

## AB<sub>2</sub>계 수소저장합금의 전극특성에 미치는 Cr, La 첨가 효과 및 표면 불화처리 효과

장 일\*† · 이병호 · 조원일 · 장 호\* · 조병원 · 윤경석

\*고려대학교 금속공학과

한국과학기술연구원 전지·연료전지 센터

## Electrode characteristics of AB<sub>2</sub> type hydrogen storage alloy modified by Cr, La addition and fluorination

I. Chang\*†, B. H. Lee, W. I. Cho, H. Jang\*, B. W. Cho, K. S. Yun

\*Department of Metallurgical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea  
Battery and Fuel Cell Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

### 초 록

Ni-MH 전지의 음극으로 쓰이는 수소저장합금(MH)의 한 종류인 AB<sub>2</sub>계 합금은 수소저장량이 큰 장점이 있으나 초기활성화나 사이클 수명 및 자기방전 특성이 나쁜 단점이 있다. 본 연구에서는 Zr-Ti-V-Mn-Ni계 합금에 비화학양론적으로 Cr을 소량 첨가했을 때와 La를 첨가하여 불화처리 했을 때의 초기활성화, 사이클 수명 및 자기방전에 미치는 영향을 조사하였다. EPMA 및 SEM을 이용하여 합금의 표면을 분석하였으며 XRD 분석으로 결정구조를 관찰하였다. 또한 합금으로 전극을 제조하여 정전류 시험법, 임피던스법과 전위주사법 등에 의해 전극특성을 조사하였다. Cr이 첨가될수록 전극표면에 안정한 산화막이 형성되어 V등의 전해질로의 용해를 막아주어 충, 방전에 따른 수명특성 및 자기방전 특성을 향상시키지만 초기 전하이동 반응이 저해되어 초기활성화 특성이 악화되었다. La를 첨가 후 불화처리하면 표면에 반응성이 좋은 입자를 형성하여 전극의 초기 활성화가 크게 향상되었다.

**Abstract** - AB<sub>2</sub>-type alloy, one kind of hydrogen storage alloys used as an anode of Ni-MH batteries, has large discharge capacity but has remaining problems regarding initial activation, cycle life and self-discharge. This study investigates the effects of Cr-addition and fluorination after La-addition on Zr<sub>0.7</sub>Ti<sub>0.3</sub>V<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.4</sub>Ni<sub>1.2</sub> composition AB<sub>2</sub>-type alloy. EPMA and SEM surface analysis techniques were used and the crystal structure was characterized by XRD analysis. In addition, electrodes were fabricated out of the alloys and characterized by constant current cycling test, electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization. Cr-addition was found to be effective to cycle life and self-discharge but ineffective to initial activation due to formation of stable oxide film on surface. Fluorination after La-addition to the alloys improved initial activation remarkably due to formation of highly reactive particles on surface.

**Key words** : AB<sub>2</sub>-type hydrogen storage alloys, Cr-addition, La-addition, Fluorination

### 1. 서 론

Ni-MH 전지의 성능은 주로 음극으로 사용되는 수소저장합금의 특성에 크게 의존한다. 이러한 수소저장합금은 수소 저장 용량이 크고, 초기활성화가 빠르며, 수소 흡장/방출에 따른 미분화에 의한 열화가 작고, 자기 방전율이 작은 특성들을 갖추어야 한다.

현재 상용화되어 있는 Ni-MH 전지의 음극은 크게 AB<sub>2</sub>계<sup>1,2)</sup>와 AB<sub>5</sub>계<sup>3)</sup> 합금의 두 종류로 나눌 수 있다. AB<sub>2</sub>계 수소저장합금에 비해 방전용량이 높아 관심을 끌고 있는 Zr-계 AB<sub>2</sub>계 수소저장합금은 초기활성화나 사이클 수명, 자기방전 특성 등에서 문제가 많다. 따라서 이와 같은 문제점들을 합금설계 및 표면처

리 등에 의해 개선하여 전극 특성을 향상시킬 필요가 있다.

본 연구에서는 Zr-Ti-V-Mn-Ni계 AB<sub>2</sub>계 수소저장합금에 비화학양론적으로 Cr을 소량 첨가했을 때와 La를 첨가하여 불화처리 했을 때의 초기활성화, 사이클 수명 및 자기방전에 미치는 영향을 조사하였다. 미세조직 관찰결과 제조된 모든 합금은 C14 라베스상의 주상과 Zr-Ti-Ni이 풍부한 제2상으로 구성되어 있었으며 La는 AB<sub>2</sub>상에 고용되지 않고 주상과 제2상 사이의 계면에 독립적인 입자로 존재하였다. Cr이 첨가될수록 전극표면에 안정한 산화막이 형성되어 V등의 전해질로의 용출을 막아주어 충, 방전에 따른 수명 특성 및 자기방전 특성을 향상시키지만 안정한 산화막이 초기 전하이동 반응을 저해하여 활성화 특성이 악화되었다. La를 첨가하였을 때 La-rich상이 형성되어 그 부분에 국부적으로 선택적인 불화처리가 가능하였으며 불화처리 후 표

\*E-mail : ichang@kistmail.kist.re.kr

**Table 1. Composition of prepared alloys**

Name	Cr content (wt%)	La content (wt%)	Composition
C0L0	0	0	
C1L0	1	0	$Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Cr_{0.04}Ni_{1.2}$
C1L3	1	3	$Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Cr_{0.04}Ni_{1.2}La_{0.04}$
C3L0	3	0	$Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Cr_{0.11}Ni_{1.2}$
C3L5	3	5	$Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Cr_{0.11}Ni_{1.2}La_{0.07}$
C5L0	5	0	$Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Cr_{0.19}Ni_{1.2}$
C5L7	5	7	$Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Cr_{0.19}Ni_{1.2}La_{0.10}$

면에 형성된 La-F 화합물은 많은 균열을 갖고 있으며, 주상과 제 2상 사이에 존재하여 이 지역을 통한 수소의 흡장과 방출이 용이해져 전극의 초기 활성화가 크게 향상되었다.

