

## Ni-MH 2차 전지 전극용 Zr-Ti-V-Ni-Mn계 수소저장합금의 조성에 따른 전기화학적 특성

최승준, 정소이, 박충년

전남대학교 금속공학과, 전남대학교 지역협력센터

### The electrochemical properties of Zr-Ti-V-Ni-Mn hydrogen storage alloys with various compositions for an electrode of Ni-MH secondary battery.

Seung-Jun Choi, So-Yi Jung, Choong-Nyeon Park

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

#### Abstract

Effects of alloy modification for the  $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$  alloy as an electrode materials have been investigated. When Ti in the alloy was partially substituted by Zr, the hydrogen storage capacity and subsequently the discharge capacity increased significantly, however, the activation characteristic and rate capability decreased. By substituting Mn with other elements (Cr, Co and Fe) in the alloy, discharge capacity decreased but the cycle life and rate capability were improved. Considering both the discharge capacity, the high rate discharge property and cycle life, the  $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}Cr_{0.1}$  alloy among the alloys subjected to the test was found to be a prominent alloy for a practical usage .

## 1. 서론

Ni-MH 2차전지 음극재료로서 Ti, Zr을 주원소로 하는 AB<sub>2</sub>계 수소저장합금[1-5]은 회토류계(AB<sub>5</sub>계) 수소저장합금[6,7]에 비해 방전용량이 높기 때문에 많은 관심을 받고 있다. 그러나 AB<sub>2</sub>계 수소저장합금은 AB<sub>5</sub>계에 비해 활성화 속도가 느리며 사이클 수명이 짧은 단점이 있어 이를 개선하고자 합금개발[8], 표면개질[9], 은 첨가[10] 등에 대한 연구가 시도되어 왔다. 이러한 노력의 일환으로 AB<sub>2</sub>계 수소저장합금인 Zr<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.4</sub>V<sub>0.4</sub>Ni<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.4</sub> 합금에 새로운 합금원소를 치환하여 합금전극의 전기화학적 특성을 개선시키고자 하는 연구를 이전 논문[11]에 발표한 바 있다. 본 논문에서는 이전의 논문[11]에서 채택하였던 합금에 비해 Zr함량을 증가시킨 Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>V<sub>0.4</sub>Ni<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.4</sub> 합금에 대해 Mn의 일부를 Co, Cr, Fe로 치환한 경우 합금 조성에 따른 전기화학적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

수소저장합금은 다음 표 1에 있는 조성으로 아르곤 분위기에서 Arc 용해를 통해 제조하였다. 합금의 분석과 전극 제조는 이전에 논문[11]에 언급한 것과 같은 방법으로 실시하였다. 합금 전극의 최대방전용량과 사이클 수명을 평가하기 위한 실험에서는 충·방전 전류 밀도는 활성화를 위하여 처음 10 사이클 동안은 67 mA/g.alloy로 그 이후는 100mA/g.alloy 의 전류밀도로 충·방전을 행

하였으며 합금전극의 전류밀도 의존성을 평가하기 위한 실험에서는 충·방전전류밀도를 67, 200과 400mA/g.alloy 로 변화시키며 실험을 행하였다.

Table 1. The compositions of hydrogen storage alloy samples

Alloy	Composition
Sample 1	Zr <sub>0.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> V <sub>0.4</sub> Ni <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.4</sub>
Sample 2	Zr <sub>0.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> V <sub>0.4</sub> Ni <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.1</sub>
Sample 3	Zr <sub>0.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> V <sub>0.4</sub> Ni <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> Cr <sub>0.1</sub>
Sample 4	Zr <sub>0.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> V <sub>0.4</sub> Ni <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> Fe <sub>0.1</sub>

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 XRD 분석

그림 1은 제조한 합금들의 X선 회절패턴을 나타낸 것이다. 실험에 사용한 합금 모두 C14 Laves(Hexagonal) 구조의 단일상으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 표 2는 이 XRD패턴으로부터 각 합금의 격자상수와 부피를 최소자승법을 이용하여 구한 결과이다. 표에서 알 수 있듯이 Ti을 Zr으로 치환한 합금의 경우 격자부피가 증가한 것을 알 수 있다. 이는 Zr의 원자반경이 1.62Å 이고 Ti이 1.47Å로 Zr의 원자반경이 더 크기 때문인 것으로 생각된다. 또한 이전논문[11]의 경우와 마찬가지로 격자부피는 치환한 합금원소의 원자반경에 비례해서 Co(1.67Å), Fe(1.72Å), Cr(1.79 Å)이 첨가된 합금의 순서로 증가하는 것을 알 수 있다. 표 2는 각

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

Alloy Composition	a(Å)	c(Å)	V(=( $\sqrt{3}/2$ )a <sup>2</sup> c)
Zr <sub>0.6</sub> Ti <sub>0.4</sub> V <sub>0.4</sub> Ni <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.4</sub>	4.9669	8.1000	173.0559
Zr <sub>0.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> V <sub>0.4</sub> Ni <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.4</sub>	4.9721	8.0929	173.2665
Zr <sub>0.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> V <sub>0.4</sub> Ni <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> Co <sub>0.1</sub>	4.9444	8.0570	172.0590
Zr <sub>0.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> V <sub>0.4</sub> Ni <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> Cr <sub>0.1</sub>	4.9789	8.1299	174.5350
Zr <sub>0.7</sub> Ti <sub>0.3</sub> V <sub>0.4</sub> Ni <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.3</sub> Fe <sub>0.1</sub>	4.9735	8,1195	173.9339

합금의 원자반경을 최소자승법을 이용하여 분석한 결과이다.

