

Mm계 합금의 수소 저장에 대한 입자크기의 영향

박찬교 · 배장순 · 조범식

단국대학교 공학대학 공업화학전공

The effect of particle size on hydrogen storage of Mm-based alloys

Chan Kyo Park, Jang Soon Bae, Bum Sik Cho

Department of Industrial chemistry, Dankook University, Cheonan, 330-714

Abstract

Metal hydride used as hydrogen storage material usually needs the activating process to store the hydrogen at high temperature or high pressure. In general as the particle size of metal hydride becomes smaller, approached to the micro, furthermore, nano scale, storage ability and reaction kinetics are reported to be increased, because the specific surface is extremely increased. But the experimental results demonstrated that the optimum particle size is existed for the best absorbing performance, opposite to the usual expectation. This results from the particles to be come amorphous with their approaching to micro and nano scale, in the storage site within the metal hydride lattice is decreased, which is proved by XRD and SEM.

1. 서론

금속수소화물(AB₅)은 LaNi₅를 기본으로 하지만 희토류계 금속인 La의 높은 가격을 보완하기 위해 La 대신 Mischmetal(Mm)계로 대체하고 있으며 대체된 합금은 LaNi₅와 비슷한 수소의 함유량을 보인다.^{1)~5)}

합금을 불활성 분위기에서 미세화 시키면 그 정도에 따라서 오염이 안된 새로운 높은 활성표면을 가진 표면적이 증가하는데 나노 입자(nano-particle)에 다다르면 새로운 합금의 비표면적은 원래의 표면적에 수백배에서 수천배까지 증가하여 활성화의 단계를 단순하게 하거나 또는 생략할 수 있을 것이다.⁶⁾

그러므로 본 실험에서는 MmNi_{3.5}Co_{1.0}Mn_{0.3}Al_{0.2}의 시료를 마이크로 볼밀을 이용하여 분쇄한 후 이를 기계적으로 분류하여, 이의 수소 흡·탈장 특성과 매크로 및 마이크로 입자가 활성화에 미치는 영향을 비교 검토 하고자 하였다.

실험에 사용한 수소저장합금(MmNi_{3.5}Co_{1.0}Mn_{0.3}Al_{0.2})은 Japan-metal사에서 제조된 시료를 구입하여 장시간 대기 중에 방치한 후 사용하였으며, 시료의 조성은 Table 1.과 같다. 또한, 분말상의 합금은 열전도성이 매우 낮으며, 반복 실험으로 인하여 관내로 미립자가 된 합금의 일부가 빨려나갈 우려가 있으므로 성형화 하였다. 성형화된 합금은 분말합금에 비해 수소의 저장 및 방출 속도가 3~4배 빨라질 뿐만 아니라, 수소의

저장 방출을 반복하여도 파괴되지 않기 때문에 합금미립자가 관내로 비산되는 것을 방지할 수 있다.⁷⁾ 본 실험에서는 일정량의 금속수소화물과 Cu 분말(4.4 μm)을 4 : 1의 무게비로 하여 roll-mixture에서 4시간 동안 균일하게 혼합하여 몰드에 넣고 압축성형기를 이용하여 약 5×10⁶N/m²의 힘으로 압축 성형 하여 시료를 사용하였다. 또한 활성화의 과정은 100℃이상의 일정한 온도에서 20 기압으로 2시간 방치하였고, 다시 30분간 진공 탈장하는 방법으로 3회 반복하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 수소는 99.9999%인 반도체용 고순도 수소를 사용하였으며, 실험장치는 그림 1과 같다. 시스템은 1/8인치 스테인레스 스틸 파이프로 전 라인을 구성하였다. 각 부분의 밸브를 이용하여 수소의 압력을 조절하여 증가시키면서 수소 흡장 실험을 하였다. 이 때의 압력을 측정, 저장하기 위해 디지털 압력계와 A/D 변환기와 컴퓨터를 이용하여 5초 간격으로 초기압력, 평형 압력, 흡착 후 압력을 기록하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 각 다양한 크기별 시료를 반응기에 장입 하여 활성화 단계를 거치지 않은 상태에서 처음 1기압의 수소를 가했을 때의 수소흡장량을 나타낸 것이다. 시료

Table 1. Composition of Mm (Mm : Mischmetal).

