

과잉의 Zr을 첨가한 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$ ($x=0, 0.025, 0.05, 0.1$) 합금의 수소화특성에 관한 연구

강길구[†] · 박승갑* · 강세선** · 권호영***

동명산업(주) 연구개발실장

*충남대학교 금속공학과

**한밭대학교 공동재료실험실

***대덕대학 시스템안전설계과

Study on the Hydrogenation Properties of $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$ ($x=0, 0.025, 0.05, 0.1$) Alloys Containing the Zr by Excess

Kil-Ku Kang[†], Sung-Gap Park*, Sei-Sun Kang** and Ho-Young Kwon***

Dong Myung Ltd. Co

*Dept. of Metallurgical Engineering Chungnam National University

**Materials Testing Center, Hanbat National University

***System Safety Design Engineering Daeduk College

(2002년 7월 12일 받음, 2002년 8월 8일 최종수정본 받음)

Abstract In order to improve the hydrogen storage capacity and the activation properties of the hydrogen storage alloys, the rare-earth metal alloy series, $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$ ($x=0, 0.025, 0.05, 0.1$), are prepared by adding the excess Zr in $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ alloy for the strong resistance to intrinsic degradation. The hydrogen storage alloys of rare-earth metal such as $LaNi_5$, and $MmNi_5$ and $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ alloys which substituted La by misch metal properties were characterized as well. The hydrogen storage alloys were produced by melting each metal mixture in arc melting furnace, and the as-cast alloys were heat-treated at 1100°C for 10 hr. The major elements of misch metal(Mm) were La, Ce, Pr and Nd with some impurities less than 1wt.% determined by ICP-AES. X-ray diffraction indicated that the structure for these samples was a single phase of hexagonal with $CaCu_5$ type.

As the Zr contents increases, the activation time and the plateau pressure decrease and sloping of the plateau pressure increase. Amount of the 2nd phases increases with increase in Zr contents in $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.1}$ alloy. This phenomenon indicated that $ZrNi_3$ in this phase, which shows the maximum storage capacity and the strong resistance to intrinsic degradation, is considered as a proper alloy for hydrogen storage.

Key words: Hydrogenation Properties, Hydrogen Storage alloy, Activation Properties, $MmNi_{4.5}Zr_x$, Pressure-Composition Curve.

1. 서 론

경제활동의 고도화에 따라 석유, 석탄, 천연가스 등 화석 연료의 사용량이 현저하게 증가하여 대기오염, 산성비 및 이산화탄소에 의한 지구 온난화 등의 문제가 크게 부각되고 있으며, 또한 화석연료를 대체할 수 있는 무공해의 재생 가능한 새로운 에너지원의 개발이 현재 시급한 문제로 대두되고 있다.¹⁾ 이 문제에 대처할 수 있는 에너지로는 태양열, 지열, 풍력, 해양에너지 등 자연에너지와 물을 원료로 하는 수소에너지가 가능하다. 이런 관점에서 석유 대체 에너지의 연구개발은 오일 쇼크 이래 세계 각 국에서 꾸준히 진행되고 있다. 그 중에서도 수소에너지는 지구상에 원료가 무한히 존재하며, 필요에 따라 그대로 연소시키면 열에너지로,

내연기관을 이용해서 기계에너지로, 또 산소와 반응시켜 전기를 발생하는 연료전지으로도 활용되고 있다. 이런 이점 외에 수소는 어떠한 과정의 연소에서도 쉽게 원래의 수소로 되돌아가는 우수한 이점이 있다는 특징은 주목할 만하다. 이와 같이 수소는 자연의 순환을 방해하지 않는 청정하고 이상적인 에너지원이다. 수소는 액체수소 및 수소 볼베를 이용하는 저장방법이 이용될 수 있지만, 가격과 저장능력 및 안전에 따른 문제로 인해 수소에너지로서 이용도는 뒤떨어지게 되고 이에 새로이 부각된 방법이 수소저장합금을 이용한 저장방법이다.¹⁾

수소는 수소저장합금과 조합하여 에너지원으로서 저장, 수송이 용이하고, 태양열이나 폐열 등의 잠열이나 냉난방시스템으로의 이용 등 활용가능성이 매우 광범위하다. 이런

† E-mail: kgggg@hanmir.com

수소는 저렴한 생산원가에 의한 대량생산이 가능한 제조법과 동시에 보다 우수한 수소저장합금의 개발 및 이용 시스템이 개발된다면 앞으로 에너지자원, 지구 환경보전 면에서 현재의 화석연료 주체 에너지시스템을 크게 변혁하여 향후 21세기는 청정한 수소에너지의 시대가 도래될 것으로 기대된다.

