

## 고분자 결합제를 이용한 수소저장합금 분말의 성형

송규태, 김찬중, 최병진, 김대룡  
경북대학교 금속공학과  
대구시 북구 산격동 1370, 702-701

### Compaction of Hydrogen Storage Alloy Powders Using Polymer Binders

Kyu-Tae Song, Chan-Jung Kim, Byung-Jin Choi and Dai-Ryong Kim  
Department of Metallurgical Engineering, Kyung Pook National University,  
Sankyuk-Dong 1370, Puk-Ku, Taegu 702-701, Korea

**Abstract :** Compaction techniques of hydrogen storage alloy powders, to solve the problems due to disintegration during the cyclic hydriding and dehydriding, by using polytetrafluoroethylene (PTFE) and silicon sealant as a polymer binder were studied. Optimum conditions of compaction were as follows. Binder content, 10% for PTFE and 5% for silicon sealant ; particle size of alloy powders,  $-25\mu\text{m}$  ; compacting pressure,  $4\text{ton}/\text{cm}^2$ . Compacts obtained were easily activated and had a good strength even after 30 cycles of hydriding and dehydriding. PTFE added compacts showed very good rate capability, however, in the silicon added compacts hydrogen absorption rate was somewhat slow because of higher elasticity and adhesiveness of the binder.

### 1. 서 론

모든 수소저장합금은 수소의 흡수시에 체적이 크게 팽창하고 방출시에는 수축하게 된다. 이러한 체적의 변화는 취성이 큰 합금을 쉽게 파괴시키며, 수소의 흡수 방출과정을 수백회이상 반복하면 합금 분말이 수  $\mu\text{m}$ 까지도 미세화된다. 수소저장합금의 미분화 현상은 분말층내의 열전달특성을 나쁘게 하고 수소의 통기도를 감소시키며, 불순물 가스에 의한 합금 성능의 열화를 가속화하는 등 합금의 이용에 많은 문제점을 야기시킨다<sup>1)</sup>. 합금의 성분을 개량하여

이를 개선하고자 하는 시도가 있었지만 근본적으로 한계가 있다.

따라서, 수소저장합금의 미분화로 생기는 여러가지 문제점을 해결하기 위해서는 합금분말 자체를 적당한 방법으로 성형하여 괴상(pellet)화 하는 것이 가장 효과적이라 생각된다<sup>2-7)</sup>. Ishikawa등은 여러가지 고분자 결합제를 이용한 성형법을 제안하였으며<sup>2-4)</sup>, Ron등은 Al, Cu, Ni와 같은 금속분말을 결합제로 첨가한 후 이를 고압 수소분위에서 소결하여 성형체를 제조한 바 있다<sup>5-7)</sup>. 또 石川(8,9)와 김찬중<sup>10)</sup>등은 미세화된 합금분말의 표면에 Cu나

Ni를 화학도금하여 분말을 소위 마이크로캡슐화하고, 이를 4~8ton/cm<sup>2</sup>으로 단순 가압 성형하여 성형체를 제조하였다.

위에 제시된 여러가지 성형법은 각각 장점과 동시에 단점도 가지고 있어서 앞으로 개량의 여지가 많다. 더우기 결합제를 이용한 분말성형시 결합제의 함량을 비롯한 여러가지 성형조건이 성형체의 물성과 수소화반응특성에 미치는 영향에 대해서 정량적으로 평가한 연구가 아직까지 많지 않다. 본 연구에서는 고분자 결합제를 이용한 수소저장합금 분말의 성형법을 개발하기 위해서, 결합제의 종류, 결합제의 첨가량, 합금분말의 입도, 성형압력등에 따른 성형체의 물성 및 수소화반응특성을 조사하여 수소저장합금의 미분화로 인한 여러가지 문제점을 해결할 수 있는 성형체 제조법에 대한 자료를 얻고자 하였다.

## 2. 실험방법

실험에 사용한 수소저장합금은 MmNi<sub>4.5</sub>Al<sub>0.5</sub> (Mm=mischmetal) 였으며, Table 1과 같은 조성의 mischmetal과 전해니켈, 고순도Al을 원료로 하여 고순도 알루미늄이나 도가니내에서 고주파 진공 용해하여 제조하였다.

