

Ni-MH 2차 전지용 Zr계 수소저장합금전극의 특성에 미치는 치환원소(Co, Cr, Fe)의 영향

최승준, 정소이, 서찬열, 최전*, 박충년

전남대학교 금속공학과
*한려대학교 제철금속공학과

The effect of substitution elements(Co, Cr, Fe) on the properties of Zr-based hydrogen storage alloy electrode for Ni-MH secondary battery

Seung-Jun Choi, So-Yi Jung, Chan-Yeol Seo, *Jeon Choi,
Choong-Nyeon Park

Dept. of Metallurgical Eng., Chonnam National University
300 Yongbong-Dong, Puk-ku, Kwangju 500-757, KOREA

*Dept. of Iron & Metallurgical Eng., Hanlyo University
Dokryeri 199-4, Kwangyang, Chonnam, KOREA

Abstract

Effects of alloy modification with the $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$ alloy for an electrode use have been investigated. For the alloy composition, a part of Mn was substituted by Co, Cr and Fe. The experimental results showed that Co accelerated activation of alloy, and Fe and Cr improved the discharge capacity. These results agree with P-C-T curves of each alloy. But substituting Fe for Mn showed the decrease of the discharge capacity when discharged at high rate (60mA, about 1C rate). Considering both the discharge capacity and the high rate discharge property, $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}Cr_{0.1}$ alloy was found to be the best alloy among the alloys subjected to the test.

1. 서론

Ni-MH 2차전지 음극재료로서 Ti, Zr을 주원소로 하는 AB₂계 수소저장합금[1-5]은 현재 실용화되어 있는 희토류계(AB₅계) 수소저장합금[6,7]에 비해 방전용량이 현저히 높기 때문에 많은 관심을 받고 있다. 그러나 AB₂계 수소저장합금은 AB₅계에 비해 활성화 속도가 느리며 사이클 수명이 짧은 단점을 가지고 있다. 따라서 이러한 문제점을 극복하기 위해 합금개발[8], 표면개질[9], 은침가[10] 등의 방법들이 시도되어 왔다. 그 중 합금개발은 치환원소의 종류에 따라서 합금의 특성을 응용하고자 하는 분야에 맞도록 개선할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서 치환하는 합금의 영향을 밝히는 것은 수소저장합금 개발에 있어서 매우 중요한 일이라고 할 수 있으며 실제로도 이에 관한 많은 연구가 행해졌다.[1-5] 그러나 5원계 이상의 합금조성에서 여러가지 치환원소에 대해 그 영향을 포괄적으로 평가한 것은 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}의 합금조성을 기본으로 하여 Mn을 Co, Cr, Fe로 소량 치환하여 각각 원소의 합금전극의 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

수소저장합금은 다음 표 1에 있는 조성으로 Arc로를 이용하여 아르곤 분위기에서 제조하였다. 제조된 합금은 기계적으로 분쇄하여 200 mesh이하의 것을 선택하여 산성 무전해 구리도금방법을 이용하여 약 25 wt% 구리도금을 행한 후 도금된 합금분말은 증류수에 세척하고, 건조시킨 후 진공 중에 보관하였다. 구리 도금된 합금 분말 약 0.15 g을 취하여 8 ton/cm²의 압력으로 냉간 압착

하여 직경 10 mm의 disk형태로 전극을 제조하였다. 결정구조 분석은 Rigaku사의 XRD를 이용하여 분석하였으며 PCT측정은 본 실험실에서 제작한 자동 P-C-T 측정 장치를 이용하여 측정하였다. 충·방전 실험을 위한 전지 cell의 구성과 전해액에 대해서는 이전의 논문[8]에 언급되었다. 충·방전 전류 밀도는 활성화를 위하여 처음 10사이클 동안은 10mA로 그 이후는 15mA의 전류밀도로 충·방전을 행하였다

Table 1. The composition of hydrogen storage alloys

Alloy	Composition
Sample 1	Zr _{0.6} Ti _{0.4} V _{0.4} Ni _{1.2} Mn _{0.4}
Sample 2	Zr _{0.6} Ti _{0.4} V _{0.4} Ni _{1.2} Mn _{0.3} Co _{0.1}
Sample 3	Zr _{0.6} Ti _{0.4} V _{0.4} Ni _{1.2} Mn _{0.3} Cr _{0.1}
Sample 4	Zr _{0.6} Ti _{0.4} V _{0.4} Ni _{1.2} Mn _{0.3} Fe _{0.1}

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 XRD 분석

그림 1은 각 합금의 XRD 분석결과이다. 실험에 사용된 합금 모두 C14 Laves (Hexagonal) 구조로 새로운 합금원소를 치환하더라도 제 2상의 형성이나 결정구조에서 변화는 관찰되지 않았지만 격자부피는 Co, Fe, Cr으로 치환한 합금의 순서로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 Co, Fe, Mn 및 Cr의 원자반경이 각각 1.67 Å, 1.72 Å, 1.79 Å 및 1.85 Å인 것에 비추어 보면 원자반경이 큰 합금원소를 치환하면 격자부피가 증가함을 알 수 있다.

