

KOH 수용액내에서 LaNi_5 전극의 전기화학적 특성에 관한 연구

김 동 범 · 김 광 범
연세대학교 금속공학과

A Study on the Electrochemical Properties of LaNi_5 Electrode in KOH Solution

Dong Beom Kim, Kwang Bum Kim

Department of Metallurgical Eng., Yonsei University, 134 Shinchon-dong, Seodamun-gu,
Seoul, South Korea 120-749

Electrochemical behaviors of bulk LaNi_5 electrode in KOH solutions were systematically investigated during activation and degradation process by Cyclic voltammetry, Chronoamperometry, Chronopotentiometry, Electrochemical Impedance Spectroscopy. Nyquist plots for the bulk LaNi_5 electrode consisted of two arcs, and analysis of the impedance data by using CNLS fitting method showed that arcs in high frequency and low frequency regions were related to oxide film on LaNi_5 and charge transfer reaction at LaNi_5 /solution interface, respectively. With the activation of the bulk LaNi_5 electrode in KOH solution, the high frequency and low frequency arcs decreased in size. The activation of the LaNi_5 electrode resulted in an increase in reactivity of the alloy surface. Temperature dependence of Nyquist plots of LaNi_5 in KOH solution showed that degradation of LaNi_5 was mainly related to the formation of oxide layer at the alloy surface.

1. 서 론

니켈/MH(Metal Hydride) 이차 전지는 우수한 에너지 밀도(55-60Wh/kg, 180-200Wh/L)와 연속된 충·방전에 따른 전해질 농도 불변이라는 장점^{1,2)}으로 인하여 새로운 에너지 저장 시스템으로의 연구가 활발히 진행되고 있으며, 특히 이의 부극인 MH 전극용 합금(AB_5 형, AB_2 형, AB형 등)개발에 대한 많은 연구가 보고되고 있다.^{3,4)} 그러나 현재 가장 활발히 연구가 진행되고 있는 AB_5 형(LaNi_5 based alloy) 전극을 비롯한 대부분의 합금 전극은 KOH 수용액 내에

서 사용시 전극 표면의 산화와 전극 활물질의 탈락에 기인한 퇴화 현상(degradation)을 보이고 있다.⁵⁾ 이같은 MH 전극의 퇴화 현상은 전극의 방전용량 저하와 수명단축 등의 성능 저하를 유발하게 된다.⁶⁾

기상분위기내에서 또는 알칼리 수용액속에서 LaNi_5 전극의 퇴화 현상에 대한 원인은 크게 두 가지로 나뉘어 진다.

- ① MH 합금자체 특성으로서 안정한 수소 화합물 형성에 의한 퇴화(intrinsic degradation)^{7,8)}
- ② MH 전극의 계면특성으로서 산화피막 형성과 관련된 퇴화(extrinsic degradation)⁹⁾

MH전극의 퇴화현상에 대한 대부분의 연구는 MH 전극과 기상 수소 사이의 반응에 대해 많이 보고하고 있으나,¹⁰⁾ 실제 전지의 작동 상황인 KOH 수용액 내에서 MH 전극의 전기 화학적 반응에 대한 연구보고는 소수에 불과하며 그중 대부분의 보고는 MH 전극의 충·방전 수명, 충·방전에 따른 전지전압, 방전용량 측정¹¹⁾을 통해 전극의 성능 평가와 퇴화 현상을 조사하는 현상론적인 연구에 그치고 있다.

실제 Ni/MH 이차전지에서 사용되는 페이스트 형태 MH 합금 전극에서는 전기 화학적 특성 연구시 이의 제조변수인 결합제 함량, 합금 함량, MH 합금 분말의 입도 그리고 도전제의 함량이 페이스트 형태 MH 전극의 전기 화학적 특성에 큰 영향을 미친다.¹²⁾ 또한 LaNi₅전극은 활성화 처리과정이 용이하고¹³⁾ 퇴화 현상이 비교적 빠르게 진행되어 단시간 내에 전기 화학적 특성을 연구하는데 유리하므로, 본 연구에서는 MH 전극중 AB₅형 전극의 기본이 되는 LaNi₅ 합금을 금속 상태의 전극으로 제조하여 상기 제조 변수들의 영향을 배제하고 관심있는 변수의 영향을 극대화하여 실험하였다.

실제 Ni/MH 이차 전지의 사용 분위기인 KOH 수용액 내에서 MH 전극의 표면상태를 초기상태, 활성화 과정중, 활성화후, 그리고 퇴화과정으로 연속되는 충·방전을 실시하며 변화시키고, 이에 따른 LaNi₅ 전극의 전기 화학적 특성을 Chronopotentiometry, Chronoamperometry, 순환전류법(Cyclic Voltammetry, CV), 임피던스법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)를 사용하여 체계적으로 조사·분석함으로써 LaNi₅ 합금 전극의 활성화와 퇴화 현상을 설명하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편가공 및 용액제조

본 실험에서는 작업전극으로는 Johnson

Matthey사의 괴상 LaNi₅(product code 11271)를 사용하였으며, 에폭시 수지(4135 EPOFIX Small kit, Struers)로 고정하여 노출면적을 일정하게 하였다. 각 시편은 SiC 연마지 #100으로부터 #2000까지 연마후 Al₂O₃ 분말 1 μ m, 0.3 μ m로 연마하였다. 전극표면을 아세톤, 메틸알콜, 증류수(>15M Ω)를 사용하여 각 5분간 초음파 세척을 행한 후 건조시켰다.

