

Zr계 라-베상 수소저장합금의 전기화학적 충·방전특성

이재명, 김찬중, 김대룡
경북대학교 공과대학 금속공학과

Electrochemical Charge and Discharge Characteristics of Zr-Based Laves Phase Hydrogen Storage Alloys

Jae-Myoung Lee, Chan-Jung Kim and Dai-Ryong Kim

Department of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701

Abstract : To develop high capacity hydrogen storage alloys for secondary Ni/MH batteries, electrochemical charge/discharge characteristics of $Zr_{1-x}Ti_xMn_{1-y}V_zNi_{1-M}$ ($M=Al, Co, Fe$) alloys were investigated, in which $0.2 \leq x \leq 0.6$, $0.2 \leq y \leq 0.8$, $0.2 \leq z \leq 0.4$. With increasing Ti content(x) and/or decreasing V content(y), lattice constants and maximum theoretical capacities of the alloys were decreased and equilibrium pressure of hydrogen absorption were increased. Electrochemical discharge capacities were increased with increasing Ti content(x). Especially, the alloys of $x=0.4 \sim 0.6$ showed better charge/discharge efficiencies than those of $x < 0.4$. Discharge capacities of $Zr_{0.4}Ti_{0.6}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.6}Fe_{0.2}$, $Zr_{0.4}Ti_{0.6}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.6}Al_{0.2}$ and $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.6}Co_{0.4}$ were 385, 328 and 333mAh/g, respectively. These alloys were fully activated within five charge/discharge cycles and had a good charge and discharge rate capabilities and temperature characteristics.

1. 서 론

Ni/Cd전지에서 음극(anode)인 Cd를 수소저장합금(MH)으로 대체한 Ni/MH전지는 방전전압이 Ni/Cd전지와 거의 같으며, 1차전지인 망간 건전지 및 알칼리

망간 건전지와도 서로 호환성이 있다. 또 밀폐화가 용이하고, 과충전 및 과방전에 강하며, 급속 충·방전특성도 우수하여 Ni/Cd전지와 동등한 수준이거나 그 이상의 성능을 가지고 있다. 따라서 수소저장합금을 고밀도로 충전한 전극을 사용할 경우, 실제 전

지의 에너지밀도는 Ni/Cd전지의 2배정도로 증가시킬 수 있는 것으로 알려져 있다¹⁻⁴⁾.

지금까지 Ni/MH전지용 음극재료의 개발은 LaNi₅계, MmNi₅계등 AB₅형 수소저장합금에 집중되어 왔으며⁵⁻⁷⁾ 그 결과 사이클수명등의 전극특성이 우수하고, 200~300mAh/g의 전기화학적 방전용량을 가지는 여러종류의 MmNi₅계 합금이 개발되었다^{8,9)}. 그러나 휴대용 무선기기의 소형경량화 및 고용량화 추세에 비추어 볼 때 MmNi₅계는 방전용량이 다소 미흡하다고 생각된다. 따라서 최근에 와서 AB₅계 보다도 더 큰 용량을 가지는 합금인 AB₂형 Laves phase계가 주목되고 있다¹⁰⁻¹²⁾. AB₂계 합금은 기체 수소화 반응시의 흡수되는 수소량으로부터 계산된 이론충전량이 400~500mAh/g정도로서 AB₅계의 250~350mAh/g보다 훨씬 큰 용량을 가진다. 그러나 AB₂계 합금들은 실제 전기화학적 충·방전용량이 이론충전량에 비해 매우 낮고, AB₅계 합금에 비해서 전기화학적 반응활성이 뒤떨어져 초기활성화에 많은 사이클이 요구된다는 단점이 있다. 따라서 적절한 합금개량을 통하여 전기화학적 방전용량을 높이고, 초기 활성화특성, 고속충·방전특성 및 온도특성등의 전극특성을 개선할 필요가 있다.

본 연구에서는 Zr-based Laves phase계 합금 중에서 수소저장특성이 우수할 것으로 예상되는 ZrMn₂, ZrV₂, ZrCr₂를 기본조성으로 하고, 여기에 다른 합금원소를 적당량 치환한 다원계 합금을 대상으로 기체수소화 반응 및 전기화학적 수소화 반응특성을 조사하였다. 적절한 합금설계를 통하여 제조한 각 합금을 분말로 파쇄하여 기체수소화 반응시의 등온 압력-조성곡선(P-C-T곡선)을 측정하였다. 이로부터 기체수소화 반응특성이 우수한 합금에 대해서는 개방형 cell을 이용하여 충·방전특성을 조사하였다. 또 충·방전용량이 비교적 높게 나타난 합금들은 활성화 특성, 충·방전속도 의존성 및 온도 의존성, 사이클특성등을 체계적으로 조사하여 충전지용 고용량 수소저장합금을 제조하기 위한 자료를 얻고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 전극제조

본 연구에서는 Zr-based Laves phase계 합금 중에서 수소저장용량이 클 것으로 예상되는 ZrMn₂, ZrV₂, ZrCr₂를 기본조성으로 하고, 여기에 다른 합금원소를 적당량 치환한 다원계 합금을 제조하였다. ZrMn₂, ZrV₂, ZrCr₂계 합금은 수소평형압력이 지나치게 낮으므로 Zr 대신에 Ti로 일부 치환하고, 전기화학적 반응특성을 향상시키기 위해서 Mn, V, Cr의 일부를 Ni로 대체하였으며, 또 합금원소의 영향을 비교하기 위해 Mn, V, Cr을 상호 치환하거나 Ni을 Co, Fe, Al, Cr등으로 치환하여 합금을 다원화 하였다. Fig. 1은 Zr-based Laves phase계 합금의 합금설계 원리를 간단히 나타낸 흐름도이다.

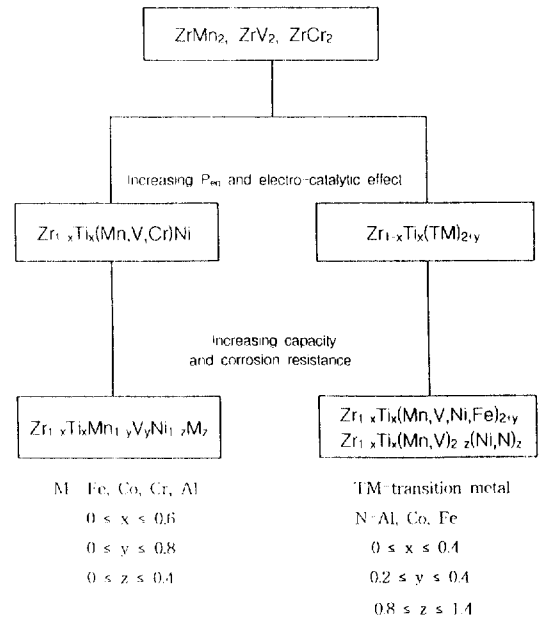


Fig. 1. Block diagram for alloy design of Zr-based Laves phase alloys.

