

Zr계 수소저장합금의 전극특성에 미치는 은 첨가의 영향

노 학, 정소이, 최승준, 최전*, 서찬열, 박충년

전남대학교 금속공학과
* 한려산업대학교 제철금속학과

The Effects of Ag Addition on the Electrode Properties of Hydrogen Storage Alloys

Hak Noh, So-yi Jeong, Seung-jun Choi, Jeon Choi*, Chan-yeol Seo, Choong-Nyeon Park

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

* Dept. of Iron & Metallurgical Eng., Hanlyo Sanup University
Dokryeri 199-4, Kwangyang, Chonnam, KOREA

Abstract

The effects of Ag addition to Zr-based hydrogen storage alloys ($Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$, $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}Cr_{0.1}$ and $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}Fe_{0.1}$) on the electrode properties were examined. Ag-free and Ag-added Zr-based alloys were prepared by arc melting, crushed mechanically, and subjected to the electrochemical measurement. In $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$ alloy, 0.08 wt% Ag addition to the alloy improved the activation rate. Also Ag addition improved both activation property and discharge capacity in $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}Cr_{0.1}$. For these Ag-added alloys, discharge capacities with the change of charge-discharge current density (10mA, 15mA and 30mA) are almost constant.

Showing very high rate capability, discharge capacity of $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}Fe_{0.1}$ alloy increased by Ag addition to the alloy. When the amount of Ag addition in $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$ alloy increased too much, the electrode properties became worse. Unveiling mechanism of effect of Ag addition is now progressing in our laboratory.

1. 서론

Zr계 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⁾ 따라서 Zr계 합금의 활성화 특성을 개선하기 위해 불화처리^(4, 5) 또는 가열한 알칼리용액에의 함침⁽⁶⁾과 같은 표면처리 방법들이 시도되어 왔다. 본 실험에서는 전기전도도와 촉매효과가 좋은 은을 극히 미량 첨가하여 Zr계 수소저장합금의 활성화 특성을 향상시키고자 하였다.

2. 실험방법

수소저장합금은 다음 Table 1에 있는 조성으로 아크롤을 이용하여 Ar 분위기 하에서 제조하였으며, 합금이 균질하게 되도록 5~6회 뒤집어 재용해를 하였다. 제조된 합금은 기계적으로 분쇄한 후 200 mesh에서 325 mesh사이의 것을 선택하여 합금분말의 성형성 및 전기전도성을 향상시키기 위해 25wt% 산성 무전해 구리 도금을 하였다.⁽⁷⁾ 도금된 합금분말은 증류수로 세척하고 진공 건조시킨 후 Ar 분위기 하에서 보관하였다. 구리 도금

을 행한 합금 분말 약 0.15 g을 6 ton/cm²로 냉간 압착하여 직경 10 mm의 disk형태의 전극을 제조하였다. 충·방전 실험을 위한 cell의 구성에 대해서는 이전의 논문⁽⁸⁾에 언급되었다. 충·방전 전류 밀도는 활성화단계인 10 사이클동안은 10 mA로 하였고 그 이후는 15 mA로 하였다. 또한 충·방전 속도에 따른 방전용량을 알아보기 위한 실험에서는 충분한 활성화 이후 충방전 전류밀도를 변화시켜 실험하였다. 방전시에는 도금된 구리의 산화를 방지하기 위하여 방전 전위가 약 -0.65 V(vs. Hg/HgO)가 될 때 방전을 종료하였으며 충전과 방전이 바뀔 때마다 2분 동안의 정지시간을 주었다.

Table 1 The compositions of hydrogen storage alloys

Alloys	Composition
Sample1-1	$Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$
Sample1-2	$Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}+Ag$ (0.08wt%)
Sample1-3	$Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}+Ag$ (0.16wt%)
Sample1-4	$Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}+Ag$ (0.32wt%)
Sample2-1	$Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}Cr_{0.1}$
Sample2-2	$Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}Cr_{0.1}+Ag$ (0.08wt%)
Sample3-1	$Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}Fe_{0.1}$
Sample3-2	$Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}Fe_{0.1}+Ag$ (0.08wt%)

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1에 제조된 합금의 XRD 회절 분석 결과를 나타내었다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 은이 첨가되지 않은 경우나 은이 0.08 wt% 첨가된 경우 합금의 결정구조에 큰 변화가 없었다. 이와 같은 사실로부터 첨가된 극소량의 은이 합금의 결정구조 변화에 큰 영향을 주지 않았음을 알 수 있었다.

Fig. 2는 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$ 조성의 합금과 이 합금에 은을 첨가한 합금의 충·방전 사이클에 따른 방전용량의 변화를 나타낸 것이다. 은을 첨가한 합금(Sample 1-2)의 경우 5사이클에서 최대 방전용량의 95%를 나타내며 은을 첨가하지 않은 합금(Sample 1-1)이 5사이클에서 최대 방전용량의 70%를 보인 것에 비해 빠른 활성화 특성을 보여 주었다. 그러나 10사이클 이후에는 두 합금 모두 비슷한 방전용량을 보여 주었다. 즉 은을 소량 첨가함으로써 방전용량의 증가는 없었지만 활성화

특성이 개선된 것을 알 수 있었다.

