

Mg₂Cu 수소저장합금의 thermal cycling 효과에 관한 연구

한 정 섭

동아대학교 공과대학 해양공학과

A Study on the Thermal Cycling Effect on the Hydrogenation Kinetics of Mg₂Cu

Jeong-Seb Han

Dept. of Ocean Engineering, Dong-A University, Pusan

Abstract: The effect of thermal cycling on the hydrogenation characteristics of the Mg₂Cu-H system was investigated in order to study of intrinsic degradation of the system.

The hydrogen storage capacity decreased with thermal cycling from 575°K to 665°K. By the thermal analysis it is found that stable MgH₂ hydride is formed during thermal cycling. With a heat treatment at 695°K at a hydrogen pressure of 16 atm, the hydrogenation rate drastically decreased. From these observation, it is suggested that the intrinsic degradation of Mg₂Cu system results from mainly the formation of stable MgH₂ hydride phase.

1. 서 론

지난 73, 79년 두차례에 걸친 오일쇼크로 말미암아 사람들은 대체에너지의 개발에 힘쓰게 되었고 최근의 중동사태로 말미암아 더욱 연구가 가속화되고 있는 실정이다. 그 대체에너지중의 하나는 수소인데 수소에너지를 실용화하는데 있어서 중요한 문제중의 하나는 수소를 어떻게 저장하고 운반하느냐 하는 것이다.

수소저장법에는 여러가지가 있으나 금속수소화물 (Metal Hydride) 로 저장하는 것이 다른 저장법에 비해 단위체적당 가장 많이 수소를 저장할 수 있을뿐만 아니라 안전하다는 장점을 가지고 있다. 그러나 어떤 금속이 수소저장합금으로 사용되기 위해서는 여러가지 조건이 구비되어야 한다. 그 조건들 중에서도 수소저장합금이 수소를 반복해서 흡수, 방출 하라도 그 저장특성이 크게 degradation 되지 않는 것이 매우중요한 조건이라 하겠다. 실제 많은

합금들에게서 이러한 현상을 나타내고 있다. 그 때문에 최근의 많은 연구는 이 현상을 연구하는데 집중 되어있다.¹⁻⁴⁾

수소저장 특성이 degradation 되는정도는 합금에 따라 다르며 수소의 흡수, 방출되는 조건에 따라 다르다. Degradation 이 불순가스에 의해 일어나는 경우 이를 extrinsic degradation 이라하며, 재료자체의 성질저화로 일어나는 경우 이를 intrinsic degradation 이라 한다.

아직까지 intrinsic degradation 에 대한 확립된 설은 없다. Cohen 등은⁴⁻⁵⁾ Hydride 를 형성하는 요소들이 안정한 상을 형성하기때문이라고 주장하고 있다. Degradation 은 수소가 흡수, 방출되는 동안 미세한 상(Phase) 분리가 일어나서 또한 Goodell⁷⁾ 은, 수소의 흡수, 방출 cycle 의 증가에 따라 hydride 를 형성하는 원소와 천이원소들이 서로 자리바꿈함으로써 수소가 위치할 interstitial site 의 주위환경 등이 변하여 실질적인 수소저장능력의

감소가있기때문이라고 주장하고 있다. 그러나 이러한 주장들은 저온에서 반응하는 LaNi₅ 를 조사한 결과이다. 한 과 이⁸⁾ 는 고온에서 반응하는 Mg₂Ni 를 조사함으로써 Mg₂Ni 계에서는 degradation 은 입자간의 coalescence 와 표면확산으로 말미암아 표면적감소등의 표면상태변화로 인한 반응속도의 감소현상으로 설명하였다. 이와같이 degradation 은 합금의 종류에 따라 다를 수 있다. 그런데 Mg₂Cu 는 고온에서 반응할뿐아니라 다음식과 같이 수소와 반응한다.⁹⁾



즉 Mg₂Cu 는 LaNi₅ 의 degradation 처럼 상분리가 일어나면서 수소화 반응이 일어나고 분해되는 degradation 과 다르게 원래대로 돌아가는것 을 알 수 있다. 이러한 반응을 보이는 Mg₂Cu 의 degradation 에 관한 연구는 지금까지 보고된 것이 없다.

