

## Non-Stoichiometric Zr-Based 라베스상 수소저장합금의 방전특성

김 동명, 정 재한, 이 한호, 이 재영  
한국과학기술원 재료공학과  
대전광역시 유성구 구성동 373-1, 305-701

The electrode characteristics of non-stoichiometric Zr-based Laves phase alloys

Dong-Myung Kim, Jai-Han Jung, Han-Ho Lee and Jai-Young Lee

Dept. of Material Science and Engineering,  
Korea Advanced Institute of Science and Technology,  
Kusong-dong 373-1, Yusong-gu, Taejon, Korea, 305-701

### Abstract

The Laves phase alloy hydrides have some promising properties as electrode materials in reversible metal hydride batteries. In this work, the hydrogen storage performance, crystallographic parameters, surface morphology, surface area and electrochemical characteristics of the non-stoichiometric  $ZrMn_{0.3}V_{0.7}Ni_{1.4+\alpha}$ ,  $ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.4+\alpha}$  ( $\alpha = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) alloys were examined. These as-cast alloys were found to have mainly a cubic C15-type Laves phase structure by X-ray diffraction analysis. The equilibrium pressure of the alloy were increased as  $\alpha$  increased in both two types alloy. In case of  $ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.4+\alpha}$  alloys, discharge efficiency and the rate capability of the alloy were decreased as  $\alpha$  increased but, these values were increased in case of  $ZrMn_{0.3}V_{0.7}Ni_{1.4+\alpha}$  alloys. The differences of these electrode properties observed were dependent on the reaction surface area and the catalytic activity of unit area of the each electrode.

## 1. 서론

최근 셀룰러 폰, 노트북 컴퓨터, 캠코더 등 휴대용 전자기기의 폭발적인 수요 증가 및 이들 전자기기의 소형, 경량화가 빠르게 진행됨에 따라 이들 기기의 전원으로써 사용되는 2차전지의 중요성이 부각되고 있다. 현재까지 보편화된 2차전지인 납축전지(Pb-acid battery)와 니카드전지(Ni/Cd battery)는 전극 활물질로 사용되는 납과 카드뮴이 환경오염을 유발시키기 때문에 점차 사용이 규제되고 있으며, 에너지 저장밀도( $\leq 50\text{Wh/kg}$ )가 낮기 때문에 휴대용 전자기기의 전원으로써 기존의 전지를 대체할 차세대 신형 2차전지의 연구가 미국 및 일본을 중심으로 1980년대 중반부터 꾸준히 진행되어 왔으며, 현재는 Ni/Cd 2차 전지의 Cd 전극을 수소저장합금(hydrogen storage material or metal hydride(MH))으로 대체한 Ni/MH 2차 전지가 개발되었다<sup>[1-4]</sup>.

현재 Ni/MH 2차전지의 주된 연구 방향은 고용량화, 고성능화(고율방전특성 및 수명 향상 등)에 관한 것이며 이와 같은 전지의 특성은 주로 음극을 구성하고 있는 MH의 특성에 의해 좌우되고 있다고 보고되고 있다. 즉, Ni/MH 2차 전지의 고용량화, 고성능화는 MH 음극의 고용량화, 고성능화와 직결된다고 할 수 있으며 따라서 많은 연구자들은 MH 음극재료의 성능향상을 연구의 핵심 분야로 설정하고 있다. MH 음극재료의 성능향상에 대한 연구에 있어서 최근 몇몇 연구가들에 의해 Non-Stoichiometry 수소저장합금의 우수한 고율방전특성 및 cycle life가 보고되고 있으며<sup>[5-7]</sup> 이에 따라 현재 전극활물질로써의 Non-stoichiometry 합금에 대한 관심이 집중되고 있다. 따라서 본 연구에서는 수소저장용량이 비교적 크며, 적절한 평형압력을 갖는  $\text{ZrMn}_{0.3}\text{V}_{0.7}\text{Ni}_{1.4}$ ,  $\text{ZrMn}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{1.4}$  합금을 기본합금으로 선정하여 합금내에 Ni

양을 증가시켜 Non-Stoichiometry 형성시킨 수소저장합금의 열역학적 특성 및 방전특성에 대해 연구해 보고자 한다.