각 합금 원소의 치환에 따른 격자상수 및 격자부피의 변화를 표 2에 나타내었다.

Table 2. Lattice parameters and unit cell volumes of the alloys

Composition	a(Å)	c(Å)	V(=($\sqrt{3}/2$)a ² c)
Zr _{0.6} Ti _{0.4} V _{0.4} Ni _{1.2} Mn _{0.4}	4.9669	8.1000	173.0559
Zr _{0.6} Ti _{0.4} V _{0.4} Ni _{1.2} Mn _{0.3} Co _{0.1}	4.9444	8.0569	172.0588
Zr _{0.6} Ti _{0.4} V _{0.4} Ni _{1.2} Mn _{0.3} Cr _{0.1}	4.9854	8.1195	174.7672
Zr _{0.6} Ti _{0.4} V _{0.4} Ni _{1.2} Mn _{0.3} Fe _{0.1}	4.9735	8.1195	172.1709

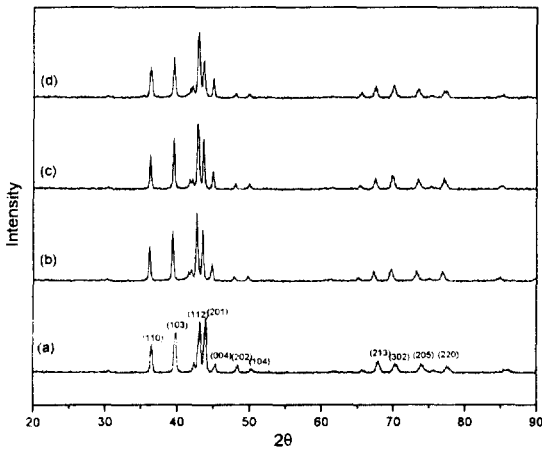


Fig.1 XRD patterns of Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}M alloys, M=Mn(a), Cr(b), Fe(c), Co(d)

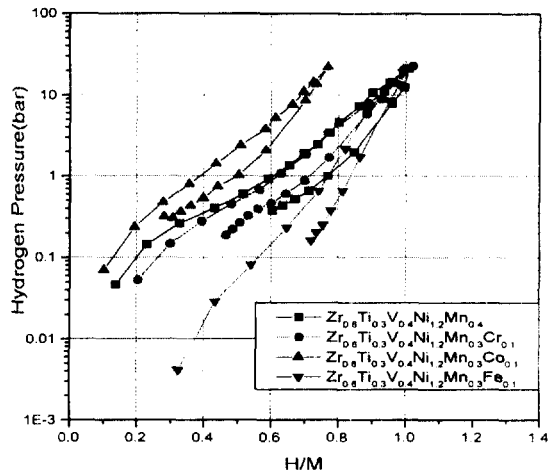


Fig.2 PCT curves of Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}M alloys at 30°C

3.2 P-C-T 측정

제조된 합금의 P-C-T 곡선을 그림 2에 나타내었다.

이 합금에서 Mn의 일부를 Fe로 치환하였을 때 2상 공존구역인 평탄영역에서 매우 심한 sloping 현상을 보여주고 있다. 또한 Mn의 일부를 Co로 치환하였을 경우에는 수소저장용량이 현저하게 감소하였고 평탄압력이 높아졌다. 이는 수소와의 결합력이 작은 Fe와 Co가 수소와의 결합력이 큰 Mn 대신에 치환되었기 때문에 기인한다. 하지만 Mn의 일부를 Cr으로 치환한 경우는 P-C-T곡선에서 원래의 합금과 큰 차이를 보이지 않았다.

3.3 전극특성

치환된 합금의 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 충-방전 실험을 행한 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 알 수 있듯이 Co로 치환한 합금은 활성화특성이 크게 향상되었으나 방전용량이 크게 감소하였다. 또한 Fe나 Cr으로 치환한 합금의 경우 활성화특성은 개선되지 않았지만 방전용량이 원래의 합금보다 개선됨을 보여주었다. 이는 각 합금의 방전용량이 P-C-T 곡선에 나타난 결과와 잘 일치함을 보여주고 있다.

