

Zr-V-Mn-Ni 수소저장합금전극의 방전특성에 미치는 Ni 양의 효과에 관한 연구

이 상민 · 김 동명 · 정 재한 · 이 재영

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

The effect of Ni content on the discharge characteristics
of Zr-V-Mn-Ni hydrogen storage alloy electrode

Sang-Min Lee, Dong-Myung Kim, Jae-Han Jung, Jae-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

ZrV_{0.7}Mn_{0.5}Ni_{1.2} alloy is attractive for anode material in Ni/MH secondary battery because of its large hydrogen storage capacity in gas-solid reaction and long cycling durability in KOH electrolyte. In this work, in order to further improve the discharge performance of this alloy electrode, the alloy was annealed by optimal condition which is for 12 hours at 1000°C. The alloy annealed under optimal condition had higher rate capability and

discharge capacity than as-cast one. The microstructure of the as-cast and annealed alloy was investigated by scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. Ni content in the matrix was increased, being this homogenized after annealing. Additionally, The measurement of the surface area by B.E.T. analysis showed that there was little difference as-cast and annealed alloy. Therefore, improvement in the rate capability of the annealed alloy is due to increase of Ni content in the matrix.

1. 서론

최근 휴대용 전자기기의 폭발적인 수요증가 및 이들 전자기기의 소형, 경량화가 빠르게 진행됨에 따라 이들 기기의 전원으로써 사용되는 2차전지의 중요성이 부각되고 있다. 현재까지 보편화된 2차 전지인 납축전지(Pb-acid battery)와 니카드전지(Ni/Cd battery)는 전극 활물질로 사용되는 납과 카드뮴이 환경오염을 유발시키기 때문에 점차 사용이 규제되고 있으며, 에너지 저장밀도(≤ 50 Wh/kg)가 낮기 때문에 휴대용 전자기기의 전원으로서는 기존의 전지를 대체할 차세대 신형 2차전지의 연구가 미국 및 일본을 중심으로 1980년대 중반부터 꾸준히 진행되어 왔으며, 현재는 Ni/Cd 2차전지의 Cd전극을 수소저장합금으로 대체한 Ni/MH 2차전지가 개발되었다.^[1-3]

현재 Ni/MH 2차전지의 주된 연구의 방향은 고용량화, 고성능화(고출방전특성 및 수명 향상 등)에 관한 것이며 이와 같은 전지의 특성은 주로 음극을 구성하고 있는 MH의 특성에 좌우된다고 보고되고 있다. MH음극재료의 성능향상에 대한 연구에 있어서 지금까지 연구개발된 수소저장합금으로는 크게 AB, A₂B, AB₅, AB₂(A : 수소와 친화력이 있는 원소, B : 전이원소) 형태로 나눌 수 있으며, 이 중 LaNi₅, MmNi₅ 계열의 AB₅형 수소저장합금의 경우, 제한된 이론용량에 의해서 전극의 방전용량이 250mAh/g으로 비교적 낮기 때문에

전지의 고용량화에는 한계가 있으며 Ti 계열의 AB₂형 수소저장합금의 경우, 방전용량(330~450 mAh/g)은 크지만 짧은 수명의 단점을 가지고 있어 실제 상용화에 제한을 받고 있다. 따라서 고용량, 고성능 MH 전극을 개발하기 위해서는 큰 수소저장용량을 가지며 전해질에서의 사이클링 특성이 우수한 합금을 우선 개발하여야 한다.

본 연구에서 선택한 Zr계(ZrV_{0.7}Mn_{0.5}Ni_{1.2}) 수소저장합금은 기상에서의 수소저장용량이 1.8~2.0 wt% 로 매우 크고 수소화 반응속도가 빠르며 또한 전해질에서의 사이클링 특성이 우수하여 고용량, 고성능 전지 개발에 충분한 잠재력을 가지고 있는 합금이다. 하지만, Zr계 수소저장합금은 P-C-T 특성상 커다란 sloping 현상으로 인하여, 기상에서의 큰 수소저장용량에 비해 평형수소압력이 0.01~1atm 범위에 해당되는 가역적으로 사용 가능한 수소저장용량이 작다. 즉, 합금의 이론적인 수소저장용량에 비해 전극의 방전용량이 작아 전극특성상의 방전효율이 낮은 단점을 가지고 있다. 즉, Zr계 수소저장합금을 이용한 고용량, 고성능 MH 음극개발을 위해서는 낮은 방전효율의 개선이 필요하며 이를 위해서는 합금의 열역학적 특성인 sloping 현상의 개선을 목적으로 하는 연구가 우선되어야 한다. 따라서, 본 연구에서는 기상에서의 수소저장용량은 크지만 심한 sloping 현상으로 인하여 가역적으로 사용될 수 있는 수소저장용량이 작아 전극특성상의 방전효율이 낮은 Zr계 수소

저장합금에 대하여 최근에 많이 응용되고 있는 annealing process를 적용하여 합금의 열역학적 특성을 변화시켜 그 변화에 따른 전극특성을 살펴 보고, annealing process가 전극특성에 미치는 영향에 대해 전기화학적 분석과 현상학적인 분석을 병행하여 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

