

## 축전지용 수소저장합금 전극의 전기화학적 특성에 관한 연구

김찬중 · 이재명 · 최병진 · 김대룡  
경북대학교 금속공학과  
대구시 북구 산격동 1370, 702-701

### A Study on the Electrochemical Characteristics of Hydrogen Storage Alloy Electrodes for Secondary Batteries

Chan-Jung KIM, Jae-Myoung LEE, Byung-Jin CHOI and Dai-Ryong KIM

*Department of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University,  
Sankyuk-Dong 1370, Puk-Ku, Taegu 702-701, Korea*

**Abstract:** Intensive studies on the electrochemical characteristics of TiFe type alloy electrodes have been carried out to clarify the mechanism of electrochemical hydrogen absorption and desorption.

It was found that electrochemical activation of the TiFe type alloys is difficult and that charge efficiencies are very low even after a decade of activation cycles. However, by the pretreatment of the powders such as gas activation and/or Ni chemical plating, charge efficiencies fairly increased, especially for the  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  alloy.

It was considered that difficulties to activation and lower charge efficiencies of the alloys are due to the presence of the passivation films, which prohibit inward diffusion of hydrogen and promote the combination of adsorbed hydrogen atom to gas bubbles during the electrochemical charge. In addition, lower diffusivity of hydrogen in the alloys may be played an important role lowering the charge efficiencies.

#### 1. 서 론

수소저장합금을 이용한 Ni/MH(MH=금속수소

화물)형 축전지(storage cell)는 기존의 Ni/Cd 축전지에서 anode 활성물질인 Cd를 수소저장합금으로 대체한 것으로, 축전지는 고성능 Ni/Cd 축

전지에 비해 1.5배 이상의 더 큰 방전용량을 가지고 있으며, 고속 충·방전 특성도 훨씬 더 우수하다.<sup>(14)</sup> 또 이 전지는 방전전압이 1.2~1.3V로서 현재 범용화 되어 있는 Ni/Cd 전지와 유사하기 때문에 기존의 Ni/Cd 전지를 사용하는 전자기기에 바로 대체 사용이 가능하다는 장점이 있다.

지금까지 Ni/MH 축전지용으로 연구되고 있는 합금은 LaNi<sub>5</sub>계, MmNi<sub>5</sub>계(Mm=mischmetal), TiNi계, TiCr<sub>2</sub> 및 ZrCr<sub>2</sub>의 Laves phase계등이다. 이 중에서 LaNi<sub>5</sub>계, MmNi<sub>5</sub>계 합금은 수소흡수량도 비교적 많고, 특히 초기 활성화 특성이 우수하기 때문에 가장 많이 연구되고 있으며, 현재 실용화된 Ni/MH 축전지의 수소저장합금 전극도 MmNi<sub>5</sub>계 합금으로 알려져 있다. 그러나 MmNi<sub>5</sub>계의 합금은 가격이 다소 비싸고, 또 활성이 매우 큰 회토류 금속을 다량 함유하고 있기 때문에 사이클 특성이 나쁘며, 이를 개선하기 위해서 다른 합금원소를 많이 치환하게 되면 방전용량이 크게 감소하게 된다.

축전지용 수소저장합금의 단위 부피당, 단위 무게당 방전용량을 증가시키기 위해서는 원자량이 큰 회토류 금속을 다량 함유하는 MmNi<sub>5</sub>계 합금보다 Ti 또는 Zr계 합금이 유리하다. 그러나 Ti 및 Zr계 수소저장합금은 초기 활성화가 어려우며, 전기화학적 수소흡수량이 이론치에 비해 매우 적다. 최근에 와서 Zr계 Laves phase 합금 중 Zr-V-Ni, Zr-Ti-Ni 및 Zr-Ti-V-Ni계 합금에 대한 연구가 집중적으로 수행된 바 있는데, 초기 활성화는 다소 어려우나 사이클 특성이 우수하고 방전용량도 MmNi<sub>5</sub>계 보다 우수한 다수의 합금이 보고되었다.<sup>(11-16)</sup> Ti계 합금 중에서는 TiNi계 합금에 대한 연구<sup>(17, 18)</sup>가 있었는데, 사이클 수명은 우수하나 방전용량이 비교적 낮기 때문에 이의 개선이 필요하다.

Ti계 합금중에서 TiFe는 합금의 제조단가와 단위 무게당 이론적 충전량의 측면에서 매우 유망한 재료의 하나이다. 그러나 이 합금은 초기 활성화가 매우 어렵고, 실제 전기화학적 수소화 반응시 수

소의 흡수량이 매우 적기 때문에 지금까지 Ni/MH 축전지의 전극재료로 큰 주목을 받지 못하여 왔다. 기체 수소의 흡수·방출에 대한 실험결과에 의하면, TiFe의 일부를 Mn, Ni, Cr, Co 등으로 단독 또는 복합 치환시키면 수소의 흡수량을 크게 회생시키지 않고도 평형압력을 낮출 수 있을 뿐 아니라 30 기압의 수소압력하에서 실온 활성화가 가능하다고 알려져 있다.<sup>(19-21)</sup> 따라서 이들 TiFe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> 합금의 전기화학적 거동을 체계적으로 이해할 수 있다면 Ni/MH 축전지의 전극용으로 이용할 수 있는 TiFe계 합금개발이 가능할 것으로 생각된다.

본 연구에서는 지금까지 그 전기화학적 특성이 잘 알려져 있지 않은 TiFe계 수소저장합금을 Ni/MH 축전지의 전극으로 사용할 때, 전기화학적 수소 흡수 및 방출거동을 체계적으로 알아보기 위해서 TiFe를 비롯하여 여러가지 조성의 TiFe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>(M=Mn, Ni, Co) 합금을 제조하고, 이들 합금의 조성, 예비활성화 여부, 표면처리 및 전극의 성형조건에 따른 전기화학적 분극특성과 활성화 특성을 조사하였다. 또 충·방전속도, 온도 및 전해액 조성 등이 충·방전용량에 미치는 영향을 조사하여 이들 합금의 충·방전 mechanism을 규명하고자 하였으며, 이러한 결과를 종합적으로 평가하여 Ni/MH 축전지용 전극재료로서 TiFe계 합금의 이용가능성을 타진해 봄과 동시에 새로운 전극용 수소저장합금을 개발하기 위한 기초 자료를 얻고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 전극제조

본 연구에서 시료로 사용한 TiFe계 수소저장합금은 TiFe를 비롯하여 TiFe<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>, TiFe<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>, TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>, TiFe<sub>0.85</sub>Mn<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.05</sub> 및 TiFe<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>이었으며, 비교하기 위해 LaNi<sub>5</sub>도 제조하였다. 진공 아-크 용해한 시료는 균질성을 더욱 향상시키기 위하여 10<sup>-5</sup>torr의 석영제 캡슐에 봉입하여 1100 °C에서 10시간 동안 균질화 열처리를 하였으며,

이를 공기중에서 파쇄하여 -325mesh 분말로 만든 후 전극성형 또는 기체 수소화 반응실험의 시료로 사용하였다. 또 전극제조용 분말시료의 일부는 10~싸이클의 예비 기체 수소화 반응을 통해서 활성화 및 미세화 시켰으며, 실험조건에 따라 분말시료의 표면에 Cu 또는 Ni를 화학도금하였다.

