

자전연소합성법으로 제조한 80wt% AB₂-15wt% Mg-5wt% Mm 금속수소화물의 cycling특성

허태홍*, 한정섭*[†]

*동아대학교 대학원 신소재공학과

Cycling Properties of 80wt% AB₂-15wt% Mg-5wt% Mm Metal Hydride made by Hydriding Combustion Synthesis

TAEHONG HUR*, JEONGSEB HAN*[†]

**Department of material science & engineering, Dong-A Univ.
Hadan-dong, Sahagu, Busan, 840, Korea*

ABSTRACT

The effect of cycling on the absorption and desorption characteristics of the 80 wt% AB₂-15 wt% Mg-5 wt% Mm system was investigated. The material was made by Hydrogen Combustion Synthesis. The cycling experiment was performed at 298 K, 30 atm for 15 min. During the reaction time, the amount of absorption was fully desorbed. After the full activation, the hydrogen storage capacity was 1.57 wt% and the capacity was maintained until 50 cycles. And the reaction rate does not change with an increase in the number of cycles. This material has good durability and reversible feature.

KEY WORDS : Metal hydride(금속수소화물), Misch metal(Mm, 미쉬메탈), Hydrogen storage(수소저장), Hydriding combustion synthesis(자전연소합성법), Activation(활성화), P-C-T curve(압력·조성 등온선), Cycling(내구성)

1. 서 론

금속수소화물이 실질적으로 사용되기 위해서는 단위 무게당 또는 단위 부피당 수소의 흡수량이 많거나 수소화 반응속도가 빨라야 한다. 또 상온에서 안정하며 적당한 평형 분해압을 가지며 불순물의 영향을 적게 받고, 합금의 제조비용이 저렴해야 한다. 그리고 수소 흡·방출 횟수의 반복에 따라 내구

성에 저하가 없어야 한다.

수소 흡·방출 횟수의 반복에 따라 내구성 변화는 수소저장재료들의 종류마다 그 특성들이 매우 다르다. 일반적으로 수소저장합금들은 수소흡수, 방출 거동을 반복하게 되면 반복이 계속됨에 따라 재료자체의 수소화 반응 특성이 약화된다. 이 현상을 퇴화현상이라 한다. 내구성의 저하가 생기면 재료자체의 특성이 우수하더라도, 실용적이지 않다. 그러므로 새로 제조된 합금은 반드시 수소 흡·방출 거동을 반복할 때 나타나는 현상을 조사해야 한다.

[†]Corresponding author : jshan@dau.ac.kr

[접수일 : 2011.8.22 수정일 : 2011.9.16 게재확정일 : 2011.10.21]

Zr을 기반으로 한 많은 합금은 일반식 AB₂ 또는 A₂B형 합금으로 분류된다. A는 Zr, Ti, B는 Ni, V, Mn, Cr 등으로 구성된다. ZrM₂계 합금(M:V, Cr, Mn, Fe, Co, Mo)의 수소저장량은 ZrV₂ > ZrCr₂ > ZrMn₂ > ZrMo₂ > ZrFe₂ > ZrCo₂의 순서이다. 활성화 화학한 ZrV₂, ZrCr₂, ZrMn₂는 실온에서 빠르게 수소와 반응하여 ZrV₂H_{4.8}(2wt%), ZrCr₂H_{3.8}(1.7wt%), ZrMn₂H_{3.46}(1.7wt%)라는 수소화물을 생성한다¹⁾. 특히, Zr계 AB₂ 합금의 경우 빠른 반응속도, 상온에서의 흡·방출 가능²⁻⁴⁾, 활성화의 용이 그리고 히스테리시스가 작은 점이 장점이나, 저장량은 약 1.0 - 2.0 wt%로써 매우 작다. 또한 AB₅계 수소저장합금에 비해서 수소저장량이 높고 제조비용이 저렴하나, 상대적으로 활성화속도가 느리고 내구성이 좋지 못하다⁵⁾.

마그네슘(Mg)은 7.6wt%의 가장 많은 수소를 저장할 수 있고, 비용도 저렴한 재료이지만 높은 반응 온도, 느린 반응속도가 단점이다.

