

## 화성처리 및 성형화에 따른 금속수소화물의 평형특성 및 수소흡장거동

박 찬 교, 조 태 환  
단국대학교 공업화학과

### Equilibrium and Hydriding Characteristics of Metal Hydride Chemical-Treated and Compacted in Pellet.

C. K. Park and T. H. Cho  
Dept. of Chem. Tech., Dankook Univ.

**Abstract :** Activation behavior, hydriding rate and disintegration were studied for a compact in pellet form and hydrogen storage alloy particles treated with newly developed inorganic solution. Cylindrical disc of 12.95mm diameter and of 7.1mm thickness was prepared by compressing(8ton) a mixture of  $MmNi_{4.5}Al_{0.47}$  and PTFE. Chemical treatment of particles with 1mol of solution was performed at room temperature for several hours until the pH of solution did not change. Chemical treatment made much accelerated activation without any incubation period which generally exists in the untreated alloys and the hydriding reaction rate after full activation also was improved.

#### 1. 서 론

금속수소화물은 대량의 수소를 가역적으로 흡장·방출하며 이 때 많은 열을 방출 또는 흡수하고 이 성질을 이용하여 수소의 저장, 수송, 분리정제, 폐열 회수 또는 축열 및 냉열발생을 이용한 케미컬 히트 펌프 등에 이용된다. 그밖에도 열구동 압축펌프 또는 가역 수소흡장전극으로서 2차전지 및 연료전지에 응용도 가능하다. 이와같이 금속수소화물은 에너지의 저장 및 변환재료로서 광범위한 응용범위가 기대되고 있고, 실제 실용구조로서 검토가 행해지는 것

도 있다<sup>1,2)</sup>. 그러나 본격적인 실용화를 가능하게 하기 위해서는 경제성있는 합금의 개발과 동시에 기초 합금의 특성개선이 중요하다. 최근에 합금의 성능을 개선하기 위한 개선책이 많이 연구되어 왔다<sup>3-6)</sup>.

일반적으로  $AB_5$ 형의 합금은 프래토의 평단성, 빠른 반응속도, 낮은 히스테리시스 때문에 많은 주목을 받아 왔으며 대부분  $A_2B$ 형 합금에 비해서 낮은 온도 및 압력하에서도 쉽게 수소화 한다는 장점을 가지고 있다<sup>7,8)</sup>. 그러나 금속 수소화물은 본질적인 결점으로서 초기활성화 및 수소화시에 체적이 팽창하며 (10-30%) 수소화를 반복하면 쉽게 미분화한

다. 합금의 팽창은 용기의 용력이 요구되며, 미분화된 합금은 유효표면적을 증가시키는 장점도 있지만 입자의 비산 및 총괄전열계수를 감소시킨다. 특히 빠른 열충입이 요구되는 히트펌프같은 수소 수송시스템을 구성하는 경우 이같은 미분화, 초기 활성화의 어려움 등이 장치비의 증가를 야기시킨다. 또한 합금이 공기중에 노출될 경우 불순물가스(일산화탄소, 이산화탄소, 유황산화물, 공기, 수분등)에 의한 피독이 용이하다. 이같은 경우에도 활성을 손상하지 않고 수소만을 흡장한다면 시스템 전체의 경제성이 향상될 것이므로 불순물에 대한 내성 및 이의 대책은 실용화에 중요한 고려요소라 여겨진다. 이와같은 단점을 보완하기 위하여 벌크상 금속수소화물을 마이크로 캡슐내에 고정시키는 방법<sup>9-13)</sup>, 박막형으로 가공하는 방법<sup>14-16)</sup>, 또는 페놀수지, 스틸렌수지 등의 고분자용액을 이용하여 성형 및 표면 처리하는 방법<sup>17-19)</sup>, 무정형상태에서의 안정화처리<sup>11,20)</sup> 등이 시도되고 있으며 벌크상에서 볼 수 없는 많은 비정상적인 특성을 보이고 있다.

