

고분자 결합제를 이용한 수소저장합금 분말 성형체의 특성

김찬중, 김대룡

경북대학교 금속공학과
대구시 북구 산격동 1370, 702-701

Characteristics of Hydrogen Storage Alloy powder Compacts Using Polymer Binders

Chan-Jung Kim and Dai-Ryong Kim

Department of Metallurgical Engineering, Kyung Pook National University,
Sankyuk-Dong 1370, Puk-Ku, Taegu 702-701, Korea

Abstract

Various characteristics - mechanical properties, thermal cyclic hydriding characteristics and resistance to degradation by H₂O, CO in hydrogen - of hydrogen storage alloy powder compacts using PTFE and silicon sealant as a polymer binder were studied. Diametral tensile strength of 10wt% PTFE and 5wt% silicon sealant added compacts showed relatively high value of 4kg/cm² and 10kg/cm², respectively. Compacts show a good resistance to degradation by H₂O in hydrogen. But hydrogen absorption rate and capacity of compacts were decreased by CO in hydrogen with the number of cycles. Cu coated and PTFE bonded compacts showed very small decrease of capacity and a good strength even after 1000 cycles of thermal hydriding and dehydriding.

1. 서 론

모든 수소저장합금은 수소화 반응시에 수반되는 매우 큰 체적변화에 의해 쉽게 균열되며, 수소의 흡수와 방출과정을 반복함에 따라 수 μm 까지의 미세한 분말로 쉽게 미분화되는 결점을 가지고 있다. 이러한 미분화 현상은 수소화 반응속도를 결정하는 분말층 내의 열전달 특성과 수소의 통기도를 감소시키며, 불순물 가스에 의한 합금 성능의 열화를 가속화하며, 수소저장합금을 이용하는 여러 가지 장치의 작동을 불능케 하는 등 많은 문제점을 야기시킨다¹⁾. 따라서 합금의 미분화를 억제하거나 미분화로 인해 생길 수 있는 문제점을 해결하기 위한 여러 가지 방안이 제시되고 있다^{2, 4)}.

수소저장합금의 미분화로 인해 나타날 수 있는 여러 가지 문제점을 해결하기 위해서는 합금분말 자체를 적당한 방법으로 성형 가공하여 피상(pellet)화 하는 것이 가장 효과적이라고 알려져 있고^{2, 5-9)}, Ishikawa²⁾, Ron^{7,9)} 등에 의해 집중적으로 연구된 바 있다. 본 연구자들도 고분자 결합제를 이용한 수소저장합금 분말의 성형법을 개발하기 위하여 결합제의 종류, 결합제의 첨가량, 합금분말의 입도, 성형압력 등에 따른 성형체의 물성 및 수소화 반응특성을 조사하여 수소저장합금의 미분화로 인한 여러 가지 문제점을 해결할 수 있는 성형체 제조법에 대한 연구를 행한 바 있다¹⁰⁾.

본 연구에서는, 앞의 연구에 의해 성형체의 밀도, 강도 및 수소화 반응속도 등을 종합적으로 고려하여 가장 적절하다고 판단된 성형조건으로 제조한 수소저장합금 분말 성형체를 반복하여 사용할 때 강도, 수소화 반응속도 등의 변화와 H₂O 또는 CO와 같은 불순물 가스에 대한 저항성, 열사이클에 따른 내구성등을 조사하여 고분자 결합제를 이용하여 제조한 수소저장합금 분말 성형체의

제특성을 조사하였다.

2. 실험방법

실험에 사용한 수소저장합금은 MmNi_{4.5}Al_{0.5}(Mm=mischmetal)이었으며, 표준급(La=23.0, Ce=50.9, Nb=15.1, Pr=15.1, 기타=3.8wt%) mischmetal, 전해니켈 및 99.9% Al을 원료로 하여 고순도 알루미늄도가니에서 고주파 진공 용해하였다. 제조한 시료는 균질화 처리를 하지 않고 그대로 사용하였으며, 합금주괴는 분쇄기로서 -325 mesh의 분말로 파쇄하고 이를 다시 수소반용용기에 넣어 10회의 수소 흡수·방출을 반복하여 약 25 μm 이하(-600mesh)의 미세분말로 만든 후 성형체 제조 또는 수소화 반응 특성 측정용 시료로 사용하였다.