## 2. 실험방법

실험에 사용된  $\text{Zr}(\text{Mn-V})\text{Ni}_{1.4+\alpha}$  ( $\alpha=0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) 합금은 아르곤 분위기에서 아크용해하여 제조하였다. 제조된 합금은 공기중에서 기계적으로 분쇄하였으며 합금의 열역학적 특성을 측정하기 위해 자동 PCT 곡선 측정장치를 사용하여 PCT 곡선을 측정하였다. 제조한 합금의 구조분석 및 격자상수를 구하기 위해 XRD 분석을 하였다. 분쇄된 합금중 -400 mesh 크기의 분말을 50wt.% Cu powder와 혼합한 후  $10\text{ton/cm}^2$ 의 압력으로 cold press하여 pellet을 제조하였다. 제조된 pellet을 사용하여 half cell test 를 실시하였으며 충/방전 전류밀도는  $100\text{mA/g}$ 이고 6시간 충전하였다. 방전시 종지전압은  $-0.75\text{V}$ (vs.  $\text{Hg}/\text{HgO}$ )로 고정하였다. 전극이 충분히 활성화된 후 전극의 고율방전특성을 측정하였으며, 교환전류밀도 측정을 하여 전극의 catalytic activity를 측정하였다. 또한 전극표면의 morphology를 관찰하기 위해 SEM 분석을 하였으며, BET방법을 통해 전극의 반응표면적을 측정하였다.

## 3. 실험결과

### 3-1. PCT곡선 측정 및 구조분석

Fig. 1, Fig. 2는  $\text{ZrMn}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Ni}_{1.4+\alpha}$ ,  $\text{ZrMn}_{0.3}\text{V}_{0.7}\text{Ni}_{1.4+\alpha}$  ( $\alpha=0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) 합금의  $\alpha$ 의 변화에 따른  $30^\circ\text{C}$ 에서 PCT곡선을 나타낸 것이다.  $\alpha$  값이 증가함에 따라 각 합금의 수소저장용량이 점차 감소함을 알 수 있으며 평형압력도 증가하는 것을

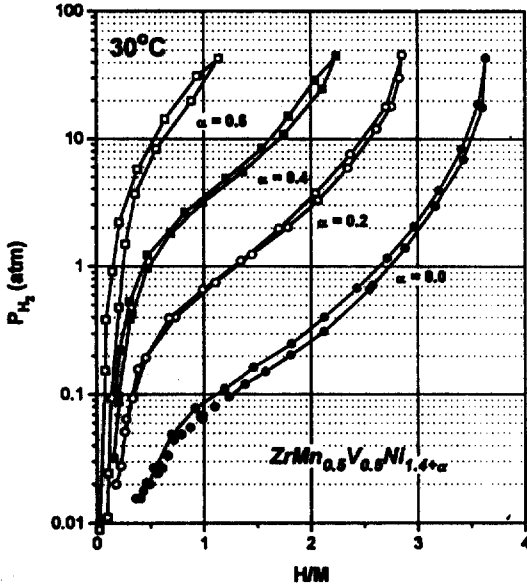


Fig. 1 PCT curves for  $ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.4+\alpha}$  ( $\alpha = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) at  $30^\circ C$

