[논문] 수소에너지
J. of the Korean Hydrogen Energy Society
Vol. 10. No. 3(1999)

MgNi계 수소흡장합금의 충방전특성

오명학, 정원섭, 김인곤*

부산대학교 금속공학과, *동의대학교 신소재공학과

Charge-discharge Characteristic of the Mg-Ni Hydrogen Storage Alloy System

Myung-Hark Oh , Won-Sub Chung, In-Gon Kim*

Department of Metallurgical Engineering, Pusan National University
*Department of Advanced Materials Engineering, Dongeui University

Abstract

The charge-discharge characteristics of the Mg_2Ni-x wt.%Nd (x = 0~3) electrodes were investigated. The electrodes were prepared by the mechanical grinding of the induction-melted Mg_2Ni alloy powders with Ni and/or Nd using planetary ball mill apparatus.

The discharge capacity of the Mg_2Ni alloy increased with the increase in the nickel content. The electrode possessing 100 wt.% nickel powder showed the initial capacity of 760 mAh/g and the capacity decay with the cycle number was less than that of the 55 wt.% nickel powder. The Nd was added to this composition. It was found that the Mg_2Ni-100 wt.%Ni -0.2 wt.%Nd alloy showed an excellent charge-discharge cycle characteristics compared with the other reported Mg-Ni alloy system. The discharge capacity was 400 mAh/g after 70 cycles. Such an improved cycle life seems to be attributed to the improvement in the corrosion characteristics of the alloy. The anodic polarization curve of the Mg_2Ni-100 wt.%Ni-0.2 wt.%Nd alloy exhibited better passivating behavior than that of the Mg_2Ni-100 wt.%Ni.

1. 서론

최근 Mg-based 합금은 이론방전용량이 AB_5형인 $LaNi_5$나 AB_2형인 Zr-based Laves 상 합금보다 우수하기 때문에, Ni-MH 전지의 음극재료로서 큰 관심을 받고 있다. 또한, Mg-based 합금은 저가이고, 자연 중에 그 존재량이 풍부하다는 장점을 가지고 있다. 그러나, Ni-MH 전지로서 상용화에는 많은 문제들이 있다. 첫째, 가역적인 수소의 흡/방출에 필요한 활성화 에너지가 높기 때문에 그 반응이 250 ℃ 이상의 온도와 15 bar 이상의 수소압에서 일어나고[1,2] 둘째, 높은 표면 산화 특성으로 인해 전극 수명이 짧다는 치명적인 단점을 가지고 있다[3,4]. 이러한 단점들을 개선하기 위하여, 지금까지는 기계적 합금화법(mechanical alloying), mechanical grinding, 표면개질화법, 전극표면 코팅, 그리고 Mg의 부분 치환 등과 같은 방법들이 사용되었다.

L. Zaluski et al.[5] 과 Iwakura et al.[6]은 기계적 합금화법에 의해 제조된 비정질 Mg_2Ni가 상온에서 수소의 흡/방출이 가능하여, 800 mAh/g이라는 높은 방전용량을 얻을 수 있었다고 보고하였다. 또한, Kohno et al.[7] , Orimo et al.[8] 그리고 Iwakura et al.[2]는 표면개질화법(Ni첨가에 의한)에 의해 제조된 Mg_2Ni 합금의 수소 저장 용량뿐만 아니라 흡/방출 반응속도에서도 큰 향상을 보았다고 보고하였다. J. Chen et al.[9] 과 Kohno et al.[10] 등의 보고에 의하면, 3wt.% Co와 함께 ball milling 된 Mg_2Ni 전극은 긴 수명성(100 cycles에서, 약 380 mAh/g)을 나타냈으며, Mg을 전기음성도가 더 큰 Al과 Mn으로 부분 치환한 Mg_2Ni는 더 낮은 온도에서 쉽게 활성화되었다.

