

Ni/MH 2차 전지용 고용량 Ti계 수소저장합금의 설계에 관한 연구

이한호, 이재영

한국과학기술원 재료공학과
대전시 유성구 구성동 373-1, 305-701

A Study on the Alloy Design of High Capacity Ti-Based Metal Hydride for Ni/MH
Rechargeable Battery

Han-Ho Lee, Jai-Young Lee

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

ABSTRACT

Ti-Mn based hydrogen storage alloy were modified by substituting alloying elements such as Zr, V and Ni in order to design a high capacity MH electrode for Ni/MH rechargeable battery. When V was substituted in Ti-Mn binary system, the crystal structure was maintained as $C1_4$ Laves phase at a composition of $Ti_{0.2}V_{0.4}Mn_{0.4}$ and $Ti_{0.4}V_{0.2}Mn_{0.4}$ and equilibrium pressure decreased below 1 atm without decreasing hydrogen storage capacity considerably. It was found that Ni should be included in Ti-V-Mn alloy in order to hydrogenate it electrochemically in KOH electrolyte. But substitution of Ni for Mn in Ti-V-Mn system caused the increase of equilibrium pressure above 1atm and decrease of hydrogen storage capacity. Zr was able to increase the reversible hydrogen storage capacity of Ti-V-Mn-Ni alloy without considerable change of hydrogenation properties. The

electrochemical discharge capacity of Ti-Zr-V-Mn-Ni system were in the range of 350 - 464mAh/g and among them $Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{0.5}Mn_{0.5}Ni_{1.0}$ alloy had $C1_4$ Laves single phase and very high electrochemical discharge capacity of 464mAh/g.

1. 서론

Ni-MH 2차전지는 기존의 연축 전지(Pb-acid), 니카드 전지(Ni-Cd)와 비교하여, 납과 카드뮴같은 중금속 유해물질을 사용하지 않고 방전전압이 1.2- 1.3V로 니카드 전지와 유사하면서 전지용량이 1.5-2 배에 이르고 기억효과(memory effect) 및 수지상(dendrite) 형성이 없는 특성이외에 많은 장점을 갖고 있다.^[1-3] 현재 소형 Ni-MH 전지(AA-size)는 이미 휴대용 전자기기에 상용화되고 있으며, 전기자동차용 대형 Ni-MH 전지를 개발하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 그런데, 전기자동차용 대형 Ni-MH 전지는 소형 전지보다 높은 에너지 저장밀도와 출력밀도가 요구되고, 휴대용 전자기기의 소형, 경량화로 인해, 소형전지에서도 70Wh/kg 이상의 높은 에너지 저장밀도가 요구되기 때문에 최근, Ni-MH 2차전지의 에너지 저장밀도를 증가시키기 위한 연구가 널리 진행되고 있다. Ni-MH 전지의 에너지 저장밀도를 증가시킬 수 있는 방안으로는 크게 음, 양극의 방전용량을 증가시키는 것과 전지조립의 최적화 방법 등이 있다. 그러나 양극은 이론적인 방전용량이 290mAh/g으로 한정되어 있고, 기술적 진보에 의해 충-방전 효율이 90%까지 접근하여^[4,5] 더 이상 방전용량의 증가가 어려운 반면에, 음극의 경우에는 이론적인 방전용량이 제한되어 있지 않고, 합금 설계 여하에 따라 방전용량이 증가될 수 있다.

지금까지 Ni-MH 전지의 MH 음극 재료로 많은 종류의 수소저장합금들이 연구되어 왔지만^[6-14], 기체-고체 반응에서 가역적인 수소저장용량이

1.5wt.% 이하로서 전기 화학적인 방전용량이 400mAh/g 이하이기 때문에 Ni-MH 전지의 에너지 저장밀도를 높이기 위해서는 더욱 큰 수소저장용량을 갖는 새로운 수소저장합금의 합금 설계가 필요하다. 수소저장용량이 큰 합금 계로는 Mg, V, Ti 계들이 있지만, Mg계 합금은 상온에서 수소 흡수-방출 평형압력이 매우 낮고, 수소화반응속도가 매우 느리기 때문에 전극재료로 사용될 수 없다.^[15] 그리고 V계 합금은 Ti, Zr 원소로 소량 치환하여 상온에서 수소 흡수-방출 평형압력을 0.01-1 기압내외로 조절이 가능하지만, 전하이동 반응의 촉매기능이 없기 때문에 전극재료로 부적합하다.^[16] 또한 Ti-Mn 계 수소저장합금은 수소저장용량이 매우 크지만(1.96wt.%H₂/ alloy-g) 상온에서 수소 평형압력이 5-20 기압내외이고^[17-19], 전하이동 반응의 촉매기능이 없기 때문에 Ni-MH 전지의 음극용 수소저장합금으로 이용될 수 없지만 합금원소 치환에 수소 평형 압력 및 전하반응의 촉매기능을 부여할 수 있는 가능성 있는 합금계이다.

