[논문] 한국수소에너지학회지
J. of the Korean Hydrogen Energy Society
Vol. 4, No. 1(1993)

Zr을 과잉 첨가한 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_x$(X=0.0−0.2) 합금의 수소화 반응특성에 대한 연구

나 영 상·이 재 영
한국과학기술원

A Study on the Hydrogenation Properties of $MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_x$(X=0.0−0.2) Alloys Containing the Zr by Excess

Young-Sang Na and Jai-Young Lee

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

Abstract : In order to improve the hydrogen storage capacity and the activation property of the $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ alloy, the multiphase alloy system are prepared by adding the excess Zr in $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ alloy. It is estimated from the X-ray diffraction pattern and the energy dispersive X-ray analysis that the 2nd phases in $MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_X$ alloys are $ZrNi_3$, β-Zr. Their morphology is also examined by the scanning electron microscope, and it shows the needle-like precipitation. As the Zr contents increase, the activation time and the plateau pressure decrease, sloping of the plateau pressure increase. Amount of the 2nd phases increase with Zr contents in $MmNi_4$4.5$Al_{0.5}Zr_X$ alloys. The $MmNi_4$4.5$Al_{0.5}Zr_{0.05}$ alloy, which shows the maximum storage capacity and the strong resistance to intrinsic degradation, is considered as a proper alloy for hydrogen storage.

1. 서 론

수소저장합금이란 금속과 수소가 가역적으로 반응하여 수소화물을 형성하는 것으로서 수소화 반응식을 식 (1)로 나타낼 수 있다.

$$M(S)+\frac{1}{2}\times H_2(g) = MH_x+Q \text{ cal} \quad (1)$$

M : pure metal, or intermetallic compound

수소저장합금들은 다른 수소저장방법에 비해서 수소저장용량이 크고[1, 2], 수소흡수－방출 반응속도가 빠르며 수소화 반응열이 크다는 점등으로 인해 수소저장 뿐 아니라 Ni/MH battery의 전극과 Heat pump[3, 4] 등 여러 분야에 응용가능성이 타진되고 있다.

지금까지 연구되어온 대표적인 수소저장합금에는 $MmNi_5$계를 비롯하여 LaNi, TiFe, Zr-based Laves phase, Mg_2Ni계 등이 있으며 이 중에서도 $MmNi_{4.5}$, $Al_{0.5}$ 합금의 경우 합금 자체의 비용이 싸고 수소저장 용량도 1.2wt%로 우수하며 수소 흡수－방출 cycling에 대한 저항성, 불순 기체(CO, O_2…)에 대한 저항성이 우수하여[7] 실용화 가능성이 큰 합금으로 여겨지고 있다. 그러나 활성화를 촉진시키기 위해 합금을 고온에서 열처리 하거나 고압의 수소에서 장시간 유지하는 등 복잡한 과정을 필요로 하고 있다.

수소저장합금이 수소와 처음으로 반응하기 위해서는 활성화(Activation) 과정이 필요하게 된다. 공기중에 노출되었던 수소저장합금의 표면에는 산화물, 수산화물 같은 피막이 존재하여 표면에서의 수소의 분해 또는 흡수를 방해하게 되며, 따라서 이를 촉진시키기 위해 여러가지 활성화 처리를 행하게 된다. 이러한 활성화 과정은 합금을 진공 또는 수소 분위기 하에서 300－400℃의 고온으로 열처리하여 표면의 산화막을 제거하거나, 또는 고압의 수소를 가하여 합금내부로의 수소의 확산을 촉진시킴으로써 이루어져 왔다. 그러나 최근에는 합금을 multiphase system으로 제조함으로써 활성화를 촉진시킬 수 있다는 보고가 있었으며 Sandrock[8] 등은 TiFe에 Ti을 과잉으로 첨가함으로써 (TiFe＋pure Ti)의 2 phase system을 제조하여 활성화시간을 단축시켰다고 보고한 바 있다.

본 연구에서는 안정한 수소화물 형성원소 중 희토류 금속과의 용해도가 적은 Zr을 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 합금에 과잉으로 첨가함으로써 합금을 multiphase system으로 제조하여 합금의 활성화 거동을 살피고 수소저장용량, 수소 흡수－방출 cycling 특성등 수소화반응특성의 변화를 조사하여 수소저장합금으로 가장 적당한 합금을 선택하고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_X$(X＝0.0－0.2) 합금들은 Ar분위기에서 arc melting을 행함으로써 얻어졌다. 이때 각 합금에 사용된 Mm의 조성은 아래 표1과 같다.