위와 같은 방법으로 결정된 조성의 합금을 15g씩 진공 아-크용해로를 이용하여 용해하였으며, 균질성을 높이기 위해서 3회씩 뒤집어가면서 재용해하였

다. 합금의 제조에 사용한 원료금속은 99.6%이상의 스폰지 Zr 및 스폰지 Ti, 99.9%이상의 전해 Fe, 전해 Ni 및 전해 Cr, 99%이상의 전해 Mn, V 및 Al이었다.

용해한 시료들은 균질성을 더욱 향상시키기 위하여 10^{-3} torr의 진공 석영 캡슐에 봉입하여 1050°C, 12시간 동안 균질화 열처리를 하였다. Button 형태의 시료를 공기중에서 -325mesh 크기로 분쇄하여 P-C-T의 측정과 전극제조에 이용하였고, 그 일부를 X-선 회절 시험에 사용하였다.

전극제조용 합금분말은 표면에 Cu를 화학도금하여 마이크로캡슐화 하였다. Cu도금한 분말과 결합제인 PTFE 10wt%를 충분히 균일하게 혼합한 후 4ton/cm²의 압력으로 가압성형하였다. 이 때 전극시편의 형상은 직경 8mmφ, 두께 0.5mm의 원판상으로 하였으며, 냉간성형한 전극은 340°C 수소분위기하에서 15분간 유지하여 결합제인 PTFE를 소결하여 충·방전 실험에 사용하였다.

2.2 실험방법

본 연구에서 제조한 각 합금 시료에 대해서 잘 알려진 고압형 Sievert장치를 이용하여 수소저장합금의 수소흡수·방출과정에 대한 등온 압력-조성곡선 (pressure-composition isotherm)을 측정하였고, 이로 부터 평형압과 최대수소흡수량을 구하였다.

Fig. 2 (a), (b)는 각각 본 연구에서 이용한 충·방전 실험장치의 구성도와 측정 cell의 상세도를 나타낸 것이다. 모든 충·방전 실험은 정전류의 조건 하에서 실시하였으며, potentio/galvanostat와 프로그램 기능을 내장하는 전지 충·방전장치(IMACE MRV-341B)와 컴퓨터를 연결하여 충·방전전류, 충전시간, 휴지시간 및 충·방전 종료전압등을 임의로 설정할 수 있도록 하였다. 개방형 cell의 용기는 pyrex glass로 만들었고, cathode실과 anode실은 다공성 유리필터로 분리시켜 전극반응이 서로 영향을 미치지 않도록 하였다. Ni극은 시중에 판매되는 Ni/Cd전지에서 과산화니켈(NiOOH)극을 분리하여 MH극 용량의 2배 이상이 되도록 절단하여 사용하였다. 분극전위를 측정하기 위한 참조전극(reference electrode)

으로는 자체 제작한 Hg/HgO전극을, 전해액은 6M KOH용액을 사용하였다.

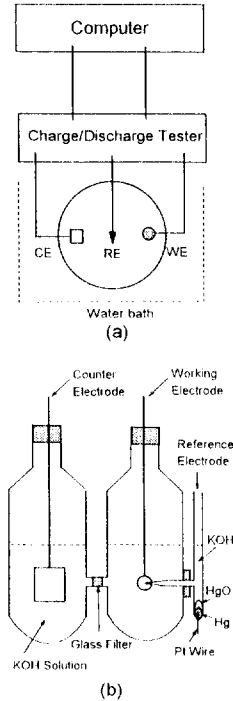


Fig. 2. Schematic diagram of cell assembly and details of the cell for measuring electrode characteristics.

충·방전특성을 조사하기 위한 실험의 조건은 다음과 같이 하였다. MH전극의 충전 및 방전전류는 50~300mA/g의 범위에서 변화시켰으며, 충전은 합금의 이론적 용량의 150%, 방전은 MH전극의 분극전위가 -0.7V(vs. Hg/HgO)로 될때 까지로 하고 각각의 충·방전사이에서 휴지시간을 5분씩 두었다. 온도의 영향을 조사하는 경우를 제외한 모든 실험에서 온도는 50°C로 일정하게 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 합금의 결정구조 및 P-C-T특성

본 연구에서 제조한 합금시료는 결정구조등을 조사하기 위하여 분말 X-선 회절시험을 행하였다. 그 중 몇 종류의 대표적인 합금들의 X-선 회절패턴을 Fig. 3에 나타내었다. 이들 패턴을 분석한 결과, 대부분 MgCu₂형 C-14육방구조의 단일상을 가짐을 확인하였다.

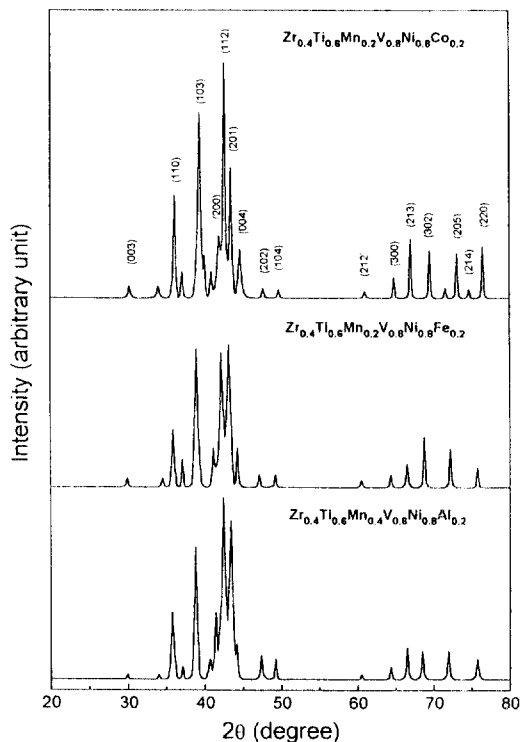


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of some samples.

