

Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{1-x}Fe_x 합금 전극의 전기화학적 특성

송명엽, 권익현, 이동섭

*전북대학교 공학연구원 공업기술연구원 신소재공학부

Electrochemical Properties of Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{1-x}Fe_x Alloy Electrodes

MyoungYoup Song, IkHyun Kwon, DongSub Lee

**Division of Advanced Materials Engineering, Research Center of Industrial Technology, Engineering Research Institute, Chonbuk National University, 664-14 Deogjindong Deogjingu Jeonju, 561-756, Korea*

ABSTRACT

A series of multicomponent Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{1-x}Fe_x (x=0.00, 0.08, 0.15, 0.22, and 0.30) alloys are prepared and their crystal structure and P-C-T curves are examined. The electrochemical properties of these alloys such as activation conditions, discharge capacity, cycling performance are also investigated. Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{1-x}Fe_x (x=0.00, 0.08, 0.15, 0.22 and 0.30) have the C14 Laves phase hexagonal structure. The electrode was activated by the hot-charging treatment. The best activation conditions were the current density 120 mA/g and the hot-charging time 12h at 80°C in the case of the alloy with x=0.00. The discharge capacity increased rapidly until the fourth cycle and then decreased. The discharge capacity increased again from the 13th cycle, arriving at 234 mAh/g at the 50th cycle. The discharge capacity just after activation decreases with the increase in the amount of the substituted Fe but the cycling performance is improved. The discharge capacity after activation of the alloy with x=0.00 is 157 mAh/g at the current density 120 mA/g. Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.85}Fe_{0.15} is a good composition with a medium quantity of discharge capacities and a good cycling performance. The ICP analysis of the electrolyte for these electrodes after 50 charge-discharge cycles shows that the concentrations of V and Zr are relatively high. Another series of multicomponent Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.85}M_{0.15} (M = Fe, Co, Cu, Mo and Al) alloys are prepared. They also have the C14 Laves phase hexagonal structure. The alloys with M = Co and Fe have relatively larger hydrogen storage capacities. The discharge capacities just after activation are relatively large in the case of the alloys with M = Al and Cu. They are 212 and 170 mAh/g, respectively, at the current density 120mA/g. The Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.85}Co_{0.15} alloy is the best one with a relatively large discharge capacity and a good cycling performance.

주요기술용어 : AB₂-type metal hydride electrode(AB₂형 금속수소화물 전극), Hot-charging treatment(고온 충전 처리), Discharge capacity(방전용량), Cycling performance(사이클 성능), ICP spectroscopy(유도쌍 플라즈마 분광법)

1. 서 론

고도로 산업화된 사회에서 오늘날 우리는 수많은 문명의 이기를 사용하며 살고 있다. 그 예로 휴대용 전화기, 노트북 컴퓨터, 캠코더 등 휴대용 전자기기를 들 수 있다. 이러한 휴대용 전자기기의 폭발적인 수요 증가 및 이들 전자기기의 소형, 경량화가 빠르게 진행됨에 따라 가장 큰 문제로 대두되는 것이 이들 기기에 전력을 공급하는 전지이다.

전지(battery)는 전극내 전기에너지를 저장하는 것으로서 한번 사용하고 버리는 1차 전지(primary battery)와 사용 후 충전하여 재사용이 가능한 2차전지(secondary battery or rechargeable battery)로 분류할 수 있다. 이중 2차전지는 앞에서 언급한 각종 휴대용 전자기기에 주로 쓰이고 있다. 그런데 기존의 2차전지 납축전지(Pb-acid battery), 니카드전지(Ni-Cd battery)는 전극 활물질로 사용되는 납, 카드뮴이 유해물질로 심각한 환경오염을 유발시키기 때문에 점차 사용이 규제되고 있다. 그리고 에너지 저장밀도($\leq 50\text{Wh/kg}$)가 낮기 때문에 전기자동차 및 휴대용 전자기기 등의 전원으로 사용되기에는 전지의 특성(무공해, 고용량, 고성능)이 부족한 것으로 알려져 있다. 따라서 기존의 전지를 대체할 차세대 신형 2차전지의 연구가 미국, 일본을 비롯한 선진 각국들 사이에 활발히 연구가 진행되고 있으며, 현재는 Ni-Cd 2차전지의 Cd 전극을 수소저장합금(hydrogen storage material or metal hydride(MH))으로 대체한 Ni-MH 2차 전지가 개발되었다. Ni-MH 2차 전지는 유해물질을 사용하지 않고 방전전압이 1.2~1.3V로 니카드전지와 유사하면서 전지용량이 1.5~2배에 이르고 기억효과(memory effect) 및 수지상(dendrite)형성이 없는 특성이외에 많은 장점을 갖고 있다.

