

금속수소 전극의 방전기구에 대한 수학적 모델

홍정호, 신치범, 김정선*, 조원일**, 조병원**, 윤경석**

아주대학교 화학공학과

*한일 베일런스(주)

**한국과학기술연구원 화공연구부

A Mathematical Model for the Discharge Mechanism of a Metal Hydride Electrode

J. H. Hong, C. B. Shin, J. S. Kim*, W. I. Cho**, B. W. Cho**, K. S. Yoon**

Dept. of Chem. Eng., Ajou University, Suwon, Korea

*Hanil Valence, Seoul, Korea

**Div. of Chem. Eng., KIST, Seoul, Korea

1. 서론

니켈-금속수소(Ni-MH, MH는 metal hydride의 약자) 전지는 기존의 니켈-카드뮴(Ni-Cd)전지에서 카드뮴 음극을 수소저장합금으로 대체한 전지로서 방전전압면에서 니켈-카드뮴전지(1.2V)와 비견될만하며 보다 높은 에너지밀도와 긴 수명을 가진다. 따라서 Ni-MH전지는 카드뮴의 공급부족과 환경오염이라는 문제점을 안고 있는 Ni-Cd전지를 많은 응용분야에서 대체하고 있다. 또한 자동차 배기가스에 의한 대기오염을 감소시킬 목적으로 개발되고 있는 전기자동차에 사용될 수 있다는 가능성으로 인하여 Ni-MH전지는 많은 연구자들의 관심의 대상이 되고 있다¹⁻⁶⁾.

현재까지 Ni-MH전지의 개발연구는 주로 합금의 조성비 또는 전극의 형태를 변형시키는 것과 같은 시행착오법에 근거하여 진행되어 왔다. 그러나 이 경우 연구개발에 소요되는 시간 및 비용이 막대하다는 문제점이 있다. 따라서 적절한 이론적 방법에 근거하여 연구개발에 필요한 시간 및 비용을 절감할 필요가 있다.

MH전극의 방전과정은 MH격자 내에 있는 수소가 전극표면으로 이동하

는 확산과 전극표면에서 수소가 전기 화학적으로 수산이온과 반응하여 산화되는 전하전달반응, 생성된 전자가 금속입자들을 통하여 집전체(current collector)로 이동하는 전도 및 반응에 참여할 수산이온들의 전극내부로의 이동 등으로 이루어져있다. 이러한 방전과정은 MH전극의 종류에 따라서 속도가 다르게 나타나며, 이러한 특성이 전지의 방전특성을 좌우하게 된다. 본 연구에서는 MH전극의 방전기구에 관한 수학적 모델을 제시하고, 전극의 최적설계를 위하여 수학적 모델에 근거한 전산모사를 수행함으로써 MH전극의 방전특성을 해석하고자 한다.

2. 수학적 모델

Fig. 1은 본 연구에서 고려된 MH전극의 개략도이다. MH전극은 전해질 속에 잠겨있고 MH전극의 입자들은 표면에 다른 금속층이 없는 순수한 금속 수소물질로 이루어져 있다고 가정한다. 이 때 금속은 분말의 형태이므로 전극은 원형의 입자들로 구성되어 있는 것으로 가정하고, 이 입자들은 서로 접하고 있어서 집전체와 전기적인 연결을 가능하게 한다. 전극의 공극은 전해질로 채워져 있고 집전체(nickel screen)는 전극의 중앙, 즉 $x=1$ 에 위치한다. 따라서 MH전극의 전체 두께는 2이다.

