

# Laves phase계 수소저장합금의 전기화학적 수소화 반응 메카니즘에 관한 연구

李址烈 · 金贊中 · 金大龍

경북대학교 금속공학과  
대구시 북구 산격동 1370, 702-701

## A Study on the Electrochemical Hydrogenation Reaction Mechanism of the Laves Phase Hydrogen Storage Alloys

Ji-Youl Lee, Chan-Jung Kim, Dai-Ryong Kim

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

### Abstract

In order to investigate the mechanism of electrochemical hydrogenation reaction on Zr-based Laves phase hydrogen storage alloy electrodes, electrochemical charge/discharge characteristics, potentiostatic/dynamic polarizations and electrochemical impedance spectroscopy(EIS) of Zr-Ti-Mn-Ni and Zr-Ti-Mn-Ni-M(M=Fe, Co, Al) alloys were examined.

Electrochemical discharge capacities of the alloys were quite different with gas charge

capacities. Therefore, it was considered that discharge capacities of the alloys depend on electrochemical kinetic factors rather than thermodynamic ones. Discharge efficiencies were increased linearly with exchange current densities. The results of potentiostatic/dynamic polarization measurements showed that electrochemical charge and discharge reaction of Zr-based Laves phase hydrogen storage alloys is controlled by charge transfer process at the electrode surface. The EIS measurements also confirmed this result.

## 1. 서 론

수소저장합금을 음극(anode)으로 이용한 니켈-금속수소화물 2차전지(Ni/MH 전지 : MH=metal hydride)는 그 성능이 Ni/Cd 전지에 비해 훨씬 우수할 뿐 아니라 환경오염 문제를 일으키지 않기 때문에 차세대의 2차전지로 큰 각광을 받고 있다<sup>(1,2)</sup>. 지금까지 Ni/MH 전극용 수소저장합금의 설계방향은 주로 기체 수소화 반응시의 평형압력, 최대 수소흡수량등의 열역학적 자료와 기체 수소화 반응의 속도론적 자료에 의존하여 왔다. 그러나 전극용 수소저장합금은 강한 알칼리성인 전해액 중에 침지된 상태에서 전기화학적 반응에 의해 수소를 흡수 및 방출하기 때문에 기체상의 수소를 이용하는 시스템에 적합한 합금이라 할지라도 Ni/MH 전지용으로는 부적합한 경우가 많다. 따라서 각 합금의 전기화학적 수소화 반응 mechanism을 정확히 이해하고, 또 여러가지 합금원소들이 전극촉매특성, 분극특성 및 전기화학적 수소화 반응 mechanism에 미치는 영향을 조사하여, 이들 결과와 지금까지 잘 알려져 있는 열역학적 인자와의 상관관계를 체계적으로 이해할 수 있다면, 이를 새로운 Ni/MH 2차전지용 수소저장합금을 개발하기 위한 alloy design data로 유용하게 이용할 수 있을 것이다.

그러나 지금까지 Ni/MH 전지에 관한 연구는 주로 다양한 성능시험에 역점을 두었고, 기본적인 전극반응 mechanism에 대한 연구는 많지 않다.

Viitanen<sup>(3)</sup> 수학적인 모델을 제시하여 MH 전극의 반응 mechanism을 예측하였는데, 이 모델에서 MH 전극의 수소화/탈수소화 반응이 합금표면에서의 전하전이반응, 합금내의 수소의 확산, 그리고 전해질내에서의 이온의 이동과 고상에서의 전자의 이동으로 이루어진다고 가정하고, 각 반응단계가 전체 전극 반응에 미치는 영향을 수학적으로 계산한 결과, 전하전이반응에 의해 전극반응이 가속된다고 하였다. Visintin 등<sup>(4)</sup>은 Electrochemical impedance spectroscopy(EIS)를 이용하여 LaNi<sub>5</sub>계 합금의 전극반응 율속단계들을 조사한 결과, 합금표면에서의 전하전이반응이 전극반응을 지배한다고 하였으며, 또 Yayama 등<sup>(5)</sup>은 Ti-Ni계 합금 전극에 대한 반응단계별 전극저항을 정전류 분극곡선으로 조사한 결과로부터 합금내의 수소의 확산에 의해 전극반응이 지배된다고 보고하였다. 그러나 MH 전극이 분말의 성형체로 이루어져 있는 반면에, 지금까지의 연구는 bulk 상태의 전극에 대한 이론과 연구가 대부분이었기 때문에 실제 전극의 정확한 반응 mechanism을 설명하는데는 미비한 점이 많았다.

