

MmNi_{4.5}Mn_{0.5}계 수소저장합금의 수소화 특성에 관한 연구

강길구*, 강세선**, 권호영***, 이임률****

* 동명산업(주), ** 한밭대학교 공동재료실험실

*** 대덕대학 시스템안전설계과, **** 단국대학교 신소재공학과

The study on the Hydrogen Characteristics of MmNi_{4.5}Mn_{0.5} Hydrogen Storage Alloy

Kil-Ku Kang*, Sei-Sun Kang**, Ho-Young Kwon***, Rhim-Youl Lee****

* Dong Myung Ltd. Co

** Materials Testing Center, Hanbat national University

*** System Safety Design Engineering Daeduk College

**** Dept. of Materials Science & Engineering Dankook University of Energy Engineering

ABSTRACT

The hydrogen storage alloys were produced by melting in arc melting furnace and then solution heat treated at 1,100°C followed by pulverization. The chemical analysis on the samples showed that the major elements of misch metal(Mm) were La, Ce, Pr and Nd with impurity less than 1wt.%. X-ray diffraction indicated that the structure for these samples were a single phase of hexagonal with CaCu₅ type. Compared to the initial particle size 100~110μm, the many fine cracks were found and particle size decreased to 14μm for MmNi_{4.5}Mn_{0.5} after hydriding/dehydriding test run. To activate the sample the vessel filled with hydrogen storage alloys was first evacuated for 1hr at 70°C and then treated for 10.5hr under hydrogen pressure of 20atm for MmNi_{4.5}Mn_{0.5} alloy. The experimental data showed that the hydrogen storage alloy of MmNi_{4.5}Mn_{0.5} had superior adsorption and desorption properties within a temperature range of 40°C~80°C and also they had a good P-C-T curve.

주요기술용어 : Hydrogen storage alloy(수소저장 합금), P-C-T curve(P-C-T 곡선), Misch metal, MmNi_{4.5}Mn_{0.5}

1. 서 론

수소는 에너지 저장매체로서 사용될 때 효율이 크고, 공해가 없고, 연료전지를 통해 쉽게 전기로

환원될 수 있으며, 물의 전기분해 등의 방법으로 수소를 쉽게 생산할 수 있는 장점이 있어 에너지 저장에 가장 유리한 매체로 알려져 있다¹⁾. 그러나 수소를 압축하여 저장하는 압력저장법은 저장용

량이 너무 작다. 또한 수소를 액화시켜 저장하는 저온저장법은 저장비용이 너무 많이 들며, 폭발의 위험성이 크다는 단점이 있다. 이런 단점을 극복하기 위해 경제적이고, 안전하며, 저장용량이 큰 수소에너지 저장수단으로 금속을 수소저장매체로 사용하는 수소저장합금이 연구되어 왔다. 대표적인 예로는 Mg_2Cu , Mg_2Ni 등 Mg계, TiFe, TiCo, TiMn, TiCr₂의 Ti-천이금속계, ZrMn₂로 대표되는 Zr계, LaNi₅로 대표되는 희토류계 등이 있다²⁾.

이 중에서 Mg계 합금들은 무게가 가벼우며, 수소저장용량이 매우 우수함에도 불구하고 사용온도가 비교적 높은 300°C라는 것과 수소의 흡수 및 방출속도가 다소 느리다는 단점이 있다⁷⁾. 반면, TiFe, LaNi₅ 등은 Mg계 합금에 비해 수소저장능력이 떨어지나, 기존의 액체수소에 의한 저장방법보다는 단위 부피 당 수소저장용량이 1.5배 이상 크고, 훨씬 안전하면서 상온, 상압에서 수소의 저장-방출이 쉽게 일어나 사용상 매우 편리하다는 장점 때문에 많은 연구가 진행되어 왔다¹⁾.

