의 소재특성들을 평가할 수 있는 연구장비로 크게 나눌 수 있다. NiMH 전지의 사용처에 따라 요구되는 음극소재의 사양이 달라지므로 소비자의 요구에 따라 성분, 특성, 입도등을 조절 할 수 있는 생산기반기술을 확보해야만 한다. 특히 차세대 무(저)공해 자동차용으로 유망한 Ni/MH 전지를 위한 가장 중요한 특성은 수명과 우수한 출력특성인데 이러한 특성들은 전지 조립시 여러 인자에 의해 영향을 받을 수도 있지만 많은 부분 소재의 설계 및 생산방식에 의해 영향을 받으므로 이에 대한 노하우의 축적이 필요하다고 할 수 있다. 현재 (주)알텍스에서는 이러한 점들을 감안하여 MH소재 분말을 연속공정으로 생산할 수 있는 시제품 생산설비(pilot plant)를 준비하고 있으며 아래의 표에 2002. 8. 10일 현재 구축이 진행중인 생산설비의 사양을 나타내었다.

[표] 생산설비 및 장비별 요약

장비명	제조사	설치현황	장비용량	비고
Furnace of Vacuum Induction Melting	Salvac(서울진공) with Power supply from Inductotherm	설치완료	150kg/charge	
Powdering machine	Set up 및 1차 Crusher	대열엔지니어링	설치중	100kg-powder/h
	2차 Crusher	Hosokawa Micron Co.	설치중	
	Sieving machine	Kowa Screen Co.	설치중	200(100 μ m)& 440mesh(30 μ m) Screening
	Packing machine	대열엔지니어링	설치중	500g, 1, 5, 10kg 단위
연구장비	P-C-T	월드가스테크	제작완료	0.01~40atm H2 측정
	Cell tester	Maccor. Inc	제작중	\pm 5A 용량
	기타장비		제작완료	Press, stirrer. etc
기타	지게차, 소형트럭	구매중		

가) VIM로

여러 원소의 합금으로 설계된 MH소재는 용해후 각 원소의 설계합량의 변화가 가능하면 적게 할 수 있는 용해 기술개발과 장비운용의 노하우를 쌓는게 필요하다. 이러한 관점에서 용해된 합금이 균질하고 의도된 합금성분을 얻기 위해서는 용해시 전기유도 가능여부에 따라 저융점 원소와 고융점원소의 용해순서를 결정하고 원소별 loss와 산화를 최대한 억제하는 것이 우수한 MH소재를 용해하는 관건이라 할 것이다.

따라서 용해는 전극용 MH소재의 품질에 가장 많은 영향을 미치는 첫 단계 공정이라는 것을 인식하고 적합한 장비운용과 용해분위기 조절방법을 찾는 것이 바람직하다. 특히 산화방지를 위한 가장 기본적인 용해 조건이 고진공 또는 불활성 분위기이므로 VIM로의 leak과 불활성가스의 cost를 생각하는 용해법 개발이 필요하다. 이와 같은 용해 조건을 맞출 수 있는 로는 전기유도가열방식의 로(VIM로)를 구매하여 설치하였으며 용량은 pilot plant인 관계로 max. 150kg/charge 이나 앞으로 대량생산과 품질의 일관성을 확보하기 위해서는 용량을 300kg/charge 이상으로 늘려야 할 것이다.

아래의 표에 당사에서 사용할 진공유도로의 사양을 나타냈으며 외관은 Fig. 3-150에 나타내었다.

[표] VIM로의 사양

구성장비	제조업체	용량 및 사양
Chamber	서울진공	<ul style="list-style-type: none"> · ϕ 1948x2880L · Mold turn table · Bulk charger · Back charger · View port. etc
진공 배기계	서울진공	<ul style="list-style-type: none"> · 2 x Rotary pump(7,500L/min) · Booster pump(5,000L/hr) · 보조펌프 · Valve(slide, roughing).etc
Vacuum control system	서울진공	<ul style="list-style-type: none"> · Cabinet(220V, 3상) · Operation pannel · Geisler tube, etc
Induction 용해장치	Inductotherm (미)	<ul style="list-style-type: none"> · Power supply
부대설비	서울진공	<ul style="list-style-type: none"> · 로체도가니 설치기구 · 도가니 건조설비 · 로체 축조설비 · 집진설비. etc
약세서리	서울진공	<ul style="list-style-type: none"> · Mold, Crucible, 기타소모품. etc

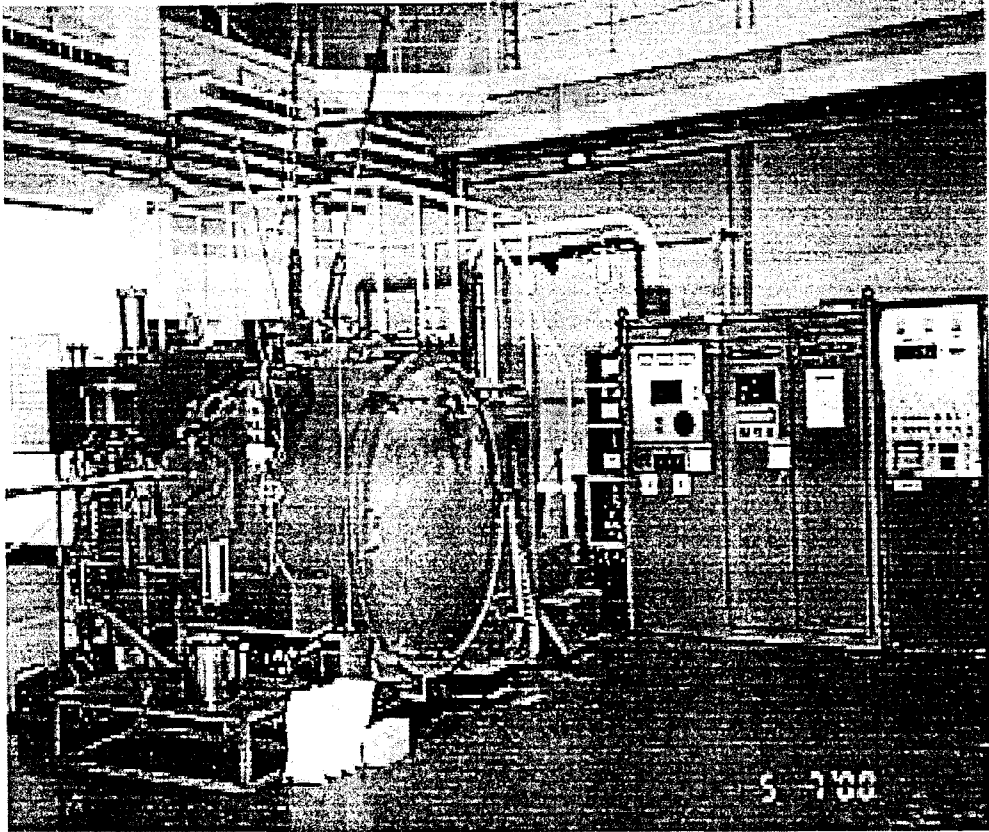


Fig. 3-150 VIM(진공고주파 용해로) 장치

전체 VIM로의 주요성능은 아래의 표와 같은데 차후에 몰드 chamber를 설치하여 생산성을 높이도록 mold chamber용 flange를 양쪽 사이트에 장착하여 Batch type에서 Half continuous type으로 업그레이드 할 계획이다.

[표] VIM의 성능

구분	성능
형식	VIM 150kg (Batch type)
용량	50/kg and 150kg/charge (로체교체)
용해온도	1000℃ (알루미나, 마그네시아 도가니)
용해시간	150kg/45분 이내(순수용해시간)
용해전원	200KW (1000 Hz)
Max. 진공도	5×10^{-3} Torr
용해진공도	$10^{-1} \sim 10^{-2}$ Torr
배기속도	5×10^{-2} Torr/ 15분이내

◎ 용해

VIM용해에서 공정변수가 될 수 있는 것으로는 합금의 장입순서, 용해온도 및 시간, 도가니의 종류 및 냉각속도 등을 들 수 있다. 이것 이외에도 합금의 용해중 합금이 Evaporation를 고려하여 추가로 장입하는 방법도 있다. 이중 중요한 것은 도가니의 종류와 냉각속도의 조절이라고 할 수 있다. 일반적으로 Ti, Mn계 합금이 주요 원소인 경우 원소자체가 전기장에 의한 유도를 일으키지 못하므로 알루미나 도가니를 사용할 경우 용해에 어려움이 있어 자체로 발열체의 역할을 하는 Graphite 도가니를 사용해야 하며, 주요원소의 용점이나 사용하고자 하는 도가니와 용탕의 반응성을 고려하여 적절한 도가니를 선정하는 것이 중요하다.

◎ 출탕

합금을 용해한 이후에는 용탕을 응고시키기 위한 출탕(Casting)과정이 있다. 출탕 과정은 그 방식에 따라 응고조직에 큰 영향을 주고 이는 바로 MH 소재합금의 특성과 직결되므로 매우 중요한 과정이다.

주로 사용되는 casting 방법으로는 다음과 같이 3가지가 있다;

- (1) 로냉 : 도가니 내에서 직접 응고시키는 방법으로 냉각시 장시간이 소요되며, 응고시 합금이 도가니 내에서 응고되기 때문에 도가니를 파손시킬 우려가 있다.
- (2) Mold casting : 용탕을 주철로 만든 mold에 부어서 냉각시키는 공냉방법으로 역시 냉각에 장시간이 걸려 대량 생산에는 부적합하다.
- (3) 급냉 : 용탕을 mold에 부어서 냉각시키는 방법은 같지만 mold에 냉각수를 흘려주어 합금을 급속히 냉각시키는 방법으로 단시간내에 주조를 끝낼 수 있어 공정 시간을 단축할 수 있다.

일반적으로 서냉을 시킬 경우 미세조직이 조대화되고 제 2상이 형성될 가능성이 크다. 반대로 급냉을 시킬 경우 합금개발시 사용되는 소량용해용 Arc melting에 의한 합금의 조직과 유사하게 되어 합금성능의 재현성이 높아진다. 현재까지 많은 연구가들에 의해 합금 용해시 냉각속도가 합금의 내부조직에 미치는 영향 및 그 조직의 변화가 열역학적인 성질 및 전기화학적인 성질에 어떠한 영향을 미치는가에 대한 연구가 일부 보고된 바 있으나 이들 대부분이 특정합금에서의 특성을 고찰하거나 개별적인 다른 조건에서의 연구결과이기 때문에 체계화되지 않은 문제점이 있어 이에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다.

VIM를 이용한 대량용해 합금의 출탕은 로체를 2~3회 경동한 후 도가니 벽이나 하부에 부착되어 있는 미용해 원소가 보이지 않을 때가 되면 용융 MH소재를 출탕하게 되는데 출탕하기 전에 VIM의 Power를 일정 수준으로 감소 시켜야 하나 가능한 한 용탕의 유동성을 유지시키면서 준비된 mold에 용탕을 출탕시켜야만 한다. 그러나 이러한 방법은 상당히 번거로우므로 차후 용해에 대한 지식이 쌓이고 기본적인 용해 원칙을 제외, 간단하게 용해 작업이 이루어질 수 있도록 해야한다. 이때 용탕의 온도는 차후 주조시 냉각속도에 많은 영향을 주고, 이는 결국 MH소재의 성능에도 영향을 주므로 용탕의 유동성이 확보되는 가장 낮은 온도로 출탕해야 바람직하다.

◎ 주조

설치된 VIM로의 특성상 연속적인 생산 및 주조가 가능한 형태가 아닌 Batch식 이므로 출탕에서 응고 후 ingot 회수까지의 주조시간의 단축은 생산(용해)회수의 증가에 많은 영향을 주게된다. 또한 냉각속도를 높여서 미세한 형태의 grain을 형성시키는 것은 MH 소재의 성능과 파쇄수율을 높일 수 있기 때문에 많은 경우 수냉물드를 이용한 얇은

plate형태로 주조를 하거나 공냉을 하더라도 두꺼운 주철몰드에 주조하여 신속한 냉각을 조장해야 한다. 대체적으로 수냉 주조한 MH 소재의 모든 성능이 공냉한 경우보다 3-5% 정도 높아지는 결과를 얻었다. 그러나 원판형태의 구리수냉몰드를 사용한 경우 용탕으로부터 열을 회수시켜 냉각수와 열교환을 시켜야하는 부분의 시간이 길어지는 단점이 있어 생산성의 저하를 가져올 수 있으므로 냉각과 생산사이의 효율성 제고와 더불어 성능향상의 다른 방법도 모색해야 할 것으로 판단된다. 한편 주조시간의 단축은 VIM로의 생산성 향상에 가장 큰 영향을 주는 요소이므로 로의 양 사이트에 Mold chamber를 설치하여 현재의 batch 타입의 생산방식을 반 연속식으로 바꾼다면 VIM로의 생산효율의 극대화를 꾀할 수 있을 것으로 보인다.

나) 분쇄기

VIM에서 생산되어 주조된 MH Ingot를 사용자가 사용하기 편리한 분말의 형태로 만들기 위한 분쇄기는 MH소재의 특성상 산화성 가스분위기로부터 차단이 되어야 한다. MH소재 분말의 높은 산화력에 기인한 발화성과 폭발성은 분말화공정에 가장 위험한 요소로 공정상 대기와의 분리가 필요한 주된 요소이다. 따라서 MH소재의 분쇄공정 및 포장공정이 있는 곳은 대기압보다 높은 N₂퍼징에 의한 산소의 유입을 막고 있다. 아래의 [표]에는 (주)알텍스에서 설치하려는 분쇄기의 사양을 나타내었다.

[표] (주) 알텍스 분쇄기의 사양

구성장비	사양
Primary mill 및 부속장비	<ul style="list-style-type: none"> · 소재 : SS-400 & SUS 304 · 처리용량 : 100kg/h · Rotor size : 800mm · Rotor RPM : max. 800 · Powder size : 80mesh · N₂ purging
Secondary mill (Micro pulverizer) 및 부속장비	<ul style="list-style-type: none"> · 소재 SUS 304 · Screw type feeder · N₂ purging · Rotor speed : 6900RPM
선별기	<ul style="list-style-type: none"> · <250 mesh, <440mesh Screen · Ultra sonic system · 처리용량 : 100kg/h · powder distribution : 60% < 440mesh 40% > 440mesh

일반적으로 자동차용 Ni/MH 전지에 사용되는 MH는 400mesh(30 μ m)이하의 분말을 많이 사용하는데, 그 이유는 출력특성을 개선하기 위함이다. 그러나 일반 소형전지용은 개략적으로 250mesh(100 μ m)이하이면 별 문제없이 사용할 수 있다. 따라서 (주)알렉스의 분쇄기에 붙어있는 선별기는 250mesh와 440mesh의 분말을 동시에 선별할 수 있는 시스템으로 구축하여 용도에 따라 분말의 크기를 조절할 수 있도록 설치할 것이다.

다) 포장기

Packaging 장비는 MH powder의 장기간 보관에 적합하도록 진공포장을 위한 장비로 500g과 1kg의 MH powder를 기본 단위로 포장할수 있다. 선별기로부터 나온 MH powder를 Container에 넣어 포장기 상단에 물린후 진공상태로 만들어 포장을 하는 시스템으로 분당 6kg의 MHpowder를 1kg씩 포장할수 있는 시스템이나 대량생산을 위하여는 직접 선별기에 연결하여 conveyer belt에 의한 powder feeding 및 포장을 해야 할 것이다.

라) 기타

MH 분말생산에 부가적으로 필요한 설비로는 용해시 생성될 수 있는 slag 제거하는 장치와 ingot 표면의 두꺼운 oxide층을 깎아낼 수 있는 장비가 필요하나 Oxide 층은 연구결과 그 두께가 얇아 MH소재 성능에 그다지 큰 영향을 주지 않는 것으로 밝혀져 두꺼운 상태가 아니라면 깎아내지않고 분쇄하여도 큰 문제가 아닐 것으로 판단된다. 그러나 slag의 생성은 소재의 원활한 용해가 일어나지 않아 나타나는 현상으로, 생성된 slag 내부의 소재편석이 전체 소재의 성능에 영향을 미치므로 가능하면 주조전에 제거하는 방안을 강구해야 하며 ingot로 주조된 후라도 수작업에 의해 소재로부터 격리하는 방안을 강구해야 한다. 격리방법은 여러 가지가 있을 수 있으나 Mold에 부착한 망체로 slag를 걸러내는 것이 가장 간단하고 효율성이 높은 방법으로 판단된다. 그 이외에도 VIM 및 분쇄기용 가스를 위한 feeding 라인과 설비, 조절 valve등이 필요하며 이러한 것들은 생산비용과 직접적인 관계가 되므로 최소의 양으로 최대의 효과를 거두는 방향으로 설계가 되어 전체적인 효율성을 높여야 한다.

고성능 저가격의 MH 전지소재의 생산은 Batch식 VIM의 운용을 얼마나 효율적으로 하느냐에 따라 생산량이 결정되기 때문에 이에 대한 기술적인 개선이 필요하다 할 것이다. 특히 거의 줄일 수 없는 용해시간에 비해 주조시간은 몰드챔버나 수냉방법의 이

용 등에 의해 상당히 줄일 수 있는 개연성이 있으므로 이에 대한 기술적인 data base 확보에 주안점을 두어야 할 것이다. Data base를 확보하기 위해서는 각 용해와 주조 방법에 따른 소재의 특성 파악이 매우 중요한 사안이므로 기본적으로 필요한 연구를 진행하여 소재의 특성 저하를 방지하고 나아가 개선할 수 있는 방향에서 소재설계, 용해, 주조에서 최적화를 이루어 소재특성이 저하되지 않는 범위에서 생산성을 극대화해야 할 것이다. 그 외에도 이미 언급했듯이 MH 품질의 일관성을 확보하기 위해서는 용해용 VIM로의 용량을 최소한 300kg/charge를 확보해야 하는데 그 이유는 이 정도의 양이 되어야만 내부산화 및 비산에 의한 품질의 변동이 심하지 않기 때문이다.

MH 소재의 파쇄 및 분쇄에서도 가능한한 1차 분쇄공정에서 원하는 분말입도를 얻는 수율이 60% 이상이 되도록 하여 2차 분쇄공정으로 재 분쇄하는 량을 가급적 줄여야 하는데, 이러한 효율적인 분쇄공정을 얻기 위한 기술적인 접근은 실제 분쇄 시스템을 운용하면서 노하우를 쌓아야만 하는 것으로 매우 현장 접근 적인 기술이라 할 것이다.

3-3-8. 대량 생산된 MH소재의 특성

공동 연구기관인 한국과학기술원(KAIST)에서 제공한 다음과 같은 조성을 갖는 MH소재 [$Zr_{0.65}Ti_{0.35}(Mn_{0.3}V_{0.14}Cr_{0.11}Ni_{0.45})_{1.8}$]를 이용하여 대량용해를 실시하였다. 최적의 용해조건을 확립하기 위하여 25kg급 VIM [광양제철소 산하연구소]를 이용하여 정량한 합금원소를 사용하여 총 4회에 걸쳐 대량용해를 실시하였으며 용해 후 주조는 급속한 냉각속도를 갖기 위하여 수냉식의 원판형 mold를 사용하여 얇은 plate 형태로 하였다.

1차 VIM 대량용해 후 MH소재의 열역학적 특성을 평가하기 위하여 P-C-T분석을 실시한 결과 아크용해를 이용하여 소량용해한 MH합금보다 수소저장용량이 줄었고 평탄압력도 높아져(Fig. 3-151) 방전용량 및 자가방전 특성 등 MH소재의 전기화학적 특성에 나쁜 영향을 주었기 때문에 EDX분석을 통한 MH소재의 성분 분석을 실시하였다. EDX 분석결과인 Table 3-6에서 보는바와 같이 대량 용해 후 합금의 성분은 설계성분뿐만 아니라 소량용해 MH성분에 비해 상당히 높은 편차를 나타내 이것이 결국 MH소재의 특성을 저하시키는 원인으로 작용한 것으로 판단된다. 특히 편차가 큰 Zr, Mn, Cr, Ni원소에 대한 보전은 MH소재의 특성을 확보하는데 상당히 중요한 역할을 할 것으로 판단된다. 이에 따라 2차 VIM용해후 각 원소의 yield rate를 감안한 최적의 Excess양을 정하고 이를 3차 VIM용해에 적용한 결과 P-C-T 특성뿐만 아니라 Table 3-7에서 보는 바와 같이 개선된 조성을 얻었다. 특히 소량용해와 대량용해 사이의 각 원소별 평균편차가 13.85%에서 5.59%로 줄어 MH소재의 특성도 두 용해 MH사이에 거의 차이가 없었다. 이와 같은 결과를 얻기 위해 대량 용해시 Zr은 2.5%, Ni은 3 wt%를 Excess로 첨가하여 용해를 실시하였고 결과는 4차 용해에서도 확인되어 용해의 재현성을 확보하였다.