따라서 본 연구에서는 기체 수소화 반응특성이 비교적 우수하여 최근에 많은 연구가 되고 있는 Zr-based Laves phase계 합금전극을 성형체로 제조하고, 각 전극에 대한 정전류 및 동전류 분극곡선과 EIS 측정을 통하여 Zr-based Laves phase계 합금의 전극반응을 지배하는 mechanism을 조사하며, 이를 기초로 해서 Laves phase계

수소저장합금 전극의 충·방전특성에 미치는 전기 화학적 인자들을 평가해 보고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 수소저장합금의 제조 및 전극성형

본 연구에서 시료로 사용한 수소저장합금은 수소저장특성이 비교적 우수하여 전극재료로 많은 연구가 되어온 Zr-Ti-Mn-Ni계로서, 전극특성에 미치는 치환원소의 영향을 알아보기 위해 Mn, Ni의 일부를 V, Cr, Fe, Co, Al 등으로 치환하여 제조하였다. 각 원료금속을 목적조성에 맞도록 칭량한 후 수냉 구리 도가니를 사용한 진공 아-크용해로에서 용해하였다. Button 형태로 용해된 시료는 균질성을 향상시키기 위해서  $10^{-5}$  torr 석영제 캡슐에 봉입하여 1100°C에서 10시간동안 균질화 열처리를 하였다. 이 합금들은 공기중에서 파쇄하여 325mesh이하의 분말로 만든 후 기체 수소화 반응실험 또는 전극제조에 사용하였고, 일부는 X-선 회절시험에 이용하였다.

전극은 공기중에서 -325mesh로 파쇄한 합금분말과 결합제인 PTFE(polytetrafluoroethylene) 10wt%를 균일하게 혼합한 후,  $4\text{ton}/\text{cm}^2$ 으로 가압·성형하여 제조하였다. 이 때 성형체의 형상은 직경 8mm, 두께 0.6~0.8mm의 원판상으로 제조하였으며, 성형한 전극은 340°C, 수소분위기 하에서 15분간 유지하여 결합제인 PTFE를 소결하였다. 전극내의 수소저장합금의 량은 0.1g으로 일정하게 하였다.

### 2.2 충·방전특성 조사

본 실험에서는 과산화니켈극(NiOOH)을 양극(cathode), 수소저장합금을 음극(anode)로 하는

Ni/MH형 단전지(single cell)를 만들고 potentio/galvanostat와 프로그램 기능을 내장한 전지 충·방전장치를 이용하여 방전용량을 조사했다. 상대극인 과산화니켈극은 시판 밀폐형 Ni/Cd축전지를 해체하여 수소저장합금 전극의 이론적 용량에 대해 약 2배의 용량을 가지도록 절단하여 사용하였으며, 분극전위를 측정하기 위한 참조전극으로는 자체 제작한 Hg/HgO 전극을 이용하였다. 전해액은 6M KOH 용액을 탈기한 후에 사용하였다.

충전시에는 정전류의 조건으로 수소저장합금 전극의 이론적 용량에 대해 150%까지 충전하였으며, 충전상태에서 5분간 휴지한 후 역시 정전류로 합금전극의 분극전위가  $-0.7\text{V}$ (vs. Hg/HgO)가 될 때까지 방전시켰다. 이때 충·방전전류는 50~200mA/g의 전류밀도로 변화시켰으며, 온도는 30°C로 일정하게 하였다.

### 2.3 분극특성 조사

수소저장합금의 종류와 활성화 상태에 따른 분극특성을 조사하여 수소저장합금 전극의 수소 흡수기구를 조사하였다. 정전위 및 동전위 분극특성은 EG & G PARC사의 potentio/galvanostat (model 175)를 interface(M276)로 컴퓨터에 연결하여 측정하였으며, 자체 프로그램(M352, M273)에 의해 전위주사범위, 주사속도 등을 임의로 조절할 수 있도록 하였다. 교류분극특성을 조사하기 위한 EIS(electrochemical impedance spectroscopy) 측정은 Solatron 1250 Frequency Responce Analyser를 이용하였다. 모든 실험은 10kHz~10mHz의 주파수 범위에서 측정하였으며, 진폭은 5mV, 측정시 과전압은 100mV로 하였다.

Fig. 1은 충·방전특성과 분극특성을 조사할 때 사용한 측정 cell의 상세도를 나타낸 것이다. Cell의 anode실과 cathode실은 과충·방전시 발생하

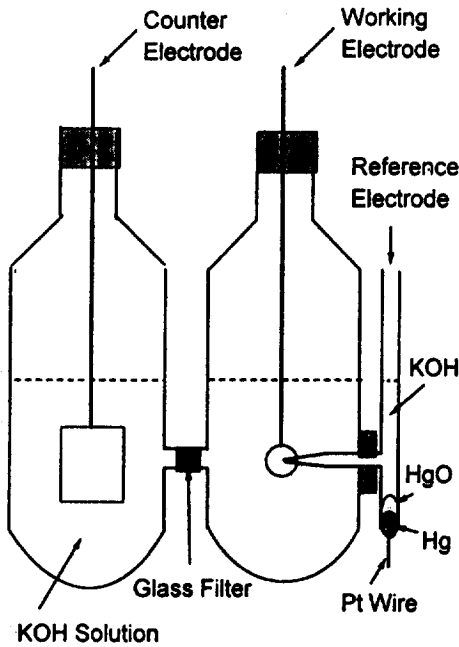


Fig. 1 Details of the cell for measuring electrode characteristics.

