

CaNi₅ 수소저장합금의 전기화학 특성에 미치는 MG 처리 효과

이창래[†] · 강성균

한양대학교 공과대학 재료공학과

(1999년 4월 22일 접수 : 1999년 5월 14일 채택)

The Effect of Mechanical Grinding on Electrochemical Properties of CaNi₅ Hydrogen Storage Alloy

C. R. Lee[†] and S. G. Kang

Dept. Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received April 22, 1999 : Accepted May 14, 1999)

초 록

CaNi₅ 수소저장합금의 전기화학적 충·방전 특성에 미치는 MG(mechanical grinding) 영향이 Ar 및 H₂ 가스분위기에 서 조사되었다. MG 공정중 CaNi₅ 합금은 표면 산화층의 파괴와 재생성 및 산화층 근방의 불균질화로 인하여 MG 15시간 이후부터 CaO와 Ni로 뚜렷한 상분리가 일어났다. MG-CaNi₅는 MG 시간이 길어질수록 초기의 전기화학적 방전용량은 현저히 감소하였지만 충·방전 사이클의 증가에 따른 용량저하 속도는 CaNi₅ 합금에 비하여 낮았다. MG 처리된 CaNi₅ 합금의 퇴화는 MG 공정중의 상분리 및 불규칙화에 의한 수소의 가역반응 site의 감소 및 분극저항의 증가, KOH 전해질 내에서 합금 표면의 산화반응에 의한 부동태 피막형성에 기인하는 것으로 판단되었다.

Abstract : The effect of the MG on the electrochemical charge-discharge properties of CaNi₅ hydrogen storage alloys was investigated under Ar and H₂ atmosphere. CaNi₅ alloy was partially decomposed to CaO and Ni phase during the MG process. The decomposition of CaNi₅ alloy was enhanced by the MG process which leads to crash and reformation of oxide layer on the alloy surface. As the MG process time increased, initial discharge capacity of the electrode was reduced, but the decay rate of the capacity compared to CaNi₅ alloys was slower. It may be described that the degradation of MG-CaNi₅ electrode was caused by the reduction of the reversible hydrogen reaction sites and increasing polarization resistance of hydrogen adsorption resulted from phase decomposition and disorder during the MG process, and/or by hydroxide formation during the electrochemical charge-discharge cycles.

Key words : Mechanical grinding, Degradation, Phase decomposition, CaNi₅ hydrogen storage alloy, MH battery

1. 서 론

Ni-MH 전지는 음극재료인 MH의 종류와 특성에 따라 성능이 크게 달라지기 때문에 우수한 수소저장합금의 개발을 위한 연구가 폭넓게 이루어지고 있다. 주로 LaNi₅에 의해 대표되는 희토류계 AB₅형이나 AB₂형 Laves 상이 주류를 이루고 있으나 최근에는 다상 합금계와 대기압에서의 해리온도가 높아 전극용으로 사용이 기피되었던 Mg₂Ni에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.

AB₅형 수소저장합금 중에서 특히, CaNi₅는 수소저장능력이 우수하며, 반응속도가 빠르다고 알려져 있으며 이론방전용량이 482 mAh/g으로 LaNi₅의 372 mAh/g보다 훨씬 크고 현재 상용화 되어있는 대부분의 전극보다 비중이 작고 가격이 매우 저렴하다는 점에서 매우 매력적인 합금이다. 그러나 CaNi₅ 합금은 KOH 전해질에서 매우 높은 방전용량을 가짐에도 불구하고 반복적인 전기화학적 충·방전 동안 내구성이 매우 나빠지고, 표

면이 불순물 가스에 의해 쉽게 손상된다는 단점이 있어 전극재료보다는 Heat pump 재료로 그 사용이 제한되어 왔다.¹⁻³⁾ 이러한 문제점을 해결하기 위하여 무전해 도금,^{4,5)} 불화처리,^{6,8)} 산 및 알칼리처리⁹⁾ 등의 표면처리법이 이용되고 있다.

최근에는 비정질과 비평형 nano 결정질 합금을 제조하는 새로운 방법의 하나로 분말야금에서 널리 이용되고 있는 고에너지 볼 밀링(ball milling)이 주목을 끌고 있다. Ar 또는 H₂ 가스 분위기 하에서 원하는 조성의 합금 원소들을 혼합하여 볼 밀링하는 기계적 합금화(Mechanical Alloying, 이하 MA)와 합금이나 금속간화합물을 기계적으로 분쇄하는 Mechanical Grinding(이하, MG)이 있다. MA 및 MG는 공기에 노출되지 않기 때문에 청정 합금 표면을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 수소를 저장하기 위한 기존의 활성화 단계가 필요 없기 때문에 쉽게 수소를 저장할 수 있는 특징이 있다.¹⁰⁾ 고에너지 볼 밀링에 의한 수 nano 크기의 초미립자인 나노입자는 비표면적이 일반 재료에 비하여 아주 크기 때문에 촉매분야에서 많은 관심의 대상이 되고 있다. 최근에는 수소저장합금분야에서도 수소의 고용도 및 수소의 내부 확산속도의 증대가 기대되는 나노결정을 제

