

화성처리 및 성형화에 따른 금속수소화물의 활성화거동

한호경 · 박찬교
단국대학교 공업화학과

Activation Characteristics of Metal Hydride
Chemical-Treated and Fixed in an Adhesive

H. K. Han and C. K. Park
Dept. of Chem. Tech., Dankook Univ.

Abstract : Activation behavior, hydriding rate and disintegration were tested for hydrogen storage alloy particles fixed in an adhesive after treating with inorganic solution. Commercial adhesive as a binder was used. Chemical-treated particles showed the best characteristics for activation and a little effect of prevention the break down of the powders themselves after several repeated operations. Furthermore activation characteristics were found to show a similar trend to chemical-treated powders even in the fixed one with an adhesive, except for a slight decrease in reaction velocity.

1. 서 론

금속수소화물은 대량의 수소를 가역적으로 흡장·방출하며 이때 다량의 반응열을 수반한다. 이 같은 성질을 이용하여 수소저장, 폐열회수, 축열 및 냉열발생등을 이용한 열펌프등의 에너지변환재료로서 광범위한 응용이 기대되고 있다^{1,2)}. 그러나, 실제 실용화를 고려할 때는 수소의 흡수

· 방출사이클링에 따른 재료의 미분화, 금속수소화물의 팽창, 활성화의 난이 및 공기, 탄산가스, 유황산화물, 수은등의 불순물 가스에 의한 피독의 용이성과 경제성 있는 합금의 개발등 많은 문제점이 있다. 이 같은 단점을 보완하기 위하여 벌크상 금속수소화물은 마이크로 캡슐내에 고정시키는 방법, 페놀수지 또는 스티렌 수지등의 고분자 용액을 이용하여 성형처리방법, 접착제를

이용한 pellet화, 무정형상태에서의 안정화처리등이 시도되고 있다³⁻⁶⁾. 그러나 그 어느것도 미분화, 팽창, 피독성, 활성화를 동시에 해결해 주는 방법을 현재까지 개발되어 있지 않은 실정이다. 그러므로, 본 연구에서는 AB₅형의 회토류금속인 Mm(misch metal)계의 금속수소화물을 선택하여 미립자 표면을 반응성이 강한 무기용액으로 처리하여 클로로프렌계 접착제와 혼합하여 고형체를 만들었을 때, 수소저장특성, 활성화, 미분화, 반응속도 등에 대해 비교, 검토하였다.

입자의 화성처리는 ref. (6)과 동일하게 수행하였다. 또한 고형체의 제조는 우선 금속을 분쇄하여 sieve로 걸러서 40/70 mesh의 것을 선택한 후, 이 분말금속 5g과 CR(클로로프렌)접착제0.6g을 혼합하여 불순물의 방지와 용고전의 균열을 방지하기 위하여 건조기를 사용하지 않고 대기중의 서늘한 곳에서 밀폐시켜 완전히 용고 될 때까지 각각 20시간과 20일 방치하여 사용하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치

실험장치는 Sievert형으로서 내용적이 25.832cm³인 1개의 반응셀과 31.027cm³의 내용적을 가진 1개의 리저버로 구성되어 있다⁶⁾. 리저버를 진공으로 하여 분말 및 고형체 시료를 반응셀에 충전하여 니들밸브의 개폐에 의해 수소 및 헬륨가스가 도입될 수 있도록 하였다. 진공배기는 진공펌프로 수행하였다. 시스템라인은 1/4 inch스테인리스 스틸파이프(sus tube)로 되어있다. 흡장 및 탈기시의 장치압력 변화는 압력센서에 의해 감지되어 디지털 압력게이지(500Kg/cm²)와 연결된 분산형 아날로그 입력장치인 원격 A/D 변환기에 의해서 자동으로 컴퓨터에 10초 간격으로 기록하도록 하였다. 또한 진공 수행시 합금분말의 장치내 비산

을 방지하기 위하여 1μm의 스테인리스망을 반응셀 입구에 고정시켰으며, 흡장·방출을 행하는 장치내 전용적은 81.037cm³이다.