합금개발 측면에서 지금까지 많은 연구가 진행된 LaNi_5 가 수소저장용량이 크며 불순물에 대한 저항성이 강하고, 수소의 저장-방출속도가 빠르며, 열처리 없이 활성화가 가능하다는 등 매우 우수한 특성을 가졌다 할 수 있으나, 원재료인 La가 희토류이므로 가격이 비싸고, 수소 저장-방출 cycle에 따라 수소저장용량이 급격히 감소하는 단점이 있다. 따라서 합금의 특성을 손상시키지 않고 La과 Ni을 다른 재료로 치환하는 방법에 대하여 많은 연구가 진행되어왔다.²⁾

Sandrock³⁾은 La 대신에 값이 싼 Misch metal (Mm)을 사용한 합금을 제조하여 수소저장특성을 조사한 결과 LaNi_5 보다는 못하나 비교적 수소저장용량이 큰 합금을 얻었다고 보고하였다. 그러나 이 Mm계 합금은 수소화 반응력이 너무 높고, hysteresis가 매우 크다는 단점이 있다.

또한 Osumi 등⁴⁾은 MmNi_5 의 Ni의 일부를 다른 천이금속 즉 Al, Cr, Mn, Co 등으로 치환한 결과 반응압력이 낮아지고, hysteresis의 크기가 감소하며, 수소저장용량도 감소한다는 것을 발견하였다.

본 연구에서는 수소저장 특성이 우수한 AB_5 계의 대표적인 합금인 LaNi_5 중에서 La이 가격이 고가이므로 La을 함유된 미정제 혼합 희토류금속인 Mm (Misch metal: 이하 Mm으로 약한다)로 치환한 MmNi_5 합금을 제조한다. 그러나, MmNi_5 합금은 수소화 반응압력이 LaNi_5 에 비해 7배 정도 높고, Hysteresis, Sloping, 수소저장용량 및 생성열 등을 고려하여 우선 MmNi_5 에 제3의 원소인 Mn을 첨가하여 $\text{MmNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ 계 합금을 제조하여 특성을 검토하였다.

그러나, $\text{MmNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ 합금에서는 미분화, 활성화처리 및 평형해리압 등의 특성에 문제점이 발견되었다. 따라서 본 연구에서는 제 4원소로서 과잉의 Zr을 첨가한 $\text{MmNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_x$ ($x=0.025, 0.05, 0.1$) 계 희토류 수소저장합금을 제조하여 이에 대한 제반 특성을 평가 하였다.

2. 실험 방법

2-1 합금의 제조

본 실험에서 사용한 합금원소는 Mm에 순금속 Ni, Mn (순도 99.9% 이상) 등을 각각 첨가하여 AB_5 (A : 희토류 금속, B : 천이금속) 계 합금 조성으로 하였으며, 특성분석의 신뢰성을 높이기 위해 각각 1kg씩 제조하였다.

본 연구에서 선택한 AB_5 계 수소저장합금으로 (a) $\text{MmNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ (b) $\text{MmNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{0.025}$ (c) $\text{MmNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}$ (d) $\text{MmNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}$ 시료의 목표 조성을 Table. 1에 나타냈다. 주요 원소로 사용한 Mm의 경우 La, Ce, Pr, Nd, 천이금속은 Ni, Mn, Zr 등이 포함되어 있고, 그 외 불순물은 Fe, Mg, Si, Mo, W, Zn, C 등이 1wt.% 이내로 포함되어 있으며, ICP 분석에 의한 분석결과를

Table. 1 The target chemical composition of various samples.

		(wt.%)			
comp.	sample	(a)	(b)	(c)	(d)
	La	7.69	8.19	7.56	7.29
	Ce	17.31	17.59	17.85	17.66
	Pr	1.69	1.70	1.68	1.65
	Nd	5.47	5.12	5.09	4.95
	Mn	6.02	6.42	6.58	6.48
	Ni	61.75	59.74	60.05	60.18
	Zr		0.5	1.04	1.30
	Fe+Mg+Si+Mo+W+Zn+C	<1	<1	<1	<1

Table. 2 The chemical composition of misch metal.

Element	La	Ce	Pr	Nd	Sm	other
wt.%	20~24	53~57	3~7	14~18	<0.2	<1

Table. 2에 나타내었으며, 합금 제조는 각 원소들을 소량 천평한 다음 진공로에서 용해하여 괴상태 (ingot)로 제조한 후 균질화를 위해 1100°C에서 10hr 동안 균질화 처리를 행하였다. 균질화 처리 후 수소저장합금으로서 수소화 반응, 수소의 이동과 열 전달 특성을 고려하여 모든 시료는 stainless steel제 막자사발 및 ball-mill 등을 사용하여 40~180 μm 로 분쇄하였다.

