

수소저장합금의 전기화학 및 열역학적 특성에 관한 연구

박찬교, 조태환
단국대학교 공업화학과

A Study on the Electrochemical and Thermodynamic Properties of Hydrogen Absorbing Alloys.

Chan-Kyo Park, Tae-Hwan Cho

Dept. of Chem. Tech., Dankook Univ.

Abstract : Electrochemical and thermodynamic properties of $MmNi_5$ and the related alloys for nickel-metal hydride battery (Ni-MH) were studied in terms of the equilibrium hydrogen pressure. $MmNi_5$ alloy with high equilibrium hydrogen pressure (10~20atm at room temperature), which is usually difficult to charge, was substituted for Al in part. Partial substitution of Al made not only the equilibrium pressure to be reduced remarkably, but also the enthalpy change depending on the formation of metal hydride to be agreed to the value in gas phase reaction and electrochemical reaction. Besides the composition of Al which can be given the maximum discharge capacity was turned out to be between the 0.5~1.0 atoms of Al.

1. 서 론

수소저장합금이 새로운 에너지변환 및 저장재료로서 수소의 저장 및 수송, 수소분리정제, 열-기계에너지변환, 수소를 활성물로 한 2차 전지등 기초연구분야 뿐 만 아니라 응용분야에서도 많은 관심을 받고 있다¹⁻⁴⁾.

특히 고에너지밀도이며 환경보존면에 있어서도 기대되는 전지로는 음극에 수소저장합금을 사용한 니켈-수소전지가 주목되고 있다. 특히 금속수소화물중에 저장된 활성수소는 전기화학적으로 흡수(충전) 또는 방출(방전)이 가능하므로 수소저장합금인 음극과 과산화니켈의 양극을 조합하여 2차 전지인 니켈-수소전지의 개발이 최근에 많이 연구되어 왔다⁵⁻⁸⁾.

수소저장합금전극의 알카리용액중에서 전기화학 반응은 Fig. 1과 같다.

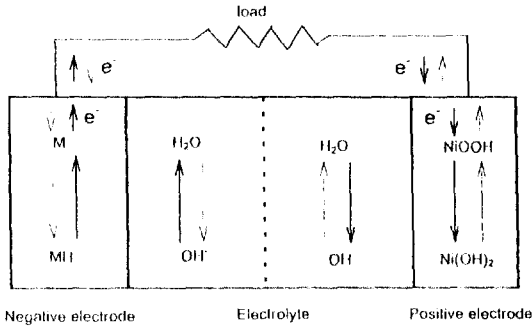
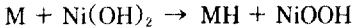
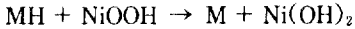


Fig. 1. Charge and discharge reactions of Ni-MH battery.

----- line : Charge



————— line : Discharge



여기서 M은 수소저장합금, MH는 수소를 저장한 금속수소화물을 의미한다.

수소저장합금전극을 알카리용액에서 대극과 외부 회로를 사용하여 직류전원을 통해 전기분해하면 cathode반응(환원반응)으로 물로부터 직접 수소가 생성된다. 이 생성된 원자수소는 기포가 되지 않고 수소저장합금표면에서 합금내부로 확산하여 금속수소화물을 만든다. 이것이 충전메카니즘이며, 한편 이 금속수소화물전극에 anode반응(산화반응)이 일어나게 하므로써 합금내부의 수소는 확산되어 합금표면에서 수산화이온과 반응하여 물을 생성한다. 이것이 방전 메카니즘이다.

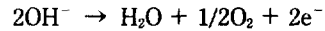
즉, 양극에서는 방전시에 NiOOH가 Ni(OH)₂로 환원되며, 음극에서는 금속수소화물의 수소원자가 산화되어 물이 된다. 충전시에는 그 역반응이 일어난다.

전지의 전반응에서는 외관상 물이 관여하지 않으므로 충방전에 있어서 전해액 농도 변화가 없는 것이 니켈-수소 전지의 특징 중 하나이다¹⁰⁾.

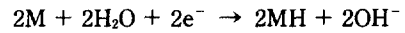
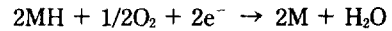
과충전 과방전에도 독특한 보호기능을 갖는 것도 니켈-수소전지의 또 하나의 특징이다.