## 2. 실험방법

소저장합금은 아르곤 분위기에서 아크 용해로를 사용하여 용해하였고, 제조된 합금은 수소를 흡장/방출시켜 합금 분말로 분쇄한 후 200 mesh 이하로 체질하여 전극 제조에 사용하였다. 또한 주조된 합금의 표면을 연마한 후 에칭(methanol:Nitric acid(10%):HF(5%)=85:15:5) 및 불화 처리하여 분석 시편을 준비하였으며, SEM(Hitachi, S-4100), EPMA(Jeol, JXA-8600)를 이용하여 합금 표면을 관찰하였다. 제조된 합금의 조성은 Table 1과 같다.

불화처리는 KF와 HF를 혼합한 수용액에 합금 분말을 넣고 상온에서 1시간 동안 교반시켜서 하였다. 처리된 합금 분말 시료는 증류수, 에탄올, 아세톤으로 2~3번 세척한 다음 공기 중에서 건조하였다.

MH 전극 제조는 다공성 니켈 판에 0.9 g의 합금 분말과 결합제(PolyTetraFluoroEthylene, KetjenBlack, HydroxyPropylMethyl-Cellulose)를 혼합하여 도포하는 페이스트 방법을 사용하였다. 상대전극으로는 페이스트식으로 제조된 수산화니켈(Tanaka사) 전극을 사용하였으며, MH 전극의 양면에 폴리프로필렌계 분리막을 사이에 두고 수산화니켈 양극을 배치한 후 아크릴 판으로 고정시켜 전지를 제작하였다. 전해질로는 30 wt% KOH+20 g/L LiOH 수용액을 사용하였으며, 불화 처리된 전극에 대해서는 지속적인 불화처리 효과를 위하여 전해질에 KF를 첨가하였다. MH 전극의 충방전은 정전류 시험법으로서 C/3 율로 하였으며, 방전은 MH 전극의 전위가 산화수은 기준전극(Hg/HgO)에 대하여 -0.7 V가 될 때까지 실시하였다. 자기방전율은 완전히 충전된 전지를 개방회로 상태로 30°C에서 1주일간 방치후 측정하였다. 또한, 2.5 kHz~0.05 Hz 범위에서 임피던스 실험을 행하였으며 전위주사법으로 각 합금의 분극곡선을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 합금의 결정구조 및 표면형상

Fig. 1에  $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$ 에 Cr이 첨가되지 않은 합금 및 Cr이 각각 1, 3, 5% 첨가된 합금의 에칭된 표면에 대하여 SEM image를 나타내었다. 모든 합금이 크게 길은 색의 기지상(A)과 짧은 색의 제2상(B)으로 구성되어 있어 Cr의 첨가로서 합금의 미세조직은 크게 변하지 않았으나, Cr이 증가함에 따라 제2상의 발달이 미약해짐을 알 수 있다. Table 2에 A와 B 부분에 대한 EDX(energy dispersive X-ray spectroscopy) 조성 분석 결과를 나타내었다. 기지상인 A 부분은 AB<sub>2</sub> Laves 조성과 거의 일치하며 제 2상 B 부분은 Zr-Ti-Ni이 주된 조성이었다.

Fig. 2에 Cr이 0~5% 첨가된 합금들의 XRD 패턴을 나타내었

다. Cr 첨가에 의해 XRD 패턴이 변하지 않았으며 모두 전형적인 C14 Laves 상의 피크를 보여준다. 여기서 제2상은 그 양이 기지상에 비해 매우 적으므로 2상의 피크들은 기지상의 피크들과 중첩되어 XRD 패턴은 단상의 성질을 보이는 것으로 생각된다.<sup>9</sup>

### 3.2. 방전용량, 수명 및 초기활성화 특성

Fig. 3은 각 합금전극으로 전지를 제조한 후 전해질의 온도를 높이는 활성화 처리를 하지않고 곧바로 사이클링 테스트한 방전 용량 곡선이다. Cr의 첨가량이 많아질수록 초기활성화는 더욱 느려짐을 알 수 있다.

Fig. 4에 전해질의 온도를 높여 활성화 처리한 전극에 대하여 사이클-방전용량 곡선을 비교하였는데 Cr의 첨가량이 늘어날수록 사이클 초반의 방전용량이 약간씩 감소함을 볼 수 있다. Tsukahara등은 TiV<sub>3</sub>Ni<sub>36</sub>조성의 합금에서 기지상은 주로 수소저장의 역할을 하고 제 2상(Ti-Ni)은 전기화학반응의 촉매역할과 집전체 역할을 한다고 보고하였으며<sup>9</sup> Joubert등은 Zr-based 합금에서 기지상과 제 2상(Zr-Ni)이 공존할 때 전해질 내에서 합금의 표면상태가 개선되어 방전용량이 커진다고 보고하였는데,<sup>6</sup> 3-1에서 살펴보았듯이 Cr의 함량이 많아질수록 제 2상의 형성이 줄어들어 방전용량도 작아지며 초기활성화도 느려진다고 볼 수 있다. 한편, Cr의 첨가량이 많아질수록 전극의 사이클 수명이 증가함을 볼 수 있는데, 이 결과는 Zr-Ti-V-Ni계 합금에서 Cr의 첨가로 수명이 증가하였다는 다른 보고들과 일치한다. 이 보고들에 의하면 전극의 수명은 V의 전해액내로의 용해율에 따라 달라지며 V의 용해량을 줄임으로써 전극의 수명은 증대된다고 하였다.<sup>7a</sup> 본 실험에서도 V의 전해액내로의 용해와 전극수명의 관계를 살펴보았다.