[†]E-mail: changlee@hymail.hanyang.ac.kr

조하기 위하여 이러한 MA 및 MG법이 널리 사용되고 있다.¹¹⁾

고에너지 볼 밀링을 이용하여 많은 수소저장합금들에 대한 연구¹²⁻¹⁶⁾가 시도되고 있으며, 특히, 상온에서 해리압이 낮은 Mg₂Ni 금속간화합물의 경우, MG 처리를 통해 상온에서도 750 mAh/g의 높은 방전용량¹⁷⁾을 나타내었으며 MINi_{4.7}Al_{0.3} (MI : misch metal) 합금에서는 초기 용량이 감소하였지만 전극의 내구성이 증가하였다고 보고되고 있다.¹⁸⁾ 이처럼 MG 방법을 이용하면 합금의 결정구조 및 평형 해리압의 변화, nano-size의 결정립 미세화, 비표면적의 증대, heterogeneous strain의 증가 등으로 인해 새로운 전극특성을 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

본 연구에서는 AB₅형 수소저장합금 중에서 상온에서 수소 평형분압이 0.1 Mpa 근방이고 수소저장용량이 우수한 CaNi₅ 합금의 전극특성 변화, 특히 전기화학적 충·방전 특성에 미치는 MG의 영향이 조사되었다.

2. 실험방법

2.1. 합금분말의 MG 처리

본 실험에서 Japan Metal & Chemicals에서 제조한 CaNi₅ 수소저장합금이 사용되었다. MG는 원료분말과 함께 3/16 inch stainless steel ball을 용기 내에 장입한 후, 유입된 산소의 배출을 위해 아르곤 가스를 약 1시간 가량 충분히 주입한 다음 attritor 회전속도 300 rpm으로 실시하였다. 아르곤 가스는 5 N의 고순도를 사용하였으며 가스 내에 포함된 수분을 제거하기 위해 P₂O₅ 흡습제가 내장된 트랩을 통과시킨 후 attritor로 흘러보냈다. Fig. 1은 본 실험에 사용된 자체 제작한 attritor의 구조를 나타낸 것이며, 내부 용적은 1.6 L, 용기 재료는 stainless로 제작되었다. 분말의 과잉 압접을 방지하기 위하여 공정제어제(Process Control Agent, PCA)인 stearic acid를 2 wt% 첨가하였으며 볼과 분말의 장입비는 60 : 1로 고정하였다. 분쇄된 분말은 -325 mesh(45 μm)이하의 분말을 선택하여 전극제조에 사용되었다.

2.2. 전극 제조

MG 공정시간을 달리한 MG-CaNi₅ 분말의 전도성 향상을 위해 평균입도 2 μm의 INCO 255 Ni 분말과 무게비 1 : 1로 혼합하였다. 혼합된 분말은 다시 10 wt% PTFE에 초음파 분산시킨 후, 증류수와 isoprophyl alcohol 혼합액(3 : 1)에 섞어 페이스트 상태로 만들었다. 전극은 직경 1 cm의 mold에 페이스트

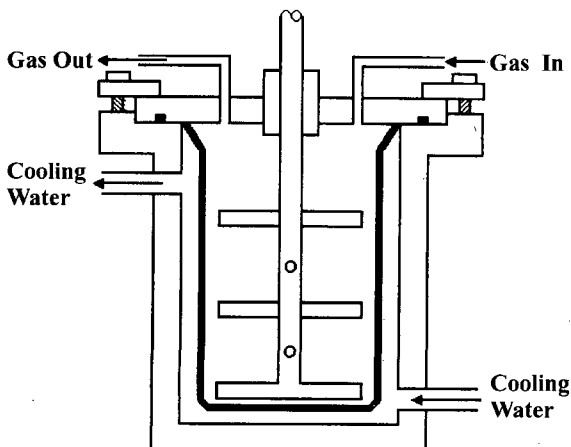


Fig. 1. Structure of attritor vessel used in MG.

혼합시료를 넣어 Ni grid 위에 프레스로 2 ton/cm²의 압력을 가해 약 1 mm의 두께를 가진 pellet 형태로 제작되었으며 Ni grid는 구리선과 연결되었고 이음부에는 silver paste를 이용하여 접촉저항을 줄였다.

2.3. 미세 조직 관찰

MG 공정시간별 원료분말의 형상변화는 SEM(JEOL, JSM-6300)으로, MG 과정에서의 결정구조의 변화는 Rigaku사의 XRD(Cu K_α, λ=1.54056 Å)를 이용하여 관찰하였다.

2.4. 충·방전 특성평가

충·방전 실험은 Maccor사의 충·방전기를 이용하여 자체 제작한 아크릴 셀에서 실시되었다. 전해질은 6 M KOH 용액이 사용되었으며 MH 전극을 작동전극(working electrode, WE)으로 하고, 백금 망을 상대전극(counter electrode, CE), 수은전극(Hg/HgO)을 기준전극(reference electrode, RE)으로 사용한 반쪽 전지(Half cell)를 구성하여 MH전극의 전위변화와 방전시간을 관찰하였다. 충전하는 동안 백금 망에서 발생하는 산소가 MH극에 영향을 미치지 않도록 상대전극은 sintered glass filter가 부착된 시험관에 넣었다. Fig. 2는 충·방전 실험에 사용된 셀의 구조와 전극의 미세구조를 나타내고 있다.

