

니켈분말 첨가에 따른 MmNi₅계 수소저장합금의 열역학 및 전기화학적 특성

최원경, 조태환
단국대학교 공학대학 공업화학과

A Study on the Thermodynamic and Electrochemical Properties of MmNi₅ System
Hydrogen Absorbing Alloys Mixed with Nickel Powder

Weon-Kyung Choi, Tae-Hwan Cho
Dept. of Chem. Tech., Dankook Univ. Chunan, 330-714, Korea

Abstract

Effect of nickel powder to added to the hydrogen absorbing alloy electrode of MmNi_{4.5-x}Co_xMn_{0.3}Al_{0.2} system alloy was investigated. The addition of nickel powder was effective for the improvement of discharging characteristic. It was found that the discharge capacity was 310mAh/g when the alloy negative electrode was mixed MmNi_{3.75}Co_{0.75}Mn_{0.3}Al_{0.2} and nickel powder with a mix of one to three. Still another, we have investigated thermodynamic stability of hydrogen in the alloy negative electrode. As a result, enthalpy of hydrogen and hydrogen equilibrium pressure in the alloy negative electrode were a suitable value to easy hydrogen absorption-desorption.

1. 서론

수소저장합금을 2차전지의 음극재료로 응용하는 시도가 1970년대 E. W. Justi^[1], M. A. Guhtjahr^[2]에 의해 Ti-Ni계합금이, 1980년대 H. Ewe^[3], C.

Iwakura^[4]에 의해 LaNi₅합금이 연구되었다. 이들 Ti-Ni계합금과 LaNi₅합금 전극은 수소의 산화 환원 전위가 거의 카드뮴전극과 같은 전위를 나타내므로, 기존에 실용화된 Ni-Cd전지의 카드뮴전극을 대신할 수 있다. 최근 각종 무선기기 보급과 함께

이에 사용하는 2차전지의 고용량화, 고밀도화의 요구가 높아지고 있는 가운데 이들 수소저장합금 전극은 카드뮴전극보다도 분극 성능이 우수하고 고용량이며^[4] 저공해라는 이유에서 차세대 2차전지 음극재료로 기대된다. 이로 인하여 이들 합금에 대해 많은 전기화학적 연구가 되어졌고^[5-10], 이종 금속원소로의 치환^[9, 11, 12], 무전해도금^[13, 14] 등의 여러 방법이 연구되고 있다. Ni-MH전지의 양상은 전기자동차용 대형전지와 노트북컴퓨터, 무선전화기, 캠코더의 전원으로 사용되는 소형전지로 대별되고 있다. 각 전지의 특성에 따라 대형 2차전지에는 고용량의 AB₂ type의 Laves형 합금인 TiV₂, ZrNi₂계 수소저장합금이 음극물질로 연구되고 있으며^[15-17], AA type나 AAA type의 소형2차전지의 음극물질에는 AB₅ type의 LaNi₅, MmNi₅ (Mm : La, Ce, Pr, Nd)계 수소저장합금이 주로 연구되고 있다^[18,19].

Mischmetal계 수소저장합금인 MmNi_{4.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}는 Ni-MH전지의 음극물질로서 수소의 저장 방출을 위한 충방전 사이클이 반복되면서 용량의 현저히 감소하는 문제점이 지적되고 있다^[20].

본 실험에서는 MmNi_{4.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}계 수소저장합금의 Ni 일부를 Co로 치환(원자비 0.5, 0.75)하고 각각의 Co치환 합금 MmNi_{4.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}, MmNi_{4.0}Co_{0.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}, MmNi_{3.75}Co_{0.75}Mn_{0.3}Al_{0.2}의 전극제조시 니켈분말을 정량적으로 첨가시켜 수소저장합금 전극에서의 수소저장방출시 니켈의 역할과 니켈첨가에 따른 충방전용량을 관찰했다.