Cu와 Ni의 화학도금은 잘 알려져 있는 알칼리 용을 사용하여 실시하였으며<sup>(22)</sup>, 충분한 예비실험을 통하여 도금량이 합금의 약 20%가 되도록 조절하였다. 여러가지 상태의 시료분말 0.12g과 결합제인 PTFE분말 10%를 균일하게 혼합한 후 집전체인 다공질 니켈판을 삽입하여 4ton/cm<sup>2</sup>의 압력하에서 직경 8mm, 두께 0.6~0.8mm의 원판상으로 성형하고, 이를 340°C, 수소 분위기에서 5분간 소결하였다. 시험용 전극은 분말의 화학도금 여부, 기체 활성화처리 여부, 촉매 및 전도체로서 Cu 또는 Ni(Raney Ni)분말의 혼합 여부 등으로 구분하여 제조하였으며, 이들 각 전극의 전기화학적 특성을 비교하여 조사하였다.

## 2.2 실험방법

본 실험에서 제조한 각 합금 시료에 대해서 고압형 Sievert장치<sup>(22)</sup>를 이용하여 등온 압력-조성 곡선을 측정하고, 이로 부터 수소평형압과 최대 수소흡수량을 구하였다. Fig. 1은 합금 전극의 충·방전특성과 분극특성을 측정하기 위한 cell의 상세도로써 전극의 배치와 참조전극(reference electrode)의 대략적인 구성을 나타낸 것이다. Cell의 anode실과 cathode실은 과충·방전시 발생하는 수소와 산소가 다른 쪽 전극의 반응에 영향을 미치지 않도록 다공성 glass filter로 분리시켰다. 전해액으로는 탈기한 KOH용액을 사용하였으며, 상대전극은 과산화니켈(NiOOH)극, 참조전극은 자체 제작한 Hg/HgO전극을 사용하였다. 또 합금전극의 충전시에 시간에 따른 충전효율을 조사하기 위해서 합금전극실의 상부를 밀폐시키고 가스뷰렛을 연결하여 발생하는 수소기체의 부피를 측정할 수 있도록 하였다.

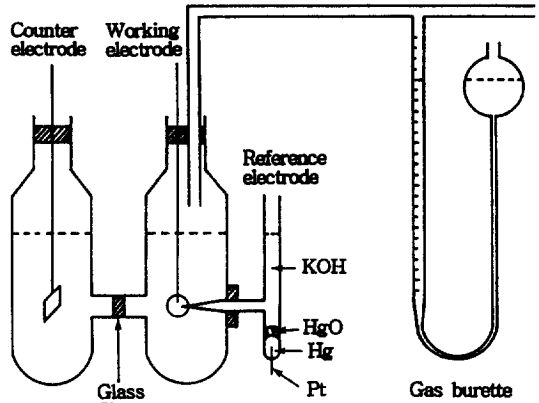


Fig. 1 Schematic diagram of single cell assembly for electrochemical measurement of hydrogen storage alloy electrodes.

모든 충·방전 실험은 정전류의 조건하에서 실시하였으며, galvanostat와 programmer의 기능을 내장하는 전지 충·방전장치(IMACE MRV-341B)와 컴퓨터를 연결하여 충·방전전류, 충·방전시간, 휴지시간 및 충·방전 종료전압등을 임의로 설정할 수 있게 하였다. 충전시에는 수소저장합금 전극의 이론적 용량에 대해 100%까지 충전하였으며, 충전상태에서 5분간 휴지한 후 역시 정전류로 합금 전극의 분극전위가 -0.7V(vs. Hg/HgO)가 될 때까지 방전시켰다. 이때 충·방전전류는 실험목적에 따라 3~15mA로 하였고, 충전효율이 매우 나쁜 경우에는 충전시간을 적절하게 조정하였다. 싸이클 실험에서는 "100% 충전/5분 휴지/-0.7V(vs. Hg/HgO)까지 방전/5분 휴지"를 한 싸이클로 하고 싸이클 수에 따른 전지전압, 방전용량 등의 변화를 조사하였다. 실험온도는 특별한 경우를 제외하고 25°C로 일정하게 하였다.

또 수소저장합금의 종류와 제조조건에 따른 전극의 분극특성을 조사하기 위해서 합금 전극의 수소발생 평형전위 부근에서 anode 및 cathode 분극특성을 potentiodynamic 분극곡선과 cyclic vo-

ltammogram으로 측정하였다. 이를 위해서 EG & G사의 potention/galvanostat(model 273)를 사용하였으며, cell 구성은 충·방전 실험과 동일하게 하였다. Potention-dynamic 분극곡선은 0.00~ -1100 mV(vs. Hg/HgO)의 전위범위에서, 전위주사속도 1mV/sec로 측정하였으며, cyclic voltammogram의 측정시에는 전위범위 -200~-1200m(vs. Hg/HgO), 전위주사속도 10mV/sec로 하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 충·방전 특성

본 실험에서 제조한 각 합금에 대해서 수소의 흡수와 방출과정의 등은 압력-조성곡선(pressure-composition isotherm)을 측정하고, 이로부터 수소평형압과 최대 수소흡수량을 구하여 Table 1에 나타냈다. TiFe와 TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>의 경우는 최대 수소흡수량이 문헌<sup>(23)</sup>에 비해 약간 작게 나타났는데, 이것은 합금의 용해시에 있을 수 있는 미소한 조성차이 때문이라 생각된다. Table 1에서 TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>를 비롯한 몇 종류의 합금은 최대 수소흡수량이 다소 적지만, 축전지용 합금으로서 적합한 평형압을 가지고 있음을 알 수 있다.