Table 1. Composition of the misch metal(Mm)

조성	Ce	La	Nd	Pr	other rare earth	Fe	Al＋Ca＋Mg
wt%	40	28	14	4	7	5	2

한편 활성화 실험은 각 시편 0.5gram을 반응관에 장입하여 30℃에서 1시간 동안 진공으로 처리한 후 40atm의 수소를 가하여 압력변화를 조사함으로써 이루어졌다. 보통 압력변화는 그림 1과 같이 이루어지며 이때 압력이 급격히 감소하기 시작하

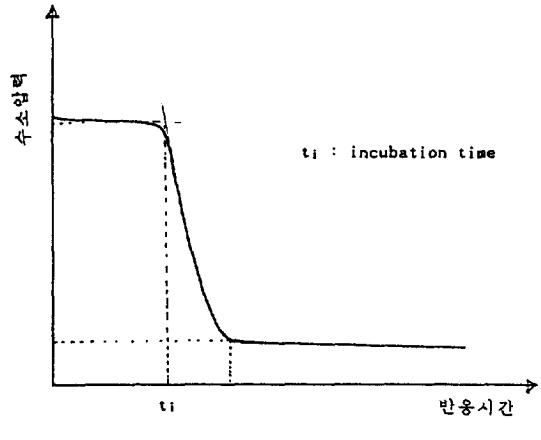


Fig. 1 Change of the reactor pressure for the first hydrogenation

는 시간, 즉 incubation time(t_i)을 측정함으로써 활성화 시간을 정의하였다.

실험장치는 그림 2와 같은 modified Sievert's type 장치를 사용하였으며 이때 반응관 내의 압력변화는 pressure transducer를 통해 recorder에 기록되었다. 제조된 시편의 결정구조 및 제 2상의

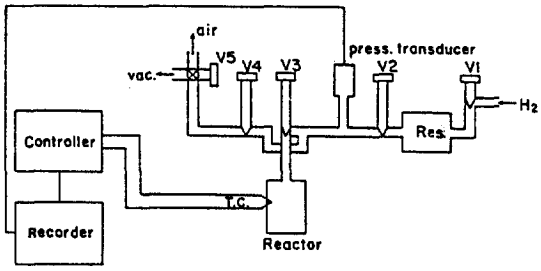


Fig. 2 Schematic diagram of Sieverts' type apparatus.
(V1-V5 : valves)

존재여부를 확인하기 위하여 X-선 회절시험을 하였다. X-선 회절실험으로부터 제 2상의 존재를 확인한 시편의 경우, 제 2상의 형태 및 조성을 조사하기 위하여 주사 전자 현미경으로 관찰하였으며 EDAX로써 제2상의 조성을 구하였다. 이때 SEM 관찰을 위하여 용해 직후의 시편을 polishing한 후 acetic acid 75ml와 hydrogen peroxide (30%) 25ml를 혼합하여 만든 용액으로 표면을 에칭하였다. 시편의 분석은 Rigaku사의 X-ray diffractometer와 Philips사의 scanning electron microscope와 EDAX로 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 3은 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_X$(X=0.0~0.2) 각 조성의 합금에 대한 incubation time의 변화이다. 30℃에서 40atm의 수소를 가했을때 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 합금의 경우에 비해 Zr양이 증가함에 따라 활성화 시간이

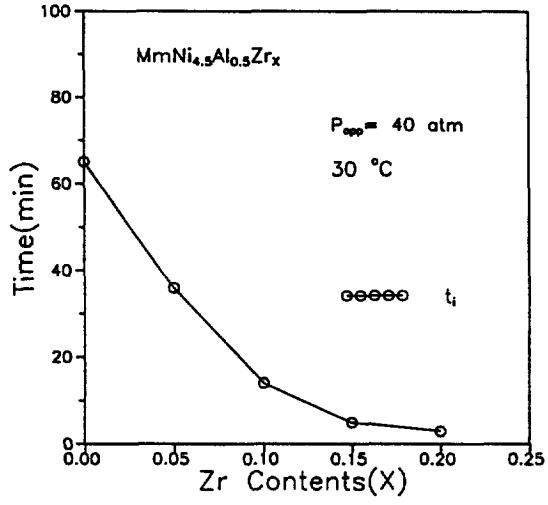


Fig. 3 Incubation time for activation of $MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_X$ alloys.

