

수소저장합금의 마이크로캡슐화

김대룡·김용철·김동욱
경북대학교 공과대학 금속공학과

Microencapsulation of Hydrogen Storage Alloys

Dai Ryong Kim, Yong Cheol Kim, Dong Uk Keum

Department of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, Taegu, 702-701

Abstract Although it has been well known that many metal hydrides are promising to use for hydrogen storage and other applications, some difficulties still remain. Metal hydrides, particularly in powder form, have very poor thermal conductivity. The hydrogen storage alloys degrade intrinsically or extrinsically during repeated hydriding and dehydriding. Elimination of these problems is very important in the practical applications.

In order to prevent degradation and to improve the thermal conductivity, the hydrogen storage characteristics of rare-earth type alloy encapsulated with Cu or Ni by means of chemical plating have been investigated. No changes has occurred in hydrogen absorption capacity and equilibrium pressure even though the alloy powder is microencapsulated. The first hydrogen absorption rate of the alloy encapsulated increased considerably comparing to unencapsulated sample. In the case of encapsulating the fine powder ($>10\mu\text{m}$) and subsequent compacting by 8ton/cm², shape of compact is maintained regardless of hydriding and dehydriding. The degree of degradation of the alloy caused by impurity gas of CO or O₂ was decreased prominently by encapsulation.

1. 서론

수소저장합금은 수소 흡수시에 체적이 팽창하고 수소 방출시에 수축되므로, 수소의 흡수·방출반응을 반복하면 쉽게 미분화되는 결점을 가지고 있다. 이 미분화 현상은 수소화 반응속도를 결정하는 열전달특성의 악화, 수소의 통기도 감소, 합금 이용장치에서 밸브 및 필터의 성능감소 등 많은 문제점을 야기시킨다. 이 때문에 빠른 열의 출입이 필요한 heat pump 등에는 특히 이 미분화대책과 열전도도 개선이 필요하다. 또 미분화된 합금은 사용수소가스 중에 포함된 불순물가스에 의해서 퇴화되기 쉬우므로 이 대책도 필요하다.

이를 위한 연구로서 합금의 개량에 의한 미분화억제 방법, 합금층 내부를 교반하는 방법¹⁾, 합금층 중에 Al 또는 Cu의 fin을 삽입하는 방법, Al 또는

Cu의 多孔質材 중에 합금 분말을 충전하는 방법²⁾, 합금 분말과 binder(Cu 또는 Al 등의 분말)를 혼합하여 고온압축 또는 소결에 의하여 固形化하는 방법³⁻⁶⁾, 합금 분말의 마이크로캡슐화⁷⁻¹²⁾ 등이 검토되었다. 이중 수소저장합금 분말의 표면에 전연성이 풍부하고, 수소투과력이 크며, 열전달특성이 좋은 금속을 박막으로 피복하므로써 수소저장합금 분말을 소위 캡슐화하여 사용하는 방법은 수소저장합금의 특성을 거의 해치지 않고, 분말층의 열전도도를 크게 개선할 수 있다는 장점이 있기 때문에 매우 유력한 방법으로 등장하고 있다. 피복법^{9,10)}으로는 여러가지가 알려져 있으나, 화학도금법에 의해 생성된 도금피막은 균일하고, 상당히 밀착성이 좋으며, 충분한 수소투과력을 가진다.

화학도금법으로 금속의 표면에 Cu 또는 Ni를 피복하는 방법은 오래 전부터 잘 알려져 있으나, 사

용된 합금은 매우 미세한 분말로 되어 있으며, 또 활성이 매우 큰 희토류금속을 다량 함유하고 있기 때문에 이를 고려한 화학도금 조건의 설정이 필요하다. 본 연구에서는 희토류계 수소저장합금 분말의 마이크로캡슐화에 효과적으로 응용할 수 있는 Cu 및 Ni의 화학도금 조건을 찾아내고, 캡슐화된 수소저장합금의 수소화반응 특성을 조사하였다. 또 캡슐화한 합금분말을 가압 성형했을 때 성형체의 수소화반응 특성, 반복되는 수소화반응에 의한 성형체의 형상변화 및 CO, O₂ 등의 불순물가스에 대한 거동을 조사하여 수소저장합금의 미분화에 따른 문제점을 해결할 수 있는 새로운 분말가공법의 개발에 필요한 기초자료를 얻고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에서는 MmNi₄Fe와 (CFM)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1} 합금을 사용하였는데, 합금원료인 mischmetal과 Ce-free-mischmetal의 조성은 Table 1에 나타낸 바와 같다.

목적조성으로 진공유도용헤로에서 용해 후 시료의 균질성을 향상시키기 위해서 1,100°C, 아르곤 분위기에서 10시간 동안 열처리를 행하였다. 용해

Table 1. Chemical composition of mischmetals.