Table 1. Desorption plateau pressure and maximum capacity of the alloy samples.

Alloy	P <sub>02</sub> (atm), 30°C	Maximum capacity (H/F)
TiFe	5.9	1.40
TiFe <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub>	3.2	1.65
TiFe <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.2</sub>	2.1(25°C)	1.60
TiFe <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub>	0.4	1.22
TiFe <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.05</sub>	1.1	1.30
TiFe <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub>	1.9	1.30

Fig. 2는 TiFe와 TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>의 최초 및 10번째 사이클의 충전과 방전시 시간에 따른 전극전위의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 TiFe는 공기중

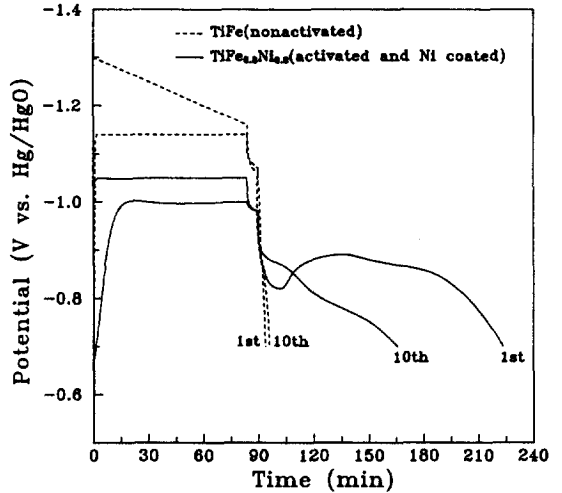
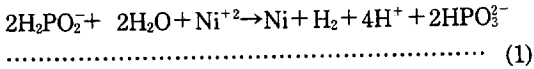


Fig. 2 Changes of electrode potential with time during the charge and discharge for the indicated samples and cycle number. (25°C, charge : 10mA, discharge : 5mA)

에서 -325mesh로 파쇄된 분말을 그대로 성형한 것이며, TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>는 10사이클의 기체수소화 반응으로 활성화시키고, 여기에 Ni를 화학도금하여 성형시킨 것이다. Fig. 2를 보면, TiFe는 초기의 충전전압이 매우 높으며, 10사이클 충·방전 후에도 -1.15V(vs. Hg/HgO)의 높은 충전 전위를 나타내고 있다. 또 TiFe는 충전과정에 수소가 거의 흡수되지 않았기 때문에 방전용량이 매우 작다. 그러나 기체 활성화 후 Ni를 화학도금한 TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>는 충전 전압이 낮고 방전용량도 크게 증가하고 있다. 특히 최초의 방전용량이 10사이클 후의 방전용량 보다 더 크다. 이것은 Ni의 화학도금과정에 발생하는 수소가스의 일부가 수소저장합금 내부로 흡수되었다가 방전시에 방출되기 때문이라 생각된다. 본 실험에서와 같이 하이포 아인산염을 환원제로 사용하는 경우에 아래와 같은 반응식에 의해 수소 가스가 발생하며<sup>(24)</sup>, 이 중에서 일부는 합금내부로 흡수된다.



Ni 화학도금의 이러한 효과는 초기 활성화를 촉진시키는 역할을 하며,  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  이외의 합금에서도 모두 유사한 경향이 나타났다. 또 Fig. 2에서  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ 의 최초 방전곡선에서 방전 초기에 방전전위가 감소하였다가 다시 증가한 후 서서히 감소해 가고 있다. 이것은 일반적인 수소저장합금 전극에서는 볼 수 없는 것으로서, 본 실험의 Ni 화학도금한 시료에서는 대부분 관찰되었으며, 싸이클을 반복함에 따라 사라지게 된다. 이러한 현상은 Ni를 화학도금한 TiFe계 합금의 초기 방전 시에는 방전반응, 즉 수소의 방출반응에 대한 장벽이 존재함을 암시해 주고 있다. 후에 상세하게 기술되겠지만, 합금표면에 생성되는 부동태 피막이라고 생각되는 이 장벽은 충전과정에도 충전효율을 감소시키는 주원인으로 작용할 것이라 믿어진다.

Fig. 3은 여러가지 조건으로 제조한 TiFe 전극에 대해 충·방전싸이클에 따른 방전용량의 변화를 나타낸 것이다. 전체적으로 방전용량이 매우 낮은 값을 보이고 있는데, 이것은 충전 초기부터 합금 내부로 수소가 흡수되지 않고 기체 상태의 수소로 발생하여 충전효율이 매우 낮기 때문이다. 그러나 Ni를 화학도금한 시료는 상대적으로 최초 싸이클의 방전용량이 증가하고 있다. 이것은 앞에서 말한대로 화학도금과정에서 흡수된 수소의 방전 때문이다.

Fig. 4는 기체 활성화 시킨  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ 에 대한 결과로서, 전체적인 경향은 앞의 TiFe와 비슷하지만 방전용량이 많이 증가했음을 알 수 있다. 특히 기체 활성화 후 Ni를 화학도금한 경우에는 다른 시료에 비해 초기 방전용량이 매우 크고, 10싸이클 후에도 비교적 높은 방전용량을 보이고 있다.

Table 2는 본 실험에서 제조한 여러가지 TiFe계 수소저장합금 전극의 최대 방전용량을 전극의 제조조건에 따라 나타내 본 것이다. 표에 나타나 있는

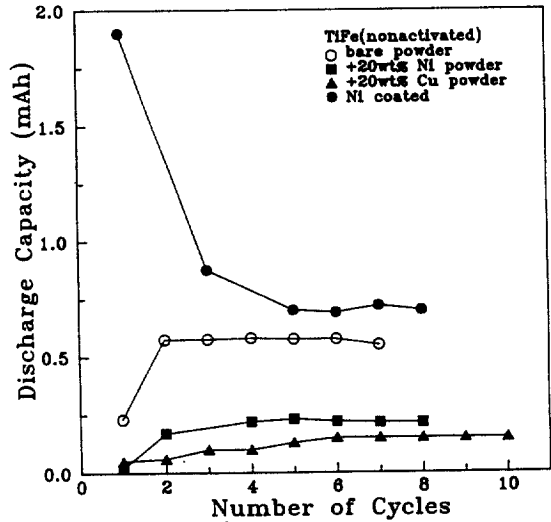


Fig. 3 Capacity changes with the number of charge/discharge cycles for the nonactivated TiFe electrodes. (25°C, charge : 10mA, 80 min, discharge : 5mA and -0.7V vs. Hg/HgO cut off)

