

$Zr_{1-x}Ti_xV_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4-y}Mo_y$ 계 합금전극의 Mo 함량에 따른 물성 및 전극특성

서찬열, 박충년

전남대학교 금속공학과

Electrode properties upon the substitution of Mo for Mn in Zr-based AB₂-type Hydrogen Storage Alloys

Chan-Yeol Seo, Choong-Nyeon Park

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

Abstract

AB₂ type Zr-based Laves phases alloys have been studied for potential application as a negative electrode in a Ni-MH battery. The AB₂-type electrodes have a much higher energy density than AB₅-type electrodes per weight, however they have some disadvantages such as poor activation behavior and cycle life etc. Nonetheless, the AB₂-type electrodes have been studied very extensively due to their high energy density.

In this study, in order to develop the cycle life, the Mn of AB₂ alloy composition was substituted partially by Mo. The alloys were melted by arc furnace and remelted 4-5 times for homogeneity. The alloy powder was used below 200-325 mesh for experiments. The structures and phases of the alloys were analyzed by XRD, SEM and EDS, and measured the curve of a pressure-composition isotherms. The electrodes were prepared by cold pressing of the copper-coated(25 wt%) alloy powders, and tested by a half cell. The results are summarized as follows. The cycle life was improved with the increase of Mo amount in $Zr_{1-x}Ti_xV_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}Mo_y$ ($x=0.3, 0.4$) and the activation was faster, whereas the discharge capacity decreased.

1. 서론

AB₂계 Zr계열 수소저장합금은 AB₅계 수소저장합금에 비해 수소저장능력이 우수하고 전해질 내에서 부식에 대한 저항성이 높기 때문에 Ni-MH 전지용 전극재료로서 많이 연구되고 있다.^{1, 2)} 그러나 Zr계 합금분말의 표면은 쉽게 산화되어 매우 치밀한 Zr-산화물을 형성하기 때문에 기상-고상 반응에서 수소분자의 화학적 흡착은 물론 전극반응에서 proton(H⁺)과 전자와의 결합을 방해함으로써 전극의 활성화를 지연시킨다고 알려져 있다.³⁾ 이러한 활성화를 향상시키는 방법으로서 합금 표면 개질화가 시도 되어 왔다. 합금 표면 개질 방법으로는 합금표면을 구리 또는 니켈로 도금하여 전극의 사이클 수명을 향상시키려는 microencapsulation^{4~9)}의 방법이 가장 먼저 시도되었으며, 합금 표면을 불화처리하여 활성화와 사이클 수명을 동시에 향상시키는 방법¹⁰⁾ 및 불밀링을 통하여 합금표면에 표면활성화제를 부착시키거나 기계적으로 합금화하는 방법^{11,12)} 등이 알려져 있다. 따라서 본 실험에서는 수소저장합금의 이론방전용량은 높지만 초기활성화특성, 사이클 수명이 나쁘고 방전효율이 낮은 AB₂형 Zr_{1-x}Ti_xV_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4-y}Mo_y (x=0.4, 0.3 ; y=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)계 합금을 선정하여 합금조성 중 Mn의 일부를 Mo으로 치환하여 Mo 치환량에 따른 전극의 활성화, 사이클 수명 등 전극의 제특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

실험에	사용한	주합금은
Zr _{0.6} Ti _{0.4} V _{0.4} Ni _{1.2} Mn _{0.4}	및	Zr _{0.7} Ti _{0.3} V _{0.4} Ni _{1.2} Mn _{0.4}

조성을 기본으로 하여 이들 합금의 초기활성화 및 사이클 특성을 개선하기 위해 이 합금조성 중 Mn을 Mo으로 일정량 치환하였다. 본 실험에 사용된 합금조성은 표 1에 나타내었다.

합금제조는 진공 아크로틀 이용하여 제조하고, 이를 분쇄한 후, 여기에 일정량의 금속분말을 혼합 후 재용해하여 최종합금을 제조하였다. 제조된 합금은 200~325 mesh 사이의 분말로 분쇄하여 실험에 사용하였다.

압력-조성 등온곡선의 측정은 본 연구실에서 고안한 Siverts type의 자동수소화 반응장치를 사용하였다. 이 합금들의 X선 회절 패턴을 조사하였고, 주사전자현미경과 Energy-dispersive spectrometer(EDS)을 이용하여 세 2상을 관찰하였다. 또한 Mo 치환량에 따른 합금의 미소 비커스 경도의 변화를 측정하였다.

전극제조는 합금분말을 일정량 칭량한 후 부전해 구리도금(25 wt%)을 행하였고, 도금된 합금분말을 0.2g 채취하여 결합재 및 도전재를 첨가하지 않고 6 ton/cm² 압력으로 상온에서 냉간압착하여 직경 10 mm의 펠릿(pellet)형태 전극으로 제조하였다. 이 전극을 Ni grid에 넣어 작업전극으로 사용하였으며, 대극으로 코일형태의 백금전극을, 보조전극으로는 산화수은전극(Hg/HgO)을 사용하였다. 전해액으로는 6M KOH용액을 사용하였으며 충·방전은 컴퓨터를 이용하여 제어하였다. 충·방전 사이클 실험은 활성화 단계에서는 충·방전 전류밀도를 10mA로 10 Cycle을 행하였으며, 이후에는 15mA로 충·방전을 행하였다. 중지전압은 650 mV(vs. Hg/HgO)로 하였으며 충·방전이 바뀔 때마다 2분간의 휴지시간(rest time)을 주었다.