본 연구에 있어서는 열펌프용 금속수소화물로 AB<sub>5</sub>형의 희토류 금속인 Mm(misch metal)계의 금속수소화물을 선택하여 정확한 P-C isotherm을 측정하고, 금속수소화물 미립자의 새로운 이용방법으로서 벌크상의 금속수소화물을 압착성형화 및 미립자 표면을 무기용액으로 화학적 처리를 하여 합금을 공기중에 노출시켰을 때 불순물의 흡장성능에 미치는 1)활성화거동, 2)수소흡장속도, 3)미분화 등의 효과를 벌크상과 비교 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료의 조제

금속수소화물 시료로서는 MmNi<sub>4.5</sub>Al<sub>0.47</sub> (Japan Metals & Chemicals Ind.)을 수개월간 공기중에 방치한 것을 입자의 처리상태에 따라 활성화처리를 하지 않은 것(u.p), 입자를 가압 성형한 것(p.p), 표면을 화학처리한 것(c.p)등으로 나누어 사용하였다. 이들의 화학조성 및 물성을 Tables 1, 2에 각각 나타내었다. 사용한 수소는 공칭 99.999% 순도의 것을 사용하였다.

Table 1 Composition of Mm

Mm	La	Nd	Pr	Ce	Sn
wt %	28.29	15.43	5.48	50.90	0.09

Mm : misch metal

성형체의 제조는 우선 금속을 분쇄하여 체로 걸러서 42/60mesh의 것을 선택하였다. 이 분말금속중 5.8g을 PTFE(poly tetra fluoro ethylene, Aldrich Chem. Co. Inc) 4% 로 혼합한 후 접착력이 완전히 생성될 때까지 그라인딩 시켰다. 이상과 같이 얻어낸 끈적끈적한 혼합물을 망상형의 Ni그물을 통해 분말형태로 갈아냈다. 상기 분말을 잘 혼합하여 펠릿 성형기를 이용하여 8ton의 압력으로 15분간 가압하여 직경 12.95mm 두께 7.1mm의 실린더모양의 성형체를 제조했다. 혼합의 균일성체크는 전자현미경으로 하였다. 또한 입자의 표면처리는 1mol의 카리빙정석(K<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>])용액 100mL를 제조하여 일정크기(65/100mesh)로 분리한 분말입자를 혼합하여 대기중에서 수시간동안 비이커중에서 pH변화가 사라질 때까지 서서히 교반한 후 수소흡장을 방해할 수도 있는 불순물 및 과편을 제거하기 위하여 증류수로 여러번 씻어낸 후 건조기에서 건조시켜서 사용하였다.

Table 2. Physical Properties of MmNi<sub>4.5</sub>Al<sub>0.47</sub>

Sample code	Specific surface area[m <sup>2</sup> /cc]	d50[μm]	Form
untreated (u.p)	0.03	85.875	powder
chemical treated (c.p)	0.10	30.45	powder
compressed (p.p)			pellet (DXH; 12.95×7.1)

### 2.2 실험조작

#### 실험장치

활성화 및 수소흡장·방출실험에 사용한 장치의 개략도를 Fig. 1에 도시했다. 장치는 내용적 23.187 cm<sup>3</sup>의 반응셀과 용적이 52.337cm<sup>3</sup> 및 104.674cm<sup>3</sup>인 2개의 리저버로 구성되어 있다. 분말 및 성형체시료

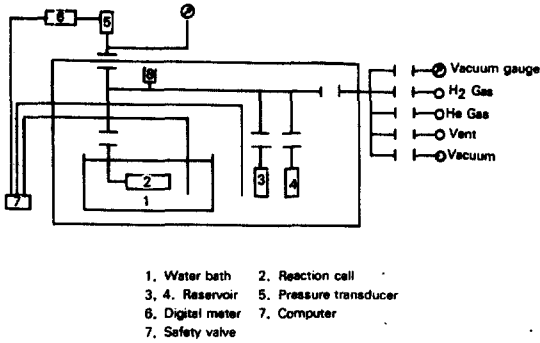


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up

는 반응셀에 충전하여 볼밸브의 개폐에 의해 수소 및 헬륨가스가 도입될 수 있도록 하였다. 진공배기는 진공펌프로 행하였다. 흡장 및 탈기시의 장치압력변화는 압력센서에 의해 검지되어 디지털 압력계이지 및 컴퓨터에 의해 30초 간격으로 기록하였다. 또한 진공탈기시 합금분말의 장치내 비산 및 장치바깥으로 나가는 것을 방지하기 위하여 1 $\mu$ m의 스테인리스망을 반응셀입구에 고정시켰다. 흡장 및 방출을 행하는 장치내 전 용적(Fig. 1의 파선내)은 234.425mm<sup>3</sup>다.

