

## 부피법 자동장치를 이용한 $\text{LaNi}_5$ 수소화합물의 열분석 장치개발

한정섭<sup>1,†</sup> · 김선중<sup>2</sup>

<sup>1</sup>동아대학교 신소재화학공학부 신소재공학과, <sup>2</sup>미레에스아이(주)

### Thermal Analysis of $\text{LaNi}_5$ Hydride by Volumetric Method

JEONG-SEB HAN<sup>1,†</sup>, SUNJUNG KIM<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Material Science & Engineering, Dong-A University, 37 Nakdong-daero 550beon-gil, Saha-gu, Busan 49315, Korea

<sup>2</sup>MIRAE SI, 10 Cheomdanbencheo-ro 16beon-gil, Buk-gu, Gwangju 61009, Korea

†Corresponding author :  
jshan@dau.ac.kr

Received 23 January, 2018  
Revised 14 February, 2018  
Accepted 28 February, 2018

**Abstract >>** To apply Sievert's type apparatus to thermal analysis of hydrogen absorption materials, the dehydrogenation of  $\text{LaNi}_5$  system was investigated. As the initial wt% of hydrogen was increased from 0.44 to 1.24 wt%, the peak temperature of evolution rate shifted to higher temperature. However, with the initial wt% of hydrogen higher than 0.95 wt%, the peak temperature of evolution rate did not change. As the heating rate was increased, the peak temperature increased; the peak temperatures for heating rates 0.5, 1.0 and 1.5 K/min were 262.2, 264.1, and 265.9 K respectively. The Sievert's type automatic apparatus can be successively applied to the thermal analysis of  $\text{LaNi}_5$  hydride.

**Key words :**  $\text{LaNi}_5$ (란타넘 니켈), Thermal analysis(열분석), Volumetric method(부피법), Hydrogen storage material(수소저장물질), Decomposition(분해)

## 1. 서론

최근 수소저장합금은 아주 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 수소저장합금을 산업적으로 사용하기 위해서는 아직도 수소저장용량이 큰 합금을 개발할 필요가 있다. 일본의 New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) 에서 2020년까지 9 wt%의 수소저장 용량을 가진 합금을 개발하고자 하는 목표를 제시하였으나, 아직 부족현상 상태에 있다.

수소저장합금의 특성은 여러 가지 측정방법이 있지만, 주로 기존의 pressure-composition-temperature (P-C-T) 측정장비를 이용하여 P-C-T 곡선을 측정하여 기본적인 수소저장합금의 온도, 수소압력과 조성과의 관계를 알게 된다. 일정 부피 내의 압력 변화를 측정하는 장비는 일반적으로 Sievert's type 장치로 불려진다. 이 장치를 이용하여 일정온도에서 수소저장합금의 특성을 조사한다. 이 외에도 열분석 장치로써 TGA<sup>1,2</sup>, DSC<sup>3,4</sup>, TDS<sup>5,6</sup> 등이 있다. 그러나 이러한 장치들은 각각의 특성을 갖고 있으나 시료에

수소를 저장한 후, 공기 중에 시료를 노출시켜야 하는 단점을 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 Sievert's type 장치를 사용하여 수소를 저장한 후, 시료를 공기 중에 노출하지 않을 뿐만 아니라 TDS 장치처럼 열분석도 가능함을 보이기 위해서 수동과 자동 Sievert's type 장치를 사용하여 Mg<sup>7)</sup> 수소화합물을 열분석하여 연구 결과를 발표하였다. 그 결과, 수동과 자동장치의 차이가 없음을 확인하였고, 고온용 재료인 Mg, Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>8)</sup>, hydriding chemical vapor deposition (HCVD) MgH<sub>2</sub><sup>9)</sup>, Mg<sub>2</sub>Ni<sup>10)</sup>, Mg-13.5 wt% Ni 합금<sup>11)</sup>의 수소화합물 등 주로 고온용 수소저장합금의 특성을 개발된 장치를 이용하여 연구하였다. 그 결과, Sievert's type 장치를 사용한 열분석 방법이 수소저장합금의 특성을 조사하는 데 유용함을 확인하였다. 본 열분석 장치를 이용하여 수소화합물을 분해할 경우, 수소 방출속도가 최대가 되는 peak의 개수 등을 통하여 수소저장합금 내의 수소의 occupation site의 종류를 추정하는 것이 가능하였다. 그래서 저온용 수소저장합금에서도 이 장치를 이용하여 수소 저장 합금의 열분석이 가능한지를 조사하는 것이 본 연구의 목적이다. 저온용 합금의 수소화합물은 낮은 온도에서 분해하기 때문에 고온에서 사용되는 장치를 개조하여 저온 열분석이 가능한지를 조사하는 것이 본 실험의 목적이다.

