

마이크로 전극에 의한 2차 전지용 활물질 단일 입자의 전기화학적 평가

김호성* · 이충곤†

한국생산기술연구원, 광주연구센터, 광에너지팀

†한밭대학교 화학공학과

(2006년 5월 2일 접수 : 2006년 5월 16일 채택)

Electrochemical Study of a Single Particle of Active Material for Secondary Battery using the Microelectrode

Ho-Sung Kim* and Choong-Gon Lee†

Energy & Applied Optics Team, Gwangju Research Center, Korea Institute of Industrial Technology

†Dept. of Chemical Engineering, Hanbat National University, Daejeon, Korea

(Received May 2, 2006 : Accepted May 16, 2006)

초 록

마이크로전극을 사용하여 니켈-수소 전지의 전극 활물질인 수소저장합금($\text{MmNi}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$)과 수산화니켈의 단일 입자에 대하여 전기화학적 특성을 평가하였다. 즉 마이크로 전극을 활물질 입자 한 개 위에 전기적인 접촉을 이루도록 조정하고 전위 주사(Cyclic Voltammograms) 및 포텐셜 스텝(Potential Step)으로 실험을 실시하였다. 그 결과 수소저장합금 입자의 경우 -0.9, -0.75, -0.65 V 부근에서 3개의 산화 피크 및 -0.98 V에서 수소발생 전위, 그리고 수산화니켈 입자의 경우 프로톤 산화 환원 반응(0.45 V, 0.32 V)과 산소 발생 반응 전위를 보다 명확하게 확인 할 수 있었다. 그리고 수소흡장합금 입자 내에서의 수소 흡장 및 방출 전 과정에 대해 수소 확산계수 (D_{app}) ($10^{-9}\sim 10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$)가 얻어졌다.

Abstracts : Electrochemical properties were studied for a single particle of active material of hydrogen storage alloy ($\text{MmNi}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$) and nickel hydroxides (Ni(OH)_2) for the secondary Nickel Metal Hydride (Ni-MH) batteries using the microelectrode, which was manipulated to make electrical contact with an active material particle for cyclic voltammograms (CV) and potential-step experiments. As a result of CV test, it was found that three kinds of hydrogen oxidation peaks at -0.9, -0.75 and -0.65 V and hydrogen evolution peak at -0.98 V for hydrogen storage alloy were separately observed and two kinds of peaks of proton oxidation/reduction at 0.45 and 0.32 V and oxygen evolution reaction (OER) at 0.6 V for nickel hydroxides were also more clearly observed. Furthermore hydrogen diffusion coefficient within a single particle was also found to vary the order between 10^{-9} and $10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$ over the course of hydrogenation and dehydrogenation process for potential-step experiments.

Keywords : Ni-MH battery, Single Spherical Particle, Microelectrode, Metal Hydride, Nickel Hydroxide

1. 서 론

니켈-수소 전지(Ni-MH)는 현재 하이브리드 차량용(HEV, Hybrid Electric Vehicle) 및 산업용 전지로서 연구 개발되고 있으며 음극 활물질로는 수소저장합금(M)을 사용하고 양극 활물질로는 수산화니켈을 사용하고 분리막은 내알카리성 폴리프로필렌 부직포, 전해액으로는 이온 도전성이 큰 5-8 M KOH 수용액을 사용하는 전지 시스템이다. 최근 니켈-수소 전지는 HEV용뿐만 아니라 각종 산업용 전지로서 급격히 시장이 증가되고 제품이 고급화 되면서 소형 경량화 그리고 전지의 밀폐화