합금은 아르곤 분위기에서 아아크용해하여 제조하였다. 제조된 합금의 일부분은 열처리 장비를 이용하여 진공 annealing 하였다. 이렇게 제조된 각각의 합금은 공기중에서 기계적으로 분쇄하였으며 합금의 열역학적특성을 측정하기위하여 자동 PCT 곡선 측정장치를 사용하여 PCT 곡선을 측정하였다. 분쇄된 합금중 -400mesh 크기의 분말을 20wt% Cu powder와 혼합한 후 10ton/cm²의 압력으로 cold press 하여 pellet을 제조하였다. 제조된 pellet을 사용하여 half cell test를 실시하였으며 충·방전 전류밀도는 100mA/g이고 6시간 충전하였다. 방전시 종지전압은 -0.75V(vs Hg/HgO)로 고정하였다. 전극이 충분히 활성화된 후 전극의 고율방전특성을 측정하였으며, annealing process에 의한 전극특성변화의 원인을 살펴보기위한 전기화학적인 분석으로서 교환 전류밀도 측정과 E.I.S 분석을 하여 전극의 catalytic activity를 측정하였다. 또한 현상학적인 분석으로서 annealing 이후의 합금의 표면조성 변화를 살펴보기위하여 A.E.S 분석을 행하였고 전극표면의 morphology를 관찰하기 위해 S.E.M. 분석을 하였다. 그리고 B.E.T.방법을 통해 전극의 반응표면적을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Annealing 조건 확립

annealing process를 이용하여 효과적으로 sloping 현상을 개선하기 위해서는 적당한 annealing 조건의 확립이 필요하다. annealing 변수들 중 P-C-T 특성에 대체로 크게 영향을 줄 수 있는 변수는 annealing 온도와 annealing 시간이다. 우선 온도의 최적화는 합금의 균질화측면에서 annealing시 합금원소의 원활한 확산을 위해서 각 합금원소의 용점범위인 1600°C~2000°C의 0.5T_m에서 행하고자 하였다. 또한 기존의 문헌에서 보고된 최적화된 annealing 온도를 살펴보면 T. Sakai^[4], M. N. Mungole^[5] 등은 AB₅계 합금에 대해 약 1000°C의 온도에서 annealing을 행하였으며, K. Morii^[6] 등은 AB₂계 합금에 대하여 약 1050°C의 온도에서 행하였다. 따라서 본 실험에서는 annealing 온도를 약 1000°C로 고정하여 실험

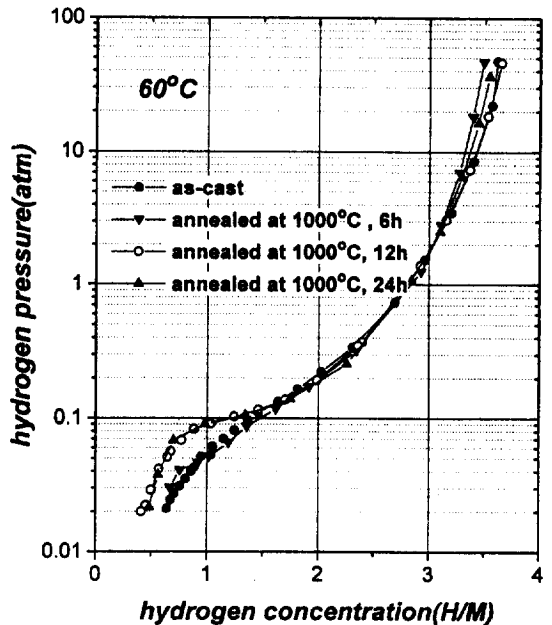


Fig. 1 The change of Desorption P-C-T curve as annealing condition

하였다. Annealing 시간은 시편 내외부가 충분히 균질화될 수 있도록 최소 6시간에서 24시간까지 6시간씩 변화시키면서 실험하였다. Fig. 1는 annealing 시간에 따른 수소방출시의 P-C-T 곡선의 변화를 나타낸다. Fig. 1에서와 같이 12시간 이후로는 더 이상의 P-C-T 곡선상의 변화가 없었으며, 또한 더 이상 sloping 현상이 개선되지 않았다.

위의 결과를 바탕으로 최대로 sloping 현상이 개선된 조건 즉, 1000°C, 12시간의 annealing 조건을 annealing 온도와 시간의 최적조건으로 선택하여 이에 따른 annealing process가 합금의 P-C-T특성에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다.

3.2 PCT(Pressure-Composition-Isotherm) 곡선 측정 결과

Fig. 2는 as-cast 시편과 annealing 시편 각각에 대해 30°C에서 P-C-T 곡선을 측정하였다. 그림에서와 같이 annealing 이후에는 전체적인 수소저장용량은 변화지 않았으나 낮은 압력구간에서 평탄구간이 형성되는 것을 알 수 있었다. 이러한 평탄구간의 형성은 0.01~1atm 범위내에 해당하는 가역적인 수소저장용량의 증가가 예측될 수 있다. 따라서 이와같은 가역적인 수소저장용량의 변화가 실제 방전용량에 어떠한 영향을 미치는 지를 확인하기 위하여 as cast 합금과 annealing 이후의 합금에 대해 각각 반쪽전지실험을 행하였다.