특히, 합금개발 측면에서 지금까지 많은 연구가 진행된 LaNi₅가 수소저장용량이 크며 불순물에 대한 저항성이 강하고, 수소의 저장-방출속도가 빠르며, 열처리 없이 활성화가 가능하다는 등 매우 우수한 특성을 가졌다 할 수 있으나, 원재료인 La가 희토류이므로 가격이 비싸고, 수소 저장-방출 cycle에 따라 수소저장용량이 급격히 감소하는 단점이 있다. 따라서 합금의 특성을 손상시키지 않고 La와 Ni를 다른 재료로 치환하는 방법에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔다²⁾.

Sandrock³⁾은 La 대신에 값이 싼 Misch metal(Mm)을 사용한 합금을 제조하여 수소저장특성을 조사한 결과 LaNi₅보다는 못하나 비교적 수소저장용량이 큰 합금을 얻었다고 보고하였다. 그러나 이 Mm계 합금은 수소화 반응력이 너무 높고, hysteresis가 매우 크다는 단점이 있다.

또한 Osumi 등⁴⁾은 MmNi₅의 Ni의 일부를 Al, Cr, Mn, Co 등으로 치환한 결과, 반응압력이

낮아지고, hysteresis의 크기가 감소하며, 수소저장용량도 감소한다는 것을 발견하였다.

따라서 본 연구에서는 수소저장 특성이 우수한 AB₅계 LaNi₅합금 중에서 La을 Mm로 치환한 MmNi₅의 수소화 반응압력, 수소저장량, 생성열 등을 고려한 MmNi_{4.5}Mn_{0.5} 희토류계 수소저장합금을 설계 및 제조하여 이에 대한 수소화에 따른 제반 특성을 평가 하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 합금의 제조

본 실험에서 사용된 시료는 모두 네 가지 희토류계 수소저장합금으로 가장 우수한 성능을 나타내는 LaNi₅, 희토류인 La이 고가이므로 이를 대신하여 미정제 혼합 희토인 misch metal(Mm)을 첨가한 MmNi₅ 그리고 MmNi₅의 수소화 반응압력, 수소저장량, 생성열 등을 고려한 MmNi_{4.5}Mn_{0.5} 합금을 제조하여 그 특성을 평가하였다.

시료는 Mm에 순금속 Ni, Mn(순도 99.9% 이상) 등을 각각 첨가하여 AB₅(A : 희토류 금속, B : 천이금속)계 합금으로 하였으며, 특성분석의 신뢰성을 높이기 위해 각각 1kg씩 제조하였다. Table 1

Table 1. The target chemical composition of various samples (wt.%)

sample composition	MmNi _{4.5} Mn _{0.5}
La	7.69
Ce	17.31
Pr	1.69
Nd	5.47
Mn	6.02
Ni	61.75
Fe+Mg+Si+Mo+W+Zn+C	<1

에 목표로 하는 각 회토류계 수소저장합금 시료의 조성을 나타내었다.

주 원소로서는 Mm의 경우 La, Ce, Pr, Nd, 천이금속은 Ni, Mn이고, 그 외 불순물은 Fe, Mg, Si, Mo, W, Zn, C 등으로 그 조성은 1wt.% 이내로 하였으며, 이때 사용한 Mm의 조성은 Table 2에 나타내었다. 제조는 각 원소들을 정량한 다음 진공로에서 용해하여 괴상태로 제조한 후 제조과정 중 성분의 균질화를 위해 1100°C에서 10hr동안 균질화 처리를 하였다. 균질화 처리 후 수소저장합금으로서 수소화 반응, 수소의 이동과 열 전달 특성을 고려하여 모든 시료를 40~180μm로 분쇄하였다.

Table 2. The chemical composition of misch metal

Element	La	Ce	Pr	Nd	Sm	other
wt. %	20~24	53~57	3~7	14~18	<0.2	<1

2.2 화학성분 분석

각 시료의 정성 및 정량 분석은 ICP-AES(Thermo Jarrell Ash, IRIS Plasma Spectrometer, USA)를 이용하여 실시하였다. 이때 각 시료를 0.1g씩 취하여 질산과 과염소산으로 처리한 후 가열하였으며, 가열 후 남은 응고물을 다시 염산으로 처리하였다. 각 성분들에 대하여 1ppm, 5ppm, 10ppm의 표준용액을 제조하여 검정곡선을 그렸다. 고농도의 표준용액을 시료용액과 동일한 base를 지니도록 희석시켜 사용하였으며, 시료용액은 이 검정곡선의 범위 안에 들도록 희석되어 플라즈마 토치내에 주입하였다. 이 시료는 CID (Charge Injection Detector)를 통하여 검출되며 그 결과는 Thermo SPE/Win(Thermo Jarrel, USA) software를 통해 얻을 수 있었다.