본 실험에서는, Mg 구조용 강에 Nd와 같은 희토류 원소를 첨가함으로써, 부식저항이 크게 증가되었다는 다른 연구자들의 연구를 바탕으로, 전극의 수명성 향상시키기 위해 Mg_2Ni에 미량의 Nd를 첨가하여 그 영향을 조사하였다.[11]

2. 실험 방법

전극재료는 아래의 (1), (2) 두 합금들로 제작되었다.

(1) Mg_2Ni-x wt.%Ni (x=0, 55 and 100) alloy

용융 제조된 크기 100~125 ㎛ Mg_2Ni 분말(Japan Metals & Chemical Co. Ltd.제품)을 두가지 서로 다른 양의 니켈 분말(140 ㎛이하)과 상온에서 유성형 볼밀로 190 rpm, 24시간 mechanical grinding 하였다. 스테인리스 볼은 직경 5 mm, 160 g(분말과의 비 1:40)이 사용되었다.

(2) Mg_2Ni-100 wt.%Ni-x wt.%Nd (x=0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, and 3) alloy

Mg_2Ni 질량에 대해 니켈의 양은 100 wt.%로 고정하고, Nd의 양은 0.1에서 3 wt.% 까지 첨가하였다. 이러한 혼합물들은 위와 동일한 방법으로 mechanical grinding 하였으며, 합금화 후, 이들의 화학조성은 ICP(inductively coupled plasma emission

spectrometer)분석에 의해 측정되었다.

Mechanical grinding으로부터 얻은 합금 powder는 전해구리 분말과 1:3 질량 비로 혼합(0.6 g)하여, 원판형 mold(직경 10 mm)에서 5분간 8 ton으로 가압하였다. 이러한 펠렛들은 니켈 망으로 싼 후, 니켈 선으로 spot welding 하였다. 그리고, 본 실험에서의 전극재료의 질량은 ball milling시 첨가한 Ni과 Nd을 뺀 순수한 Mg_2Ni에 대한 질량이므로, 펠렛(0.6 g)에서 순수한 Mg_2Ni의 질량은 0.075 g이다.

제작된 전극에 대한 cell은 three-compartment형태로서 cell의 중앙부에 수소저장합금을 두고, 양쪽 끝에 counter electrode인 백금 망을 두었다. 전해액으로는 6 M KOH 수용액을 사용하였다. 충/방전 cycle 실험에서 음극 전극은 200 mAh/g로 4시간 충전하였으며, 100 mAh/g로 Hg/HgO 기준전극에 대하여 -0.6 V까지 방전하였다. 충전 후, rest 시간은 10분으로 하였고, 온도는 30 ℃로 유지하였다.

고율방전실험은 200 mA/g로 4시간 충전하고, 10분간 휴지한 후에 50 mA로 -0.6 V까지 방전시켜 방전용량(C_{50})을 측정한다. 그리고 10분간 휴지 시킨 다음 5 mA로 재차 방전하여 방전용량(C_5)을 측정하고, 다시 10분간 휴지 시킨 후에 마지막으로 2 mA로 완전히 방전시켜 방전용량(C_2)을 측정한다. 이와 같이 측정한 방전용량을 식(1)에 대입하여 high-rate dischargeability(HRD)를 측정하였다.

$$HRD(\%) = \frac{C_{50}}{C_{50} + C_5 + C_2} \times 100 \qquad (1)$$

방전전류에 따른 방전용량측정실험에서의 방전전류밀도는 각각 2.5 mA, 25 mA, 100 mA, 250 mA, 500 mA로 하였다.

