

## AB<sub>2</sub>계 금속수소화물 전극의 개발

최승준, 장상민, 박 원, 노 학, 최 전\*, 박충년

전남대학교 금속공학과

\*한려산업대학교 제철금속학과

Development of AB<sub>2</sub>-Type Metal Hydride Electrode

Seung-Jun Choi, Sang-Min Chang, Won Park, Rho Hak, Jeon Choi\*,  
Choong-Nyeon Park

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

\*Dept. of Metallurgical, Hanlyo Sanup University  
Dokryeri 199-4, Kwangyang, Chonnam, KOREA

### 1. 서론

현재 Ni-MH 전지의 전극재료로 이용되고 있는 수소저장합금은 LaNi<sub>5</sub>로 대별되는 AB<sub>5</sub>계<sup>1,2)</sup>와 Laves Phase<sup>3-7)</sup>계로 대표되는 AB<sub>2</sub>계가 있다. 이 중 AB<sub>5</sub>계 금속수소화물의 경우 수소저장용량이 매우 크고 수소의 흡·방출 속도가 빠르며 activation이 용이하고 수소내의 미량의 불순물 가스에 대한 저항성이 좋으나 La의 가격이 비싸고 수소의 흡·방출 사이클링에 따른 전극수명의 퇴화정도가

크다<sup>8-11)</sup>는 단점을 가지고 있다. 반면 AB<sub>2</sub>계 금속수소화물은 수소저장능력이 매우 크며 수소화반응 속도가 매우 빠르나 AB<sub>5</sub>계 금속수소화물에 비해 activation이 상대적으로 어려운 단점을 가지고 있다<sup>12-16)</sup>. 따라서 여러 합금원소를 첨가하여 합금을 제조하여 activation이 용이하고 높은 방전용량을 갖는 합금에 대한 연구가 이루어져 왔다. 그러나 이들 합금의 경우 활성화특성과 방전용량을 가지나 전극 충·방전 사이클링에 따른 전극용량의 감소가 심하여 이에 대한 대책이 필요하였다. 따라

서 본 연구에서는  $Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.6}Mn_{0.4}Ni_{1.0}$ 인 합금이 기본조성으로하여 V와 Mn의 양을 변화시켜 방전 용량 및 활성화특성을 개선하려고 하였고 또한 V 과 Mn 및 Ni을 내식성이 뛰어난 Cr으로 치환하여 사이클 수명을 증가시키려고 하였다.

## 2. 실험방법

수소저장합금은 다음 Table 1에 있는 조성으로 Arc로를 이용하여 제조하였으며 합금이 균질하게 이루어지도록 5-6회 뒤집어 가며 용해를 실시하였다. 제조된 합금은 기계적으로 분쇄하여 200 mesh이하의 것을 선택하여 산성 무전해 구리 도금방법을 이용하여 약 25wt% 구리도금을 행한 후 도금된 합금분말은 증류수에 세척하고, 건조시킨 후 진공중에 보관 하였다. 구리 도금된 합금분말은 약 0.15g을 취하여 직경 10mm의 disk형태로 냉간 압착하여 전극을 제조하였다. 압착 압력은  $8 \text{ ton/cm}^2$ 로 하였다. 충·방전 실험을 위한 전지 cell의 구성에 대해서는 이전의 논문<sup>17)</sup>에 언급되었다. 충·방전 전류 밀도는 활성화를 위하여 처음 10 사이클동안은 10mA로 그 이후는 15mA의 전류밀도로 충·방전을 행하였다.

Table 1 The composition of hydrogen storage alloys

Name	Composition
Sample 1	$Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.6}Mn_{0.4}Ni_{1.0}$
Sample 2	$Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.4}Mn_{0.6}Ni_{1.0}$
Sample 3	$Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.5}Mn_{0.5}Ni_{1.0}$
Sample 4	$Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.6}Mn_{0.4}Cr_{0.2}Ni_{0.8}$
Sample 5	$Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.4}Mn_{0.4}Cr_{0.4}Ni_{0.8}$
Sample 6	$Ti_{0.6}Zr_{0.4}V_{0.4}Mn_{0.2}Cr_{0.8}Ni_{0.8}$

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 V과 Mn 첨가량의 변화에 따른 영향

V과 Mn의 첨가량을 변화시키에 따른 X-ray 회절패턴을 분석한 결과 모두  $Cl_4$  Laves구조를 이루며 단일상으로 존재하는 것을 보여주었다. 또한 Mn을 치환한 V의 첨가량이 증가할수록 격자 부피가 증가하는 것을 보여주었다. 이들 합금으로 이루어진 전극에 전기화학적으로 사이클 실험을 한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 위의 결과에서 알

