

LaNi₅의 intrinsic degradation 거동에 관한 연구

안효준, 이재영
한국과학기술원 재료공학과

A Study on the Intrinsic Degradation Behavior of LaNi₅

Hyo-Jun Ahn and Jai-Young Lee

Korea Advanced Institute of Science and Technology, Department of Materials
Science and Engineering

Abstract: To investigate the effect of strain, heat effect and thermal energy on the intrinsic degradation of LaNi₅, the changes of P-C-Isotherm curves under the condition of mainly applied one of the above factors were investigated. The reversible hydrogen storage capacity decreased by means of the hydrogenation at high temperature without cyclings or pressure induced cyclings with low thermal energy. The degree of degradation was more severe as the heat of hydrogenation reaction increased. Thus the intrinsic degradation of LaNi₅ depended upon lattice strain as well as thermal energy.

1. 서론

새로운 대체에너지원으로 각광받고 있는 수소를 효율적으로 저장할 수 있는 매체인 수소저장합금은 수소저장뿐만 아니라 수소정화장치, chemical heat pump, hydride compressor, rechargeable battery 등에 응용될 수 있다고 알려져 있다[1]. 지금까지 개발된 수소저장합금중에서 LaNi₅는 적당한 plateau pressure, 많은 수소저장용량 및 빠른 수소화반응속도로 인하여 실용화 가능성이 매우 높은 합금으로 알려져 있다[2]. 그런데 이 합금을 실제 응용분야에 사용시에는 수소의 흡수·방출이 반복되게 되며, 이때 수소저장용량이 감소되는 degradation 현상이 나타난다고 보고되고 있다. 따라서 degradation 현상의 연구는 수소저장합금의 실용화를 위하여 매우 중요한 문제이며 이에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다[3-8].

박종만과 이재영[3]은 LaNi₅를 일정수소압력에서 온도를 30℃에서 150℃까지 변화시켜서 수소를

흡수·방출시켰으며 3500cycle 후에는 수소저장용량이 초기에 비하여 62%감소한다고 보고하였다. 안효준과 이재영[4]은 LaNi₅를 40기압 수소분위기에서 30℃와 200℃로 온도를 변화시키는 thermal cycling을 3150회 반복한 결과 수소저장용량이 87% 감소되는 것을 발견하였다. 그러나 Dantzer [5] 등은 30℃에서 80℃로 온도를 변화시켜 1250회 수소를 흡수·방출시켰으나 수소저장용량의 감소를 발견할 수 없었으며 Ron[6]등은 같은 조건에서는 45000 cycle 후에야 30%의 수소저장용량 감소를 발견할 수 있었다. Ishikawa[8]등은 10℃에서 80℃로 온도를 변화시켜 5000회 cycle을 반복한 결과 수소저장용량이 20% 감소하는 것을 발견하였다. 또한 한정인[7]등은 상온에서 수소압력을 10⁻²torr에서 3.28기압으로 변화시킴에 의하여 수소를 흡수·방출시킨결과 1820 cycle 만에 38%의 수소저장감소를 관찰하였다. 이와같이 사이클 조건에 따라 degradation 정도가 다르게 나타났다.

Cohen[8]등은 degradation rate는 thermal cycling 시의 고온부 온도에 비례한다고 제안하였다. 그런데 Ishikwa[8], Ron[6] 및 Dantzer[5] 등의 결과를 비교해보면, 고온부 온도가 같음에도 불구하고 degradation rate가 다르게 나타났으며 따라서 Cohen의 제안만으로는 degradation rate를 설명할 수 없으며 degradation rate에 영향을 미치는 인자에 대한 연구가 좀더 필요하다.

그런데 intrinsic degradation은 금속수소화합물의 열역학적인 불안정성에 기인하는 것이므로 수소 흡수-방출시 발생하는 energy에 의하여 degradation이 진행된다고 생각할 수 있다. 수소 흡수-방출시 나타나는 변화로는 다음과 같은 것이 있다고 알려져 있다.

- i) 수소흡수시 발생하는 약 20%의 부피팽창에 기인하는 lattice strain
- ii) 수소흡수시 발생하는 약 7kcal/mol H₂에 기인하는 반응열
- iii) cycling 시 외부에서 가해주는 온도의 변화에 따른 thermal energy.

