

화학처리방법을 이용한 공기중에 노출된 Mg₂Ni의 표면상태에 관한 연구

The Study on the Surface State of Mg₂Ni Exposed to Air
by a Chemical Treatment

한정섭

동아대학교 해양공학과

부산시 사하구 하단동 840 번지

Abstract

To investigate the surface state of Mg₂Ni which was exposed to the air, a chemical treatment was undertaken with H₂SO₄ solution. During chemical treatment, the change of pH was measured continuously and the chemically treated specimen was hydrided to study the effect of chemical treatment on the hydrogenation.

The pH changing behavior with the various H₂SO₄ concentration appeared very differently. Especially in the solution including 3CC H₂SO₄, the behavior of pH change can be divided 3 steps.

It is also shown that the Mg₂Ni chemically treated with H₂SO₄ can be hydrided even under room temperature. By the SEM observation the was reason that after chemical treatment the surface of a particle was covered with Ni layer.

1. 서 론

최근 Ni-MH 배터리가 상용화되면서 수소 저장 합금에 대한 연구가 더욱 활발히 진행되고 있다. 그러나 대부분 La 계열과 Mm 계열의 합금에 대한 연구가 집중되고 있으며 수소 저장용량

이 큰 Mg 계열에 대한 연구는 미흡한 실정이다. 예를들면 Mg₂Ni 는 수소 저장능력과 반응속도가 빠름⁽¹⁻⁶⁾에도 불구하고 고온에서 수소를 저장하고 방출하는 특성 때문에 큰 관심을 받지 못하고 있다.

이러한 Mg 계열 합금의 단점을 극복하기 위해 지금까지 여러 가지 방법이 사용되어 왔는데, 그 방법들은 크게 2 가지로 분류할 수 있다. 하나는 합금 제조 방법을 바꾸는 것이고 다른 하나는 재료 표면의 상태만 바꾸는 방법이다. Wiberg 등⁽⁷⁾은 MgI_2 혹은 염산을 촉매로 사용하여 MgH_2 를 직접 화학적으로 제조하는 방법을 사용하였으나 고온, 고압하에서 낮은 반응율을 나타내었다. 이렇게 화학적인 방법으로 제조할 뿐 아니라 기계적 합금법(mechanical alloying) 으로 제조되기도 하였으며⁽⁸⁻⁹⁾ 또한 적은 양의 여러 가지 원소들을 첨가하는 방법⁽¹⁰⁻¹³⁾이 사용되기도 하였다.

특히 표면 성질을 변화시키기 위해서 몇가지 방법이 시도되었다. Eisenberg 등⁽¹⁴⁾은 Mg 를 Ni 로 무전해 코팅처리 하였으나, 초기 활성화와 수소 흡수속도등에는 거의 영향이 없었고, 방출속도에는 효과가 있었으나 흡수-방출 횟수가 증가함에 따라 반응속도가 급격히 감소하였다. 얇은 Ni-film 이 모여서 큰 결정으로 성장했기 때문이었다. Bogdanovic 등⁽¹⁵⁻¹⁷⁾은 $CrCl_3$, $TiCl_4$ 등의 균일한 촉매 (homogeneous catalyst) 를 이용하여 유기 용매속에서 COD_2Ni (Cyclooctadiene-1,5) 을 이용하여 Mg 에 Ni 을 코팅시켰다. 이 방법은 저온에서 Mg 의 수소화 반응이 가능하도록 하였으나 너무 복잡한 과정을 거쳐야 하는 단점을 안고 있다. 최근에 Wang 등⁽¹⁸⁾은 무기용매 HCl 로 Mg_2Ni 를 etching 시킨 결과 저온에서 수소화 반응이 가능함을 알았으나 Mg_2Ni 의 표면 상태에 대한 연구가 매우 미흡하였다.