Table 1. Chemical composition of mischmetal

Element	La	Ce	Nd	Pr	Others
Composition(%)	23.0	50.9	15.1	6.2	3.8

제조한 시료는 균질화처리를 하지 않고 그대로 사용하였으며, 분말입도의 영향을 조사하기 위해서 -325mesh로 파쇄한 것(이하 45 $\mu$ m분말), -325 mesh분말을 10회의 예비수소화 반응시켜 -600 mesh로 파쇄한 것(이하 25 $\mu$ m분말), 30회의 예비 수소화 반응으로 10 $\mu$ m이하로 파쇄한 것(이하 10 $\mu$ m분말)등으로 구분하였다.

본 실험에서는 고분자 결합제로서 내열성과 점결성을 고려하여 PTFE(polytetrafluoroethylene; 독일

Hoechst Akiengesellschaft사, Hostafion TF9202)와 실리콘계 수지(고려화학(주), 초산형 실리콘 실란트 코레일)를 사용하였다. PTFE의 평균입도는 4 $\mu$ m이며, 용점은 327 $^{\circ}$ C였다. 실리콘 실란트를 결합제로 사용한 경우에는 맨분말 그대로 사용하였으나 PTFE를 사용한 경우에는 합금분말의 표면에 Cu를 화학도금하여 분말을 마이크로캡슐화 하였다<sup>11,12</sup>). 합금분말과 결합제의 혼합은 유발을 사용하여 수동으로 하였으며, 유압식 수동 프레스를 이용하여 8mm  $\phi$   $\times$  4mmH의 원통형 펠릿상의 성형체를 제조하였다. 실리콘 수지를 첨가한 성형체는 24시간 자연 경화시키고 PTFE를 첨가한 것은 수소분위기의 330 $^{\circ}$ C에서 3~5분간 소결처리하였다. 분말 또는 성형체 시료의 수소화반응에 대한 압력-조성곡선(pressure-composition isotherm), 수소흡수속도등은 잘 알려진 고압형 Sievert장치<sup>11</sup>)를 이용하여 측정하였다.

성형조건과 수소화 반응사이클에 따른 성형체의 겉보기 밀도는 마이크로미터로 측정된 부피와 질량값으로 계산하였으며, 성형체의 강도는 다음과 같이 측정되는 diametral tensile strength(DTS)로 표시하였다. 원통상 시료의 원주면에 일방향으로 압축응력을 가하면 시료의 중심부에서는 응력축에 대해 수직 방향의 인장응력 성분이 생긴다. 따라서 시료는 압축응력축에 대해 수직으로 작용하는 인장응력에 의한 파단과 유사한 형태로 파단된다. 이 때 가해진 압축하중(P, kg)과 시료의 직경(D, cm) 및 두께(t, cm)로부터 DTS값은 다음과 같이 구해진다.

$$DTS(kg/cm^2) = 2P / \pi Dt$$

이 DTS값은 성형체내의 결합강도를 정량적으로 평가하기 위해 많이 이용되고 있다. DTS측정에 사용한 시험기는 Instron 4202였으며, load cell의 용량은 50kg, cross head 속도는 0.5mm/min으로 하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 결합제 첨가량의 영향

수소저장합금의 분말을 성형할 때 결합제(binder)의 첨가량이 증가할수록 성형체의 강도는 증가하겠지만 수소의 통기도와 열전도도가 감소하여 수소화

반응속도는 오히려 감소될 가능성이 많다. Fig. 1은 Cu를 화학도금한 분말에 결합제로서 PTFE를 일정

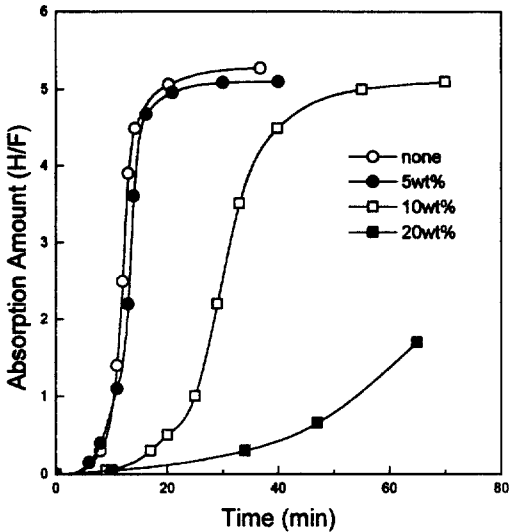


Fig. 1. The first cycle hydrogen absorption curves of PTFE added compacts for various PTFE content at 30°C, particle size 45µm, compacting pressure 4ton/cm<sup>2</sup>.