그러므로 본연구에서는 Mg₂Cu 를 thermal cycling 함으로써 Mg₂Cu 의 intrinsic degradation 거동을 살펴보고 지금까지 제시된 모델들과 비교검토 하고자 한다. 또한 열분석법을 이용하여 cycle 후에 안정된 상이 있는지 조사 하고자한다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 Mg₂Cu 는 Mg 와 Cu 를 유도 로에서 녹여 금속간화합물로 만들었다. Mg 의 산소 친화력이 크고 포화증기압이 크기때문에 알루미늄나 튜브에 금속들을 넣은 다음 그것을 석영관에 다시 넣어 10⁻³Torr 정도의 진공으로 만든다음 밀봉하여 합금시켰다. 제조된 합금이 Mg₂Cu 단상을 나타내는지 알기위해서 X-선 회절 패턴을 조사하였다. 시행착오법으로 조성을 조정하였는데 본실험에 사용된시편은 X-선 조사결과 다른 상들은 거의 존재하지 않았다. 합금을 공기중에서 분쇄하여 -100 + 200 Mesh 의 시편 0.4 g 을 반응용기에 넣어 실험하였다.

본 실험에서는 고압용 Sievert 장치를 사용 하였고 반응용기는 가열, 냉각시간을 줄이기 위해서 구리튜브에 알루미늄 Blade 를 붙여 사용하였고 칸탈

가다린 다음 진공으로 수소를 방출시켰다. 첫번째 수소흡수시는 매우 느리지만 두번째는 상당히 빨라졌다. 이후부터 thermal cycling 실험조건은 표 1 과 같다.

Table 1. Thermal cycling condition of Mg₂ Cu

Time for absorption	: 30 min
Time for desorption	: 30 min
Range of pressure	: 17.5 + 1.5 atm
Range of temperature	: 573 - 663°K
Time for heating	: 3 min
(573 - 663°K)	
Time for cooling	: 3 min
(663 - 573°K)	

선을 열선으로 사용하였다. 이로 말미암아 급속한 가열이 가능하였다. 반응정도는 장치내의 수소압력 변화를 스트레인 게이지형 pressure transducer 를 사용하였다.

초기 활성화 단계의 반복횟수를 줄이기위해 먼저 400°C 에서 약 1시간동안 진공으로 뽑은다음 45 atm 으로 수소압력을 가하여 반응이 완료될 때까지 유지시킨다.

그리고 cycle 후 thermal analysis 의 경우, 먼저 수소화반응을 충분히 시킨 다음 반응용기의 온도를 상온으로 천천히 냉각시킨다. 그후 장치내의 압력을 0.1 atm 까지 낮추고 linear heating 을 시작하였다. 이때 linear heating 은 temperature programer (RKC PC-962 Model) 을 사용하였다. 어느 온도 이상이 되면 수소의 방출이 시작되면서 실험장치내의 압력이 증가되기 시작한다. 장치내의 압력이 0.2 atm 에 도달하면 진공장치내로 통하는 밸브를 열어 장치의 압력이 0.1 atm 이되면 밸브를 다시 잠근다. 다시 장치의 압력이 증가하여 2 atm 에 도달하면 다시 밸브를 열어주는 조작을 수소의 방출이 끝날때 까지 반복한다. 이때 방출속도는 다음과 같이 구하였다.

$$\text{방출속도} = \frac{0.0115 H / M}{\text{장치의 압력이 } 0.1 \text{ atm 에서 } 0.2 \text{ atm 까지 증가하는데 소요된 시간}}$$

3. 실험결과

그림 1과 2에 thermal cycling 동안 수소흡수, 방출 횟수에 따른 수소흡수 속도와 방출속도를 각각 나타내었다.