또한 대량생산시 필수적인 가격의 저감을 위하여 합금원소 가격이 고가인 순수한 Zr, V 대신에 Zircaloy scrap (Zr-Cr) 과 V-Ni 등으로 대체하여 합금 특성을 살펴 본 결과 원래의 순수한 Zr과 V를 사용하여 용해한 MH와 비교하였을 때 거의 대등한 열역학적 (PCT 특성; 수소저장특성), 전기화학적 (전극방전용량) 성능을 나타낸 것을 알았다. (Fig. 3-152, Fig. 3-153) 이러한 결과로부터 합금제조가격은 원래의 순수한 Zr, V를 사용한 경우에 비해 약 90 % 가($\sim \$15/\text{Kg}$) 감소되었고 이는 3단계 1차년도에 제시되었던 저가격에 비해서도 훨씬 저렴한 합금을 설계할 수 있었다. 이러한 합금 제조 가격은 실제 상용화된 합금 가격($\sim \$17/\text{Kg}$)에 비하여 오히려 낮은 가격을 보이고 있어 가격경쟁력에 우위를 가지고 있다. 따라서 개발된 초고용량의 수소저장합금은 다른 기존의 합금소재에 비교

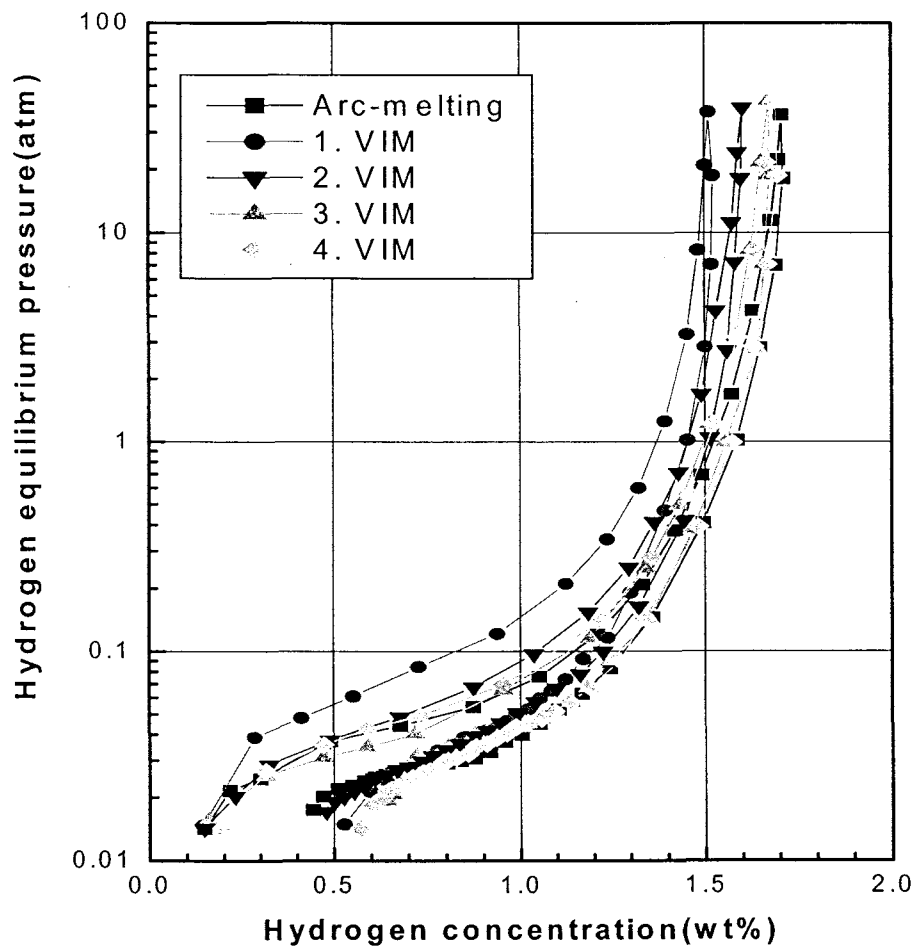


Fig. 3-151 Comparison of PCT curves of various VIM melted MH alloy

원소 구성비율 구성원소	설계조성 (at%)	소량용해조성 (at%)	대량용해조성 (at%)	대량용해조성(at%)- 설계용해조성(at%)	대량용해조성(at%)- 소량용해조성(at%)
Zr	23.55	24.79	21.88	-1.67 (-7.09%)	-2.91 (-11.74%)
Ti	12.68	12.46	12.65	-0.03 (-0.24%)	+0.19 (+1.52%)
V	8.93	8.80	8.54	-0.39 (-4.37%)	-0.26 (-2.95%)
Mn	19.13	17.83	19.13	0 (0%)	+1.3 (+7.29%)
Cr	7.01	6.27	7.39	+0.38 (+5.42%)	+1.12 (+17.86%)
Ni	28.70	29.85	30.41	+1.71 (+5.96%)	+0.56 (+1.88%)
TOTAL	100	100	100	0 (-0.32%)	0 (+13.86%)

Table 3-6 1차 VIM용해후 EDX 분석결과

원소 구성비율 구성원소	설계조성 (at%)	소량용해조성 (at%)	개선된 대량 용해조성(at%)	개선된 대량용해 조성(at%)- 설계용해조성(at%)	개선된 대량용해조성(at%)- 소량용해조성(at%)
Zr	23.55	24.79	24.58	+1.03 (+4.37%)	-0.21 (-0.85%)
Ti	12.68	12.46	12.56	-0.12 (-0.95%)	-0.1 (-0.8%)
V	8.93	8.80	8.21	-0.72 (-8.07%)	-0.59 (-6.70%)
Mn	19.13	17.83	18.29	-0.84 (-4.4%)	+0.46 (+2.57%)
Cr	7.01	6.27	7.11	+0.1 (1.42%)	+0.84 (+13.39%)
Ni	28.70	29.85	29.25	+0.55 (1.91%)	-0.6 (-2.02%)
TOTAL	100	100	100	0 (-6.44%)	0 (+5.59%)

Table 3-7 Excess양을 첨가하여 3차 VIM 용해 후 EDX 분석결과

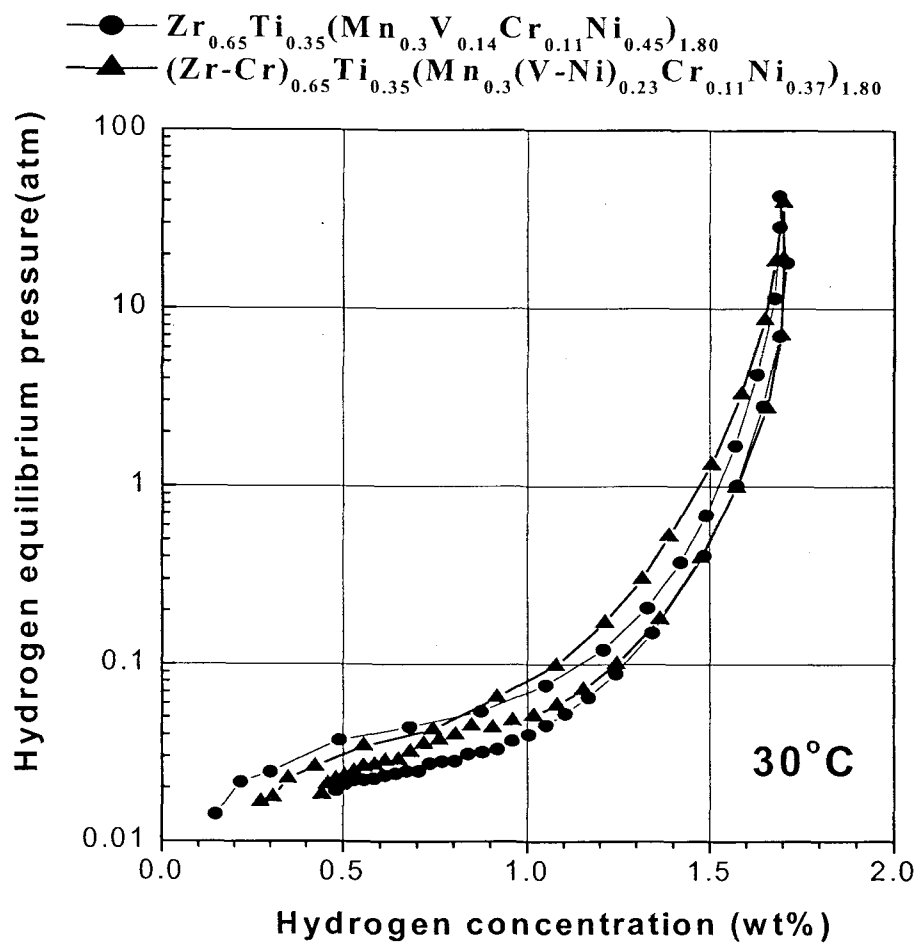


Fig. 3-152 Comparison of PCT curves of MH with pure elements and MH with zircaloy/V-Ni master alloy

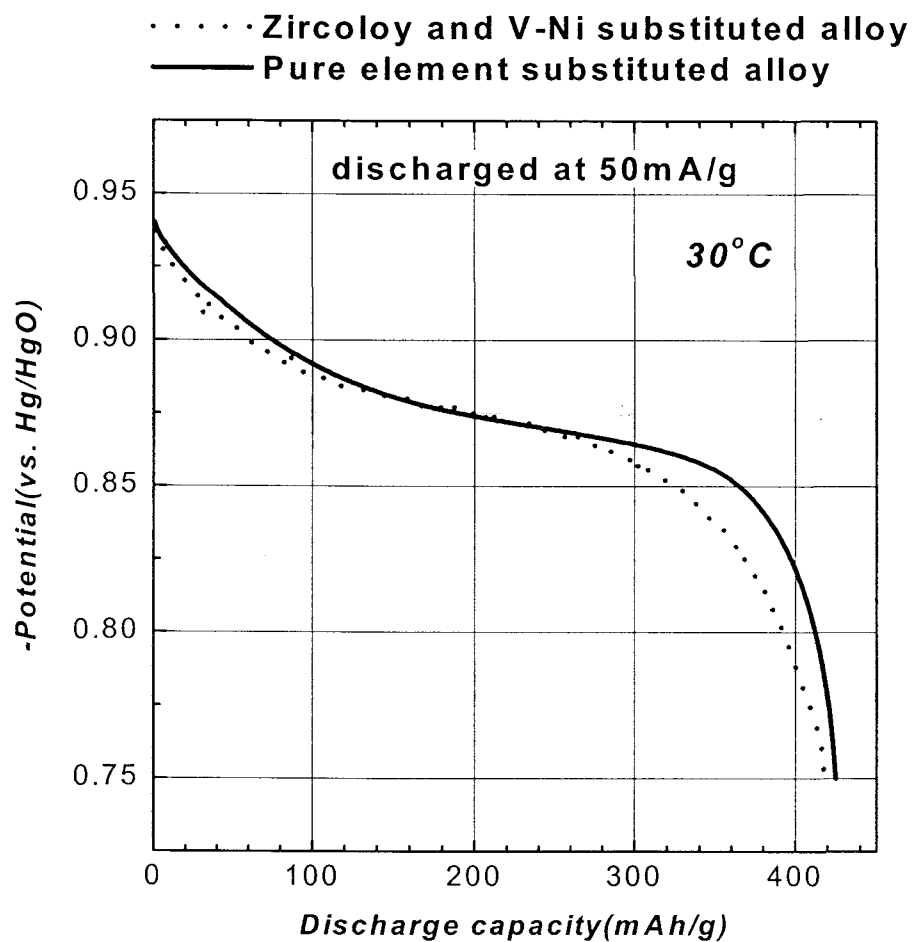


Fig. 3-153 Comparison of discharge curves of MH with pure elements and MH with zircaloy/V-Ni master alloy

하여 월등한 가격 대비 성능비를 보유한 소재임을 알 수 있다.

대량용해한 MH소재의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 Arc용해 합금과 P-C-T 특성이 거의 같게 나온 4차 대량용해 MH소재를 이용하여 반쪽전지 실험을 실시하였으며, 이때 시험조건은 다음과 같다.

Ingot형태의 MH소재는 분쇄작업을 거친 후 325 mesh-400 mesh($38\mu\text{m} < \Phi < 45\mu\text{m}$) 크기의 분말을 300 wt.% Ni powder와 혼합한 후 $10\text{ton}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 cold press하여 pellet을 제조하였다. 제조된 pellet을 사용하여 half cell test를 실시하였다. 이때 충/방전 전류밀도는 $100\text{mA}/\text{g}$ 이고 6시간 충전하였으며, 방전시 종지전압은 -0.75V (vs. Hg/HgO)로 고정하였고, 방전전류밀도로 종지전압까지 방전한 후 방전시간을 곱한값으로써 방전용량을 정의했다.

Fig. 3-154에서 보는바와 같이 대량용해한 MH의 방전용량은 소량용해한 MH에 비해 약 $20\text{mA}/\text{g}$ 이 감소하여 약 4.8%이 감소율을 보였으나 이것은 소량용해 합금 용량의 95%이상을 얻은 매우 우수한 용량특성을 보여 주었다. Fig. 3-155는 반쪽전지 실험을 반복하여 얻어진 pellet type MH 전극의 수명을 나타낸 것으로 400cycle후에도 VIM전극의 잔여용량은 초기 초대 용량이 83%이상을 보여주는 아주 우수한 수명특성을 나타내고 있다. 물론 이것은 아크 용해에 의해 얻어진 전극에 비해 5% 정도 낮은 값이나 상용화에는 크게 영향을 주지 않는 우수한 값이다.

Proto-type 전지 제작을 위해 우선적으로 Pasted-type 수소저장음극 전극을 제조하기 위한 MH소재 혼합물(slurry)를 만들었다. 혼합물은 활물질(MH; 수소저장합금), 결합재(SBR : Styrene Butadiene Rubber, PTFE : polytetrafluoroethylene, 503-H : 공업용 본드의 일종), 증점제(HPMC : hydroxypropyl methyl cellulose) 그리고 전도재(carbon black, Cu, filamentary type Ni powder)를 각각 일정비율로 혼합하여 제조하였다. 전극제조시 사용된 MH소재는 저가격화를 위하여 V, Zr 대신 합금의 저가격화에 적합한 저렴한 가격의 Zrcaloy, V-Ni 모합금(master alloy)등을 이용하여 개발된 초고용량의 $(\text{Zr}-\text{Cr})_{0.65}\text{Ti}_{0.35}(\text{Mn}_{0.3}(\text{V}-\text{Ni})_{0.23}\text{Cr}_{0.11}\text{Ni}_{0.37})_{1.8}$ 조성 (; (Zr-Cr ; $\text{Cr} < 1.5\text{mol}\%$), (V-Ni ; $\text{V}_{0.6091}\text{Ni}_{0.3507}\text{Al}_{0.0402}$)이다. 실제 Full cell용 전극을 제조하기 위한 방법인 pasted-type방식의 전극제조에는 반쪽전지 실험에 사용되는 pellet-type방식의 전극제조에 비해 다량의 합금이 필요하기 때문에 VIM을 사용하여 대량 용해한 4차 VIM MH소

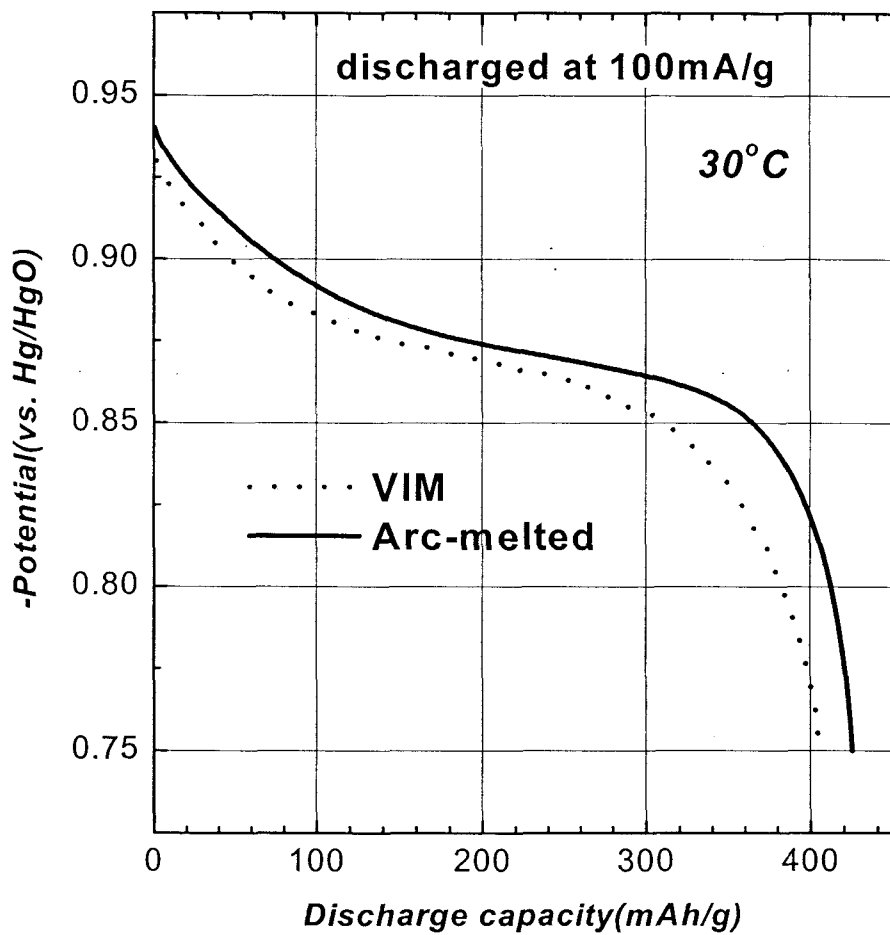


Fig. 3-154 Comparison of discharge curves of arc-melted and VIM alloys electrodes

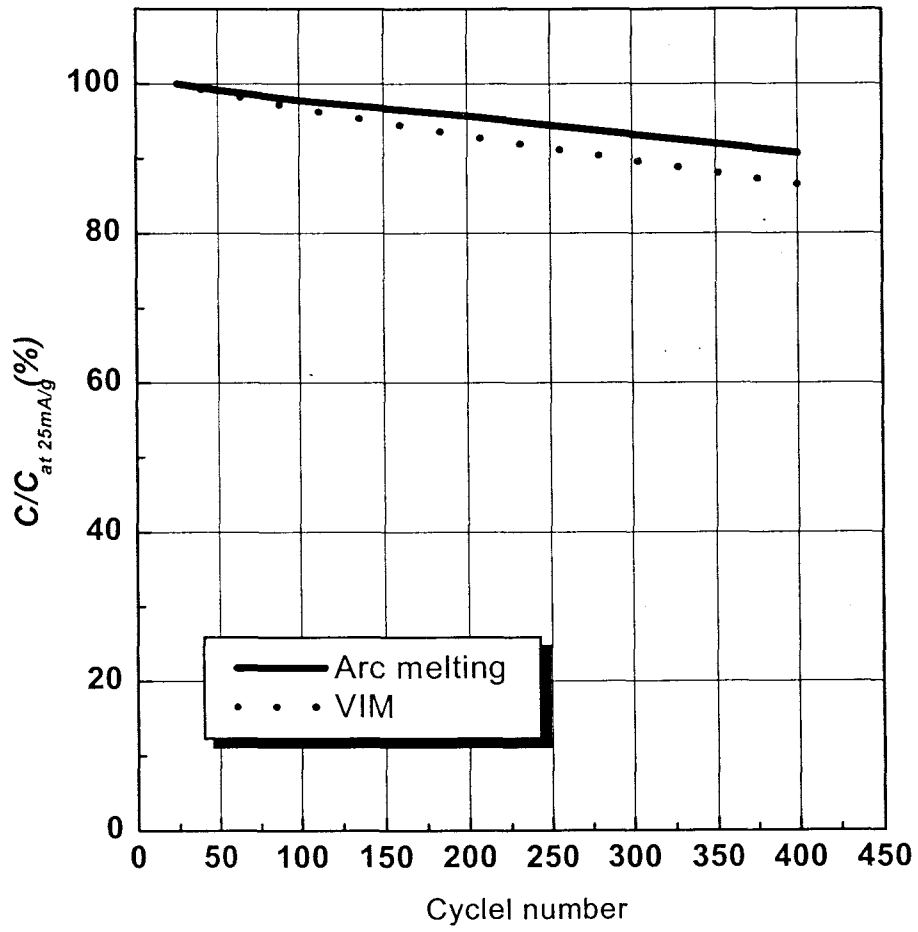


Fig. 3-155 Comparison of cycle life curves of arc-melted and VIM MH electrodes

재를 이용하여 기계적 분쇄를 적용하여 325mesh-400mesh($38\mu\text{m} < \Phi < 45\mu\text{m}$) 및 400mesh 이하 ($\Phi < 38\mu\text{m}$)의 크기의 분말을 얻어 전극제조에 활용하였다. 전극제조에 필요한 혼합물은 Cu와 carbon black 이외에 filamentary Ni을 일정분율로 혼합하여 slurry를 제조한 후 제조된 slurry를 사용해 paste-type의 전극 제조에 활용하였다. 통상적으로 전지를 구성하는데 필요한 요소는 음극판, 양극판, separator 그리고 전해질과 케이스이다. 음극은 위에서 설명한 방법으로 제조하여 사용하였으며 양극은 일반적으로 상용화된 pasted-type의 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 전극을, separator는 grafted polypropylene 재질의 부직포를 적용하여 separator에 의한 자기방전특성에 미치는 영향을 최소화 하고자 하였다. 전지의 케이스는 proto-type인 관계로 stainless steel로 가공하여 사용하였으며 내부 절연은 테프론을 이용하여 제작하였다.