전해질로는 EP급 KOH(Junsei Chemicals)를 증류수에 용해하여 6M KOH용액을 제조 사용하였다. 모든 실험은 시편과 전해질을 준비후 각각 전해조에 장입하고 Ar(99.999%) 분위기에서 행하였다.

2.2 전해조 구성 및 전기 화학적 특성의 측정

2.2.1 전해조 구성

전해조는 KOH용액에 안정한 아크릴을 사용하여 제작하였으며, 내부 6M KOH 용액부피를 350mL로 하였다. 본 실험에서 모든 전기 화학적 측정은 아크릴 재질의 자체 제작한 Hg/HgO 기준전극에 대하여 측정하였다. 상대전극으로는 Pt 전극(5cm \times 5cm)을 사용하여 작업전극, 기준전극의 3전극계로 구성하였다.

전해조 내의 가스 분위기를 불활성으로 유지시키기 위해 전해질과 같은 농도의 용액이 담겨져 있는 기포발생기에 99.999%의 Ar가스를 통과시켜 일정한 상태의 습도를 지니게 한 후 전해조 내부에 공급하였다. 모든 실험은 온도 조절장치와 히터가 부착된 수조에 전해조를 침적시켜 20~50 $^{\circ}$ C의 구간에서 용액과 수조의 온도가 같도록 유지하였으며, 온도는 주어진 온도로부터 $\pm 0.5^{\circ}$ C내로 조절하였다.

2.2.2 충·방전 실험

LaNi₅ 전극의 활성화는 일정 전류를 충·방전하여 실시하였으며, 충·방전 과정중 전극의 전위변화를 측정하여 전극의 활성화 정도를 관찰하

였다. 측정장비로는 Zahner사의 IM5d를 사용하였고, 방전시 정지전압은 -600mV로 하였다. 충·방전시 충전조건 -0.675mA(전류밀도 15mA/cm²)로 20분간 충전을 실시하고 10분간 휴지후 0.675mA로 방전을 실시하였다.

또한, 활성화가 완료된 전극에 대하여 충전전위 변화에 따른 α 상(-930mV 이상 양극전위, 고용상)과 MH상(-930mV 이하 음극전위, 수소화합물상)의 형성여부를 조사하기 위해 서로 다른 충전 조건으로 MH상과 α 상을 형성시켰다. 충전은 -900mV부터 -10mV씩 음극 방향으로 증가시켜 -1000mV까지 15분간 실시하였고, 방전시 -750mV의 동일 전위로 15분간 방전하였다. 측정중의 전해조의 온도는 항온조를 사용 20℃로 유지하였다.

2.2.3 순환 전압전류 곡선 측정

KOH 수용액 내에서 LaNi₅ 합금전극을 초기상태, 활성화처리과정중, 그리고 활성화처리후에 따라 CV측정을 하였다. 이때 전위영역은 -100mV ~ -1200mV로 하였으며, 주사속도와 충전위는 각각 100mV/sec와 -930mV로 정전류 충·방전 3회 반복시 마다 3사이클의 측정을 실시하였다.

2.2.4 임피던스 측정

2.2.2절의 정전류 충·방전이 반복됨에 따른 LaNi₅ 전극의 KOH용액중 전기 화학적 특성변화를 체계적으로 추적하기 위하여 초기상태의 LaNi₅ 전극을 충·방전시키며, 매번 3회의 충·방전을 마친 후 충전시 임피던스를 1회씩 측정하였다. 전해조의 온도는 20℃로 하였으며 충전전압을 -970mV로 고정하였다. AC전위의 진폭은 5mV로 하였으며, Chronoamperometry 측정에서 나타난 전류곡선의 변화로부터 α 상과 MH(β)상의 전이 과정이 진행되는 시간이 약 5분 정도이므로 임피던스 측정중의 방전시간과 일치시키기 위해 100mHz~100kHz의 주파수 범위에서 같은 시간동안 측정을 행하였다. 또한 활성화

완료후 전극의 온도를 25℃부터 50℃까지 10℃간격으로 증가시키며 -970mV와 -920mV로 충전하고, 방전전위를 -850mV로 고정하여 방전시키며 임피던스를 측정하였다.

측정된 임피던스 자료는 Iwakura¹²⁾의 회로와 Orazem¹⁴⁾ 등이 제안한 회로에 전극표면의 산화피막층에 해당하는 R_{film} , C_{film} 성분을 도입하여 구성된 Fig. 1의 등가회로에 대해 Complex Nonlinear Least Square(CNLS) 방법을 사용하여 각 성분요소 값을 계산하였다.