(wt%)

	Mm	CFM
La	23.0	64.8
Ce	50.9	0.4
Pr	6.2	9.2
Nd	16.1	24.7
other REM	3.8	0.9

제조된 합금의 입도에 따른 캡슐화 특성을 비교해 보고자 -325mesh 분말과 30싸이클 예비수소화반응을 행하여 약 10 μ m 이하로 아주 미세하게 한 분말로 나누어 실험하였다. 준비된 분말을 아세톤 중에서 초음파탈지 후 SnCl₂와 PdCl₂ 혼합촉매액에서 sensitizing 및 activation을 행하였다. 그리고 10% 황산수용액에서 acceleration을 행한 다음 화학도금을 실시하였다. 수소화반응 특성을 조사하기 위해 사용한 최종 시료의 상태는 도금처리를 하지 않은 분말 상태, 캡슐화된 분말상태, 캡슐화된 분말의 가압성형체 (하중 8ton/cm², 직경 8mm ϕ , 길이 6mm의 실린더형)로 구분하였다. 캡슐화된 분말의

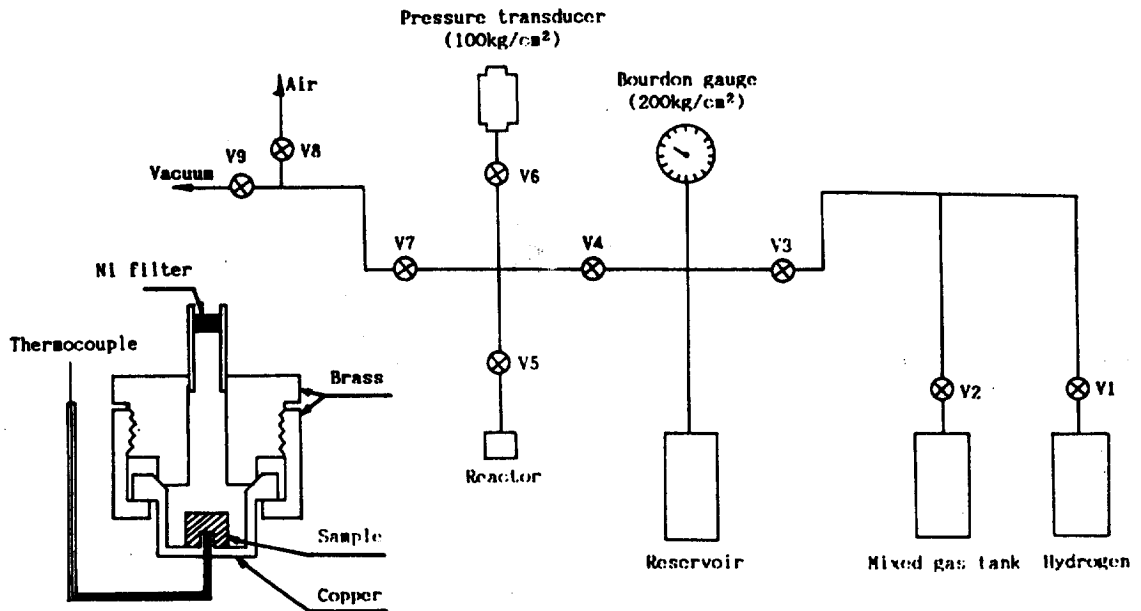


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for hydrogen absorption and desorption.

[V₁ - V₉: valves]

경우 캡슐층의 두께는 예비실험을 통하여 얻은 자료로부터 약 1 μ m 정도가 되도록 하였다.

각 시료에 대한 수소저장특성과 수소의 흡수·방출 사이클 특성을 조사하기 위해 제작한 실험장치를 대략적으로 나타내면 Fig. 1과 같다. 압력-조성 등온곡선을 구하거나 반응속도를 측정할 때는 실험 중 반응부가 항온수조에 담겨서 등온이 유지되도록 하였다. 반응용기 내의 수소압력은 strain gauge식의 압력변환기를 사용하여 10⁻²기압까지 정확하게 측정하였다. 반응용기는 열전달 특성이 우수한 동으로써 분말상태와 가압성형체상태의 시료를 다 같이 사용할 수 있도록 제작하였으며, 이를 이용하여 각각의 시료상태에 따른 평형압력, 수소흡수량 및 수소흡수속도를 비교, 조사하였다.