따라서 본 연구에서는 수소 흡수량이 크지만, 수소 평형압력이 높고, 전해질에서 충방전이 안되는 Ti-Mn 계 수소저장합금에 전극용 재료에 적합한 수소화 반응특성과 전기 화학적 특성을 갖도록 하는 합금 설계에 관한 연구를 하고자 하였다. 즉 합금원소의 종류와 조성에 따른 수소화 반응특성의 변화를 관찰하고 합금 구성원소들의 역할들을 비교 고찰함으로써 MH 전극의 방전용량을 증가시킬 수 있도록 합금원소 및 조성을 최적화 하는 합금 설계에 관한 연구를 하였다.

2. 실험 방법

설계된 합금은 각 조성에 맞게 원자 비로 각 원소의 양을 결정하여 그 전체 질량이 3-5g 정도가 되도록 한 다음, 아르곤 분위기 하에서 4-5 차례 아크 용해를 행하였다. 시편을 공기 중에서 기계 분쇄하고, sieving 하여 P-C-T 곡선 측정 실험에는 120-200mesh, 결정구조 분석 및 전극 제조 시에는 325-400 mesh 크기의 합금 분말을 사용하였다. 그리고, 분쇄된 합금 분말 1g을 반응관에 넣고 시버트형(Sievert's type) 고압 수소장치에 연결하여 수소 흡수-방출시의 수소 조성에 따른 평형 수소압력 곡선(P-C-T)을 얻었다. 전극은 분쇄된 분말 0.2g에 전류 집전체로 니켈 분말과 결합체로 PTFE(Poly-tetrafluoroethylene)분말을 각각 10wt.% 섞어 가압 성형하여 제조하였다. 이 전극을 30wt% KOH 전해질에 담그고 보조 전극으로 백금과 기준전극으로 산화수은 전극(Hg/HgO)을 사용하여 반쪽 전지를 구성한 후 전기 화학적인 충-방전 실험을 하였다.

충-방전 실험은 국내에서 제작된 IMACE(5A, 12channel) cycling tester 를 사용하여 정 전류방식으로 실험하였다. 충/방전 전류밀도는 수소저장합금 무게당 50 mA/g 이며 충전시간은 12시간, 충전 및 방전 이후 rest time 은 30 초를 주었고, 방전시 종지전압(end potential)은 -0.7V(vs. Hg/HgO)으로 하여 그 때까지의 시간과 전류밀도로부터 전극의 방전용량을 단위 무게당 ampere capacity(mAh/g)으로 나타내었다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. Ti-Mn-M(M=Al,Cu,Cr,Fe,Ni,V) 3원계 수소저장합금

기본 합금재료인 Ti-Mn 수소저장합금은

2.8wt.%의 매우 많은 양의 수소를 흡수하지만 가역적인 수소저장용량이 작거나 평형압력이 적합하지 않기 때문에^[17] Ti-Mn 계에 천이금속원소들로 치환하여 수소화반응 특성이 전극용 재료에 부합되도록 개선하고자 하였다.

먼저, Mn 원소를 Al, Cr, Cu, Fe, Ni 로 치환한 경우 수소흡수량은 5wt.% 이상으로 크게 증가하였지만, 가역적인 수소저장용량이 1wt.% 이하로 감소하여 수소화반응 특성이 개선되지 않았다. 이러한 원인은 치환된 원소들이 β -Ti BCC 상을 안정화시켜 합금의 결정학적 구조를 수소흡수량은 매우 크지만 가역적으로 수소를 방출하지 않는 β -Ti BCC 상을 형성하기 때문이다. 한편, V을 제3 원소로 치환한 경우에는 $Ti_{0.2}V_{0.4}Mn_{0.4}$, $Ti_{0.4}V_{0.2}Mn_{0.4}$ 의 특정 조성에서 $C1_4$ Laves phase 상이 형성되어 수소평형압력이 상온에서 1기압내외로 감소되고, 각각 1.6, 1.4wt.%의 가역적인 수소저장용