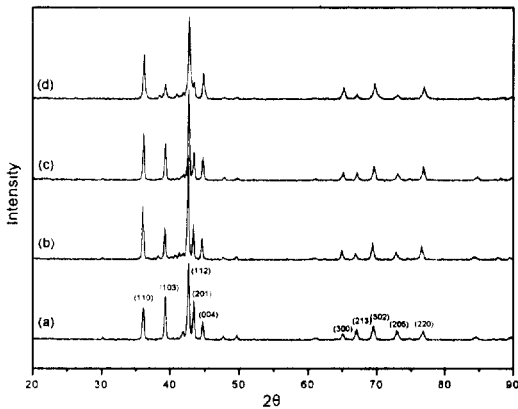


Fig. 1. XRD patterns of the alloys

- (a) Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>V<sub>0.4</sub>Ni<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.4</sub>,
- (b) Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>V<sub>0.4</sub>Ni<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>Cr<sub>0.1</sub>,
- (c) Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>V<sub>0.4</sub>Ni<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.1</sub>,
- (d) Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>V<sub>0.4</sub>Ni<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.1</sub>

### 3.2 P-C-T 측정

그림 2는 Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>V<sub>0.4</sub>Ni<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>M<sub>0.1</sub> (M: Mn, Co, Cr, Fe)합금들의 P-C-T 측정결과이다. 이전 논문의 결과치와 비교하여 보면 대체적으로 Zr이 더 첨가됨에 따라 수소저

장용량이 증가하였고 평탄압력 구간에서의 sloping 정도가 작아졌으며 평탄압력도 낮아졌음을 알 수 있다. 이는 Ti의 일부를 Zr으로 치환함으로써 금속수소화물이 보다 안정화되었기 때문으로 생각된다. 또한 Zr<sub>0.6</sub> 계열합금들은 치환원소에 따라 그 특성이 다르게 나타났으나 Zr<sub>0.7</sub> 계열 합금들의 경우에는 치환원소에 크게 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다.

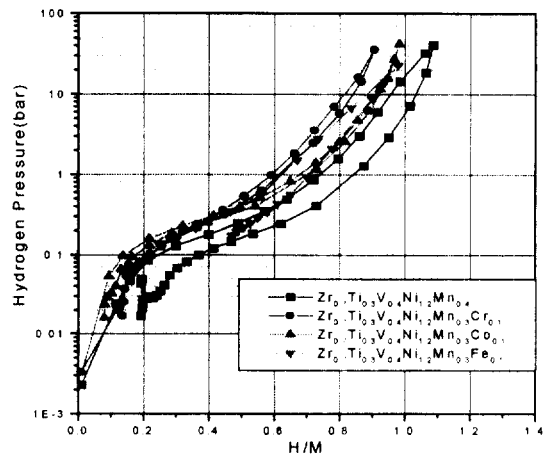


Fig. 2. PCT curves of the Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>V<sub>0.4</sub>Ni<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>M<sub>0.1</sub> (M=Mn, Cr, Co, Fe)alloys at 30°C

3.3 전극특성

치환된 합금의 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 충-방전 실험을 행한 결과를 그림 3에 나타내었다.  $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$  조성의 합금은 최대방전용량이 425 mAh/g.alloy로  $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$  합금의 384 mAh/g.alloy 에 비해 크게 향상되었지만 활성화특성은 좋지 않았다. 일반적으로 Zr은 합금표면에 치밀한 산화피막을 형성함으로써 해서 활성화를 억제하는 것으로 알려져 있다. 따라서 Zr의 함량이 증가할수록 합금전극표면의 산화막이 안정해져 활성화가 더딜 것으로 예상된다. 한편  $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$  조성의 합금에 Co, Cr, Fe를 치환한 결과 방전용량이 크게 저하하였다. 하지만 그림 4에서 알 수 있듯이 아무런 합금원소를 치환하지 않은 합금전극은 충.방전을 거듭함에 따라 방전용량의 감소가 보이는 반면에 Co, Cr, Fe를 첨가한 합금전극의 경우 120사이클까지 충.방전을 계속하더라도 방전용량의 감소가 거의 없음을 알 수 있다. 특히 Cr을 첨가한 합금전극의 경우 방전용량도 높고 사이클 수명에서도 상당히 우수함을 보여주었다. Zr 0.7계열 합금의 방전전류밀도에 따른 전극용량을 그림 5에 나타내었다.  $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$  조성의 합금은  $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$  조성의 합금에 비해서 방전전류밀도가 증가함에 따라 방전용량의 감소가 더 컸지만 Co, Cr, Fe를 첨가함에 따라 고율방전 특성이 개선되는 것을 알 수 있었으며 특히 Fe를 첨가할 경우 그 효과가 가장 컸다. 여기서 한가지 주목할 점은 일반적으로 방전용량이 클수록 사이클 수명과 고율방전 특성은 좋지 않다는 것이다.