합금의 고율방전 특성 실험을 행한 결과를 그림 4에 나타내었다. 치환을 전혀 하지 않은 합금의 경우와 Cr이나 Co로 치환한

합금은 60mA (약 1 C rate)의 고율 방전에 서도 98%정도의 방전용량을 보임으로써 고율방전 특성이 매우 우수하게 나타났으나 Fe로 치환한 합금 전극은 방전속도가 증가함에 따라 방전용량이 크게 감소함을 알 수 있었다.

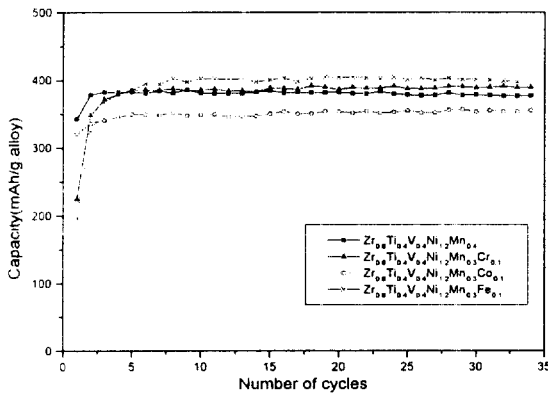


Fig.3 The discharge capacities of $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}M_{0.1}$ ($x=0.1$, $M=Cr, Co, Fe$) alloys.

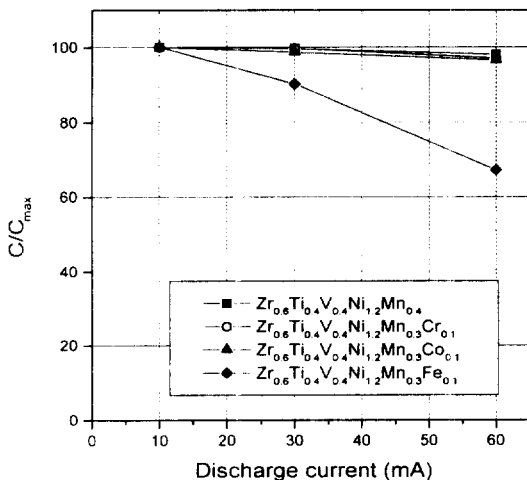


Fig.4 Rate capabilities of $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}M_{0.1}$ alloys.

4. 결론

$Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$ 의 합금조성을 기본으로 하여 Mn을 Co, Cr, Fe로 소량 치환하여 각각 원소의 합금전극의 특성에 미치는 영향을 조사한 결과 Co를 소량 치환할 경우 전극의 활성화 특성을 개선시킬 수 있음을 알 수 있었다. 또한 Fe나 Cr을 첨가할 경우는 방전용량에서 개선이 이루어짐을 알 수 있었다. 하지만 고율방전 특성 실험의 결과 Fe는 고율방전시 전극의 방전용량이 급격히 감소함을 보여주었다.

따라서 방전용량과 고율방전 특성면에서 Mn의 일부를 Cr으로 치환한 $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}Cr_{0.1}$ 합금의 전극특성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

참고문헌

1. A. Pebler and E.A. Gulbransen, Trans. Met. Society of AIME, 239 (1967) 1593.
2. I. Jacob, D. Shaltiel, D. Davidov and I. Miloslavski, Solid State Comm., 23 (1977) 669.
3. I. Jacob, D. Shaltiel, and D. Davidov, J. Less-Common Metals, 53 (1977) 113.
4. H. Oesterreicher and H. Bittner, Mat. Res. Bull., 13 (1978) 83.
5. I. Jacob, and D. Shaltiel, Solid State Comm., 27 (1978) 175.
6. J.H.N. van Vucht, F.A. Kuijpers, and H.C.A.M. Bruning, Philips Res. Reports, 25 (1970) 133.
7. H. Zijlstra and F.F Westendrop, Sol. State Comm., 7 (1961) 857.
8. 최승준, 장상민, 박원, 최전, 노학, 박충년 AB₂계 금속수소화물 전극의 개발, 한국수소에너지학회, 7 (1996) 3.

9. 최승준, 심종수, 오세웅, 서찬열, 최전, 노학, 박충년, Ball milling 한 AB_2 계 금속수소화물 전극의 전기화학적 특성, 한국수소에너지학회지, 8 (1997) 4.
10. 노학, 정소이, 최승준, 서찬열, 최전, 박충년, Zr계 수소저장합금의 전극특성에 미치는 은 첨가의 영향, 한국수소에너지학회지, 8 (1997) 3.