

Mg계 수소저장합금

장 시영, 강 계명², Hayato Okumura, Shigeharu Kamado³
 한국항공대학교 항공재료공학과
 서울산업대학교 신소재공학과
 Dept. of Mechanical Engineering,
 Nagaoka University of Technology, Japan

1. 수소에너지의 필요성과 수소저장합금

21세기를 맞아서 인류의 경제활동에 따른 지구환경의 변동과 석유에너지의 고갈화가 진행하고 있는 중으로서 석유에너지의 보존과 지구환경 온난화현상의 방지를 위하여 수소에너지가 주목받고 있다. 그러나 수소는 상온에서는 기체상태로 존재하고, 발화성이 높기 때문에 취급하기가 매우 위험하다. 금후 수소에너지를 유용하게 이용하기 위해서는 안전하게 사용하는 방법이 필요하다. 그래서 주목받는 것이 온도와 압력을 억제함으로써 기존의 봄베나 액체수소보다도 콤팩트하고 동시에 안전하게 수소를 저장할 수 있는 수소저장합금이다. 수소저장합금의 역사는 오래되어 1968년 Reilly와 Wiswall에 의해 발견된 Mg₂Ni¹⁾가 최초의 실용적인 수소저장합금이라고 불리고 있다. 그러나 이 합금은 수소저장량이 3.6mass%로 많지만, 대기압

이상의 압력에서 방출온도가 250 로 높기 때문에 상온부근에서의 사용에는 적합하지 않다. 그렇기 때문에 저장량이 1.4mass%로 적지만 실온에서 저장·방출할 수 있는 LaNi₅합금에 관한 연구가 왕성하게 행해져 왔고, 현재 2차 전지²⁾, 전기자동차 및 하이브리드 자동차용의 배터리로서 실용화되어있다. 또한 차세대자동차의 선두주자인 연료전지 탑재차의 수소탱크에 수소저장합금을 사용하는 것은 가장 안전하게 수소를 저장할 수 있는 방법이다. 그러나 현재 LaNi₅계 합금의 개량에 있어서는, 가솔린차와 비교해서 한 번 충전당 주행거리가 짧기 때문에 연료인 수소의 공급방법으로 에탄올개질이나 가솔린개질 등, 여러 방법에 대한 연구개발도 동시에 진행되고 있다. 이들 연구가 행해지고 있는 이유는 단순히 현재의 수소저장합금의 저장량이 적기 때문이다. 따라서 이 동매체로서 경량이며 고용량의 수소저장

합금이 주목받고 있다. 경량 수소저장합금에는 Mg계 합금 외에 Ti3Al계 합금과 카본나노튜브 등이 있다. Ti3Al계 합금은 50°C, 2.5MPa의 조건에서 2.6mass%를 저장하지만, 방출온도가 487로 높다⁴⁾. 카본나노튜브는 수소를 2~3mass% 저장하지만, 체적당으로 환산하면 약 20~27vol%가 된다. 일반적으로 LaNi₅계 합금의 대체 재료로서는 질량당 6~7mass%의 수소저장이 필요한 것으로 알려져 있다. 또한 카본나노튜브는 가격도 그램당 수십만원으로 높다⁵⁾. 이처럼 어떤 계도 직접 실용화할 수 없는 것이 현재 상황이다. 그 중에서도, 순 Mg⁶⁾의 7.6mass%라는 저장량을 생각하면 Mg계 수소저장합금은 매우 매력적인 재료이다. 또한 경량이며 저렴하고, 다량의 프로티움(protium)을 저장할 수 있는 등의 이점이 있다. 그러나 프로티움의 저장·방출온도가 높고, 프로티움 해리압이 낮은 결점을 가지고 있다. 특히 실용화에 있어서는 높은 반응온도가 가장 장애가 된다. 또한 자동차 등의 체적에 제한이 있는 곳에 사용하는 경우에 카본나노튜브와 마찬가지로 체적당 저장량이 문제가 된다.