AB_2 Laves phase 합금이나, Zr이 부분적으로 Ti으로 치환되고 B자리 원자가 부분적으로 전이 원소로 치환된 합금에 대해 수소 흡수-방출 특

성, 열역학적 성질, 반응속도론적 성질, 확산 기구 등의 기초 연구가 많이 행해졌다. AB_2 와 같은 non-stoichiometric 조성을 가진 합금도 연구되어 왔다. 몇 개의 Laves 상 합금은 수소 저장용량이 크고 따라서 Ni-MH 전지의 음극 재료로서 많은 관심을 끌게 되었다. C14-type Laves phase 합금의 전기화학적 특성이 연구되어¹⁻⁴⁾, 370mAh/g정도의 높은 방전용량을 갖는다고 보고 되었다. 또한 방전 용량을 크게 하고 방전 rate capability를 높이며 방전 용량과 수소 흡착 위치(occlusion site) 사이의 관계를 연구하기 위한 목적으로 C15-type 합금의 전기화학적 특성도 조사되었다. 그리고 cell 의 부피가 수소화물 형성을 위한 partial molar enthalpy change ΔH° 즉, 흡수된 수소의 안정도에 달려있다는 점이 열역학적인 관점에서 토의되었다. 한편 Nakano 등⁵⁾은, Zr계 Laves phase 합금의 Zr을 Ti 혹은 Nb로 치환하고 B자리는 부분적으로 Ni, V, Co, Cr, Cu, Fe 등으로 치환하여 충·방전 특성과 열역학적인 성질을 조사하였다. 수소화물 형성을 위한 partial molar enthalpy와 cell 부피에 영향을 미치는 인자를 원자 반경과 구성 원소의 전기음성도에 관련지워 검토하였다. 또한 OBC(Ovonic Battery Company)에서는 LaNi_5 , MmNi_5 계 합금의 에너지 밀도의 한계성을 지적하고 에너지 밀도가 높은 새로운 형태의 합금을 개발하였다. 이는 Zr-Ti-V-Ni계 합금으로서 250mAh/g 정도의 용량을 갖는 AB_5 계 합금보다 더 높은 300mAh/g 이상을 가지고 있다⁶⁾. 전극의 총방전 특성도 700사이클 동안 10% 정도의 감소만이 일어나고 있는 등 우수한 전극특성을 보여주고 있다. 그러나 전극의 자기방전율이 AB_5 계 합금보다 큰 것이 단점으로 나타나며 이를 개선시키기 위하여 원소치환, 분리막 교환, 전극의 표면처리 등을 강구하고 있다.

본 연구에서는 AB_5 형 수소저장합금보다 전극의 방전용량이 높기 때문에 고용량 Ni-MH 2차 전지로 이용 가능성이 높은 AB_2 형 수소저장합금을 선정하여 MH 음극에 적합한 수소화 반응

특성을 갖도록 하는 합금 설계에 관한 연구를 하고자 하였다.

Ni-MH 2차 전지를 위한 AB₂형 수소저장합금으로서 Zr-Ti-Mn-V-Ni계에 대해서 국내외 많은 연구자들이 연구를 수행해왔다^{1~4,6)}. 이 연구자들의 결과를 본 연구의 합금 설계의 토대로 사용하였다. ZrMn₂의 평형 plateau pressure가 지나치게 낮아 이를 조정하기 위해서 Zr의 일부를 Ti로 치환하였고, 수소 흡수량과 합금의 내식성을 증가시키기 위해서 Mn의 일부를 V와 Ni 및 다른 전이 원소로 치환하였다. 박 충년 등의 연구 결과는 사이클이 진행됨에 따라 방전 용량의 감소율은 V이 Mn에 비해 많이 첨가된 경우 개선되었다는 것을 보여 주어, 본 연구에서는 V의 원자비가 0.6이 되도록 합금을 설계하였다.

Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{1-x}Fe_x 합금들 중에서 우수한 전기화학적 특성을 갖는, Ni을 치환한 Fe의 구성 비율 x 를 $0.00 \leq x \leq 0.30$ ($x=0.00, 0.08, 0.15, 0.22, 0.30$)중에서 결정하였다. 그리고 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{1-x}M_x합금의 x 값을 연구 결과 결정된 값으로 고정하고, M을 Co, Cu, Mo, Al으로 치환하여 우수한 전기화학적 특성을 갖는 원소를 결정하였다.

2. 실험 방법

Zr-based Laves phase계 합금 중에서 수소저장특성이 비교적 우수한 것으로 알려진 ZrMn₂를 기본 조성으로 하고, 여기에 다른 합금원소를 치환한 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{1-x}Fe_x합금을 제작하였다. 위 합금에서 $0 \leq x \leq 0.3$ 으로 $x=0.00, 0.08, 0.15, 0.22, 0.30$ 이었다. Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{1-x}M_x합금의 x 값을 연구결과 가장 우수한 전기화학적 특성을 갖는 x 값으로 고정하고, M을 Co, Cu, Mo, Al으로 치환하여 합금을 제작하였다.

위 조성의 합금은 각 조성에 맞게 원자비로 원소의 양을 측정, 그 전체 질량이 5~7g이 되도록 하여 아르곤 분위기 하에서 2~3차례 아크 용해시켜 제작하였다. 사용한 원소의 순도는

99.5~99.7%이다. 제작된 합금의 시편들은 X-선 회절 분석기(Rigaku Co., D/max-III A)에서 Cu K α 선을 사용하여 주사속도 4°/min로 회절각(2 θ) 범위 $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ 에서 X-선 회절 pattern을 얻었다.

전극을 제조하기 위하여 400 mesh이하로 분쇄한 수소저장합금 분말, Ni 분말(전류 집전체 역할)과 PTFE (poly-tetrafluoroethylene)분말(binder 역할)을 기계적으로 혼합하였다. 이때 수소저장합금의 무게는 0.1g 정도로 하고, 여기에 10wt.% PTFE, 0.3g의 Ni분말을 첨가하였다. 혼합된 분말을 지름10mm의 press mold에 주입하여 5 tonf/cm² 정도로 cold pressing하였다. cold pressing 후 두께는 약 1mm가 되었다. 그리고 성형된 전극을 Ni extended mesh로 감싸서 전류 도전체 역할을 하게 하였다.

수소저장합금의 전극특성은 정전류 방식의 충방전기(charge-discharge cycle tester)를 사용하여 방전용량 및 사이클 반복에 따른 용량변화등을 조사하였다. 전기화학적 충·방전 실험을 위해 반쪽전지를 구성하였다. 전해질은 6M KOH 용액과 보조전극으로 백금전극, 기준전극으로는 산화수은 전극을 사용하였다.

고온 충전 처리(hot-charging treatment)에 의해 전극을 활성화시켰는데, 온도를 80°C 정도로 유지하고 전류밀도(60, 120 mA/g)와 시간(4~12h)을 변화시켜 최적의 활성화 조건을 찾아내었다.

방전용량 사이클 반복에 따른 방전용량의 변화를 조사하기 위해 전해질의 온도는 30°C로 유지하였다. 충·방전 실험에서 전극은 전류밀도 60mA/g으로 7.5시간 동안 충전시켰고 5분 동안의 정지시간(rest time)후에 같은 전류밀도로 방전시켰다. 중지전압은 기준전극에 대해 -0.75V이다. programmer를 부착하여 충·방전시간, 휴지시간, 충·방전 중지전압등을 임의대로 조정한다.

충·방전 실험 후에 전극은 증류수로 씻어 오븐(oven)에서 건조시켰다. 충·방전 cycling후의

전극의 미세구조를 SEM으로 관찰하고 전극 표면의 EPMA 분석을 수행하며, 충·방전 cycling 후에 전해용액을 증류수로 20배 희석하여 유도쌍 플라즈마 분광법(inductively coupled plasma spectroscopy, ICP)으로 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 다성분 합금 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{1-x}Fex(x=0.00-0.30)$ 의 X-선 회절 pattern을 나타낸 것이다. 모두가 비슷한 pattern을 보여주고 있으며 C14 Laves phase 육방정 구조로 분석되었다.

