

## Ni-MH 2차 전지용 $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$ 수소저장합금의 전극특성에 미치는 Mo의 부분치환과 열처리의 영향

한동수, 오명학, 정치규, 정원섭, 김인곤\*

부산대학교 공과대학 금속공학과  
부산광역시 금정구 장전동 산 30번지, 609-735  
\*동의대학교 공과대학 재료공학과  
부산광역시 부산진구 가야3동 산24번지, 614-714

### The Effects of Partial Substitution of Mo and Heat Treatment on the Electrode Characteristics of $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$ Hydrogen Storage alloy

Dongsoo Han, Myunghark Oh, Chigyu Jeong, Wonsub Chung and Ingon Kim\*

Department of Metallurgical Engineering, Pusan National University  
30 Jangjun-Dong, Kumjung-Ku, Pusan 609-735, Korea  
\*Department of Materials Engineering, Donggeui University  
24 Gaya-Dong, Pusanjin-Ku, Pusan 614-714, Korea

#### 초록

최근 Ni-MH 전지의 고성능화를 위해 방전용량이 높은 Zr기  $AB_2$  형의 수소 흡장 합금이 주목받고 있다. 본 연구에서는 이 중에서  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  합금을 선택하여 합금의 열처리 그리고, Mn 대신 Mo의 부분치환이 전극의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 합금은 먼저 아크 용해로를 사용하여 제작하였으며, 이 합금 중 일부를 1,100 °C에서

가열 후 각각 서냉과 급냉 처리를 행하였다. 이 세 가지 종류의 합금들을 이용하여 활성화 거동, 고율 방전 특성, 자기 방전 특성 등의 전극특성을 평가하였다. 그 결과 합금은 열처리에 의해서 방전용량이 감소하고 고율 방전을 또한 감소하였다. 그러나, 전기 화학적으로 구한 압력-조성 등온곡선의 평탄구역의 기울기를 감소시켰다. 또한  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  합금의 Mn을 Mo으로 부분 치환함에 의해서 방전용량의 감소 없이 자기 방전특성을 크게 개선할 수 있었다.

### Abstract

Recently Zr-based  $AB_2$  type hydrogen absorbing alloy has received much attention as a negative electrode material for the Ni-MH batteries because of its high capacity. In this study  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  alloy was chosen and the effects of heat treatment and a partial substitution of the Mo in Mn site on the various electrode properties were investigated.

The alloys was prepared by arc melting (as-cast sample). Some of them were heat treated at 1,100 °C for 4 hours. After this they were differentiated by the different cooling rates of slow cooling and quenching. Various electrode characteristics such as activation process, high rate dischargeability and self discharge characteristic were investigated with the three types of electrodes. It was found that heat treated alloys resulted in an increase in plateau flatness of P-C isotherms however both discharge capacity and high rate capability were decreased. And the partial substitution of Mo for Mn in  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  alloy improved the self-discharge characteristic without the loss of discharge capacity (300mAh/g).

## 1. 서론

근래의 휴대용 전자기기의 소형화, 경량화의 추세와 전기 자동차의 개발로 인해서 고에너지 밀도의 2차 전지에 대한 수요가 급증하고 있다. 니켈-수소화물 2차 전지는 이러한 요구에 부응하는 전지로 1990년 상용화가 이루어진 후 그 수요가 해마다 증가하고 있다. 니켈-수소화물 전지는 고용량, 장수명, 고율 충방전 특성 그리고 과충전 및 과방전 등이 니켈-카드뮴 전지에 비해 우수하고, 특히 카드뮴과 같은 공해물질을 사용하지 않는 무공해 전지이다.