2-2. 시 료

금속수소화물 시료로서는 MmNi_{3.5}Co_{1.0}Mn_{0.3}-Al_{0.2}, MmNi_{4.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}, MmNi_{0.45}-Al_{0.47} (Japan Metal & Chemicals Ind.)등의 3종류를 공기중에 방치한 것을 입자의 처리상태에 따라 ① 활성화 처리를 하지 않은 것, ② 입자를 화성처리한 것 ③ 입자표면을 화성처리한 후, 다시 접착제와 혼합한 것등으로 나누어 사용하였다. Mm 및 접착제의 조성을 table 1, 2에 나타내었다. 사용한 수소는 공칭 99.999%의 순도의 것을 사용하였다.

Table 1 Composition of Mm

	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)	7.3	6.7	7.0	6.77	6.78

*Mm : misch metal

Table 2 Composition of CR-Adhesive

component	rubber	synthetic resin	hexane	ketone
%	10~20	10~20	40~60	40~50

3. 실험결과 및 고찰

2 3-1. 화성처리의 영향

체(sieve)로 거른 일정한 크기의 분말시료 5g을 1mol의 K₂SiF₆ 용액 100ml와 1mol의 HBr 용액 100ml에 각각 표면을 화성처리 하였다. 시료

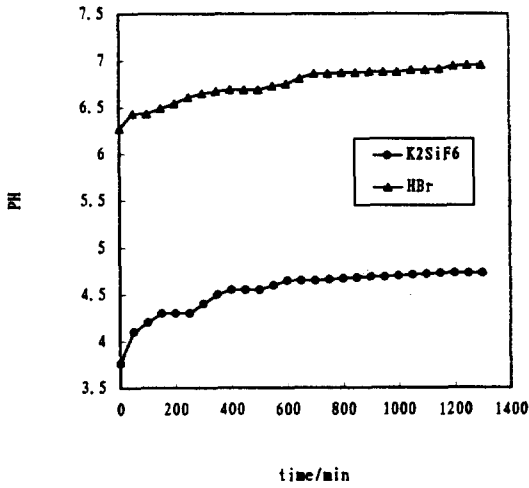


Fig. 1 pH vs time change by K₂SiF₆ and HBr

와 용액을 비이커중에서 24시간 가량 교반하여 더 이상 PH 변화가 없을 때까지 이의 변화를 기록하였다. 이 때 교반시키는 spin bar의 속도는 450~500rpm이다. Fig. 1은 시간에 따른 PH 변화곡선을 보여준다. 시간이 증가함에 따라 초반 부분에서의 급격한 PH 변화와는 달리 중반 이후의 PH 변화는 잘 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 이는 입자와 무기용액 사이의 화학변화 또는 입자표면의 불순물 제거등, 용액에 의한 합금표면의 처리과정에서 기인한다는 것을 암시해 준다.

3-2. 활성화

미처리 시료를 활성화 전처리 없이 반응기에 장입후 즉시 수소흡장 실험을 수행하여 시간에 대한 수소흡장 압력변화. 곡선을 Fig. 2에 나타내었다. MmNi_{3.5}-Co_{1.0}Mn_{0.3}Al_{0.2}는 거의 1~2분 이내에 흡장이 완료되나, MmNi_{4.5}Al_{0.47}은 매우 느리게 흡장이 진행되고 있으며, 10분후에도 흡장이 계속해서 이루어지고 있는 것으로 보인다. 또

