

## 급속응고법으로 제작한 Zr기 수소저장합금의 전극특성

한동수 · 정원섭 · 김인곤\*

부산대학교 금속공학과

\*동의대학교 재료공학과

### The Electrode Characteristics of the Zr-based Hydrogen Absorbing Alloy Fabricated by the Rapid Solidification Process

Dongsoo Han, Wonsub Chung and Ingon Kim\*

Dept. of Metallurgical Eng., Pusan National University, Pusan 609-735

\* Dept. of Materials Eng., Donggeui University, Pusan 614-714

(1998년 12월 10일 받음, 1999년 2월 4일 최종수정본 받음)

**초 록** ZrV<sub>2</sub>의 V를 Mn, Mo, Ni로 부분 치환한 ZrV<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.2</sub>Ni<sub>1.2</sub> 합금을 급속응고시켜 만든 전극의 충·방전 사이클, 고율방전, 자기방전 특성을 조사하였다. 합금은 아크용해로 제작한 모합금을 돌속도 2000과 5000rpm으로 급속응고처리하여 제작하였고, 이들 합금의 일부를 560℃에서 1시간동안 열처리하여 열처리 영향도 조사하였다. 기존의 아크용해법에 비해서 급속응고는 사이클 수명을 크게 향상시킨 반면에 방전용량과 활성화속도는 감소시켰다. 이러한 현상은 급속응고에 의해 결정립의 크기가 약 0.1μm로 미세화 되고, 결정질상보다 더 적은 양의 수소를 흡수하는 비정질상이 합금 내에 일부 형성됨에 따라 나타나는 것으로 생각된다. 또한 급속응고한 합금의 열처리온도는 2000rpm인 경우 사이클 수명이 추가적으로 향상되었으며, 5000rpm에서는 사이클 수명은 다소 감소하였으나 다른 전극특성은 크게 향상되었다.

**Abstract** The charge-discharge, the high-rate dischargeability, and the self discharge characteristics of the electrodes composed of rapidly solidified ZrV<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.2</sub>Ni<sub>1.2</sub> alloy, which has the form of partial substitution of Mn, Mo, Ni for V in ZrV<sub>2</sub>, were studied. The alloys were prepared using Arc & RSP (Rapid Solidification Process) at the rotating roller speed of 2000 and 5000 rpm. Some of them were received heat treatment at 560 °C for 1 hour after the solidification to investigate the effect of the heat treatment. It was found that cycle life was significantly improved by RSP, whereas discharge capacity, activation rate and high rate dischargeability were decreased compared with the conventional arc melting method. The capacity loss seems to be due to the loss of the crystallinity and the increase of the cycle life ascribed to the presence of the amorphous phase as well as the refined grain size of less than 0.1μm. Heat treatment of the the alloy cooled at 2000 rpm improved the cycle life. In case of the alloys cooled at 5000 rpm, both the discharge capacity and the activation rate were significantly improved by the heat treatment.

### 1. 서 론

전지의 수요는 각종 휴대 기기의 급속한 보급으로 인해서 1회 사용하고 버리는 1차전지에서 사용한 후에 다시 충전하여 재사용할 수 있는 2차전지로 변화해가고 있다. 현재 가장 많이 사용되고 있는 2차전지로는 납축전지와 Ni/Cd 전지가 있으나, 이 전지들은 중금속을 다량으로 함유하고 있으므로 폐전지의 처리 시에 환경오염을 유발하며, Ni/Cd 전지의 대량생산과 대량소비는 Cd의 가격을 크게 증가시켰다. 이와 같이 Ni/Cd 전지는 앞으로 늘어날 휴대용 전원의 수요를 충족하기 어려우므로 이 전지를 대체하기 위한 새로운 전지가 필요하며, Li-ion 전지와 Ni/MH 전지가 이에 적합하여 현재 상용화되어 있으며, 수요가 큰 폭으로 증가하고 있다.

Ni-Cd 2차 전지에서 음극인 Cd를 대체할 소재인 수소 저장합금은 가역적으로 수소를 흡수·방출할 수 있는 특성

을 지니고 있으며, 수소저장합금 내에 가역적으로 흡수·방출할 수 있는 수소가 많을수록 많은 양의 전기를 생산할 수 있다.

