

AB₅계 합금에 있어서 수소 흡수-방출 cycling에 따른 수소 저장 특성 변화

노학*, 최전**, 정소이, 최승준, 박충년
전남대학교 금속공학과, *알파덴트기술연구소, **한려산업대학교 제철금속학과

Changes of Hydrogen Storage Properties upon Hydrogen Absorption-Desorption Cycling in AB₅-type Alloys

Hak Noh*, Jeon Choi**, So-Ri Jung, Seung-Jun Choi, Choong-Nyeon Park

Dept. of Metallurgical Eng., Chonnam National University
*Choyang Bldg 201, 235, Nakwon-Dong, Jongro, Seoul, Korea
**Dept. of Iron & Metallurgical Eng., Hanlyo Sanup University

Abstract

T hydrogen absorption-desorption behavior induced by thermal or hydrogen pressure cycling in a closed system was observed in hydrogen storage alloys, (La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5}, MmNi₄Fe_{0.85}Cu_{0.15} and (Ce-F-Mm)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1}. Thereby (La-R-Mm), Mm and (Ce-F-Mm) refer to La-rich mischmetal, mischmetal and Ce-free mischmetal respectively. As the results, it is found that the alloy stabilities during thermal cycling varies with alloy composition change. The highest stability occurs in MmNi₄Fe_{0.85}Cu_{0.15} and the lowest stability in (La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5}. Comparing hydrogen pressure cycling with thermal cycling, pressure cycling causes severer degradation of the alloy (Ce-F-Mm)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1} than thermal cycling. When the 1500 times-cycled alloy is annealed at 400°C for 3hrs under 1 atm of hydrogen pressure the hydrogen storage capacity is recovered only partially but not completely to the initial capacity. The amount of capacity loss after annealing is larger in the hydrogen pressure cycled samples than in the thermal cycled, suggesting an incoming of impure gas during hydrogen pressure cycling.

1. 서론

수소가 새로운 대체 에너지로 각광을 받기 시작하면서 주로 수소의 효율적이고 안전한 저장 수단¹⁾으로서 그리고 휴대용 전자 기기에 사용되는 Ni-MH (metal hydride : 금속수소화물) 2차 전지²⁾의 음극재료로서 수소저장합금에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 그 결과 수소저장용량이 크고 반응성도 우수한 많은 합금들이 개발되어 실용화되고 있다³⁾. 최근 수소저장 합금의 용도는 Ni-MH 전지나 연료전지용 수소저장 용기 외에도 열 및 압력가동형 heat pump^{4,5)}, 수소정화장치⁶⁾ 그리고 metal hydride compressor⁷⁾ 등 다양화 추세에 있다.

금속수소화물의 실제 응용에 있어서, 일반적으로 요구되는 특성으로는 상온에서의 수소흡방출 압력이 사용조건에 적합해야 하고 수소저장용량이 커야 하며 수소흡수 및 방출속도가 빠르고 수소 흡수-방출 cycling에 따른 재료의 특성변화(퇴화)가 적으며 합금가격이 저렴해야 한다는 것이다. 특히 수소저장 합금의 수소 흡수-방출 cycle life는 비교적 고가인 수소저장합금의 실용성 및 이를 이용한 기기의 수명을 결정하는 중요한 인자이다. 그럼에도 불구하고 지금까지 수소저장 합금의 수소가스 흡수-방출 cycling 특성에 대한 연구는 매우 빈약한 편이다. 그 이유는 수소저장 합금의 용도가 수소(가스)저장용보다 Ni-MH 2차전지의 음극 활물질용으로 치우쳐 있었기 때문이다. 그러나 최근 연료전지에 대한 관심이 크게 부각되면서 수소저장 합금이 수소연료의 저장 용기로 사용될 가능성이 높아 수소저장 합금의 수소 흡수-방출 cycle life가 매우 중요한 특성의 하나가 되었다. 일반적으로 수소저장 합금의 수소 흡수-방출 cycle life는 합금의 조성과 사용하는 수소가스 중의 불순가스의 종류와 함유량 및 사용 조건(특히 온도)에 크게 영향을 받는다. 본 연구는 수소저장용량이 비교적 크고 수소저장 특성이 우수해 현재 연료전지용 혹은 열펌프용 수

소저장 합금으로 유망한 AB₅계 몇몇 합금에 대해, 밀폐 시스템에서 가열-냉각에 의한 수소 흡수-방출 cycling을 유도하는 열 cycling(thermal cycling)과 일정한 온도 하에서 수소압력만을 변화시키는 압력 cycling(pressure cycling)이 이들 합금의 수소저장 특성의 변화에 미치는 영향을 조사하였다. 특히 압력 cycling의 경우, 지금까지 다른 연구자들⁸⁾이 매 cycle마다 수소흡수를 위해 새로운 수소가스를 주입하고 방출을 위해 진공펌프를 사용하는데 반해 본 연구에서는 한번 주입한 수소가스를 실린더와 피스톤을 이용해 압축-팽창시킴으로서 압력의 변화에 따른 수소 흡수-방출을 유도하는 방법을 사용함으로써 압력cycling 시의 불순가스의 유입을 가능한 줄이고자 하였다. 또한 수소 흡수-방출 cycling에 의해 퇴화된 합금에 대해 수소분위기에서의 annealing 효과를 조사하였다.