실험방법

AB<sub>5</sub>형의 금속수소화물은 표면조건에 민감하다는 사실에 준해서 실험은 1회의 활성화실험부터 다음과 같이 진행했다.

- (1) 계내의 압력을 30분에 걸쳐서 0.01torr까지 진공배기시킨 후에 초기 수소압력을 10기압으로 올려 금속수소화물의 수소압력을 연속적으로 측정했다.
- (2) 한 사이클당 60분에 걸쳐 수소흡장을 측정했으며, 매 사이클당 30분에 걸쳐서 0.01torr까지 진공배기시킨 후에 다시 시작하였다.

시료는 대기중에 방치한 것을 그대로 사용했기 때문에 P-C isotherm을 얻기위해서 표면에 얇은 산화피막을 제거하기위해 활성화될 때까지 수소처리를 반복하였다. 활성화한 후 흡장·방출 실험을 10회정도 반복하였다. 흡장실험에 있어서 계내의 수소압을 연속적으로 기록하여 다음식에 의해 흡장속도를 측정했다.

$$\begin{aligned} \frac{d(H/M)}{dt} &= \frac{1}{6W/417.58} \frac{dH}{dt} \\ &= \frac{1}{6W/417.58} \frac{2V}{RT} \left(-\frac{dp}{dt}\right) \\ &= \frac{113.19V}{WRT} \left(-\frac{dp}{dt}\right) \end{aligned} \quad (1)$$

이상의 실험이 완료된 후 제거한 성형체의 형상변화를 주사현미경(SEM)과 입자분석기(Malvern 3600 E)를 이용하여 관찰했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 평형거동

Fig. 2에서 보는 바와 같이 실험결과로부터 수소 함유량을 구한다. MmNi<sub>4.5</sub>Al<sub>0.47</sub>는 원자수가 6.0이므로 원자비가 0.95일때 수소농도는 H/6.0=0.95,

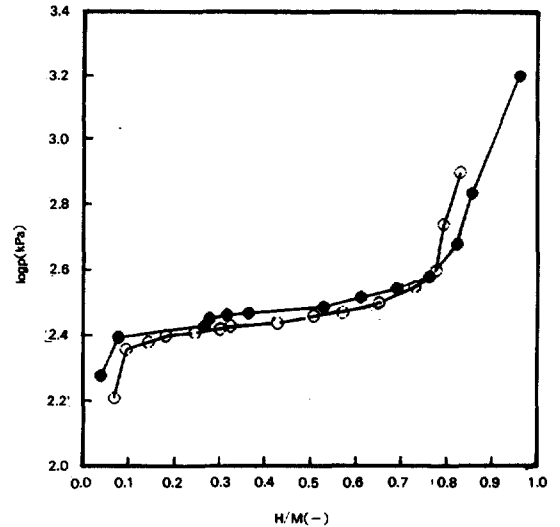


Fig. 2. P-C isotherm obtained at 333K for MmNi<sub>4.5</sub>Al<sub>0.47</sub>

- : absorption
- : desorption data

H=5.7로 금속수소화물은 MmNi<sub>4.5</sub>Al<sub>0.47</sub>H<sub>5.7</sub>이 된다. 분자량이 417.58이므로 수소함유량은 1.37%이다. 이 수소함유량은 150atm의 수소분배보다 크고, 액체수소와 비슷한 또는 그 이상에 해당하는 양이다. 히스테리시스인자는 Fig. 2로부터 H/M = 0.5일 때

$$f_h = \frac{Pd}{Pa} = \frac{2.42}{2.48} = 0.975$$

여기에서 Pd는 방출평형압력, Pa는 흡장평형압력이다. 히스테리시스가 크면 수소저장능력과 수소반응열을 유용하게 이용할 수가 없으며 히트펌프 등에 있어서도 실용상 큰 문제점이 된다. 이 경우에는  $f_h$  값이 0.975로 프래토기울기가 0.2이므로 비교적 작다는 것을 알 수 있다.

### 3.2 활성화 거동

#### 화성처리의 영향

분쇄한 분말을 일정한 크기의 입자(105-210 $\mu$ m)로 분리한 후, 시료 10.44g을 1mol의  $K_2[SiF_6]$  용액 100mL에 표면처리했다. 비이커중에 시료와 용액을 혼합한 후 가라앉지 않을 정도로 20시간가량 서서히 저어주면서 이의 pH변화를 기록했다. Fig. 3에 시간에 따른 pH변화를 표시했다.

