

기계적 합금화법으로 제조된 Mg₂Ni-5mass% Nb 복합재료의 수소화 특성평가

석승*, 연구봉*, 김경일*, 유성웅*, 조경원*, 김기배**, 홍태환*[†]

*충주대학교 신소재공학과/친환경 에너지 변환·저장소재 및 부품개발 연구센터

**한국과학기술연구원 재료연구부 신금속재료연구센터

Hydrogenation Properties of Mg₂Ni-5mass% Nb Composites by Mechanical Alloying

Song Seok*, Kyu boong Yeon*, Kyoung Il Kim*, Sung Woong Yoo*, kyoung-Won Cho*,
KiBae Kim**, Tae-Whan Hong*[†]

*Dept. of Materials Science and Engineering/ReSEM, Chungju National University,
123, Geomdan-ri, Iryu-myeon, Chungju, Chungbuk, 380-702, Korea

**Advanced Metals Research Center, Division of Materials, Korea Institute of Science and
Technology, Hawolgok 2-dong, Seongbuk-gu, Seoul, 136-791, Korea

ABSTRACT

Mg and Mg-based alloys are promising hydrogen storage alloys for renewable clean energy applications. It is a lightweight and low cost material with high hydrogen storage capacity. However, commercial applications of the Mg hydride are currently hindered by its high absorption/desorption temperature, and very slow reaction kinetics. In this work, we aim to study the absorption properties of the Mg₂Ni-5mass% Nb composite prepared by mechanical alloying under hydrogen. The absorption capacity of the sample is found to be about 3.0 wt.% at T=573 K and P=1.0 MPa. The absorption characteristics observed have been compared with those of the prepared Mg₂Ni.

KEY WORDS : hydrogen storage alloy(수소저장합금), metal hydride(금속수소화물), mechanically alloying(기계적 합금화), absorption kinetic(흡착반응속도)

1. 서 론

오늘날 산업경제사회의 주요 에너지원인 석유,

석탄, 천연가스 등과 같은 화석연료는 사용 후 재
생이 불가능하고 매장량이 한정되어 있다. 또한 이
에 따라 발생하는 각종 공해물질로 인한 대기오염,
지구온난화와 같은 환경문제는 인류생존과 관련된
중요한 이슈로 부각되고 있다.

[†]Corresponding author : twhong@chungju.ac.kr

이와 같은 문제를 근본적으로 해결하고 대체 에너지원을 확보하기 위한 방법으로 수소의 제조, 저장, 이용 등의 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 수소는 연소 후에 생성물이 물이기 때문에 공해가 없이 친환경적으로 에너지를 소모할 수 있다. 또한 이에 따른 환경처리 공정이 필요 없고 연소할 때 나오는 에너지는 같은 질량의 가솔린보다 3배나 더 많기 때문에 에너지 효율적 측면에서 매우 경제적인 에너지이다. 그러나 수소는 상온에서 기체 상태이므로 저장하거나 운반하기가 난해하기 때문에 수소를 안전하고 보다 효율적으로 저장하는 기술이 요구되고 있다. 이에 대한 방안으로 금속수소화물을 이용한 수소저장법이 적극 제안되고 있다.

특히 Mg수소화물은 높은 수소저장량(7.6 wt.%)을 갖고, 저가이며 경량으로 수소저장합금으로써 유망한 재료이다. 그러나 고온과 고압에서 수소화·탈수소화가 이루어진다는 문제점이 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 천이원소(Ti, Fe, Co, Ni, Ce)¹⁻⁶⁾, 산화물⁷⁾, LaNi₅, MmNi₅, YNi₅ 등의 금속간화합물⁸⁾을 첨가함으로써 수소화·탈수소화 과정을 용이하게 한다는 보고가 있다. 특히, 천이원소는 Mg 표면에서 수소의 화학흡착을 분리시키는 촉매역할을 한다⁹⁾. 따라서 본 연구에서는 Mg의 반응속도 향상을 위해 기계적 합금화로 제조된 Mg₂Ni에 천이원소인 Nb를 첨가하여 이에 따른 수소의 흡착반응속도 향상을 알아보았다.