현재까지 니켈-수소화물 전지에 사용된

수소저장합금은 주로  $AB_5(LaNi_5, MmNi_5)$  형 합금이었으나 최근에는 보다 고용량을 목적으로 Zr기  $AB_2(ZrV_2, ZrMn_2, ZrCr_2)$  Laves 상 합금이 전극재료로 주목을 받고 있다. 이러한 Zr기 수소 저장 합금은 수소화물 생성열( $|\Delta H|$ )이 크기 때문에 수소 흡수량은 높으나 수소방출이 어려워 방전용량이 매우 낮다. 이러한 단점을 개선하기 위해서 B site 원소의 일부를 Ni, Mn, V, Cr, Co 등의 다른 원소로 치환하여 다원계 합금으로 만드는 방법<sup>1-3)</sup>과 열처리에 의해 결정학적인 인자와 열역학적인 인자들을 최적화하는 방법이 시도되고 있다<sup>4)</sup>.

본 연구에서는  $ZrV_2$  합금을 기초로 V

site를 Mn, Ni로 부분 치환한  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  합금을 이용하여 활성화 특성, 고율 방전 특성, 자기방전특성과 같은 전극특성을 조사하였다. 그리고  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  합금 중 Mn의 일부를 Mo으로 치환하여 전극특성의 변화를 살펴보고, 또한 열처리에 의한 전극특성의 변화도 조사하였다.

## 2. 실험방법

합금은 해당 원소를 원하는 조성으로 혼합한 후 아르곤분위기에서 아크 용해하여 버튼형태의 잉고트로 제조하였다. 아크 용해로 제조한 합금 중의 일부를 1,100 °C에서 4 시간 동안 가열 후에 각각 서냉과 급냉 처리하여 열처리 합금을 제조하였다. 다음으로 as cast 상태의  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$ ,  $ZrV_{0.1}Mn_{0.5}Mo_{0.2}Ni_{1.2}$  합금과 열처리한 합금을 이용하여 이전의 논문<sup>5)</sup>에서 언급한 방법과 동일하게 기계적으로 파쇄한 합금 중 106~125  $\mu m$  크기의 합금 100 mg을 PVA(polyvinyl alcohol)와 섞어 foamed Ni에 충전하여 음극을 제작하였으며, 양극으로는 백금망을 사용하였다. 그리고, 기준전극으로는 산화 수은 전극 (Hg/HgO/6M KOH)을 사용하였으며, 6M KOH 용액을 전해질로 사용하였다. 전극의 활성화는 200 mA/g로 2.5 시간 충전하고 10 분간 휴지한 후 50 mA/g로 -0.5 V vs. Hg/HgO 까지 방전하는 과정을 방전용량이 최고에 도달할 때까지 반복하였다. 활성화된 cell은 고율방전을 측정하기 위해 완전충전 후에 500 mA/g로 방전하고 다시 50 mA/g로 방전하며 끝으로 2 mA/g로 방전하였다. 앞에서 구한 각 용량을 토대로 다음 식에 의해 고율방전율을 계산하였다. 그리고, 방전전류를 25, 250, 500, 1,000, 2,500, 5,000 mA/g으로 변화시켜서 방전용량을 측정하여 rate

$$HRD(\%) = \frac{C_{500}}{C_{500} + C_{50} + C_{20}} \times 100(1)$$

capability를 측정하였다. 전극표면의 electrocatalytic activity를 알아보기 위해서 linear polarization method를 이용하여 교환전류밀도를 측정하였으며, 자기방전특성은 30, 40, 60 °C에서 완전충전 후에 open-circuit 상태로 일주일간 방치하고 잔류용량을 측정하여 charge retention을 구하였다.

SEM을 이용하여 활성화된 후의 각 합금 전극의 단면을 관찰하였다. 그리고, 합금 중 25  $\mu m$ 이하의 입자들을 취하여 X-선 회절 분석기로 결정구조를 분석하였다.