본 연구에서는 HCl 보다는 약산인 H_2SO_4 로 화학처리하면서 공기중에 노출된 Mg_2Ni 의 표면 상태를 조사하고, 화학처리가 Mg_2Ni 의 수소 흡수속도에 미치는 영향에 대해서 조사하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 Mg_2Ni 는 JMC(Japan Metals

& Chemicals Co, Ltd) 에서 제조한 덩어리를 분쇄하여 -80 +140 mesh 것을 사용하였다. 표면상태를 관찰하고 산화피막을 제거하기 위해서 황산처리를 하였다. 황산처리를 하기위해 1, 1.3, 3 cc 의 황산을 포함한 용액 300cc를 사용하였다. 모든 용액은 자기교반기로 충분히 교반하여 균일한 용액이 된 뒤에 시료 1 g을 투입하였다. 시간에 따라 변하는 pH 를 PC-LabCard Co.의 PCL-812 board 를 사용하여 data 를 연속적으로 컴퓨터에 받아 저장하였다. 화학처리중의 수용액을 분석하기 위해서 Thermo Jarrell Ash사의 Atomic Absorption Spectrophotometer를 사용하여, Mg 이온과 Ni 이온의 농도를 조사하였다. 또한 화학처리 도중의 입자 표면을 조사하기 위해서 Cambridge사의 SEM (model S360)을 사용하였다. 공기중에 노출된 경우 표면상태가 시간이 지남에 따라 어떻게 변화 하는지 조사하기 위해서 분쇄후 시료 1g 썩을 미리 측정하여 공기중에 완전히 노출시켜서 임의의 날짜에 화학처리를 행하였다. 화학처리된 시료는 증류수로 5 ~ 6 번 씻은 후 자연적으로 건조시킨 뒤에 Sivert type 장치를 이용하여 수소 흡수속도를 측정하였다. 상온에서의 수소화 반응을 조사하기 위해서 상온에서 약 19 atm의 수소를 가하였다. 반응정도를 알기위해 Standard Volume 내의 수소 압력강하를 측정하는 Kwoya의 strain gauge type의 pressure transducer를 사용하여 컴퓨터로 데이터를 연속적으로 기록하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 황산 농도에 따른 pH 의 변화거동

그림 1 에 황산 농도를 변화시킨 경우, 화학처리 시간에 따라서 pH 가 어떻게 변하는지를 나타내었다.

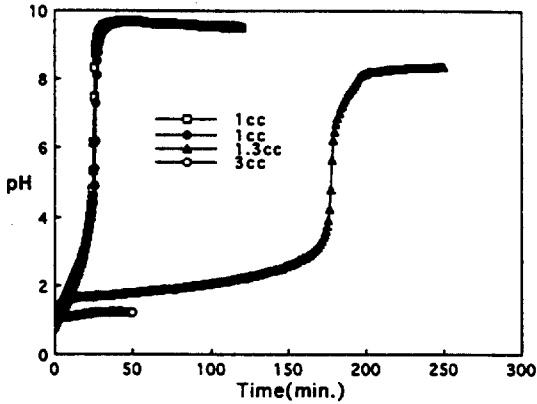


Fig 1. The behavior of pH change of Mg_2Ni with the various concentration of H_2SO_4

황산의 농도에 따라서 pH의 변화 거동이 매우 다르게 나타남을 알 수 있다. 3 cc를 첨가한 경우는 거의 25분만에 1 g의 Mg_2Ni 가 모두 녹았지만, 1.3 cc의 경우는 3단계의 변화 거동이 나타나고, 1 cc의 경우는 1.3 cc 경우의 첫단계의 변화만 나타남을 알 수 있다. 그러므로 공기중에 노출된 Mg_2Ni 의 표면을 관찰하기 위해서는 1.3 cc의 황산을 포함한 수용액으로 화학처리하는 것이 적합함을 알 수 있다.