Fig. 5은 Cr이 각각 0%, 3%, 5% 첨가된 합금들을 flat cell로 제조하여 1 mV/s의 속도로 전위주사한 분극곡선이고 Table 3은 이 분극곡선으로부터 구한 각 합금들의 부식전위와 부식전류 및 ICP 분석으로 구한 V의 전해액내로의 용해량을 보여준다. Cr의 첨가량이 많아질수록 부식전위는 높아지고 부식전류는 작아짐을 볼 수 있으며 부동태 영역도 넓어져 부식에 대한 저항성이 증가함을 확인할 수 있다. V의 용해량은 합금의 부식전류가 클수록, 과충전시 양극에서 발생하는 산소등에 의해 형성될 수 있는 산화물의 안정성이 작을수록 커지게 될 것이다.<sup>9</sup> Pourbaix diagram을 살펴보면 Cr은 알칼리 용액(pH=13-14)내에서 안정한 Cr(OH)<sub>3</sub> 부동태막을 형성하다가 분극이 커질수록 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온으로 용해되어 간다. 따라서, Table 3과 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 Cr 첨가량이 많아질수록 부식전류가 작아지고 부동태의 영역이 커지므로 V의 용해가 적어 전극의 수명이 늘어났다고 생각할 수 있다. 이는 Cr 함유 합금에서 Cr의 부동태막이 알칼리 용액 내에서 V의 용해를 억제하여 전극의 사이클 수명이 우수하다는 다른 보고들의 결과와 일치한다.<sup>10,11)</sup>

V의 용해는 전극의 수명을 단축시키는 원인이 되기도 하지만 전극의 초기 활성화에는 중요한 역할을 한다고 보고되어 있다.<sup>12)</sup> 즉, V의 용해로 합금표면에 생성되어 있던 산화물이 수소가 투과되기 쉬운 micro-porous한 구조로 되어 초기 활성화가 쉬워진다. 그러므로, Fig. 3과 같이 Cr첨가량이 많아질수록 Cr의 부동태막이 초기 V의 용해를 억제하여 초기 활성화가 느려지며 Fig. 4의 경우처럼 일정시간 전해질의 온도를 높이는 활성화 처리를 했을 때 나타나는 자신의 최대용량에도 미치지 못함을 알 수 있다.

### 3.3. 자기방전을

Fig. 6에 각 합금전극으로 제조한 전지들의 자기방전율을 도시하였다. 전지는 sealed-cell 형식으로 조립하였으며 전극이 완전히 활성화 된 이후, 만 충전시켜 개방회로 상태로 30°C에서 1주