따라서 본 연구에서는 열펌프용 수소저장 재료로서 값이 싸고 수소저장용량이 비교적 클 것으로 예상되는 MmNi_{5-x}M_x, (La-R-Mm)Ni_{5-x}M_x, 및 (Ce-F-Mm)Ni_{5-x}M_x M ; Cu Fe Al 등) 계의 여러 합금들을 제조하여 수소저장특성을 조사한 후, 제조된 합금 중에서 비교적 수소저장특성이 우수한 합금을 선택하여 불순가스의 영향이 적은 열 cycling과 압력 cycling을 행함으로써 실험조건에 따른 재료의 수소화 특성 변화, 퇴화정도, annealing 효과 및 회복 정도를 조사, 비교하고자 하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 합금은 (La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5}, MmNi₄Fe_{0.85}Cu_{0.15} 및 (Ce-F-Mm)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1} 합금으로서 각각 희토류 혼합금속 (Table 1)과 99.9% 이상의 순도를 갖는 Ni, Cu, Fe, Al, Mn 등을 단독 또는 복합으로 첨가하여 AB₅ type의 합금을 제조하였다. 여기서 (La-R-Mm)은

La-rich misch metal, Mm은 misch metal, (Ce-F-Mm)은 Ce-free misch metal을 의미한다. 합금제조는 유도로를 이용하였으며 시편의 균질성을 향상시키기 위하여 900℃ 진공중에서 약 5-7시간동안 열처리를 행하였다. X-ray 회절 분석 결과 모두 CaCu₅ type의 단일상이 잘 형성되었음을 확인하였다. 제조한 합금 ingot을 분쇄한 후 반응용기에 넣고 Sivert's type 장치를 사용하여 진공중에서 반응용기를 80-400℃로 30분동안 가열하여 표면에 흡착되어 있던 불순가스들을 제거한 후 수소가스를 주입하고 상온으로 서서히 냉각함으로써 첫 수소화 반응(활성화)이 이루어졌다. 이후 상온에서 10회의 수소흡수-방출 cycling을 행하여 충분한 활성화가 이루어진 후 열 또는 압력 cycling 실험을 행하였다.

열 cycling 실험 시 수소흡수-방출 cycling 주기는 15분으로 가열에 의한 수소 방출은 120℃에서 7.5분, 냉각에 의한 수소 흡수는 30℃에서 7.5분간 이루어졌다. 초기 수소가스의 압력은 cycling 시 수소의 흡수와 방출이 충분히 이루어질 수 있도록 시스템의 부피와 미리 얻어진 압력-조성등은 곡선을 고려하여 결정하였다. 압력 cycling 실험 시 반응용기의 온도는 30℃로 일정하게 유지하고 약 15기압에서 9분간 수소흡수가 일어나게 하였고 약 1기압에서 11분간정도 수소방출이 일어나게 하였다. Cycling에 따른 수소저장특성의 변화를 살펴보기 위해 가끔 cycling을 중단하고 30℃에서 압력-조성 등은 곡선을 측정하였다.

압력-조성 등은 곡선으로부터 여러 열역학 자료를 구하는 방법은 연구자들에 따라 다소 차이는 있으나 본 연구에서는 금속수소화물의 열펌프에의 응용관점에서 분석하였다 (Fig.1).

Hysteresis gap energy (ΔG_{hys})는 수소 흡수 평탄압력과 방출 평탄압력으로부터 $\Delta G_{hys} = RT \ln(P_a/P_d)/\text{mol.H}_2$, 유효수

소 저장용량은 P_{max} 에서의 평균수소 저장량과 P_{min} 에서의 평균수소 저장량의 차이로 하였으며 P_{max} 와 P_{min} 은 다음과 같이 결정하였다.

$$\ln P_{max} + \ln P_{min} = \ln P_a + \ln P_d \quad (1)$$

$$\ln P_{max} - \ln P_{min} = \ln 6 \quad (2)$$

위에서 식(1)은 $\ln P$ scale 상에서 $\ln P_{max}$ 와 $\ln P_{min}$ 의 중간지점과 hysteresis의 중간지점을 일치시키기 위한 것이고, 식(2)는 열펌프용 금속수소화물의 유효(effective) hysteresis가 온도 차이로 약 40℃가 넘게 되면 곤란하다는 판단아래 effective hysteresis gap energy ($RT \ln(P_{max}/P_{min})$)를 약 4KJ/mol.H₂로 국한하기 위한 것이다. 이는 수소화 반응에 대한 엔탈피 변화값(ΔH)이 약 -30 kJ/mol H₂인 AB₅계 합금의 경우 상온 부근에서 온도 차이 40℃는 평형수소압력 약 6 배에 해당하기 때문이다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 수소 흡수-방출 cycling

3.1.1 Thermal cycling

제조된 합금중 수소저장특성이 우수한 (La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5} 와 MmNi₄Fe_{0.85}Cu_{0.15} 두 합금을 택하여 thermal cycling을 행하였다. 합금의 thermal cycling에 따른 30℃와 0℃에서 압력-조성 등은곡선의 측정결과를 Fig.2 와 Fig.3 에 나타내었다. 결과로부터 알 수 있듯이 두 합금 모두 cycle이 진행됨에 따라 수소저장용량, plateau pressure 및 hysteresis의 크기가 변화되는 것을 알 수 있다. 그러나 LaNi₅에서 Goodell 이 발견한 desorption plateau에서의

splitting 현상은 어느 합금에서도 나타나지 않았다.

