

연료전지의 수소저장용 마그네슘계 합금의 표면제어에 의한 전기화학적 수소화 거동 연구

(Electrochemical Hydrogenation Behavior of Surface-Treated Mg-based Alloys
for Hydrogen Storage of Fuel Cell)

김호성* · 이종호 · 부성재

(Ho-Sung Kim · Jong-Ho Lee · Seong-Jae Boo)

요 약

Mg₂Ni계 합금 입자의 수소저장 특성에 대한 표면처리 효과가 마이크로 전극 측정법에 의해 검토되었다. 카본-섬유로 된 마이크로 전극을 KOH 수용액 속에서 조정자를 사용하여 수소 단일입자에 접촉시켰다. 상온에서 Mg₂Ni 합금의 수소저장 특성은 니켈 도금용액에 의한 표면 처리에 의해 크게 개선되었다. 니켈 도금용액 속에 있는 함유된 나트륨염(sodium phosphate 및 sodium dihydrogen citrate)이 합금을 아몰퍼스화 같은 형태로 만들었으며, 그 결과 상온에서 수소 흡장/방출 용량이 최초의 17[mAh/g]에서 150[mAh/g]로 향상되었다. 합금 입자 내에서 수소원자의 걸보기 화학적 확산계수를 계산하기 위하여 Potential-step 실험을 실시하였으며 데이터 해석을 위해 구형확산 모델을 적용하였다. 실험결과로서 걸보기 확산계수(D_{app})는 수소 흡장 및 방출되는 전 과정에서 10⁻⁸~10⁻⁹[cm²/s] 수준인 것으로 확인되었다.

Abstract

The effects of surface treatment on the hydrogen storage properties of a Mg₂Ni alloy particle were investigated by the microvoltammetric technique, in which a carbon-filament microelectrode was manipulated to make electrical contact with the particle in a KOH aqueous solution. It was found that the hydrogen storage properties of Mg₂Ni at room temperature were improved by the surface treatment with a nickel plating solution. The sodium salts(sodium phosphate and sodium dihydrogen citrate) contained in the nickel plating solution made the alloy form an amorphous-like state, resulting in an improved hydrogen charge/discharge capacity at room temperature as high as about 150[mAh/g] from the original value of 17[mAh/g]. Potential-step experiment was carried out to determine the apparent chemical diffusion coefficient of hydrogen atom (D_{app}) in the alloy. Since the alloy particle we used here was a dense, conductive sphere, the spherical diffusion model was employed for data analysis. D_{app} was found to vary the order between 10⁻⁸[cm²/s]~10⁻⁹[cm²/s] over the course of hydrogenation and dehydrogenation process.

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 탑재할 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 3.6wt%의 흡장에 해당하며 단위중량당 에너지 밀도는 약 1,000[mAh/g]이다[1-2]. 이것은 LaNi₅H₆의 1.4wt%(372[mAh/g]) 및 TiFeH_{1.9}의 1.9wt%(536[mAh/g])에 비교하면 약 2배 이상의 값이다[3]. 그러나 Mg₂Ni 합금의 수소화 반응은 0.1MPa에서 약 200~300℃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 타원소 첨가[5], iii) 기계적 분쇄에 의한 비정질화[6]이다. 최근 Iwakura[7] 등은 Mg₂Ni 합금에 Ni 분말을 가해 기계적 분쇄(Mechanical Grinding)를 실시 한 결과, 이 합금의 전기화학적 특성이 크게 개선되어 실온에서 약 1,000[mAh/g] 정도의 높은 방전 용량이 얻어진다고 보고하고 있다.

본 연구에서는 실온에서 Mg₂Ni 합금의 방전 특성을 개선하기 위해 환원제로서 sodium salt(sodium phosphate 및 sodium dihydrogen citrate)을 함유하는 무전해 니켈 도금 용액에서 표면처리를 실시하고 그 효과를 마이크로 전극에 의해 단일 입자의 전기화학 측정을 검토하였다[8].