과충전시 전극반응

니켈양극에서의 산소발생 반응

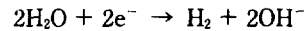


수소저장합금 음극에서의 산소소비 반응

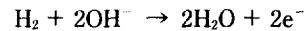


과방전시 전극 반응

니켈양극에서의 수소발생 반응



수소저장합금 음극에서의 수소소비 반응



즉 과충전 했을 때 니켈양극에서 발생하는 산소가 스는 음극의 MH에 의해 소비된다. 또 과방전에서 전극된 니켈전극에서 수소가 발생하나 음극에서 산화되어 물이 된다. 수소저장합금에는 LaNi₅의 La대신 misch metal(이하 Mm이라 약함)이라는 희토류 원소혼합물을 사용한 MmNi₅계 합금의 사용이 많이 검토되었다^{11~12)}. 음극용 수소저장합금은 상온상압하에서 전기화학적으로 수소저장(충전), 방출(방전)이 효율적으로 행해져야 하는데 플라토 영역 평형압이 너무 높으면 충전효율이 저하되고 반대로 너무 낮으면 방전이 곤란하다. MmNi₅합금은 LaNi₅합금에 비교하여 평형수소해리압(실온에서 10~20기압 정도)이 너무 높기 때문에 전기화학적으로 수소저장이 곤란하여, 전지가 작동하는 온도범위에서 수소의 평형해리압을 10⁻³~1기압까지⁸⁾ 낮출 필요가 있다.

본 연구에서는 MmNi₅합금의 Ni일부를 Al로 부분 치환하여 합금조성을 변화시켜 수소평형압을 낮추었으며 MmNi₅합금의 Ni일부를 Al로 치환한 MmNi_{4.5}Al_{0.5}와 MmNi_{4.0}Al 합금전극의 평형전위, 총방전용량, 열역학적용량에 대해 조사하였다. 또한 Al치환량에 따른 전기화학적성질 및 열역학적성질을 고찰하므로써 MmNi_{5-x}Al_x계 합금의 2차전지의 실용성에 대해서도 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 전극제조

수소저장합금으로 $MmNi_{5-x}Al_x$ (日本中央電工) 금속을 사용하였다. Mm(mischmetal) 조성은 La-rich인 La-Nd-Pr-Ce-Sm이었다. 전극제작을 위해서 먼저 수소저장합금인고트(ingot)를 250~400mesh로 분쇄하여 두께 1mm, 직경 13mm, 질량 0.9g 정도의 원반형 pellet를 5ton/cm²의 압력으로 가압성형하였다. 가압성형한 원반형 pellet를 소결시키기 위하여 석영유리반응기에 넣고 반응기를 실온에서 2시간 배기한 후 실온에서 150°C까지 상승시켜 1시간동안 일정하게 유지하였다.

이것을 다시 250°C가 될 때까지 가열한 후 수소를 반응기에 도입하여 수소분위기중에서 850°C까지 서서히 승온시켰다. 다음에 850°C를 유지한 상태에서 3시간동안 반응시킨 후 수소공급을 중단하고 10분간 석영유리반응기내의 수소를 배기시켜 원반형 pellet를 탈수소한 상태에서 석영유리반응기를 얼음물로 급냉하여 원반형 pellet를 소결하였다.

원반형 pellet 한쪽 표면에 리드선으로 직경 0.5 mm의 니켈선을 silver paste(Dupont사)로 접속하고 전극의 수소화에 따른 팽창으로 전극이 파손되지 않도록 에폭시수지로 두껍게 피복하여 전극을 만들었다.

2.2 전기화학적 측정방법

제조한 전극은 Fig. 2와 같은 2조식 셀에 고정시키고 30wt% 수산화칼륨수용액에 약 24시간(액온 25°C) 침지시킨 후 니켈판을 대극으로 전류밀도 10mA/cm²로 충방전을 반복하여 수소저장합금전극의 평형전위, 충방전용량, 전기화학적 성질을 측정하였다. 한편 참조전극으로는 Hg/HgO전극을 사용하였으며 방전종료전위는 -0.75V로 하였다. 충전용량측정은 충전중 수소가스가 발생할 경우 수소가스를 포집하여 공급한 전기량에서 수소가스발생에 소비한 전기량은 빼고 계산하였다. 측정에는 potentiometer/galvanostat(北斗電工 HAB-151), DC potentiometer(橫河電機)를 사용하였다.