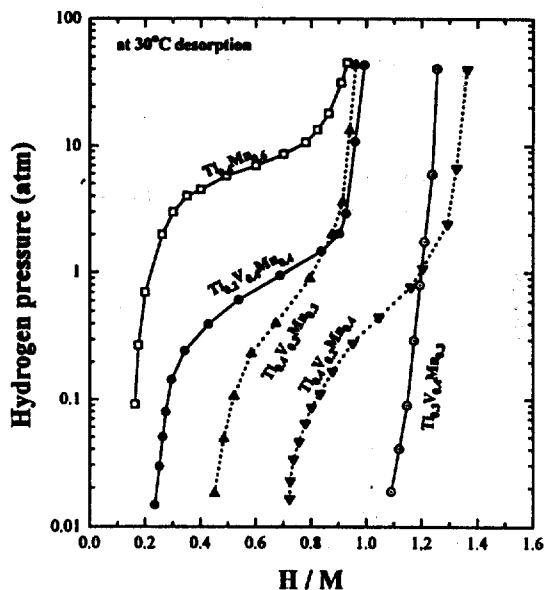


Fig. 1 Desorption P-C-isotherms curves of Ti-V- Mn alloys at 30°C

량을 나타낸다. 그리고 V 치환시 합금이 BCC 상을 형성하면 $Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.3}$, $Ti_{0.4}V_{0.3}Mn_{0.3}$ 에서와 같이 가역적인 수소저장용량이 크게 감소된다. Fig. 1은 Ti-V-Mn 3원계 수소저장합금의 30°C에서 수소방출반응의 P-C-T 곡선들이고 Fig. 2는 XRD 패턴들이다. 그러나, 이와 같이 V이 치환된 Ti-V-Mn 3원계 수소저장합금 중 $Ti_{0.2}V_{0.4}Mn_{0.4}$, $Ti_{0.4}V_{0.2}Mn_{0.4}$ 은 수소화반응특성이 전극용 재료로 부적합하지만 KOH 전해질에서 전기 화학적으로 수소가 흡수/방출되는 반응이 일어나지 않는다.

그 이유는 합금 구성원소인 Ti, V, Mn 원소들이 대기 중에 있는 산소가스나 전해질 내 OH-이온 등에 의해 쉽게 산화되거나 부동태 피막을 형성하게 되어^[20,21] 전해질에서 전기 화학적으로 수소 주입시 이들 피막들 때문에 수소의 흡수반응이 일어나지 않고 H₂ 가스로 방출되는 반응만 일어나기 때문으로 생각된다. 더욱이 Ti, V, Mn 원소들은 전해질에서 전하 이동 반응의 촉매 기능이 작

은 원소로 알려져 있다.^[22]

따라서 수소저장합금이 전해질에서 수소를 흡수-방출할 수 있도록 하기 위해서는 전해질 내에서 산화반응이 일어나지 않고 금속원자 상태로 존재하면서 표면에서 전하 이동 반응의 촉매 역할을 할 수 있는 원소가 수소저장합금내 함유되어 있어야 한다. 이와 같은 원소로서 가장 적합한 원소는 Ni이다. Ni은 KOH 전해질에서 비교적 안정하고 촉매역할이 있는 것으로 알려져 있다.^[20-25] 그리고 현재까지 개발된 Ni/MH 2차전지용 MH 음극재료들을 살펴보면, MmNi₅계, LaNi₅계, V-Ti-Zr-Ni계, Zr-Cr-Ni계 등의 경우 모두 Ni 원소를 합금구성원소로 포함되어 있다. 따라서 본 연구에서는 Ti-V-Mn 3원계 수소저장합금을 전해질에 수소흡수/방출 반응이 일어날수록 있도록 Ni를 제 4원소로 치환하였다.

3-2. Ti-V-Mn-Ni 4원계 수소저장합금

Fig. 3은 $Ti_{0.4}V_{0.2}Mn_{0.4}$ 합금과 Ni이 함유된 $Ti_{0.4}V_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2}$ 합금의 충/방전 곡선이다. $Ti_{0.4}V_{0.2}Mn_{0.4}$ 합금의 경우 충전시 수소흡수 반응 없이 수소 가스 방출 반응만 발생하여 방전시 전해질 내에서 수소방출 반응이 일어나지 않는 반면에 $Ti_{0.4}V_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2}$ 합금은 50mA/g의 전류밀도로 충전시 전압의 감소증가 현상이 발생되어(수소 흡수 반응이 일어나고) 방전시 93mA/g의 방전용량을 나타내었다. 즉, 제 4원소 Ni은 전극반응의 촉매역할이 있는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 Mn 원소를 Ni 원소로 치환시 격자크기가 감소하거나 β-Ti BCC 상이 재형성되어 수소 평형 압력이 1기압이상으로 증가되거나, 가역적인 수소저장용량이 감소하게 된다. Fig. 4, 5는 Ti-V-Mn 3원계 합금에서 Mn을 Ni로 치환함에 따른 합금들의 P-C-T 곡선들과 XRD 패턴들이다. 이와 같이