및 무보수화를 요구받고 있다¹⁾. 일반적으로 니켈-수소전지는 충방전 사이클, 급속 충전 그리고 과충전 등에 의해 음극 활물질이 양극에서 발생하는 산소에 의해 산화되어 부식되고 결과적으로 수소 가스의 흡착 성능 및 충전 효율이 저하하는 것으로 알려져 있다. 그리고 이로 인하여 전지 내부에 수소 가스 압력이 상승하고 가스가 벤트에 의해 배출되므로 전해액이 손실되어 종국적으로 전지의 방전 전압 및 수명 저하로 연결되는 것으로 알려져 있다. 그리고 과충전 및 충전 말기에 양극 활물질에서는 활물질 팽윤에 의해 산소 과전압이 감소하며 산소 발생 전위가 음(-)의 방향으로 이동하는 현상이 발생하며 산소 발생이 점차 증가하게 된다. 특히 충전 말기에서 온도 상승과 더불어 충전 효율이 극도로 저하하는 특성이 발생하여 활물질 이용

*E-mail: hosung42@kitech.re.kr

률이 크게 감소하게 된다. 이와 같이 니켈-수소전지의 충전 효율 개선을 위한 전지 밀폐화를 실현하기 위해서는 전지의 음극과 양극을 구성하는 활물질의 전기화학적 산화 및 환원 거동에 대한 특성 분석을 바탕으로 전지의 충전 효율 및 밀폐화 특성이 개선될 수 있도록 전극 활물질의 특성을 제어할 필요가 있다. 일반적으로 니켈-수소 전지 또는 리튬이온 전지와 같은 고성능 이차 전지용 전극에 사용되는 활물질은 미세 분말 상태이며 전자 전도성이 낮기 때문에 일반적으로 전기화학 평가를 실시할 경우 고분자 바인더와 도전제를 혼합해서 시트상의 기재에 도포하고 복합 전극의 형태로 제작하여 사용한다. 그러나 전극 활물질 한 개의 입자에 마이크로 전극을 직접 접촉시켜 전기화학 특성을 평가하는 전기화학 평가 기술은 복합 시트 전극의 제작에 필요한 경험적 요소가 별로 필요 없으며 최소의 측정 시료로 짧은 시간에 간단하게 전극에 함유되는 바인더 및 도전제 등 어떠한 첨가제의 영향 없이 활물질 자체 고유의 전류 및 전위 거동에 대한 정보를 제공한다. 더욱이 반응 물질이 구형일 경우 모델 구축이 쉽고 입자 고상 내의 원자 및 이온의 확산 속도 등의 속도론적 인자의 해석이 가능하게 된다.^{2,3)} 그러나 지금까지 니켈-수소전지를 구성하는 핵심 소재인 전극 활물질의 단일 입자에 대해 전기화학적 산화 환원 거동 및 속도론적 거동에 대하여 구체적으로 연구한 사례는 많지 않다.

본 연구에서는 니켈-수소 전지를 구성하는 음극 및 양극 전극의 활물질 단일 입자에 대하여 직접적으로 마이크로 전극을 접촉시켜 전기화학적 평가를 실시 한 결과, 순수한 음극 활물질인 수소저장합금 입자 및 양극 활물질인 수산화니켈에 대하여 전기화학적 수소 산화 환원 거동과 산소 발생 전위 그리고 입자내의 수소 확산에 대한 속도론적 거동에 대한 정보를 얻을 수 있었으며 이를 통하여 충전 효율 개선 및 내압 상승 억제 방안을 고찰한다.

2. 실험 방법

본 논문에서 사용한 니켈수소전지의 음극 및 양극활물질은 Fig. 1에서 보여준다. 즉, 음극 활물질은 AB₅ type의 $\text{MmNi}_{1.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ (Santoku Metal Industry, Japan)을 사용했으며, 전기화학 실험 전에 표면 산화물 제거를 위해 0.1 M HCL로 전처리를 하였다. 그리고 양극 활물질은 수산화니켈 입자(Sumitomo, Kinzoku Mine, Japan)로서 전형적인 육방정계 구조의 고밀도 수산화니켈 ($\text{Ni}(\text{OH})_2$)이다. 이와 같은 구형의 수소저장합금 및 수산화니켈 입자는 물질의 과도응답 특성을 정량적으로 해석하는데 바람직하다. 마이크로 전극 측정계의 전기화학 실험 장치는 단일 입자의 측정이 적합하게 실시