현재 Ni/MH 전지의 음극재료로 가장 많이 사용되고 있는 수소저장합금은 MmNi<sub>5</sub>계 합금이며, 이 합금은 활성화가 용이하고, 사이클 수명 또한 만족스럽다. 그러나, 이 합금은 방전용량이 250~300 mAh/g으로 휴대용 기기의 소형화 및 경량화에 따른 휴대용 전원의 고에너지밀도화에 대한 요구에 부응할 수 없다. 따라서 최근 들어 AB<sub>5</sub>형 수소 저장합금보다 이론 방전용량이 더욱 큰 AB<sub>2</sub>형 수소저장합금(이론적인 방전용량 : 400~450)의 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1~3)</sup> AB<sub>2</sub>형 합금 중 Zr계 합금은 기상반응에서 수소저장용량이 크고 사이클 수명 또한 우수하나 KOH 전해질 내에서는 전기화학적인 방전용량이 작고, 고율방전 특성 및 활성화특성이 열악한 단점이 있다. 따라서 이러한 전기화학적인 충·방전특성의 단점을 개선

하기 위해서 ZrV<sub>2</sub>, ZrCr<sub>2</sub> 및 ZrMn<sub>2</sub> 합금을 Ti, V, Mn, Ni, Al, Co 등으로 부분 치환하는 방법,<sup>4,5)</sup> 합금을 Cu나 Ni 등으로 화학도금하는 방법,<sup>6,7)</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, KBH<sub>4</sub>, hot KOH 등으로 합금을 에칭하는 방법,<sup>6,8,9)</sup> 합금의 용해방법을 개선하거나 열처리를 행하는 방법<sup>10-14)</sup> 등이 수행되고 있다.

본 연구에서는 이전의 실험<sup>15)</sup>에서 Laves phase계 ZrV<sub>2</sub> 합금의 V를 Mn, Mo, Ni로 부분 치환하여 전기화학적인 충·방전 특성을 개선한 ZrV<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.2</sub>Ni<sub>1.2</sub> 합금을 아크 용해하여 제작한 후에 ARC & RSP (Rapid Solidification Process) 법으로 급속응고처리하여 합금의 결정립을 미세화시켜 방전특성에 미치는 미세조직의 영향을 조사하였다. 또한 급속응고처리한 합금의 방전특성에 미치는 열처리의 영향을 살펴보기 위해서 급속응고처리한 합금을 560°C에서 열처리하였다.

## 2. 실험방법

본 연구의 합금제작에 사용한 시료 금속은 순도 99.9% 급이며, 아크용해시 Mn의 휘발을 감안하여 목적조성에 비해 Mn량을 6%를 더 첨가하여 넣었다. 그리고, 합금 1회 제작시 10g으로 하여 총 5개의 button형 시료를 제작하였다. 합금의 용해는 고순도 아르곤 분위기에서 아크로를 이용하여 행하였으며, 합금의 균질화를 위해 6회씩 뒤집어 가며 재용해하였다. 제작된 as-cast 합금 (냉각속도 대략 10<sup>2</sup> K/sec)으로 몰리브덴 롤 (지름 : 12cm)이 장착된 Arc & RSP 장치를 이용하여 각각 롤 회전속도 2000 (선속도 12.6 m/s, 냉각속도 대략 10<sup>3</sup> K), 5000 rpm (선속도 31.5 m/s, 냉각속도 대략 10<sup>4</sup> K)으로 급속응고처리하였다.

급속응고 합금의 일부에 대해서는 시차열분석(DTA, 승온속도 = 0.17 K/sec)을 하였으며 이렇게 구한 열분석곡선의 발열피크로부터 합금의 열처리 온도 560°C를 정하였다. 이 온도의 고순도 아르곤 분위기에서 1시간동안 합금을 열처리한 후에 합금의 산화를 방지하기 위해서 노냉시켰다. 본 실험에서 사용한 시편의 명칭과 개략적인 설명이 Table 1에 표시되어 있다.

Table 1. Various alloys used for the experiment.