는 수소와 산소가 다른쪽 전극의 반응에 영향을 미치지 않도록 다공성 유리필터로서 분리시켰다. Cell의 구성은 분극특성을 조사할 경우에 상대전극으로 Pt 선을 사용한 것 외에는 충·방전특성 실험에서 사용한 cell과 동일하다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 등온 압력-조성곡선

본 실험에서 제조한 모든 합금에 대해서 X-ray 회절시험을 하였으며, 고압형 Sievert장치를 이용하여 기체 수소화 반응에 의한 등온 압력-조성곡선을 측정하였다.

X-ray 회절 pattern으로부터 모든 합금들이 C14육방정구조를 가지는 단일상으로 되어 있음을

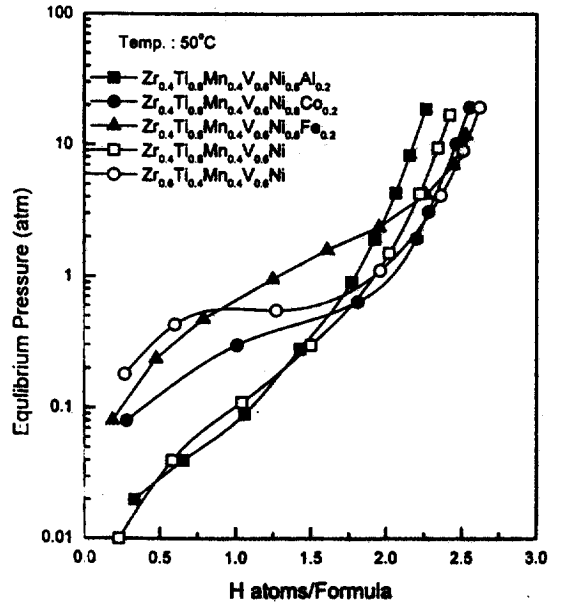


Fig. 2 Comparison of the P-C isotherms for the hydrogen absorption of some Zr-based Laves phase alloys.

확인하였다. Fig. 2는 대표적인 몇 합금의 등온 압력-조성을 나타낸 것으로서, 50°C에서 측정된 것이다. Fig에 나타난 모든 합금들이 10atm까지 흡수되는 수소의 양으로 계산한 최대 수소흡수량이 2.3~2.7 Hatom/formula unit 정도이며, 이를 전기용량으로 환산하면 약 350~400mAh/g에 해당된다. 합금원소의 종류나 조성에 따라서 sloping 현상이 심하게 나타난 것도 있지만, 다음식에서처럼 평형전위가 수소압력에 의해 크게 영향을 받지 않기 때문에 전극재료로 이용하는데 큰 문제는 없는 것으로 생각된다.

$$E_{H,eq} = -0.932 - 0.0296 \log P_{H_2} \text{ (V vs. Hg/HgO)}$$

평형압력도 모든 합금들이 0.1~1atm 범위에 있어서 그림1에 나타난 모든 합금은 Ni/MH 전극

용 재료로 유망하다고 할 수 있다.

### 3.2 총 · 방전특성

모든 합금전극에 대해서 총 · 방전실험을 실시하여 실제 전기화학적 방전용량을 조사하였는데, 기체 수소화 반응의 결과로부터 합금의 이론적 최대용량을 400mAh/g으로 가정하고, 이 이론적 최대용량의 150%인 600mAh/g을 충전한 후 방전용량을 측정하였다.

Table 1은 각 합금의 실제 전기화학적 방전용량을 나타낸 것으로, 이론적 충전용량과 방전효율도 함께 나타내었다. 이론적 충전용량은 등온 압력-조성곡선으로부터 구한 최대 수소흡수량을 이용하여 계산하였고, 방전효율은 이론적 충전용량에 대한 실제 방전용량의 비를 백분율로 나타낸 것이다. Table 1을 보면, 정도의 차이는 있지만 모든 합금들의 실제 전기화학적 방전용량이 이론적

충전용량보다 더 낮게 나타나고 있다. Table에 나타낸 대부분 합금들의 이론적 충전용량은 350 ~ 400mAh/g으로 비교적 높은 범위에 속하지만, 실제 전기화학적 실험에서는 낮은 방전용량을 나타내는 것(27mAh/g)에서 높은 방전용량을 나타내는 것(330mAh/g)까지 다양한 범위의 방전효율을 나타내고 있다. 지금까지는 이러한 방전효율의 차이를 주로 평형압력과 합금내 침입형 자리의 크기로 설명하고 있다<sup>(6,7)</sup>. 일반적으로 수소흡수량, 평형압력등의 기체 수소화 반응특성은 전극용 수소저장합금을 평가하는 중요한 기준이 된다. 그러나 수소저장합금 전극의 수소 흡수·방출과정은 기체 수소화 반응과는 달리 강한 알칼리성인 전해액중에서 전기화학적인 반응에 의해 수소를 흡수·방출하기 때문에 기체 수소화 반응과는 차이가 있다. 이러한 차이 때문에 기체 수소화 반응의 결과만으로는 전극용 재료를 완전히 평가하기는 불가능하다. 따라서 이러한 방전효율의 차이를 설명할 수

Table 1 Comparison of theoretical capacities, electrical discharge capacities and discharge efficiencies of the sample alloys.