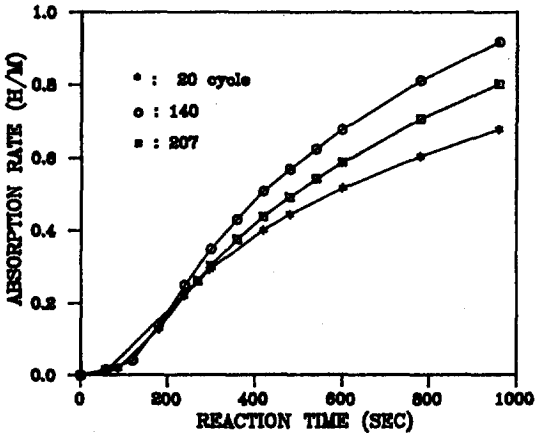


Fig. 1. The variation of the absorption rate by the absorption-desorption cycle at 573°K.

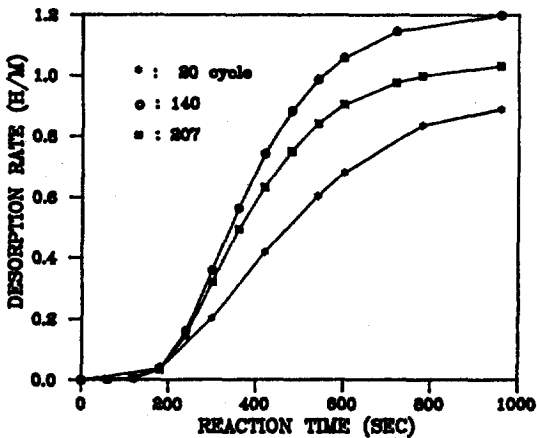


Fig. 2. The variation of the desorption rate by the absorption-desorption cycle at 663°K.

그림에서 알 수 있는 것은 수소 흡수, 방출 cycle 에 따라 처음에는 반응속도가 증가하다가 감소하는 것을 알 수 있다. 뿐만 아니라 수소흡수반응속도가 느려서 30분 동안에는 자신의 수소저장능력만큼 수소를 흡수하지 못하는 것과 수소방출속도는 흡수속

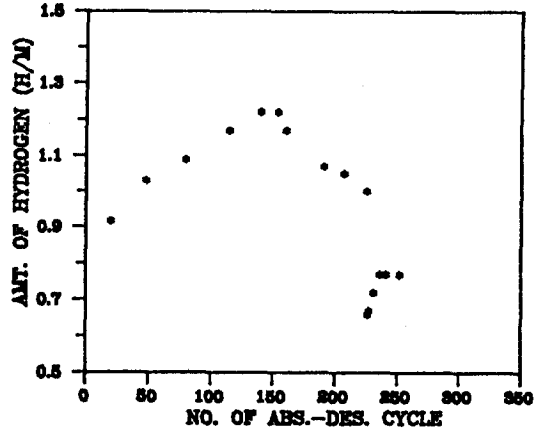


Fig. 3. The variation of the amount of hydrogen absorbed by the thermal cycle.

도보다 빠르다는 것을 알 수 있다. 또한 항상 30분전에 수소방출반응이 완료되는 것을 알 수 있다. 이것은 흡수된 수소중에서 방출될 수 있는 것은 모두 방출되는 것을 의미한다. 수소 흡수, 방출 cycle 에 따라 30분동안 흡수된 수소의 양의 변화를 그림 3에 나타내었다.

수소 흡수, 방출 Cycle 에 따른 수소의 흡수속도 거동은 크게 3 단계로 나눌 수 있다.