Table 1. The compositions of hydrogen storage alloys

Alloys	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 _{0.35} Mo _{0.05}
Sample 3	Zr _{0.6} Ti _{0.4} V _{0.4} Ni _{1.2} Mn _{0.3} Mo _{0.1}
Sample 4	Zr _{0.6} Ti _{0.4} V _{0.4} Ni _{1.2} Mn _{0.25} Mo _{0.15}
Sample 5	Zr _{0.6} Ti _{0.4} V _{0.4} Ni _{1.2} Mn _{0.2} Mo _{0.2}
Sample 6	Zr _{0.7} Ti _{0.3} V _{0.4} Ni _{1.2} Mn _{0.4}
Sample 7	Zr _{0.7} Ti _{0.3} V _{0.4} Ni _{1.2} Mn _{0.35} Mo _{0.05}
Sample 8	Zr _{0.7} Ti _{0.3} V _{0.4} Ni _{1.2} Mn _{0.3} Mo _{0.1}
Sample 9	Zr _{0.7} Ti _{0.3} V _{0.4} Ni _{1.2} Mn _{0.25} Mo _{0.15}
Sample 10	Zr _{0.7} Ti _{0.3} V _{0.4} Ni _{1.2} Mn _{0.2} Mo _{0.2}

3. 실험결과 및 고찰

1) XRD 분석

그림 1과 2에 합금들의 수소화반응 전후의 XRD 패턴을 나타내었다. 합금들은 모두 전형적인 C14 Laves hexagonal 구조를 보이고 있다. 이 XRD 패턴으로부터 수소화반응 전후의 격자상수와 수소반응 후 단위격자부피의 증가율을 구한 결과를 그림 3과 4에 나타내었다. Mn을 Mo으로 치환함에 따른 결정구조의 변화는 없으나 Mo 치환량이 증가함에 따라 격자상수 a와 c가 모두 증가하였다. 수소화 반응 후의 격자상수를 보면 격자상수 a는 수소화반응 전에 비해 크게 증가하고 Mo 치환량과는 관계없이 거의 일정한 값을 유지하고 있으나, 격자상수 c값은 수소화반응 전에 비해 그다지 증가하지 않았으며 Mo 치환량에 따른 변화도

수소화 반응 전과 매우 유사하였다. Mo 치환량이 증가함에 따라 수소화에 의한 격자부피 증가율은 감소하였다. 이는 Mo이 치환됨에 따라 격자부피가 증가하고, 이로 인해 수소 흡수 시 격자부피의 증가가 감소된 것이라 해석할 수 있다. 일반적으로 수소 흡수·방출에 따른 합금의 파쇄현상은 수소흡수에 따른 격자부피 증가율이 클수록 심하다. 따라서 Mo의 치환에 의한 격자부피 증가율의 감소는 수소의 흡수·방출에 따른 합금의 파쇄현상을 감소시켜 합금의 싸이클 수명을 향상시키는 원인이 된다.

2) 합금의 미세조직

그림 5는 Zr_{1-x}Ti_xV_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4-y}Mo_y (x=0.4, 0.3 ; y=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) 합금의 주조상태에서의 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 결과이다. Mo 치환량에 관계없이 기지상의 조직들은 모두 수지상정 형태를 나타내었다. 수지상형태의 제 2상을 분석하기 위하여 Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.2}Mo_{0.2} 합금을 택하여 주사전자현미경과 EDS로 분석한 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 수지상정 형태의 제 2상은 Mo-rich phase임을 알 수 있다.

3) 압력-조성 등은 곡선

그림 7은 Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4-y}Mo_y계 합금을 30°C에서 압력-조성 등은 곡선(P-C isotherm) 측정한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 수소화 반응에 대한 평탄압력 영역에서의 경사(sloping)가 매우 심하게 나타났다. 이는 이 합금이 6원계로 합금 격자 내 수소가 위치하는 침입형 자리의 에너지 레벨(energy level)이 매우 다양함을 의미하며 또한 SEM 사진에서도 알 수 있듯이 아아크 용해 후 주조조직이 수지상 형태를 가지고 있어 합금원소의 편석이 상당히 심하기

때문이라 생각된다. 수소저장용량은 Mo 치환량이 증가할수록 현저히 감소하였다. 이는 수소저장용량을 증가시키는 Mn의 일부를 Mo으로 치환함에 따라 수소저장용량이 감소한 것으로 보인다.

그림 8은 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.35}Mo_{0.05}$ 합금의 압력-조성 등은 곡선을 여러 온도에서 측정 한 결과이다. 이 그림의 수소방출곡선으로부터 $H/M=0.5$ 에서의 온도에 따른 평형 수소 압력을 정하고 이를 vant' Hoff 식에 의해 plot하여 이 합금의 수소화반응에 대한 열역학 자료를 구하였다(그림 9). 그 결과 수소화 반응에 대한 엔탈피변화량 (ΔH)은 -36.1 kJ/mol H_2 이고, 엔트로피변화량(ΔS)는 $-103.8 \text{ J/K} \cdot \text{mol H}_2$ 였다. 이는 Zr-Ti계 AB_2 수소저장합금의 일반적인 열역학적 결과와 거의 일치한다.