한 량 첨가한 후 4ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형한 성형체의 최초 사이클의 수소흡수반응에 대한 반응속도를 비교해 보인 것이다. 예측되는 바와 같이, 결합제의 함량이 증가함에 따라 초기 수소흡수속도가 느려지고 있으며, 20%의 PTFE를 첨가한 경우에는 완전히 포화되는데 약 3시간이 걸렸다. Fig. 2는 결합제로서 실리콘 실란트를 첨가한 경우로서 전체적인 경향은 Fig. 1과 유사하다. 그러나 비슷한 량의 결합제를 함유할 때 실리콘 실란트를 첨가한 성형체의 수소흡수속도가 훨씬 느리게 나타나고 있다. 이것은 PTFE에 비해 실리콘 실란트의 점결력과 젖음성(wettability)이 우수하기 때문에 가압성형시 성형밀도를 증가시켜 통기도가 감소하기 때문이다. Fig. 1과 Fig. 2의 결과를 볼 때 결합제의 함량을 지나치게 증가시키는 것은 반응속도의 측면에서 바람직스럽지 못하다.

Fig. 3은 30사이클의 수소화 반응을 시킨후 성형체의 체적팽창율과 결합제 함량의 관계를 나타내 본

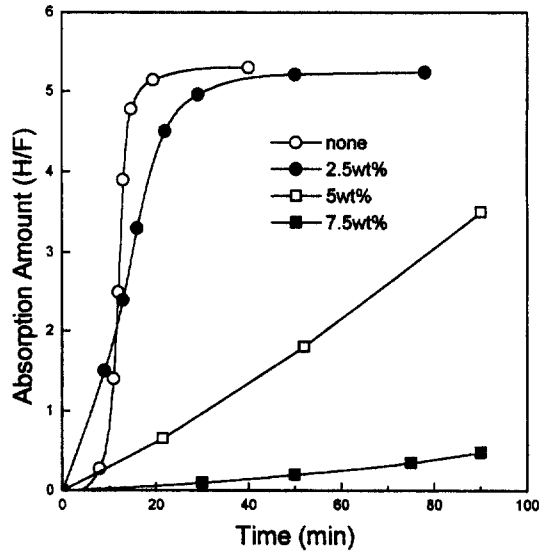


Fig. 2. The first cycle hydrogen absorption curves of silicon sealant added compacts for various binder content at 30°C, particle size 45µm, compacting pressure 4ton/cm<sup>2</sup>.

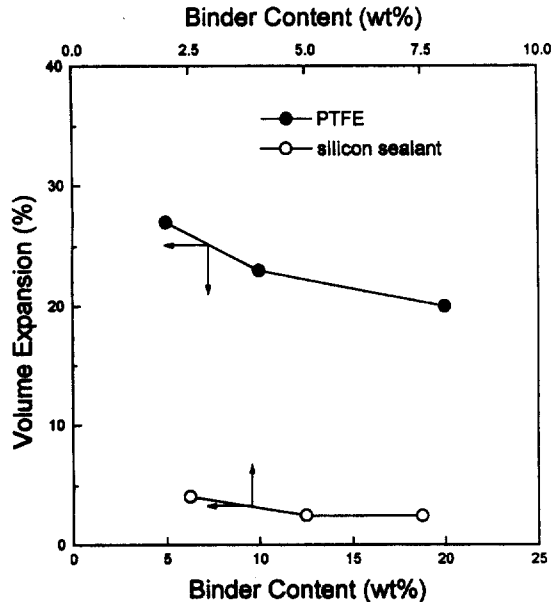


Fig. 3. Volume expansion of PTFE and silicon sealant added compacts as a function of binder content after 30 hydriding cycles, particle size 45µm, compacting pressure 4ton/cm<sup>2</sup>.