3.3 반쪽전지실험(half cell test)

Fig. 3은 as-cast 시편과 annealing한 시편에 대해 각각 전극을 제조한 후 각각의 전극에 대해 100mA/g의 전류밀도로 충·방전실험을 행하였다. Fig. 3에서와 같이 annealing 이후에는 합금전극

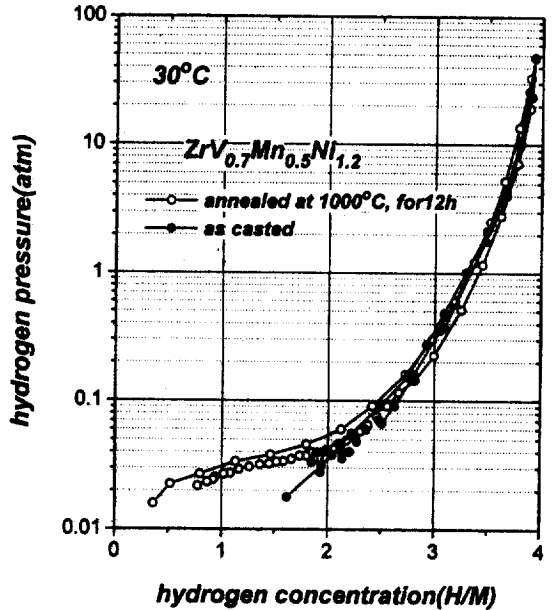


Fig. 2 P-C-T curve of the as-cast $ZrV_{0.7}Mn_{0.5}Ni_{1.2}$ and the alloy annealed at 1000°C, for 12hours

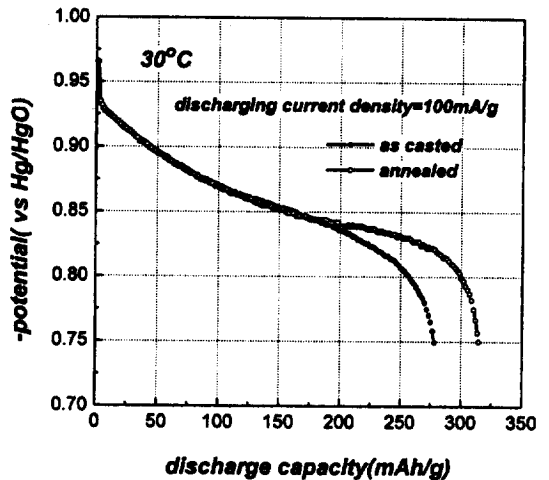


Fig. 3 Discharge curves at 100mA/g of the as-cast and annealed $ZrV_{0.7}Mn_{0.5}Ni_{1.2}$ alloy

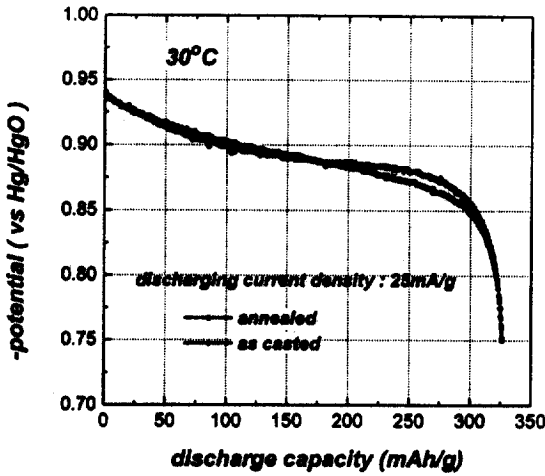


Fig. 4 Discharge curves at 25mA/g of as- cast and annealed $ZrV_{0.7}Mn_{0.5}Ni_{1.2}$ alloy

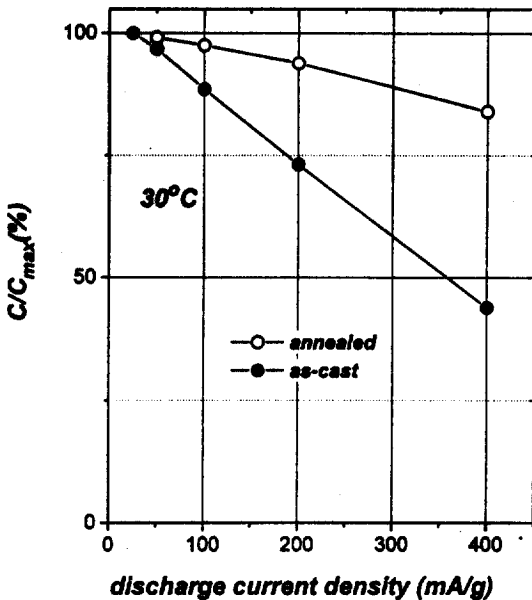


Fig. 5 Rate capabilities of as-cast and annealed $ZrV_{0.7}Mn_{0.5}Ni_{1.2}$ alloy

