

Zr기 AB₂ Laves Phase 합금(Zr-V-Mn-Ni)의 조성에 따른 결정구조와 방전 특성

김인곤 · 정원섭* · 장대규** · 서창열** · 김원백**

동의대학교 재료공학과

*부산대학교 금속공학과

**한국자원연구소 자원활용·소재부

The Effect of Alloy Composition on the Microstructure and Discharge Characteristics of Zr-base Laves Phase Alloys (Zr-V-Mn-Ni)

Ingon Kim, Wonsub Jung*, Daekyu Jang**, Changyeoul Seo** and Wonbaek Kim**

Department of Materials Engineering, Donggeui University

**Department of Metallurgical Engineering, Pusan National University*

***Korea Institute of Geology, Mining and Materials*

초 록 니켈-수소화물전지의 음극재료로서 주목을 받고 있는 다원계 Zr기 Laves 합금의 조성에 따른 결정구조, 방전특성등을 조사하였다. 전극은 아크 용해한 합금을 분쇄한 분말과 PVA를 다공성 니켈 foam에 충전하여 제작하였고 충방전시험은 6M KOH 용액중에서 수행하였다. 대상 합금은 ZrNi₃를 기본조성으로 하여 이중 Ni의 일부를 V, Mn, Cr, Mo 또는 W로 치환한 삼원계 및 사원계 합금이였다. 이들 합금의 충방전 실험결과 ZrV_{0.5}Mn_{0.5}Ni_{1.0}의 경우가 260 mAh/g로 가장 높은 방전용량을 나타내었다. 이 합금의 방전용량은 방전전류밀도의 영향을 크게 받았으며 10 mA/g과 200 mA/g의 방전전류에서 각각 300 mAh/g와 150 mAh/g 이었다. 이 합금을 1100°C에서 열처리한 경우 저용량 방전시에는 방전용량의 변화가 거의 없었으나 수소의 확산이 율속이 될 것으로 생각되는 고율 방전시에서는 방전용량이 현저하게 감소하였다. 이러한 현상은 열처리에 의해 수소의 확산을 용이하게 해주는 격자결함이 감소하기 때문이 아닌가 생각된다.

Abstract The microstructure and discharge characteristics of Zr-base Laves phase alloys, one of the promising candidates for a negative electrode in Ni-MH batteries, were investigated. Alloys were made by arc melting. Electrodes were prepared by loading a mixture of the alloy powder and PVA binder into the porous nickel substrate. The charge-discharge of the electrode was conducted in 6 M KOH electrolyte. Based on the basic alloy formula of the ZrNi₃, various metals was partially substituted for the Ni. It was found that ZrV_{0.5}Mn_{0.5}Ni_{1.0} alloy exhibited the highest discharge capacity of 260mAh/g. The discharge capacity of this alloy varied significantly depending on the discharge capacity. They were 300 mAh/g and 150 mAh/g at discharge currents of 10 mA/g and 200 mA/g, respectively. Heat treatment of the alloy did not have an effect on the discharge capacity at the discharge current of 10 mA/g. However, at the high discharge current of 200 mA/g, it decreased significantly to 70 mAh/g. This discrepancy seems to be related to the decrease in the amounts of the lattice defects during the heat treatment, which may serve as short circuit path for the hydrogen diffusion.

1. 서 론

최근의 휴대용 전자기기(휴대폰, 노트북 PC, 캠코더 등)는 급속한 소형화 및 경량화

추세에 있으며 이를 위해서는 장착되는 이차 전지의 소형화 및 고에너지 밀도화가 필수적이다. 니켈-수소화물 전지는 이러한 요구조건에 부응하는 전지로 1990년 상용화가 이루어

진 후 그 수요가 급신장하는 추세에 있다. 니켈-수소화물 전지는 고용량, 장수명 그리고 과충전 및 과방전, 고율충방전 특성등이 기존의 니켈-카드뮴 전지에 비해 우수하다. 특히 카드뮴으로 인한 니켈-카드뮴 폐전지의 공해 문제를 해결할 수 있을 뿐 아니라, 사용 전압도 니켈-카드뮴 전지와 같아서 호환성에도 큰 문제가 없다는 장점을 가지고 있어 새로운 민수용 전지로 각광을 받고 있다.