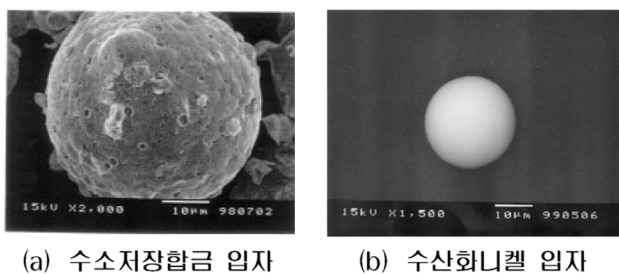


Fig.1 Schematic illustration of the measurement system for microvoltammetry and the part of electrochemical cell for microvoltammetry.

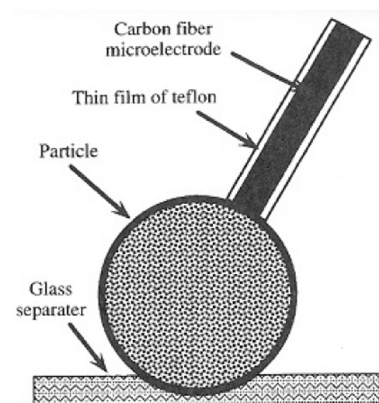


Fig. 2. SEM image of a $\text{MmNi}_{1.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ alloy particle(a) and nickel hydroxide particle(b)

될 수 있도록 설계 되었으며, 음극 및 양극의 각각 활물질 입자들은 KOH 수용액에 잠긴 상태에서 Fig. 2와 같이 고분자막 위에 놓이게 되며 Teflon (Cytop, Asahi Glass) film으로 코팅된 Carbon fiber (직경: 10 μm)는 목표로 하는 입자와 전기적인 접촉을 이루도록 조절한다. 비교 시편으로서 음극 및 양극의 복합 시트 전극은 동일 한 합금 및 분말을 사용하여 준비하였다. 즉 음극용 합금 분말(15.5 g)을 도전성 첨가제 없이 3.0 wt% 바인더(PTFE)와 혼합하고 발포 니켈 (면적: 0.25 cm^2 , 두께: 1-2 mm)에 충전한 후 약 ,000 kg/cm^2 의 압력으로 가압해서 제작하였다. 그리고 양극의 복합 시트 전극의 경우, 수산화니켈 분말 (55.6 mg)은 도전성 첨가제 없이 1.0 wt% 바인더(PTFE)와 혼합하고 발포 니켈(면적: 1.0 cm^2 , 두께: 1-2 mm)에 충전한 후, 1시간 정도 진공 건조 실시하고 약 1,200 kg/cm^2 의 압력으로 가압해서 제작하였다. 입자의 전기화학 측정은 상온에서 3극식의 개방 전극을 사용하였으며 대극에는 Pt Coil 그리고 참조 전극에는 Hg/HgO 가 각각 사용 되었으며 전기화학 측정에 사용된 장치로서 Potentiostat-Galvanostat (Hokuto Denko, HAB-501)에 의해 전위를 제어하고 x-y recorder (Graphtec model WX1000)를 사용하여 전류(또는 전위) 응답을 기록했다.