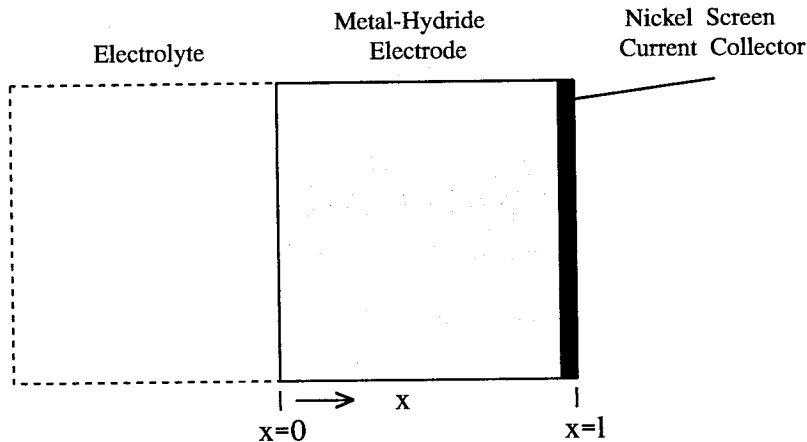
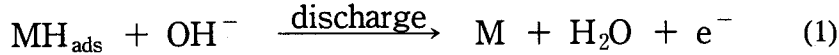


Fig 1. Schematic of the metal-hydride electrode.

2.1 전기화학반응

방전하는 동안 MH전극에서 일어나는 반응은 흡착된 수소와 전해질로부터 나온 수산이온이 결합하여 물을 형성하는 산화반응이다⁷⁾. 이러한 경우 전하의 전달은 금속수소입자의 표면에서 일어나고 전체반응은 다음과 같다:



2.2 지배방정식 및 경계조건

전극 내에서의 전하의 보존법칙과 전극내의 전해질상과 금속수소상에 대하여 Ohm의 법칙을 적용하면 전해질상의 전위 $\phi^{(l)}$ [V]과 금속수소상의 전위 $\phi^{(s)}$ [V]에 대하여 다음과 같은 미분방정식이 얻어진다⁸⁾:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{k}_l \frac{\partial \phi^{(l)}}{\partial x} \right) = -a j \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{k}_s \frac{\partial \phi^{(s)}}{\partial x} \right) = a j \quad (3)$$

여기서, \bar{k}_l 과 \bar{k}_s 는 각각 전해질상과 금속수소상의 유효전기전도도[S/cm]이고, a 는 전극의 단위부피당 금속수소의 활성표면적[cm⁻¹]이며, j 는 전기화학 반응에 의하여 발생한 금속수소의 활성표면적에 대한 전류밀도[A/cm²]이다. 이 때 $\phi^{(l)}$ 과 $\phi^{(s)}$ 가 집전체가 위치한 지점에서 만족해야 할 경계 조건은

$$\phi^{(s)} = 0 \quad \text{at } x=1 \quad (4)$$

$$-\bar{k}_l \frac{\partial \phi^{(l)}}{\partial x} = 0 \quad \text{at } x=1 \quad (5)$$

이다. 첫 번째 경계 조건은 이 지점에서 전극의 전위를 영으로 하여 기준으로 삼겠다는 것을 나타내고, 두 번째 경계 조건은 이 지점에서는 이온의 이동이 없으므로 이온에 의한 전류가 영이라는 것을 나타낸다. 또 전극과 전해질이 접하고 있는 지점에서의 경계 조건은

$$-\overline{k}_l \frac{\partial \phi^{(l)}}{\partial x} = i_{\text{cell}} \quad \text{at } x=0 \quad (6)$$

$$-\overline{k}_s \frac{\partial \phi^{(s)}}{\partial x} = 0 \quad \text{at } x=0 \quad (7)$$

이다. 첫 번째 경계 조건은 이 지점을 통하여 흐르는 전류가 i_{cell} 로 일정하다 (일정전류방전일 경우)는 것을 나타내고, 두 번째 경계 조건은 이 지점에서 전자에 의한 전류가 영인 것을 나타낸다.