2.3 X-선 회절시험

제조된 회토류계 수소저장합금의 결정구조 및 제2상의 존재여부를 확인하기 위하여 X-선회절시험기(Rigaku, 2500H)을 사용하였으며, 이 때 Cu-Kα선을 이용하여 2θ를 20~80°구간 내에서 조사하였다.

2.4 형상관찰

시료분말의 형상을 관찰하기 위해 주사전자현미경(JEOL, JSM-6300)으로 가속전압 20kV, 배율을 ×100, ×550로 각 시료의 형상을 관찰하였다.

2.5 입도분석

입도분석은 입도 분석기(Mastersizer E, Malvern Instruments., Ltd)와 용매로 물을 사용하여 실시 하였으며, beam length 2.4mm, 입자크기 1.2~600μm 범위까지를 측정하기 위해 focus 300mm로 하여 분석하였다.

2.6 기공측정

기공측정은 B.E.T 비표면적 측정장치(B.E.T Surface Area Analyzer, Micrometrics Instrument Co. ASAP2010)를 사용하여 측정하였다. 각 시료를 105±5°C로 충분히 건조하여 0.1g를 정량한 후 시료관에 넣고 전처리포트에 장착한 다음, 온도를 300°C로 유지시키면서 8hr동안 50mHg이하의 압력에서 배기하여 기공 내 미량의 수분 및 공기를 제거하였다. 완전히 배기된 시료의 정확한 무게를 평량한 다음, 분석포트로 옮겨 액체질소(77K)에서 상대압력을 변화시켰을 때 흡착, 탈착되는 질소의 양으로 등온선을 구하고, 기공분포를 조사하였다.

2.7 활성화 처리

수소화 반응특성을 시험하기 위해 자동 P-C-T 측정장치에서 수소의 압력 20atm, 온도

70°C로 시료별 5gr씩을 활성화처리 하였다.

2.8 수소탈착능 시험

수소탈착능을 시험하기 위해 먼저 수소가 흡착된 수소저장합금 0.5g을 석영 관에 충진한 다음 진공 후 온도를 20~100°C까지 승온속도 10°C/min으로 하여 온도에 따른 수소의 탈착량을 Mass spectrometer(QMS200M, Balzers.Co. Ltd)로 측정하였다. 초기 상태에서는 흐름이 존재하지 않음으로 검출기까지의 흐름을 진공(10-5Torr)상태로 만들어 탈착되는 수소를 포집하는 방식으로 이루어졌으며, 검출기의 scan speed는 1sec-1로 고정한 후 PC를 통해 자료를 수집하였다.

2.9 P-C-T 측정

P-C-T 측정은 automatic P-C-T 측정장치(우석엔지니어링)를 이용하였다.

실험 전에 자동 P-C-T 측정장치의 line과 용기의 체적을 구하였다.

P-C-T 측정원리는 일정체적(V)의 용기 내에 수소압력 변화로부터 수소저장합금이 흡수 내지

Table 3. The chemical composition of samples used in this experiments (wt.%)

sample composition	MmNi _{4.5} Mn _{0.5}
La	7.88
Ce	17.46
Pr	1.43
Nd	4.76
Ni	63.23
Mn	6.18
Fe	0.15
Mg	<0.01
Mo	0.01

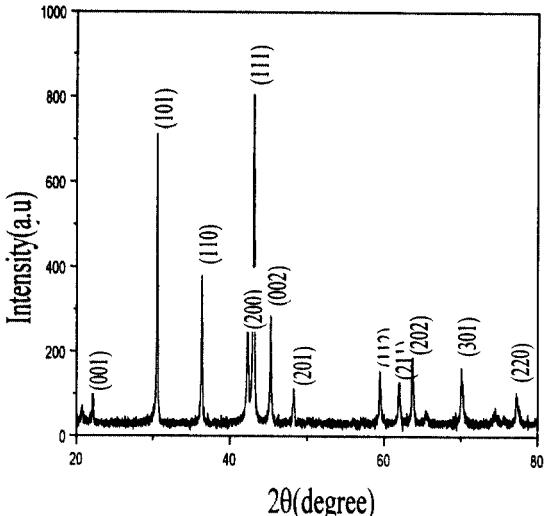


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of sample.

