

## 수소화 연소합성법을 이용한 Mg-xNi 금속수소화물의 수소저장특성에 관한 연구

김지호<sup>\*,\*\*</sup>, 최덕균<sup>\*</sup>, 황광택<sup>\*\*</sup>, 한정섭<sup>\*\*\*</sup>, 김진호<sup>\*\*†</sup>

\*한양대학교, \*\*한국세라믹기술원, \*\*\*동아대학교

## Hydriding Behavior of an Mg-xNi Alloys Prepared in Hydriding Combustion Synthesis

JIHO KIM<sup>\*,\*\*</sup>, DUCKKYUN CHOI<sup>\*</sup>, KWANGTAEK HWANG<sup>\*\*</sup>, JEONGSUB HAN<sup>\*\*\*</sup>, JINHO KIM<sup>\*\*†</sup>

*\*Department of Material Science & Engineering, Han-Yang Univ., Seoul 133-791, Korea*

*\*\*Korea Institute of Ceramic Engineering & Techology, Icheon 467-843, Korea*

*\*\*\*Department of Material Science & Engineering, Dong-A Univ.*

### ABSTRACT

Hydriding combustion synthesis (HCS) can produce full hydrides of alloys and in a short time. The conventional process based on ingot metallurgy cannot produce Mg-based alloy easily with the desired composition and the cast product needs a long activation process for the practical use of hydrogen storage. In this study, the hydriding properties of Mg-xNi (x=5, 13.5, 54.7wt.%) alloys prepared by hydriding combustion synthesis were evaluated. The hydrogen storage capacity and kinetics of HCS Mg-xNi alloys were strongly dependent on the content of Ni. The HCS Mg-13.5wt.%Ni alloy shows the hydriding behavior to reach the maximum capacity within 30 min. and the reversible H<sub>2</sub> storage of 5.3wt.% at 623 K.

**KEY WORDS** : Hydrogen storage(수소저장), Hydriding combustion synthesis(수소화연소합성), Magnesium(마그네슘), Hydrogenation(수소화반응)

### 1. 서 론

화학연료의 고갈과 지구 온난화 등의 환경오염으로 인해, 친환경 에너지에 대한 관심이 높아지고 있다. 이와 같은 문제를 해결하고 대체에너지를 확보하기 위한 방법으로 수소의 제조, 저장, 이용 등의 연구 개발이 활발히 진행 중이다. 그러나 상온에서

기체 상태인 수소는 저장과 운반이 힘들기 때문에 수소를 안전하고 보다 효율적으로 저장하는 기술에 대한 개발이 요구된다.

금속계 수소저장합금의 경우 수소 흡수-방출에 대한 우수한 가역성, 안정성 및 높은 체적 당 저장밀도 등으로 상용화가 기대되고 있다. 이 중에서도 마그네슘(Mg)계 수소 저장 합금은 다른 수소저장 합금에 비하여 수소저장용량이 크고(7.6wt.%), 자원이 풍부하여 가격이 저렴하기 때문에 활용가능성이 매

<sup>†</sup>Corresponding author : jinho.kim@kicet.re.kr

[ 접수일 : 2010.1.19 수정일 : 2010.4.9 게재확정일 : 2010.4.20 ]

우 큰 것으로 보고되고 있다<sup>1)</sup>.

그러나 Mg계 합금의 경우 녹는점이 다른 합금에 비해 상대적으로 낮기 때문에 기존 용융법(arc melting, vacuum induction melt)을 통한 합성은 Mg 휘발로 인하여 화학적 조성비의 제어가 힘들다. 그리고 기계적 합금화 공정의 경우 많은 에너지와 시간이 소요되며 합금 균일화 확보가 어렵다는 단점이 있다<sup>2-4)</sup>. 반면에 수소화연소합성법(hydriding combustion synthesis, HCS)은 합성반응열을 이용하기 때문에 낮은 온도와 짧은 시간 내에 합성이 이루어지는 에너지절약형 합성법이다. 또한 수소화연소합성법(HCS)을 이용한 Mg계 수소저장 합금 합성 시 원하는 화학적 조성비를 갖는 장점이 있다<sup>5,6)</sup>.