본 연구에서는 위의 각 항이 degradation 정도에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 반응열, thermal energy, lattice strain이 각각 우세하게 작용하는 조건에서 실험하였을 때 나타나는 degradation 거동을 조사하고자 한다. reactor의 구조를 변화시킴으로써 degradation에 미치는 반응열의 영향을 조사하려고 하며, thermal energy의 영향을 조사하기 위하여 수소흡수-방출 cycling 없이 고온의 수소분위기에 장시간 유지시키는 실험을 행하고자 하며, lattice strain의 영향은 저온에서 heat effect를 줄인 후 cycling 실험을 행함으로써 조사하고자 한다.

2. 실험방법

LaNi₅ 합금은 arc melting 하여 제조한 후 진공에서 1100℃로 3일간 열처리 하였다. 제조된 시편은 X-ray 회절실험결과 단일상임을 확인하였다. 시편은 -100 +200mesh의 분말을 사용하였다. 실험장치는 modified Sievert's type 장치를 사용하였다[7]. 시편의 온도를 정확히 측정하기 위하여 reactor 내에 K type 열전쌍을 집어넣어 시편과 직접 닿게 하

였다. 시편은 상온에서 수회 수소흡수-방출사이클을 반복함으로써 활성화시켰다. 활성화처리 후 pressure induced cycling 및 고온 수소주입실험을 행하였다. 각각의 실험조건은 다음과 같다.

1) 고온 수소주입실험

활성화된 LaNi₅를 140℃에서 65기압의 수소분위기로 1025hr 동안 유지시켰다. 이 시편을 20기압의 수소분위기로 200℃, 300℃, 400℃에서 각각 30분씩 유지시킨 후 P-C-Isotherm 곡선을 측정하였다.

2) Pressure Induced Cycling

상온에서 수소압력을 2×10^{-2} Torr에서 8기압으로 변화시킴으로서 수소를 흡수-방출시켰다. 이때 수소화반응시 나타나는 반응열이 degradation에 미치는 영향을 조사하기 위하여 3가지 서로 다른 reactor를 사용하여 실험하였다. Table 1에 reactor의 종류, 및 cycling 동안 시편의 온도변화를 나타내었다. 특히 lattice strain의 영향을 조사하기 위하여 저온에서 Heat effect를 최소화하여 cycling 실험을 행하였다. 반응열의 영향을 최소화하기 위해서 reactor 내에 thermal ballast로 Al powder를 장입하였으며, Al foam 및 stainless screen filter를 설치하였다. 이때의 온도변화는 1℃이내를 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1은 140℃로 65기압의 수소분위기에 수소주입시, 수소주입시간에 따른 P-C-Isotherm 곡선의 변화를 나타내고 있다. 수소주입시간이 증가함에 따라 수소저장용량과 hysteresis는 감소한다. 1024시간이 지난 후에는 수소저장용량이 activation 직후에 비하여 26%가 감소하였다. 이 같은 결과는 Goodell [9]의 실험결과와 잘 일치한다.

1024hr 동안 수소를 주입한 시편에 대하여 수소압력을 낮추어 20기압에서 200℃, 300℃ 및 400℃에서 각각 30분간 연속하여 유지시켰을 때 온도에 따른 P-C-Isotherm 곡선의 변화를 그림2에 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 수소저장용량 및 hysteresis의 정도가 점차 회복되어졌다. 수

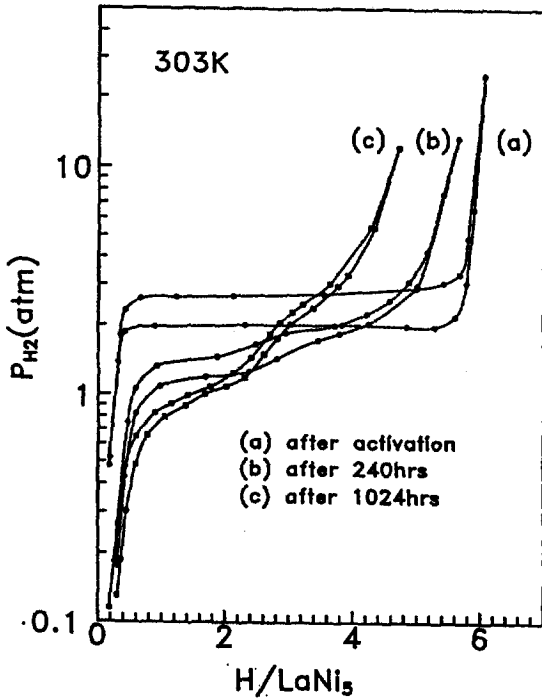


Fig. 1. The changes in the P-C-Isotherm curves of LaNi_5 as a function of hydrogen charging time at 140°C .