앞서 언급한 방법과 동일하게 구성한 half-cell을 이용하여 전기화학적 방법으로 압력-조성 등온곡선을 구하였다. 이 때 평형수소압력은 다음과 같은 Nernst 식에 의해서 구하였다<sup>6-7)</sup>.

$$E(H) - E(HgO/Hg) = [E(H)^{\circ} - E(HgO/Hg)^{\circ}] + \frac{RT}{2F} \ln \left[ \frac{a_{H_2O}}{\gamma_{H_2} P_{eq H_2}} \right] \quad (2)$$

또한 평형수소압력의 온도의존성을 이용하여 다음과 같은 van't Hoff 식에 의해서 수소화물 생성열을 구하였다.

$$\ln P_{H_2} = \frac{\Delta H_f^{\circ}}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta S_f^{\circ}}{R} \quad (3)$$

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 30°C에서 as cast 상태의  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$ ,  $ZrV_{0.1}Mn_{0.5}Mo_{0.2}Ni_{1.2}$  합금과 열처리한 후에 서냉과 급냉처리한

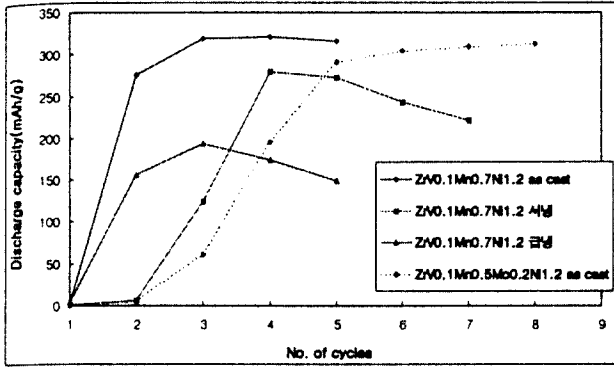


Fig. 1 Activation profiles of  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$ , heat-treated  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  and  $ZrV_{0.1}Mn_{0.5}Mo_{0.2}Ni_{1.2}$  electrodes at  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$

$ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  합금의 충·방전 사이클에 따른 방전용량의 변화를 나타내고 있다. As cast 상태의  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  합금은 3 사이클만에 최고용량에 도달하여 활성화 특성이 가장 우수할 뿐만 아니라 용량 면에서도 320 mAh/g 정도로 가장 높은 것을 알 수 있다. 열처리 후에 급냉처리한 합금의 경우는 활성화는 3사이클만에 이루어졌지만 용량이 200 mAh/g 정도로 낮고, 최고용량에 도달한 후에 용량이 다소 큰 폭으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 그리고, 열처리 후에 서냉처리한 합금은 4사이클만에 최고용량에 도달하였으며, 용량은 280 mAh/g 정도를 나타내었다.  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  합금 중의 Mn을 Mo로 부분 치환한  $ZrV_{0.1}Mn_{0.5}Mo_{0.2}Ni_{1.2}$  합금은 6 사이클만에 활성화가 이루어져 활성화가 가장 더디게 진행되었으며, 용량은 as cast의  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  합금과 거의 비슷한 320 mAh/g 정도였다.

이와 같이 각 합금들의 초기 용량은 낮으나 충방전 사이클이 진행됨에 따라 방전용량이 포화치에 서서히 도달하는 것은, 전극 제조시 합금의 표면에 형성된 산화막이 초기 충전시 수소원자의 내부흡장을 어렵게 하기 때문이다. 본 실험에 사용된 시편 합금

에는 Zr이 다량 함유되어 있으며, Zr은 산소와 결합하여 표면에 치밀한 산화물층을 형성하는 것으로 알려져 있다<sup>6)</sup>. 이러한 Zr 산화피막은 본 실험의 전극준비 과정에서 이미 형성되어 있는 것으로 판단된다. 열처리 후 서냉한 시편의 경우 활성화가 1 사이클 지연된 것은 서냉 과정에서 산화가 더 진행되었기 때문인 것으로 사료되며, Mo의 첨가는 활성화과정을 용이하게 하기 위한 목적으로<sup>4)</sup> 첨가하였으나, 오히려 그 반대의 결과가 나와 이에 대한 원인은 현재 조사중에 있다.