그러므로 대표적인 저온용 수소저장합금인 LaNi<sub>5</sub> 합금으로 만든 LaNi<sub>5</sub> 수소화합물을 본 장치에 사용하여 열분석이 가능한지를 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 저온용 수소저장합금의 linear heating system

본 연구에서 사용된 재료는 Sigma-Aldrich 회사에서 구입한 LaNi<sub>5</sub>를 사용하였고 열분석 실험을 하기 전에 재료를 충분히 활성화시킨 후 실험을 행하였다.

실험에 사용된 P-C-T 장치는 고온용 수소저장합금의 특성을 조사하는 기본적인 장치에 저온에서 일정한 속도로 반응관을 가열하기 위해서 반응관 주위 시

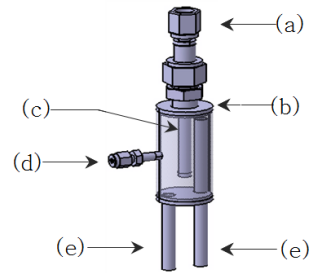


Fig. 1. A reaction vessel for a low temperature (a) connection port, (b) isothermal vessel, (c) sample tube, (d) RTD sensor connection port, (e) heat media outlet

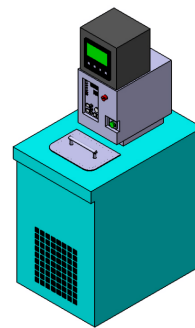


Fig. 2. Thermostatic circulator for constant heating rate

스템을 개조하였고, 그 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 2에는 가열/냉각 속도를 제어할 수 있는 저온용 순환항온기(Zeotech, RW-0525G, Korea)를 나타내었다.

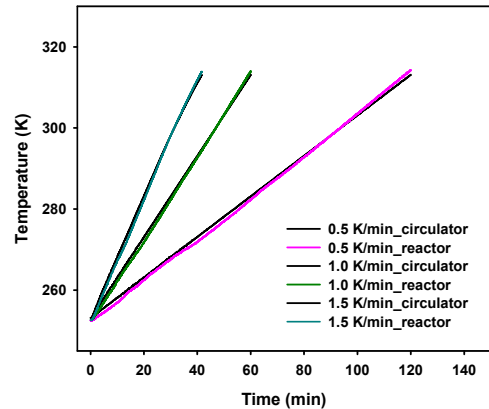
이를 통해 열매체가 항온용기 내부로 순환되도록 하여 반응관의 온도를 제어하였다. 항온용기 내부의 온도는 별도의 RTD 온도 센서를 장착하여 측정하였다. 저온용 순환용기는 -25°C-150°C까지 사용이 가능하지만, 가열/냉각 속도를 일정하게 제어할 수 없기 때문에, 좁은 범위 내에서 가열/냉각 속도를 정확히 제어하기 위해 별도의 온도제어기를 설치하였다. 이 온도제어기는 본장치의 본체와 연동하여 컴퓨터에서 자동으로 제어할 수 있도록 하였다. 저온용 열분석 실험을 위한 온도 범위는 -20°C -80°C로 설정하였다. 이 실험 온도 범위에 적합한 열매체는 사용 온도가 비슷한 자동차 부동액을 선택하였다. 순환항온조에서 항온용기로 열매체가 순



**Fig. 3.** Thermal Analysis apparatus for low temperature hydrogen storage alloy (a) main P-C-T apparatus, (b) thermostatic circulator for internal temperature control, (c) thermostatic circulator for reactor temperature control, (d) a reaction vessel for a low temperature, (e) RTD temperature sensor, (f) Inline filter, (g) reaction vessel for a low temperature

환할 때 열손실을 최소화하도록 이송라인에 단열재를 사용하였다. 이러한 실험장치 전체를 Fig. 3에 나타내었다.