충전 전류는 수소의 흡수가 충분히 이루어지도록 3시간 동안 정전류방법(galvanostatic method)으로 100 mA/g씩 MH전극에

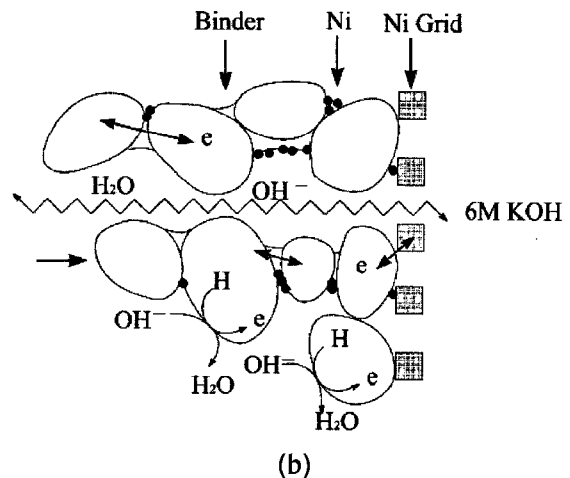
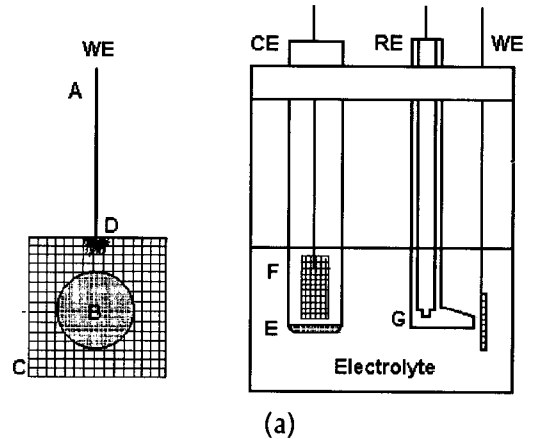


Fig. 2. Schematic diagram of test cell and view of MH electrode. A: copper lead, B: MH electrode, C: nickel grid, D: silver paste, E: sinter glass filter, F: platinum mesh, G: Luggin capillary.

흘려주었고, 방전 전류 역시 100 mA/g으로 MH 전극의 전위가 -0.6 V(vs Hg/HgO)에 도달할 때까지 방전하였다. 충전과 방전이 완료될 때마다 각각 5분씩의 휴지시간(relaxing time)을 두었다. 이러한 방법으로 얻어진 결과로부터 최대 방전용량에 이르는 cycle 횟수를 측정하여 활성화 특성의 기준으로 삼았으며, 방전용량의 감소 기울기로 내구성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세조직 관찰

MG 공정시간에 따른 CaNi₅ 합금의 morphology 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 초기 불규칙적인 입자형태는 MG 공정시간이 증가할수록 미세한 구상의 입자 형태를 보였으며 10시간 이후에는 미세한 입자가 다시 뭉쳐 덩어리져 있는 양상도 관찰할 수 있었다. 이러한 입자들의 결정구조의 변화를 XRD로 분석한 결과, Fig. 4에서 볼 수 있는 것처럼 MG 공정이 진행될수록 Ni(111) peak이 명확히 나타나기 시작했으며 CaNi₅ 금속 간화합물의 peak들은 오른쪽으로 shift되었다. 10~15시간 이후에는 CaNi₅의 peak는 거의 사라졌으며 broad한 금속 Ni Peak 과 CaO peak를 뚜렷이 확인할 수 있었다. 즉, 15시간 이후에는 CaNi₅가 CaO와 금속 Ni로 상분리가 일어나는 것을 알 수 있었다. 입도분석 결과, 15시간 이후에는 큰 변화 없이 일정하였으며 평균 4~5 μm 입도의 분말을 얻을 수 있었다. 이러한 상분리는 Fig. 4(b)에서 알 수 있는 것처럼 MG 공정분위기에 상관없이 일어났다.

MA 및 MG 공정에서 얻어진 분말의 XRD pattern에서 일반적으로 관찰되는 line broadening 현상은 MG 공정시간이 증가함에 따라 내부 strain 증가, 표면적의 증가, nano-size 결정립의 미세화 및 부분적인 아몰퍼스화에 기인할 수 있다. 따라서, XRD 분석만으로는 MG된 합금분말의 nanocrystalline이나 아몰퍼스화를 단정하기는 곤란하였다. MG 공정시간이 증가할수록 내부 strain의 증가와 공정분말의 미세화 및 결정구조의 부분적인 파괴와 입계 부분 등의 부분적인 아몰퍼스화에 의하여 XRD 패턴에 broad한 패턴을 보이는 것으로 판단되었다.