Co의 치환이 0.75(MmNi_{3.75}Co_{0.75}Mn_{0.3}Al_{0.2})인 합금과 니켈분말의 양을 질량비로 1 : 3 첨가했을 경우 평균 310mAh/g의 방전용량을 관찰했다. 전극의 열역학량인 엔탈피변화량은 수소저장 방출에 적당한 값($\Delta H^\circ = -30 \sim -50 \text{ kJ/mol(H}_2\text{)}$)^[23]을 나타냈고, 전극 내 수소평형압도 수소저장 방출에 알맞은 수소압(0.001~1 atm)^[21]을 나타내므로 Co치

환 수소저장합금전극의 니켈분말 첨가에 대한 효과를 확인하였다.

2. 실험 방법.

2.1 MmNi_{4.5-x}Co_xMn_{0.3}Al_{0.2}계 합금 및 전극 제조

전극제조에 사용한 수소저장합금은 MmNi_{4.5-x}CoxMn_{0.3}Al_{0.2}(CHORI Co.)이며, Mm(misch metal)은 La-rich인 La-Nd-Pr-Ce-Sn이었다. 전극제조를 위해서 먼저 수소저장합금 ingot을 250~350mesh로 분쇄하여 합금, 니켈분말, PTFE(바인더)를 질량비 96 : 0 : 4, 48 : 48 : 4, 32 : 64 : 4, 24 : 72 : 4, 19 : 77 : 4, 16 : 80 : 4의 비율로 혼합하여 두께 1mm, 직경 13mm, 질량 0.9g정도의 원반형 pellet를 가압성형하였다.

MmNi_{4.5-x}CoxMn_{0.3}Al_{0.2}계 합금전극 제조시 도전체로 사용되는 Ni분말(INCO : Carbonyl Ni, # 255)의 양을 합금과 니켈의 비율로 1 : 0~5까지 정량적으로 증가시켜 전극을 성형한 후 흡장수소량 및 방전 용량의 변화를 측정하였다.

원반형pellet 한쪽 표면에 리드선을 Dotite(藤倉化成株式會社)를 충분히 도포 하여 접속하고 전극의 수소화에 따른 팽창으로 전극이 파손되지 않도록 에폭시수지로 pellet의 한 면만 제외하고 충분히 피복하여 전극을 만들었다.

2.2 MmNi_{4.5-x}Co_xMn_{0.3}Al_{0.2}계 합금 전극의 전기화학적량 측정방법

전극을 2조식 셀^[22]에 밀봉 고정시키고 6N-수산화칼륨수용액에 약 24~48시간(액온 298.15K) 침적시킨다. 침적전위의 안정을 관찰한 후 전류밀도 3mA/cm²(17mA/g)로 충전, 전류밀도 3mA/cm²

(17mA/g)로 방전을 반복하여 수소저장합금전극의 평형전위, 충전용량, 전기화학적성질을 측정하였다. 한편 참조 전극으로는 Hg/HgO전극을 사용하였으며 방전종료전위는 -0.75V로 하였다. 충전용량측정은 충전중 수소가스가 발생할 경우 수소가스를 포집하여 공급한 전기량에서 수소가스 발생에 소비한 전기량은 빼고 음극합금전극에 저장된 수소량(획득용량)을 계산하였고 측정온도는 298.15K였다. 전극을 1~3회 정도 충전및 방전을 반복하여 활성화시킨 후 최대방전용량을 측정하였다. 측정에는 Potentiostat/Galvanostat(北斗電工 HAB-151), DC Potentiometer(橫河電機)를 사용하였다.