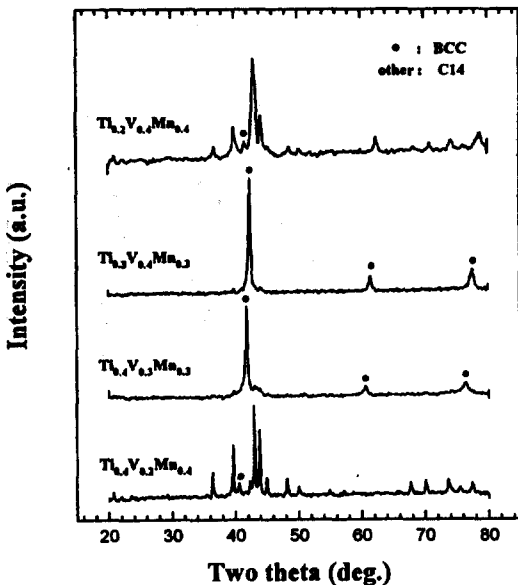


Fig. 2 XRD patterns of Ti-V-Mn alloys

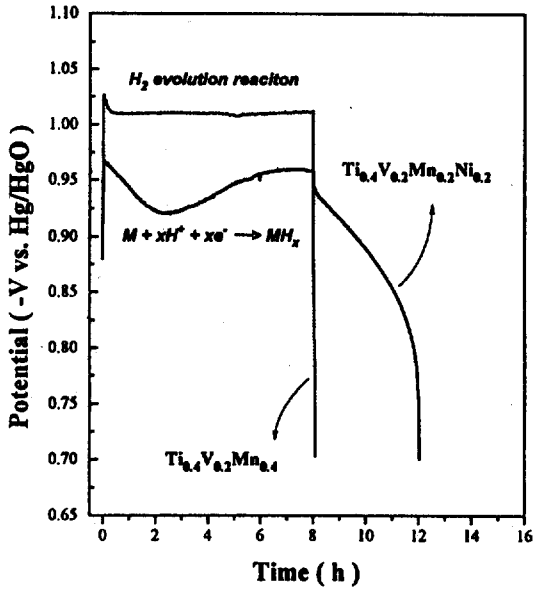


Fig. 3 Charging and discharging curves of $Ti_{0.4}V_{0.2}Mn_{0.4}$ and $Ti_{0.4}V_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2}$ alloys at $30^{\circ}C$

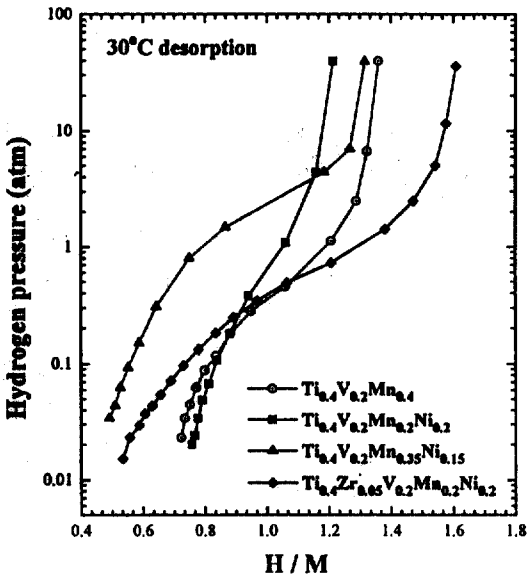


Fig. 4 Desorption p-c-isotherms curves of Ti-Zr-V-Mn-Ni alloys at $30^{\circ}C$

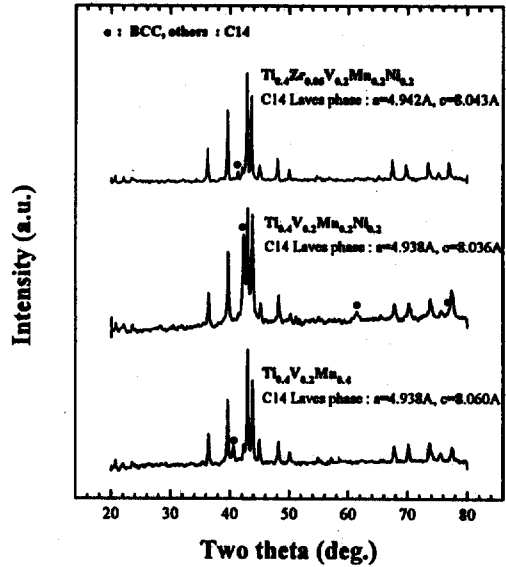


Fig. 5 XRD patterns of Ti-Zr-V-Mn-Ni alloys

Ti-V-Mn 3원계 합금에 Ni 로 치환하여 전해질에서 충/방전이 가능하도록 하였으나, Ni 치환시 수소저장용량이 감소하고 평형압력이 증가하는 단점을 개선하기 위해 5원계 합금 설계가 필요하였다.

3-3. Ti-Zr-V-Mn-Ni 5원계 수소저장합금

Ti-V-Mn-Ni 계 수소저장합금에 제 5원소로 치환된 Zr 원소는 Ti 원소보다 수소친화력이 크고 (수소화반응 엔탈피(ΔH_f):Ti=-137KJ/mol, Zr=-188 KJ/mol) Ti 원소와 같은 IV 족이며 Ti 과 전을 고용체를 형성하기 때문에 C14 Laves 상 결정구조의 큰 변화 없이 수소화 반응특성을 개선시킬 수 있을 것으로 추정되었다. Fig. 4, 5에서 알 수 있듯이 Zr을 소량 첨가시 BCC 상이 크게 감소하여 평형압력의 변화 없이 plateau 영역이 확장되어 가역적인 수소저장용량이 증가되었다.