2-2 합금분말의 특성 분석

본 연구에서는 얻어진 합금분말의 성분분석을 위하여 1ppm, 5ppm, 10ppm의 표준용액을 제조하여 ICP-AES (Thermo Jarrell Ash, IRIS Plasma Spectrometer, USA)를 이용하여 정량분석을 행하였으며, 이때 각 시료는 0.1gr씩 채취하여 질산과 과염소산으로 처리한 후 가열하였으며, 가열 후 남은 응고물을 다시 염산으로 처리하였다. 고농도의 표준용액을 시료용액과 동일한 base를 지니도록 희석시켜 사용하였으며, 시료용액은 이 검정곡선의 범위 안에 들도록 희석되어 플라즈마 토치내에 주입하였다. 이 시료는 CID (Charge Injection Detector)를 통하여 검출되며 그 결과는 Thermo SPE/Win (Thermo Jarrell, USA) software를 통해 얻을 수 있었다.

또한 본 연구에서는 제조된 희토류계 수소저장합금의 결정구조 및 제 2상의 존재여부를 확인하기 위하여 X-선 회절 시험기 (Rigaku, 2500H)을 사용하여 XRD에 의한 상 분석을 행하였으며, 이 때 $\text{Cu-K}\alpha$ 선을 이용하여 2θ 를 20~80°에서 조사하였다.

합금의 형상관찰은 주사전자현미경 (JEOL, JSM-6300)으로 가속전압 20kV, 배율을 100 \times , 550 \times 의 비율로 각 시료를 관찰하였다.

2-3 활성화 처리

수소화 반응특성 시험은 자동 P-C-T 측정장치에서 수

Table. 3 The chemical composition of samples used in this experiments.

Samples Comp.	(wt.%)			
	(a)	(b)	(c)	(d)
La	7.88	8.27	7.58	7.36
Ce	17.46	17.63	17.82	17.72
Pr	1.43	1.76	1.72	1.67
Nd	4.76	5.23	5.08	4.96
Ni	63.23	59.86	60.07	60.24
Mn	6.18	6.45	6.54	6.51
Zr	-	0.54	1.06	1.41
Sm		0.08		0.01
Fe	0.15	0.12	0.09	0.09
Mg	<0.01			0.01
Si		0.01	0.01	0.01
Ti		0.01	0.01	
Mo	0.01			0.01
V		0.04	0.01	

소의 압력 20atm, 온도 80°C로 시료별 5gr씩을 활성화처리하였다.

2-4 P-C-T 측정

P-C-T 측정은 automatic P-C-T 측정장치(우석엔지니어링)를 이용하였다. 실험에 사용한 모든 시료는 측정하기 전에 다음의 과정을 거쳐 purge시켰다. 실험 전에 자동 P-C-T 측정장치의 line과 용기의 체적을 구하였다.

일반적으로 P-C-T 측정원리는 일정체적(V)의 용기 내에 수소압력 변화로부터 수소저장합금이 흡수 내지 방출하는 수소의 몰수(n)를 산출하는 PVT법으로 이상기체 상태 방정식 $PV=nRT$ 식을 기초로 한다.

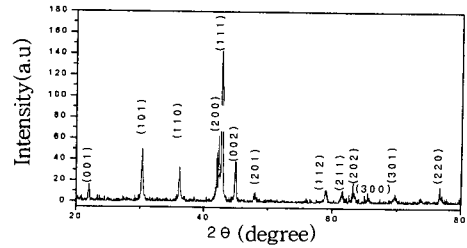
3. 결과 및 고찰

3-1 합금분말의 조성분석

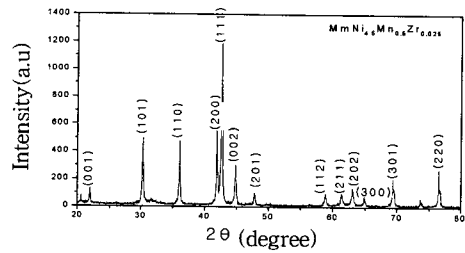
제조된 모든 시료는 주 원소와 불순물로 나누어 표시하였는데 그 중 Mm의 경우는 La, Ce, Pr, Nd이 주 원소이었으며, 불순물은 Mg, Si, Mo, W, Zn로 그 함유량은 1% 이내이었다. ICP를 이용하여 정량분석한 결과를 Table 3에 나타냈다.

Table 3에서 (a) $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ 는 Ni과 Mn을 첨가한 것으로서 주요 원소인 La, Ce은 목표 조성보다 각각 0.19, 0.15wt.% 많이 검출되었지만, Pr, Nd는 각각 0.26, 0.71wt.% 적게 검출되었다.