모든 합금시료에 대해서 등은 압력-조성곡선(P-C 곡선)을 조사하였으며, 그 중 대표적인 몇 합금들의 등은 압력-조성곡선을 Fig. 4에 나타내었다. Zr_{1-x}Ti_xMn_{1-y}V_yNi_{1-z}M_z계 합금의 경우, Zr에 대한 Ti의 치환량이 증가함에 따라 수소흡수·방출 평형압력이 증가하고, 최대수소흡수량[H/F]이 약간씩 감소하였다. 그리고 Ti의 치환량이 증가할수록 P-C곡선의 경사가 커졌으며, 특히 x ≥ 0.5일때 경사가 크게 나타났다. Zr에 대한 Ti의 치환량이 증가할수록 수소평

형압이 증가하는 것은 Ti의 수소화물의 안정성($\Delta H_f^\circ(\text{TiH}_2) = -32 \text{ kcal/mol} \cdot \text{H}_2$)이 Zr($\Delta H_f^\circ(\text{ZrH}_2) = -45 \text{ kcal/mol} \cdot \text{H}_2$)에 비해서 훨씬 낮기 때문이며, 최대수소흡수량이 감소하는 것은 Zr의 원자반경(1.602 Å)에 비해 Ti의 원자반경(1.462 Å)이 8%정도 작기 때문에 격자상수가 감소하기 때문이다. 또한 Mn에 대한 V의 치환량이 증가함에 따라 수소흡수·방출 평형압이 다소 감소하고, 최대수소흡수량은 증가하고 있다. 이러한 현상은 V의 원자반경(1.346 Å)이 Mn의 원자반경(1.254 Å)보다 훨씬 크기 때문에 Mn을 V로 치환함에 따라 합금의 격자상수가 증가하여 수소저장량이 증가하고, V($\Delta H_f^\circ(\text{VH}_2) = -8.8 \text{ kcal/mol} \cdot \text{H}_2$)이 Mn($\Delta H_f^\circ(\text{MnH}_2) = -1.2 \text{ kcal/mol} \cdot \text{H}_2$)에 비해 수소화물의 안정성이 크기 때문에 평형압이 감소하는 것으로 생각된다.

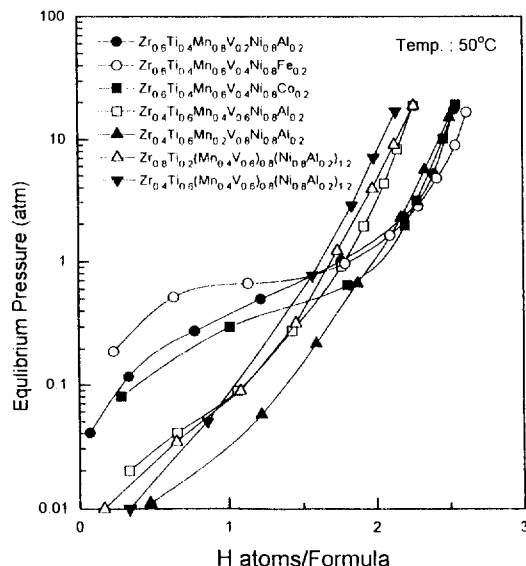


Fig. 4. Comparison of P-C isotherms for the hydrogen absorption of some Zr-based Laves phase alloys.

3.2 총·방전용량에 미치는 합금원소의 영향

본 실험에서 구해진 각 합금의 실제 전기화학적

방전용량을 Table 1에 나타내었다. Table 1에는 각 합금의 이론적 충전용량도 함께 표시하였는데, 이론적 충전용량은 등은 압력-조성곡선으로부터 구한 최대 수소흡수량으로부터 (1)식¹⁴⁾을 이용하여 이론적 전 기용량으로 환산한 값이다.

$$\text{Theoretical Capacity(mAh/g)} = nF/W$$

$$\dots\dots\dots(1)$$

여기서 n은 최대수소흡수량(H/F), F는 Faraday상 수(96,487C=26.8×10³mAh), W는 합금의 화학식량 (formula weight(g))이다.

Table 1. Comparison of the plateau pressures, theoretical capacities and electrochemical discharge capacities of the Zr-based Laves phase alloys.