미쉬메탈(Mm, Misch metal)의 경우 AB, AB₂ 와 AB₅ 합금에 첨가 하면 수소저장량, 반응속도와 활성화 같은 수소저장특성을 개선할 수 있다⁶⁻⁸⁾. 특히, FeTi_{1+x}에 4.5wt% Mm을 첨가 하여 수소흡수의 반응속도를 증진 시킬 수 있다고 보고하였다⁶⁾. Zr_{0.93}Mm_{0.07} (Cr_{0.8}Mo_{0.2})의 경우 수소저장량은 1.8wt%이며, 반응속도가 향상되었다⁷⁾. 또한 Mm을 Mg와 합금 할 경우 Mg의 내구성을 증진 시킬 수 있다⁹⁾.

기존의 합금방법으로는 아크용해법과 진공유도 용해법과 같은 잉고트 공정이 있다. Mg이 함께 합금되는 경우 기존의 방법으로 합금할 경우 Mg의 증발현상 때문에 정확한 화학조성을 조절하기 어렵다. 이를 해결하기 위해 자전연소합성법(hydriding combustion synthesis)을 도입 하였다¹⁰⁻¹²⁾. 자전연소합성법은 Mg의 녹는점 보다 낮은 온도인 550℃에서 합성되고 이때 Mg에 의해 발생한 높은 발열 반응으로 인해 합금화 된다. 이를 통해 Mg의 증발 현상 감소, 짧은시간, 적은 에너지소모, 고순도의 재료를 동시에 생산등 여러 잠재력을 가지고 있다.

본 연구에 앞서 자전연소합성법(hydriding combustion synthesis)을 통해 합금된 80wt% AB₂-Mg 20wt% 재료를 실험하였다¹³⁾. 실험 결과, Mg를 합금하지

않은 AB₂ 보다 반응속도 및 저장량이 개선되지 않아 수소저장량을 개선하고, 반응속도 및 내구성을 증진 시키기 위해 5wt% Mm을 첨가하였다⁶⁻⁹⁾. 그 결과 반응속도와 수소저장량이 개선되었으며, 이 재료인 자전연소합성법(hydriding combustion synthesis)에 의해 제조된 80wt% AB₂-15wt% Mg-5wt% Mm의 내구성을 수소 흡·방출 cycling을 통해 조사하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 재료 합성

재료합성에 사용된 재료는 상업적으로 시판되고 있는 Mg 분말(입자크기:75μm, 순도:99.98%, Hananics.co.), 진공유도용해법에 의해 제조된 Zr_{0.55} Ti_{0.45} V_{0.54} Mn_{0.24} Ni_{0.88} Co_{0.16} Cr_{0.16} 조성의 Zr계 AB₂ 합금 분말(입자크기:35μm)과 La-rich misch metal 5wt%와 Mg 15wt%을 용해하여 제조된 합금을 분쇄한 분말(입자크기:35μm 이하)이 본 연구에서 사용되었다. 시편 제조 방법은 자전연소합성법(Hydriding Combustion Synthesis)을 이용하였다. 자전연소합성법(HCS)의 공정은 다음과 같다.

Zr계 AB₂ 합금과 5wt% melted La-rich misch metal Mg을 무게비 80:20으로 약 1시간 아세톤에서 초음파 호모지나이저로 균질화 처리를 한다. 이후, 상온에서 1시간이상 공기중에서 완전히 건조시킨다. 이 두 재료들을 펠릿으로 형성하기 위해 단축 압축 프레스를 이용하여 1.5톤의 압력으로 3분 동안 압축한다. 펠릿이 형성되면 반응기에 넣고, 수소 30atm을 가하고 온도는 10℃/min의 가열속도로 550℃까지 가열 한다. 그 온도에서 1시간 유지한 뒤 온도를 상온으로 내리고 1시간 동안 진공처리 한다. 이는 자전연소합성법 공정 동안 상온부근에서 Zr계 AB₂합금에 흡수되어있는 수소를 방출하기 위한 것 이다. 그리고 공정 동안 550℃로 승온했을 시 Mg에 흡수되어 있는 수소를 방출하기 위해 약 400℃로 다시 가열 후 1시간 진공처리 한다. 이를 통해 재료에 흡수되어 있는 수소를 모두 제거 한 후 온도를 상온으로 내림으로써 모든 재료 제조공정을 마치게 된다.