수소저장을 위한 실험에서는 장치 내부, 반응관 그리고 주변 환경의 온도조절이 매우 중요하다. 온도에 대한 영향을 최소화하기 위해 순환향온조(b)를 이용하여 장치 본체(a)에 일정온도의 물을 순환시켜 장치 내부의 온도를 일정하게 유지하였다. 반응관 주위(d)의 온도 제어는 별도의 온도제어기를 설치한 순환향온조(c)를 이용하였다. 반응관(d)에는 실험 중 시료의 비산으로 인한 밸브와 압력센서 등이 설치되어 있는 시스템의 오염을 막기 위해 인라인 필터(f)를 설치하였다. 수소 흡수/방출을 위한 압력과 온도는 컴퓨터에서 자동으로 제어되도록 하였다. 분석에 필요한 온도, 압력 등 모든 데이터는 자동으로 컴퓨터에 저장하도록 프로그램하였다.



**Fig. 4.** Temperature change of the reactor and the thermostatic circulator by various heating rates

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 일정 가열속도에 따른 반응용기의 온도 변화

저온용 순환향온기를 일정 속도로 가열하였을 때 반응관의 온도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 장치 본체의 운전과 순환향온기를 컴퓨터에서 각각 독립적으로 제어를 한 결과이다. 시스템 내부 압력값의 변화가 있을 때 본체의 밸브들을 빠르게 조작하고 데이터 수집 또한 빠르게 하기 위해서였다. 순환향온기의 온도는 독립적으로 제어를 하기 때문에 컴퓨터에서 디지털 값으로 받아들이고, 반응용기의 온도는 장치 본체의 제어기의 아날로그 신호를 컴퓨터에서 받아들였다. Fig. 4에서 반응용기의 온도 변화는 순환 향온기의 온도와 조금 편차를 보이지만 좋은 직선성을 나타내고 있다. 즉 일정한 가열속도 임을 나타내고 있다.

반응용기와 순환 향온기의 약간의 온도 차이는 아날로그 신호를 디지털 값으로 변환하는 과정 중에 생기는 오차와 독립적인 제어 때문이라고 생각된다. 반응용기와 순환 향온기의 온도가 조금 편차를 보이지만 반응관의 온도가 직선성에 벗어나지 않으므로 열분석 실험을 하는 데 문제가 되지 않는 것을 알 수 있다.

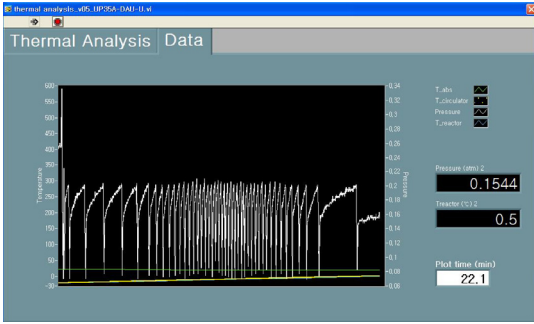


Fig. 5. Example of experimental data collection during thermal analysis

### 3.2 열분석을 위한 데이터 수집

LaNi<sub>5</sub> 시료에 수소가 흡수된 후, 일정 속도로 반응관이 가열될 때, 수소가 방출되는데 이때 여러 가지 데이터가 수집되는 모습의 예를 Fig. 5에 나타내었다. 293 K에서 수소를 흡수시킨 후, 반응용기의 온도를 253 K에서 333K까지 가열하면 수소가 방출된다. 수소가 방출될 때 시간, 온도와 압력의 변화를 Fig. 5에 나타낸 것이다. 모든 데이터는 미리 설정한 저장 간격으로 컴퓨터에 저장하게 된다. 일정한 속도로 가열될 때 반응용기의 온도 증가에 따라 수소 방출속도가 변하고 있는 것을 확인할 수 있다.

### 3.2 여러 가지 가열속도에 따른 LaNi<sub>5</sub> 수소화합물의 열분석 결과

LaNi<sub>5</sub>의 수소화합물을 0.5, 1.0, 1.5 K/min의 일정 속도로 가열하여 얻어진 데이터들을 Fig. 6-8에 나타내었다. 온도가 303 K에 도달하면 수소방출은 거의 완료되었음을 알 수 있다. 세 가지 가열속도 중 가장 빠른 1.5 K/min의 일정 속도로 가열하였을 경우, 즉 Fig. 8의 경우, 온도가 303 K 이상에서부터는 가열속도가 직선상에서 벗어났고 338 K부터는 온도가 일정하게 유지되었지만, 그림에서 알 수 있듯이 이러한 온도에서는 이미 더 이상 의미 있는 수소의 방출이 없기 때문에 실험 결과에 조금도 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