Composite	Sn	La	Nd	Pr	Ce
Mm(%)	28.29	15.43	5.48	50.90	0.09
Mw(g/mol)	118.71	138.905	144.24	140.907	140.12
Density(g/cm ³)	7.30	6.7	7.0	6.77	6.78

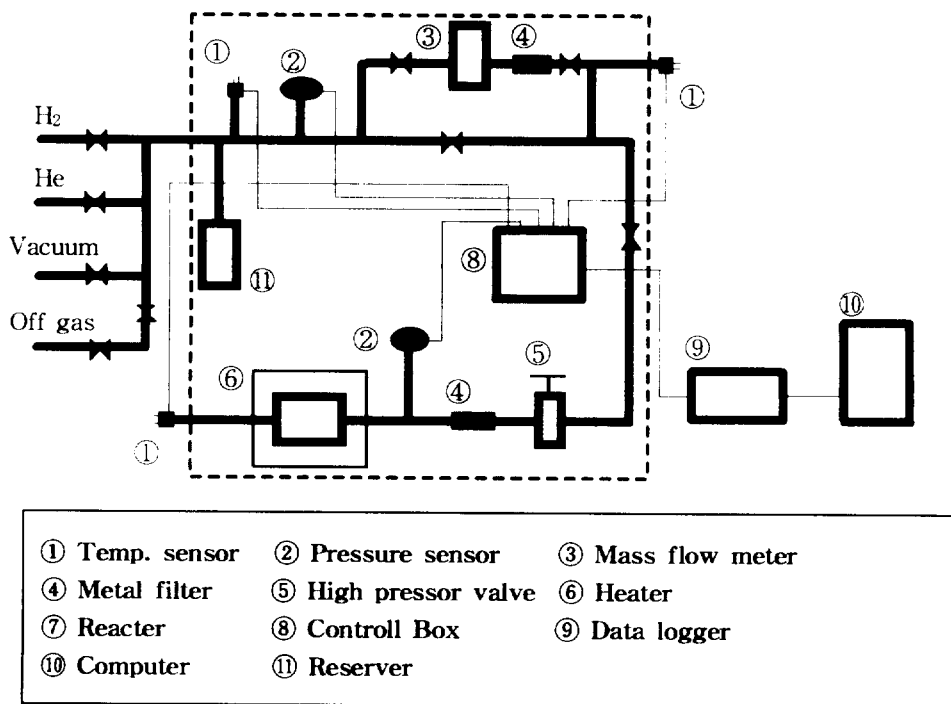


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

($MnNi_{3.5}Co_{1.0}Mn_{0.3}Al_{0.2}$)의 입자가 작아질수록 같은 질량당 그에 상당하는 새로운 비표면적의 급격한 증가로 인하여 초기 수소압에서 수소 흡장 능력은 향상됨을 보인다. 그러나, 그림에서 볼 수 있듯이 마이크로 사이즈이하의 입자에서는 활성화 과정이 요구되지 않으나, 그 이상의 입자에서는 활성화 과정이 요구됨을 알 수 있다. 이는 시료를 대기중에 오랜 동안 보관하는 동안 시료 표면에 산화막과 같은 불순물 층을 형성하였으며, 마이크로 또는 나노 입자로 분쇄되지 않는 한 입자 표면이 활성화 과정이 불필요한 만큼 증가되지 않음을 보여 보여주고 있다.

그림 3~5는 시료($MnNi_{3.5}Co_{1.0}Mn_{0.3}Al_{0.2}$)을 불활성분위기(N_2)에서 마이크로 불밀을 이

용하여 선택적으로 얻은 200~1.5 μm 의 입자를 Cu 분말과 4:1의 비율로 혼합하여 펠렛화 한 것을 300, 333, 373K에서 각각 흡장 실험의 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 300K에서의 125 μm 와 44 μm 의 시료가 가장 좋은 흡장량을 보였다. 온도가 올라가고, 크기가 작아질수록 흡장량이 낮아져 373K의 1.5 μm 시료의 경우 플래튜 영역이 거의 없는 곡선의 선형적 관계를 보이고 있다.

그림 6은 실험에 사용한 입자 크기별 XRD 패턴으로 결정성을 가진 시료가 입자 크기가 작아질수록 피크의 폭은 점점 넓어지고 높이는 차차 낮아짐을 알 수 있다. 특히 1.5 μm 시료의 경우 피크가 거의 없어짐으로 미루어 볼 때 1 μm 이하의 마이크로입자의

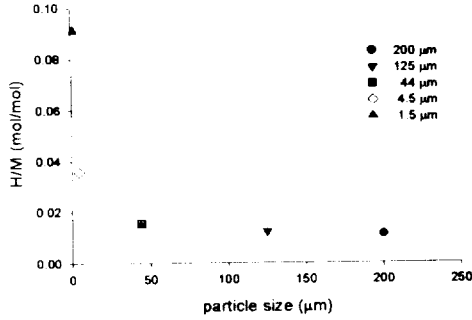


Fig. 2. Hydriding amounts of the deactivated alloys with particle sizes measured at 1 atm. and 300K.