Fig. 3-156은 proto-type 전지를 보여주고 있으며 윗면 양쪽에 음극과 양극의 터미널과 그 가운데의 gas vent가 보인다. 이 전지의 셀에는 약 3g의 MH소재가 음극에 활용되어 1200mAh/g급으로 설계되었으며 공칭전압은 1.2V로 관련 충방전 곡선이 Fig. 3-157에 나타나 있다. Fig. 3-157에서 보는바와 같이 방전곡선의 plateau voltage 구간이 넓은 우수한 특성을 나타내고 있다. 이러한 특성을 같은 proto-type 전지 4개를 직렬로 연결하여 4.8V 전지팩을 만들어 실제 Fig. 3-158와 같이 power tool를 가동시킨 결과 매우 우수한 출력 특성을 보였다.

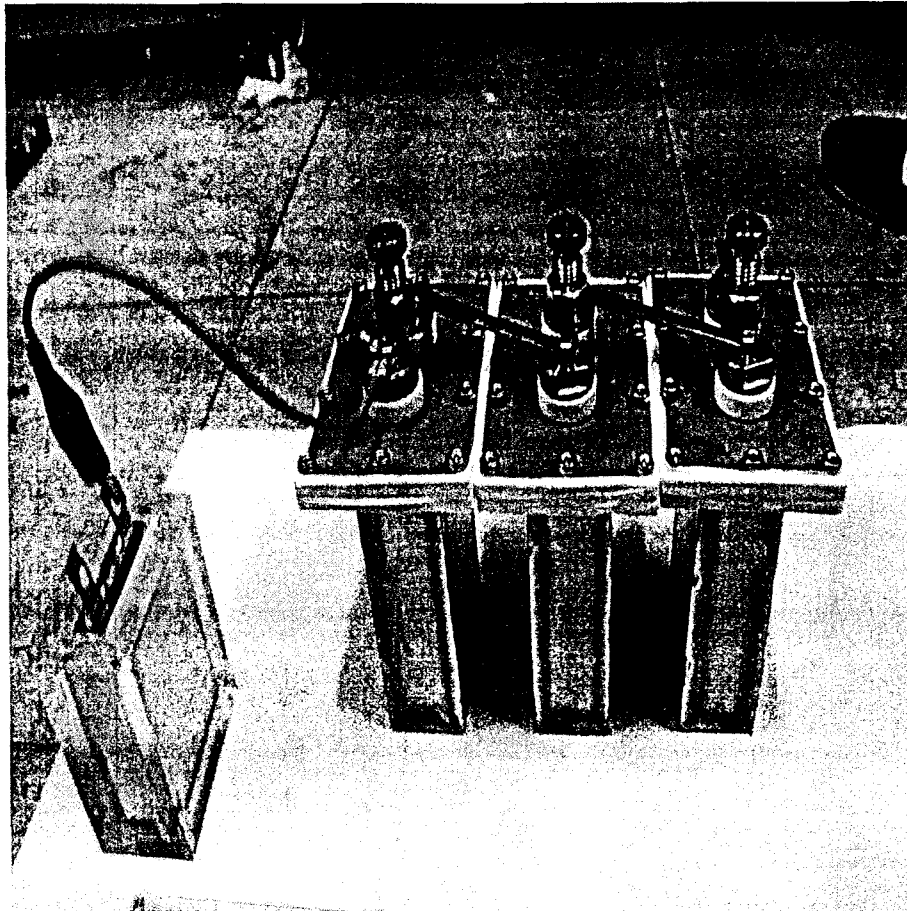


Fig. 3-156 The picture of Full cell

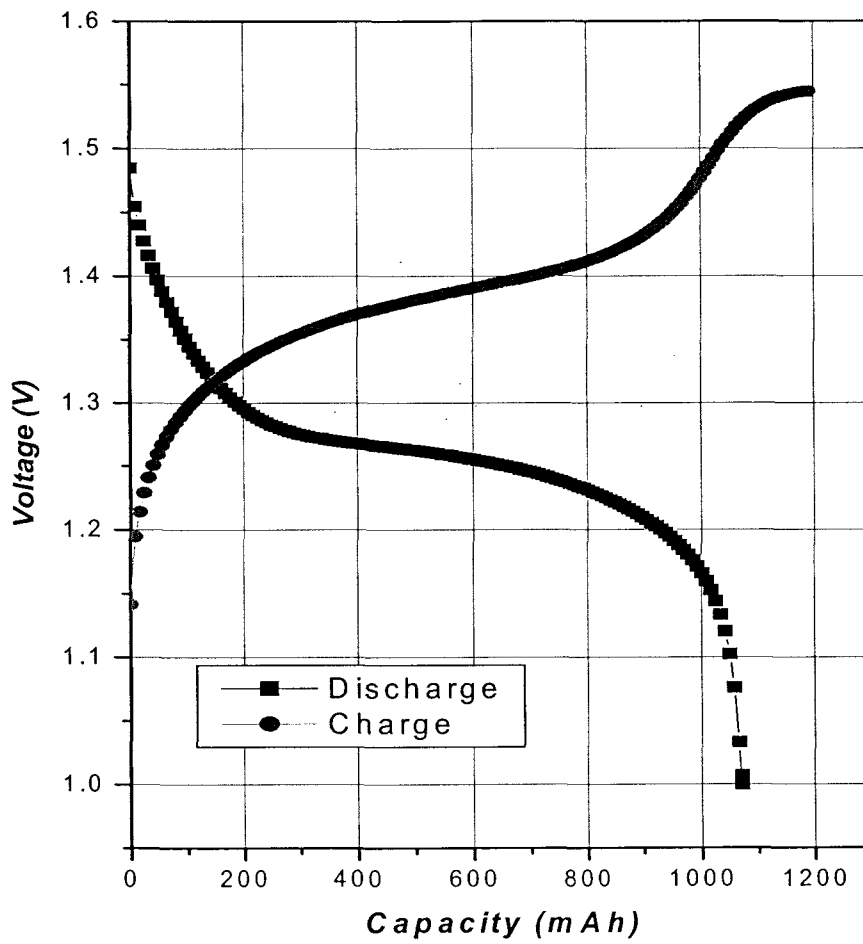


Fig. 3-157 Full cell의 충방전 curve

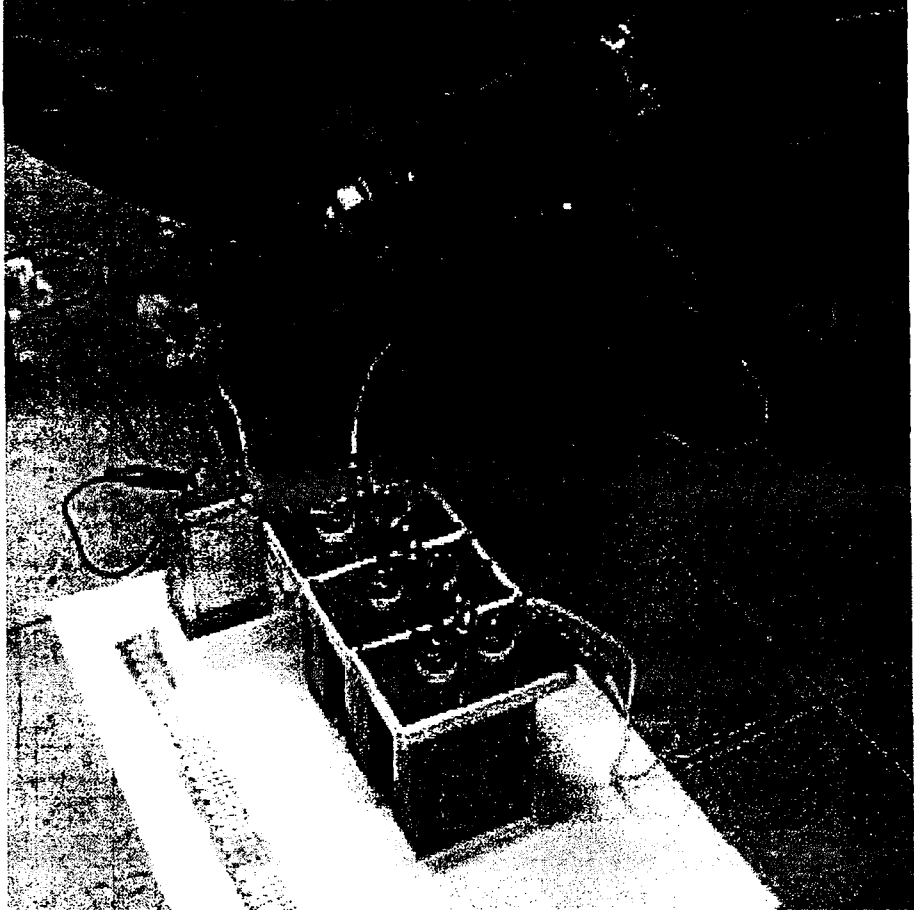


Fig. 3-158 전동공구 구동 사진

제 4 장. 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

4-1. 연도별 연구목표 및 연구개발목표의 달성도

4-1-1. 1차년도

가. 저가격의 합금개발

1차년도 주요연구내용인 저가격, 고성능의 Zr계 수소저장합금을 개발하기 위하여 2단계 최종설계조성인 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_{0.92}$ 합금계에 대하여 Zr, V대신에 저렴한 scrap형태의 Zircalloy와 순수 V을 얻기위한 정제 전 단계인 Ferro-vanadium(V-Fe) 치환하여 2단계 연구에서 확립된 체계적인 합금설계기술을 적용한 결과 3단계 1차년도 연구목표(2단계 연구에서 개발된 합금방전용량의 90% : 약 355mAh/g)를 훨씬 상회하는 370mAh/g의 방전용량과 1C 의 방전속도에서의 전류밀도의존성(방전효율)이 약 93%, 500cycle 후의 방전용량이 초기용량의 84%를 나타내는 우수한 전극수명을 보유한 합금을 개발하였으며 현재 연구목표의 달성도는 약 95%이상이다.

나. 설계된 Zr계 합금에 적용하기 위한 활성화 방법의 최적화

1차년도 연구에서는 저가격의 Zr계 합금전극 및 이를 음극소재로서 이용한 proto-type 10AH급 전지에 대한 최적의 활성화 방법으로서 Ball-milling 방법을 이용한 표면개량법 및 중·저온함침후 저속충전을 이용한 화학적 전처리 방법을 제시하였다. 본 연구에서 개발된 활성화 방법을 당해연도에 개발한 저가격의 Zr합금전극에 적용할 경우 상온에서 4cycle 이내에 완전히 활성화가 이루어지며 또한 전지구성시에도 충분히 적용이 가능하다. 현재 연구목표의 달성도는 약 95% 이상이다.

4-1-2. 2차년도

가. 저가격, 고성능 합금에 대한 대량용해제조조건 확립

1차년도에 개발된 저가격, 고성능 합금의 대량제조가능성을 타진하기 위하여 2차년도 연구에서는 합금제조시 냉각속도를 제어하기 위하여 casting mold shape, cooling mode를 변화시킴으로써 체계적인 대량용해제조조건을 확립하고자 하였다. 결국 대량용해제조시 합금설계성능(소량용해제조된 합금성능)에 비하여 97%이상의 성능을 확보할 수 있었으며 이는 결국 개발된 합금이 대량제조시에도 상용화된 합금에 비하여 25% 이상의 성능우위를 유지할 수 있음을 알 수 있다. 따라서 현재 연구목표의 달성도는 약 97% 이상이다.

나. Proto-type Ni/MH 전지제작을 위한 전극제조조건 확립

2단계 연구에서 개발된 전극제조조건을 개선하기 위하여 기존의 도전재로 사용된 carbon 과 binder 인 PTFE, 503-H를 filamentary Ni 과 SBR emulsion으로 대체하여 기존의 전극방법에 비하여 전류밀도의존성은 15% 정도 향상되었으며 부피당 에너지 밀도는 약 5%향상, 내압특성은 2기압내외의 매우 우수한 특성을 나타내었다. 특히 에너지 밀도는 기존의 상용화된 합금을 이용한 극판에 비하여 약 23% 향상된 결과를 나타내었다. 이는 곧 향후 개발된 소재의 제품화시 제품의 질을 한 단계 높일 수 있는 중요한 상용화 파라미터이다. 따라서 현재 연구목표의 달성도는 약 95% 이상이다.

다. Proto-type 10Ah급 Ni/MH 2차전지 제작 및 특성평가

위에서 언급된 최적화된 전극제조조건을 이용하여 극판을 제조한 후 proto-type Ni/MH 전지를 제작함과 동시에 특성을 평가한 결과 수소저장합금 음극자체의 특성이 전지구성시에도 여전히 특성을 유지하거나 우수한 특성을 보임을 알 수 있다. 또한 기존의 상용화된 합금을 이용하여 동일한 전지SPEC. 으로 제조된 전지와 동일하거나 혹은 우수한 전지특성(활성화 특성, 전류밀도의존성, 저온방전효율, 단위부피당 에너지 밀도)을 나타내었다. 이는 곧 개발된 합금소재의 제품화 시 현재 상용화된 합금소재를 충

분히 대체할 수 있는 가능성을 보이는 결과이다. 따라서 현재 연구목표의 달성도는 약 99% 이상이다.

4-1-3. 3차년도

가. 초고용량(>400mAh/g)을 위한 non(hypo)-stoichiometric Zr계 수소저장합금의 지속적 설계

3차년도 연구에서는 Ni/MH 2차전지가 기존의 Li-ion 전지에 비하여 대등한 에너지밀도를 나타냄으로써 다른 2차전지에 비하여 우수한 가격 대비 성능을 보유하기 위하여 기존에 개발된 Zr계 합금의 화학양론비를 hypo(under)-stoichiometry로 변화시켜 합금의 가역적인 수소저장용량 및 방전용량(>400mAh/g)을 증가시키고자 하였다. 하지만 합금의 방전용량이 증가하는 대신 다른 제반성능(Cycle life등)이 저하되는 것을 방지하기 위하여 화학양론비와 Ti의 몰분율(함유량)을 최적화하는 연구와 동시에 다른 제6의 원소인 Cr을 치환함으로써 (본 연구에서 개발된) 기존의 Zr계 합금에 비하여 약 7%, 그리고 상용화된 합금에 비하여 약 40% 향상된 합금을 개발하였다. 또한 개발된 합금에 대하여 전년도 연구에서 제시된 저가격화 설계 및 대량용해제조 조건을 적용한 결과 약 90%정도의 급격한 합금제조가격 감소 및 소량용해 제조된 합금에 비하여 약 96% 성능을 나타내어 개발된 합금의 상용화 가능성을 성공적으로 타진하였다. 따라서 현재 연구목표의 달성도는 약 99% 이상이다.

나. 합금설계 기술의 다각화를 위한 초고용량 MH (Mg, V계 등) 합금계의 제조 및 특성 평가

3차년도 연구에서는 본 제품화 대상소재인 수소저장합금의 향후 확대되는 기술 및 시장에 대응하기 위하여 기존에 개발된 Zr계 합금에 대응하는 물질로서 이론용량이 최소 2배 이상인 차세대 전극물질로서 V, Mg계 합금에 대한 설계 연구를 수행하여 전극소재로서의 실용화 가능성 및 합금설계 기술의 다각화를 추진하고자 하였다. 따라서 본 연구에서는 고용량 V, Mg계 합금을 ball-milling 및 합금원소 치환 등의 방법으로

설계한 결과 V계 합금은 약 460mAh/g, Mg합금의 경우 최고 약 453~630mAh/g 의 방전용량을 나타내었으며 전극 수명에 대한 퇴화거동을 분석하여 개선한 결과 약 200cycle에서 초기용량의 약 80%이상의 방전용량을 나타내는 비교적 우수한 전극수명을 나타내었다. 또한 두 합금계 모두 우수한 활성화 특성(1-2cycle)을 보여 향후 Ni/MH 2차전지용 음극소재로서 충분한 실용화 가능성을 나타내었으며 향후 본 사업화 대상 소재인 수소저장합금 분말의 시장 변화에 즉각적으로 대응할 수 있는 기반을 마련하였다. 따라서 현재 연구목표의 달성도는 약 95 % 이상이다.

다. Proto-type Ni/MH 2차전지 제조/특성평가 및 Hybrid EV용 극판 제조조건의 확립

본 연구에서 개발된 초고용량의 Zr계 합금소재에 대한 상용화 가능성을 타진하기 위한 일환으로서 개발된 소재를 이용하여 Proto-type 전지를 제작하여 특성을 평가하였다. 우선 전극은 전년도(2차년도) 연구에서 최적화된 전극제조방법을 사용하여 스테인레스 스틸용기를 사용한 proto-type의 10Ah급 전지를 제작하고 성능실험을 한 결과 기존에 상용화된 합금을 이용한 전지와 성능비교를 할 때, 제반성능(활성화 특성, 전류밀도의존성, 전지수명 등) 측면에서 거의 대등하거나 우수한 특성을 얻을 수 있었으며 특히 단위극판의 단위면적당 에너지 밀도에서는 약 39% 향상된 높은 에너지 밀도를 나타내어 기존의 Ni/MH 2차전지가 가지고 있는 단점인 낮은 에너지 밀도를 크게 개선시킨 계기를 마련할 수 있었다. 또한 이외에도 현재의 기술적 추세에 맞추어 개발된 Zr계 합금에 대한 HEV용 고출력 전지소재로서의 적용가능성을 타진하고자 본 연구에서는 고출력 전지에 적용 가능한 극판제조조건을 확립하여 향후 4차년도 연구에서의 전지특성평가에 기반을 마련하였으며 제품화 대상인 수소저장합금의 부가가치를 증대시키는 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다. 따라서 현재 연구목표의 달성도는 약 95% 이상이다.

4-1-4. 4차년도

(주관연구기관 : (주) 알렉스 기술연구소)

가. MH 음극재료 제품화를 위한 생산기반기술 확립

차세대 자동차들 중 가장 상용화에 근접한 하이브리드 자동차(HEV)는 동력용 전기모터의 전원으로 Ni/MH 2차 전지를 탑재하는 것이 현재 큰 흐름으로 향후 8년 정도 독점적 시장을 구축할 것으로 판단되고 그 후이나 상용화될 연료전지 차의 전원 백업용 전지로 사용될 것으로 예측되어 시장상황은 충분하다고 할 수 있다. 왜냐하면 자동차용 전지시장규모는 차세대자동차의 비율이 10%정도가 되더라도 현재 자동차용 납축전지 세계시장의 크기인 10조원의 2배 또는 3배까지 증가할 것으로 판단되기 때문이다. 이에 따라 (주)ALDEX는 KAIST가 지난 수년간 연구개발한 전지용 MH(Metal Hydride, 수소저장합금)소재의 상용화를 위해 기본적인 생산기술 및 공정설계기술을 연구하여 현재 pilot plant에 대한 마스터 플랜을 완성하여 설비구축을 하고 있는 중이다. 2003년 초까지 15억원 규모가 투입될 pilot plant의 기본공정은 Batch type의 VIM로, MH분쇄기, 진공포장기로 이루어져 있으며 연구관련 장비와 부가시설을 구매 및 설치 추진 중이다.

나. 사업화를 위한 대량제조기반기술 개발

3차년도 연구에서 제시된 고용량 Hypo-stoichiometric Zr based 수소저장합금에 대한 대량용해제조조건을 총 4차에 걸친 용해를 통하여 확립하였다. 그 결과 수냉식 disc type mold에서 casting 하여 제조된 합금은 방전특성 및 수명특성 등이 소량용해 합금과 비교시 약 95 % 이상의 성능을 확보할 수 있었으며, 또한 합금의 가격면에서도 모합금 치환을 통하여 원래의 순수한 Zr, V를 사용한 경우에 비해 약 90 % 가(~\$15/Kg) 감소되었고 이는 3단계 1차년도에 제시되었던 저가격에 비해서도 훨씬 저렴한 합금을 설계할 수 있었다. 또한 이렇게 제조된 합금에 대하여 1200 mAh 급 proto-type 셀을 제작하여 파워툴을 작동시킴으로써 합금 상품화의 가능성을 확인하였다.

(공동연구기관 : 한국과학기술원)

▷ HEV용 고출력 Ni/MH 전지용 전극제조기술 확립

4차년도 연구에서는 현재의 기술적 추세에 맞추어 본 과제를 통하여 개발된 고용량 Hypo-stoichiometric Zr based 수소저장합금에 대한 HEV용 고출력 전지소재로서

의 적용가능성을 타진하고자 고출력 전지에 적용가능한 극판제조조건을 확립하였으며, 전지특성평가에 기반을 마련하였다. 기존에 상용화된 합금 대비 140%의 방전용량을 확보하였으며, 고율방전특성과 충전효율 및 저항특성면에서도 약 75% 성능을 확인할 수 있었다. 이는 현재의 Ni/MH 전지가 Li-ion 전지와 비교되었을 때 에너지 밀도면에서 거의 대등한 수준을 나타내었고, 가격면에서도 월등한 수준임을 확인할 수 있었다. 또한 고출력 특성면에서도 제품화 가능성을 확인할 수 있었다.