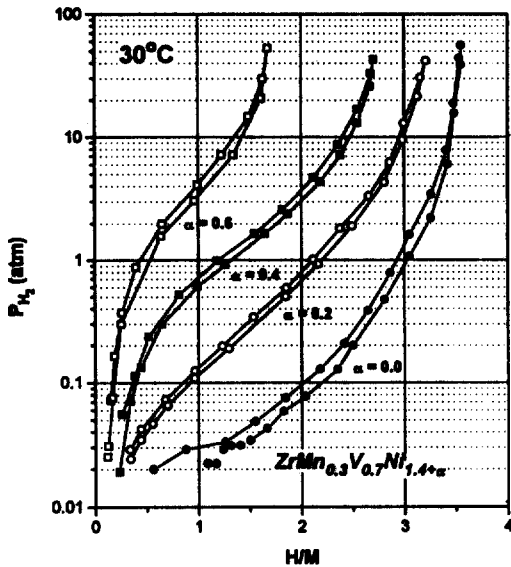


Fig. 2 PCT curves for  $ZrMn_{0.3}V_{0.7}Ni_{1.4+\alpha}$  ( $\alpha = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) at  $30^\circ C$

Table 1 The structure, PCT capacity, lattice constant and lattice volume of each alloy

Alloy	Structure	PCT	Lattice	Lattice
		capacity (mAh/g)	constant (Å)	volume (Å <sup>3</sup> )
$ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.4}$	C15 + $Zr_7Ni_{10}$	402	7.048	350.104
$ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.6}$	C15	295	7.023	346.392
$ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.8}$	C15	182	7.003	343.441
$ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{2.0}$	C15	64	6.975	339.338
$ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.4}$	C15 + $Zr_7Ni_{10}$	402	7.063	352.345
$ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.6}$	C15	338	7.031	347.577
$ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.8}$	C15	265	7.006	343.883
$ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{2.0}$	C15	145	6.981	340.215

알 수 있었다. Mn:V의 비가 0.5:0.5인 합금의 경우가 0.3:0.7인 합금보다 평형압력이 다소 높았으며 이는 수소와의 친화력이 큰 V 원소의 양이 두 합금 계에서 다르기 때문이라 생각된다. PCT곡선에서 10기압까지 장입된 수소의 양을 이룬적인 수소 저장용량은  $\alpha=0$ 일 때 두 합금 모두 약 400mAh/g에서  $\alpha$ 가 증가함에 따라 급격히 감소하였다 [Table 1]. 각 합금들에 대해서 XRD분석결과 대부분의 합금이 단상을 유지하였으며, 그 구조는 C15형태이었다. 그러나 두 합금계에서 각각  $\alpha=0$ 일 때는  $Zr_7Ni_{10}$ 이라고 생각되는 약간의 제2상이 존재함을 확인하였다.  $\alpha$ 가 증가함에 따라 lattice parameter 및 volume이 감소하였으며, 이로부터  $\alpha$ 가 증가함에 따른 합금의 평형압력증가는 합금 내 존재하는 수소의 침입형 site의 크기 감소에 의한 것이라 생각된다.

### 3-2. 방전곡선 및 방전용량

Fig. 3, Fig. 4는  $ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.4+\alpha}$ ,  $ZrMn_{0.3}V_{0.7}Ni_{1.4+\alpha}$  ( $\alpha = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) 합금들의 방전곡선을 나타낸 것이다. Mn:V비가 0.5:0.5와 0.3:0.7인 두

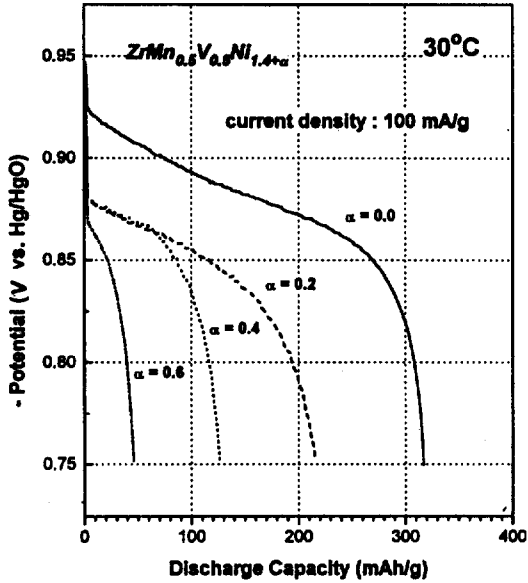


Fig. 3 Discharge curves for  $ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.4+\alpha}$  ( $\alpha=0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) at  $30^\circ C$