의 방전용량이 약 11% 증가되는 것을 관찰할 수 있었으며, 이에 대한 원인은 다음과 같이 예측될

수 있다. 즉, 앞서의 P-C-T 특성에서 예측된 수소평형압력 0.01~1atm 사이에 해당되는 가역적으로 사용가능한 수소저장용량의 증가에 의해 초래될 수 있으며, 또한 고속방전효율인 전류밀도의 존성의 향상에 의해서 초래될 수 있다. 이 중 어떤 요인이 주원인인지를 확인하기 위하여 먼저, 25mA/g의 방전전류밀도로서 저속방전을 행하였다. Fig. 4 는 각각의 전극에 25mA/g로 저속방전시의 방전곡선으로서 annealing 이후에 방전용량의 변화가 전혀 없었다. 이러한 사실로부터 annealing 이후에 P-C-T 특성의 변화로 인한 가역적인 수소저장용량의 증가가 예측될지라도 실제로 이론적인 용량의 변화는 없는 것을 알 수 있다. 따라서 앞서의 100mA/g의 방전시에 annealing 이후의 방전용량의 증가는 나머지 요인인 전류밀도의존성의 향상에 기인된 것으로 예측된다.

3.4 전류밀도 의존성 측정결과

두 시편의 전류밀도 의존성의 차이가 annealing 이후의 방전용량의 차이의 원인이 되는지를 살펴 보기 위하여 두 시편에 대하여 각각 전류밀도 의존성을 측정하였다.(Fig. 5) 두 합금 모두 30°C 에서 방전전류밀도를 25mA/g~400mA/g까지 증가시켜 실험하였으며 방전전류가 증가할수록 방전용량이 감소하였다. 하지만 annealing 이후에, 400mA/g의 방전전류밀도에서의 $C/C_{(i, 25mA/g)}$ 가 약 40% 정도로 증가되었음을 확인할 수 있었다. 따라서 annealing 이후에는 전극의 전류밀도 의존성이 향상되었음을 알 수 있다. 이와같은 전류밀도 의존성의 향상의 원인을 살펴보고자, 전류밀도 의존성에 영향을 줄 수 있는 주요 인자를 조사하였다. 즉 전류밀도 의존성은 주로 합금의 KOH 전해질 내에서의 수소화반응에 대한 catalytic activity에 의해 좌우된다고 보고되고 있다^[7]. 전

해질 내에서의 합금의 수소화반응특성을 결정하는 catalytic activity 는 다음의 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$I_0 = i_0 \times S$$

I_0 (mA/g) : current density

i_0 (mA/cm²) : exchange current density

S (m²/g) : specific reaction surface area

즉 합금전체의 catalytic activity는 합금의 단위면적당 catalytic activity(i_0) 와 반응면적의 곱으로 나타낼 수 있다. 따라서 본 연구에서는 앞서의 catalytic activity의 원인을 살펴보고자 우선 전극의 표면적의 변화를 관찰하였다.

3.5 Surface area 측정결과

Fig. 6 은 전해질내에서 완전히 활성화된 전극의 파단면을 S.E.M.을 이용하여 찍은 사진이다. 두 시편 모두 전극 표면에 많은 crack이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. 이로부터 각 합금은 전해질내에서의 계속된 수소 흡·방출에 의하여 분쇄가 일어났음을 알 수 있다. 하지만 S.E.M. 관찰을 통한 두 시편의 분쇄정도인 전극 표면적의 차이는 명확히 구별될 수 없으므로 B.E.T. 분석을 통하여 specific surface area 를 측정하여 본 결과 as cast 시편으로 제조된 전극의 경우 4.02m²/g이며, annealing 이후의 시편으로 제조된 전극의 경우 3.86m²/g의 전극표면적을 얻을 수 있었다. 따라서 annealing 이후에는 전극표면적이 약간 감소되었음을 알 수 있었다. 하지만, 이와 같은 전극 표면적의 변화는 전류밀도 의존성에는 오히려 부(negative)의 효과를 나타내기 때문에 앞서의 annealing 이후의 전극 특성변화를 충분히 설명할

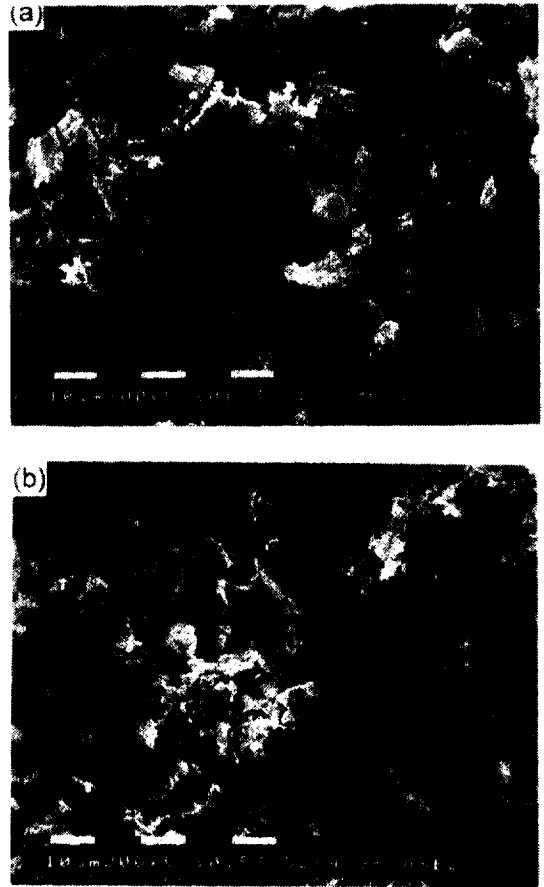


Fig. 6 Surface morphology of (a) as-cast electrode and (b) annealed electrode after fully activation

수 없는 것으로 생각되어 진다. 따라서 전류밀도 의존성에 영향을 미치는 나머지 인자인 합금의 단위면적당 catalytic activity 변화를 살펴보기 위해서 E.I.S. 분석을 행하였다.