Composition	Hydrogen Capacity (H/F),50°C	Theoretical Capacity (mAh/g)	Electrical Capacity(mAh/g) [Ic=100mA/g, Id=50mA/g] at 10th cycle, 50°C
Zr _{0.8} Ti _{0.2} Mn _{0.8} V _{0.2} Ni _{0.8} Fe _{0.2}	2.79	383	4
Zr _{0.8} Ti _{0.2} Mn _{0.4} V _{0.6} Ni _{0.8} Fe _{0.2}	2.85	395	26
Zr _{0.6} Ti _{0.4} Mn _{0.8} V _{0.2} Ni _{0.8} Fe _{0.2}	2.51	363	184
Zr _{0.6} Ti _{0.4} Mn _{0.6} V _{0.4} Ni _{0.8} Fe _{0.2}	2.62	379	130
Zr _{0.6} Ti _{0.4} Mn _{0.4} V _{0.6} Ni _{0.8} Fe _{0.2}	2.60	374	226
Zr _{0.6} Ti _{0.4} Mn _{0.2} V _{0.7} Ni _{0.8} Fe _{0.3}	2.41	351	158
Zr _{0.5} Ti _{0.5} Mn _{0.4} V _{0.6} Ni _{0.8} Fe _{0.2}	2.43	361	220
Zr _{0.4} Ti _{0.6} Mn _{0.8} V _{0.2} Ni _{0.8} Fe _{0.2}	2.00	306	107
Zr _{0.4} Ti _{0.6} Mn _{0.4} V _{0.6} Ni _{0.8} Fe _{0.2}	2.70	412	385
Zr _{0.4} Ti _{0.6} Mn _{0.4} V _{0.6} Ni _{0.6} Fe _{0.4}	2.00	306	289
Zr _{0.4} Ti _{0.6} Mn _{0.2} V _{0.8} Ni _{0.8} Fe _{0.2}	2.54	390	326
Zr _{0.6} Ti _{0.4} Mn _{0.8} V _{0.2} Ni _{0.8} Al _{0.2}	2.53	364	205
Zr _{0.6} Ti _{0.4} Mn _{0.4} V _{0.6} Ni _{0.8} Al _{0.2}	2.66	396	210
Zr _{0.5} Ti _{0.5} Mn _{0.6} V _{0.4} Ni _{0.8} Al _{0.2}	2.40	367	316
Zr _{0.5} Ti _{0.5} Mn _{0.4} V _{0.6} Ni _{0.8} Al _{0.2}	2.45	376	250
Zr _{0.4} Ti _{0.6} Mn _{0.4} V _{0.6} Ni _{0.8} Al _{0.2}	2.26	356	328
Zr _{0.4} Ti _{0.6} Mn _{0.3} V _{0.7} Ni _{0.8} Al _{0.2}	2.48	392	240
Zr _{0.4} Ti _{0.6} Mn _{0.2} V _{0.8} Ni _{0.8} Al _{0.2}	2.50	396	200
Zr _{0.6} Ti _{0.4} Mn _{0.6} V _{0.4} Ni _{0.8} Co _{0.2}	2.56	369	170
Zr _{0.6} Ti _{0.4} Mn _{0.6} V _{0.4} Ni _{0.6} Co _{0.4}	2.45	333	160
Zr _{0.5} Ti _{0.5} Mn _{0.4} V _{0.6} Ni _{0.8} Co _{0.2}	2.35	348	190
Zr _{0.5} Ti _{0.5} Mn _{0.4} V _{0.6} Ni _{0.6} Co _{0.4}	2.30	341	333
Zr _{0.4} Ti _{0.6} Mn _{0.4} V _{0.6} Ni _{0.6} Co _{0.4}	2.10	319	200
Zr _{0.4} Ti _{0.6} Mn _{0.2} V _{0.8} Ni _{0.8} Co _{0.2}	2.43	371	281
Zr _{0.8} Ti _{0.2} (Mn _{0.15} V _{0.25} Ni _{0.4} Fe _{0.2}) _{2.2}	2.21	289	178
Zr _{0.8} Ti _{0.2} (Mn _{0.15} V _{0.25} Ni _{0.4} Fe _{0.2}) _{2.4}	2.00	249	178
Zr _{0.8} Ti _{0.2} (Mn _{0.1} V _{0.35} Ni _{0.4} Fe _{0.15}) _{2.2}	2.50	343	90
Zr _{0.8} Ti _{0.2} (Mn _{0.1} V _{0.35} Ni _{0.4} Fe _{0.15}) _{2.4}	2.25	292	210
Zr _{0.6} Ti _{0.4} (Mn _{0.15} V _{0.25} Ni _{0.4} Fe _{0.2}) _{2.2}	2.00	262	180
Zr _{0.6} Ti _{0.4} (Mn _{0.15} V _{0.25} Ni _{0.4} Fe _{0.2}) _{2.4}	1.70	211	117
Zr _{0.6} Ti _{0.4} (Mn _{0.1} V _{0.35} Ni _{0.4} Fe _{0.15}) _{2.2}	2.25	307	293
Zr _{0.6} Ti _{0.4} (Mn _{0.1} V _{0.35} Ni _{0.4} Fe _{0.15}) _{2.4}	1.90	245	180
Zr _{0.8} Ti _{0.2} (Mn _{0.4} V _{0.6}) _{0.8} (Ni _{0.8} Al _{0.2}) _{1.2}	2.26	323	120
Zr _{0.8} Ti _{0.2} (Mn _{0.4} V _{0.6}) _{0.7} (Ni _{0.8} Al _{0.2}) _{1.3}	2.25	309	60
Zr _{0.8} Ti _{0.2} (Mn _{0.4} V _{0.6}) _{0.6} (Ni _{0.8} Al _{0.2}) _{1.4}	2.93	400	250
Zr _{0.6} Ti _{0.4} (Mn _{0.4} V _{0.6}) _{0.8} (Ni _{0.8} Al _{0.2}) _{1.2}	2.28	342	180
Zr _{0.4} Ti _{0.6} (Mn _{0.4} V _{0.6}) _{1.2} (Ni _{0.8} Al _{0.2}) _{0.8}	2.50	394	260
Zr _{0.4} Ti _{0.6} (Mn _{0.4} V _{0.6}) _{1.1} (Ni _{0.8} Al _{0.2}) _{0.9}	2.20	347	250
Zr _{0.4} Ti _{0.6} (Mn _{0.4} V _{0.6}) _{0.9} (Ni _{0.8} Al _{0.2}) _{1.1}	2.25	354	270
Zr _{0.4} Ti _{0.6} (Mn _{0.4} V _{0.6}) _{0.8} (Ni _{0.8} Al _{0.2}) _{1.2}	2.14	337	270

Table 1을 보면, 모든 합금들의 실제 전기화학적 방전용량이 이론 충전량보다 더 낮게 나타나고 있으며, $Zr_{1-x}Ti_xMn_{1-y}V_yNi_{1-z}M_z$ ($M=Al, Co, Cr, Fe$)계와 $Zr_{1-x}Ti_x(Mn, V)_{2-z}(Ni, N)_z$ ($N=Al, Co$)계 합금 및 $Zr_{1-x}Ti_x(Mn, V, Ni, Fe)_{2+y}$ 계 합금들은 $x \leq 0.2$ 일때 전기화학적 방전용량이 이론충전량에 비해서 매우 낮게 나타났다. 그러나 $0.4 \leq x \leq 0.6$ 일때는 비교적 큰 방전용량을 가지는 합금들이 많이 나타나고 있다. 특히, $Zr_{0.4}Ti_{0.6}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.8}Fe_{0.2}$, $Zr_{0.4}Ti_{0.6}Mn_{0.2}V_{0.8}Ni_{0.8}Fe_{0.2}$, $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.6}V_{0.4}Ni_{0.8}Al_{0.2}$, $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.6}Co_{0.4}$ 은 각각 385, 326, 316, 333mAh/g의 매우 큰 방전용량을 보이고 있다. $Zr_{1-x}Ti_x(Mn, V, Ni, Fe)_{2+y}$ 계 합금의 경우에는 화학양론적 조성을 가지는 합금들에 비해서 이론충전량이 감소하였기 때문에, 방전용량의 증가에 한계가 있는 것으로 보인다. 이 합금들의 수소평형압은 모두 전기화학적 충·방전이 가능한 영역에 있기 때문에, 이론충전량과 방전용량의 차이가 합금에 따라 달라지는 것은 수소평형압 이외의 다른 요인들에 의해 설명되어야 한다고 생각된다. 기체수소화 반응과는 달리 전기화학적 충·방전은, 전해질내에서 이루어지고 그 반응기구가 매우 복잡하지만, 전체적으로는 합금의 표면상태와 합금내에서의 수소확산속도가 매우 중요한 요인으로 작용할 것이다. 합금표면에 생성된 부동태 피막등으로 인해 표면의 촉매활성이 감소하고 또 합금내부로의 수소확산이 방해 받는다면, 충전효율이 저하되어 방전용량이 감소하게 된다. 그러나 국부적으로라도 촉매 특성이 우수한 상이 존재하게 된다면 충전효율은 향상될 것이므로 방전용량이 증가할 것이다.