4-1-5. 주요연구성과

가. 논문발표 (총 31편)

- 국내논문 : -
- 국외논문 : 31 편 (J. Electrochem. Soc. , J. Alloys and Comp. , Int. J. Hydrogen Energy, Metals and materials International)

나. 학술발표 (총 27회)

- 국내학회 : 12 회 (수소에너지학회, 금속학회)
- 국제학회 : 15 회 (미국, 일본, 캐나다, 호주)

다. 특허 (등록 15건, 출원 1건)

- 국내특허 : 11 건 등록, 1건 출원
- 국제특허 : 4 건 등록

4-2. 관련분야의 기술발전예의 기여도

수소저장합금을 이용한 Ni-MH 전지는 종래의 Ni-Cd 전지와 전압이 동일하여 호환성이 있고, 2배 가까운 용량을 가지며, 다른 제반성능 (전류밀도 의존성, 전지출력 밀도, 전지수명)이 뛰어나며, 또한 활물질(수소저장합금) 자체가 전극반응 시에 형성되

는 수소의 저장매체로서 이용되어 표면반응에 의하여 전지가 구동되어 발생하는 기억 효과(memory effect) 및 수지상(dendrite) 형성이 없는 점이 가장 큰 특징이다. 즉 Ni-Cd 전지를 사용하고 있는 종래의 전자기기는 아무런 변경도 없이 그대로 고성능의 Ni-MH 전지를 사용할 수가 있다. 따라서 Ni-MH 전지는 휴대용 전자기기의 소형화 경량화 추세에 따라 급속히 Ni-Cd 전지를 대체해 갈 것으로 전망된다. 그러므로 이러한 2차전지 시장구성의 변화가 일어나고 있을 때 우선적으로 고용량의 MH 음극제조기술개발에 대한 적극 지원과 투자는 국내기업에서의 Ni-MH 전지 상용화를 조기 실현케 함으로써 금후의 세계 2차전지 시장을 확보하기 위한 하나의 열쇠가 될 것이다. 따라서 본 과제를 통하여 우선 고성능 Ni-MH 전지를 개발, 제조 능력을 보유하게 되어 현재의 외국 Ni-MH 전지기술을 능가하여 기술입국에 기여할 수 있을 뿐만 아니라 외국기술의 도입을 억제하고 기술이전 및 수출향상을 기대할 수 있다. 또한 Ni-MH 전지는 기존의 Ni-Cd 전지와 유사한 전압(1.2-1.3V)을 나타내기 때문에 Ni-Cd 전지를 그대로 대체함으로써 타상품의 생산성 향상 및 비용절감을 이룰 수 있다. 한편, 야간의 잉여 전력을 충전하여 이용함으로써 전력의 load - Levelling에 일익을 담당할 수 있으며 또한 기타 수소저장합금과 관련된 산업 즉, 수소저장시스템 개발 및 수소이용분야의 발전에 기여할 것으로 생각된다. 또한 활용계획으로서는 본 과제의 연구결과로부터 얻어진 핵심기술인 고용량, 고성능 수소저장합금의 설계기술과 대량용해기술을 바탕으로 고용량의 수소저장합금을 용해, 제조하여 판매하는 것이다. 이는 결국 전극용 활물질의 국산화를 앞당길 수 있으며 또한 새로운 전극제조법의 확립은 독자적인 전지제작기술의 확립을 가능하게 하여 향후 Ni/MH 2차전지의 국산화를 앞당길 수 있는 것이다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

5-1. 추가연구의 필요성

현재까지 개발된 Ni/MH 2차전지용 수소저장합금은 La-Ni계, Mm-Ni 계의 AB₅형 (A= 수소와친화력이큰원소, La,Ti,Zr,...알칼리토금속류, B= 수소와 친화력이 덜한 원소 Ni, Mn, Co, Fe, Al,... 등 천이원소)과 Zr-Ni, Ti-Ni 계의 AB₂형이 있으나 이 중 AB₅형의 경우 제반특성이 우수하여 현재 상용화된 수소저장합금이지만 에너지 저장밀도가 낮다는 문제점을 지니고 있고, AB₂형의 경우는 용량은 우수하나 제반 특성이 떨어지는 문제점을 갖고 있다. 그런데 향후 Ni/MH 전지의 고용량화, 고성능화를 위해서는 기본적으로 방전용량이 작은 AB₅형은 지양하고 용량이 큰 AB₂형의 수소저장합금의 제반특성을 개선하는 연구가 지향되어야 한다. 본 연구사업에서는 이미 2단계 및 3단계 연구를 통하여 연구에서 제반성능은 부족하지만 방전용량이 우수한 AB₂형(Zr계) 수소저장합금을 선정하여 본 실험실에서 지난 10여년간 연구해온 결과와 축적된 Know-how를 토대로 합금구성 원소의 치환방법과 전극제조 방식을 변화시켜 방전용량을 상용화된 AB₅형 전극보다 우수한 390mAh/g 이상의 방전용량과 전극수명, 고율 방전특성등의 제반성능이 AB₅계 수소저장합금과 대등한 성능을 가진 비화학양론비의 Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_{0.92} 합금을 개발하였다. 하지만 개발된 합금의 경우 지르코늄, 바나듐(Zr, V)을 주요원소로 포함하고 있으므로 합금의 제조단가를 상승시키는 단점을 가지고 있다. 즉 Table V-1에서 나타난 바와 같이 Zr 원소의 경우 개발된 조성의 합금제조가격의 구성비가 약 26.8%, V원소의 경우 70.6%의 가격 구성비를 나타내어 합금제조가격의 커다란 상승요인으로서 작용한다. 또한 실제 상용화시에 상품경쟁력을 보유하기 위해서는 좀 더 우수한 제반성능(활성화 특성, 전류밀도의존성등)의 확보가 필요하다. 그러나 본 연구에서 개발된 합금은 고용량을 목표로 설계되었으므로 주요 원소가 Zr을 포함한 합금계이며 이와 같은 Zr합금계는 일반적으로 전극이 최고용량을 나타내기까지 많은 충방전 cycle이 필요하다. 즉 개발된 Zr계 합금은 초기 활성화 특성이 열악한 단점을 가지고 있다. 만약 활성화 특성이 우수하지 못하면 실제 전지구성시에 양극의 과충전을 불러일으켜 비가역 용량의 증가를 통한 전지용량감소를 발생시키며 또한 전지내압의 상승으로 안정성 및 전지수명에 악 영향을 끼치게 된다. 결국 상용화시에 상품경쟁력을 보유

하기 위해서는 좀 더 우수한 제반성능(활성화 특성, 전류밀도의존성등의) 및 합금의 저가격화의 확보가 필요하다. 따라서 향후 연구에서는 개발된 합금의 성능을 유지하면서 합금제조가격을 감소시키기 위하여 주요 합금원소인 Zr, V원소대신에 이들 원소를 주요원소로 포함하고 있고 가격이 훨씬 저렴한 Zr-Sn, V-Fe, V-Ni등의 모합금(Master alloy)등을 이용한 합금설계 관련 추가연구가 수행되어야 한다. 이와 같은 합금설계가 향후 성공한다면 개발된 합금의 제조가격을 최소 60%이상 감소시킬 수 있다. 또한 개발된 합금 전극에 적용될 수 있는 효과적인 활성화 처리방법을 개발하기 위해서는 Ball-milling 공정이나 용액을 이용한 화학적인 처리를 통한 전처리 공정의 최적화 연구가 수행되어야 한다. 결국 독자적인 전지기술의 확보 및 국내전지시장의 활성화를 위해서는 기존의 AB₂형 수소저장합금을 개선하여 즉시 상용화가 가능한 저가격의 고성능, 고용량 MH 음극 소재를 독자적으로 개발해야만 한다.

5-2. 타 연구에의 응용

본 과제를 통하여 개발된 고용량, 고수명 수소저장합금은 비단 Ni-MH 2차전지 음극용 재료로만 사용되는 것은 아니다. 수소저장합금은 전지 소재뿐만이 아니라 수소저장합금을 이용한 화학열펌프(Chemical Heat Pump) 그리고 수소정제용 purifier, 그리고 연료전지용 수소저장 탱크 등 여러 가지 응용분야에 적용되고 있는 재료이다. MHHP(Metal Hydride Heat Pump) system은 배기가스 열과 같은 저급에너지를 활용하여 냉방하는 시스템이므로 기존의 mechanical type heat pump system 보다 경제적이며 오존층 파괴물질로 알려진 freon gas를 사용할 필요가 없으므로 환경오염문제로 2000년부터 생산이 금지되는 현재의 freon gas를 이용하는 mechanical type heat pump system 를 대체할 수 있을 것으로 전망되며 또한 수소정제용 purifier는 화학공장 등에서 발생하는 막대한 양의 수소를 수소정제장치를 이용하여 전자공업 등에서 필요로 하는 고순도 수소를 생산하여 염가에 안정적으로 공급할 수 있으며 나아가서 저급에너지로 사용할 수 있다. 그리고 연료전지용 고용량 수소저장합금의 개발은 환경 친화형 자동차 산업분야에 큰 발전을 가져올 수 있으며, 이에 따라 현재 화석연료자동차를 대체하기 위해 분주한 각국의 자동차 메이커들은 그 대체방안으로 전기자동차와 하이브리드 자동차를 채택하고 있다. 그 중에서도 기존의 화석연료 자동차에 비해 성능이 매우 떨어지는 전기자동차보다

는 하이브리드 자동차 쪽으로 연구가 집중되고 있는 실정에서 연료전지의 수소공급탱크로 각광받고 있는 고용량 수소저장 합금이 개발된다면 그 효과는 매우 놀랄만한 것이라 할 수 있을 것이다. 또한 이를 통한 국내 전체 공해발생량 중 약 49%를 차지하는 수송분야 공해발생의 획기적인 감소를 통한 대기오염 문제가 해결이 기대되며, 연료전지자동차의 고효율 발전특성에 의한 효과적인 에너지 절약도 예상이 된다. 즉, 지구환경보호라는 가치하에 선진국 주도로 진행되고 있는 Green Round에서 국제적 연비기준 달성, 무공해자동차 사용의 의무화, 및 CO2 배출량이 적은 연료사용 의무화 및 사용비율 확대와 같은 구체적 협약이 채택되는 것에 대비하여 국내산업 기반의 조기구축이 가능하다. 이처럼 수소저장합금을 이용한 관련산업은 환경문제의 중요성과 청정에너지의 관심이 증대되어 감에 따라 점점 더 확대되어 가고 있는 추세에 있다.

5-3. 기업화 추진 방향

최근들어 파워튴의 고성능화와 차세대 자동차(EV, HEV, FCV)등의 도입, Ni/Cd 전지의 사양화(실제 2008년 유럽에서 소형 Ni/Cd 전지 사용금지)등으로 인한 고용량, 고성능의 Ni/MH 2차전지의 개발이 요구되고 있다. 그러나 이러한 2차전지의 핵심 원천 소재인 MH 소재와 Ni(OH)₂등은 국내 기술확보가 되지 않아 생산을 하지 못하고 있는 실정이어서 해외로부터 수입하고 있는 상태이다. 그러나 이러한 해외기술 의존 방법에 의해서는 독자적인 전지기술의 확보가 어려워 향후 증대할 세계 시장에서 발언권을 가질 수 없을 뿐만 아니라 선진국의 선발 전지업체들을 뛰어넘을 수 없기 때문에 독자적인 기술개발은 필수적이라 할 것이다. 따라서 현재 해외에 의존하고 있는 전지 소재 기술의 자체적인 확보를 통한 사업화는 국내 전지산업의 자생력을 키우는데 가장 필요한 것으로 앞으로 국제 경쟁력 강화 특히 국내 업체의 소재사용은 국내 전지업체들이 세계 경쟁에서 이기기 위해 가장 필요한 요소로 보고 있으나 현재 국제 경쟁력을 갖춘 소재업체나 자체 연구능력이 있어 스스로 소재개발을 할 수 있는 업체들이 전무하다시피 하여 업계의 해외 경쟁력 강화에 악영향을 끼치고 있다.

따라서 본 연구에서 개발된 MH소재는 예비 대량생산에서도 확인된 성능과 특성이 보장되었고, 전지로서 제조되는데 심려할만한 제조공정상의 문제점이 제시되지 않았기 때문에 국내 최초로 독자적인 원천기술을 확보하였다고 할 수 있다. MH 소재의 생산에

는 일반 공산품의 제조와 같은 부품 조립단계를 포함하지 않으므로 대규모의 생산라인과 공장부지가 필요 없는 컴팩트한 시설로 VIM로와 powdering machine, packaging machine만 확보되면 대량생산에 큰 지장이 없으며, 생산 소재의 품질 확보 및 관리를 위해 필요한 P-C-T장치, Cell tester등의 기본적인 연구장비만 있으면 MH소재의 품질관리에도 전혀 문제가 되는 것들이 없다. 특히 소재의 특성은 용해시 필요한 기술적인 노하우와 분말화 공정상 수율 향상에 대한 기술을 확보하여 가지고 있으면 다른 제조상품과 같이 생각할 수 없는 부분에서의 영향을 받지 않으므로 품질 유지에는 장애물이 없을 것으로 판단된다.

기업화를 위해 (주)알텍스는 우선 pilot plant를 설치하여 생산에 관련된 노하우를 쌓은 후 대량생산 설비를 구축하는 방향으로 기업화를 진행할 것이다. 그러기 위해서는 먼저 건평 150평 정도의 공장을 마련하여 MH소재 용해용인 150kg/charge급의 VIM로와 시간당 100kg의 처리 능력을 갖고 있는 분쇄 및 포장기를 설치하여 시험가동한후 정상적인 조업이 가능하게되면 공장의 규모를 늘려 최소한 300kg/charge급의 VIM로와 이에 상응한 분쇄 및 포장기를 추가 설치하여 본격적인 상업생산을 할 것이다. 이 과정에서 물론 단계적인 기술검토와 공정의 효율 향상을 위한 노력을 기하여야겠지만 MH소재 생산 자체가 그다지 복잡한 공정이 아니어서 쉽게 최적의 운전조건을 찾아낼 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 이러한 성공적인 기업화도 EV·HEV 또는 FCV등의 활발한 개발과 시장에의 도입으로 Ni/MH 2차전지 시장이 활성화 되어야 한다. 또한 전동 스쿠터, 전동 휠체어, 전동지게차등의 편의 장비 시장 규모의 성장도 Ni/MH 전지시장과 직결되어 있기 때문에 앞으로 이들에 대한 법적, 물적 보완 및 보전이 이루어지면 그에 따라 MH 소재 시장이 급격히 성장할 것으로 보인다. 그외에도 2008년경으로 예정된 유럽의 소형 Ni/Cd전지 사용금지협약과 같은 환경보호용 협약이 세계적으로 앞당겨져 시행될 경우에도 Ni/MH 2차전지 시장의 활성화를 크게 기대해 볼만하다고 할 것이다. 그러나 먼저 2003년에 도입될 것으로 예정된 CARB의 Regulation은 당장 Ni/MH 2차 전지시장에 영향을 미칠 것으로 보이지만 보다 획기적이고 거대한 시장은 이와 같은 Regulation이 전세계적으로 확대 시행되어 전체적으로 (저)무공해차의 시장규모가 커져야만 할 것이다. 이럴 경우 pilot plant에서 얻어진 노하우를 바탕으로 쉽게 MH소재의 대량생산 체제를 갖추 수 있는 여건이 마련될 것으로 보인다. 그 외에 설비확장에는 인적투자가 병행되어야 하는데 생산설비에 의해 생산된 소재는 하나의 하드웨어로 더 이상 개선의 여지가 없는 것이므로 보다 좋은 소재를 개발하기 위해서는 연구인력과 더불어 숙련된 인력이 확보되도

록 인적 자원에도 많은 투자가 필요하다.

5-3-1. 사업화 시설규모

사업화는 첫째 pilot plant의 건설로부터 시작 될 것이다. pilot plant 시설은 대전 지역에 설치하여 대덕 연구단지의 산·학 연구뿐만 아니라 문제 발생시 재빠른 해결이 가능한 부근의 모든 연구 인프라 및 설비제조 인프라의 도움을 유용하게 이용할 것이다. 이러한 pilot plant 시설을 1-2년 정도 운용하여 생산에서의 노하우를 축적하여 MH소재의 품질을 높고 일정하게 유지할 수 있는 기술을 확보한 후 규모가 보다 더 큰 생산시설로 전환할 예정이다. 현재 1차적으로 생각하고 있는 pilot plant 시설내역을 살펴보면 아래의 [표]와 같으며 MH 소재의 년 생산량은 5,000여대의 HEV에 장착할 Ni/MH 전지를 제조할 수 있는 양이다.

[표] pilot plant의 주요시설

시설명	특징
VIM로	<ul style="list-style-type: none"> · MH소재 용해용 50Kg과 150Kg/charge의 두가지 로체를 완비하여 연구 및 생산을 병행 · 주요 부품들을 수입하여 서울진공 제작 · Batch식 생산
분쇄 및 포장장비	<ul style="list-style-type: none"> · 1,2차 분쇄기 설치하여 30μm이하의 분말생산 가능 · Sieving machine의 망체를 250mesh와 440mesh를 설치하여 사용처에 따른 분말입도 분류 · 진공포장기를 설치하여 과쇄후 품질유지 · 모든 말화 장비는 질소분위기에서 작동
기타 부대장비 및 시설	<ul style="list-style-type: none"> · 변압시설(VIM로용 430V-200KW, 분쇄장비용 380V-150KW, 기타용도 220V-100KW)구축 · 냉각수 및 분진제거 시설 설치 · 차량(지게차, 수송용 차량)구매 · 연구동 구축(P-C-T장치, Cell tester, 기타 전지제조용 장비)
최대 생산규모	<ul style="list-style-type: none"> · 400Kg/day (100ton/year) in powder
시설투자 예측규모	<ul style="list-style-type: none"> · VIM로 5억 5천만원 · 분쇄 및 포장기 6억원 · 기타 부대시설 및 장비 2억원 · 건물(임대) 3천만원 · 기타 2천만원 · 총계 14억원

위와 같은 pilot plant 시설중 VIM로와 연구장비는 제작 및 설치가 끝났고, 분쇄

장비는 발주 후 제작하고 있으므로 순조롭게 pilot plant 설치가 준비될 경우 2003. 2월경 부터 시험생산이 시작될 것이다. 그후 2004년 말경에 생산설비를 확장하기 위하여 용량이 300kg/charge급 이상의 VIM로 1대를 추가 설치하고 그에 맞게 분쇄장비를 증설하여 년 1,000ton이상의 MH분말을 생산할 예정이다. 1,000ton의 MH분말은 약 5만대의 HEV 용 전지 팩을 만들 수 있는 분량으로 국내 수요를 충족하고 남는 양은 해외시장에 판매를 할 계획으로 있다.

5-3-2. 국내외 시장현황

전지용 MH소재 시장은 전지시장의 규모와 밀접한 관계가 있기 때문에 전지시장 규모나 앞으로 성장 전망등을 관찰하여 역으로 추산할 수 있을 것이다. 현재 세계 소형 2차전지(Ni/Cd, Ni/MH, Li-ion, Li-polymer)시장은 일본 업체가 전지별로 거의 80~90% 정도를 점유하고 있다. 특히 요즈음 상당히 큰 시장으로 부상하고 있는 휴대용 기기에는 Li계 전지가 주류를 이루고 있어 Ni/Cd, Ni/MH전지는 타용도로의 전환이 필요할 정도이다. 그러나 Ni/Cd전지는 공업용 대형전지를 제외하고는 Cd공해 문제로 시장에서 자취를 감출날이 멀지않아 Ni/MH전지에 의해 대체될 것으로 판단된다. 그러나 협소한 대체 시장으로 전개되는 Ni/MH전지 시장의 장래는 그다지 크게 발전하지 못할 것으로 판단되므로 대량으로 Ni/MH 전지를 사용해야 하는 새로운 시장의 출현이 필요하다고 볼 수 있다. 이러한 새로운 시장의 전개는 2003년부터 도입될 캘리포니아 대기정화 위원회(CARB)의 ZEV Regulation이 시발로 그 내용은 각 자동차사는 캘리포니아주에 판매하는 차량의 10%를 의무적으로 저(무)공해 차량으로 판매해야 한다는 내용으로 미국의 4개주가 따르기로 하였으나 연방정부차원의 Tier 2 program(캘리포니아 ZEV Regulation과 거의 같은 내용)이 주(州)에 따라 2004, 2005년도에 도입되면 미국 전체에서 이러한 규정이 유효하게 되고, 이것은 결국 세계 각지로 도입되어 상당히 많은 수의 무(저)공해차량이 도입될 것으로 보인다. 이에 따라 거기에 필요한 Battery pack의 생산량이 크게 늘어나면 결국은 MH소재의 소비가 기하급수적으로 늘 것으로 판단된다. 또한 자동차의 출발과 가속시 많이 발생하는 매연을 줄이기 위한 동력 보조용(power assist) 42V 차량 전원 시스템의 도입도 새로운 전지시장의 출현을 예고하고 있다. 이들 시장에 Ni/MH전지를 제외한 다른 전지 시스템들은 자동차의 내구성에 훨씬 못 미치는 수명으로 그 사용에 한계를 가지고 있기 때문에 사용에 많은 제약을 받을 것이다. 이와 같이 새로운 자동차용 전지시

장의 도래는 앞으로 Ni/MH 전지 시장 규모의 발전가능성을 매우 높게 하고 있다.