Fig. 2는 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{1-x}Fex(x=0.00-0.30)$ 합금의 30°C에서의 분해 P-C-T 곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 합금의 수소 고용액과 합금의 수소화물이 공존하는 plateau가

뚜렷하지 않은 것을 알 수 있다. 그리고 x가 증가함에 따라 수소저장 용량이 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보인다.

Fig. 3은 120 mA/g의 전류밀도로 4, 8, 12시간 동안 활성화(고온 충전 처리)시킨 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni$ 합금의 사이클 수 증가에 따른 방전용량의 변화를 보여준 것이다. 활성화 시간이 증가함에 따라 방전용량이 감소하다가 12시간 활성화시킨 경우 방전용량이 증가하였다. 4시간 동안 활성화시킨 경우는 방전용량이 급격히 증가하다가 열변제 사이클 이후에는 서서히 증가하였다. 8시간 동안 활성화시킨 경우는 약 4, 5번째 사이클까지 방전용량이 급격히 증가하다가 거의 일정하게 유지되었다. 약 10번째 사이클부터는 서서히 방전용량이 감소하다가 다시 서서히 증가하였다. 12시간 활성화시킨 경우는 2-4 번째 사이클까지 급격한 방전용량 증가를

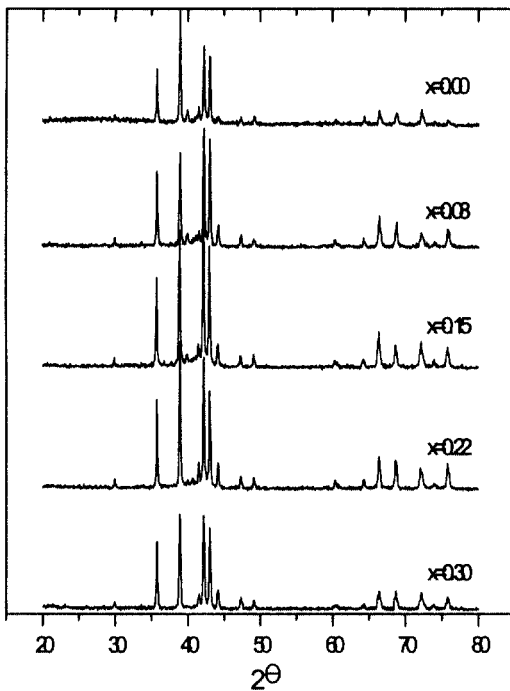


Fig. 1. XRD patterns of $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{1-x}Fex$ ($x=0.00-0.30$) alloys.

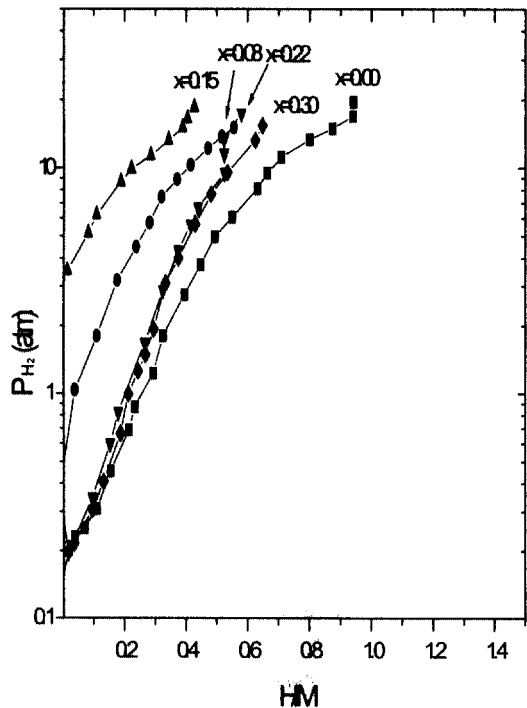


Fig. 2. Desorption P-C-T curves of $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{1-x}Fex$ ($x=0.00-0.30$) alloys.

