

연료전지의 수소저장용 합금에 대한 수소확산반응의 속도론적 해석

(Kinetic Parameter Analysis of Hydrogen Diffusion Reaction for Hydrogen Storage Alloy of Fuel Cell System)

김호성*

(Ho-Sung Kim)

요 약

본 논문은 마이크로 전극 시스템에 의하여 연료전지 및 Ni-MH 전지로의 응용을 가정한 AB₅계 수소저장합금인 MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}의 단일 입자에 대하여 전기화학적 평가를 수행하였다. 즉 Carbon fiber 마이크로 전극을 합금 입자 한개 위에 전기적인 접촉을 이루도록 조정하고, 합금 입자 내에서 수소원자의 겹보기 화학적 확산계수를 계산하기 위하여 Potential-Step 실험을 실시하였다. 여기에서 사용되는 합금입자는 치밀하고 전도성이 있는 구형이므로 데이터 해석을 위해 구형확산 모델을 적용하였다. 실험결과로서 겹보기 확산계수(D_{app})는 수소 흡장 및 방출되는 전 과정에서 10⁻⁹과 10⁻¹⁰[cm²/s] 수준인 것으로 확인되었다. 마이크로 전극 측정 시스템에 의한 단일 입자의 전기화학적 평가는 기존의 Composite Film 전극에 비해 수소저장합금에 대해 보다 상세하고 정확한 정보를 쉽게 얻을 수 있었다.

Abstract

Electrochemical hydrogenation/dehydrogenation properties were studied for a single particle of a Mm-based (Mm: misch metal) hydrogen storage alloy (MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}) for fuel cell and Ni-MH batteries. A carbon fiber microelectrode was manipulated to make electrical contact with an alloy particle, and the 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 10⁻⁹ and 10⁻¹⁰[cm²/s] over the course of hydrogenation and dehydrogenation process. Compared with the conventional composite film electrodes, the single particle measurements using the microelectrode gave more detailed, true information about the hydrogen storage alloy.

Key Words : Ni-MH battery, MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}, Single Spherical Particle, Microelectrochemistry, Hydrogenation/dehydrogenation

* 주저자 : 한국생산기술연구원 수석연구원

Tel : 062-6006-280, Fax : 062-6006-179, E-mail : hosung42@kitech.re.kr

접수일자 : 2005년 11월 7일, 1차심사 : 2005년 11월 14일, 심사완료 : 2005년 11월 28일

1. 서 론

휴대용 기기의 소형화 및 경량화, 그리고 전기자동차 및 HEV, 수소연료전지차 시장의 확대와 더불어 그 전원이 되는 2차전지 및 수소저장합금의 고성능화에 대한 요구가 한층 더 요구되고 있어 친환경적인 대책을 포함한 소재 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 즉 신뢰성을 포함하여 전지성능 및 연료전지 수소 저장매체를 생각해 볼 때 Mm계 수소저장합금인 $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ 은 매우 매력적인 합금이다. 니켈수소전지의 부극 활물질로서 이러한 금속 수소화물을 사용하는 것이 기대되고, 수소원자의 고밀도에 의해 니켈-카드뮴 전지의 2배 이상 고에너지 밀도가 달성되고 있다. 니켈수소전지의 더 높은 고성능화는 재료 개발에 달려 있으며 수소원자 고용합금의 개발이 매우 중요한 역할을 하게 된다.

합금 재료는 미분말 상태에서 전지에 사용하게 되는데 이것은 비표면적을 확보해서 출력을 얻는데 필요한 것이다. 이 합금 분말을 테플론계의 고분자 결합제 등과 혼합해서 필름 상으로 가공해서 사용하는 것이 현재의 실정이며, 재료 평가도 이러한 전극계로 실시되고 있다. 그러나 이와 같이 하여 얻어진 전극은 합금 분말이 집합된 다공질 전극이므로 속도론적 파라메타 산출을 위한 과도 전류응답 해석에 적합하지 않다. 이에 비하여 본 연구에서는 합금입자 1개를 대상으로 하는 전기화학 측정 시스템을 구축하였다. 그림 1에 평가 시스템의 모식도를 나타내고 있다. 즉 침상 마이크로 전극을 합금입자 1개에 접촉시켜 전기화학적 정보를 도출하는 것이다. 이 수법은 아래와 같은 장점을 가지고 있다.

