

연료전지의 수소저장용 마그네슘계 합금의 기계적 분쇄 반응에 의한 수소화 특성 평가

(Hydrogenation Study of Mg-based Alloys by Mechanical Grinding Reaction for Hydrogen Storage of Fuel Cell)

김호성* · 서희석 · 차재상

(Ho-Sung Kim · Hee-Seok Suh · Jae-Sang Cha)

요 약

Mg₂Ni 합금 및 Mg₂Ni와 카본 혼합물 입자의 수소저장 특성에 대한 기계적 분쇄(MG, Mechanical Grinding) 처리 효과를 고온 가스상의 PCT 측정 및 전기화학적 마이크로 전극 측정법 등에 의해 검토되었다. PCT 측정은 약 300[°C]의 고온에서 실시되었으며 전기화학적 실험은 카본-섬유로 구성된 마이크로 전극을 1M KOH 수용액 속에서 조정자를 사용하여 MG 처리한 합금 단일입자에 접촉시켰다. 그 결과 Mg₂Ni 합금과 카본 혼합물 입자의 경우 가스상에서 수소 해리압이 감소하고 상온에서 전기화학적 수소화 특성이 크게 개선되었다. 이것은 기계적 분쇄(MG) 작용에 의한 합금의 미세화 및 나노화에 기인한다고 판단된다. 즉 고온 가스상의 PCT 측정 결과 수소 해리압이 MG 처리에 의해 0.55[MPa]에서 0.42[MPa]로 감소하였으며 동일 샘플 입자에 대해 마이크로 전극에 의한 평가에서도 수소화 피크가 보다 분명하게 관찰되었다.

Abstract

The effects of mechanical grinding(MG) treatment on the hydrogen storage of Mg₂Ni alloy and Mg₂Ni composite alloy(Mg₂Ni+graphite) were investigated by pressure-composition-temperature(PCT) measurement, the micro-electrode technique of electrochemistry and etc, in which PCT was measured at high temperature(around 300[°C]) of gas phase and a carbon-filament micro-electrode for electrochemical evaluation was manipulated to make electrical contact with the particle in 1M KOH aqueous solution. It was found that the hydrogenation properties of Mg₂Ni and graphite composite particle were greatly improved by the mechanical grinding treatment by which the Mg₂Ni and graphite composite alloys could be changed into microstructure and nano-level particles. namely; the hydrogen dissociation pressure of PCT measurement was decreased from 0.55[MPa] to 0.42[MPa] and hydrogenation peaks by micro-electrode were also observed more clearly on the same sample.

Key Words : Ni-MH battery, Mg₂Ni based, Hydrogen Storage Alloy, Single Spherical Particle, Microelectrode

* 주저자 : 한국생산기술연구원 광주연구센터 광·에너지팀

Tel : 062-6006-280, Fax : 062-6006-179, E-mail : hosung42@kitech.re.kr

접수일자 : 2006년 4월 3일, 1차심사 : 2006년 4월 11일, 심사완료 : 2006년 5월 3일

1. 서 론

최근 cellular phone, lap-top computer, camcorder 등 portable device에 탑재 할 수 있는 2차 전지 및 연료전지용 고용량 수소저장에 대해 소비자의 요구가 급격히 증가하는 추세에 있다. 니켈-수소전지는 기존의 Ni-Cd 및 연축전지에 비해 에너지 밀도가 높고 친환경적으로 여러 가지 장점을 가지고 있기 때문에 이러한 전자기기용 2차전지의 부극 소재 및 연료전지의 수소저장 매체로서 상당한 매력을 가지고 있다. 그러나 친환경 수소 연료전지 자동차와 같은 시스템에서는 새로운 2차 전지 및 수소저장 매체로서 보다 고성능의 수소저장합금 특성이 요구되고 있다.