2. 수소저장합금의 종류와 특성

수소저장합금은 표 1에서 보여 주듯이 안정한 수소화물을 형성하기 쉬운 원소 A(La, Ti, Zr 등)와 수소화물을 형성하기 어려운 원소 B(Ni, Mn, Fe, Co 등)로 구성된 금속간화합물이며, AB₅형(희토류 금속), AB₂형(라베스상 합금), AB형, A₂B형(마그네슘계 합금) 등이 알려지고 있다.

표 1. 니켈-수소 전지용 수소저장합금의 종류
Table 1. The typical hydrogen storage alloy for Ni-MH battery

Type	수소저장합금	최대 수소화량(wt%)	이론용량 (실재용량, mAhg ⁻¹)
AB ₅	Mm(La, Ce, Pr, Nd) Ni ₅ (Mn, Al) ₅ Co ₂ (a=3.5-4.0, b=0.3-0.8, a+b+c=5)	1.3	310 (260 ~ 280)
AB ₂	Zr _{1-a} Ti _a Ni ₂ (Mn, W) ₂ (Co, Fe, Cr) ₂ (a=1.0-1.3, b=0.5-0.8, a+b+c=2)	1.8	450 (400 ~ 420)
A ₂ B	Mg ₂ Ni	3.6	1000 (500 ~ 800)

희토류계 합금(AB₅형)은 니켈-수소 2차전지에서 가장 폭넓게 사용되고 있는 합금이다. LaNi₅의 La 대신에 정제하지 않은 희토류 혼합물(misch metal : Mm)을 사용해서 저코스트화를 추구하고 Ni의 일부를 Mn & Al으로 치환해서 수소의 해리압을 조정하고 Co를 첨가해서 미분화 및 내식성의 개선을 시도하고 있다. 이러한 희토류 합금에서는 합금 표면은 알칼리 부식에 의해서 산화하고 금속상의 Ni과 Mm(OH)₃로부터 표면층이 형성되어 전극의 내식성, 전자전도성 및 전극 활성, 수소 확산성이 개선되고 있다. 이러한 표면 기능을 강화하기 위해 동 및 니켈 도금 처리, 알칼리 및 산에 의한 화학 에칭 처리 등이 실시되고 있다. 또한 결정입계에 Mn 및 Al-Ni상이 편석하면 수명 및 성능 열화의 원인이 되기 때문에 합금의 급냉용고 균질화 및 미세 조직의 제어 등이 수행되고 있다. Laves 상 합금은 AB₂형의 조성으로 나타나는 일련의 금속간화합물로 육방정의 C14형, 입방정의 C15형 등 결정구조가 있으며, 전지용 다원화합물에 대해서는 이러한 AB₂상에 추가해서 Zr-Ni상 및 V-Cr 고용체상이 혼재 한 합금이 얻어지기 쉽다. 이 때문에 수소 해리압이 기울어져 유효 수소량이 저하한다. 또한 미분화 및 부식이 촉진되기 쉽고 수명 열화가 매우 빠르며 Zr 및 Ti의 산화

피막으로 표면이 쉽게 부동태화 되는 문제점이 있다. 현재 Ti-Zr계 다상합금을 Ni-Rich로 하여 직접 소결 한 전극에서 일부 실용화가 추진되고 있지만 합금 전체의 용량은 희토류계 합금에 비해서 그다지 증가 하지 않고 있다. 한편 지르코니아계 단상합금을 사용하면 희토류계에 비해서 30[%] 정도의 고용량화가 가능하기 때문에 급냉응고와 열처리에 의한 균질화 및 단상화가 시도되고 있다. 또한 알칼리 처리에 의해 Zr 부동태 층의 제거 및 입계에 LaNi_5 상을 형성시켜 활성 특성 및 방전 특성을 향상시키는 재료 설계가 검토되고 있다.