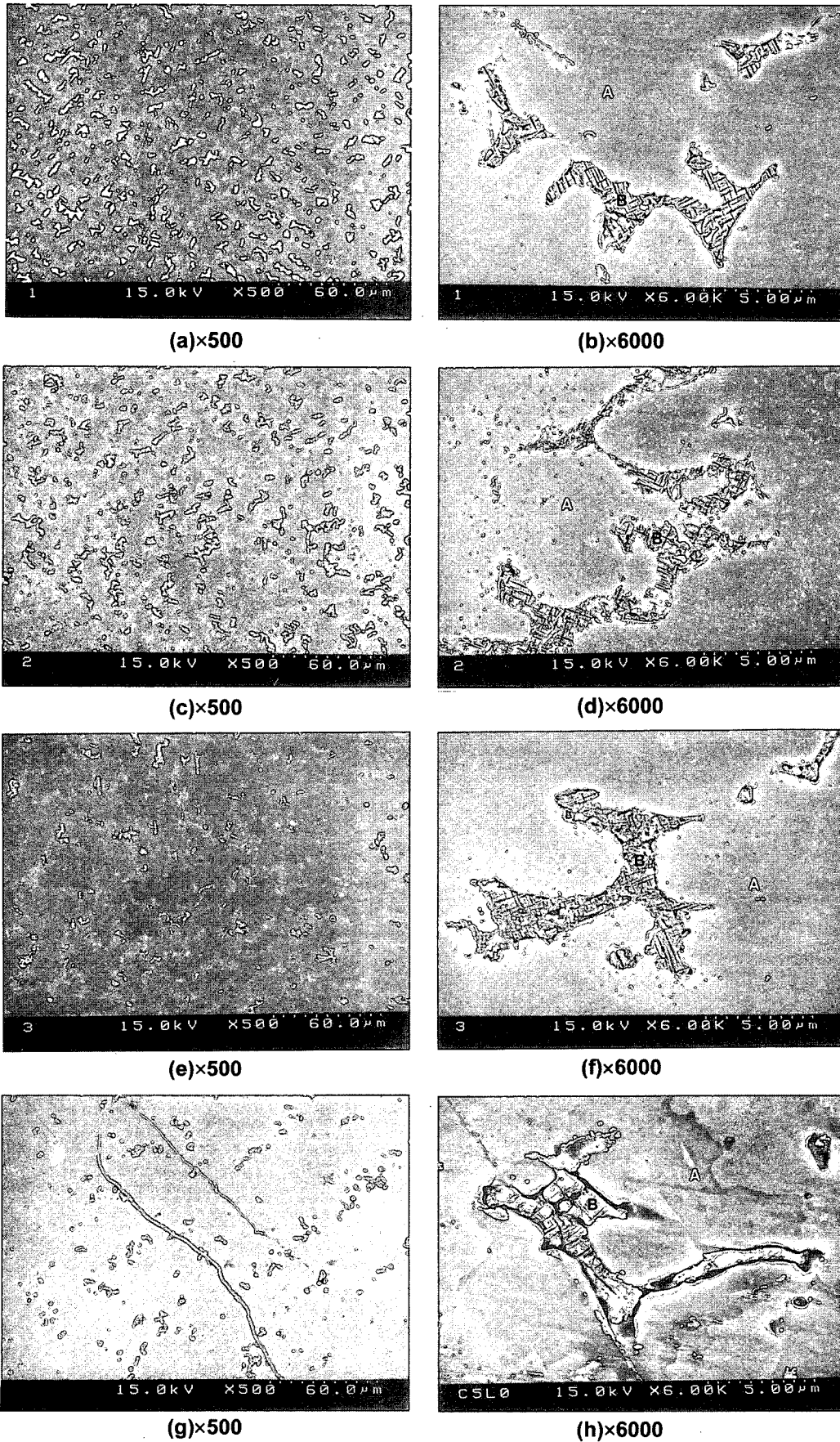


Fig. 1. Scanning Electron Micrograph of etched surface of Cr free C0L0 alloy (a), (b). Cr 1 wt% added C5L0 alloy (c), (d). Cr 3 wt% added C3L0 alloy (e), (f). Cr 5 wt% added C5L0 alloy (g), (h).

Table 2. EDX composition analysis (atomic %)

		Zr	Ti	V	Mn	Cr	Ni
C0L0	matrix (A)	26.19	9.44	15.38	12.66	0	36.33
	2nd phase (B)	26.57	16.14	3.84	4.82	0	48.64
C1L0	matrix (A)	23.32	8.03	17.10	16.03	2.39	33.13
	2nd phase (B)	22.06	21.48	2.70	4.01	0.16	49.58
C3L0	matrix (A)	23.06	8.20	14.70	14.57	5.14	34.33
	2nd phase (B)	18.02	21.60	3.60	5.05	0.92	50.81
C5L0	matrix (A)	23.50	7.36	15.46	15.70	7.63	30.05
	2nd phase (B)	18.52	22.12	4.02	5.54	1.12	48.69

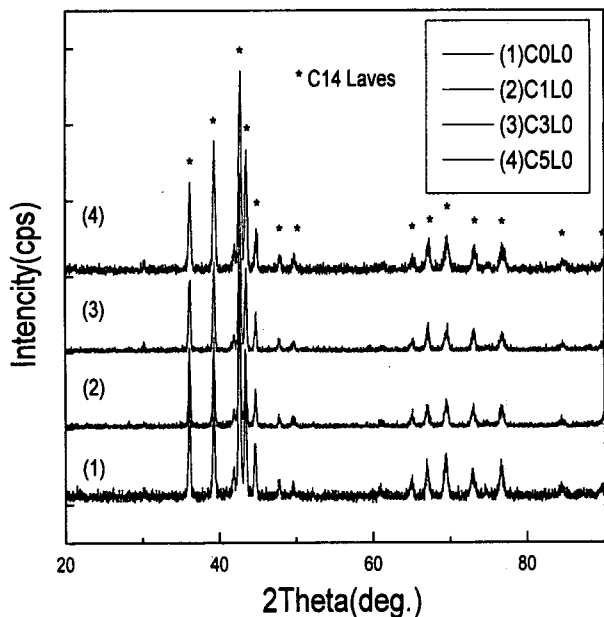


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of prepared alloys with variation of Cr content.

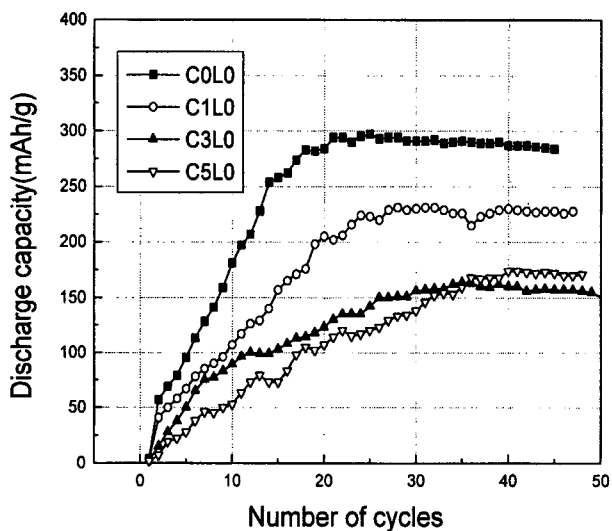


Fig. 3. Initial activation characteristics of fabricated electrodes with variation of Cr content.

일간 방전 후 다시 테스트 회로를 연결하여 방전용량을 측정하였다. 개방회로가 되기 전의 방전용량과 1주일간의 개방회로 상태 이후의 방전용량을 다음과 같은 식으로 계산하여 자기방전율을 구하였다.

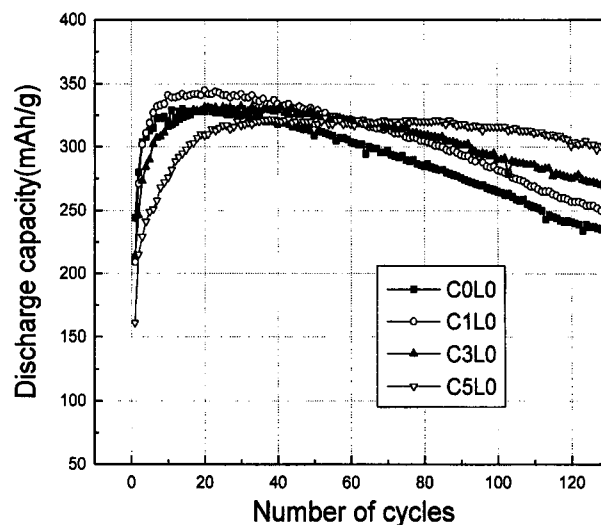


Fig. 4. Cycling performance of fabricated electrodes with variation of Cr content.