수소화반응에 대한 전극표면의 electrocatalytic activity는 교환전류밀도(J_o, exchange current density)를 측정함으로써 평가하였다. 전극을 완전히 방전시킨 상태에서 200 mA/g로 5분간 충전시킨 후 전극의 전위가 평형전위에 도달할 때까지 휴지시켰다. 그리고 나서 평형전위로부터 ±5 mA로 분극 시켜서 분극곡선을 얻었다. 이 분극곡선의 기울기를 구하여 식(2)로부터 교환전류밀도를 구하였다.

$$\eta = \frac{RT}{nFJ_o} J \qquad (2)$$

여기서, η는 과전압, n은 반응에 관여하는 전자의 수, J는 전류밀도, J_o는 교환전류밀도이다. anodic polarization 실험은 -1.6 V에서 -0.2 V까지, scan rate는 1 mV/s로 하였다.

충/방전 실험, 고율방전 특성, 방전전류에 따른 방전용량측정, 교환전류밀도와 anodic polarization 실험은 Maccor 4000과 EG & GM273으로 측정하였다. 전극의 결정구조와 내부사진은 XRD와 SEM(scanning electron microscope)을 통해 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 ball milling 후, 두 종류 합금들의 ICP조성 분석을 나타내고 있다.

Table 1. ICP Composition analysis(wt.%) of the Mg_2Ni-100 wt.%Ni-x wt.% (x=0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, and 3)

Samples	Composition		Mg	Ni	Nd
0%Nd	Mg_2Ni-100wt.%Ni-0wt.%Nd	target	22.75	77.25	.
		ICP	22.73	77.27	.
0.1%Nd	Mg_2Ni-100wt.%Ni-0.1wt.%Nd	target	22.74	77.21	0.05
		ICP	22.87	77.08	0.05
0.2%Nd	Mg_2Ni-100wt.%Ni-0.2wt.%Nd	target	22.73	77.17	0.10
		ICP	22.82	77.07	0.10
0.5%Nd	Mg_2Ni-100wt.%Ni-0.5wt.%Nd	target	22.69	77.06	0.25
		ICP	22.96	76.82	0.22
1%Nd	Mg_2Ni-100wt.%Ni-1wt.%Nd	target	22.64	76.86	0.50
		ICP	23.01	76.52	0.47
3%Nd	Mg_2Ni-100wt.%Ni-3wt.%Nd	target	22.41	76.11	1.48
		ICP	22.85	75.71	1.44

이 샘플들의 조성은 목적조성과 대체적으로 잘 일치하고 있으며, 따라서 mechanical grinding 후, Nd가 편석되지 않고 잘 분포해 있다는 것을 확인하였다.

Fig. 1에서는 induction melting된 합금, 이 합금을 ball milling 처리한 것, 그리고 Ni 분말을 첨가하여 ball milling처리하여 제작한 4가지 합금전극의 방전용량을 보여주고 있다. Induction melting된 합금의 경우 방전용량이 약 10 mAh/g으로 매우 낮은 반면에, ball milling하게 되면 초기 용량이 약 400 mAh/g으로 전자의 경우에 비해서 약 40배의 증가를 보이고 있다. 그러나 수회의 충/방전이 경과하면 용량은 급속도로 저하하여 5 싸이클 후에는 30 mAh/g가 되었다. 그리고 Ni분말을 첨가하여 ball milling한

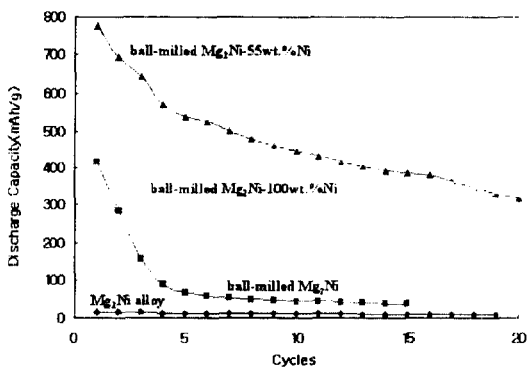


Fig. 1 Discharge capacity as a function of cycle number for induction melted Mg_2Ni, ball-milled Mg_2Ni, ball-milled Mg_2Ni-55wt.%Ni, and ball-milled Mg_2Ni-100wt.%Ni alloy electrodes.