방출하는 수소의 몰수(n)를 산출하는 PVT법으로 이상기체 상태방정식 PV=nRT식을 기초로 한다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 화학성분 분석 결과 및 고찰

제조된 모든 시료는 주 원소와 불순물로 나누어서 표시하였는데 그 중 Mm(Misch metal)의 경우는 La, Ce, Pr, Nd이 주 원소이었으며, 불순물은 Mg, Si, Mo, W, Zn로 그 함유량은 1% 이내이었다. ICP를 이용한 정성 및 정량분석을 한 결과를 Table 3에 나타냈다.

MmNi_{4.5}Mn_{0.5}는 Ni과 Mn을 첨가한 것으로 역시 주 원소인 La, Ce은 목표 조성보다 각각 0.19, 0.15wt.% 많이 검출되었지만, Pr, Nd는 각각 0.26, 0.71wt.% 적게 검출되었다. Ni과 Mn은 1.48wt.%, 0.16wt.% 많이 검출되었으나, 불순물인 Fe, Mg, Mo는 총 0.17wt.%로 1wt.% 이내인 결과를 얻었다.

이와 같은 분석결과를 보면 본 실험에서 제조된 회토류계 수소저장합금은 주 원소와 불순물 모두 목표조성에 부합하게 제조된 것을 확인 할 수 있었다.

Table 4. The result of particle size analysis

Sample	Average particle size (μm)	Medium(50%) particle size (μm)
MmNi _{4.5} Mn _{0.5}	107.91	103.63

으며, 표면상태도 매우 매끈한 상태를 하고 있음을 볼 수 있다.

3.4 입도분석 결과 및 고찰

수소저장용기 내에서 수소저장합금과 수소가 반응 시 열 전달과 수소의 이동이 가장 중요하다. 열 전달과 수소이동을 원활하게 하기 위한 한 가지 방법이 시료의 입도를 균일하게 제조하는 것이다. 이를 위하여 각 희토류계 수소저장합금 시료의 입도를 40~180 μm 로 분쇄하여 제조하였다.

시료들의 평균 입도를 Table 4에 나타내었고 입도 분포는 Fig. 3에 각각 나타내었다.

Table 4 및 Fig. 3를 보면 MmNi_{4.5}Mn_{0.5}합금은 평균 입도가 107.9 μm 이며, 입도 분포는 68.3~

Fig. 2. SEM photographs of samples.

3.2 X-선 회절시험 결과 및 고찰

Table 3의 시료들에 대한 X-선 회절시험 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 각 peak를 indexing한 결과 모두 CaCu₅ type hexagonal 구조의 peak로 나타났으며, 그 외 다른 구조의 peak를 찾아 볼 수 없어 본 실험에 사용한 시료 모두가 단일상으로 제조된 것을 확인 할 수 있었다.

3.3 형상관찰 및 고찰

Fig. 2는 희토류계 수소저장합금 시료의 형상을 SEM으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다. MmNi_{4.5}Mn_{0.5}는 Mn을 첨가한 경우로 $\times 100$ 으로 관찰한 결과를 보면, 일부 길쭉한 형상의 입자도 있지만, 전반적으로 입자가 균일하게 분포하고 있

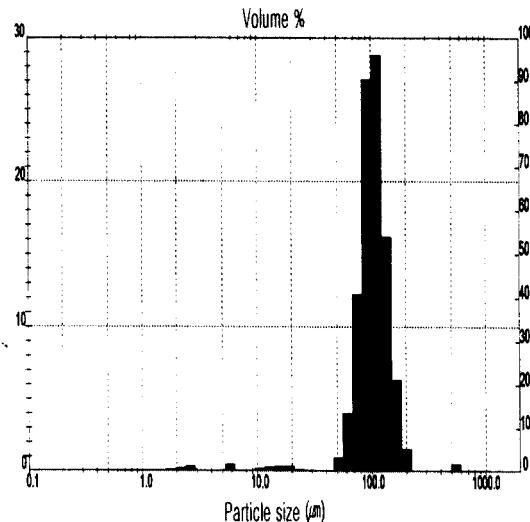


Fig. 3. The distribution of particle size.