본 실험에서는 고분자 결합제로서 내열성과 점결성을 고려하여 PTFE(polytetrafluoro-ethylene ; 독일 Hoechst Akiengesellschaft사, Hostaflon TF9202)와 실리콘계 수지(고려화학(주), 초산형 실리콘 실란트 코레실)를 사용하였다. PTFE의 평균입도는 4 μm 이며, 용점은 327°C였다. 실리콘 실란트를 결합제로 사용한 경우에는 맨분말 그대로 사용하였으나 PTFE를 사용한 경우에는 합금분말의 표면에 CU를 화학도금하여 분말을 마이크로캡슐화 하였다. 합금분말과 결합제의 혼합은 유발을 사용하여 수동으로 하였으며, 유압식 프레스를 이용하여 8mm \times 4mmH의 원통형 펠릿상의 성형체를 제조하였다. 실험에 이용한 성형체의 성형조건은 다음과 같다¹⁰⁾.

결합제의 함량 : 10% PTFE 또는 5% 실리콘 실란트

원료합금분말의 입도 : -25 μm (-600mesh)

성형압력 : 4ton/cm²

생성형체(green compact)는, 실리콘 결합

제를 사용한 경우는 자연상태로 24시간 동안 방치하여 경화시키고, PTFE를 첨가한 경우에는 335°C에서 3~5분간 수소분위기에 서 소결하였다.

분말 또는 성형체 시료의 수소화 반응에 대한 등은 압력-조성(PCT)곡선, 수소흡수량 등은 고압형 Sievert장치를 이용하여 측정하였다. PCT곡선은 잘 알려진 방법으로 측정하였으며, 수소흡수량은 30°C에서 일정한 부피(11.3cm³)의 반응용기에 30bar의 수소를 급격하게 가한 뒤 시간에 따른 압력의 변화로부터 계산하였다. 또한 불순물 가스의 영향을 조사하기 위해 H₂O와 CO를 각각 1000ppm, 100ppm씩 혼합한 가스를 제조하고, 이 혼합가스를 시료가 장입된 저장용기에 일정한 압력(30atm)으로 주입하여 20분 동안 유지하고 그 후 20분 동안 진공배기하는 것을 한 사이클로 했을 때, 각 사이클에 대해 수소흡수량과 흡수속도를 상대적으로 비교, 평가하였다. 성형체의 열사이클 특성도 조사하였는데, 이 때 용기의 압력은 20~22bar로 거의 일정하게 유지하고 온도를 25°C ⇔ 150°C로 변화시켰다. 가열로와 송풍기를 이용하여 10분 동안의 냉각, 10분 동안의 가열을 한사이클로 하고 사이클에 따른 수소흡수량, PCT곡선의 변화 및 성형체의 강도변화를 조사하였다.

성형체의 제조조건과 수소화 반응사이클에 따른 성형체의 겉보기 밀도는 시료가 정확한 원통상의 모양을 가지고 있기 때문에 질량과 마이크로미터로 측정한 시료의 부피로써 계산 하였으며, 성형체의 강도는, 일반적으로 성형체 내의 결합강도를 정량적으로 평가하기 위해 많이 이용되고 있는 diametral tensile strength(DTS)로서 표시하였다. 원통상 시료의 원주면에 일방향으로 압축을 가하면, 시료는 중심부에서 응력축에 대해 수직방향으로 작용하는 인장응력 성분에 의해 파단된다. 이 때 파단때까지 가해진

최대압축하중(P)와 시료의 직경(D) 및 두께(t)로부터 DTS값은 다음과 같이 구해진다.

$$DTS(kg/cm^2) = 2P/Dt$$

DTS 측정에 사용한 시험기는 Instron 4202였으며, 시험시 load cell의 용량은 50kg, cross head 속도는 0.5mm/min으로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