경우에는 용량이 더욱 증가하였을 뿐 아니라, 방전용량은 첨가한 Ni의 양에 따라서

큰 차이를 보이고 있다. Ni을 55 wt.%첨가하였을 때의 초기 방전용량은 100 wt% 보다 높았으나, 충/방전 싸이클에 따른 용량의 저하는 100 wt.%의 경우가 적었다.

이러한 결과로부터 싸이클 수명특성이 가장 좋은 Mg_2Ni-100 wt.%Ni을 선택하여 이 합금에 Nd(0.1~3 wt.%)을 첨가하여 Nd 첨가량에 따른 전극 특성을 살펴보았다. 그림 2는 Nd의 첨가량에 따른 전극의 방전용량의 변화를 나타낸다.

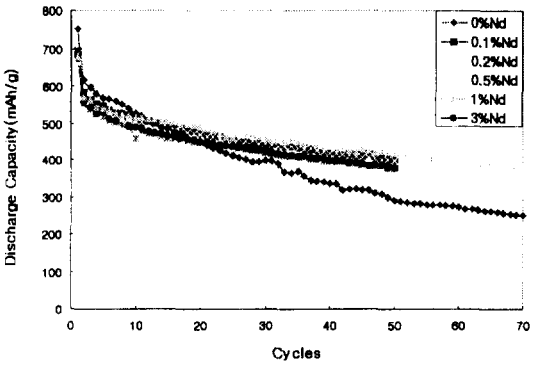


Fig. 2 Discharge capacity as a function of cycle number for ball-milledMg_2Ni-100wt.%Ni-xwt.%Nd(x=0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, and 3) alloy electrodes.

그림에서 보듯이 Nd첨가을 첨가하게 되면 약 10싸이클까지는 Nd을 첨가하지 않은 합금보다 방전용량은 약간 저하하였으나, 이 이후부터는 방전용량의 감소가 현저히 억제되었음을 알 수 있다. 0.2 wt%Nd 첨가시 70 cycle 후에도 방전용량은 Nd을 첨가하지 않은 경우에 비해서 약 120 mAh/g이 더 높은 400 mAh/g으로 유지되었다.

이와 같은 mechanical grinding과 Ni 및 Nd 첨가에 의한 용량과 cycle life 특성변화에 대한 이유를 알아보기 위하여 이 합금들에 대한 결정구조와 부식특성을 조사하여 보았다.

Fig. 3은 (a) induction melted Mg_2Ni, (b) Mechanical Grinding treated Mg_2Ni, (c) Mechanical Grinding treated Mg_2Ni-100 wt.%Ni, (d) Mechanical Grinding treated Mg_2Ni-100 wt.%Ni-1 wt.%Nd의 X-ray 회절 pattern을 보여준다.

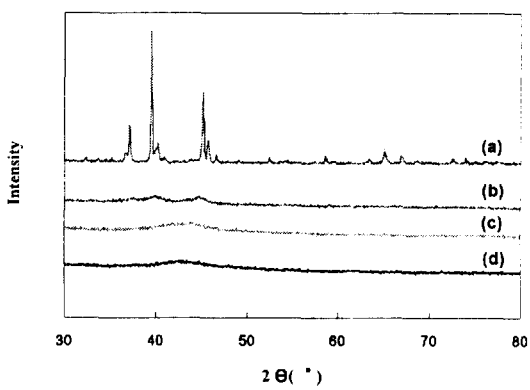


Fig. 3 X-ray diffraction patterns for (a) induction melted Mg_2Ni, (b) ball-milled Mg_2Ni, (c) ball-milled Mg_2Ni-100wt.%Ni, and (d) ball-milled Mg_2Ni-100wt.%Ni-1wt.%Nd