지금까지 니켈-금속 수소화물 전지에 사용되어 온 수소흡장합금은 주로 LaNi_5 및 MmNi_5 를 기본으로 한 AB_5 형 합금이었으나 최근에는 보다 고용량을 목적으로 ZrMn_2 , ZrV_2 , ZrCr_2 등 Zr기 AB_2 Laves Phase 합금이 전극 재료로 주목을 받고 있다. 이들 중 ZrV_2 는 가장 높은 수소흡장량을 가지므로 전극 재료로 사용하기 위한 많은 연구가 이루어지고 있다. 그러나 이 합금은 수소화물 생성 열($|\Delta H|$)이 너무 높기 때문에 흡장된 수소의 방출이 어려워 방전 전기용량이 매우 낮다. 따라서 이 자체로는 전극으로 사용할 수 없고 B site 원자의 일부를 Ni, Mn, Cr, Co, Fe 등의 다른 원소로 치환하여 다원계 합금으로 만들어 $|\Delta H|$ 값을 낮추려는 연구가 활발히 진행되고 있으며 그 결과 약 400 mAh/g의 높은 전기 용량을 갖는 합금도 보고되어 있다⁽¹⁻⁶⁾. 그러나 이 합금은 고율충방전, 활성화 및 고온 특성 등이 현재 가장 많이 사용되고 있는 AB_5 형에는 미치지 못하고 있어 실용화를 위한 걸림돌이 되고 있다.

본 연구에서는 Zr기 AB_2 합금의 충방전 특성 특히 방전용량에 미치는 첨가원소 영향을 조사하기 위해 먼저 ZrNi_2 를 기본 조성으로 설정하였다. 이 합금에서 B site의 Ni의 일부를 다른 한 원소로 치환한 $\text{ZrM}_x\text{Ni}_{2-x}$ 3원계 합금(M=V, Mn, Cr, Co, W)에 대한 결정구조와 방전 특성을 조사하였다. 그리고 더 나아가 V과 Mn을 동시에 함유하는 4원계 $\text{ZrV}_x\text{Mn}_{2-x}$ 합금에 대한 조성의 최적화를 연구하였으며, 또한 일부 합금에 대해서는 방전특성과 열처리 효과도 조사하였다.

2. 실험 방법

음극제조

합금은 해당금속을 원하는 조성으로 혼합한

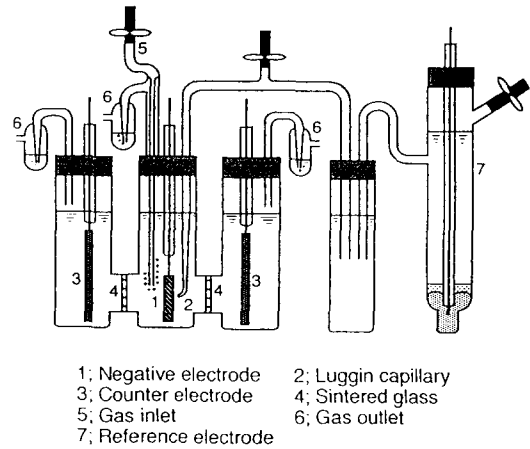


Fig. 1. Schematic representation of the experimental cell assembly.

후 아르곤분위기에서 아크 용해하여 버튼형태의 잉고트로 제조하였다. 합금원소들 중에서 Mn의 용해시 휘발손실을 줄이기 위하여 로내에 아르곤을 1.2 기압 채워 용해하였다. 분말은 아르곤가스로 충전된 glove box내에서 잉고트를 분쇄하여 만들었으며 체로 106~125 μm 크기의 입자를 선별하였다. 이 합금분말 100mg과 polyvinyl alcohol(4.44 wt% PVA) 44.6 μl 를 혼합하여 다공질의 니켈 foam (25mm \times 10mm)에 충전한 후 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 진공 건조하였다. 이것을 40mm \times 10mm 크기의 다공질 Ni foam으로 싸서 1200 kgf/cm²의 압력으로 가압 성형하였으며 Ni 선을 spot welding하여 전극으로 사용하였다.

전극 특성

전극의 충방전 측정장치를 위한 전해조의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보듯이 전해조는 파이렉스로 만든 3개의 셀로 구성되어 H형 모양을 하고 있고, 각 셀은 glass filter로 연결하였다. 전해액은 6 M KOH를 사용하였고 cell의 온도는 항온조를 사용하여 30 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였다. 음극은 cell의 중앙에 N_2 가스 주입용 관과 함께 배치하였다. 양극은 음극에 비해 용량이 매우 큰 수산화니켈전극판(20mm \times 40mm) 2개를 셀의 양쪽에 설치하여 셀의 용량이 음극에 의해 제한되도록 하였다. 기준전극은 Hg/HgO/6 M KOH 전극을 제작하여 사용하였다. 측정 전에 N_2 가스를 전해액 내에 약20분간 흘려주어 전해액의 용존산

소를 제거하였다.