충방전 사이클이 반복되면 수소화반응의 장애물로 작용하는 표면 산화물이 충전과정에서 환원되거나, 수소의 흡장 방출에 의한 합금 내부에서의 균열 형성으로 산화물이 없는 새로운 electrocatalytic activity가 큰 표면이 합금내부에 생성되어 용량이 증가하게 된다<sup>8)</sup>.

따라서 합금의 활성화 거동은 산화막의 특징과 미세화 과정의 두가지 측면에서 고찰되어야 할 것이다. 본 연구에서는 이 중에서 합금의 미세화 과정을 보다 자세히 관찰하였다.

Fig. 2는 활성화가 후 전극 특성시험이 끝난 전극의 단면 형상을 SEM으로 관찰한 것으로 합금이 미세화 되는 정도를 잘 보여주고 있다.  $ZrV_{0.1}Mn_{0.5}Mo_{0.2}Ni_{1.2}$  합금은 합금의 파괴정도가 가장 적은 것을 알 수 있으며, 이것이 활성화가 지연된 부분적인 이유가 되는 것으로 보인다. 반면  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  급냉합금에서는 파괴에 의한 미세화가 가장 심하게 진행된 것을 볼 수 있다. 그러나 파괴정도가 너무 빨라서, 결과적으로 활물질의 탈락이 가장 많이 일어나 용량 감소의 결과를 초래하였다 (실제로 cell의 바닥에는 활물질의 탈락에 의한 퇴적이 가장 많이 관찰되었음). 따라서 합금의 파괴를 억제하면서 활성화를 촉진시키는 최

적조건을 찾는 것이 중요한 관건이 될 것이다.

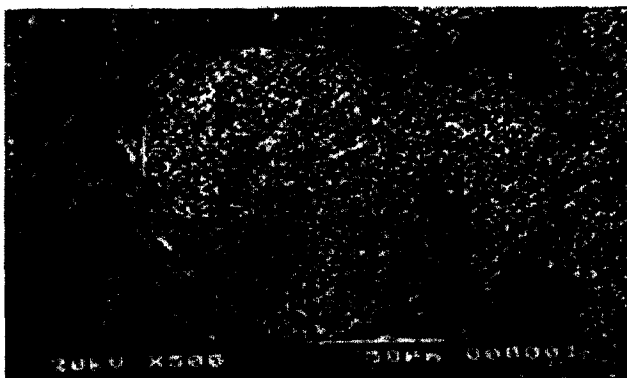
Table 1 Enthalpy change for hydride formation and unit cell volume of various alloys

	A	B	C	D
단위격자 부피( $\text{\AA}^3$ )	350.9	353.1	352	357.7
수소화물 생성열 (kJ/mol $\text{H}_2$ )	38.4	27.1	28	33.8

- A : as cast  $\text{ZrV}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{1.2}$
- B : 서냉  $\text{ZrV}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{1.2}$
- C : 급냉  $\text{ZrV}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{1.2}$
- D : as cast  $\text{ZrV}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Mo}_{0.2}\text{Ni}_{1.2}$



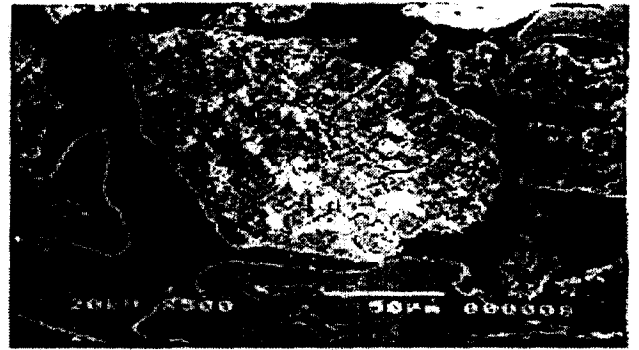
(a)  $\text{ZrV}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{1.2}$  as cast



(b)  $\text{ZrV}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{1.2}$  slow cooling



(c)  $\text{ZrV}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{1.2}$  quenching



