

수소주입조건 변화에 따른 LaNi_5 합금의 특성변화

안 효 준

경상대학교 금속재료공학과

The Changes of Hydrogenation Properties of LaNi_5 alloy by Hydrogen Charging Condition

Hyo-Jun Ahn

Department of Metallurgical & Materials Engineering
Gyeongsang National University

Abstract : The changes of hydrogenation properties of LaNi_5 by hydrogen charging condition were investigated using the P-C-isotherm curves, DSC(Differential Scanning Calorimetry), GC(Gas Chromatograph), X-ray diffractometer. As a results of static hydrogen charging, the hydrogen storage capacity gradually decreased and the plateau region severly sloped. Most of the degraded properties could be restored by the annealing treatment. The degradation of hydrogen storage capacity was related with the formation of stable hydride, which was not dehydrided at room temperature.

1. 서 론

환경문제가 크게 대두됨에 따라 공해가 없는 깨끗한 대체에너지에 대한 관심이 고조되고 있다. 특히 수소에너지는 자원이 무한하고 연소 후 공해가 없는 깨끗한 에너지이므로 많은 연구가 진행되어 왔다^{1, 2)}. 수소에너지의 활용을 위해서는 수소의 생산, 저장 및 수송, 이용기술의 개발이 필요하다. 수소의 저장기술로는 수소저장합금과 수소와의 가역적인 반응을 이용하는 것이 안전하고 경제적인 것으로 알

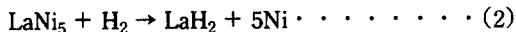
려져 있다. 수소저장합금은 수소저장을 위한 목적이 외에도 수소화합물 열펌프(metal hydride heat pump)를 이용한 냉난방장치³⁾, 수소와 다른 혼합가스로 부터의 수소의 분리 및 정제 또는 수소동소체의 분리⁴⁾, 수소압축기, 축전지 및 연료전지의 전극⁵⁾ 등에 사용될 수 있으며, 일부 응용분야는 실용화단계에 도달했다⁶⁾.

수소저장합금을 실제로 사용하기 위해서는 수소저장합금에 수소를 흡수-방출시키는 과정을 반복하게 되며, 수소 흡수-방출 횟수가 거듭될수록 합

금의 수소저장특성이 저하되는 현상, 즉 퇴화(deg-gradation)현상이 나타난다⁷⁾. 따라서 수소저장합금을 이용하는 제품의 수명이 제한되므로, 퇴화현상의 원인을 규명하려는 연구가 진행되어 왔다^{8,9)}. 특히 가장 대표적인 수소저장합금인 LaNi₅에 대한 연구가 주로 이루어졌으며, Cohen등은 수소 흡방출시 생성되는 가역적인 수소화합물인 LaNi₅H₆보다 열역학적으로 더욱 안정한 LaH₂, Ni로 상분해에 기인하여 퇴화현상이 나타난다고 보고하였다⁸⁾. 즉 LaNi₅ 합금에 수소가 흡수될 때에는 (2)반응처럼 상온에서 수소가 방출되지 않는 LaH₂와 Ni로 상분해가 일어나는 것이 열역학적으로 더욱 안정하다. 그러나 (2)반응은 La-Ni 사이의 결합이 끊어지고, La이나 Ni과 같은 지지원자의 확산이 일어나야만 가능하므로 매우 큰 활성화에너지가 필요하다. 따라서 LaNi₅합금에 수소가 흡수되면 (1)반응에서처럼 준안정상인 LaNi₅H₆가 생성되지만, 반복되는 수소 흡수-방출 사이클에 의하여 (2)반응이 일어나므로 가역적으로 흡수-방출될 수 있는 수소저장용량이 줄어든다.