충방전시험은 상용 충방전시험기(北斗電工製 HJ-201B型)를 사용하여 수행하였다. 측정 초기에 20mA(200 mAh/g)의 정전류로 2.5시간 충전하고 바로 10분간 휴식한 후 5 mA (50 mAh/g)의 정전류로 기준전극에 대하여 -0.5 V의 종지 전압이 될 때까지 방전하였다. 충방전 동안의 음극전위는 6 pen 기록계로 측정하였으며 이 결과로부터 합금의 조성에 따른 음극의 용량을 계산하였다.

시험결과 최대용량을 가졌던 ZrV_{0.5}Mn_{0.5}Ni 합금에 대해서는 방전 전류밀도를 변화시켜 용량변화와 열처리효과를 조사하였다. 충전조건은 앞의 조건과 동일하게 하였으며 방전전류의 경우 10, 20, 50, 100, 200 mA/g로 변화시켜서 용량을 측정하였다. 합금의 열처리는 아크 용해한 시편을 아르곤분위기에서 1100°C에서 8시간동안 하였고 열처리후 노냉하였다.

합금의 결정구조

합금의 결정구조는 20μm 이하의 분말을 취하여 XRD 회절곡선으로 조사하였다. hcp구조를 갖는 C14형의 합금은 (110), (103), (112), (201) 및 (004)면의 회절곡선으로부터 그리고 fcc구조의 C15형은 (220), (311), (222), (400), (331) 및 (420)면의 회절곡선으로부터 격자상수와 격자체적을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

ZrM_xNi_{2-x} 합금

Figure 2는 ZrNi₂를 기본조성으로 하여 Ni의 일부를 V, Mn, Cr, Mo 또는 W으로 치환한 ZrM_xNi_{2-x}, 3원계 합금의 X-선 회절곡선이다. 용해한 상태에서 이들합금은 fcc 구조를 갖는 C15형 Laves상이 주류를 이루고 있는 것으로 나타났으며 C15형 결정의 피크들을 Fig. 2의 (a)에 표시하였다. Table 1은 이들의 격자상수를 계산한 결과를 수록한 것이다.

Fig. 3은 ZrM_xNi_{2-x}합금(x=0.2)들의 방전 특성을 측정한 결과이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 이들 합금들의 초기용량은 낮으나 충방전 cycle이 진행됨에 따라서 방전용량이 포화치에 도달하고 있다. 이것은 전극 제조시 대기중 노출에 의한 합금의 산화나 흡착가스

Table 1. Lattice parameter and discharge capacity of ZrM_xNi_{2-x} alloys.

합 금	격자상수(Å)	방전용량 (mAh/g)
ZrV _{0.2} Ni _{1.8}	5.930	125
ZrV _{0.5} Ni _{1.5}	6.016	195
ZrMn _{0.2} Ni _{1.8}	5.897	128
ZrMn _{0.5} Ni _{1.5}	5.961	142
ZrCr _{0.2} Ni _{1.8}	5.918	91
ZrMo _{0.2} Ni _{1.8}	5.885	112
ZrW _{0.2} Ni _{1.8}	5.875	76

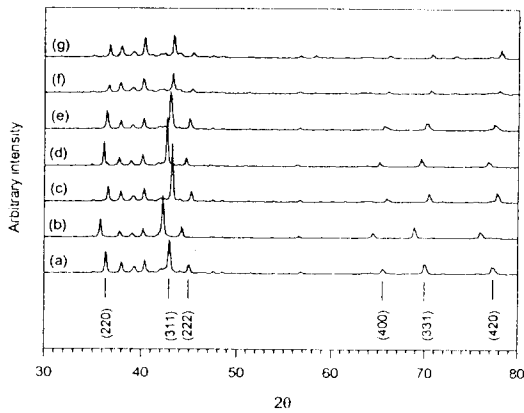


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of ZrM_xNi_{2-x} alloys. (a) V=0.2 (b) V=0.5 (c) Mn=0.2 (d) Mn=0.5 (e) Cr=0.2 (f) Mo=0.2 (g) W=0.2

등에 의한 피복층의 형성때문인 것으로 사료된다. 이러한 피복층은 초기 충전시 수소원자의 내부흡장을 어렵게 하며 따라서 방전용량도 매우 낮다. 그러나 충방전 cycle을 반복하면 합금의 미세화에 의해 합금내부에서 촉매 활성이 높은 새로운 금속표면이 나타나서 수소의 흡장이 용이하게 되고 이에 따라 합금의 방전용량은 점차 증가하여 일정한 cycle후에는 최대의 방전용량치를 나타내게 된다. 그림에서 보듯이 초기 방전용량과 최대 방전용량에 도달하기위한 cycle횟수는 합금의 조성에 따라서 큰 차이를 보이고 있다. Mo의경우 초기 충전후의 방전용량은 최대 용량치의 약 70%인 80 mAh/g으로 가장 높은 값을 보이고 있으며, 또한 약3회의 충방전 cycle후에 최대용량치에 도달하여 다른 원소들에 비하여 활성화 속도도 가장 빠른것이 주목된다. 반면