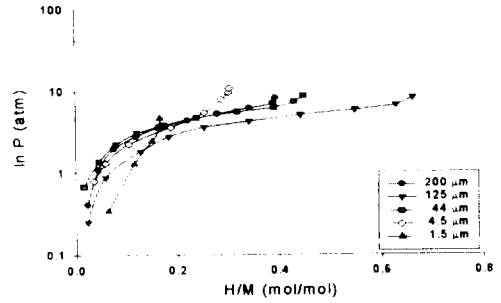


Fig. 4. P-C-T relations of the various particle sizes $\text{MmNi}_{3.5}\text{Co}_{1.0}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ sample at 333K.

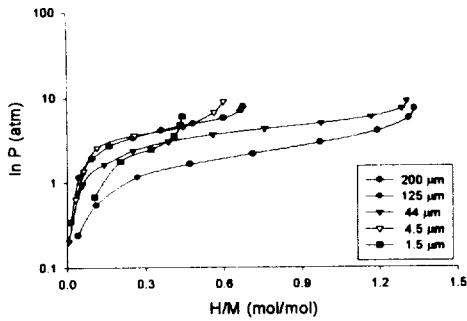


Fig. 3. P-C-T relations of the various particle sizes of $\text{MmNi}_{3.5}\text{Co}_{1.0}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ sample at 300K.

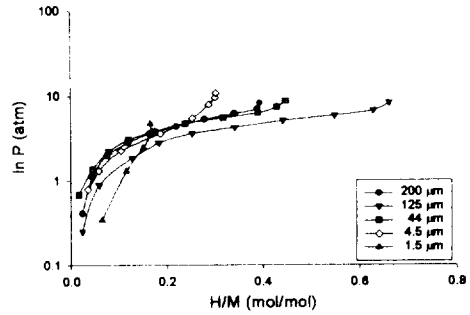


Fig. 5. P-C-T relations of the various particle sizes $\text{MmNi}_{3.5}\text{Co}_{1.0}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ sample at 373K.

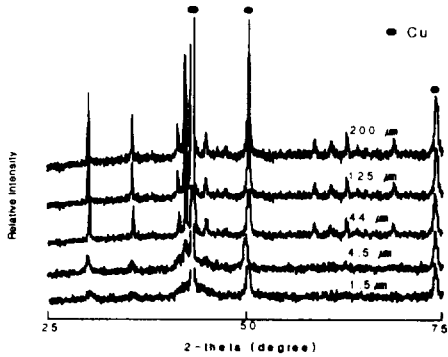


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of $MmNi_{3.5}Co_{1.0}Mn_{0.3}Al_{0.2} -20\%Cu$ powder mixture for various particle sizes.

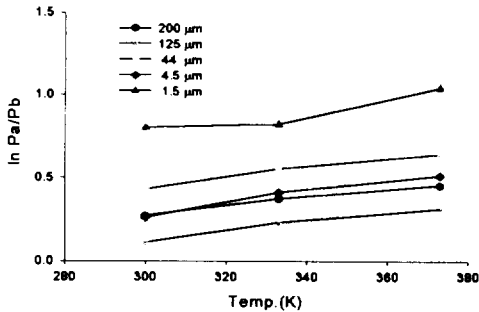


Fig. 7. Hysteresis for various particle sizes of $MmNi_{3.5}Co_{1.0}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ sample at different temperatures.

경우 거의 비결정화 됨을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 아마도 수소 흡장 및 탈장 양에 큰 영향을 미칠 것이라 생각된다. 또한, 그림 7에서 나타낸 것과 같이 300K의 125 μm 시료가 수소탈장에서 가장 적은 히스테리시스를 나타내고 있으며 역시 온도가 올라가고, 크기가 작아질수록 큰 히스테리시스를 나타내고 있다.

그림 8 및 9는 as-cast상태와 수신회의 수



(a)



(b)

Fig. 8. Scanning electron micrographs of ball-milled : (a) as-casted and (b) hydrogenated samples for 125 μm powder.

소 흡장 및 탈장을 한 125 μm 및 1.5 μm 입자의 SEM사진이다. 그림 8에서 보는 바와 같이 (a)의 as-cast 합금의 입자는 깨끗한 표면을 나타내고 있으나, (b)의 수신회의 수소 흡장 및 탈장한 후에는 수소의 흡장 및 탈장의 반복으로 합금 부피 변화에 따른 입자의 미분화가 보이고 있다. 그러나 그림 9는 (a)의 as-cast상태와 (b)의 수신회의 수소 흡장 및 탈장한 상태를 보이며 결정상이 없어짐으로 인해서 큰 차이를 보이지 않고 있다. 이것은 낮은 수소 흡장량으로 인하여 합금의 부피의 변화가 적었음을 알 수 있다. Table 2.는 아레니우스의 식으로 구한 각 시료들의 엔탈피와 엔트로피를 나타낸 것으