3. 실험결과

3.1 초기상태의 전극 반응

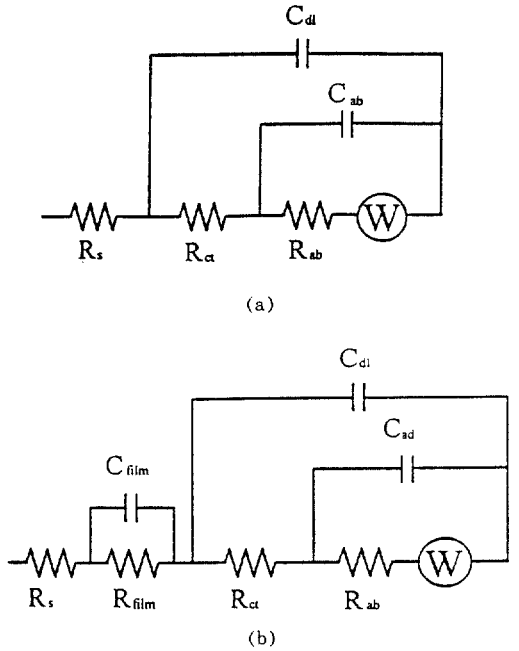
3.1.1 Chronopotentiometry 측정

활성화 처리는 MH 전극의 가역적인 수소 흡수·방출을 위해 필요한 과정으로서 합금전극 표면에 존재할 수 있는 불순물의 제거와 전극 제조중 생성된 산화물 피막을 제거하는 전 처리 단계라고 보고되고 있다.¹⁵⁾ 본 실험에서는 LaNi₅ 전극의 전기 화학적인 활성화 처리¹⁵⁾를 위해 정전류 충·방전¹⁶⁾을 실시하고, 이때 전극의 전위변화를 시간에 따라 측정하였다. 방전시 정지전압은 -600mV로 하였다.

Fig. 2는 정전류 충·방전에 의해 측정된 전위-시간의 곡선이다. 초기충전 시에는 수소흡수에 상응하는 전극 전위가 -1.2V의 큰 값을 나타내며 활성이 진행됨에 따라 -1.0V까지 감소하였다. 또한 수소 방출에 해당하는 전극 전위는 초기에 -600mV보다 양의 값을 가졌으나 활성화를 진행함에 따라 약 -850mV 정도로 감소하였으며, 충·방전 횟수를 증가시키며 따라 수소의 방출시간이 증가하여 가역적인 수소의 흡수가 이루어짐에 따른 수소 방출량의 증가를 알 수 있다.

3.1.2 순환 전압전류 곡선 측정

LaNi₅ 전극의 활성화 처리가 전극의 전기화학



R_s : Solution resistance R_{ct} : Charge transfer resistance
 C_{dl} : Double layer capacitance R_{film} : Oxide film resistance
 C_{film} : Oxide film capacitance R_{ab} : Absorption resistance
 C_{ad} : Adsorption capacitance W : Warburg impedance

Fig. 1. Electrical equivalent circuit model (a) Orazem's equivalent circuit¹⁴⁾, (b) Equivalent circuit proposed in this work.

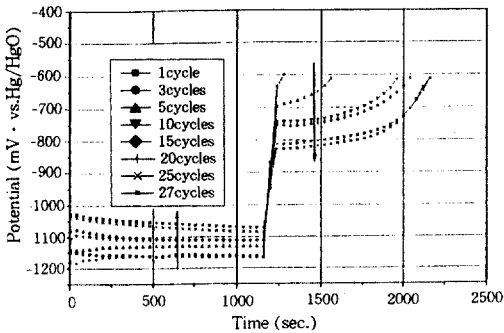


Fig. 2. Potential change measured during the galvanostatic charging and discharging cycles.

적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 활성화의 진행과 함께 CV 측정을 실시하였다.

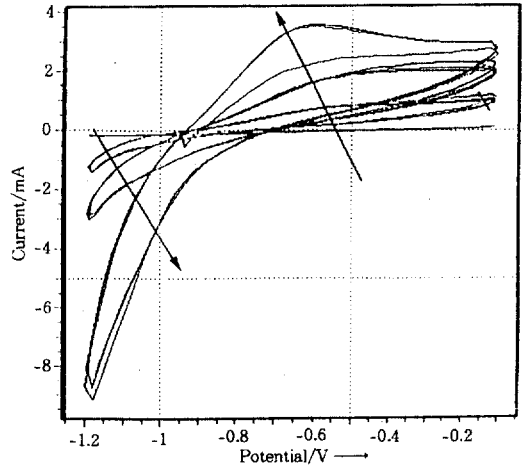


Fig. 3. Cyclic Voltammograms obtained during the galvanostatic charging and discharging cycles in 6M KOH (sweep rate=100mV/S, $V = -(1200 \sim 100)mV_{Hg/HgO}$).