$Zr_{1-x}Ti_xMn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.8}Al_{0.2}$ 합금에서 Zr을 Ti로 일부 치환했을때 그 치환량에 따른 이론충전용량과 실제 전기화학적 방전용량을 Fig. 5에 나타내었다. $0.4 \leq x \leq 0.6$ 의 조성범위내에서 x값에 따른 이론충전용량(theoretical charge capacity)의 변화는 거의 없지만, 전기화학적 방전용량은 x가 증가함에 따라 크게 증가하고 있다. 이것은 Zr량이 증가할수록 최대수소흡수량은 조금 증가하지만, 흡수된 수소가 매우 안정한 수소화합물을 형성함으로써 방출이 어렵게 되고, 합금내부의 잔류수소량이 증가하여 방전효율이 떨어지기

때문이라 생각된다.

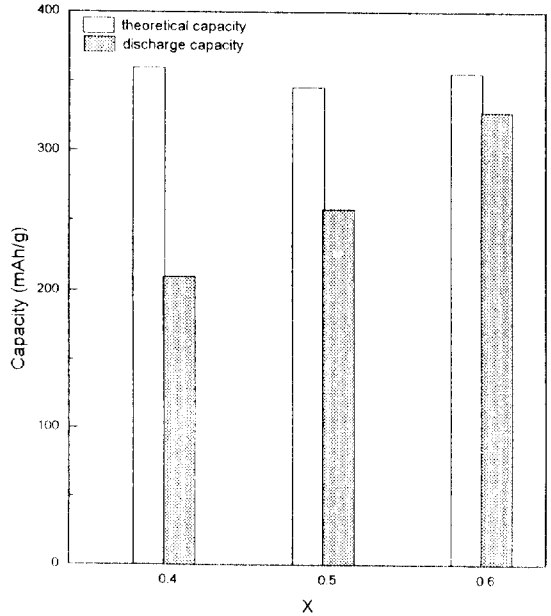


Fig. 5. Theoretical capacities and discharge capacities with x for $Zr_{1-x}Ti_xMn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.8}Al_{0.2}$ system. (charge ; 100mA/g, 6hrs, discharge ; 50mA/g(-0.7V vs. Hg/HgO))

Fig. 6은 $Zr_{0.4}Ti_{0.6}Mn_{1-y}V_yNi_{0.8}Al_{0.2}$ 합금에서 Mn을 V으로 일부 치환하였을때 치환량에 따른 이론충전량 및 실제 전기화학적 방전용량을 비교해서 나타낸 것이다. y가 증가함에 따라 이론충전량은 다소 증가하지만, 실제 전기화학적 방전용량은 오히려 크게 감소하고 있다. 이것은 V의 원자반경이 Mn보다 크기 때문에 y가 증가할수록 합금의 격자상수를 증가시켜 수소화물이 안정화 되므로 방전후의 잔류수소량이 증가하기 때문이라 생각된다.

$Zr_{0.4}Ti_{0.6}(Mn_{0.6}V_{0.4})_{0.8+z}(Ni_{0.8}Al_{0.2})_{1.2-z}$ 계 합금에서 z를 변화시켰을 때 이론충전용량 및 실제 전기화학적 방전용량을 비교해본 결과, Fig. 7과 같이 나타났다. z값이 증가함에 따라 이론충전용량은 증가하는 경향을 보이나, 실제의 전기화학적 충·방전시에는 z가 0.2일때 가장 높은 방전용량을 나타내고 있다. 0.2를

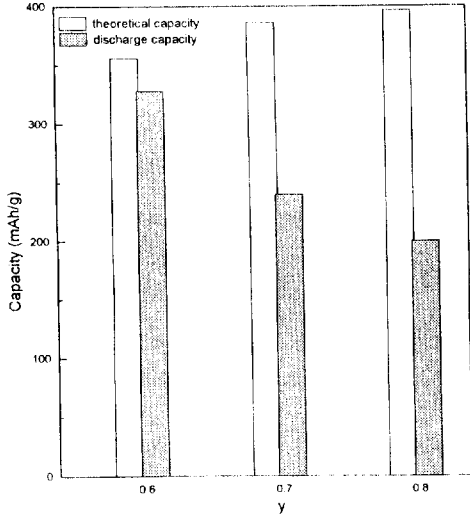


Fig. 6. Theoretical capacities and discharge capacities with y for $Zr_{0.4}Ti_{0.6}Mn_{1-y}V_yNi_{0.8}Al_{0.2}$ system. (charge ; 100mA/g, 6hrs, discharge ; 50mA/g(-0.7V vs. Hg/HgO))

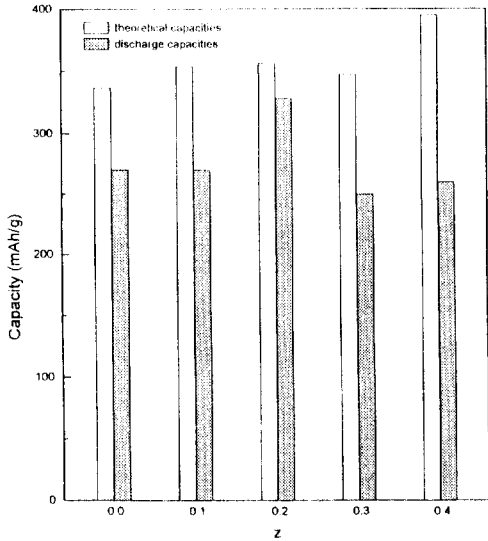


Fig. 7. Theoretical capacities and discharge capacities with z for $Zr_{0.4}Ti_{0.6}(Mn_{0.4}V_{0.6})_{0.8+z}(Ni_{0.8}Al_{0.2})_{1.2-z}$ system. (charge ; 100mA/g, 6 hrs, discharge ; 50mA/g(-0.7V vs. Hg/HgO))

기준으로 z값이 감소할때는 수소평형압이 너무 높아 지므로 충전이 곤란하게 되어 방전용량이 저하하고, z값이 증가할때는 Mn과 V의 격자상수가 Ni보다 훨씬 크기 때문에 수소흡수량은 다소 증가하지만 수소평형압이 낮아지고 전기화학적 반응의 촉매역할을 하는 Ni의 양이 상대적으로 감소되기 때문에 충·방전효율이 떨어져서 방전용량이 감소한다고 생각된다.

Fig. 8은 $Zr_{1-x}Ti_x(Mn, V, Ni, Fe)_{2+y}$ 계 합금에서 y의 변화에 따른 이론 충전용량과 전기화학적 방전용량을 비교해서 나타낸 것이다. (a)와 (b)를 보면, y가 증가함에 따라 이론 충전용량은 감소하지만, 방전효율이 증가하여 방전용량은 오히려 증가한다. 그러나 (c)와 (d)의 경우는 y의 증가에 따라 이론 충전용량과 함께 전기화학적 방전용량도 감소하고 있다.