2. 실험방법

Mg(순도 99.9%) ingot상태를 drilling machine을 이용하여 chip으로 만든 후, Ni(순도 99.9%) powder와 함께 유성형 볼밀(Fritsch P5)을 이용한 기계적 합금화법으로 모재합금을 제조하였다. 이때 Mg-Ni 이원계 상태도의 중량비를 참고하여 합금화하였다. 공정조건으로, 합금화 시간의 경우 이전 실험에서 가장 최적의 시료를 얻을 수 있었던 72시간으로 하였고, 강구와 분말과의 무게비는 66:1로 하였다. 또한, 수소분위기는 2.0 MPa로 하였고, 회전속도는 200 rpm으로 유지하였다. 제조

된 Mg₂Ni의 시료를 5 mass%의 Nb(순도 99.9%) 분말과 함께 수소분위기에서 다시 24시간 합금화하였다. 합금화된 시료는 산화방지를 위해 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 채취하였다.

X선 회절시험기(X-ray diffraction, Rigaku, RINT 2000)를 통해 주사범위 20-80°, Cu 파장을 사용하여 미세결정구조 분석을 수행하였다. 주사전자현미경(scanning electron microstructure, Hitachi, S-2400)을 이용하여 제조된 시료의 형상과 크기를 관찰하였다. 또한, 결정립 크기의 미세화 경향을 보기 위해 레이저 입도분석기(Horiba, LA-300)를 사용하였다.

TG/DSC(thermogravimetric/differential scanning calorimetry, Netzsch, STA409 PC)분석을 통해 탈수소화 개시온도와 상변화 온도 및 활성화 에너지 값을 알 수 있었다. 이때 온도범위는 상온에서부터 773 K까지로 하였고, 40 ml/min의 Ar분위기를 유지한 후, 10 K/min으로 승온시키면서 측정하였다.

수소화 특성평가로는 Sievert's 형 자동화 PCT (pressure-composition-temperature) 장치를 사용하여 자동부피측정법에 의한 수소 흡착반응속도를 평가하였다. 이때, 온도범위는 423, 473, 523, 573 K로 하였고, 1.0 MPa의 일정한 수소압을 가하여 1 시간 동안 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 72시간 합금화한 Mg₂Ni와 Mg₂Ni-5mass% Nb의 XRD 패턴이다. Mg₂NiH₄ 주된 피크로 나타났고, NbH_{0.9} 피크가 검출된 것으로 보아, Nb 수소화물이 형성된 것을 알 수 있었다. 이러한 결과로 보아 적절한 합금화가 이루어졌다고 판단되었다.

Fig. 2는 Mg₂Ni-5mass% Nb 복합재료의 입도 분포곡선과 누적분포곡선이다. 이 곡선을 통해 시료의 입자들이 균일하게 분포되어 있는지의 여부를 확인할 수 있다. 금속수소화물에서 수소와 금속이 반응할 때 수소의 이동경로는 수소저장특성평

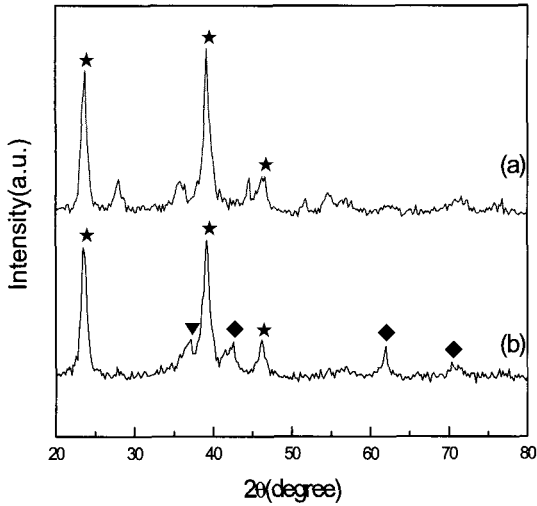


Fig. 1 XRD patterns of mechanically alloyed Mg₂Ni(a) and Mg₂Ni-5mass% Nb(b); ★:Mg₂NiH₄, ▼:NbH_{0.9}, ◆:Nb

가에 중요한 요소로 자리 잡고 있다. 특히, 이러한 수소이동을 원활하게 하기 위해서 시료의 입도를 균일하게 제조하는 것은 중요한 방법 중 하나이다.