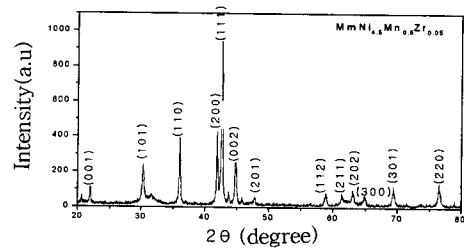
Ni과 Mn은 1.48wt.%, 0.16wt.% 많이 검출되었으나, 불순물인 Fe, Mg, Mo는 총 0.17wt.%로 1wt.% 이내인 결과를 얻었다. 또한 과잉의 Zr을 첨가한 합금 (b)~(d)에 대해서 Mm의 주 원소인 La, Ce, Pr, Nd는 목표 조성



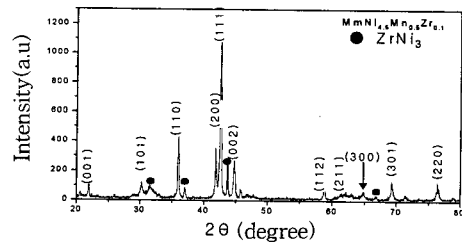
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of samples. (a) $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$, (b) $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.025}$, (c) $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.05}$, (d) $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.1}$

에 거의 근접한 값을 나타내었고, 불순물인 Sm, Fe, Mg, Si, Ti, Mo, V 등의 원소는 모두 1wt.% 이내의 결과를 얻었다.

이와 같이 ICP에 의한 분석결과를 보면 본 실험에서 제조된 회토류계 수소저장합금은 주 원소와 불순물 모두 목표 조성에 부합하게 제조된 것을 확인 할 수 있었다.

3-2 합금분말의 상 분석

각 시료들에 대한 XRD 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. 각 peak를 indexing한 결과 모두 금속간화합물 $CaCu_5$ 형 육방정구조의 peak임을 확인하였으며, 모든 합금 분말 시료가 단일상으로 제조되었음을 확인할 수 있었다.

반면에, Zr이 과잉으로 첨가된 $Zr=0.1$ 인 경우에는 새로

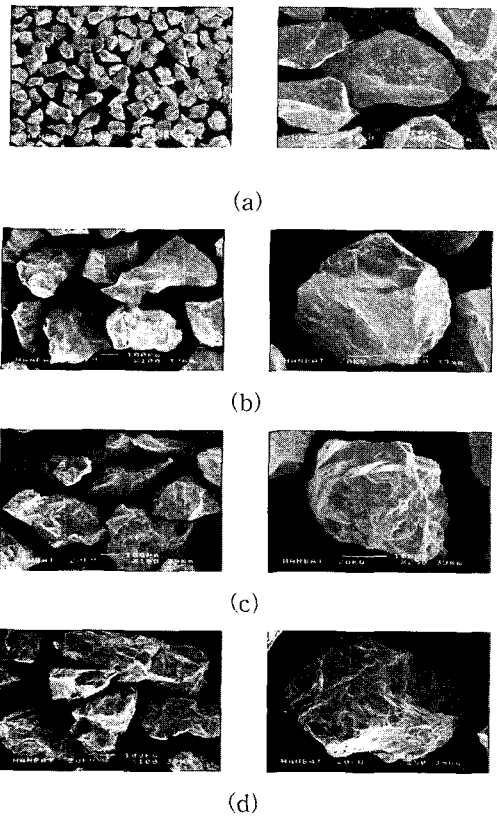


Fig. 2. SEM photographs of samples.
 (a) $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$, (b) $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.025}$,
 (c) $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.05}$, (d) $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.1}$

운 회절선이 나타났으며, 이들을 확인한 결과 $ZrNi_3$ 에 해당 하는 peak 들임을 알 수 있었다.

3-3-3 합금분말의 형상관찰

Fig. 2의 (a) ~ (d)는 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$ ($x=0, 0.025, 0.05, 0.1$) 계 수소저장합금 시료의 형상을 SEM으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다.

Fig. 2(a) $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ 는 가장 대표적인 희토류계 수소저장합금으로 길쭉한 형상이 있지만, 대체로 100×로 보면 표면이 매끈한 것이 주류를 이루고 있다. 확대하여 550×으로 관찰한 결과 표면에서 약간의 균열이 확인되었다.

Fig. 2(b) $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.025}$ 는 100×에서 전체적으로 입자가 균일하여 같은 형상을 하고 있고, 표면은 균열이 없이 매끈한 형상을 이루고 있으며, 모서리가 매우 날카로운 형상을 이루고 있는 것을 220×의 관찰에서 확인할 수 있었다.