불순물가스의 영향에 관한 실험에서, 수소 흡수시에는 H₂-200ppm CO와 H₂-600ppm O₂의 혼합가스를 30°C에서 20기압의 일정 압력으로 가하여 20분 동안 합금 내에 흡수된 수소의 양으로 구하였으며, 수소 방출시에는 2 \times 10⁻³ Torr의 진공으로 20분 동안 유지하였다. 이와 같이 20기압, 20분 흡수 및 2 \times 10⁻³ Torr, 20분 방출을 한 사이클로 하여 사이클 수에 따른 수소흡수량의 변화를 구하였다. 혼합가스는 매 사이클마다 새로이 공급하였으며, 혼합가스는 CO(99.9%), O₂(99.9%)와 H₂(99.999%)를 각각 일정부피의 용기 내에서 물비로 혼합하여 제조하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 화학도금

화학도금법에 의해 금속표면에 Cu 또는 Ni를 피복하는 방법은 이미 많이 알려져 있으나^{14,15)}, 활성

Table 2. Composition of chemical plating solutions and plating conditions.

Cu plating		Ni plating	
CuSO ₄	6.5 g/l	NiSO ₄	30 g/l
HCHO	2.5 g/l	NaH ₂ PO ₂	10 g/l
EDTA	30.0 g/l	CH ₃ COONa	10 g/l
H ₂ NCH ₂ COOH	3.0 g/l		
pH	12.2	pH	6
Temp.	70°C	Temp.	70°C
Deposition rate	4 μ m/hr	Deposition rate	7 μ m/hr

금속이 다량 포함된 합금 분말의 화학도금시에는 도금액이 안정하고, 적당한 도금속도를 가진 조성 및 조건을 택하여야 한다. 본 실험에서는 지금까지 알려진 여러가지 도금액에 대해 도금액의 안정도, 도금속도 등을 조사해 본 결과, Table 2에 나타난 도금액의 조성 및 도금조건에서 가장 양호한 도금층을 얻을 수 있었다.

Table 2에 나타난 도금속도는 직경 20mm, 두께 2mm인 bulk 상태의 MmNi₄Fe합금을 사용하여 구한 것이다. 이때 도금두께는 도금 전·후의 무게를 화학천칭으로 0.1mg까지 정확하게 측정하여 그 무게차와 도금된 금속의 밀도로써 계산한 것이다. Cu의 경우 4 μ m/hr, Ni의 경우 7 μ m/hr의 도금속도를 각각 얻었다. 그러나 본 실험에서 실제로 사용한 시료는 분말상태이므로 도금속도가 bulk상태일때와는 다소 달라질 것으로 생각되어, 도금 전·후의 무게변화를 측정하여 도금량을 나타내었다. Table 3에는 Cu 및 Ni의 도금된 양을 도금 전·후의 무게변화치로 구한 값과 AA분석 결과치를 나타내었다. 이를 보면 도금 전·후의 무게차로써 구한 도금량은 분석치의 결과와 거의 같음을 알 수 있다. 이때 도금층의 두께는 약 1 μ m 전후 일 것으로 추정된다.

Table 3. Coating amounts of Cu or Ni of various samples.

Sample		wt% (1)*	wt% (2)*
-325mesh powder	Cu coated	5.9	6
	Ni coated	12.2	12
30 cycle prehydrided powder	Cu coated	16.4	18
	Ni coated	19.4	17

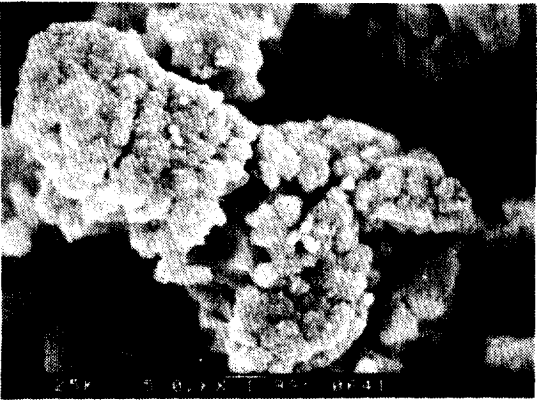
* wt% (1) : obtained from weight gain

* wt% (2) : obtained from chemical analysis

화학도금에 의해 합금분말에 Cu 및 Ni로 캡슐화된 상태를 Photo. 1에 나타내었다. Cu 및 Ni로써 캡슐화하더라도 충분한 수소투과도를 가질 것으로 판단된다. 그리고 캡슐화 상태를 X-선 회절시험을 통해 확인하여 Fig. 2에 나타내었다. 캡슐화하더라도 합금자체의 결정구조상 변화는 없었으며, (b)에



(a)



(b)



(c)

Photo. 1. Scanning electron micrographs of 30 cycle prehydrided $MmNi_4Fe$.