2. 최근의 연구동향

순 Mg는 7.6mass%의 프로티움을 저장하지만, 대기압이상의 압력에서는 287°C 이상의 온도에서만 방출한다. 더욱이 프로티움의 내부확산속도가 매우 느리기 때문에 반응속도는 매우 느리다⁶⁾. 그러나 수 mass%의 Ni 첨가가 반응속도 개선에 유

효하다는 사실이 Ohno 등⁷⁾에 의해 보고되었다.

Mg계 수소저장합금 중에는 Mg₂Cu⁸⁾ 및 La₂Mg₁₇⁹⁾상 등, 일부 저장·방출 반응이 불가역한 계는 있지만, 가역적으로 프로티움을 저장·방출할 수 있는 합금은 Mg₂Ni뿐이다. 그래서 Mg계 수소저장합금 중에서도 Mg₂Ni합금에 관한 연구가 가장 많이 행해져 왔다.

3. Mg₂Ni합금

그림 1에 Mg-Ni 상태도¹⁰⁾를 나타낸다. 통상적인 구조에 의해 제조한 경우에 Mg₂Ni상은 선화합물(line compound)이고, 포정반응에 의해 생성되기 때문에 비평형 응고가 생겨 포정반응 종료후까지도 초정인 MgNi₂상이 잔존한다. 그렇기 때문에 액상중의 Mg양이 증가하고, α-Mg 고용체 및 Mg₂Ni상의 공정반응이 생겨 α-Mg 고용체, Mg₂Ni상 및 MgNi₂상의 3상이 된다. 또한 열처리를 하여도 반응시킨 α-Mg 고용체와 MgNi₂상의 사이에 Mg₂Ni상이 잔존하기 때문에 장시간이 필요하고, 단상합금을 얻기가 어렵다. 그러

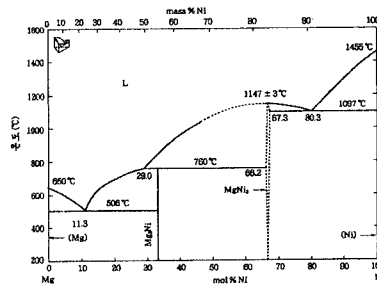


Fig 1. Mg-Ni계 합금의 상태도¹⁰⁾

나 Mg_2Ni 상의 프로티움 저장·방출 특성을 상세히 조사하기 위해서는 단상상태가 바람직하다. 최근에 종래의 용해 응고라는 고온쪽으로부터의 접근에 대해 저온으로부터의 합금 제조에 의해 Mg_2Ni 단상을 얻을 수 있게 되었다. 그 방법으로서 Yagi 등¹¹⁾¹²⁾에 의한 연소합성법이나 Hagenmuller¹³⁾에 의한 Mechanical Alloying(MA), Mechanical Grinding(MG)법 및 Bulk Mechanical Alloying(BMA)법이 있다. 조직적으로는 연소합성법이 단상으로만 되는 것에 비해, MA 및 BMA법은 나노결정화 및 비정질화 등이 생기는 차이점이 있다. 그러나 이들 단상합금의 제작으로 인하여 최근에 Mg_2Ni 상 자체의 수소화 특성도 상세하게 이해되었다. 또한 Mg_2Ni 상은 수소를 저장하여 Mg_2NiH_4 상으로 변하지만, 약 235°C에서 사방정(저온상)에서 입방정의 역형석형 구조(고온상)로 변태하는 것이 알려져 있다¹⁵⁾. 게다가 Aizawa 등¹⁶⁾은 BMA로 제조한 Mg_2Ni 단상합금의 프로티움 저장·방출 특성에 관하여 상세히 조사하여 그림 2의 Van't Hoff Plot에 나타낸 것처럼

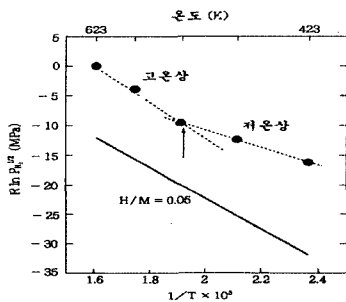


Fig 2. $Mg_{2.0}NiH_4$ 의 Van't Hoff Plot¹⁶⁾

Mg_2NiH_4 상이 고온상과 저온상에서 열역학적 성질이 다른 것을 명확히 하였다. 그림 중의 화살표는 Mg_2NiH_4 상이 저온상에서 고온상으로 변태하는 온도(약 237°C)를 나타낸다. 이 직선의 기울기가 Mg_2NiH_4 저온상에서 작은 것은 고온상보다 열역학적으로 불안정하다는 것을 의미한다.