- (a) After activation.
- (b) After 240 hrs.
- (c) After 1024 hrs.

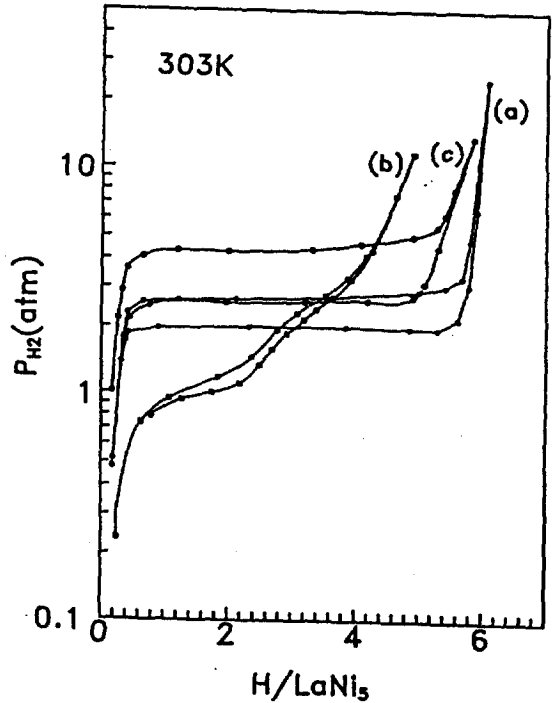


Fig. 2. The changes in the P-C-Isotherm curves of hydrogenated LaNi_5 at 140°C for 1024 hrs. as a function of annealing temperature.

- (a) 200°C
- (b) 300°C
- (c) 400°C

소저장용량은 200°C 열처리에서는 14%만이 회복되었으나 400°C 에서는 90%가 회복되었다. 400°C , 20기압의 수소분위에서 열처리 결과 degradation된 특성이 대부분 회복되어 졌다.

위의 결과로부터 수소 흡수-방출 cycling 없이도 수소저장용량 감소가 나타나는 것을 알 수 있다. 즉 thermal energy 만을 가하여 주어도 수소저장용량이 감소되는 것으로 생각된다. 또한 같은 수소분위에서 열처리를 하였는데도 불구하고 수소압력 및 온도의 변화에 따라 각각 degradation 현상 및 recovery 현상이 나타났다. 그 이유로 생각되는 것은

- i) 속도론적인 인자에 기인한 경우 : 가해주는 수소주입조건이 LaNi_5H_6 가 형성되는 조건에서는

heat effect 나 strain energy 존재하므로 이로 인하여 degradation 이 조장된다고 생각할 수 있다.

- ii) 열역학적인 인자에 기인한 경우, degradation 시에는 phase separation 에 기인한 stable hydride 가 형성되는 조건이고 recovery 시에는 stable hydride 분해되는 조건이라고 생각할 수 있다.

속도론적인 면에서 고찰한 경우에는 degradation 되는 현상은 설명할 수 있으나 recovery 현상의 설명은 매우 힘들므로, degradation 거동은 stable hydride 의 형성과관련된 것으로 생각된다. Semenenko[10] 등은 고온수소주입에 의해 LaH_2 가 형성된다고 보고하였으며 Oesterreicher[11] 등

은 $\text{LaNiH}_{3.6}$ 이 생성될 수 있다고 설명하였다. 따라서 본 실험에서 형성된 stable hydride 는 LaNi 계열의 수소화합물일것으로 추정되나 정확한 규명을 위해서는 좀 더 연구가 필요하다.

의 수소흡수량은 $0.5\text{H}/\text{M}$ 이어야하나 본 연구에서는 $0.3\text{H}/\text{M}$ 에 불과했다. 따라서 Goodell 의 결과만으로는 설명이 힘들며 이에 대해서는 좀 더 많은 연구가 필요하다. 2240 cycle 하여 degradation 된 시편에 대하여 400°C 에서 0.5기압의 수소분위에서 30분간 열처리한 결과, 수소저장용량이 원래의 85% 정도 회복되었다.

lattice strain 의 영향을 조사하기 위하여 heat effect 를 크게 줄인 Al from 및 Al powder 를 사용한 reactor 내에서 4140회 pressure cycling 한 결과를 그림4 에 나타내었다. 수소저장용량의 감소가