150.6 μm 범위가 84.3%이고, 68.3 μm 이하가 7.4%, 150.6 μm 이상이 7.9%이었다. 또한 중간(50%)일 때의 입도 크기는 103.6 μm 이었다.

수소저장합금의 열 전달과 수소 이동의 효율을 높이기 위해 40~180 μm 로 분쇄한 것과 동일한 입도 분포를 나타내고 있음을 또한 알 수 있었다.

3.5 기공분석 결과 및 고찰

수소저장합금의 응용에서 중요한 것 중 하나가 수소의 이동이다. 수소저장합금을 수소저장용기에 충전하고, 수소를 주입하면 분말시료의 공간들 사이로 수소가 이동하여 각 분말 표면에 수소분자가 도달하며 수소와 반응을 일으키기 시작한다. 각 수소저장합금의 표면 기공을 측정결과를 Table 5에 나타내었다. 기공은 대체로 기공은 극히 적었다.

3.6 활성화 처리 결과 및 고찰

수소저장합금의 활성화 특성은 합금의 종류, 시료제조 공정, 합금의 분쇄분위기 등에 따라 크게 달라진다.

MmNi₅Mn_{0.5}는 모두 3차례에 걸쳐 약 24hr동안 활성화처리를 하였다. 역시 시료를 용기에 넣고 70°C에서 1hr동안 진공 후에 1차 활성화처리는 70°C에서 수소를 20atm의 압력으로 2hr동안 유지하였으나, 활성화처리가 되지 않았고, 2차 활성화처리를 20atm에서 12hr동안 유지하였으나, 역시 활성화처리 되지 않아 다시 20atm에서 10hr 동안 유지하여 활성화처리를 완료하였다.

3.7 수소탈착능 측정 결과 및 고찰

제조된 수소저장합금은 활성화처리 후 수소를 저장시키고 온도에 따른 수소의 탈착능력을 평가하고자 측정한 결과를 Fig 4에 나타냈다. 수소저장용기에서 저장된 수소를 각 온도에 따른 수소 탈착 반응을 확인하여 가장 적합한 반응온도를 미리 예측함으로써 수소저장에 따른 방출온도를 설정할 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 4는 MmNi_{4.5}Mn_{0.5}합금으로 보는 바와 같이 2

Table 5. The result of porosity measuring

Sample	Porosity (cm ³ /g)	Average porosity diameter(Å)
MmNi _{4.5} Mn _{0.5}	0.000167	18.0577

0°C부터 증가하지만, 40°C를 기점으로 하여 다시 증가하는 경향을 나타내었다가 60°C에서 약간 큰 수소 탈착 능을 나타내고 있다. 다시 60°C를 경계로 하여 80°C까지 약간 감소하게 된다. 이를 통해서 MmNi_{4.5}Mn_{0.5}합금은 60°C에서 비교적 큰 수소방출을 나타낼 것으로 예상되며, 60°C이상에서는 작지만 유사한 값을 나타냄을 예측할 수 있다.

그리고 80°C에서부터 다시 증가하여 약 95°C 정도에서 최대 수소탈착을 하는 경향을 나타냈다. 상기와 같은 같은 결과는 희토류계 수소저장합금의 방출온도는 40°C에서부터 80°C의 범위에서 가장 큰 수소탈착 반응을 하는 경향을 보이므로 본 실험에서는 40~80°C의 범위에서 수소방출 실험을 하는 것이 최적의 조건으로 사료된다.