2.3 열역학적 측정방법

평형전위측정을 위해 충방전용측정에 사용한 전극을 전류밀도 3mA/cm²로 완전히 충전시킨 후 평형전위를 측정하고자 하는 수소조성까지 전류밀도 3mA/cm²로 방전시켰다.

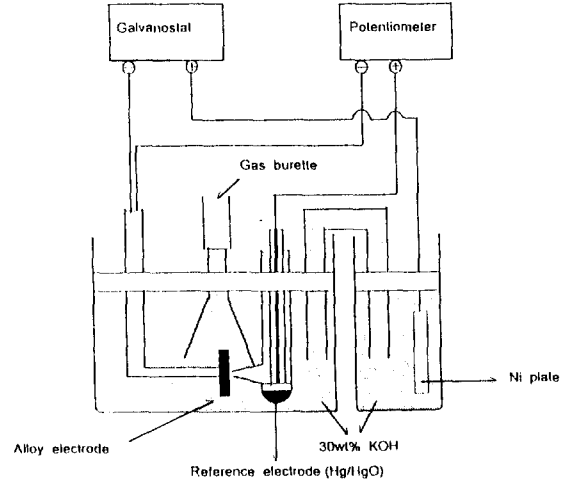


Fig. 2. Experimental apparatus

방전상태에서 충전한 경우 같은 수소조성이라도 히스테리시스에 의해 전위가 다를 우려가 있으므로 충전에서 방전순으로 순서를 통일하였다.

수소조성이 정해진 전극을 증류수에 신속히 옮기고 10~15분 정도 씻은 다음 전극을 잘 닦고 1N-수산화칼륨수용액의 2조식 셀에 옮긴 후, 1N-수산화칼륨수용액에서의 적응성을 높이기 위해 전류밀도 3mA/cm²로 정해진 수소 조성의 10%에 상당하는 용량을 더 충전시킨 다음, 같은 전류밀도로 10%방전시켜 측정하고자 하는 수소조성이 되도록 하여 1시간이상 경과하여도 전위가 변하지않는 것을 확인하면서 평형전위를 측정하였다. 측정이 끝나면 다음 측정조정으로 수소조성을 변화시켜 평형전위측정을 계속하였다. 한편 평형전위의 온도의존성을 알기 위해 273.15K, 283.15K, 298.15K에서의 평형 전위를 측정하였고, 평형전위의 온도의존성으로부터 수소화에 따른 엔탈피변화량 및 엔트로피변화량을 구하였다. 참조전극은 1N-수산화칼륨수용액과 반죽한 Hg/HgO전극을 사용하였다.

2.4 입력-조성등온선 측정방법

수소 평형압력-조성등온선 측정은 sieverts⁹⁾장치를 사용하여 일정체적내의 수소압력변화로부터 구하였다.

활성화처리에는 40~60mesh로 분쇄한 시료 10g을 반응용기에 충전하여 실온에서 0.01torr까지 진공배기한 후, 20기압으로 수소를 도입하여 평형에 도달할 때까지 방치하였다. 평형에 도달한 후 상기와 같은 조작을 2~3회 반복하여 시간에 따른 수소압력변화가 일정하게 될 때까지 활성화시켰다.

3. 결과와 고찰

3.1 전해수소화에 의한 저장수소량 및 방전용량

Table 1. Discharge capacity, charged hydrogen contents and discharge efficiencies of $MmNi_{5-x}Al_x$ electrodes.