Table 1은 Mg₂Ni-5mass% Nb 복합재료의 입도 분석 결과를 나타낸 것이다. 시료의 평균입자크기는 약 23 μm로 계산되었고, 그래프의 중간에 분포한 값들은 약 15 μm로 확인되었다.

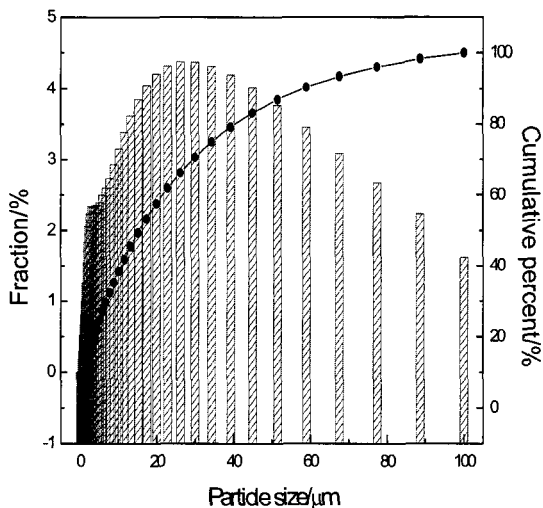


Fig. 2 Particle size distributions of Mg₂Ni-5mass% Nb composites

Table 1 Particle size analysis results of Mg₂Ni-5mass% Nb composite

sample	Average particle size(μm)	Medium(50%) particle size(μm)
Mg ₂ Ni-5mass% Nb composite	23.3	15.5

Fig. 3은 Mg₂Ni-5mass% Nb 복합재료의 표면 형상을 SEM으로 관찰한 결과이다. Mg가 주된 기지 상으로 자리 잡고 있었고, 약 10 μm의 크기로 나타났다. 또한, 작은 입자들이 서로 응집되어 있고, 전체적인 균집체들의 크기는 약 1.0~20 μm사이로 다양하게 관찰되었다. 이러한 결과는 Fig. 2에서 언급된 입도분석의 결과와 거의 일치하는 것으로 나타났다.