첫째 : cycle 에 따라 반응속도가 증가하는 단계
 둘째 : cycle 에 따라 반응속도가 변하지 않는 단계

셋째 : cycle 에 따라 반응속도가 감소하는 단계
 반응속도가 증가하는 첫번째단계는 활성화단계이다. 수소화반응의 active site 는 Cu cluster 와 clean Mg₂Cu 등이라고 일반적으로 알려져있다. 수소흡수, 방출 cycle 이 계속되면 흡수, 방출시 약 25%의 부피 변화때문에 시편이 깨어지기 시작해서 cycle 에 따라 Cu cluster 와 clean Mg₂Cu 가 많아져서 반응속도가 증가하게 된다. 특히 Cu cluster 는 Gibbs 가 예측했던것 처럼 합금의 표면에서 성분원소의 표면장력 차이 때문에 표면장력이 작은 원소가 우선적으로 편석(surface segregation) 되려는 경향때문에 생기는 것으로 Schlapach 등¹⁰⁾이 초진공 (1 X 10⁻⁶ Torr) 장치에서 Mg₂Cu 막대기를 파괴시킨 후 X-ray Photoemission Spectroscopy 로 표면을 조사한 결과 이를 확인하

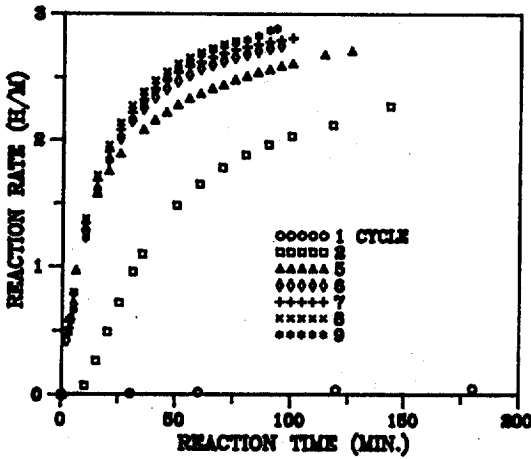


Fig. 4. The change of reaction rate by the absorption cycle.

였으며 산소에 노출시킨 후 AES 로 조사한 결과 편석은 더욱 촉진됨을 알았다.

그림 4 에서 볼 수 있듯이 수소 흡수, 방출시 매번 새로운 수소를 사용하는 경우 불순가스 특히 산소가 있는 경우 약 10회면 활성화가 완료되었지만 본 실험에서처럼 처음 사용한 수소로 계속 반복하는 경우 활성화는 거의 120-130 cycle 후에야 완료되는 것을 알 수 있다.

두번째 단계로써 그림 3 에서 볼때 130-150 cycle 에서는 반응속도가 거의 변하지 않는 것을 알 수 있다. 이 단계에서는 활성화가 끝난 단계에서 degradation 이 시작되기 전임을 알 수 있다.

세번째 단계는 degradation 단계이다. 이 단계는 여러가지 원인이 있을 수 있다. cycle 를 계속하는 동안 수소저장능력이 감소되어 전체반응속도가 느려질 수 있거나 아니면 다른 원인으로 수소저장능력은 변화가 없으나 수소흡수속도만 단순히 느려질 경우가 있다. 그런데 cycle 를 계속하는 동안 장치 내 압력이 계속 조금씩 감소되는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 안정한 Hydride 상이 형성됨을 예측할 수 있다. 즉 수소저장능력이 감소되기 때문인 것이다. 또한 반응속도도 함께 감소할 수 있다. 실험 조건에서는 MgH_2 는 분해되지 않는다. 그러므로 안정한 hydride 가 MgH_2 라고 가정할 수 있다. 이러한 가정을 확인하기 위해서 수소흡수, 방출실험

을 마치고 thermal analysis T.A.를 행하였다. 그 결과 안정한 MgH_2 hydride 가 형성된 것을 확인하였다.

I. degradation 후의 Thermal Analysis(T.A.)
Cohen 등은 degradation 을 안정한 Hydride 형성으로 설명하였는데 본 실험에서는 안정한 Hydride 의 존재여부를 조사하기 위해 수소 흡수, 방출실험을 끝낸뒤에 T.A. 실험을 행하였다. 상태도 ¹¹⁾ 에서 살펴보면 Mg-Cu 계에서는 형성 가능한 금속은 Mg, $MgCu_2$, Mg_2Cu , Cu 등이 있으나 본 실험 조건에서는 $MgCu_2$, Cu 는 hydride 를 형성하지 않는다. 그러면 Mg_2Cu 계 의 hydride 가 존재한다면 MgH_2 hydride 일 것이다. 그런데 Mg_2Cu 계에서 분해가능한 MgH_2 가 존재한다면 실제 그 수소저장능력은 증가할 것이다. 왜냐하면 Mg_2Cu 는 (1) 식과 같이 반응하기 때문에 Mg 1개의 원자당 1.5개의 수소원자와 결합하지만 Mg_2Cu 에서 Mg-rich 부분이 많아져서 다음식과 같은 반응이 일어난다면