이와 같이 각 구성원소들의 역할들로부터 구성

Table 1 5원계 수소저장합금의 30℃ 에서 전기화학 적 방전용량

Ti-Zr-V-Mn-Ni 5원계 수소저장합금	방전용량 (mAh/g)	Ti-Zr-V-Mn-Ni 5원계 수소저장합금	방전용량 (mAh/g)
Ti _{0.4} Zr _{0.05} V _{0.24} Mn _{0.2} Ni _{0.15}	63	Ti _{0.4} Zr _{0.05} V _{0.24} Mn _{0.25} Ni _{0.2}	108
Ti _{0.4} Zr _{0.05} V _{0.24} Mn _{0.2} Ni _{0.2}	96	Ti _{0.4} Zr _{0.05} V _{0.24} Mn _{0.2} Ni _{0.25}	170
Ti _{0.4} Zr _{0.05} V _{0.24} Mn _{0.2} Ni _{0.2}	125	Ti _{0.2} Zr _{0.05} V _{0.4} Mn _{0.2} Ni _{0.25}	250
Ti _{0.4} Zr _{0.05} V _{0.24} Mn _{0.2} Ni _{0.15}	56	Ti _{0.2} Zr _{0.05} V _{0.4} Mn _{0.2} Ni _{0.2}	330
Ti _{0.4} Zr _{0.05} V _{0.24} Mn _{0.2} Ni _{0.2}	272	Ti _{0.2} Zr _{0.05} V _{0.4} Mn _{0.2} Ni _{0.3}	175
Ti _{0.4} Zr _{0.04} V _{0.24} Mn _{0.28} Ni _{0.28}	71	Ti _{0.2} Zr _{0.05} V _{0.4} Mn _{0.2} Ni _{0.35}	162
Ti _{0.4} Zr _{0.05} V _{0.24} Mn _{0.3} Ni _{0.15}	14	Ti _{0.2} Zr _{0.05} V _{0.4} Mn _{0.19} Ni _{0.2}	360

원소들의 조성에 따른 방전용량을 측정하였다. Table. 1은 여러 가지 조성에 따른 Ti-Zr-V-Mn-Ni 5원계 수소저장합금의 전극 방전용량을 정리한 것이다. Ti 에 대한 V 의 비율이 1 : 2으로 Ni, Mn의 함량을 각각 20at% 이하일 때 방전용량이 증가되는 것을 알 수 있다. 이로부터 본 연구에서는 고용량 수소저장합금에 대해 Ti : Zr : V : Mn : Ni 의 비율은 2 : 0.6 : 4 : 2 : 2 내외로 하는 합금 설계의 기준을 제시하고자 하며 이와 같은 비율을 갖는 Ti-Zr-V-Mn-Ni 5원계 수소저장합금을 제조하여 수소화반응 특성 및 전극의 방전용량을 조사하였다.

3-4. 다상구조의 Ti-Zr-V-Mn-Ni 5원계 수소저장합금

앞서의 합금설계 기준으로부터 제조한 합금중 Ti_{0.2}Zr_{0.05}V_{0.4}Mn_{0.2}Ni_{0.15} 합금은 수소방출평형압력이 상온에서 0.01~1기압 내에 위치하고 수소저장용량도 각각 1.7wt%으로 전극용 재료로서 적합한 수소화반응 특성을 나타내며, 전극의 방전용량도 440 mAh/g으로 매우 높게 나타났다. 그런데 위 합금의 표면조직을 살펴본 결과, 수지상(dendrite shape)의 제 2상이 균일하게 분포된 다상(multi-phase alloy) 합금임을 알 수 있었다.

Fig. 6은 Ti_{0.2}Zr_{0.05}V_{0.4}Mn_{0.2}Ni_{0.15} 합금의 S.E.M image로서 EDAX를 이용하여 기지상(matrix phase)과 제2상의 조성을 분석한 결과 기지상은 Ti_{0.26}Zr_{0.07}V_{0.24}Mn_{0.2}Ni_{0.23}(AB₂)이고 제2상은 Ti_{0.11}V_{0.66}Mn_{0.23}(V-rich phase)으로 관찰되었다. 그리고 기지상과 제2상의 결정구조를 조사하기 위해 각 조성의 합금을 개별적으로 제조하여 X-ray 회절 실험을 한 결과, 기지상은 a=4.902Å, c=8.012Å 인 C14 Laves hexagonal 구조의 단일상이었고 제 2상은 a=3.05Å인 BCC 구조의 단일 상이었다. 즉 방전용량이 440mAh/g인 Ti_{0.2}Zr_{0.05}V_{0.4}Mn_{0.2}Ni_{0.15} 수소저장합금은 AB₂ C1₄ Laves 구조의 기지상과 V-rich BCC 상으로 구성된 합금임을 알 수 있었다. 그리고 두 상이 수소화 반응특성과 전극 특성에 미치는 역할을 살펴보기 위하여 기지상과 제2상의 조성을 갖는 합금을 따로따로 준비하여 실험하였다.