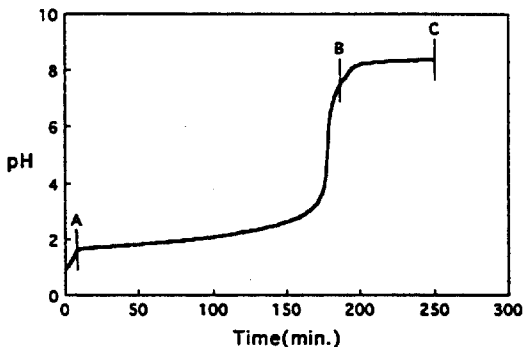


Fig 2. Typical behavior of pH change of Mg_2Ni in the solution including 1.3 cc H_2SO_4 .

그림 2에 황산 1.3 cc로 Mg_2Ni 를 화학처리한 경우의 전형적인 pH 거동을 나타내었다.

그림 2에서 보는 바와 같이 pH 거동은 크게 3 단계가 있음을 알 수 있다.

첫째 ; 화학처리 시간에 따라 pH가 급격히 증가하는 초기 단계(A점 전단계)

둘째 ; 화학처리 시간에 따라 pH가 천천히 증가하는 중간 단계(A에서 B사이)

셋째 ; pH 7~8 사이의 마지막 단계(B에서 C점사이 단계)

각 단계를 분석하기 위하여 화학처리하는 동안 A, B, C점에서 시료를 채취하여 수용액 중의 Mg 이온과 Ni 이온의 농도를 Atomic Absorption Spectrophotometer로 측정된 결과를 표 1에 나타내었고 그 결과를 그림 3과 4에 나타내었다.

Table 1. Concentration of Mg ion and Ni ion in the aqueous solution. (unit:ppm)

4th day after crushing

Time (min.)	Mg	Ni
10	2180	17
196	2222	630
250	2234	528

170th day after crushing

Time (min.)	Mg	Ni
11.5	1775	80
150	1756	632
250	1854	565

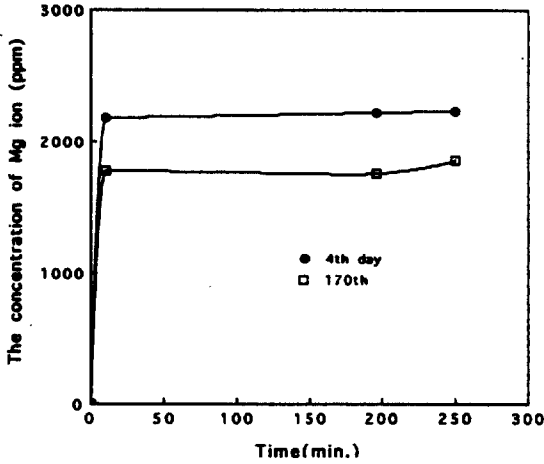


Fig. 3. Change of the concentration of Mg ion during the chemical treatment .

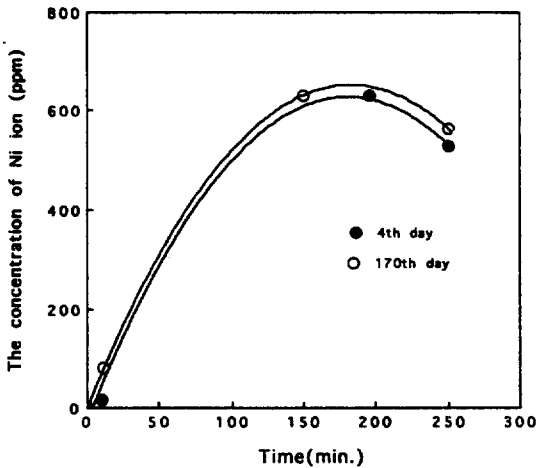


Fig. 4. Change of the concentration of Ni ion during the chemical treatment .