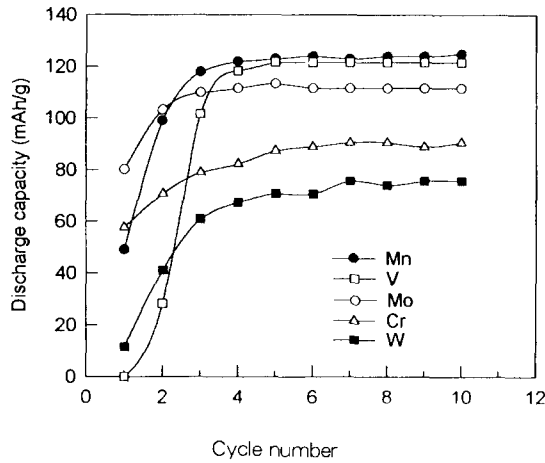


Fig. 3. Discharge capacity of $ZrM_{0.2}Ni_{1.8}$ ($M=Mn, V, Mo, Cr, W$) alloys.

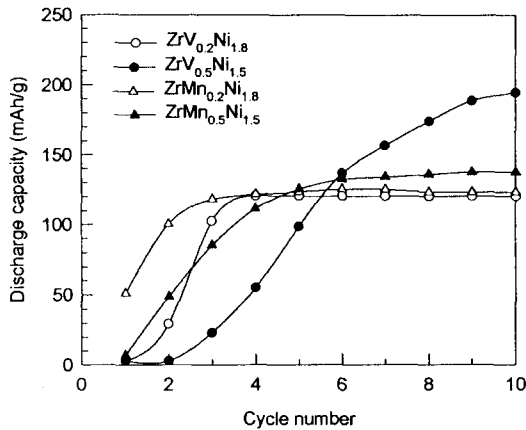


Fig. 4. Discharge capacity of ZrV_xNi_{2-x} and $ZrMn_xNi_{2-x}$ alloys.

에 V은 초기용량이 거의 0이고 활성화도 비교적 느려 약 5 cycle이 소요되었다. 이들의 방전용량은 70~130 mAh/g의 값을 가졌으며 V과 Mn을 첨가한 경우가 가장 높았다.

여러 첨가 원소들 중에서 V과 Mn이 가장 우수한 용량을 나타내었기 때문에 V과 Mn의 치환량을 변화시킨 ZrV_xNi_{2-x} 및 $ZrMn_xNi_{2-x}$ 합금에 대한 방전용량을 조사하였다. Fig. 4는 이들 합금의 방전용량을 측정된 결과이다. $ZrMn_xNi_{2-x}$ 합금의 경우 Mn의 첨가량 (x)이 0.2에서 0.5로 증가함에 따라 방전용량이 120 mAh/g으로부터 140 mAh/g로 증가하고 있다. 또 ZrV_xNi_{2-x} 합금의 경우도 마찬가지로

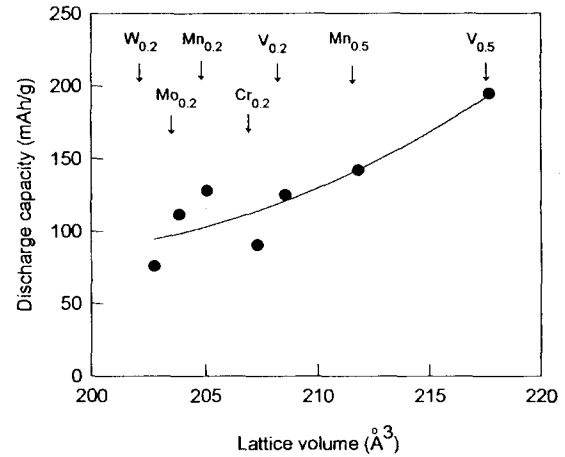


Fig. 5. Variation of discharge capacity with lattice volume of $ZrM_{0.2}Ni_{1.8}$ alloys.

V의 첨가량을 증가시키면 방전용량이 120 mAh/g으로부터 200 mAh/g으로 크게 증가하고 있음을 볼 수 있다.