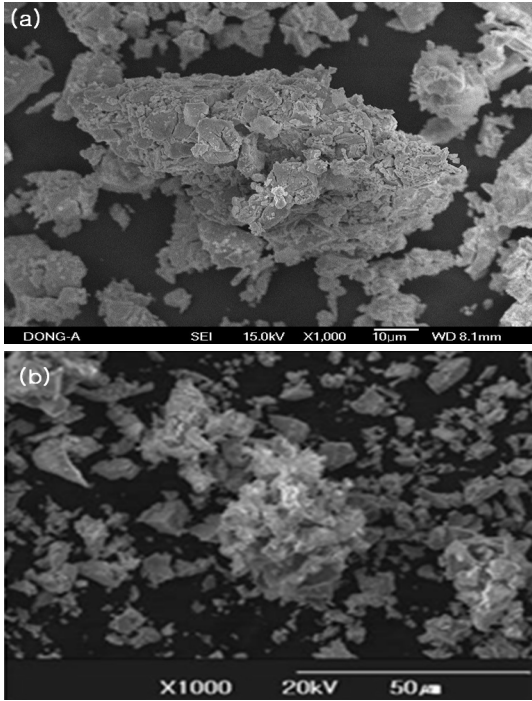


Fig. 1 The SEM images of (a) before cycling of HCS80wt% AB₂-15wt% Mg-5wt% Mm (b) after 50cycling of HCS 80wt% AB₂-15wt% Mg-5wt% Mm

2.2 활성화 및 수소 흡·방출 cycling 실험

제조된 재료를 298K에서 20atm의 수소(순도 99.999%)를 가하여 활성화처리를 하였다. 활성화 이후 온도는 298K, 압력은 수소 30atm을 가하고, 수소 흡수를 15분 동안 한 후 15분 동안 방출하였다. 각각 한번의 수소 흡·방출을 1회로 하여 이를 50회 반복하여 수소 흡·방출 cycling 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 HCS(자전연소합성법) 80wt% AB₂-15wt% Mg-5wt% Mm (Misch metal)의 조직

Fig. 1(a)는 자전연소합성법(HCS)으로 제조된 80wt% AB₂-15wt% Mg-5wt% Mm(misch metal)의 재료합성 후의 입자 모습을 나타내었다. 입자 크기는 약 80μm

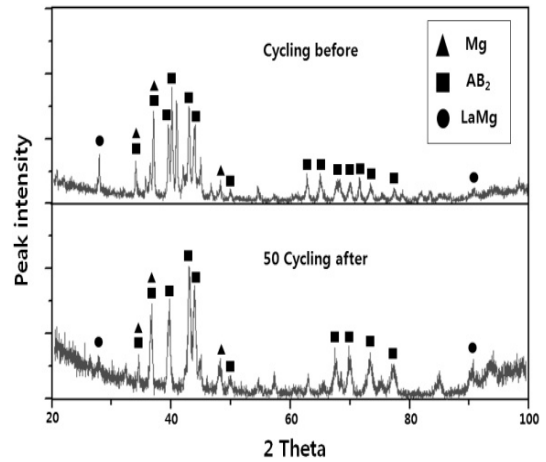


Fig. 2 XRD patterns of HCS 80wt% AB₂-15wt% Mg-5wt% Mm

~10μm로써 대체적으로 불균일하다. 입자크기는 수소 흡수에 많은 영향을 미치기 때문에, 입자 크기가 작을수록 수소흡수를 더욱 빠르게 촉진시킨다.

그 이유는 입자크기가 작을수록 표면적의 반응이 빠르고, 수소의 확산길이 짧아지기 때문이다¹⁴⁻¹⁶. Fig. 1(b)에 나타난 50회 수소 흡·방출 cycling 후의 SEM 사진을 조사한 결과 입자크기는 대체적으로 29μm~10μm로 작아졌음을 확인 할 수 있다. 이는 반복적인 수소 흡·방출을 함으로써 수소에 의해 입자의 균열이나 파괴로 인해 입자크기가 작아졌다고 볼 수 있다.

Fig. 2에 80wt% AB₂-15wt% Mg-5wt% Mm재료의 50회 수소 흡·방출 cycling 전과 후의 XRD 결과를 나타내었다.