3.1.1 유효수소 저장용량 변화

금속수소화물을 열펌프에 이용할 때 가장 중요한 factor 중의 하나가 유효수소 저장용량이다. 두 합금의 경우 유효수소 저장용량은 (La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5} 합금에 대해서는 2.5기압과 15기압의 수소저장용량의 차이로 하였고 MmNi₄Fe_{0.85}Cu_{0.15} 합금에 대해서는 1.5기압과 9기압에서의 차이로 하였다. 두 합금의 cycling에 따른 유효수소저장용량의 변화를 Fig.4에 나타내었다. (La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5} 합금의 경우 cycle 수가 증가함에 따라 유효수소 저장용량이 연속적으로 감소하다가 1500 cycle 이후부터는 유효수소저장용량의 감소가 거의 없었다. Goodell은 LaNi₅ 합금의 경우 수소흡수-방출 cycle이 증가함에 따라 안정한 수소화물을 형성하기 위해서 수소와 친화력이 강한 1a site의 La이 3g site의 Ni 과 상호교환하여 수소저장용량의 감소와 plateau pressure의 변화가 생긴다고 하였다. 그러나 Ni의 일부를 Ni보다 원자반경이 큰 Al로 소량 치환하게 되면 금속원자의 이동이 억제되어 이러한 변화를 줄일 수 있다고 하였다. 본 실험의 MmNi₄Fe_{0.85}Cu_{0.15} 합금에서도 (La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5} 합금에 비해 Ni 보다 원자 반경이 큰 Fe와 Cu가 Ni 대신 더 많이 치환됨으로써 cycling에 대한 안정성이 더 우수하였을 것으로 추측된다.

3.1.1.2 Plateau pressure 변화

Plateau pressure란 일정 압력에서 금속내의 평형수소농도가 증가하는 영역의 압력을 말하며 cycling에 따른 plateau pressure의 변화가 적은 합금일수록 열펌프에의 응용에 유리하다. Fig. 5는 수소흡수-방출 thermal cycling에 따른 plateau pressure 변화를 나타내었다. 그림에서 보면

MmNi₄Fe_{0.85}Cu_{0.15} 합금의 경우 absorption plateau pressure와 desorption plateau pressure가 모두 감소하는 경향을 나타내고 있으며, (La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5} 합금의 경우 desorption plateau pressure는 감소하고 있는 반면 absorption plateau pressure는 다소 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 변화는 가열-냉각에 의한 수소흡수-방출 cycling 효과와 120°C의 다소 높은 온도에서의 가열에 의한 annealing 효과로 설명될 수 있다. 가열-냉각에 의한 수소흡수-방출 cycling 효과는 plateau pressure를 낮추는 반면⁹⁾ 가열에 따른 annealing 효과는 plateau pressure 특히 absorption plateau pressure를 높이는 결과를 낳는다¹⁰⁾. Park등¹¹⁾에 의하면 LaNi₅와 La_{0.7}Ce_{0.3}Ni₄Cu 합금에 대해 상온에서 pressure cycling 한 결과 어느 경우나 plateau pressure가 감소하며, La_{0.7}Ce_{0.3}Ni₄Cu 합금의 경우 이 현상이 더욱 현저하다고 하였다. 또한 annealing에 의한 plateau pressure 상승 효과는 LaNi₅ 합금의 경우가 훨씬 크다고 하였다. 따라서 본 실험에서는 수소흡수-방출 cycling 효과와 가열에 따른 annealing 효과가 동시에 나타나는데 MmNi₄Fe_{0.85}Cu_{0.15} 합금은 (La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5} 합금에 비해 Cu를 함유하면서 La 함유량이 적어 pressure cycling에 따른 plateau pressure 감소 효과가 커서 annealing에 의한 plateau pressure 상승 효과를 압도하여 plateau pressure가 계속 감소하였을 것으로 사료된다. 그러나 (La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5} 합금의 경우 desorption 시에는 annealing 효과가 작아 plateau pressure의 감소가 계속 나타났으나, absorption 시에는 annealing 효과가 커서 plateau pressure가 다소 증가하는 경향을 보인 것으로 생각된다.

3.1.1.3 Hysteresis gap energy 변화

Fig. 6은 가열-냉각에 의한 수소흡수-방출 cycling에 따른 hysteresis gap energy의

변화를 나타낸 것으로 (La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5} 합금의 경우는 30℃ 압력-조성 등은 곡선으로부터, MmNi₄Fe_{0.85}Cu_{0.15} 합금의 경우는 0℃ 압력-조성 등은 곡선으로부터 계산한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 MmNi₄Fe_{0.85}Cu_{0.15} 합금의 경우는 cycling에 따라 hysteresis gap energy가 감소하는 경향을 보이고 있으나, (La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5} 합금의 경우는 그 값이 계속 증가하고 있다. 이러한 변화 역시 가열-냉각에 의한 수소흡수-방출 cycling 효과와 가열에 따른 annealing 효과로서 설명할 수 있다. 즉 가열-냉각에 의한 수소흡수-방출 cycling은 hysteresis를 감소시키고 annealing은 hysteresis를 증가시키는데, annealing 효과는 Cu를 함유하지 않거나 La함유량이 큰 합금의 경우가 더 현저하다¹¹⁾. 따라서 (La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5} 합금은 cycling 하는 동안 annealing 효과가 크게 나타나 hysteresis gap energy가 다소 증가하는 반면 MmNi₄Fe_{0.85}Cu_{0.15} 합금은 수소흡수-방출 cycling 영향이 더 커서 감소하는 경향을 나타낸다고 생각된다. 따라서

Hysteresis는 수소저장 합금의 heat pump 응용에 장애가 되는 요인이 되므로 hysteresis gap energy가 작고 cycling에 따른 증가가 거의 없는 MmNi₄Fe_{0.85}Cu_{0.15} 합금의 경우가 이러한 관점에서 우수하다고 할 수 있다.