Mg_2Ni 계 합금에서는 낮은 수소 해리압(방출온도가 250[°C]정도) 때문에 기상용도에서도 거의 활용이 곤란하다. 이러한 합금 계에서는 Mg가 전자를 공여(Mg^{2+})하고 수소가 Ni과 공유 결합해서 착체 $[\text{NiH}_4]^{4-}$ (착체 분해온도가 수소 해리온도)가 형성되기 때문에 금속간극에 수소를 흡장하는 다른 합금계와 달리 합금조성에서 수소 해리압을 제어하는 것이 곤란하다. 이 합금은 대량으로 Ni를 함유하고 있지만 실온에서 전기화학적으로 충방전 가능한 것은 이론 용량(1,000[mAh/g])에 대해서 약 50[mAh/g] 이하로 작다. 이와 같이 안정한 수소화물에 대해서 Ni-H 결합을 불안정화 시키는 것은 쉽지 않지만 스파터링법으로 제작 한 조성비 Mg : Ni=1 : 1의 아몰퍼스 박막에 대해 최대 566[mAh/g](약 2.2[wt%])의 방전용량이 얻어진다는 미국 특허가 있다[9]. 그 후 중국의 절강대학에서는 기계적 합금법으로 제작한 Mg_2Ni 아몰퍼스 합금에 대해 동일한 방전 용량을 확인했지만 사이클 수명이 단축하는 등 문제가 지적되었다[10]. 최근 많은 추가실험에서 동일한 현상이 확인되고 있다. 아몰퍼스 MgNi상은 200[°C] 이상에서 Mg_2Ni 상과 MgNi_2 상으로 분상 결정화하는 것으로 보고도 있다[11-13].

3. 실험

직경 1[mm]의 Mg_2Ni 합금입자(일본중화학공업, JMC)를 기계적으로 분쇄하고 반경 100~250[μm] 정도로 준비한 후, 표 2에 기록한 조건으로 표면처리를 수행하였다. 즉 표면 산화물층(MgO 또는 Mg

(OH)₂)을 제거하기 위해 전 샘플(A, B, C)에 대해 염산 수용액(Sample A)을 사용하여 전처리를 수행하였다. 그리고 Sample B는 니켈 도금 용액, Sample C는 환원제 용액에 의해 각각 처리되었다. 용액 pH 및 온도 등의 보다 상세한 처리 조건은 표 2에 기술하였다. 단일입자 측정에 사용되는 입자의 정밀한 크기는 마이크로메타 접안렌즈가 부착된 광학 현미경으로 결정했다. 단일입자의 중량(약 10 μg)은 전기화학적 측정을 수행하기 전에 마이크로 천칭에 의해 계량하였다.

표 2. Mg_2Ni 합금의 표면처리 조건
Table 2. Surface treatment condition for Mg_2Ni alloy

Sample Type	Solution	pH	온도 (°C)	시간 (min)
A	0.05M HCl	-		3~5
B	NiSO_4 (30g/l) NaPH_2O_2 (10g/l) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (10g/l)	10~12	50~60	15
C	NaPH_2O_2 (10g/l) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (10g/l)	10~12	50~60	15

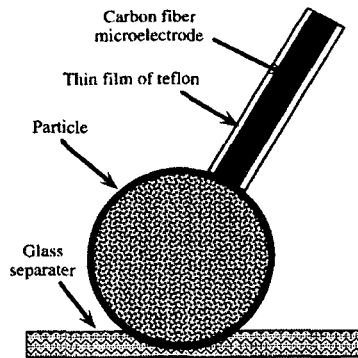


그림 1. 마이크로 전극 측정을 위한 단일입자와 전극의 구조

Fig. 1. Schematics of a single particle and microelectrode for microvoltammetry

Mg_2Ni 합금 입자의 표면형태는 SEM(JSM, 5310LL)로 관찰하고 표면적은 BET(Shimadzu, ASAP2010)으로 측정했다. 또한 합금상 구조는 $\text{CuK}\alpha$ 선의 XRD(Shimadzu, XD-D1)으로 분석했다.