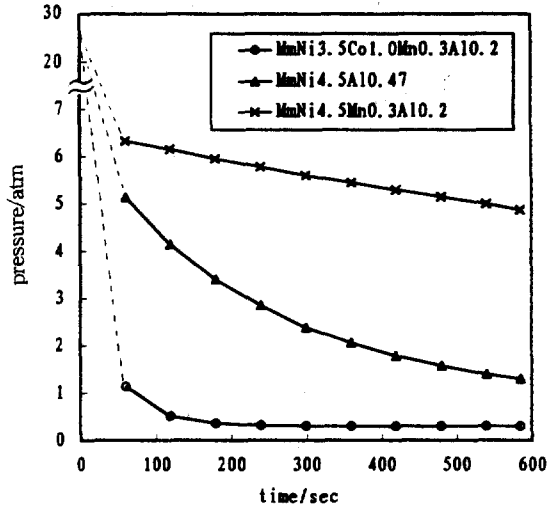


Fig. 2 Pressure vs time change curve of MH at 1st cycle

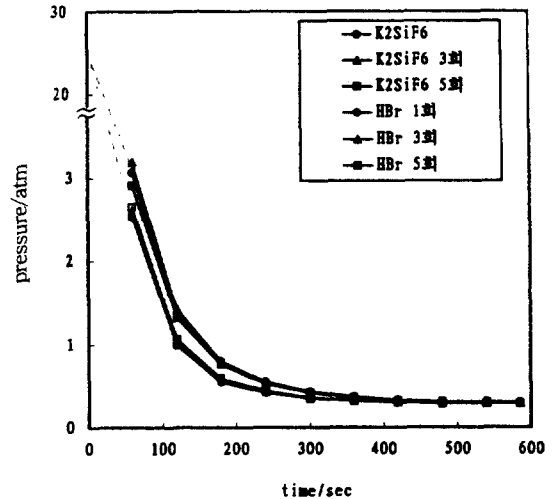


Fig. 3 Pressure change of chemical treated MmNi_{4.5}Mn_{0.3}Al_{0.2} by K₂SiF₆ and HBr

한 MmNi_{4.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}는 10분 후에도 거의 흡장이 이루어 지지 않고 있음을 알 수 있다. Fig. 3은 시료를 K₂SiF₆ 및 HBr로 활성화처리했을 때 5

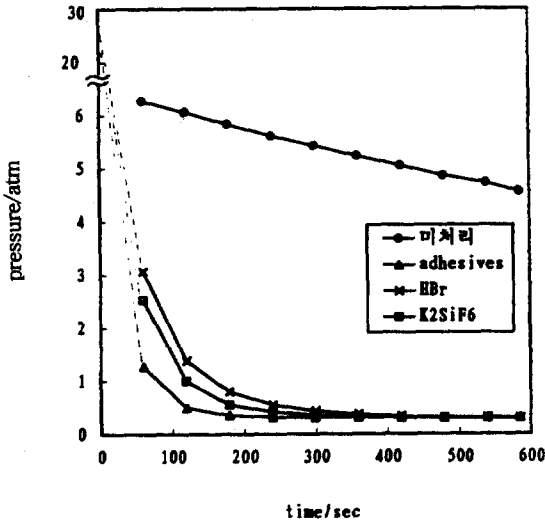


Fig. 4 Pressure change of raw and treated $MnNi_{4.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ at 1st cycle

회까지의 수소흡장량의 경사변화를 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 흡장속도가 큰 변화가 없는 것으로 보아서 F^- 이온이나 Br^- 이온등의 할로젠족 이온이 입자와의 표면반응에 의해 활성화가 가속됐으리라 추정된다. Fig. 4는 활성화처리가 요구되는 $MnNi_{4.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ 를 미처리 입자, K_2SiF_6 및 HBr 용액으로 화성처리한 입자, 또한 화성처리후 접착제로 고정화한 시료의 1회 수소흡장실험의 시간에 따른 수소압력변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 미처리 입자는 거의 흡장을 하지 않으나 화성처리 입자의 경우는 1~2분 이내에 흡장이 완료됨을 알 수 있다. 접착제로 고정화한 시료가 화성처리한 입자에 비해 초기 반응속도가 느리나, 어느경우에도 5분 이내에 흡장이 완료됨을 알 수 있다. 이 같은 결과로 보아 화성처리 후 고정화 과정이 입자의 활성화에 거의 영향이 미치지 않음을 알 수 있다. Fig. 5는 접착제로 고정화한 시료를 24시간 방치후 5회까

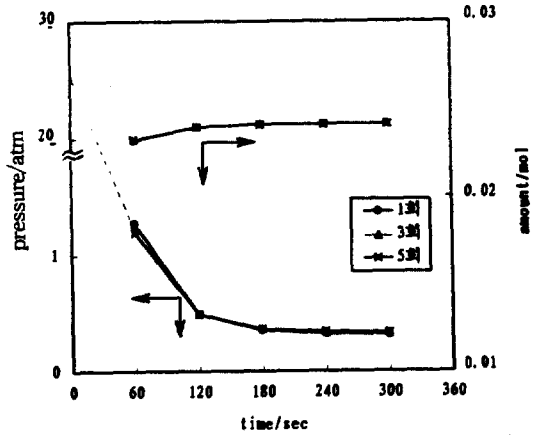


Fig. 5 Pressure and hydrogen adsorption change of $MnNi_{4.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ using CR-adhesives(after 24hours)