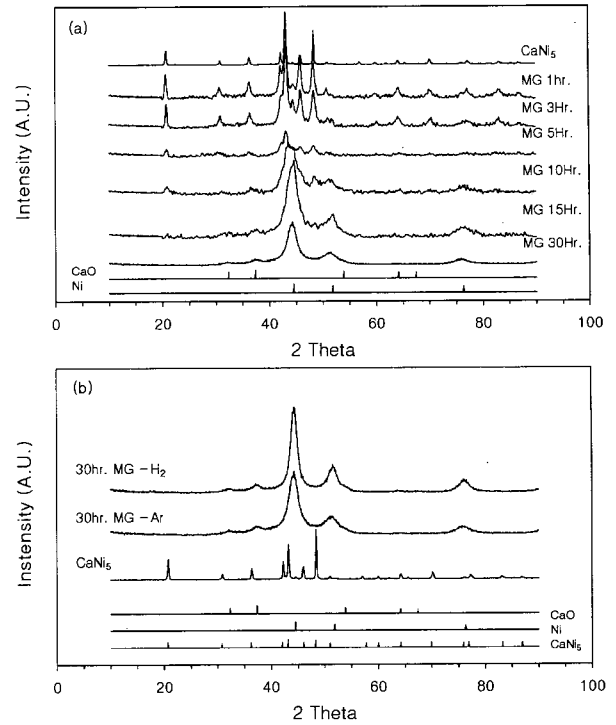


Fig. 4. XRD patterns of MG-CaNi₅ with different milling times under Ar atmosphere.

3.2. CaNi₅ 합금의 퇴화거동

수소저장합금의 퇴화는 수소가스 내에 포함된 불순물 가스나 전지의 전해질 용액 등에 의한 합금표면의 오염 및 산화에 의하여 수소저장능력이 감소하는 외적요인과 합금자체의 내적 변화에 의한 내적요인으로 분류할 수 있다. 내적 요인에 의한 퇴화기구로 불균질화 기구,¹⁸⁻²⁰ 격자왜곡(불규칙화) 기구,²¹⁻²³ 아몰퍼스화 기구,²⁴ 전위밀도의 증대에 의한 경화기구²⁵ 등이 제안되고 있다. LaNi₅ 및 CaNi₅^{18,21,22,26}와 같은 AB₅계 합금의 퇴

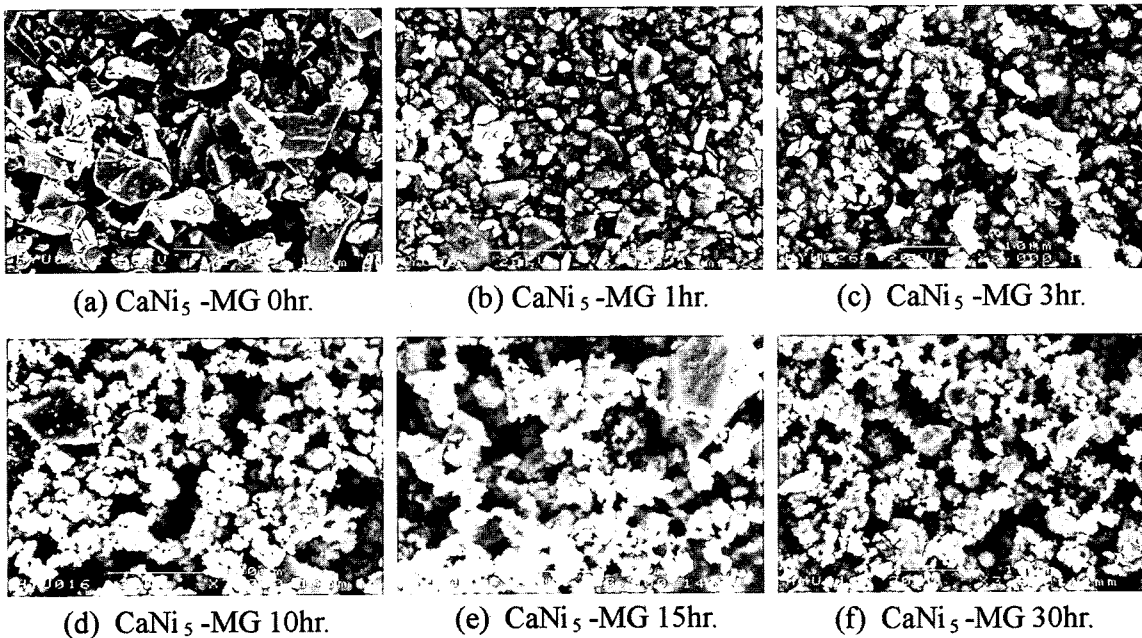
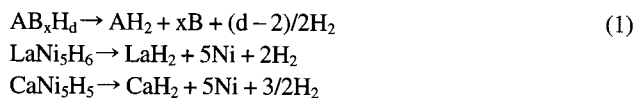


Fig. 3. SEM morphologies of MG-CaNi₅ with different MG process times.

화기구는 비교적 고온에서는 다음과 같은 불균질화에 의하여 상 분리가 진행되기 때문에 수소의 가역적 반응이 방해받기 때문 인 것으로 여겨지고 있다.