입자의 전기화학 측정은 아래의 그림 1에서 보여

주듯이 합금의 단일입자에 대해 실시하였다. 카본파이버(직경 10[μm])는 background 전류를 최소화 하기 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 임체현미경하에서 위치조정자를 조정하여 KOH 수용액 중에서 단일입자에 접촉시킨다.

4. 결과와 고찰

4.1 합금의 화학적 수소화 거동

그림 2는 실온에서의 Mg_2Ni 합금입자의 방전 거동에 대한 표면처리의 효과를 나타낸다. 이러한 결과는 Table 2의 조건에서 표면 처리한 직후 얻어졌으며 전기화학적 충전은 실시되지 않았다. 관찰된 Sample A, B, C의 방전 용량은 25[mAh/g] (Mg_2NiH_1), 101[mAh/g] (Mg_2NiH_4) 그리고 290 [mAh/g] ($\text{Mg}_2\text{NiH}_{1.2}$)에 각각 해당된다. 이러한 결과로부터 Sample C를 Sample A에 비교하면 약 11 배 이상의 방전용량을 나타내고 있다.

합금상구조에 관한 표면처리의 효과를 XRD로 검토했다. 그림 3에서 보여주듯이 Mg_2Ni 합금상의 XRD 피크는 표면처리에 의해서 상당히 불명료하게 되었다. 이러한 결과는 Mg_2Ni 합금의 결정구조가 표면의 화학적 처리에 의해서 아몰퍼스화 한 것을 시사하고 있다.

표면처리에 의한 Mg_2Ni 합금입자의 수소화 기구는 다음과 같이 진행한다고 생각된다. 즉 무전해 니켈 도금 공정에서 사용되는 환원제인 차아린산은 Mg_2Ni 합금의 성분이 되는 Ni를 촉매로서 합금표면에서 용액중의 니켈 이온을 환원시키지만 Sample C의 경우와 같이 Ni 이온이 없을 경우 수소원소의 생성이 발생하여 합금의 고상 내에서 수소가 흡장된다고 추정된다. 그러나 환원제만으로 표면처리 된 Mg_2Ni 합금

입자(Sample C)의 수소화 용량은 최대 수소화량에 해당하는 Mg_2NiH_4 에 대해 약 30%($\text{Mg}_2\text{NiH}_{1.2}$) 수준이다. 즉 Mg_2NiH_4 는 아몰퍼스 영역에 수소가 흡장된다는 전제하에 수소화량으로 판단되며 XRD 결과에서 보여 주듯이 표면 처리한 Mg_2Ni 합금은 아몰퍼스화 되어 있지만 피크가 남아 있는 것으로 보아 아직도 소 결정구조가 잔존하고 있다고 판단된다.

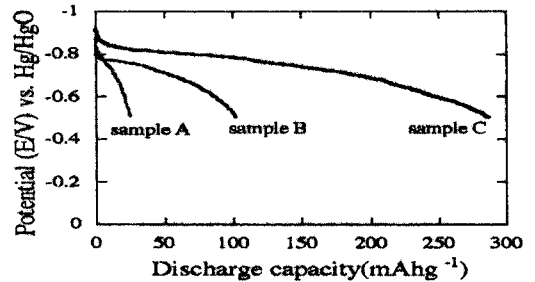


그림 2. 상온 5M KOH 용액에서 Mg_2Ni 합금 입자의 방전 거동에 대한 표면처리 결과
Fig. 2. The effect of surface treatments on the discharge behavior of Mg_2Ni alloy particle in 5M KOH solution at room temperature