또한 Okumura 등¹⁷⁾은 Mg_2Ni 합금에 250°C에서 최대 프로티움을 저장시킨 후 아르곤분위기에서 방출시간 경과에 따른 프로티움 방출 특성을 TG/DTA로 조사하여, 그림 3과 같이 방출온도가 저온쪽으로 이행하고, 방출량도 증가하는 것을 확인하였다. 그 원인으로서 그림 4에 나타난 X선 회절결과에 의하면 24° 나타나는 저온상 중의 마이크로쌍정의 존재를 생각할 수 있다^{18)~20)}. 즉, 방출시간의 경과에 따라 구조적으로 불안정한 마이크로 쌍정이 적어져 프로티움의 방출특성이 변화하는 것이다. 비슷한 결과는 변형에 의한 조직적 불안정성을 제거하는 관점에서 그라인딩과 같은 압축을 가해서도 얻을 수 있다¹⁷⁾.

이상과 같이 Mg_2NiH_4 고온상 및 저온상의 특성 차이도 명확히 밝혀지고 있다.

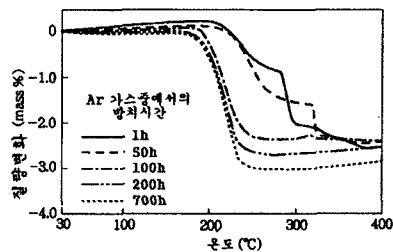


Fig 3. 250°C에서 최대 저장시킨 Mg_2Ni 합금 주조재를 Ar가스분위기에서 0.5 /min으로 승온시켰을 때의 질량변화¹⁷⁾

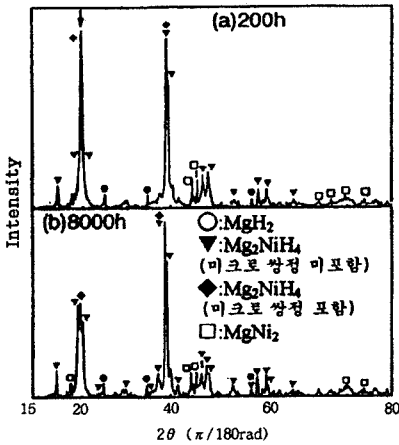


Fig 4. 방치시간 (a)200h 및 (b) 8000h후의 Mg₂Ni합금 주조재 수소화물의 X선 회절 결과로 승운시켰을 때의 질량변화¹⁷⁾

3. 다원화합금

수소저장특성의 개선에는 종래부터 합금원소를 다른 원소로 치환시키는 다원화가 행해져 왔다. Mg₂Ni합금의 경우 고온에서만 수소를 방출하는 원인은 수소화물이 안정하기 때문이다. 따라서 금속수소화물(Mg₂NiH₄)의 열역학적 안정성을 변화시키는 합금원소를 첨가한 실험이 다수 행해져 왔다. 예를 들면, Mg₂Ni합금의 Mg 및 Ni를 3d 전이금속²¹⁾²²⁾, 희토류 금속²³⁾, Ca²⁴⁾ 등, 여러 원소로 치환하여 프로튬의 저장·방출 특성을 조사하여 왔다. 그 결과로서 프로튬의 저장·방출속도는 약간 개선되었지만, 플레이트 압력 즉 열역학적 안정성을 크게 변화시키는 개선효과는 얻지 못하였다.