Composition	Hydrogen capacity (H/F), 50 °C	Theoretical capacity (mAh/g)	Electrical capacity (mAh/g)	Discharge efficiency (%)
Zr <sub>0.6</sub> Ti <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.4</sub> V <sub>0.6</sub> Ni	2.67	386	267	69.2
Zr <sub>0.4</sub> Ti <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.4</sub> V <sub>0.6</sub> Ni	2.31	351	327	93.2
Zr <sub>0.6</sub> Ti <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.5</sub> V <sub>0.5</sub> Ni	2.65	383	272	71.0
Zr <sub>0.6</sub> Ti <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.2</sub> V <sub>0.8</sub> Ni	2.74	398	176	44.2
Zr <sub>0.6</sub> Ti <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> Ni	2.22	320	52	16.3
Zr <sub>0.4</sub> Ti <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.4</sub> V <sub>0.6</sub> Ni <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub>	2.34	357	311	87.1
Zr <sub>0.4</sub> Ti <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.4</sub> V <sub>0.6</sub> Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub>	2.25	342	314	91.8
Zr <sub>0.4</sub> Ti <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.4</sub> V <sub>0.6</sub> Ni <sub>0.8</sub> Al <sub>0.2</sub>	2.26	356	310	87.0

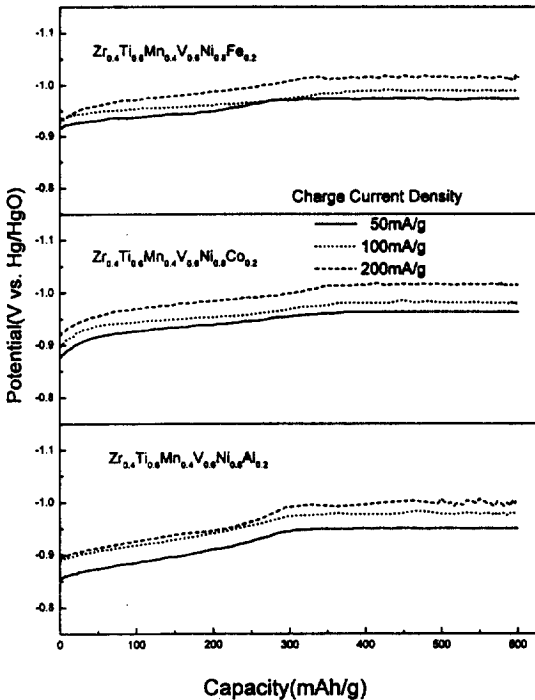


Fig. 3 Charge potential curve as a function of charge current density for  $Zr_{0.4}Ti_{0.6}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.8}M_{0.2}$  ( $M$ ; Fe, Co, Al) electrodes.

있는 전기화학적 기준의 설정이 필요하다.

Fig. 3은 비슷한 전극용량을 나타내는  $Zr_{0.4}Ti_{0.6}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.8}M_{0.2}$  ( $M=Fe, Co, Al$ ) 합금전극에 대해 전류밀도를 50, 100, 200mA/g으로 변화시키면서 충전했을 때, 충전량에 따른 전극전위의 변화를 나타낸 것이다. 모든 전기화학반응에서 과전압은 전류밀도에 비례하여 증가하는데, Fig. 3에서도 충전전류가 증가함에 따라 전극전위 즉, 과전압이 증가하고 있으며, 또한 시간이 지남에 따라 서서히 증가하다가 일정한 값을 나타내고 있다. 충전초기에 과전압이 증가하는 것은 수소원자가 전극표면에 흡착됨에 따라 전하전반응에 대한 활성 site수가 감소하기 때문이며, 시간이 지남에 따라 일정한 전위를 나타내는 것은 전하전이과

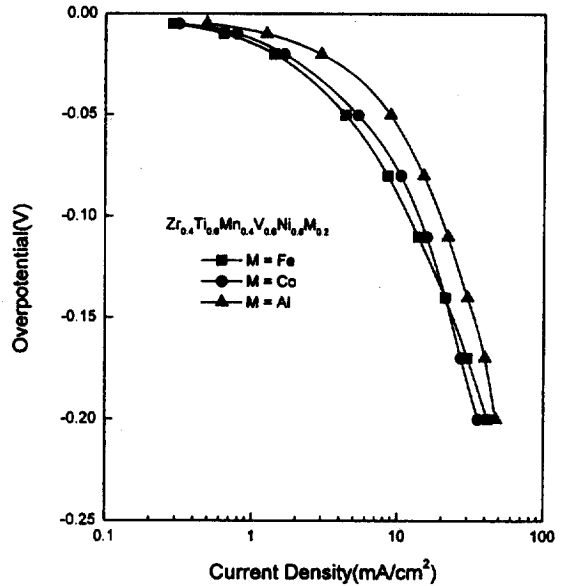


Fig. 4 Cathodic Tafel's plots for  $Zr_{0.4}Ti_{0.6}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.8}M_{0.2}$  ( $M$ ; Fe, Co, Al) electrodes.