Mg 1개의 원자당 2개의 수소원자와 결합하기 때문에 사실상 수소저장능력은 증가한다. 그러나 실험조건에서는 MgH_2 가 분해되지 않으므로 가역적인 저장능력은 감소하게 될 것이다. 그러므로 안정한 hydride 존재여부를 조사하는 것은 degradation mechanism 을 밝히는 데 중요한 연구가 된다.

252 cycle 를 끝낸 시편을 desorption 반응을 완료한 뒤 약 20분간 진공 처리하고 573°K 에서 20기압으로 14시간 동안 Hydride 시키고 계산한 결과 H/M 이 4.4 에 해당 되었다. 이것의 T.A. 결과를 그림 5에 나타내었다.

첫번째 T.A. 한 결과는 2개의 peak 이 나타났다. 첫번째 peak 은 약 603°K에서, 2번째 peak 은 660°K 에서 나타났다. 2번째 T.A. 는 573°K 에서 20기압으로 4시간 동안 Hydride 시킨후 T.A. 한 결과로써 660°K 의 peak 은 사라지고 603°K 의 peak 은 조금 커지는 것을 알 수 있다. 3번째 T.A. 는 573°K 에서 14시간동안 T.A. 한 결과이다. 이러한 peak 들이 어떤 Hydride 가 분해되어 생긴것인지 확인하기 위하여 새로운 시편을 충분히 활성화시킨 다음

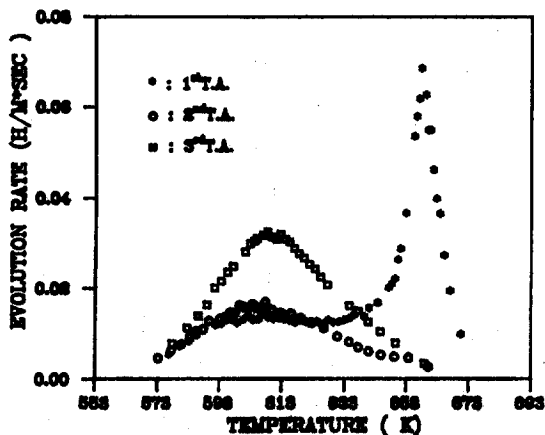


Fig. 5. Thermal analysis of degraded Mg₂Cu hydride at 3°K/min heating rate.

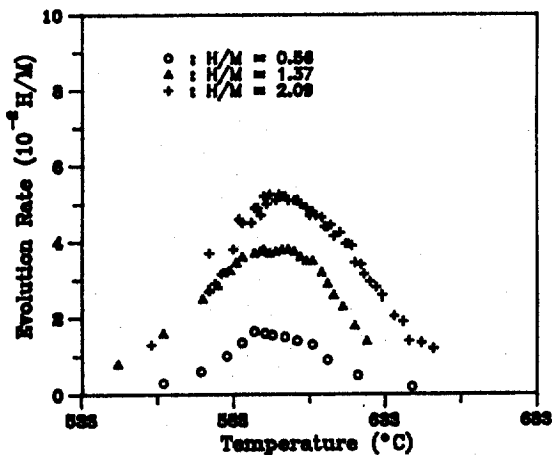


Fig. 6. Thermal analysis of Mg₂Cu hydride at 3°K/min heating rate.

573°K 에서 원하는 H/M 까지 수소를 주입한 다음 T.A. 를 행한 결과를 그림 6에 나타내었다.