4. 비정질 및 나노결정화

급랭응고, MA, MG 및 BMA법에 의해 결정을 미세화하여 나노결정화 및 비정질화시켜 저장·방출속도 및 열역학적 성질을 변화시키는 방법도 시험되고 있다. Mg₂Ni상을 나노결정화함으로써 프로튬의 확산거리가 짧아지고, 저장·방출속도가 빨라진다고 할 수 있다. Fujii 등²⁵⁾²⁶⁾은 역형석형 구조인 Mg₂NiH₄상중의 [NiH₄]⁴⁻와 Mg²⁺의 이온결합 구조안정성을 억제시킬 목적으로 수소분위기중에서 MA를 하여 나노결정 영역 및 비정질 영역의 비율과 방출개시온도와의 관계로부터 비정질 영역의 증가에 따라 저장량이 증가하는 사실과, 비정질상과 나노결정상의 '협력현상'에 의해 통상의 수소 고용상(Mg₂NiH_{0.3})과 같은 온도, 약 170℃에서 수소를 방출하는 것을 밝혔다. 또한 Ni 첨가량의 증가에 의한 비정질상의 증가를 시험하여 그림 5에 보이는 것처럼 1MPa의 수소압력하에서 저장량을 1.7mass%에서 2.2mass%까지 증가시키고 동시에 방출개시온도를 약 100℃까지 저하시키는 것에 성공하였다.

이 연구 성과를 발단으로 Mg계 수소저

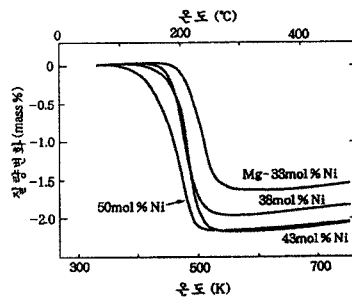


Fig 5. 수소화한 Mg-xmol%Ni(x=33, 38, 43 및 50)의 TG특성²⁵⁾

장합금의 비정질화에 의한 프로티움 저장·방출 특성의 개선에 관한 연구가 증가하고 있다²⁷⁾⁻³¹⁾. 최근에는 비정질 형성능력이 높은 La 등의 희토류 원소(RE)를 첨가한 Mg-Ni-RE계 비정질합금³²⁾에 관해서도 검토되어 100°C에서 약 2.6mass% 저장하는 등 비교적 저온에서의 저장량이 개선되고 있다.

5. MgNi₂ 라베스상합금

그림 1에 나타난 상태도에서 알 수 있는 것처럼 Mg-Ni계의 화합물상에는 MgNi₂ 라베스상이 존재한다. 또한 MgNi₂상은 라베스상 구조의 C36 플롯 타입이고, 결정상으로는 통상 350°C에서도 수소와 반응하지 않는다고 알려져 있다³⁾. Mg계에서는 그 밖에 MgCu₂ 및 MgZn₂가 있고, 각각 라베스상 구조의 C15 및 C14 플롯 타입이지만 수소화물 형성에 관해서는 보고가 없다³³⁾. 그러나 ZrMn₂(C14), ZrV₂(C15) 및 TiMn_{1.5}(C14)와 같은 라베스상 합금은 실온에서 빠르게 수소와 반응하여 저장·방출속도가 빠르다고 보고되고 있다. Fujii 등³⁴⁾은, 비교적 쉽게 수소화하여 결정구조가 불안정화됨으로서 수소유기 비정질이 생기는 C15형 라베스상에 주목하여, 고주파 용해에 의해 제조한 MgNi₂상과 아크용해에 의해 용제한 YNi₂상(C15)을 프레스 성형한 시료를 사용하여 용제 후 1150°C에서 3일간 열처리한 (Mg_{0.5}Y_{0.5})Ni₂합금 시료의 특성을 평가하였다. 그림 6의 PCT선도에 나타난 것처럼

4.0MPa, 40°C에서 약 1.05mass%의 프로티움을 저장하고, 더욱이 그림 7의 방출 곡선에서 보이는 것처럼 Ar분위기중 약 60°C의 온도에서 프로티움을 방출하기 시작하는 결과를 얻었다. 현재 C15 라베스 구조의 CaNi₂에도 주목하여 구조와 수소화 특성에 대한 치환효과에 관해서 연구를 진행하고 있다³⁵⁾. 또한 다른 연구자에 의해서 증량당 저장량을 증가시킬 목적으로 Ca를 함유한 Mg-Ca-Ni계의 라베스상 합금에 관한 연구도 진행되고 있다³⁶⁾³⁷⁾.