정에 의한 수소의 흡착과 전극내로의 수소의 흡수 속도가 정상상태를 이루기 때문이라고 생각된다. Fig. 3을 보면, 충전전류밀도에 따른 전극전위의 변화는 Fe를 치환한 합금에 비해 Co나 Al로 치환한 합금이 다소 크게 나타나고 있다.

Fig. 4는 Fig. 3에 나타낸 합금전극들의 cathode 분극에 대한 과전압과 전류의 관계를 나타낸 것이다. 이를 보면, 저전류밀도에서는 Al 이나 Co를 치환한 합금이 Fe를 치환한 합금보다 낮은 과전압을 나타내고, Fig. 3의 실제 충전곡선에서도 충전전위가 낮게 나타나고 있다. 그러나 고전류밀도쪽으로 갈수록 Fe로 치환한 합금의 과전압이 가장 완만하게 증가하고, 약 20mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서는 오히려 Co를 치환한 합금보다 낮은 과전압을 나타낸다. 즉, Fe로 치환한 합금의 경우가 충전전류밀도에 따른 과전압의 변화가 가장 적게 나타났다.

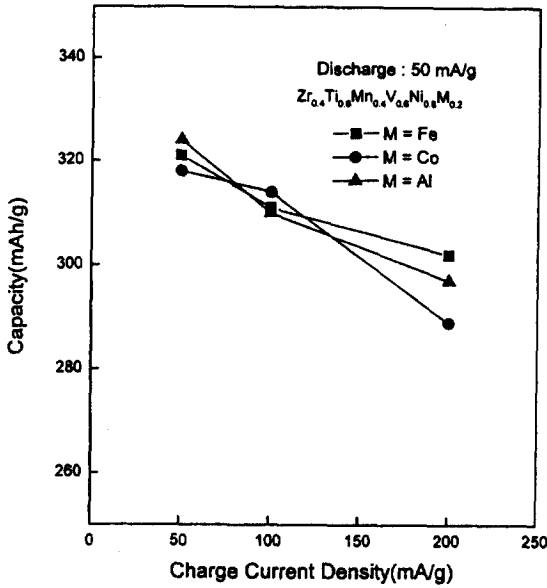


Fig. 5 Change of discharge capacity with charge current density for  $Zr_{0.4}Ti_{0.6}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.8}M_{0.2}$  ( $M : Fe, Co, Al$ ) electrodes.

Fig. 5는 Fig. 3에 나타난 합금들에 대해 충전 전류밀도에 따른 방전용량의 변화를 나타낸 것이다. 모든 합금이 충전전류밀도가 증가함에 따라 방전용량이 감소하고 있으며, 그 감소량은 Co나 Al로 치환한 합금보다 Fe로 치환한 합금에서 더 적게 나타났고, 이것은 Fig. 4의 결과와도 잘 일치하고 있다.

### 3.3 분극특성

금속수소화물 전극의 전기화학적 수소 흡수·방출 반응은, 수소와 직접 반응하는 기체 수소화 반응과는 달리 액상의 전해질내에서 수소가이온과의 반응에 의하여 일어나므로 매우 복잡하다. 전기화학적 수소화 반응은 수소 평형압에 전해액의 조성, 온도 및 전극의 표면 상태 등에 의존하는데,

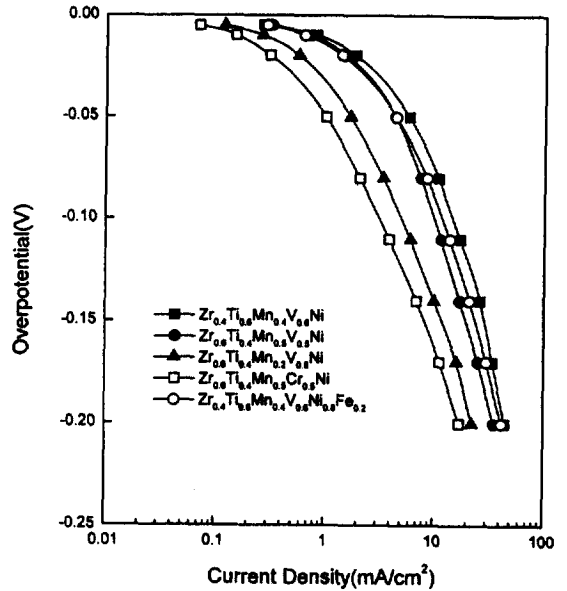


Fig. 6 Cathodic Tafel's plots for some Zr-based Laves phase alloys.

이 중 전극의 표면 상태는 가장 중요한 인자 중의 하나이다. 전해액내에서 전극표면에 부동태피막이 형성될 경우, 부동태 피막에 의해 표면의 촉매활성이 감소하고 수소가 합금내부로 확산·침투하기 어렵기 때문에 충전효율이 감소하는 것으로 알려져 있다<sup>(8)</sup>. 따라서 전기화학적 수소화 반응에 대해 높은 활성을 나타내는 합금을 전극재료로 사용한다면, 충·방전효율을 향상시켜 효율적인 전극 재료로 이용할 수 있을 것이다.