3.1.2 Thermal cycling과 pressure cycling에 따른 수소화반응특성 변화

(Ce-F-Mm)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1} 합금의 thermal cycling과 pressure cycling한 40℃ 압력-조성등은 곡선을 Fig. 7, 8에 나타내었다. 두 실험 결과를 비교해보면 cycling이 진행됨에 따라 plateau pressure 변화와 수소저장 용량의 감소가 생기는 것을 알 수 있으며, 특히 pressure cycling의 경우는 수소저장용량의 감소가 현저함을 알 수 있다. 따라서 thermal cycling과 pressure cycling

에 따른 수소화반응특성 변화의 차이를 효과적으로 비교하기 위하여 132회와 1500회 cycling을 행한 뒤 측정된 40℃ 압력-조성등은 곡선을 Fig. 9, 10에 나타내었다. 동일한 실험조건에서 thermal cycling과 pressure cycling을 행한 결과 thermal cycling시가 pressure cycling시 보다 수소저장용량의 감소가 더 작고 plateau pressure가 높은 상태로 유지되며 hysteresis가 작아지지 않음을 알 수 있다.

3.1.2.1 유효수소저장용량 변화

(Ce-F-Mm)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1} 합금의 유효수소저장용량은 2기압에서 수소저장용량과 12기압에서 수소저장용량의 차로 하였으며 유효수소저장용량 변화를 Fig. 11에 나타내었다. Thermal cycling의 경우 유효수소저장용량은 cycle이 진행됨에 따라 다소 감소하는 경향을 보이며 1500회 cycling시 약 6%정도 감소되었다. 이러한 결과는 (Ce-F-Mm)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1} 합금이 (La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5} 합금(Fig. 4)보다 thermal cycling에 대한 안정성이 더 우수하다는 것을 의미한다. 두 합금의 경우 La함유량은 서로 비슷하며 Ni의 일부를 치환한 금속의 비율은 (La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5}의 경우가 더 크지만, (Ce-F-Mm)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1} 합금이 cycling에 대한 안정성이 더 좋은 이유는 Ni보다 원자반경이 훨씬 큰 Al에 의한 치환 때문이라 생각된다. 이것은 Al 원자가 Fe 원자보다 커서 La 이동에 대한 방해 효과가 더 크고 Al이 Ni 원자와 electron interaction이 매우 커서⁹⁾ Ni 원자의 이동을 억제하기 때문이다.

Pressure cycling의 경우를 살펴보면 1500회 cycling후 유효수소저장용량의 감소가 약 25.4%로 예상 밖의 매우 큰 감소를 보이고 있다. 일반적으로 재료의 퇴화는 열역학적으로 준안정한 상태에서 안정한 상태로의 상변화로서 수소흡수-방출 cycling시에 또는 높은 온도에 의해 금속원자의

mobility가 증가됨으로써 촉진된다고 할 때 상온에서의 pressure cycling은 thermal cycling시 보다 온도가 낮기 때문에 더 적어야 할 것이다. 한편 cohen등¹²⁾은 pressure cycling시 급격한 수소 흡수로 인한 반응열을 환산하면 120℃가 못 된다고 보고하였다. 따라서 반응열에 의한 온도 상승으로는 pressure cycling에 의한 급격한 퇴화 현상을 설명하기 어렵다. 이에 대한 명확한 이유에 대해서는 앞으로 더 연구되어야 할 것으로 생각된다.

3.1.2.2 Plateau pressure 변화

Thermal cycling과 pressure cycling에 대한 (Ce-F-Mm)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1} 합금의 plateau pressure 변화를 Fig. 12에 나타내었다. pressure cycling의 경우는 cycling이 진행됨에 따라 absorption plateau pressure나 desorption plateau pressure가 상당한 감소 경향을 보이는 반면 thermal cycling의 경우 absorption plateau pressure는 미세하나마 조금 상승하고 desorption plateau pressure는 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이러한 현상은 thermal cycling시 가열에 의한 annealing 효과 때문이라고 생각된다.

3.1.2.3 Hysteresis gap energy 변화

Thermal cycling과 pressure cycling에 대한 (Ce-F-Mm)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1} 합금의 hysteresis gap energy 변화(Fig. 13)을 살펴보면 thermal cycling 경우 annealing 효과에 의해 hysteresis gap energy는 다소 증가하였으며, annealing 효과가 거의 없는 pressure cycling의 경우는 absorption plateau pressure와 desorption plateau pressure가 동시에 감소하여 hysteresis gap energy 변화가 거의 없었다.