$$\Delta G^\circ = -7400 + 26T(\text{cal/mol H}_2)$$



$$\Delta G^\circ = -19180 + 35.4T(\text{cal/mol H}_2)$$

최근 안등⁹⁾은 LaNi₅합금의 thermal cycle(40atm. H₂, 30°C ↔ 200°C)시 퇴화 원인이 LaH₂ 뿐만 아니라 LaNiH_{3,6}도 관계한다는 것을 X-선회절실험을 통하여 발견하였다. 그런데 Semenenco 등¹⁰⁾에 의하면 LaNi₅합금은 300°C에서 200기압의 수소를 유지하여야만 서서히 LaH₂와 Ni로 상분해현상이 나타나며, 빠른 반응은 400°C에서 1500기압의 수소를 가하여야 가능하다고 발표하였다. 그러므로 실제 사이클조건보다 훨씬 높은 수소압력, 온도를 가해야 상분해반응이 나타남을 알 수 있다. Goodell등¹¹⁾은 수소주입 온도의 플라토압력보다 높은 압력의 수소를 가하여야만, 즉 수소화합물을 형성하는 조건에서만 수소저장용량이 감소한다고 보고하였다. 그러나 수소저장용량의 감소는 밝혀지지 않았다. 그런데 수소 흡수-방출 사이클에 의하여 퇴화현상이 나타나는

상온~200°C 정도에서 1~60기압 정도의 수소를 가한 조건에서의 수소반응특성 변화 및 변화원인에 대한 연구는 아직까지 수행된 바 없다.

본 논문에서는 LaNi₅합금을 이용하여 수소 흡수-방출사이클을 행하지 않고 일정온도에서 수소를 주입하였을 때 나타나는 수소화반응 특성변화를 P-C-isotherm 곡선의 측정으로부터 조사하고, 변화원인을 X-선회절기, DSC(differential scanning calorimetry), GC(gas chromatograph)등을 이용하여 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

실험에 사용된 LaNi₅는 아르곤분위기에서 아-크 용해하여 제조하였다. 시편의 균질성을 증가시키기 위하여 3-4회 재용해하였고, 10⁻²torr의 진공분위기에서 1100°C로 3일간 균질화처리를 하였다. X-선회절기로 조사한 결과 CaCu₅ type hexagonal 구조의 단일상만 존재하였다. 시편은 상온에서 100-200 메쉬의 분말로 분쇄하여 사용하였으며 시편내의 수소주입 및 방출은 개량형 시버트형 장치를 사용하였다¹²⁾. 시편내에 흡수되는 수소의 양은 일정 부피내에서 수소압력의 감소로 부터 알 수 있었으며, 스트레인 게이지형의 압력트랜스듀서를 사용하여 압력을 측정하였다. 또한 반응관 내부에 K형 열전대를 꽂아 시편과 맞닿게 하여 시편내의 온도를 정확히 측정하였다. 시편은 상온에서 10회 수소 흡수-방출을 반복하는 활성화처리를 한 후, 30°C에서 P-C-isotherm 곡선을 측정하였다. 활성화된 LaNi₅는 thermal cycling시와 유사한 조건이며, 플라토압력보다 높은 수소압력을 가하여 퇴화현상을 관찰하였다. 즉 140°C, 65기압의 수소분위기에서 240시간을 유지시킨 후, 온도를 30°C로 낮추어 P-C-isotherm 곡선을 측정함으로써 수소화반응특성의 변화를 조사하였다. 다시 온도를 140°C로 높여 1024시간을 유지하였다. 이 시편에 대하여 LaNi₅H₆의 플라토압력보다 낮은 조건에서, 즉 20기압의 수소분위기에서 200°C로 30분간 유지시켰다. 계속하여 온도를 300°C, 400°C로 높여 수소화반응특성의 변화를 측정하였다. 실험과정은 Fig. 1에 나타내었다.