(d)  $\text{ZrV}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Mo}_{0.2}\text{Ni}_{1.2}$  as cast

Fig. 2 Cross-sectional views of  $\text{ZrV}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{1.2}$ , heat-treated  $\text{ZrV}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{1.2}$  and  $\text{ZrV}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Mo}_{0.2}\text{Ni}_{1.2}$  alloy electrodes after activation

각 합금의 방전용량을 살펴 볼 때, 열처리에 의해서 방전용량이 모두 감소하였다. 일반적으로 방전용량은 단위격자 부피와 수소화물 형성열에 비례하는 경향이 있으며<sup>9)</sup> Table 1은 각 합금의 단위격자부피와 수소화물 형성열을 나타내고 있다. <표 1> 수소화물 형성열의 크기는 as cast  $\text{ZrV}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{1.2}$  합금, as cast  $\text{ZrV}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Mo}_{0.2}\text{Ni}_{1.2}$  합금, 급냉  $\text{ZrV}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{1.2}$  합금, 서냉  $\text{ZrV}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{1.2}$  합금의 순이며, 단위격자부피의 크기는 as cast  $\text{ZrV}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{Mo}_{0.2}\text{Ni}_{1.2}$  합금, 서냉

ZrV<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.7</sub>Ni<sub>1.2</sub> 합금, 급냉 ZrV<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.7</sub>Ni<sub>1.2</sub> 합금, as cast ZrV<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.7</sub>Ni<sub>1.2</sub> 합금의 순이다. 따라서, 앞의 두 값이 모두 큰 as cast ZrV<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.2</sub>Ni<sub>1.2</sub> 합금과 수소화물 형성열이 특히 높았던 as cast ZrV<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.7</sub>Ni<sub>1.2</sub> 합금의 방전용량이 높게 나타났으며 열처리 시편의 경우 앞의 두 값이 as cast 합금들의 값보다 작아서 방전용량이 낮게 나타난 것으로 생각된다. 또한 열처리에 의한 용량의 저하는 앞에서 언급한 바와 같이 활물질의 탈락양과 비례하는 경향을 보였다. 활물질의 탈락정도를 정량적으로 구하지는 않았지만 급냉합금이 가장 심하였고, 그 다음이 서냉한 경우 그리고 다른 두합금에서는 거의 관찰되지 않았다.

Fig. 3은 각 합금분말의 X-ray 분석결과이다. 이들 합금 전부 C15 (fcc)의 결정구조임을 알 수 있다.

열처리와 Mo의 부분치환에 의해서 회절 peak가 저각쪽으로 이동하였으며, 이것은 단위 격자부피가 증가했다는 것을 의미한다. 그리고 Table 1에서 열처리와 Mo의 부분치환에 의한 단위 격자부피의 증가를 계산치로부터 확인할 수 있다. Mo의 부분치환에 의한 격자체적의 증가는 Mo의 원자반경 (1.39 Å)이 Mn의 원자반경(1.26 Å)보다 큰 것으로부터 설명이 가능하다<sup>9)</sup>. 열처리에 의한 격자체적의 증가정도는 미약하며 as cast 합금의 격자체적과 거의 비슷하였다. 그리고 서냉합금의 회절패턴의 반각폭이 급냉합금의 회절패턴의 반각폭보다 더 큰 것을 볼 수 있으며 이것은 격자결함이 급냉합금에 더 많다는 것을 의미한다.