단축되었으며 그 감소율은 점점 둔화됨을 확인 할 수 있었다. 이는 Zr이 첨가됨에 따라 수소의 흡수가 빠른 시간 내에 이루어짐을 나타내며 그 정도는 Zr 함량에 비례함을 알 수 있다. 그림 4는 Zr이 첨가되지 않은 합금과 X=0.1, 0.2인 합금에 대한 X-ray diffraction pattern이다. Zr이 첨가되지 않은 합금의 경우 $CaCu_5$ type의 hexagonal structure를 보이며 단상임을 확인할 수 있었다. 반면에 Zr양이 0.1, 0.2로 증가함에 따라 새로운 회절선들이 나타났으며, 이들을 확인해본 결과 $ZrNi_3$와 β-Zr에 해당하는 회절선들 임을 알 수 있었다. 비록 $ZrNi_3$의 주회절선이 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$상의 주 회절선인 (111)과 겹쳐있긴 하지만 Zr이 첨가된 본 합금계에서 주요한 제 2상은 $ZrNi_3$인 것으로 생각된다.

그림 5는 제 2상의 형태를 조사하기 위하여 표면을 에칭한 후 SEM으로 관찰한 사진이다. 그림 5(a), (b), (c)로 부터 excess Zr함량이 증가함에 따라 제 2상의 양이 증가함을 알 수 있었으며 이들은 needle 형태의 석출물을 이루고 시편전체에 고르게 분포되어 있어 제 2상의 양에 비해 상간