Mg₂Ni계 합금은 니켈수소전지의 부극용량을 증가시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. Mg₂Ni계 합금의 수소화물은 이론적으로 Mg₂NiH₄이며 이것은 약 3.6[w.t%]의 흡장에 해당하며 단위중량당 에너지 밀도는 약 1,000[mAh/g]이다[1,2]. 이것은 LaNi₅H₆의 1.4[w.t%](372[mAh/g]) 및 TiFeH₉의 1.9[w.t%](536[mAh/g])에 비교하면 약 2배 이상의 값이다[3]. 그러나 Mg₂Ni 합금의 수소화 반응은 0.1[MPa]에서 약 200~300[°C]의 고온을 요구하기 때문에 전지용 재료로서의 실용화에는 미치지 못하는 실정이다. 이러한 Mg₂Ni 합금의 속도론적 문제를 개선하기 위해서 상당히 많은 연구가 진행되어 왔지만 그 대부분은 가스 계에서 수행되어 왔으며 전기화학적 검토는 다음과 같이 3개의 분야로 구별된다. i) 금속피복에 의한 표면 개질[4], ii) 합금 벌크에 대한 탄소소 첨가[5], iii) 기계적 분쇄에 의한 비정질화[6]이다. 최근 Iwakura[7] 등은 Mg₂Ni 합금에 Ni 분말을 가해 기계적 분쇄(MG, Mechanical Grinding)를 실시한 결과, 이 합금의 전기화학적 특성이 크게 개선되어 실온에서 약 1,000[mAh/g] 정도의 높은 방전 용량이 얻어진다고 보고하고 있다. 특히 기계적 분쇄 반응(MG)에서는 교반 볼이 원료 분말에 충돌을 반복하므로 혼합된 분말이 서로 충격력을 주어 주조되고 압연되어 새롭게 합금화 된다. 이때 각 분말을 구성하는 금속의 결정구조도 차례로 붕괴되어 미세한 결정이 되거나 결정이 파괴되어 비정질로 변하게 된다고

보고되고 있다[7-9]. 이와 같이 기계적 분쇄반응(MG)에 의해 제조된 합금은 상당히 미세하고 나노 구조를 가지고 있기 때문에 이러한 MG 처리 방법을 Mg₂Ni 합금 분말에 적용 할 경우 수소화 특성이 크게 향상 될 것으로 기대한다.

본 연구에서는 실온에서 Mg₂Ni 합금의 수소화 특성을 개선하기 위해 Mg₂Ni 수소흡장합금에 대해 기계적 분쇄(MG, Mechanical Grinding)를 실시하였으며, 마이크로 전극을 사용 한 전기화학적 특성을 중심으로 특성을 평가하였다.

2. 실험

직경 1[mm]의 Mg₂Ni 합금입자(일본중화학공업, JMC)를 기계적으로 분쇄하여 입경 50[μm]이하로 준비하고, 분쇄전의 Mg₂Ni 합금과 Graphite를 중량비로 약 5 : 1로 혼합 한 각각의 샘플을 지르코니아 볼과 함께 지르코니아 용기에 넣고 유성형 불밀(Fritsch Pulverisette 5)을 사용하여 실온에서 5시간 정도 반응성 MG 처리를 실시하였다. 회전속도는 300[rpm]으로 고정하였으며 MG 처리는 Ar 분위기에서 실시하여 표면의 산화를 최소화 하도록 하였다.

불밀에 의해 얻어진 시료의 수소흡장 특성 및 미세구조는 PCT 측정장치(레스카), 분말 X선 회절 측정 XRD(Shimadzu, CuK-α), SEM(JSM, 5310LL)에 의해 평가 했다. PCT 측정 장치에서는 약 0.5[g]의 시료를 272[°C], 0.5~3[MPa] 정도의 압력으로 수소흡장 및 방출(2~3회)을 실시하고 활성화 시킨 후에 300[°C]에서 PCT 측정을 실시하였다. 분말 X선 회절 측정은 MG 전과 MG 3시간 및 5시간 후의 샘플에 대해 측정을 수행하였다. 또한 SEM에서는 MG 실시 수행전 및 MG 5시간 후의 시료에 대해 입자 상태를 관찰하였다.

마이크로 전극 실험을 하는데 MG 처리한 수소흡장합금 입자는 약 2~10[μm]로 미세하기 때문에 소형 압축기를 사용하여 시트상태로 제작하여 직경 200[μm] 수준으로 준비하였다. 입자 상태의 수소저장합금은 측정 전에 질소 분위기에서 0.1M HCl로 전처리를 실시한 후 증류수로 세정하여 건조를 실시하였다.