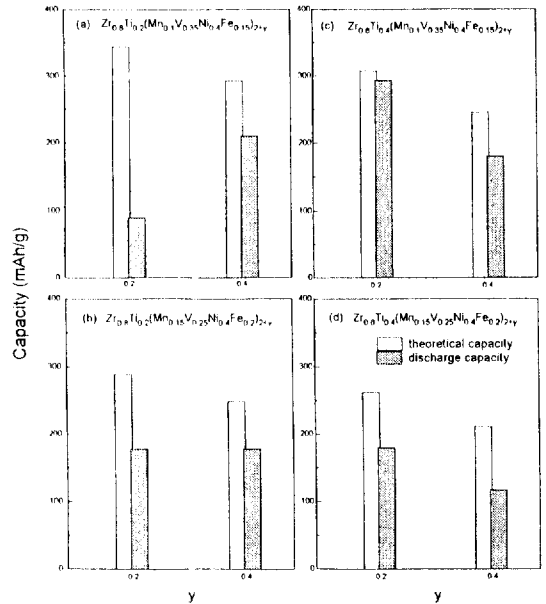


Fig. 8. Theoretical capacities and discharge capacities with y for $Zr_{1-x}Ti_x(Mn, V, Ni, Fe)_{2+y}$ system. (charge ; 100mA/g, 6hrs, discharge ; 50mA/g(-0.7V vs. Hg/HgO))

3.3 충·방전특성

본 연구에서 제조한 Zr계 라-배상 합금중에서 전

기화학적 방전용량이 비교적 높은 합금에 대해서 충·방전 특성을 체계적으로 조사하였다. Fig. 9는 $Zr_{0.6}Ti_{0.4}Mn_{1-y}V_yNi_{0.8}M_{0.2}$ 계 합금의 일부에 대해 충·방전 사이클에 따른 방전용량의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 9에 나타낸 세합금 모두 첫 사이클부터 높은 방전용량을 보이고 있으며, 5사이클 이내에 완전히 활성화 됨을 알 수 있다. 이전의 연구에 의하면, Zr-based 합금은 일반적으로 초기활성화가 상당히 어렵다고 보고되고 있다¹⁵⁾. 이러한 활성화 특성을 개선하기 위한 방법으로는 전극을 구성한 후에 수소가스의 흡수·방출을 반복하는 방법¹⁶⁾, 합금전극을 알칼리 전해액에 장시간 침지하거나 anode분극처리를 하여 합금표면에 anode산화피막을 생성시키는 방법¹⁷⁻¹⁹⁾, 합금제조시 소량의 La등을 첨가하는 방법^{20,21)} 등이 효과적인 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구결과, $Zr_{1-x}Ti_xMn_{1-y}V_yNi_{1-z}M_z$ 계 합금에서 $0.4 \leq x \leq 0.6$ 인 조성범위에 있는 합금은 5사이클 이내에 완전히 활성화되어 그 이후에는 일정한 방전용량을 보였다. 따라

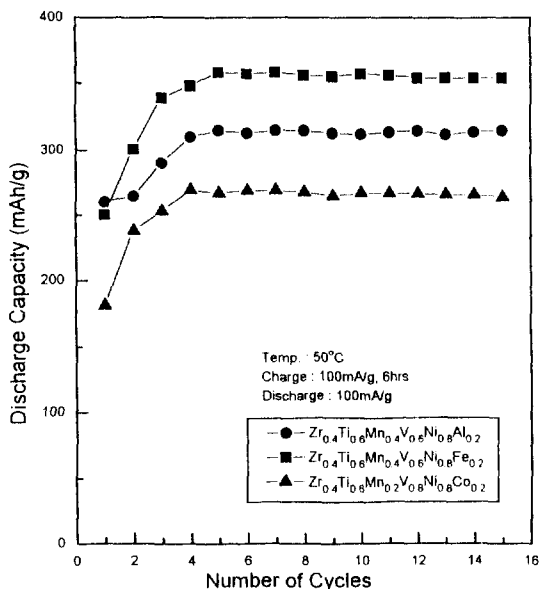


Fig. 9. Variation of the discharge capacities with the number of charge/discharge cycles for some alloy electrodes.

서 합금의 설계가 적절히 이루어 진다면, 수소저장 합금전극의 활성화 특성을 획기적으로 개선할 수 있다고 판단된다.

Fig. 10은 충전전류밀도에 따른 방전용량의 변화 즉, 충전속도가 방전용량에 미치는 영향을 조사한 것이다. 그림에 나타낸 합금들의 경우에는 충전전류 밀도가 증가함에 따라 방전용량이 약간씩 감소하지만 그 영향이 그다지 크지 않다. 일반적으로 Zr-based 합금은 합금내 수소확산속도가 느리기 때문에 충전전류밀도가 증가하면, 충전효율의 저하에 의해 방전용량이 크게 감소하는 것으로 알려져 있으나, Zr 대신에 Ti로 다량 치환한 합금의 경우에는 충전속도의 증가에 따른 충전효율의 감소를 줄일 수 있음을 알 수 있다.

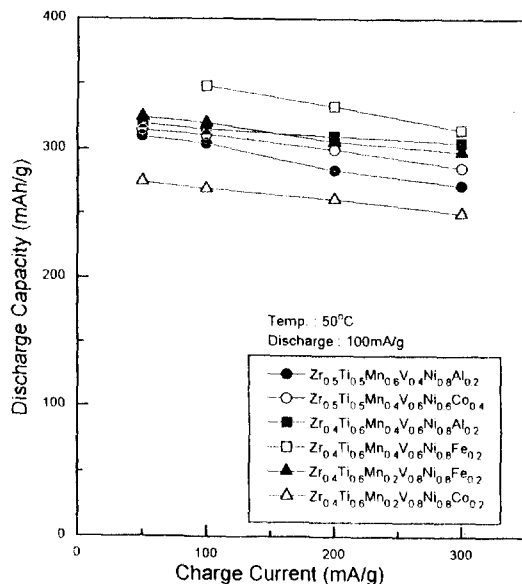


Fig. 10. Changes of discharge capacity with charge current for some alloy electrodes.