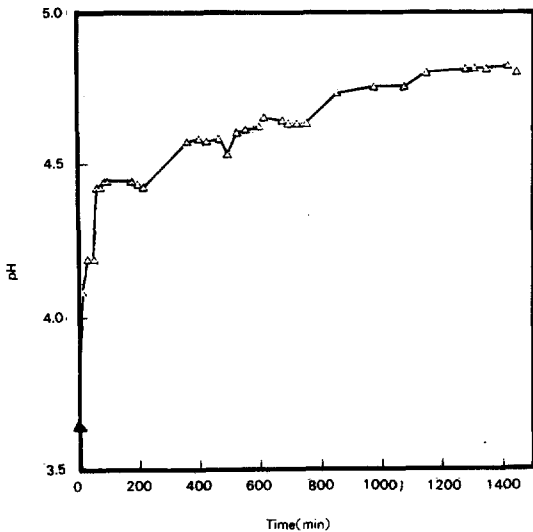


Fig. 3. pH vs time curves for chemical treatment

커브는 용액의 pH가 시간에 따라 증가하면서 4단계의 변화(프래토)를 보여준다. 이 4단계가 현재로서는 완전히 이해되지는 않지만 표면처리되는 과정에 있어서 합금표면 또는 내부에서 일어나는 분명한 변

화, 즉 오염물질의 제거 또는 용액 이온과의 결합등의 화학변화를 암시해 주며 합금입자의 표면변화 상태에 대한 좋은 자료를 제공해 준다. 처리한 입자를 수돗물에 여러번 세척한 후에 건조기를 이용하여 건조시켰으며 수소활성화실험을 Fig. 1의 Sievert형의 장치를 이용하여 수행하였다.

#### 금속수소화물 성상의 영향

활성화 처리회수와 활성화 정도의 관계를 Fig. 4에 나타냈다.  $MmNi_{4.5}Al_{0.47}$ 은 Fig. 2로부터 수소원자를 5.7개 저장한다는 것을 알 수 있다. 그러므로 활성화의 기준으로서 금속원자당 흡장수소원자수 (H/M)을 이용했다. 이 결과로부터 H/M의 값이 1에 가까이 갈때 활성화가 완료된 것으로 보였다. Fig. 4로부터 알 수 있듯이 공기중에 그대로 방치한 입자를 시료로 사용한 경우 활성화가 가장 느리다는 것을 알 수 있다. 한편 용액으로 표면처리한 시료는 1회의 처리로 활성화가 거의 완료되는 것에 반하여 실린더

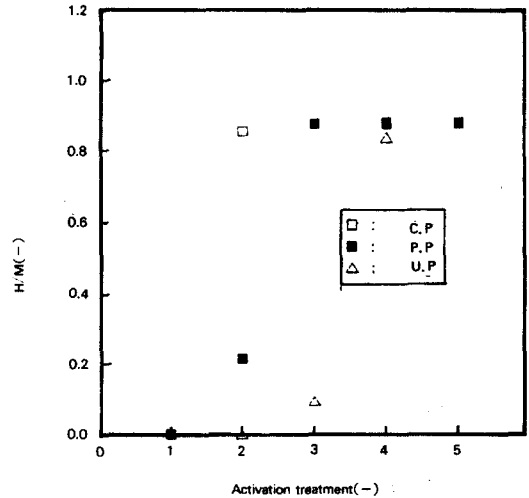


Fig. 4. The Effect of surface treatments on the activation behavior of  $MmNi_{4.5}Al_{0.47}$

형태로 성형한 것은 3회의 처리가 필요하다는 것은 재미있는 사실이다. 이 결과로부터 표면처리한 시료는 반응기에 장입시 활성화처리가 거의 필요하지 않는 반면에 그 밖의 것은 적어도 3회 이상 필요함을 알 수 있다. 또한 Fig. 7, 8에서 볼 수 있듯이 표면

처리한 시료에 비하여 기타시료는 미분화관계에 따라 활성화가 좌우되지만 표면처리입자는 표면에서 입자와의 화학반응에 의해 표면상태가 변화됐음을 의미한다. 이는 물리적인 상태변화보다는 화학적변화를 이용해 금속의 성질을 충분히 개선시킬 수 있는 가능성을 제시해 준다.