상은 근방에서는 수소의 흡·방출에 의하여 격자 뒤틀림의 증대 및 결정립의 미세화가 진행되기 때문에 안정한 수소의 점유 site 가 감소하여 가역적인 수소의 흡·방출반응이 방해받기 때문으로 설명되고 있다. 그러나 이러한 기구들은 수소의 흡·방출에 의한 퇴화기구로서 MG 과정에서의 합금의 퇴화를 설명할 수 없다.

MA 또는 MG를 이용한 MC(mechanochemical) 공정은 기계적 에너지를 합금화 등의 기상-고상, 고상-고상반응 등의 화학 반응에 이용하는 것으로써 고체 분말이 기계적으로 분쇄되면 새로운 표면이 생성되고 생성된 순간의 고체 표면은 끊어진 결합 bond를 많이 가지고 있다. 이러한 표면 근방의 원자구조는 고체 내부와 다른 상태로써 표면의 화학적 potential이 증가하여 표면활성이 높은 상태가 된다. 그 결과 미세 분말 입자의 응집, 기체의 표면흡착, 고체 표면에서의 반응이 활발히 진행된다. 고체표면에서 강제적 접촉·분쇄와 더불어 상호확산이 일어나기 때문에 이 과정에서 반응의 활성화 에너지 장벽을 넘을 수 있는 에너지 상태가 되어 비교적 낮은 온도에서도 고상반응이 일어날 수 있다.

MG가 진행되면 파쇄과정에서 합금 내에서 새로운 균열이 생성되고 잔류응력 및 전위밀도의 증대 등을 수반하기 때문에 입자의 미세화와 비표면적의 증가 및 입자의 형태변화가 일어나게 된다. 따라서, 표면활성이 높은 합금의 표면에서 Ca는 Ar 가스 내에 존재하는 미량의 산소와 강한 반응성을 갖기 때문에 합금표면에서 CaO가 형성될 것이다. 본 연구에서는 5 N 고순도의 아르곤 가스를 사용했지만 실험에 사용된 attritor의 구조적인 특성상 분말의 채취과정에서도 부분적 표면산화가 일어났을 것으로 생각되었다. 표면 산화반응은 oxide 형성반응의 온도와 산소분압 관계를 나타내는 엘링감 도표²⁷⁾와 Table 1의 생성 엔탈피(ΔH_f°) 및 표면에너지를 이용하여 열역학적으로 고려할 수 있는데 Ca는 다른 원소에 비하여 표면에너지가 낮기 때문에 우선적으로 표면에서 석출되고, CaO 생성반응의 엔탈피는 상온에서 -635 kJ/mole로써 다른 금속에 비하여 크고 평형 산소분압도 매우 낮기 때문에 Ca는 Mg이나 Ni 등의 다른 금속보다 상온에서 O₂와 더 강한 반응성을 갖는다.



이상의 결과를 고려하여 MG 공정에서의 수소저장합금의 퇴화는 합금의 파괴·분쇄에 의한 입자의 미세화 및 격자 뒤틀림이 증대되어 안정한 수소의 점유 site가 감소하고 높은 표면활성으로 인하여 Ar 분위기 내의 잔존하는 미량의 산소와 반응하여 표면에 얇은 CaO 산화물층이 형성됨으로써 CaNi₅ 합금의 표면 조성변화를 초래하여 산화물층 아래 표면은 수소저장능력이 없는 Ca₂Ni₇, CaNi₃ 등의 중간상³⁰⁾이 형성될 것으로 판단되었다. 그러나, Ca₂Ni₇ 및 CaNi₃ 상의 peak는 CaNi₅와 대부분 중첩되고 MG에 따른 Peak의 line broadening으로 인하여 이들 상의 출현은 XRD 분석으로는 명확히 확인할 수 없었다. 계속적이고 반복적인 MG 공정에서 표면 산화물층의 파괴와 더불어 새로이 생성된 표면에서 산화물층의 형성이 동시에 일어나기 때문에 최종적으로 CaNi₅ 합금은 미세한 CaO와 금속 Ni로 상분리가 일어나는 것으로 판단되었다.

Ca는 저온에서도 산소와 강한 반응성을 갖기 때문에 Ca 성분이 첨가된 수소저장합금계에서 MA 및 MG 처리시에 주의가 필요할 것으로 판단되었다. 또한, MA 및 MG법으로 제조된 CaNi₅ 합금은 표면 반응성이 높기 때문에 표면산화 등 재료의 내구성면에서 취약할 뿐만 아니라 KOH 전해질 내에서도 hydroxide 형성 등의 부동태 피막형성이 일어나기 쉬울 것으로 판단되었다. 이러한 합금의 표면산화 및 상분리는 수소저장합금의 퇴화의 주된 원인으로써 수소저장능력 저하 및 수소의 내부 확산의 barrier로써 작용할 것으로 판단되었다.