2.3 전류밀도와 전위차와의 관계식

반응 (1)에 의한 전류밀도는 Butler-Volmer의 식으로 표현된다고 가정할 때

$$j = j_{0,\text{ref}} \left\{ \left(\frac{C_{\text{H},s}}{C_{\text{H},\text{ref}}} \right) \exp\left[\frac{\alpha F}{RT} (\phi^{(s)} - \phi^{(l)} - U_{\text{eq,ref}}) \right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)F}{RT} (\phi^{(s)} - \phi^{(l)} - U_{\text{eq,ref}}) \right] \right\} \quad (8)$$

이다. 여기서 $j_{0,\text{ref}}$ 는 기준 교환전류밀도(exchange current density)[A/cm²], $C_{\text{H},s}$ 는 금속입자 표면에서의 수소농도[mol/cm³], $C_{\text{H},\text{ref}}$ 는 기준 수소농도[mol/cm³], α 는 대칭인자(symmetry factor), F 는 Faraday상수[96,500C], R 은 기체상수[8.314 J/mol · °K], T 는 온도[°K], $U_{\text{eq,ref}}$ 는 표준 칼로멜전극(standard Calomel electrode; SCE)에 대한 기준 평형전위[V]이다.

2.4 금속입자에서의 수소 확산

금속입자내에서 수소의 확산은

$$\frac{\partial C_{\text{H}}}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{\text{H}}}{\partial r} \right) \quad \text{for } 0 < r < r_0 \quad (9)$$

와 같이 표현된다. 여기서 C_{H} 는 금속입자에서의 수소농도[mol/cm³]고 D 는 수소의 확산계수[cm²/s]이며, r_0 는 금속입자의 반경[cm]이다. 이때 적용되는 경계 조건은 입자의 중심에서는 농도대칭에 의하여

$$\frac{\partial C_H}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r=0 \quad (10)$$

이다. 입자의 표면에서 수소는 반응 (1)에 의하여 전기화학적으로 전해질과 반응한다. 따라서 수소의 플럭스는 반응속도와 같고 입자 표면에서의 경계조건은

$$-D_H \frac{\partial C_H}{\partial r} = \frac{j}{F} \quad \text{at } r=r_0 \quad (11)$$

와 같이 표현될 수 있다. 초기에는 수소 농도가 입자전체에서 일정하므로

$$C_H = C_{H,i} \quad (12)$$

이며, $C_{H,i}$ 는 초기의 수소농도[mol/cm³]를 나타낸다.

3. 결과 및 토의

본 연구에서는 해당 지배방정식과 경계조건 및 초기조건을 만족하는 전해질상과 금속수소상의 전위분포 및 금속수소입자 내에서의 수소농도 분포를 구하기 위하여 유한요소법(finite element method)을 사용하였다.

아래의 그림들에서 보여진 전극전위는 $x=1$ (집전체의 위치)에서의 금속수소의 전위와 $x=0$ 인 위치에서의 전해질의 전위와의 차이이며 다음과 같이 계산된다:

$$\text{Electrode potential} = \phi^{(s)}|_{x=1} - \phi^{(l)}|_{x=0} \quad (13)$$

본 연구에서는 한국과학기술연구원 전기화학연구실에서 제조한 $Zr_{0.5}Ti_{0.5}V_{0.6}Ni_{1.2}Co_{0.2}$ 합금전극을 해석의 대상으로 하였다. Fig.2는 이 전극의 방전전류밀도의 변화에 따른 방전특성의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있는 방전특성은 방전전류밀도가 커질수록 과전압이 커져서 방전용량이 감소하고 SCE에 대한 전극 전위의 절대값도 작아진다는 것이다.

이러한 현상은 고율방전시 금속수소입자의 표면에서 수소가 더 빠르게 고갈 되기 때문이며, 이러한 사실로부터 금속수소입자 내부로부터의 수소의 확산 속도가 입자의 표면에서 일어나는 전기화학반응의 속도보다 느리다는 것을 유추할 수 있다. 표면에서의 수소의 고갈은 입자내에 있는 수소 전부가 반응에 참여하기 전에 전극의 전위를 강하시키는 원인이 된다. 그림에서 보는 바와 같이 실험에서 측정된 방전곡선과 본 연구에서 제시한 수학적 모델에 의하여 예측된 방전곡선이 방전전류밀도 60mA/g과 150mA/g에서는 매우 잘 일치하며, 방전전류밀도 300mA/g에서는 방전후기에 이르게 되면 이론적으로 구한 방전곡선이 낮은 방전전류의 경우와 비교할 때 실험에 의한 방전곡선으로부터 벗어나는 정도가 커지나 전반적인 방전특성의 경향성은 잘 보여주고 있다. 이로써 본 연구에서 제시한 수학적 모델이 타당하다는 것을 부분적으로 확인할 수 있다.