것이다. PTFE와 실리콘 실란트 모두 첨가량이 증가함에 따라 수소화 반응시의 체적팽창율이 감소하며 10% PTFE와 5% 실리콘 실란트 이상은 그 감소량이 상당히 둔화되고 있다. 특히 PTFE에 비해 실리콘 실란트를 첨가한 경우에는 30사이클 후의 체적팽창율이 매우 적게 나타나고 있는데, 이것은, PTFE의 경우 수지 자체의 탄성이 적기 때문에 수소의 흡수시에 팽창된 성형체가 수소의 방출후에도 거의 수축되지 않지만, 실리콘 실란트는 탄성이 풍부하기 때문에 수소의 흡수과정에 수반되는 체적의 팽창이 수소의 방출시에 대부분 쉽게 회복되기 때문이다. 한편 그림으로 나타내지는 않았지만 성형체의 강도(DTS값)는 결합제의 함량이 증가함에 따라 완만하게 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과와 앞의 초기수소화 반응속도를 종합해서 볼 때, 결합제의 첨가량은 PTFE에서는 10%, 실리콘 실란트에서는 5% 정도가 적합한 것으로 생각된다.

### 3.2 분말입도의 영향

수소저장합금 분말의 입도를 다르게 했을 때 성형체의 강도와 수소화 반응속도의 차이를 조사하였다. Fig. 4는 결합제로서 10% PTFE를 첨가했을 때 초기 분말입도와 30사이클 수소화 반응후의 성형체 강도

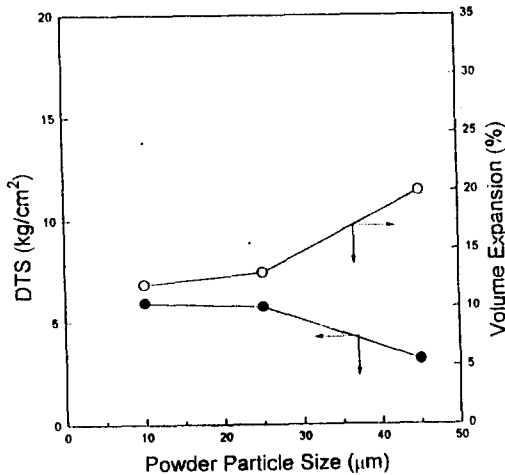


Fig. 4. Diametral tensile strength and volume expansion of 10wt% PTFE added compacts as a function of particle size after 30 hydriding cycles, compacting pressure 4ton/cm<sup>2</sup>.

및 체적팽창율의 관계를 보인 것이다. 초기의 분말 입자가 커질수록 성형체의 강도는 감소하고 체적팽창율이 증가함을 알 수 있으며, 특히 25μm 분말과 45μm 분말의 차는 매우 크다. 45μm 분말을 사용할 때 강도가 크게 감소하고 체적팽창이 크게 되는 것은, 성형후 수소화 반응시에 분말이 더욱 더 미세하게 파괴되어 분말사이의 결합력이 감소되기 때문일 것이다. 분말의 입도를 10μm 이하로 미세하게 할 경우에는 취급시 자연 발화의 위험이 높아지며 분말의 혼합과 성형과정에도 문제점이 생길 수 있다. 따라서 수소저장합금의 성형에서는 분말입도를 25μm (-600mesh) 정도로 하는 것이 적당하다고 생각된다. 한편 분말입도에 따른 수소화 반응속도를 비교해 본 결과 초기활성화 특성이나 활성화후의 반응속도상 큰 차이가 없었다.