Fig. 2의 결과에서 피크의 강도를 보면 AB₂가 대부분이고, 미량의 LaMg도 형성되었음을 확인 할 수 있다. 50회의 수소 흡·방출 cycling 실험 전의 경우는 피크의 모습이 좁고 날카로운 반면 실험 후는 피크의 넓이가 다소 넓은 것을 확인 할 수 있다. 이를 통해 수소 흡·방출 cycling 실험 후는 cycling 실험 전보다 약간 결정성이 약화되었음을 알 수 있다.

3.2 HCS 80wt% AB₂-15wt% Mg-5wt% Mm의 cycling 특성

Fig. 3에서 수소 흡수 5회 까지는 활성화단계이며, 6회 부터 50회 까지는 흡수시의 수소저장 능력을 나타내

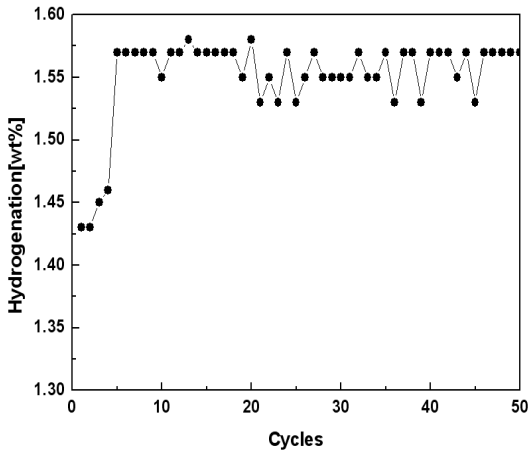


Fig. 3 Absorption cycling of HCS 80wt% AB₂-1 5wt%Mg - 5wt% Mm at 298K and 30atm

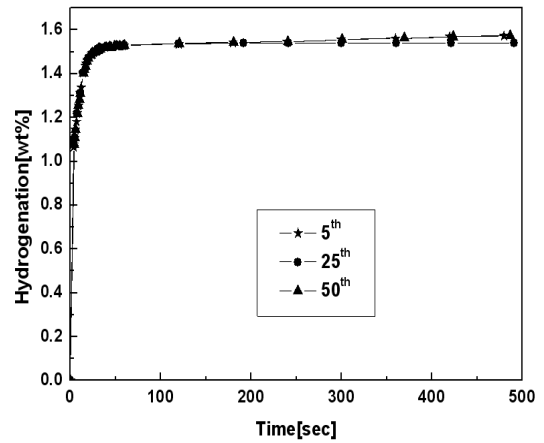


Fig. 4 Absorption reaction of HCS 80wt% AB₂-1 5wt% Mg-5wt% Mm at 5th, 25th, 50th cycles at 298K and 30atm

고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 초기 활성화 과정은 5회 만에 완료되었다. 일반적으로 수소 흡·방출 cycling이 진행됨으로써 수소저장 능력이 감소되어 수소 저장량이 퇴화될 수 있다. 또는 다른 원인으로 인해 수소저장 능력은 변화가 없으나 수소흡수 반응속도가 단순히 느려질 경우가 있을 수 있다. 그러나 본 실험 재료의 경우, 활성화 후에는 50회의 실험 동안에 수소저장량은 약 1.57wt%로 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다. 이는 비가역상의 분리가 일어나지 않아, 재료가 비교적 안정함을 알 수 있다¹⁷⁾. Fig. 4에 5회, 25회, 50회 때의 수소 흡수속도를 비교하여 나타내었다.

수소흡수 시 30atm에서 약 30초 이내에 1.57wt%에 도달 하는 것을 확인 할 수 있다. 5회, 25회 및 50회 모두 비슷한 흡수속도를 보이고 있으며, 앞서 언급하였듯이 cycling으로 인해 수소저장량이나 반응속도에 변화가 생길 수 있으나 이 재료는 수소저장량 뿐만 아니라 반응속도 또한 변화가 없음을 알 수 있다. Fig. 5에 HCS 80wt% AB₂-15wt% Mg-5wt% Mm재료의 수소 방출 cycling동안 수소방출능력을 나타내었다.