Induction melting된 Mg_2Ni는 결정성이 확연하지만 ball milling하게 되면 결정성이 현저히 저하되는 것을 알 수 있다. 그리고 Ni을 100 % 첨가한 경우에는 MgNi에 해당되는 각도에서 broad한 피크가 나타나고 있으며, 이 또한 결정성이 상실된 것으로 보인다. 이와 같은 ball milling에 의한 Mg_2Ni합금의 결정성 저하 더 나아가서는 nano-결정

체 또는 비정질화는 수소저장 sites의 증가, 수소의 확산 거리 감소, 그리고 heterogeneous strain 증가를 촉진시켜 상온에서의 수소의 흡/방출이 용이하게 된다고 보고되어지고 있다.[12] 결정 Mg_2Ni의 수소 흡/방출 활성화 온도는 260 ℃ 이상이기 때문에, induction melting된 Mg_2Ni는 상온에서는 매우 낮은 10 mAh/g의 방전용량을 나타내었으나, ball milling 후의 Mg_2Ni는 위와 같은 이유로 인하여, 400 mAh/g 높은 초기 방전용량을 나타냈으며, Ni첨가 합금의 경우에는 이보다 훨씬 높은 방전용량을 보였다. 이에 대한 이유는 Ni이 수소 흡/방출 반응시 촉매역활과 전극의 전기전도성을 높여주는 것으로 사료된다. 또한 첨가된 Ni 함량은 100%인 경우가 55%에 비해서 초기용량은 낮으나 용량감소는 더디게 진행됨을 알 수 있다. 따라서 본 실험은 수명 증가에 주안점을 두었으므로 100%Ni 첨가된 전극에 Nd의 영향을 조사하였다.

Fig. 4는 30 ℃, 6 M KOH에서 측정한 각 전극의 anodic polarization curve 이다.

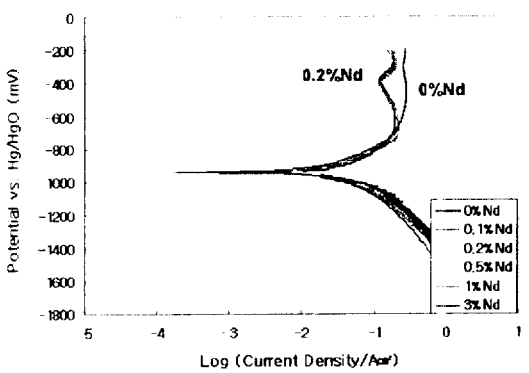


Fig. 4 Anodic polarization curves of ball-milled Mg_2Ni-100wt.%Ni-xwt.%Nd(x=0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, and 3) alloy electrodes.

그림에서 보듯이 Nd의 첨가는 합금의 부식전류를 낮추었고, 또한 -400 mV vs. Hg/HgO 의 산화전위에서 passivating 거동을 보여주고 있어 합금의 내식성이 향상되었음을 알 수 있다. 충/방전에 따른 Mg_2Ni 전극의 급속한 퇴화거동은 Mg이 산화되어 합금의 표면에 $Mg(OH)_2$가 형성되는 것이 주된 메카니즘으로 보고되고 있다[3]. 이 부식 생성물은 합금의 수소저장 site를 감소시키고, 수소의 가역적인 흡/방출을 방해하기 때문이다. 따라서 Nd첨가에 의한 내식성의 향상은 $Mg(OH)_2$의 성장을 억제하는 것으로 추정되며, 이에 대한 연구는 현재 진행 중에 있다.

Fig. 5와 Fig. 6은 수소전극의 catalytic activity를 평가하기 위해 측정한 교환전류밀도와 HRD(high rate dischargeability)와의 관계 및 다양한 전류밀도에 대한 방전용량을 보여주고 있다.