고전류로 방전할 경우 합금내 잔류수소는 전류밀도가 증가할수록 증가하는 것으로 알려져 있다. 따라서 고속방전을 요하는 전지에서는 수소확산계수가 큰 합금이 적당할 것으로 생각된다. Fig. 11은 여러

시료에 대해서 방전전류밀도에 따른 방전용량의 변화를 나타낸 것이다. 그림에 나타낸 합금들은 모두 방전효율이 비교적 우수한 것으로 보인다. 특히, $Zr_{0.4}Ti_{0.6}Mn_{0.2}V_{0.8}Ni_{0.8}Fe_{0.2}$ 와 $Zr_{0.4}Ti_{0.6}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.8}Al_{0.2}$ 등은 300mA/g의 방전전류밀도에서의 방전용량이 50 mA/g에서의 값에 대해 90%이상의 높은 방전효율을 보이고 있다. 이것은 Zr에 대한 Ti의 치환량이 증가함에 따라 합금내 수소확산속도가 증가되었기 때문이라 생각되지만 확실한 원인에 대해서는 좀 더 깊은 연구가 필요하다고 본다.

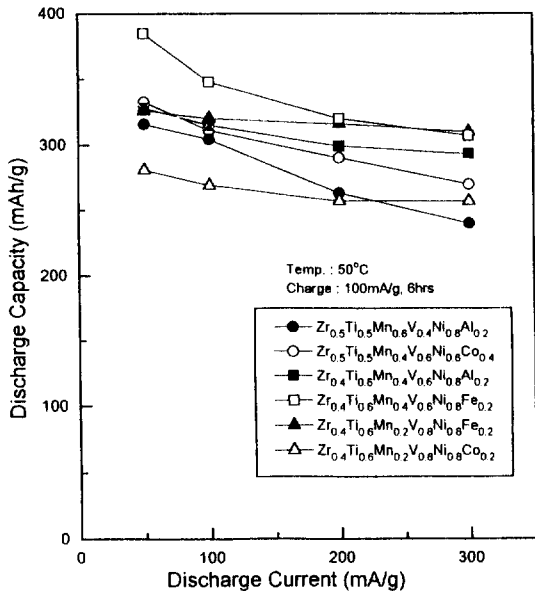


Fig. 11. Changes of discharge capacity with discharge current for some alloy electrodes.

Fig. 12에서는 여러합금에 대해서 온도변화에 따른 방전용량의 변화를 나타내었다. 30~70°C의 온도범위에서는 비교적 우수한 온도특성을 보이고 있으며, 50°C를 경계로 온도가 감소하거나 증가함에 따라 방전용량이 조금씩 감소하는 경향을 보이고 있다. 일반적으로 모든 수소저장합금의 전기화학적 충·방전 시 방전용량은 특정한 온도에서 최대치를 보이며, 합금에 따라 그 최대치가 나타나는 온도가 다르다.

이것은, 앞에서 설명한 바와 같이, 온도가 낮아질수록 분극이 증가하여 충전효율이 감소하게 되고, 온도가 너무 높으면 합금의 수소평형압이 높아져서 충·방전 도중에 자기방전이 심화되기 때문이다. 본 연구의 Zr계 라-베상 합금들은 $MmNi_5$ 계 합금에 비해서 최대방전용량을 나타내는 온도가 다소 높게 나타났다. 이것은 합금내 또는 표면의 부동태 피막을 통한 수소의 확산속도가 상대적으로 느리기 때문이라 생각된다. 김수령등¹³⁾은 $Zr(CrMnV)_{1.1}Ni$ 계 합금의 저온특성이 매우 우수하다고 보고하고 있는데, 그 이유는 합금 표면의 Mn과 V이 전해질내에서 쉽게 용해됨으로서 Ni이 표면에 더 많이 노출되어 유효표면적이 증가하고, 다공성 표면이 형성되기 때문에 합금내부로의 수소확산거리를 감소시키기 때문이라고 하였다. 본 연구에서 제조한 합금들의 경우에 있어서도 저온 방전특성이 비교적 우수할 것으로 생각된다.

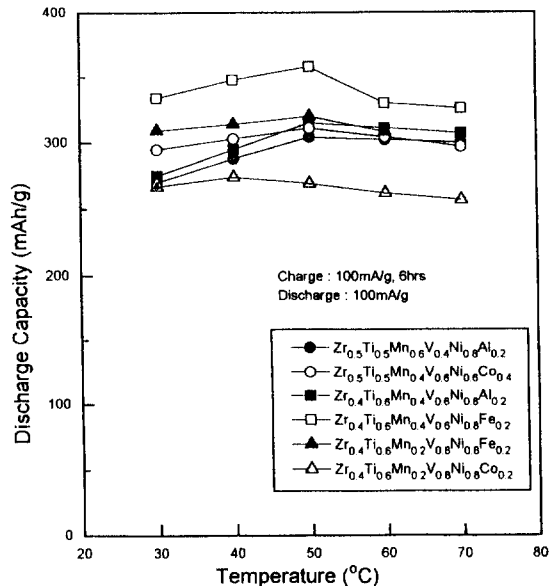


Fig. 12. Changes of discharge capacity with temperature for some alloy electrodes.

Fig. 13은 $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.6}Co_{0.4}$ 합금과 $Zr_{0.4}Ti_{0.6}Mn_{0.2}V_{0.8}Ni_{0.8}Fe_{0.2}$ 합금의 충·방전 싸이클에 따른

방전용량의 변화, 즉 사이클 특성을 나타낸 것이다. 두 합금 모두 5사이클까지 방전용량이 급격히 증가하여 활성화가 거의 완료된다. 그러나 30사이클 이후부터는 사이클 횟수가 증가함에 따라 방전용량이 서서히 감소하고 있다. 개방형 전지내에서 충·방전 사이클에 따라 방전용량이 감소하는 원인은 주로 미분화에 의한 합금분말의 탈락과 합금자체의 퇴화 및 전극표면 활성화의 감소에 의한 충·방전효율의 감소 등이라고 알려져 있다. 합금이 미분화 되어 탈락되는 것은 합금에 Si 등의 원소를 소량 첨가하거나 Cu도금 등의 방법에 의해서 어느 정도 해결할 수 있다고 알려져 있다. 또한 합금퇴화에 의한 방전용량의 감소는 전해질 용액내에서 안정한 합금원소를 선택함으로써 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 그러나 이런 합금 원소들은 대부분 활성화 특성, 온도특성과 충·방전 속도특성등을 저하시키기 때문에 다른 전극특성들과 사이클특성을 동시에 향상시키기란 어려운 것으로

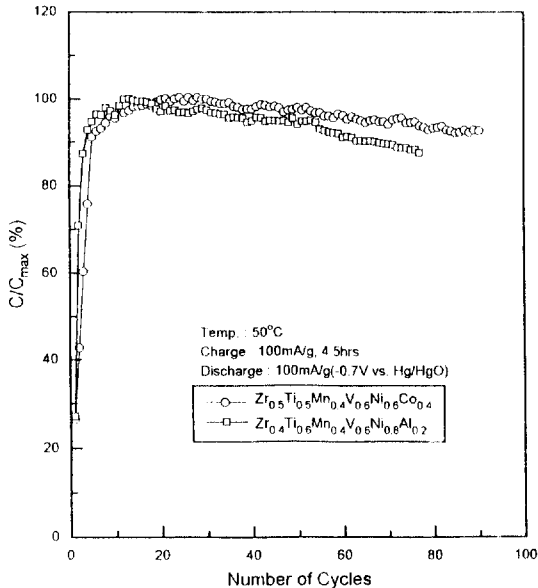


Fig. 13. Variation of the discharge capacities with the number of charge/discharge cycles for $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.6}Co_{0.4}$, $Zr_{0.4}Ti_{0.6}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.8}Al_{0.2}$ electrodes.