이에 따라 국내 몇몇 전지업체들이 시장상황에 주목은 하고 있으나 EV, HEV나 다른 용도의 Ni/MH전지 개발에 직접참여하고 있는 업체는 2-3개 업체뿐이다. 이와 같은 이유는 현재 국내의 Ni/MH시장이 크게 활성화되어 있지도 못하고 자동차 업체들은 HEV에 대한 관심이 크지 않아 전지 시장이 소형의 Li계 쪽에 집중되어 있기 때문이다. 그러나 이미 언급한 대로 HEV, 42V시스템을 장착한 자동차, 전기자동차등의 도입으로 본격적인 판매가 되면 시장상황은 급변할 것으로 판단된다. 여기에 부가적으로 공업용 전지의 Ni/MH로의 전환 및 현재 2행정 기관을 채택하여 대기오염을 심화시키고 있는 2륜 차량의 전동화가 이루어진다면 시장 크기는 그 규모를 산정하기 어려울 정도로 성장할 것이다. 이렇게 가능성이 충분한 만큼 국내에서는 여러 전지 업체를 중심으로 MH소재의 소비층이 형성될 것으로 판단된다. 특히 이들 업체들은 협소한 국내전지시장만을 가지고는 사업성이 없기 때문에 해외 자동차 또는 가정용 전지 시장에 진출해야 하는데 외국산 소재를 사용해서는 해외에서의 시장확대가 상당한 난관에 봉착할 위험이 있기 때문에 국내 소재의 활용이 불가피 할 것으로 판단된다. 이러한 전지시장의 특성 때문에 초기 외산 소재를 활용하던 업체들도 점차 국내산 소재에 관심을 가질 수밖에 없어 이미 언급했듯이 자동차용 전지시장이 활성화된다면 소재시장도 덩달아 활성화 될 것이다.

해외 소재시장으로 개척이 가능한 곳은 타이완, 유럽, 북미 등의 시장이라고 할수 있다. 일본의 경우 자국내 소재업체가 많아 해외산 소재의 사용이 극미할 것으로 보이지만 위에서 언급했던 지역이나 나라의 경우 일본업체의 소재를 수입·사용하여 상당한 수량의 Ni/MH 전지를 만들어 내고 있기 때문에 소재의 특성이 자신들이 요구에 맞고, 가격이 저렴하다면 시장개척의 가능성이 매우 높은 지역이다. 특히 타이완과 같은 곳에서는 현재 내연기관을 장착한 1,000여대의 2륜 스쿠터에 의한 심각한 대기오염으로 점차적인 전동화를 꾀하고 있는데 기존의 배터리인 납축전지와 Ni/Cd전지의 수명, 출력특성, 에너지 특성, 오염물질 함유등 여러 면에서 개선의 여지가 있어 Ni/MH 전지를 탑재하려 하고 있기 때문에 꼭 EV, HEV가 아니더라도 상당한 시장 잠재력이 있는 곳이다. 또한 유럽의 경우 기존 내연기관의 연비를 개선하여 대기오염을 줄이기 위해 가장 적극적으로 자동차 전원을 42V(power assist)로 하여 동력보조를 하고자 ISG(Integrated Starter Generator system)를 개발하려는 곳으로 차후 커다란 Ni/MH 전지시장을 형성할 것으로 보인다. 그 이유는 사용될 수 있는 배터리 시스템은 여러 가지가 있을 수 있으나 배터리의 출력특성이나 수명 등에서 판단할 때 Ni/MH 전지가 가장 우세한 대안이 될 수 있을

것으로 판단되기 때문이다. 따라서 이곳의 전지회사들과 협력을 하는 방안을 모색한다면 상당한 양의 MH소재를 공급할 수 있을 것이다. 물론 이들 회사로부터 구매될 소재의 개발은 합금설계의 다각화로 요구된 성능을 충족해야하고, 또한 차세대 MH소재의 개발로 지속적인 기술적 우위를 확보하는 것이 시장 경쟁력을 확보하는 지름길이므로 이에 대한 대책도 필요하다고 할 수 있다. 전지 외에도 MH소재는 사용할 곳이 있는데, 가장 대표적인 것이 냉난방, 에너지전환, 수소의 정제 등으로 이들 합금의 생산을 추가한다면 생산의 경제성 확보에 상당한 도움이 될 것이다. 물론 다량 소품종 생산에 문제가 될 수도 있으나 그것은 분쇄기에서 문제가 될 뿐 용해는 도가니만 바꾸면 되는 간단한 것이기 때문에 커다란 장애로 작용하지는 않을 것이다. 물론 분쇄기 활용도를 높이는 장치의 설계는 필요하므로 차후 여기에 대한 고찰은 해야 한다.

이상의 결과로 판단하건데, MH소재의 산업화는 전지용의 경우 품질의 신뢰성, 가격 경쟁력, 산업 재산권등을 확보하고 차세대의 소재를 위한 합금설계기술을 개발한다면 차후 10여년간 기술경쟁력을 가질 수 있고, 기타 용도의 경우 합금설계기술, 소량 다품종 생산시 용해 및 분쇄 수율을 향상시킨다면 국내외 시장에서 경쟁력을 확보할 수 있어 그다지 큰 장애물은 아닐것으로 판단된다. 또 산업화 대상인 MH소재는 원천소재로 소재 생산시 결정되는 부가 가치보다도 원천기술로부터 확보될 수 있는 생산제품 가치가 주를 이룰 것이므로 생산쪽에 대한 기술축적과 더불어 신규소재를 연구개발하여 생산쪽에 feed back하는 방안이 요구되고 있다. 따라서 차후에는 생산과 병행하여 연구개발을 지속하기 위하여 자체 연구인력의 활용뿐만 아니라 산·학 협동연구에 의해 얻어진 성과를 적극 활용하여 생산에 연계시키는 시스템의 구축이 필요하다. 이렇게 함으로써 확보된 시장의 수성과 새로운 시장을 개척할 수 있는 기반을 마련할 수 있을 것이다.

아래의 [표]은 당사의 국내외 시장에서의 판매 계획을 보여주고 있다. 시장 상황은 2005년 후에 Tier 2, Euro IV등의 도입에 의해 급변할 수 있어 판매액이 훨씬 많아질 수도 있다.

[표] 판매 계획

(단위 : 천원)

년 도	2004	2005	2006	2007	2008
국내시장	4,000,000	7,000,000	10,000,000	15,000,000	20,000,000
국외시장	6,000,000	6,000,000	8,000,000	10,000,000	15,000,000
계	10,000,000	13,000,000	18,000,000	25,000,000	35,000,000

5-3-3. 사업화 대상품목 및 생산품 사양

가) 사업화 대상품목

- 차세대 자동차 (HEV, EV, FCV)의 동력원 혹은 백업용 전원과 산업용 Ni/Cd 전지를 대체하기 위한 음극용 MH소재(메인 생산품목)
- OEM 방식의 MH소재 (다품종 소량 생산의 부가 품목)

나) 생산품 사양

- 제품화 대상의 MH소재의 합금조성
- Ni/MH 2차 전지용 MH소재의 전기화학적 특성
- Ni/MH 2차 전지용 MH소재의 수소흡수 방출 특성
- Ni/MH 2차 전지용 MH소재의 제조 조건 및 최적 특성을 위한 처리조건
- MH소재 사양에 대한 지적 재산권
- MH 소재의 대량 생산을 위한 VIM로의 용해조건
- Slag 및 Oxide 형성을 방지하기 위한 VIM로의 운용기술
- 분말화 설비의 분쇄 효율 증진을 위한 방안
- 분말입도 분포 및 용도별 적정 입도 특성 해석
- 용해 및 분쇄 관련 지적 재산권
- 기타 타용도의 MH소재 관련 설계, 특성평가 자료

5-3-4. MH소재의 사업성

사업의 주 생산품으로 간주되는 MH소재는 전지용이므로 국내외의 전지시장의 규모와 앞으로의 성장 가능성을 보고 판단을 해야 할 것으로 판단된다. 따라서 국내외 시장현황과 앞으로 Ni/MH전지의 소비를 가속화 할 수 있는 법령이나 규정 또는 전지를 소모하는 산업이 어떤 방향으로 전개될지를 세부적으로 추적한다면 앞으로 전개될 Ni/MH 전지 시장 규모를 파악할 수 있고 이에 따라 전지가격의 약 20% 정도를 차지하는 MH소재 생산 및 판매의 사업성도 확인 할 수 있을 것이다. [표]에 세계의 전지시장 규모를 나

타내었다.

[표]. 세계의 전지시장 규모

(단위 : 억원)

구분\년도		2003	2004	2005	2006	2007	
소형	1차전지	139,650	146,540	154,320	160,650	165,470	
	2차전지	Ni/MH	11,790	15,900	15,030	14,110	13,870
		Ni/Cd	9,400	8,530	7,800	7,200	6,790
		Li-ion	28,100	26,450	26,370	24,930	23,200
		Li-polymer	4,850	5,600	5,270	4,660	4,330
소계	193,790	203,020	208,790	211,550	213,660		
대형 (차량용)	EV용 전지	1,300	2,800	5,200	8,000	9,100	
	HEV용 전지	2,600	5,000	10,200	11,700	13,000	
	SLI-Pb	111,500	113,100	114,400	118,300	122,200	
	소계	115,400	120,900	129,800	138,000	144,300	
총계	309,190	323,920	338,590	349,550	357,960		

주] '99 노무라 연구소, '00 현대 에너지셀, '01 AABC 자료

위 표는 대형 산업용 전지를 제외한 모든 전지의 시장 규모를 나타낸 것이다. 전체 전지 시장의 성장은 소형 1차전지와 자동차용 전지 시장의 성장에 거의 의존한다고 할 수 있다. 특히 최근 휴대폰등 3C 제품에 주로 탑재되는 Li계 전지의 시장규모는 2005년을 정점으로 점차 감소하는 경향을 보이는데 이는 단위 전지당 가격하락이 크게 영향을 미친 것으로 분석된다. 본 사업의 주 생산품인 MH소재가 사용되는 전지 시장은 Ni/MH 소형 전지 부분과 차세대 자동차(EV, HEV, FCV)용이 주된 시장이나 차후 유럽 연합의 소형 Ni/Cd 전지의 사용금지, 소형 1차 전지의 2차 전지로의 전환, 자동차용 SLI-Pb 전지의 Ni/NH전지로의 전환등에 의해 크게 성장할 것으로 판단된다. 특히 자동차 전원의 42V로의 전환은 2006년경에 약 6-8백만대 정도로 예측되고 HEV가 활성화되면 앞으로 기하급수적으로 Ni/MH시장이 성장할 것으로 보인다. 이에 대한 예로 차세대 자동차용 전지시장은 전세계 차량의 25%가 42V시스템을 장착할 시 현시장 규모의 2배, 10%가 HEV일 경우 3배에 이르는 규모로 성장할 것이다. 이는 납축전지와 Li계 2차 전지의 특성이 자동차 동력보조용 전지로서 특성이 부족하고 수명이 Ni/MH전지에 비해 매우 낮은 관계로

상당한 비교 우위를 보이고 있기 때문이다.

앞으로 국내 전지시장 규모가 세계시장 규모의 15% 정도를 차지한다고 가정할 때 상당한 규모로 성장할 것으로 보여 Ni/MH 전지의 가장 중요한 소재인 MH 소재의 사업성 또한 매우 밝다고 판단된다. 특히 환경 부담에 대한 소비자의 자각에 의해 앞으로 세계 전지시장의 40%이상을 차지하는 1차전지의 사용량과 환경 오염물질을 포함하는 2차 전지인 Ni/Cd 및 Pb-acid전지의 사용량이 줄게 되면 1차 전지 및 Ni/Cd전지와 흡사한 공칭 voltage를 갖고, Pb-acid전지의 사용처에서 월등한 성능을 보이는 Ni/MH 전지가 그 대안으로 떠오를 수밖에 없어 앞으로 소형뿐만 아니라 대형전지에서 가장 큰 수혜를 받을 수 있을 것이다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

6-1. 세계 각국의 배기가스 저감대책

가) 미국

미국에서는 분지형 지형으로 대기순환이 어려워 심각한 자동차 배기가스 공해에 시달리고 있는 LA지역의 대기를 개선하기 위해 캘리포니아주에서는 1990년 배기가스 저감대책의 일환으로 무(저)공해 자동차의 도입을 의무화한 CARB의 규정(Regulation)을 공포하였다. 이 규정에 따라 1998년부터 새로 판매되는 차량의 2%를 무공해차(Zero Emission Vehicle, ZEV)로 판매해야 하고, 각 자동차사들은 그 비율은 2001년에 5%, 2003년부터 10%로 높여야만 하였다. 그러나 1996년 전지의 기술적인 취약점과 자동차사들은 버티기로 1998년부터의 도입이 없어지고 대신 2003년부터 바로 무공해차 판매비율로 10%로 하기로 수정을 하였고 차량 종류도 완전한 무공해차가 아닌 저공해차(Low Emission Vehicle, LEV)도 포함하기로 하였으며 년 판매 대수의 기준에 따라 10%내에서도 무공해차와 저공해차의 비율을 의무화하였다. 이에 따라 대형업체인 GM이나 Ford 등은 10%중 4%는 무공해차로 나머지는 6%는 저공해차로 판매 기준을 맞추어야 한다. 아래 [표]에는 캘리포니아주가 2003년부터 적용할 무(저)공해차 비율의 변화를 나타내었다.

[표] CARB이 무(저)공해차 판매비율

모델 년도	최소 무(저)공해차 비율
2003~2008	10%
2009~2011	11%
2012~2014	12%
2015~2017	14%
2018~	16%

연방차원에서 US EPA(US Environmental protection agency)의 Tier II 규정을 준비하여 캘리포니아 이외의 주에서도 도입년도의 차이는 있지만 CARB 규정과 비슷한 규정을 도입하여 배기가스 저감대책을 마련하고 있다. 특히 오존 이동지역(Ozon transport

region)에 놓여있는 북동부 주(州)메사추세츠, 뉴욕, 콘네티컷, 로드아일랜드, 뉴저지, 버몬트 etc)들은 2005년까지는 Tier II 규정을 따르지만 2006년부터는 CARB 규정으로 되돌아올 것으로 보이나 이 또한 유동적으로 결국은 Tier II 규정의 National LEV program을 따를 것으로 판단된다. 따라서 독자적인 LEV program을 가장 먼저 도입한 캘리포니아주를 제외하고는 모든 주가 2005년부터 National LEV program을 도입할 것이다.

이와 같이 LEV program이 도입되면 각 자동차 메이커들은 이에 상응한 자동차들을 2003년 캘리포니아를 필두로 미전역에 공급해야 한다. 이 경우 무(저)공해차의 생산 댓수는 기아 급수적으로 늘어나 EV, HEV 또는 다른 류의 저공해 차량이 상당한 판매규모를 자랑할 것이다. 이에 따라 2차전지 사업의 시장규모도 크게 확대될 것으로 판단된다.

나) 유럽

미국에 비해 상대적으로 인구밀집 지역이 많은 유럽의 경우에도 대도시의 자동차 배기가스 오염이 심각한 관계로 배기가스 규정을 명시한 지금의 Euro III, 2005년의 Euro IV등을 도입하여 배기가스 저감대책을 강구하고 있다. 특히 미국의 운전자들이 안전과 안락함을 추구하여 대형차량을 선호하는 반면에 유럽의 운전자들은 연료효율을 가장 중요한 이슈로 간주하기 때문에 연료효율 저감에 동반한 배기가스 저감기술을 개발하는데 주안점을 두고 있다. 이에 따라 신호 대기중 Idle stop과 같은 연료효율 증대 및 배기가스 저감 대책에 맞는 기술개발을 위한 노력을 기울이고 있다. 이러한 기술개발 중 현재 가장 폭넓게 연구되고 있는 것이 42V ISG(Integrated Starter Generator) system의 도입에 의한 Idle stop과 가속시 power-assist이다. ISG 시스템에 의한 stop-start방식은 모든 종류의 엔진의 도십테스트에서 약 10% 연료절감 효과를 가져왔다. 특히 전체 차량의 약 80%가 배기량 2L 이하인 유럽에서는 42V시스템의 power-assist에 의한 가속성능의 향상으로 배기가스 저감효과가 더욱 향상 될 것으로 판단된다. 이러한 장점들에 의해 42V ISG 시스템의 도입은 시간의 문제일 것으로 판단되는데, 여기에는 42V시스템이 요구하는 전기동력 특성에 우수하게 대응할 수 있는 배터리 시스템의 장착이 필수적으로 특성뿐만 아니라 수명과 가격에서 경쟁력을 갖추어야 할 것이다. 이러한 관점에서 볼 때 Ni/MH 2차전지의 탑재가 상당히 고무적이라고 할 수 있다.

다) 아시아

일본을 필두로한 아시아 운전자들은 연료효율뿐만 아니라 비용을 중요하게 생각

하고 있다. 이에 따라 일본에서는 42V의 ISG시스템 보다는 150~300V의 Full function HEV를 선호하는 경향이 높게 나타나고 있다. 특히 토요타나 혼다 등은 현재 CARB의 규정을 만족시키지 못하고 있지만 이미 HEV를 시장에 내놓고 있으며, 2005년경까지 판매대수를 지금의 10배정도 판매하려하고 있다. 이와 같이 42V시스템보다 HEV를 선호하는 것은 미국의 CARB의 규정에 따라 미국시장에서 경쟁력 확보를 위한 것으로 판단된다. 그러나 현재 차세대 자동차의 상업화를 선도하고 있는 일본 자동차업체들은 일본내의 앞서가는 전지 제작회사들의 도움으로 세계 어느 곳의 규정도 쉽게 만족할 수 있는 자동차를 제작하기 위한 연구노력을 하고 있어 어느 나라보다 세계시장을 선점할 기술적인 노하우를 보유하고 있다. 특히 소형 2차전지 시장의 90%를 독점 공급하는 막강한 시장지배력을 바탕으로한 전지기술의 개발 및 개선, 응용은 차세대 자동차용 전지에서도 두드러져 앞으로 상당기간 독점적인 위치를 확고히 할 것으로 보여 후발 국가나 업체들은 필사의 노력없이 세계시장에서 일본 업체들을 따라가기가 상당히 어려울 것으로 보인다.

기타 아시아 국가중에서는 타이완이 독자적이고 세계 최초인 무공해 2륜 자동차 규정 (Zero Emission 2-wheelers vehicle mandate)을 도입하여 2행정 기관을 사용하고 있는 1,000만대의 Scooter 일부의 전동화를 촉진하고 있다. 1984년에 시작된 이와 같은 규정은 2000년에 전체 판매대수의 2%를 전동 스쿠터로 해야하는 것을 규정하고 있다. 이에 따라 전동 스쿠터에 장착할 2차 전지시장의 확대로 전지업체들의 활발한 연구가 진행되고 있으나 현재 사용되는 Lead-acid전지나 Ni/Cd 전지등의 성능 및 수명문제로 어려움을 겪고 있어 Ni/MH나 Li-ion 전지의 탑재를 위하여 노력하고 있다. 그러나 보다 많은 스쿠터에 이들 전지를 탑재하여 전동화하기 위해서는 우선 전지의 저가격화가 필요하다.

6-2. 차량용 전지

현재 MH소재의 주요 사용분야인 Ni/MH 2차전지는 휴대폰, 랩톱 컴퓨터, PDA등 3C제품 전원에서는 에너지 밀도가 높아 가벼운 Li-ion, Li-polymer전지에 우위를 빼앗긴 상태이다. 또한 Ni/Cd 전지와 소형 및 대형전지 분야에서는 가격 경쟁력이 아직은 취약하여 어려움을 겪고 있다. 그러나 자동차용의 경우 에너지 밀도, 가격외에 요구되는 특성들을 Li계나 Ni/Cd 전지가 만족하지 못하여 6~10년 이상 여러 가지 기술적인 해결책을 찾기 위해 노력을 해왔으나 그 결과가 미미한 실정이다. 특히 Li계와 Ni/Cd전지의 짧은 수명은 짧게는 7년, 길게는 10년 이상의 수명을 보이고 있는 Ni/MH전지의 수명보다

매우 짧고 특히 자동차 운행에서 수시로 필요한 고펄스 출력에서 수명은 보잘것이 없기 때문에 가장 큰 장애로 작용하고 있다. 이들 전지에서는 EV, HEV의 도달거리를 결정 지을 수 있는 방전심도도 수명에 직접적으로 문제가 되기 때문에 자동차용으로는 제약이 많다고 할 수 있다. 더불어 Ni/Cd전지는 Cd중금속의 공해로 유럽이나 미국에서는 더 이상 공장을 증설할 수 없어 기존의 가정용 소형전지 및 공업용 초대형 전지를 제외한 자동차용 전지를 생산할 여유가 없고 각 자동차사들도 Ni/Cd 전지의 탑재는 고려하지도 않고 있다[10]. 반면에 Ni/MH전지는 에너지 밀도면에서 Li계 2차전지에 뒤지지만 그 외의 모든 특성이 우수하고 제조조건 또한 단순하여 대량 생산이 된다면 상당한 가격 격차를 보일수 있다. 특히 내연기관을 장착한 자동차용 납축전지의 세계시장이 2001년 현재 11조원이상으로 이들 자동차의 무(저)공해화를 위한 전환이 일어날 때 상당 부분 대체가 되면 Li계 2차전지 이상의 Ni/MH 전지 시장이 형성될 것으로 판단된다. 하지만 Li계 2차전지에 한계가 없다는 듯이 끊임없이 연구에 몰두하는 분위기가 지속되고 있기 때문에 경쟁력 확보를 위해서는 Ni/MH 전지 분야도 지속적인 연구개발이 뒤따라야 할 것이다. 현재 해외에서 이루어지고 있는 Ni/MH 전지관련 기술개발은 2가지 방향에서 접근할 수 있으며 그 첫 번째는 전지용 소재의 개량으로 MH소재의 고용량화도 여기에 포함된다고 할 수 있다. 두 번째는 전지 시스템에서의 문제점 해결 및 개선인데, 그 중에서도 자동차용 전지로서 가장 중요한 점을 세부적으로 살펴보면 고온충전효율 향상, 저온에서 전지 성능확보, 10년이상의 전지수명 확보등이라 할 것이다. 따라서 해외 연구소나 전지업체들은 이러한 문제점을 해결하기 위해 많은 노력을 경주하고 있다.