Alloy composition	Discharge capacity (mAh/g)	Charged hydrogen content(H/M)	Discharge efficiency(%)
$MmNi_{4.5}Al_{0.5}$	228	0.97	61.3
$MmNi_{4.0}Al$	206	0.67	77.4

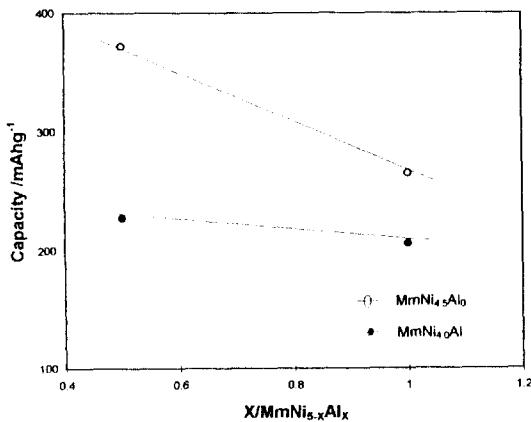


Fig. 3. Charge(○) and discharge(●) hydrogen capacity of $MmNi_{5-x}Al_x$ electrodes

Table 1에 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 합금과 $MmNi_{4.0}Al$ 합금전극의 전해수소화에 의한 수소저장량 및 방전용량의 결과를 나타내었다.

한편 Fig. 3에는 저장수소량 및 방출수소량을 전기량으로 환산하여 나타내었다. Al조성 x가 1.0인 합금이 0.5인 합금에 비해 저장수소량이 급격히 감소하였으며 방전용량도 감소하였다. 저장수소량에 대한 방전가능한 수소량비율(방전율)은 x가 1.0일때 77.6%을 나타냈다.

$MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 합금전극은 서서히 증가하여 20cycle에서 가장 높은 방전용량을 나타냈고 20cycle이후로 점차 감소하였으며, $MmNi_{4.0}Al$ 합금전극은 방전용량이 급격히 증가하여 10cycle정도에서 가장 높은 방전용량을 나타냈고 10cycle이후로 점차 감소하였다.

3.2 평형전위와 열역학량

시료전극은 1N-KOH수용액중에서 대극은 Ni판, 참조전극은 Hg/HgO전극을 사용하여 충분히 활성화시켰다.

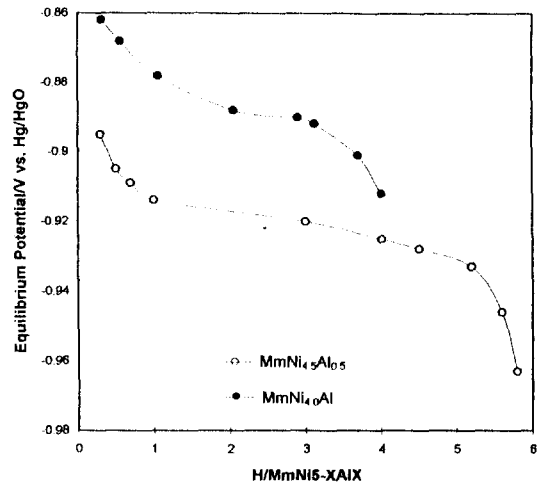


Fig. 4. Equilibrium potential-hydrogen composition isotherm curve for $MmNi_{5-x}Al_x$ electrodes at 298.15K

시료전극에 흡수되어 있는 수소를 점차적으로 방전시켜 측정하고자 하는 수소조성에서 1시간정도 경과하여도 전위가 변하지 않음을 확인한 후 평형전위를 측정하였다. 298.15K, $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 전극과 $MmNi_{4.0}Al$ 전극의 수소조성과 평형전위등온선의 측정결과는 Fig. 4와 같다. 평형전위의 온도의존성은 수소조성이 각각 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}H_{3.0}$ 과 $MmNi_{4.0}AlH_{2.0}$ 인 금속수소화물전극이 장치된 셀의 온도를 변화시켜 각 온도에서 12시간 경과 후 전위의 변화가 없음을 확인한 후 측정하였다.

Table 2. Temperature dependence of equilibrium potential for $MmNi_{5-x}Al_x$

Metal hydride	Equilibrium potential (V vs. Hg/HgO)		
	273.15K	283.15K	298.15K
$MmNi_{4.5}Al_{0.5}H_{3.0}$	-0.9133	-0.9160	-0.9201
$MmNi_{4.0}AlH_{2.0}$	-0.8837	-0.8856	-0.8903