### 3.3 성형압력의 영향

Fig. 5는 25μm 분말에 10% PTFE를 첨가한 후 성형압력을 달리한 성형체의 최초 사이클에 대한 수소 흡수속도를 비교해서 나타낸 것이다. 예상되는 바와 같이, 성형압력이 증가할수록 수소화 반응속도는 느려진다. 이것은 성형압력이 높을수록 성형체내의 수

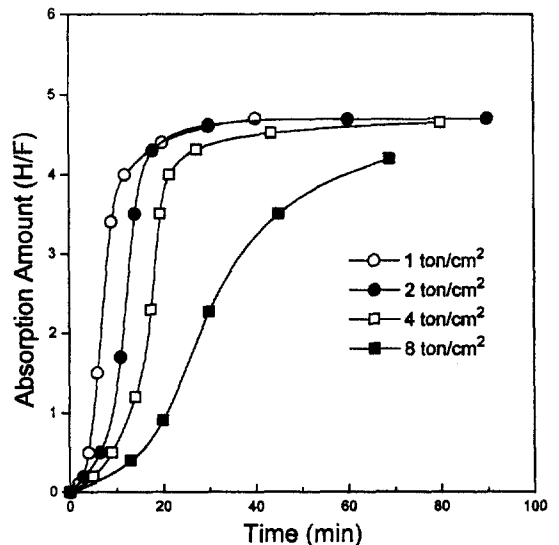


Fig. 5. The first cycle hydrogen absorption curves of 10% PTFE added compacts for various compacting pressure, particle size 25μm.

소통기도가 감소하기 때문이다. 그러나 완전히 활성화된 후에는 수소흡수과정의 팽창에 의해 생성된 기공 때문에 초기 성형압에 관계없이 반응속도가 거의 동일하였다. 실리콘 실란트를 첨가한 성형체에서도 유사한 결과가 얻어졌다. 따라서 초기 수소화 반응 속도와 성형공정을 고려할 때 적절한 성형압력을 설정할 필요가 있다.

성형압력에 따른 성형체의 밀도와 강도(DTS)를 측정하여 그 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타냈다. Fig. 6은 30사이클의 수소화 반응후의 겉보기 밀도와 초

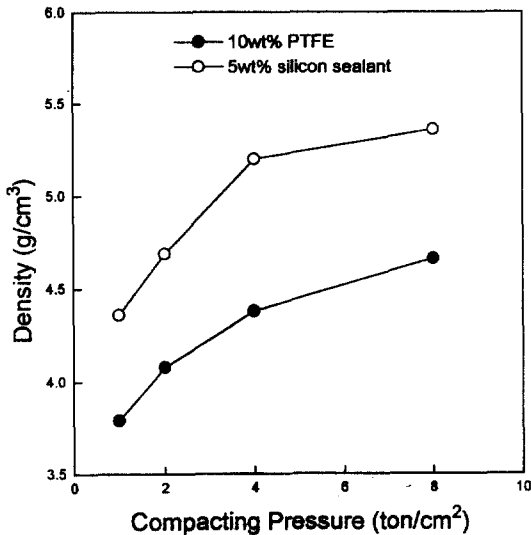


Fig. 6. Density of 10wt% PTFE and 5wt% silicon sealant added compacts as a function of compacting pressure 30 hydriding cycles, particle size 25µm.

기 성형압력의 관계를 보인 것이며, 이 때 분말입도는 25µm, 결합제 첨가량은, PTFE일 때는 10%, 실리콘 실란트일 때는 5%였다. 두 첨가제 모두 초기 성형압력이 증가함에 따라 겉보기 밀도가 증가하지만 4ton/cm²이상의 압력에서는 그 증가량이 상당히 둔화되고 있다. 한편, Fig. 6에서 실리콘 실란트를 첨가한 경우의 밀도가 PTFE첨가의 경우보다 크게 나타나 있는데, 이것은 실리콘 실란트가 PTFE에 비해 탄성과 점결성이 우수하여 수소흡수과정의 팽창

량이 방출과정에 쉽게 회복될 수 있기 때문이다. 실제 PTFE가 첨가된 성형체는 수소흡수과정의 팽창이 수소방출후에도 거의 그대로 유지되고 있지만, 실리콘 실란트를 첨가한 경우에는 수소의 흡수·방출시에 거의 가역적으로 팽창·수축되었다.