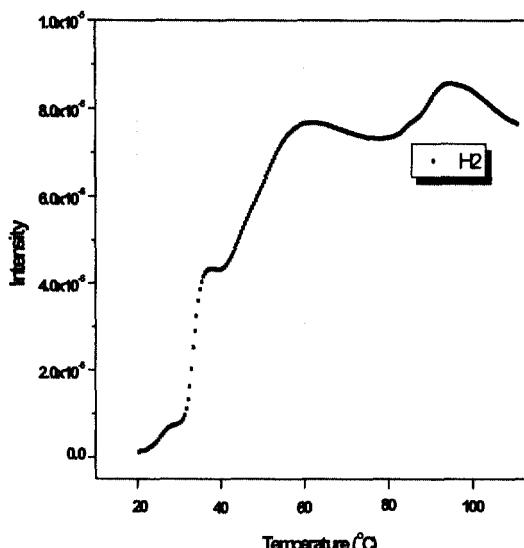


Fig. 4. The result of hydrogen desorption capacity on sample.

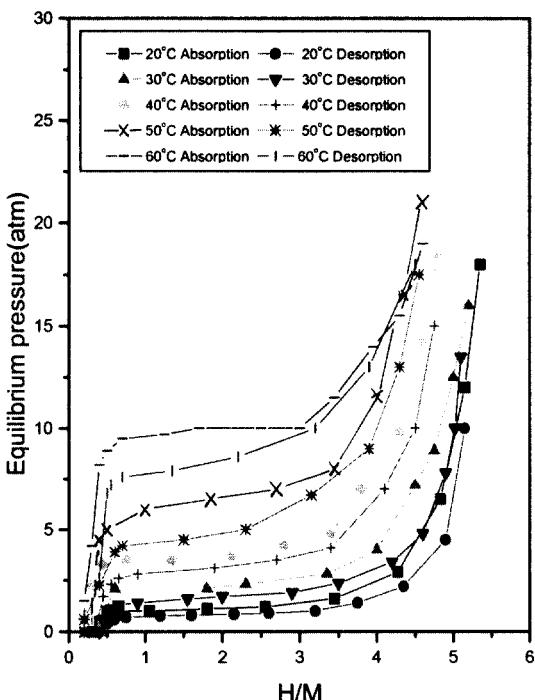


Fig. 5. P-C-T curves of $\text{Mm}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ -H system at various temperatures.

3.8 P-C-T 측정 결과 및 고찰

금속 또는 합금의 수소화 및 탈수소화반응은 다른 고체-기체의 반응에 비해 비교적 가역성이 우수하고, 반응속도가 빠르며, 아무래도 반응열이 큰 특징을 갖고 있다. 이런 금속수소화물의 형성 및 분해반응에 대한 에너지 변환매체 반응으로서의 가역성을 검토하기 위해서는 금속수소화물의 평형특성 즉, 수소저장합금의 수소저장, 방출반응의 특성을 측정하기 위해 압력-조성-등온곡선(P-C-T 곡선)을 측정하였다.

금속이나 합금의 수소저장반응 실험은 내압 용기에 적당히 분쇄한 금속이나 합금을 넣고 일정 온도 하에서 일정 압력의 수소로 반응시킨다. 반응하는 조건은 금속이나 합금에 따라 다르지만 온도를 낮추거나 압력을 증가시켜 수소를 저장하거나 온도를 높이거나 압력을 감소시켜 수소를

방출시키면 가역적으로 수소저장과 방출이 이루어지는 활성화된 상태가 된다. 이 경우 반응의 평형상태를 나타내기 위해 일반적으로 기체수소의 압력 P , 온도 T , 고상의 조성 C 를 축으로 하는 3차원적으로 나타나는 평형상태도(P-C-T상태도)가 된다. 이렇게 하여 수소저장합금의 특성인 수소저장량, plateau압력, hysteresis 등을 구할 수 있게 된다.

Fig. 5는 $\text{Mm}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ 합금을 활성화처리 후 자동 P-C-T test system에서 20°C, 30°C, 40°C, 50°C 및 60°C에서 방출압-조성등온선을 나타낸 것이다. 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 방출압은 높아졌고, 방출압의 기울기도 역시 증가됨을 알 수 있었고 온도가 낮아질수록 $\text{H}/\text{MmNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ 가 증가함을 알 수 있었다.