1. 수소화 반응 사이클에 따른 성형체의 체적팽창과 강도변화

일반적으로 성형체의 제조에서 결합제를 첨가하는 것은 성형체의 결합강도를 향상시켜 수소화 과정에 따른 합금의 미세화를 방지하는데 그 목적이 있다. Fig1은 10wt% PTFE를 첨가한 성형체에 대해 수소화 반응 사이클에 따른 체적팽창을 및 DTS의 변화를 나타낸 것이다. 이를 보면 초기의 수 사이클 동안에는 체적팽창이 크게 증가하고 DTS가 급격히 감소하지만 그 이후에는 체적이 매우 완만하게 증가하고 DTS값은 사이클 수에 관계없이 4~6kg/cm²으로 거의 일정한 값을 유지하고 있다. 이것은 PTFE가 탄성이 작기 때문에 초기의 수소화 반응에 의한 팽창은 회복되지 않지만, 어느정도 팽창한 후에는 PTFE의 결합력이 성형체의 팽창을 억제하여 주기 때문으로 생각된다. 20번째 사이클에서의 DTS값이 약 3kg/cm²으로 낮게 나타났는데, 이것은 다른 데이터들과 비교하였을 때 실험적인 오차에 의한 값으로 생각되어진다. 이 그림에서는 30사이클까지의 결과만을 나타내었는데, 사이클이 더 진행되면 어떤 일정한 체적에 접근해 갈 것으로 예측되며, 이러한 결과로 보아 PTFE를 첨가한 성형체는 상당한 내구성을 가질 것으로 판단된다. Fig. 1에는 Cu로서

마이크로캡슐화하지 않은 분말에 10wt%의 PTFE를 섞어 성형한 경우의 DTS값도 함께 나타내었는데, Cu를 피복하지 않은 분말의 성형체는 10사이클후의 강도가 매우 낮은 값으로 나타났다. 이로부터 성형체의 제조시에 PTFE를 결합제로 사용하는 경우에도 Cu의 피복이 매우 효과적임을 알 수 있다.

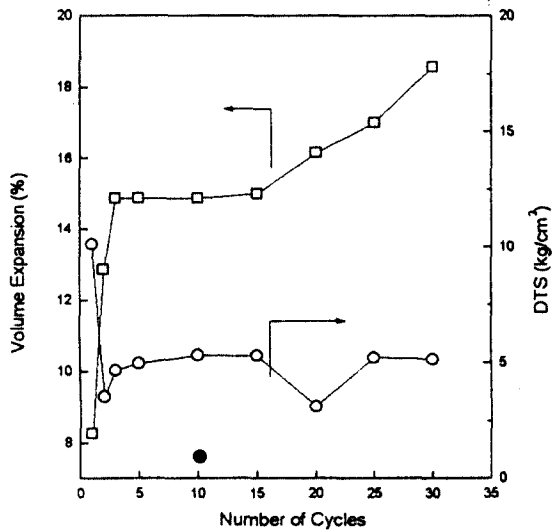


Fig. 1. Volume expansions and diametral tensile strength of PTFE bonded compacts ($25\mu\text{m}$ $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5} + 10\text{wt}\%\text{PTFE}$) as a function of hydriding cycles at 30°C . (compacting pressure : $4\text{ton}/\text{cm}^2$) (closed circle; bare powder, open circle; Cu coated powder)

Fig. 2는 5wt%의 silicon binder를 첨가한 경우 수소화 반응 사이클수와 체적팽창율 및 DTS값의 관계를 나타낸 것이다. 첫번째 수소화 반응에 의해 큰 체적팽창이 일어나서 일정한 값을 유지하다가 10사이클 이후에는 다시 증가하여 일정한 값으로 포화되어 가는 경향을 나타내고 있다. 또 앞의 PTFE를 첨가한 경우와는 달리 성형체의 체적변화가 아주 작은 것을 볼 수 있는데, 이것은 silicon binder는 PTFE에 비해 탄성이 풍부하여 수소의 흡수시에 성형체가 팽창하

더라도 수소의 방출과정에서 쉽게 수축하기 때문이라 생각된다. 또한 Fig. 2에 나타난 DTS 값은 반응 사이클 수에 관계없이 거의 일정한 값을 보이고 있으며, 앞의 PTFE에 비해 강도가 매우 높음을 알 수 있다. 또 분말의 표면에 Cu를 도금한 경우와 도금하지 않은 경우에 그 차이가 거의 없다. 이러한 결과 역시 앞에서 언급한 바와 같이 silicon binder의 결합력과 탄성이 PTFE보다 높기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다.