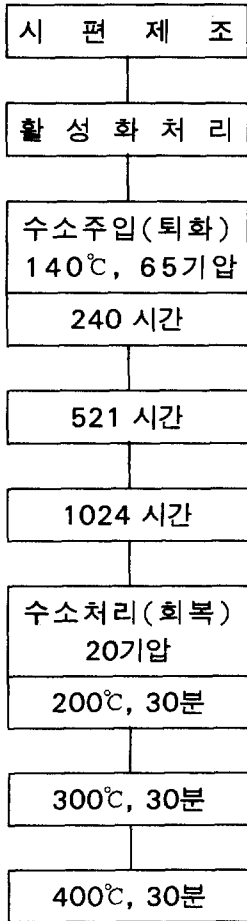


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure

시편내에 존재하는 수소의 열안정성을 조사하기 위하여 GC 및 DSC를 이용하였다. 수소열방출실험은 아르곤분위기에서 시편을 3K/min의 일정한 가열속도로 가열할 때 방출되는 수소의 양을 GC로 측정함으로써 조사하였다. 또한 아르곤분위기에서 시편을 일정한 가열속도로 가열시키면서 나타나는 열량변화를 DSC를 이용하여 조사하였다. DSC는 시편내에 발생하는 반응에 기인하는 열량변화를 측정하는 기기로서, 본 실험에서는 Perkin-Elmer DSC IV를 사용하여 3°C/min로 가열하며 측정하였다. 상변화를 조사하기 위하여 X-선 회절기(Rikaku, "Rotaflex" Ra-200, 최대출력: 12 kW)를 사용하였으며, 주사속도는 4°/min으로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 140°C에서 LaNi₅에 65기압의 수소를 가한 후 유지 시간에 따른 P-C-isotherm곡선의 변화를 나타낸 것이다.

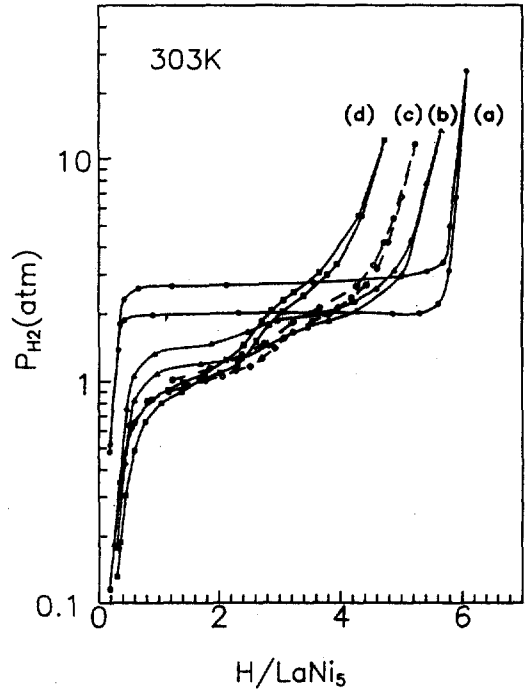


Fig. 2. The changes of the P-C-isotherm curves of LaNi₅ as a function of hydrogen charging time at 140°C (a) after activation, (b) 240 hrs, (c) 521hrs, (d) 1024hrs.

수소를 주입한 후 유지하는 시간이 증가함에 따라 계속하여 수소저장용량 및 히스테리시스가 감소하며 평탄압력구간이 기울어지는 슬로핑현상이 심하게 나타난다. 1024시간 유지시킨 후에는 수소저장용량이 초기에 비하여 26% 감소하였다.

수소분위기에서 1024시간 유지시켜 수소저장용량이 26% 감소한 시편에 대하여 LaNi₅의 수소화합물이 형성되지 않는 조건에서 열처리를 수행하였다. 즉 수소가 시료내에 고용체상태로 소량만 존재하도록 수소압력은 20기압, 시간은 30분으로 일정하

게 유지시키고 온도만을 200°C, 300°C, 400°C로 변화시켰을 때 P-C-isotherm곡선의 변화를 조사하였다. Fig. 3에서 나타난 것처럼 온도가 증가하면서 점차 수소저장용량이 회복되고 히스테리시스는 증가하였다.