4) 전극 특성

그림 10은 $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4-y}Mo_y$ 합금전극의 충·방전 초기 20 사이클까지의 방전용량을 사이클 수에 대해 나타낸 것이다. 전극의 활성화 특성을 나타내는 첫 사이클에서의 방전용량은 $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}Mo_{0.1}$ 합금전극에서 최대방전용량의 약 90%를 나타내어 매우 활성화가 용이하였다. 각 전극의 최대방전용량은 Mo 치환량이 증가할수록 감소하였다. 이는 압력-조성 등은 곡선에서의 Mo 증가에 따른 수소저장용량의 결과와 일치하고 있다. 한편 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4-y}Mo_y$ 합금전극의 경우 그림 11에 나타난 바와 같이 활성화가 느려 8-10 사이클에 이르러 완전한 활성화가 이루어졌다. 이 합금전극들에 있어서 Mo 치환량이 증가할수록 빨라졌다. 최대방전용량은 Mo 치환량이 적을수록 높게 나타났는데 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$ 합금전극의 최대방전용량은 약 440 mAh/g alloy로

$Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$ 합금전극의 410 mAh/g alloy에 비해 높게 나타났다.

그림 12와 13은 각 합금전극들의 사이클 특성을 보기 위해 15 mA로 500회 충·방전을 행하였을 때의 사이클 수에 따른 방전용량을 나타낸 것이다. $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4-y}Mo_y$ 합금전극에 비해 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4-y}Mo_y$ 합금전극들의 사이클 특성이 좋은 것으로 나타났다. $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4-y}Mo_y$ 합금전극에 있어서는 Mo 치환량이 증가함에 따라 사이클 특성이 크게 향상됨을 알 수 있다. Mo으로 치환하지 않은 전극의 경우 사이클 수명(200 mAh/g alloy에 이르는 사이클)은 약 70-90 사이클이었으나 Mo 치환량이 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.2}Mo_{0.2}$ 인 합금전극의 경우 사이클 수명은 약 275-450 사이클로 크게 증가하였다. 이처럼 Mn 대신 Mo을 치환 첨가함으로써 전극의 사이클 수명이 증가하는 이유는 다음의 요인으로 생각할 수 있다. 합금조성중 Mn은 합금의 수소저장용량(방전용량)을 증가시키는 합금원소이지만 또한 합금의 취성을 증가시켜 수소의 흡수·방출시 수반되는 격자부피의 팽창과 수축에 의해 합금의 파쇄를 빠르게 한다. 이는 합금의 미분화를 촉진하여 표면의 산화가 빨라지므로 전극반응에서 급격한 방전용량의 감소를 나타내게 된다. 그러나 본 실험에서 Mn의 일부를 Mo으로 치환하여 합금의 취성에 의한 합금 분쇄를 억제하여 사이클 수명이 증가한 것으로 보인다. 또한 Mo은 XRD 분석에서 나타났듯이 합금의 격자부피를 증가시켜 수소화반응에 따른 격자부피의 증가율을 감소시킴으로서 수소 흡수 시 격자부피의 팽창이 줄어들어 수소화반응에 의한 합금의 파쇄가 감소한 것으로 보인다. 그리고 그림 14의 결과에서 처럼 Mo 첨가에 의해 합금의 연성 증가가 사이클 수명에 영향을 미친 것으로 보인다.

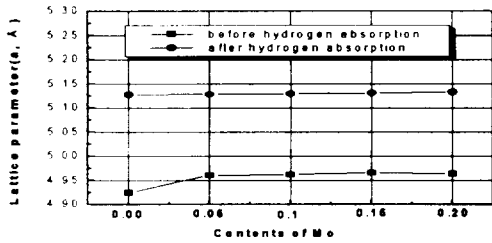
그림 14는 Mo 치환량에 따른 AB₂계 합금의 미소 비커스 경도(micro-vickers hardness)의 변화를 나타낸 것이다. 두 합금 모두 Mo 치환량이 증가함에 따라 경도가 현저히 감소함으로써 합금의 연성이 크게 증가하였음을 알 수 있다.

4. 결론

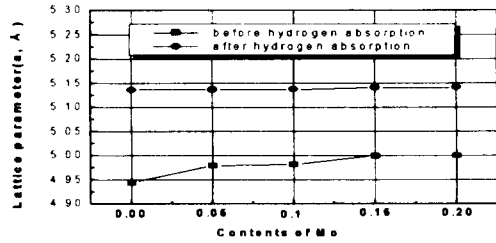
Ni-MH 2차전지용 AB₂계 수소저장합금의 전극특성을 개선하기 위해 Zr_{1-x}Ti_xV_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4-y}Mo_y(x=0.3, 0.4) 합금에 Mo 원소 첨가하여 합금의 물성 과 전극 특성을 조사한 결과 Zr_{1-x}Ti_xV_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4-y}Mo_y(x=0.3, 0.4) 합금에서 Mo 첨가에 따른 결정구조의 변화는 없었고, 수소화에 의한 격자부피 증가율은 감소하였다. 또한 이들 합금은 Mo 치환량에 관계없이 수지상형태의 제 2상이 나타났으며 제 2상은 Mo-rich phase였다. 그리고 Mo 치환량이 증가할수록 활성화 특성은 개선되었고, Mo 치환량이 증가할수록 합금의 연성이 증가되어 사이클 특성이 크게 개선되었다. 그러나 수소저장용량(방전용량)은 Mo 치환량이 증가할수록 현저히 감소하였다.