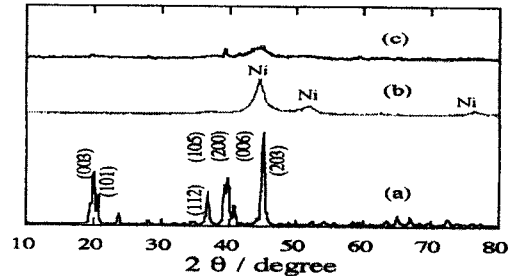


그림 3. Mg_2Ni 합금입자의 XRD 형태 (a) 샘플 A, (b) 샘플 B, (c) 샘플 C
Fig. 3. XRD patterns for Mg_2Ni alloy particles of (a) Sample A, (b) Sample B, and (c) Sample C

3.2 합금의 전기화학적 충전 거동

그림 4는 Sample A, B, C 입자의 Cyclic Voltammogram(CV)을 나타낸다. 모든 샘플에 대해 수소산화 전류 피크가 약 0.78V(vs. Hg/HgO)에서 관찰되고 이 합금은 전기화학적 수단에 의해 충전

이 가능하게 됨을 나타낸다. 특히 Sample C 입자는 Sample A, B 입자보다 큰 반응 전하량을 나타내고 있다. 즉 이러한 결과로부터 Mg₂Ni 합금 입자의 표면처리에 의해 전기화학적 수소흡장 및 방출의 특성이 개선된 것으로 추정된다. 이와 같이 Sample C의 높은 전기화학적 활성 원인은 앞서의 XRD 분석(그림 3)으로부터 결정구조의 변화 및 합금표면의 Ni-rich layer의 형성에 기인한다고 생각된다. 합금표면의 Ni-rich layer는 전기화학적 수소흡장 및 방출을 촉진하는 능력을 가지고 있다고 알려져 있다.

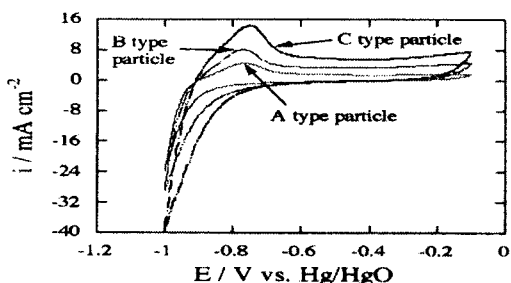


그림 4. 상온 5M KOH 용액에서 표면처리 된 Mg₂Ni 합금의 순환전압전류 측정(주사속도 : 3[mV/s], 1cycle)
 Fig. 4. Cyclic voltammograms for the treated Mg₂Ni alloy particle at 3[mV/s](1st cycle) in 5M KOH solution at room temperature

그림 5는 5M KOH 수용액중에서 정전류법으로 측정된 Mg₂Ni 합금입자의 방전거동을 나타낸다. 전류밀도는 100[mA/g]이며 알카리 수용액중에서 Mg₂Ni 합금에 대하여 전기화학적 충전과정을 다음 식과 같이 입자-전해액 계면에서 시작되어 합금 벌크로 흡장수소의 확산이 일어난다.



충전하면 수소발생의 영역에 상당하는 약 -1.0[V] 부근의 전위 평탄부가 관찰되고 이것을 과충전이라 말한다. -0.5[V]의 중지전압까지의 방전에서 얻어진 1회의 방전 용량은 17[mAh/g](Sample A), 77[mAh/g](Sample B), 150[mAh/g](Sample C)가 되었다. 그러나 표면처리에 의한 BET 표면적의 변화는 예를 들면 Sample C는 Sample A 입자의 1.3배에 지나지 않

는다. 이러한 결과로부터 방전용량에 있어 표면처리의 효과는 주로 합금 구조의 변화 또는 입자 표면에서의 Ni-rich layer의 형성에 기인한다고 추정된다.