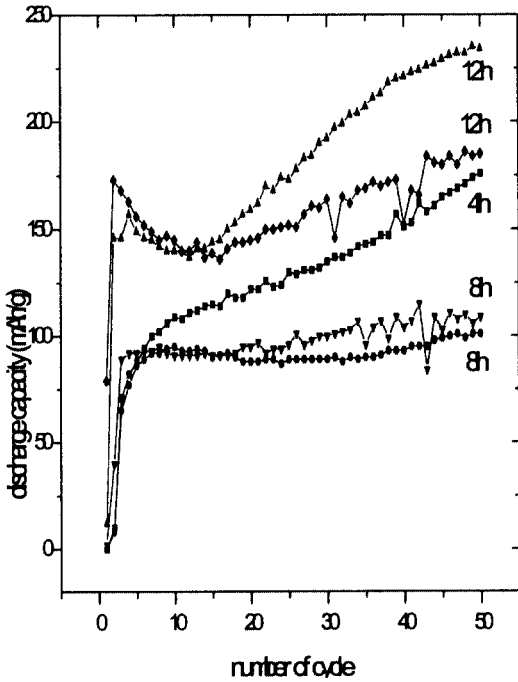


Fig. 3. Variation of discharge capacity at a current density 60mA/g with the number of cycle for Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni electrode hot-charged at a current density 120mA/g for various times.

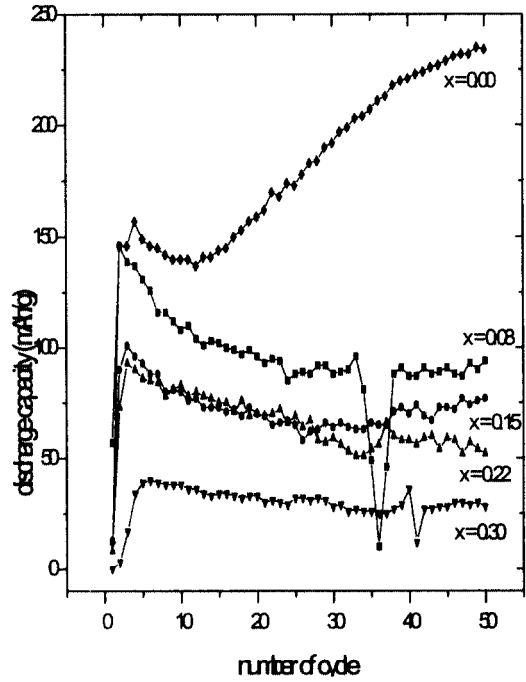


Fig. 4. Variation of discharge capacity at a current density 60mA/g with the number of cycle for Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{1-x}Fe_x(x=0.00-0.30) alloys activated at a current density 120mA/g.

보인 후 방전용량이 감소하다가 약 13번째 사이클부터 다시 증가하였다. 12시간 동안 활성화시킨 경우 방전용량이 4번째 사이클에서는 157 mAh/g, 13번째 사이클에서는 141 mAh/g, 그리고 50번째 사이클에서는 234 mAh/g이었다. 본 결과는, 온도를 80°C 정도로 유지하고 전류밀도 120mA/g에서 활성화하는 경우 12시간 동안 충전하는 것이 가장 좋은 시간조건임을 보여준다.

Fig. 4는 120 mA/g의 전류밀도로 12시간 동안 활성화(고온 충전 처리)시킨 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{1-x}Fe_x(x=0.00-0.30) 합금의 사이클 수 증가에 따른 방전용량의 변화를 나타낸다. x=0.00 합금의 경우 사이클 수의 증가에 따라 방전용량이 급격히 증가하다가 거의 일정한 후 다시 증가하는 경향을 나타낸다. x=0.08, 0.22합금의 경우 사이클 수의 증가에 따라 방전용량이 급격히 증가

하다가 서서히 감소하였다. x=0.15 합금의 경우 사이클 수의 증가에 따라 방전용량이 급격히 증가하다가 서서히 감소하며, 그리고는 거의 일정하게 유지되다가 다시 증가하는 것을 보이고 있다. x=0.30 합금의 경우 사이클 수의 증가에 따라 방전용량이 증가하다가 서서히 감소하였으며 약 40번째 사이클부터는 거의 일정하게 유지되었다. 활성화 직후의 방전용량은 치환된 Fe의 양이 증가함에 따라 감소하였으며, x=0.00의 경우 157 mAh/g이었다. 사이클 성능은 Fe의 양이 증가함에 따라 향상되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 120 mA/g의 전류밀도로 12시간 동안 활성화(고온 충전 처리)시킨 후 50번 충·방전 사이클링한 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{1-x}Fe_x (x=0.00-0.30) 합금의 전자현미경 사진이다. 시료들은 큰 입자와 작은 입자를 가지고 있다. Fe 치

Fig. 5. Electrode surface morphologies by SEM after charge-discharge cycling $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{1-x}Fe_x$ (a) $x=0.00$, (b) $x=0.08$, (c) $x=0.15$, (d) $x=0.22$ and (e) $x=0.30$ activated at a current density $120mA/g$ for 12h.