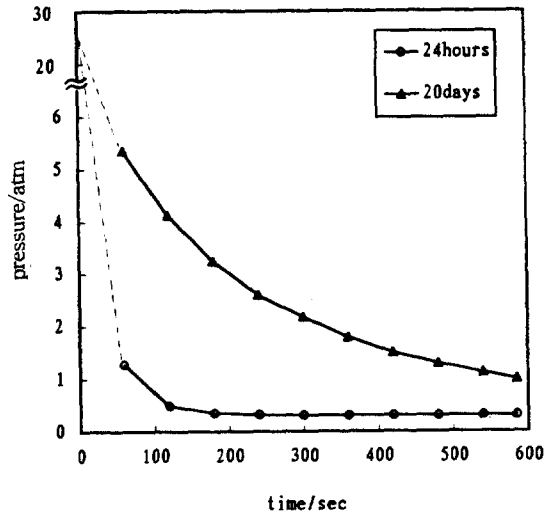


Fig. 6 Pressure change of $MnNi_{4.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ using CR-adhesives after 24hours & 20days at 1st cycle

지의 실험경과를 나타낸 것이다. 결과에서 보듯이 1회의 흡장에서 흡장반응이 완료됨을 알 수 있다. Fig. 6는 접착제로 고정화 처리를 한 시료

플 각각 24시간 및 20일 방치한 시료에 대한 흡장수소압의 변화를 나타낸 그림이다. 20일 방치한 시료가 24시간 방치한 시료에 비해 초기압력 변화가 급격히 감소함을 보인다. 이는 클로로프렌계 접착제의 주원료인 케톤이나 핵산이 방치도중 산화되어 합금표면의 특성을 변화시키는 효과를 감소시킴으로써 수소흡장의 저해 요인이 되었으리라 추정된다.

3-3. 미분화

흡장·방출실험 전후의 시료에 대한 SEM 사진이 Fig. 7이다. (a)는 흡장실험을 수행하기 전의 미처리 입자의 표면을 보여주고 있다. 입자표면에 균열이 없는 것을 볼 수 있다. (b)는 흡장실험을 50회 수행한 후의 미처리시료를 보여주는 것이다. 보는바와 같이 완전한 균열이 생기고 미