Fig. 2(c) $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.05}$ 는 모서리가 날카로운 형태를 하고 있으며, 하나의 입자를 관찰한 220× 형상은 표면은 매끄럽지만, 모서리가 날카로운 형태를 하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2(d) $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.1}$ 는 Zr을 가장 많이 첨가한 경우, 다른 과잉의 Zr을 첨가한 경우와 같이 모서리가 날카롭지만, 표면은 매끄러운 형상을 하고 있었다.

(a) ~ (d) 시료의 형상을 보면 100×인 경우에 모든 희토류계 수소저장합금이 대부분 균일한 크기를 갖는 것을 알 수 있으며, 이를 확대하여 220×로 관찰한 것은 전반적으

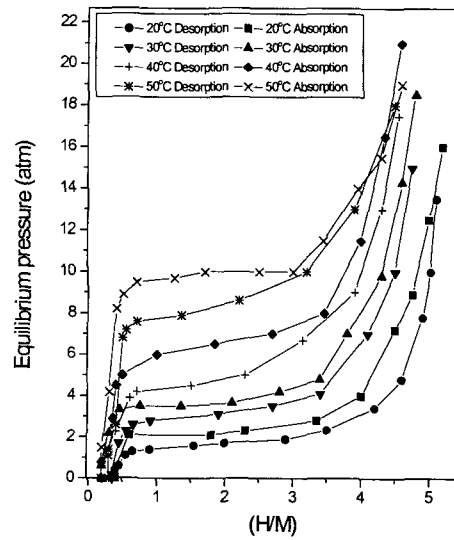


Fig. 3 P-C-T curves of $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ -H system at various temperatures.

로 표면이 매끈하면서 모서리가 매우 날카로운 형상을 갖고 있는 것이 특징이었다. 따라서 수소저장합금 시료에 적합하도록 분쇄된 것으로 사료되었다.

3-3-4 활성화 처리

수소저장합금의 활성화 특성은 합금의 종류, 시료제조 공정 및 합금의 분쇄분위기 등에 따라 크게 달라진다. 지금까지 연구되어온 대표적인 수소저장합금에는 $MmNi_5$ 계를 비롯하여 $LaNi_5$, $TiFe$, Zr-based Laves phase, Mg_2Ni 계 등이 있으며 이중에서도 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ 계 합금의 경우, 합금 자체의 비용이 싸고 수소저장용량도 1.5wt%로 우수하며, 수소저장-방출 cycling에 대한 저항성 및 불순 기체 (Co, O_2)에 대한 저항성 등이 우수하여⁵⁾ 실용화 가능성이 큰 합금으로 여겨지고 있다. 그러나 활성화를 촉진시키기 위해 합금을 고온에서 열처리하거나, 고압의 수소에서 장시간 유지하는 등 복잡한 과정을 필요로 하고 있다.

즉, 수소저장합금이 수소와 처음으로 반응하기 위해서는 활성화 과정이 필요하게 된다. 공기 중에 노출되었던 수소저장합금의 표면에는 산화물, 수산화물 같은 피막이 존재하여 표면에서의 수소분해 또는 흡수를 방해하게 되며 따라서 이들 피막을 제거시키기 위해 여러 가지 활성화처리를 행하게 된다. 이러한 활성화과정은 합금을 진공 또는 수소분위기 하에서 300~400°C의 고온으로 열처리하여 표면의 산화막을 제거하거나 또는 고압의 수소를 가하여 합금내부의 수소의 확산을 촉진시킴으로써 이루어져 왔다. 그러나 최근에는 합금을 다상계로 제조함으로써 활성화를 촉진시킬 수 있다는 보고가 있었으며, Sandrock³⁾ 등은 $TiFe$ 에 Ti 를 과잉으로 첨가함으로써 ($TiFe + pure Ti$)의 2상계를 제조하여 활성화시간을 단축시켰다고 보고한 바 있다.

본 실험에서는 Zr을 첨가하지 않은 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ 는 모두 3차례에 걸쳐 약 24hr동안 활성화처리를 행하였다. 또한 시료를 용기에 넣고 70°C에서 1hr동안 진공 후에 1차 활성화처리는 70°C에서 수소를 20atm의 압력으로 2hr동안

유지하였으나, 활성화처리가 되지 않았고, 2차 활성화처리를 20atm에서 12hr 동안 유지한 경우에도 역시 활성화처리가 되지 않아 다시 20atm에서 10hr 동안 유지하여 활성화처리를 완료하였다.