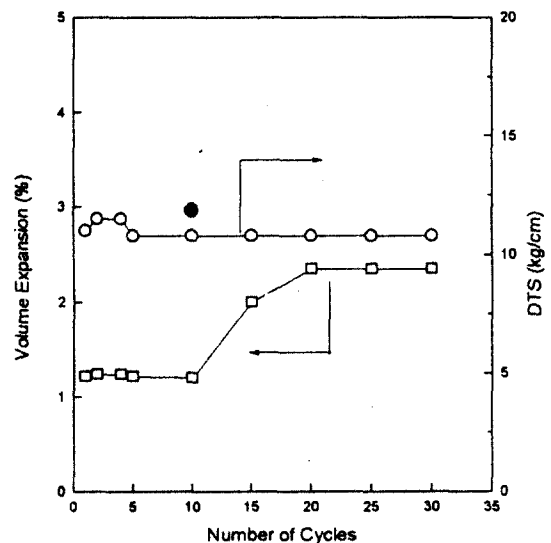


Fig. 2. Volume expansions and diametral tensile strength of silicon bonded compacts ($25\mu\text{m}$ $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5} + 5\text{wt}\%$ silicon binder) as a function of hydriding cycles at 30°C . (compacting pressure : $4\text{ton}/\text{cm}^2$) (closed circle; Cu coated powder, open circle; bare powder)

2. 성형체의 수소화 반응속도에 미치는 불순물 가스의 영향

PTFE 또는 silicon binder를 첨가한 수소저장합금 분말의 성형체를, H_2O 또는 CO 가스를 불순물로 함유하는 수소와 반응시킬 때 반응사이클에 따른 수소의 흡수속도와 수소

흡수량의 변화를 조사하였다. Fig. 3은 합금 분말에 Cu를 피복한 후 10%의 PTFE를 첨가하여 소결한 성형체를 1000ppm의 H₂O를 함유하는 수소와 반응시킬 때 수소화 반응 사이클에 따른 수소의 흡수속도 변화를 나타낸 것이다. 이를 보면, H₂O를 불순물로 함유하는 경우에 초기의 수 사이클 동안에는 수소의 흡수속도가 약간씩 느려지지만, 5 사이클 이후에는 흡수속도가 다시 빨라져서 약 30 사이클 이후에는 순수한 수소와 반응할 때와 거의 같은 속도로 흡수된다. 이러한 결과는, O₂를 불순물로 함유하는 경우와 매우 유사한 것으로서, 초기 수사이클 동안에는 활성표면에 형성되는 산화물에 의해 수소화 반응이 억제되지만, 사이클이 반복되는 동안에 이들 산화물이 활성이 매우 큰 수소와 반응하여 수소화물 형태로 변화되어 억제효과가 감소하기 때문이라고 알려져 있다^{6,7)}. 불순물 가스중의 H₂O는 O₂와 거의 같은 효과를 나타내는 것으로 생각된다.

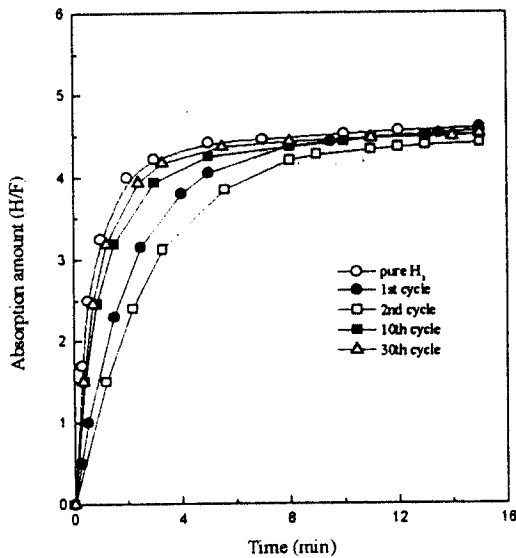


Fig. 3. Hydrogen absorption curves of Cu coated and PTFE bonded compacts of MmNi_{4.5}Al_{0.5} as a function of the number of cycles in H₂-1000ppm H₂O at 30°C

Fig.4는 silicon binder를 첨가하여 제조한 성형체를 Fig.3과 같은 조건으로 실험한 결과이다. 이 경우에도 그 경향은 동일하게 나타났으며, 다만 수소의 흡수속도가 전체적으로 PTFE를 첨가한 경우에 비해 훨씬 느리다는 차이가 있다. Silicon binder를 첨가한 경우에 반응속도가 느려지는 것은, 앞에서 설명한 바와 같이 성형체내의 기공도가 매우 낮기 때문이다. 또 H₂O가 불순물로 존재하는 경우, 초기의 수사이클 동안에는 흡수속도가 감소하지만 그 후의 사이클 동안에 흡수속도가 오히려 증가하는 것은 PTFE를 첨가한 경우와 같은 이론으로 설명된다.