열처리 후에 서냉과 급냉처리한 합금의 X-ray 분석결과와 가장 큰 차이점은 급냉처리합금에서 Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub> 상이 사라졌다는 것이다. As cast ZrV<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.7</sub>Ni<sub>1.2</sub> 합금에서 Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub> 상은 방전용량은 낮으나, 충전 사이클 특성은 우수한 실험결과를 이미 보고

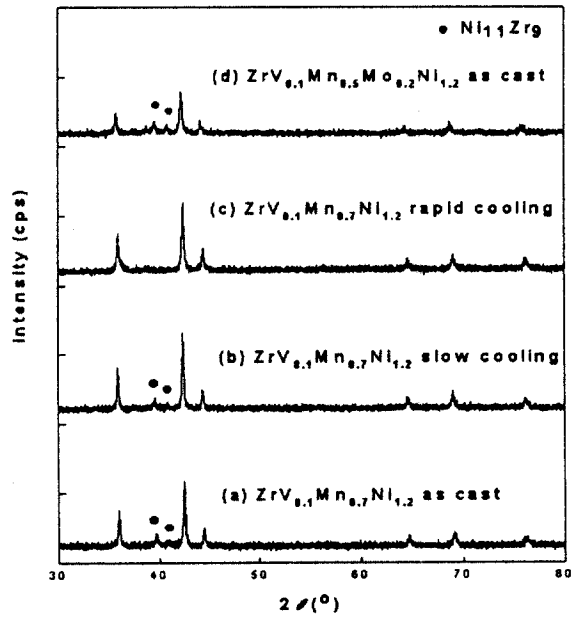


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of ZrV<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.7</sub>Ni<sub>1.2</sub>, heat-treated ZrV<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.7</sub>Ni<sub>1.2</sub> and ZrV<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.2</sub>Ni<sub>1.2</sub> alloys

한 바 있다<sup>5)</sup>. 급냉처리는 이러한 Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub> 상의 생성을 억제하였고, 그로 인해 합금의 격자파괴가 심하게 일어나 전해액에서 합금의 탈락도 빠르게 진행된 것으로 생각된다. 그리고 합금의 탈락은 전극활물질을 감소시켜 방전용량을 크게 감소시킨 것으로 생각된다.

Fig. 4는 방전전류를 저전류에서 고전류로 변화시켜 가며 방전용량을 측정된 결과이다.

Mo의 부분치환은 방전전류에 따른 방전용량에 큰 영향을 미치지 않지만, 열처리는 방전특성을 크게 저하시켰다. 일반적으로 합금에 열처리를 행하면 수소의 확산경로가 되는 전위같은 격자결함이 감소하게 된다. 그러므로, 방전시 수소의 확산이 느려져 방전용량이 감소되는 것으로 생각된다. 열처리 후에 서냉과 급냉한 합금간의 비교에서는 서냉합금이 더 우수한 방전특성을 보이고 있다. 앞서 언급한 바와 같이 서냉보다 급냉처리가 격자결함을 더 많이 함유하였으므로 급냉합금의 고율방전특성이 더 우수할 것으

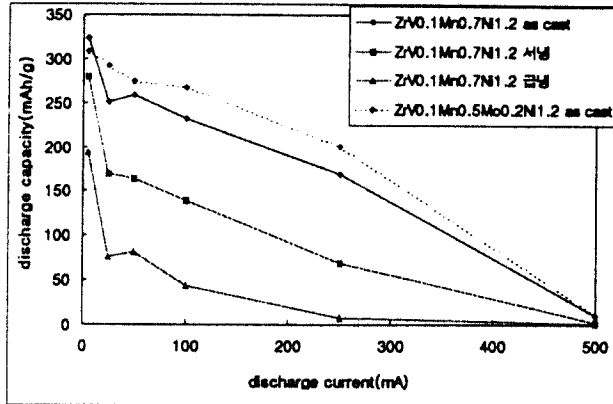


Fig. 4 Variations of discharge capacities with discharge currents for all alloys

로 기대되었으나, 실험결과는 이와 상반되고 있다. 이것은 Fig. 2에서의 조직사진에서 알 수 있듯이 합금의 미세화가 급냉에서 가장 심하였으며 이로 인해 활성화 이후에 합금 성분의 탈락이 가장 많았기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 5는 고율방전율과 합금표면에서 수소와의 반응성을 의미하는 교환전류밀도와와의 관계를 나타내고 있다.