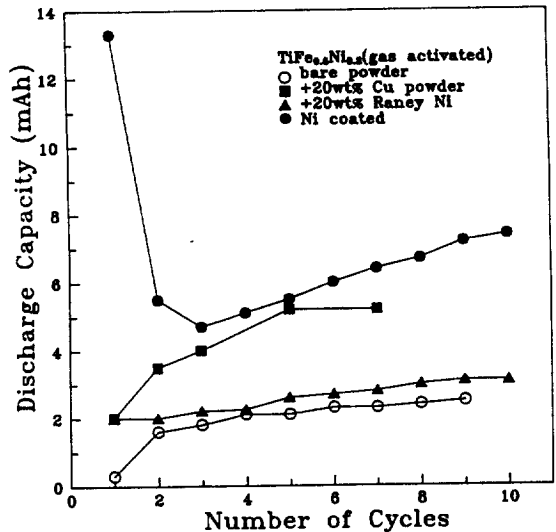


Fig. 4 Capacity changes with the number of charge/discharge cycles for the activated  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  electrodes. (25°C, charge : 10mA, 80 min, discharge : 5mA and -0.7V vs. Hg/HgO cut off)

Table 2. Maximum discharge capacity of various alloy electrodes(25°C).

Alloy	Fabrication condition	Capacity (mAh)	
TiFe	nonactivated	-	0.60
		+20wt% Ni powder	0.26
		+20wt% Cu powder	0.29
		Ni-coated	1.83*
	gas activated	-	2.20
	Ni-coated	9.72*	
TiFe <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub>	nonactivated	-	1.80
		+20wt% Raney Ni	2.80
		Ni-coated	5.34*
		Cu-coated	3.10
	gas activated	-	2.80
		+20wt% Raney Ni	3.40
		Ni-coated	13.30*
		Cu-coated	5.70
TiFe <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub>	nonactivated	0.35	
	gas activated	0.69	
TiFe <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.8</sub>	nonactivated	0.50	
	gas activated	1.50	
TiFe <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub>	nonactivated	0.24	
	gas activated	1.60	
TiFe <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.2</sub>	nonactivated	0.40	
	gas activated	0.76	

\* : the 1st cycle capacity

모든 합금의 방전용량이 매우 낮은 값을 보이고 있다. 그러나 TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>는 다른 합금에 비해 상대적으로 높은 방전용량을 보이고 있으며, 특히 기체 활성화 처리와 Ni 화학도금처리에 의해 방전용량이 크게 증가하고 있다. 이것은 TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>의 수소 평형압이 낮고, 기체활성화 과정에 분말이 미세화되며, Ni 도금시에 발생하는 수소에 의해 다시 활성화되기 때문일 것이다. 그러나 모든 합금이 전체적으로 상당히 낮은 방전용량을 보이고 있는데, 이것은 TiFe계 합금이 LaNi<sub>5</sub>계나 MmNi<sub>5</sub>계 합금에 비해 전극활성이 낮고 표면의 부동태 피막 때문에 수소가 합금내부로 확산침투하기 어렵기 때문이라 생각된다.

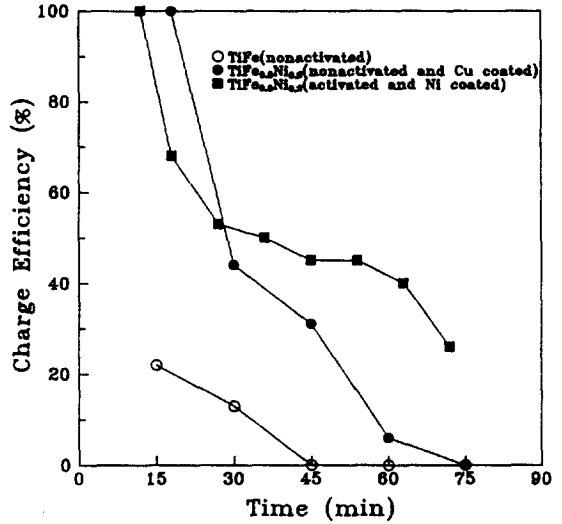


Fig. 5 Variation of charge efficiencies with the charging time of some electrodes for the 10th cycle. (charge : 10mA, 25°C)

Fig. 5는 몇가지의 전극에 대해서, 10번째 싸이클의, 충전시간에 따른 충전효율의 변화를 나타낸 것이다. 여기서 충전효율은, 앞의 Fig. 1에 나타낸 충·방전실험 cell의 가스부렛을 이용하여 일정 시간동안 발생한 수소가스의 부피를 측정하고, 이를 전기량으로 환산하여 다음과 같이 계산하였다.

$$\epsilon_c = \frac{(C_1 - C_2)}{C_1} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

여기서,  $\epsilon_c$ (%)는 충전효율,  $C_1$ 는 총 통전량(C),  $C_2$ 는 충전시 발생한 기체로부터 환산한 전기량(C)을 나타낸다. Fig. 5를 보면, TiFe는 충전 초기부터 충전효율이 매우 낮으며, 충전 시작 후 약 30분 이후에는 충전전류가 모두 기체 수소의 발생에 소모된다. TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>도 충전 초기의 약 10분 동안은 충전효율이 높지만 그 후에는 급격하게 감소해 간다. 활성화된 TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>에 대한 이러한 결과는

다음과 같이 정성적으로 설명할 수 있다. 초기의 충전동안에 생성된 수소화물의 층이 어느 정도 성장되면 이 수소화물을 통한 확산경로가 증가하게 된다. 따라서 합금내부로의 수소확산이 제한 받게 되며, 이것과 경쟁관계에 있는 기포생성이 상대적으로 활발하게 일어나므로 충전효율이 급격하게 감소된다.

