

금속 수소화물(DiNi₅-H₂ system)의 수소 흡수-방출 특성과 반복 효과에 관한 연구

김연상·조춘구

승실대학교 화학공학과
(1990년 8월 1일 접수)

A Study on the Cycling Effects and the Hydrogen Absorption-Desorption Characteristics of Metal Hydrides(DiNi₅-H₂ system)

Youn-Sang Kim and Choon-Koo Zhoh

Department of Chemical Engineering Soong Sil University
(Received August 1, 1990)

요 약

이 논문은 새로운 에너지 개발을 위한 금속수소화물에 대한 기초연구를 요약한 것이다. DiNi₅ 합금의 수소 흡수 및 탈착 특성을 조사하였다. 30°C에서 DiNi₅ 합금의 최대 수소흡착량은 H/M=1.04였고 30°C에서 히스테리시스가 가장 작았다. 이 합금의 수소 흡·탈착 능은 우수하였다. 30°C에서 수소의 흡·탈착 반복회수는 약 9000번 정도였으며, 수소 탈착속도는 40°C에서 최대를 보였다.

Abstract : This paper summarizes fundamental research on a metal hydrides for the development of new energy. We made a study of the characteristics of the hydrogen absorption-desorption of DiNi₅ alloys. As a result, we found that the maximum amount of the hydrogen absorption of DiNi₅ alloys (the maximum in the absorption equilibrium pressure section) was H/M=1.04 at 30°C. The hysteresis was the smallest at 30°C. The capability of the hydrogen absorption-desorption was excellent. The number of cycles of the hydrogen absorption-desorption was about 9000 times at 30°C. We found also that the rate of the hydrogen desorption was the largest at 40°C.

1. 서 론

최근 대체 에너지의 개발에 많은 관심을 갖고 연구가 진행되고 있으며[1] 수소를 2차 에너지로 하는 이른바 수소 에너지 시스템이 제안되고 있다[2].

현재 수소의 저장 및 수송법으로서 압축 기체법과 액화법이 있으나 많은 문제점을 갖고 있으며 이러한

여러가지 문제점들을 해결하기 위한 방법으로는 금속 수소화합물을 이용한 저장 방법 등이 있다.[3,11].

지금까지의 연구는 알칼리계, 알칼리토류계, Al계, V계, Nb계, 희토류계 [4, 5], Ti계 [6-9], Zr계 [10] 및 기타 금속 수소화물에 관한 것이었으며, 희토류 금속계 합금 중 LaNi₅와 MnNi₅ 합금은 수소 함유량이 비교적 크고 수소 화합물의 해리압도 실은 부근이므로

우수한 수소 저장 특성을 가지고 있다고 할 수 있지만 현재로서는 값이 비싸므로 실용화에 어려움이 있다. 본 연구에서는 대체 에너지 개발을 위하여 La나 Mn 대신 값이 싼 Di(Didymium)로 치환시킨 DiNi₅ 합금의 특성을 조사하고자 하였다.

연구 방법으로는 P-C(Pressure-Composition) 등은 곡선으로부터 수소의 최대 흡수량과 열역학 data 및 흡수와 방출시의 평형 압력차를 구하여 합금의 hysteresis 특성과 수소의 방출 속도를 구하였고 합금의 활성화 후 및 반복 실험 후의 미분화 현상과 cracking 현상을 조사하였다. 활성화시킨 합금에 수소를 흡수시키고 흡수된 수소를 다시 방출시키는 흡수방출 과정을 반복하는 반복 실험을 통하여 합금의 수명을 조사하고자 하였다.