단일입자 측정에 사용되는 입자의 정밀한 크기는 마이크로메타 접안렌즈가 부착된 광학 현미경으로 결정했다. 단일입자의 중량은 전기화학적 측정을 수행하기 전에 마이크로 천칭에 의해 계량하였다. 입자의 전기화학 측정은 기 발표한 논문과 동일한 방법으로 실시하였다[10]. 즉 직경 10[μm]의 카본파이버는 background 전류를 최소화하기 위해 Teflon Film(Cytop, Aashi Glass)으로 코팅하고 마이크로 디스크 형태로 절단하였다. 전극 셀은 상온에서 3극식의 개방전극을 사용하였으며, 대극에는 Pt Coil, 참조 전극에는 Hg/HgO가 각각 사용 되었으며 전기화학 측정에 사용된 장치로서 Potentiostat-Galvanostat(Hokuto Denko, HAB-501)에 의해 전위를 제어하고, x-y recorder(Graphtec model WX1000)을 사용하여 전류(또는 전위) 응답을 기록했다. 마이크로 전극은 X-Y-Z 미세조정자로 고정되고 입체현미경하에서 위치조정자를 조정하여 1M KOH 수용액 중에서 단일입자에 접촉 시킨다.

3. 결과와 고찰

Fig. 1은 MG 처리 전후의 Mg₂Ni 그리고 Mg₂Ni와 카본 혼합물의 P-C-T(평형압-조성-등온선) 특성을 보여준다. MG 처리전의 Mg₂Ni 합금(입경 < 50[μm])은 플라토-해리압력 0.55[MPa]과 0.30[MPa]의 2 단계로 나타나고 전체 수소 함유율은 4.2[wt%]이다. 수소가 α상-Mg₂Ni로 고용 될 때 낮은 플라토는 Mg, 높은 플라토는 Mg₂Ni에 의한 것으로 판단된다. 그러나 MG 처리 한 경우는 Mg₂Ni 합금의 플라토-해리압력과 수소함유율은 거의 동일하지만 MG 효과에 의한 수소흡장 방출의 초기 단계에서 kinetic 특성이 약간 개선되었다. 또한 Mg₂Ni와 카본의 혼합물은 플라토-해리압이 0.41[MPa](300[°C]) 정도로 낮으며 수소흡방출의 초기단계에서 kinetic 특성이 상당히 개선되었다. 그러나 Mg₂Ni와 카본 혼합물의 수소함유율은 Mg₂Ni 합금에 비해 다소 감소하여 3.2[wt%] 정도가 되었다. 이것은 샘플 시료중의 수소를 흡장하지 않은 카본(Graphite)의 중량비에 기인한다고 판단된다.

Fig. 2는 MG 처리 전후의 분말 X선 회절 분석 결

과를 나타낸다. 모든 합금에 대해 회절 피크 위치의 변화는 크게 관찰되지 않았지만 3시간 MG 처리 후에 시료 피크의 강도는 약간 낮고 회절 폭이 넓은 곡선이 얻어진다. 이것은 반응성 MG 처리에 동반하여 결정립 영역의 체적 분율은 감소하지만 반대로 결정 입계의 체적분율은 증대하는 현상에 기인한다고 추정된다.

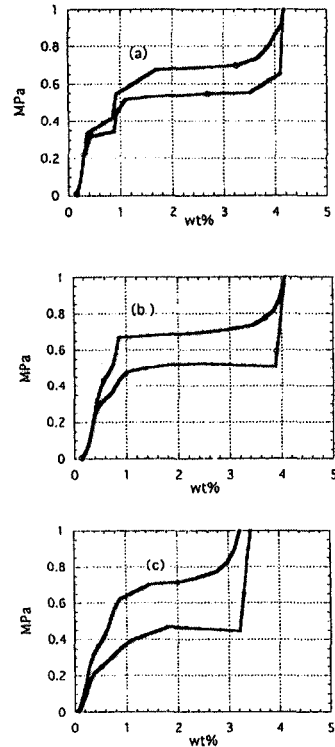


그림 1. PCT 곡선 (a) MG처리 실시전의 Mg₂Ni (b) MG 처리 5시간후 Mg₂Ni, (c) MG처리 5시간후 Mg₂Ni+카본

Fig. 1. P-C-T curve (a) before MG for Mg₂Ni, (b) after MG(5hrs) for Mg₂Ni, (c) after MG(5hrs) for Mg₂Ni and Carbon