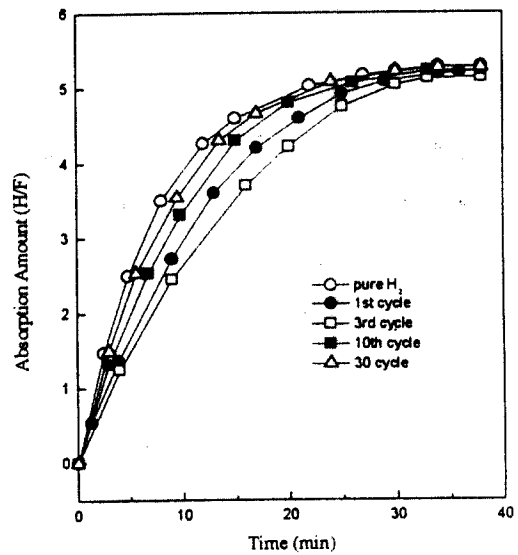


Fig. 4. Hydrogen absorption of silicon bonded compacts of MmNi_{4.5}Al_{0.5} as a function of the number of cycles in H₂-1000ppm H₂O at 30°C

Fig.5는, 여러가지 형태의 시료를 1000ppm의 H₂O를 함유하는 수소와 반응시킬 때 수소화 반응사이클에 따른 수소의 흡수량의 변화를 나타낸 것이다. 수소저장합금의 맨분말, silicon binder를 첨가한 성형체, Cu피복

후 PTFE를 첨가한 성형체등 세 시료 모두 초기 수 사이클동안에는 수소흡수량이 약간 감소하지만, 그 후에는 다시 회복해서 일정한 값을 나타낸다. Fig.5에서 각 시료 사이에 수소흡수량이 차이가 나는 것은 피복된 금속과 결합체의 함량등이 합금의 량으로 흡산되어 있기 때문으로, 순수한 합금량으로 나타낼 경우에는 모든 경우에 거의 같은 값을 나타내었다. 이상의 결과로부터 수소중에 존재하는 H₂O는 합금분말의 성형 여부에 관계없이 합금의 성능열화에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

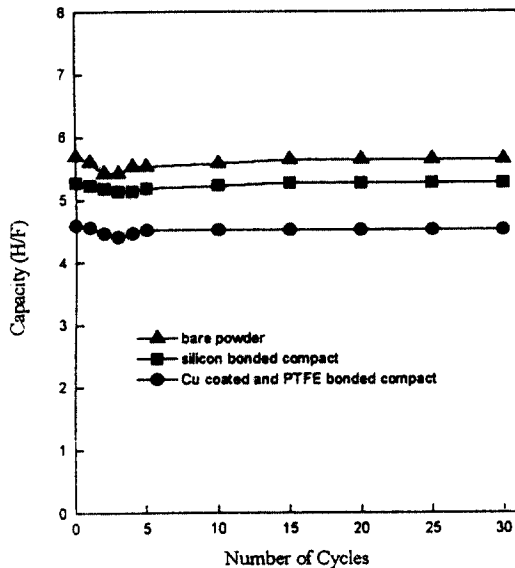


Fig. 5. Variations of the hydrogen absorption capacity of MmNi_{4.5}Al_{0.5} with the number of cycles in H₂-1000ppm H₂O at 30°C

Fig.6은, PTFE를 결합체로 첨가한 성형체를 100ppm의 CO를 함유하는 수소와 반응시킬 때, 수소화 반응사이클에 따른 수소흡수곡선의 변화를 보인 것이다. 이를 보면, 앞의 H₂O가 불순물로 들어가 있는 경우와는 달리 수소화 반응사이클에 따라 수소의

흡수속도와 흡수용량이 모두 크게 감소하고 있다.