Fig. 4는 Mg₂Ni와 Mg₂Ni-5mass% Nb 복합재

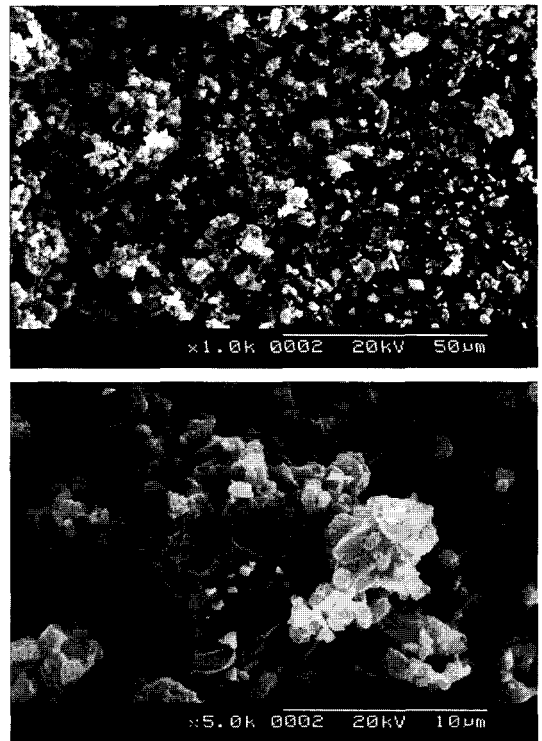


Fig. 3 SEM micrographs of Mg₂Ni-5mass% Nb composites

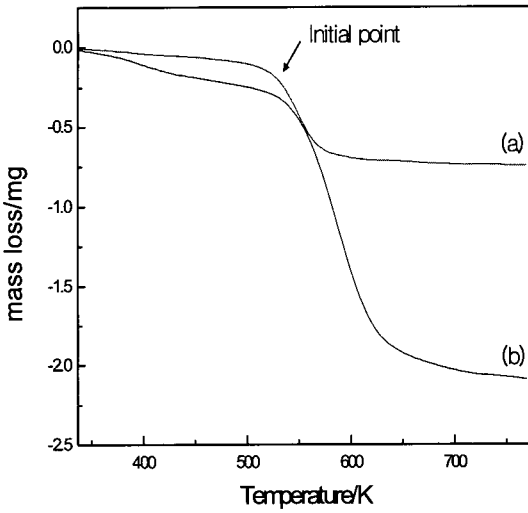


Fig. 4 TGA curves of mechanically alloyed Mg_2Ni (a) and $Mg_2Ni-5mass\% Nb$ (b)

료의 TG분석 결과이다. 초기온도변화는 약 527 K에서 일어나는 것으로 확인되었으며 이를 통해 탈수소화 개시온도를 결정할 수 있었다. Mg_2Ni 는 약 0.8 mg, $Mg_2Ni-5mass\% Nb$ 복합재료는 약 2.2 mg의 질량 손실률을 보였다. Nb를 첨가하였을 때의 질량손실률이 더 크게 나타나는 것으로 보아

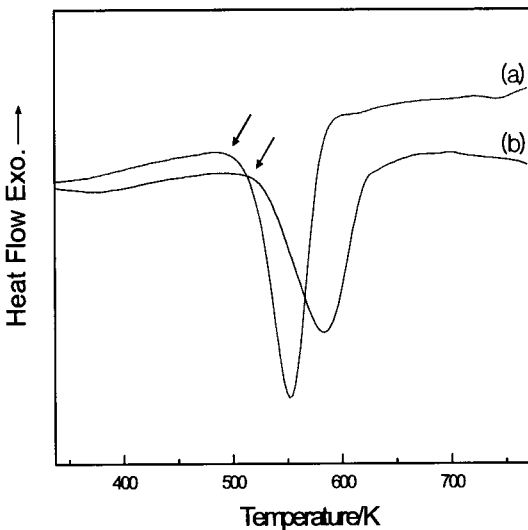


Fig. 5 DSC curves of mechanically alloyed Mg_2Ni (a) and $Mg_2Ni-5mass\% Nb$ (b)

흡수된 수소의 양도 비례할 것이라고 판단된다.

한편, 초기 온도변화가 시작되면서 TG곡선이 급격히 감소하는 것을 보여주고 있다. 수소화 기구에서 볼 수 있는 첫 번째 단계로 수소가스 흡착과 수소분자가 해리되는 과정으로 초기 질량이 감소하고, 수소화물층을 형성하기 위한 수소와의 반응으로 급격한 질량감소를 나타내는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 Mg_2Ni 와 $Mg_2Ni-5mass\% Nb$ 복합재료의 DSC분석 결과이다. 초기 흡열반응온도는 Mg_2Ni 는 526 K, $Mg_2Ni-5mass\% Nb$ 는 518 K로 미미한 온도 차이를 보여주었다. 또한, 흡열곡선의 면적을 계산하여 얻어진 엔탈피 값(ΔH)은 합금화한 Mg_2Ni 는 $-2106 J/g$, $Mg_2Ni-5mass\% Nb$ 복합재료는 $-2183 J/g$ 로 나타났다. 엔탈피 값은 핵성장장벽을 감소시켜 활성화 에너지를 낮춰주는 역할을 한다. 활성화 에너지를 낮추는 것은 반응이 좀 더 쉽게 일어나도록 촉진시키는 것이므로 천이원소 Nb를 첨가한 엔탈피 값이 낮게 나타난 것으로 보아, Nb를 첨가하였을 때, 수소화 반응속도가 빠르게 진행될 것이라고 판단된다.