Fig. 3은 모든 합금에 대한 MG 처리 실시전 및 MG 처리 5시간 경과후의 시료 표면의 SEM 관찰을 나타낸다. 그림과 같이 Mg₂Ni와 카본 혼합물의 경우 출발물질인 Mg₂Ni 분말(<50[μm])과 비교하면 직경 2~4[μm]으로 매우 미세화된 것으로 확인 할 수 있다. 그리고 MG 처리를 실시한 Mg₂Ni 합금은 큰 입자와 작은 입자가 혼합 해 있음을 알 수 있다. 이것

은 MG 처리를 실시할 때 시료가 지르코니아 용기의 벽에 압착되어 MG 처리의 효과가 감소 한 것으로 판단된다.

변하지 않았다고 생각된다. Fig. 4 (c)는 Mg_2Ni 와 카본 혼합물 입자에 대한 CV 결과를 보여 준다. 그럼으로부터 알 수 있듯이 동일한 주사속도 ($1[mV/s]$)에서 $LaNi_5$ 합금 입자와 비교하여 수소화가 느리고

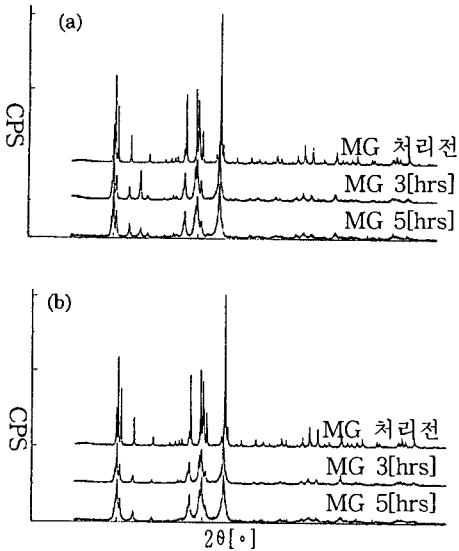


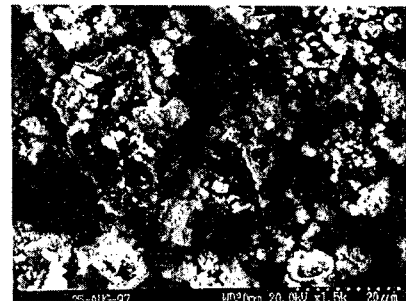
그림 2. MG 처리 전후의 분말 X선 회절 분석
(a) Mg_2Ni + 카본 합금, (b) Mg_2Ni 합금
Fig. 2. XRD analysis for (a) Mg_2Ni and Carbon, (b) Mg_2Ni alloy by MG

Mg_2Ni 합금 및 Mg_2Ni 와 카본 혼합물 입자에 대해 마이크로 전극 측정법에 의해 전기화학적 평가를 수행하였다. 그리고 본 실험에 앞서 전형적인 수소저장 합금 입자인 $LaNi_5$ 합금입자를 사용해서 참조전극과 실험장치 등을 점검하였다. Fig. 4 (a)는 $LaNi_5$ 합금 입자(직경 $200[\mu m]$)에 대한 CV(Cyclic Voltam-mogram) 실험 결과로서 $1[mV/s]$ 로 실시되었다. 그림에서 알 수 있듯이 약 $-0.7\sim-0.8[V]$ 부근에서 전형적인 $LaNi_5$ 합금입자의 수소산화 피크가 얻어졌다.