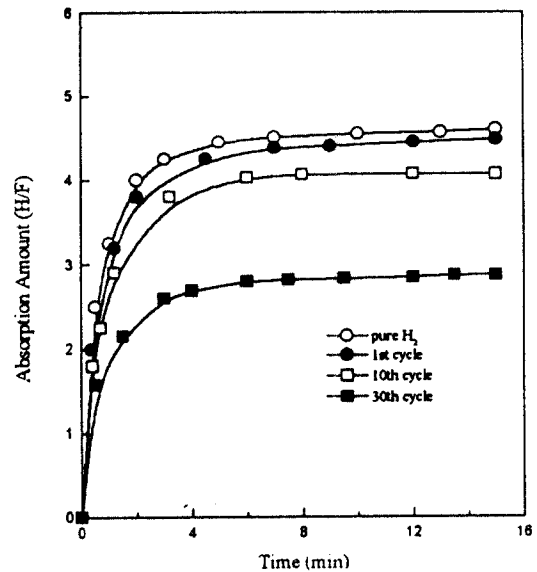


Fig. 6. Hydrogen absorption curves of Cu coated and PTFE bonded compacts of MmNi_{4.5}Al_{0.5} as a function of the number of cycles in H₂-1000ppm CO at 30°C

Fig.7은 silicon binder를 첨가한 성형체에 대한 결과인데, PTFE를 첨가한 경우 보다 반응속도와 흡수용량의 감소가 훨씬 더 크게 나타나고 있다. Fig.6과 Fig.7에서 보여주는 이러한 결과는, 결합체인 PTFE와 silicon binder의 특성에 기인하는 것이 아니고 합금분말의 표면의 Cu 피복층 존재여부에 따른 차이로 생각된다. 즉 PTFE를 첨가한 성형체는 합금분말에 Cu의 피복처리를 행하였지만, silicon binder를 첨가한 시료에서는 Cu피복처리를 하지 않았기 때문에 Cu의 피복처리를 한 PTFE첨가 성형체가 불순물인 CO가스에 대해 더 큰 저항성을 나타내는 것이다. 이러한 현상은 다른 연구자들의 결과에도 나타나고 있다¹¹⁾.

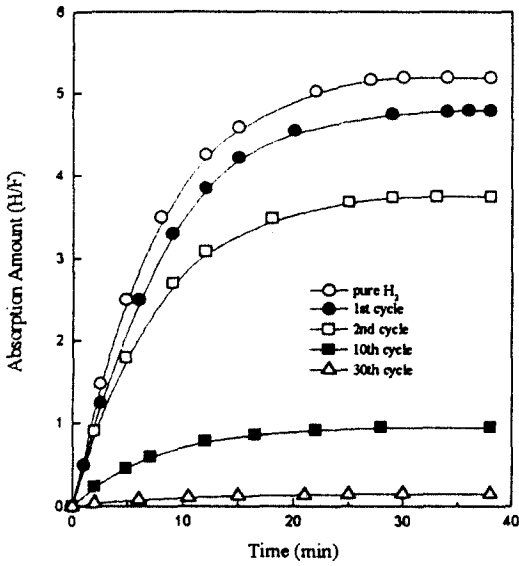


Fig. 7. Hydrogen absorption curves of silicon bonded compacts of $MnNi_{4.5}Al_{0.5}$ as a function of the number of cycles in H_2 -1000ppm H_2O at $30^\circ C$

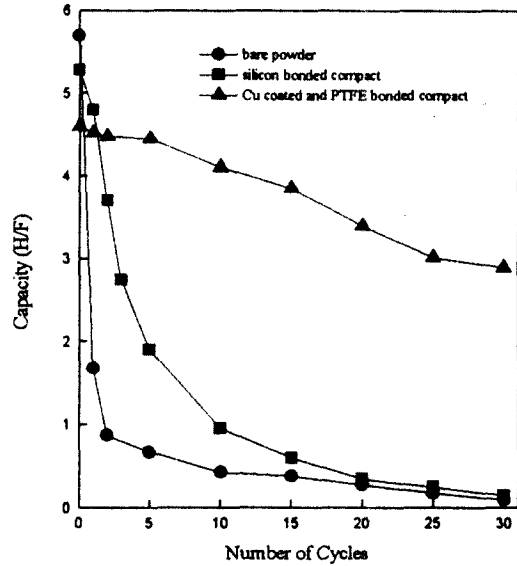


Fig. 8. Variations of the hydrogen absorption capacity of $MnNi_{4.5}Al_{0.5}$ with the number of cycles in H_2 -100ppm CO at $30^\circ C$

Fig.8은 몇 가지 상태의 시료에 대해 100ppm의 CO를 함유하는 수소와 반응시킬 때 반응사이클에 따른 수소흡수량의 변화를 보인 것이다. 아무런 처리를 하지 않은 합금 분말이나 silicon binder를 첨가한 성형체 모두 사이클을 반복함에 따라 수소흡수량이 급격하게 감소해 간다. 그러나 분말에 Cu를 피복하고 PTFE를 10w/o 첨가하여 성형한 경우에는 CO에 대해 상당히 우수한 저항성을 가지고 있다. 이것은 앞에서 말한대로 Cu피복층의 영향 때문이라 생각되지만 수소 저장합금의 실용화와 관련해서 상당히 의미 있는 결과라 할 수 있다.