그러나 이 계의 합금은 Mg : Ni의 비가 1 : 2이고 Mg양이 적기 때문에 저장량이 적으리라고 예상되고, 앞으로 어디까지 저장량을 증가시킬 수 있을까가 초점이 되고 있다.

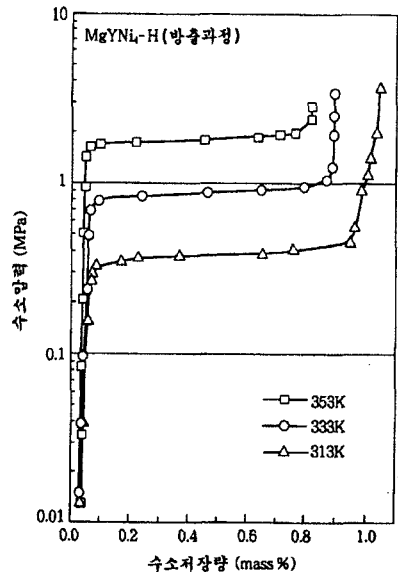


Fig 6. 주조후, 1150°C에서 3일간 열처리한 MgYNi₄-H의 수소화 압력-조성(p-c) 등온선도³⁴⁾

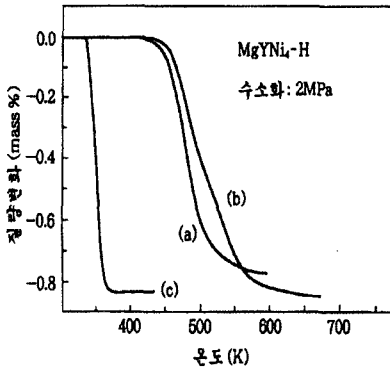


Fig 7. 수산화한 MgYNi-H의 열중량(TG)특성³⁴⁾
(a) 밀링, (b) 밀링 후 열처리 및 (c) 주조

6. 초고압합성

초고압합성법은 초고압하(상온상압~온도 1800℃, 압력 30GPa까지)에서 고상반응에 의해 시료를 제조하는 방법으로 신규 화합물 합성의 가능성이 높은 프로세스이다. 이 방법을 Mg합금에 적용함으로써 다른 결정구조, 예를 들면 입방정 구조를 갖는 새로운 Mg계 수소화물을 합성할 수 있는 가능성이 있다. Okada 등은 MgH₂-Ni의(擬)이원계에서, Mg₂Ni₃H_{3.4} 조성의 새로운 수소화물이 존재하는 것을 명확히 하였고, 동시에 이 상이 227℃부근에서 Mg₂Ni상 등으로 분해하고, 그 때 1.5mass% 정도의 프로티움이 방출가능하다는 것을 보고하였다³⁸⁾⁽³⁹⁾. 또한 Mg-Ca-Ni계 신규 수소화물⁴⁰⁾의 합성에도 성공하여 연구로서는 시작한 지 얼마 되지 않지만, 새로운 프로티움 저장합금의 제조방법으로서 주목받고 있다.

7. 협력현상

Fujii 등⁴¹⁾⁽⁴²⁾은 수소저장량은 많지만, 방출 특성이 떨어지는 금속(Mg)과 수소저장량은 적지만 방출특성이 뛰어난 금속(Pd)을 스퍼터법으로 나노 다층 박막화하여 양쪽의 이점을 살리는 실험을 하였다. Pd와 Mg의 적층막의 경우 다층화에 의해 100℃, 0.10MPa에서 24시간의 수소화에 의해 5mass%이상의 프로티움을 저장하고, 방출에 관해서는 Pd막으로부터의 방출에 따른 수축이 Mg막으로부터의 프로티움방출을 촉진하는 "나노영역에서의 협력현상"을 유기하여 진공 중의 90℃이하 온도에서도 프로티움의 방출이 가능하다는 것을 보고하였다.