전지용 MH소재는 La이나 Mm를 사용한 AB₅계와 Zr 혹은 Ti를 주로 사용하는 AB₂계로 나뉘는데 AB₅계는 현재 상용화되어 광범위하게 사용되고 있으나, 실제 방전용량이 280mAh/g 안팎으로 낮기 때문에 높은 방전용량을 갖는 소재 개발 연구가 요구되어 왔다. 그러나 방전용량외의 다른 특성들은 매우 우수하여 당분간은 지속적으로 사용될 것으로 보인다. 자동차사들의 요구와 연구자들의 노력으로 AB₂ type MH 소재를 전지용으로 개발하고 사용하려는 시도가 90년대 중반부터 지속되어 상당한 연구결과를 얻었다. 특히 미국 OBC社는 방전용량이 400mAh/g이상인 MH소재를 개발하여 실제 필드에서 사용하고자 심도 있는 연구를 진행하여 상당한 성과를 얻어 한때 국내의 현대자동차, 미국의 GM등과 협력사업을 벌였으나 전극제조, 활성화, 출력특성 향상등 부분적인 문제점들을 해결하지 못하여 이 부분을 해결하기 위한 연구를 수행중이다. 또한 일본의 도시바에서는 Mg계 합금에 La이나 Mm를 첨가한 다성분계 MH를 개발하여 Ni/MH 전지에 활용하려

는 노력을 경주하고 있는데 이 MH의 방전용량은 700mAh/g이상인 것으로 보고되고 있으나 아직 수명등 다른 특성이 검증되지 않아 이에 대한 지속적인 연구가 필요한 실정이다[11]. 이외에도 Ni(OH)₂ 양극에 대한 연구를 진행하여 주어진 성능을 최대한 활용하고자 노력하고 있다.

전지 시스템에 대한 연구는 주로 전극판 제조조건을 최적화하여 단위 부피당 에너지밀도를 높이는 연구, 음극과 양극에 첨가물을 추가하여 고온 충전특성을 향상시키는 연구 등이 수행되어 현재 상당한 성과를 이루었으며, 앞으로는 저온 특성을 향상시키는 연구를 수행하여 대기온도에 밀접한 영향을 받는 자동차용 배터리 성능을 보다 높은 곳에서 일정하게 유지하려는 연구를 수행하려고 하고 있다. 그러나 이러한 연구는 주로 일본에서 이루어지고 있으나 앞으로 자동차에 Ni/MH 전지가 널리 사용되게 되면 연구가 상당히 가속화되고 더불어 세계화 될 것으로 판단된다. 자동차용 납축전지 세계시장은 현재 약 10조원 정도이나, 전체의 25%정도의 차량이 42V system을 도입하게 되면 20조원으로 성장하고 전체의 10%정도 차량이 HEV기능을 가질 때 자동차용 전지시장은 30조원에 도달할 것이다. 이와 같은 자동차용 전지의 시장규모는 Li계 2차전지 규모에 비해 월등히 높아 그 파급효과가 매우 클 것으로 보이지만 아직 차세대 전지시장의 형성이 무르익지 않아 2002년 현재는 약 10조원의 Lead-acid 전지시장만이 형성되어 있는 실정이다. 그러나 앞서 언급한 연구 및 개선이 이루어지고 약간의 법적인 강제와 구매시 보조금 지불등에 의한 시장의 활성화와 대기오염에 대한 자동차 운전자의 자각은 EV, HEV등의 도입이 그다지 멀지 않음을 보여주고 있기 때문에 자동차용 차세대 전지시장의 활성화도 곧 시작될 것이다.

6-3. Ni/MH 전지관련 사이트

<Government>

- * DARPA : <http://www.darpa.mil/>
- * Mid Atlantic Regional Consortium for Advanced Vehicles(MARCAV)
: <http://www.marcaav.ctc.com/>
- * CALSTART Information Exchange : <http://www.calstart.org/>
- * Hydrogen Information Center : <http://www.hyweb.de/>
- * DOE : <http://www.energy.gov/>
- * USABC (United States Advanced Battery Consortium)
: <http://www.uscar.org/>

<Organizations>

- * Hydrogen Energy Center : <http://www.h2eco.org/>
- * California Hydrogen Business Council : <http://www.ch2bc.org/>
- * Hydride Information Center : <http://hydpark.ca.sandia.gov/>
- * California Fuel Cell Partnership : <http://www.drivingthefuture.org/>
- * National Hydrogen Association : <http://www.hydrogenus.com/>
- * U.S. Fuel Cell Council : <http://www.usfcc.com/>

<Companies>

- * ElectroChem : <http://www.chem.kriss.re.kr/electrochem/>
- * Dais Analytic : <http://www.dais.net/>
- * H-Power Corp. : <http://www.hpower.com/>
- * Proton Energy : <http://www.protonenergy.com/>
- * REB Research and consulting : <http://www.rebresearch.com/>
- * Stuart Energy : <http://www.stuartenergy.com/>
- * Moltech. Power Systems : <http://www.moltechpower.com/>
- * Entrek : <http://www.yardney.com>
- * RedCel : <http://www.redcell.com/>
- * NexCell : <http://www.battery.com.tw/>
- * EEMB Battery : <http://www.eemb.com/>
- * Panasonic : <http://www.panasonic.com/>
- * ECD Ovonic : <http://www.ovonic.com/>
- * Battery Technology : <http://www.batterytech.com/>
- * Energy Conversion Devices, Inc. : <http://www.ovonic.com/>
- * Matsushita Electric Industrial Co. : <http://www.matsushita.co.jp/>
- * Toyota Motor Corp. : <http://www.toyota.co.uk>
- * SANYO Energy (USA) Corporation : <http://www.sanyo.com/>
- * Kenny International : <http://www.exim21.com/>

제 7 장 참고문헌

1. D. Linden, Handbook of batteries and fuel cells, Ch. 1, 3 (1984)
2. J. O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager and R. E. White, 'Comprehensive Treatise of Electrochemistry', Vol. 3 (1981)
3. T. Kitamura and C. Kwakura, Electrochimica Acta, Vol. 27, No. 12, 1723 (1982)
4. H. Tamura and C. Lwakura, J. Less-Common Metals, Vol. 89 (1993) 567
5. S. Wakao, H. Nakano and S. Chubachi, J. Less-Common Metals, 104 (1984) 385
6. J. J. G Willems and K. H. J Buschow, J. Less-Common Metals, 129 (1987) 13
7. D. E. Hall, J. M. Sarver and D. O. Gothard, Int. J. Hydrogen energy, Vol. 13, No. 9, 547 (1988)
8. Y. Matsumura, L. Sugiura and H. Uchida, Zeit. Phys. Chem, Bd. 164, S. 1545 (1989)
9. T. Sakai, H. Miyamura and H. Ishikawa, Zeit. Phys. Chem, Bd. 164, S. 1539 (1989)
10. B. Y. Liaw and R. A. Huggins, Zeit. Phys. Chem, Bd. 164, S. 1533 (1989)
11. C. Ishikawa, T. Asaoka, T. Sakai, H. Ishikawa and K. Oguro, Kenki Kangaku, No. 9 (1985) 722
12. M. Oshitani, J. Takayama and s. Tsuji, J. Appl. Electrochemistry, 16 (1986) 403
13. Masahary Watada, YUASA-JIHO, No. 60, pp. 19-23 (1990)
14. Chiaki Kawamura, YUASA-JIHO, No. 64. pp. 27-35 (1988)
15. Kenkich Fjuii, YUASA-JIHO, No. 64, pp. 36-38 (1988)
16. Masaharu Watada, YUASA-JIHO, No. 63. pp. 12-17 (1987)
17. Y. Fukai and K. Watanabe, J. Less-Common Metals, 88 (1982) 27
18. K. Watanabe, Y. Sait and Y. Fukai, J. Less-Common Metals, 88 (1982) 43
19. M. Miyamoto, K. Yamaji and Y. Nakata, J. Less-Common Metals, 89 (1983) 111
20. P. D. Goodell J. Less-Common Metals, 89 (1983) 117
21. M. H. J. van Rijswick, Philips Res. Repts., 261 (1997)
22. T. Sakai, T. Hazana, N. Kuriyama, A. Kato, K. Oguro and H. Ishikawa, IEA Hydrogen test VII workshop, Osaka, Japan, Sep. (1989)
23. S. Venkatesan, M. A. Fetcenko, S. R. Ovshinsky, Int. Symp. on Metal-Hydrogen

- Systems Fundamental and Applications, Uppsala, Sweden, June 8-12 (1992)
24. H. Oesterreicher and H. Bittner, *Mat. Res. Bull.*, 13 (1978) 83
 25. G. H. Kim and J. Y. Lee, *Acta metallurgica et materialia* Vol. 42, No. 9, pp. 3157-3161 (1994)
 26. S. Venkatesan, M. A. Fetcknko, S. R. Ovshinsky, International symposium on Metal-Hydrogen system, Uppsala, Sweden, June 11, (1992)
 27. D. Shaltiel, *J. Less-Common Metals*, 62 (1978) 407
 28. D. P. Shoemaker, C. B. Shoemaker, *J. Less-Common Metals*, 68 (1979) 43
 29. D. Shaltiel, *J. Less-Common Metals*, 73 (1980) 329
 30. J. J. Didisheim, K. Yvon and D. Fischer, *J. Less-Common Metals*, 73 (1980) 335
 31. C. B. Magee, *J. Less-Common Metals* 72 (1980) 273
 32. C. E. Lundin, F. E. Lynch and C. B. Magee, *J. Less-Common Metals*, 56 (1977) 19
 33. D. G. Westlake, *J. Less-Common Metals*, 73 (1983) 1
 34. P. H. L. Notten and R. E. F. Einerhand and J. L. C. Daams, *Zeit fur Physikalische Chemie*, Bd. 183, s. 267-279 (1994)
 35. X. P. Gao, W. Zhang, H. B. Yang, D. Y. Song, Y. S. Zhang, Z. X. Zhou, and P. W. Shen, *J. Alloys and Compounds*, 235 (1996) 225.
 36. F. Spit. K. Block, E. Hendriks, G. Winkels, W. Turkenburg, J. W. Drijver, and S. Radelaar ; *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (Sendai, 1981)* 1635 - 1640.
 37. C. Iwakura. M. Matsuoka and T. Kohno, *Journal of Electrochem. Soc.*, Vol. 141, No. 9, (1994) pp. 2306-2309
 38. P. H. L. Notten and P. Hokkeling, *J. Electrochem. soc.*, Vol. 138, No. 7, (1991). pp. 1877-1885
 39. H. Cunmao, Z. Yufen, W. Jian, *Journal of Alloy and Compounds* 231 (1995), pp. 546-549
 40. S. Wakao and H. Sawa, *Jouranal of the Less Common Metals*, 172-174 (1991) pp. 1219-1226
 41. C. Iwakura, M. Matsuoka, K. Asai and T. Kohno, *Journal of power sources*, 38

- (1992) pp. 335-345
42. J. H. Jung, B. H. Liu, and J. Y. Lee, *J. Alloys and Compounds*, 264 (1998) 306
 43. Dalin Sun, M. Latroche, and A. Percheron-Guegan, *J. Alloys and Compounds*, 257 (1997) 302.
 44. J. S. Yu, K. Y. Lee, and J. Y. Lee, *J. Alloys and Compounds*, 259 (1997) 270.
 45. D. M. Kim, Ph.D. Thesis (1998)
 46. H. Nakano, and S. Wakao, *J. Alloys and Compounds*, 231 (1995) 587
 47. J. E. Burke, A. U. Seybolt, *Experimental Metallurgy*, (1953), pp.161-203
 48. W. J. Kroll, *Metallwirtschaft*, 9, (1930) pp.1043
 49. G. H. Kim and J. Y. Lee, *Acta metallurgica et materialia* Vol. 42, No. 9, pp. 3157-3161 (1994)
 50. T. Sakai, A. Yuasa, H. Ishikawa, H. Miyamura and N. Kuriyama, *Journal of the Less-Common Metals*, 172-174 (1991). pp. 1194-1204
 51. M. Kanda, M. Yamamoto, K. Kanno, Y. Satoh, M. Hayashida, and M. Susuki, *Journal of the Less-Common Metals*, 172-174 (1991), pp. 1227-1235
 52. D. Y. Yan, *Journal of Alloys and Compounds*, 290 (1994) pp. 257-261
 53. M. Hirota, S. Wada, R. Nagai and K. Kajita, *proceedings of the symposium on Hydrogen storage materials, batteries and Electrochemistry*, Vol. 92-5, pp. 210-219
 54. J. H. Lee, K. Y. Lee and J. Y. Lee, *Journal of Alloys and Compounds* 232 (1996) pp. 197-203
 55. R. Hempelmann, D. Richter, J. J. Rush and J. M. Rowe, *J. Less-Common Metals*, 172-174 (1991) 281
 56. J. J. Rush, T. J. Udavic, R. Hempelmann, D. Richter and G. Drisen, *J. Phys. : Condens. Matter*, 1 (1989) 1061
 57. R. Kichheim, F. Sommer and A. Shluckebier, *Acta Metal.*, 30 (1982) 1059
 58. C. B. Magee, *J. Less-Common Metals* 72 (1980) 273
 59. C. E. Lundin, F. E. Lynch and C. B. Magee, *J. Less-Common Metals*, 56 (1977) 19
 60. H. Oesterreicher and H. Bittner, *Mat. Res. Bull.*, 13 (1978) 83

61. A. Delber and E. A. Gulbransen, Trans. Met. Society of AIME, 239 (1967) 1593
62. H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii, J. Less-Common Metals, 120 (1986) 123
63. S. Wako, H. Sawa, H. Nakno, S. Chubachi and M. Abe, J. Less-Common Metals, 131 (1987) 311
64. A. N. Podgorny and V. V. Slolvei, Proc. 5th world hydrogen conf., Toronto, Canada, Vol. 3 (1984) 1317
65. H. Sawa, K. Ohzaki, M. Ohta, H. Nakano and S. Wakao, Zeit fur Phys. Chem. Neue Folge, Vol. 164 (1989) 1521
66. S. Wakao and H. Sawa, Journal of the Less Common Metals, 172-174 (1991) pp. 1219-1226
67. C. Iwakura, M. Matsuoka, K. Asai and T. Kohno, Journal of power sources, 38 (1992) pp. 335-345
68. C. Iwakura, M. Matsuoka and T. Kohno, Journal of Electrochem. Soc., Vol. 141, No. 9, (1994) pp. 2306-2309
69. J. H. Jung, S. M. Lee, D. M. Kim, K. J. Jang and J. Y. Lee, J. of Alloys and Compounds 266 (1998) 271-275
70. '01, '02 Advanced Automotive Battery Conference(AABC) 발표자료, Nevada, USA
71. '00 일본전지업계에 관한 시장조사, 일본 이코노믹 센터, Japan
72. Zero Emission 2-Wheelers vehicle mandate, Taiwan
73. 42V Report, Tierone research institute
74. Target for commercialization, The advanced automotive battery consortium, USA
75. Zero Emission Vehicle(ZEV) Regulation, California Air Resource Board (CARB), USA
76. EU strategy on CO₂ emissions from passenger cars, European Union
77. Proceedings of the Advanced Automotive Battery Conference, Las Vegas, Nevada (2001)

특정연구개발사업 연구결과 활용계획서

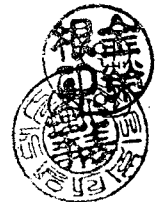
사업명	중사업명	선도기술개발사업		
	세부사업명	정보·전자·에너지 첨단소재기술개발사업		
과제명	수소저장합금을 이용한 고효율 축전지의 음극소재기술개발			
연구기관	(주) 알텍스기술연구소	연구책임자	김 영 근	
총연구기간	1998년. 9월. 1일. ~ 2002년. 8월. 31일. (48 개월)			
총 연구비 (단위 : 천원)	정부출연금	민간부담금	합계	
	779,793	289,000	1,068,793	
기술분야	화학기능기술재료			
참여기업	(주) 알텍스			
공동연구기관	한국과학기술원			
위탁연구기관				
연구결과활용 (해당항목에(√) 표시)	1. 기업화(○)	2. 기술이전()	3. 후속연구추진()	4. 타사업에 활용()
	5. 선행 및 기초연구()	6. 기타목적활용 (교육,연구)()	7. 활용중단(미활용)()	8. 기타()

특정연구개발사업 처리규정 제 31조(연구개발결과의 보고) 제 2항에 의거 연구결과 활용계획서를 제출합니다.

- 첨부 : 1. 연구결과 활용계획서 1부.
2. 기술요약서 1부

2002 년 8 월 16 일

연구책임자 : 김 영 근
연구기관장 : 정 우 조



과학기술부장관 귀하

연구결과 활용계획서

1. 연구목표 및 내용

본 과제 의 최종적인 목표는 Ni/MH 2차전지 음극용 고성능, 고용량 수소저장합금 개발 및 상용화이다. 2단계 연구(1995 ~ 1998)를 거치면서 Ni-MH 2차전지 개발의 핵심요소기술인 고용량의 음극소재의 기초기반 기술을 확립하였으며, 3단계 연구(1998 ~ 2002)를 통하여 상용화가 가능한 고용량 수소저장합금 개발 및 (주) 알텍스로의 기술의 이전을 통한 사업화 가능성을 확인하고자 하였다.

1차년도 의 연구목표치는 다음과 같다.

- 모함금치환에 의하여 설계된 저가격 Zr계 수소저장합금의 열역학적 특성평가
- 설계된 Zr계 수소저장합금의 전기화학적 특성평가
 - 방전용량 ≥ 350 mAh/g
(기 개발합금 대비 90% 이상)
 - 충방전전압: 0.8 ~ 0.9V
 - 충방전효율: $\geq 90\%$ (1C/0.1C)
 - 전극수명 : ≥ 500 cycle (초기용량의 80%이상, DOD = 80%)
- 개발된 저가격 MH 합금의 활성화특성 개선
 - 활성화특성: 5cycle이내

2차년도 의 연구목표치는 다음과 같다.

- 설계된 저가격 · 고성능 합금에 대한 대량용해조건의 확립
 - : 설계합금성능의 $\sim 100\%$
- 합금소재의 제반성능을 향상시키기 위한 전극제조조건의 확립
- Proto-type 10Ah급 전지의 제자 및 특성 평가
 - 설계용량 대비 방전용량 : $\geq 95\%$
 - 전지고율방전특성 : $\geq 90\%$ (1C/0.1C)
 - 전지충방전효율 : $\geq 90\%$ (1C/0.1C)
 - 전지활성화 : 5cycle이내
 - 전지 -20°C 방전효율 : $\geq 50\%$ (상온대비)
 - 자기방전을 : $\leq 40\%$ / week

3차년도 연구목표치는 다음과 같다.

- 합금설계 기술의 다각화를 위한 초고용량(> 400mAh/g) 의 Hypo-stoichiometric Zr계 수소저장합금의 설계
 - 충방전전압 : 0.8~0.9V
 - 충방전효율 : $\geq 80\%$
 - 방전용량 : $\geq 400\text{mAh/g}$
 - 전극수명 : $\geq 500\text{cycle}(>80\%)$
 - 활성화특성 : 5cycle 이내
- 초고용량 MH (Mg, V계 등) 합금계의 제조 및 특성평가
 - 충방전전압 : 0.8~0.9V
 - 충방전효율 : $\geq 80\%$
 - 방전용량 : $\geq 450\text{mAh/g}$
 - 전극수명 : $\geq 100\text{cycle}(>80\%)$
 - 활성화특성 : 5cycle 이내
- Proto-type Ni/MH 2차 전지 제조 /특성평가 및 Hybrid EV 용 극판 제조 조건의 확립

4차년도의 연구목표치는 다음과 같다.

(공동연구기관: KAIST)

- 고출력의 MH 음극개발을 통한 제품화 대상의 응용 분야 확대를 바탕으로 한 밀폐형 Ni/MH 전지제조 및 특성평가(출력특성평가)를 통한 상용화타진
 - 전극저항 상대적 평가 ; vs. 상용화된 합금(AB_5) 전극과 비교
 - 전극 충방전전압 ; 0.85~0.90V at DOD=50%
 - 전지 충방전전압 ; 1.2~1.25V at DOD=50%
 - 전지 초기(2cycle후) 충방전효율 ; $\geq 90\%$
 - 전지수명 ; $> 80\%$ at 500cycle
 - 전지 저온방전효율 ; $> 60\%$ at $-20^\circ\text{C}/30$
 - 활성화특성 ; < 5 cycle

(주관연구기관:ALDEX)

- 고성능, 저가격의 MH 음극재료의 제품화를 위한 생산기반기술개발 및 전극재료 관련 핵심기술의 적용

▷ 제품화 대상소재 Spec.