3.성형체의 열사이클 거동

Fig.9는, Cu를 피복하고 PTFE를 첨가한 성형체에 대해 열사이클에 따른 수소흡수량의 변화를 나타낸 것이다. Fig.9를 보면, 열사이클에 의해 수소흡수량이 조금씩 감소해 가고 있지만, 그 영향이 매우 적음을 알 수 있다. 이 결과에 의하면 1000사이클 이후에 용량감소는 약 5.5%정도이다. 성형처리를 하지 않은 동일한 합금에 대해, 다른 연구자¹²⁾가 열사이클에 의한 용량감소치를 실험적으로 구한 바 있는데, 그에 의하면 3000사이클 후의 용량감소는 약 7.6%정도이다. 따라서 본 실험에서 얻어진 용량감소치는, 사이클 수가 다르다는 것을 고려하더라도, 비교적 적은 것으로서 위와 같은 성형체의 제조법은 수소저장합금을 heat pump등에 사용하고자 할 때 충분히 응용될 수 있을 것이다.

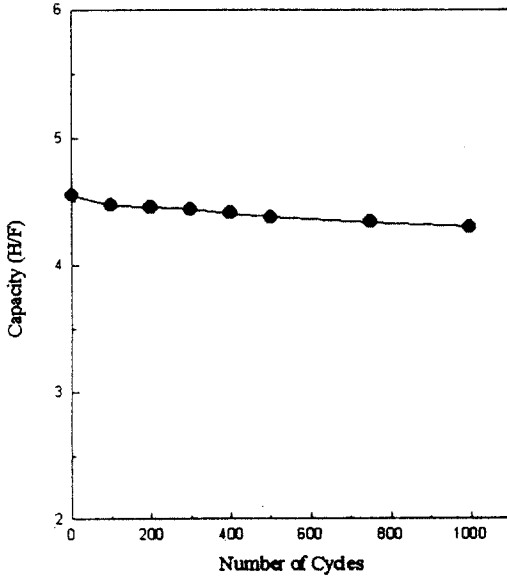


Fig. 9. Variation of the absorption capacity with the number of thermal cycles(25°C↔150°C) for Cu-coated and PTFE bonded compacts of $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$.

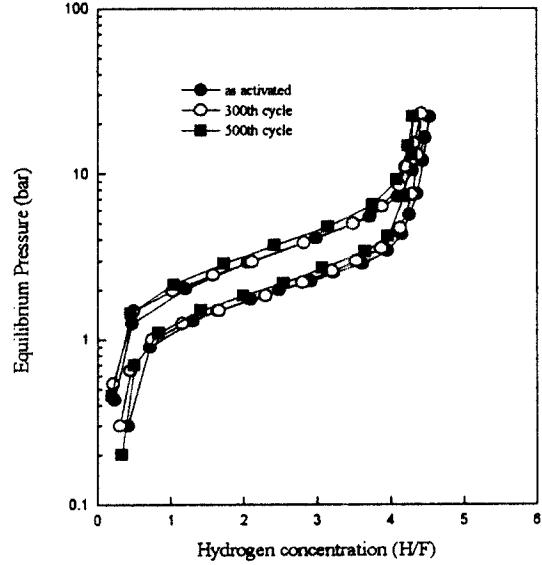


Fig. 10. Effect of thermal cycling(R.T ↔150°C)on the shape of P-C-isotherm for Cu-coated and PTFE bonded compacts of $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$. (pressure=20atm)

Fig.10은 열싸이클에 따른 PCT곡선의 변화를 보인 것으로서 열싸이클에 의해 수소의 최대 흡수량이 약간 감소한 것 이외에 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 또 이외에 수소의 흡수 및 방출시 반응속도도 열싸이클의 수에 전혀 관계없음을 확인하였다.