또한 과잉의 Zr을 첨가한 시료의 경우에는 활성화조건이 80℃로 가열 10⁻²mmHg로 감압탈가스 후 실온에서 20atm의 수소압으로 수소저장 하고 0.1MPa까지 수소 방출 후 8시간정도 수소를 도입함으로써 활성화가 완료되었으며, 활성화처리의 완료여부는 활성화처리가 되지 않은 경우에는 수소와 전혀 반응이 없어 수소의 압력이 변화가 없었지만, 활성화가 되면 수소의 압력변화가 뚜렷하게 나타나게 됨을 알 수 있었다.

안정한 수소화물 형성원소 중 희토류 금속과의 용해도가 적은 Zr을 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ 합금에 과잉으로 첨가함으로써 합금을 다상계로 제조하여 활성화가 촉진된 것으로 사료된다. 즉, 합금내에 존재하는 제 2상이 수소저장합금과의 활성화를 촉진시키는 원인에 대해 Sandrock³⁾과 Perng⁶⁾ 등이 제안했듯이 (TiFe + excess Ti)의 2상계에 대해 기지 (TiFe)와 제 2상 (Pure Ti) 간의 계면이 표면에서 분해된 수소의 확산경로나 수소화물의 핵생성 자리로 작용함으로써 활성화가 촉진된다고 보고하였다.

Perng⁶⁾ 등은 Sandrock과 같은 2상계에 대해 Ti의 수소와의 강한 친화력과 Ti-hydride의 큰 부피팽창(약 30%)으로 인해 TiFe에 비해 Ti-hydride에서 먼저 crack이 발생하여 수소의 흡수가 용이하게 이루어질 수 있는 깨끗한 표면을 제공하기 때문이라고 보고한바 있다. 그러나 본 합금계에서 주요한 제 2상으로 확인된 $ZrNi_3$ 의 경우 Miedema⁷⁾가 예측한 결과에 의하면 상온, 상압의 조건에서 안정한 수소화물을 형성하지 않는 것으로 알려져 있으며 따라서 ($MmNi_{4.5}Mn_{0.5} + ZrNi_3$) 합금계의 경우 Perng 등의 주장과는 일치하지 않는 것으로 생각되었다. 반면에 Zr량이 증가함에 따라 합금내에 존재하는 제 2상의 양이 늘어 전체적으로 기지와 제 2상간의 계면이 증가함으로써 합금의 활성화가 더욱 용이해졌다고 생각되었다.

한편, Jaksic⁸⁻¹¹⁾ 등은 비어있는 d 궤도를 가지는 전이금속이 내부에 전자쌍을 이루는 d 궤도를 가지는 금속과 합금을 이룰 때 수소의 분해반응에 대한 촉매효과에 상승작용을 일으켜 합금의 각 원소들보다 더 좋은 촉매효과가 있는 것으로 보고한 바 있으며 본 연구에서 제 2상으로 확인된 $ZrNi_3$ 의 경우도 Yeager¹²⁾ 등에 의해 검토된 바가 있다. 이러한 관점에서 볼 때 ($MmNi_{4.5}Mn_{0.5} + ZrNi_3$) 합금계의 경우 $ZrNi_3$ 가 표면에서 수소의 분해를 촉진시킬 뿐 아니라 기지와 $ZrNi_3$ 의 계면이 분해된 수소가 합금내부로 확산해가고 수소화물의 핵을 형성시킬 수 있는 자리로 작용함으로써 합금의 활성화가 더욱 촉진된다고 사료된다.

3-3-5 P-C-T 곡선

일반적으로 금속 또는 합금의 수소화 및 탈수소화반응은 다른 고체-기체의 반응에 비해 비교적 가역성이 우수하고, 반응속도가 빠르며, 아무래도 반응열이 큰 특징을 갖고 있다. 이런 금속수소화물의 형성 및 분해반응에 대한 에너지

변환매체 반응으로서의 가역성을 검토하기 위해서는 금속 수소화물의 평형특성 즉, 수소저장합금의 수소저장, 방출반응의 특성을 측정하기 위해 압력-조성-등온곡선 (P-C-T 곡선)을 측정하였다.

또한 금속이나 합금의 수소저장반응 실험은 내압 용기에 적당히 분쇄한 금속이나 합금을 넣고 일정 온도 하에서 일정 압력의 수소로 반응시킨다. 반응하는 조건은 금속이나 합금에 따라 다르지만 온도를 낮추거나 압력을 증가시켜 수소를 저장하거나 온도를 높이거나 압력을 감소시켜 수소를 방출시키면 가역적으로 수소저장과 방출이 이루어지는 활성화된 상태가 된다. 이 경우 반응의 평형상태를 나타내기 위해 일반적으로 기체수소의 압력 P, 온도 T, 고상의 조성 C를 축으로 하는 3차원적으로 나타나는 평형상태도 (P-C-T 상태도)가 된다. 이렇게 하여 수소저장합금의 특성인 수소저장량, plateau 압력, hysteresis 등을 구할 수 있게 된다.