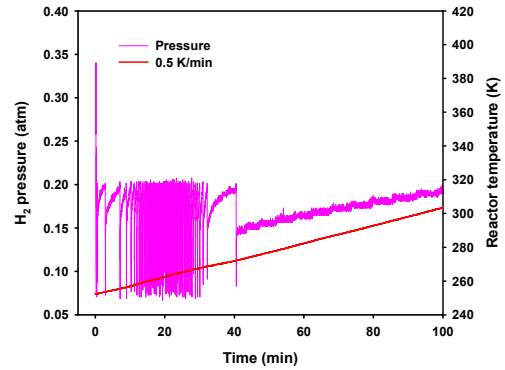


Fig. 6. Pressure change during thermal analysis of LaNi<sub>5</sub> hydride at a speed of 0.5 K/min

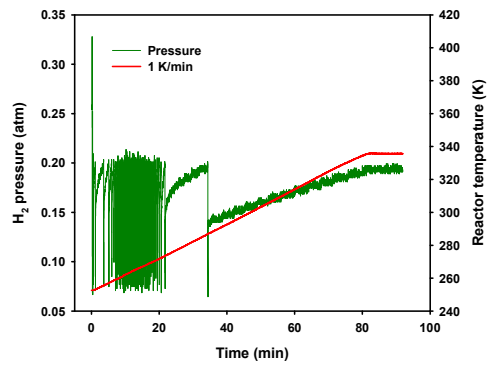


Fig. 7. Pressure change during thermal analysis of LaNi<sub>5</sub> hydride at a speed of 1.0 K/min

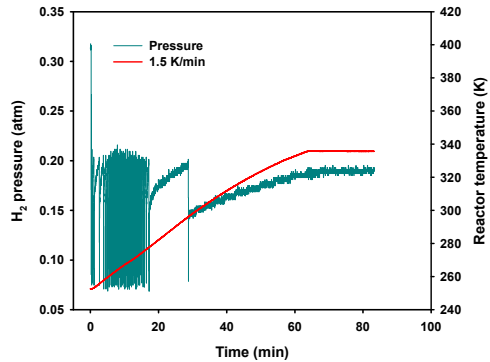


Fig. 8. Pressure change during thermal analysis of LaNi<sub>5</sub> hydride at a speed of 1.5 K/min

Fig. 6-8의 결과로부터 수소 방출속도로 환산하여 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 이때 결과 해석과 최대 방출속도를 보이는 온도를 잘 구분하기 위해

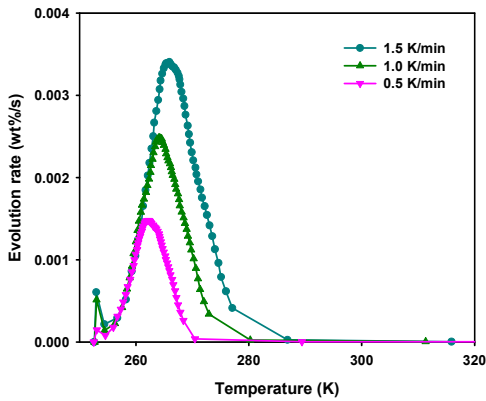


Fig. 9. Thermal desorption spectra of LaNi<sub>5</sub> hydride at various heating rates

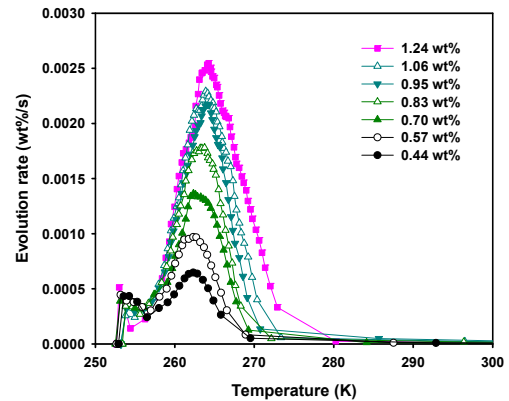


Fig. 10. Thermal desorption spectra of LaNi<sub>5</sub> hydride for various initial wt% hydride at a constant heating rate (1 K/min)

Table 1. Peak temperature of two peaks with various heating rate

Linear heating rate (K/min)	First peak temperature (K)	Second peak temperature (K)
0.5	253.1	262.5
1.0	253.0	264.1
1.5	253.0	265.9

Origin 소프트웨어의 Adjacent-averaging tool을 이용하여 데이터를 smoothing<sup>8)</sup>하였다.