2.3 MmNi_{4.5-x}Co_xMn_{0.3}Al_{0.2}계 합금 전극의 평형전위의 온도의존성 측정 방법

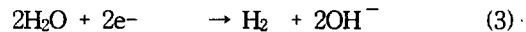
평형전위측정을 위해 충전용량 측정에 사용한 MmNi_{4.5-x}Co_xMn_{0.3}Al_{0.2}계 합금전극을 전류밀도 3mA/cm²로 완전히 충전시킨 후 평형전위를 측정하고자 하는 수소조성까지 전류 밀도 3mA/cm²로 방전시켰다. 방전상태에서 충전한 경우, 같은 수소조성이라도 히스테리시스에 의해 전위가 다를 우려가 있으므로 충전에서 방전순으로 순서를 통일하였다. 수소조성(H/M=0.4)이 정해진 전극을 증류수에 신속히 옮기고 10~15분 정도 세정 후 전극을 1M-수산화칼륨수용액의 2조식 셀에 옮긴 후, 1M-수산화칼륨수용액에서의 적응성을 높이기 위해 정해진 수소조성에 해당하는 용량의 10%를 전류밀도 3mA/cm²로 충전시켰다. 다음에 같은 전류밀도로 충전전류량을 10%방전시켜 측정하고자 하는 수소조성(H/M=0.4)이 되도록 하여 1시간 이상 경과하여도 전위가 변하지 않는 것을 확인하면서 평형전위를 측정하였다. 한편, 평형전위의 온도의존성을 알기 위해 273.15~293.15K 범위 내의 평형전위를 측정하였고, 평형전위의 온도의존성으

로부터 수소화에 따른 엔탈피변화량 및 엔트로피변화량을 구하였다. 평형전위 측정에 사용된 Hg/HgO참조전극 제조시 1M-수산화칼륨수용액을 사용하였다.

합금전극의 열역학량측정법은 합금 1몰이 H₂를 저장하여 수소화물을 형성하는 반응에 따른 자유에너지변화량(ΔG°), 엔탈피변화량(ΔH°), 엔트로피변화량(ΔS°)는 다음과 같이 정의된다.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1)$$

알칼리용액중에서 합금수소화물전극 및 수소전극의 전극반응은 다음과 같다.



OH⁻이온활동도에서 정의된 각각의 표준전극전위 E^o(MH₂), E^o(H₂)의 차

$\Delta E^\circ = E^\circ(MH_2) - E^\circ(H_2)$ 와 ΔG° , ΔH° , ΔS° 사이에는 다음과 같은 관계가 있다.

$$\Delta E^\circ = -\Delta G^\circ / 2F = -(\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ) / 2F \quad (4)$$

따라서 ΔE° 의 온도의존성으로부터 ΔH° 및 ΔS° 가 다음식으로 부터 구해진다.

$$\Delta H^\circ = 2F [T d(\Delta E^\circ) / dT - \Delta E^\circ] \quad (5)$$

$$\Delta S^\circ = 2F d(\Delta E^\circ) / dT \quad (6)$$

또 ΔE° 는 다음으로 부터 구할수 있다.

(2), (3)식의 전극반응에 대한 전극전위를 E(MH₂), E(H₂)라 하면 Nernst식에 의해

$$E(H_2) = E^\circ(H_2) - RT/F \ln aOH^- \quad (7)$$

$$E(MH_2) = E^\circ(MH_2) - RT/F \ln aOH^- \quad (8)$$

E(H₂)와 E(MH₂)의 차는 활동도항은 같기 때문에 E^o(H₂)와 E^o(MH₂)의 차와 같다. 여기에서 E(MH₂)는 1M-수산화칼륨수용액중에서 Hg/HgO참조전극을 사용하여 실측하였고, E(H₂)는 그때의 활동도, 온도, Hg/HgO참조전극 전위로 부터 계산하여 구하였다.

한편, 온도변화에 따른 수소평형압과의 관계는 다음식으로 부터 구하였다.

$$\Delta G^\circ = -2F\Delta E^\circ = RT \ln P_{H_2} \quad (9)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 MmNi_{4.5-x}Co_xMn_{0.3}Al_{0.2}계 합금전극의 성형 압력변화와 니켈분말 첨가량에 따른 방전용량.