(a) : uncoated, (b) : Cu coated,
(c) : Ni coated

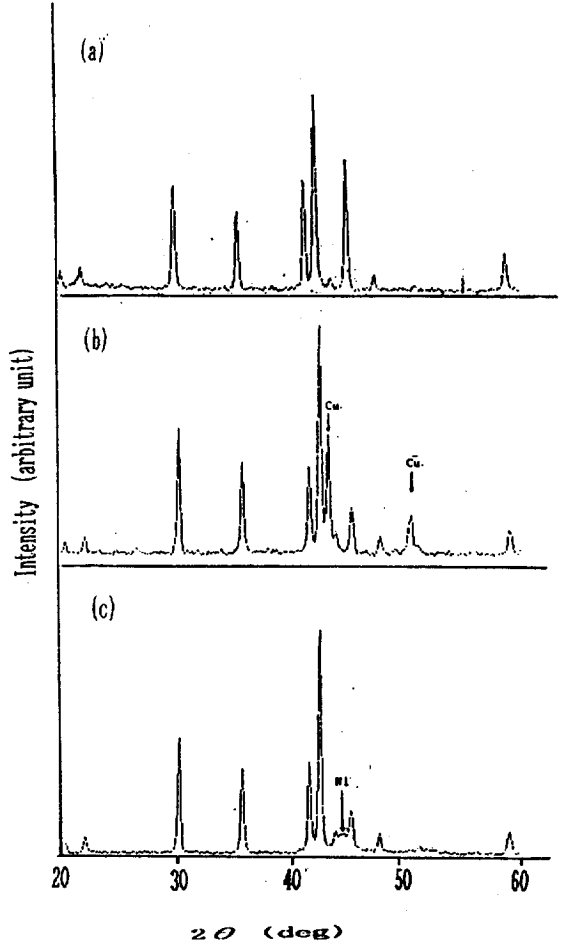


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of 30 cycle prehydrided $MmNi_4Fe$. (radiation = $Cu K\alpha$)

(a) : uncoated, (b) : Cu coated,
(c) : Ni coated

서 결정 Cu의 피크와 (c)에서 비정질 Ni를 보여주고 있다.

3.2 압력-조성 등온곡선

Fig. 3은 -325mesh의 $MmNi_4Fe$ 에 대해 캡슐화하지 않은 상태와 Cu로 캡슐화한 상태의 압력-조성 등온곡선을 비교해서 나타낸 것이다. 이때 합금 중 수소 조성은 캡슐층을 제외한 수소저장합금 성분만을 고려해서 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 -325mesh의 분말인 경우에는 Cu로 캡슐

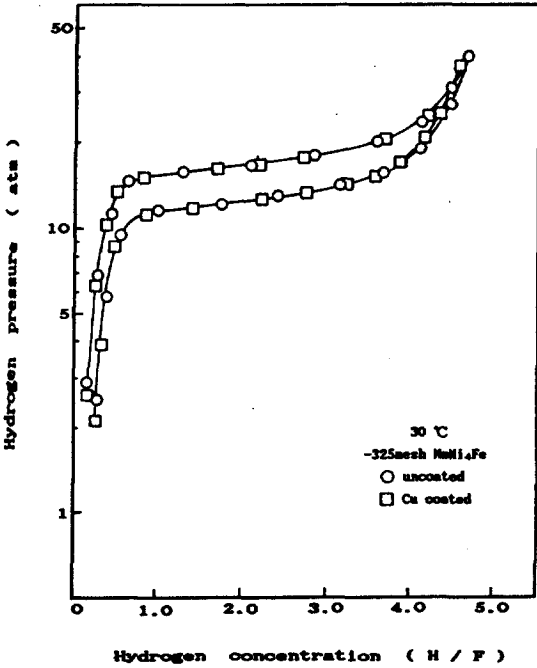


Fig. 3. Pressure-composition isotherms of 325mesh MmNi₄Fe.

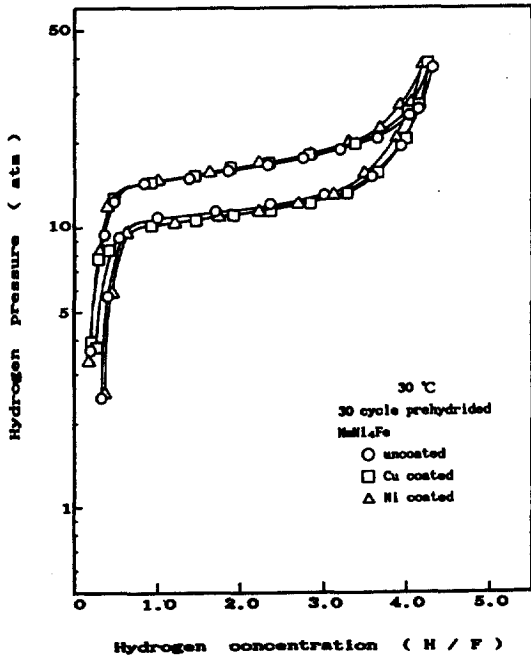


Fig. 4. Pressure-composition isotherms of 30 cycle prehydrided MmNi₄Fe.