Fig. 7, 8은 위 두 시편의 P-C-T 곡선과 충/방전 곡선이다. AB₂ C1₄ Laves 상(기지상)은 50℃에서 수소방출평형압력이 0.1~10 기압이며 수소저



Fig. 6 Microstructure of Ti_{0.2}Zr_{0.05}V_{0.4}Mn_{0.2}Ni_{0.15} alloy matrix phase=Ti_{0.26}Zr_{0.07}V_{0.24}Mn_{0.2}Ni_{0.23}, second phase=Ti_{0.11}V_{0.66}Mn_{0.23}

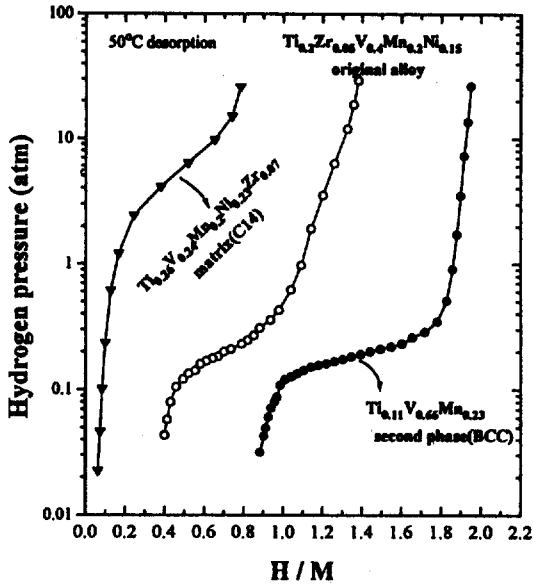


Fig. 7 Desorption P-C-isotherm curves of the matrix phase composition and the second phase composition alloy at 50°C, respectively

장량이 1.45wt%(이른 P-C-T 곡선으로부터 계산한 방전용량=390mAh/g)이고, V-rich BCC상(제2상)은 50°C에서 수소방출평형압력이 0.1~0.5 기압이며 수소저장량이 1.92wt%(이른 방전용량 = 520 mAh/g)이었다. 그러나 전해질에서의 방전특성은 매우 상이하게 나타났다. 기지상의 경우 전해질에서 수소가 흡수/방출되는 전극반응이 일어나기 때문에 363mAh/g의 방전용량을 나타내지만 V-rich 제2상은 수소가 흡수되지 않고 방전시 방전용량이 0이었다. 이와 같은 현상이 관찰된 이유는 기지상의 경우 전극반응의 촉매 역할로서 Ni 원소가 함유되어 충방전이 가능하지만 제2상은 Ni 원소가 없기 때문에 충/방전이 일어나지 않는 것으로 사료된다. 그리고 두 상이 공존하는 $Ti_{0.2}Zr_{0.05}V_{0.4}Mn_{0.2}Ni_{0.15}$ 합금은 촉매기능이 있는 기지 상만이

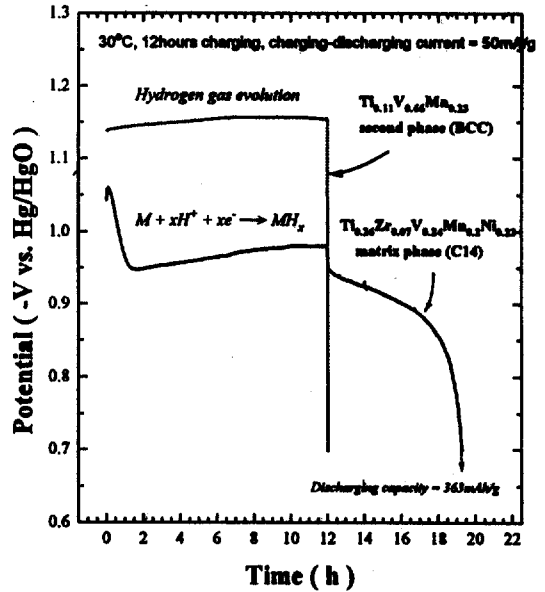


Fig. 8 Charging and discharging curves of the matrix and the second phase in $Ti_{0.2}Zr_{0.05}V_{0.4}Mn_{0.2}Ni_{0.15}$ alloy

오직 전극반응에 참여하여 363mAh/g 이하의 방전용량을 나타낼 것으로 추정되지만 실제로 측정된 방전용량은 440mAh/g으로 예측된 P-C-T 곡선으로부터 계산한 값보다 크게 관찰되었다. 즉 촉매 원소가 없지만 이른 방전용량이 520mAh/g으로 매우 큰 V-rich BCC 제2상은 Ni 촉매 원소가 있는 기지상의 도움을 받아 전극반응에 참여할 수 있기 때문에 방전용량이 440mAh/g으로 증가되는 것으로 생각된다. 실제로 기지상과 제2상의 분율이 50% 일 때 이른 방전용량은 455mAh/g ($0.5 \times (\text{기지상}(390) + \text{제2상}(520))$)으로 실제 전극 방전용량에 근접한 값이 산출되어 위와 같은 고찰이 타당한 것으로 사료된다. 그러나 위와 같은 다상 합금은 합금제조 방법 및 조건에 따라 상분율이 크게 달라지기 때문에 전극의 방전용량이 350~440mAh/g으로 넓게 관찰되어 전극 특성에 대

해 신뢰성이 부족한 단점을 수반하게 된다. 따라서 향후 위 합금에 대한 합금제조 방법 및 조건의 최적화 하는 연구가 필요할 것으로 생각된다. 그리고 본 논문에서는 위와 같은 문제점을 해결하기 위해서 AB₂ C₁₄ Laves 구조의 기지상 조성을 조절하여 단일상을 얻는 방법으로 고용량 합금 설계를 하였다.