Fig. 3은 본 연구에서 제조한 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ 합금을 활성화처리 후 자동 P-C-T test system에서 20℃, 30℃, 40℃, 50℃ 및 60℃에서 방출압-조성등온선을 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 방출압은 높아졌고, 방출압의 기울기도 역시 증가됨을 알 수 있었다. 또한 온도가 낮아질수록 H/ $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ 가 증가함을 알 수 있었다.

또한, $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ 수소저장합금도 역시 해리압을 살펴보면 모두 20℃에서 수소저장재료로서 적합한 값을 나타내고 있으며, $MmNi_5$ 보다는 해리압은 저하하는 경향을 나타내지만, plateau 영역의 기울기는 더 커지는 것으로 나타나고 있다. 이 plateau의 기울기는 합금의 편석이나 내부변형에 의해 결정의 불균일성이 원인으로 알려져 있고¹³⁾, 이를 위해서는 각 합금의 열처리에 의해 plateau의 평탄성을 개선할 수 있는 것으로도 알려져 있다.¹⁴⁾

한편, $MmNi_5$ 에 Mn을 첨가시키면, 첨가된 Mn이 원자반경이 큰 금속으로 치환되면 합금수소화물의 해리압은 낮게

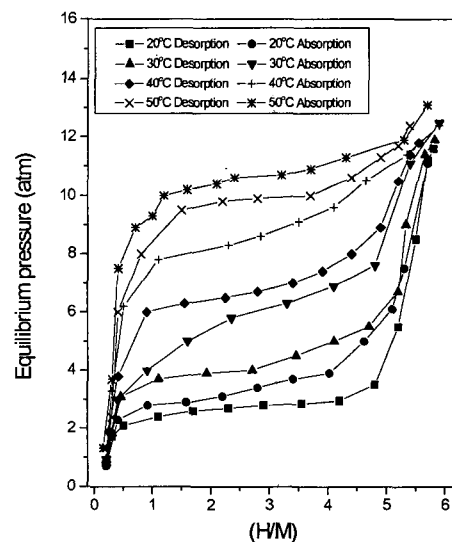


Fig. 4. P-C-T curves of $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.025}$ -H system at various temperatures.

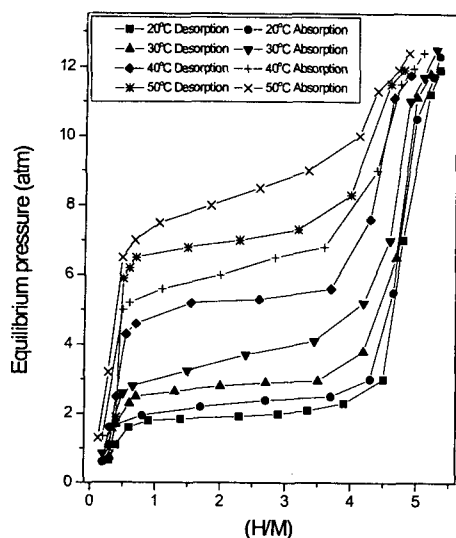


Fig. 5. P-C-T curves of $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.05}-H$ system at various temperatures.

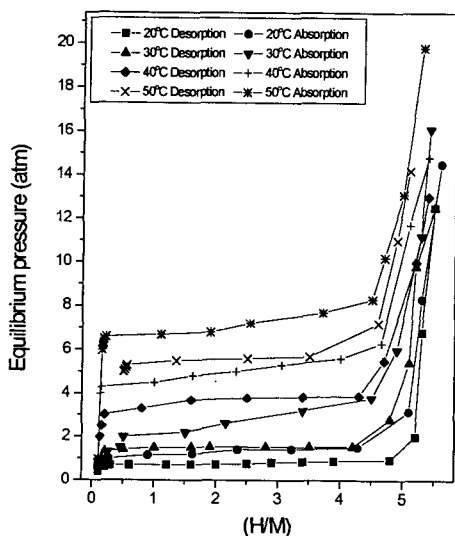


Fig. 6. P-C-T curves of $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.1}-H$ system at various temperatures.