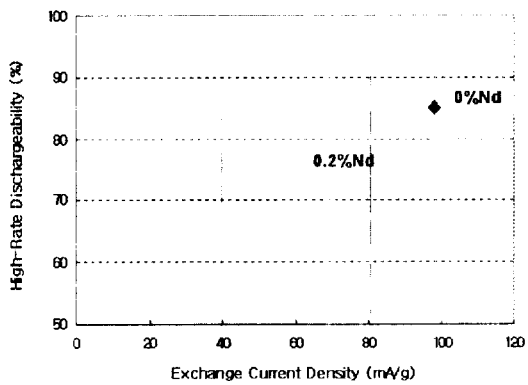


Fig. 5 HRD(%) vs. Exchange current density of ball-milled Mg_2Ni-100wt.%Ni and Mg_2Ni-100wt.%Ni-0.2xwt.%Nd alloy electrodes.

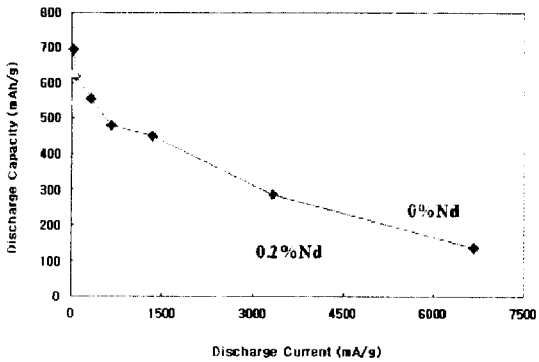
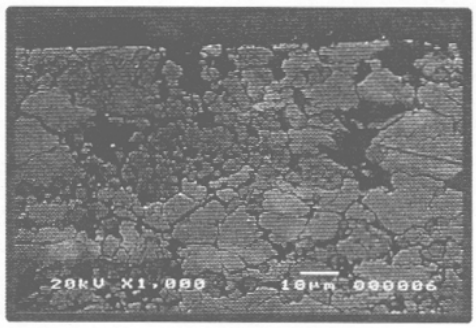


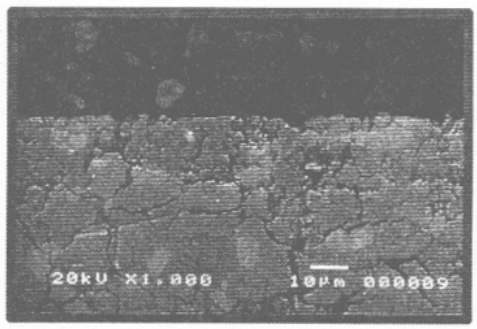
Fig. 6 Rate capability of ball-milled Mg_2Ni-100wt.%Ni and Mg_2Ni-100wt.%Ni -0.2xwt.%Nd alloy electrodes.

Nd를 첨가한 전극은 교환전류밀도와 HRD 모두 감소하였다. 그러므로 Nd 첨가시 수소전극의 catalytic activity는 감소한다는 사실을 알 수 있다. Fig. 6의 Rate capability(다양한 전류에 따른 방전용량의 변화)를 통해 확산율속의 고-전류밀도 방전과 표면반응율속의 저-전류밀도 방전에 의한 전극의 영향을 볼 수 있다.[13] 표면반응율속의 저-전류밀도 방전에서 Nd를 첨가하지 않은 Mg_2Ni-100 wt.%Ni 합금과 Nd을 첨가한 Mg_2Ni-100 wt.%Ni-0.2 wt.%Nd의 방전용량의 차이가 확산율속의 고-전류밀도 방전에서도 그 차이의 변화가 거의 없다. 이것은 Nd첨가가 전극표면에서 수소와의 반응 activity를 약간 감소시켰지만, 수소의 확산에는 영향을 거의 주지 않는다는 것을 말해준다.

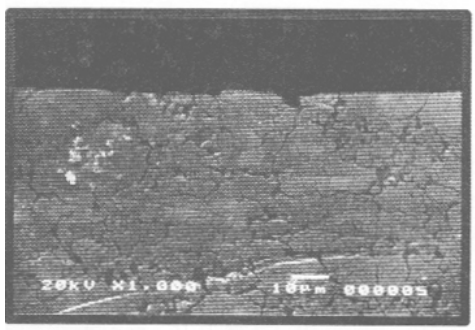
전극의 충/방전 실험 후(50 싸이클) 전극의 단면사진을 Fig.7에 나타내었다.