Fig.11은 열싸이클에 따른 강도변화를 나타낸 것이다. 싸이클 수가 증가함에 따라 DTS값이 급격하게 감소하다가 수 백 싸이클 이후에는 거의 일정한 값을 가지며, 800 싸이클 후의 DTS값은 약 $1.2kg/cm^2$ 으로 나타났다. 이 값은 수소화 반응전의 강도값이나 싸이클 초기의 값에 비하면 매우 낮은 값이지만, 성형체를 손으로 취급하는 데는 아무런 지장이 없을 정도의 강도에 해당한다. 따라서 본 실험에서 제조한 성형체는 강도의 측면에서도 열싸이클 특성이 비교적 양호한 것이라 할 수 있다.

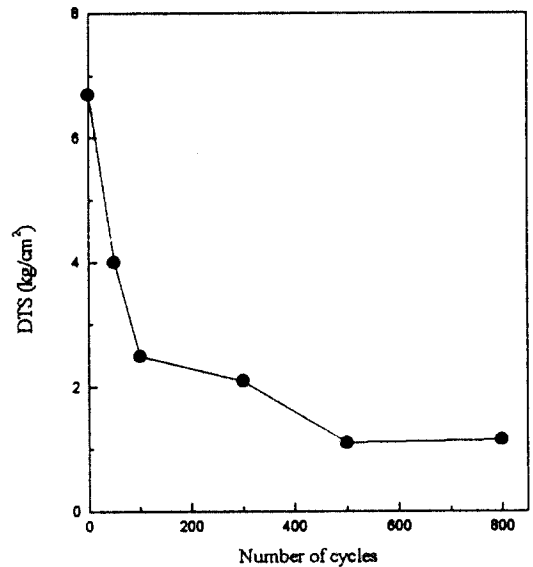


Fig. 11. Variation of diametral tensile strength with the number of thermal cycles for Cu-coated and PTFE bonded compacts.

4. 결 론

고분자 결합제를 첨가하여 제조한 성형체의 사이클특성 및 불순물 가스의 영향을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 수소의 흡수 및 방출 사이클이 증가함에 따라 성형체의 부피 팽창율이 크게 증가하다가 서서히 일정한 값으로 접근해 가는 경향을 가지며, 강도를 DTS(diametral tensile strength)로 측정한 결과 PTFE일 때는 4kg/cm^2 이상, silicon binder일 때는 10kg/cm^2 이상의 높은 값을 나타냈다.

2. Cu 화학도금에 의한 캡슐화 처리를 한 경우, PTFE를 첨가한 성형체의 강도에는 상당한 강도의 향상을 나타내었으나 silicon binder를 첨가한 성형체는 반응속도 및 성형체의 물성에 큰 영향을 미치지 않았다.

3. 불순물 가스중 H_2O 는 성형체의 반응속도에 큰 영향을 미치지 않았으나, CO는 수소화 반응 사이클에 따라 반응속도와 capacity를 크게 감소시켰다. 그러나 Cu도금 후 PTFE를 첨가한 성형체는 CO에 대한 저항성이 상대적으로 우수하였다.

4. 장시간의 열사이클에 의해서도 성형체의 capacity 감소는 매우 적으며, 강도도 상당한 값을 유지하였다.

참고문헌

1. E. Tuscher, P. Weinzier and O.J. Eder ; Int. J. Hydrogen Energy, 8, 199(1983)
2. M. Ishikawa, K. Ogura, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii ; J. Less-Common Met., 107, 105(1985)
3. 石川 博, 小黑啓介, 加 明彦, 鈴木 博 ; 化

學工學, 50, 256(1986)

4. 逢坂達吉, 佑僑政司, 芳野久土 ; 日本特許(特開) 昭 60-60400(1985)
5. 山本豊等 ; 日本特許(特開) 昭 60-262830(1985)
6. 今村嘉男 ; 日本特許(特開) 昭 59-219429(1984)
7. M. Ron ; U.S. patent, 4,507,263(1985)
8. W.A. Steyert and C.E. Olsen ; U.S. patent, 4,360,569(1982)
9. M. Ron, D. Gruen, M. Mendelsohn and I. Sheft ; J. Less-Common Met., 74, 445(1980)
10. 송규태, 김찬중, 최병진, 김대룡 ; 수소에너지, 5(1), 51(1994)
11. 김용철, 금동욱, 김대룡 ; 수소에너지, 1(1), 31(1989)
12. 김근홍 ; 한국과학원 석사논문, 1986