5 째의 방출에서 0.02wt% 정도 방출량이 흡수량과 다소 차이가 있으나, 50회의 cycling 실험까지 흡수된 수소량 만큼 모두 방출되는 것을 알 수 있으며, 대부분 1.57wt%를 유지하고 있음을 알 수 있다. Fig. 6에 수소

흡·방출 5회, 25회 그리고 50회 때의 수소방출 속도를 나타내었다.

5회, 25회 그리고 50회 모두 같은 속도로 수소가 방출 되고 있으며, 약 200초 내에 흡수된 모든 양이 방출 되는 것을 볼 수 있다. 5회, 25회 그리고 50회에서 방출 양은 1.55wt%, 1.57wt%로써 흡수된 양과 거의 동일함을 알 수 있다.

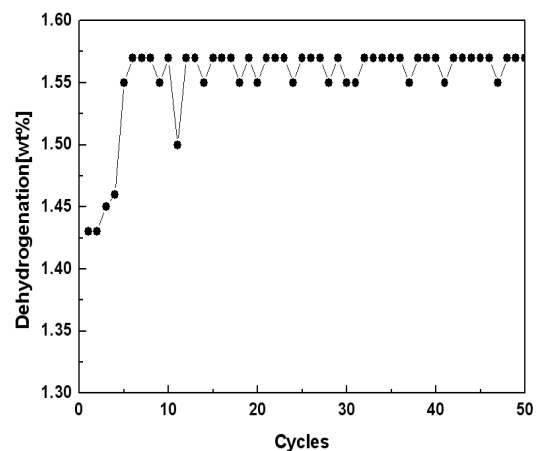


Fig. 5 Desorption cycling of HCS 80wt% AB₂-1 5wt% Mg-5wt% Mm at 298K

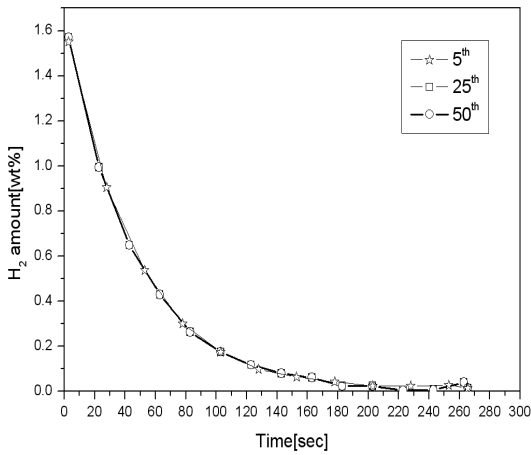


Fig. 6 Desorption kinetic curves of HCS 80wt% AB₂-15wt% Mg-5wt% Mm at 5th, 25th, 50th, respectively

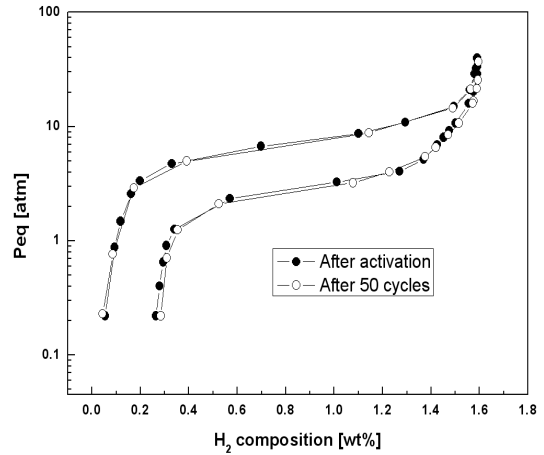


Fig. 7 PCT curves of HCS 80wt% AB₂-15wt% Mg-5wt% Mm about after activation and 50 cycles at 298K

3.3 HCS 80wt% AB₂-15wt% Mg-5wt% Mm의 cycling 전·후의 P-C-T (Pressur e-Composition Isothermal)특성

Fig. 7에 활성화 처리 후와 50회 수소 흡·방출 cycling 실험 후의 HCS 80wt% AB₂-15wt% Mg-5wt% Mm 재료의 압력·조성 등온선을 나타내었다.