Fig. 5는 Table 1에 표시한 합금의 격자체적과 방전용량과의 관계를 표시한 것이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 scatter가 크기는 하지만 전체적으로 격자체적이 증가함에 따라 방전용량이 증가하고 있다. 방전용량에 미치는 합금원소의 영향은 해당 금속의 전기음성도, 원자반경 그리고 합금의 수소화물 생성열 등 여러 가지 관점에서 설명될 수 있기 때문에^{7,8)} 단순화하기는 어려우나 이 경우 격자체적이 증가함에 따라 흡장수소의 양이 증가하여 방전용량이 증가하는 것이 주 원인이 아닐까 생각된다. 따라서 V과 Mn의 첨가량이 증가함에 따라 방전용량이 증가하는 것은 원자반경이 큰 V(1.34 Å)과 Mn(1.26 Å)이 원자반경이 작은 Ni(1.24 Å)을 치환함에 따라 격자체적이 증가하여 수소흡장량이 커지기 때문인 것으로 생각된다.

한편 이들 합금의 초기활성화 양상을 살펴보면 V과 Mn이 소량($x=0.2$) 첨가된 경우 초기활성화가 빠르며 4회 cycle 이내에 방전용량치가 포화치에 달하고 있다. 그러나 두 합금 모두 첨가량이 0.5로 증가하면 활성화가 지연되고 있다. 특히 $V=0.5$ 의 경우를 보면 10 cycle후에도 충분히 활성화가 이루어지지 않고 있다. 이러한 경향은 V 또는 Mn량이 증가하는 경우 합금중에 수소발생에 대한 촉매

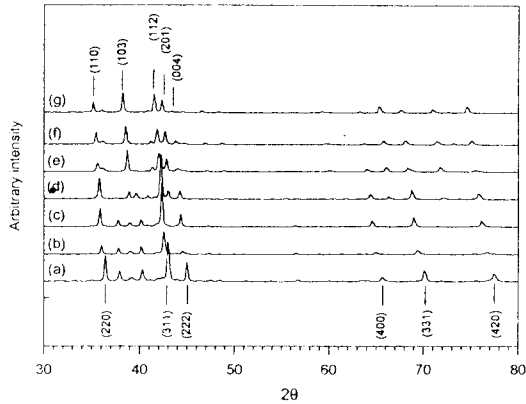


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of ZrV_xMn_{1-x}Ni_{2-2x} alloys. (a) x=0.1 (b) x=0.2 (c) x=0.3 (d) x=0.4 (e) x=0.5 (f) x=0.6 (g) x=0.7

활성이 큰 Ni량이 감소하여 활성화가 어렵게 되기 때문이 아닌가 생각된다. 따라서 이들 합금의 활성화에 요구되는 cycle을 줄이기 위해서는 일정량 이상의 Ni의 첨가가 필수적인 것으로 보여진다. 그러나 Ni은 이러한 활성화 촉진역할에도 불구하고 수소와의 결합력이 약해 Ni량이 많은 경우 즉 다른 치환원소의 량이 작은 경우 흡장수소량이 감소하여 방전용량이 감소하게 되는 경향이 있다. 따라서 이들 합금의 방전특성의 조절을 위해서는 이들 Ni의 첨가량이 초기활성화의 난이도, 흡장수소량 등의 측면에서 최적 범위를 갖도록 조절되어야 할 것이다.

ZrV_xMn_{1-x}Ni_{2-2x} 합금

전절에서의 결과에 의하면 V과 Mn이 첨가된 ZrV_{0.5}Ni_{1.5} 및 ZrMn_{0.5}Ni_{1.5} 합금의 방전용량이 비교적 양호하였다. 이 결과를 바탕으로 V과 Mn의 비율 1:1로 하고 이들의 양을 0.1~0.7 범위에서 변화시킨 ZrV_xMn_{1-x}Ni_{2-2x} 합금의 결정구조와 방전특성을 조사하였다. Fig. 6은 이들 합금들의 XRD 곡선들을 보여주고 있다. 여기서 C15형의 피크들은 (a)에 그리고 C14형의 피크들은 (g)에 표시하였다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 이들 합금은 V 또는 Mn이 소량인 경우(x=0.1~0.4)에는 fcc의 C15형 결정구조가 주조를 이루고 있다. 한편 이들 원소가 증가함에 따라 (x=0.5~0.7) C14형 결정이 급격하게 증가하고 있다. 이에 따라 x=0.5 합금의 경우 거의 단상의 C14형

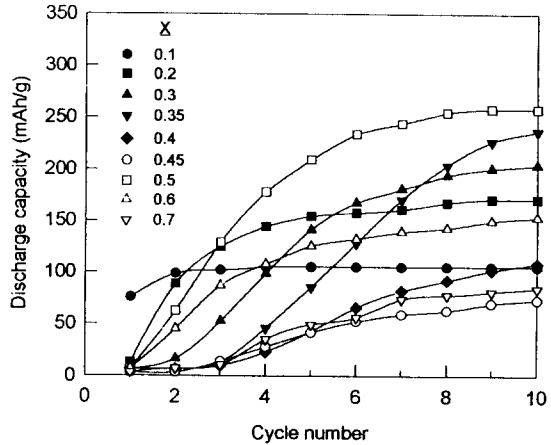


Fig. 7. Discharge capacity of ZrV_xMn_{1-x}Ni_{2-2x} alloys.