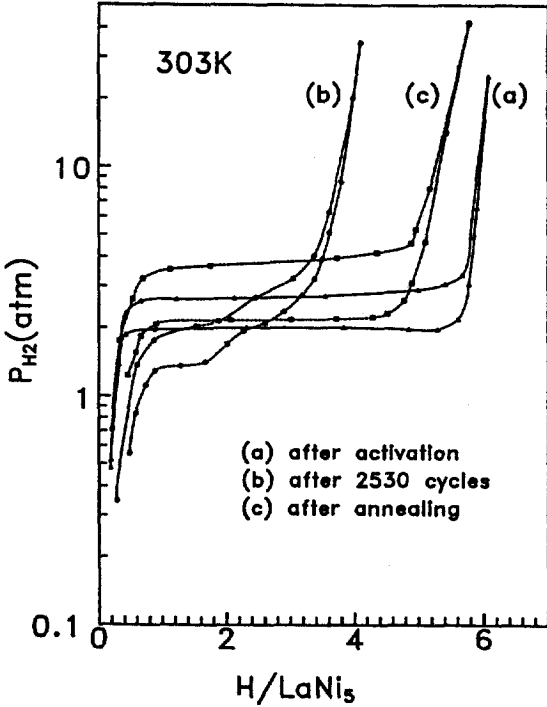


Fig. 3. The P-C-Isotherm curves of the activated, 2240 cycled and annealed LaNi_5 .

- (a) After activation.
- (b) After 2240 cycles.
- (c) After annealing.

그림3은 활성화처리후, 2240cycle 후, annealing 처리한 시편의 P-C-Isotherm 곡선을 나타낸다. stainless reactor 내에서 압력을 10^{-2}Torr 에서 8기압으로 변화시켜 2240 pressure cycle 한 후에는 수소저장용량이 activation 직후에 비하여 34% 감소하였으며 plateau region 이 2개의 영역으로 분리되었다. Goodell[12] 은 pressure cycle 동안의 plateau region 의 분리현상을 La 원자와 Ni 원자의 site exchange 에 기인한 hydrogen occupation site 의 energy level 의 변화에 기인한다고 설명하였다. 그런데 이 설명에 의하면 low plateau region

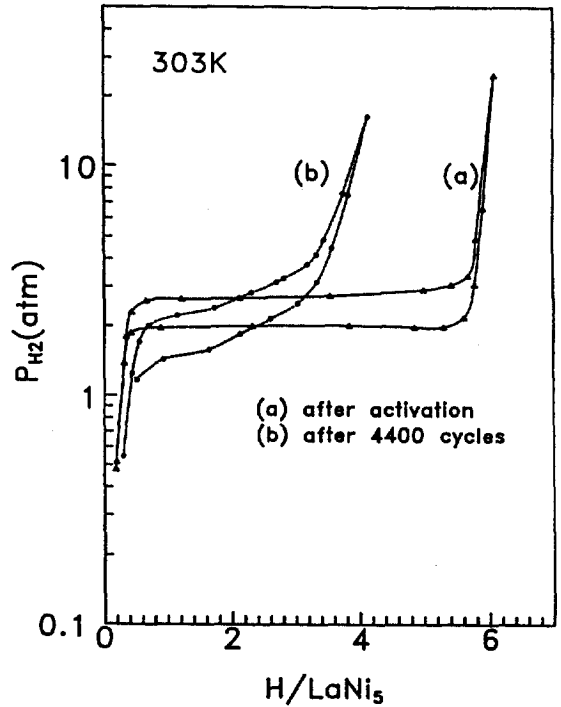


Fig. 4. The P-C-Isotherm curves of LaNi_5 after 4140 cycles under the condition of low heat effect.

stainless steel reactor 를 사용한 경우보다 적었지만 수소저장용량감소가 나타났다. 따라서 lattice strain 이 우세한 조건하에서도 degradation 이 나타남을 알 수 있다.