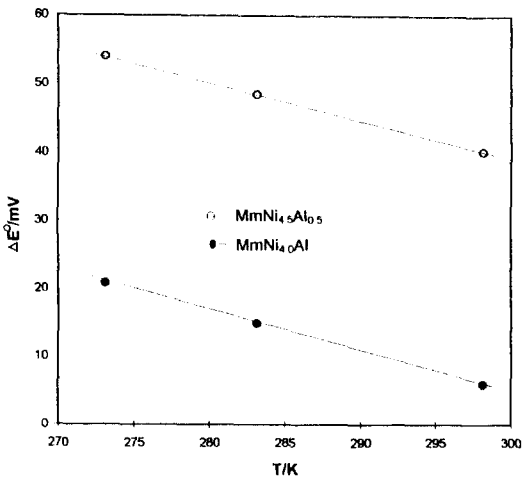


Fig. 5. Temperature dependence difference in standard equilibrium potentials between metal hydride and hydrogen electrodes (ΔE^0) for $MmNi_{5-x}Al_x$ in 1N-KOH electrolyte.

평형전위는 $a_{OH^-} = 1$ 인 때의 수소화물전극전위로 부터 환산한 전위와 $a_{OH^-} = 1$ 용액 중의 수소전극전위와의 차(ΔE^0)로서 구하였으며, 이 결과를 Table 2와

Fig. 5에 나타내었다. 이 평형전위의 온도의존성으로부터 금속수소화물의 생성자유에너지변화량(ΔG)을 구하였으며 Fig. 6에 ΔG 의 온도의존성을 나타내었다.

생성자유에너지변화량의 온도의존성으로부터 다음식을 이용하여 수소화물 생성엔탈피변화량(ΔH) 및 생성엔트로피변화량(ΔS)을 구하였다.

$$\Delta G = -2F \Delta E^0$$

$$\Delta G = RT \ln P_{H_2}$$

$$\Delta H = \left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial (1/T)} \right]_p$$

$$\Delta S = -(\partial \Delta G / \partial T)_p$$

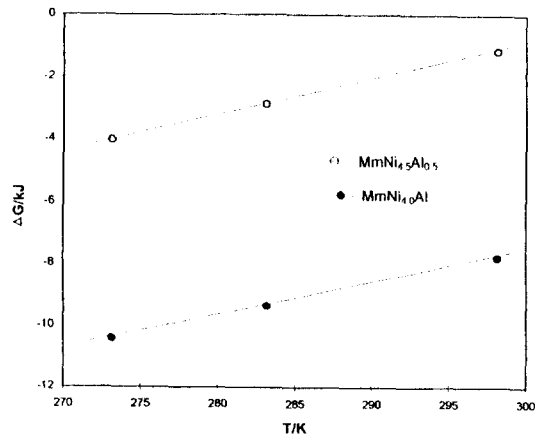


Fig. 6. Temperature dependence of Gibbs energy for $MmNi_{5-x}Al_x$ electrodes

온도와 수소평형압과의 관계를 그림으로 나타내면 Fig. 7과 같다. ΔG 의 온도의존성으로부터 구한 ΔH , ΔS 의 값을 Table 3에 나타냈다. 수소화물 생성엔탈피변화량인 ΔH 가 크면 금속-수소간의 결합력이 약하여 충전이 곤란하며, 반대로 ΔH 가 작으면 금속-수소간 결합력이 너무 커서 방전이 곤란하다. 전지의 경우 실용적인 ΔH 는 $-33 \sim -50$ kJ/molH₂¹³⁾로서 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 합금과 $MmNi_{4.0}Al$ 합금의 수소화물 생성엔탈피변화량은 이 값에 알맞은 값을 Table 3으로부터 알 수 있다.

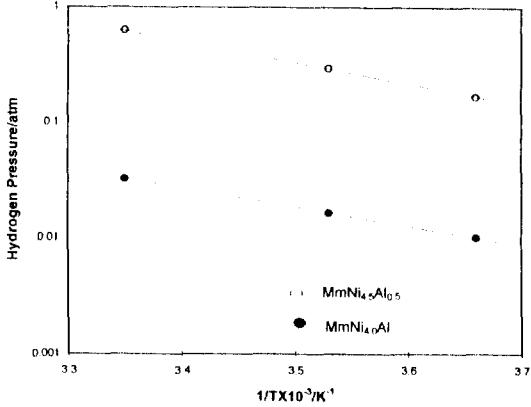


Fig. 7. Relationship between pressure and temperature for $MmNi_{5-x}Al_x$ electrodes

Table 3. Enthalpy and entropy for $MmNi_{5-x}Al_x$ electrodes

Metal hydride	ΔH (kJ/molH ₂)	ΔS (J/K·molH ₂)
$MmNi_{4.5}Al_{0.5}H_{3.0}$	-34.62	-115.84
$MmNi_{4.0}AlH_{2.0}$	-40.39	-106.01

3.3 $MmNi_{5-x}Al_x$ 계 합금의 수소평형압- 조성등온선 특성

Fig. 8은 수소화물에 대해 수소의 흡수측과 방출측의 수소평형압- 조성등온선을 보여 주고 있다.