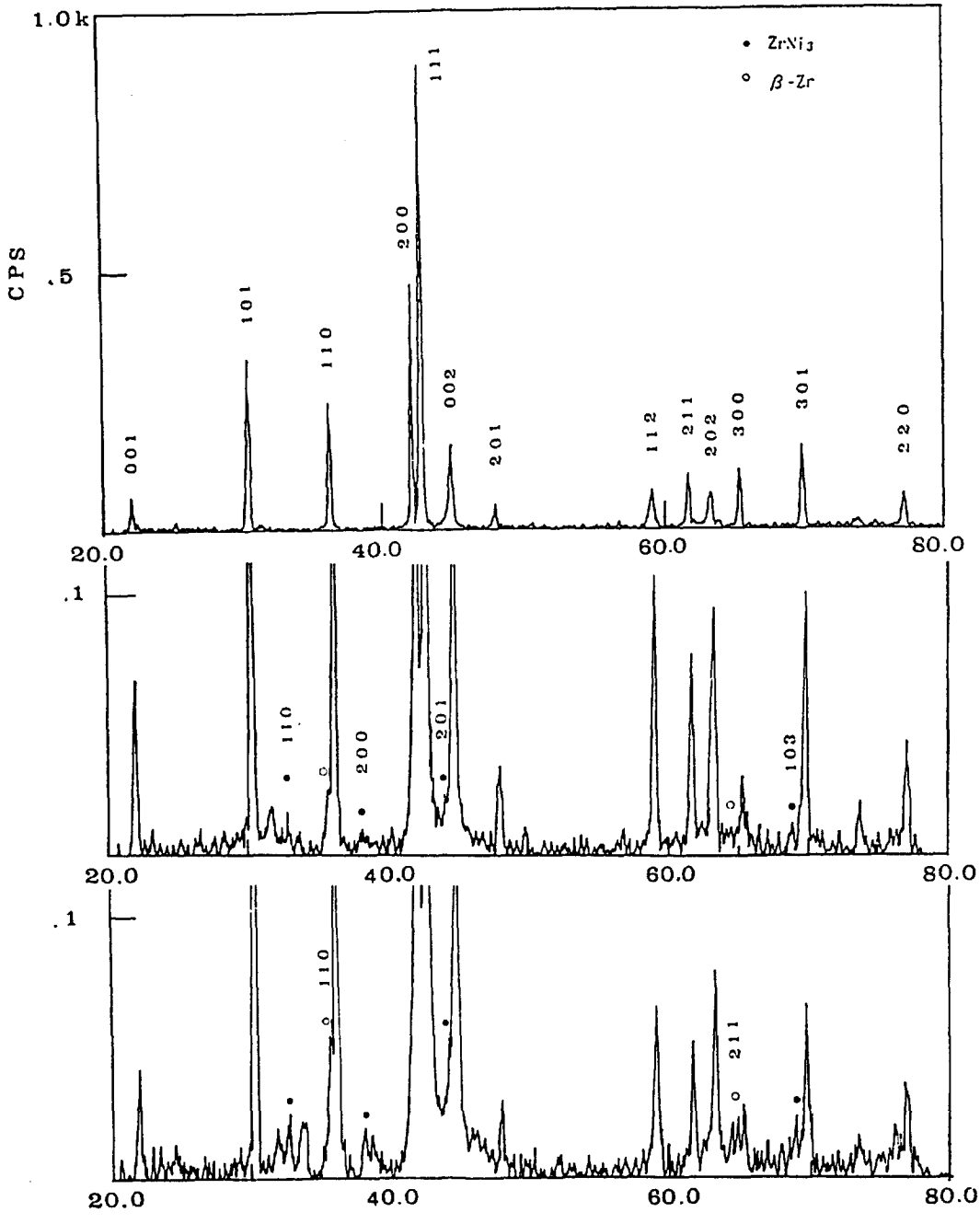


Fig. 4 X-ray diffraction pattern for as-melted samples :
(a) $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$; (b) $MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_{0.1}$; (c) $MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_{0.2}$

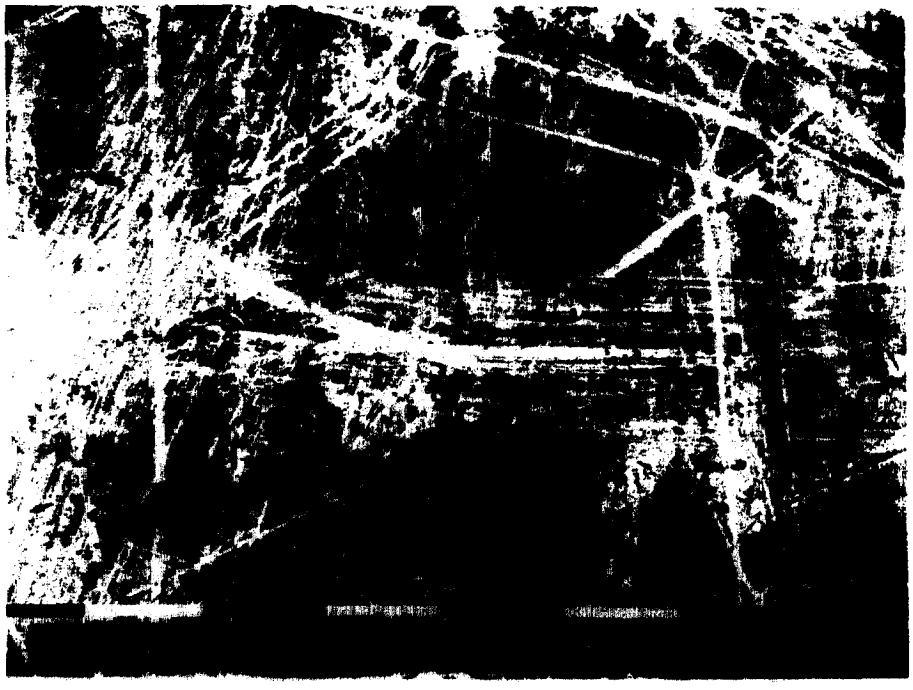
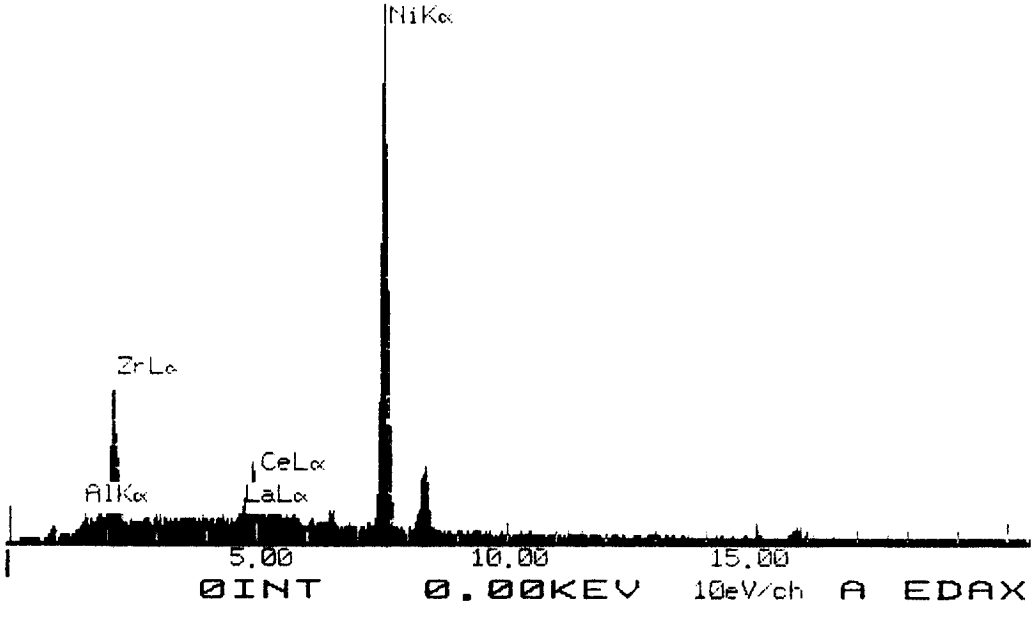