이 재료의 수소저장량은 약 1.57wt%이고, 50회의 수소 흡·방출 cycling 실험 전과 후의 PCT 곡선의 모습에 큰 차이는 없음을 알 수 있다. 앞서 언급하였듯이 비가역상의 분리가 일어나지 않아 50회의 수소 흡·방출 실험 후에도 저장량의 감소는 일어나지 않은 것을 재확인 할 수 있었다.

수소흡수 평형 압력은 wt%를 기준으로 보았을 때 약간의 경사가 있지만 약 8atm이며, 수소방출 평형 압력은 3atm이다. 평형압력 구간이 다소 기울어져 있는 것을 확인할 수 있는데, 이는 합금의 편석에 의해 합금 결정의 불균일성이 요인이다.

히스테리시스의 원인은 수소화 동안 단위격자의 부피 팽창과 관계한다. 두 가지 공존하는 상들 사이에 단위격자 부피의 차이가 클수록 히스테리시스도 큰데 이는 주된 합금의 수소화에 따른 금속격자의 팽창에 의해 격자 간 응력에 관계하고 있다. 즉, 두 가지 공존하는

상들의 격자 상수차이가 커짐에 따라 변형이 증가 한다¹⁸⁾. 히스테리시스는 비가역적인 에너지의 손실에 기인하고 있다고 할 수 있다¹⁹⁾. 그래서 본 재료의 히스테리시스는 히스테리시스 인자(Hysteresis factor)에 의해 좀 더 정확하게 얻을 수 있다¹⁴⁾.

$$\text{Hysteresis factor} = \ln \frac{P_{e,a}}{P_{e,d}} \quad (1)$$

$P_{e,a}$ 와 $P_{e,d}$ 는 각각 수소 량에 일치하는 수소 흡수 평형 압력과 수소 방출 평형 압력을 나타낸다. 본 재료의 cycling 전, 후 $P_{e,a}$ 와 $P_{e,d}$ 는 변화가 없으므로 히스테리시스 인자의 값은 0.98로써 같다. 이는 이미 활성화 이후에 격자 간 부피의 팽창이 완료되었고, 수소 흡·방출 cycling 후에도 더 이상 격자간 팽창이 되지 않음을 알 수 있다.

4. 결 론

80wt% AB₂-15wt% Mg-5wt% Mm 재료를 자전연소합성법(HCS)을 통해 제조하여 50회의 수소 흡·방출 실험을 행한 결과는 다음과 같다.

SEM관찰 결과, 재료 합성 후와 50회의 수소 흡·방

출후의 재료의 미세구조는 대체적으로 불균일한 입자 크기를 보이고 있었으며, 일부 입자크기는 cycling 후 좀 더 작아졌음을 확인할 수 있었다. 결정구조변화를 관찰하기 위해 XRD를 분석한 결과 50회의 수소 흡·방출 실험 후는 실험 전과 비교해서 결정성이 약간 약화되는 것이 관찰 되었다.

50회의 흡·방출동안 수소 흡·방출 속도는 각각 40초와 200초 내에 완료 되었으며, 저장량은 약 1.57wt%로 유지 되었다. 압력·조성 등온선(PCT)의 결과, 이 재료의 저장량은 cycling 전·후 모두 1.57wt%로써 변화가 없었으며 흡·방출 평형압력은 각각 8atm과 3atm 이었다. 또한 히스테리시스 인자의 값이 cycling 전·후 차이가 없었다. 50회의 수소 흡·방출 실험 에도 퇴화되지 않고 저장량을 계속 유지 하는 것을 볼 때 본 재료는 cycling면에서 양호하다는 것을 알 수 있었다.

후 기

이 논문은 동아대학교 교내 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- 1) D. G. Ivey, R. I. Chittim, K. J. Chittim, D.O. Northwood, "Metal hydrides for energy storage", J. Material for Energy System, Vol. 3, 1981, p. 3.
- 2) M. Pozzo, D. Alfe, "Hydrogen dissociation and diffusion on transition metal (1/4Ti, Zr, V, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag)-doped Mg(0001) surfaces", Int. J. Hydrogen Energ., Vol. 34, 2009, p. 1922.
- 3) A. Zaluska, L. Zaluski, Strom-Olsen JO, "Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage", J. Alloys Compds., Vol. 228, 1999, p. 217.
- 4) M. Dornheim, S. Doppiu, G. Barkhordarian, U. Boesenberg, T. Klassen, O. Gutfleisch, "Hydrogen storage in magnesium based hydrides and hydride composite", Script Materialia, Vol. 56, 2007, p. 841.