Fig. 6은 방전용량이 다른 여러 조성의 합금전극에 대하여 정전위 조건으로 구한 cathode 분극시의 과전압( $\eta$ )과  $\log$ 전류밀도( $I$ )의 관계를 나타낸 것이다. 잘 알려진 바와 같이, 모든 합금에서  $\eta$ 와  $\log I$ 의 곡선이 전류밀도가 증가함에 따라 초기의 비 Tafel영역, 일정한 기울기의 직선관계를 나타내는 Tafel영역 및 직선부에서 벗어나는 영역으로 나누어지며, Tafel 영역에서 대부분의 합금들이

약 120~140mV/decade 정도의 Tafel 기울기를 가지는 것을 알 수 있다. Table 1에 나타난 각 합금전극의 방전용량과 Fig. 6의 분극곡선을 비교해 보면, 방전 용량이 큰 전극일수록 일정한 전류밀도에서 낮은 과전압을 나타내고 있다. 과전압이 큰 전극은 수소가 합금내로 흡수되는 대신에 기체 상태로 방출되는 양이 증가하기 때문에 coulombic 효율이 나빠져 방전용량이 감소하게 되며, 또 이런 전극을 밀폐형전지에 이용할 경우에는 내부압력의 증가를 일으켜 전극수명 단축의 원인이 되기도 한다.

교환전류밀도는 전기적 촉매활성의 척도로서 전하전이반응의 속도를 결정하는 중요한 파라미터로 널리 이용되고 있다. 일반적으로 교환전류밀도는 전기화학반응의 동적 평형상태에서 정의되는

파라미터이며, 평형상태에서 직접 측정할 수는 없다. 그러나 과전압이 작은 영역에서는 전류밀도와 과전압과의 사이에 다음과 같은 관계식이 성립하므로<sup>(9)</sup> 실험에 의해 얻어지는 과전압( $\eta$ )과 전류밀도( $I$ )의 관계로부터 교환전류밀도( $I_0$ )를 구할 수 있다.

$$I = I_0 (F/RT) \eta$$

즉, 위의 관계식에서  $F/RT$ 는 주어진 온도에서 상수이기 때문에 교환전류밀도  $I_0$ 는  $I$ 와  $\eta$ 의 분극곡선에서 직선의 기울기로부터 계산할 수 있다.

Fig. 7은 합금전극의 전기화학적 수소화 반응에 대한 활성을 조사하기 위하여 평형전위에서 비교적 작은 과전압영역인  $\pm 10\text{mV}$ 로 분극시켜 얻은 potentiodynamic 분극곡선을 나타낸 것이다.

$I$ 와  $\eta$ 곡선의 기울기는 용량이 가장 낮은  $\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}$ 에서 용량이 가장 높은  $\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{V}_{0.6}\text{Ni}$ 까지 연속적으로 증가하는 경향을 보이고 있다. 이 결과는 Fig. 6에서 보인 정전위 조건에서의 cathode 분극에 대한 Tafel곡선의 변화와도 잘 일치한다. Fig. 7에서 구한 교환전류밀도와 각 합금의 방전용량과의 관계를 Table 2에 나타내었다.

Fig. 8는 Table 2의 결과로부터 방전효율과 교환전류밀도와의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 8을 보면 방전효율과 교환전류밀도의 log값은 거의 직선적으로 비례하는 관계가 있다. 교환전류밀도에 영향을 주는 인자로는 전극의 유효표면적, 전하전이과정에 대한 속도상수 그리고 원자상 수소의 표면흡착을 들 수 있다. 그러나 평형상태에서는 가역적인 반응이 일어남으로 속도상수에 대한 영향은 무시할 수 있다. 또 전극성형시 분말의 크기와 결합제의 종류 및 성형방법이 동일하기 때문에 모든 전극에서 유효표면적은 비슷하다고

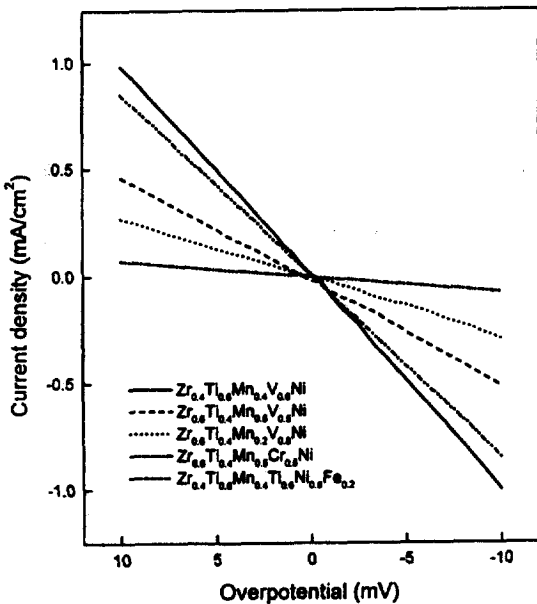


Fig. 7 Potentiodynamic current-potential curves measured on some Zr-based Laves phase alloy electrodes. (scan rate=1mV/s)



Table 2 Comparison of exchange current densities and discharge capacities of some electrodes.