환량이 많아짐에 따라 작은 입자의 수가 증가하는 경향을 보인다. $x=0.30$ 의 시료는 큰 입자와 작은 입자들 표면에 많은 crack을 가지고 있다.

Fig. 6은 120 mA/g 의 전류밀도로 12시간 동안 활성화(고온 충전 처리)시킨 후 충·방전 실험한 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{1-x}Fe_x(x=0.00-0.30)$ 합금 표면의 EPMA 결과를 보여준다. x 의 값이 증가함에 따라 Fe 함량이 증가하였으며, $x=0.00$ 조성 합금의 경우 56%정도의 Ni를 함유하고 있다. 이 양은 다른 조성의 Ni과 Fe를 합한 양보다 훨씬 큰 양이다. 또한 $x=0.00$ 조성의 합금은 Mn과 V을 다른 조성의 합금보다 상대적으로 적게 함유하고 있다.

Fig. 6. Variations, with the value x , of the surface composition after 50cycles of $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{1-x}Fe_x$ ($x=0.00-0.30$) activated at a current density $120mA/g$ for 12h.

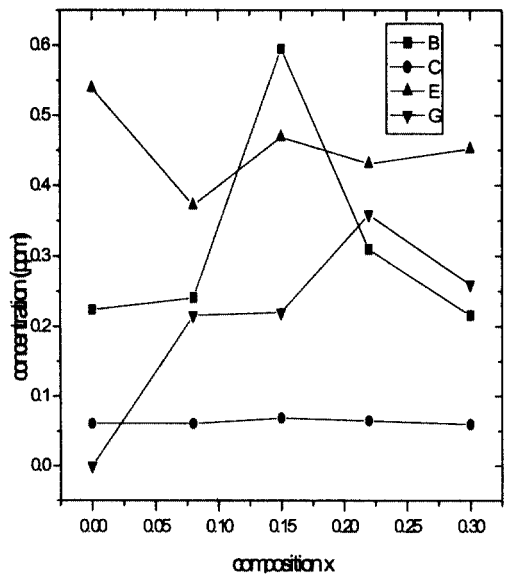


Fig. 7. Variations, with the composition x , of the concentrations of the metallic ions dissolved into the electrolytes of $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{1-x}Fe_x$ ($x=0.00, 0.08, 0.15, 0.22$ and 0.30) electrodes after 50 cycles.

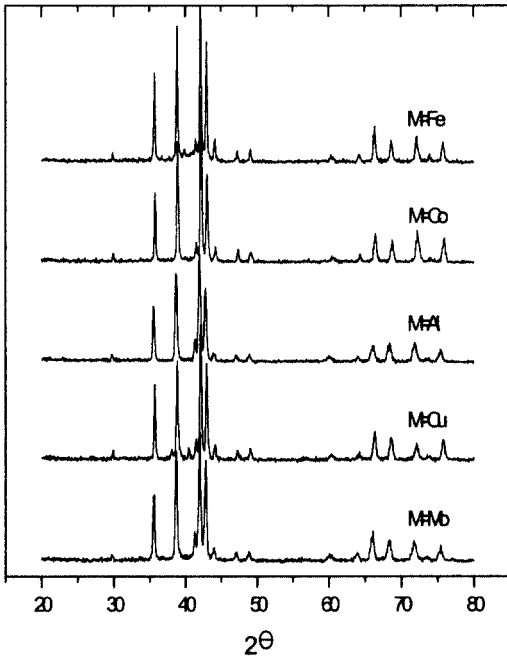


Fig. 8. XRD patterns of Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.85}Fe_{0.15} (M = Fe, Co, Cu, Mo, Al) alloys.