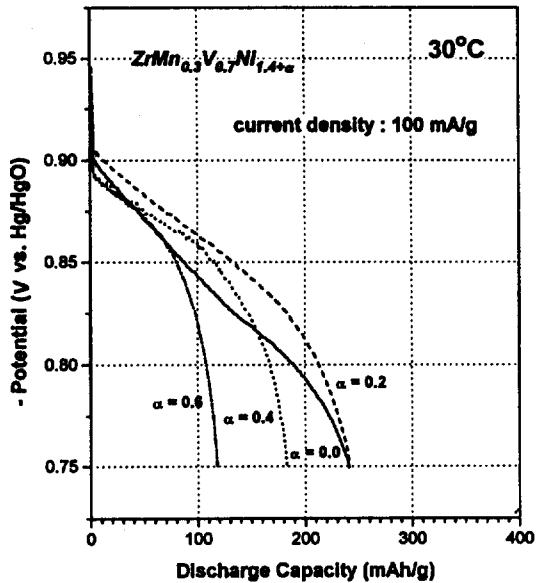


Fig. 4 Discharge curves for  $ZrMn_{0.3}V_{0.7}Ni_{1.4+\alpha}$  ( $\alpha=0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) at  $30^\circ C$

합금계 모두  $\alpha$ 가 증가함에 따라 방전용량이 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 방전전압의 경우 서로 다른 경향을 나타내었는데 Mn:V비가 0.5:0.5인 경우의 합금은  $\alpha$ 가 증가함에 따라 방전전압이 감소하였지만, Mn:V비가 0.3:0.7인 합금의 경우 이와는 반대로 방전전압이 증가하는 경향을 나타내었다.

### 3-3. 고율방전특성 및 방전효율

Fig. 5, Fig. 6은  $ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.4+\alpha}$ ,  $ZrMn_{0.3}V_{0.7}Ni_{1.4+\alpha}$  ( $\alpha=0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) 합금들의 고율방전특성을 나타낸 것이다. Mn:V비가 0.5 : 0.5인 합금의 경우  $\alpha$ 가 증가함에 따라 고율방전특성이 감소하는 경향을 나타내고 있으나, Mn : V비가 0.3 : 0.7인 합금의 경우 이와는 반대로 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 방전효율은 25mA/g의 방전전류

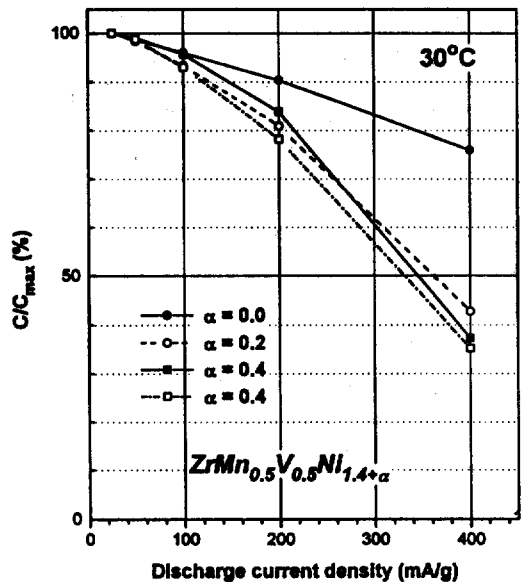


Fig. 5 Rate capabilities for  $ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.4+\alpha}$  ( $\alpha=0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) at  $30^\circ C$