Composition	Exchange current density(mA/cm <sup>2</sup> )	Dicharge capacity(mAh/g)
Zr <sub>0.4</sub> Ti <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.4</sub> V <sub>0.6</sub> Ni	2.51	327
Zr <sub>0.6</sub> Ti <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.5</sub> V <sub>0.5</sub> Ni	1.21	272
Zr <sub>0.6</sub> Ti <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.2</sub> V <sub>0.8</sub> Ni	0.68	176
Zr <sub>0.6</sub> Ti <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> Ni	0.16	52
Zr <sub>0.4</sub> Ti <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.4</sub> V <sub>0.6</sub> Ni <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub>	2.16	311

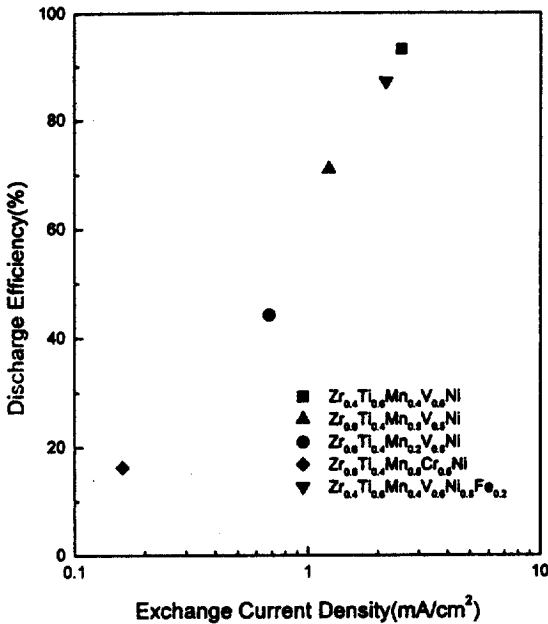


Fig. 8 Relationship between discharge efficiency and exchange current density.

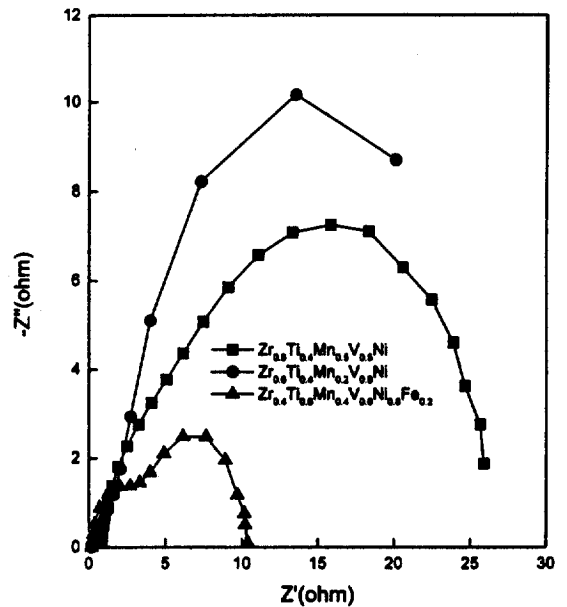


Fig. 9 Response of AC impedance for some Zr-based Laves phase alloys.

볼 수 있다. 따라서 본 실험에서 사용한 전극에서의 교환전류밀도는 원자상 수소에 의한 표면 흡착율에 의해 영향을 받을 것으로 생각된다.

AC Impedance 측정은 (i) 전극내부의 전하이

동, (ii) 전극/전해질 계면에서 일어나는 현상, (iii) 전해질 중에서의 전하의 이동현상을 조사하기 위해 가장 많이 이용되는 방법 중의 하나로, 본 실험에서는 수소저장합금 전극의 수소화 반응

mechanism을 알아보기 위해 이용하였고, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 일반적으로 AC impedance 실험의 결과는 대부분 Cole-Cole plot(혹은 Nyquist plot)으로 분석되는데, Fig. 9에서도 Cole-Cole plot으로 나타내었다. Fig. 9에서 Z'축의 원점으로 갈수록 고주파 영역에 해당된다. Uehara 등<sup>(10)</sup>에 의하면, 수소저장합금 전극의 AC impedance 실험결과, 두개의 반원으로 나타나는데 그 중 고주파영역에 해당되는 반원은 전극과 집전체 사이의 저항에 해당하는 것이며, 저주파 영역에서 나타나는 반원은 전하전이반응에 대한 과전압에 해당한다고 하였다. 본 실험에 의한 결과를 보면, Uehara의 결과와 마찬가지로, 뚜렷하지는 않지만 두개의 반원이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 9에 의하면, 고주파 영역의 반원은 세 전극에서 모두 비슷한 크기를 나타내고 있다. 즉, 전극과 집전체 사이의 저항은 모든 합금에서 거의 비슷하다는 것을 알 수 있다. 그러나 저주파 영역의 반원은 서로 큰 차이를 보이고 있다. 방전용량이 가장 큰  $Zr_{0.4}Ti_{0.6}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.8}Fe_{0.2}$ 의 경우에 가장 작은 반원을 나타내고 있고, 방전용량이 가장 작은  $Zr_{0.6}Ti_{0.4}Mn_{0.2}V_{0.8}Ni$ 의 경우에 가장 큰 반원을 나타내었다. 즉, 방전용량이 큰 합금일수록 전하 전이반응에 대한 저항이 작다는 것을 알 수 있다.