### 3.3 흡장속도

Fig. 5에 미처리입자에 대한 활성화회수에 따른 압력감소 및 흡장결과를 보인다. 또한 흡장속도에 미치는 금속수소화물의 성상의 영향을 Fig. 6에 나타냈다. 미처리입자는 최소한 4회 이상의 활성화과정이 필요함에 반해서 표면처리입자는 1회의 활성화과정 이후에 바로 수소와 반응이 시작됨을 알 수 있다. 가압성형한 시료는 3회에서 숙성기가 필요없이 빠르게 가속됨을 보인다. 이 결과를 미처리 벌크입자와 비교하면 입자의 표면조건이 수소화의 반응속도에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

가압성형체는 제조과정에서 PTFE의 표면코팅에 의해서, 표면처리한 시료는  $K_2[SiF_6]$ 와의 화학반

응에 의해서 해리한 수소원자가 격자내의 층을 통해 확산해 들어갈수 있는 새로운 활성표면을 쉽게 확보했기 때문이라 생각된다. 특히 표면처리한 시료는 해리한 수소원자  $H^+$  이온과 용액중의  $F^-$  이온과 상호결합효과로 인해서 수소분자의 해리도가 촉진되어 이 효과가 금속의 격자내 확산효과에 첨가됐으리라 추론된다. 초기흡장속도는 장치내의 압력감소로부터 Eq(1)에 의해 계산했다. 흡장속도의 비교는 초기치( $t=0$ )를 이용하여 수행하였으며, 이 결과를 Fig. 7에 나타냈다.

미처리입자가 표면처리한 입자보다 초기흡장속도가 작은 것은 수소의 이동의 율속과정이 표면에서의 분자상태의 수소가 해리된다는 사실로 부터 당연한 결과이다. 또한 가압성형체와 미처리입자가 비슷한 경향을 보이고 있다. 이는 입자경이 비슷함으로 비슷한 정도로 미분화가 진행되었기 때문이다. 이유는 성형체가 활성화한 후에 원래의 크기보다 약 17%가 증가되는 것으로 미루어 짐작된다. 결국 금속수소화물의 입경이 작은정도 또는 활성화를 시키기 위해 처리회수가 많이 요구되는 시료일수록 흡장속도가 빨라진다는 일반적인 경향과 일치하고 있다.