Fig. 5 SEM micrographs of as-melted samples :
(a) $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$;

(b) $MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_{0.1}$;

(c) $MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_{0.2}$; and



(d) EDAX analysis of the 2nd phase, $ZrNi_3$

계면의 면적이 큰 값을 보임을 짐작할 수 있었다. 그림 5(d)는 이런 제 2상의 조성을 EDAX로 분석한 것이며 이로부터 제 2상이 $ZrNi_3$의 기본 조성을 가지고 있음을 알 수 있었다.

합금내에 존재하는 제 2상이 수소저장합금의 활성화를 촉진시키는 원인에 대해서 Sandrock과 Perng등은 다음과 같이 제안했다. Sandrock 등[8]은 (TiFe+excess Ti)의 2상계에 대해 기지(TiFe)와 제 2상(pure Ti)간의 계면이 표면에서 분해된 수소의 확산 경로나 수소화물의 핵생성 자리로 작용함으로써 활성화를 촉진시킨다고 보고하였다. Perng등[9]은 Sandrock과 같은 2상계에 대해 Ti의 수소와의 강한 친화력과 Ti-hydride의 큰 부피 팽창(약 30%)으로 인해 TiFe에 비해 Ti-hydride에서 먼저 crack이 발생하여 수소의 흡수가 용이하게 이루어질 수 있는 깨끗한 표면을 제공하기 때문이라고 보고한바 있다. 그러나 본 합금계에서 주요한 제 2상으로 확인된 $ZrNi_3$의 경우 Miedema[5]이 예측한 결과에 의하면 상온, 상압의 조건에서 안정한 수소화물을 형성하지 않는 것으로 알려져 있으며 따라서 ($MmNi_{4.5}Al_{0.5}$+$ZrNi_3$) 합금계의 경우 Perng 등의 주장과는 일치하지 않는 것으로 생각된다. 반면에 Zr양이 증가함에 따라 합금내에 존재하는 제 2상의 양이 늘어 전체적으로 기지와 제 2상간의 계면이 증가함으로써 합금의 활성화가 더욱 용이해 졌다고 생각되어지며 이는 그림 5의 SEM 결과로부터 짐작할 수 있다.