Okumura 등도 Mg₂Ni분말과 LaNi₅분말을 MA에 의해 미세립화한 후, 표면만을 우선적으로 용해할 수 있는 펄스 통전 소결법으로 중간상이 개재하는 복합조직을 형성시켰다. 그 결과, 그림 8에 나타낸 것

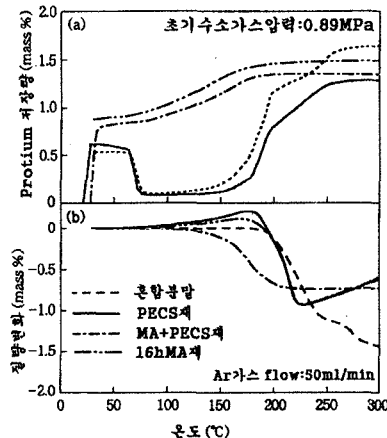


Fig 8. 활성화 처리한 Mg₂Ni-50mass%LaNi₅ 합금 시료를 0.5℃/min으로 승온시켰을 때의
(a) 프로티움 저장량의 변화 및 (b) 질량변화

처럼 MA+PECS재 및 16hMA재는 실온 부근에서 복합재 중의 LaNi_5 상의 이론 저장량을 상회하는 프로티움을 저장하였다. 이것은 Mg_2Ni 상이 실온에서 프로티움을 저장하고 있다는 것을 암시한다. 또한 Mg_2Ni 상은 180°C 부근에서만 방출하는 것에 비해 MA+PECS한 복합재는 100°C 에서부터 프로티움을 방출한다⁴³⁾. 이상과 같은 MA+PECS한 복합재료의 프로티움 저장·방출특성의 저온화는 협력현상의 발견을 의미한다.

수소에너지는 인류가 지구와 같이 생존하기 위해서 필요불가결한 에너지원의 하나이다. 그 열쇠를 쥐고 있는 재료인 수소저장합금의 개발은, CO_2 삭감 등의 지구온난화 현상의 방지에 공헌함은 물론이고, 인류 미래에 크게 공헌할 수 있다. 그렇게 하기 위해서도, Mg계 수소저장합금의 조기 개발이 요구된다. 본 해설이 관련 연구자, 기술자에게 일조가 되었으면 하는 바람이다.

참고문헌

- 1) J.J.Reilly and R.H.Wiswall : Inorg. Chem., 7 (1968) 2254-2256.
- 2) H.Zijlstra and F.F.Westendrop : Solid State Commun., 7 (1969) 857-859.
- 3) M.Nogami and N.Furukawa : The Chemical Society of Japan, (1995) 1.
- 4) 小島 祐介, 渡 宗能, 田中一英 : 日本金屬學會講演概要2001年春季(第128回)大會, p.152.
- 5) 日本經濟新聞, 2001年4月15日, p.28.
- 6) J.F.Stampfer, Jr., C.E.Holly, Jr. and J.F.Suttle : J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) 3504-3508.
- 7) S.Ono, E.Akiba and K.Inamari : Proc. Miami International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, 13-15 April 1981, Miami Beach, FL, USA (1981) 467-475.
- 8) J.J.Reilly and R.H.Wiswall : Inorg. Chem., 6 (1967) 2220-2223.
- 9) K.Dutta and O.N.Srivastava : Int. J. Hydrogen Energy, 15 (1990) 341-344.
- 10) T.B.Massalski : Binary alloy Phase Diagram, (eds. J.L.Murray, L.H.Bennet and H.Baker), ASM International (1986).
- 11) L.Li, T.Akiyama and J.Yagi : J. Alloy Compd., 281 (1998) 175-180.
- 12) 長島聰, 秋山友宏, 八木順一郎 : 日本金屬學會誌, 63 (1999) 1555-1560.
- 13) M.Y.Song, E.Ivanov, B.Darriet, M.Pezat and P.Hagenmuller : J. Less-Common Met., 131 (1987) 71.
- 14) 相澤龍彦, 久慈 朗, 中野博昭, 市毛健一 : 粉 および粉未冶金, 46 (1999) 1097-1102.
- 15) たとえば, Z.Gavra, M.H.Mintz, G.Kimmel and Z.Hadari : Inorg. Chem., 18 (1979) 3595-3597.
- 16) T.Kuji, H.Nakano and T.Aizawa : Mater. Sci. Forum 350-351, ed. by Y.Kojima, T.Aizawa and S.Kamado. (2000) 311-314.
- 17) 村勇人, 鎌土重晴, 小島陽 : 輕金屬, 50 (2000) 666-670.
- 18) P.Zolliker : Doctor thesis, University of Geneva.
- 19) P.Zolliker, K.Yvon and C.H.Baerlocher : J. Alloy Compd., 115 (1986) 65-78.
- 20) D.Noreus and L.Kihlborg : J. Less-Common Met., 123 (1986) 233-239.
- 21) J.P.Darnaudery, B.Darriet and M.Pezat : Int. J. Hydrogen Energy, 8 (1983) 705-708.
- 22) P.Selvam, B.Viswanathan, C.S.Swamy and V.Srinivasan : Int. J. Hydrogen Energy, 13 (1988) 87-94.
- 23) B.Arriet, M.Pezat, A.Hbika and P.Hagenmuller : Int. J. Hydrogen Energy, 5 (1980) 173-178.
- 24) D.Lupu, A.Biris, E.Indrea, N.Aledea and R.V.Bucur : Int. J. Hydrogen Energy, 8 (1983) 701-703.
- 25) S.Orimo, H.Fujii, K.Ikeda, Y.Fujikawa and Y.Kitano : J. Alloy Compd., 253-254 (1997) 94-97.
- 26) S.Orimo and H.Fujii : Int. J. Hydrogen Energy, 24 (1999) 933-937.