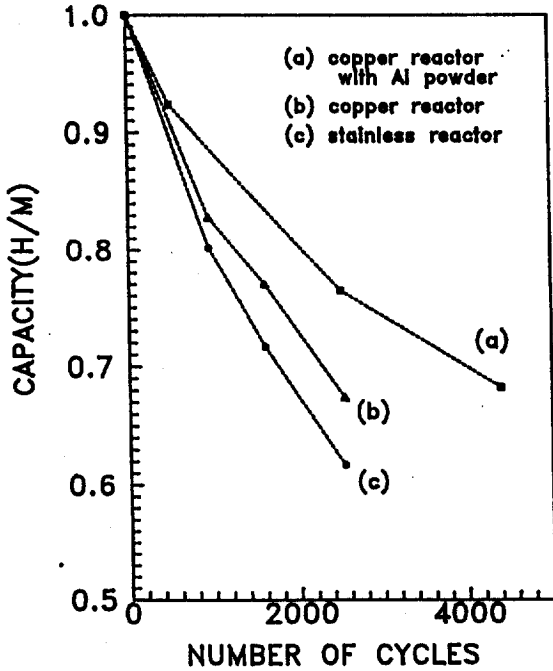


Fig. 5. The changes of hydrogen storage capacity as a function number of pressure cycles using various type reactors.

- (a) Stainless steel reactor.
- (b) Copper reactor.
- (c) Copper reactor with Al foam and Al powder.

그림 5에 여러종류의 reactor 를 사용했을때 pressure cycle 의 수에 따른 수소저장용량의 변화를 나타내었다. 각각의 reactor 를 사용했을때 나타나는 온도의 변화는 Table 1 에 나타내었으며, heat effect 가 적은 reactor 일수록 degradation rate 가 적은 것을 알 수 있다. 따라서 heat effect 에 의해서도 degradation rate 가 변화할 수 있으나 그 영향은 매우 크지는 않다는 것을 알 수 있다. 이는 heat effect 에 의하여 상승된 온도가 50°C 정도이므로 matrix atom 의 mobility 가 크게 조장되지는 않는것에 기인하는 것이라고 생각된다. 특히 heat effect 를 크게 줄이고 상온에서 cycling 을 한 경우에는 크게 degradation 이 나타나는 것으로 보아 cycling 동안의 strain 등에 의하여 degradation 이 조장된다는 것을 알 수 있다.

Table 1. Types of reactor used in this study and temperature change during cyclings.

Reactor 종류	cycle 시 온도변화
stainless steel tube (1/4")	24°C ± 20°C
Copper tube (1/4")	24°C ± 6°C
Copper tube (1/2") ; Al foam and Al powder	24°C ± 1°C

4. 결론

- 1) LaNi₅ 를 65기압 수소분위기에서 1024hr 유지하여 수소저장용량이 26% 감소하였다. 이는 400°C 의 20기압 수소분위기에서 열처리에 의하여 90% 정도 회복되었다.
- 2) LaNi₅ 를 pressure cycling 한 결과 heat effect 를 줄일수록 degradation rate 는 줄었다. heat effect 를 크게 줄여 reactor 내의 온도변화를 1°C 이내로 하였을 때도 degradation 은 일어났으며 이는 strain energy 가 크게 작용한 것이라고 생각된다.
- 3) LaNi₅ 의 degradation 속도는 thermal energy 및 strain energy 모두에 의하여 영향을 받는다.

참고 문헌

1. K.H.J. Buschow, P.C.B. Bouten and A.R. Midema, Rep. Prog. Phys. 45 (1982) 937
2. J.J.G. Willems, Philips. J. Res. Suppl., 39 (1984) 1.
3. Jong-Man Park and Jai-Young Lee, Mat, Res. Bull, Vol 22, (1987) 455.
4. Hyo-Jun Ahn and Jai-Young Lee, Int. J. Hydrogen Energy 16 (1991) 93.
5. J.E. Bonnet, P.D. Dantzer, H. Dexpert, J.M. Esteva and R. Karanatak, J. Less-Common

- Met., 130 (1987) 491.
6. J. Josephy, E. Bershadsky and M. Ron, Proceedings International Symposium on Metal Hydrogen system, Banff, Canada Sept. 2-7, 1990.
 7. J.I. Han and J.Y. Lee, Int. J. Hydrogen Energy 13 (1988) 577.
 8. R.L. Cohen, K.W. West and J.H. Wernick, J. Less-Common Met., 73 (1980) 273.
 9. G.D. Sandrock, P.D. Goodell, E.L. Huston and P.M. Golben, Zeit. Phys. Chem. N.F. (1989) 1285
 10. K.N. Semenenko and V.V. Burnasheva, J. Less-Common Met., 105 (1985) 1.
 11. H. Oesterreicher, J. Clinton and H. Bittner, Mater. Res. Bull. 11 (1976) 1241.
 12. P.D. Goodell, J. Less-Common Met., 95 (1983) 17.