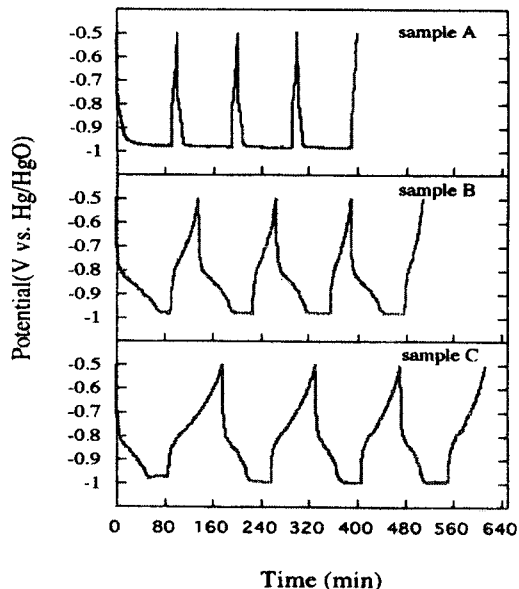


그림 5. 상온 5M KOH 용액에서 연속 사이클에 대한 Mg₂Ni 합금 입자의 충전거동
 Fig. 5. Charge and discharge behavior of surface-treated Mg₂Ni alloy particle for a successive cycle 5M KOH solution at room temperature

그림 6은 앞서의 그림 5에서 보여준 전기화학적 충전 사이클로부터 얻어진 방전용량의 변화를 나타낸다. 사이클 초기에 대한 용량 열화는 Sample C가 가장 현저하지만 4 cycle부터는 약 103[mAh/g]의 안정한 수치를 유지하고 있고 이것은 Sample A의 약 7배 이상의 용량에 해당한다. 그러나 Sample C의 입자에 대해 화학적으로 흡장된 수소는 약 290[mAh/g] 수준이지만, 전기화학적 충전에 의한 수소 흡장 용량은 약 150[mAh/g](1Cycle)로 비교적 적다. 이러한 차이는 온도에 기인한 것으로서 화학적 충전(표면처리)은 약 50~60[°C]에서 수행되지만 모든 전기화학적 측정은 상온에서 실시되었기 때문인 것으로 추정된다. 이와 같은 결과는 높은 온도에서는 평형 수소압이 높고 보다 수소화되기 쉽기 때문에

Mg₂Ni 합금의 전기화학적 방전용량도 온도의 증가에 따라 상승 한다는 보고와 일치한다[14].

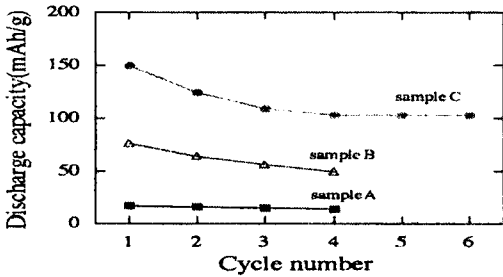


그림 6. 5M KOH 용액에서 사이클에 따른 표면처리 Mg₂Ni 합금입자의 방전용량
 Fig. 6. Discharge capacity of the surface-treated Mg₂Ni alloy particles as a function of cycle number in 5M KOH solution

3.3 합금입자의 수소확산계수 고찰

Mg₂Ni계 합금(Mg₂NiH_{0.3})의 확산계수(D)는 NMR 및 QNS 등의 방법에 의해 평가되고 약 10⁻⁸[cm²/s] 수준으로 보고되고 있지만 전기화학적 방법에 의한 확산계수는 알려지지 않고 있다. 본 연구에서는 화학적으로 표면처리 한 Mg₂Ni 합금 입자에 대해 마이크로 전극을 사용한 Potential-Step법으로 D_{app}의 계산을 시도 하였으며 확산 모델에 의해 전류-시간 응답의 해석을 실시하였다[12]. 그림 7은 그 결과로서 전위를 -1.0[V]로부터 -0.1[V]까지 step시켜 얻은 전류 응답 log(i)를 시간에 대해 plot한 것이다.