Fig. 3은 초기 상태의 $LaNi_5$ 전극을 정전류 충·방전을 반복하여 첫번째 사이클부터 활성화 완료까지의 순환 전압전류 곡선이다. $-0.1V \sim -1.2V$ 의 전위 영역에서 측정된 초기 상태의 순환 전압전류 곡선은 전극의 수소 발생 및 방출에 대한 과전압이 매우 크므로 수소의 발생, 방출에 해당하는 전류 피크는 관찰되지 않았으나 전위가 양의 방향으로 진행함에 따라 전극의 전류가 다소 증가함을 알 수 있다. 또한 충·방전 사이클을 진행함에 따라 수소 방출의 과전압이 감소하여 전류곡선이 $-600mV$ 에서 피크 형태에 가까워지며, 최종적으로 활성화가 완료되면 완전한 수소 방출의 피크를 나타낸다. 또한 수소 발생반응 전류 피크 또한 증가하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 2의 Chronopotentiometry 측정을 통해 밝혀진 수소 흡수 및 방출의 과전압 감소와 일치한다.¹⁶⁾

3.1.3 임피던스 측정

본 연구에서는 활성화 과정중 전극 반응의 임피던스를 측정하고, Fig. 1의 등가회로에 대해

CNLS 방법을 사용하여 등가회로 분석을 시도하였다.

Kuriyama¹²⁾ 등은 펠렛 형태 $MmNi_{3.5}Co_{0.7}Al_{0.8}$ 전극의 임피던스를 측정하였으며, 그들의 Nyquist plot은 용액저항, 집전체와 활물질 사이의 저항 및 캐패시턴스(capacitance), 활물질을 구성하는 입자간의 저항 및 캐패시턴스(capacitance), 그리고 전극 전체 면적을 통하여 충·방전 되는 수소원자의 반응에 관련된 저항 및 전기적 이중층 캐패시턴스(double layer capacitance)에 의한 영향을 나타낸다고 보고하였다. 본 연구에서는 금속상의 LaNi₅ 전극을 사용하였으므로 두번째 저항 및 캐패시턴스(capacitance)와 세번째 저항 및 캐패시턴스(capacitance)가 등가회로에서 무시되며, 첫번째 용액 저항과 네번째 수소원자의 충·방전에 관련된 전하이동저항(charge transfer resistance) 및 이중층 캐패시턴스(double layer capacitance)만 전극/전해질 계면반응에 관련된다고 가정하였다. 또한 Orazem¹⁴⁾ 등이 제안한 흡수저항(absorption resistance)과 흡착캐패시턴스(adsorption capacitance)에 전극 표면 피막의 생성과 관련된 피막 저항(film resistance)과 피막캐패시턴스(film capacitance)를 추가하여 Fig. 1(b)의 최종 등가회로를 구성하고, 이를 근거로 측정된 임피던스 자료를 CNLS를 사용하여 분석하였다.

Fig. 4는 LaNi₅ 전극의 활성화 초기 단계 첫번째 사이클부터 9번째 사이클까지 3사이클마다 측정된 Nyquist plot이다. 본 측정은 -970mV의 충전조건에서 실시하였다. 활성화 초기의 임피던스 개형은 전체 임피던스 값이 약 1.5k Ω 정도로 매우 크므로 충전반응에 대한 전체 저항이 매우 큰 것을 생각할 수 있다. 각각의 Nyquist plot은 CNLS 방법을 이용하여 계산한 결과 두개의 호(arc)로 구성되어 첫번째 호와 두번째 호에 해당하는 저항값이 각각 165 Ω 과 1.333k Ω 으로 나타났다. 정전류 충·방전을 반복함에 따라 각각의 호에 해당하는 저항값이 감소하여 세번째

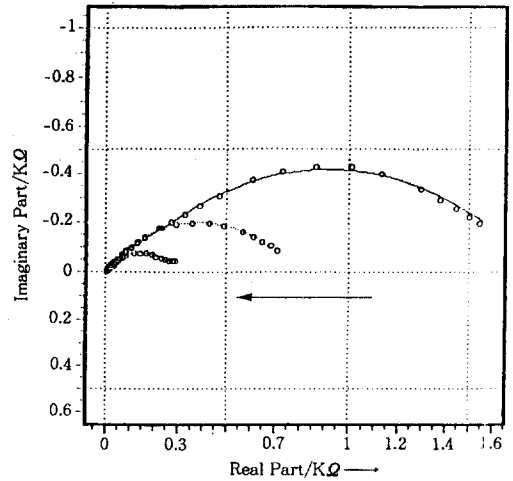


Fig. 4. Complex plane impedance plot obtained during the galvanostatic charging and discharging cycles at $-970mV_{Hg/HgO}$ in 6M KOH.

Nyquist plot의 경우 각각 9.07 Ω 과 233.7 Ω 정도로 전체 임피던스 값이 약 250 Ω 정도가 되어 최초 측정된 수치보다 현저하게 감소하게 되므로 활성화에 의해 Nyquist plot상 두개의 호와 관련된 표면피막의 저항 감소와 계면반응이 촉진되어 충전이 점차적으로 원활해짐을 알 수 있다. 또한 Fig. 3에 나타난 순환 전압전류 곡선과 Fig. 2의 Chronopotentiometry 측정의 결과를 비교할 때 활성화 초기에는 수소발생 반응에 대한 임피던스 값이 크므로 수소의 흡수가 원활하지 못하여 수소 방출시 나타나는 과전압이 크게 됨을 알 수 있다.