① 입자 크기 및 입자 형태의 산포에 의한 거동의 평균화가 없기 때문에 정밀한 본래의 합금 특성이 얻어진다. ② 반응의 진행 형태가 단순하기 때문에 속도론적 파라메타 도출을 위한 반응 모델의 타당성이 높다. ③ 입자 표면이 바인더 등과 접촉하지 않기 때문에 표면처리 효과를 쉽게 평가 할 수 있다. ④ 전류치 자체가 미소하기 때문에 측정계의 전기저항을 무시할 수 있다.

본 연구에서는 이와 같이 마이크로 전극을 사용하여 수소저장합금의 단일 입자에 대하여 구상 확산

모델을 구축하고, 포텐셜 스텝에 의한 전기화학적 평가를 수행하여 충방전시의 수소화산계수를 도출하였다.

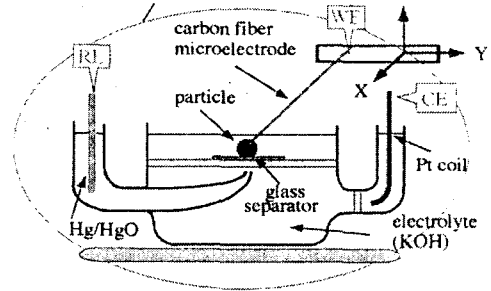
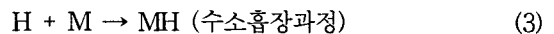
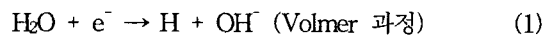


그림 1. 마이크로 전극 측정을 위한 전기화학 셀 및 측정 시스템 개략도
Fig. 1. Schematic illustration of the measurement system and the part of electrochemical cell for microvoltammetry

2. 수소저장합금의 요구특성

전극에 수소흡장합금을 사용해서 전기화학적으로 산화환원을 실시하면, 수소를 가역적으로 흡장 및 방출하는 것이 가능하다. 알칼리 용액 중에서 수소의 전기화학적 흡장 및 방출과정은 다음과 같은 Volmer-Tafel 기구에 의해 진행된다[1,2].



Volmer 과정에서 전기화학적으로 생성한 수소원자(H)는 농도구배에 비례하여 전극내부로 확산하고, 수소화물을 형성한다. 수소가 전극에 효율적으로 흡장되기 위해서는 Tafel 과정보다 수소흡장과정의 속도가 큰 경우가 바람직하고 그러한 속도는 합금의 평형 수소압, 표면상태 및 충전조건에 의해 변화한다. 일반적으로 제작한 상태에서 수소저장합금의 표면에 존재하는 산화물 피막, 흡착가스, 물 분자 등에 의해 전극내부의 수소원자의 확산이 저해된 결과, 충전시에 생성하는 수소원자의 대부분은 만나서 수소가스로서 탈리한다. 따라서 높은 충전효율로 수소

화를 일으키기 위해서는 활성화 처리가 필요하다.

수소저장합금의 평형전위(20[°C], 6M KOH, 1기압, 산화 수은전극 기준)와 평형수소압의 관계는 아래의 Nernst 식으로 주어진다[3].

$$E = -0.93 - 0.03 \log P_{H_2} \quad (4)$$

(V vs. Hg/HgO, 6M KOH)

(4)식으로부터 평형수소압이 낮게 되면, 부극의 평형전위는 noble한 방향으로 이동하고, 전지전압이 저하한다. 따라서 평형수소압이 높고 또한 플라토 영역이 평탄한 수소저장합금이 바람직하지만 평형수소압이 너무 높으면 평형 전위가 base 방향으로 이동하여 수소가스 발생이 일어나기 쉽게 되어 충전 효율이 저하한다. 그러나 실용적인 관점에서 평형수소압이 한자리수 변화해도 전극전위는 0.03[V] 밖에 변하지 않기 때문에 평형 수소압 및 플라토 영역은 그다지 문제가 없다. 고온 영역에서의 수소가스의 발생 및 자기 방전의 증대를 피하기 위해서는 오히려 평형수소압이 낮은 합금 쪽이 바람직 하지만 평형수소압이 너무 낮은 것은 방전 효율을 저하시킨다. 실용적인 수소저장 합금으로서는 실온에서 0.1 기압 정도(60[°C]에서 1기압 정도)의 평형 수소압을 가지는 것이 바람직하다.