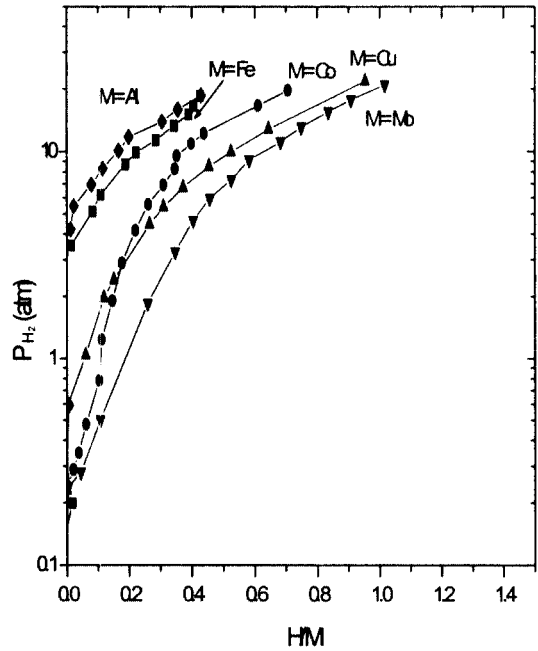


Fig. 9. Desorption P-C-T curves of Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.85}M_{0.15}(M=Fe, Co, Cu, Mo and Al) alloys.

Fig. 7은 ICP 분석 결과로서, 조성 x에 따른, 50번 사이클 후의 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{1-x}Fe_x 전극의 전해질 KOH 용액에서의 금속 이온 농도의 변화를 나타낸 것이다. V과 Zr은 합금의 구성 원소 중에서 비교적 잘 녹는 원소이다. Fe의 농도는 조성 x값이 증가함에 따라 대체로 증가한다. Ti의 농도는 작으며 조성 x값이 증가하여도 거의 변하지 않는다. Ni과 Mn은 본 실험하에서 관찰되지 않았다.

앞에서 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{1-x}Fe_x 합금의 전기화학적 특성 연구 결과 x=0.15 합금이 방전용량은 중간정도이나 사이클 성능이 우수한 것으로 밝혀졌다. 그래서 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.85}M_{0.15}로 조성을 고정하고 M=Co, Cu, Mo 및 Al 합금을 제작하였다.

Fig. 8은 상기 다성분 합금 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.85}M_{0.15}(M=Fe, Co, Cu, Mo, Al)의 X-선 회절 pattern을 나타낸 것이다. X-선 회절 pattern은 모두가 비슷한 pattern을 보

여주고 있으며, 구조는 C14 Laves phase 육방정 구조로 분석되었다.

Fig. 9는 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.85}M_{0.15}(M=Co, Cu, Mo, Al)의 30 °C에서의 분해 P-C-T 곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 합금의 수소 고용액과 합금의 금속수소화물이 공존하는 plateau가 뚜렷하지 않으며, 수소저장용량이 Al, Fe, Co, Cu, Mo의 순서로 증가함을 보이고 있다.

Fig. 10은 120 mA의 전류밀도로 12시간 동안 활성화(고온 충전 처리)시킨 Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.85}M_{0.15}(M=Fe, Co, Cu, Mo, Al) 합금의 사이클 수 증가에 따른 방전용량의 변화를 보여준다. Co, Cu, Mo, Al이 치환된 합금은 사이클 수 2 번째에서 활성화가 완료되었다. 초기 방전용량은 Al이 치환된 합금이 가장 높았으나 사이클 특성은 가장 낮았다. Co가 치환된 합금이 활성화 후 방전용량(158 mAh/g)이 비교적 높고 사이클 특성도 우수하였다.