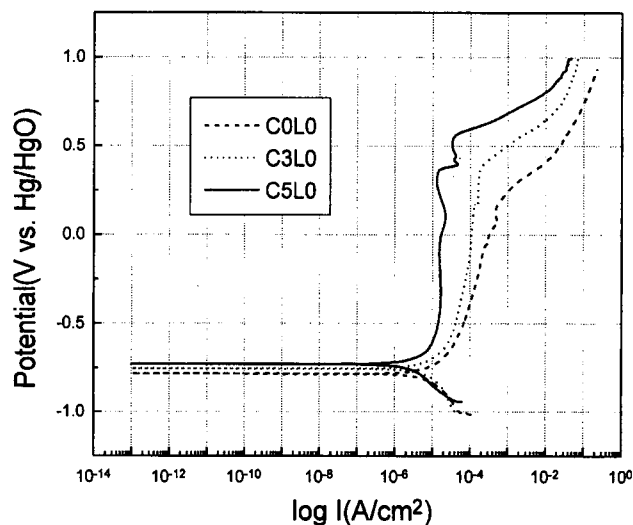


Fig. 5. Potentiodynamic polarization behavior of prepared alloys with variation of Cr content.

Table 3. Comparison of corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ), current ( $I_{\text{corr}}$ ) of three alloys and capacity loss, V-dissolution of tested cells

	$E_{\text{corr}}$ (V vs. Hg/HgO)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Capacity loss (%) after 130 cycle	V-dissolution (mg/L) after 130cycle
C0L0	-0.783	24.7	28.6	326
C3L0	-0.729	17.8	18.7	267
C5L0	-0.754	9.13	7.12	199

$$R_{SD} = \frac{C_{d1} - C_{d2}}{C_{d1}} \times 100(\%)$$

$R_{SD}$ : 자기방전율(Self Discharge Rate)

$C_{d1}$ : 개방회로 이전의 방전용량

$C_{d2}$ : 1주일 개방회로 이후의 방전용량

다른 보고들에 의하면 MH 전극으로부터 용해되어 나오는 V, Zr, Ti 등의 용해성 산화물에 의한 redox shuttle mechanism에 의해 자기방전이 증가한다고 알려져 있다.<sup>13)</sup> 그러므로, Cr첨가량이 늘어날수록 V등의 합금원소의 용해가 줄어들어 shuttle reaction

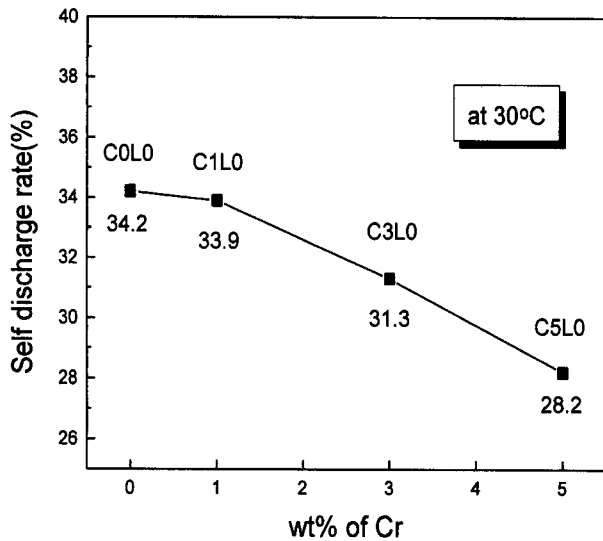


Fig. 6. Self discharge rate of fabricated electrodes with variation of Cr content for 7 days at 30°C.

이 억제되며 활물질 감소도 줄어들어 자기방전율이 감소했다고 생각할 수 있으나 이에 대해서는 더 많은 연구가 필요하다고 생각된다.

### 3.4. La 첨가 및 불화처리 효과

위에서 살펴본 바와 같이 Cr을 5% 까지 첨가했을 때 방전용량을 크게 감소시키지 않으면서 수명 및 자기방전 특성을 향상시켰으나 초기 활성화는 오히려 더 악화되었다. 이런 느린 초기 활성화를 개선하기 위하여 Cr이 첨가된 AB<sub>2</sub>합금에 La를 비화학양론적으로 넣어 합금을 제조 후 표면을 불화처리함으로써 전극에 미치는 영향을 관찰 해 보았다.

Fig. 7에 Cr이 3%첨가된 합금에 La를 5% 첨가한 합금을 불화처리한 후의 표면에 대하여 EPMA를 이용한 SEM image와 La 및 F의 X-ray mapping 결과를 나타내었다. La는 Ni를 제외한 AB<sub>2</sub> 합금 원소들과의 용해도가 없기 때문에 La-rich한 석출물과 AB<sub>2</sub> 조성의 기지가 분리되어 존재함을 볼 수 있다. 대체로 석출물의 크기는 지름이 5  $\mu$ m 이하로 합금 전면에 걸쳐 분포하고 있다. Table 4에 La-rich한 석출물과 기지상에 대한 WDS(wave dispersive X-ray spectroscopy) 조성분석 결과를 도시하였다. 이 결과로 보아 La-rich 석출물은 주로 La-Ni 합금이며 그 표면은 불화처리에 의해 La-F 화합물로 존재하는 것으로 생각된다. 또한, 기지상은 거의 AB<sub>2</sub> Laves 조성과 일치하였다.