3.2 Annealing 효과

(Ce-F-Mm)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1} 합금을 각각 1500회 thermal cycling과 pressure cycling한 뒤 퇴화된 합금의 회복을 위해 400℃, 수소 1기압하에서 3시간 동안 annealing을 하였다. Annealing후 1회, 13회, 132회 thermal cycling과 pressure cycling한 결과를 Fig. 14, 15에 나타내었다. Annealing함으로써 어느 경우나 plateau pressure가 현저히 상승하고 hysteresis가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 LaNi₅에서의 Flanagan¹⁰⁾의 실험결과와 일치한다. 반면, 수소저장용량은 오히려 감소하였으며 thermal cycling한 경우보다 pressure cycling한 경우가 그 감소는 더욱 현저하였다.

Goodell⁹⁾은 LaNi_{4.7}Al_{0.3} 합금을 85℃에서 1500회 pressure cycling한 뒤 annealing한 결과 수소저장용량이 회복되지 않았는데 이는 system내에 존재하는 미량의 불순가스에 의한 extrinsic degradation 때문이라고 설명하였으며, 김근홍¹³⁾등은 Mm에 다량 포함되어 있으며 열역학 자료도 충분한 La를 기준할 때 La-Ni계 화합물에 있어서 LaNi₅만을 제외한 나머지 화합물들은 400℃, 1기압의 수소 분위기에서는 우선적으로 상분리가 일어나며 bulk 내의 Ni 원자가 표면의 La-rich 조성으로 diffusion 하지 못할 경우 annealing시 상분리가 일어날 가능성이 있다고 주장하였다. 따라서 본 실험에서 annealing후 수소저장용량이 감소한 이유는 실험에 사용한 수소가스(순도 99.99%)중의 불순가스에 의해서 시편의 일부가 오염되었거나 annealing시 상분리가 촉진되었기 때문으로 추측되나 그 명확한 이유에 대해서는 앞으로 더 연구되어야 할 것이라고 생각된다. Annealing후 계속되는 cycling에 따라 수소저장용량은 annealing 처리 이전에 비해 더 빠른 속도로 감소하는 것을 알 수 있었다.

(La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5} 합금에 대한 annealing 효과를 Fig. 16에 나타내었다. 그림으로부터 알수있듯이 (La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5} 합금에서는 다른 합금

에서와는 달리 annealing에 의한 수소저장 용량의 감소는 거의 없었다. 한편 (La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5} 합금이 들어있는 반응기를 annealing 하기 전에 먼저 고압의 수소분위기에서 dry ice로 냉각시켜 보았다. 이는 cycling에 의한 재료의 퇴화가 일부 시료의 표면에 불순가스에 의한 산화피막(혹은 산소피막)을 형성함으로써 그 시료의 수소 흡수능이 저하되어 나타날지도 모른다는 가정하에 고압의 수소와 저온에 의해 그 피막을 파괴함으로써 수소저장능력을 회복(reactivation) 시키고자 한 것이다. 그 결과 냉각에 의해 많은 양의 수소가 더 흡수되는 것은 확인되었으나 그림에서도(Fig. 15) 알 수 있듯이 다시 30°C로 승온시켜 압력-조성 등온곡선을 측정된 결과 그 전과 별 차이가 없었다.

3.3 Thermodynamic parameters

수소저장용 합금에 대한 반응열은 열량계를 사용해서 실측하거나 수소화반응시 압력-조성 등은 곡선으로부터 평형수소압력(P_{eq})을 측정하여 1/T와 plot하면 그 기울기로부터 수소화 반응에 대한 ΔH를, 1/T=0 측과의 절편으로부터 ΔS를 구할 수 있다.

활성화처리가 끝난 각 합금들의 압력-조성 등은 곡선들로부터 구한 수소화 반응에 대한 열역학 자료는 다음과 같다. MmNi₄Fe_{0.85}Cu_{0.15} 경우는 ΔH = -25.8 (KJ/mol H₂), ΔS = -107 (J/mol H₂ K), (La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5} ; ΔH = -24.4 (KJ/mol H₂), ΔS = -98 (J/mol H₂ K)이며 (Ce-F-Mm)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1} 경우는 ΔH = -26.6 (KJ/mol H₂), ΔS = -98 (J/mol H₂ K)이다. 이들 합금의 enthalpy 변화 및 entropy 변화 값은 압력-조성 등은 곡선을 비교적 좁은 범위 내에서 얻었기 때문에 오차가 있을 것으로 생각된다.

4. 결론

Heat pump용 수소저장 재료로서 값이 싸고 수소저장용량이 비교적 클 것으로 예상되는 MmNi_{5-x}M_x, (La-R-Mm)Ni_{5-x}M_x, 및 (Ce-F-Mm)Ni_{5-x}M_x(La-R-Mm ; La rich misch metal, Ce-F-Mm ; Ce free misch metal, M ; Cu Fe Al 등)계의 여러 합금들을 제조하여 그중에서 비교적 수소저장 특성이 우수한 합금들을 선택하여 thermal cycling과 pressure cycling을 행함으로써 재료의 퇴화 특성을 조사, 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) (La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5}과 MmNi₄Fe_{0.85}Cu_{0.15} 합금을 택하여 1500회 thermal cycling을 행한결과 유효수소저장용량은 (La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5}의 경우 약 12% 정도 감소하였으나 MmNi₄Fe_{0.85}Cu_{0.15} 합금의 경우는 거의 변화가 없었다.