3.6 EIS 분석결과

Fig. 7 는 두 합금 전극에 대하여 DOD에 따른 impedance spectrum의 변화를 나타낸 것이다. 두 시편 모두, 전극 반응을 제어하는 단계는 계면

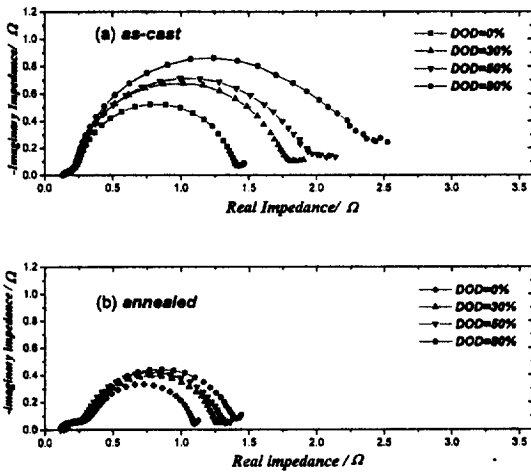


Fig. 7 E.I.S. spectra of (a) as-cast and (b) annealed $ZrV_{0.7}Mn_{0.5}Ni_{1.2}$ electrode as DOD after fully activation

반응에 관련된 charge transfer resistance(R_4) 임을 알 수 있다. 또한 DOD에 따라서 전극과 외부도선 사이의 접촉저항(R_2)와 전극내 합금분말사이의 접촉저항(R_3)은 거의 변화하지 않았으나 계면반응에 관련된 저항(R_4)값은 증가하였다. 이로부터 Fig. 8 은 각 합금의 전극에 대하여 DOD에 따른 수소화반응시의 저항인 charge transfer resistance(R_4)의 변화를 나타낸 것이다. Fig에서와 같이 annealing 이후에는 전극내의 수소농도의 변화에 관계없이 계면 반응 저항이 매우 감소되었음을 알 수 있었고, 이로부터 annealing 이후에는 합금전극의 단위면적당 catalytic activity가 크게 증가되었음을 알 수 있다. 따라서 annealing 이후 합금전극의 rate capability가 향상된 원인은 annealing 이후에 합금의 분쇄에 의한 합금전극의 표면적이 약간 감소했을지라도 합금의 단위면적당 catalytic activity가 크게 증가했기 때문임을 알 수 있었다. 한편, 합금의 electrocatalytic activity에 대하여 M.A.Fetcenco 등^[8]은 electrocatalytic

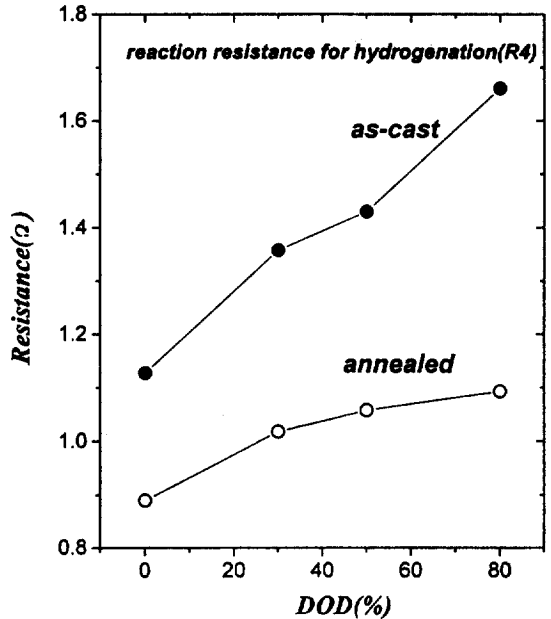


Fig. 8 Variation of charge transfer resistance for as-cast and annealed alloy with DOD

activity가 우수한 합금의 경우 재료의 표면에 Ni 고영역(enriched region)이 형성되었다고 보고했으며, P.H.L.Notten 등^[9]은 합금내부에 Ni이 포함된 제2상을 형성시켜 합금의 electrocatalytic activity를 향상시켰다. 이와 같이 합금의 electrocatalytic activity에는 Ni이 매우 중요한 역할을 하는 것으로 보고되어지고 있다. 따라서 앞서의 annealing 이후의 합금의 electrocatalytic activity가 증가된 원인을 살펴보기 위해서는 annealing 이후의 합금표면과 합금내부에 Ni 양과 관련된 조성변화가 일어났는지를 살펴보아야 한다.