화하더라도 압력-조성 등은곡선 상에 아무런 변화가 없다. Ni로 캡슐화한 경우도 같은 결과를 나타내었다. 즉 -325mesh의 분말상태에서는 캡슐화에 따른 변화가 없음을 보여준다. 그러나 이 시료에서는 10싸이클 이상의 수소화반응을 시켰을 때 캡슐층이 파괴되어 매우 심하게 미분화현상이 일어났다. 이것은 캡슐화된 분말이 너무 크기 때문에 캡슐층이 수소화반응 시에 생기는 체적팽창에 의한 응력을 견딜 수 없기 때문이라 생각된다.

Fig. 4에는 30싸이클의 예비수소화반응에 의해 합금분말을 10 μ m 이하로 아주 미세하게 만들고 이를 Cu 및 Ni로써 캡슐화하였을 때, 압력-조성 등은곡선의 변화를 나타내었다. 이 때도 캡슐화하지 않은 시료와 비교하면 최대수소흡수량과 흡수 평형압이 거의 변하지 않음을 알 수 있다. 또 이때는 약 30싸이클의 수소화반응 후에도 분말 표면의 캡슐층이 완전하게 보존되었는데, 이것은 분말이 매우 미세하기 때문에 수소의 흡수 및 방출과정에 수반되는 체적의 팽창·수축이 캡슐층에 의해 충분히 이완될 수 있기 때문으로 생각된다. 또 캡슐화된 분말을 8ton/cm²의 압력으로 압축하여 가압성형 하더라도 압력-조성 등은곡선 상의 별 다른 차이 점은 나타나지 않았다. 이상의 결과를 종합하면 수소저장합금의 분말을 Cu 또는 Ni로 캡슐화하더라도 압력-조성 등은곡선상의 차이는 거의 없다고 볼 수 있다.

3.3 수소흡수속도

Fig. 5는 -325mesh의 분말을 Cu 또는 Ni로 캡슐화한 후 8ton/cm²로 가압성형하여 제조한 성형체에 대한 최초의 수소흡수곡선이다. 이때 시료에 가해지는 수소압력은 흡수평형압 이상에서 반응이 한번에 끝나도록 30 $^{\circ}$ C에서 30기압으로 택하였다. 곡선 1은 캡슐화하지 않은 시료에 대한 최초의 수소흡수곡선으로서 수소가 매우 느린 속도로 흡수됨을 나타낸다. 반면에 곡선 2,3으로 나타낸 것처럼 Cu 또는 Ni로 캡슐화한 경우에는 최초의 수소흡수가 매우 빠른 속도로 이루어지고 있다.

Fig. 6은 -325mesh의 분말을 30싸이클의 예비수소화반응으로 아주 미세하게 한 후 Cu 또는 Ni로써 캡슐화처리를 한 경우와 캡슐화한 분말을 성형체로 한 경우에 대해서 최초의 수소흡수곡선을 나

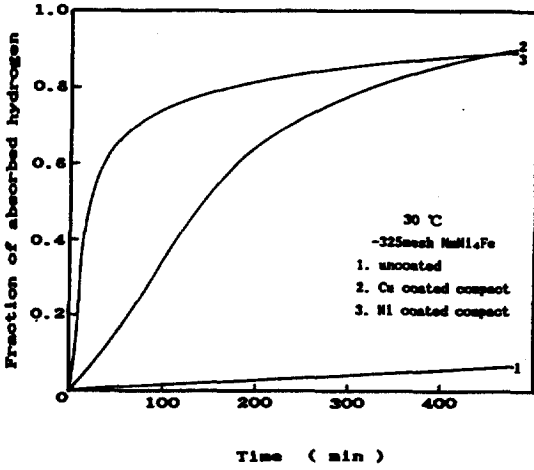


Fig. 5. The first hydrogen absorption curves of 325mesh MmNi₄Fe for various sample conditions.

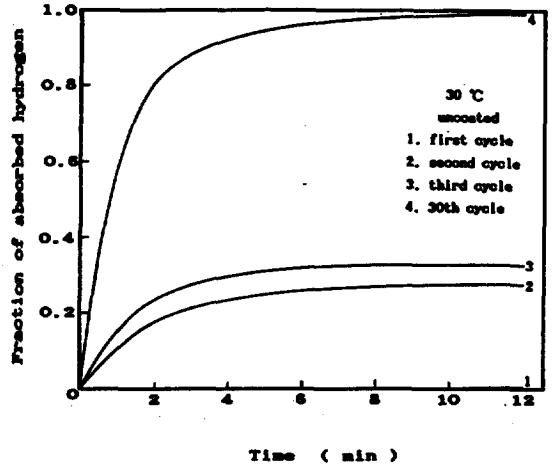


Fig. 7. Hydrogen absorption curves for uncoated MmNi₄Fe as a function of hydriding and dehydriding cycle.