방전특성이 우수했던 as cast  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  합금이 교환전류밀도와 고율방전율이 높았으며, 열처리 합금들의 경우 앞의 방전특성과 유사하게 교환전류밀도와 고율방전율이 as cast 상태의 합금보다 낮았다. Mo의 부분치환은 교환전류밀도에서의 감소를 야기했지만 고율방전율에서는 거의 변화를 발생시키지 못했다. 이것은 Mo를 부분치환한 합금의 경우 표면 미세화의 진행이 적어 교환전류밀도가 작지만 수소화물 생성열(33.8 kJ/mol  $H_2$ )은 Mo를 치환하지 않은 합금의 경우(38.4 kJ/mol  $H_2$ )보다 작아서 수소의 확산이 더 원활하게 이루어져서 고율방전율에서의 변화가 없었던 것으로 생각된다.

Fig. 6은 전기화학적인 방법으로 구한 압

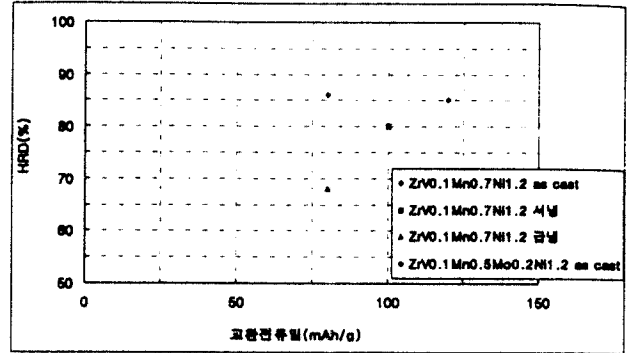


Fig. 5 Relationship between high-rate dischargeability and exchange current density of  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$ , heat-treated  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  and  $ZrV_{0.1}Mn_{0.5}Mo_{0.2}Ni_{1.2}$  electrodes at 30 °C

력-조성 등은곡선이다. 압력-조성 등은곡선에서 평탄구역의 sloping 현상은 격자결합 등에 의한 격자의 불균일성에 의해 발생하며<sup>10)</sup>, 본 실험의 열처리는 전위같은 격자결합을 감소시킴으로써 plateau 영역의 평탄성을 다소 증가시킨다는 것을 Fig. 6에서 확인할 수 있다. Fig 7은 30, 40, 60 °C에서의 자기방전특성을 나타내는 charge retention 비율이다. Plateau pressure가 가장 낮고, 전극 시험 후의 합금의 미세화가 적었던  $ZrV_{0.1}Mn_{0.5}Mo_{0.2}Ni_{1.2}$  합금이 가장 우수한 자기방전특성을 보였으며, 합금의 미세화가 가장 많이 진행되었던 급냉시편의 경우 합금의 퇴화가 자기방전특성의 열악함의 주원인인 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

합금 $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  합금을 열처리 후에 각각 서냉과 급냉처리한 결과 다음과 같은 전극특성에서의 변화가 있었다.

1. 활성화특성에서 급냉의 경우 as cast 상태의 합금과 거의 동일한 특성을 보였으나, 활성화 후에 큰 폭으로 용량이 감

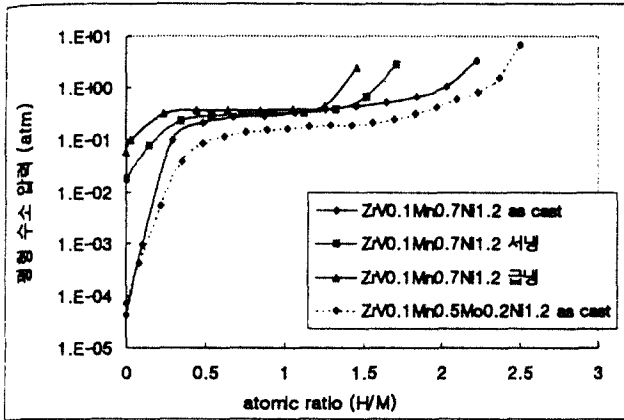


Fig. 6 Pressure-Composition-isotherms for  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$ , heat-treated  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  and  $ZrV_{0.1}Mn_{0.5}Mo_{0.2}Ni_{1.2}$  electrodes at 30 °C