- 27) S.Orimo, K.Ikeda, H.Fujii and K.Yamamoto : J. Alloy compd., 260 (1997) 143-146.
- 28) G.Liang, J.Huot, S.Boily, A.Van Neste and R.Schulz : J. Alloy Compd., 282 (1999) 286-290.
- 29) S.Orimo, A.Zittel, K.Ikeda, S.Saruki, T.Fukunaga, H.Fujii and L.Schlapbach : J. Alloy Compd., 293-295 (1999) 437-442.
- 30) N.Terashita, M.Takahashi, K.Kobayashi, T.Sasai and E.Akiba : J. Alloy Compd., 293-295 (1999) 541-545.
- 31) H.Ye, Y.Q.Lei, L.S.Chen and H.Zhang : J. Alloy Compd., 311 (2000) 194-199.
- 32) K.Tanaka, Y.Kanda, M.Furuhashi, K.Saito, K.Kuroda and H.Saka : J. Alloy Compd., 293-295 (1999) 521-525.
- 33) Y.Tsushiro and E.Akiba : J. Alloy compd., 269 (1998) 219-223.
- 34) K.Aono, S.Orimo and H.Fujii : J. Alloy compd., 309 (2000) L1-L4.
- 35) 花田信子, 青野謙, 折茂慎一, 藤井博信 : 日本金屬學會講演概要2001年春季(第128回)大會, p.156.
- 36) 寺下尚克, 笹井興士, 秋葉祝男 : 日本金屬學會講演概要2001年春季(第128回)大會, p.158.
- 37) 中畑拓治, 米村光治, 前田尚志, 竹下博之, 田中秀明, 要山信宏 : 日本金屬學會講演概要2001年春季(第128回)大會, p.158.
- 38) H.Kakuta, A.Kamegawa, H.Takamura and M.Okada : Mater. Sci. Forum 350-351, ed. by Y.Kojima, T.Aizawa and S.Kamado (2000) 329-332.
- 39) H.Takamura, H.Kakuta, A.Kamegawa and M.Okada : J. Alloy Compd., (2001), 印刷中.
- 40) 角田宏都, 後藤康之, 龜川厚則, 高村仁, 岡田益男 : 日本金屬學會講演概要2001年春季(第128回)大會, p.159.
- 41) 樋口幸一, 梶尾秀, 間山清和, 本田正英, 山本研一, 折茂慎一, 藤井博信 : 日本金屬學會講演概要2001年春季(第128回)大會, p.157.
- 42) K.Higuchi, H.Kajioka, K.Toiyama, H.Fujii, S.Orimo and Y.Kikuchi : J. Alloy compd., 293-295 (1999) 484-489.
- 43) 村勇人, 松井旭紘, 山際眞太郎, 鎌土重晴, 小島陽 : 日本金屬學會講演概要2001年春季(第128回)大會, p.389.