3-5. 단일상 구조의 Ti-Zr-V-Mn-Ni 5원계 AB₂ 수소저장합금

다상구조의 Ti-Zr-V-Mn-Ni 5원계 합금에서 AB₂ 기지상 조성의 합금은 수소방출 평형압력이 전극용 재료로 적합하고 전극반응의 촉매원소인 Ni 도 포함하고 있으며 방전용량도 363mAh/g으로 비교적 높은 값을 나타내어 고용량 합금으로 개발될 소지가 큰 합금 계로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 단일상 구조의 고용량 AB₂ 형 수소저

장합금을 설계하고자 기지상의 조성을 변화시키면서 수소화 반응특성과 전극의 방전용량을 조사하였다. 설계된 합금 중 Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{0.5}Mn_{0.5}Ni_{1.0} 합금은 표면조직 분석과 XRD 패턴 분석에서 제2상이 전혀 관찰되지 않으며 a=4.918Å, c=8.008Å의 C₁₄ Laves 단상구조이었다.

Fig. 9, 10은 위 합금의 P-C-T 곡선과 방전곡선이다. 수소방출평형압력이 상온에서 0.01~1 기

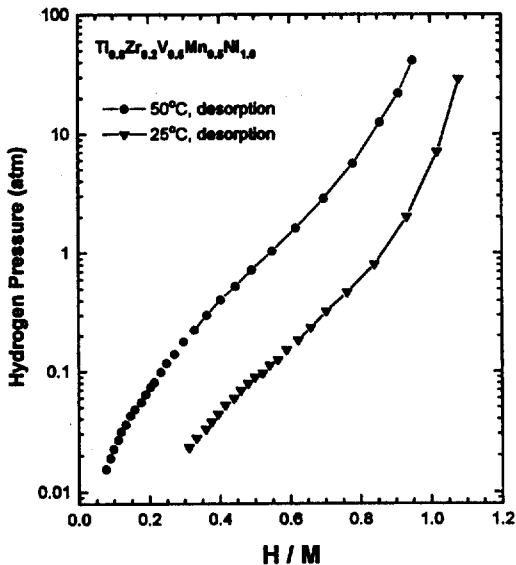


Fig. 9 Desorption P-C-isotherm curves of Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{0.5}Mn_{0.5}Ni_{1.0} alloy

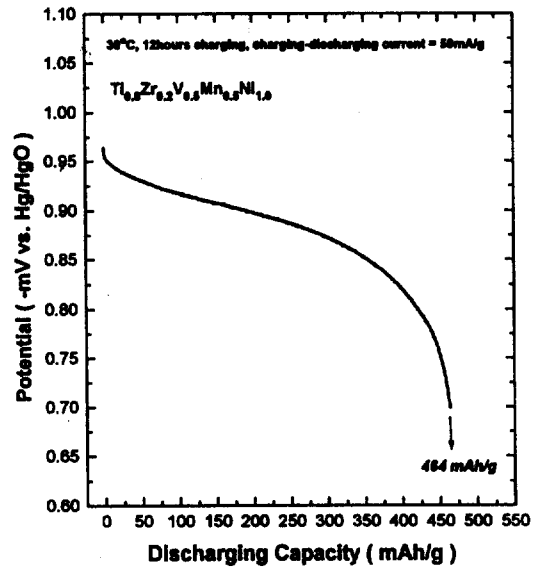


Fig. 10 Discharge curve of Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{0.5}Mn_{0.5}Ni_{1.0} alloy

압내의이며 수소저장용량이 1.78wt% H₂/alloy/g으로 481mAh/g의 매우 높은 이론 방전용량을 나타내었다. 그리고 전극의 방전용량이 464mAh/g으로 현재까지 연구된 수소저장합금 중 최고의 용량으로 고에너지 저장밀도의 Ni/MH 2차전지용 고용량 MH 음극재료로서 유망한 것으로 생각되어진다.

4. 결 론

수소흡수량이 매우 크지만 가역적인 수소저장량이 적고 수소평형압력이 매우 높거나 낮기 때문에 Ni/MH 2차전지 음극재료로 부적합한 Ti-Mn 2원계 합금에 대해 새로운 고용량 MH 전극재료를 개발하고자 결정학적 구조를 $C1_4$ Laves 상으로 조절하고 평형압력이 상온에서 0.01~1 기압의 가역적인 수소저장량을 증가시키기 위해서 합금을 설계하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. V 원소는 $C1_4$ Laves 상의 안정성을 증가시켜 plateau 영역을 생성시키고 평형압력을 0.01~1 기압으로 조절하는 역할을 한다.