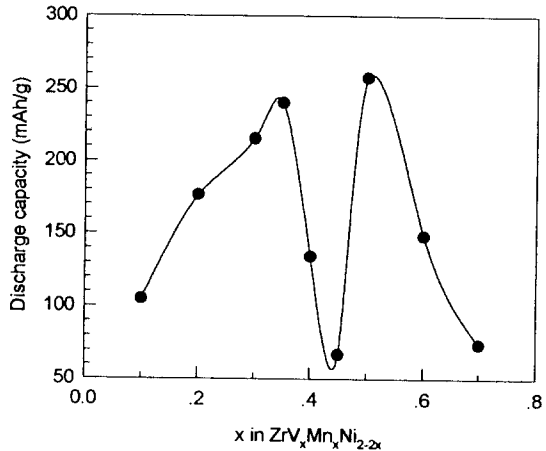


Fig. 8. Variation of discharge capacity obtained after 10 cycles with x in ZrV_xMn_{1-x}Ni_{2-2x} alloys.

으로 되어 있는 것을 볼 수 있으며 x=0.4~0.5 구간은 C15→C14로의 변태가 거의 완료되는 구간임을 알 수 있다.

Fig. 7은 ZrV_xMn_{1-x}Ni_{2-2x} 합금전극의 10 cycle까지의 총방전 시험결과를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 대부분의 합금들은 10 cycle에서 최대 용량치를 보이고 있다. 이 중 Ni량이 가장 많은 합금(x=0.1)에서는 초기활성화가 2회 cycle에 이루어지고 있으며 이후 V과 Mn의 양이 증가한 합금들에서는 활성화구간이 길어지고 있음을 확인할 수 있다. Fig. 8은 ZrV_xMn_{1-x}Ni_{2-2x} 합금에서 V과 Mn의 치환량 x에 따른 방전용량의 변화를 표시한 것이다. V과 Mn의 첨가량이 x=0.4,

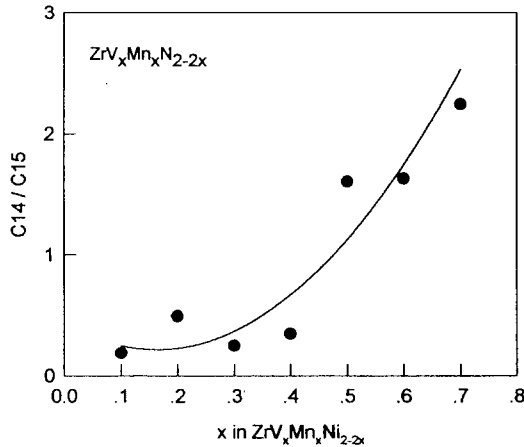


Fig. 9. Variation of phase ratio of C14/C15 with x in $ZrV_xMn_xNi_{2-2x}$ alloys.

0.45 일 때 매우 낮은 방전용량을 보이고 있으며 $x=0.1\sim 0.35$ 사이의 구간에서는 x 가 커짐에 따라 방전용량이 증가하고 최대용량을 나타내는 $x=0.5$ 이상에서는 x 가 증가함에 따라 용량이 감소하는 상반된 경향을 나타내고 있다.

$x=0.1\sim 0.35$ 구간에서 x 가 커짐에 따라 방전용량이 증가하는 것은 전술한 바와 같이 Ni보다 원자의 크기가 큰 V과 Mn양의 증가에 따른 격자체적의 증가에 따른 흡장수소량의 증가에 따른 것으로 생각된다. 한편 $x=0.4$ 및 0.45 의 경우 매우 낮은 방전용량을 나타내고 있다. 그러나 x 가 0.5로 증가하면 방전용량은 260mAh/g로 최대치를 보여주고 있다. 이들 원소의 첨가량이 증가하면 방전용량은 다시 감소하여 $x=0.6$ 에서는 150 mAh/g 그리고 $x=0.7$ 에서는 80 mAh/g로 저하하였다. 이와 같이 V 과 Mn 함량이 높은 $x=0.6$ 및 0.7의 경우 매우 낮은 방전용량을 보이는 것은 ZrV_2 이나 $ZrMn_2$ 합금들이 갖는 것으로 잘 알려진 높은 수소와의 결합력 때문에 활성화가 어려워 방출된 수소의 양 즉 방전용량이 저하되는 것이 아닌가 생각된다.