3.2 LaNi₅ 전극의 활성화 완료후 전극반응

3.2.1 Chronoamperometry 측정

LaNi₅ 전극은 수소가 적게 흡수된 α 상(고용상)과 수소가 다량 흡수된 수소화합물인 MH(β)상으로 나뉘며 두상이 공존하는 평형압력이 25 $^{\circ}C$ 에서 약 1.5atm 정도로 알려져 있다.¹⁷⁾ 이러한 압력을 전기 화학적으로 환산하면 약 -930mV(vs. Hg/HgO)의 전극전위에 해당하며, 본 실험에서는 수소의 평형압력을 기준으로 수소방

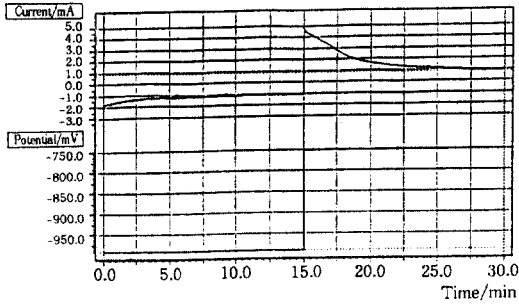


Fig. 5. Chronoamperometry diagram obtained during the potentiostatic discharging at $-750\text{mV}_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ for 15min. after the potentiostatic charging at $-990\text{mV}_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ for 15min.

출시 상변화에 따라 나타나는 전기 화학적 거동을 조사하고 임피던스 측정의 측정시간과 주파수 범위를 결정하기 위해 Chronoamperometry 측정을 하였다.

Fig. 5는 LaNi_5 전극을 15분간 -990mV 정전압 충전후 15분간 정전압 방전하여 측정한 Chronoamperometry 곡선이다. 방전 초기 약 3분 동안 시간에 대한 전류의 기울기가 선형적으로 큰 값의 방전현상을 나타내는 구간이 있었으며 나머지 12분간 낮은 기울기의 전류값을 얻을 수 있었다.

Fig. 6은 동일조건인 LaNi_5 전극을 연속적으로 -930mV 정전압 충전후 방전시킨 Chronoamperometry 곡선이다. Fig. 5와 상이한 지수 함수적으로 감소하는 형태의 기울기를 가진 방전 전류값을 얻을 수 있었다. 본 연구에서 관측된 바에 의하면 -930mV 보다 음의 방향으로 작은 값의 양극전위에서 충전시에 Fig. 6과 같은 형태의 방전전류 파형을, -930mV 보다 음의 방향으로 큰 값의 음극전위에서 충전시에는 Fig. 5와 같은 방전전류 파형을 나타낸다. 이러한 사실은 문헌상의 수소평형압력에 해당하는 -930mV 보다 음극전위에서 $\text{MH}(\beta)$ 상으로부터의 수소방출을 의미하며 Willems¹⁶⁾ 등의 문헌에서도 $\text{MH}(\beta)$ 와 α 상의 평형수소압력에 해당하는 전위값이 -930mV 정도로 보고되고 있다. 그러므로

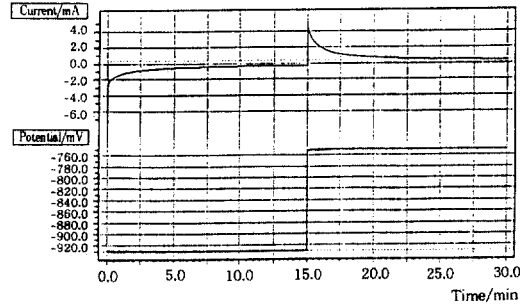


Fig. 6. Chronoamperometry diagram obtained during the potentiostatic discharging at $-750\text{mV}_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ for 15min. after the potentiostatic charging at $-930\text{mV}_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ for 15min.

-930mV 보다 음의 방향으로 큰 값의 음극전위에서 충전시에는 $\text{MH}(\beta)$ 상이 형성되며 -930mV 보다 음의 방향으로 작은 값의 양극전위에서는 α 상이 형성됨을 알 수 있다.

3.2.2 임피던스 측정

Fig. 7은 LaNi_5 전극을 25°C 에서 -970mV 와 -920mV 로 각각 30분간 충전한 후 -850mV 에서 5분간 방전하며 측정한 Nyquist plot이다. 충전 전위 -970mV 는 전극 표면에 $\text{MH}(\beta)$ 상을 형성하는 조건이며, 충전 전위 -920mV 는 α 상을 형성하는 조건이다. $\text{MH}(\beta)$ 상과 α 상으로부터 방전 전체 임피던스 값은 $\text{MH}(\beta)$ 상의 경우 약 31Ω , α 상의 경우 약 40Ω 정도로 측정되었다. Fig. 5와 Fig. 6의 Chronoamperometry 측정으로 부터 예측할 수 있었던 두 상의 임피던스 차이가 발생함을 알 수 있다.

Fig. 8은 동일조건인 LaNi_5 전극을 35°C 에서 측정한 Nyquist plot이다. 고 주파수 영역에서 Fig. 7보다 육안으로 뚜렷이 구분되는 호의 생성을 관찰할 수 있었으며 온도 증가에 따라 두 상 모두 전체 임피던스 값이 각각 20Ω 정도와 23Ω 정도로 감소하여 그 차이 또한 3Ω 정도로 Fig. 7보다 더욱 감소하였다.