Alloy Notation	Alloy Fabricating Method
AM	Arc melting
AR2	Arc melting → Rapid Solidification at 2000 rpm
AR5	Arc melting → Rapid Solidification at 5000 rpm
AR2H	Arc melting → Rapid Solidification at 2000 rpm → Heat treatment
AR5H	Arc melting → Rapid Solidification at 5000 rpm → Heat treatment

제작한 각 합금은 아르곤 분위기의 glove box 내에서 기체적으로 분쇄하였으며, 분쇄된 분말 중에서 120 mesh에

40 mesh 사이의 분말을 전극제작용으로 사용하였다. 전극은 합금분말 100 mg과 2wt% PVA (polyvinyl alcohol) 44.6 μl를 섞어서 1.0cm × 2.5cm의 foamed Ni substrate에 충전한 후에 120°C에서 1시간동안 진공건조한 것을 1.0cm × 4.0cm의 foamed Ni로 싸서 1200 kgf/cm<sup>2</sup>으로 냉간압착하여 제작하였다.

충·방전시험용 전기화학 cell은 three compartment로, cell의 중앙부에는 수소저장합금 전극을 두고, 양쪽 끝에 counter electrode인 백금망을 두었다. 전해액과 기준전극 (reference electrode)은 6M KOH 수용액과 자체 제작한 Hg/HgO/6M KOH(aq.)을 사용하였다.

충·방전시험은 상용 충·방전기 (Arbin BT-2042와 MACCOR 4000 GEN4)를 사용하여 30°C, 정전류의 조건에서 수행하였다. 전극의 활성화는 200 mA/g로 2.5시간 충전하고 10분간 휴지한 후 50 mA/g로 0.5V까지 방전하는 과정을 방전용량이 최고에 도달할 때까지 반복하였다. 활성화된 cell은 고율방전율을 측정하기 위해 완전충전 후에 500 mA/g로 방전하고 다시 50 mA/g로 방전하며 끝으로 20 mA/g로 방전하였다. 이와 같이 구한 전체용량에 대한 방전전류밀도 500 mA/g으로 구한 용량의 백분율로 고율방전율을 나타내었다. 그리고, 방전전류밀도를 25, 50, 250, 500, 1000 mA/g으로 변화시켜 rate capability를 측정하였다. 전극표면의 수소반응에 대한 전기화학적 촉매 활성도 (electrocatalytic activity)를 알아보기 위해서 전극을 200mA/g으로 5분간 충전시켜 linear polarization method를 이용하여 교환전류밀도를 측정하였으며, 자기방전특성은 수소저장합금 전극을 완전충전 후에 open-circuit 상태로 일주일간 방치하여 자기방전하고 남은 용량을 측정하여 구하였다.

제조된 각 합금의 조성은 ICP (Inductively Coupled Plasma) 분석으로 조사하였고, 합금의 결정구조는 -600 mesh의 합금분말을 사용하여 X-선 회절분석으로 조사하였다. 그리고 SEM (Scanning Electron Microscopy)으로 합금입자의 형상과 충·방전 시험이 끝난 전극의 단면조직을 관찰하였으며, 급속응고처리한 시편의 미세조직은 SPM (Scanning Probe Microscopy, DI ECAFM Nanoscope E)의 AFM (atomic force microscopy) mode로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Table 2는 아크 용해와 급속응고에 의해 제조된 합금의 ICP 분석 결과조성을 나타내고 있으며 각 합금의 조성은 목표조성에서 크게 벗어나지 않은 것을 확인할 수 있다.

Fig. 1은 각 합금의 충·방전 사이클에 따른 용량변화를 나타내고 있다. 용량은 충·방전 사이클이 진행됨에 따라서 점차적으로 증가하다가 최대용량치에 도달한 후 합금의 종류에 따라서 감소 혹은 유지되고 있는 것을 볼 수 있다. 전극의 초기 방전용량이 최대용량치에 도달할 때까지의 충·방전 사이클의 반복과정을 활성화과정이라 하며 급속응고 처리에 의해서 활성화속도 및 최대방전용량은 감소하였으

Table 2. ICP Composition Analysis (wt. %) of the AM, AR2, and AR5 alloys.