그림 6에서 볼 때 그림 5의 603°K 의 peak 은 (1) 식의 분해반응임을 알 수 있다. 그리고 660°K 의 peak 은, 한 과 이¹²⁾ 가 행한 MgH₂ 의 T.A. 실험 결과를 볼 때 (2) 식의 분해반응임을 알 수 있다. 이 두번째 peak 은 수소흡수, 방출 Cycle 동안에 안정한 MgH₂ hydride 가 형성되었음을 나타낸 것이었다. 그리고 두번째, 세번째 T.A. 에서는 MgH₂ peak 은 더이상 생기지 않았고 Mg₂Cu hydride

peak 만 생김을 알 수 있다. 즉 degradation 된 것은 vacuum 에서 annealing 처리하면 거의 회복됨을 알 수 있다.

II. Annealing 처리가 degradation 에 미치는 영향

Annealing 처리가 degradation 에 미치는 영향을 조사하기 위해 225 cycle 후에 693°K 에서 수소압력은 16 atm 으로 2일동안 열처리 하였다. 그후 계속해서 cycle 을 행하였다. 그 결과는 그림 3의 225 cycle 후의 부분에 나타내었다. 열처리후 반응속도는 급격히 감소하였다. cycle 을 계속하면 반응속도는 점차 증가하다가 반응속도가 일정하게 되는 것을 알 수 있다.

열처리에 의해 반응속도가 감소된 것은 열처리 동안 수소 흡수-방출은 일어나지 않고 MgH₂ 가 형성될 수 있는 조건이 갖추어져서 가역적인 수소 저장능력이 감소되었기 때문이라고 생각된다. 뿐만 아니라 Mg₂Cu 의 수소흡수시의 반응속도 단계가 Mg₂Ni 처럼 표면반응이라면¹³⁾, 열처리 동안 표면에너지를 낮추기 위해 표면확산이 일어나서 표면이 smooth 해지며 또한 입자간의 coalescence 등으로 표면적이 감소되기 때문에 반응속도가 감소되는 데 영향을 미쳤을 것으로 사료된다. annealing 처리로 급격히 감소된 반응 속도는 cycling 에 따라 반응속도는 점차 증가하는 것을 볼 수 있는데 이것은 여전히 수소 흡수 방출에 따른 부피팽창에 의한 crack 이 생성되는 것을 의미한다. 어느 정도부터는 cycle 를 계속해도 degradation 은 더 이상은 진행되지 않고 있음을 알 수 있다. 이것은 수소흡수, 방출시 안정한 MgH₂ hydride 가 더이상 형성되지 아니할 뿐 아니라 crack 생성으로 표면을 active 하게하며 active site 를 증가시켜 주는 것과 표면확산과 입자간의 coalescence 로 active site 를 감소시키는 평형에 도달하였기 때문으로 사료된다. 이를 통해서 볼 때 Mg₂Cu 에서 degradation 은 한계가 존재하며 degradation 은 MgH₂ 라는 안정한 hydride 형성 이 주원인이며 표면확산과 입자간의 coalescence 로 active site 를 감소시킴으로써 반응속도도 감소되는 현상으로 사료된다.

III. SEM 사진조사

사진 1은 반응전의 시편 Mg₂Cu 의 표면을 조사한 것으로 벽개파면을 볼 수 있다. 사진 2는 수소흡



Photo. 1 Surface morphology of Mg_2Cu before reaction.



Photo. 3 Surface morphology of Mg_2Cu after 35 cycle.

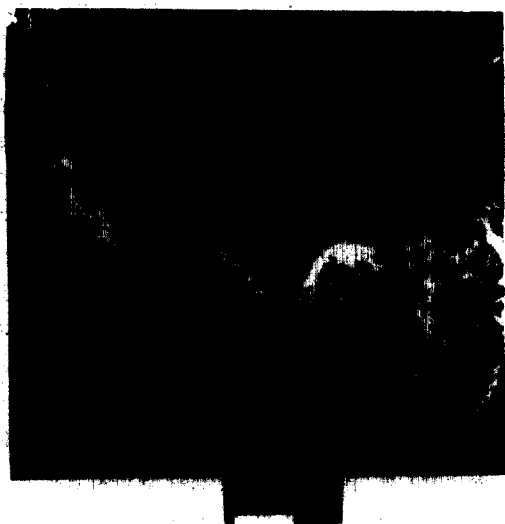


Photo. 2 Microstructure of Mg_2Cu after 35 cycle.