위의 AC impedance 결과와 교환전류밀도의 측정 결과로부터 수소저장합금 전극내로의 수소흡수과정은 전하 전이과정( $H_2O + e^- \rightarrow Had + OH^-$ )에 의해서 율속됨을 알 수 있다. Fig. 4와 Fig. 6의 정전류 조건에서 측정한 cathode Tafel곡선의 Tafel 기울기도 약 120~140mV/decade 정도로 전하전이과정이 수소저장합금 전극의 전극과정에 대한 율속과정임을 뒷받침 해 주고 있다. 따라서 전하전이 반응이 빠른 합금 즉, 교환전류밀도가 높은 합금일수록 전극내로의 수소흡수가 쉽고, 충

·방전 효율이 우수함을 알 수 있다.

일반적으로 금속표면에서의 수소발생에 대한 교환전류밀도값은 전극이 얼마나 전자를 방출하기 쉬운가 혹은 반응중간 생성물인 수소원자를 얼마나 강하게 흡착하는가에 따라 달라진다고 알려져 있다<sup>(11)</sup>. 그러나 합금을 전극으로 이용하는 경우에는 구성원소간의 상호작용 때문에 정확한 값을 예측하기는 어려우나, d-궤도가 채워져 있는 금속과 d-궤도가 빈 전이금속을 합금화한 경우에는 소위, 상호보완작용(snergetic effect)에 의해 교환전류밀도값이 증가한다는 보고가 있다<sup>(9)</sup>. 따라서 수소저장합금 전극의 충·방전 효율을 높이기 위한 방법으로는 전하전이 반응에 대한 촉매특성을 향상시킬 수 있는 원소를 합금에 첨가하거나 전하전이 반응을 촉진하는 용액을 전해액내에 첨가하는 방법등을 생각할 수 있다.

#### 4. 결 론

2차 전지용 수소저장합금 전극의 전기화학적 수소화 반응 특성을 조사하기 위해 Zr-based Laves phase계 합금중 Zr-Ti-Mn-Ni계 및 Zr-Ti-Mn-Ni-M(M=Fe, Co, Al)를 중심으로 P-C-T특성과 전기화학적 충·방전 실험 및 분극 특성을 조사하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 방전용량의 충전전류밀도 의존성은 충전전류밀도에 따른 과전압의 변화가 작은 합금일수록 우수하게 나타났다.  $Zr_{0.4}Ti_{0.6}Mn_{0.4}V_{0.6}Ni_{0.8}M_{0.2}$  (M=Fe, Co, Al) 합금전극의 실험 결과, 충전전류밀도에 따른 과전압의 변화가 가장 작은, Ni 대신에 Fe를 치환한 합금의 방전용량이 가장 우수한 충전전류밀도 의존성을 나타내었다.
2. Zr-based Laves phase계 합금의 방전효율은 합금전극의 교환전류밀도의 log값에 비례하여 증가하였다.

3. Potentiostatic/dynamic 분극 측정의 결과로부터, Zr-based Laves phase계 합금의 전기화학 적 수소화 반응은 전하 전이과정에 의해 가속됨을 알 수 있었고, EIS 실험결과도 이를 뒷받침 하였다.

## 후 기

이 연구는 1994년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야)에 의해 연구되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. H. Ishikawa and T. Sakai ; 鐵 と 鋼, 第 11 號, 48 (1989)
2. 岩倉千秋, 境哲男, 石川博 ; 日本 化學工業學 會誌, 3月號, 48 (1989)
3. M. Viitanen ; J. Electrochem. Soc., 140(4) 936 (1993)
4. A. Visintin, W. Zhang, and S. Srinivasan ; P. of the Symposium on Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage, 92 (1994)
5. H. Yayama, K. Kuroki, K. Hirakawa and A. Tomokiyo ; Japanese J. of Applied Physics, 23(12) 1619 (1984)
6. Y. Moriwaki, T. Gamo and T. Iwaki ; Denki Kagaku, 57, 6 (1989)
7. K.H.J. Buschow, P.C.P. Bouten and A.R. Miedema ; Rep. Prog., 45, 937 (1982)
8. 김찬중, 이재명, 최병진, 김대룡 ; 수소에너지, 4(2) 29 (1993)
9. P. H. L. Notten and P. Hokkeling ; J. Electrochem. Soc., 138(7) 1877 (1991)
10. I. Uehara ; 表面, 32(5), 332 (1994)
11. 喜多英男 ; Denki Kagaku, 56(2), 74 (1988)