(2) 유효수소저장용량 및 hysteresis gap energy의 측면에서 볼 때 MmNi₄Fe_{0.85}Cu_{0.15} 합금이 (La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5} 합금에 비해 thermal cycling에 대한 재료의 안정성이 우수하였다.

(3) (Ce-F-Mm)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1} 합금에 대해 thermal cycling과 pressure cycling을 행한결과 thermal cycling시에는 pressure cycling시와는 달리 가열에 의한 annealing 효과가 나타났으며 pressure cycling이 thermal cycling 보다 재료의 퇴화를 더 촉진시켰다.

(4) (Ce-F-Mm)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1} 합금을 각각 1500회 thermal cycling과 pressure cycling 한 뒤 퇴화된 합금의 회복을 위해 400°C, 수소 1기압하에서 3시간 동안 annealing 처리한 결과 plateau pressure가 상승하고 hysteresis gap energy는 증가하였으나 유효수소저장용량은 오히려 감소하였다. 이러한 감소현상은 pressure cycling

시에 더욱 현저하였다.

참고문헌

1. E. L. Huston and G. D. Sandrock, J. Less-Common Met., 74(1980) 435
2. T. Sakai, K. Oguro, H. Miyamura, A. Kato, H. Ishikawa and C. Iwakura, J. Less-Common Met., 161 (1990) 193
3. E. L. Huston, Proc., WHECV, Toronto, Canada, Pergamon, (1984) 1171
4. M. Nagel, Y. Komazaki, M. Uchida and S. Suda, J. Less-Common Met., 104 (1984) 307
5. M. Ron, J. Less-Common Met., 104 (1984) 259
6. H. Wenzl and K. H. Klatt, Proc. Int. Symp. on Hydrides for Energy Storage, Geilo, Norway (1977) 323
7. K. Nomura, E. Akiba and S. Ono, J. Less-Common Met., 89 (1983) 551
8. Y. Osumi, H. SuZuki, A. Kato, K. Oguro and M. Nakane, J. Less-Common Met., 74 (1980) 271
9. P. D. Goodell, J. Less Common Met., 99 (1984) 1
10. Ted B. Flanagan and G. E. Biehl, J. Less Common Met., 82 (1981) 385
11. C. N. Park, R. S. Carig, W. E. Wallace, F. Pourarria and H. K. Smith, Unpublished Data
12. R. L. Cohen and R. C. Sherwood and K. W. West, Appli. Phys. Lett., 41 (1982) 999
13. G. H. Kim, "A study on the changes of hydrogenation properties induced by thermal cycling in $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ and $MmNi_{4.15}Fe_{0.85}$ " M. S. Thesis, KAIST (1986)

Table 1. Chemical composition of raw materials (wt%)

	Mm	La-R-Mm	Ce-F-Mm
La	30-40	60	64.8
Ce	48-52	10	0.4
Pr	4-5	7	9.2
Nd	12-15	22	24.7
Other REM	0-2	1	0.9

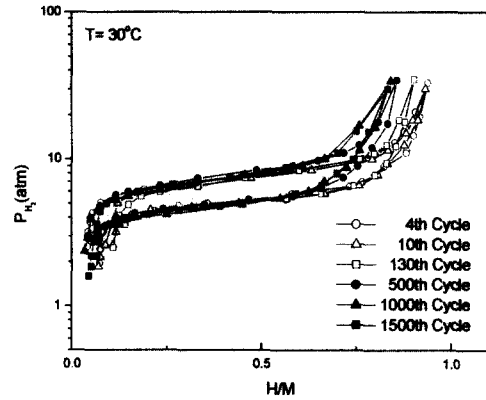


Fig.2 P-C isotherms of $(La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5}$ obtained at 30°C during thermal cycling.

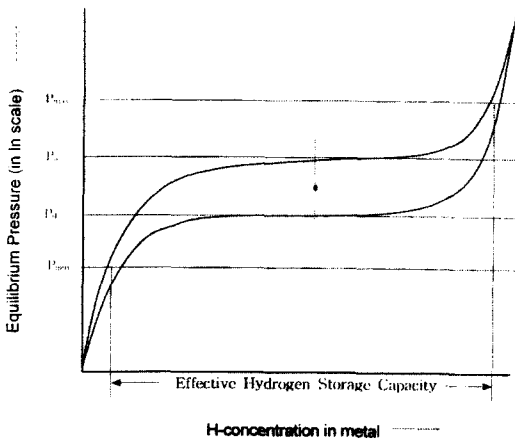


Fig.1 Determination of some parameters from P-C isotherm

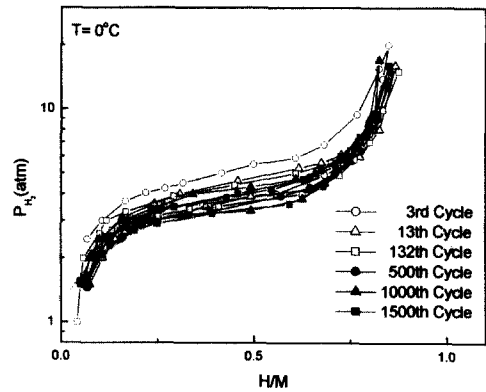


Fig.3 P-C isotherms of $MnNi_4Al_{0.2}Fe_{0.85}Cu_{0.15}$ obtained at 0°C during thermal cycling.