5. 참고문헌

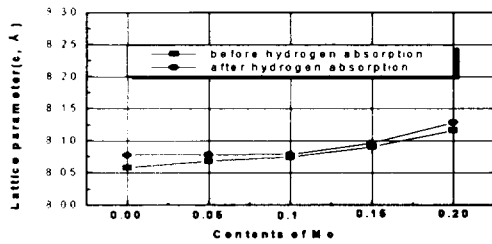
1. B. K. Z itos, D. L. Hudson, P. D. Bennett and V. J. Puglisi, *Electrochem. Soc. Proc.*, 92 (1992) 168
2. T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato, K. Oguro and H. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1990) 795
3. F. J. Liu, H. Ota, S. Okamoto, S. Suda, *J. Alloys and Comp.*, 253-254 (1997) 45-458.
4. H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii, *J. Less-Common Metals*, Vol.120, (1986), 123
5. T. Sakai, H. Ishikawa, K. Oguro, C. Iwakura and H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.* Vol 134, No.3, (1987) 558
6. H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii, *Zeit. fur Phys. chem. Neue Folge*, Vol. 164, (1989), 164
7. C. Iwakura, Y. Kajiya, H. Yoneyama, T.Sakai, K. Oguro and H.Ishikawa *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, no.5, (1989), 1351
8. C. N. Park and R. Kirchheim, *J. of Alloys and Compounds*, 182 : 321 - 330 (1992)
9. Choong-Nyeon Park, Min-Ho Chang, *J. of Alloys and Compounds*, 231(1995), 846-851
10. D. Y. Yan, Y. H., Sun and S. Suda. *J. Alloys and Compounds*, 231 (1995) 387
11. H. Noh, J. O. Strom-Olsen and C. N. Park, *J.Korean Hydro-Ene. Soc.*, Vol. 8. No. 1 (1997)
12. Se-Ung Oh etal. *J. Korean Hydro - Ene. Soc.*, Vol. 8 (1997) 181



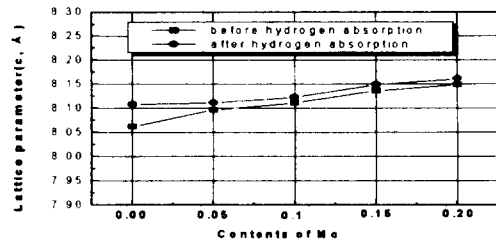
(a)



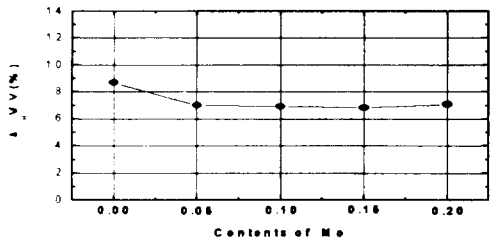
(a)



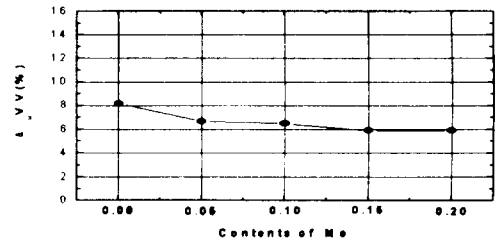
(b)



(b)



(c)

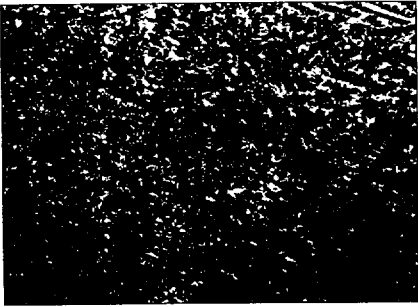


(c)

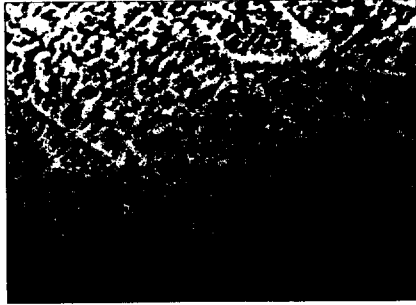
Fig. 3. Lattice parameters and unit cell volumes of $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.3}Ni_{1.2}Mn_{0.4-y}Mo_y$ with Mo contents; (a) a, parameter, (b) c, parameter, (c) volume expansion ratio.