되는 경향을 나타내는 것으로 보고하고 있다.¹⁾ 이는 원자반경이 큰 금속을 첨가시키면, 합금의 격자정수가 증대하고 합금의 격자간에 위치하는 수소원자의 열역학적 안정성을 증가시켜 $MmNi_5$ 보다 낮은 압력의 상태까지 수소가 결정 내에 잔류하기 때문에 해리압은 $MmNi_5$ 보다 낮아지는 것으로 여겨진다.¹³⁾

Fig. 4~6은 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ 계 합금에 Zr(0.025, 0.05, 0.1)을 과잉 첨가한 경우의 각 P-C-T곡선을 나타낸 것이다. 이들 결과로부터 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ 에 과잉의 Zr을 첨가시키면, 활성화가 용이하게 됨을 알 수 있었다. 동시에 과잉 Zr의 첨가량이 증가할수록 평형압력이 감소함을 알 수 있었다.

또한 각 과잉의 Zr첨가에 따른 온도에 의한 평형압력의 변화는 온도가 증가할수록 평형압력이 증가하는 것을 알 수

있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 수소저장특성이 우수한 희토류계 $LaNi_5$ 계 합금의 단점을 보완하기 위하여 고가인 La 원소대신에 Mm을 사용하였으며, 수소화 반응압력, hysteresis 감소, 수소저장용량 및 생성열 등을 고려해서 Ni의 일부를 Mn으로 치환하여 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ 합금을 제조하였다.

또한, 이 합금의 수소저장용량과 미분화에 대한 단점을 보완하기 위하여 Zr을 소량 첨가하여 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$ ($x=0, 0.025, 0.05, 0.1$)계 합금분말을 제조하여 제 특성을 평가한 결과 다음과 같은 기초 데이터를 얻었다.

1) 최종 합금분말의 시료 조성은 ICP발광분석에 의한 정량분석결과 목표(이론)조성에 근접하였으며, 불순물은 1wt.% 이내이었다.

2) 합금용해, 열처리 및 미분쇄한 시료의 상은 Zr이 첨가되지 않은 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ 계 합금의 구조는 $LaNi_5$ 형 금속간화합물인 $CaCu_5$ 형 hexagonal구조인 단일상으로 제조되었으며, Zr을 0.1 첨가한 시료에서는 제2상인 $ZrNi_3$ 이 생성됨을 확인하였다.

3) 합금분말 시료의 형상을 SEM으로 관찰한 결과 비교적 균일한 크기로 모서리가 날카로운 형상이었다.

4) 활성화처리는 용기에 시료를 충전하고 70°C에서 1hr 동안 진공을 한 다음 수소의 압력을 20atm에서 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ 계 합금은 24hr동안 각각 처리하여 얻었으며, Zr을 첨가한 시료는 8시간 동안 처리로 활성화가 완료되었으며, 이것은 제2상인 $ZrNi_3$ 에 의해 활성화가 용이하게 된 것으로 생각되었다.

5) Zr을 첨가한 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$ 계 수소저장합금은 각각 수소저장과 방출의 특성을 나타내는 압력-조성-등온곡선을 측정하였으며, 그 결과 모든 수소저장합금에서 반응온도 20°C에서 해리압이 2atm으로 수소저장재료로서 우수한 특성을 나타냈다.

참 고 문 헌

1. H.Y. Kwon, K.H. Lee, K.K. Kang : Application of hydrogen storage alloys Won Chang Pub. Co., Seoul (1998).
2. 大角泰章 : “クリーンエネルギー・水素”, アグネ 技術センター (1992).
3. G.D. Sandrock and P.O. Goodell, J. Less-Common-Met., **104**, 159 (1984).
4. Y. Osumi, H. Suzuti, A. Kato and Y. Miyabe, Nippon Kakai Kaishi, **45** (1971).
5. K.H. Kim and J.Y. Lee, J. Less Common Metals, **132**, 123 (1987).
6. T.P. Perng, J. Alloys and Compounds, Vol.177, 107 (1991).
7. A.R. Mediana, K.H.J. Bushow and H.H. Van Mal, J. Less Common Metals, **463** (1976).

8. C.M. Lacinjevac and M.M. Jaksic, *J. Res. Inst. Catalysis. Hokkaido Univ.*, **31**, 7 (1983).
9. M.M. Jaksic, *Electrochem Acta*, **29**, 1539 (1984).
10. M.M. Jaksic, *Int. J. Hydrogen Energy*, **11**, 519 (1986).
11. M.M. Jaksic, *ibid*, **11**, 727 (1987).
12. E. Yeager, unpublished data on Zr-Ni electrode (1984).
13. H.Y. Kwon, K.H. Lee, K.K. Kang : *Properties of hydrogen storage alloys* Won Chang Pub. Co., Seoul (1998).
14. H.Y. Kwon, K.H. Lee, K.K. Kang : *Base of hydrogen storage alloys* Won Chang Pub. Co., Seoul (1998).