3.7 합금표면조성 분석결과

Fig. 9는 as-cast 합금표면과 annealing 이후

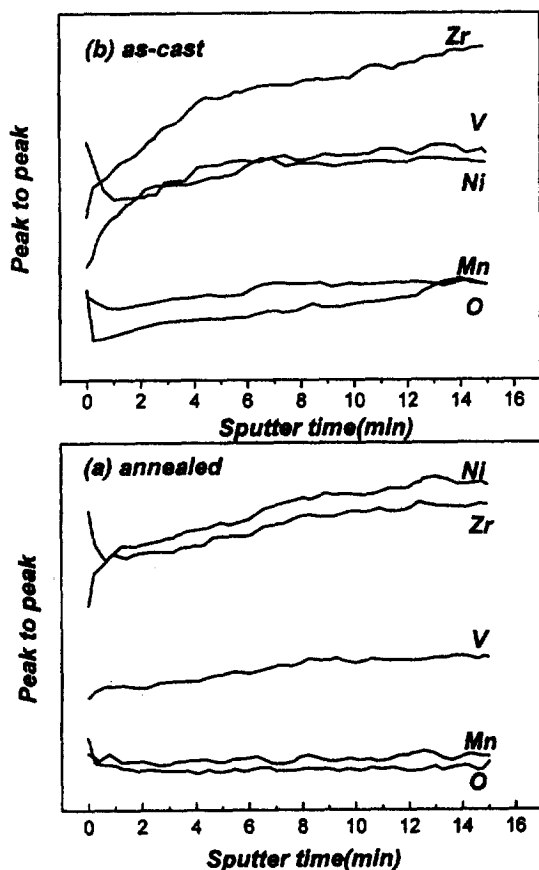


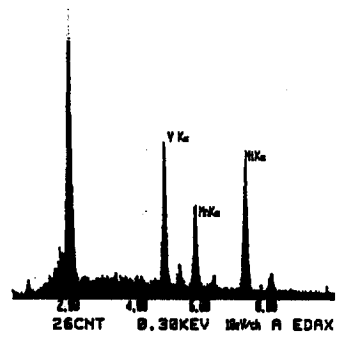
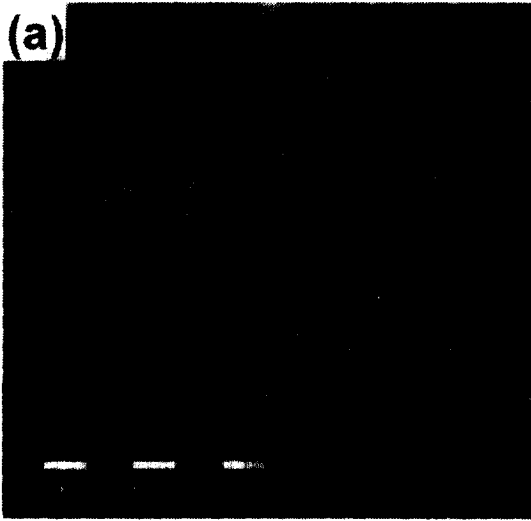
Fig. 9 A.E.S. depth profiles of (a) as-cast alloy and (b) annealed alloy

의 합금표면의 깊이에 따른 조성을 분석한 결과이다. 두시편 모두 합금표면에 Ni 고영역(enriched region)이 형성되었으나 as-cast 상태의 합금표면에 비해 annealing 이후의 합금표면이 상대적으로 높은 Ni 농도를 나타내었다. 또한 합금내부로 갈수록 두시편의 Ni 함량의 차이가 더욱 뚜렷이 나타남을 알 수 있었다. 따라서, 앞서의 annealing 이후의 합금의 electrocatalytic activity의 증가는 annealing 이후의 합금표면에서의 Ni 양의 증가와 관련되었음을 알 수 있었다. 이와같은 annealing

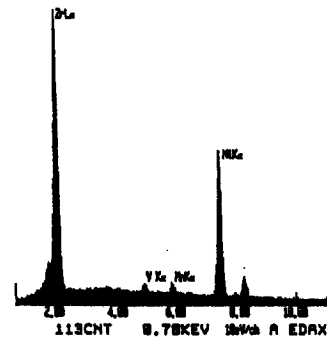
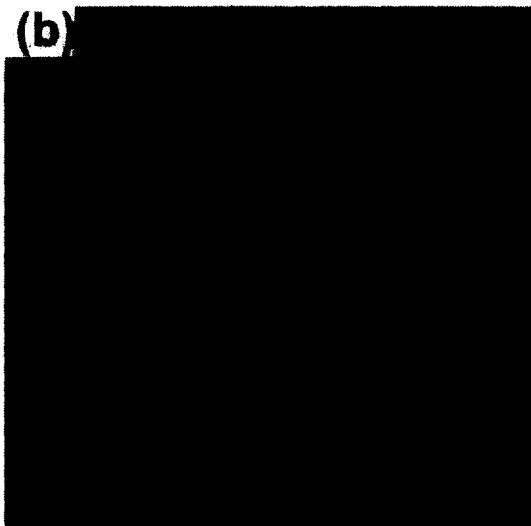
이후의 합금표면의 조성변화의 원인을 살펴보기 위하여 S.E.M. 및 E.D.S. 분석을 이용하여 상분석을 행하였다.