### 3.2 분극특성과 전기화학적 수소화 반응기구

앞의 항에서 본 바와 같이, TiFe계 합금전극은 초기 활성화가 어려우며, 활성화 후에도 충전효율이 매우 낮다. 본 실험에서는 그 원인을 알아보기 위해서 각 합금전극의 cyclic voltammogram과 potentiodynamic 분극곡선을 측정하여 비교·해석하였다. Fig. 6은 TiFe와 TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub> 및 LaNi<sub>5</sub> 전극의 cyclic voltammogram을 비교해서 나타낸 것이다. LaNi<sub>5</sub>는 TiFe계 합금에 대해서 전기화학적 수소의 흡수·방출과정에 대한 촉매활성이 클 뿐 아니라

수소화 반응의 초기 활성화가 용이하다. Fig. 6을 보더라도 LaNi<sub>5</sub>는 수소발생반응의 평형전위인 -0.93V 부근에서 급격하게 cathode 전류가 증가하고 있다. 또 anode 방향의 분극시에도 -0.9V 부근에서 수소의 산화반응에 의한 전류가 크게 증가하고 있음을 볼 수 있다. 그러나 TiFe는 -1.2V까지도 수소의 발생이 거의 일어나지 않으며, TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>는 -1.1V이상에서 수소기체의 발생이 시작된다. 또 anode 방향의 분극시 TiFe와 TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>는 전극의 분극저항( $R_p = (d\eta/di)_{i \rightarrow 0}$ )이 매우 크다. 이로부터 초기 활성화 과정에 TiFe계 합금의 전극활성이 매우 낮을 것이라는 것을 예측할 수 있다. TiFe계 합금에서 전극활성이 낮은 이유는 전극의 제조과정 또는 anode분극시 전극의 표면에 생성된 부동태 피막 때문일 것이라 생각된다.

Table 3은 기체수소화 반응에 의해 활성화 시킨 TiFe와 TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub> 및 LaNi<sub>5</sub> 합금전극의 cyclic potentiodynamic 분극곡선으로 부터 측정된 부식전위의 값을 분극사이클의 함수로서 나타낸 것이다.

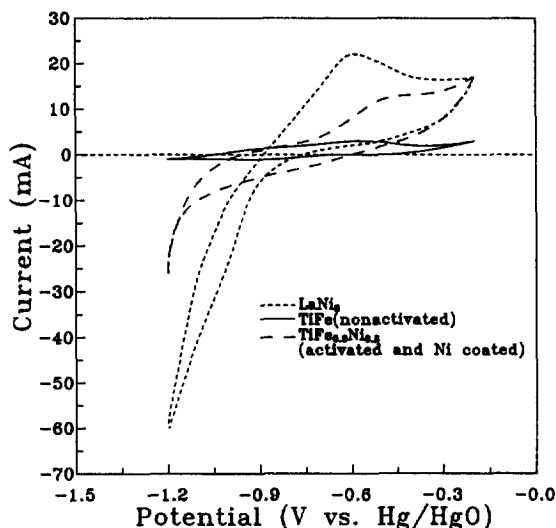


Fig. 6 Comparison of cyclic voltammograms of various electrodes in 6M KOH. (scan rate : 10 mA/sec)

Table 3. Variation of corrosion potentials of the alloy electrodes with the number of cycles during the cyclic potentiodynamic polarization.

Alloy	- Corrosion potential (V vs. Hg/HgO)				
	1st	2nd	3rd	4th	5th
TiFe	0.79	0.73	0.67	0.65	0.65
TiFe <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub>	0.74	0.66	0.53	0.61	0.60
LaNi <sub>5</sub>	0.69	0.73	0.72	0.73	0.73

Table 3을 보면, TiFe계 합금은 anode 및 cathode 분극을 반복함에 따라 부식전위가 점점 noble한 방향으로 변하면서 일정한 값에 도달하는 것을 알 수 있다. 이것은 anode 분극시에 비가역적으로 생성되는 부동태 피막때문이다. 일반적으로 부식액중에 침지된 금속의 표면에 부동태가 강화되면 부식전위가 noble한 방향으로 이동한다는 것은 잘 알려진 사실이다. 한편 LaNi<sub>5</sub>의 부식전위는 오히려

base한 쪽으로 이동하고 있는데, 이것은 anode 분극시 La가 일부 용해함으로써 활성이 더 큰 표면이 노출되기 때문일 것이다. Table 3의 결과는 앞의 cyclic voltammogram의 결과와도 잘 일치하는 것으로서, TiFe계 합금의 전기화학적 수소화 거동을 설명하는데 매우 유의한 정보를 주고 있다. 즉, 앞에서 언급한 대로 TiFe합금의 초기활성화가 어려운 이유는, 이들 합금전극의 표면에 생성되는 부동태 피막때문에 표면의 촉매활성이 감소하고, 또 이 부동태 피막이 수소의 확산 침투과정에 대한 barrier 역할을 하기 때문일 것이다.

Fig. 7은 10회 정도의 충·방전 사이클에 의해서 어느 정도 활성화시킨 후  $-0.3V$ (vs. Hg/HgO)까지 anode 분극시키고 이를 다시 충·방전 시켰을 때 각 사이클 동안의 시간에 따른 전극전위의 변화를 나타낸 것이다. 이 결과에 의하며, anode분극 후의 첫 사이클에서는 방전용량이 거의 0에 가까운 값을 보이다가 사이클을 반복함에 따라 용량이 다시 약간씩 회복해 간다. 그러나 그 후의 방전용량의

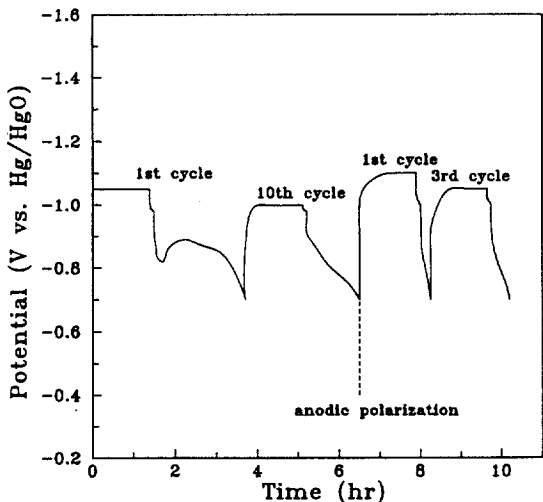


Fig. 7 Changes of electrode potential with time of gas activated and Ni coated  $TiFe_{0.8}Ni_{0.2}$  showing the effect of anodic polarization.

변화는 매우 적게 나타났다.