Alloy	Zr	V	Mn	Mo	Ni	Composition formula
Target	42.74	2.39	12.87	8.99	33.01	Zr <sub>1.00</sub> V <sub>0.10</sub> Mn <sub>0.50</sub> Mo <sub>0.20</sub> Ni <sub>1.20</sub>
AM	41.87	2.21	11.01	9.50	33.30	Zr <sub>0.98</sub> V <sub>0.09</sub> Mn <sub>0.43</sub> Mo <sub>0.21</sub> Ni <sub>1.21</sub>
AR2	42.80	2.30	11.85	9.20	33.21	Zr <sub>1.00</sub> V <sub>0.09</sub> Mn <sub>0.46</sub> Mo <sub>0.21</sub> Ni <sub>1.21</sub>
AR5	42.65	2.25	11.43	9.23	33.40	Zr <sub>1.00</sub> V <sub>0.09</sub> Mn <sub>0.44</sub> Mo <sub>0.21</sub> Ni <sub>1.21</sub>

Table 3. The relationship between the degree of the crystallinity and the electrode characteristics of the alloys.

Crystallinity	Crystallinity				
	High	←	→	Low	
Alloy	AM	AR2H	AR2	AR5H	AR5
Activation cycles(No. of cycles)	6	35	35	60	170
Discharge capacity(mAh/g)	310	240	240	190	160
Cycle life(No. of cycles)	60	110	190	470	730
Exchange current density(mA/g)	85	48	30	25	12
High rate dischargeability(%)	86	69	52	27	11
charge retention capability(%)	88	77	67	64	45

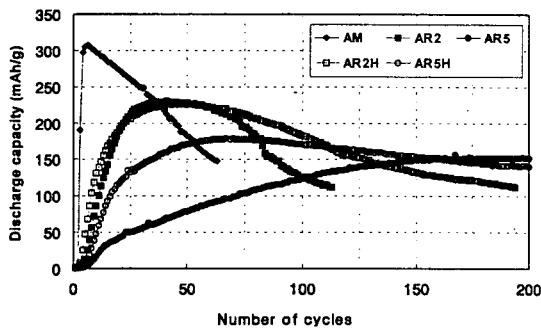


Fig. 1. Charge/Discharge cycle curves of the AM, AR2, AR2H, AR5, and AR5H alloys.

며, 냉각속도가 클수록 그 감소정도가 심하였다.

사이클 수명은 급속응고에 의해서 증가하였으며, 앞서와는 반대로 냉각속도가 증가할수록 그 증가정도가 컸다. AR2 합금의 열처리는 사이클 수명을 추가적으로 향상시켰으며, AR5 합금의 경우 사이클 수명은 약간 감소시켰으나 활성화 속도와 최대방전용량은 크게 증가시켰다. 이상의 결과를 요약하여 Table 3에 나타내었다.

많은 연구자들은 활성화 과정을 수소의 흡·방출에 따른 합금 표면에서의 균열형성에 의해 수소의 흡·방출을 방해하는 산화물층이 없는 반응활성이 큰 새로운 표면의 생성과 정으로 보고하고 있다.<sup>8, 9, 15)</sup> 본 연구에서도 전극의 활성화 속도와 균열정도의 상관관계를 비교해 보았다. Fig. 2는 충방전시험이 완료된 전극내의 합금입자의 단면사진으로 합금의 균열정도는 AM > AR2, AR2H > AR5H > AR5의 순으로 이 경향은 Table 3에 나타난 활성화의 순서와 잘 일치하고 있다.

합금의 방전용량과 사이클 수명은 합금의 결정구조에 따라서 크게 변화하였다. Fig. 3은 As-cast 합금과 급속응고 합금 및 급속응고 합금을 열처리한 합금의 X-선 회절분석 결과를 나타내고 있다. As-cast합금의 결정구조는 fcc로 C15형의 Laves상임을 확인하였다. 이 그림으로부터 합금

의 결정성은 as-cast 합금이 가장 양호하며, 응고속도가 클수록 결정성이 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 열처리에 의해 합금의 결정성이 일부 회복되는 것을 알 수 있으며, 이것은 Fig. 4의 급속응고한 합금의 시차열분석곡선에서 합금의 결정구조 및 내부 에너지의 변화가 가장 활발하게 진행되는 560°C 부근의 결정화 피크 온도에서 열처리를 했기 때문에 나타나는 현상이라고 생각된다.