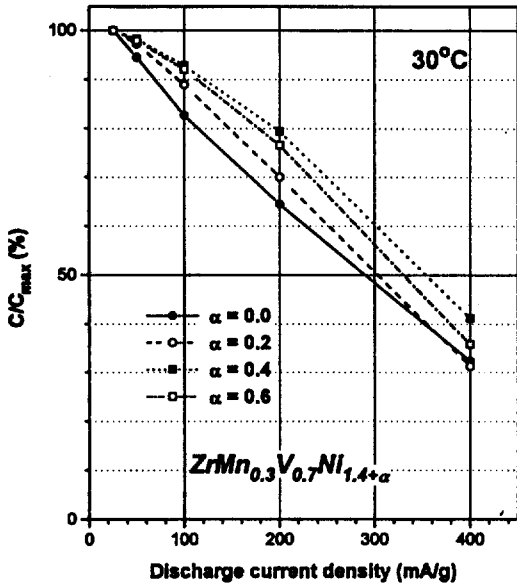


Fig. 6 Rate capabilities for  $ZrMn_{0.3}V_{0.7}Ni_{1.4+\alpha}$ , ( $\alpha = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) at  $30^\circ C$

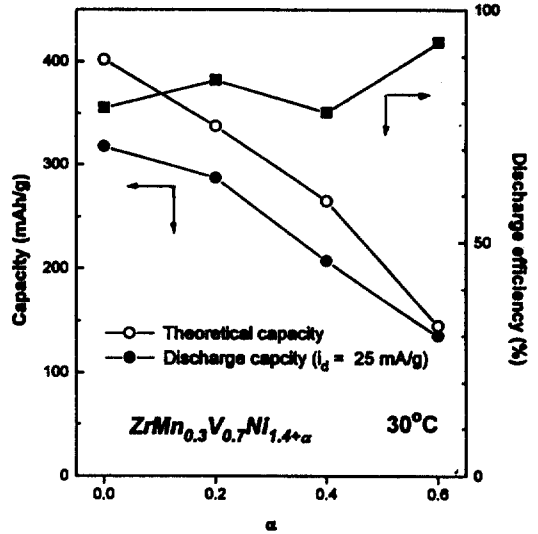


Fig. 8 PCT discharge capacity at the current density of 25 mA/g and Discharge efficiency of  $ZrMn_{0.3}V_{0.7}Ni_{1.4+\alpha}$ , ( $\alpha = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) at  $30^\circ C$

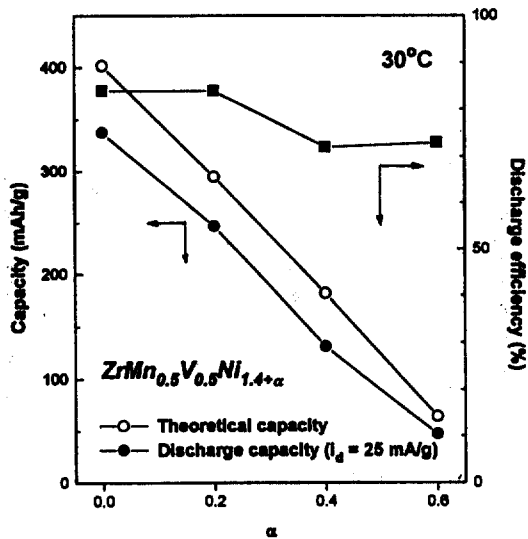


Fig. 7 PCT discharge capacity at the current density of 25mA/g and Discharge efficiency of  $ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.4+\alpha}$ , ( $\alpha = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) at  $30^\circ C$

로 방전했을때의 전극의 방전용량대 PCT곡선에서 얻은 이론적인 수소저장용량의 백분율로 정의하였다. Mn : V비가 0.5 : 0.5인 합금의 경우 방전효율은  $\alpha$ 가 증가함에 따라 다소 감소하였으며, Mn : V비가 0.3 : 0.7인 합금의 경우는 증가하는 경향을 나타내었다.