3. 실험 결과와 고찰

3.1 활물질 단일 입자의 산화 환원 거동

Fig. 3은 니켈-수소 전지의 음극에 사용하는 활물질인 수소저장합금의 단일 입자 전극(직경 약 50 μm) 및 바인더 등을 첨가하여 제작한 복합 시트 전극에서 얻어진 CV를 나타낸다. 측정은 전위 주사 속도 0.5 mV/s 로 1 M KOH 수용액 중에서 실시하였다. 그림으로부터 알 수 있듯이 음극 활물질의 단일 입자 전극과 복합 시트 전극은 각각 다른 산화 환원 거동을 보여주고 있다. 복합 시트 전극은 15.5 mg의 분말이며 약 30,000 개 이상의 입자로 구성되어 있지만 측정된 전류치는 단일 입자 전극의 2,500배 정도에 지나지 않는다. 이러한 양적 불일치는 복합 시트 전극 내에 입자간의 절연 및 Film 내에 발생하는 전위 분포에 기인하는 것으로 추정된다. 한편, CV의 수소 산화 피크 전위에 관해서도 그림에서 보여 주듯이 단일 입자전극에서는 -0.9, -0.75, -0.65 V 부근에 3개의 산화 피크가 관찰되는 것에 비해 복합 시트 전극에서는 -0.8 V 부근에 1개의 수소 산화 피크만이 관찰되었다. 단일 입자 전극에 있어 분리된 수소

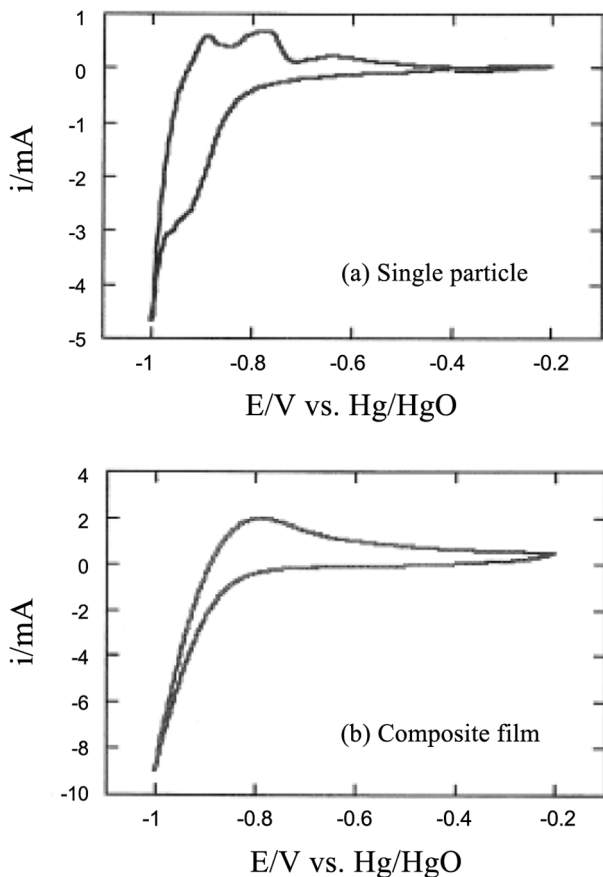


Fig. 3. Cyclic voltammograms of a single particle (a) and a composite film electrode (b) of $\text{MnNi}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ in 1 M KOH solution. Scan rate was 0.5 mV/s.

산화 피크는 염산에 의한 전처리로 입자 표면에 형성된 니켈 및 코발트 리치층의 촉매효과에 의해 활성화 된 조건에서 합금의 일부가 약 -0.9 V 부근에서 수소 산화 되었다고 생각된다. 또한 -0.65 V 부근의 피크는 표면의 코발트 리치층의 산화 반응 전류라고 생각되며 이것을 확인하기 위해 추가로 입자 표면에 Co의 무전해 도금을 실시해서 CV 측정을 실시하여 -0.65 V에서의 코발트 산화 피크를 확인 하였다. 그리고 수소 환원 (흡장) 반응에 있어서는 약 -0.8 V에서 수소가 입자 표면에서 수소 환원(흡장) 반응이 시작되어 약 -0.92 V에서 수소흡장이 거의 완료되고 전극에서 발생하는 수소가 더 이상 흡장되지 않고 가스상으로 발생하고 있으며 약 -0.98 V 부터는 거의 대부분의 수소가 가스상으로 발생하는 현상을 명확히 확인 할 수 있었다. 한편 일반적으로 전극 평가에 사용되는 복합 시트전극에서는 Fig. 3(b)에서 보여 주듯이 수소저장합금의 수소 산화 거동에 있어 약 -0.8 V에서 1개의 피크만이 관찰되었다. 이것은 입자의 다른 직경, 고분자 바인더 첨가 그리고 전극의 다공성에 의해 수소저장합금 입자 고유의 산화 환원 거동이 평균화 되어 나타나는 현상으로 판단된다.