Fig. 6은 Mg_2Ni 와 $Mg_2Ni-5mass\% Nb$ 복합재료의 수소 흡착 반응속도를 각각의 온도별(423, 473, 523, 573 K)로 나타낸 곡선이다. 수소압을 1.0 MPa로 일정하게 한 후, 1시간 동안 시간에 따른 수소 흡착량의 변화를 알아보았다.

초기 423 K에서 Mg_2Ni 는 거의 반응하지 않았지만, Nb를 첨가한 경우 약 10분 후에 2.0 wt.%로

Table 2 Hydrogen storage capacities of mechanically alloyed Mg_2Ni and $Mg_2Ni-5mass\% Nb$

sample T(K)	Mg_2Ni (wt.%)	$Mg_2Ni-5mass\% NbH_x$ (wt.%)
423 K	0.3	2.0
473 K	1.0	2.5
523 K	1.5	2.7
573 K	2.0	3.0

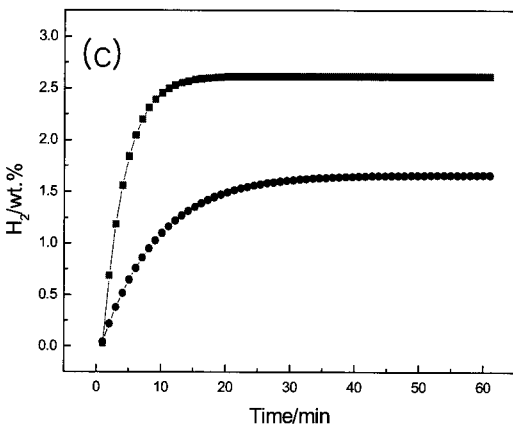
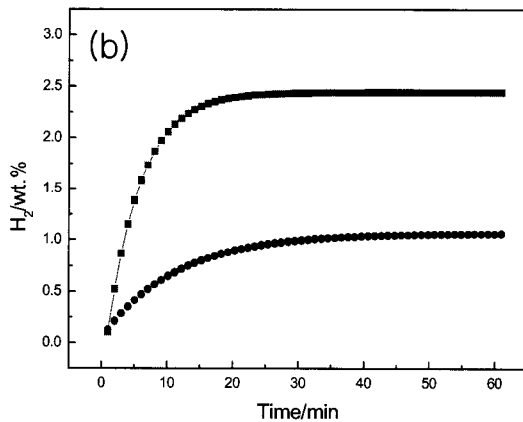
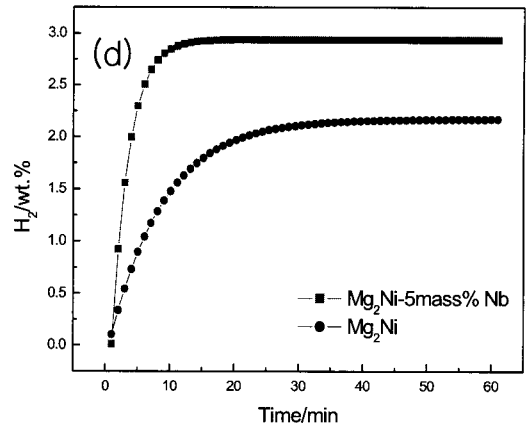
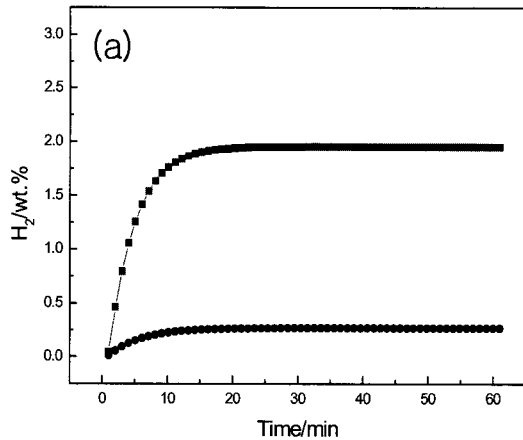


Fig. 6 Hydrogen absorption kinetic behaviors of Mg₂Ni-5mass% Nb composites compared with the prepared Mg₂Ni; (a)423 K, (b)473 K, (c)523 K and (d)573 K

포화하는 것을 나타냈다. 또한 온도증가에 따라 수소 흡착 반응속도의 증가와 최대흡착량이 증가하는 경향을 보여주었다.