각 합금의 방전용량 (Table 3)은 각 합금의 X-선 회절 패턴에 나타난 결정성과 잘 비례하는 것을 알 수 있다. 그러나, 사이클 수명 (Table 3)은 각 합금의 결정성과 반비례하는 경향을 보이고 있다. Ström-Olsen 등<sup>10, 11)</sup>과 Chuanjian 등<sup>13)</sup>에 의하면 급속응고에 의해 수소저장합금의 결정립이 미세화 되거나 합금이 비정질상을 일부 함유하게 되면 입자파괴가 억제되고 내식성이 증가하여 수명이 연장되지만 결정질상이 비정질상으로 상변화하면서 수소를 흡수할 수 있는 상이 감소하게 되어 방전용량이 감소하게 된다고 하였다. Fig. 5는 급속응고 합금의 미세조직을 SPM으로 관찰한 것이며, 2000 rpm 처리 합금의 경우 결정립 크기가 0.5µm이하이며, 5000 rpm 처리 합금의 경우 결정립 크기가 0.1µm이하이었다. 이는 as-cast 합금의 결정립이 수십 µm인 것에 비해 상당히 미세한 것이며 결정립 크기가 0.1µm이하로 미세화된 것은 급속응고시에 비정질의 형성가능성을 배제할 수 없게 하는 것이다. X-선 회절 패턴으로부터도 급속응고한 합금 내에 비정질상의 존재가능성이 보인다. 보다 확실한 증거로 TEM 상과 회절패턴이 있으나 시편준비의 어려움으로 자료를 확보하지 못하였다. 합금의 결정립 미세화 및 비정질화에 따른 용량과 충방전 수명의 상반된 본 연구 결과는 Ström-Olsen 등과 Chuanjian 등의 연구 결과와 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있었다.

교환전류밀도와 고율방전율의 관계를 Fig. 6에 나타내었다. 교환전류밀도가 큰 합금이 고율방전율이 높은 것을 알 수 있다.