2. 실험

2. 1. 시 료

본 연구에 사용한 시료는 아르곤(Ar) 분위기 하에서 고주파유도 진공용해법으로 제조한 DiNi₅ 합금으로서 크기가 100~200mesh 만을 사용하였으며 그 조성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Average Composition of DiNi₅

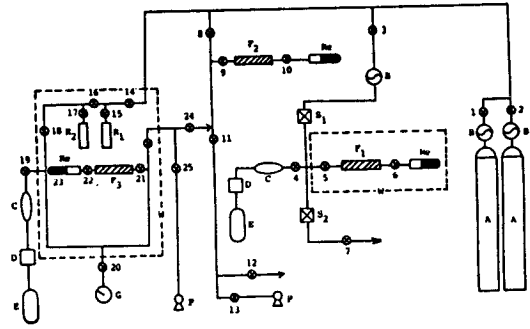
Component	Ni	Nd	Pr	Sm	La	Ce	misc.
Wt.%	67.54	23.319	5.842	0.812	0.325	0.162	2.000

사용된 수소의 순도는 99.99% (O₂ < 1ppm, N₂ < 5ppm, CO₂ < 0.5ppm, CO < 0.5ppm, H₂O < 5ppm) 이었다.

2. 2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 장치는 고압용으로서 Fig. 1에 나타내었다.

시료 1g을 정확히 평량하여 반응기에 넣고 수소 가스의 누출 여부를 확인한 다음 외계와 반응기를 10⁻³ torr로 감압한 후 진공을 유지하면서 반응기를 250°C까지 전기로로 가열하여 시료 표면에 흡착되어 있는 기체 성분들을 제거하고 실온까지 서서히 냉각시킨 다음 약 50atm의 압력으로 수소를 반응기에 도



- A : Hydrogen bombe
- B : Pressure regulator
- C : Pressure transducer
- D : Amplifier
- E : Recorder
- G : Bourdon gauge
- P : Vacuum pump
- W : Water bath
- Re : Reactor
- S₁, S₂ : Solenoid valves
- F₁, F₃ : High capacity filter
- F₂ : Sintered Stainless steel filter
- R₁, R₂ : Reservoir
- 1~25 : Bellow seal valves

Fig. 1. Schematic diagram for experimental apparatus.

입하고 수소의 흡수가 완료된 것을 확인한 후 미흡수된 수소를 배기시켰다. 이상의 과정을 4회 반복하여 합금의 활성화를 행하였다.

흡수, 방출 실험은 압력 0~60atm 범위와 온도 10~40 °C 범위에서 행하였으며 방출 속도 실험은 정용법(定容法)[2]을 이용하였다. 또한 흡상 방출 반복 실험은 온도 30 °C를 일정하게 유지하면서 수소 압력 30 atm 으로 금속이 충분히 수소를 흡상했다고 판단되는 150 초 동안 흡상시키고 30°C에서 약 95%가 방출되는 50초 동안 대기중에 방출시켰다. 이 때 수소화물의 수소 흡상 및 방출압은 자동 기록계로 매회 plot하였으며 흡상 및 방출 과정을 반복하고 그 반복 횟수로 금속의 수명을 정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 온도가 평형압에 미치는 영향

Fig. 2는 온도 10~40°C 범위에서 금속에 대한 수소 농도(atom ratio ; H/M)와 수소 평형 압력간의 관계를 나타낸 것이다.

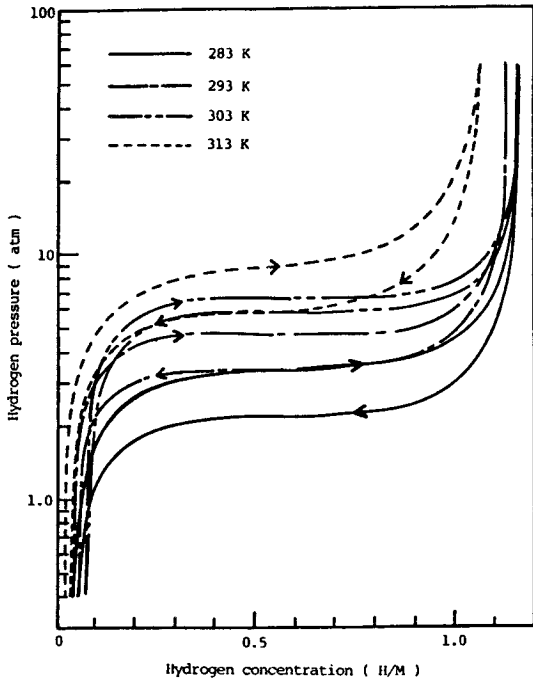


Fig. 2. P-C Isotherms for the DiNi₅-H₂ system at 283K, 293K, 303K, 313K.