한편 $x=0.4$ 와 0.45의 매우 낮은 방전용량을 나타내고 있는 구간은 앞서 XRD 피크에서 살펴볼 수 있는 것처럼 결정구조가 C15로부터 C14로 급격하게 변화하는 구간이었다. Fig. 9는 각 합금내에서 이들 두가지 상의 상대적인 양을 Fig. 6의 XRD 피크들로부터 계

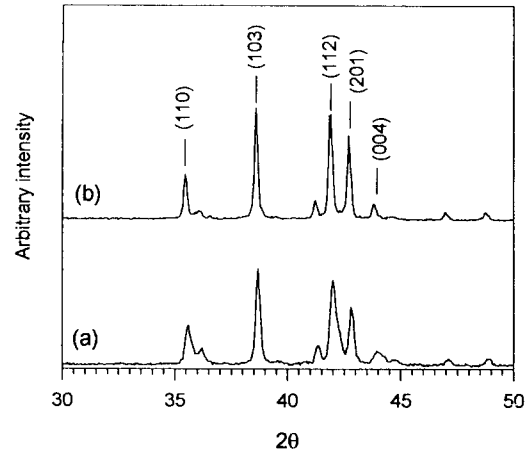


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of $ZrV_{0.5}Mn_{0.5}Ni$ alloys. (a) as cast (b) after heating at 1100°C for 8 hours.

산하였다. 여기서 두 상의 비 즉 C14/C15는 각각 C14의 (220) 피크와 C15의 (103) 피크의 적분강도를 사용하여 계산한 것이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 C14상은 $x=0.4\sim 0.5$ 구간에서 급격하게 증가하고 있어 이 조성범위의 합금에서 C15→C14상으로의 급격한 전이가 이루어지고 있음을 말해주고 있다. 이들 조성에서 방전용량이 매우 낮은 값을 보이는 이유에 대해서는 현재 명확한 설명을 할 만한 근거를 가지고 있지는 못하며 혹시 앞서 보인 상전이 구간과 관계가 있지 않은가 생각되며 좀 더 연구가 필요할 것이다.

방전전류 및 열처리의 영향

Fig. 10은 이들 합금중 방전용량이 가장 우수하였던 $ZrV_{0.5}Mn_{0.5}Ni$ 합금의 열처리 전후의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 여기서 (a)는 용해후, 그리고 (b)는 1100°C 에서 8시간 동안 아르곤분위기에서 열처리한 합금의 분말 XRD 패턴들이다. 그림에 표시된 바와 같이 이 합금은 용해후 단상의 C15 형 구조를 하고 있으며 이는 열처리후에도 변화하지 않고 있다. 다만 열처리한 시편들 경우 피크들의 반각폭이 다소 감소하고 있어 격자결합들이 감소한 것으로 보이며 또 피크들이 각각쪽으로 이동하고 있어 격자가 수축하였음을 말해주고 있다는 것이다.

Fig. 11은 이 합금의 방전용량에 미치는 방전전류 및 열처리의 영향을 보여주고 있다. 두

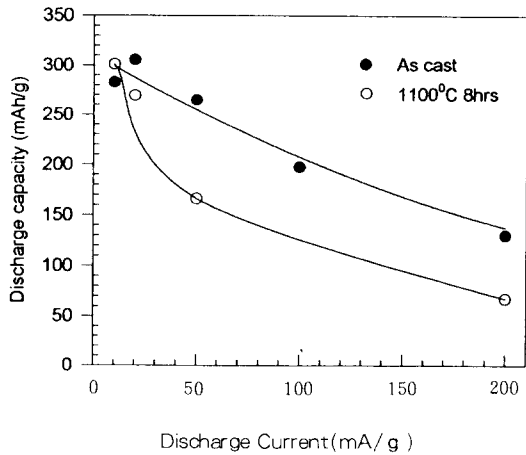


Fig. 11. Effect of discharge current and heat treatment on discharge capacity of ZrV_{0.3}Mn_{0.5}Ni alloy.