본 연구에서는 수소화연소합성법(HCS)을 통하여 Mg-xNi(x: 5, 13.5, 54.7wt.%) 합금을 제조하고 Mg<sub>2</sub>Ni와 Mg의 상분율에 따른 수소 반응특성(수소 저장밀도, kinetics)에 대하여 고찰하였다.

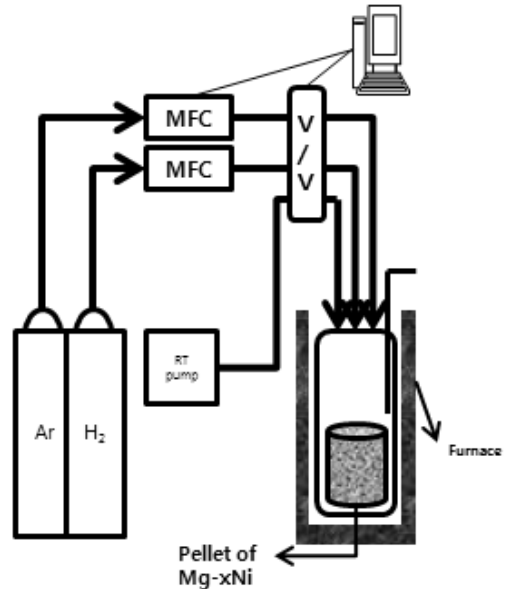


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

## 2. 실험 방법

### 2.1 Mg-xNi 합성

본 실험에서는 마그네슘(99.8mass.%, 40-70 $\mu$ m)과 니켈(alfa aesar 99.7mass.%, 38 $\mu$ m) 분말을 사용하였다. 마그네슘과 니켈을 조성비에 맞게 평량하고, 균일한 혼합을 위하여 아세톤을 넣고 ultrasonic에서 1 시간 이상 교반하였다. 혼합된 Mg-xNi(x= 5-54.7wt.%) 분말을 몰드(steel mold)에 장입한 후 일축방향으로 압축하여 Mg-xNi 펠렛(pellet)을 제조하였다.

Fig. 1의 수소화연소합성 장비 반응관에 펠렛을 장입한 후, 수소화연소합성 반응로에서 수소압력 3.0Mpa, 합성온도 823K(1.6 $^{\circ}$ C/min) 조건에서 적당 시간 유지 후 로냉하여 Mg-xNi 수소화물을 제조하였다.

### 2.2 합금 특성 및 수소반응 특성 평가

수소화연소합성을 통해 제조된 Mg-xNi 합금에 대하여 siverts type automatic 평가장치를 이용하여 수소 흡수-방출에 대한 kinetics 특성을 측정하

였다. XRD(X-ray diffraction, Rigaku [ Cu:K $\alpha$ , 5 $^{\circ}$  < 2 $\theta$  < 80 $^{\circ}$ ]) 분석으로 합성 후 Mg-xNi 합금의 상 분석을 실시하였고, SEM(scanning electron microscope, Jeol JSM, 6701F) 관찰을 통하여 Mg-xNi의 표면분석을 수행하였다. 또한 열분석기(differential scanning calorimeter, DSC)를 통해 heating/cooling시 수소 흡수-방출에 대한 거동을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 토의

순수 마그네슘의 경우 이론 저장용량은 높으나, 표면에 형성된 산화막과 벌크(bulk) 내 낮은 수소 확산 속도로 인하여 수소 흡수-방출 작동 온도가 높은 단점이 있다. 따라서 Mg계 금속수소화물의 수소 흡방출 특성 향상을 위해 Ni 과의 합금화(Mg-5, 13.5, 54.7wt.%Ni)를 통하여 Mg<sub>2</sub>Ni와  $\alpha$ -Mg상의 조성을 갖도록 함으로써 고용량의 수소저장과 수소 흡방출 특성의 향상을 갖도록 하였다. J.J. Reily 등에 의해 Mg-54.7wt.%Ni(Mg<sub>2</sub>Ni)의 경우 이론 수소 저장용량이 3.6wt.%로 순수 Mg 보다 용량은 낮다. Ni의 촉매 역할로 인하여 수소 흡방출 작동 온도