Fig. 3은 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}Cr_{0.1}$ 조성의 합금에 은을 첨가하지 않은 경우와 은을 첨가한 경우의 방전용량 그래프이다. 이 합금계에서는 은을 첨가한 합금의 경우 활성화 특성의 개선은 물론

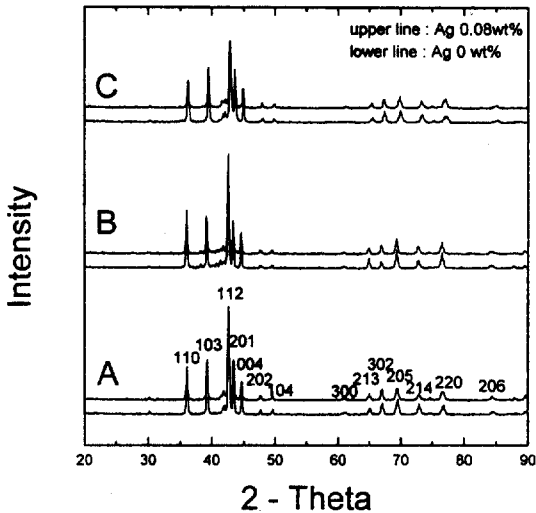


Fig. 1 The XRD diffraction patterns of $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$ (A), (B) and $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}Fe_{0.1}$ (C) alloys

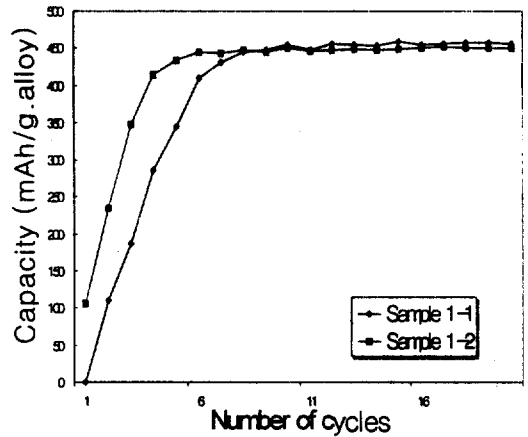


Fig. 2 Variations of electrode capacities with charge-discharge cycles of the Ag-free and the Ag added $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$ alloy

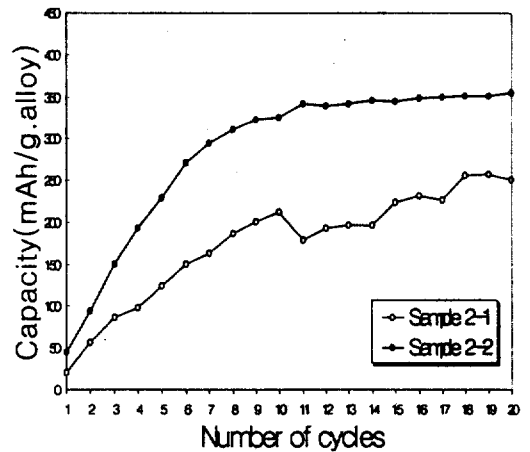


Fig. 3 Variations of electrode capacities with charge-discharge cycles of the Ag-free and the Ag added $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}Cr_{0.1}$ alloy

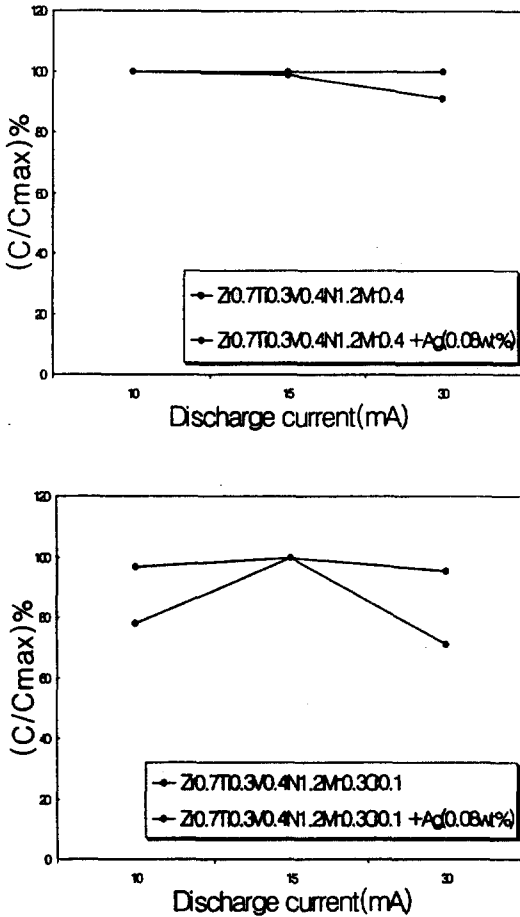


Fig. 4 Variations of electrode capacities with the changes of charge-discharge current density for the Ag-free and the Ag added $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$ and $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}Cr_{0.1}$ alloy

방전용량도 또한 증가하였다.

$Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$ 과 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}Cr_{0.1}$ 조성의 합금의 총 방전 전류밀도에 따른 방전용량의 비율 Fig. 4에 나타내었다. 두 합금 조성 모두 은을 첨가하지 않은 합금의 경우 총방전 전류 밀도가 10 mA에서 30 mA로 증가함에 따라 방전용량이 감소하지만 은을 첨가한 경우 총방전 전류

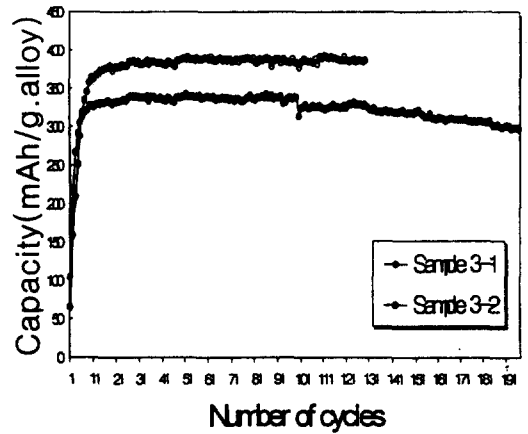


Fig. 5 Variations of electrode capacities with charge-discharge cycles of the Ag-free and the Ag added $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}Fe_{0.1}$ alloy

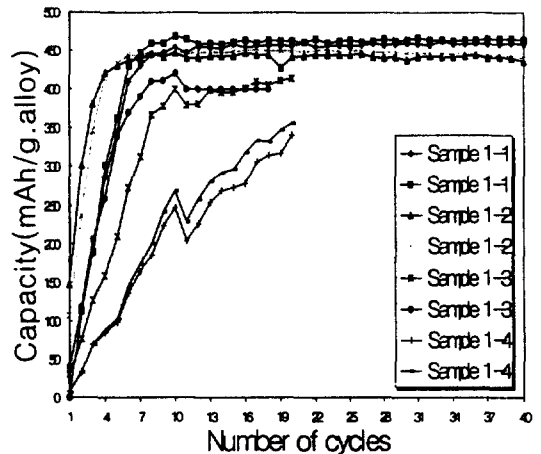


Fig. 6 Variations of electrode capacities with amount of Ad-addition in $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$ alloy

밀도가 증가하더라도 방전용량의 변화가 그리 크지 않았다. 이는 은을 첨가한 합금의 경우 은을 첨가하지 않은 합금에 비해 고속 충·방전에 유리하다는 것을 보여준다.

또한 $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}Fe_{0.1}$ 조성의 합금에

은을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 총.방전 사이클에 따른 방전용량의 변화를 나타낸 Fig. 5에서는 원조성의 합금이 활성화 속도가 빠른 관계로 활성화속도의 개선의 효과는 나타나지 않았지만 방전용량이 크게 증가하였다.

그러나 Fig. 6에서처럼 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$ 조성의 합금에 은의 첨가량을 0.16 wt%, 0.32 wt% 까지 증가시켜 합금을 제조한 경우 활성화 속도 및 방전용량이 급격히 감소하여 은의 첨가량이 과도하면 오히려 저해효과가 나타남을 알 수 있다.

4. 결론

$Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.4}$ 조성의 합금에 은을 소량 첨가한 경우 활성화 특성이 개선되었고 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}Cr_{0.1}$ 조성의 합금에 은을 소량 첨가한 경우 활성화 속도의 증가는 물론 방전용량도 증가하였다. 이들 은이 첨가된 합금의 경우 총.방전 전류 밀도를 증가시켜 실험을 행하여도 방전용량의 감소가 거의 없었다. 또한 $Zr_{0.6}Ti_{0.4}V_{0.4}Ni_{1.2}Mn_{0.3}Fe_{0.1}$ 조성의 합금에 은을 첨가한 경우 원 합금이 활성화속도가 양호한 관계로 활성화 속도의 개선은 적었지만 방전용량이 크게 증가하였다. 이러한 소량의 은 첨가에 의한 합금의 특성 변화에 대한 원인은 아직 밝혀지지 않았다.

이 논문은 1997년도 한국학술진흥재단의 박사후 연수과정 연수비 지원에 의하여 연구되었습니다.

5. 참고문헌

1. B. K. Zitos, 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) 452-458.
4. F. J. Liu, G. Sandrock and S. Suda, *J. Alloys and Comp.*, 190(1992) 57.
5. F. J. Liu and S. Suda, *J. Alloys Comp.*, 232(1995) 212.
6. A. Zuttel, F. Meli and L. Schlapbach, *J. Alloys and Comp.*, 209(1994) 99.
7. C. N. Park and R. Kirchheim, "A Simple Methode of Electroless Copper Plating for the Preparation of Metal Hydride Electrodes", *J. Alloys and Comp.*, 182:321-330(1992)
8. 한동수, 최진, 장민호, 최승준, 박충년, (Mm) Ni₅계 수소저장합금의 전극특성, *한국 수소에너지학회지*, 6, 1(1993)