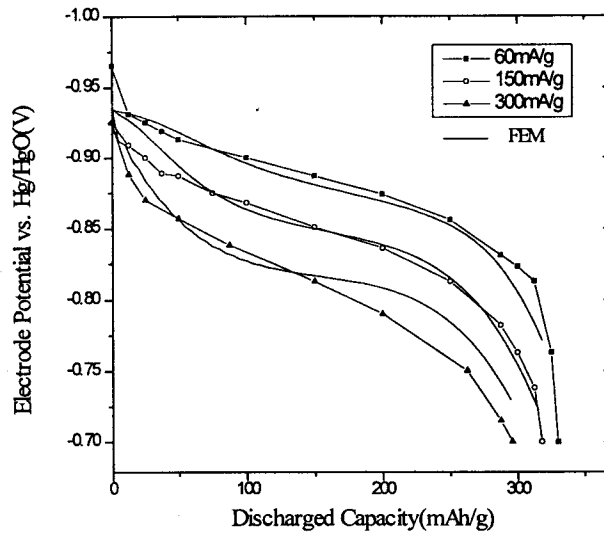


Figure2. Electrode potential versus SCE for various rates of discharge.

Fig.3의 (a), (b)는 방전전류밀도가 각각 60mA/g과 300mA/g일 때 금속수소입자 내부의 수소농도분포가 시간에 따라 변화하는 양상을 나타낸 그림이다. 두 경우 모두 수소가 전기화학적으로 수산이온과 반응하여 소모되는 입자의 표면으로 갈수록 수소농도가 감소하게 됨을 보여준다. 방전이 진행될수록 금속수소 내부에 존재하는 수소의 절대 농도는 감소하게 된다. 방전후기에는 표면의 수소농도가 영에 가까운 값에 접근하게 되고, 이에 따라 전극

전위의 절대값은 급격히 줄어들게 된다. 그림 (b)에서 보는 바와 같이 고율 방전의 경우는 금속수소입자 표면의 수소 농도와 입자 내부의 수소 농도의 차이가 심하고, 방전후기에 이르러도 금속수소입자 내부에는 소모되지 않은 수소가 상당량 남아있게 된다. 그러나 그림(a)에서 알 수 있는 것처럼 저율방전시에는 입자 내부와 표면과의 수소농도 차이도 적고, 방전후기에 이르게 되면 입자내부에 남아 있는 수소의 양도 고율방전시와 비교할 때 훨씬 줄어 든다.

Fig.4는 금속수소입자의 크기변화가 방전특성에 미치는 영향을 나타낸 그림이다. 입자크기를 증가시키면 방전속도를 증가시킨 것과 유사한 효과가 나타난다. 이것은 입자내부의 수소가 확산하여 입자의 표면으로 이동하는 확산경로의 길이가 길어졌기 때문이다. 같은 방전속도로 방전 할 때 입자의 입경이 큰 경우 입자표면의 수소농도는 입경의 작은 경우보다 더 빨리 감소하게 되고 따라서 전극전위도 더 빨리 강하하게 만든다.