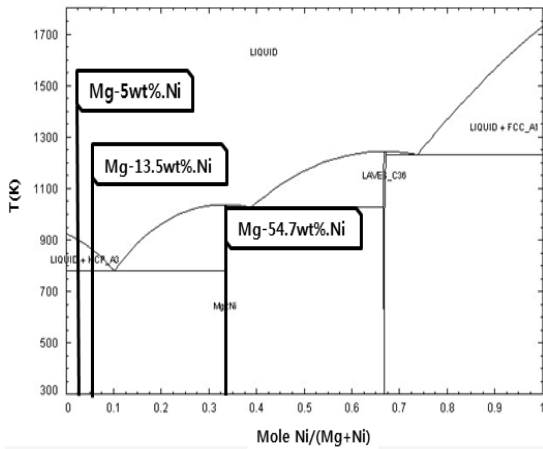


Fig. 2 Mg-Ni Phase diagram

가 낮아진다고 알려져 있다<sup>7,8)</sup>.

Fig. 2는 Mg-Ni의 이원계 상태도이며, Mg-xNi(x=5, 13.5, 54.7wt.%)의 상태도에서 각각의 위치를 표시한 것이다.

Fig. 3은 수소화연소합성법(HCS)을 통한 Mg-xNi(x=5-54.7wt.%) 합금의 XRD patterns 변화를 보여주고 있다. 모든 합금의 경우 두 개의 상으로 구성되어 있으며, 각각 Mg<sub>2</sub>Ni와 α-Mg 상임을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 연소합성법을 이용하여 낮은 온도와 짧은 시간의 조건에서도 Mg-xNi의 합성이

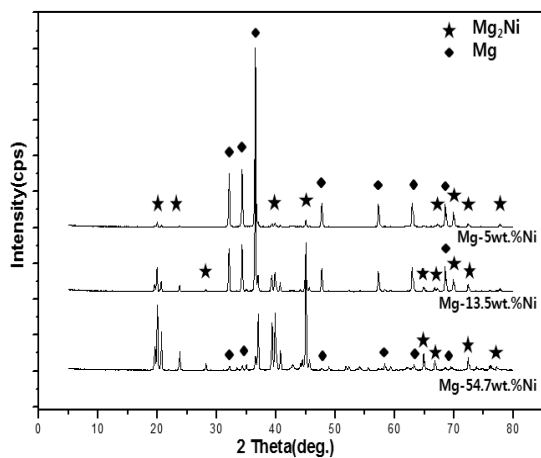
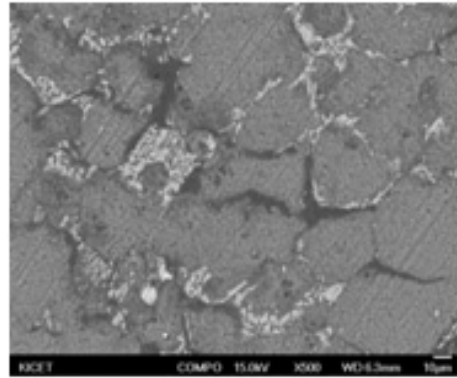
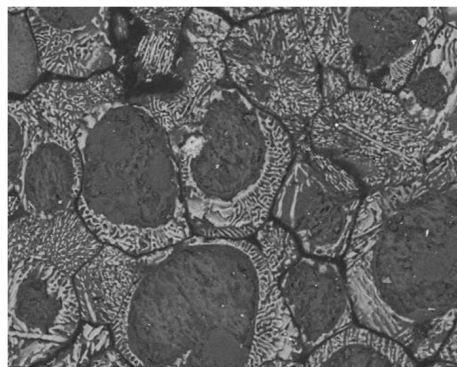


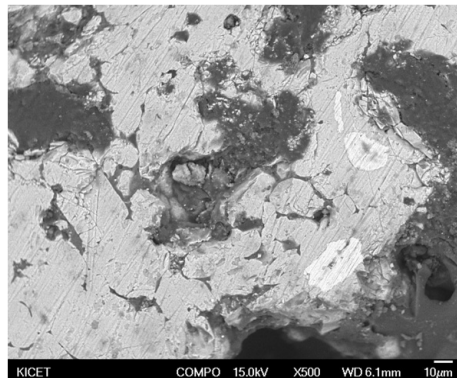
Fig. 3 XRD patterns of HCS Mg-xNi in hydriding combustion synthesis at 3.0 MPa H<sub>2</sub> pressure.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4 SEM images of HCS Mg-xNi alloys (x=5, 13.5, 54.7 wt.%).