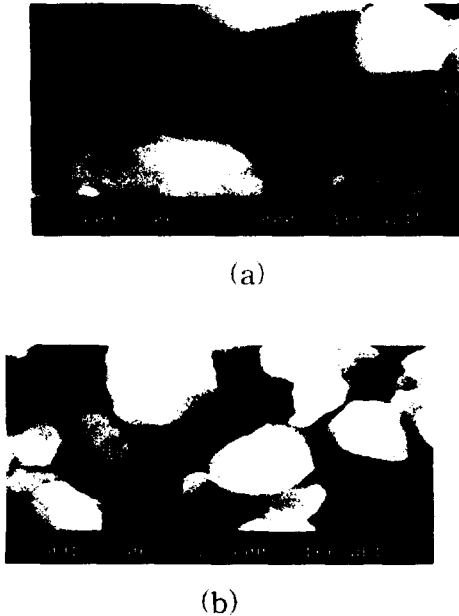


Fig. 9. Scanning electron micrographs of ball-milled : (a) as-casted and (b) hydrogenated samples for 1.5 μm powder.

로 엔탈피의 절대값이 클수록 안정한 금속 수소화물을 형성함으로 200 μm 와 125 μm 시료가 가장 안정한 금속수소화물임을 알 수 있다. 일반적으로 합금의 미세화가 진행될수록 흡·탈장 표면적이 증가함으로써 흡·탈장 반응속도가 빨라지고 흡·탈장 수 소량이 증가된다는 보고가 있으나, 본 실험의 결과 미세화가 진행될수록 합금의 무정형화가 진행되어 그 반대의 결과가 생성됨을 알 수 있다. 특히 나노 입자의 경우 활성화 과정도 필요 없고 흡장량이 증가한다고 하나, 본 실험의 결과로 비추어 볼 때 $\text{MmNi}_{3.5}\text{Co}_{1.0}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ 시료의 수소의 저장에 필요한 격자 사이트의 수가 비결정화로 인해 감소함을 알 수 있었으며, 2에 따라 수소 흡·탈장량도 감소하는 것으로 나타났다. 이는 수소저장합금이 비결정화가 진행될수록 반응속도는 빨라질지 모르나 격자의 흡장 사이트가 감소함으로 인해 흡장량은 감소하는 것으로 미루어 볼 수 있으나, 이를 파악하기 위해서는 좀 더 세밀한 연구가 이루어져야된다고 생각된다.

Table 2. Changes of enthalpy and entropy for various particle size of $\text{MmNi}_{3.5}\text{Co}_{1.0}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.2}$ alloy.

size / μm	$\Delta H(\text{kJ/molH}_2)$	$\Delta S(\text{kJ/K} \cdot \text{molH}_2)$
200	-63.4814	-581.904
125	-60.957	-471.796
44	-36.187	-514.735
4.5	-15.662	-369.075
1.5	-	-

4. 결론

1) 활성화를 하지 않은 상태에서는 입자의 크기가 작아질수록 같은 질량당 비표면적의 급격한 증가로 수소 흡장 실험에서의 1회 수소화 반응에 대한 수소 흡장량은 증가하지만, 아주 낮은 흡장량을 보이며, 같은 금속수소화물이라도 가장 우수한 저장량을 보이는 입자 범위가 존재한다.

2) 나노 입자에 근접할수록 합금의 결정 구조의 파괴되며 결정구조의 파괴로 인하여 예측과는 다르게 수소의 흡장 사이트의 감소로 인해서 흡장 되는 수소량이 감소됨이 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 에너지 개발지원센터의 연구비 지원에 의하여 이루어진 연구의 일부이며 이에 감사드립니다.

5. 참고문헌

1. R. C. Bowman Jr., C. Witham, B. Fultz et al., *J. Alloys and Compound*, 253-254, (1997) 613-616
2. A. T. Esayed, D. O. Northwood, *J. Hydrogen Energy*, 22(1), (1996) 733-740
3. B. A. Kolachev, A. A. Ilyin, *J. Hydrogen Energy*, 21, (1996) 975-980
4. J. M. Cocciantelli, P. Bernard, S. Fernandez, J. Atkin, *J. Alloys and Compound*, 253-254, (1997) 642-647
5. H. Natter, M. Schmelzer, S. Janben, R. Hempelmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 101(2), (1997) 1706-1713
6. H. Imamura, N. Sakasai, *J. Alloys and Compound*, 231, (1995) 810-814
7. T. Saitou, K. Sugiyama, *J. Alloys and Compound*, 231, (1995) 865-870