한편 Jaksic 등[6, 10-12]은 비어있는 d 궤도를 가지는 전이금속이 내부에 전자쌍을 이루는 d 궤도를 가지는 금속과 합금을 이룰때 수소의 분해반응에 대한 촉매 효과(catalytic effect)에 상승작용을 일으켜 합금의 각 원소들 보다 더 좋은 촉매효과를 보인다고 보고한 바 있으며, 본 실험에서 제 2상으로 확인된 $ZrNi_3$의 경우도 Yeager등(13)에 의해 이에 해당된다고 조사 되어진 바 있다. 이러한 관점에서 볼 때 ($MmNi_{4.5}Al_{0.5}$+$ZrNi_3$)합금계의 경우 $ZrNi_3$가 표면에서 수소의 분해를 촉진시킬 뿐 아니라 기지와 $ZrNi_3$의 계면이 분해된 수소가 합금 내부로 확산해가고 수소화물의 핵을 형성시킬 수 있는 자리로 작용함으로써 합금의 활성화를 더욱 촉진시키는 것으로 생각된다.

그림 6과 표 2는 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_X$ 합금의 Zr함량에 따른 30℃에서의 P-C-T 곡선과 평형압력 수소저장용량 등을 보여주고 있다. Zr 양이 증가함에 따라 평형압력이 점차 감소하고 sloping이 심해졌으며 합금의 수소저장용량은 Zr이 첨가됨에 따라 X=0.05까지 증가한 후 더욱 많은 Zr이 첨가되면 점차 감소하는 경향을 보여주고 있다. $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 합금의 수소저장용량이 1.2wt%인데 반해 $MmNi_{4.5}$

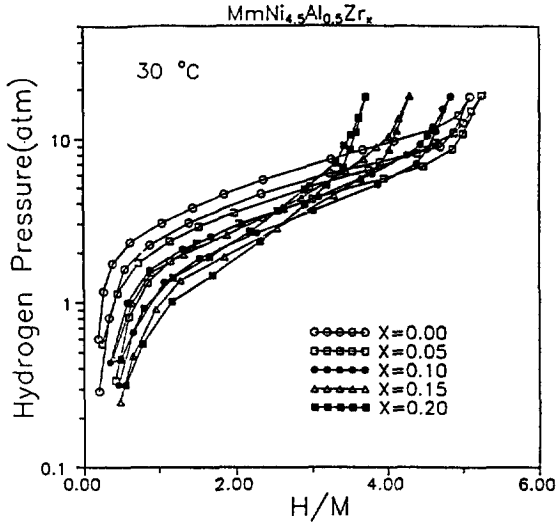


Fig. 6 P-C-Isotherm of $MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_X$ alloys.

Table 2. Plateau pressure and hydrogen absorption capacity.

excess Zr양	0.0	0.05	0.1	0.15	0.2
평형압력(atm) (H/M=2일때)	4.8	3.5	3.0	2.8	2.5
H/M (18.5atm에서)	5.1	5.25	4.84	4.30	3.75

$Al_{0.5}Zr_{0.05}$인 합금의 경우 1.3wt%의 수소저장용량을 보여 가장 큰 저장용량을 나타냈다. 이는 X=0.05인 경우 Zr이 기지내에 고용체 상태로 존재함으로써 저장용량을 증가시켰기 때문으로 생각된다. 또한 평형 압력이 약간 감소한 원인도 이러한 Zr에 기인한 것으로 생각된다. 반면에 Zr 양이 더욱 증가함에 따라 수소저장용량이 감소하는 원인으로는 수소를 흡수하지 않거나($ZrNi_3$), 안정한 수소화물을 형성하여 흡수한 수소를 방출하지 않는 상(β-Zr)이 형성되기 때문인 것으로 생각된다.

수소저장용량과 활성화 특성에서 우수한 것으로 확인된 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_{0.05}$ 합금에 대해 pressure cycling 실험을 행하였다. 이러한 pressure cycling은 수소화물을 수소 저장합금으로 사용할 때 수소 흡수-방출시 저장용량의 퇴화정도를 알아보기 위해 필수적이다. cycling은 30℃에서 수소 흡수-방출 시간을 각각 7분씩으로 하고 수소압력을 진공에서 16기압까지 변화시키면서 행하였다. 그림 7, 8에 cycling 결과를 보여주고 있다. 약 4300회의 cycling후에 저장용량이 8%정도 감소하였으며 이러한 감소율은 cycling이 진행됨에 따라 둔화됨을 확인할 수 있었다. $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 합금에 대해 김 근홍 등[7]은 3000회 thermal cycling 한 후에도 약 7.6