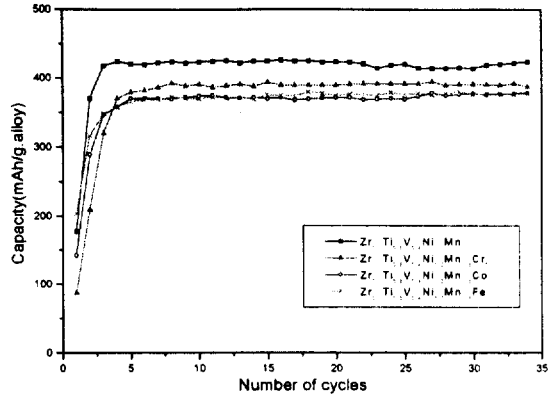


Fig. 3. The discharge capacities of the  $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4-x}M_x$  ( $x=0.1$ ,  $M=Mn, Cr, Co, Fe$ ) alloy electrodes

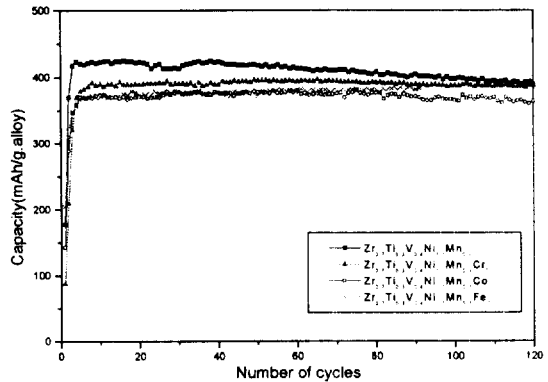


Fig. 4. The variation of the discharge capacities of the alloy electrodes with charge/discharge cycling.

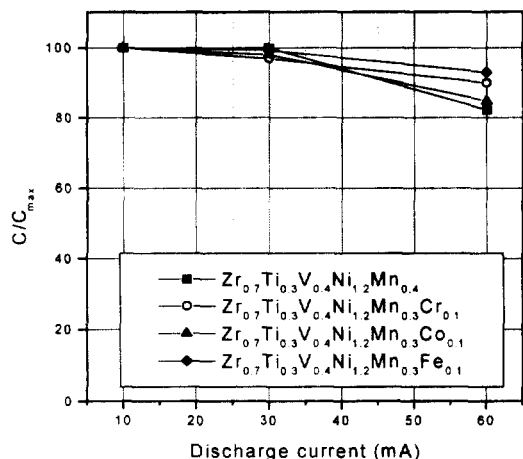


Fig. 5. Rate capabilities of the  $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4-x}M_x$  ( $x=0.1$ ,  $M=Mn, Cr, Co, Fe$ ) alloy electrodes

#### 4. 결론

이전 논문에서 실험한  $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$  조성의 합금을 변형하여 제조한  $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$ 의 합금조성을 기본으로 하여 Mn을 Co, Cr, Fe로 소량 치환하여 각각 원소의 합금전극의 특성에 미치는 영향을 조사한 결과 Zr의 함량이 많아질수록 방전용량이 증가하였지만 활성화특성과 고율방전특성이 나빠지는 것을 알 수 있었다. 하지만 Co, Cr, Fe를 Mn을 치환하여 첨가하면 방전용량의 감소는 다소 있지만 고율방전 특성이 개선되고 사이클 수명이 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 특히 Cr을 첨가한 합금의 경우 높은 방전용량과 좋은 사이클 특성을 보여주었으며 Fe를 첨가한 합

금은 고율방전특성이 우수함을 알 수 있었다. 이와같은 실험결과로부터 실험에 적용한 합금조성중 실제 전지를 만들기 위해 가장 적합한 합금 조성은  $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}Cr_{0.1}$  인 것으로 생각된다.

#### Acknowledgement

본 연구는 1998년도 한국 학술 진흥재단 과학기술 기초 중점연구(신소재 연구) 학술 연구비에 의하여 지원되었습니다.

#### 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.

수소에너지 제 10권 제 4호(1999년 12월)

State Comm., 7 (1961) 857

8. 최승준, 장상민, 박원, 최전, 노학, 박충년, 한국수소에너지학회, 7 (1996) 3
9. 최승준, 심종수, 오세웅, 서찬열, 최전, 노학, 박충년, 한국수소에너지학회지, 8 (1997) 4
10. 노학, 정소이, 최승준, 서찬열, 최전, 박충년, 한국수소에너지학회지, 8 (1997) 3
11. 최승준, 정소이, 서찬열, 최전, 박충년, 한국수소에너지학회지, 10 (1999) 3