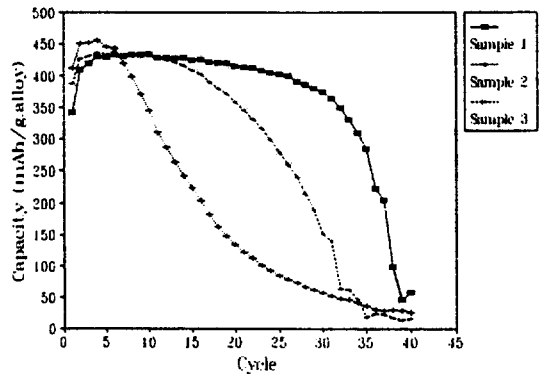


Fig. 1 Variations of discharge capacities of the alloy electrodes with cycles

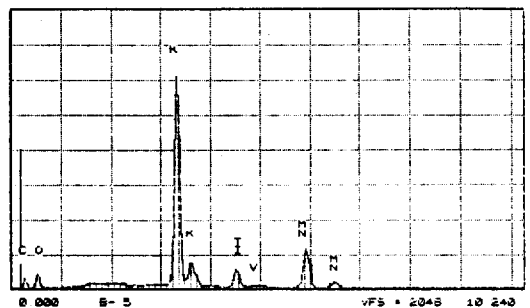


Fig. 2 EDS profile of the remains in cycled electrolyte

수 있듯이 세가지 시편 모두 5사이클 이내에 최대 방전용량을 보이며 빠른 활성화 특성을 보여주었으며 Mn과 V이 1:1로 첨가된 경우 가장 높은 방전용량을 보여주었다. 또한 V이 Mn에 비해 많이 첨가된 합금의 경우 사이클 수에 따른 방전용량의 감소의 비가 다른 합금에 비해 적어 전극의 방전용량의 감소에 대해 V에 비해 Mn의 용출이 크게 작용하고 있음을 보여주었다. 이의 결과는 Fig. 2에서도 보여지듯이 사이클링 후의 도금액을 채취하여 EDX분석을 행한 결과와도 일치한다.

### 3.2 Ni, V, Mn을 Cr과 치환함에 따른 영향

Cr을 Ni, V, Mn과 치환한 경우 격자부피의 팽창 및 수축은 거의 보이지 않았으며 모두  $Cl_4$  Laves 구조를 이루었다. 그러나 이들 합금의 경우 Fig. 3에서 보여주고 있듯이 모두 40사이클 이후에 최대방전용량을 보이며 활성화 특성이 크게 나빠짐을 보여주었다. 특히 이는 V과 Mn을 Cr과 치환한 경우 60사이클 이후에서야 최대 방전용량을 보이며 극히 나쁜 활성화 특성을 보여주었다. 또한 Ni과 V만을 Cr과 치환한 경우 활성화특성은

좋지 않았으나 최대방전용량은 440mAh/g.alloy를 보이며 높은 방전용량을 보여주었다.

## 4. 결론

활성화 특성이 우수하고 높은 방전용량을 갖는 금속수소화물 전극의 개발을 위해 V과 Mn의 비율 조절한 경우 모두 우수한 활성화특성을 보여주었지만 사이클이 진행됨에 따른 방전용량의 감소율은 V이 Mn에 비해 많이 첨가된 경우 개선되었으며 이 조성에서 Ni, V, Mn을 Cr과 치환한 경우 활성화특성이 크게 악화되었지만 V과 Ni만을 Cr으로 치환한 경우 최대방전용량의 감소는 없었음을 보여주었다.

## 5. 참고문헌

1. J.H.N. van Vucht, F.A. Kuijpers, and H.C.A.M. Bruning, Philips Res. Reports, 25 (1970) 133
2. H. Zijlstra and F.F Westendrop, Sol. State Comm., 7(1961) 857
3. A. Pebler and E.A. Gulbransen, Trans. Met. Society of AIME, 239(1967) 1593
4. I. Jacob, D. Shaltiel, D. Davidov and I. Miloslavski, Solid State Comm., 23(1977) 669
5. I. Jacob, D. Shaltiel, and D. Davidov, J. Less-Common Metals, 53(1977) 113
6. H. Oesterreicher and H. Bittner, Mat. Res. Bull., 13(1978) 83
7. I. Jacob, and D. Shaltiel, Solid State Comm., 27(1978) 175
8. H. Diaz, A. Percheron-Guegan, J.C. Achard, G. Chatigue and J.C. Matieu, Int. J. Hyd. Energy, 4(1979) 445

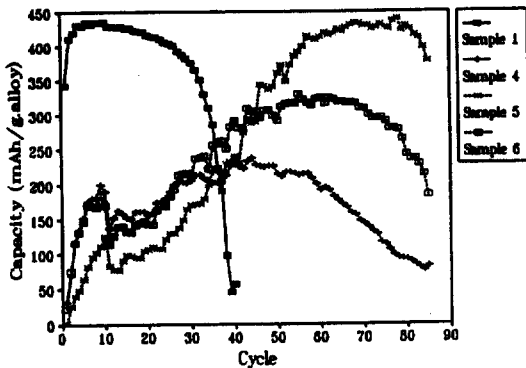


Fig. 3 Variations of discharge capacities of the alloy electrodes with cycles

9. J.C. Achard, A. Percheron-Guegan, H. Diaz and F. Briancourt, in F. Demany(ed.), Proc. 2nd Int. Congress on Hydrogen in Metals, Paries, June, 1977, Vol. 3, Pergamon, Oxford, 1E12
10. M.G. Mendelson, D.M. Gruen and A.E. Dwight, Nature, 269(1977) 45
11. G.D. Sandrock, Proc. 2nd WHEC, Zürich, August, 1978, Pergamon, Oxford, 1625
12. J.J. Reilly and R.H. Wiswall, U.S. Patent 3375676, (1968)
13. K. Nomura, E. Akiba and S. Ono, Int. J. Hyd. Energy, Vol. 3(1981) 295
14. J.J. Reilly and R.H. Wiswall Jr., Inorg. Chem., 7(1968) 2254
15. H. Diaz, A. Percheron-Guegan, J.C. Achard, G. Chatigue and J.C. Matieu, Int. J. Hyd. Energy, 4(1979) 445
16. J.C. Achard, A. Percheron-Guegan, H. Diaz and F. Briancourt, in F. Demany(ed.), Proc. 2nd Int. Congress on Hydrogen in Metals, Paries, June, 1977, Vol. 3, Pergamon, Oxford, 1E12
17. 한동수, 최전, 장민호, 최승준, 박충년, (Mm) Ni<sub>5</sub>계 수소저장합금의 전극특성, 한국수소에너지학회지, 6, 1(1993)