Fig. 4. Lattice parameters and unit cell volumes of $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.3}Ni_{1.2}Mn_{0.4-y}Mo_y$ with Mo contents; (a) a, parameter, (b) c, parameter, (c) volume expansion ratio.

a)



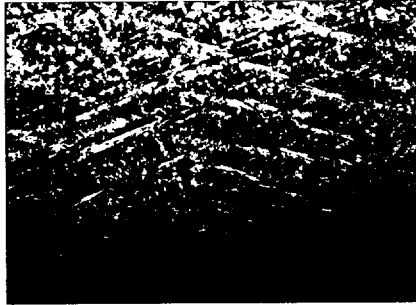
(1)



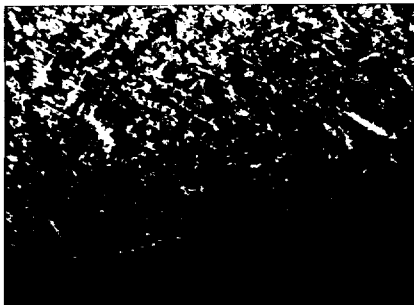
(2)



(3)



(4)



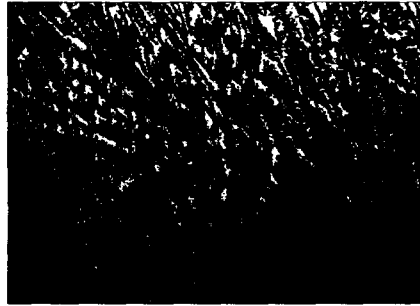
(5)

Fig. 5. Optical micrographs of Mo system alloys.(X 200) a) $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4-y} - Mo_y$ (1); $y=0$, (2); 0.05, (3); 0.1, (4); 0.15, (5); 0.2, b) $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4-y}Mo_y$ (6); $y=0$, (7); 0.05, (8); 0.1, (9); 0.15, (10); 0.2

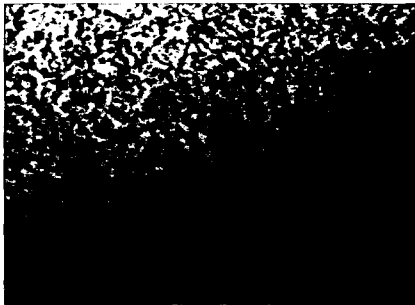
b)



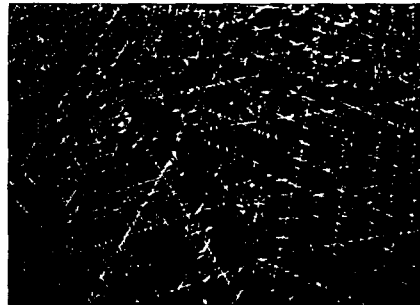
(6)



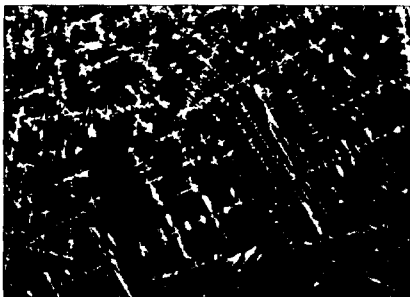
(7)



(8)



(9)



(10)