수소저장합금을 2차전지의 부극 물질로서 사용할 경우에 다음과 같은 조건이 요구된다.

- (1) 전기화학적 용량(가역적 수소흡장 및 방출량)이 클 것, (2) 평형수소압이 전지 사용 온도(-20~60[°C])에서 $10^3 \sim 10$ 기압의 범위일 것, (3) 고알칼리 수용액중에서 화학적으로 안정하고 전극으로서의 수명이 길 것, (4) 수소확산계수가 크고 전극 반응의 가역성이 좋을 것, (5) 반응저항(과제압)이 작을 것, (6) 합금 가격이 저렴할 것

3. 실험

MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3} 분말은 Santoku Metal 산 업으로부터 구입했으며, 전기화학 실험 전에 표면 산화물 제거를 위해 0.1M HCl 로 전처리 하였다. 이 샘플은 그림 2와 같이 구형이며, 이러한 구형의 합금

입자는 물질의 과도응답 특성에 대한 정량적인 분석에 적합하다.

마이크로 전극 측정계의 전기화학 실험 장치는 앞서 기술한 바와 같이 단일 입자의 측정이 실시될 수 있도록 설계되었다. MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3} 합금 입자들은 KOH 수용액에 잠긴 상태에서 Separator 위에 놓이게 되며, Teflon(Cytop, Asahi Glass) film 으로 코팅된 Carbon fiber(10[μm] in diam.)는 목표표 하는 입자와 전기적인 접촉을 이루도록 조절한다.

입자의 전기화학 측정은 상온에서 3극식의 개방전극을 사용하였으며, 대극에는 Pt Coil, 참조전극에는 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.

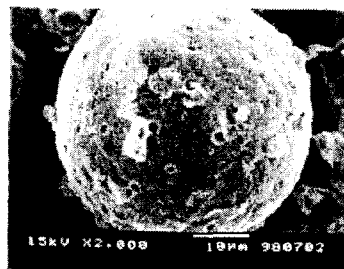


그림 2. MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3} 합금의 SEM 관찰
Fig. 2. SEM image of a MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3} alloy particle

4. 결과와 고찰

4.1 구형확산 모델 구축

활물질 입자내의 수소확산 과정은 전지의 반응속도(출력)를 제한하기 때문에 수소확산 계수는 상당히 큰 속도론적 파라메타이다[4]. 일반적으로 고상내 확산계수는 NMR[5] 및 QNS[6] 법으로 측정되고 있다. 또한 전기화학적 측정 방법으로는 Mm계 합금의 Composite Film 전극에 대해서 AC 임피던스와 포텐셜 스텝 방법에 의해 평가되어 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ [cm²/s] 범위의 결과가 얻어지고 있지만, Composite Film 전

연료전지의 수소저장용 합금에 대한 수소확산반응의 속도론적 해석

극은 높은 표면적을 가지고 있는 다공성 때문에 본래 입자중의 수소 확산 계수라고는 말하기 곤란하다. 그러나 본 연구에서는 그림 2에서 보여 주듯이 이상적인 구형의 입자를 사용하고 있기 때문에 모델 구축이 용이하고 보다 정확한 결과가 얻어질 수 있을 것으로 기대 된다.

우선적으로 확산계수 산출을 위한 해석법을 설명한다. 그림 3은 마이크로 전극계에서 포텐셜 스텝을 인가했을 때의 전류 응답을 모식적으로 나타낸다.

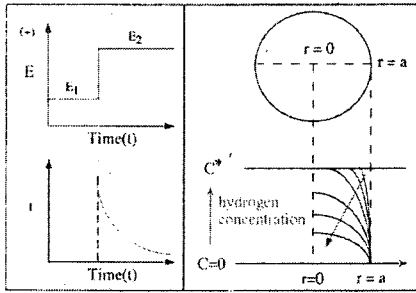


그림 3. 초기 경계영역에 따른 합금입자에서 수소농도 분포도. C* : 초기수소농도, r=a : 전해액과의 계면
 Fig. 3. Concentration profile of hydrogen in alloy particle in accordance with the initial boundary condition. C* : initial hydrogen concentration, r=a is electrolyte interface.