3.8 상(Phase) 분석결과

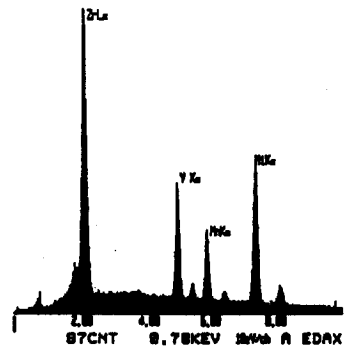
Fig. 10(a)는 as-cast 합금의 S.E.M. 사진이다. Back scattering image 로 살펴본 시편의 모습은 조성에 따라 명암의 차이가 나타나는데 as-cast 합금은 검은 부분의 기지상(matrix) 외에, 흰 부분의 제2상이 다량 형성되었음을 볼 수 있다. Fig. 10(b)는 annealing 이후 합금의 S.E.M. 사진이다. 앞서의 as-cast 시편과는 달리, 흰 부분의 제2상이 전혀 관찰되지 않았으며 약간의 Zr 계재물을 제외하고는 완전히 상균질화가 일어났음을 알 수 있다. 각각의 시편의 기지상과 제2상의 조성을 분석하기 위하여 E.D.S. 분석을 이용하였다. Fig. 11 은 각 상에 대한 E.D.S. 분석결과이다. as cast 합금의 기지상의 조성은 $ZrV_{0.73}Mn_{0.49}Ni_{0.95}$ 이며 원래 설계된 조성보다 Ni의 원자물분율이 많이 감소되었음을 알 수 있으며 제2상의 조성은 $ZrV_{0.11}Mn_{0.10}Ni_{1.04}$ (Zr-Ni rich phase)로서 주로 Zr, Ni로 이루어져 있음을 관찰할 수 있었다. 한편 annealing 이후의 합금의 기지상의 조성은 $ZrV_{0.75}Mn_{0.52}Ni_{1.25}$ 로서 as cast 시편의 기지상의 조성보다 훨씬 Ni 원자물분율이 증가되어 초기 설계된 합금에 근접한 조성을 가지고 있는 것을 알 수 있었다. 따라서, annealing 이후에는 as cast 시편에 나타났던 제2상(Zr-Ni rich phase)이 소멸되어 기지상의 Ni 양을 증가시킨 것을 알 수 있었다. 위의 결과를 토대로 앞서의 annealing 이후에 전극반응에 관련된 단위면적당 catalytic activity의 증가는 annealing 이후에 기지상내의 Ni 함량의 증가에 의해 초래될 수 있거나 혹은 제



(a) matrix : $ZrV_{0.73}Mn_{0.49}Ni_{0.95}$



(b) second phase : $ZrV_{0.11}Mn_{0.1}Ni_{1.04}$



(c) matrix : $ZrV_{0.73}Mn_{0.52}Ni_{1.25}$

Fig. 10 Microstructure of (a) as-cast (b) annealed $ZrV_{0.7}Mn_{0.5}Ni_{1.2}$ alloy

2상의 소멸에 의해 초래될 수 있다. 따라서 이를 확인하기 위하여 as-cast 합금을 이루는 두상과 annealing 이후의 합금의 기지상 등을 각각 준비하여 이들 합금에 대해 전류밀도의존성과 교환전류밀도를 측정하였다.

Fig. 11 E.D.S. spectra of (a) matrix (b) second phase of as-cast alloy (c) E.D.S. spectra of matrix of annealed alloy

3.9 각 상의 역할 분석결과

Fig. 12 는 각상의 전극에 대하여 전류밀도의존성을 측정 한 결과이다. annealing 이후의 합금의 기지상의 경우 annealing 이후의 합금의 전극과 같은 전류밀도의존성을 나타내지만 as-cast 합금의 기지상의 경우 as-cast 합금보다 낮은 전류밀도의존성을 나타낸다. 또한 as-cast 합금의 제2상의 전류밀도의존성은 오히려 as-cast 합금보다 우수한 것을 알 수 있다. 따라서 annealing 이후에 합금의 전류밀도의존성이 향상된 이유는 as-cast 합금내의 제2상의 소멸에 의한 기지상내에 Ni 함유량이 증가되어 기지상 자체의 단위면적당 catalytic activity인 electrocatalytic activity의 증가에 의한 것임을 알 수 있다.

따라서 이를 확인하기 위하여 as-cast 합금의 제2상과 기지상, 그리고 annealing 이후의 기지상에 대해 교환전류밀도를 측정하였다. Fig. 13은 각각의 상에 대한 교환전류밀도를 측정 한 결과이다. 앞서의 전류밀도의존성의 경향과같이 annealing 이후의 합금의 기지상이 as-cast 합금의 기지상보다 훨씬 큰 전류밀도의존성을 나타내는 것을 알 수 있다.

따라서 annealing 이후의 합금의 전류밀도의존성이 향상된 가장 근본적인 이유는 annealing 이후의 Zr-Ni로 이루어진 제2상의 소멸과 더불어 나타난 합금의 조성적 균질화로 인하여 기지상내의 증가된 Ni 함유량이 전극반응에 대한 charge transfer resistance 를 감소시켰기 때문이다.