따라서 기존의 Mg₂Ni에 비해 5mass% Nb를 첨가한 Mg₂Ni의 흡착속도가 빠르게 나타날 뿐만 아니라 수소저장량도 높게 나타나는 것을 알 수 있었다.

Table 2는 Mg₂Ni와 Mg₂Ni-5mass% Nb 복합재료의 수소저장량을 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 수소저장량이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 수소의 흡착과정은 Nb의 첨가와 더불어 주로 온도에 의존하는 것으로 판단된다.

천이원소는 수소의 화학흡착에서 중요한 역할을 한다⁹⁾. 특히, Mg 기지 상으로부터 수소를 이동시키고, 수소를 화학흡착 하게 하는 촉매작용을 하는데, Mg와 촉매반응 사이에서 생성된 계면은 수소화물상을 형성하기 위해 핵생성 위치를 결정한다. Nb를 첨가한 경우, Mg₂Ni 표면에서 Nb가 수소화물형태로 나타나며 수소의 확산을 촉진시키며 수소의 흡착 반응속도를 향상시키는 것으로 판단된다.

4. 결 론

Mg의 반응속도 향상을 위해, 기계적 합금화법으로 제조된 Mg₂Ni에 5mass% Nb를 첨가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) SEM을 통해 형상을 관찰하고, 입자들의 크기를 계산한 결과와 입도분석을 통해 나타난 시료들의 입도분포 결과로 보아, 입자들의 크기는 약 20 μm이하로 확인되었다. 이는 기계적 합금화법을 통해 균일한 시료를 획득한 것으로 판단되며 이는 수소이동을 원활하게 하여 흡착반응속도가 빠르게 나타난 것이라고 판단된다.
- 2) Mg₂Ni-5mass% Nb 복합재료의 반응속도 측정 결과, 합금화한 Mg₂Ni와 비교하여 온도 증가에 따라 빠른 흡착 반응속도와 높은 수소저장량을 갖는 것으로 나타났다. Mg₂Ni-5mass% Nb 복합재료의 573 K에서 3.0 wt.%로 가장 우수한 저장량을 보여주었고, 수소화 반응속도 또한 빠르게 나타났다. 천연원소 Nb를 첨가함으로써 Nb 수소화물의 형성으로 수소의 흡착반응속도를 향상시킨 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 산업자원부 산하 에너지관리공단의 신재생에너지센터의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) E. Yu. Lvanov, I. G. Konstanchuk, A. A. Stepanov, V. V. Boldyrev, Dokl, Akad. Nauk SSSR 286, 1986, p. 385.
- 2) M. Y. Song, J. Materials Science Vol. 30, 1995, p. 1343.
- 3) K. J. Gross, P. Spatz, A. Zuttel, L. Schlapbach, J. Alloys Comp. Vol. 240, 1996, p. 206.
- 4) A. Zaluska, L. Aaluski, J. O. Strom-Olsem, J. Alloys Comp. Vol. 288, 1999, p. 217.
- 5) J. Huot, J. F. Pelletier, G. Liang, M. Sutton, R. Schulz, J. Alloys Comp. Vol.348, 2003, p.319
- 6) A. R. Yavri, J. F. R. de Castro, G. Heunen, G. Vaughan, J. Alloys Comp. Vol. 353, 2003, p. 246.
- 7) W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, J. Alloys Comp. Vol. 315, 2001, p. 237.
- 8) S. S. Sai Raman, D. J. Davidson, O. N. Srivastava, J. Alloys Comp. Vol. 292, 1999, p. 202.
- 9) G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, J. Alloys Comp. Vol. 292, 1999, p. 247.