3.3. 충·방전 특성

Fig. 5은 MG 공정시간에 따른 CaNi₅ 전극의 전기화학적 방전용량을 나타낸 것이다. KOH 전해질 내에서 CaNi₅ 합금의 초기 전기화학적 충·방전 특성은 MG 공정 시간이 증가할수록 감소하였다. 또한 2회 충·방전 사이클 이후 전기화학적 방전용량은 급격히 감소하는 경향을 보였으며 용량저하속도는 MG 공정시간이 증가할수록 감소하였다. MG가 진행되면서 분말입도가 감소하여 수소와 반응할 청정 입자의 표면적이 증가하고, 많은 입체를 통하여 다량의 수소의 흡·방출이 용이하여 방전용량이 MG 처리 이전의 합금분말에 비해 상당히 증가할 것으로 예상되었으나 MG 시간이 증가할수록 나쁜 방전특성을 보였다.

B. H. Liu 등³¹⁾은 Misch metal 계에서 MG 공정시간이 증가함에 따라 합금의 disordering이 증가하고 이로 인하여 초기 용량은 감소되지만 충·방전 사이클 동안 용량저하속도가 감소하기 때문에 합금의 수명은 향상되었다고 보고하였다. 합금의

Table 1. Standard formation enthalpy and equilibrium constant of the compounds^{28,29)}

Compounds	Enthalpies of Formation (ΔH_f° , kJ/mol)	Temperature (K)	Equilibrium Constants (log K_f)	Surface Energy (J/m ²)
Ca				0.49
CaH ₂	-176.983~ -180.497	298~700	24.180~6.227	
CaO	-635.089~ -633.449	298~700	105.731~41.915	
Ca(OH) ₂	-986.085~ -980.702	298~700	157.400~58.386	
Ni				2.45
NiO	-239.701~ -236.425	298~700	37.061~13.072	

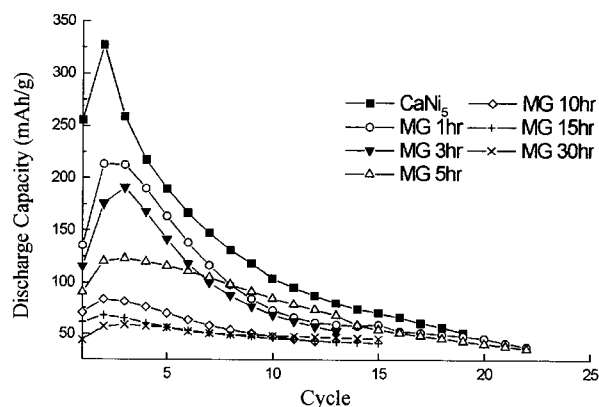


Fig. 5. Discharge capacity curves of MG-CaNi₅/Ni electrode.

disordering은 수소화시 부피팽창을 감소시킴으로서 MG된 합금의 표면산화 속도를 감소시킨다고 설명하고 있다. 또 다른 이유로 MG 처리된 합금은 초기 수소저장능력의 감소로 인하여 미분화가 느리기 때문에 표면산화속도가 느릴 수도 있다고 설명하였다.

본 실험에서는 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 MG가 진행됨에 따라 CaNi₅ 합금의 표면산화에 의한 표면조성의 변화, 격자의 disorder 및 상분리로 인하여 수소의 흡·방출반응의 site 감소에 따른 수소저장능력의 감소뿐만 아니라 MG 공정중에 형성된 CaO는 합금입자 사이에 혼재되어 있기 때문에 전기전도성을 감소시켜 전극반응에 대한 분극저항의 증가를 초래하여 초기의 충·방전용량을 감소시킬 것으로 판단되었다. MG 공정중 상분리가 일어나지 않는 합금계에서는 높은 활성의 비표면적 증가 및 입계 등의 많은 수소의 내부확산 경로 등으로 인하여 초기 용량은 증가할 것으로 판단되었다. 그러나 MG 공정시간이 증가할수록 입자크기의 미세화, 잔류응력의 증가 및 많은 결함 등으로 인하여 합금은 큰 비표면적과 높은 표면활성을 갖기 때문에 KOH 수용액에서 합금의 표면산화도 가속화되어 사이클 특성에 나쁜 영향을 미칠 것으로 판단되었다.

Fig. 6은 MG 처리되지 않은 CaNi₅ 합금의 9회 충·방전 후 전극의 XRD분석 결과로서 CaNi₅의 peak intensity가 상당히 감소하였고, 금속 Ni peak이 강하게 나타났으며 또한 Ca(OH)₂와 해리압이 높아 대기압에서 방전특성이 없는 CaH₂ peak 등으로 보아 CaNi₅는 KOH 용액 내에서 충·방전을 거듭할수록 아래와 같은 반응으로 불균질화 및 표면산화 반응이 일어나 전극의 사이클 특성이 현저히 저하되었다고 판단되었다.^{3,12)}