- 방전용량 ; > 350mAh/g
- 충방전효율 ; > 90%
- 활성화 특성 ; >5 cycle
- 대량용해후 성능 ; 설계성능의 95 % 이상
- 전지제작후 설계 성능의 95% 이상

2. 연구수행결과 현황(연구종료시점까지)

가. 특허(실용신안) 등 자료목록

발명명칭	특허공고번호 출원(등록)번호	공고일자 출원(등록)일자	발명자 (출원인)	출원국	비고
별첨-1참조					

나. 프로그램 등록목록

프로그램 명칭	등록번호	등록일자	개발자	비고
-	-	-	-	-

다. 노하우 내역

- ① 고용량, 고성능 수소저장합금 개발
- ② 대량용해 제조조건 확립
- ③ 전극제조법 개발
- ④ 제품생산을 위한 설비 완료 (VIM, 분쇄기, 등)

라. 발생품 및 시작품 내역

- ① 10Ah 급 Proto-type Cell 제작
- ② 1Ah 급 HEV 용 Proto-type Cell 제작

마. 논문게재 및 발표 실적

○ 논문게재 실적(필요시 별지사용)

학술지 명칭	제목	게재연월일	호	발행기관	국명	SCI게재 여부
별첨-2 참조						
계: 건수						

○ 학술회의 발표 실적(필요시 별지사용)

학술회의 명칭	제목	게재연월일	호	발행기관	국명
별첨-3 참조					
계: 건수					

3. 연구성과

: 3단계 연구를 통하여 개발된 초고용량의 합금소재 및 전극제조조건을 바탕으로 고출력 전지에 맞는 전지설계조건을 최종확립하고자 하였으며, 또한 주관(참여기업)과의 공조를 통하여 전지를 직접 제작한 후 특성을 평가하였다. 또한 기술이전과 사업화에 박차를 가하기 위하여 3단계 4차년도부터는 참여기업이었던 (주)알텍스가 주관기관으로 변경되어 역할을 담당하고, 기존 주관기관이었던 한국과학기술원은 공동연구기관으로서 연구에 참여하여 생산설비확충(대용량 진공유도용해기의 조속한 설치) 및 이를 통한 제품화 기반기술확보를 이루었다.

4. 기술이전 및 연구결과 활용계획

가. 당해연도 활용계획(6하원칙에 따라 구체적으로 작성)

당해연도 연구에서는 고출력 전지에 적합한 MH 음극제조조건을 확립하고 여기에 개발된 MH 소재를 적용한 전지를 제작하여 고출력 전지소재로서의 가능성을 타진하였다. 또한, 개발된 MH소재의 다양한 응용분야(소형 및 중대형 전지)에 적용가능성으로부터 소재의 부가가치 증대를 위한 전극 및 전지 설계기술을 확보하였다. 이를 위해 먼저 참여기업이었던 (주)알텍스가 주관연구기관으로서의 역할을 담당하여 개발된 소재의 생산기반기술을 확립하고 공동 연구기관인 한국과학기술원이 개발된 고용량, 고성능의 MH소재를 바탕으로 고출력 전지에 맞는 극판제조조건을 확립하고 전지를 직접 제작한 후 특성을 평가하였다.

4차년도 연구목표인 HEV 전극제조조건 확립과 (주)알텍스의 생산설비설계 및 구축을 통한 대량제조기반기술의 확립은 본 과제 종료 이후 제품의 생산과정에 많은 기여를 할 것으로 판단된다. 또한 향후 전지용 MH분말의 부가가치향상 및 시장 다변화에 대처할 수 있는 기반을 마련하였으므로 국내기업에서의 Ni/MH 2차전지의 국산화 및 향후 세계 2차전지시장의 확보를 조기 실현케 할 것으로 보인다.

나. 활용방법

당해연도에서 개발된 Ni/NH₂ 2차전지용 음극재료인 저가격, 초 고용량의 Zr계 MH소재 기존의 상용화된 Mm계 AB₅형 MH소재보다 훨씬 우수한 전극성능을 보유하고 또한 대량생산성과 상용화 및 제품화 가능성이 매우 높다고 판명됨으로써 기존의 상용화된 MH를 대체하여 좀 더 우수한 성능의 Ni/MH 2차 전지를 개발할 수 있는 기반기술을 마련하였다. 그러나 산업적인 측면에서 검토할 시간이 짧아 앞으로 field test에 대한 계획을 수립하여 확실한 활용가능성은 더 타진해야 할 것이다. 이렇게 함으로써 개발된 MH의 상용화와 산업기술 및 경제에 미치는 파급효과를 명확히 할 수 있고 고성능 Ni/MH 2차전지의 음극소재인 MH 소재의 수입대체 및 수출이 가능하게 될 것이다. 이외에도 여타 수요분야인 수소저장시스템 개발 및 수소이용분야의 발전에 기여하여 새로운 수요를 창출할 것으로 생각된다. 전지소재산업에 대한 파급효과는 아래와 같다;

- 기존의 상용화된 MH를 대체한 Zr-based MH소재의 국산화
- 저가격, 초고용량의 MH생산을 통한 해외 선진업체와 대비 경쟁력 확보

다. 차년도이후 활용계획(6하원칙에 따라 구체적으로 작성)

본 연구에서 개발된 합금의 상용화 시 산업 기술 및 경제에 미치는 파급 효과를 살펴보면, 우선 고성능 Ni-MH 전지 및 음극재료인 수소저장합금의 수입대체 및 수출이 가능하게 되고 수소저장합금의 또 다른 수요부분인 수소저장시스템 개발 및 수소이용분야의 발전에 기여하여 새로운 수요를 창출할 것으로 생각된다. 즉 기존의 합금을 대체한 Zr-based 합금의 국산화로 이 분야의 무역 역조를 개선할 수 있으며 고용량 및 저가의 합금 생산으로 외국선진업체와의 경쟁력을 확보할 수 있게 된다. 이는 결국 Ni-MH 전지 판매 및 MH합금의 제조판매의 가속화를 가능하게 함으로써 국가 경쟁력 쇄신에 크게 이바지 할 수 있게 된다.

그런데 수소저장합금은 전지뿐만 아니라 수소저장합금을 이용한 화학열펌프(Chemical Heat Pump) 그리고 수소정제용 purifier등 여러 가지 응용분야에 적용되고 있는 재료이다. MHHP(Metal Hydride Heat Pump) system은 배기가스 열과 같은 저급에너지를 활용하여 냉방하는 시스템이므로 기존의 mechanical type heat pump system 보다 경제적이며 오존층 파괴물질로 알려진 freon gas를 사용할 필요가 없으므로 환경오염문제로

2000년부터 생산이 금지되는 현재의 freon gas를 이용하는 mechanical type heat pump system를 대체할 수 있을 것으로 전망되며 또한 수소정제용 purifier는 화학공장 등에서 발생하는 막대한 양의 수소를 수소정제장치를 이용하여 전자공업 등에서 필요로 하는 고순도 수소를 연가에 안정적으로 공급할 수 있으며 나아가서 저급에너지로 사용할 수 있다. 이처럼 수소저장합금을 이용한 관련산업은 환경문제의 중요성과 청정에너지의 관심이 증대되어 감에 따라 점점 더 확대되어 가고 있는 추세에 있다.

5. 기대효과

- 사회·문화적 측면

지금까지 2차전지로는 납축전지가 가장 널리 알려져 있으며 최근에 에너지 밀도와 power 를 증가시킨 Ni/Cd 전지가 사용되고 있다. 그러나 Ni-Cd 전지가 실용화되면서 Cd 의 가격이 4배 이상 증가하고 있으며 사용되고 버려진 Ni/Cd 전지의 Cd 이 중금속으로 환경을 오염시켜 사회적인 문제로 대두되고 있어 Cd 사용을 법으로까지 규제하고 있는 실정이다. 그 결과 수소저장합금(Metal Hydride) 이 Cd 대체 소재로 주목받고 있다. 또한 자동차의 배기가스로 인한 심각한 환경문제의 대두로 미국에서는 2003년부터 2차전지를 이용한 전기자동차의 판매를 의무화함으로써 고효율의 2차전지 개발의 중요성이 한층 높아지고 있다. 뿐만아니라 최근에는 휴대용 전화기, cam corder, 노트북 컴퓨터 등의 정보통신기기와 하절기의 전력 부하평준화(load-levelling) 를 위한 전력저장시스템 등 고효율의 2차전지 수요분야가 확대되고 있다. 이런 측면에서 기존의 Ni-Cd 전지보다 높은 에너지 밀도 등 우수한 성능을 나타내는 Ni-MH(Nickel-Metal hydride) 2차전지의 실용화를 위한 집중적인 연구와 투자가 절실히 요구되고 있다. 최근에는 상용화된 Ni/MH 전지의 성능을 향상시키고 생산단가를 낮추기 위해 수소화반응특성이 우수하며 합금제조비가 저렴한 수소저장합금을 이용한 음극소재개발을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 국내의 경우 본 연구분야의 중요성에 비해 관련 분야에 대한 연구인력, 연구비등이 부족하고, 수소저장합금을 구성하고 있는 합금원소를 안정적으로 공급하기 곤란한 지리적 여건등으로 인하여 이 분야의 연구진척이 지연되고 있다. 한편 주변국 일본, 중국의 경우 '70년대 후반 이래로 수소저장합금 개발과 응용분야 연구에 대한 국가의 중점적 지원을 통해 이미 상당한 수준에 이르고 있는 것으로 알려져 있으며, 이미 선진국

등에서는 Ni/MH 2차전지분야와 더불어 기타 수소저장합금 응용분야의 확대에 따른 합금수요의 증가로 독자적인 수소저장합금의 설계기술과 더불어 대량제조기술을 자체적으로 보유하여 수출증대에 기여하고 있다. 따라서 기존의 Ni/Cd 전지보다 높은 에너지 밀도 등 우수한 성능을 나타내는 Ni/MH 2차전지의 실용화를 위한 집중적인 연구와 투자는 결국 독자적인 수소저장합금설계기술과 대량용해기술을 바탕으로 한 우수한 전지제조기술의 보유가 가능하다.

1-1-2. 경제·산업적 측면 (별첨 4 참조)

전자산업의 급속한 발전에 따라 휴대용의 전자기기가 급증하고 있으며 소형화, 경량화, 고성능화 및 무공해화 추세에 있다. 이러한 추세는 전지의 성능에 좌우되고 있다. 즉 전지의 기술진전이 휴대용 전자제품의 시장확대의 요체라고 해도 과언이 아니다. 최근 일본, 미국등 선진국에서는 고용량 수소저장합금을 이용한 고성능의 Ni-MH 2차전지를 개발하여 전자기기의 발전을 가속화시키고 있으며, 이를 바탕으로 전세계적으로 확대되고 있는 2차전지 시장을 잠식하여 자국내 전지산업의 부흥을 꾀하고 있다. 그러나 이들 선진국에서는 MH 전지제조기술에 관한 기술이전을 회피하여 기술제공에 대한 엄청난 기술료를 요구하고 있는 실정이다. 따라서 선진국에서 양산 기술이전을 회피하고 있는 고성능의 Ni/MH 전지에 대한 국내자체개발을 함으로써 나아가 Ni/MH 전지기술의 이전 및 수출을 기대할 수 있으며 국내전지 시장 확대 기대와 아울러 국제 경쟁력도 확보될 수 있을 것이다.

1-1-3. 기술적 측면

수소저장합금을 이용한 Ni-MH 전지는 종래의 Ni-Cd 전지와 전압이 동일하여 호환성이 있고, 2배 가까운 용량을 가지며, 다른 제반성능 (전류밀도 의존성, 전지출력 밀도, 전지수명)이 뛰어나며, 또한 활물질(수소저장합금) 자체가 전극반응 시에 형성되는 수소의 저장매체로서 이용되어 표면반응에 의하여 전지가 구동되어 발생하는 기억 효과(memory effect) 및 수지상(dendrite) 형성이 없는 점이 가장 큰 특징이다. 즉 Ni-Cd 전지를 사용하고 있는 종래의 전자기기는 아무런 변경도 없이 그대로 고성능의

Ni-MH 전지를 사용할 수가 있다. 따라서 Ni-MH 전지는 휴대용 전자기기의 소형화 경량화 추세에 따라 급속히 Ni-Cd 전지를 대체해 갈 것으로 전망된다. 그러므로 이러한 2차전지 시장구성의 변화가 일어나고 있을 때 우선적으로 고용량의 MH 음극제조기술개발에 대한 적극 지원과 투자는 국내기업에서의 Ni-MH 전지 상용화를 조기 실현케 함으로써 금후의 세계 2차전지 시장을 확보하기 위한 하나의 열쇠가 될 것이다. 따라서 본 과제를 통하여 우선 고성능 Ni-MH 전지를 개발, 제조 능력을 보유하게 되어 현재의 외국 Ni-MH 전지기술을 능가하여 기술입국에 기여할 수 있을 뿐만 아니라 외국기술의 도입을 억제하고 기술이전 및 수출향상을 기대할 수 있다. 또한 Ni-MH 전지는 기존의 Ni-Cd 전지와 유사한 전압(1.2-1.3V)을 나타내기 때문에 Ni-Cd 전지를 그대로 대체함으로써 타상품의 생산성 향상 및 비용절감을 이룰 수 있다. 한편, 야간의 잉여전력을 충전하여 이용함으로써 전력의 load - Levelling에 일익을 담당할 수 있으며 또한 기타 수소저장합금과 관련된 산업 즉, 수소저장시스템 개발 및 수소이용분야의 발전에 기여할 것으로 생각된다. 또한 활용계획으로서는 본 과제의 연구결과로부터 얻어진 핵심기술인 고용량, 고성능 수소저장합금의 설계기술과 대량용해기술을 바탕으로 고용량의 수소저장합금을 용해제조하여 판매하는 것이다. 이는 결국 전극용 활물질의 국산화를 앞당길 수 있으며 또한 새로운 전극제조법의 확립은 독자적인 전지제작기술의 확립을 가능하게 하여 향후 Ni/MH 2차전지의 국산화를 앞당길 수 있는 것이다.

6. 문제점 및 건의사항(연구성과의 제고를 위한 제도·규정 및 연구관리 등의 개선점을 기재)

: 해당사항 없음

[별첨 -1]

- 특허(실용신안) 등 자료목록 (1998.09.01 ~ 2002.08.31)

(PATENTS HOLD)

1. Jai-Young Lee, Dong-Myoung Kim, Ki-Young Lee, Jae-Han Jung, Su-Geon Lee, Ji-Sang Yu and Han-Ho Lee, Fabrication Method of Electrodes for Secondary Battery Using Hydrogen Storage Alloy, Korean Patent No. 137797, Feb. 12 (1998)
2. Jai-Young Lee, Ki-Young Lee, Jae-Han Jung, Su-Geon Lee, Ji-Sang Yu, Han-Ho Lee, and, Dong-Myoung Kim, Ti-Mn based hydrogen storage alloy, Korean Patent No. 144594, Apr. 21 (1998)
3. Jai-Young Lee, Ki-Young Lee, Jae-Han Jung, Su-Geon Lee, Ji-Sang Yu, Han-Ho Lee, and, Dong-Myoung Kim, Ti-Mn based hydrogen storage alloy, U.S.A. Patent No. 5,888,317 Mar. 30 (1999)
4. Jai-Young Lee, Jae-Han Jung, Sang-Min Lee, Jung-Gun Park, Kuk-Jin Jang, Ji-Sang Yu, Ho Lee, Dong-Myung Kim, Misch-metal and Ni based hydrogen storage for Ni/NH secondary battery, Korean Patent No. 218835, Jun. 11 (1999)
5. Jai-Young Lee, Kuk-Jin Jang, Jae-Han Jung, Dong-Myoung Kim, Ji-Sang Yu, Sang-Min Lee, Jung-Gun Park, Ho Lee, Alloys for the Electrode of Ni/MH Secondary Batteries, Korean Patent No. 237137, Oct. 6 (1999)
6. Jai-Young Lee, Kuk-Jin Jang, Jae-Han Jung, Dong-Myoung Kim, Ji-Sang Yu, Sang-Min Lee, Jung-Gun Park, Ho Lee, A Fabrication Method for the Anode Material of Ni/MH Secondary Batteries, Korean Patent No. 241807, Nov. 5 (1999)
7. Jai-Young Lee, Dong-Myoung Kim, Ki-Young Lee, Jae-Han Jung, Ji-Sang Yoo, Han-Ho Lee, The Hot Charging Method for the Activation of Ni/MH Secondary Batteries, Korean Patent No. 212180, May 7 (1999)
8. Jai-Young Lee, Han-Ho Lee, Ki-Young Lee, Jae-Han Jung, Dong-Myoung Kim, Ji-Sang Yoo, Ultra High Capacity Ti Hydrogen Storage Alloys for the Electrode of Secondary Battery, Korean Patent No. 208652, April 16 (1999)

9. Jai-Young Lee, Jung-Geon Park, and Sang-Cheol Han, 고용량 마그네슘계 합금의 전극수명 개량방법, Korean Patent No. 0269515, July 20 (2000)
10. Jai-Young Lee, Kuk-Jin Jang, Jae-Han Jung, Dong-Myung Kim, Ji-Sang Yu, Sang-Min Lee, Jeong-Gun Park, and Ho Lee, Method for Producing electrodes for Ni/Metal Hydride Alloy Secondary Cells, U.S.A. Patent No. 6,086,820, Jun 11, 2000
11. Jai-Young Lee, Kuk-Jin Jang, Jae-Han Jung, Dong-Myung Kim, Ji-Sang Yu, Sang-Min Lee, Jeong-Gun Park, and Ho Lee, MM-Ni Type Hydrogen Storage Alloy for Ni/MH Secondary Cell, U.S.A. Patent No. 6,106,768, Aug 22, 2000
12. The Hypo-Stoichiometric Zr-Ni based Hydrogen Storage Alloy for Anode Material of Ni/MH Secondary Battery, Korean Patent No. 0317556, Dec. 03 (2001)
13. Jai-Young Lee, Ji-Sang Yu, Seoung-Hoe Kim, Sang-Min Lee, Ho Lee, Jeoung-Kun Park, Method for Modifying Surface of Hydrogen Storage Alloy for Ni/MH Secondary Battery using Flake type metal, U.S.A patent No. 6,332,908 B1, Dec. 25, 2001
14. Jai-Young Lee, Jin-Ho Kim, Seoung-Hoe Kim, Ho Lee, Sang-Min Lee, Kuk-Jin Jang, 지르코늄합금 스크랩을 이용한 Ni/MH 2차 전지용 수소저장합금, Korean patent No. 0332677, April 2, 2002
15. Jai-Young Lee, Sang-Chul Han, Jeong-Gun Park, Ho Lee, Sang-Min Lee, Kuk-Jin Jang, 금속원소치환에 의해 전극수명이 향상된 고용량 마그네슘합금의 전극제조방법, Korean patent No. 0329118, March 6, 2002

(Submitted Patent)

1. Anode for Ni/MH Secondary Battery Using Ni Powder With High Surface Area, Current Collector Composition and Fabrication Process of Anode, Korean patent (2001) #10-2001-0023537

[별첨 -2]

- 논문게재 실적 (1998.09.01 ~ 2002.08.31)

1. Dong-Myung Kim, Sang-Min Lee, Jae-Han Jung, Kuk-Jin Jang, and Jai-Young Lee, Electrochemical Properties of Over-Stoichiometric $ZrMn_{1-x}V_xNi_{1.4+y}$ Alloys with C15 Laves Phase, J. of Electrochemical Society, 145 (1) (1998) 93-98
2. Wei-Kang Hu, Ho Lee, Dong-Myung Kim, Seok-Won Jeon and Jai-Young Lee, Electrochemical behaviors of low-Co Mm-based alloys as MH electrodes, J. of Alloys and Compounds, Vol. 268 (1998) 261-265
3. Wei-Kang Hu and Jai-Young Lee, Electrocatalytic properties of $Ti_2Ni/Ni-Mo$ composite electrodes for hydrogen evolution reaction, Int. J. Hydrogen Energy, 23 (4) (1998) 253-257
4. Dong-Myung Kim, Sang-Min Lee, Kuk-Jin Jang, and Jai-Young Lee, The electrode characteristics of over-stoichiometric $ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.4+y}$ ($y = 0.0, 0.2, 0.4$ and 0.6) alloys with C15 Laves phase structure, J. of Alloys and Compounds, Vol.268 (1998) 241-247
5. Kuk-Jin Jang, Jae-Han Jung, Dong-Myung Kim, Ji-Sang Yu, and Jai-Young Lee, Self-discharge mechanism of Vanadium-Titanium metal hydride electrodes for Ni-MH rechargeable battery, J. of Alloys and Compounds, 268 (1998) 290-2945.
6. Wei-Kang Hu, Dong-Myung Kim, Kuk-Jin Jang, and Jai-Young Lee, Studies on Co-free Rare Earth-based hydrogen storage alloys, J. of Alloys and Compounds, Vol. 269 (1998) 254-258
7. Sang-Min Lee, Dong-Myung Kim, Ji-Sang Yu, Kuk-Jin Jang, and Jai-Young Lee, Effect of annealing on the discharge characteristics of Zr-V-Mn-Ni hydrogen-storage alloy, J. of Electrochemical Society, Vol. 145(1998) 1953-1957
8. Wei-Kang Hu, Dong-Myung Kim, Seok-Won Jeon, and Jai-Young Lee, Effect of annealing treatment on electrochemical properties of Mm-based hydrogen storage alloys for Ni/MH batteries, J. of Alloys and Compounds, 270 (1998) 255-264