Fig. 8(a)에는 Cr이 5%첨가된 합금에 La를 7% 첨가한 합금을 불화처리하지 않고 에칭한 표면에 대한 SEM image를 나타내었다. 그림에서 검은 구멍은 La-rich 석출물이 표면 에칭에 의해 빠져나간 부분으로서 La-rich한 석출물은 AB<sub>2</sub>의 기지상과 제 2상의 계면에 주로 존재함을 알 수 있다. 이러한 석출물과 AB<sub>2</sub> 기지 사이의 계면은 상당히 클 것으로 생각된다. 또한 금속 내에서 grain boundary를 통한 확산은 완전한 격자구조를 가진 grain내에서의 확산에 비해 용이하므로 계면에 따라 형성된 석출물 주변은 합금표면에서 우선적인 수소 흡수자리로 작용할 수 있을 것으로 생각된다.<sup>14)</sup> Fig. 8(b)에 Cr이 3% 첨가된 합금에 La를 5% 첨가한 후 불화처리한 합금의 해상도를 높인 SEM image를 나타내었는데 La-rich한 석출물 주위로 균열이 관찰되며 석출물 자체도 불화반응에 의해 표면에 많은 균열이 형성되어 있음을 볼 수 있다.

Fig. 9은 불화처리 하지 않은 전극들과 불화처리한 전극들의 1

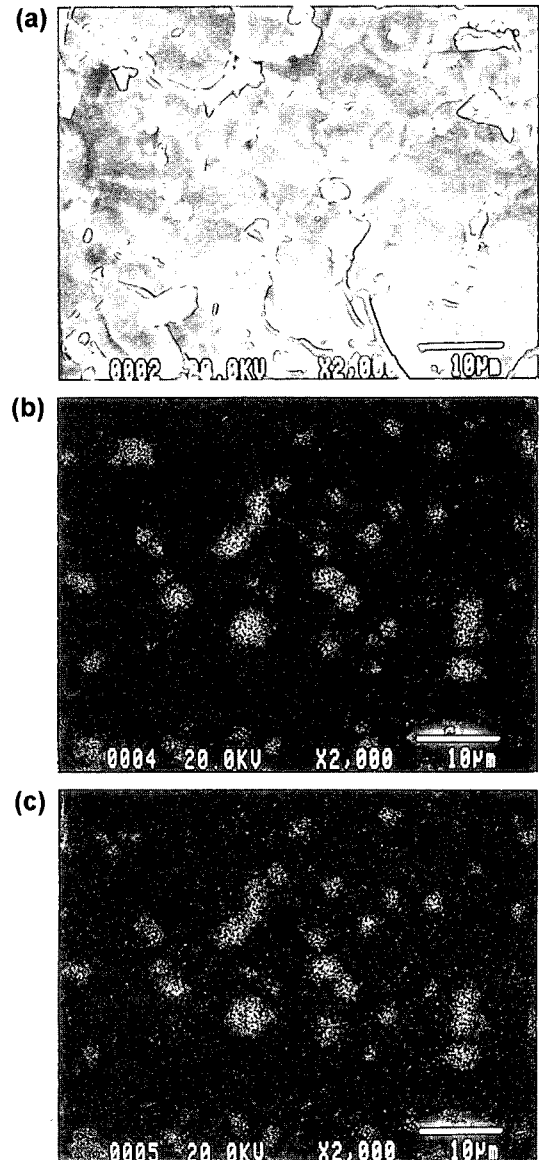


Fig. 7. (a) Scanning Electron Micrograph of fluorinated surface of C3L5 alloy. (b) Corresponding EPMA mapping of La. (c) Corresponding EPMA mapping of F.

Table 4. WDS composition analysis of fluorinated C3L5 alloy (atomic %)

	Zr	Ti	V	Mn	Cr	Ni	La	F
La-rich	5.271	3.639	2.510	2.826	0.827	23.219	18.431	43.277
Matrix	19.665	8.294	16.022	13.371	5.639	33.00	0.199	4.080

cycle에서 50% 방전시의 impedance 측정 결과이다. 일반적으로 MH 전지 시스템에서 두 번째 반원의 크기가 전극 표면에서의 전하 이동 반응의 저항의 크기를 나타낸다고 알려져 있다.<sup>19)</sup> 불화처리 하지 않은 전극들은 Cr의 첨가량이 커질수록 반원의 크기가 커지므로 저항성분이 커져 초기활성화가 더 어려워지는 것을 알 수 있으며, 불화처리한 전극들은 불화처리 하지 않은 것들에 비해 저항성분이 매우 작아져 electrocatalytic activity가 향상되었다고 생각할 수 있다.