$\text{MmNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ 합금의 해리압을 살펴보면 모두 20°C에서 수소저장재료로서 적합한 값을 나타내고 있으며, MmNi_5 보다는 해리압은 저하하는 경향을 나타내지만, plateau영역의 기울기는 더 커지는 것으로 나타나고 있다. 이 plateau의 기울기는 합금의 편석이나 내부변형에 의해 결정의 불균일성이 원인으로 알려져 있고¹⁾, 이를 위해서는 각 합금의 열처리에 의해 plateau의 평탄성을 개선할 수 있는 것으로도 알려져 있다⁵⁾.

또한, MmNi_5 에 Mn을 첨가시키면, 첨가된 Mn이 원자반경이 큰 금속으로 치환되면 합금 수소화물의 해리압은 낮게 되는 경향을 나타내고 있다⁶⁾. 이는 원자반경이 큰 금속을 첨가시키면, 합금의 격자점수가 증대하고 합금의 격자간에 위치하는 수소원자의 열역학적 안정성을 증가시켜 MmNi_5 보다 낮은 압력의 상태까지 수소가 결정내에 잔류하기 때문에 해리압은 MmNi_5 보다 낮아지는 것으로 여겨진다¹⁾.

4. 결 론

본 실험은 희토류계 수소저장합금 LaNi_5 의 La을 Mm로 치환하고 수소저장합금의 특성 중 반응

압력, 수소저장량, 생성열 등을 고려한 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ 을 제조하여 정성 및 정량분석, X-선 회절시험, 형상관찰, 비중측정, 입도분석, 기공 측정, 수소탈착능 시험, 활성화 처리 및 P-C-T 측정하여 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 시료의 정성 및 정량분석 결과, 주 원소인 희토류 금속과 천이금속은 목표로 하는 조성의 범위에 부합하였고, 불순물은 모두 1wt.%이내 이었다.
- 2) X-선 회절시험을 한 결과, 모든 시료는 $CaCu_5$ type hexagonal 구조의 단일상으로 제조된 것을 알 수 있었다.
- 3) SEM으로 형상 관찰한 결과 모든 시료가 비교적 균일한 입자크기를 나타내었고, 표면은 매끈하고 모서리가 날카로운 형상이었다.
- 4) 제조된 희토류계 수소저장합금의 평균입도는 $107.91\mu m$ 이었으며, 시료의 기공은 매우 미약한 $0.000167cm^3/g$ 의 범위이었다.
- 5) 활성화처리는 용기에 시료를 충진하고 $70^\circ C$ 에서 1hr동안 진공을 한 다음 수소의 압력을 20atm에서 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ 는 24hr동안 각각 처리하여 얻었다.

- 6) $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ 수소저장합금을 수소의 탈착능을 시험한 결과, $40^\circ C \sim 80^\circ C$ 범위에서 수소의 탈착반응이 우수하였다.
- 7) 수소저장 합금의 수소저장과 방출의 특성을 나타내는 압력-조성-등온곡선을 측정한 결과, $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ 합금의 $20^\circ C$ 에서 해리압은 1.2 atm으로 수소저장재료로서 우수한 결과를 나타냈다.

참 고 문 헌

- 1) 권호영, 이갑호, 강길구 : 수소저장합금의 물성개론, 원창출판사, 1998.
- 2) 大角泰章 : “水素吸蔵合金の話”, アグネ技術センタ-, 1990.
- 3) G.D.Sandrock and P.O.Goodell : J.Less-Common Met., Vol. 104, 1984, p. 159.
- 4) Y.Osumi, H.Suzuti, A.Kato and Y. Mi-yabe : Nippon Kakau Kaishi, 1971, 45.
- 5) 권호영, 이갑호, 강길구 : 수소저장합금의 기초편, 원창출판사, 1998.
- 6) 권호영, 이갑호, 강길구 : 수소저장합금의 응용기술, 원창출판사, 1998.