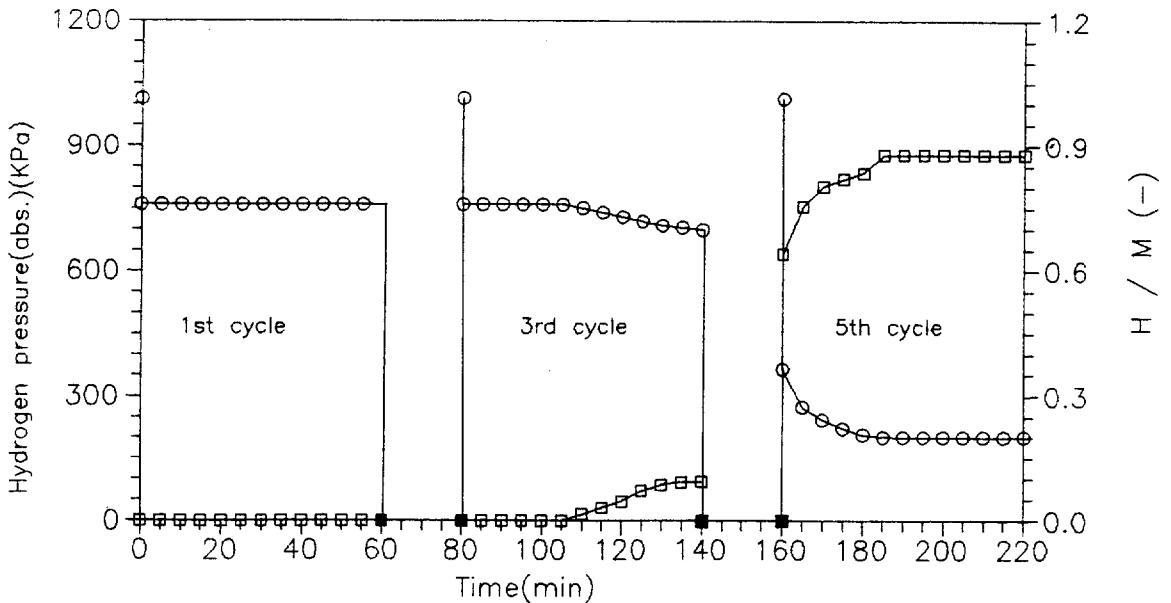


Fig. 5. Initial activation of the untreated sample with cycles

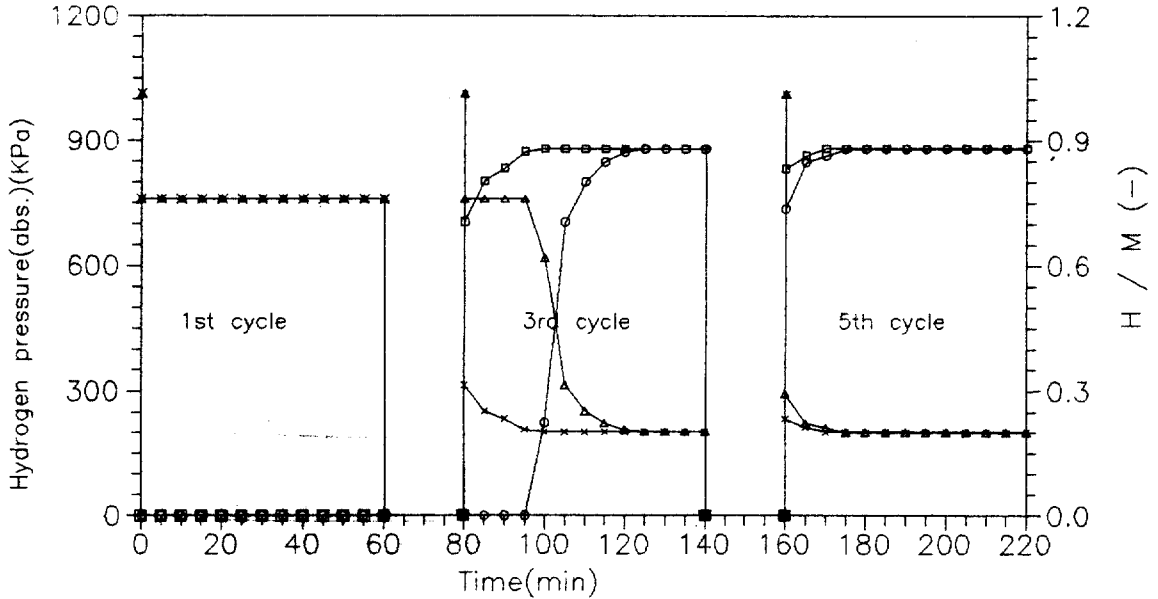


Fig. 6. Initial activation of the treated sample with cycles(□, × : chemical treated ; △, ○ : compacted)

