

Zr-V계 Laves상 수소저장합금의 전기화학적 성질

박찬교 · 조태환

단국대학교 공학대학 공업화학과
충남 천안시 안서동 29, 330-714

Electrochemical Properties of Laves Phase Zr-V System Hydrogen Absorbing Alloys

Chan-kyo Park, Tae-hwan Cho

Dept of Chemical Technology Dankook University
Ansea-dong 29, Chonan, Chungnam, Korea 330-714

요 약

Laves상 ZrV_2 합금은 다량의 수소를 저장하지만 수소와의 결합력이 강하여 Ni-MH전지의 전극으로는 부적당하다. 전극에 응용하기 위해 ZrV_2 합금중의 V의 일부를 Ni로 치환하여 수소와의 결합력을 약하게 하였다. 이와 같은 Zr-V-Ni계 합금에 대해 전기화학적 성질, 전극의 평형전위로부터 합금중의 수소의 열역학적성질 및 2차전지전극에의 응용가능성을 조사하였다.

Abstract

The Zr-based Laves phase, ZrV_2 hydrogen storage alloy is not suited for the electrode of Ni-MH battery, because the binding strength of that with hydrogen is too strong

although the storage capacity is high. For an application to electrode a part of V in alloys is substituted with Ni to make weaken the binding strength. The electrochemical and thermodynamic properties of Zr-V-Ni system alloys are investigated from the equilibrium potential and studied the possibility for the application to the rechargeable battery electrode.

1. 서론

현재 실용화 되고있는 2차전지로는 니카드전지(Ni-Cd battery), 리튬전지, 납축전지등이 있다. 현재 사용되고 있는 리튬전지는 성능은 비교적 우수한 편이나 값이 비싸고 대용량전지의 제조가 곤란하여 사용용도가 제한되어있으며, 납축전지와 니카드전지는 납과 카드뮴등 중금속을 함유하고 있어서 환경오염을 일으키는 원인이 되기 때문에 점차 사용이 규제되고 있다.

기존의 전지를 대체할 2차전지의 연구중 니카드전지의 음극으로 사용되는 Cd전극대신 수소저장합금(hydrogen storage alloy)을 이용하여 고에너지밀도, 저공해의 2차전지인 니켈-금속수소화물(metal hydride (MH)) 전지가 개발되었다.¹⁻⁵⁾ Ni-MH전지는 환경오염성의 위험이 적으며 에너지밀도가 니카드전지의 1.5~2배이며⁶⁾, 방전전압이 니카드전지와 유사하고 기억효과(memory effect)가 없는⁶⁾ 특성 이외에도 많은 장점을 갖고 있다. 이러한 여러 장점 때문에 Ni-MH 전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Ni-MH 전지에 이용하는 수소저장합금으로는 AB₅형(rare-earth system alloy)^{1,9-10)}, AB형(titanium system alloy)⁷⁻⁸⁾, AB₂형(Laves phase alloy)¹¹⁻¹²⁾ 합금들이 있다.

그런데 전지에 응용하기위한 합금재료는 활성물인 수소가 고밀도로 저장되며, 합금중에 저장된 수소를 원활히 방전시키기 위해서는 합금중의 수소확산속도가 커야하므로 저장된 수소가 열역학적

으로 적당히 불안정해야 한다.

합금중의 수소가 너무 안정할 경우 수소의 확산에 대한 활성화 에너지가 커, 정상적인 방전이 곤란하다고 생각된다.

D. Shaltie¹³⁾에 의하면 Laves상 ZrV₂는 수소가 스중에서 다량의 수소(ZrV₂H_{5.5})를 저장한다고 보고되었으나 수소와의 결합력이 강하여¹⁴⁾ 전지전극으로는 부적당하다.

본 연구에서는 Ni-MH 전지의 음극으로서 수소저장량이 큰 ZrV₂계를 선택하여 V의 일부를 Ni로 치환하므로 수소와의 결합력이 약해지도록 시도하였다.

이와같은 Zr-V-Ni계 합금에 대해 전극의 방전특성을 평가함과 동시에 저장수소량 및 전극의 평형전위로부터 합금중 수소의 열역학적량을 검토하였다.