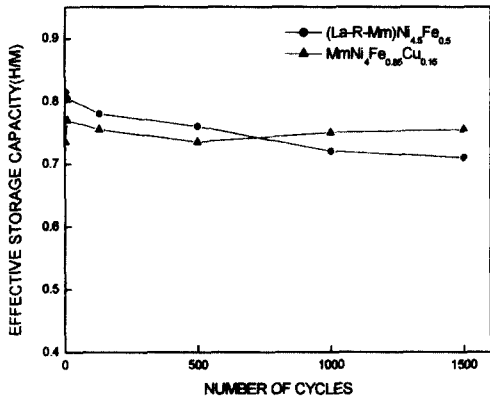


Fig.4 Variations of effective hydrogen storage capacity with thermal cycling.

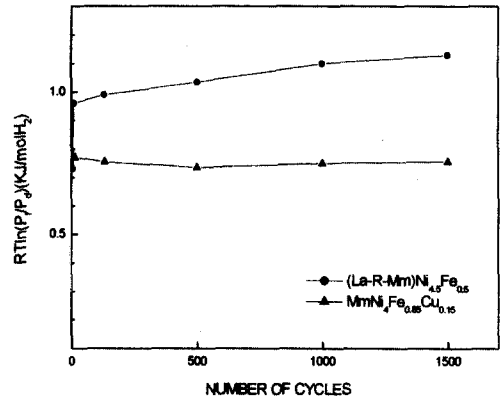


Fig.6 Variations of hysteresis gap energy with thermal cycling.

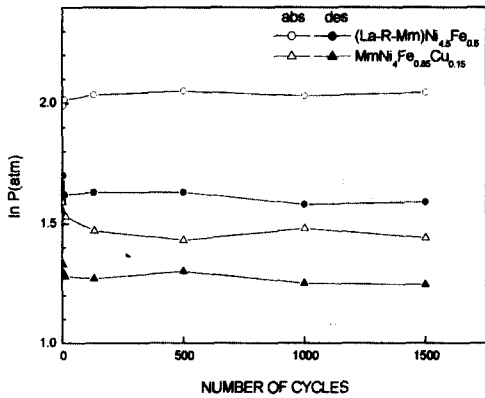


Fig.5 Variations of plateau pressure with thermal cycling.

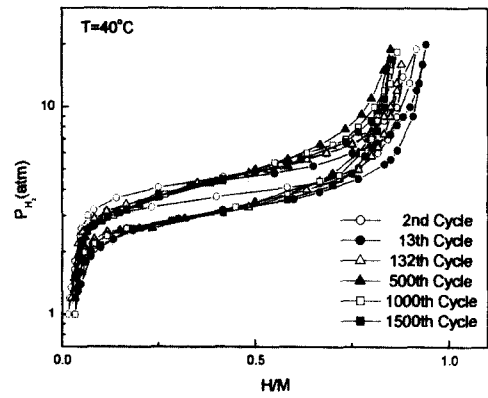


Fig.7 P-C isotherms of (Ce-F-Mm)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1} obtained at 40°C during thermal cycling.

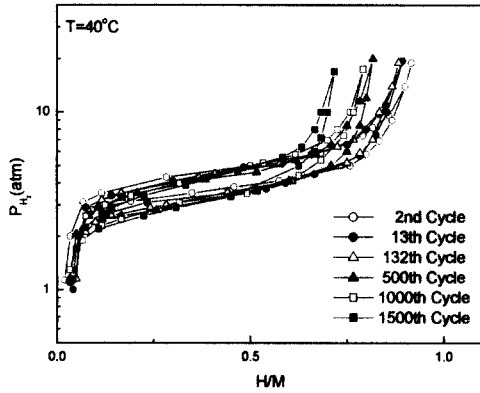


Fig.8 P-C isotherms of $(\text{Ce-F-Mm})\text{Ni}_{4.7}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}$ obtained at 40°C during hydrogen pressure cycling.

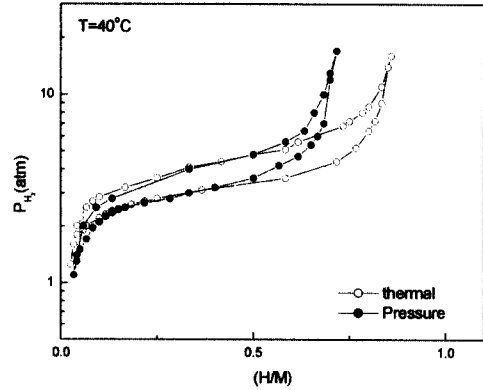


Fig.10 Comparison of the 1500th P-C isotherms of the thermally cycled and the hydrogen pressure cycled $(\text{Ce-F-Mm})\text{Ni}_{4.7}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}$ Alloys.