경우 모두 방전전류가 높으면 방전용량이 크게 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이것은 고율충방전의 경우에는 수소의 확산이 율속이 되기 때문이다⁹⁾. 따라서 방전전류가 낮은 10 mA/g 에서는 두 합금의 방전용량이 약 300 mAh/g로 차이가 없으나 200 mA/g인 고율방전의 경우에는 열처리를 하지 않은 경우에는 약 150 mAh/g의 방전용량을 보이고 있으나 열처리를 한 합금은 약 70 mAh/g로 용량이 크게 떨어지고 있는 것을 볼 수 있다. 저속방전시에는 전극표면의 수소반응이 율속이 되기 때문에 열처리에 의한 용량의 변화는 일어나지 않은 것으로 생각된다. 그러나 고율방전시에는 합금내에서 수소의 확산이 율속이 되기 때문에 열처리에 의한 방전용량이 크게 감소하였다는 것은 열처리중에 합금에 수소의 외부확산을 방해하는 미세구조상의 변화가 일어났다는 것을 의미하는 것으로 보여진다. 통상 본 실험에서와 같이 소량의 button arc 용해하는 경우 용해된 합금의 응고속도는 상당히 빠르며 또 다성분계 합금의 경우 많은 격자의 왜곡 및 vacancy, 전위등과 같은 격자결함등이 결정내에 다량 혼입될 것이 예상된다. 이러한 결함들은 수소와 같이 원자반경이 작은 침입형원소들의 short circuit path가 될 수 있기 때문에 내부수소의 방전확산이 용이하게 된다. 따라서 열처리에 의해 저속방전용량이 크게 감소한 것은 이러한 결함들이 용해 후의 열처리를 통해 상당부분 완화 또는 소멸

되어 흡장수소의 방전확산을 저하시키기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

1) ZrM_{0.3}Ni_{1.5} (M=V, Mn, Cr, Mo, W) 합금은 용해후 C15 형태의 fcc구조를 나타냈으며 60~200 mAh/g의 방전용량을 나타낸다. 이들 합금의 방전용량은 V, Mn을 첨가한 경우 가장 양호하였으며 이들의 첨가량이 증가하면 초기활성화는 다소 지연되었으나 방전용량은 증가하였다.

2) ZrV_xMn_{0.5}Ni_{2-2x} 계 합금에서는 x=0.1~0.4 구간에서는 V 및 Mn이 격자가 작은 Ni을 치환하여 격자체적이 증가하여 방전용량이 증가하였다. 한편 x=0.4~0.45의 영역에서는 합금내에 C14형 결정의 비율이 급증하여 C15형과 혼재하며 방전용량이 급격하게 감소하여 최소치를 나타내었다. x=0.5에서 방전용량은 매우 크게 되며 270 mAh/g의 용량이 얻어졌다. x가 이보다 큰 경우에는 합금 중에 Ni의 양이 작아져서 방전용량이 다시 급격하게 감소하였다.

3) ZrV_{0.3}Mn_{0.5}Ni_{1.0} 합금에서는 고율방전시 합금내에서 수소의 확산이 율속반응이 되기 때문에 방전전류가 작아짐에 따라 방전용량이 증가하였다. 10 mA/g의 방전전류에서 300 mAh/g의 용량을 얻었으며 200 mA/g에서는 약 150 mAh/g으로 감소하였다. ZrV_{0.3}Mn_{0.5}Ni 합금을 열처리하면 열처리하기 전보다 고율 방전용량이 감소하였으며 이는 열처리에 의해 수소확산의 short circuit path가 되는 격자결함이 감소하여 수소의 확산이 늦어지기 때문이라고 생각된다.

참 고 문 헌

1. D.G. Ivey, D.O. Northwood:Zeit. Phys. Chem. Neue Folge, Bd. 149, s.191~209 (1986)
2. H. Sawa, S. Wakao: Mat. Trans., JIM, **31**, 6 (1990)
3. S. Wakao, Y.Yonemura, H. Nakano, H. Shimada:J. Less-Common Metals, **135**, 104 (1984)
4. K. Iwaka, T. Horiba and T. Ogura:The 35th Battery Symposium in Japan, 3E12

- (1993)
5. 岩倉千秋, 松岡政夫: 希土類, **17**, 11 (1990)
 6. Y. Yamamura, Y. Tsuji, H. Seri, T. Iwaki and S. Kaida, The 33rd Battery Symposium in Japan, **2C09** (1991)
 7. S. Wakao, A. Sawa, J. Furukawa: J. Less-Common Metals, 172-174 (1991)
 8. S. Wakao: Studies on the Hydrogen-Absorbing Metals and Their Applications, Vol. II, P.642 創造書房(株) (1993)
 9. C. Iwakura, M. Matsuoka, H. Mori and K. Asai: Chem. Express, **7**, 189 (1992)