Fig. 9의 결과에서 보이는 2개의 peak이 발생하는 온도를 Table 1에 나타내었다.

가열속도에 따라 수소 방출속도에 차이가 있음을 확인할 수 있다. 가열속도가 0.5, 1, 1.5 K/min인 경우, 첫 번째 peak 온도는 가열속도와 상관없이 253 K로 거의 고정되어 있고 또한, 방출량이 매우 적어서 특정 사이트에서 나오는 peak로 구분하기가 어려웠다. 특정 사이트에서 나오는 peak이라면 두 번째 peak처럼 가열속도가 빨라질수록 peak temperature가 함께 증가해야 하는데 증가하지 않았다.

그러므로 가열 초기에 흡착된 것이 방출되거나 다음 3.3절에서 설명한 것처럼 결합력이 매우 약한 occupation site에서 나온 것으로 추정된다. 앞선 연구자들이 LaNi<sub>5</sub>의 occupation site를 neutron scattering으로 조사한 결과<sup>12,13)</sup> 수소의 occupation site는 2종류 이상이라고 발표하였다. 그러나 LaNi<sub>5</sub> 수소화합

물은 오직 1개의 plateau pressure를 나타낸다. 그 이유는 각 site에 수소가 occupation할 경우 서로 비슷한 에너지를 나타내기 때문이라고 생각하였다. 이 때문에 열분석 시에도 뚜렷하게 다른 온도에서 peak이 나타나지는 않은 것으로 사료된다. 그러나 다음 연구에서는 더 낮은 온도에서 상온이상까지 가열할 수 있는 매개체를 찾아서 열분석을 행할 수 있다면, 첫 번째 peak의 현상을 더욱 분명하게 규명할 수 있을 것으로 생각된다. 두 번째 peak 온도는 가열속도가 0.5, 1, 1.5 K/min인 경우 667, 683, 690 K로 가열속도에 따라 증가되는 고온용 수소저장합금에서 나타나는 일반적인 현상과 동일함을 알 수 있었다.

### 3.3 초기 흡수량이 다른 LaNi<sub>5</sub> 수소화합물의 열분석 결과

초기 흡수량이 0.44-1.24 wt%인 LaNi<sub>5</sub> 수소화합물을 1.0 K/min의 가열속도로 253 K에서 333 K까지 가열하였을 때의 수소 방출속도를 Fig. 10에 나타내었다. 그리고 가열속도에 따른 peak의 온도를 Table 2에 나타내었다.

초기 흡수량이 0.44로 적은 경우에는 첫 번째 peak을 형성하는 수소량이 제법 많았으나, 초기 흡수량이 증가하면 첫 번째 peak를 형성하는 수소량은 매우 적어졌다. 이것은 첫 번째 peak를 형성하는 oc-

**Table 2.** Peak temperature of two peaks with various initial wt%

Content (wt%)	First peak temperature (K)	Second peak temperature (K)
0.44	253.5	262.3
0.57	253.9	262.5
0.7	254.1	262.8
0.83	253.8	263.7
0.95	253.9	264.1
1.06	253.8	264.1
1.24	253.0	264.1

cupation site의 결합에너지가 매우 적어서 두 번째 peak를 형성하는 occupation site에 수소가 많이 들어갈수록 첫 번째 peak를 형성하는 occupation site에 들어가기 어려워진 것으로 추정된다.

Table 2에서 알 수 있듯이, 같은 가열속도로 수소를 방출시켰지만, 수소흡수량이 많아지면 두 번째 peak temperature는 특정온도에서 형성되는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 고온용 Mg 계통의 합금에서도 동일하게 나타나는 현상이다. 즉 이 현상은 열분석으로 수소 방출을 시작하기 전에, 수소 흡수시에 형성된 고용체의 상( $\alpha$ )과 수소 화합물상( $\beta$ )의 morphology와 관련되어 있다고 생각된다.  $\alpha/\beta$  continuous interface boundary가 형성되기 전과 형성된 후의 방출로 설명된다. 이에 대한 자세한 설명은 참고문헌<sup>12,13)</sup>에 나타나 있다.

## 4. 결론

부피법을 이용한 고온용 P-C-T 측정장치를 개조하여 저온용 수소저장합금인 LaNi<sub>5</sub> 수소화합물을 열분석한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 개조된 P-C-T 측정장치를 이용하여 저온용 수소저장 합금을 열분석하는 데 사용할 수 있음을 알 수 있었다.