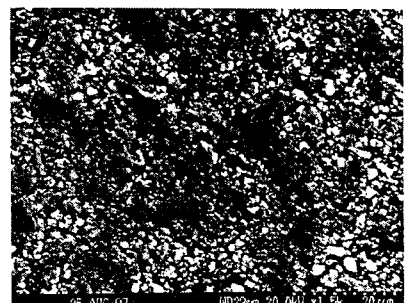
$LaNi_5$ 합금 입자는 비교적 빠른 속도로 전기화학적 수소의 흡장 및 방출을 검토하는 것이 가능하였으며 금속 본래의 거동 결과가 얻어졌다. Fig. 4 (b)는 MG 처리한 Mg_2Ni 합금 입자에 대한 CV 결과를 보여준다. 그럼으로부터 알 수 있듯이 $LaNi_5$ 합금의 경우와 동일한 주사속도에서 거의 수소화 반응이 일어나지 않았다. 이러한 결과로부터 Mg_2Ni 합금만으로는 MG 처리를 실시해도 합금 본래 특성이 거의



(a)



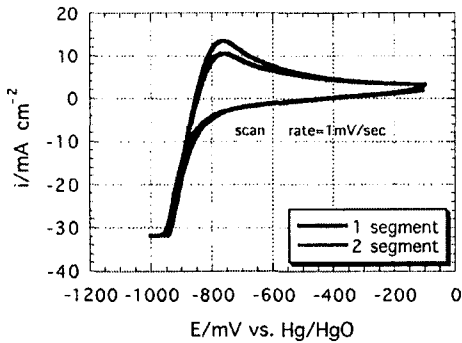
(b)



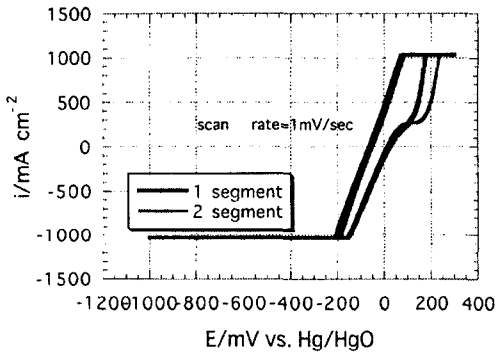
(c)

그림 3. SEM에 의한 표면 관찰 (a) 초기의 Mg_2Ni 합금($<50[\mu m]$), (b) MG 처리 5시간 후의 Mg_2Ni , (c) MG 처리 5시간 후의 Mg_2Ni +카본

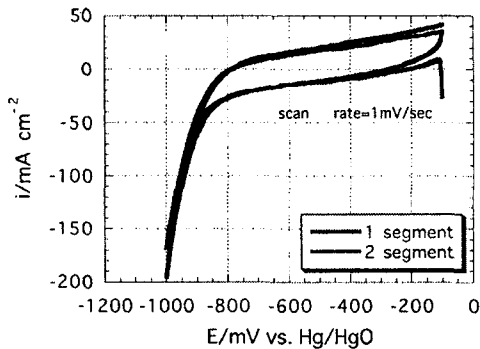
Fig. 3. SEM analysis for (a) starting material Mg_2Ni alloy($<50[\mu m]$), (b) Mg_2Ni and Carbon by MG(5hrs), (c) Mg_2Ni alloy by MG (5hrs))



(a)



(b)



(c)

그림 4. 1M KOH 용액에서 (a) LaNi₅ 합금 입자, (b) Mg₂Ni 합금 입자, (c) Mg₂Ni + 카본 혼합물 입자에 대한 순환전압 전류법 측정 결과
 Fig. 4. Cyclic Voltammograms for a single particle for (a) LaNi₅ alloy, (b) Mg₂Ni alloy, (c) Mg₂Ni and Carbon in 1M KOH solution

수소화 피크도 충분히 얻어지지 않았지만 Fig. 4의 결과와 비교해 보면, 다소 broad 하지만 상당히 수소화 반응이 진행된 것을 관찰할 수 있다. 이것은 전극이 성형 압착에 의한 시트 절편에 의해 제작되었기 때문에 전형적인 다공성 시트 전극의 특성으로서 두께 방향으로 전위분포가 생성되기 때문에 전극을 구성하는 각각의 입자 전체를 반응시키는데 보다 반응 속도가 느리게 되는 원인 중의 하나라고 판단된다.