Fig. 7은 초기성형압력과 성형체 강도의 관계를 나

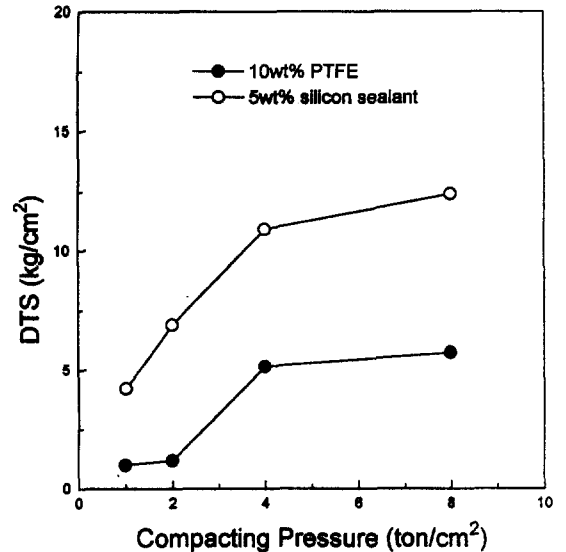


Fig. 7. Diametral tensile strength and volume expansion of 10wt% PTFE and 5wt% silicon sealant added compacts as a function of compacting pressure after 30 hydriding cycles, particle size 25µm.

타낸 것으로서, 그 경향은 Fig. 6과 같다. 즉 성형압력이 증가함에 따라 강도가 증가하지만 4ton/cm²이상의 압력에서는 그 증가량이 크게 둔화되고 있다. 여기서도 실리콘 실란트를 첨가한 성형체의 강도가 PTFE를 첨가한 경우보다 훨씬 높다. 이것 역시 PTFE에 비해 실리콘 실란트의 점결력과 젖음성 및 탄성이 우수하기 때문이라 생각된다. 앞의 결과로부터, 10% PTFE 또는 5% 실리콘 실란트를 첨가한 경우에는 성형압력을 4ton/cm²으로 하는 것이 적당하다고 판단된다. PTFE를 첨가한 경우에는 30사이클 후의 성형체 강도가 다소 낮았지만 취급하기에 충분한 정도의 값(5kg/cm²)을 유지하였다.

### 3.4 성형체의 활성화특성

PTFE와 실리콘 실란트를 첨가한 각각의 성형체에 대해서 초기활성화 과정을 조사하기 위하여 수소화 반응 사이클에 따른 수소흡수속도를 비교하였으며, 그 결과를 Fig.8과 Fig.9에 나타냈다. 두 경우 모두

1회의 수소흡수·방출에 의해 완전히 활성화됨을 알 수 있다. 본 실험에 사용한  $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 는 활성화가 매우 잘 되는 수소저장합금으로 알려져 있는데, 위와 같이 상당량의 결합제를 첨가하여 성형하더라도 그 활성화 거동은 크게 달라지지 않음을 알 수 있다. PTFE를 첨가한 경우인 Fig.8을 보면 완전히 활성화된 상태에서는 약 3분만에 흡수반응이 완료된다. 이것은 열전달 효과가 거의 무시되는 조건에서 맨 분말일 때의 결과와 거의 같은 것이다. 그러나 Fig.9에서 보듯이 실리콘 실란트를 첨가한 경우에는 완전히 활성화 된 후에도 전체적인 수소흡수속도가 상당히 느리다. 이것은 실리콘 실란트의 높은 탄성과 점결성으로 인해 성형체내의 통기도가 매우 나쁘기 때문일 것이다. 이러한 결과를 이론적으로 규명하기 위해서는 좀더 깊은 연구가 필요하다고 생각된다.

Fig.10은 10%의 PTFE를 첨가한 성형체의 파단면을 SEM으로 관찰한 것이다. 수소저장합금 분말사

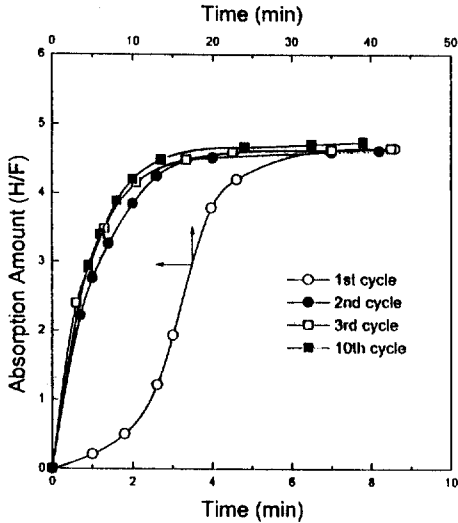


Fig. 8. Activation behaviors of 10wt % PTFE added compacts at 30°C, particle size 25 $\mu$ m, compacting pressure 4ton/cm<sup>2</sup>.