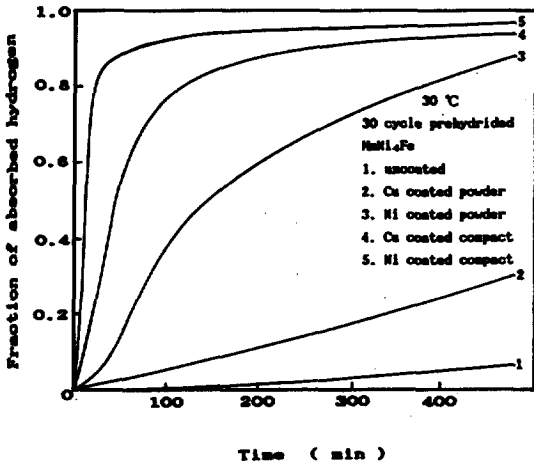


Fig. 6. The first hydrogen absorption curves of 30 cycle prehydrided MmNi₄Fe for various sample conditions.

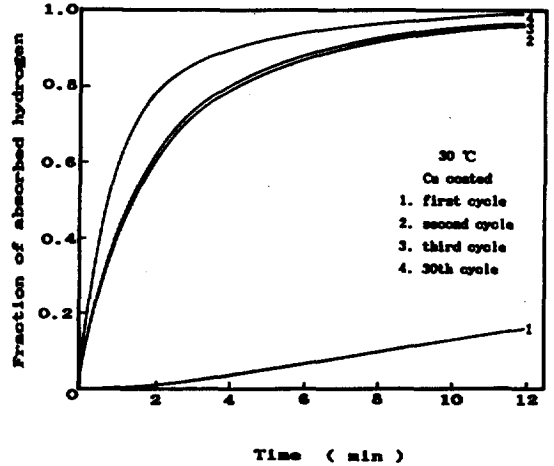


Fig. 8. Hydrogen absorption curves for Cu coated MmNi₄Fe as a function of hydriding and dehydriding cycle.

타낸 것이다. 이를 보면 합금 분말을 Cu 또는 Ni로 캡슐화하므로써 최초의 수소흡수속도가 훨씬 빨라졌으며, 성형체로 할 경우 더욱 빠른 속도로 수소가 흡수됨을 알 수 있다. 위와 같이 캡슐처리한 분말 시료의 초기활성화가 쉽게 이루어지는 이유는 합금 분말의 표면 산화물이 화학도금시 발생하는 수소 가스에 의해 다소 환원되고, 캡슐층 금속이 수소 흡수반응에 대한 촉매효과를 나타내기

때문인 것 같다. 또 프레스에 의해 합금 분말과 캡슐층이 활성표면으로 되기 때문으로 생각된다. 이와 같은 결과로 볼 때 수소저장합금을 응용함에 있어 합금 분말을 캡슐화처리 후 성형체로 사용하면 합금의 초기 활성화가 쉽게 이루어지리라 기대된다. 또 Fig. 5와 Fig. 6을 서로 비교해 볼 때 시료의 입도 차이에 의한 수소흡수속도의 변화는 거의 없음을 알 수 있다.

Fig. 7,8에서는 Fig. 6에 나타낸 시료 중 캡슐화 하지 않은 상태와 Cu로 캡슐화 후 성형체로 한 상태에 대하여 사이클이 진행됨에 따른 수소흡수곡선의 변화를 비교하였다. 캡슐화하지 않은 분말의 경우 최초의 수소흡수속도는 매우 느리며, 10회 이상의 수소화반응을 거친 후에야 비로소 완전히 활성화가 이루어졌다. 즉 초기 활성화가 어려움을 보여준다. 반면에 Cu 또는 Ni로 캡슐화 후 성형체로 한 시료의 경우 최초의 수소흡수속도가 위에 비해 대단히 빠르고, 두번째 또는 세번째 수소흡수반응에서부터 완전한 활성화가 이루어졌다. 이러한 결과는 초기 활성화가 어려운 수소저장합금에 대해서도 동일하게 나타날 것으로 기대되며, 흥미있는 결과라고 생각된다.