Fig. 2에서 수소 흡수 평형압은 온도가 상승함에 따라 증가했으며 수소 방출 평형압은 온도가 상승함에 따라 증가되었다가 30°C와 40°C에서는 거의 같게 나타났으며 흡수 평형 압력에서의 최대 수소 농도(H/M)은 30°C에서 가장 크게 나타났다. 온도가 증가함에 따라 hysteresis가 점점 감소하여 30°C에서 가장 작게 나타났고 40°C에서는 다시 증가 현상을 보였다. 이와 같은 hysteresis현상은 합금의 수소화에 따른 금속 격자의 팽창으로 인하여 격자 사이에 미치는 응력 때문인 것으로 사료된다.

3. 2. 열역학 data

Fig. 3은 atom ratio(H/M)를 0.5와 0.7로 정하였을 때 온도에 따른 평형 압력을 각각 구하여 이것을 Van't Hoff식에 대입하여 plot한 것이다.

Fig. 3으로부터 수소의 방출 과정에 대한 엔탈피의 변화량이 수소의 흡수 과정에 대한 변화량보다 큰 것으로 보아 hysteresis가 존재함을 알 수 있었다.

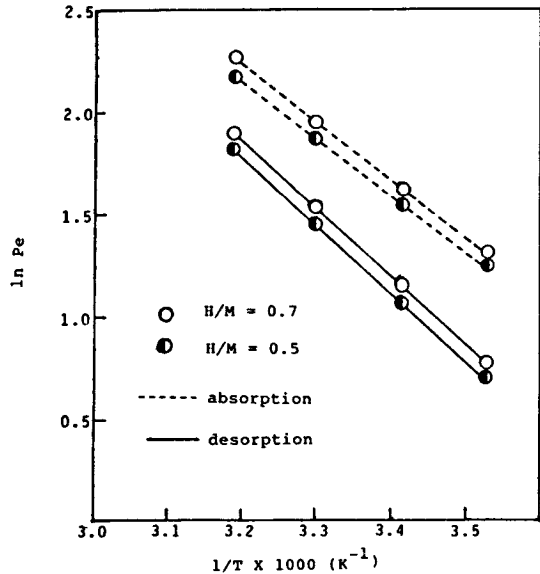


Fig. 3. Van't Hoff Plots for the DiNi₅-H₂ system.

3. 3. 방출 속도

Fig. 4는 DiNi₅합금에 수소를 완전히 흡수시킨 다음 압력을 1atm으로 일정하게 유지하면서 수소를 방출시켰을 때 총 방출량과 시간과의 관계를 나타낸 것이다.

Fig. 4를 통하여 수소 방출 속도는 온도가 증가함에

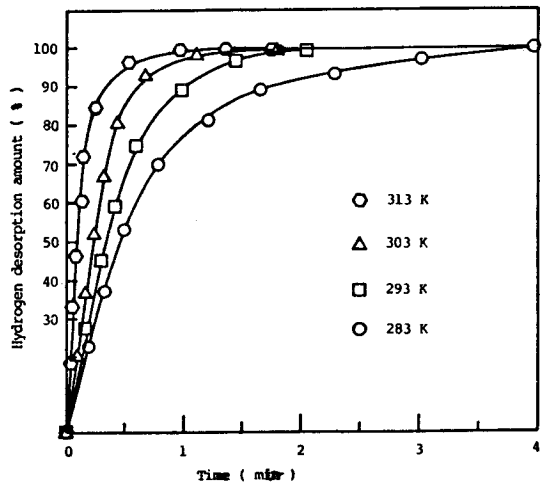


Fig. 4. Hydrogen desorption amount-time isotherms for DiNi₅ at 1 atm.