300 μ m

Fig. 5. continued

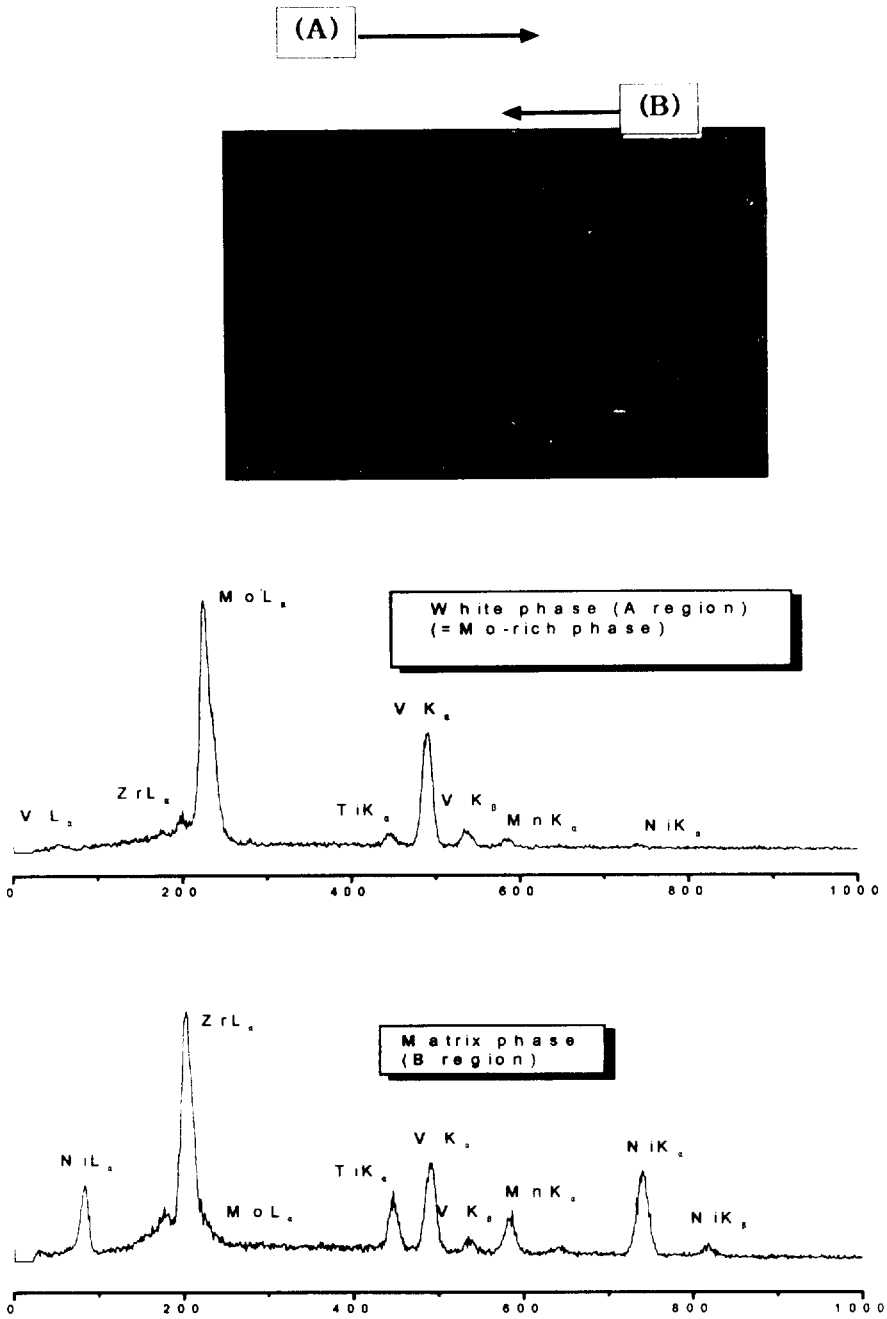


Fig. 6. The SEM morphologies and EDS analysis of the $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.2}Mo_{0.2}$ alloy.

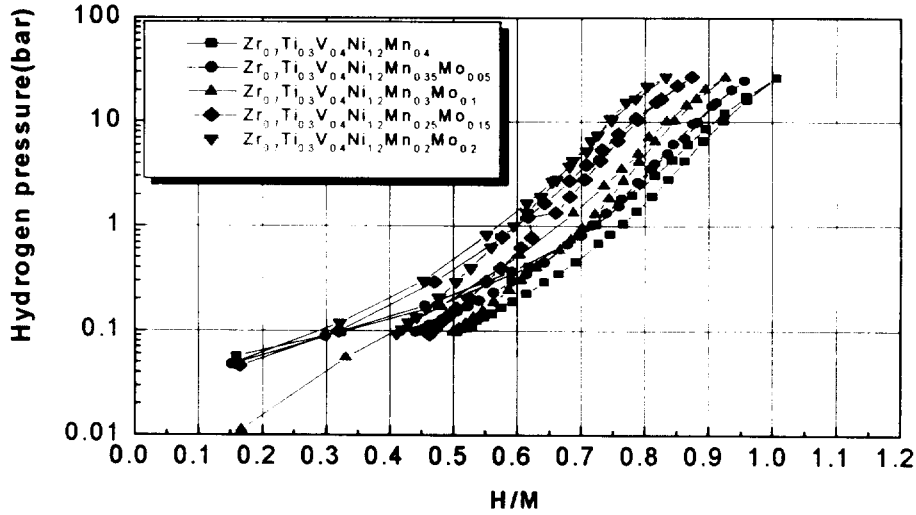


Fig. 7. Pressure-Composition Isotherms curves of the $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4-y}Mo_y$ alloys at 30°C.

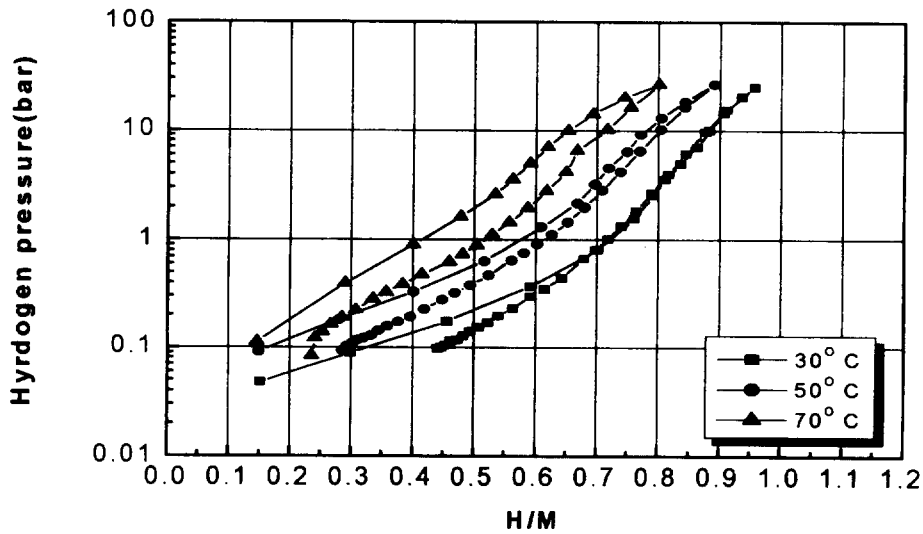


Fig. 8. Pressure-Composition Isotherms curves of the $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.35}Mo_{0.05}$ alloys at 30°C, 50°C and 70°C.