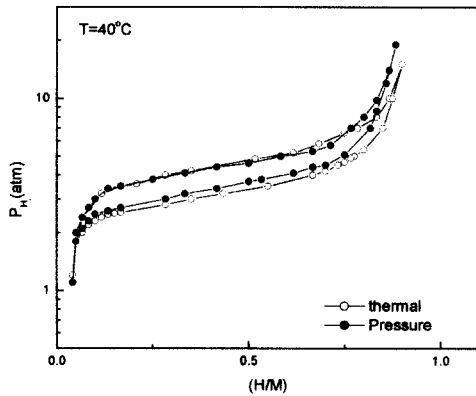


Fig.9 Comparison of the 132th P-C isotherms of the thermally cycled and the hydrogen pressure cycled $(\text{Ce-F-Mm})\text{Ni}_{4.7}\text{Al}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}$ Alloys.

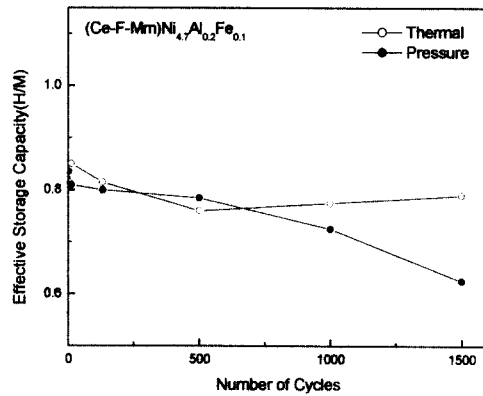


Fig.11 Variations of effective hydrogen storage capacity with thermal cycling.

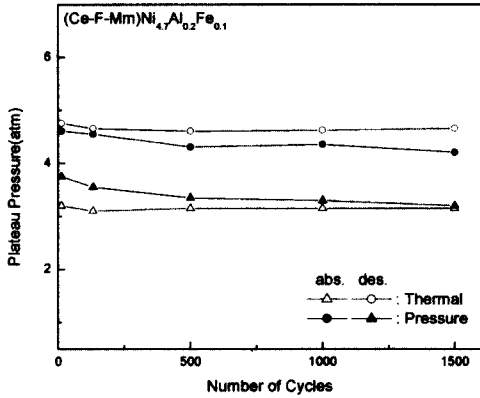


Fig.12 Variations of plateau pressure with thermal cycling.

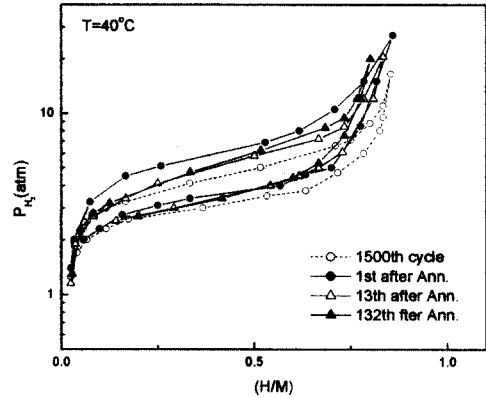


Fig.14 P-C isotherms of the (Ce-F-Mm)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1} alloy which was annealed after 1500th thermal cycle.

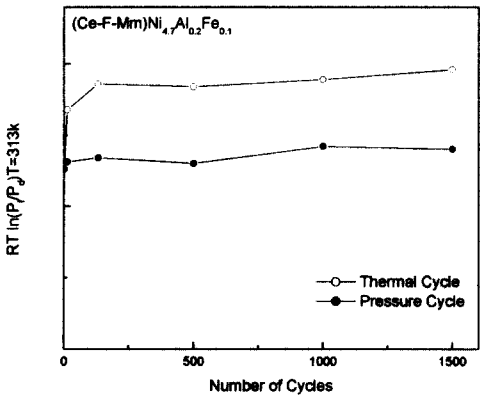


Fig.13 Variations of hysteresis energy with thermal cycling.

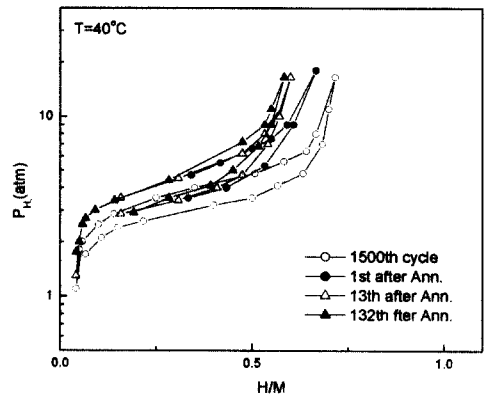


Fig.15 P-C isotherms of the (Ce-F-Mm)Ni_{4.7}Al_{0.2}Fe_{0.1} alloy which was annealed after 1500th pressure cycle.

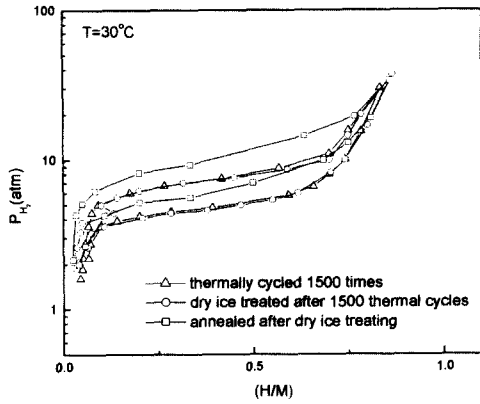


Fig.16 P-C isotherms of the (La-R-Mm)Ni_{4.5}Fe_{0.5} alloy which was
△ : thermally cycled 1500 times
○ : dry ice treated after 1500th thermal cycles
□ : annealed after dry ice treating