4. 결 론

MG 처리를 실시한 Mg₂Ni 합금과 Mg₂Ni+ Carbon 혼합물에 대해 고온 기상에서의 PCT 측정 및 실온에서 마이크로 전극 측정법을 사용한 전기화학적 평가가 가능하였다. Mg₂Ni 합금의 경우 MG 처리의 효과가 별로 나타나지 않았다. 본 시료에 대한 상온에서의 전기화학적 평가 결과에서도 수소화 반응이 거의 일어나지 않았음을 확인할 수 있었으며 보다 효율적인 MG 처리 방법에 대한 연구가 요구되어진다. 그리고 Mg₂Ni와 카본 혼합물 입자에 대한 전기화학적 평가 및 PCT 특성 평가 결과 MG 처리에 의해 상당히 수소화 특성 개선이 관찰되었다. 즉 Mg₂Ni와 카본의 혼합물은 고온 기상상의 PCT 측정에 의해 수소 해리압이 0.55[MPa]에서 0.41[MPa] (300[°C]) 정도로 낮아졌으며 초기 단계에서 수소 흡방출의 Kinetic 특성이 매우 개선 되었다. 그리고 상온의 전기화학적인 평가에서도 기존의 AB₅계 합금에 비하여 다소 수소화 반응이 느리지만 기존 Mg₂Ni 합금에 비해 상당히 개선된 수소화 반응 특성을 보여주고 있다. 이와 같이 Mg₂Ni 합금에 Graphite를 복합화하여 MG 처리한 합금은 수소 해리압이 낮아져서 상온에서도 가역적인 수소산화 환원 반응특성이 나타나는 현상을 관찰할 수 있다. 그리고 향후 MG 처리의 시간 및 카본량의 의존성에 대한 연구를 지속한다면 Mg₂Ni계 수소저장합금의 수소화 특성이 보다 개선될 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구는 일본 동북대학 공학부 Isamu Uchida 교수님의 지도로 수행되었으며, 또한 연구에 많은 도움을 주신 여러분들에게 감사드립니다.

References

- [1] N. Cui, B. Luan, H. K. Liu, H.J.Zhao, S. X. Dou, J. Power Sources, 55 (1995).
- [2] T. Kohno, S. Tsuruta, M. Kanda, The 37th Battery Symp., (1996) 390.
- [3] J. C. Bolcich, A. A. Yawuy, H. L. Corso, H. A. Pertti and C. O Anala, Int. J. Hydrogen Energy, 19 (1994) 605-609.
- [4] J. L. Luo, N. Cui, J. Alloys and Comp., 264 (1998) 299-305.
- [5] W. Liu, H. Wu, Y. Lei, Q. Wang, J. Wu, J. Alloys and Comp., 261 (1997) 289-294.
- [6] Y. Q. Lei, Y. M. Wu, Q. M. Yang, J. Wu and Q. D. Wang, Z. Phys. Chem., 183, (1994) 379.
- [7] C. Iwakura, H. Inoue, S. G. Zhang, S. Nohara, J. Alloys and Comp., 270 (1998) 142-144.
- [8] J. Alloys and Compounds 415, (2006) 266-270.
- [9] J. Alloys and Compounds 356-357, (2006) 612-616.
- [10] Ho-Sung Kim, J. Korea Institute of illuminating and Electrical Installation Engineers Vol. 20, No.2, PP 24-28.

◆ 저자소개 ◆

김호성 (金昊星)

1962년 11월 21일생. 1988년 인하대학교 화학공학과 졸업. 1996년 금오공대 기계공학과 졸업(석사). 2000년 일본 東北대학교 대학원 응용화학과 졸업(박사). 1988년 ~1996년 (주)델코 선임연구원. 2000~2005년 삼성중합기술원 전문연구원. 2005년 5월~현재 한국생산기술연구원 수석연구원 재직중.

서희석 (徐熙錫)

1961년 6월 2일생. 1987년 성균관대 전기공학과 졸업. 1997년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 1989~1990년 금성 산전연구소 연구원. 1995년~현재 두원공과대학 자동화시스템과 부교수.

차재상 (車載祥)

1968년 1월 11일생. 1991년 성균관대학교 전기공학과 졸업. 1997년 성균관대학교 전기공학과 졸업(석사). 2000년 일본 동북대학교(東北大學校) 전자공학과 졸업(박사). 2000~2002년 한국전자통신연구원(ETRI) 선임연구원. 2002~2005년 서경대학교 정보통신공학과 교수. 2005년~현재 서울산업대학교 매체공학과 교수.