3.4 가압성형체의 외형변화

Photo. 2는 가압성형체로 만든 시료에 대해 30 사이클의 수소화반응을 거친 후의 외형변화를 보인 것이다. (A)-(a)는 -325mesh의 분말을 30사이클 예비수소화반응 후 8ton/cm²의 하중으로 직경 8mmφ, 길이 6mm의 성형체로 만든 상태이다. 이 성형체는 단 5회의 수소화반응에 의해 (A)-(b)에 나타난 바와 같이 붕괴되어 분말상태로 되었다. 그리고 (B)-(a)는 30사이클 예비수소화반응을 행한 미세 분말에 Cu로써 캡슐화하고, 위와 동일한 조건으로 가압성형하여 성형체로 만든 것이다. 이 경우 30사이클의 수소화반응 후 (B)-(b)에 나타난 바와 같이 부피가 약 22.5%정도 팽창하였으나, 성형체의 형태는 그대로 유지되었다.

이와 같이 수소저장합금을 Cu 또는 Ni로 캡슐화한 후 가압성형했을 때 원료 분말의 크기가 큰 경우에는 수소화반응 시에 부피의 팽창 및 수축에 의해 성형체가 붕괴되지만, 약 10μm 이하의 미세한 분말인 경우에는 캡슐층도 안전할 뿐 아니라 성형체도 수소화반응에 의해 붕괴되지 않음을 알았다. 이것은 미세분말인 경우에 캡슐층의 금속이 가압 도중 소성변형을 일으키면서 상호 강하게 응집되기 때문이라 생각된다.

3.5 불순물가스에 대한 거동

Fig. 9는 Cu 또는 Ni로 캡슐화된 (CFM) Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1} 합금을 H₂-200ppm CO의 수소분위기상에서

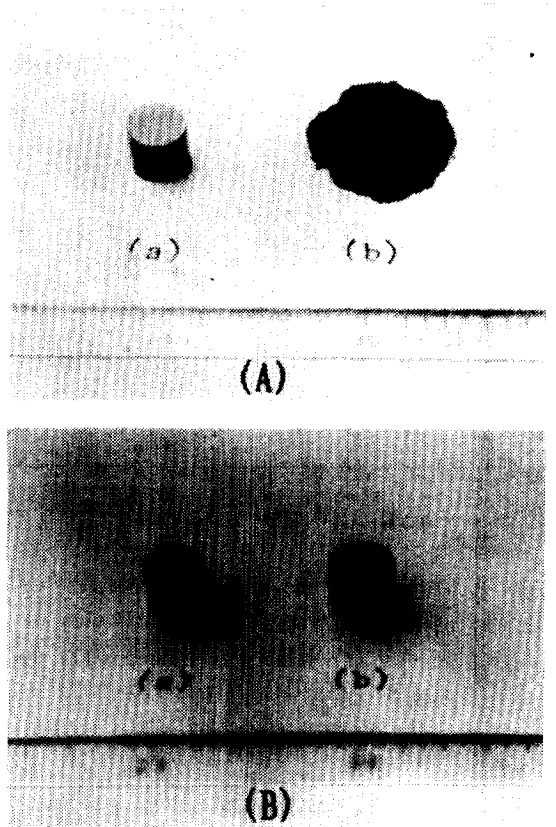


Photo. 2. Photographs of MmNi₄Fe powder compacts.

- (A) : uncoated compact ; (a) as compacted, (b) after 30 cycle hydriding,
- (B) : Cu coated compact ; (a) as compacted, (b) after 30 cycle hydriding

서 수소화반응을 시킬 때 사이클이 진행됨에 따른 유효수소흡수량의 변화이다. 캡슐화하지 않은 경우 사이클이 진행됨에 따라 유효수소흡수량이 급격히 감소한 반면, 캡슐화하므로써 유효수소흡수량의 감소가 크게 줄어들음을 보여준다. 이는 불순물가스가 합금 표면에 흡착되는 것을 캡슐층이 막아주기 때문으로 여겨진다.

Fig. 10은 H₂-600ppm O₂의 수소분위기상에서 대한 유효수소흡수량의 변화이다. 이 그림에서도

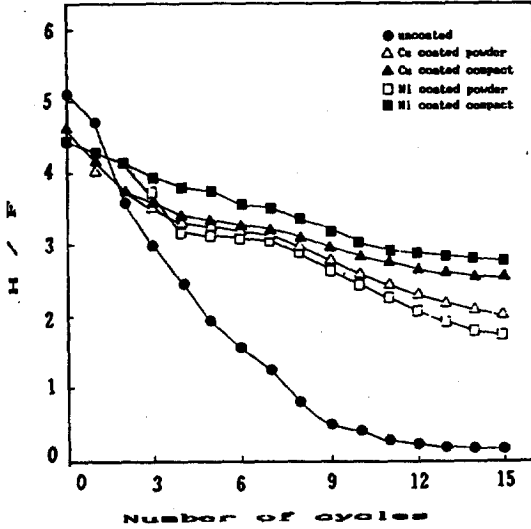


Fig. 9. Variation of the hydrogen absorption capacity of (CFM) $Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1}$ with the number of cycles in H_2 -200ppm CO for various sample conditions.