Sawa<sup>(25)</sup>와 Wakao등<sup>(26)</sup>은 TiZrNi계 합금과 ZrNi계 합금에 대한 유사한 실험에서 합금을 낮은 산소분압과 낮은 온도하에서 산화시키거나 anode 분극 또는 전해액중의 침지에 의해서 표면산화피막을 생성시켜 주면 초기 활성화 특성이 현저하게 개선된다고 보고한 바 있다. 이들 연구자들은, 이러한 결과를  $ZrO_2$ 산화막의 결정구조 전이에 의한 효과로 설명되었다. 그러나 최근에 김 수령<sup>(27)</sup>은 ZrCrNi계 합금에 대해서 표면산화 효과를 조사한 결과, 앞의 Sawa나 Wakao등의 결과와는 달리 방전용량이 오히려 감소하고 활성화 특성도 개선되지 않는다고 하였다. 표면의 부동태 피막의 효과는 합금의 종류에 따라 많은 차이가 있을 것으로 생각되지만, 본 실험에서와 같이 anode 분극에 의해서 방전용량이 크게 감소하는 것은, 합금의 표면에 생성된 부동태 피막이 수소의 흡수과정 즉 합금내부로의 확산과정을 억제하기 때문에 기체상 수소의 발생이 활발하게 되어 충전효율이 감소하기 때문이다.

수소저장합금 전극의 전기화학적 수소 흡수 및 방출과정은 기체 수소의 흡수·방출과정과는 약간 다르다. Fig. 8에 수소저장합금 전극의 표면에서

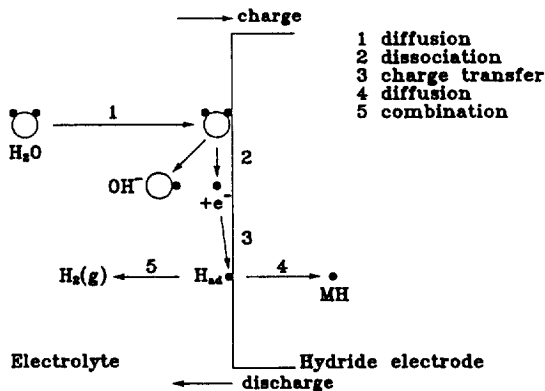


Fig. 8 Electrode process of charge and discharge on metal hydride electrode.



일어나는 충전 및 방전시 전극반응의 모식도를 나타내었다. 충전시에는 그림에 표시한 확산과정, 해리과정, 전하교환과정 및 격자내 확산과정 등의 반응단계를 거쳐서 수소화물을 형성하며, 방전시에는 그 역으로 반응이 일어난다. 따라서 위의 각 반응단계는 전기화학적 충·방전 반응의 율속단계로 될 수 있다. 또 open cell인 경우에는 기포의 생성에 의한 수소의 방출과정이 확산과정과 경쟁하게 된다. 만약 합금내 수소의 확산이 상대적으로 느리게 되면 기체수소의 방출에 의해 실제 충전효율은 감소하게 될 것이다. 그러나 수소기포의 생성이 매우 느리게 된다면 합금내부로 확산해가는 수소의 양이 증가하고 충전효율도 증가하게 된다. 일반적으로 물을 전기분해 할 때 수소전극에서의 분극거동은 잘 알려진 Tafel 관계식을 따른다. 즉 수소의 발생과정에 대한 분극(과전압)은 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\eta = \beta \log\left(\frac{i}{i_0}\right) \dots\dots\dots (3)$$

여기서  $\eta$ 는 수소과전압,  $i$ 는 전류밀도이며,  $\beta$ 와  $i_0$ 는 각각 Tafel 정수 및 교환전류밀도로서 전해액조성과 전극재질, 온도 등에 따라 달라지는 상수이다. 이  $\beta$ 와  $i_0$ 는 수소전극의 분극실험에서 얻어지는  $\eta$ 와  $\log i$ 의 관계로부터 실험적으로 구할 수 있으며,  $i_0$ 가 크고  $\beta$ 가 적을수록 수소발생반응에 대한 전극의 촉매활성이 크다고 할 수 있다.

또 전기분해조건에서 실험적으로 구해지는  $\beta$ 와  $i_0$ 의 값을 이용해서 수소발생반응의 기구(mechanism)을 설명하고 있는데 그 중에서 대표적인 몇 가지 이론을 보면 다음과 같다.<sup>(28,29)</sup>

- (1) The slow discharge mechanism(by Volmer)
  - $H^+(aq) + e \rightarrow H_{ad} \quad : \text{slow}$
  - $2H_{ad} \rightleftharpoons H_2(g) \quad : \text{fast}$
- (2) The slow combination(or the catalytic) mechanism(by Tafel)
  - $H^+(aq) + e \rightleftharpoons H_{ad} \quad : \text{fast}$
  - $2H_{ad} \rightarrow H_2(g) \quad : \text{slow}$

- (3) The electrochemical(or atom+ion desorption) mechanism(by Heyrovsky)
  - $H^+(aq) + e \rightleftharpoons H_{ad} \quad : \text{fast}$
  - $H_{ad} + H^+(aq) + e \rightarrow H_2(g) \quad : \text{slow}$

위의 각 mechanism들로 부터 유도되는 속도식은 서로 다르며, 따라서 수소발생반응은 전기분해조건 특히, 전해액과 전극재료에 따라 서로 다른 mechanism으로 설명되는 경우가 많다. 그러나 위에서 나타낸 세가지 반응기구중에서 (2)와 (3)의 mechanism에 따르는 경우에는 금속내부로 확산침투하는 수소의 양이 상대적으로 증가한다. Table 4에 지금까지 제안되고 있는 여러가지 수소발생반응기구와 각 반응기구로 부터 예측되는 수소의 fugacity 및 해당 전극금속의 종류를 나타냈다.<sup>(30, 31)</sup>

수소전극에서 금속 또는 합금표면의 원자상태의 흡착수소 활동도가 클수록 합금내로 수소의 흡수가 상대적으로 유리하며, 수소원자의 결합에 대한 촉매활성이 크면 오히려 수소기포의 생성이 용이하다. Table 4에서 금속중 Ni, Mn, Fe 등은 기체상태의 수소발생을 조장하고 Pd, Pt, Nb등은 금속내로 수소의 흡수를 조장한다고 볼 수 있다. 상용 수소저장합금은 대부분 다원계의 금속간 화합물 형태로 되어 있기 때문에 각 구성원소의 영향을 그대로 평가하기는 어렵지만, Table 4는 각 합금전극에 대한 수소의 발생 또는 흡수반응속도, 전

Table 4. Equilibrium Fugacities(pressure) as a function of the hydrogen evolution mechanism and related metals.