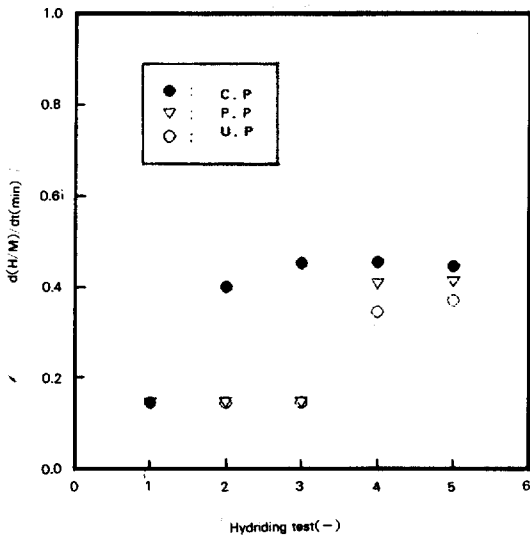


Fig. 7. Effect of  $MmNi_{4.5}Al_{0.47}$  treatment on hydriding rate

### 3.4 성상에 따른 미분화

흡장 및 방출실험 전후의 시료에 대한 SEM사진이 Fig. 8 이다. 흡장전의 시료 (a)에서는 입자표면에

전혀 균열이 보이지 않으나 (b)에서 보는 바와 같이 활성화한 후에는 완전히 균열이 발달하고 미분화 되어 있다는 것을 알 수 있다. 그러나 표면을 화학처리한 시료 (c)는 5회 이상의 활성화를 수행한 후에도 크랙이 크게 나타나지 않고 조그만 기공이 보임을 알 수 있다. 주변에 미세하게 나타난 입자군은  $K_2[SiF_6]$  입자군이다. 실린더 형태로 성형한 시료는 실험후에 원래의 체적에 비해 약 17%의 체적증가를 보이고 있다. 또한 결보기에는 분화되지 않았으나 (d)에서 보는 바와 같이 입자의 분화도를 관찰한 결과 미처리한 시료와 마찬가지로 미분화가 진행되고 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 9는 실험전후의 입자경의 분포도이다. (a)는 미처리입자, (b)는 실험후의 성형체의 입자, (c)와 (d)는 각각 표면처리입자의 실험전후의 입자분포도이다. (a)와 (b)를 비교해 보면 가압성형체는 미처리입자와 마찬가지로 활성화과정에 따라 미분화 내지는 열화가 미처리입자와 거의 동등하게 진행됨을 알 수 있다. 그러나 (c)와 (d)를 비교해 보면 표면처리입자는 미분화가 진행되기는 하지만 그 정도가 미처리입자나 성형체에 비교해서 훨씬 미미함을 보인다. 즉 활성화에 따른 입자의 미분화 방지효과는 표면에 화학처리한 시료가 가장 양호함을 알 수 있다.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 8. SEM micrographs of  $MmNi_{4.5}Al_{0.47}$  particles at differently treated stage ((a) before H/D(u.p), (b) after H/D(u.p), (c) after H/D(c.p), (d) after H/D(p.p) ; H/D : hydriding/dehydriding)

#### 4. 결 론

금속수소화물의 활성화 성능을 개선하기 위하여 가압성형체 및 화학적반응을 이용한 표면처리를 행하여 1)활성화거동, 2)수소흡장속도, 3)미분화방지 등의 효과를 검토하여 다음의 결론을 얻었다.

- 1) 활성화의 거동은 화학적 표면처리방법이 가장 양호했으며 활성화의 숙성기간이 거의 필요하지 않았다. 반면에 압착성형체는 미처리벌크입자 보다는 개선됐지만 표면처리를 행한 방법에 비해서 훨씬 뒤떨어졌다.
- 2) 수소흡장속도는  $MmNi_{4.5}Al_{0.47}$ 의 벌크입자에

비해 표면처리입자가 2.5배 압착성형체는 1.5배였다. 이는 활성화에 필요한 회수로서 설명 가능하다.

- 3) 미분화상태는 벌크입자가 가장 크고 압착성형체는 붕괴되지는 않았지만 SEM사진으로 확인한 결과 미분화가 진행중이라는 것을 알 수 있었다. 그러나 표면처리한 입자는 거의 미분화를 보이지 않았다.

이상의 결과에서 화학적인 처리방법과 성형체의 복합적인 구성방법도 고려해야 할 듯 하며, 특히 화학적인 표면처리방법에 있어서 금속수소화물입자의 표면반응기구가 규명되어야 하리라고 생각한다.