전극제조시 최적의 성형압력을 알기위해 MmNi_{4.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}합금을 니켈분말과 PTFE를 질량비 24 : 72 : 4로 혼합하여 3.5~13ton/cm²의 압력으로 5분동안 가압하여 제조한 전극의 성형압력과 방전용량과의 관계를 Fig. 1에 나타냈다. 3.5ton/cm²에서 243mAh/g이나 9ton/cm²까지 거의 직선적으로 증가하였다. 그후 9~13ton/cm²에서 거의 일정하여 평균 285mAh/g이었다. 이와같이 성형압력에 의해 방전용량이 변하는것은 성형압력을 증가시키면 합금과 니켈분말 사이의 접촉저항이 낮아져 전기전도성이 향상되었다고 사료된다. 9~13ton/cm²의 성형압력에서 거의 같은 방전용량을 보이고있

으므로 적어도 9ton/cm²의 성형압력이 전극 성형 조건으로 적합하다고 판단되어, 이후 실험에 사용된 전극은 모두 9ton/cm²의 압력으로 성형하였다.

니켈분말 첨가량에 의한 MmNi_{4.5-x}Co_xMn_{0.3}Al_{0.2}계 합금의 전해수소화에 의한 방전용량변화는 Fig. 2에 나타난 것과 같이 합금과 니켈분말의 양을 질량비로 1 : 3 혼합하였을때 방전용량이 큼을 알수있다. 특히 Co의 원자비가 0.75인 전극에서 310mAh/g의 방전용량을 관찰할수 있었다.

온도변화에따른 평형전위측정에 사용한 전극은 합금과 니켈분말의 양을 질량비로 1 : 3 혼합하여 제조하였다. 합금에 니켈분말을 첨가하지않은 전극에서는 55~84mAh/g의 방전용량을 나타내었고, 전극의 팽창이 현저히 나타났으며 니켈분말을 첨가하므로 팽창이 억제 되었다.

니켈분말 첨가량이 증가에따른 방전특성의 향상은 합금의 수소화에 따른 전극의 팽창, 균열의 억제 또는 합금입자간의 접촉저항이 감소하기 때문이라 생각된다. 니켈분말량이 증가함에따라 방

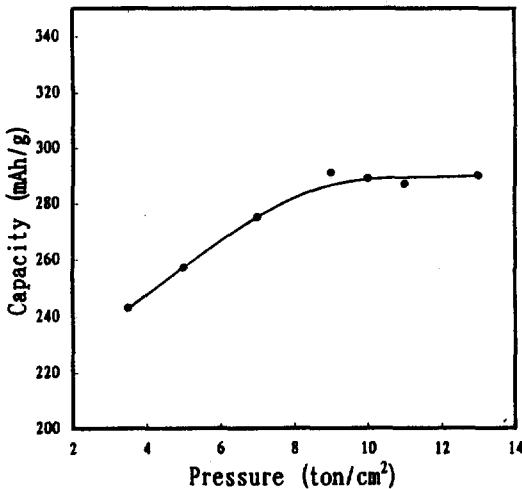


Fig. 1 Relation between discharge capacity and molding pressure of electrode for MmNi_{4.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}(MH : Ni=1 : 3)

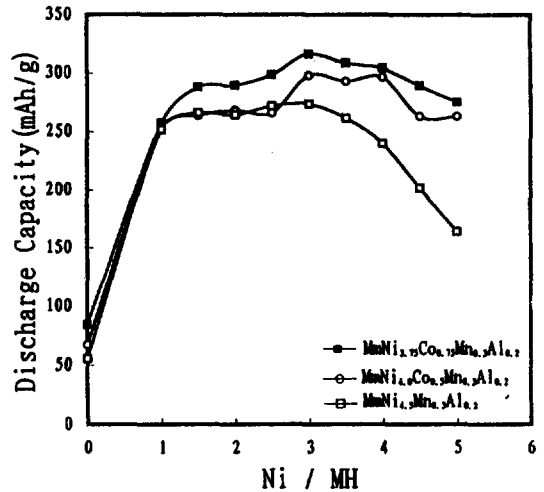


Fig. 2 Discharge capacity for MmNi_{4.5-x}Co_xMn_{0.3}Al_{0.2} electrode mixed with nickel powder.