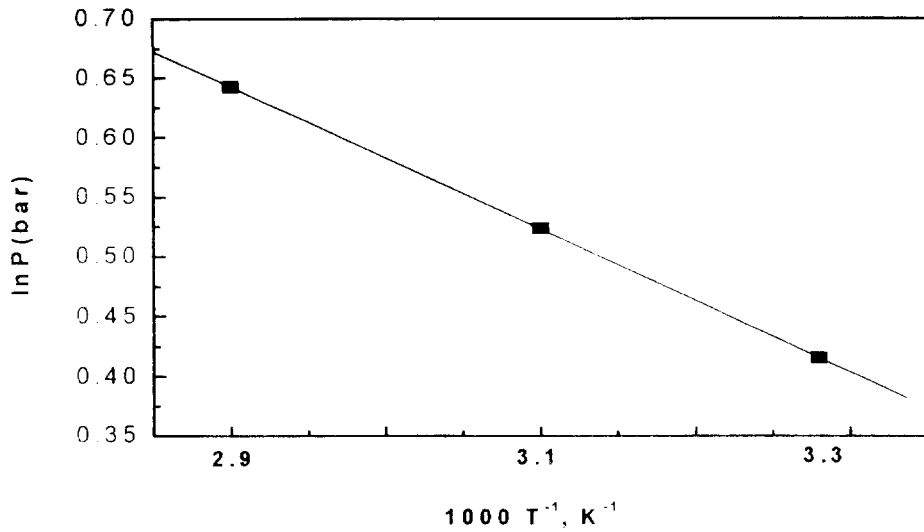


Fig. 9. Van't Hof plot $\ln P$ vs. $1/T$ for the $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.8}Mo_{0.05}$ alloy.

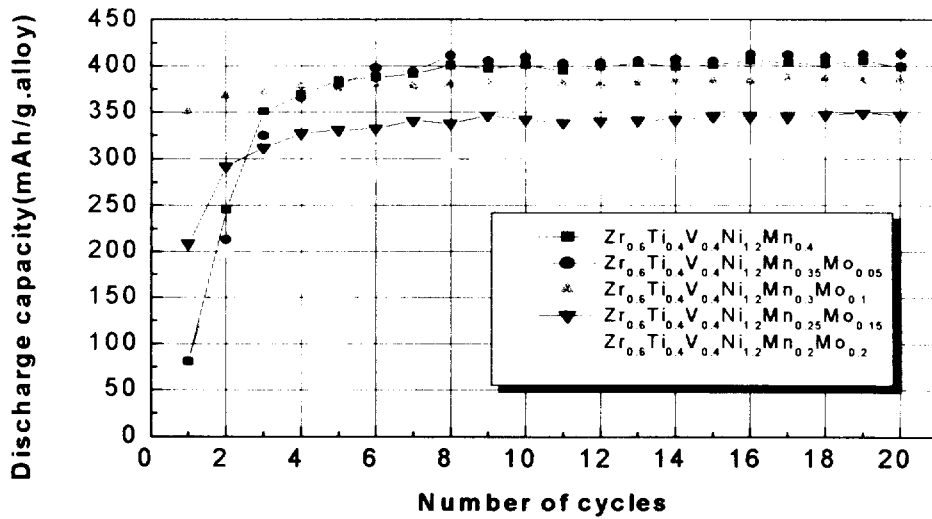


Fig. 10. Activation behaviors of $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4-y}Mo_y$ alloys.

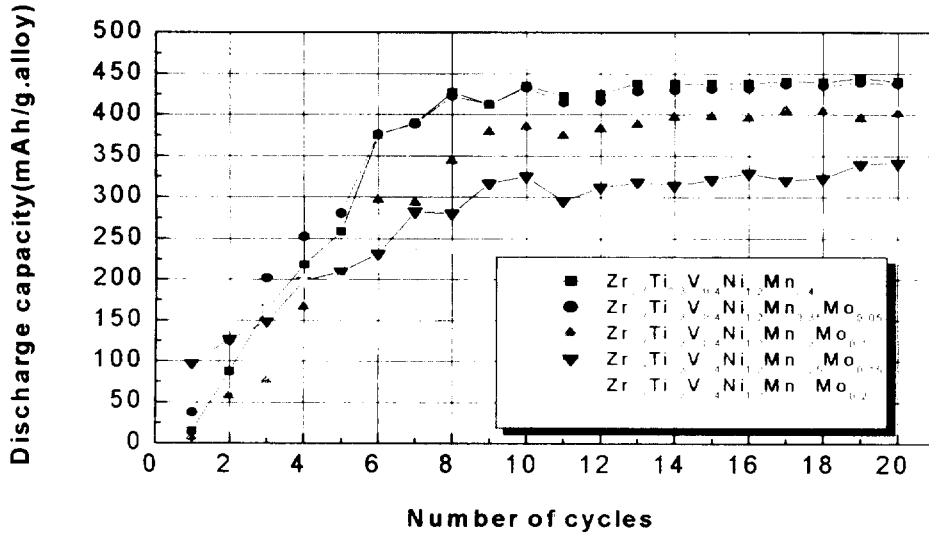


Fig. 11. Activation behaviors of $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4-y}Mo_y$ alloys.