- 5) S. J. Choi, J. S. Shim, S. U. Oh, H. Noh, J. Choi, C. Y. Seo, C. N. Park, "Electrochemical properties of the AB₂-type metal hydride electrode prepared by ball milling", J. of the Korean Hydrogen Energy Society, Vol. 8, 1997, p. 181.
- 6) B. K. Singh, A. K. Singh and O. N. Srivastava, "Improved hydrogen sorption characteristics in Fe Ti_{1+x} Mm material", Int. J. Hydrogen Energ., Vol. 21, 1996, p. 111.
- 7) B. K. Singh, A. K. Singh, M. A. Imam, and O. N. Srivastava, "Studies on the synthesis, characterization and hydrogenation behaviour of new Zr_{1-x}Mm_x(Cr_{0.8}Mo_{0.2})₂ AB₂-type hydrogen storage materials", J. Alloy. Compd., Vol. 354, 2003, p. 315.
- 8) A. Singh, B. K. Singh, D. J. Davidson, O. N. Srivastava, "Studies on Improvement of hydrogen storage capacity of AB₅ type : MmNi_{4.6}Fe_{0.4} alloy", Int. J. Hydrogen Energ., Vol. 29, 2004, p. 1151.
- 9) T. Sakai, T. Hazama, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato, H. J. Ishikawa, "Rare earth based alloy electrodes for a nickel metal hydride battery", J. Less-Common Met., Vol. 172, 1991, p. 1175.
- 10) L. Li, T. Akiyama, J. Yagi, "Activation behaviors of Mg₂NiH₄ at different hydrogen pressures in hydriding combustion synthesis", Int. J. Hydrogen Energ., Vol. 26, 2001, p. 1035.
- 11) D. Liu, Y. Zhu, L. Li, "Crystal defect analysis and surface characteristics of Mg₂NiH₄ produced by hydriding combustion synthesis", Int. J. Hydrogen Energ., Vol. 32, 2007, p. 2417.
- 12) R. Wakabayashi, S. Sasaki, I. Saita, M. Sato, H. Uesugi, T. Akiyama, "Self-ignition combustion synthesis of TiFe in hydrogen atmosphere", J. Alloys Compds., Vol. 480, 2009, p. 592.
- 13) T. H. Hur, J. S. Han, J. H. Kim, "Hydrogen storage properties of Zr-based AB_{2-x}M_x metal hydrides made by HCS", Kor. J. Met. Mater.,

Submission is scheduled.

- 14) ZG. Huang, ZP. Guo, A. Calka, D. Wexler, C. Lukey, HK. Liu, "Effects of iron oxide (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) on hydrogen storage properties of Mg-based composites", *J. Alloys Compds.*, Vol. 422, 2006, p. 299.
- 15) M. Dornheim, N. Eigen, G. Barkhordarian, "Tailoring Hydrogen Storage Materials Towards Application", *Mater.*, Vol. 8, 2006, p. 377.
- 16) TR. Jensen, A. Andreasen, T. Vegge, JW. Andreasen, K. Stahl, "Dehydrogenation kinetics of pure and nickel-doped magnesium hydride investigated by in situ time-resolved powder X-ray diffraction", *Int. J. Hydrogen Energ.*, Vol. 31, 2006, p. 2052.
- 17) A. Suzuki, N. Nishimiya, S. Ono, "Thermodynamic properties of $\text{Zr}(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})_2\text{-H}_2$ systems", *J. Less common Met.*, Vol. 89, 1983, p. 263.
- 18) M. T. Hagström, S. N. Klyamkin, P. D. Lunda, "Effect of substitution on hysteresis in some high-pressure AB_2 and AB_5 metal hydrides", *J. Alloys Compds.*, Vol. 293, 1999, p. 67.
- 19) H. K. Birnbaum, M. L. Grossbeck, M. Amano, "Hydride precipitation in Nb and some properties of NbH ", *J. Less-Common Met.*, Vol. 49, 1976, p. 357.