9. Jae-Han Jung, Bin-Hong Liu, and J. Y. Lee, Activation behavior of Zr_{0.7}Ti_{0.3}Cr_{0.3}Mn_{0.3}V_{0.4} alloy electrode modified by the hot-charging treatment, *J. of Alloys and Compounds*, 264, (1998) 306-310
10. Dong-Myung Kim, Seok-Won Jeon, and Jai-Young Lee, A Study of development of high capacity and high performance Zr-Ti-Mn-V-Ni hydrogen storage alloy for Ni-MH rechargeable batteries, *J. of Alloys and Compounds*, 279 (1998) 209-214
11. Jae-Han Jung, Han-Ho Lee, Dong-Myung Kim, Kuk-Jin Jang, and Jai-Young Lee, Degradation behavior of Cu-coated Ti-Zr-V-Mn-Ni metal hydride electrode, *J. of Alloys and Compounds*, 266, (1998) 266-270
12. Jae-Han Jung, Sang-Min Lee, Dong-Myung Kim, Kuk-Jin Jang, and Jai-Young Lee, Effect of Cu powder as compacting material on the discharge characteristics of negative electrode in Ni-MH batteries, *J. of Alloys and Compounds*, 266, (1998) 271-275
13. Ji-Sang Yu, Bin-Hong Liu, Kurn Cho, and Jai-Young Lee, The effects of partial substitution of Mn by Cr on the electrochemical cycle life of Ti-Zr-V-Mn-Ni alloy electrodes of Ni/MH battery, *J. of Alloys and Compounds*, 278 (1998) 283-290
14. D. M. Kim, H. Lee, Kuk Jin Jang, and Jai-Young Lee, Determination of internal cell pressures in sealed Ni-MH Rechargeable Batteries using Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Mn_{0.7}V_{0.5}Ni_{1.2})_{0.92} Hydrogen Storage alloys, *J. of Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 10 (1998) 3387-3391
15. Dong-Myung Kim, Ho Lee, Kurn Cho, and Jai-Young Lee, Effect of Cu powder as an additive material on the inner pressure of a sealed-type Ni-MH rechargeable battery using a Zr-based alloy as an anode, *J. of Alloys and Compounds*, 282 (1999) 261-267
16. Sang-Cheol Han, Jian-Jun Jiang, Jeong-Gun Park, Kuk-Jin Jang, Euk-Yong Chin, and Jai-Young Lee, The electrochemical evaluation of ball milled MgNi-based hydrogen storage alloys, *J. of Alloys and Compounds*, 285 (1-2) MAR 30 (1999) L8-L11

17. Sang Min Lee, Ho Lee, Ji Sang Yu, Gennady A. Fateev, and Jai-Young Lee, The Activation Characteristics of a Zr-based Hydrogen Storage Alloy Electrode Surface-Modified by Ball-Milling process, *J. of Alloys and Compounds*, 292, Nov. 15 (1999) 258-265
18. Ho Lee, Sang-Min Lee, and Jai-Young Lee, Activation Characteristics of Multiphase Zr-Based hydrogen Storage Alloys for Ni/MH Rechargeable Batteries, *J. of Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 10, OCT (1999) 3666-3671
19. Ji-Sang Yu, Ho Lee, Sang-Min Lee, and Jai-Young Lee, A New Activation Process for a Zr-Based Alloy as a Negative Electrode for Ni/MH Electric Vehicle Batteries, *J. of Electrochem. Society*, 146 (12) (1999) 4366-4370
20. Dong-Myung Kim, Kuk-Jin Jang, and Jai-Young Lee, A review on the development of AB(2)-type Zr-based Laves phase hydrogen storage alloys for Ni-MH rechargeable batteries in the Korea Advanced Institute of Science and Technology, *J. of Alloys and Compounds*, 295, Dec 20 (1999) 583-592
21. Sang-Min Lee, Ji-Sang Yu, Ho Lee, Kuk-Jin Jang, and Jai-Young Lee, The Effect of Annealing on the Discharge Characteristics of ZrV_{0.7}Mn_{0.5}Ni_{1.2} Alloy *J. of Alloys and Compounds*, 601-607 (1999)
22. Ji-Sang Yu, Sang-Min Lee, Kurn Cho, and Jai-Young Lee, The Cycle Life of Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{0.5}Mn_{0.5-x}Cr_xNi_{0.8} (x=0 to 0.5) Alloys for Metal Hydride Electrodes of Ni-Metal Hydride Rechargeable Battery, *J. of Electrochem. Society*, 147 (6) (2000) 2013-2017
23. Sang-Cheol Han, Paul S. Lee, Jai-Young Lee, Andreas Zuttel, and Louis Schlapbach, Effects of Ti on the cycle life of amorphous MgNi-based alloy prepared by ball milling, *J. of Alloys and Compounds*, 306 (2000) 219-226
23. Ji-Sang Yu, Ho Lee, Paul S. Lee, and Jai-Young Lee, Effect of Cu Powder as an Additive Material on the Properties of Zr-Based Pasted Alloy Electrodes for Ni/MN Batteries, *J. of The Electrochem. Society*, 147 (7) (2000) 2494-2497
24. Sang Min Lee, Ho Lee, Jin-Ho Kim, Paul S. Lee, and Jai-Young Lee, A Study on the Development of Hypo-Stoichiometric Zr-Based Hydrogen Storage Alloys with Ultra-High Capacity for Anode Material of Ni/MH Secondary Battery, *J. of Alloys and Compounds*, 308 (2000) 259-268

25. Seoung- Hoe Kim, Sang-Min Lee, Paul S. Lee, and Jai-Young Lee, A study on the characteristics of V-Ti alloy surface-modified by ball milling process, J. of The Electrochemical Society, 148(7) (2001) A696-A700
26. Sang-Min Lee, Ho Lee, Jin-Ho Kim, Paul. S. Lee, and Jai-Young Lee, The performances of proto-type Ni/MH secondary batteries using Zr-based hydrogen storage alloys and filamentary Ni powder, Metals and materials International, 7(2), 181-186 (2001)
27. Sang-Min Lee, Han-Ho Lee, Jin-Ho Kim, Paul S. Lee, and Jai-Young Lee, The characterization of new type of an alkaline fuel cell that uses hydrogen storage alloys, J. of The Electrochem. Society, 149 (5) A603-606 (2002)
28. Sang-Min Lee, Jeong-Gun Park, Sang-Cheol Han, Paul S. Lee, and Jai-Young Lee, The inner cell pressure characteristics of Ni/MH rechargeable battery with Zr-based hydrogen storage alloy electrode modified by high surface area of Ni powder, J. of The Electrochem. Society, in press
29. Sang-Min Lee, Seoung-Hoe Kim, and Jai-Young Lee, A study on the electrode characteristics of Zr-based alloy surface-modified with Ti-based alloy by ball-milling process as an anode material for Ni-MH rechargeable batteries, J. of Alloys and Compounds, 330, 796-801 (2002)
30. Sang-Min Lee, Ji-Sang Yu, Paul S. Lee, and Jai-Young Lee, Characteristics of surface-modified metal hydride electrode with flake Ni by the ball-milling process, J. of Alloys and Compounds, 330, 835-840 (2002)
31. Jin-Ho Kim, Ho Lee, Paul S. Lee, Chan-Yeol Seo and Jai-Young Lee, Study of the improvement of the cyclic durability by Cr substitution in V-Ti alloy and surface modification by the ball-milling process, in press

[별첨 -3]

- 학술회의 발표 실적 (1998.09.01 ~ 2002.08.31)

(국외)

1. Dong-Myung Kim, Ji-Sang Yu, Sang-Min Lee, Kuk-Jin Jang and Jai-Young Lee, The inner cell pressure characteristics of sealed type Ni-MH rechargeable battery using Zr-Ti-Mn-V-Ni hydrogen storage alloy as anode, The XII World Hydrogen Energy Conference, Buenos Aires, Argentina, June 21-26, 1998
2. Dong-Myung Kim and Jai-Young Lee, A study on the development of over-stoichiometric Zr-Ti-Mn-V-Ni hydrogen storage alloy with high capacity and high rare capacity for Ni-MH rechargeable battery, The 3rd Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Honolulu, Hawaii, U.S.A., July 12-16, 1998
3. Ji-Sang Yu, Ho Lee, Kuk-Jin Jang and Jai-Young Lee, Effect of Cr addition on the cycle life of Ti-based alloys for Ni/MH rechargeable battery, The 3rd Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Honolulu, Hawaii, U.S.A., July 12-16, 1998
4. Dong-Myung Kim and Jai-Young Lee, A study on the development of Zr-Ti-Mn-V-Ni hydrogen storage alloy for Ni-MH rechargeable batteries, International Symposium on Metal Hydrogen Systems : Fundamentals and Applications, Hangzhou, China, Oct. 4-9, 1998
5. Sang-Min Lee, Ji-Sang Yi, Ho Lee, and Jai-Young Lee, The effect of annealing on the discharge characteristics of $ZrV_{0.7}Mn_{0.5}Ni_{0.2}$, International Symposium on Metal Hydrogen Systems : Fundamentals and Applications, Hangzhou, China, Oct. 4-9, 1998
6. Jai-Young Lee, A Study on the Development of Ti-based Hydrogen Storage Alloy Electrode with Ultra-High Capacity for Ni-MH Battery, The 2nd Hawaii Battery Conference, Kona, Hawaii, U.S.A., Jan. 4-7, 1999
7. Jai-Young Lee, Annual meeting of MH research society of Japan 99.2
8. Jai-Young Lee, A Study on the Electrode Characteristics of a New High Capacity Non-Stoichiometry Zr-Based Laves Phase Alloys for Anode Materials

of Ni/MH Secondary Battery, 1st International Symposium on New Protium Function in Materials, Osaka, Japan, Sept. 16-17, 1999

9. Sang-Min Lee and Jai-Young Lee, The Development of Hypo-Stoichiometric Zr-Ti-V-Mn-Ni Hydrogen Storage Alloy for Anode Material of Ni/MH Secondary, 13st IBA Marrakesh Symposium, Nov. 7-11, Marrakesh, Morocco, 1999
10. Sang-Cheol Han, Paul S. Lee, Andreas Zuttel, Louis Schlapbach, and Jai-Young Lee, Improvement on the Cycle Life of Mg-based Hydrogen Storage Alloy Prepared by Mechanical Alloying, 13th World Hydrogen Energy Conference, Beijing, China, June 11-15, 2000
11. Jai-Young Lee, Applications of Flake Metal Powders as a Surface Modifier for Hydrogen Absorbing Intermetallic Electrodes of Ni/MH Rechargeable Battery, 5th International Conference on STRUCTURAL & FUNCTIONAL INTERMETALLICS, Vancouver, British Columbia, Canada, July 16-20, 2000
12. Sang-Min Lee, Ji-Sang Yu, Paul S. Lee, and Jai-Young Lee, Characteristics of Surface-modified Metal Hydride Electrode with Flake Ni by Ball-Milling Process, International Symposium on Metal-Hydride Systems, Noosa, Queensland, Australia, Oct 1-6, 2000
13. Sang-Min Lee, Seoung-Hoe Kim, and Jai-Young Lee, A Study on the Electrode Characteristics of Zr-based Alloy Surface-modified with Ti-based alloy by Ball-Milling Process as an Anode Material for Ni/MH Rechargeable Battery, International Symposium on Metal-Hydride Systems, Noosa, Queensland, Australia, Oct 1-6, 2000
14. Seoung-Hoe Kim, Sang-Min Lee, and Jai-Young Lee, Cr-substitution for the improvement of the cycle life of V-Ti surface-modified by ball milling process, 11th Canadian Hydrogen Conference, Vancouver, British Columbia, Canada, Jun 18-23, 2001
15. Jai-Young Lee, The development of Zr-based alloy with ultra high capacity and the improvement of performances by surface modification for Ni/MH rechargeable battery, The 2nd International Symposium on New Protium Function in Materials, Yokohama, Japan, Dec. 12-14, 2001

(국내)

1. 유지상, 이재영, "Ni-MH 2차전지용 Zr계 수소저장합금의 새로운 활성화방법에 관한 연구", 한국수소에너지학회 춘계학술대회, 5월 14일 전남대학교, 1999
2. 이상민, 이재영, "비화학양론비의 Zr-Ti-V-Mn-Ni 수소저장합금의 전극 특성에 관한 연구", 한국수소에너지학회 춘계학술대회 (5월 14일 전남대학교), 1999
3. 이상민, 이재영, "A Study on the Electrochemical Characteristics of Nonstoichiometric Zr-based Hydrogen Storage Alloy", 대한금속학회 춘계학술대회 (4월 23-24일 경북대학교), 1999
4. 이상민, 유지상, 이 호, 이재영, "Ball-milling을 이용하여 제조된 Zr-Ti계 수소저장합금의 전극특성에 관한 연구", 대한금속학회 춘계학술대회, 1998.
5. 유지상, 이 호, 이재영, "Ball milling에 의해 표면개량된 Ti계 수소저장합금의 수명특성에 관한 연구", 대한금속학회 추계학술대회 (10월 22-23일 인하대학교), 1999
6. 김승희, 이상민, 이재영, "Ball milling에 의해 표면개량된 V-Ti 합금의 전극특성에 관한 연구", 대한금속학회 추계학술대회 (10월 22-23일 인하대학교) 개요집, p. 161, 1999
7. 김진호, 이상민, 김승희, 이재영, "Cr 첨가에 따른 V-Ti 계 고용량 수소저장 합금의 수명향상에 관한 연구", 2000년도 대한금속·재료학회 추계학술대회, 2000년 10월 27일 - 28일, 한양대학교
8. 이상민, 김진호, 이재영, "Ni/MH 2차전지 음극용 비화학양론비의 초고용량 Zr계 수소저장합금의 설계에 관한 연구", 2000년도 대한금속·재료학회 춘계학술대회, 2000년 4월 21일 - 22일, 순천대학교
9. 김진호, 이상민, 김승희, 이재영, "Cr 첨가에 따른 V-Ti 계 고용량 수소저장 합금의 수명향상에 관한 연구", 2000년도 추계 한국수소에너지학회, 2000년 11월 10일, 전북대학교
10. 이상민, 이재영, 고면적 Ni을 이용하여 표면개량된 Zr계 수소저장합금 전극의 내압특성에 관한 연구, 대한금속·재료학회 춘계학술대회, 2001년 4월 27일 - 28일, 부산전시·컨벤션센터
11. Zhao Liang Zhang, 김진호, 이상민, 이재영, V계 BCC 수소저장합금의 수소저장 특성에 미치는 Mn첨가의 효과, 춘계 한국수소에너지학회, 2001년 6월 1일, 경기대학교 수원캠퍼스

12. 이상민, 이재영, 고면적 Ni로 표면개량된 Zr계 합금전극을 이용한 1Ah급 Ni/MH 2차전지의 내압특성에 관한 연구, 춘계 한국수소에너지학회, 2001년 6월 1일, 경기대학교 수원캠퍼스

[별첨 -4]

따로 첨부

기술 요약서

■ 기술의 명칭

※기술이란? 과제 수행결과 확보된 신기술, 산업재산권, 기술적 노하우 등 개발된 성과중 수요자에게 공급할 수 있는 형태의 기술을 의미함

■ 기술을 도출한 과제현황

과제관리번호	M1-9801-00-0001			
과제명	수소저장합금을 이요한 고효율 축전지의 음극소재기술개발			
사업명	선도기술개발사업			
세부사업명	정보·전자·에너지 첨단소재기술개발사업			
연구기관	(주) 알텍스기술연구소	기관유형	중소기업기술연구소	
참여기관(기업)	(주) 알텍스			
총연구기간	1998년. 9월. 1일. ~ 2002년. 8월. 31일. (48 개월)			
총연구비	정부(779,793)천원 민간(289,000)천원 합계(1,068,793)천원			
연구책임자 1	성명	김 영 근	주민번호	
	근무기관 부서	(주)알텍스기술연구소	E-mail	ykeunkim@yahoo.co.kr
	직위/직급	연구소장	전화번호	061-792-3155
연구책임자 2	성명	장 국 진	주민번호	
	근무기관 부서	(주)알텍스기술연구소	E-mail	jkj@aldex.co.kr
	직위/직급	연구부소장	전화번호	042-861-4439
실무연락책임자	성명	김 진 호	소속/부서	한국과학기술원 /재료공학과
	직위/직급	박사과정	E-mail	fighter@kaist.ac.kr
	전화번호	042)869-3353	FAX	042-869-8910
	주소	(305-701)대전시 유성구 구성동 한국과학기술원		

■ 기술의 주요내용

[기술의 개요]

Ni-MH 전지의 상품화 및 Li-ion 전지와 경쟁력을 강화하기 위하여 전지의 고에너지 밀도화를 이루어야하고 이를 위해서는 고용량화에 크게 기여하는 높은 방전용량의 수소저장합금을 지속적으로 개발하여야 할 것이다.

<기술적 특징>

- (1) 기존 합금보다 고용량, 고성능 수소저장합금 개발
- (2) 대량용해제조조건 확립
- (3) 전극제조조건 최적화
- (4) Proto-type 전지제작

[용도 · 이용분야]

- (1) Ni-MH 2차전지 음극소재
- (2) 화학열펌프 합금소재
- (3) 수소 정제용 탱크 개발
- (4) 수소저장 탱크 개발

■ 기술의 분류

[기술코드] 313 (3 Digit) (KISTEP 홈페이지 기술요약서용 기술분류표 참조)

[기술분야] (1개만 선택(✓로 표시)하여 주십시오)

- 정보산업 기계설비 소재 정밀화학·공정 생명과학
 원자력 자원 에너지 항공·우주 해양
 교통 보건·의료 환경 기초·원천 기타

[기술의 활용유형] (1개만 선택(✓로 표시)하여 주십시오)

- 신제품개발 신공정개발 기존제품개선 기존공정개선
 기 타 ()

[기술의 용도] (복수 선택(✓로 표시)가능합니다)

- 기계설비 부품소자 원료재료 소프트웨어
 가공처리기술 자동화기술 불량률 감소 등 현장애로기술
 제품설계기술 공정설계기술 기 타 ()

■ 산업재산권 보유현황(기술과 관련한)

권리유형	명 칭	국가명	출원단계	일자	등록번호
별첨 -1 참조					

* '권리유형'란에는 특허, 실용신안, 의장, 컴퓨터프로그램, 노하우 등을 선택하여 기재

* '출원단계'란에는 출원, 공개, 등록 등을 선택하여 기재

■ 기술이전 조건

이전형태	<input type="checkbox"/> 유상 <input type="checkbox"/> 무상	최저기술료	천원
이전방식	<input type="checkbox"/> 소유권이전 <input type="checkbox"/> 전용실시권 <input type="checkbox"/> 통상실시권 <input type="checkbox"/> 협의결정 <input type="checkbox"/> 기타()		
이전 소요기간	년 개월	실용화예상시기	년도
기술이전시 선행요건			

* 기술이전시 선행요건 : 기술이전을 위한 사전준비사항(필수 설비 및 장비, 전문가 확보 등)을 기술

* 실용화예상시기 : 기술을 활용한 대표적인 제품이 최초로 생산이 시작되는 시기를 기재

■ 기술의 개발단계 및 수준

[기술의 완성도] (1개씩 선택(✓로 표시)하여 주십시오)

<input type="checkbox"/>	① 기초, 탐색연구단계 : 특정용도를 위해 필요한 신 지식을 얻거나 기술적 가능성을 탐색하는 단계
<input type="checkbox"/>	② 응용연구단계 : 기술적 가능성의 실증, 잠재적 실용화 가능성의 입증 등 실험실적 확인 단계
<input type="checkbox"/>	③ 개발연구단계 : Prototype의 제작, Pilot Plant Test 등을 행하는 단계
<input checked="" type="checkbox"/>	④ 기업화 준비단계 : 기업화에 필요한 양산화 기술 및 주변 기술까지도 확보하는 단계
<input type="checkbox"/>	⑤ 상품화 완료단계

[기술의 수명주기] (1개씩 선택(✓로 표시)하여 주십시오)

<input type="checkbox"/>	① 기술개념 정립기 : 기술의 잠재적 가능성만 있는 단계
<input checked="" type="checkbox"/>	② 기술실험기 : 기술개발에 성공했으나 아직 실용성, 경제성 등이 확실치 않은 단계
<input type="checkbox"/>	③ 기술적용 시작기 : 최초의 기술개발국에서만 활용되고 있는 단계
<input type="checkbox"/>	④ 기술적용 성장기 : 기술개발국 및 일부 선진국에서 활용되고 있는단계
<input type="checkbox"/>	⑤ 기술적용 성숙기 : 선진국사이에서 활발한 기술이전이 일어나며, 기술의 표준화가 되어가는 단계
<input type="checkbox"/>	⑥ 기술적용 쇠퇴기 : 선진국에서 개도국으로 기술이전이 활발하게 일어나고, 선진국에서는 기술의 가치가 저하되나, 개도국에서는 아직 시장의 가치가 높은 기술

[기술발전 과정상의 기술수준] (1개씩 선택(✓로 표시)하여 주십시오)

<input type="checkbox"/>	① 외국기술의 모방단계 : 이미 외국에서 개발된 기술의 복제, reverse Eng.
<input type="checkbox"/>	② 외국기술의 소화·흡수단계 : 국내시장구조나 특성에 적합하게 적용시킴
<input type="checkbox"/>	③ 외국기술의 개선·개량단계 : 성능이나 기능을 개선시킴
<input checked="" type="checkbox"/>	④ 신기술의 혁신·발명단계 : 국내 최초로 개발

■ 본 기술과 관련하여 추가로 확보되었거나 개발중인 기술

[기술개요]

기술명	-
개발단계	<input type="checkbox"/> 연구개발 계획 <input type="checkbox"/> 연구개발 중 <input type="checkbox"/> 연구개발 완료
기술개요	-

[기술을 도출한 과제현황]

과제관리번호	-			
과제명	-			
사업명	-			
세부사업명	-			
연구기관		기관유형	-	
참여기관(기업)	-			
총연구기간	-			
총연구비	합계 : (-)백만원 - 정부 : (-)백만원 민간 : (-)백만원			
연구책임자	소속	-	성명	-
	전화번호	-	E-mail	-
연구개발 주요내용				
-				