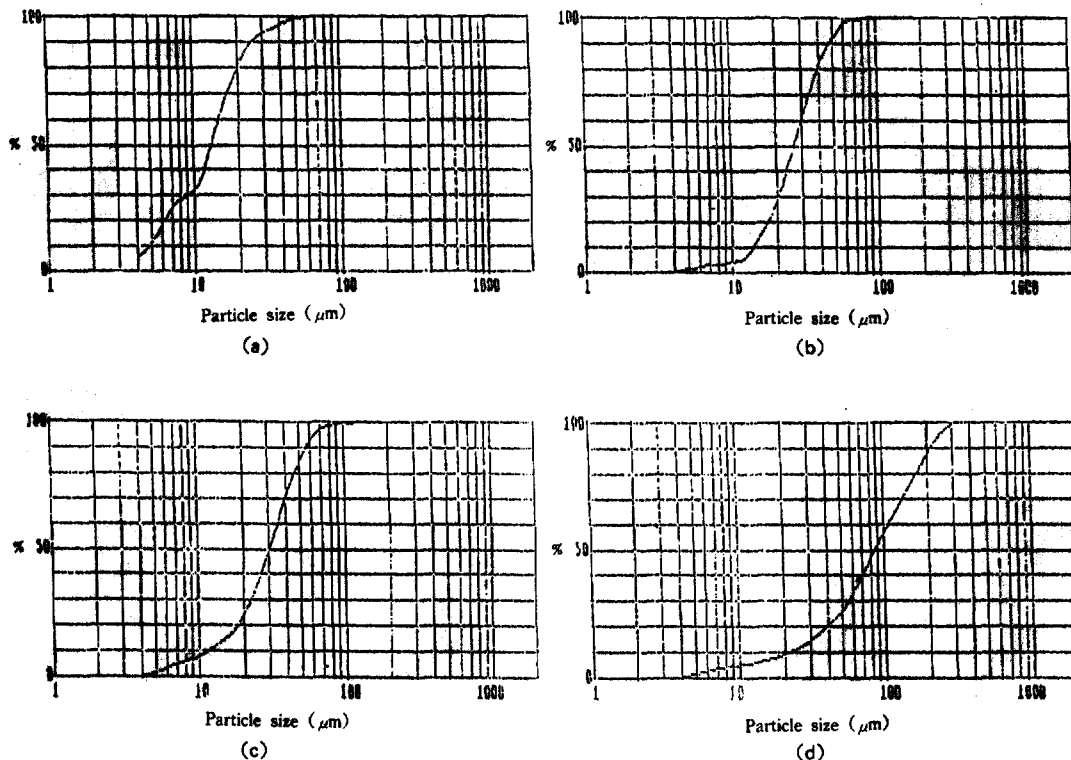


Fig. 9. Particle size distribution((a) before H/D(u. p), (b) after H/D(p. p), (c) before H/D(c. p), (d) after H/D(c. p) ; H/D : hydriding/dehydriding)

감사

이 논문은 1992년도 교육부 학술연구조성비에 의해 연구되었으며, 본 연구를 지원하여 준 교육부에 감사드립니다.

Nomenclature

- $f_h$  : hysteresis factor [-]
- H/M : number of hydrogen atom in  $MmNi_{4.5}Al_{0.47}$  [-]
- P : pressure [kPa]
- R : gas constant [ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ]
- T : temperature [K]
- Pa : equilibrium pressure of absorption [kPa]
- Pd : equilibrium pressure of desorption [kPa]

- t : time [min]
- W :  $MmNi_{4.5}Al_{0.47}$  weight [kg]

참고문헌

1. H. Imamura, T. Takahashi, R. Galleguillos and S. Tsuchiya, J. Less-Common Metals, 89, 251 (1983)
2. B. Bogdanovic and B. Spliethoff, Int. J. Hydrogen Energy, 12, 12, 863 (1987)
3. H. Imamura, T. Nobunaga and S. Tsuchiya, J. Less-Common Metals, 172, 873 (1991)
4. H. Y. Zhu, C. P. Chem, Y. Q. I Lei, J. Wu and Q. D. Wang, J. Less-Common Metals, 172, 873 (1991)
5. O. Boser, J. Less-Common Metals, 46, 91



- (1976)
6. S. Tanaka, J. D. Clewly and T. B. Flanagan, *J. Phys. Chem.*, 81, 1684 (1977)
  7. S. Suda, Y. Komazaki, H. Narasaki and M. Uchida, *J. Less-Common Metals*, 172, 1092 (1991)
  8. C. K. Park and T. H. Cho, *J. New Metals (Dankook Univ.)*, 1, 141 (1991)
  9. M. Ron, *J. Less-Common Metals*, 104, 259 (1984)
  10. H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii, *J. Less-Common Metals*, 50, 256 (1986)
  11. H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii, *J. Less-Common Metals*, 107, 105 (1985)
  12. S. S. Choi, B. J. Choi, B. J. Ye and D. R. Kim, *J. Kor. Hydrogen Energy Soc.*, 3, 2, 45 (1992)
  13. E. Bershadsky, Y. Josephy and M. Ron, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 164, 1373 (1989)
  14. G. Adachi, H. Nagai and J. Shiokawa, *J. Less-Common Metals*, 97, 9 (1984)
  15. Y. Oosumi, *Chem. Eng.*, 30, 616 (1985)
  16. H. Sakaguchi, N. Taniguchi, H. Seri, K. Adachi and J. Shiokawa, *Nippon Kagaku Kai-shi*, 1987, 1875 (1987)
  17. F. Watanabe, C. Ikai, M. Hasatani and C. Marumo, *J. Chem. Eng. Jap.*, 25, 1, 1 (1992)
  18. F. Watanabe, C. Ikai, M. Hasatana and C. Marumo, *Proc. of 53rd Annual Meeting of SCEJ*, 349 (1988)
  19. Y. Uemura, R. Karasumaru and Y. Hatate, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 18, 3, 329 (1992)
  20. K. Aoki and K. Matsumoto, *Nippon Kinzoku Gakkai Kaiho*