전용량이 증가하여 합금과 니켈분말의 질량비가 1:3 일때 방전용량이 가장 컸으며 니켈분말이 좋은 전기전도성을 갖고 있지만 과량 일때 방전용량이 감소하는 현상은 합금내부에 저장된 수소가 전극표면으로의 확산이 방해받기 때문이라 사료된다.

3.2 MmNi_{4.5-x}Co_xMn_{0.3}Al_{0.2}계 합금전극의 온도변화에 의한 평형전위 및 수소평형압 변화

시료전극은 1M-수산화칼륨수용액 중에서 대극은 Ni판, 참조 전극은 Hg/HgO전극을 사용하여 충분히 활성화시켰다. 시료전극에 저장되어 있는 수소를 점차적으로 방전시켜 시료전극내 저장수소량을 측정하고자 하는 수소 조성(H/M=0.4)에서 1시간 정도 경과하여도 전위가 변하지 않음을 확인한 후 평형 전위를 측정하였다. 273.15~293.15K에서 Fig. 3에 MmNi_{4.5-x}Co_xMn_{0.3}Al_{0.2}계 합금전극의 평형전위의 온도의존성을 나타내었다.

273.15~293.15K에서 각 금속수소화합물 전극에 대해서 온도를 변화시켜 각각의 온도에서 1시간 경과 후 전위의 변화가 없음을 확인한 후 측정하였다. 평형전위는 OH⁻의 활동도가 1인 때의 수소화물전극 전위로부터 환산한 전위와 OH⁻의 활동도가 1인 용액중의 수소전극전위와의 차로써 구하였으며, 이 결과로부터 MmNi_{4.5-x}Co_xMn_{0.3}Al_{0.2}계합금 전극의 자유에너지변화량(ΔG°)을 구하여 Fig. 4에 나타내었다.

자유에너지변화량의 온도의존성으로부터 수소화물전극의 엔탈피변화량(ΔH°) 및 엔트로피변화량(ΔS°)을 구하였다. MmNi_{4.5-x}Co_xMn_{0.3}Al_{0.2}계 합금전극의 자유에너지의 온도의존성으로부터 구한 ΔH° , ΔS° 결과는 Table 1에 나타내었다. 음극합금 재료는 충전과정에서 내부식성이 우수해야 됨은

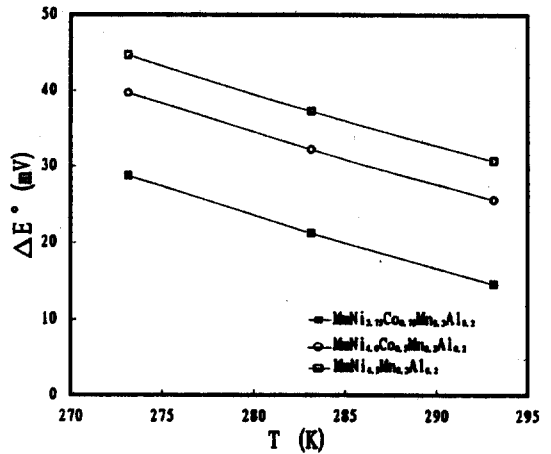


Fig. 3 Temperature dependence difference in standard equilibrium potential between MH and hydrogen electrode for MmNi_{4.5-x}Co_xMn_{0.3}Al_{0.2} mixed with nickel powder in 1M-KOH electrolyte.