$MmNi_{5-x}Al_x$ 합금은 실온에서 20atm의 수소도입으로 용이하게 수소를 흡수하고 2~3회의 흡수와 방출 조작에 의해 충분히 활성화되었으며 약 2분후 흡수평형에 달하여 최대저장량을 얻었다.

Al치환량의 수소 저장능력에 미치는 영향을 보면 0.5원자를 치환한 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 는 $MmNi_5$ 와 거의 같으며 1원자 치환한 $MmNi_{4.0}Al$ 은 저장능력이 떨어졌다.

Al원자치환량의 수소평형압에 미치는 영향을 보면 Al치환량의 증가에 따라 수소평형압은 저하되어 전지의 사용온도인 253.15~333.15K의 온도범위에서 플라토압력이 10^{-3} ~1기압 사이로 되었다. Al치환에 의해 수소평형압 저하와 함께 평형압 플라토영역의

수소조성폭은 감소하고 플라토의 경사도가 커졌으며 히스테리시스 크기가 감소하였다.

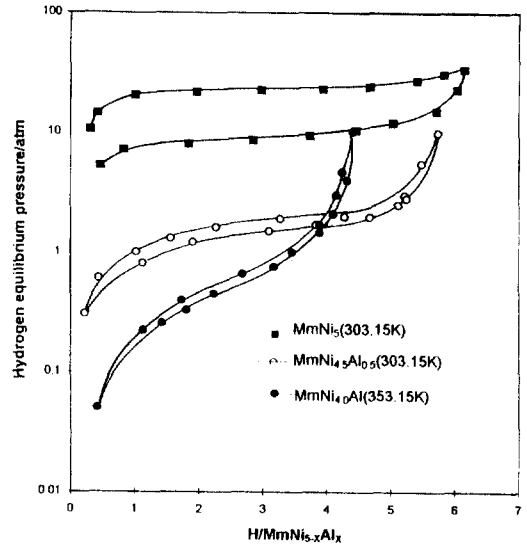


Fig. 8. Pressure-composition isotherm curves for $MmNi_{5-x}Al_x$

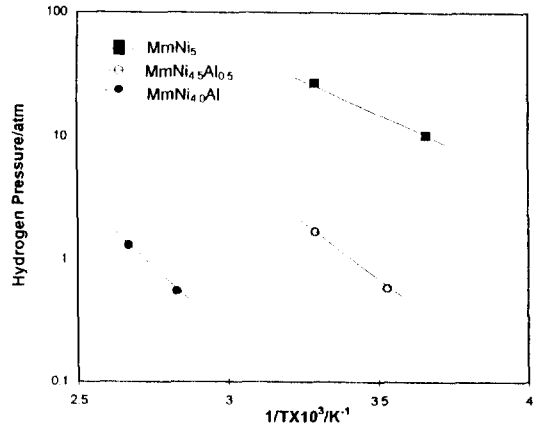


Fig. 9. Relationship between hydrogen pressure and temperature of $MmNi_{5-x}Al_x$ of gas-solid reaction

각 온도에서 측정된 수소평형압- 조성등온선의 플라토영역 중앙부분의 평형압의 대수를 $1/T$ 에 대해

그리면 Fig. 9에 보여주는 것과 같이 직선이 되며 $\log P_{H_2} = A/T + B$ 로 나타낼 수 있다. Table 4에 $MmNi_{5-x}Al_x$ 수소화물의 A, B 값 및 윗식으로부터 산출한 평형압 1atm을 나타내는 온도를 보여준다.