Fig. 10은 불화처리한 전극들로 전지를 제조 후 온도를 높이는 활성화 처리를 하지 않은 상태에서 바로 사이클링 테스트한 방

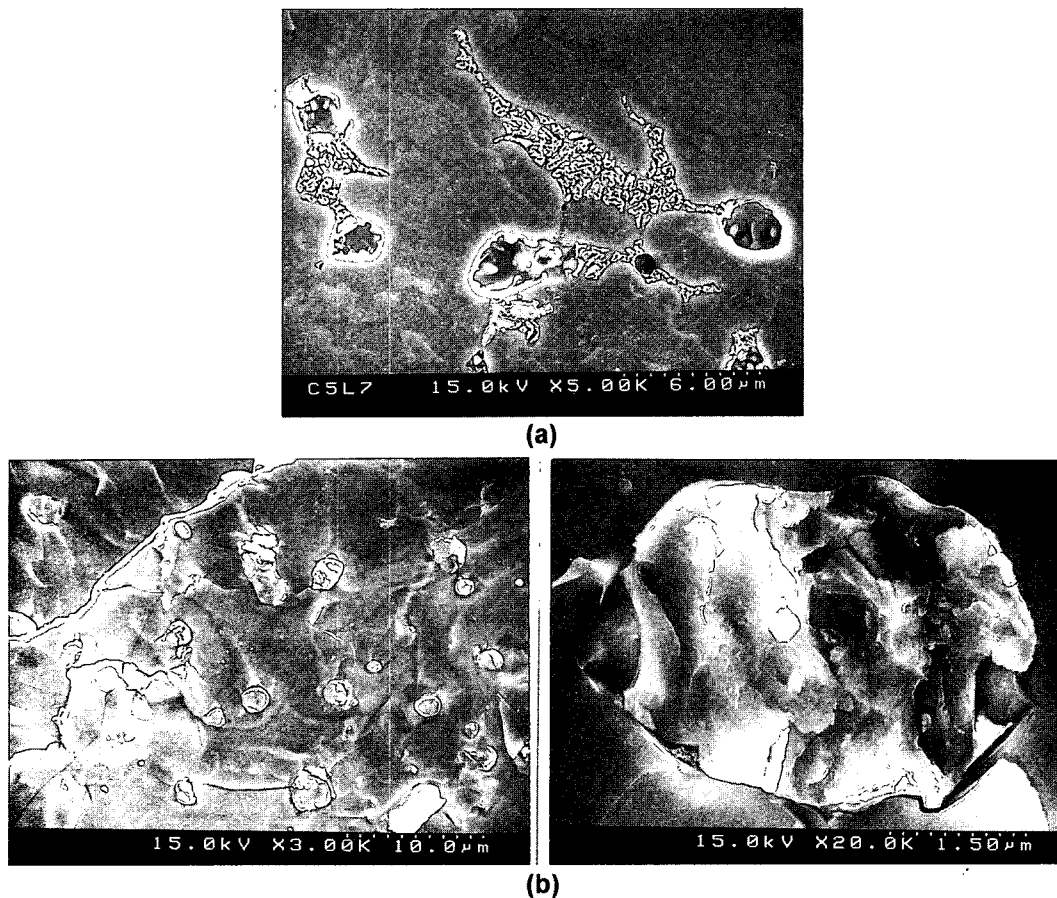


Fig. 8. Scanning Electron Micrograph of (a) etched surface of C5L7 alloy. (b) fluorinated surface of C3L5 alloy.

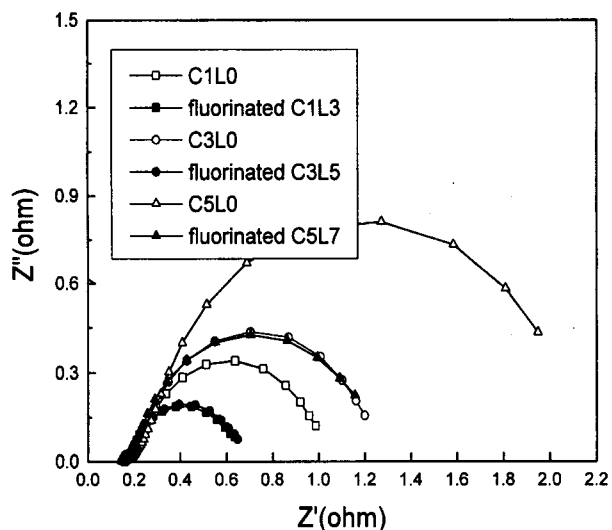


Fig. 9. Comparison of impedance spectra of unfluorinated and fluorinated electrodes at 50% D.O.D of 1 cycle.

전용량 곡선이다. Fig. 3에서 살펴보았듯이 Cr이 첨가된 전극들은 초기 방전용량은 거의 0 mAh/g에 가깝고 30~40 cycle에서 활성화가 되며 활성화 처리했을 때의 자신의 용량에도 미치지 못하는 반면, 불화처리한 전극들은 초기 용량도 200 mAh/g 정도로 크며 모두 10~15 cycle에 최고 용량에 도달하는 빠른 활성화 특성을 나타내었다. 불화처리에 의해  $AB_2$  성분 원소들의 불화물이 형성된다해도 이러한 불화물들은 모두 수용성이므로 표면

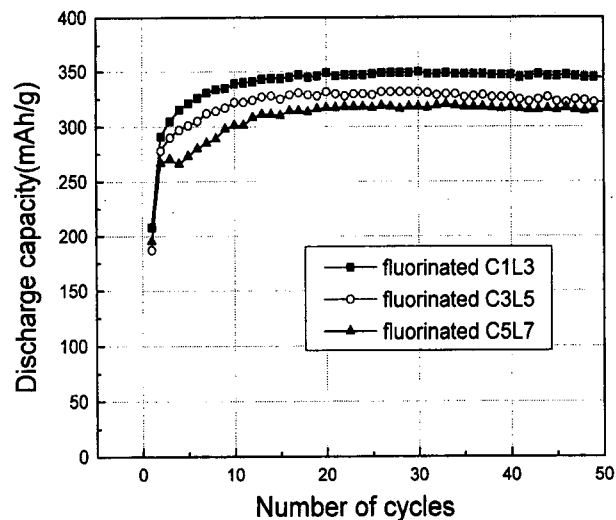


Fig. 10. Initial activation characteristics of fluorinated electrodes.

는 La-rich 석출물 외에는 안정한 불화물을 형성할 수 없다. 그러므로, 불화처리를 하면 표면의 산화물이 제거되는 효과가 있으며 La-rich 석출물은 많은 미세한 균열을 가진 불화물을 형성한다. 또한, F 함유 용액이나 HF 용액으로의 합금원소들의 상대적인 용해속도는  $Zr > Ti > Mn > V > Ni$ 의 순이므로 불화처리를 하면 표면조성이 Ni-rich한 상태가 되어 수소화 반응의 촉매적 기능(catalytic activity)이 증가할 것으로 생각된다.<sup>10)</sup>