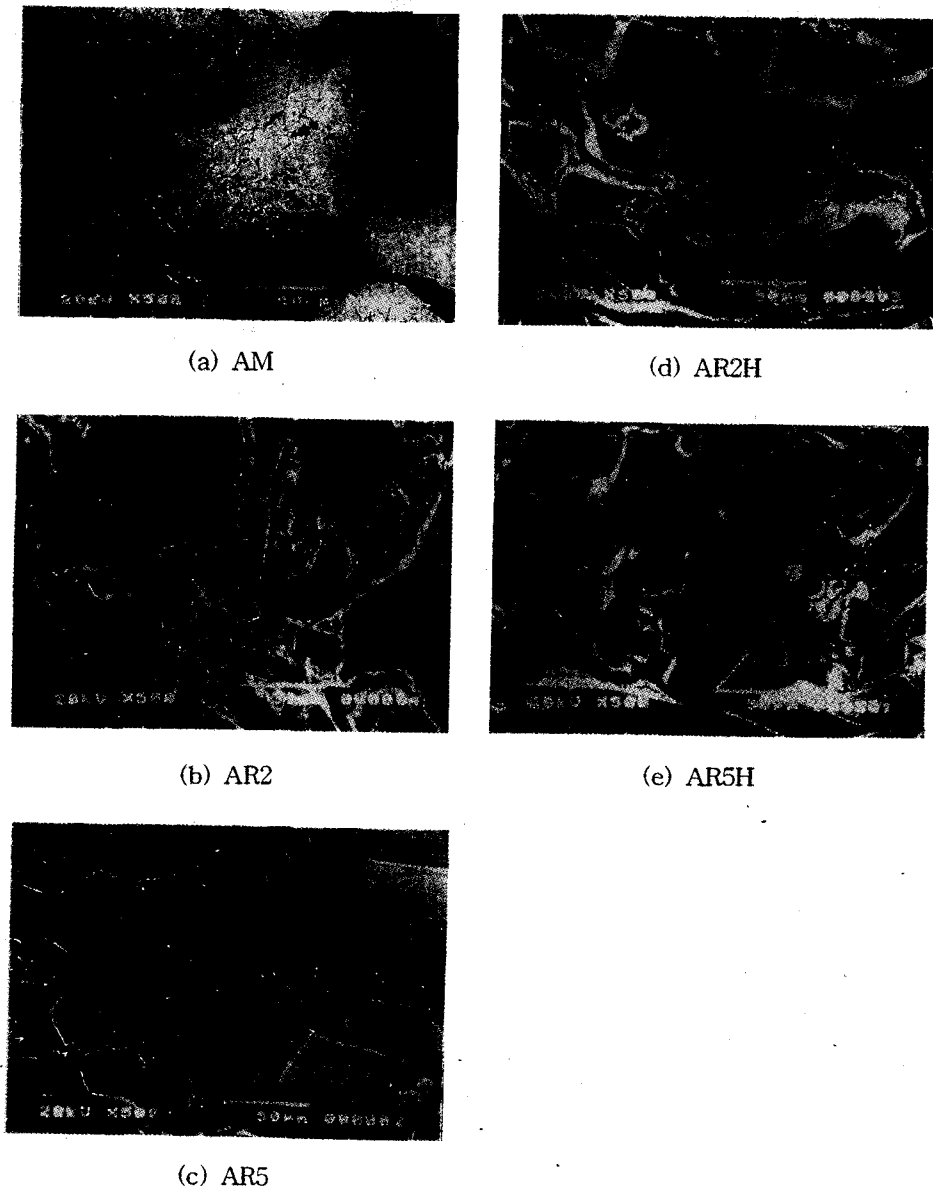


Fig. 2. SEM micrographs of the AM, AR2, AR2H, AR5, and AR5H alloys after charge/discharge cycle test

이것은 500 mA/g의 비교적 높은 방전전류에서는 수소의 확산이 아니라 합금표면에서의 수소 산화반응이 율속반응 단계가 되는 것을 의미한다.<sup>10)</sup> 합금에 따른 교환전류밀도의 차이를 합금의 반응 표면적에 관련 지워 보았다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 입자파괴가 잘 되는 합금일수록 반응 표면적이 더 넓게 되어 교환전류밀도가 높게 되는 것을 알 수 있다.

방전 시험을 저전류밀도에서부터 고전류밀도에서 각각 행하여 방전용량의 방전전류밀도에 대한 의존성을 조사하여 Fig. 7에 나타내었다. 앞의 고율방전을 시험에서와 마찬가지로 electrocatalytic activity가 큰 합금이 방전용량의 방전전류밀도에 대한 의존성이 더 적어 방전전류밀도가 고전류밀도로 증가하더라도 방전용량에 큰 감소를 나타내지

않았다.

각 합금에 대한 charge retention capability도 Table 3에서 보듯이 결정성이 좋을수록 향상되었다. 이와 같이 결정성이 낮아질수록 charge retention capability가 낮아 자기방전이 잘 되는 것은 수소흡수능이 우수한 결정상이 합금 내에서 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

Laves phase  $ZrV_2$ 의 V을 Mn, Mo, Ni로 부분치환한  $ZrV_{0.1}Mn_{0.5}Mo_{0.2}Ni_{1.2}$  조성의 합금을 급속응고 처리에 의해 제작하여 전기화학적 충방전시험을 한 후에 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 급속응고는 합금의 결정립을 미세화 시키고, 결정성

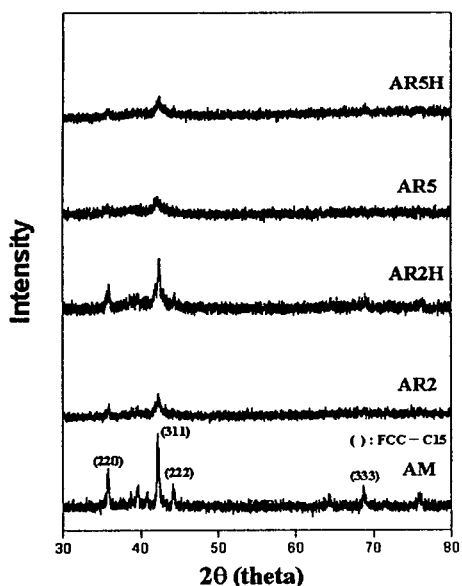


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the AM, AR2, AR2H, AR5, and AR5H alloys.