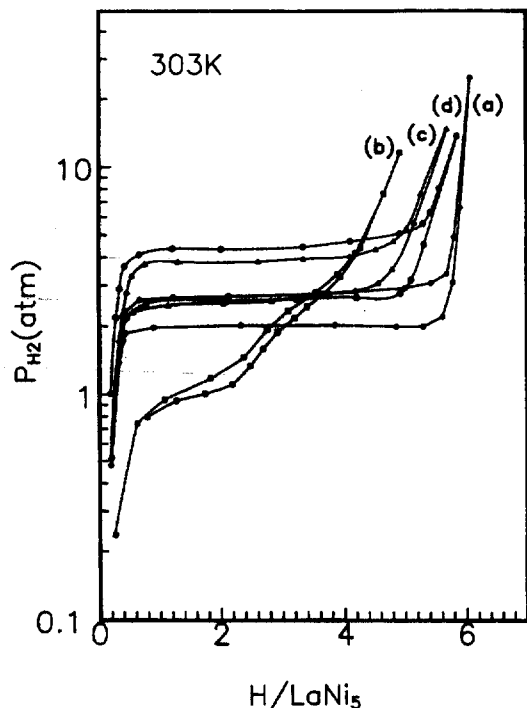


Fig. 3. The changes of the P-C-isotherm curves of hydrogenated LaNi_5 at 140°C for 1024hrs. as a function of annealing temperature (a) after activation, (b) annealed at 200°C , (c) annealed at 300°C , (d) annealed at 400°C

400°C 에서 30분간 열처리한 후에는, 감소되었던 수소저장용량의 85%가 회복되었고 평탄압력구간이 다시 나타났다. 이와같은 P-C-isotherm 곡선의 변화 원인을 조사하기 위하여 수소열방출실험, X-선 회절실험, DSC실험을 수행하였다.

Fig. 4는 수소열분석 실험결과를 나타낸다. 65기압 수소분위기에서 1024시간 유지하여 수소저장용량이 26% 감소한 시편에서는 수소방출 피크가 나타났다.

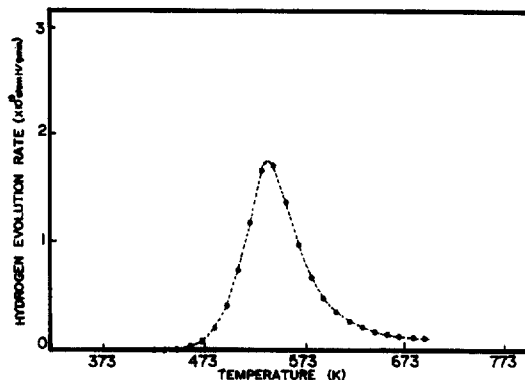


Fig. 4. Hydrogen thermal desorption spectrum of the hydrogenated sample at 140°C for 1024 hrs. under 65atm hydrogen pressure

피크의 면적은 시편에서 방출된 수소의 양을 나타내고 피크온도 수소와 합금과의 결합력을 나타낸다. 0.325H/M 의 수소가 방출되었으며, 이는 감소된 수소 양의 21%에 해당한다. 실험전에 상온에서 진공으로 시편내의 수소를 모두 방출시켰기 때문에 LaNi_5H_6 와같은 상온에서 가역적으로 흡수-방출되는 수소화합물은 모두 분해되었다. 따라서 수소열방출 피크는 LaNi_5H_6 보다 더욱 안정한 수소화합물에서의 수소방출에 기인한 것이다.

수소방출거동을 좀 더 조사하기위하여 DSC 실험을 행하였으며, 그 결과는 Fig. 5와 같다. 활성화처리한 직후의 시편에서는 피크가 나타나지 않았다. 140°C , 65기압의 수소분위기에서 240시간 동안 유지한 시편에서는 흡열반응 피크가 나타났으며, 1024시간후에는 피크의 위치는 변하지 않고 피크의 면적만 증가하였다. 또한 400°C 서 20기압의 수소분위기에서 열처리한 시편에서는 아무런 피크도 나타나지 않았다. 그런데 1024시간 유지한 시편의 DSC 피크(Fig. 5 (c))와 GC 로 관찰한 수소열방출피크(Fig. 4)가 잘 일치한다. 즉 DSC 피크는 수소방출에 기인한 흡열반응으로 부터 나타난 피크라고 생각된다. 따라서 피크온도는 수소화합물의 안정성과 관련되며 피크의 면적은 방출된 수소양에 의존한다. 그러므로 140°C , 65기압의 수소분위기에서 유지하여 수소저장용량이 감소한 시편에서는 LaNi_5H_6 보다 안정한 수소화합물이 생성되었고, 20기압, 400°C 의 수소분위기

에서 열처리하여 수소저장용량이 회복된 시편에서는 안정한 수소화합물이 존재하지 않음을 알 수 있다.