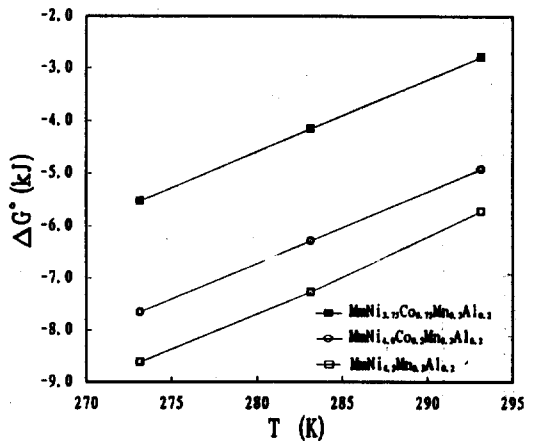


Fig. 4 Temperature dependence of Gibbs energy for MmNi_{4.5-x}Co_xMn_{0.3}Al_{0.2} electrodes mixed with nickel powder.

물론이며 합금중의 수소의 저장 방출이 원활하여 큰 방전용량을 갖기 위해서는 합금중의 수소가 적당히 불안정할것 즉 합금이 1몰의 H₂를 저장하여

수소화물을 형성할때 엔탈피변화량의 크기가 중요하다. 일반적으로 ΔH^* 가 크면 저장수소량은 증가하지만 충전전에 대한 전극반응의 활성화가 떨어지고, 반대로 ΔH^* 가 작으면 전극반응에 대한 활성화나 확산속도에는 유리하게 작용하나 평형수소압이 상승하여 방전용량이 저하되는 경향이 있고 전지의 경우 실용적인 ΔH^* 는 $-30 \sim -50 \text{ kJ/molH}_2$ 이다^[23]. $\text{MmNi}_{3.75}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 계 합금전극의 수소화물 엔탈피변화량은 이 값에 알맞는 값을 각각 Table 1로 부터 알 수 있다.

$\text{MmNi}_{4.5-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 계 합금전극의 온도변화에

Table 1. Enthalpy and entropy for $\text{MmNi}_{3.75}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ electrodes mixed with nickel powder(MH : Ni=1 : 3)

| Metalhydride | $\Delta H(\text{kJ/molH}_2)$ | $\Delta S(\text{J/K} \cdot \text{molH}_2)$ |
|--|------------------------------|--|
| $\text{MmNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ | -45.52 | -135.08 |
| $\text{MmNi}_{4.0}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ | -45.08 | -137.01 |
| $\text{MmNi}_{3.75}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ | -42.95 | -137.01 |

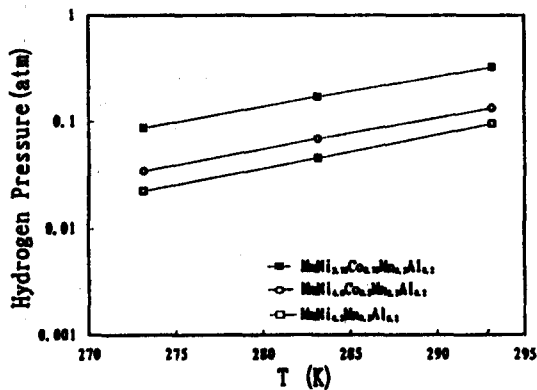


Fig. 5 Relation between hydrogen pressure and temperature dependence for $\text{MmNi}_{4.5-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ electrodes mixed with nickel powder.

다른 수소평형압과의 관계를 Fig. 5에 나타냈다. 전극내 수소평형압이 수소 흡수 방출에 용이한 $0.001 \sim 1 \text{ atm}$ ^[21]을 나타내고있다.