Fig. 9와 Table 4로 부터 알 수 있듯이 Al치환량 증가에 따라 평형압 1atm을 나타내는 온도가 고온측으로 이동하여 수소화물의 열적 안정성은 증대하였다. Fig. 9로부터 $\ln P_{H_2} = (\Delta H/RT) - (\Delta S/R)$ 에 의해 수소화물생성에 따른 엔탈피변화량(ΔH)과 엔트로피변화량(ΔS)을 구했으며 그 결과를 Table 5에 나타냈다. 이 결과는 전기화학적으로 구한 값과 일치하였다.

Table 4. Constants of $\log P_{H_2} = (A/T) + B$

Metal hydride	absorption			desorption		
	A	B	Temp.(K) for P=1atm	A	B	Temp.(K) for P=1atm
MmNi ₅ H _{6.2}	-939.34	4.94	190.15	-1178.73	5.33	221.15
MmNi _{4.5} Al _{0.5} H _{6.1}	-1943.58	6.63	293.15	-1814.90	6.17	294.15
MmNi _{4.0} AlH _{4.9}	-2010.10	5.46	368.15	-1973.18	5.36	368.15

Table 5. Thermodynamic properties of $MmNi_{5-x}Al_x$ by gas phase charge

Metal hydride	$\Delta H(kJ/molH_2)$		$\Delta S(J/K \cdot molH_2)$	
	absorption	desorption	absorption	desorption
MmNi ₅ H _{6.2}	-17.91	-22.55	-94.57	-102.04
MmNi _{4.5} Al _{0.5} H _{6.1}	-37.22	-34.80	-126.95	-118.31
MmNi _{4.0} AlH _{4.9}	-38.53	-37.77	-104.67	-102.59

4. 결 론

$MmNi_{5-x}Al_x$ 계 합금에 있어서 Al의 증가와 함께 수소 평형압력이 감소하여 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 합금과 $MmNi_{4.0}Al$ 합금의 수소평형압력은 전지이용에 적당한 압력이었으며, 기상반응에 의한 플라토영역과 전기화학반응에 의한 플라토영역은 동일하게 나타났으며 Al증가에 따라서 감소하였다.

$MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 합금은 충전용량은 높았으나 방전불활

성수소가 많은 반면 $MmNi_{4.0}Al$ 합금은 충전용량은 높지 않았으나 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 합금보다 방전불활성수소가 적은 것을 볼 때 최대방전용량을 얻을 수 있는 Al조성은 0.5~1.0원자 사이임을 알 수 있었다.

수소화물생성에 따른 엔탈피변화량(ΔH)은 기상반응에서의 값과 전기화학반응에 의한 값이 일치하였으며 전지에 사용하기 적당한 값을 갖고 있음을 볼 때, $MmNi_{5-x}Al_x$ 합금은 2차 전지에의 실용상 양호한 특성을 갖추었다고 사료된다.

후 기

이 논문은 1993년도 핵심전문연구 지원 연구비에 의해 연구되었으며, 본 연구를 지원하여 준 한국과학기술재단에 감사드립니다. 과제번호 931-1100-031-2

참 고 문 헌

1. Y. Osumi, Chemical Economy and Engineering Review, 14, No.5, 15(1982)
2. H. Huchner, Int. J. Hydrogen Energy, 7, 259 (1982)
3. S. Suda, J. Less-Common Metals, 89, 127(1983)
4. B. Bogdanovic and B. Spliethoff, Int. J. Hydrogen Energy, 12, 863(1987)
5. 조태환, 박찬교, 한국수소에너지, Vol. 2, No. 1, 15 (1990)
6. C. Iwakura, T. Asaoka, H. Yoneyama, T. Sakaki, Chem. Soc. of Japan, 8, 1482(1988)
7. 김수령, 이재영, 한국수소에너지, Vol. 1, No. 1, 1 (1983)
8. 김정선, 조원일, 조병원, 윤경석, 김상주, 신치범, 공업화학, Vol. 5, No. 1, 81(1994)
9. 박찬교, 조태환, 한국수소에너지, Vol. 5, No. 1, 9 (1994)
10. 生駒宗久, 電氣化學, 61, 972(1993)
11. T. Sakai, J. Less-Common Metals, 161, 193(1990)
12. C. Iwakura, J. Power Source, 38, 335(1992)
13. 大角泰章, “水素吸藏合金” アグネ技術センタ(1993)