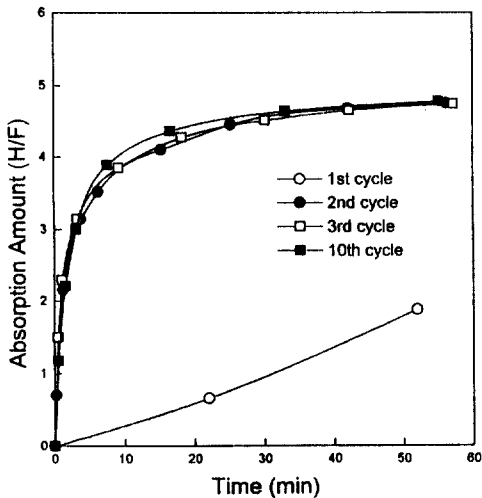


Fig. 9. Activation behaviors of 5wt % silicon sealant added compacts at 30°C, particle size 25 $\mu$ m, compacting pressure 4ton/cm<sup>2</sup>.



Fig. 10. SEM of the fracture surface of 10% PTFE added compact.

이에 PTFE가 균일하게 분포되어 있으며, 파단시에 생성된 PTFE의 매우 가는 fiber가 관찰되고 있다. PTFE가 첨가된 성형체의 강도는 결합제인 PTFE에 의해서 발현됨을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

수소저장합금의 미분화로 인한 문제점을 해결하기 위해서 고분자 결합제인 PTFE와 실리콘 실란트를 이용한 수소저장합금(MmNi<sub>4.5</sub>Al<sub>0.5</sub>) 분말의 성형조건을 조사하였다. 제조된 성형체의 밀도, 강도 및 수소화 반응속도를 종합적으로 고려할 때 적절한 성형조건은 다음과 같다.

결합제 함량 : 10% PTFE 또는 5% 실리콘 실란트  
원료 합금분말의 입도 : -25 $\mu$ m(-600mesh)

성형압력 : 4ton/cm<sup>2</sup>

위와 같은 조건으로 제조된 성형체는 쉽게 활성화되며 30사이클의 수소화반응 후에도 비교적 높은 강도를 유지하였다. 활성화된 상태에서 PTFE를 첨가한 성형체의 수소화반응속도는 매우 빨랐지만 실리콘 실란트를 첨가한 경우에는 상대적으로 느리게 나타났다. 이것은 실리콘 실란트의 높은 점착력과 탄성으로 인해 성형체내의 통기도가 감소되기 때문이다.

#### 후 기

본 연구는 한국과학재단 "1990년도 특정기초 연구비" 지원에 의해 수행된 결과의 일부로 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. E. Tuscher, P. Weinzier and O. J. Eder ; Int. J. Hydrogen Energy, 8(1983), 199
2. M. Ishikawa, K. Ogura, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii ; J. Less-Common Met., 107 (1985), 105
3. 山本豊等 ; 日本特許(公開), 昭 60-262830 (1985)
4. 今村嘉男 ; 日本特許(公開), 昭 59-219429 (1984)
5. M. Ron ; U. S. Patent, 4,507,263(1985)
6. W. A. Steyert and C. E. Olsen ; U. S. Patent, 4,360,569(1982)
7. M. Ron, D. Gruen, M. Mendelsohn and I. Sheft ; J. Less-Common Met., 74(1980), 445
8. 石川 博, 小黒啓介, 加藤明彦, 鈴木 博, 左里康則, 森津幸和, 川岸重光 ; 日本特許(公開) 昭 60-190570
9. M. Ishikawa, K. Ogura, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii ; J. Less-Common Met., 120 (1986), 123
10. 김찬중, 최병진, 김대룡 ; 수소에너지, 4 (1993), 41
11. 김용철, 금동욱, 김대룡 ; 수소에너지, 1 (1989), 31
12. 神戸徳藏, 伊勢季夫 ; "無電解 メッキ電鑄", 金屬メッキ技術(5), 慎書店, 日本, 東京, 1974