Fig. 9는 동일조건인 LaNi_5 전극을 45°C 에서 측정한 임피던스 결과이다. 고 주파수에서 나타

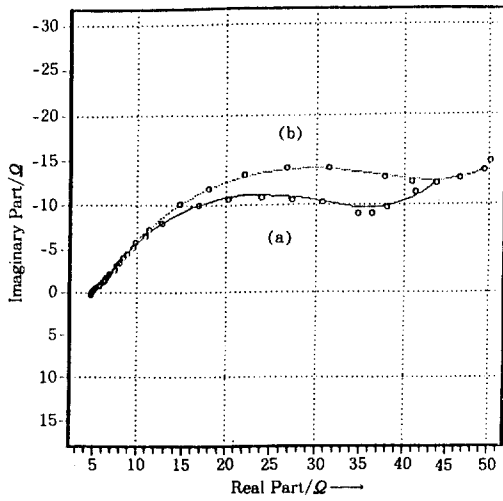


Fig. 7. Complex plane impedance plot obtained during the discharging process at 25°C. Discharging potential : -850mV_{Hg/HgO}. Charging potential : (a) -970 mV_{Hg/HgO} (b) -920mV_{Hg/HgO}.

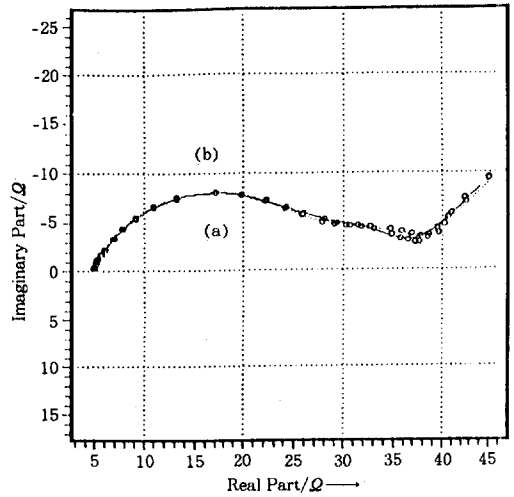


Fig. 9. Complex plane impedance plot obtained during the discharging process at 45°C. Discharging potential : -850mV_{Hg/HgO}. Charging potential : (a) -970mV_{Hg/HgO}, (b) -920mV_{Hg/HgO}.

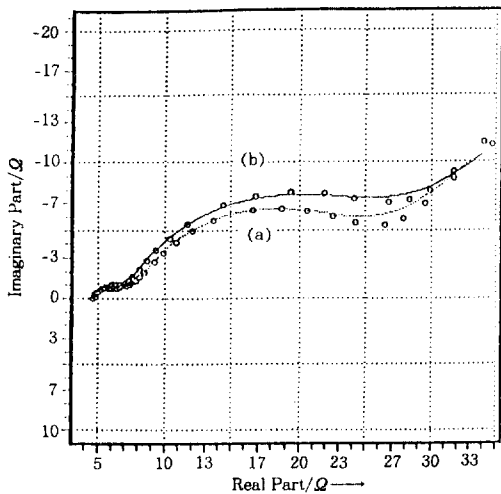


Fig. 8. Complex plane impedance plot obtained during the discharging process at 35°C. Discharging potential : -850mV_{Hg/HgO}. Charging potential : (a) -970 mV_{Hg/HgO} (b) -920mV_{Hg/HgO}.

나는 호가 온도 증가에 따라 현저하게 증가하여 약 22Ω 정도로 동일하게 나타났다. Fig. 7, Fig. 8의 측정값과 달리 저 주파수의 호보다 매우 큰 것을 알 수 있으며 저 주파수에서 나타난 α상과

MH(β)상의 차이가 감소하여 0.8Ω 정도로 거의 차이가 없음을 알 수 있다. 이러한 두 상의 방전시 임피던스 차이가 감소하는 원인은 온도의 증가에 따라 전극의 MH(β)상과 α상 평형압력이 증가하여 -970mV의 충전시 MH(β)상은 형성되지 못하는 것으로 생각할 수 있다. 50°C에서 LaNi₅ 합금의 MH(β)상이 형성되는 조건은 압력-조성 등은 곡선(Pressure-Composition Isotherm curve)에서 약 5기압 정도되며¹⁷⁾ 이러한 압력은 Willems¹⁶⁾ 등의 압력-전위 전환식에 의하면 약 -950 mV 정도의 전위 값에 해당함을 알 수 있다. 또한 -970mV로 전극을 충전시킬 경우 충전완료 전압이 약 -950mV 정도로 수소평형압력에 해당하는 값과 일치한다. 그러므로 50°C 부근에서는 -970mV 충전조건에 의한 MH(β)상의 형성이 어렵게 된다.