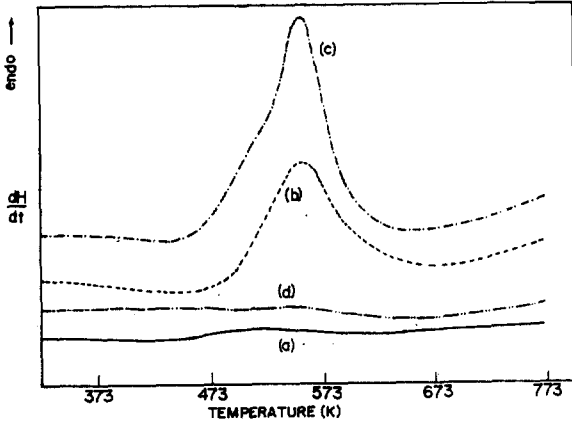


Fig. 5. DSC results of activated and hydrogen charged sample (a) activated, (b) hydrogen charged for 240hrs, (c) hydrogen charged 1024hrs, (d) annealed at 400°C

열반응으로 부터 나타난 피크라고 생각된다. 따라서 피크온도는 수소화합물의 안정성과 관련되며 피크의 면적은 방출된 수소양에 의존한다. 그러므로 140°C, 65기압의 수소분위기에서 유지하여 수소저장용량이 감소한 시편에서는 LaNi_5H_6 보다 안정한 수소화합물이 생성되었고, 20기압, 400°C의 수소분위기에서 열처리하여 수소저장용량이 회복된 시편에서는 안정한 수소화합물이 존재하지 않음을 알 수 있다. 즉 20기압, 400°C의 수소분위기에서 열처리로 인하여 안정한 수소화합물이 분해됨을 알 수 있다. 또한 수소주입시간이 증가할수록 같은 종류의 안정한 수소화합물이 생성되며 그 양이 증가함을 알 수 있다. 이는 Fig. 2, 3의 P-C-isotherm곡선에서 나타난 수소저장용량의 변화와 잘 일치한다. 즉 안정한 수소화합물의 형성으로 인하여 가역적으로 흡수, 방출되는 수소화합물의 양이 줄어들며 안정한 수소화합물의 분해로 인하여 원상태의 86% 정도의 수소저장용량이 회복된다고 생각된다. 100% 회복되지 않는 것으로 부터, DSC에서 관찰된 안정한 수소화합물 이외에 또 다른 퇴화원인이 있음을 알 수 있다.

DSC 실험한 시편의 X-선 회절패턴을 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

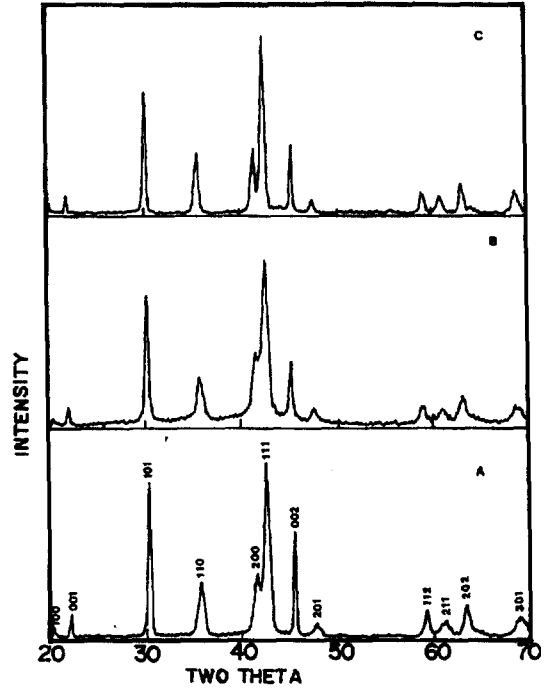


Fig. 6. The change of the X-ray diffraction patterns during hydrogen charging at 140°C (a) after activation, (b) after hydrogen charging at 140°C for 1024hrs, (c) after annealing at 400°C