즉 충분히 충전하여 수소를 흡장시킨 구상입자를 방전 전위로 포텐셜 스텝 시킨 경우에 얻어지는 시간-전류 응답을 구상 확산 모델에 기초하여 해석한다[7]. 짧은 시간 영역에 있어 표면 근방의 반응에 대해서는 반무한 확산을 전제로 한 Cottrell 식 (5) 적용이 가능하다.

$$i = nFAC^*D^{1/2} / (\pi^{1/2} \times t^{1/2}) \quad (5)$$

또한 장기 영역($\pi^2Dt/a^2 > 1$)에서는 구상의 유한확산계수에 대해서 Fick의 확산 방정식(제2법칙)을 풀면, 아래의 식(6)이 얻어진다.

$$i = [2nFAC^*D/a] \exp(-\pi^2Dt/a^2) \quad (6)$$

여기에서 C* : 전극 벌크내의 수소농도, D: 확산계수, t: 전해시간, A: 전극 표면적, a: 합금 입자의 입

경, F: 파라데이 상수, n: 전자수를 나타낸다. 식(6)에 의해 합금 입자의 입경만 알고 있으면, 농도 C* 등을 알지 못해도 log(i) vs. t plot 직선의 구배로부터 D의 수치를 산출할 수 있다.

4.2 수소확산 계수 측정

그림 4는 전위를 -1.0[V]에서 -0.2[V]까지 스텝할 경우, 얻어지는 전류응답 log(i)를 시간에 대해 plot 한 것이다. 포텐셜 스텝을 수행하기 전에 반경 60[μm] 합금입자에 대하여 충전에 의한 수소화를 -1.0[V]에서 30분간 실시했다. log(i)-시간 플롯에 대해서 200~500초 시간 영역에 대하여 명료한 직선 관계를 도출할 수 있었다. 이 직선 부분의 구배로부터 앞서 도출한 모델식(6)을 사용 하면 결보기 확산계수 $D_{app} = 3.0 \times 10^{-9}$ [cm²/s]가 산출된다.

40~60[μm] 범위에서 입경이 다른 몇 개의 입자에 대해서도 실험과 해석을 동시에 실시한 결과, $D_{app}=3.0 \pm 1.0 \times 10^{-9}$ [cm²/s]라고 하는 결과가 얻어진다. 이러한 값은 LaNi₅ 합금에서의 값($D_{app} = 4.3 \times 10^{-8}$ [cm²/s]) 보다 한자리수 낮은 수치로서 Mm계 합금의 수소평형압이 높은 사실과 일치한다.

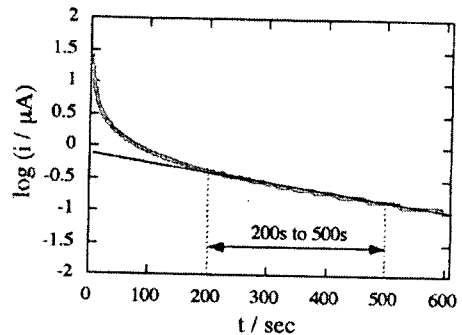


그림 4. 1[M] KOH 용액에서 -1.0[V]에서 -0.2[V]로 포텐셜 스텝 후, MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3} 단일 합금에 대한 탈수소화 로그(i)-시간 곡선
 Fig. 4. Log(i)-time plot of dehydrogenation for a single particle of MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3} after a potential step from -1.0 to -0.2[V] versus Hg/HgO in 1[M] KOH solution

합금중의 수소 이동도는 수소화물의 생성 엔탈피가 높을 수록 크게 된다. 즉 수소화물의 생성 엔탈피

의 순서는 Mn < Cr < Fe < Co < Ni이 되기 때문에 Ni의 일부를 Mn, Al 과 같은 이종원소로 치환하면 수소 확산계수가 감소하게 된다.