한편, 양극 활물질로 사용되는 수산화니켈의 산화 환원 반응 및 산소 발생 거동을 검토하기 위해 수산화니켈의 단일 입자 및 복합 시트 전극에 대해서도 동일하게 CV법으로 전기화학적 측정을 실시하였다. 실험 조건은 5 M KOH 용액에서 주사속도 1.0 mV/s로 하였으며 Fig. 4에 단일 입자 전극과 복합 시트 전

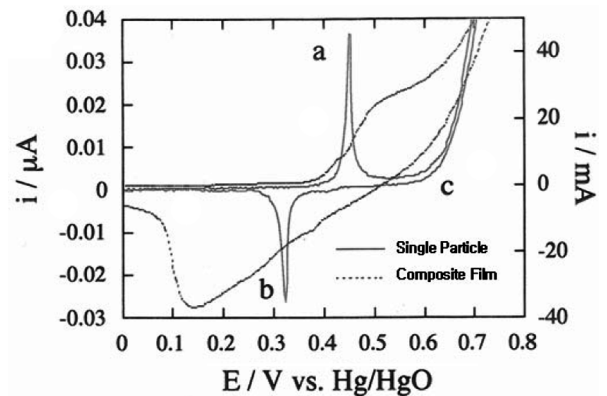


Fig. 4. Cyclic voltammograms of a single particle and a composite film electrode of nickel hydroxide in 5 M KOH solution. Scan rate was 1.0 mV/s.

극에서 얻어진 CV 결과를 보여주고 있다. 그림으로부터 알 수 있듯이 복합 시트 전극과 비교 할 경우 단일 입자 전극의 경우 산화 환원 반응과 산소발생 반응(OER) 피크가 보다 명확하게 분리 되고 있다. 즉 0.45 V(a)와 0.32 V(b)의 2개의 피크는 수산화니켈의 프로톤 산화 및 환원 반응 전위를 각각 보여주고 있으며 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



그리고 0.6 V(c)는 산소 발생 전위로서 양(+)의 방향으로 갈수록 산소 발생이 급격하게 증가하고 있으며 이것은 다음과 같은 반응식으로 나타낸다.



단일 입자 전극에 비해 복합 시트 전극의 산화 환원 전위는 매우 비가역적인 거동을 하고 있으며 산화 전위 및 산소 발생 전위가 명확히 분리되지 않고 있다. 이것은 수산화니켈의 전자 전도성이 낮고 PTFE 바인더의 존재 및 복합 시트 전극의 다공성에 의한 막 내에서의 전위 분포에 기인한다고 생각된다. 따라서 수산화니켈에 대해서도 마이크로 전극 측정법이 활물질의 정확한 정보를 평가하는데 매우 적합하다고 판단된다.

이상의 결과로부터 마이크로 전극에 의해 니켈-수소 전지의 음극 및 양극 활물질의 단일 입자에 대한 전기화학적 평가가 가능하였으며 각 전극의 활물질만의 전기화학적 거동에 대해 명확히 파악 할 수 있었다. 즉, 음극 활물질을 구성하는 합금의 전기화학적 수소 산화 및 환원 반응 그리고 수소 발생 전위, 양극 활물질인 수산화니켈에 대해서는 프로톤의 산화 및 환원 반응 그리고 산소 발생 전위에 대해 보다 명확하게 관찰 할 수 있었다.