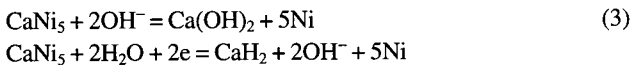


Fig. 7는 9회 충·방전 전후의 CaNi₅ 합금 표면의 morphology의 변화를 나타내고 있다. (a)와 같이 초기에는 2~3 μm의 Ni 분말과 비교적 입자가 큰 CaNi₅와 PTFE가 엉켜있지만 9회 충·방전 이후인 (b)에서는 CaNi₅가 수소의 충·방전에 의한 부피팽창과 수축으로 미세한 crack이 형성되고 미분화가 일어났음을 알 수 있었고, 미분화에 의해 새롭게 노출된 표면 위에 Ca(OH)₂ 및 Ni(OH)₂ 수산화물이 형성되는 것을 Fig. 6과 Fig. 7(c)를 통해서 확인할 수 있었다. CaNi₅ 합금표면에서 퇴화결과 형성된 금속 Ni는 전기화학적 충전시 물 분해반응의 촉매로서 작용할 수 있지만, 표면에 형성된 Ca(OH)₂는 수소의 내부 확산 barrier로써 작용할 뿐만 아니라 방전시 금속 Ni 표면에서도 Ni(OH)₂ 수산화물이 형성되어 합금표면은 촉매활성이 없는 상태로 될 것이다. 따라서 충·방전 사이클이 증가할수록 합금 표면의 oxide층의 부피가 증가하고 전기화학적 용량은 급격히 감

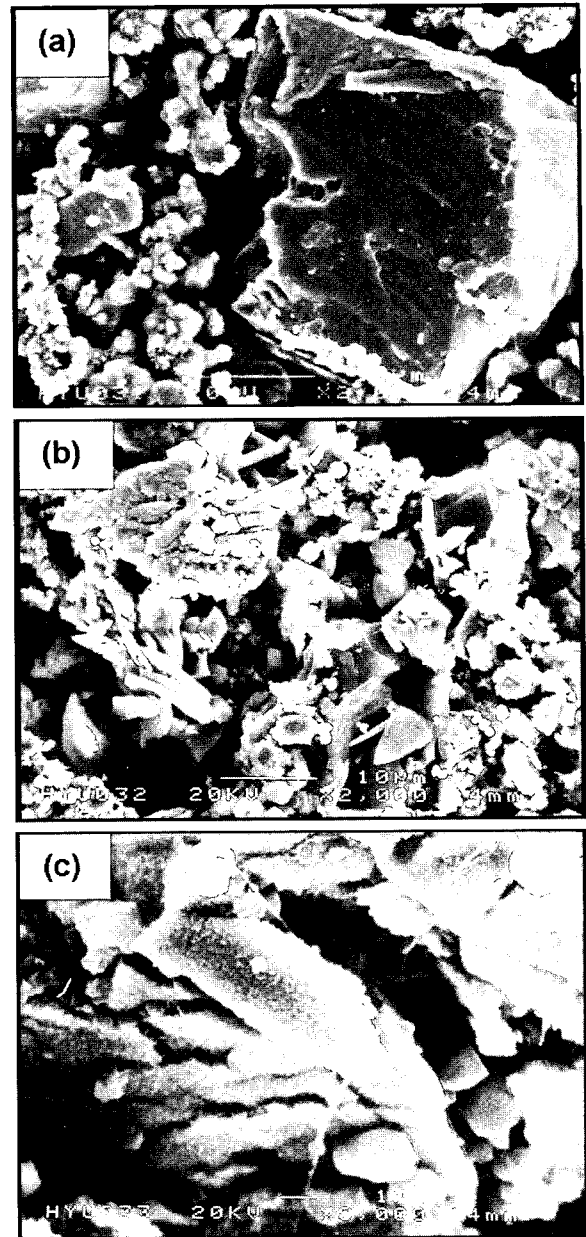


Fig. 7. Morphology change of CaNi₅/Ni electrode after 9 cycles. (a) before cycle, (b) after 9 cycles, (c) magnification of (b).

소하는 것으로 판단되었다.

4. 결 론

CaNi₅ 합금 분말의 전기화학적 충·방전 특성에 미치는 MG 영향에 대하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. CaNi₅ 합금을 기계적으로 분쇄하여 XRD 분석결과 MG 공정 15시간 이후부터 CaO와 Ni로 뚜렷한 상분리가 일어났다. 이러한 상분리는 MG 공정에서 생성된 높은 활성의 합금표면에서 Ar 가스 내의 잔존 O₂와의 표면반응에 의하여 합금표면의 산화물층 형성 및 표면근방의 조성변화를 초래하고, 지속적인 MG 공정에서 산화물층의 파괴 및 재생성과정이 반복됨으로서 합금이 상분리 및 불균질화되었기 때문으로 판단되었다.
2. MG-CaNi₅는 MG 시간이 길어질수록 초기의 전기화학적

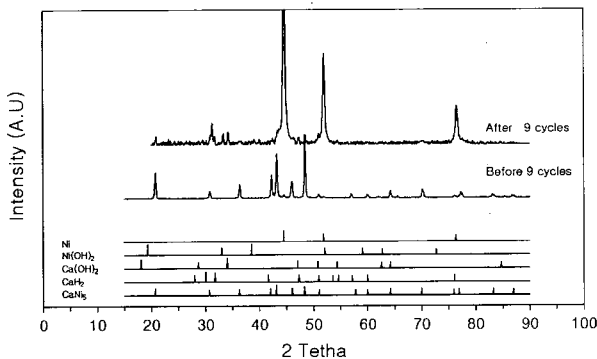


Fig. 6. XRD pattern of CaNi₅/Ni electrode after 9 cycles.