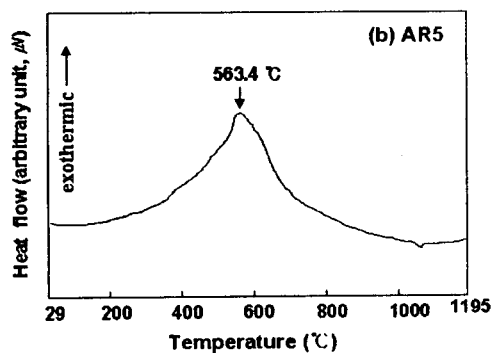
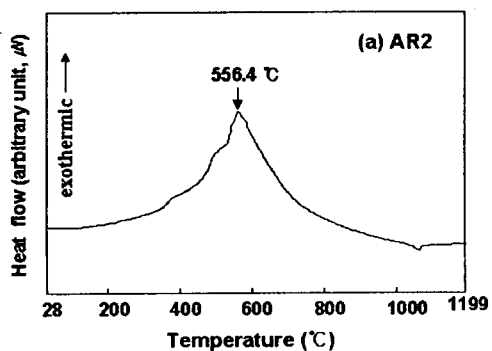


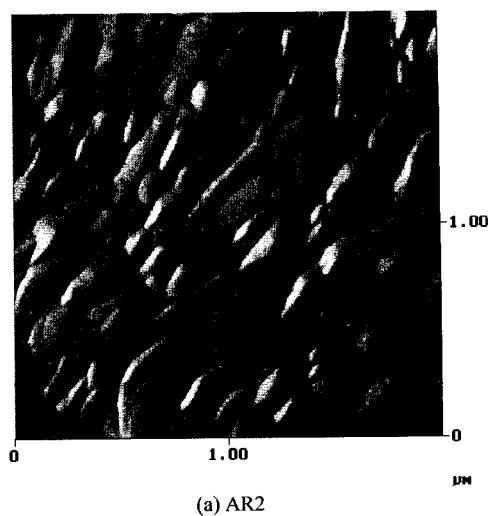
Fig. 4. DTA pattern of the rapidly solidified alloys of (a) AR2 (b) AR5 (heating rate = 0.17 K/sec).

을 저하시킴으로써 합금의 활성화 특성과 방전용량의 저하를 가져왔으나, 사이클 수명을 현저히 향상시켰다.

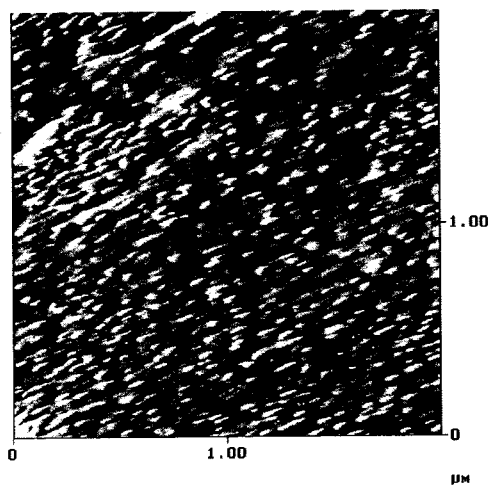
2) 급속응고처리에 의해서 고율방전율은 감소하고 자기방전율은 증가하였다.

3) 냉각속도가 증가할수록 사이클 수명은 더 연장되고, 다른 방전특성은 저하되었다.

4) 2000 rpm으로 냉각한 합금의 경우에 열처리에 의해



(a) AR2



(b) AR5

Fig. 5. SPM images of the rapidly solidified alloys of (a) AR2 (b) AR5.