Fig. 10은 Fig. 7, 8, 9에서의 임피던스 측정 데이터를 Fig. 1의 등가회로에 대해 CNLS 분석한 결과인 R_{film}, R_{ct}의 값을 MH(β)상과 α상으로 구분하여 측정온도의 함수로 나타낸 그림이다. 두 상에 대한 전체 임피던스 값이 25~35°C 온

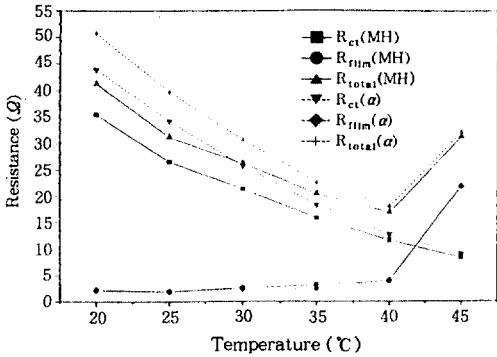


Fig. 10. Changes of R_{ab} , R_{ct} , R_{film} on the $LaNi_5$ ingot electrode as a function of temperature(20~45°C) in 6M KOH at constant discharging potential.

도구간에서 온도의 증가에 따라서 감소한 현상과는 달리 45°C 온도에서 30Ω으로 증가하는 것은 매우 주의할만한 사실이다. 저 주파수에서 나타난 호에 해당하는 저항값은 25°C부터 45°C 사이에서 온도가 증가함에 따라서 감소하나 고 주파수에서 관찰되는 호에 해당하는 저항값은 25°C부터 45°C 사이에서 온도증가에 따라 증가함을 보이고 있다. 이같은 온도 의존성으로부터 첫번째 고주파 영역의 호가 전극 표면의 피막형성과 관련된 것이고 두번째 저주파 영역의 호가 전극 표면에서의 전하이동저항(charge transfer resistance)에 해당함을 알 수 있다. 또한, 온도 증가에 따른 전체 임피던스 값의 증가가 두 상의 경우 모두 전극의 피막 저항의 증가에 의한 것임을 알 수 있으며, MH(β)상과 α 상의 피막저항값은 차이가 없는 것으로 나타났다. 이는 $LaNi_5$ 전극의 퇴화와 관련하여 전극 표면의 피막형성이 KOH 용액 중에서 $LaNi_5$ 의 성능 저하와 밀접하게 관련되어 있음을 나타낸다.

3.3 $LaNi_5$ 전극의 퇴화

3.3.1 임피던스 측정

Fig. 11은 Fig. 9의 측정 후 동일조건인 $LaNi_5$ 전극을 50°C에서 측정한 임피던스 개형이다. 전극의 임피던스 값이 수십 kΩ 단위로 매우 증가

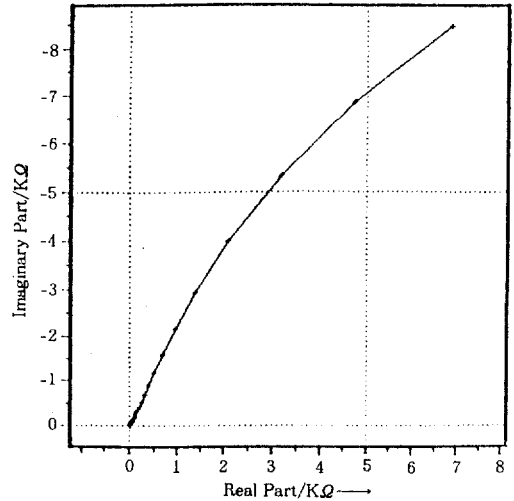


Fig. 11. Complex plane impedance plot obtained during the discharging process at 50°C (Area : 3mm × 1.5mm, Discharging potential : -850 mV_{Hg/HgO}, Charging potential : -970mV_{Hg/HgO}).

하였으며, 이는 용액저항과 전극표면의 피막이 나타내는 캐패시턴스(capacitance)가 직렬로 연결된 등가회로로 부터 나타날 수 있는 Nyquist plot으로 판단된다.

3.3.2 Chronoamperometry 측정

Fig. 12는 Fig. 11의 임피던스 측정후 연속적으로 10분간 측정한 Chronoamperometry 결과이다. 충전조건 -970mV의 전위로 충전한 결과 충전시 전류 값이 -5μA이하로 매우 미소하며 충전이 되지 않음을 알 수 있다.

Chronoamperometry 그리고 임피던스의 측정 결과로 부터 알 수 있듯이 $LaNi_5$ 전극의 퇴화과정은 KOH용액중 전극표면의 산화피막의 생성과 밀접한 관계가 있으며 산화피막의 형성은 온도의 증가에 따라 가속되는 것으로 생각된다. 문헌에 보고된 바에 의하면 $LaNi_5$ 전극의 퇴화는 정전류 충·방전이 반복됨에 따라 발생하는 것으로 알려져 있으나¹⁸⁾ Boonstra¹⁶⁾ 등은 온도증가에 따라 정전류 충·방전 반복시 나타나는 퇴화 거동이 촉진되는 것으로 주장하였으며 본 연구

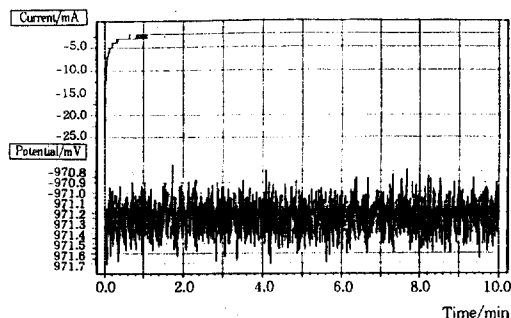


Fig. 12. Chronoamperometry diagram obtained during the potentiostatic charging at $-970\text{mV}_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ for 10min. after the discharging in Fig. 11.