방전용량은 현저히 감소하였지만 충·방전 사이클이 증가할수록 용량저하 속도는 CaNi₅ 합금에 비하여 낮았다. 이러한 결과는 MG 공정에서의 상분리로 인한 수소저장능력의 감소와 합금 입자 내에 분산된 CaO 산화물로 인한 전극반응에 대한 분극저항의 증가 때문에 전기화학적 충·방전에 의한 불균질화 비율이 CaNi₅ 전극에 비하여 낮기 때문으로 판단되었다.

3. MG 처리된 CaNi₅ 합금의 퇴화는 MG 공정중의 상분리 및 불규칙화에 의한 수소의 가역반응 site의 감소와 분극저항의 증가 및 KOH 전해질 내에서의 합금 표면의 산화반응에 의한 부동태 피막형성에 기인하는 것으로 판단되었다.

후 기

본 연구는 한국학술진흥재단의 “97 선진연구인력 연구장려금” 지원하에 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. T. Kabutomori, “Hydrogen Storage Alloys: Fundamentals and Frontier Technologies”, H. Tamura, p. 132, New Technology New Science, Tokyo, 1998.
2. M. P. Sridhar Kumar, B. Viswanathan, C. S. Swamy and V. Srinivasan, *J. Materials Science*, **21**, 2335 (1986).
3. Z. P. Li and S. Suda, *The Electrochemical Society Proceedings V*, **94-27**, 78 (1994)
4. H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii, *J. Less-Common Metals*, **120**, 123 (1986).
5. T. Sakai, H. Ishikawa, K. Oguro, C. Iwakura and H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 558 (1987).
6. F. -J. Liu and S. Suda, *J. Alloys and Compounds*, **190**, 57 (1992).
7. X. -L. Wang and S. Suda, *J. Alloys and Compounds*, **227**, 58 (1995).
8. M. Sakashita, Z. P. Li and S. Suda, *J. Alloys and Compounds*, **253-254**, 500 (1997).
9. M. Kanda, *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **48**, 1169 (1997).
10. H. Aoyagi, K. Aoki and T. Masumoto, *J. Alloys and Compounds*, **231**, 804 (1995).
11. S. Orimo, H. Fuji and Ikeda, *Acta Materials*, **45**, 331 (1997).
12. K. Aoki, H. Aoyagi, A. Memezawa and T. Masumoto, *J. Alloys and Compounds*, **204**, L7 (1994).
13. M. Y. Song, E. I. Ivanov, B. Darriet, M. Pezat and P. Hagenmuller, *Int. J. Hydrogen Energy*, **10**, 169 (1985).
14. E. Ivanov and I. Constanchuk, *J. Less-Common Metals*, **131**, 25 (1987).
15. C. P. Chen, B. H. Liu, Z. P. Li, J. Wu, and Q. D. Wang, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **181**, 251 (1993).
16. Y. Q. Lei, Y. M. Wu, Q. M. Yanf, J. Wu, and Q. D. Wang, *Z. Phys. Chem., Neue Folge*, **183**, 397 (1994).
17. T. Kohno, S. Tsuruta, M. Kanda, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L198 (1996).
18. G. D. Sandrock, J. J. Murray, M. L. Post and J. B. Taylor, *Materials Research Bulletin*, **17**, 887 (1982).
19. R. L. Cohen and K. W. West and J. H. Wernick, *J. Less-Common Metals*, **70**, 229 (1980); **73**(2), 273 (1980); R. L. Cohen and K. W. West, *J. Less-Common Metals*, **95**, 17 (1983).
20. K. Watanabe, M. Hara, M. Matsuyama, I. Kanekane and T. Kabutomori, *Fusion Technology*, **28**, 1437 (1995).
21. T. Kabutomori, H. Takeda, Y. Wakisaka and K. Ohnishi, *J. Jpn. Inst. Metals*, **59**, 219 (1995).
22. P. D. Goodell, *J. Less-Common Metals*, **99**, 1 (1984).
23. T. Kabutomori, H. Takeda, Y. Wakisaka and K. Ohnishi, *J. Alloys and Compounds*, **231**, 528 (1995).
24. H. H. Lee and J. Y. Lee, *J. Alloys and Compounds*, **202**, 23 (1993).
25. M. Amano and S. Sasaki, *Bull. Jpn. Inst. Metals*, **21**, 329 (1980).
26. H. Oesterreicher, K. Ensslin, A. Kerlin and E. Bucher, *Materials Research Bulletin*, **15**, 275 (1980).
27. H. J. T. Ellingham, *J. Soc. Chem. Indus.*, **63**, 125 (1944).
28. NSRDS, “JANAF Thermochemical Tables”, 3rd ed., Am. Inst. Phys. Inc., New York (1986).
29. I. Barin, “Thermochemical Data of Pure Substances”, VCH, New York (1989).
30. H. Yamamoto, K. Kuroda, R. Ichino and M. Okido, *Denki Kagaku*, **66**, 549 (1998).
31. B. Liu, Z. Li, C. Chen, W. Liu and Q. Wang, *J. Alloys and Compounds*, **231**, 820 (1995).