이상의 전기화학적 특성 평가로부터 니켈-수소 전지의 충전 효율 및 내압 특성에 미치는 특성을 개선하기 위해서는 음극 활물질의 수소 발생 전위를 보다 음(-)의 방향으로 이동시키며 합금 내에서의 수소 흡장 및 방출의 가역성 및 속도론적 특성을 증가 시키는 연구가 중요하다고 할 수 있다. 그리고 양극 활물질에 있어서는 활물질 입자의 프로톤 산화 전위 및 산소 발생 전위를 제어해야 한다. 즉, 산화 전위(a)와 산소 발생 전위

(b)의 전위차를 감소시키거나 산소 발생 전위를 보다 양(+)의 방향으로 증가시키는 연구가 필요하다. 그리고 과충전 시 양극에서 발생하는 과량의 산소에 의해 음극 활물질인 수소저장합금 입자 표면이 쉽게 산화되고 부식되어 합금 내의 일부 원소가 전해액으로 용출되거나 양극으로 이동하는 현상이 발생함으로 음극 활물질이 부동태화 되어 수소 흡장 및 방출 기능이 저하하는 현상을 방지하기 위한 연구 활동이 요구된다.

3.2 합금 입자내의 수소 확산 거동

활물질 입자 내에서의 수소 확산 과정은 전지의 반응 속도(출력)를 제한하기 때문에 수소 확산 계수는 상당히 큰 속도론적 파라메타이다.⁴⁾ 일반적으로 고상 내의 수소 확산계수는 NMR⁵⁾ 및 QNS⁶⁾법으로 측정되고 있다. 또한 전기화학적 측정 방법으로는 Mm계 합금의 복합 시트 전극에 대해서 AC 임피던스와 포텐셜 스텝 방법에 의해 평가되어 $10^{-8} \sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 범위의 결과가 얻어지고 있지만, 복합 시트 전극은 높은 표면적을 가지고 있는 다공성 때문에 본래 입자 중의 수소 확산 계수라고는 말하기 곤란하다. 그러나 본 연구에서는 Fig. 2에서 보여 주듯이 이상적인 구형의 입자를 사용하고 있기 때문에 모델 구축이 쉽고 보다 정확한 결과가 얻어 질 수 있을 것으로 기대된다.

Fig. 5는 마이크로 전극에서 포텐셜 스텝을 인가했을 때의 전류 응답을 도식적으로 나타낸다.

즉 마이크로 전극을 합금 입자에 접촉시켜 충분히 수소를 충전하여 수소를 흡장 시킨 구상입자에 대해 방전 전위로 포텐셜 스텝 시킨 경우에 얻어지는 시간-전류 응답을 구상 확산 모델에 기초하여 해석한다.⁷⁾ 짧은 시간 영역에 있어 구상 입자 표면 근방의 반응에 대해서는 반무한 확산을 전제로 한 Cottrell 식 (3) 적용이 가능하다.

$$i = nFAC^*D^{1/2}/(\pi^{1/2} \times t^{1/2}) \quad (3)$$

또한, 장기 영역($\pi^2 Dt/a^2 > 1$)에서는 구상의 유한 확산계수에 대해서 Fick의 확산 방정식(제2법칙)을 풀면 아래의 식 (4)이 얻어진다.

$$i = [2nFAC^*D/a] \exp(-\pi^2 Dt/a^2) \quad (4)$$

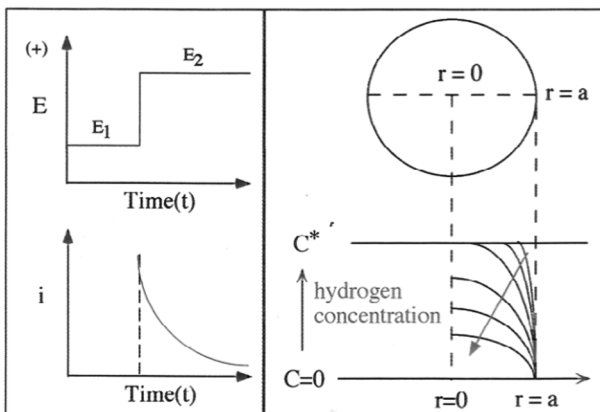


Fig. 5. Concentration profile of hydrogen in alloy particle in accordance with the initial boundary condition. C^* : initial hydrogen concentration, $r=a$ is electrolyte interface.