확산계수 D_{app} 가 합금중 수소농도에 의존한다면 이상의 값은 수소 방출반응 과정에 대한 평균 D_{app} 라고 말할 수 있다. 여기에서 수소확산계수의 수소농도 의존성도 검토해 보았다. 전위를 -0.2[V] → -0.65[V] → -0.75[V] → -0.85[V] → -1.0[V] 순으로 스텝 시켜 수소화 과정에 대한 D_{app} 의 변화를 조사했다. 그림 5로부터 알 수 있듯이, D_{app} 의 변화는 별다른 영향이 적지만 합금중의 수소 농도 증가와 더불어 감소하는 경향을 보여준다. 그리고 높은 수소농도에 대해서는 수소-수소간의 상호작용이 나타나서 겉보기 수소확산계수의 감소에 기여한다고 판단된다.

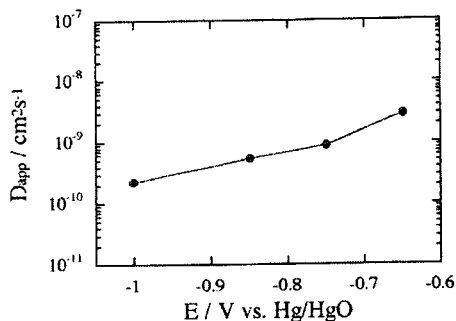


그림 5. 전극 전위에 대한 겉보기 화학확산계수(D_{app})의 의존성. 포텐셜 스텝의 순서 : (-0.2[V] → -0.65[V] → -0.75[V] → -0.85[V] → -1.0[V])
 Fig. 5. Dependence of the apparent chemical diffusion coefficient(D_{app}) on the electrode potential where the potential steps were applied such as follow : (-0.2[V] → -0.65[V] → -0.75[V] → -0.85[V] → -1.0[V])

5. 결 론

본 논문은 연료전지의 수소저장탱크 및 니켈수소 2차전지의 부극재료로서 일반적으로 사용되는 MmNi₅ 계 수소저장합금 단일 입자의 수소 흡장 및 방출에 대해 전기화학적으로 속도론적인 특성에 대해 검토 하였다. 즉, 이상적인 구형의 입자를 사용하

여 구상 확산 모델을 구축하므로 보다 정확한 확산 계수가 얻어 질 수 있었다.

MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3} 수소저장합금 입자에 Potential Step 실험을 인가하고 구상확산 모델을 적용한 결과, 합금 입자의 보다 정밀한 수소 확산계수 $D_{app}=3.0\pm 1.0 \times 10^{-9}$ [cm²/s]가 얻어졌다.

그리고 전위를 -0.2[V] → -0.65[V] → -0.75[V] → -0.85[V] → -1.0[V] 순으로 스텝시켜 수소화 과정에 대한 D_{app} 의 변화를 조사한 결과, D_{app} 의 변화는 별다른 영향이 적지만 합금중의 수소 농도 증가와 더불어 감소하는 경향을 확인할 수 있었다.

본 연구결과를 토대로, 향후 고출력이 요구되는 전지 특성을 향상시키기 위해, 수소 저장합금의 조성 및 표면제어를 통해 수소 확산 계수를 증가시키는 연구를 계속할 예정이다.

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

References

- (1) T. Kitamura, C. Iwakura, H. Tamura, *Electrochim. Acta*, 27, (1982), 1723, 1729.
- (2) H. Tamura, C. Iwakura, T. Kitamura, *J. Less-Common. Met.*, 89, (1983), 567.
- (3) 岩倉千秋, 朝岡賢彦, 石川博: 日化志, 1988, 1482.
- (4) I. Uehara, *Review and Topics on Surface Science & Technology Avant-garde*, Vol. 32 (1994) 55 (332).
- (5) R. F. Karlcek, Jr. and I. J. Lowe, *J. Less-Common. Met.*, 73 (1989) 219.
- (6) D. Richter, R. Hempelmann and L. A. Virhas, *ibid* 88 (1982) 353.
- (7) W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids, Cases*, p. 45, Academic Press, NewYork (1960).

◇ 저자소개 ◇

김호성 (金昊星)

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