2. Ni 원소는 전해질에서 전극반응에 필요한 촉매역할을 제공하지만 격자크기를 증가시키고 비가역적인 수소화반응을 갖는 제2상을 형성시켜 가역적인 수소저장용량을 감소시키고 평형압력이 증가하는 수소저장특성의 악화를 야기시킨다.

3. Zr 원소는 수소방출평형압력의 변화 없이 plateau 영역을 확장시켜 Ni 에 의해 악화된 수소저장특성을 개선시키는 역할을 한다.

이와 같은 합금원소들의 역할들로부터 구성원소들의 조성을 최적화시켜 Ti-Zr-V-Mn-Ni 5원계 수소저장합금을 설계하였다. 설계된 합금 중 다상구조의 $Ti_{0.2}Zr_{0.05}V_{0.4}Mn_{0.2}Ni_{0.15}$ 합금에서 각 상의 역할을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

4. 기지상은 AB_2 형 $C1_4$ Laves 상으로 전해질에서 전극반응의 촉매역할을 가지면서 방전용량이 363mAh/g이다.

5. 제2상은 V-rich BCC 상으로 이론방전용량 520mAh/g으로 매우 높지만 제2상 스스로는 전해질에서 충-방전되지 않고 기지상의 촉매역할로 충방전이 가능하게 된다.

그리고 다상구조의 합금에서 기지상의 조성을

개량하여 단일상 구조의 Ti-Zr-V-Mn-Ni 5원계 합금을 설계하였다.

6. $Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{0.5}Mn_{0.5}Ni_{1.0}$ 합금은 현재까지 보고된 어떠한 수소저장합금 전극보다 매우 높은 464mAh/g의 방전용량을 나타낸다.

참고 문헌

1. J. O'M. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager and R. E. Write, 'Comprehensive Treatise of Electrochemistry', vol.3 (1981)
2. B.M.Barnett and S.D.Wolsty, 10th international seminar on primary and secondary batteries technology and applications, Florida, March 1-4, (1993)
3. H.Kaiya, 10th international seminar on primary and secondary batteries technology and applications, Florida, March 1-4, (1993)
4. S. Tsuda, H. Kaiya, O. Takahashi and H. Konishi, "High performance sealed small Ni-Cd and Ni-MH batteries for portable appliances" The 12th Int. Seminar on Primary and Secondary Battery Technology and Application, Florida, March 6-9, 1995
5. M. Oshitani, K. Takashima and Y. Matsu-mara, "Development of a high energy density pasted nickel electrode" Proc. of the Symp. on Nickel Hydroxide Electrodes, Florida, Oct. 16-18, 1989
6. S. Wakao, Y. Yonemura, H. Nakano and H. Shimada, J. Less-Common Met., 104 (1984) 365
7. S. Wakao, H. Sawa, H. Nakano, S. Chubachi and N. Abe, J. Less-Common Met., 131(1987) 311

8. S. Wakao, H. Sawa and J. Furukawa, J. Less-Common Met., 172-174(1991) 1219
9. A. Zuttel, F. Meli and L. Schlapbach, J. of Alloys and Compounds, 203(1994) 235
10. Y. Moriwaki, T. Gamo, H. Seri and T. Iwaki, J. Less-Common Met., 172-174(1991) 1211
11. S. R. Kim and J. Y. Lee, J. of Alloys and Compounds, 210(1994) 109
12. T. Sakai, H. Yoshinaga, H. Miyamura, N. Kuriyama and H. Ishikawa, J. of Alloys and Compounds, 180(1992) 37
13. T. Sakai, T. Hazama, N. Kuriyama, A. Kato and H. Ishikawa, J. Less-Common Met., 172-174(1991) 1175
14. M. Matsuoka, M. Terashina and C. Iwakura, Electrochimica Acta, vol. 38, no. 8(1993) 1087
15. M. H. Mintz, Z. Gavra and G. Kimmel, J. Less-Common Met., 74(1980) 263
16. D. M. Kim and J. Y. Lee, J. Alloys and Compd., 231(1995) 650
17. T. Gamo, Y. Moriwaki, N. Yanagihara, T. Yamashita and T. Iwaki, Int. J. of Hydrogen Energy, vol. 10, No. 1(1985) 39
18. Y. Moriwaki, T. Gamo and T. Iwaki, J. Less-Common Met., 172-174(1991) 1028
19. H. Cunmao, H. Degang and L. Qiozhu, J. Less-Common Met., 172-174(1991) 1044
20. M.Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution, 1974
21. Deter Behrens, Corrosion handbook, DACHEMA, vol.1(1987)
22. T.L.Markin, N. J. Bridger, R. Bennett and R. M. Dell, 28th power source symp. Atlantic, NJ, 1978, The Electrochemical Society, p.136