위의 결과들로부터 La를 첨가하여 불화처리한  $AB_2$  합금의 표

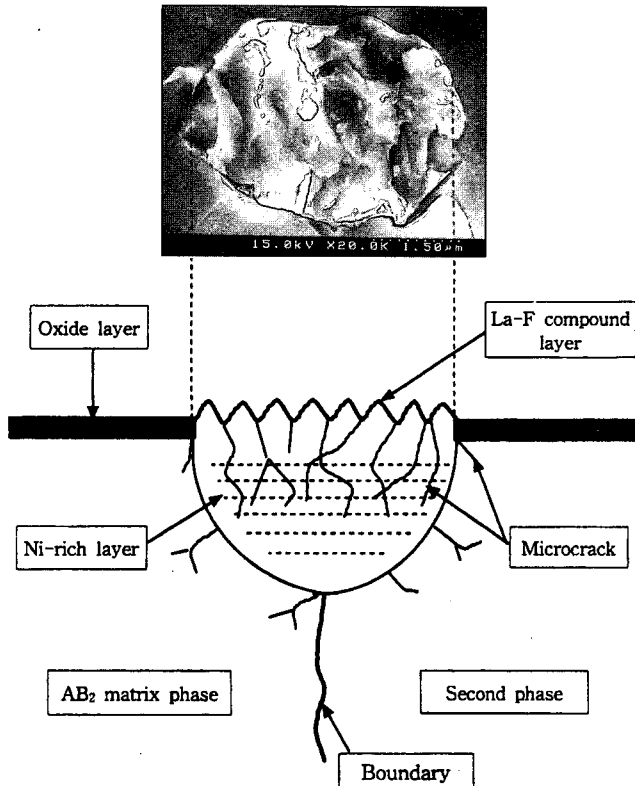


Fig. 11. Schematic diagram of La-rich region on the surface of  $AB_2$  alloy.

면을 Fig. 11에 도식적으로 나타내었다.<sup>14)</sup> 불화처리에 의해 La-rich 석출물 표면에는 수소투과가 가능한 불화물이 형성되며 그 내부에는 수소의 산화/환원에 촉매적 기능을 하는 Ni이 증가하는 구조를 가질 것으로 생각된다. 또한, La-rich 석출물 자체 및 주위에 많은 크랙이 존재하여 표면적이 증가되고 La-rich 석출물 아래에는  $AB_2$ 의 기지상과 제 2상의 계면이 존재하여 수소 투과가 용이할 것으로 생각된다. 그러므로, Cr이 들어가 표면에 안정한 산화막이 형성되어 초기 활성화가 어렵던 합금들이 La를 첨가하여 불화처리 함으로써 La-rich 석출물을 통한 수소 투과 및 수소 산화/환원 반응이 용이해져 초기 활성화가 크게 향상되었다 할 수 있다.

#### 4. 결 론

1)  $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$  수소저장합금은  $AB_2$  Laves 조성의 기지상과 Zr-Ti-Ni이 풍부한 제 2상의 두 개의 상으로 구성되어 있으며 Cr이 첨가될수록 제 2상의 발달이 둔화되었지만 조직의 큰 변화는 없었다.

2)  $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Mn_{0.4}Ni_{1.2}$  수소저장합금에 Cr이 첨가되면 방전용

량은 약간 줄어들지만 V같은 합금 원소의 전해액으로의 용해가 줄어들어 수명 및 자기방전 특성이 향상되었으나 초기활성화 특성이 악화되었다.

3) La은  $AB_2$  합금원소에 고용도가 없기 때문에 Zr-Ti-V-Mn-Cr-Ni 합금에 La를 첨가하면 La-rich 석출물이 합금전면에 분포하였으며 이를 불화처리시 La-F 화합물을 형성하였다.

4) La-F 화합물은 그 자신과 주위에 많은 크랙을 갖고 있으며 Ni이 풍부한 조성이 되어 수소 투과 및 수소 산화/환원의 촉매적 위치로 작용하여 초기활성화가 매우 빨라졌다.

#### 후 기

본 연구는 (주)로케트 전기에서 지원한  $AB_2$ 계 금속수소전극 개발 사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. A. H. Boonstra, G. J. M. Lippits and T. N. M. Bernards, *J. Less-Common Metals*, **155**, 119 (1989).
2. T. Sakai, H. Hazama, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato and H. Ishikawa, *J. Less-Common Metals*, **172**, 1175 (1991).
3. K. Hong, M. Fetcenko, S. Venkatesan and B. Reichman, *Power Sources*, **12**, 411 (1988).
4. D. Chartouni, A. Züttel, C. N. Tzennadel and L. Schlapbach, *J. Alloys and Compounds*, **260**, 265 (1997).
5. M. Tsukahara, K. Takahashi, T. Mishima, H. Miyamura, T. Sakai, N. Kuriyama and I. Uehara, *J. Alloys and Compounds*, **231**, 616 (1995).
6. J. Joubert, D. Sun, M. Latroche and A. Percheron-Guegan, *J. Alloys and Compounds*, **253**, 564 (1997).
7. M. Fetcenko, S. Venkatesan, K. Hong and B. Reichman, *Power Sources*, **12**, 411 (1988).
8. M. Fetcenko, S. Ovshinsky and K. Kajita, U.S. Pat. 5,238,756 (1993).
9. J. S. Kim, Ph. D. Dissertation, Seoul National Univ., Seoul, Korea (1995).
10. S. R. Kim, K. Y. Lee and J. Y. Lee, *J. Alloys and Compounds*, **223**, 22 (1995).
11. S. Lee, Y. Wang and C. Wan, *Power Sources*, **66**, 165 (1997).
12. M. Fetcenko, S. Venkatesan and S. Ovshinsky, *Proc. Symposium on Hydrogen Storage Materials, Batteries and Electrochem., The Electrochemical Society*, 141 (1992).
13. S. Venkatesan, B. Reichman, M. A. Fetcenko, U.S. Pat. 4,728,586 (1988).
14. H. Y. Park and M. S. Dissertation, Korea Univ., Seoul, Korea (1997).
15. W. Zhang, M. S. Kumar and S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2935 (1995).
16. F. Liu, H. Ota, S. Okamoto and S. Suda, *J. Alloys and Compounds*, **253**, 452 (1997).