65기압의 수소분위기에서 1024시간 유지하여 수소저장용량이 감소한 시편이나 20기압에서 열처리하여 수소저장용량이 회복된 시편에서는 LaNi_5 이외의 새로운 피크가 나타나지 않았으며 단지 피크의 넓이만 활성화처리한 직후에 비하여 넓어졌다. DSC나 GC로 관찰된 안정한 수소화합물에 해당하는 X-선 회절패턴이 나타나지 않은 것은 생성된 수소화합물의 양이 매우 적거나, X-선회절기로 관찰하기 어려운 형태로 존재하기 때문이라고 생각되나, 본 연구에서는 정확히 규명할 수 없으며, 이에 대해서는 더욱 많은 연구가 필요하리라 생각된다. 또한 피크가 넓어지는 현상은 결정립의 크기가 줄어들거나 격자내부의 생성된 스트레인에 의하여 나타난다.

그런데 본 실험에서는 수소 흡수-방출 사이클은 반복하지 않고 일정온도에서 유지하기만 하였으므로 결정립의 크기는 크게 변화하지 않았을 것이다. 따라서 피크가 넓어진 것은 안정한 수소화합물의 형성으로 인하여, 격자내부에 변형이 일어나 격자내부에 스트레인 발생하여 피크가 넓어졌다고 생각된다.

DSC 실험결과를 보면 140°C, 65기압 수소분위기에서는 LaNi_5H_6 보다 안정한 수소화합물이 생성되고 400°C, 20기압 수소분위기에서는 수소화합물이 분해됨을 알 수 있다. 본 실험에서는 La-Ni-H 삼원계만 존재하였으므로 생성된 안정한 수소화합물은 LaNi_xH_x 와 같은 La-Ni계열의 수소화합물일 것으로 추정된다. 따라서 열역학적인 면에서 LaNi_5H_6 및 LaH_2 의 형성가능성을 조사하여 보았다. LaNi_5H_6 , $\text{LaNiH}_{3.6}$, LaH_2 의 van't Hoff plot 및 실험조건을 Fig. 7에 나타내었다. 실험중에 생성된 수소화합물은 LaNi_5H_6 보다는 안정하나 $\text{LaNiH}_{3.6}$ 보다는 불안정한 수소화합물인 것을 알 수 있다. 그런데 La-Ni계에는 수소와 반응하는 여러종류의 금속간화합물이 있으며 그 특성을 Table 1에 나타내었다. La-Ni계 수소화합물은 La의 농도가 증가할수록 더욱 안정한 수소화합물을 형성한다. $\text{LaNiH}_{3.6}$ 보다 덜 안정하나 LaNi_5H_6 보다 안정한 수소화합물은 LaNi_2H_x , LaNi_3H_x , $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_x$ 등이 있으나 LaNi_2 는 400°C, 20기압의 수소분위기에서 수소화합물을 형성할 수 있다고 보고되었다¹³⁾. 따라서 본 연구에서 생성된 안정한 수소화합물은 LaNi_3H_x , $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_x$ 일 것으로 추정된다. 즉 LaNi_5 와 수소가 반응하여 LaNi_3H_x , $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_x$ 및 Ni로 분해가 일어났다고 생각된다. 그런데 LaNi_3H_x , $\text{La}_2\text{Ni}_7\text{H}_x$ 는 비정질구조를 가지므로 X-선 회절 실험에서 발견하지 못했을 것으로 생각된다. 또한 열처리에 의하여서도 수소저장용량이 완전한 회복이 나타나지 않는 것은 LaNi_xH_y ($2 < x < 5$)보다 더욱 안정한 수소화합물의 생성에 기인하는 것으로 생각된다. 또한 LaNi_5H_6 보다 안정한 La-Ni계 수소화합물이 생성에 기인하여 수소가 채워지는 장소(site)의 에너지준위가 변화하여 슬로핑현상이 나타난 것