효과적으로 이루어졌음을 알 수 있다. 또한, Ni 조성이 높아지면 Mg<sub>2</sub>Ni의 peak intensity가 높아지고, 반대로 Ni 조성이 낮아지면 Mg의 peak intensity가

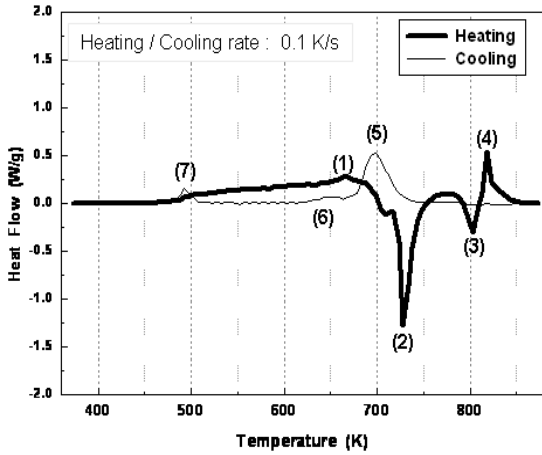


Fig. 5 DSC curves for HCS Mg-54.4wt.%Ni at 1.0 MPa H<sub>2</sub>.

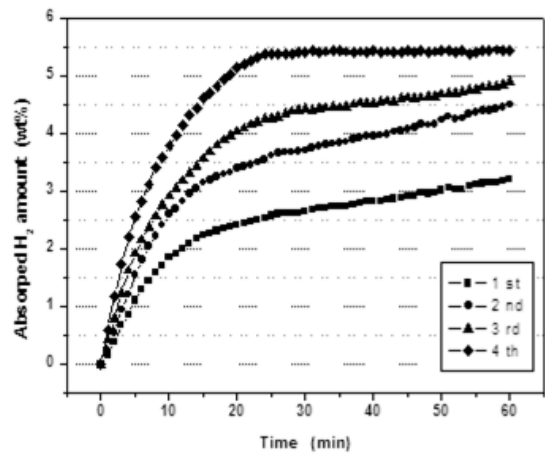


Fig. 6 Activation and hydriding behaviors of HCS Mg-13.5wt.%Ni (623K, 3.0 MPa H<sub>2</sub> pressure).

높아지는 것을 확인할 수 있다.

이러한 결과는 Fig. 2의 Mg-Ni의 상태도로부터 예측할 수 있는 결과이지만, Mg-54.7wt.%Ni(Mg<sub>2</sub>Ni)의 XRD 결과에서는 예상되었던 Mg<sub>2</sub>Ni 상 이외에 미량의 Mg peak가 확인되었다. 이러한 원인은 펠렛 제조시 혼합 공정의 문제 혹은 자전연소합성 공정(유지시간, 합성온도)에 기인한 것으로 판단되며, 향후 이에 대한 최적화 실험을 진행 할 예정이다.

Fig. 4는 수소화연소합성법으로 합성한 Mg-xNi에 대한 SEM 분석결과이다. Fig. 4(a)는 Mg-5wt.%Ni에 대한 SEM 사진이다. α-Mg 상(밝은 영역) 주변에 Mg<sub>2</sub>Ni 상(어두운 영역)이 고르게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. Fig. 4(b)에서는 Mg<sub>2</sub>Ni 상이

증가하면서 α-Mg 상을 둘러싸고 있는 형상을 확인할 수 있다. Fig. 3(c)는 Mg-54.7wt.%Ni 결과이며, XRD 결과에서 예측할 수 있었던 것처럼 Mg<sub>2</sub>Ni 상 이외에도 α-Mg 상이 관찰되고 있다.