5. 결 론

$\text{MmNi}_{4.5-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 계 합금전극에 대한 성형 압력변화와 니켈분말첨가에 따른 방전용량에 미치는 영향 및 합금중 수소의 열역학적 안정성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $\text{MmNi}_{4.5-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 계 수소저장합금전극의 방전용량은 성형압력이 증가함에 따라 직선적으로 증가하여 $9 \sim 13 \text{ ton/cm}^2$ 에서 일정하므로 성형압력은 9 ton/cm^2 이상이 필요하다

2. $\text{MmNi}_{3.75}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 계 합금과 Ni의 질량 비율 1 : 3로 혼합하여 전극을 제조할 때 비교적 양호한 방전용량인 310 mAh/g 을 얻었다.

3. 전극내 합금과 수소의 결합력을 나타내는 엔탈피변화량과 수소평형압이 수소 흡수방출에 용이한값을 나타냈다.

참고 문헌

1. E.W. Justi, H.H. Ewe, A.W. Kaberlah, N.M. Saridakis and M.H. Schaefer, Energy Conversion, 10, 183(1970)
2. M.A. Guhtjahr, H. Buchner, K.D. Beccu and H. Saufferer, Power Sources, vol. 4, 79(1973)
3. H.Ewe, E.W. Justi and K. Stephem, Energy Conversion, 13, 109(1973)
4. 岩倉千秋, "燃料電池の技術と經濟性" 第2章 5-3節, シーエムシー, 東京 (1985)
5. C. Folonari, G. Iemmi, F. Manfredi and A.Rolle, J. Less-Common Metals, 74, 371 (1980)

6. H.F. Bittner and C.C. Badcock, J. Electrochem. Soc., 130, 193C (1983)
7. S. Wakao and Y. Yonemura, J. Less-Common Metals, 89, 481(1983)
8. T. Sakai, H. Ishikawa, K. Oguro, C. Iwakura and H. Yoneyama, J. Electrochem. Soc., 134, No. 3, 558(1987)
9. J.J.G. Willems and K.H.J. Bushow, J. Less-Common Metals, 129, 13(1987)
10. C. Poinsignon, M. Forectier, M. Anne, D. Fruchart, S.M. Raglia, A. Rouault and J. Pannetier, E. Phys. Chem. Neue Folge, 164, 1515(1989)
11. S. Wakao, Y. Yonemura, H. Nakano and H. Shimada, J. Less-Common Metals, 104, 365 (1984)
12. C. Iwakura, T. Asaoka, H. Yneyama, T. Sakai, K. Oguro and H. Ishikawa, The Chemical Society of Japan, 8, 1482(1988)
13. C. Iwakura, T.Asaoka, T. Sakai, H. Ishikawa and K. Oguro, Denki Kagaku, vol. 53, 9, 722 (1985)
14. 최전, 박충년, 한국수소에너지, vol. 3, 2, 9 (1992)
15. 정재한, 이한호, 김동명, 이기영, 이재영, 한국수소에너지, vol. 6, 2, 65(1995)
16. 조태환, 박찬교, 한국수소에너지, vol. 2, 1, 15 (1990)
17. 森脇良夫, 蒲生孝治, 新谷明美, 岩城勉, 第28回電池討論會講演要旨集, p. 111(1987); 第29回電池討論會講演要旨集, p. 117(1988)
18. J.J.G. Willems, Philip Tech. Rev., 43, No. 1/2, 22(1986)
19. 生駒宗久, 伊藤康子, 川野博志, 池山正一, 岩崎和隆, 松本功, 第28回電池討論會講演要旨集, p. 113(1987)
20. M Ikoma, O. Takahashi, R. Tsuboi and I. Matsumoto, Denki Kagaku, vol. 61, 8, 972 (1993)
21. 김정선, 조원일, 조병원, 윤경석, 김상주, 신치범, 공업화학, vol. 5, 1, 81(1994)
22. 박찬교, 조태환, 한국수소에너지, vol. 5, 2, 65 (1994)
23. 若尾愼二郎, 電氣製鋼, 第66巻, 第2號, 115(1995)