에서의 결과와 일치하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 6 M KOH 수용액중 LaNi₅ 전극의 전기 화학적 특성을 초기상태, 활성화과정중, 활성화 완료후, 그리고 퇴화과정중으로 나누어 순환전류법(CV), 임피던스법(EIS), Chronoamperometry, Chronopotentiometry 실험과 등가회로 분석을 이용하여 연구하였으며, 그 결론은 다음과 같다.

1. 초기 상태의 LaNi₅ 전극을 사용하여 $-970\text{mV}_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ 에서 충전시 측정된 임피던스 데이터의 Nyquist plot은 두 개의 호로 구성되어 있으며, 이때 전극/전해질 계면 반응에 대한 전체 임피던스 값은 약 $1.5\text{k}\Omega$ 정도로 매우 큰 값을 나타내었다. LaNi₅ 전극의 활성화는 충·방전 사이클이 반복됨에 따라서 진행되며 첫번째 호와 두번째 호에 해당하는 저항값은 점진적으로 감소하고 이와 함께 측정된 순환 전압전류 곡선과 Chronopotentiometry 결과도 수소의 흡수와 방출 과정이 점차 가역적으로 진행됨을 나타내었다.

2. 활성화 처리가 완료된 LaNi₅ 전극을 $-970\text{mV}_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ 에서 충전후 $-850\text{mV}_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ 에서 방전하며 측정한 임피던스 데이터의 Nyquist plot은 두개의 호로 구성되어 있으며, 온도가 25°C 에서

45°C 로 증가함에 따라서 고 주파수 영역의 첫번째 호의 크기는 점차 증가하였으며, 두번째 호의 크기는 점차 감소하였다. 이같은 온도 의존성으로 부터 첫번째 호는 LaNi₅ 전극의 표면에 형성된 산화물 층을 나타내며, 두번째 호는 전극/전해질 계면에서 전하이동저항(charge transfer resistance)을 나타낸다.

3. KOH 용액중 LaNi₅ 합금전극의 활성화는 전극 표면의 산화피막의 존재보다는 용액/전극 계면에서의 전하이동반응(charge transfer reaction)에 의해 크게 영향받는다.

4. 2번의 결과에서 언급된 LaNi₅ 전극의 경우, 용액 온도를 50°C 로 상승시켜 $-850\text{mV}_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ 전위에서 방전시 측정된 임피던스 데이터는 용액 저항과 표면 산화물의 캐패시턴스(capacitance)가 직렬로 연결된 전기 등가회로에서 예측되는 형태를 취하므로 KOH 용액중 LaNi₅의 퇴화현상은 전극표면의 산화물 형성과 밀접한 관계가 있다.

후 기

본 연구는 1993년도 연세대학교 학술 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Tetsuo Sakai, Hiroshi Ishikawa and Keisuke Oguro, J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 558.
2. Yong-Quan Lei, Zhou-Peng Li, Chang-Pin Chen, Jing Wu and Qi-Dong Wang, J. of the Less Common Metals, 172.174 (1991) 1265.
3. H. F. Bittner and C. C. Badcock, J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 193.
4. P. H. L. Notten and P. Hokkelling, J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 1877.
5. A. H. Boonstra and T. M. N. Bernards, J. of the Less Common Metals, 161 (1990) 355.
6. Tetsuo Sakai, K. Oguro, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato, H. Ishikawa and C.

- Iwakura, J. of the Less Common Metals, 161 (1990) 193.
7. R. L. Cohen, K. W. West and J. H. Wernick, J. of the Less Common Metals, 70 (1980) 229.
8. H. J. Ahn, S. M. Lee and Jai-Young Lee, J. of the Less Common Metals, 142 (1988) 253.
9. W. E. Wallace, R. F. Karlicek Jr. and H. Imamura, J. Phys. Chem., 83 (1979) 1708.
10. P. D. Goodell, J. of the Less Common Metals, 99 (1984) 1.
11. Tetsue Sakai, Hiroshi Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato, K. Oguro and H. Ishikawa, J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 795.
12. N. Kuriyama, T. Sakai, H. Miyamura, I. Uehara, H. Ishikawa and T. Iwasaki, J. of Alloys and Compounds, 202 (1993) 183.
13. Hideo Tamura, Chiaki Iwakura and Tohru Kitamura, J. of the Less Common Metals, 89 (1983) 567.
14. M. H. Orazem, J. M. Esteban and O. C. Moghissi, Corrosion, 47 (1991) 248.
15. P. H. L. Notten, R. E. F. Einerhand and J. L. C. Daams, J. of Alloys and Compounds, 210 (1994) 221.
16. J. J. Willems, Philips J. of Res., 39 (1984) 1.
17. F. A. Kuijpers and H. H. Van Mal, J. of the Less Common Metals, 23, (1971) 395.
18. Chiaki Iwakura, Yoshio Kajiya, Hiroshi Yoneyama, Tetsuo Sakai, Keisuke Oguro and Hiroshi Ishikawa, J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 1351.
19. A. H. Boonstra and T. M. N. Bernards, J. of the Less Common Metals, 161 (1990) 24.