생각된다. $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.6}Co_{0.4}$ 합금과 $Zr_{0.4}Ti_{0.6}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.8}Al_{0.2}$ 합금은 각각 90사이클과 80사이클까지의 충·방전을 반복했을 때 최대 방전용량의 90% 이상의 비교적 양호한 상태를 유지하고 있다. 지금까지의 보고에 따르면 Zr에 대한 Ti의 치환량이 증가할수록 사이클수명이 급격히 나빠지는 것으로 알려져 있지만, 본 연구에서의 결과로부터 Zr에 대한 Ti의 치환량이 증가하더라도 적절한 다른 원소의 치환에 의해서 사이클 수명의 저하를 어느 정도 억제할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

고용량의 Ni/H₂ 축전지용 수소저장합금을 개발하기 위해서 Zr-based Laves phase계 합금인 $Zr_{1-x}Ti_xMn_{1-y}V_zNi_{1-z}M_2$ (M=Al, Co, Cr, Fe)계의 $0.4 \leq x \leq 0.6$ 인 합금을 중심으로 y와 z를 변화시켜 가면서 합금을 제조하여 P-C-T특성과 전기화학적 충·방전 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. x의 증가에 따라 합금의 격자상수는 감소하고, 평형압이 증가하며, 최대수소흡수량은 감소한다. 그러나 y가 증가하면, 합금의 격자상수가 증가하고 평형압과 최대수소흡수량은 감소한다.
2. $0.4 \leq x \leq 0.6$ 의 조성을 가지는 합금들은 $x \leq 0.2$ 인 합금들 보다 더 우수한 충·방전효율을 나타냈으며, 본 연구의 결과 높은 방전용량을 나타낸 합금은 다음과 같다.

Alloy Composition	Discharge Capacity(mAh/g)
$Zr_{0.4}Ti_{0.6}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.8}Fe_{0.2}$	385
$Zr_{0.4}Ti_{0.6}Mn_{0.2}V_{0.8}Ni_{0.8}Fe_{0.2}$	326
$Zr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.6}V_{0.4}Ni_{0.8}Al_{0.2}$	316
$Zr_{0.4}Ti_{0.6}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.8}Al_{0.2}$	328
$Zr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.6}Co_{0.4}$	333

3. $0.4 \leq x \leq 0.6$ 의 조성을 가지는 합금들은 활성화 특성이 우수하였으며, 특히 위 표에 나타낸 합금들

은 5사이클 이내에 완전히 활성화 되었다.

4. 위 표에 나타난 합금들은 모두 고속 충·방전 특성이 우수하였으며, 30°C~70°C 범위내에서는 온도 특성도 우수하게 나타났다.

5. 개방형 전지에서의 사이클 실험 결과, Zr에 대한 Ti의 치환량이 증가함에 따라 저하되는 사이클 특성은 적절한 합금원소의 치환에 의해서 향상시킬 수 있었다. $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.6}Co_{0.4}$ 합금들은 사이클 특성이 비교적 양호하였다.

후 기

이 논문은 1993년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야)에 의해 연구되었으며(원제: Ni/H₂ 축전지용 고용량 수소저장합금의 개발) 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. J. G. Willems ; Philips J. Res., 39(1984), 1
2. M. A. Fetcenko, S. Veckatesan, K. C. Hong and B. Reichman ; Power Sources, 12(1988), 411
3. 松本孝直, 中堀具介, 富田正仁, 田所幹朗, 野上光造 ; SANYO Tech. Review, 23(1991), 118
4. M. Kanda, M. Yamamoto, K. Kanno, Y. Satoh, H. Hayashida and M. Suzuki ; J. Less-Common Met., 172-174(1991), 1227
5. H. Ishikawa and T. Sakai ; 鐵と鋼, 第11號 (1989), 48
6. J. J. G. Willems and K. H. J. Buschow ; J. Less-Common Met., 129(1978), 119
7. A.H. Boonstra and T.N.M. Bernards ; J. Less-Common Met., 161(1990), 355
8. 生駒宗久, 梅尾良之, 川野博志, 柳原伸行, 伊藤康子, 松本功 ; 第27回電池討論會 要旨集, (1986), 89
9. H. Ogawa, M. Ikoma, H. Kawano and I. Matsumoto ; Power Sources, 12 (1988), 393
10. 澤春夫, 苦尾慎二郎, 古川淳 ; 電氣化學, 58 (1990), 862
11. 森脇良夫, 滿生孝治, 新谷明美, 岩城勉 ; 電氣化學, 57(1989), 488
12. H. Sawa and S. Wakao ; Mat. Trans. JIM, 31(1990), 487
13. 김수령 ; 한국과학기술원 박사학위논문, (1993)
14. Handbook of Batteries and Fuel Cells, ed. by D. Linden ; McGraw-Hill Book Company, (1984)
15. Y. Moriwaki, T. Gamo, H. Seri and T. Iwaki ; J. Less-Common Met., 172-174 (1991), 1121
16. M.A. Gutjahr, H. Buchner, K.D. Beccu and H. S offerer ; Power Souces, 4 (1973), 79
17. S. Wakao, H. Sawa and J. Furukawa ; J. Less-Common Met., 172-174(1991), 1219
18. H. Sawa, M. Ohta, H. Nakano and S. Wakao ; Zeit, fur Phys. Chem. Neue Folge, 164 (1989), 1527
19. S. Wakao, H. Sawa and J. Furukawa ; Int. Sym. on Metal Hydrogen System, Ganff, Alberta, Canada, September, (1990)
20. S.R. Kim and J. Y. Lee ; J. of Alloys and Compounds, 185(1992), L1-L4
21. M. Nogami, M. Tadokoro, M. Kimoto, Y. Chikano, T. Ise and N. Furukawa ; DENKI KAGAKU, 61(1993), 9