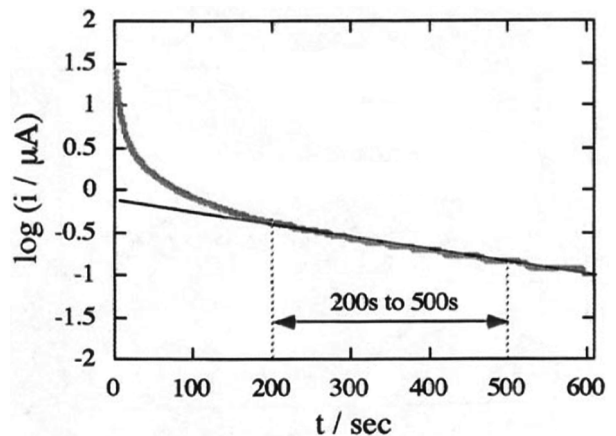


Fig. 6. Log(i)-time plot of dehydrogenation for a single particle of $\text{MmNi}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ after a potential step from -1.0 to -0.2V versus Hg/HgO in 1 M KOH solution.

여기에서, C^* : 전극 벌크내의 수소농도, D : 확산계수, t : 전해 시간, A : 전극 표면적, a : 합금 입자의 입경, F : 패러데이 상수, n : 전자수를 나타낸다. 식 (4)에 의해 합금 입자의 입경만 알고 있으면, 농도 C^* 등을 알지 못해도 $\log(i)$ vs. t plot 직선의 구배로부터 D 의 수치를 산출 할 수 있다.

Fig. 6는 전위를 -1.0 V에서 -0.2 V까지 스텝 할 경우 얻어지는 전류응답 $\log(i)$ 를 시간에 대해 나타낸 것이다. 포텐셜 스텝을 수행하기 전에 반경 $60 \mu\text{m}$ 합금 입자에 대하여 충전에 의한 수소화를 -1.0 V에서 30분간 실시했다. $\log(i)$ -시간 플롯에 대해서 200~500초 시간 영역에 대하여 명료한 직선 관계를 도출 할 수 있었다. 이 직선 부분의 구배로부터 앞서 도출한 모델식 (4)을 사용 하면 길보기 확산계수 $D_{\text{app}} = 3.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 가 산출된다. 그리고 $40\text{--}60 \mu\text{m}$ 범위에서 입경이 다른 몇 개의 입자에 대해서도 실험과 해석을 동시에 실시 한 결과, $D_{\text{app}} = 3.0 \pm 1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 라고 하는 결과가 얻어졌다. 이러한 값은 LaNi_5 합금에서의 값 ($D_{\text{app}} = 4.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) 보다 한자리수 낮은 수치로서 Mm계 합금의 수소 평형압이 높은 사실과 일치한다. 합금 중의 수소 이동도는 수소화물의 생성 엔탈피가 높을수록 크게 된다. 즉, 수소화물의 생성 엔탈피의 순서는 $\text{Mn} < \text{Cr} < \text{Fe} < \text{Co} < \text{Ni}$ 이 되기 때문에 Ni의 일부를 Mn, Al과 같은 이종 원소로 치환하면 수소 확산 계수가 감소하게 된다. 그리고 수소화 방향으로 전위를 -0.2 V에서 -1.0 V로 포텐셜 스텝을 실시 할 경우 수소 확산계수 D_{app} 는 $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 와 $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 사이에서 얻어졌으며, 합금의 단일 입자 내에서 수소 농도가 증가할수록 확산 계수가 점차 감소하는 경향을 보여 주었다.