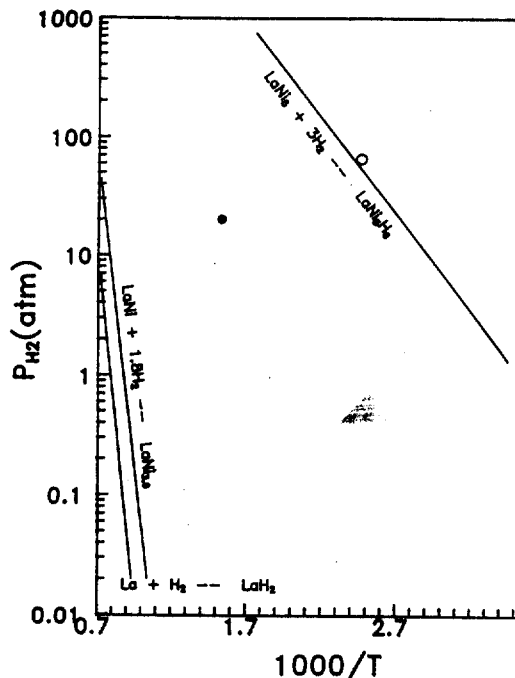


Fig. 7. van't Hoff plot for LaH_2 , $\text{LaNiH}_{3.6}$, LaNi_5H_6 : open circle : formation of stable hydride, closed circle : decomposition of stable hydride

으로 추정된다.

4. 결 론

LaNi_5 합금은 140°C, 65기압의 수소분위기에서 유지시켰을 때, 유지시간이 증가할수록 수소저장용량이 계속하여 감소하였으며 1024시간 후에는 26%가 감소하였다. 또한 플라토영역이 기울어지는 슬로핑현상이 심하게 나타났다. 이 시편을 400°C, 20기압의 수소분위기에서 30분간 유지시킴에 의하여, 감소되었던 수소저장용량의 86% 정도가 회복되었으며, 슬로핑현상도 사라졌다. 수소저장용량의 감소원인은 상온에서 분해되지않는 안정한 수소화합물의 형성에 기인한다.

Table 1. The thermodynamic and structural characteristics of various La-Ni compounds and their hydrides.

Compound	Structure of compound	hydride composition (H/La)	structure of hydrides	heat of formation of hydride [Kcal/molH ₂]
La	fcc	2 or 3	fcc	-49.6
La ₇ Ni ₃	Th ₇ Ni ₃ (hex)	3	amorphous(and LaH ₃)	
LaNi	CrB(ortho)	3.6	new structure orthorhombic*	-28.1 -25
LaNi ₂	MgCu ₂ (cubic)	4.5	amorphous	-19 -13
LaNi ₃	PuNi ₃ (hex)	5	amorphous	-18.1
La ₂ Ni ₇	Ce ₂ Ni ₇ (hex)	5	amorphous distorted hexagonal	-17.0
LaNi ₅	CaCu ₅ (hex)	6.5	CaCu ₅ (hex)	-7.4

참고문헌

1. T.N.Vezirouglu, Int. J. Hydrogen Energy, 12 (1987) 99.
2. T.Ohta and I.Abe, Int. J. Hydrogen Energy, 10 (1985) 275
3. K.N.Nomura, E.Akiba and S.Ono, J. Less-Common Met., 89 (1983) 551
4. J.F.Lynch, A.J.Maeland and G.G.Libowitz, Proc. 5th World Hydrogen Energy, Toronto Canada (1984) 427
5. J.J.Willems, Philips Tech. Rev., 42 (1986) 1
6. S.Suda, Int. J. Hydrogen Energy, 12 (1987) 323
7. H.J.Ahn, S.M.Lee and J.Y.Lee, J. Less-Common Met., 142 (1988) 253
8. R.L. Cohen, K.W. West and J.H.Wernick, J. Less-Common Met., 70 (1980) 229
9. Hyo Jun Ahn and Jai-Young Lee, Int. J. Hydrogen Energy, 16 (1991) 93
10. K.N.Semenenko and V.V.Burnasheva, J. Less-Common Met., 105 (1985) 1
11. G.D.Sandrock, P.D.Goodell, E.L.Huston and P.M.Golben, Proc. Int. Symp. on Metal Hydrogen Systems, Stuttgart (1988)
12. 안효준, 첨단소재, 3 (1993) 43
13. U.I.Chung and J.Y.Lee, J.Non-Crystal Solids, 110 (1989) 203