2. 실험 방법

전극으로 사용한 합금은 ZrV₂의 V을 Ni로 치환한 Zr(V₁-XNiX)₂계이다. 단체금속을 조성에 맞추어 평량하여 아세톤으로 잘 세정하였다. 지르코니움(日本鉱業(株), 순도 99.6%이상), 바나듐(Leico사, 순도 99.7%), 니켈(Inco사, 순도 99.8%)을 사용하였으며 알콘분위기하에서 아크용해법으로 제조하였다. 합금을 6~8mm정도의 입자로 분쇄하여, 1기압하에서 수소화한후 -400mesh 크기로 분쇄하여 원반형 pellet를 가압성형하고 900℃에서 소결하여 전극을 만들었다. Fig. 1에 합금전

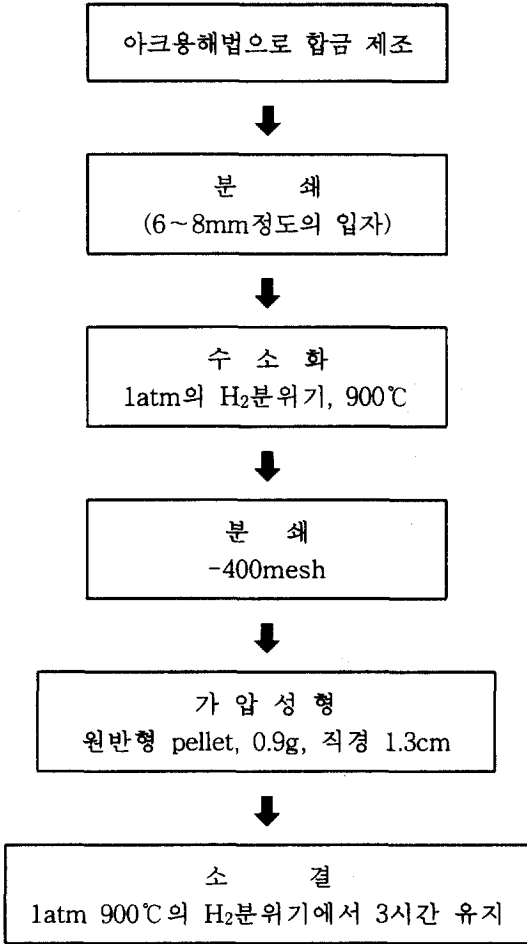


Fig. 1 Fabrication steps of alloy electrodes

극제조에 대한 개략도를 나타내었다.

전극은 6M KOH 전해액 중에서 니켈판을 대극으로 전류밀도 $3\sim 10\text{mAcm}^{-2}$ 로 전해수소화하여 수소저장량을 측정하였다. 저장량은 충전중에 발생한 수소가스를 가스뷰렛에 포집하여 공급한 전전기량에서 가스발생에 소비한 전기량을 제하고 계산하였다. 충전과 같은 전류밀도로 충전방전을 반복하여 전극을 활성화시켜 최대방전용량을 구하였다. 참조전극으로는 Hg/HgO 전극을 사용하고 방전종료전위는 -0.75V 로 하였다.

한편, 활성화된 전극에 대해 1M KOH 전해액 중에서 평형전위의 온도의존성(268.15~298.5K)을 구하여 수소화에 따른 부분몰엔탈피 및 엔트로피 변화량을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 cathode 분극

Fig. 2는 초기 전해수소화된 전극의 cathode 분극특성을 나타내고 있다.

cathode 분극시 흐르는 전류밀도는 전해수소화에 대한 활성을 나타낸다. 즉 이값이 클수록 활성이 높는데 Ni의 치환량이 많을수록 cathode 전류밀도가 크며 Ni의 치환에 의해 전해수소화에 대한 활성이 향상된 것을 나타내고 있다.

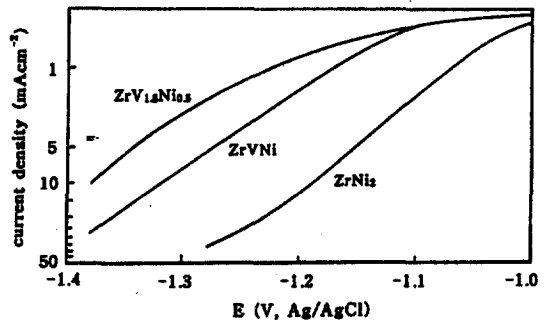


Fig. 2 Cathodic polarization curves of $\text{Zr}(\text{V}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ alloy electrodes (2000 S/V)

3-2 전해수소화에 의한 전기화학적 성질

Fig. 3에 각 합금전극의 전해수소화에 따른 충전용량의 결과를 나타내었다. $\text{Zr}(\text{V}_{1-x}\text{Ni}_x)_2$ 계에서 Ni 치환량의 증가에 따라 충전용량은 감소하는 경향이 있다. 특히 $x < 0.25$ 와 $x > 0.70$ 의 Ni 조성영역에서 급격한 감소를 보였고, $0.25 \leq x \leq 0.70$ 의 Ni