#### 4. 고찰

앞의 결과들을 간단히 요약하면,  $ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.4+\alpha}$ ,  $ZrMn_{0.3}V_{0.7}Ni_{1.4+\alpha}$  ( $\alpha = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) 두 합금계 모두  $\alpha$ 가 증가함에 따라 수소저장용량의 감소와 평형압력이 증가하는 현상을 나타내었다. 이것은 XRD분석결과  $\alpha$ 가 증가함에 따른 합금의 격자상수의 감소로 인한 수소침입형 site의 크기감소에 기인한 것이라 생각할 수 있다. 그러나 방전시 방전전압, 방전효율 그리고 고율방전특성은

Mn:V비가 0.5:0.5인 합금과 Mn:V비가 0.3:0.7인 합금의 경우 서로 상반된 경향을 나타내었다. 그런데 이와 같은 방전전압, 방전효율 그리고 고율 방전특성은 주로 합금의 KOH 전해질내에서의 수소화반응에 대한 catalytic activity에 의해 좌우된다고 보고되고 있다.

전해질내에서 합금의 수소화반응특성을 결정하는 Catalytic activity는 다음의 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$I_0 = i_0 \times S$$

$I_0$  (mA/g) : current density

$i_0$  (mA/cm<sup>2</sup>) : exchange current density

$S$  (m<sup>2</sup>/g) : specific reaction surface area

즉, 합금 전체의 catalytic activity는 반응하는 합금의 단위면적당 catalytic activity( $i_0$ )와 반응면적의 곱으로 나타낼 수 있다. 따라서 두 합금계에 대해 단위무게당 전류를 측정하였다. Fig. 9와 Fig. 10은 각각  $ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.4+\alpha}$ ,  $ZrMn_{0.3}V_{0.7}Ni_{1.4+\alpha}$  ( $\alpha = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) 합금에 대해 전류를 측정하는 것이다. Mn:V의 비가 0.5:0.5인 합금 계에서는  $\alpha$ 가 증가함에 따라 전류가 감소하는데 이는 앞서 결과에서 나타난 방전전압, 방전효율의 감소와 같은 경향을 나타내는 것이며, Mn:V의 비가 0.3:0.7인 합금 계에는  $\alpha$ 가 증가함에 따라 전류가 증가하는데 이 결과 역시 앞서 나타낸 본 합금계의 방전전압, 방전효율의 증가와 일치된 경향을 나타내었다. 그러나 각각 합금계의 반응표면적을 측정 한 후 이를 단위면적당 catalytic activity인  $i_0$ 로 표시해보면 Mn:V의 비가 0.5:0.5인 합금에서는  $\alpha$ 가 증가하더라도 단위면적당 catalytic activity의 변화가 거의 없는 반면 Mn:V의 비가 0.3:0.7인 합금 계에서는  $\alpha$ 가 증가함에 따라 단위면적당 catalytic activity 값인 exchange current

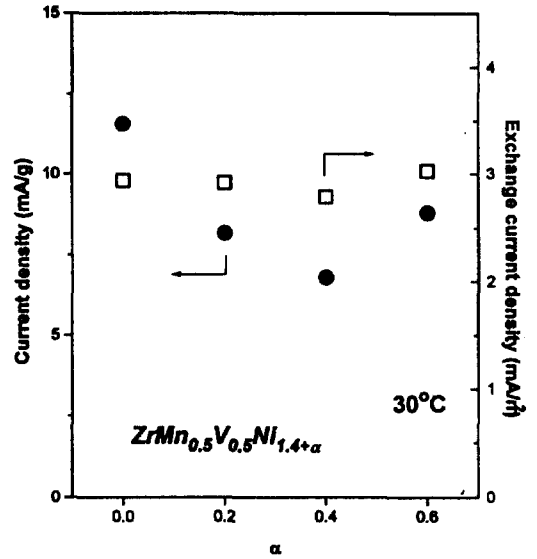


Fig. 9 Current densities and exchange current densities of  $ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.4+\alpha}$ , ( $\alpha=0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) at 30°C