포텐셜 스텝을 수행하기 전에 수소화 충전을 -1.0[V]에서 30분간 수행하였으며, 입자는 반경 약 150[μm]의 것을 사용했다. 그림 7에서와 같이 log(i)-time plot에 대해 400~800초 구간에서 명료한 직선 관계를 얻을 수 있었고 이러한 직선 부분의 구배로부터 구상 확산 모델식을 적용해서 수소확산계수를 도출하였다. Sample A, B, C 합금 입자중의 수소확산계수는 1.1×10⁻⁸[cm²/s], 1.2×10⁻⁸[cm²/s], 9.0×10⁻⁹[cm²/s] 로 각각 구해졌으며 이 결과는 NMR에 의한 결과와도 잘 일치하고 있다. 그러나 샘플의 표면처리 방법에 의한 수소확산계수의 차이는 거의 보이지 않고 있다. 또한 Mg₂Ni계 합금의 수소확산계수는

MnNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3} 합금의 결과(D_{app}= 3.0×10⁻⁹ [cm²/s])와 비교하면 약간 높고 LaNi₅ 합금의 수소확산계수(D_{app}=4.3×10⁻⁸[cm²/s])와 거의 일치하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 Mg₂Ni 합금에는 수소 이동성을 저해하는 Co, Mn, Al등의 이종원소가 함유되어 있지 않기 때문인 것으로 추정된다.

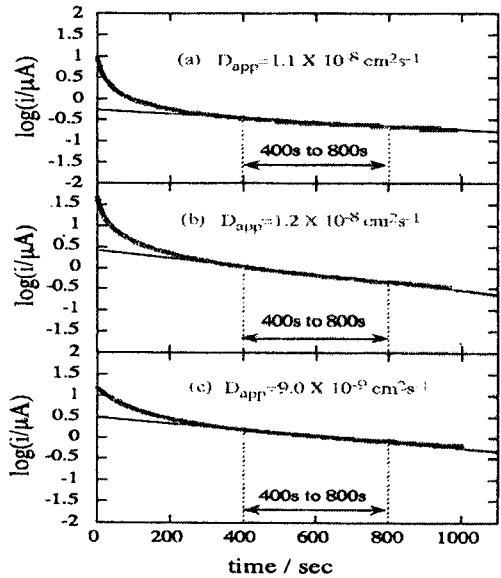


그림 7. 포텐셜 스텝에 의한 Mg₂Ni 합금입자의 log(i)-time plot (1) HCl 용액, (2) Ni-도금(3) 환원제
 Fig. 7. log(i)-time plot of dehydrogenation for a single particle of Mg₂Ni alloy modified by (a) just HCl, (b) Ni-plating, (c) reducing agent, taken by a potential step from -1.0 to -0.1[V] versus Hg/HgO in 1M KOH solution

4. 결 론

본 논문은 연료전지의 수소저장탱크(봄베) 및 니켈수소 2차전지의 부극 재료로서 Mg₂Ni 합금의 적용 가능성을 검토하기 위해 단일 입자에 대해 화학적인 표면처리 및 마이크로 전극 측정법에 의해 전기화학적 평가가 가능하였다. CV에 의한 수소 흡착 및 방출 특성 평가 결과, 모든 샘플에 대해 수소 산화(방출) 전류 피크가 약 0.78[V](vs. Hg/HgO)에서 관찰되어 이 합금도 상온에서 전기화학적 수단에 의