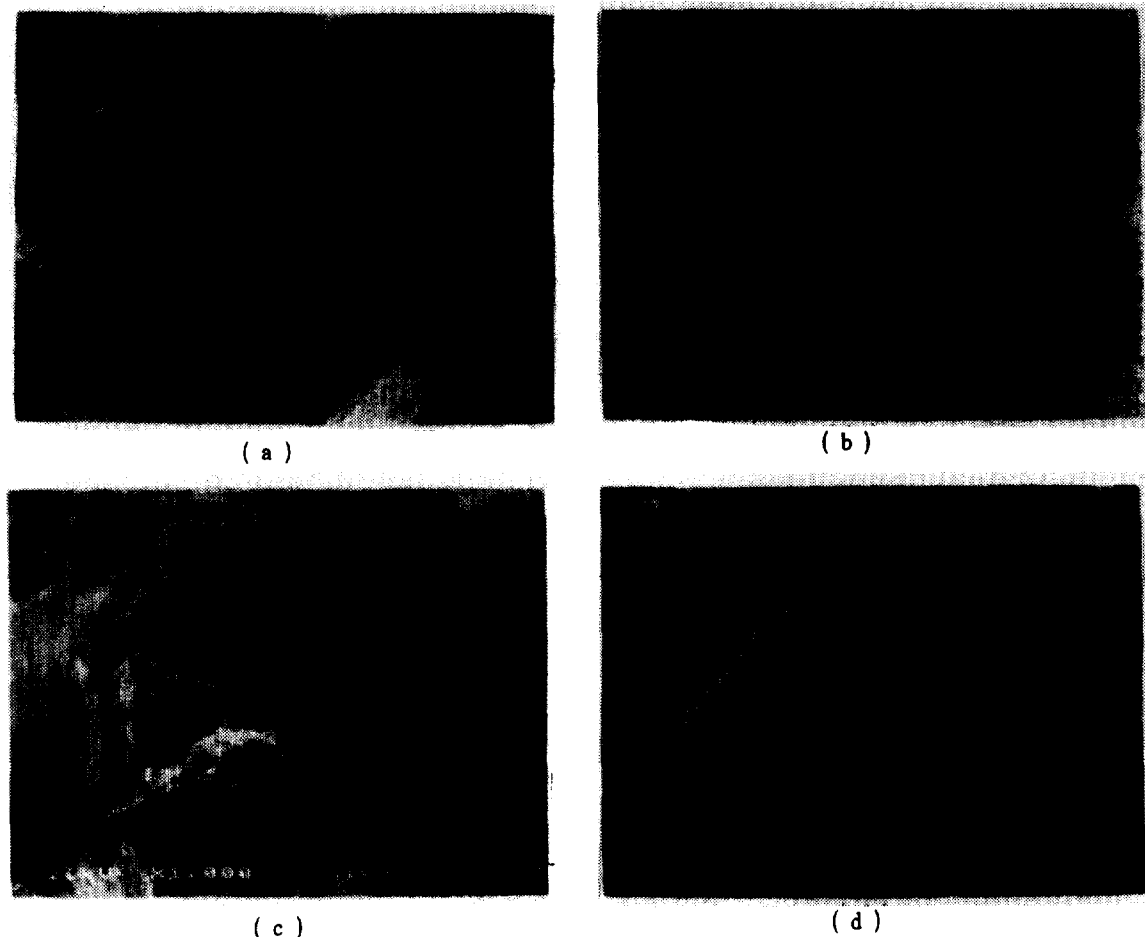


Fig. 7 SEM micrographs of $MmNi_{4.5}Mn_{0.3}Al_{0.2}$ particles((a) before hydriding with untreated particles ; (b) after hydriding with untreated particles ; (c) hydriding with untreated particles with an adhesive ; (d) hydriding with untreated particles)

분화가 일어나기 시작한 것을 알 수 있다. 그리고 (c)는 화성처리한 입자의 50회 수소흡장실험을 한 후의 입자표면을 보여준다. 이는 미처리시료에 비해서는 크랙이 작게 나타나 보이나 이 시료도 미분화의 초기상태임을 알 수 있다. (d)는 표면을 무기용액으로 화성처리하여 접착제와 혼합한 시료의 수소흡장실험의 50회 수행결과이다. 입자 주위에 무기용액으로 표면이 코팅되어 있는 것을 볼 수 있고 입자의 원형이 그대로 보존되어 있는 것을 알 수 있다. 크랙이나 기공이 보이지 않는 것으로 보아 아직 미분화가 일어나지 않은 듯 하다.

4. 결 론

금속수소화물의 특성을 개선시키기 위한 표면처리를 행하여 다음의 결과를 얻었다.

표면의 화성처리는 금속수소화물의 활성화속도를 증가시킬 뿐 아니라 금속의 미분화방지도 어느정도 기여한다. 화성처리에 적합한 이온은 반응성이 강한 할로젠족 원소가 효과적이다. 그러나 반응기구 및 이온화도의 관계는 추후 검토해 봐야할 과제라 생각된다. 또한 접착제를 이용한 물딩은 활성화속도에는 거의 영향을 미치지 않으며 미분화방지에는 효과적이나 건조도에 따

라 흡장도의 차이를 보이며 이는 접착제내의 수분의 영향인 듯 하다.

감 사

이 논문은 1994년도 교내 연구비 지원에 의해 연구되었으며, 본 연구를 지원하여 준 대학당국에 감사드립니다.

참고문헌

1. H. Imamura, T. Takahashi, R. Galleguillos and S. Tsuchiya, *J. Less-Common Metals*, 89, 251 (1983)
2. B. Bogdanovic and B. Spliethoff, *Int. J. Hydrogen Energy*, 12, 12, 863 (1987)
3. M. Ron, *J. Less-Common Metals*, 104, 259 (1984)
4. H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishii, *J. Less-Common Metals*, 50, 256 (1986)
5. G. Adachi, H. Nagai and J. Shiokawa, *J. Less-Common Metals*, 97, 9 (1984)
6. C. K. Park and T. H. Cho, *J. Kor. Hydrogen Energy Soc.*, 5, 1, (1994)