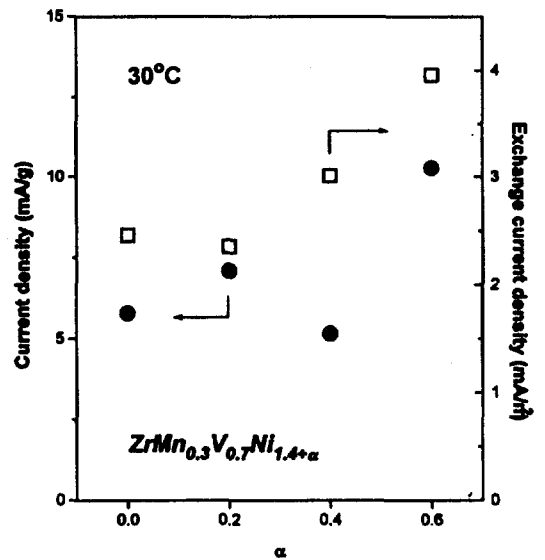


Fig. 10 Current densities and exchange current densities of  $ZrMn_{0.3}V_{0.7}Ni_{1.4+\alpha}$ , ( $\alpha = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) at 30°C

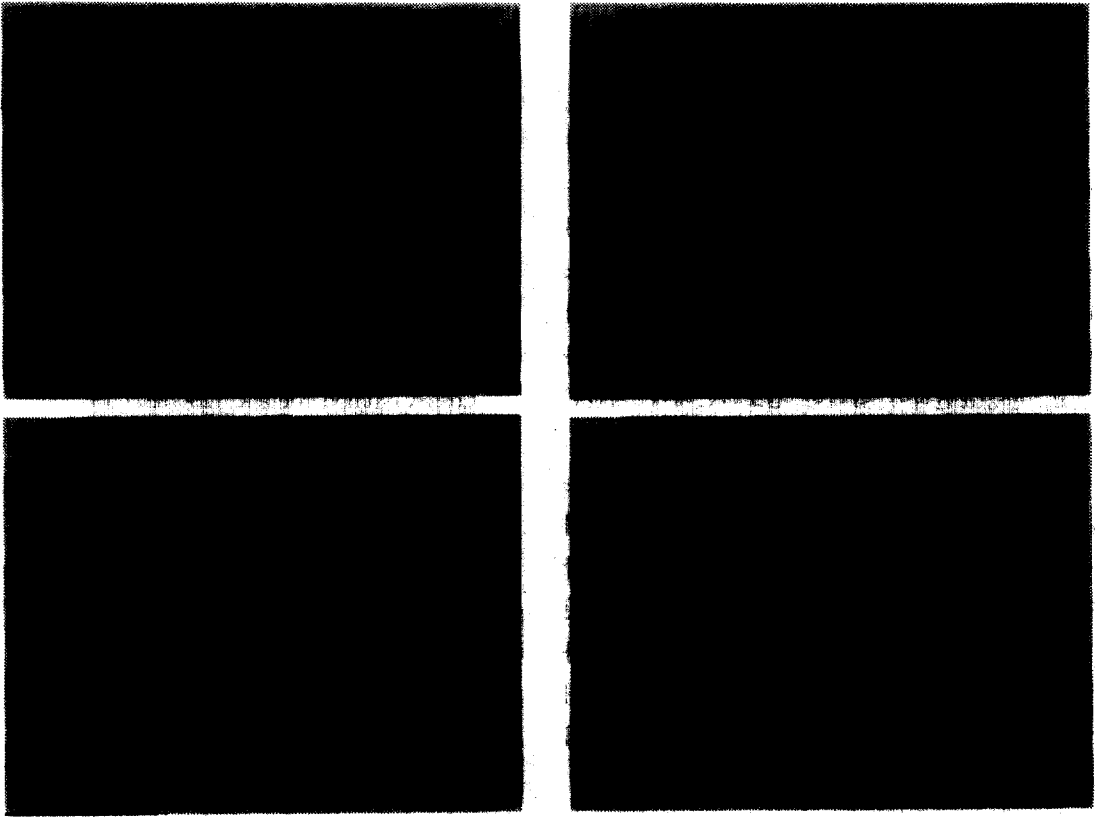


Fig. 11 (a), (b) SEM image of  $ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.4+\alpha}$ , ( $\alpha = 0.0, 0.6$ ), respectively (c), (d) SEM image of  $ZrMn_{0.3}V_{0.7}Ni_{1.4+\alpha}$ , ( $\alpha = 0.0, 0.6$ ), respectively