참고문헌

1. N. Furukawa, J. Power Sources, 51, 45 (1994).
2. K. Petrov, A. A. Rostami, A. Visintin, and S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc., 141, 1747 (1994).
3. Y. Sakamoto, K. Kuruma, S. Hirano, and M. Hirata, *ibid.*, 141, 1747 (1994).
4. B. V. Ratnakumar, B. Otzinger, S. Di Stefano, and G. Halpert, JPL D-11161, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, CA (1993).
5. M. A. Fetcenko, S. Venkatesan, and S. R. Ovshinsky, in Hydrogen Storage Materials, Batteries, and Electrochemistry, D. A. Corrigan and S. Srinivasan, Editors., PV 92-5, p. 141, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1992).
6. T. Sakai, K. Muta, H. Miyamura, N. Kuriyama, and H. Ishikawa, *ibid.*, p. 59.
7. P. H. L. Notten and P. Hokkelling, J. Electrochem. Soc., 138, 1877 (1991).
8. M. Viitanen, *ibid*, 140, 936 (1993).

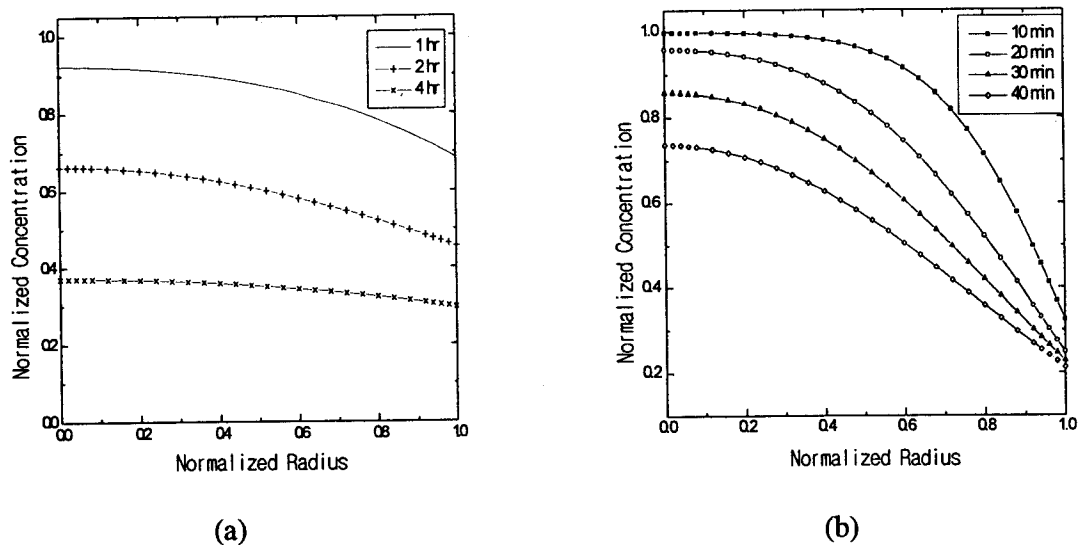


Fig 3. Hydrogen concentration distribution inside the metal-hydride particle. Discharge rates are (a) 60mA/g and (b) 300mA/g.

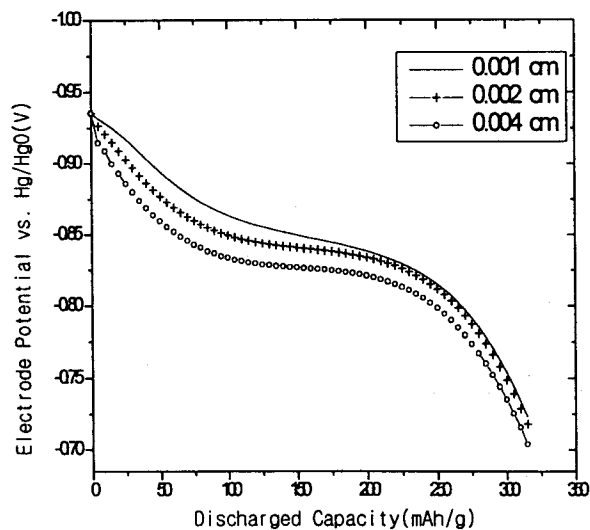


Fig 4. Electrode potential versus SCE for various radii of metal-hydride particle.