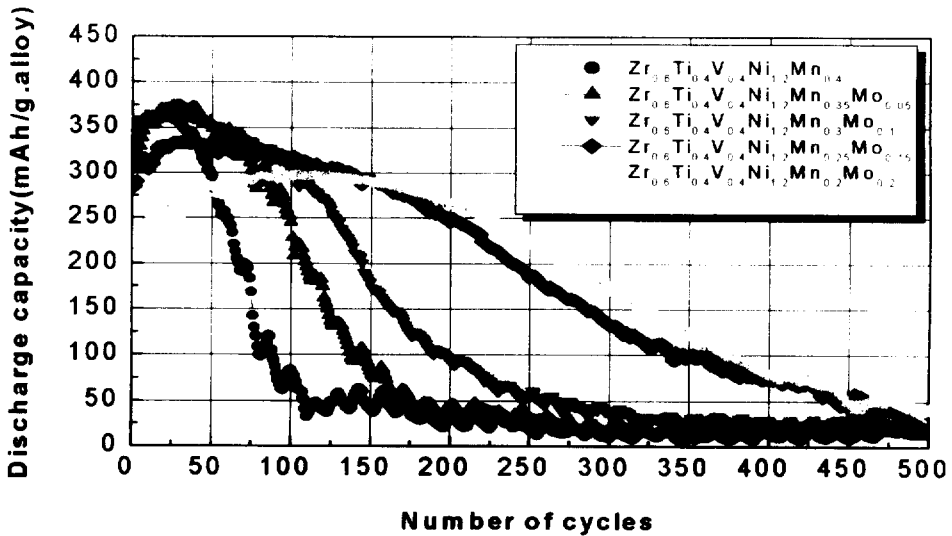


Fig. 12. Cycle life of the $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4-y}Mo_y$ electrodes with of Mo content.

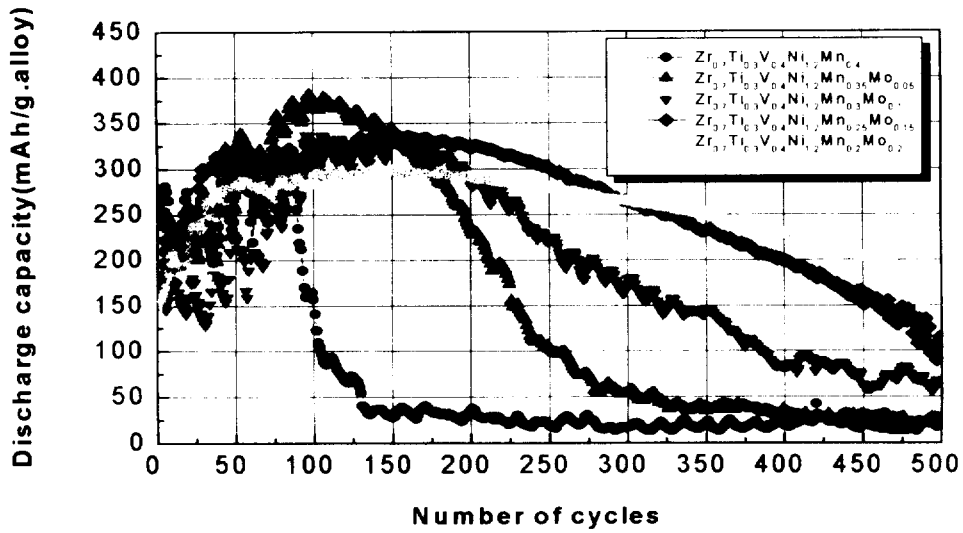


Fig. 13. Cycle life of the $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4-y}Mo_y$ electrodes with Mo content.

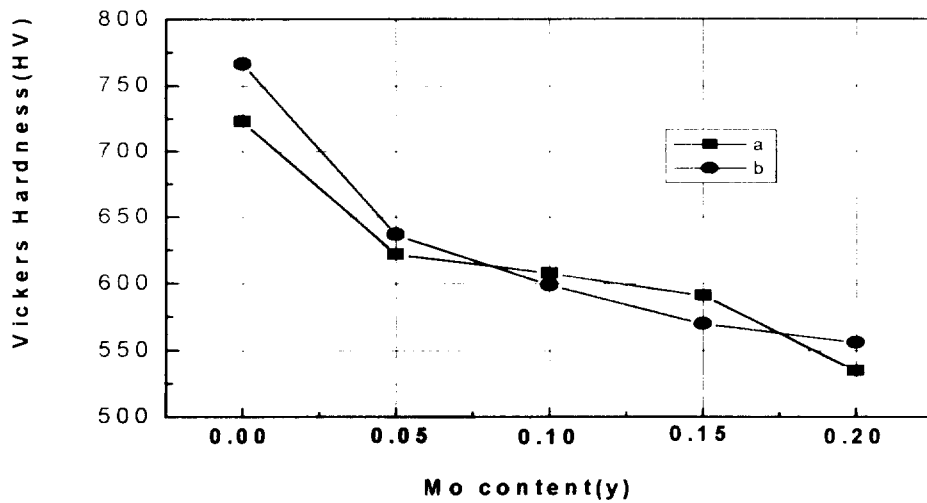


Fig. 14. Variations of the Micro-Vickers hardness with Mo content
 a: $Zr_{0.6}Ti_{1.0}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4-y}Mo_y$, b: $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4-y}Mo_y$