4. 결 론

본 논문은 니켈-수소 2차 전지의 음극 및 양극 재료로서 일반적으로 사용되는 MmNi_5 계 수소저장합금 및 수산화니켈의 단일 입자에 대해 전기화학적 평가를 실시하였다. 마이크로 전극을 사용한 수소저장합금의 단일 입자에 대해 CV 실험 결과 복합 시트 전극에서는 얻을 수 없는 정보 즉, -0.9, -0.75, -0.65 V 부근에서 3개의 산화 피크, 그리고 -0.98 V 부근에서는 입자내로 수소 흡장이 완료되고 입자 표면에서 수소가 발생하는 활물질

고유의 전기화학적 특성이 얻어졌다. 그리고 양극인 수산화니켈에 대해서도 복합 시트 전극과 비교 시 입자전극에 대해서는 산화 환원 반응과 산소 발생 반응(OER)이 명확하게 분리되고 있다. 즉 0.45 V(a)와 0.32 V(b)의 2개의 피크는 수산화니켈의 프로톤 산화 및 환원 반응 전위를 보여주고 있다. 그리고 산소 발생 전위로서 약 0.6 V 부근에서부터 산소발생이 본격적으로 증가하고 있다.

이상의 결과로부터 니켈-수소 전지의 충전효율을 개선하고 내압 특성을 개선하여 밀폐화 특성을 개선하기 위해서는 음극 활물질의 수소발생 전위를 보다 음(-)의 방향으로 이동 시키며 합금내의 수소 흡장 및 방출의 가역성 및 속도론적 특성을 증가시키는 연구가 필요하다고 판단된다. 그리고 양극 활물질에 있어서도 활물질 입자의 프로톤 산화 전위 및 산소 발생 전위를 제어해야 한다. 즉, 산화전위(a)와 산소발생전위(b)의 전위차를 감소시키거나 산소 발생 전위를 보다 양(+) 방향으로 증가시키는 연구가 필요하다. 그리고 과충전 시 양극에서 발생하는 과량의 산소에 의해 음극 활물질인 수소저장합금이 쉽게 산화되고 부식되어 합금내의 일부 원소가 전해액으로 용출되거나 양극으로 이동하는 현상이 발생함으로 음극 활물질이 부동태화되어 수소 흡장 및 방출 기능이 저하하는 현상을 방지하기 위해 표면 개질을 위한 연구 활동이 동시에 요구된다. 그리고 니켈수소전지의 음극 재료로서 일반적으로 사용되는 MmNi_5 계 수소저장합금 단일 입자의 수소 확산 속도의 거동을 평가하기 위해 구상 확산 모델을 구축하고 Potential Step법에 의해 검토하였다. 즉 $\text{MmNi}_{3.55}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.4}\text{Al}_{0.3}$ 수소저장합금 입자에 대해

Potential Step 실험을 인가하고 구상 확산 모델을 적용 한 결과, 합금 입자 내의 수소 확산계수 ($D_{\text{app}}=3.0\pm 1.0\times 10^{-9}\text{ cm}^2/\text{s}$)가 얻어졌다. 전지의 충방전 특성 및 출력 특성을 개선하기 위해서는 입자 표면에서 수소가 잘 흡착되고 합금 내에서 수소 확산이 잘 이루어 질 수 있도록 합금 설계 및 제조기술에 대한 연구가 요구되어 진다.

감사의 글

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

참고문헌

1. M. Ikoma, S. Yuasa, K. Yuasa, S. Kaida, I. Matsumoto, and C. Iwakura, *J. Alloys and Compounds*, **267**, 252-256 (1998).
2. M. Nishizawa, I. Uchida, *Electrochemistry*, **67**, 420 (1999).
3. T. Nishina, H. Ura, I. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1273 (1997).
4. I. Uehara, Review and Topics on Surface Science & Technology Avant-garde, **32**, 55 (332) (1994).
5. R. F. Karlicek, Jr. and I. J. Lowe, *J. Less-Common. Met.*, **73**, 219 (1989).
6. D. Richter, R. Hempelmann and L. A. Vinas, *ibid* 88, 353 (1982).
7. W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, p. 45, Academic Press, NewYork (1960).