density가 점차 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, Mn : V의 비가 0.5 : 0.5인 합금계에서는 전체 합금의 catalytic activity를 결정하는 인자가 반응표면적에 좌우된다고 생각할 수 있으며 Mn : V의 비가 0.3 : 0.7인 합금계에는 상대적으로 전체 합금의 catalytic activity를 결정하는 인자가 단위면적당 catalytic activity라고 생각할 수 있다. 이를 확인하기 위해 두 합금계의 전극표면 morphology를 살펴보기 위해 SEM 분석을 하였다. Fig. 11의 (a), (b)는 Mn : V의 비가 0.5 : 0.5인 합금에서 각각  $\alpha = 0.0, \alpha = 0.6$ 인 전극의 표면을 나타내고 있으며, (c),

(d)는 Mn : V의 비가 0.3 : 0.7인 합금에서 각각  $\alpha = 0.0, \alpha = 0.6$ 인 전극의 표면을 나타내고 있다. Mn : V의 비가 0.5 : 0.5인 합금계에서는  $\alpha$ 가 증가함에 따라 합금내에 존재하는 crack이 급격히 감소함을 관찰할 수 있으며 이는 전해질 내에서 반응하는 전극의 반응표면적이 급격히 감소함을 나타내고 있다. 한편, Mn : V의 비가 0.3 : 0.7인 합금계에서는  $\alpha$ 가 증가하더라도 합금 내에 존재하는 crack의 변화가 거의 관찰되고 있지 않으며 이는 반응표면적의 변화가 적다는 것을 나타낸다.

## 5. 결론

$ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.4+\alpha}$ ,  $ZrMn_{0.3}V_{0.7}Ni_{1.4+\alpha}$  ( $\alpha=0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) 합금의 방전특성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

$ZrMn_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.4+\alpha}$  합금의 경우 합금내 Ni의 양이 증가함에 따라 방전효율 및 rate capability가 감소하는데 이는 Ni의 양이 증가함에도 불구하고 단위 면적당 합금의 catalytic activity는 거의 변화가 없고, 반응표면적이 급격히 감소하는데에 기인된 것이다.  $ZrMn_{0.3}V_{0.7}Ni_{1.4+\alpha}$  합금의 경우 합금내 Ni의 양이 증가함에 따라 방전효율 및 rate capability가 증가하는데 이는 Ni의 양이 증가할때 반응표면적의 변화가 거의 없지만 단위면적당 합금의 catalytic activity가 급격히 증가한데에 기인된 것이다. 이와같은 결과로 합금의 고성능을 나타내는 방전효율 및 고율방전특성은 합금의 단위 면적당 catalytic activity에 영향을 받지만 합금의 반응표면적에도 큰 영향을 받는다고 생각된다.

## 참고문헌

1. T. Kitamura and C. Iwakura, *Electrochimica Acta*, vol. 27, No.12, 1723(1982).
2. H. Tamura and C. Iwakura, *J. Less-Common Metals*, vol. 89(1983) 567
3. S. Wakao, H. Nakano and S. Chubachi, *J. Less-Common Metals*, 104(1984) 385
4. J. J. G. Willems and K.H. J Buschow, *J. Less-Common Metals*, 129(1987) 13
5. P.H.L. Notten, R.E.F. Einerhand and J.L.C. Daams, *Zeit. fur Phys. Chem.*, Bd. 183, S.267-279(1994)
6. H. Sawa and S. Wakao, *Materials Transactions, JIM*, Vol. 31, No. 6(1990), pp. 487 to 492
7. X. Gao, D. Song, Y. Zhang, Z. Zhou, H. Yang, W. Zhang, P. Shen and M. Wang, *J. of Alloys and Compounds* 231(1995) 582-586