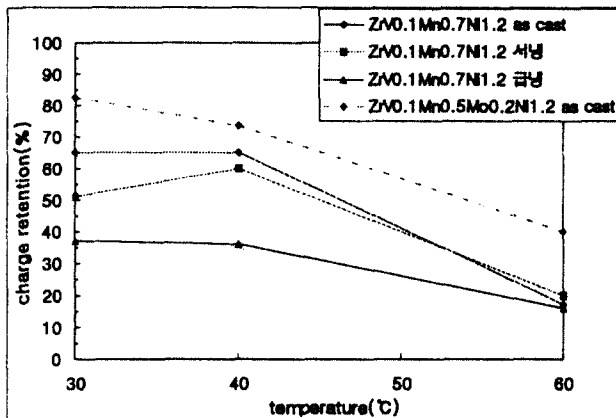


Fig. 7 Temperature dependence of charge retention of  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$ , heat-treated  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  and  $ZrV_{0.1}Mn_{0.5}Mo_{0.2}Ni_{1.2}$  electrodes

소 하였으며, 서냉처리는 활성화특성을 약간 감소시켰다.

2. 방전용량에서는 서냉과 급냉처리 모두에서 감소가 있었다.
3. 열처리에 의해서 교환전류밀도가 감소 하였으며 그에 따라 고율방전율도 감소 하였다.
4. 자기방전특성 역시 열처리로 인해서 저하 하였다.
5. 압력-조성 등온곡선의 평탄성은 다소

향상되었다.

그리고,  $ZrV_{0.1}Mn_{0.7}Ni_{1.2}$  합금의 Mn을 Mo으로 부분치환했을 때의 전극특성 변화는 다음과 같다.

1. 활성화하기 위해 6 사이클 이상이 소요 되어 활성화특성이 크게 저하하였으나, 방전용량에서는 큰 변화를 보이지 않았다.
2. 표면에서의 미세화가 적어 교환전류밀도는 낮았지만 수소화물의 생성열이 작아 수소의 확산이 용이하므로 고율방전에서는 Mo을 치환하지 않은 합금과 거의 동일한 성능을 보였다.
3. Mo으로 부분치환한  $ZrV_{0.1}Mn_{0.5}Mo_{0.2}Ni_{1.2}$  합금은 압력-조성 등온곡선의 plateau pressure가 낮고, 합금의 미세화가 적어서 우수한 자기방전특성을 보였다.

## 6. 참고문헌

1. D.G. Ivey, D.O. Northwood : Zeit. Phys. Chem. Neue Folge, Bd. 149(149), 191.
2. H. Sawa, S. Wakao : Mat. Trans., JIM, 31(1990), 6.
3. S. Wakao, Y. Yonemura, H. Nakano, H. Shimada : J. Less-Common Metals, 135(1984), 104.
4. 김인곤, 정원섭, 장대규, 서창열, 김원백 : 한국재료학회지, 6(1996), 11.
5. 정치규, 한동수, 정원섭, 김인곤, 김원백 : 본지, 8(1997), 3, 121.
6. T. Sakai, M. Matsuoka and C. Iwakura : Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 21, K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, Elsevier Science B.V.(1995), 146.
7. Balej, J. : Int. J. Hydrogen Energy, 10(1985), 365.
8. 이 호, 장국진, 이재영 : 본지, 8(1997), 4, 161.
9. C. Iwakura, H. Kasuga, I. Kim, H. Inoue



한동수, 오명학, 정치규, 정원섭, 김인곤

- and M. Matsuoka : *Electrochimica Acta*,  
41(1996), 17, 4.
10. H. Nakamura, Y. Nakamura, S. Fujitani  
and I. Yonezu : *J. Alloys and Compounds*  
218(1995), 216.