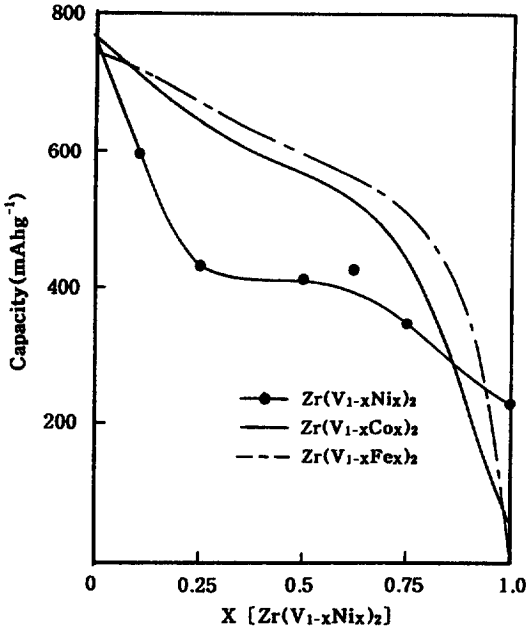


Fig. 3 Charged hydrogen capacities for $Zr(V_{1-x}Ni_x)_2$ alloys

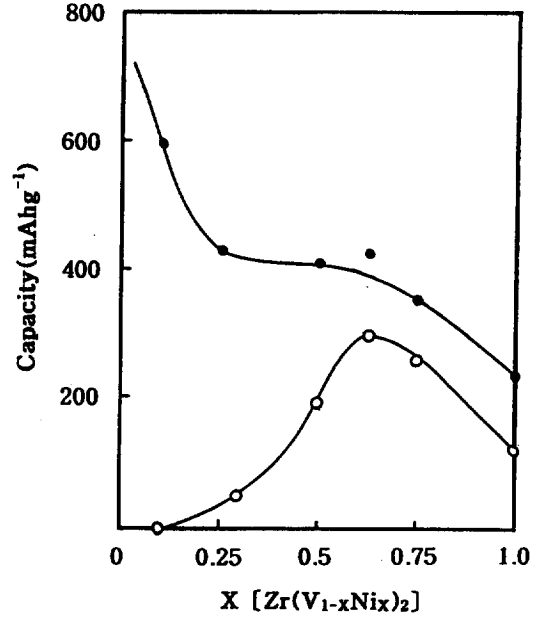


Fig. 4 Charged(●) and discharged(○) hydrogen capacities for $Zr(V_{1-x}Ni_x)_2$ alloys

Table 1 Discharge capacities, charged hydrogen contents and discharge-available efficiencies of hydrogen (D.E.H) of $Zr(V_{1-x}Ni_x)_2$ alloy electrodes

$X[Zr(V_{1-x}Ni_x)_2]$	Discharge ($mAhg^{-1}$)	Charge H (H / M)	D.E.H (%)
0.1	3	1.44	0.5
0.25	54	1.06	12.5
0.5	96	1.03	23.2
0.65	308	1.07	72.6
0.75	248	0.92	70.8
1.0	122	0.59	53.0

조성영역에서는 거의 같은 충전용량을 보였다. Ni의 치환량증가에 따른 충전용량 감소의 경향은 기상중에서 $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$ 및 $Zr(V_{1-x}Co_x)_2$ 계의 수소저장량 변화와 유사하다.¹⁶⁾

Table 1에 각 합금전극의 방전용량, 저장수소량, 방전율(저장수소량에 대한 방전가능한 수소의 비율)의 결과를 나타냈다. 방전용량은 충전용량과 반대로 Ni 치환량의 증가에 따라 증가하는 경향을 보이면서 Ni 치환량 $x=0.65$ 에서 최대 방전용량 $308mAhg^{-1}$ 을 나타내었으며 $x>0.65$ 조성에서는 충전용량이 감소하는 경향과 동일하게 방전용량도 감소함을 나타냈다.

Fig. 4는 충전용량과 방전용량 변화를 나타낸 그림으로 Ni 치환량 $x=0.65$ 조성에서 저장수소량(H/M)은 1.07, 방전율은 72.6%이었다.

Laves상의 ZrV_2 는 수소가스중에서 다량의 수소($ZrV_2H_{5.5}$)를 저장하나 방전용량이 작은 이유중

Table 2 Temperature dependence of discharge potential for Zr(V_{0.35}Ni_{0.65})₂ alloy electrode

Temperature (K)	268.15	277.95	279.15	288.15	289.85	297.15	298.15
E (V)	-0.8352	-0.8383	-0.8387	-0.8417	-0.8424	-0.8450	-0.8451

의 하나가 합금과 수소와의 결합력이 강함점이다.