따라 점점 빨라지는 경향을 알 수 있다. 흡수된 수소의 95%를 방출하는데 필요한 시간은 온도 10°C 일 때 150초, 20°C 일 때 80초, 30°C 일 때 50초, 40°C 일 때 30초로서 40°C 일 때가 가장 짧게 나타났으며 이를 통하여 방출 온도가 증가할수록 방출시간이 점점 짧아지는 것을 알 수 있다.

3. 4. 합금의 미분화

합금의 미분화 현상은 충전한 합금들의 열전도도를 저하시키고 미분화된 금속은 탈수소화 반응시에 수소 gas에 혼입되어 pipe 나 valve 를 막는 원인이 되기도 한다.

본 연구에 사용한 DiNi₅ 합금은 활성화 후에 미세하게 cracking 현상이 발생했으며(Fig. 5 참조) 20회의

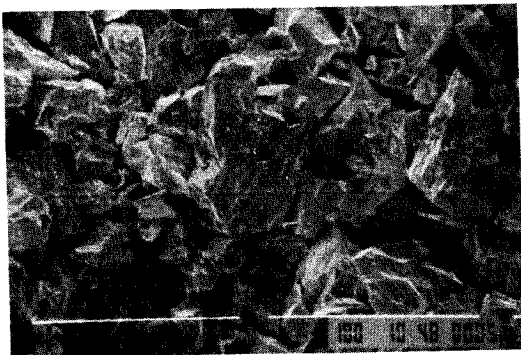


Fig. 5. SEM picture of activated DiNi₅(X 2000).

수소 흡수, 방출 과정 후에는 미분화현상이 급격히 증가하여 입자의 크기가 7 μ m였고 (Fig. 6 참조) 반복 실험 20,000회의 수소 흡수, 방출 과정 후에는 더욱 미분화 되어 입자의 크기가 3 μ m로서(Fig. 7 참조) 더욱 작아졌음을 알 수 있었다. 이는 합금이 수소화에 의하여 팽창하고 탈수소화에 의하여 수축하므로 수소의 흡수, 방출 과정을 반복함에 따라 미분화 되는 것으로 사료된다.

3. 5. 금속의 수명

본 실험 범위에서 hysteresis 가 가장 적고 흡수량이 가장 크게 나타난 30°C 에서 합금의 예상 수명을 알아보기 위하여 합금에 수소 흡장, 방출 실험을 반복



Fig. 6. SEM picture of DiNi₅ after several absorption and desorption(X 2000).

r

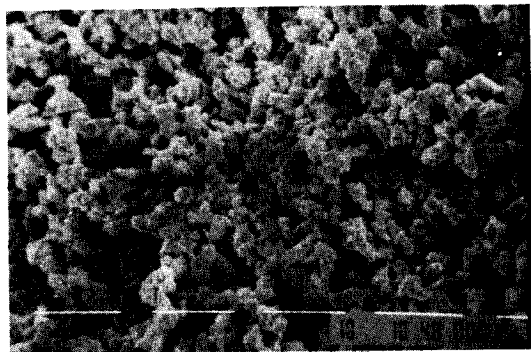


Fig. 7. SEM picture of DiNi₅ after complete cycling (X 2000).

하여 행하였다. 수소 흡장, 방출 실험을 반복하여 행하면 합금은 점점 미분화되고 수소 흡장, 방출 성능이 저하된다. 합금의 수명도 수소 흡장 압력이 초기에 나타난 최대 흡수 능력의 70%로 저하될 때까지의 반복 횟수를 수명으로 정하였다.

Fig. 8는 흡장, 방출 실험을 계속적으로 반복하였을 때 반복횟수와 수소 흡수 압력간의 관계를 나타낸 것이다.

Fig. 8로부터 합금의 수명은 수소의 흡수-방출 반복 횟수가 약 9,000회 정도임을 알 수 있다.