Photo. 4 Surface morphology of Mg_2Cu after 252 cycle.

수방출 반응을 35회 반복하고 난 뒤의 사진이다. 반응전의 시편에 비해 크기가 감소되었을 뿐만 아니라 무수한 crack 을 볼 수 있다. 사진 3은 사진 2를 확대한 것으로 FeTi 등의 crack 과는 다른 것으로 표면이 매끄러운 것을 볼 수 있다. 표면에너지를 낮추기 위해 표면확산이 일어난 것을 알 수 있다.

모든 degradation 실험을 마친뒤에 조사한 것을 사진 4에 나타내었다.

표면확산 뿐만 입자간의 coalescence 가 일어난 것을 알 수 있다. 여러군데에서 neck 을 발견할 수 있고 덩어리는 커진 것을 알 수 있다. 이러한 이유로 반응속도도 느려졌을 것으로 생각할 수 있다. 즉

degradation 된 것은 안정한 hydride 형성으로 수소저장 용량이 감소되었을 뿐만 아니라 표면조건의 변화로 반응속도의 감소도 일어난 것으로 생각된다.

4. 결 론

Mg₂Cu 를 563 K-663 K 에서 thermal cycle 한 결과 cycle 를 반복할 수록 초기는 반응속도가 증가했지만 약 120 cycle 부터 150 cycle 까지는 변화가 없었으며 그 이후는 반응속도가 계속 감소하다가 일정하게 되었다. 즉 degradation 은 한계가 있는 것으로 나타났다.

693°K 에서 16 atm 의 수소압력으로 2일 동안 열 처리한 결과 degradation 매우 심하게 일어났다. Degradation 된 시편을 thermal analysis 한 결과 MgH₂ peak 을 발견하였다.

Mg₂Cu 의 수소 흡수-방출 cycle 에 따른 degradation 의 주원인은 안정한 MgH₂ hydride 의 형성이었으며 입자간의 coalescence 와 표면확산으로 팔미암은 표면 상태변화로 팔미암은 반응속도의 감소도 그 영향을 미친것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 1988 년도 한국과학재단의 연구비지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.
(883-602-007-2)

참 고 문 헌

1. R.L. Cohen, K.W. West, and K.H.J. Bushow,

Solid State Comm., 25 (1978) 293.
 2. T. Gamo, Y. Moriwaki, N. Yanagihar and T. Iwaki, J. Less-Common Met., 89 (1983) 495.
 3. Jong-Man Park, M.A. Thesis in KAIST (1985).
 4. R.L. Cohen, K.W. West and J.H. Wernick, J. Less-Common Met. 73 (1980) 273.
 5. R.L. Cohen, K.W. West and J.H. Wernick, J. Less-Common Met. 73 (1980) 273.
 6. R.L. Cohen, K.W. West and J.H. Wernick, J. Less-Common Met. 95 (1980) 17.
 7. P.D. Godell, J. Less-Common Met. 99 (1984) 1.
 8. Jeong-Seb Han and Jai-Young Lee, 133 (1987) 201.
 9. J.J. Reilly and R.H. Wiswall, Inorg. Chem., 6 (1967) 2220.
 10. A. Seiler, L. Schlapach, Th. Von Waldkirch, D. Shaltiel and F. Stucki, J. Less-Common Met. 73 (1980) 193.
 11. Smithells metals reference book, Eric A Brandes (Ed.) Butterworths (1983) 223.
 12. J.S. Han, M. Pezat and Jai-Young Lee, Scr. Metall., 20 (1986) 951.
 13. J.S. Han and Jai-Young Lee, J. Less-Common Met. 131 (1987) 101.