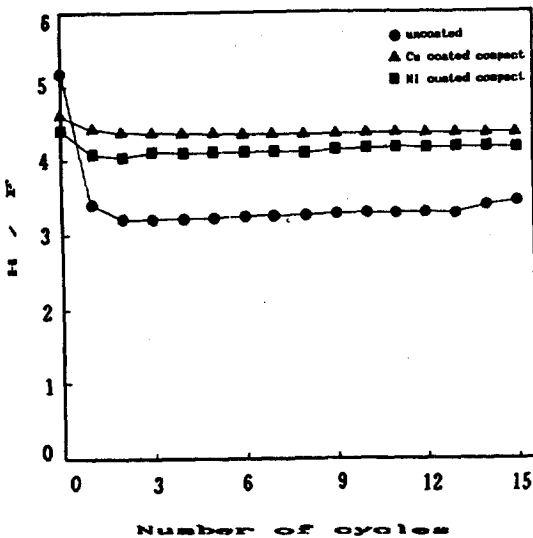


Fig. 10. Variation of the hydrogen absorption capacity of (CFM) $Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1}$ with the number of cycles in H_2 -600ppm O_2 for various sample conditions.

캡슐화하므로써 불순물 O_2 에 의한 합금의 퇴화현상을 크게 억제할 수 있음을 알 수 있다.

위의 결과로부터 수소저장합금의 분말을 Cu 또는 Ni로 캡슐화하므로써 수소가스 중에 포함되는 미량의 CO 및 O_2 에 의한 퇴화현상을 동시에 억제하여 합금의 성능을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

mischmetal계 수소저장합금을 사용하여 화학도금법으로 합금분말의 표면에 Cu 또는 Ni를 피복하여 합금분말을 캡슐화하고 이의 수소저장특성을 비교, 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

수소저장합금의 분말에 Cu 또는 Ni를 화학도금법으로 마이크로캡슐화할 때 캡슐화에 따른 평형압 및 수소저장량의 변화는 거의 없었다.

캡슐화한 수소저장합금은 초기 활성화가 매우 쉽게 이루어졌으며, 가압성형체로 만든 경우에는 초기 활성화가 더 용이하였다.

수소저장합금의 분말이 $10\mu m$ 이하로 매우 미세한 경우에는 캡슐처리 후 $8\text{ton}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형했을 때 수소의 흡수·방출을 반복시키더라도 원래의 성형체 모양을 그대로 유지하였다.

캡슐화에 의해 수소가스 중 CO 및 O_2 등의 불순물에 의한 합금의 퇴화 정도가 현저하게 감소하였다.

後 記

본 연구는 1989년도 문교부 학술연구 조성비에 의하여 수행되었으며, 문교부 당국과 관계자에게 사의를 표하는 바입니다.

참 고 문 헌

1. 逢坂達吉, 佐橋政司, 芳野久士: 日本特許 (特開) 昭 60-60400
2. 須田精二郎: 케미칼엔지니어링, 5 (1983) 29
3. M. Ron, D. Gruen, M. Mendelsohn and I. Sheft: J. Less-Common Met., 74 (1980) 445

4. E. Tuscher, P. Weinzierl and O.J. Eder : Int. J. Hydrogen Energy, **3** (1983) 199
5. M. Ron : U.S. Patent, 4,507,263 (1985)
6. 田頭 實, 竹下 功, 井波 敬, 渡邊啓一, 森脇良夫 : 日本特許 (特開) 昭 61-153097
7. H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii : J. Less-Common Met., **107** (1985) 105
8. 石川 博, 小黑啓介, 加藤明彦, 鈴木 博 : 化學工學, **50** (1986) 256
9. 石川 博, 小黑啓介, 加藤明彦, 鈴木 博, 在里康則, 森津幸和, 川岸重光 : 日本特許 (特開) 昭 60-190570
10. M. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii : J. Less-Common Met., **120** (1986) 123
11. 小黑啓介 : 動力, **36** (1986) 8
12. 大角泰章 : ケミカルエンジニアリング, **31** (1986) 17
13. 蒲生孝治, 森脇良夫, 柳原伸行 : 日本特許 (特開) 昭 60-100664
14. 水本省三, 繩舟秀美, 川崎元雄, 木下朱美, 荒木建 : 金屬表面技術, **36** (1985) 20
15. 神戸徳藏, 伊勢秀夫 : 無電解メッキ・電鑄, 東京 (1979) 11