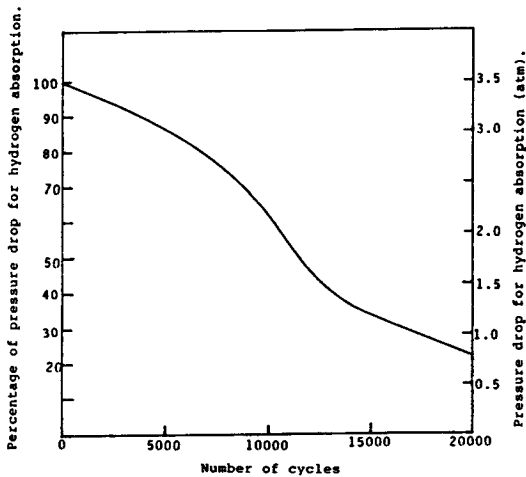


Fig. 8. The curve between number of cycles and hydrogen absorption pressure drop.

또한 반복 횟수 9,000회 이상에서는 금속의 수소 흡수 압력이 급격히 저하되었으며 13,000회 이상에서는 서서히 저하됨을 알 수 있다. 이는 사용된 수소에 혼합되어 있는 불순물이 합금의 수소 흡수-방출 능력에 영향을 끼쳐 흡수, 방출 능력이 급격히 떨어지고 이에 따라 금속의 수명이 감소시키는 것으로 사료된다.

4. 결론

DiNi₆ 합금의 특성을 조사 연구한 결과 본 실험 범위 안에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합금의 hysteresis는 30°C에서 가장 적음을 알 수 있었으며, 그 값은 0.8atm 이었다.
2. 합금의 수소 최대 흡장량은 온도 30°C에서 가장 큰 값을 나타내었으며 그 값은 H/M=1.04이었다.
3. 합금의 수소 방출 속도는 온도가 증가함에 따라 빨라졌으며, 40°C일 때 그 시간은 30초였다.
4. 합금의 미분화 정도를 조사한 결과 활성화 후에는 cracking현상을 보였으며, 20회의 흡수, 방출 실험

을 반복한 후에는 미분화되어 입자의 크기가 평균 7 μ m였고 20,000회의 흡수, 방출 과정을 실험을 반복한 후에는 더욱 미분화되어 입자의 크기가 평균 3 μ m였다.

5. 이 합금의 수명은 수소 흡수-방출 횟수가 9000회 정도로서 수소 에너지 저장용으로 이용하기에 적당하다고 생각된다.

감사의 말

이 논문은 1988년도 문교부 지원 한국학술재단의 자유공모과제 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

1. Y. Osumi, *Soda and Chlorine*, 14, 417(1984)
2. Y. Osumi, "Metal Hydrides", 化學工業社, 1,(1983)
3. J. J. Reilly, Synthesis and Properties of Useful Metal Hydrides, Int. Sym. on Hydrides for Energy Storage, Normay, 301(1977)
4. J. H. N. Van Vucht, F. A. Kuijper, H. C. A. M. Bruning, *Philips Res. Repts.*, 25, 133(1970)
5. Y. Osumi, H. Suzuki, A. Kato, M. Nakane, Y. Miyake, 日化, 11, 1472(1978)
6. J. J. Reilly, R. H. Wiswall, *J. Inor. Chem.* 13, 218(1978)
7. Y. Osumi, H. Suzuki, A. Kato, M. Nakane, Y. Miyake, 日化, 7, 855(1979)
8. 山下敏夫, 滿生孝治, 福田雅太郎: *Japan Institute of Metals*, 41, 148(1977)
9. M. Yashiko, Y. Tokio, A. Mitsuru, *Japan Institute of Metals*, 41, 1217(1977)
10. Y. Ishido, N. Nishiyama, A. Suzuki, *Electronic Science*, 45, 52(1977)
11. Edwin Snape, Franklyn E. Lynch: *J. Chem. Tech.*, 578(1980)