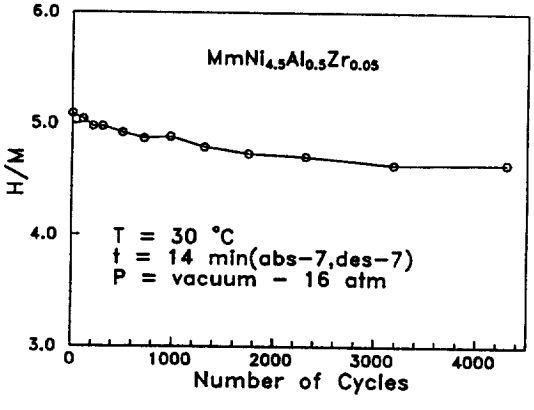


Fig. 7 Change in the hydrogen absorption capacity during cycling.

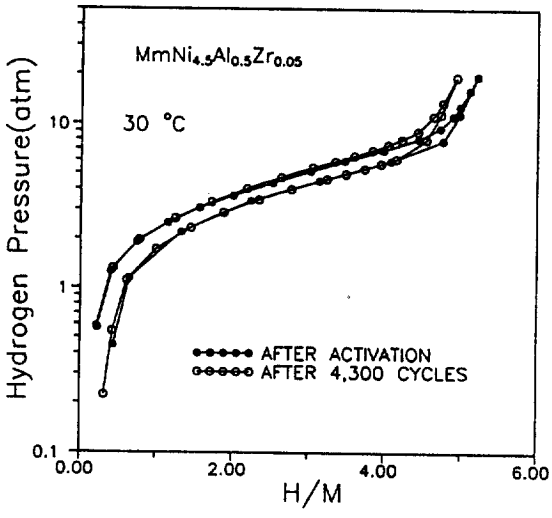


Fig. 8 Change in P-C-T curve after 4300 cycling.

%정도의 수소저장용량 감소로 cycling에 대한 저항성이 우수하다고 보고한바 있으며 이와 비교했을 때 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_{0.05}$ 합금의 cycling특성은 우수한 것으로 생각된다.

4. 결 론

(1) $MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_X$(X=0.0~0.2)합금의 초기 수소흡수 거동은 Zr양이 증가함에 따라 향상되었으며, 빠른 시간내에 활성화가 이루어졌다.

(2) X=0.05인 조성($MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_{0.05}$)에서 최대 수소저장용량을 나타냈으며(1.3wt%) 상온에서 40기압의 수소를 가했을 경우 20분내에 이루어졌고 약 4300회의 cycling후에도 8%정도의 수소저장용량의 감소를 보여 강한 cycling저항성을 나타내 수소저장합금으로 적당한 것으로 생각된다.

(3) $MmNi_{4.5}Al_{0.5}Zr_X$(X=0.0~0.2) 합금에 대해 Zr양이 증가함에 따라 평형수소압력이 감소되었고 sloping은 심해졌다.

Reference

1. G.G Libowitz, Proc. Int. Symp. on Hydrides for Energy Storage, Geilo, Norway(1977) p.1
2. E.L. Huston, Proc, WHE.C.V, Toronto, Canada, Pergamon(1984), p.1171
3. A. Nonnenmacher and M. Groll, Proc. Int. Sym. on Metal−Hydrogen System, Miami, USA(1981) p.657
4. T. Nishizaki, K, Mitamoto, and K. Yoshida, J. Less Common Metals, 89(1983), p.559
5. A.R. Miedema, K.H.J. Buschow and H.H. Van Mal, J. Less Common Metals, 463(1976).
6. C.M. Lacnjevac and M.M. Jaksic, J. Res. Inst. Catalysis. Hokkaido Univ., 31, 7(1983)
7. K.H. Kim ad J.Y. Lee, J. Less Common Metals 132, 123(1987).
8. G.D, Sandrock, "The Interrelations among Composition, Microstructure and Hydriding Behavior for Alloys Based on the Intermetallic Compound FeTi", Final Report Contract BNL 352410 S(1976)
9. T.P. Perng, J. Alloys and Compounds, 177, 107 (1991).
10. M.M. Jaksic, Electrochim Acta, 29, 1539(1984)
11. M.M. Jaksic, Int. J. Hydrogen Energy. 11, 519 (1986)
12. M.M. Jaksic, ibid, 11, 727(1987)
13. E. Yeager, unpublished data on Zr−Ni electrode(1984)