4. 결론

1. Zr계($ZrV_{0.7}Mn_{0.5}Ni_{1.2}$) 수소저장합금은 기상에 서의 수소저장용량은 크지만 P-C-T 특성상의 심한 sloping 현상으로 인하여 가역적으로 사용

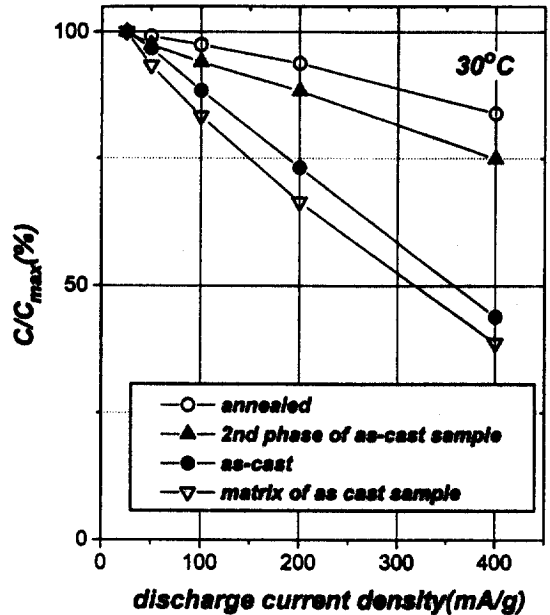


Fig. 12 Comparison of rate capability among phases

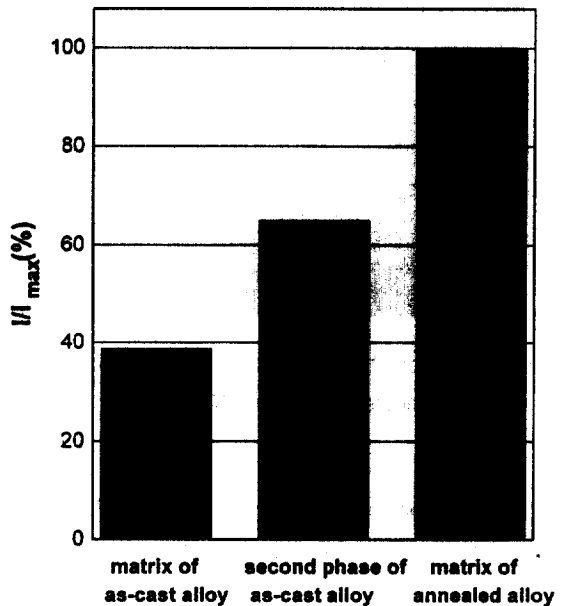


Fig. 13 Exchange current density for each phase

가능한 수소저장용량이 작아 실제전극반응시 전극의 방전효율이 낮은 단점을 가지고 있다. 따라서 이를 개선하고자 annealing process를 적용하여 P-C-T 특성중의 하나인 sloping 현상을 개선하였다.

2. Annealing process의 최적조건은 annealing 온도와 시간을 변수로 하여 이중 annealing 시간은 각 합금원소의 용점의 반인 0.5Tm 부근의 온도중 기존의 문헌들에서도 보고된 annealing 최적온도인 1000°C로 고정시키고 온도는 P-C-T 특성중 sloping 현상이 가장 크게 개선된 시간인 12시간으로 고정하였다.
3. 본 annealing 조건에서 행한 합금의 전극특성 변화를 살펴본 결과 100mA/g의 방전전류밀도에서 방전용량이 증가된 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 방전용량의 증가는 annealing 이후의 가역적인 수소저장용량의 증가에 의해서 기인된 것이 아니라, 전류밀도의존성의 향상에 의해서 기인된 것임을 알 수 있었다.
4. 전류밀도의존성의 원인을 살펴보고자 상분석을 행하였다. annealing 이후에 as-cast 합금에 존재하였던 제2상의 소멸과 더불어 합금의 미세조직의 균질화가 일어났음을 알 수 있었다. 또한 annealing 이후에는 제2상의 소멸로 인하여 합금의 기지상내에 Ni 함량이 증가되었고 이러한 조성분포는 합금의 표면까지 유지되었다.
5. Annealing 이후에 합금의 기지상내의 Ni 양의 증가는 전극반응시 합금의 단위면적당 catalytic activity를 증가시켜 전극반응에 관련

된 charge transfer 저항을 감소시키므로써 합금의 전류밀도의존성을 향상의 주원인이 되었다.

참고문헌

1. J. J. G. Willems and K. H. J. Buschow, J. Less-Common Metals, Vol.129 (1987) 13
2. H. Tamura and C. Iwakura, J. Less-Common Metals, Vol. 89 (1983) 567
3. H. F. Bittner and C. C. Badcok, J. Electrochem. Soc., Vol. 130, (1983), 193C
4. T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, H. Ishikawa and I. Uehara, Zeitschrift fur Physikalische Chemie, Bd.183, (1994) 333
5. M. N. Mungole, R. Balasubramaniam, K. M. Rai, and K. P. Singh, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 17, No. 8, (1992) 603
6. K. Morii, T. Shimizu, J. Alloy and Compounds, Vol. 231, (1995) 524
7. D. M. Kim, J. H. Jung, H. H. Lee, J. of the Korean Hydrogen Energy Society, Vol. 7. No. 1(1996)
8. S. Venkatesan, M. A. Fetccenco, S. R. Ovshinski, Int. Symp. on Metal-Hydrogen Systems, Uppsala, Sweden, June (1992)
9. P.H.L. Notten, and P. Hokkelling, J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No.7, July, (1991)