2) LaNi<sub>5</sub> 수소화합물을 열분석하여 나오는 첫 번째 peak의 원인은 분명하지 않으나, 초기 흡수량이 증가함에 따라 두 번째 peak 온도는 증가하다가 고정됨을 알 수 있었다. 그리고 충분히 흡수된 LaNi<sub>5</sub>

수소화합물을 0.5, 1, 1.5 K/min 의 속도로 가열하였을 때 두 번째 peak 온도는 667, 683, 690 K에서 형성됨을 알 수 있었다.

## 후 기

본 연구는 2011년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국 기초과학지원 연구원 국가연구시설 장비선진화 지원사업의 일환으로 수행되었다.

## References

1. M. Fichtner, J. Engel, O. Fuhr, O. Kircher, and O. Rubner, "Nanocrystalline aluminium hydrides for hydrogen storage", Mater Sci. Eng. B, Vol. 108, 2004, pp. 42-47.
2. M. Tanniru, H. Y. Tien, and F. Ebrahimi, "Study of the dehydrogenation behavior of magnesium hydride", Scr. Materialia, Vol. 63, No. 58, 2010, pp. 58-60.
3. W. N. Yang, C. X. Shang, and Z. X. Guo, "Site density effect of Ni particles on hydrogen desorption of MgH<sub>2</sub>", Int. J. Hydrogen, Eenergy, Vol. 35, 2010, pp. 4534-4552.
4. S. S. Liu, Y. Zhang, L. X. Sun, J. Zhang, J. N. Zhao, F. Xu, and F. L. Huang, "The dehydrogenation performance and reaction mechanisms of Li<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> with TiF<sub>3</sub> additive", Int. J. Hydrogen Energy Vol. 35, 2010, pp. 4554-4561.
5. V. D. Dobrovolsky, O. G. Ershova, Y. M. Solonin, R. A. Morozova, and E. M. Severyanina, "A study of the hydrogen sorption properties, thermal stability and the character of the chemical bonds of Ho and Lu Me-H hydrides through the use of thermodesorption and X-ray absorption spectroscopy", J. Alloys and Compounds, Vol. 490, 2010, pp. 68-73.
6. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, Y. M. Solonin, and O. Y. Khyzhun, "Hydrogen-sorption and thermodynamic characteristics of mechanically grinded TiH<sub>1.9</sub> as studied using thermal desorption spectroscopy", J. Alloys and Compounds, Vol. 509, 2011, pp. 128-133.
7. J. S. Han and K. D. Park, "Thermal Analysis of Mg Hydride by Sievert's Type Automatic Apparatus", Kor. J. Met. Mater. Vol. 48, No. 12, 2010, pp. 1123-1129.
8. J. S. Han, S. J. Kim, and D. I. Kim, "A Study of the Pressure-Composition-Temperature Curve of Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> by Sievert's Type Apparatus", Kor. J. Met. Mater., Vol. 53, No. 11, 2015, pp. 815-819.
9. K. D. Park and J. S. Han, "A study on thermal analysis of MgH<sub>2</sub> powder made by hydriding chemical vapor deposition method", Kor. J. Chem. Eng., Vol. 29, No. 10, 2012, pp.

- 1336-1340.
10. T. H. Hur, J. S. Han, J. H. Kim, and B. K. Kim, "Thermal Desorption of Hydrogen from  $Mg_2Ni$  Hydrogen Storage Materials", *J. Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 11, 2011, pp. 1-5.
  11. J. S. Han and K. D. Park, "Volumetric Thermal Analysis of Hydrogen Desorption from Mg-13.5 wt% Ni Hydride", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 26, No. 4, 2015, pp. 308-317.
  12. A. Percheron-Guégan, C. Lartigue, J. C. Achard, P. Germi, and F. Tasset, "Neutron and X-ray diffraction profile analyses and structure of  $LaNi_5$ ,  $LaNi_{5-x}Al_x$  and  $LaNi_{5-x}Mn_x$  intermetallics and their hydrides (deuterides)", *J. of the Less Common Metals*, Vol. 74, 1980, pp. 1-12.
  13. D. G. Westlake, "A geometric model for the stoichiometry and interstitial site occupancy in hydrides (deuterides) of  $LaNi_5$ ,  $LaNi_4Al$  and  $LaNi_4Mn$ ", *J. of the Less Common Metals*, Vol. 91, 1980, pp. 275-292.