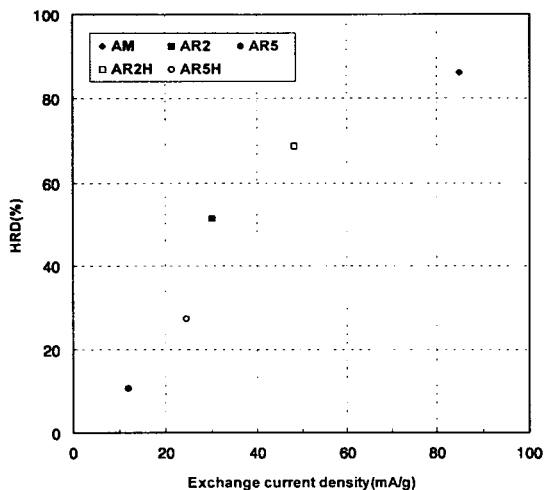


Fig. 6. HRD(%) vs Exchange current density of the AM, AR2, AR2H, AR5, and AR5H alloys showing a nearly linear relationship between the two.

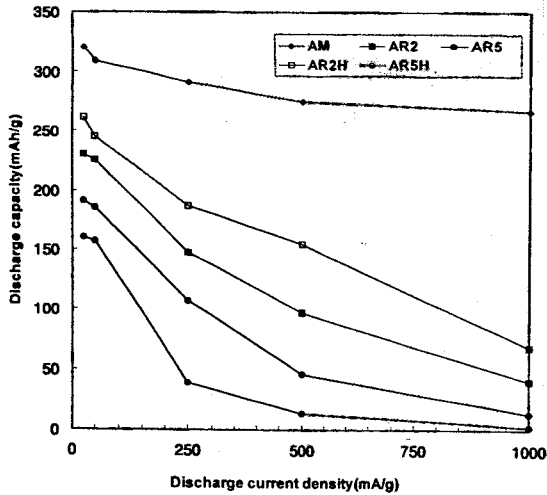


Fig. 7. Discharge capacities of the alloys measured at the different current densities ranging from 25 to 1000 mA/g.

서 사이클 수명이 추가적으로 향상되었다.

5) 5000 rpm으로 냉각한 합금의 경우에 열처리에 의해 서 사이클 수명은 감소하였으나, 다른 전극특성은 크게 향상되었다.

참고 문헌

1. H. Sawa and S. Wakao, *Met. Trans. JIM*, **31**, 487 (1990).
2. S. Wakao, U. Umemura, H. Nakano and H. Shimada, *J. Less-Common Met.*, **104**, 365 (1984).
3. C. Poinignon and M. Forestier, *Zeit. fur Phys. Chem. Neue Folge*, **164**, 1515 (1989).
4. S. Wakao, H. Sawa and J. Furukawa, *J. Less-Common Met.*, Vol. **172**, 1219 (1991).

5. S. Wakao and H. Sawa, *DENKI KAGAKU*, **59** (11), 1991.
6. M. Matsuoka, K. Asai, Y. Fukumoto and C. Iwakura, *J. Alloys and Comp.*, **192**, (1993).
7. T. Kitamura, C. Iwakura and H. Tamura, *Electrochimica Acta*, **27** (12), (1982).
8. B. K. Zaitos, D.L. Hudson, P. D. Bennett and V. J. Puglisi, *Electrochemical Society Proceedings*, 92-5, (1992).
9. C. Iwakura, I. Kim, N. Matsui, H. Inoue and M. Matsuoka, *Electrochimica Acta*, **40** (5), (1995).
10. M. Ciureanu, D.H. Ryan, J.O. Ström-Olsen and M. L. Trudeau, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (3), 3291 (1994).
11. M. Ciureanu, J.O. Ström-Olsen, D.H. Ryan, P. Rudkowski, G. Rudkowska, and B. Bondoc, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (12), 3291 (1994).
12. L.K. Varga, A. Lovas, K. Tompa, M. Latroche and A. Percheron-Guegan, *J. Alloys and Comp.*, **231**, 321 (1995).
13. C. Li, X. Wang, X. Li and C. Wang, *Electrochimica Acta*, **43**, 1839 (1998).
14. T. Sakai, H. Yoshinaga, H. Miyamura, N. Kuriyama and H. Ishikawa, *J. Alloys and Comp.*, **180**, 37 (1992).
15. 정치규, 한동수, 정원섭, 김인곤, 김원백, *J. the Korean Hydrogen Energy Society*, **8** (3), 121 (1997).
16. C. Iwakura, Y. Fukumoto, M. Matsuoka, T. Kohno and K. Shinmou, *J. Alloys and Comp.*, **192**, 152 (1993).