Mechanism	Fugacity(atm)	Metal
Fast discharge/slow combination	$\exp\left(-\frac{2F}{RT} \eta\right)$	Rh, Pd, Ir, Pt
Slow discharge/fast combination	1	Ni, Mn, Cu, Ga, Cd, Sn, W, Hg, Ti, Pb
Slow discharge/fast electrochemical desorption	$\exp\left(-\frac{2F}{RT} \eta\right)$	Fe, Ag
Fast discharge/slow electrochemical desorption	$\exp\left(-\frac{2F}{RT} \eta\right)$	Al, Ti, Cu, Nb, Mo, Ag, Ta, W, Au, Bi
Coupled discharge-combination	$10^{1.5} \times \exp\left(-\frac{F}{2RT} \eta\right)$	Fe
Coupled discharge-electrochemical desorption	$\exp\left(-\frac{2F}{RT} \eta\right)$	

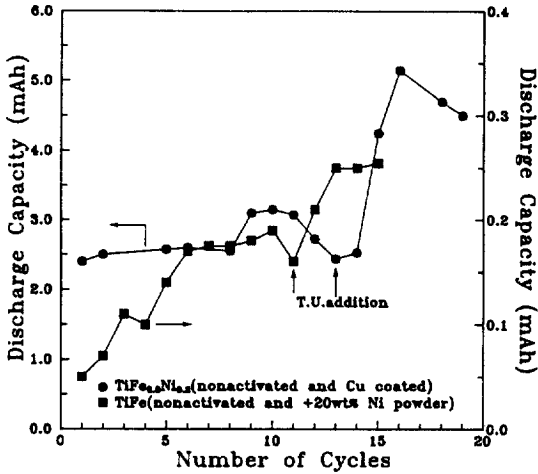


Fig. 9 Capacity changes with the number of charge/discharge cycles showing the effect of thiourea addition in electrolyte.

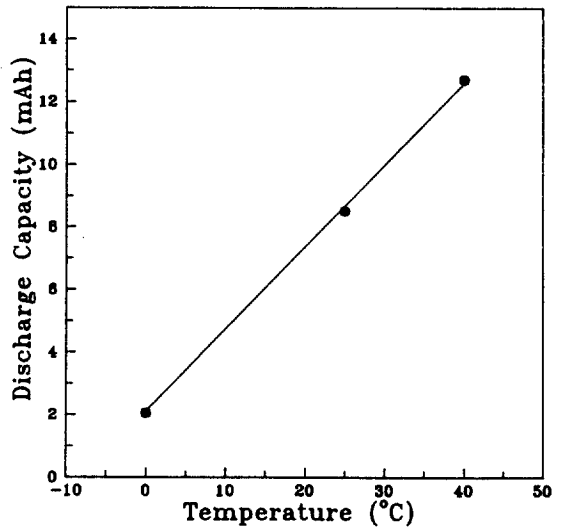


Fig. 10 Temperature dependence of discharge capacity of gas activated and Ni coated  $TiFe_{0.8}Ni_{0.2}$  electrode. (charge : 10mA, 80min, discharge : 5mA and  $-0.7V$  vs.  $Hg/HgO$  cut off)

기화학적 층·방전 효율등을 정성적으로 이해하는데는 좋은 자료가 될 수 있다고 생각된다.

Fig. 9는 표면에서 경쟁하는 수소 기체발생과 합금내부로의 수소흡수 과정중 수소기체 발생과정을 억제하기 위해서 일정한 사이클동안 층·방전 시킨 후, 방전용량이 포화되었다고 생각되는 시점에서 전해액에 억제제인 티오요소(thiourea)를 소량 첨가했을 때, 그 후의 방전 용량의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 티오요소를 첨가한 이후 방전 용량이 갑자기 크게 증가하였다. 티오요소는 부식억제제로 작용하는 물질이지만, 수소의 발생반응에 대해서도 억제 효과가 크다. 이때 티오요소는, 주로 금속표면에 흡착된 수소 원자의 결합과정에 촉매역할을 하는 활성점에 강하게 흡착되어 기체 상태의 수소 방출을 억제하는 것으로 알려져 있다. 이로부터, 합금내부로 확산해 들어가는 수소와 경쟁관계에 있는 수소기체의 발생을 억제함으로써 충전효율을 증가시킬 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 10은 방전용량에 미치는 온도의 영향을 나타낸 것으로서, 온도가 증가함에 따라 방전용량이 거의 직선적으로 증가함을 보이고 있다. 일반적으로 수소저장합금전극의 용량은  $30\sim 40^{\circ}C$  부근에서 최대의 용량을 나타내며, 온도가 감소하거나 증가하면 용량이 감소하게 된다. 그 이유는 저온으로 갈수록 분극이 증가하여 충전효율이 감소하며, 고온에서는 수소평형압이 증가하기 때문에 충전중에 자기방전이 일어나기 때문으로 설명되고 있다. 본 실험에서 얻어진 Fig. 10의 결과는  $LaNi_5$  계나  $Zr$ 계 합금에서 나타나는 온도 의존성보다 그 경향이 훨씬 크다. 이러한 온도 의존성은 충전시에 확산 barrier로 작용하는 부동태피막의 불안정화와 수소확산계수의 증가로 인한 것이라 생각되지만, 본 실험 data만으로는 상세한 해석이 불가능하다.

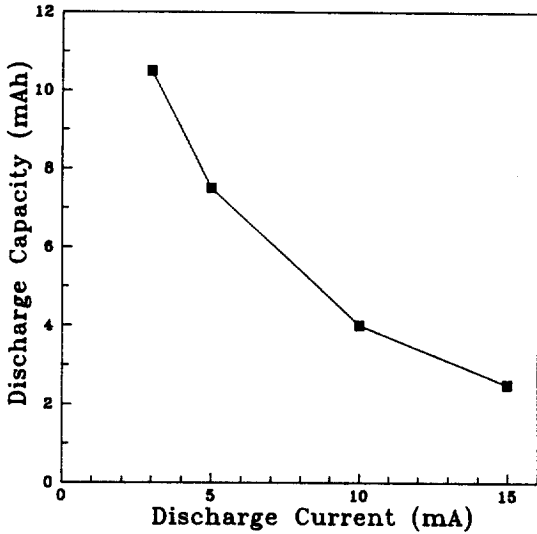


Fig. 11 Discharge current dependence of discharge capacity of gas activated and Ni coated  $TiFe_{0.8}Ni_{0.2}$  electrode. (25°C, charge : 10mA, 80min, discharge : 5mA and -0.7V vs. Hg/HgO cut off)