(a) 0%Nd



(b) 0.2%Nd



(c) 1%Nd

Fig. 7 Cross-sectional views(×1,000) of ball-milled Mg_2Ni-100wt.%Ni-xwt.%Nd(x=0, 0.2, and 1) alloy electrodes after 50 charge-discharge cycles.

Nd이 첨가되지 않은 전극에서는 전극의 내부에 균열과 기공들이 많이 형성되어있는 것을 볼 수 있다. 실제로 충/방전 실험과정에서 이 전극에서는 합금 입자들이 전극에서 탈락하여 cell의 바닥에 축적되어지는 것이 관찰되었다. 반면에 Nd이 첨가된 전극에서는 탈락물질이 거의 관찰되지 않았고, 이는 그림에서 보듯이 이 전극에서는 입자간의 결합이 잘 유지되고 있는 사실과 일치한다. 따라서 Nd첨가에 의한 충/방전 특성의 향상은 앞서 언급한 내식성 뿐만 아니라 입자간의 결합력도 향상되었기 때문인 것으로 사료된다.

4. 결론

Mg_2Ni를 Ni과 Nd 첨가하여, mechanical grinding한 Mg_2Ni 합금의 전극특성에 대한 결론은 다음과 같다.

(1) mechanical grinding한 Mg_2Ni 합금의 높은 방전용량은 Mg_2Ni의 결정성 저하에 따른 것이었다.

(2) Nd 첨가는 합금의 내식성과 전극내의 합금 입자들간의 결합력을 향상시켜 전극의 충/방전 수명특성을 향상시켰다.

(감사의 글)
본 연구는 1997년 교육부 학술연구조성비에 의해서 이루어 졌습니다. 교육부의 연구지원에 감사합니다.

참고문헌

1. C. Iwakura, S. Hazui, H. Inoue, Electrochim. Acta, 41, 471-472, (1996)
2. H. Inoue, T. Ueda, S. Nohara, N. Fujita, C. Iwakura, Electrochim. Acta, 43, 2215-2219, (1998)
3. W. Liu, Y. Lei, D. Sun, J. Wu, Q. Wang, J. Power Sources, 58, 243-247, (1996)
4. S. Nohara, K. Hamasaki, S. G. Zhang, H. Inoue, C. Iwakura, J. Alloy and Compounds, 280, 104-106, (1995)
5. L. Zaluski, A. Zaluska, J. O. Strom-Olsen, J. Alloy and Compounds, 217, 245-249, (1995)
6. C. Iwakura, S. Nohara, H. Inoue, Y. Fukumoto, Chem. Commun. 1831, (1996)
7. T. Kohno, S. Tsuruta, M. Kanda, J. Electrochem. Soc. 143, L198-L199, (1996)
8. S. Orimo, K. Ikeda, H. Fuji, Y. Fujikawa, Y. Kitano, K. Yamamoto, Acta Mater. 45, 2271-2278, (1997)
9. J. Chen, D. H. Bradhurst, S. X. Dou, H.K. Liu, Electrochim. Acta, 44, 353-355, (1998)
10. T. Kohno, M. Kanda, J. Electrochem. Soc. 144, 2384-2388, (1997)
11. F. Stippich, E. Vera, G. K. Wolf, G. Berg, C. Friedrich, Surface and Coatings Technology, 103, 104, 29-35, (1998)
12. S. Orimo, H. Fuji, K. Ikeda, Acta Mater. 45, 331-341,(1997)
13. C. Iwakura, I. Kim, N. Matsui, H. Inoue, M. Matsuoka, Electrochem. 40(5), (1995)