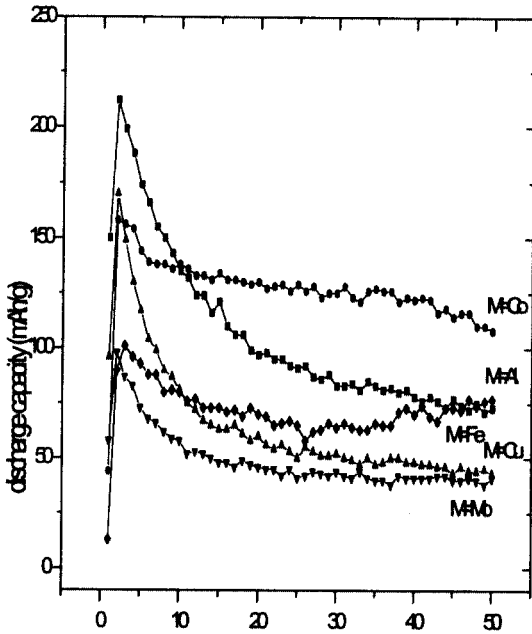


Fig. 10. Variation of discharge capacity at a current density 60mA/g with the number of cycle for $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.85}Fe_{0.15}$ (M= Fe, Co, Cu, Mo, Al) alloys activated at a current density 120mA/g for 12h.

4. 결 론

일련의 다성분 합금 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{1-x}Fex$ ($x=0.00, 0.08, 0.15, 0.22$ and 0.30)을 제작하여 결정구조와 P-C-T 곡선을 조사하고, 전기화학적 특성으로 활성화 조건, 방전용량, 사이클 성능을 연구하였다. 모든 조성의 합금이 C14 육방정 Laves 상 구조를 가지고 있었다.

고온 충전 처리(hot-charging treatment)에 의해 전극을 활성화시켰는데, $x=0.00$ 합금의 경우, 온도를 $80^{\circ}C$ 정도로 유지하고 전류밀도 120 mA/g에서 12시간 동안 활성화 시키는 것이 가장 좋은 활성화 조건이었다. 4번째 사이클까지 급격한 방전용량 증가를 보인 후 방전용량이 감소하다가 13번째 사이클부터 다시 증가하였다. 50번째 사이클에서 방전용량이 234 mAh/g이었

다. 활성화 직후의 방전용량은 치환된 Fe의 양이 증가함에 따라 감소하였으나 사이클 성능은 향상되었다. 활성화 후 $x=0.00$ 합금의 방전용량은 전류밀도 120mA/g에서 약 157mAh/g이다.

$Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.85}Fe_{0.15}$ 가 방전용량은 중간 정도이나 사이클 성능은 우수하였다. 50 층 · 방전 사이클 후 이들 전극의 전해질을 ICP 분석한 결과 V과 Zr의 농도가 다른 원소의 농도에 비해 비교적 높았다. 한편 일련의 다성분 합금 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.85}M_{0.15}$ (M= Fe, Co, Cu, Mo and Al)에 대해 연구한 결과, 모든 합금이 C14 육방정 Laves 상 구조를 가지고 있었으며, M=Co 및 Fe합금이 비교적 큰 수소저장 용량을 가지고 있었다. 활성화 직후 방전용량은 M=Al 및 Cu 합금이 비교적 컸다. 전류밀도 120mA/g에서 그 값이 각각 212과 170 mAh/g이었다. $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.85}Co_{0.15}$ 가 비교적 큰 방전용량과 우수한 사이클 성능을 가지고 있는 최적의 조성이다.

후 기

이 논문은 전북대학교 부설 공학연구원 공업 기술연구센터 지원에 의해 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

- 1) 이재영, 김찬중, 김대룡 : "Zr계 라-베상 수소저장합금의 전기화학적 충·방전 특성", 수소에너지, Vol. 5, No. 2, 1994, pp. 99-110.
- 2) 최승준, 장상민, 박원, 노학, 최진, 박충년 : "AB₂계 금속수소화물 전극의 개발", 수소에너지, Vol. 7, No. 1, 1996, pp. 117-120.
- 3) 김동명, 정재한, 이상민, 이재영 : "Ni-MH 2차 전지용 고용량, 고성능, Zr-Ti-Mn-V-Ni 계 수소저장합금의 개발에 관한 연구", 수소에너지, Vol. 7, No. 2, 1996, pp. 137-146.
- 4) 고희문, 정창보, 이경섭, 제9회 신소재분야

학술발표 논문초록, 교육부 신소재분야 연구사업 평가위원회, 1996, pp. 59.

- 5) H. Nakano, S. Wakao : "Substitution effect of elements in Zr-based alloys with Laves phase for nickel-hydride battery", J. Alloys

and Compounds, Vol. 231, 1995, pp. 587-593.

- 6) K. Sapru, K.C. Hong, M.A. Fetcenko, S. Venkatesan, (1985), U.S. Patent 4, 551, 400.