Fig. 11은 수소저장합금을 일정한 양까지 충전시킨 후 방전전류, 즉 방전속도를 다르게 했을 때 방전전류에 따른 방전용량의 변화를 보인 것이다. 충전량이 매우 적음에도 불구하고 방전전류가 증가함에 따라 용량이 급격히 감소해 감을 알 수 있다. 다른 합금에서도 방전전류가 증가하면 방전용량이 감소하지만, 일반적으로 일정한 전류범위내에서는 그 영향이 그다지 크지 않다. 본 실험에서 방전전류에 따라 방전전류가 크게 감소하는 것은 표면에 존재하는 확산 barrier 외에도 TiFe계 합금의 낮은 확산계수의 영향 때문이라 생각된다. TiFe내 수소의 확산 계수는 298K에서  $3 \sim 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$  정도이며<sup>(32)</sup>, LaNi<sub>5</sub>종의 확산계수는 300K에서  $3.4 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 로서<sup>(33)</sup> TiFe내의 확산이 매우 느리다. 합금원소의 치환에 의해 확산계수가

다소 증가한다고 하더라도 전반적으로 TiFe계 합금내의 확산계수는 LaNi<sub>5</sub>계나 MmNi<sub>5</sub>계 합금에 비해 훨씬 작은 값을 예측할 수 있다. 따라서 고속 충·방전시에는 표면의 부동태 피막에 의한 확산저지효과 외에도 합금내 격자확산이 중요한 인자로 작용할 것이다. 따라서 TiFe계 합금의 개량시에는 이러한 사항도 반드시 고려해야 된다고 본다.

#### 4. 결 론

TiFe계 합금은 전기화학적 활성화가 어려우며, 활성화 후에도 충전효율이 매우 낮게 나타났다. 그러나 기체 수소화 반응에 의한 예비 활성화 처리와 Ni의 화학도금처리에 의해 충전효율이 증가하였으며, 특히  $TiFe_{0.8}Ni_{0.2}$ 의 경우는 충전효율의 증가가 두드러졌다.

TiFe계 합금의 활성화가 어렵고 충전효율이 낮은 이유는, 합금의 표면에 생성된 부동태 피막이 수소의 확산에 대해 장벽 역할을 하여 합금내부로 확산해 가는 수소의 양이 감소하기 때문이다. 따라서 충전효율을 높이기 위해서는 부동태 피막의 생성을 억제하고 표면에서 수소 원자의 결합반응 속도를 느리게 하는 합금 원소를 첨가해서 합금의 조성을 크게 개량할 필요가 있다.

또 TiFe계 합금은 고속 방전시에 방전용량이 크게 감소하였는데 이것은 표면의 확산 장벽과 낮은 격자확산계수 때문이다. 따라서 합금의 rate capability를 향상시키기 위해서는 격자확산계수를 증가시키는 합금설계가 필요하다.

#### 후 기

본 연구는 1992년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. H. F. Bittner and C. C. Badcock, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 193C(1983)
2. H. Ishikawa and T. Sakai, 鐵と鋼, 第11號, 48 (1989)
3. 岩倉千秋, 境哲男, 石川博, 日本 化學工業學會誌, 3月號, 48(1989)
4. 境哲男, *Sunshine Journal*, 9(1), 30(1988)
5. J. H. N. van Vucht, F. A. Kuijpers and H. C. A. M. Bruning, *Philps Res. Reports*, 25, 133 (1970)
6. H. Zijlstra and F. F. Westerndrop, *Sol. State Comm*, 7, 867(1961)
7. G. D. Sandrock, *Proc. 2nd WHEC, Zurich August, 1978*, Pergamon, Oxford, 1625
8. Y. Osumi, H. Suzuki, A. Kato, M. Nakane and Y. Miyake, *Nippon Kakaku Kaishi*, 45(1971)
9. E. L. Huston and G. D. Sandrock, *J. Less-Common Metals*, 74, 435(1980)
10. 岩倉千秋, 境哲男, 化學工業, 48, 248(1989)
11. S. Wakao, H. Sawa, H. Nakano, S. Chubachi and M. Abe, *J. Less-Common Metals*, 131, 311 (1987)
12. Sapru, United States patent, Patent number : 4, 551, 400
13. S. Wakao, U. Uomemura, H. Nakano and H. Shimada, *J. Less-Common Metals*, 104, 365 (1984)
14. H. Sawa, K. Ohzeki, M. Ohta, H. Nakano and S. Wakao, *Zeit. für Phys. Chem. Neue Folge*, 164, 1521(1989)
15. C. Poinsignon and M. Forestier, *Zeit. für Phys. Chem. Neue Folge*, 164, 1515(1989)
16. H. Sawa, K. Ohzeki, M. Ohta, H. Nakano and S. Wakao, *Zeit. für Phys. Chem. Neue Folge*, 164, 1527(1989)
17. M. A. Gutjar, H. Buchner and K. D. Beccu, *Power Sources*, 4, 79(1973)
18. K. Nomura, E. Akiba and S. Ono, *Int. J. Hyd. Energy*, 6, 295(1981)
19. M. H. Mintz and S. Vaknin, *J. Appl. Phys.*, 52 (1), 463(1981)
20. D. Dew-Hughes, *Met. Trans.(A)*, 11, 1219 (1980)
21. D. Fruchart, M. Commandre and d. Sauvage, *J. Less-Common Metals*, 74, 55(1980)
22. 김대룡, 김용철, 금동욱, 수소에너지, 1(1), 31 (1989)
23. J. J. Reilly and R. H. Wiswall Jr., *Inorg. Chem.*, 7, 2254(1968)
24. F. A. Lowenheim ed., "Modern Electroplating" 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., Newyork, U. S., p.711.
25. H. Sawa, M. Ohta, H. Nakano and S. Wakao, *Z. Phys. Chem., Neue Folge*, 164, 1527(1989)
26. S. Wakao, H. Sawa and J. Furukaw, "Int. Sym. on Metal-Hydrogen Systems", Banff, Alberta, Canada, September, 1990
27. 김수령, PhD. thesis, KAIST, 1993
28. B. E. Conway and D. J. Mackinon, *J. Phys. Chem.* 74, 3663(1970)
29. R. E. White and J. O'M. Bockris, "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol. 7, Plenum Press, Newyork, U. S., p.252(1983)
30. *Ibid*, Vol. 2, p.18.
31. *Ibid*, Vol. 4, p.428.
32. G. Arnold and J. M. Welter, *Met. Trans.(A)*, 14, 1573(1983)
33. J. C. Achard, C. Lartigue and A. Rercheron-Guegan, *J. Less-Common Metals*, 88, 89(1982)