즉, ZrV₂가 수소조성 H/M=0.4에서 $\Delta H^\circ = -79.7\text{kJ} \cdot \text{molH}_2^{-1}$ 이다.¹⁴⁾

본 실험에서 방전율이 제일 좋은 Zr(V_{0.35}Ni_{0.65})₂ 합금에 대해 수소-수소간 반발효과가 비교적 작은 수소조성 H/M=0.4에서 평형전위의 온도의존성을 조사하여(Table 2), 수소화에 따른 부분몰엔탈피 및 엔트로피 변화량을 구하였다.¹⁵⁾

그 결과 $\Delta H^\circ = -58.34\text{kJ molH}_2^{-1}$, $\Delta S^\circ = -143.44\text{J molH}_2^{-1}\text{K}^{-1}$, $\Delta G^\circ (298.15\text{K}) = -15.57\text{kJ molH}_2^{-1}$, 평형압 = $1.87 \times 10^{-3}\text{atm}$ 이었다.

ZrV₂의 V를 Ni로 치환하므로 방전가능하게 된 것은, 수소의 부분몰엔탈피가 현저하게 증가하므로 합금과 수소와의 결합력의 저하와 함께 합금 중의 수소 확산에 대한 활성화 에너지가 감소했다고 사려된다.

4. 결 론

Zr(V_{1-x}Ni_x)₂계 수소저장합금에 대해 전기화학 적성질을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) ZrV₂계 합금의 V의 일부를 Ni로 치환하므로 방전가능함을 알았다.
- (2) Ni 치환량의 증가와 함께 충전용량은 감소 하였으나, 반대로 방전율은 증가하였으며 Ni 치환량 $x > 0.70$ 조성에서는 방전량이 감소하였다.

(3) Zr(V_{0.35}Ni_{0.65})₂의 부분몰 엔탈피가 ZrV₂의 부분몰엔탈피보다 현저히 증가하였다.

(4) Zr(V_{0.35}Ni_{0.65})₂의 방전율이 72.6%로 방전 불가능한 수소가 27.4%가 됨을 알았다. 방전 불가능한 수소를 방전시키기 위해서는 부분몰 엔탈피를 증가시켜 합금-수소간에 결합력을 저하시키는 시도가 검토되어야할 과제이다.

후 기

본 연구는 1996년도 단국대학교의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. H. H. Ewe, E. W. Justi and K. Stephen, Energy Conversion, 13, 109(1973)
2. S. Wakao and Y. Yonemura, J. Less-Common Metals, 89, 481(1983)
3. H. Tamura, C. Iwakura and T. Kitamura, J. Less-Common Metals, 89, 567(1983)
4. S. Wakao, H. Sawa, and J. Furukawa, J. Less-Common Metals, 172-174, 1219(1991)
5. A. H. Boonstra, T. N. M. Bernards and G. J. M. Lippits, J. Less-Common Metals, 159, 327(1990)
6. T. Sakai, H. Miyamura, N. kuriyama, A.

- Kato, K. Oguro and H. Ishikawa, J. Electrochem. Soc., 137(3), 795(1990)
7. E. W. Justi, H. H. Ewe, A. W. Kalberlah, N. M. Saridakis and M. H. Scheafer, Energy Conversion, 10, 183(1970)
8. M. A. Guhtjahr, H. Buchner, K. D. Beccu and H. Saufferer, Power Sources, Vol. 4, 79(1973)
9. H. F. Bittner and C. C. Badcock, J. Electrochem. Soc., 130, No. 5, 193C(1983)
10. 神田 基, 佐藤 優治, 佐々木 邦彦, 鶴田 慎司, 光安 清志, 第27回電池討論會講演要旨集, p. 91(1986)
11. 澤 春夫, 若尾 慎二郎, 古川 淳, 電氣化學, 58, 862(1990)
12. S. Wakao, H. Sawa, H. Nakano, S. Chubachi and M. Abe, J. Less-Common Metals, 131, 311(1987)
13. D. Shaltiel, I. Jacob and D. Davidov, J. Less-Common Metals, 53, 117(1977)
14. A. Pebler and E. A. Gulbransen, Trans. Metall. Soc. AIME, 239, 1593(1967)
15. 최원경, 조태환, 한국수소에너지, vol. 7, 1, 63(1996)
16. I. Jacob, D. Shaltiel, D. Davidov and I. Miloslavski, Solid State Commun., 23, 669(1977)