Fig. 5는 수소화연소합성으로 제조한 Mg-54.7wt.%Ni 합금에 대한 1.0MPa H<sub>2</sub>의 조건에서 열분석(DSC) 결과이다. 여기서 heating /cooling rate 는 0.1K/s 이다. Heating/cooling 열분석 곡선에서 여러 개의 peak 들이 관찰되고 있으며, 각 peak에 대한 반응식을 기존 문헌을 토대로 정리하여 나타낸 것이 Table 1이다<sup>9)</sup>. Heating 곡선에서 peak 1과 2는 Mg의 수소화반응을 나타내면, peak 3, 4는 2Mg+Ni → Mg<sub>2</sub>Ni로 합성과정임을 확인하였다. Cooling 곡선에서 peak 6은 Mg<sub>2</sub>Ni+H<sub>2</sub> → Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> 변화하는 구간으로 Mg<sub>2</sub>Ni 상이 645-600K 영역에서 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>로 수소흡장 됨을 알 수 있다. 이로써 Mg<sub>2</sub>Ni의 합성 온도는 800-820K이고 합성 후 cooling 시 645-600K일 때 수소 흡장함을 확인하였다.

Table 1 Hydriding/Dehydriding reactions of HCS Mg-54.7wt.%Ni during heating & cooling

	Chemical equation	Temp. (K)
Heating	Mg + H <sub>2</sub> → MgH <sub>2</sub>	520-660
	MgH <sub>2</sub> → Mg + H <sub>2</sub>	675-700
	2Mg + Ni → Mg <sub>2</sub> Ni	800 (eutectic rxn.) 820
Cooling	Mg <sub>2</sub> Ni + 0.15H <sub>2</sub> → Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	720-680
	Mg <sub>2</sub> Ni + H <sub>2</sub> → Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	645-600
	Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub> (HT) → Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub> (LT)	510

Fig. 6은 623K, 3.0Mpa H<sub>2</sub>의 조건에서 수소화연소합성 Mg-13.5wt.%Ni의 activation과 수소흡장특성 특성을 보여 주고 있다. 결과에서 알 수 있는 것처럼 초기 활성화가동이 완료된 합금의 경우 10분 이내에 80% 이상의 수소흡장이 이루어짐을 알 수 있다. Yagi<sup>5)</sup>등 보고에 의하면 수소화연소합성을 이

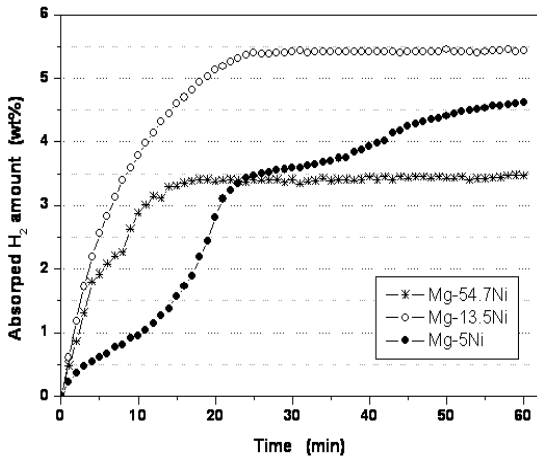


Fig. 7 Kinetics behaviors of the HCS/Mg-xNi (x=5-54.7wt.%) (623K, 3.0 MPa H<sub>2</sub> pressure).

용한 Mg계 수소저장합금은 합금내의 수많은 미세 결정구조(dislocation stacking fault 등) 형성을 통해 다양한 수소이동 가 존재함으로써 수소화 반응 특성이 향상되었다고 보고한 바 있다. 결과에서 활성화 완료 후 최대수소저장용량은 30 분 이내에 약 5.3wt.%로 측정되었는데, 합금설계로부터 계산된 이론 수소저장용량이 6.8wt.%임을 고려할 때, 합성 공정에 대한 최적화가 필요할 것으로 판단된다.

Fig. 7은 활성화 후 HCS Mg-xNi(x=5, 13.5, 54.7wt.%Ni) 합금의 수소흡장 특성을 보여주고 있다. 결과에서 알 수 있는 것처럼 1시간 이내 수소흡장특성에서는 Mg-13.5wt.%Ni가 가장 높은 수소흡장 용량을 보였으며, Mg-54.7wt.%(Mg<sub>2</sub>Ni)는 이론 용량(3.6wt.%)에 근접하는 수소흡장 용량(3.3wt.%)을 볼 수 있었다. 반면 Mg-5wt.%Ni 합금은 합금설계에서 가장 높은 수소저장용량이 기대되었지만, 수소화 반응 속도가 느려서 1 시간 이내에 최대 수소흡장 용량에 도달하지 못하는 것으로 관찰되었다.