해 충방전이 가능하게 됨을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 Sample C 입자는 Sample A, B 입자보다 매우 큰 반응 전하량을 나타내고 있다. 이것은 Mg_2Ni 합금 입자의 표면처리에 의해 합금의 결정구조가 변환되었으며 그 결과 상온에서의 전기화학적 수소흡장 및 방출의 특성이 개선된 것으로 추정된다. 즉 니켈 도금용액 속에 있는 함유된 나트륨염(sodium phosphate와 sodium dihydrogen citrate)이 합금을 아몰퍼스과 같은 형태로 만들어져 얻어진 결과라고 판단된다. 결과적으로 화학적으로 표면 처리한 상태에서 Mg_2Ni 합금의 Sample A, B, C의 전기화학적 방전용량은 25[mAh/g] ($Mg_2NiH_{0.1}$), 101[mAh/g] ($Mg_2NiH_{0.4}$) 그리고 290[mAh/g] ($Mg_2NiH_{1.2}$)으로 각각 얻어졌다. 여기에서 환원제로 표면처리된 Mg_2Ni 합금입자(Sample C)는 Sample A의 약 11배 이상의 방전용량을 나타내고 있고 화학적 수소화 용량은 합금의 최대 수소화 용량의 약 30% ($Mg_2NiH_{1.2}$) 수준까지 얻어졌다. 여기에서 Sample C의 입자에 대해 화학적으로 흡장된 수소(약 290[mAh/g])는 온도특성에 의해 수소 흡장량이 증가한 것으로 판단되며 상온에서 전기화학적인 충방전에 의한 수소화 방전 용량은 약 150[mAh/g] (1Cycle)가 얻어졌다. 그리고 구상 확산 모델을 사용해서 얻어진 Sample A, B, C 합금 입자중의 수소확산계수는 1.1×10^{-8} [cm^2/s], 1.2×10^{-8} [cm^2/s], 9.0×10^{-9} [cm^2/s]로 각각 얻어지고 NMR에 의한 결과와도 잘 일치하고 있다. 그러나 표면처리에 의한 수소확산계수의 차이는 거의 보이지 않고 있다. 또한 Mg_2Ni 계 합금의 수소확산계수는 $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ 합금의 결과($D_{app} = 3.0 \times 10^{-9}$ [cm^2/s])와 비교하면 보다 높고 $LaNi_5$ 합금의 수소확산계수($D_{app} = 4.3 \times 10^{-8}$ [cm^2/s])와도 거의 일치하고 있음을 알 수 있다.

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. Perti 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] H. Ura, T. Nishina, I. Uchida, J. Electroanal. Chem., 396, (1995) 169.
 [9] K. Sapru, et al. ; US Pat. 4623597(1986).
 [10] Y. Q. Lei, Y. M. Wu, Q. M. Yang, J. Wu and Q. D. Wang, Z. Phys. Chem., 183(1994) 379.
 [11] A. A. Nayeb-Hashemi and J. B. Clark, Binary Alloy Phase Diagrams(1991) 2530.
 [12] J. Alloys and Compounds 415, (2006) 266-270.
 [13] J. Alloys and Compounds 356-357, (2006) 612-616.
 [14] K. Naito, T. Matsunami, K. Okuno, M. Matsuoka, C. Iwakura, J. Applied Electrochemistry, 24(1994) 808-813.

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

◇ 저자소개 ◇

김호성 (金昊星)

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

이종호 (李宗浩)

1964년 2월 5일생. 1986년 전남대학교 무기재료공학과 졸업(학사). 1988년 전남대학교 대학원 무기재료공학과 졸업(석사). 1996년 전남대학교 대학원 무기재료공학과 졸업(박사). 2002년 일본 東北대학 대학원 재료공학과 졸업(박사). 1999년 5월~2003년 7월 일본 東北대학 금속재료연구소 연구원. 2003년 8월~현재 한국생산기술연구원.

부성재 (夫性才)

1960년 5월 23일생. 1991년 독일 Christian-Albrecht대 물리학(학사). 1996년 독일 Christian-Albrecht대 졸업 물리학(석사). 2001년 독일 Bw. München 대학 전자공학(박사). 1996~2001년 독일 BwM 정보통신연구소 연구원. 2002~2003년 광주과학기술원 연구교수. 2003년~현재 한국생산기술연구원.