따라서 Ni의 함량 증가는 Mg 상 감소를 통한 수소 저장용량의 감소를 가져오지만, Mg<sub>2</sub>Ni 상 분율이 증가되면서 수소화 반응 속도를 향상시키는 것을 알 수 있다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 수소화연소합성법(hydriding combustion synthesis, HCS)을 이용한 Mg-xNi의 합성과 Ni이 수소화 반응 특성에 미치는 영향을 실험하였다.

수소화연소합성을 통한 Mg-xNi(x=5, 13.5, 54.7 wt.%Ni)의 XRD patterns 분석결과로부터 모든 합금은 Mg<sub>2</sub>Ni와 α-Mg 상을 갖는 것으로 확인되었으며, peak intensity 변화와 SEM 분석을 통하여 Ni의 첨가량에 따른 Mg<sub>2</sub>Ni와 α-Mg의 상 분율 변화를 확인하였다. DSC 측정을 통한 Mg-54.7wt.%Ni 합금의 열적거동을 관찰하여 수소분위기에서 heating/cooling시 특정 온도 영역에서의 반응을 기준문헌을 참조하여 확인하였다.

HCS Mg-13.5wt.%Ni의 수소흡방출 측정 결과 4 cycles 이 후에 활성화거동이 완료되었으며, 약 30분 이내에 5.3wt.% 최대수소저장용량에 도달하는 것을 확인하였다. HCS Mg-xNi(x=5, 13.5, 54.7wt.%Ni)에 대한 수소 흡방출 측정결과 Ni의 함량 증가는 Mg 상 감소를 통한 수소저장용량의 감소를 가져오지만, Mg<sub>2</sub>Ni 상분율이 증가되면서 수소화 반응 속도를 향상시키는 것을 알 수 있다. 따라서 향후 합성 조건 최적화를 통한 Mg-13wt.%Ni의 용량을 향상시킬 수 있는 연구를 진행할 예정이다.

## 후 기

이 연구(논문)은 교육과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- 1) MyongYoup Song, Jean-Louis Bobet, and Bernard Darriet. "Improvement in hydrogen sorption properties of Mg by reactive mechanical grinding with CrO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>", J. Alloys and Comp. Vol. 340. Issues 1-2, 2002, pp. 256-262.
- 2) C.D. Yim, B.S. You, Y.S. Na, J.S. Bae "Hydriding properties of Mg-xNi alloys with different microstructures", Catal. Today Vol. 120 Issues1-2,

- 2007, pp. 276-280.
- 3) 임창동, 유봉선, 나영상, 배종수, “Ni 첨가량에 따른 중력주조 Mg-Ni 합금의 수소화 반응 특성의 변화”, 한국 수소 및 신에너지 학회지, Vol. 15, No. 3, 2004, pp. 250-256.
  - 4) 한지성, 김기원, 안인섭, 안효준 “볼밀링이 마그네슘-니켈 혼합분말의 수소화반응특성에 미치는 영향”, 한국 수소 및 신에너지 학회지, Vol. 9, No. 2, 1998, pp. 85-92.
  - 5) T. Akiyama, H. Isogai and J. Yagi, “Hydriding combustion synthesis for the production of hydrogen storage alloy”, J. Alloys and Compounds, Vol. 252, Issues 1-2, 1997, pp. L1-L4.
  - 6) L. Li, T. Akiyama and J. Yagi, “Effect of hydrogen pressure on the combustion synthesis of Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>”, Intermetallics, Vol. 7, Issues 2, 1999, pp. 201-205.
  - 7) L. Li, T. Akiyama, T. Kabutomori, K. Terao and J. Yagi, “Hydriding and dehydriding behavior of the product in hydriding combustion synthesis of Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>”, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 287, Issues 1-2, 1999, pp. 98-103.
  - 8) Shin-Ichi yamaura, Hyang-Yeon Kim, Hisamichi Kimura, Akihisa Inoue, Yoshiaki Arata : “Thermal stabilities and discharge capacities of melt-spun Mg-Ni based amorphous alloys”, J. Alloys and Compounds, Vol. 339, Issues 1-2, 2002, pp. 230-235.
  - 9) L. Li, I. Saita, T. Akiyama, “Intermediate product during the hydriding combustion synthesis of Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>”, Journal of Alloys and Compounds Vol. 384, Issues 1-2, 2004, pp. 157-164.