수용액중의 Mg 이온은 첫째 단계에서 급격히 증가하고 그 이후부터는 거의 변하지 않았다. 수용액 중의 Ni 이온은 첫째 단계에는 거의 증가하지 않았고, 둘째 단계에서 거의 대부분 농도가 급격히 증가하였으며, 세번째 단계에서는 오히려

약간 감소하는 단계를 보이고 있다.

이상의 결과로부터 각단계를 분석해 보면 다음과 같다.

pH 가 급격히 증가하는 첫번째 단계는 주로 다음과 같은 반응이 활발히 일어나는 단계이다.



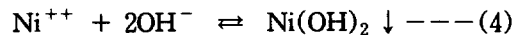
반응이 시작되면 수소가스의 발생으로 H⁺의 농도가 적어지므로 pH는 급격히 증가하게 된다. 실제로 이시간 동안에 수소가스가 매우 활발하게 발생하는 것을 관찰하였다. Ni도 반응하지만 Mg에 비해서 매우 느린 단계라 할 수 있다.

둘째 단계는 Ni이 황산과 반응하는 단계라 할 수 있겠다. pH 1.7 정도까지는 (첫번째 단계) 수소가스가 매우 활발히 발생하여 용액 전체가 뿌옇게 되다가 두번째 단계부터는 수용액이 투명해지고 수용액 색깔이 푸른색(NiSO₄ 형성)을 띠기 시작했다. 이것은 다음과 같은 반응이 일어나기 때문이다.



이때의 반응속도는 매우 느리기 때문에 H₂의 발생량도 적고 pH 변화속도도 매우 적게 나타났다.

세번째 단계는 pH가 약 8.3 정도에서 반응이 일어나는 단계로써 수용액 중의 Ni 이온이 감소하는 단계라고 생각된다. 그 반응은 다음과 같이 유추 가능하다.



그러나 세번째 단계는 이외의 가능성도 배제할 수 없는 것은 3-3절의 SEM 조사에서 나타난 것처럼 Fe 와 H₂SO₄ 와의 반응을 들 수 있다.

3-2. 공기중 노출 시간에 따른 pH 거동의 변화

공기중에 노출된 표면의 상태 변화를 관찰하기 위해 Mg₂Ni 를 분쇄한 후, 공기중에 완전히 노출시켜 임의의 날짜가 지나고 나서 H₂SO₄ 1.3 cc 를 포함한 용액으로 화학처리하면서 pH의 거동을 조사하였다.

그 결과를 그림 5에 나타내었다. 대체적으로 유사한 양상을 보이고 있다. 첫번째 단계의 마지막 부분까지의 시간을 그림 6에 나타내었다.

그림 6에서 알 수 있듯이 공기중에 노출됨에 따라 첫단계의 시간이 처음에는 길어지다가 최대값을 보인 뒤에 다시 짧아져서 최소값을 보인 뒤, 다시 시간이 길어짐을 알 수 있다. 이와 비슷한 거동은 LaNi_{4.7}Al_{0.3} 을 공기중에 노출한 뒤 수소

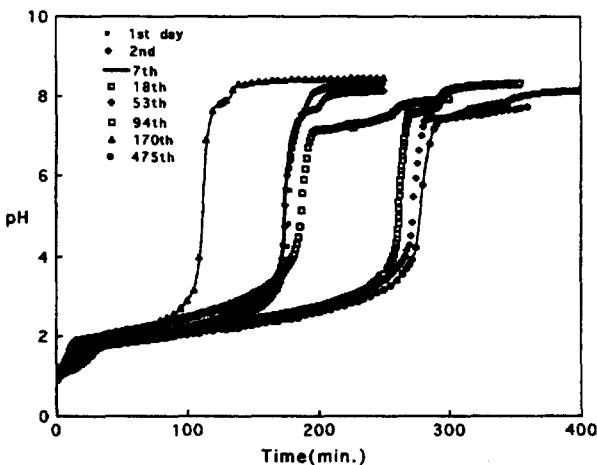


Fig 5. Various pH change for different days after crushing of Mg₂Ni .

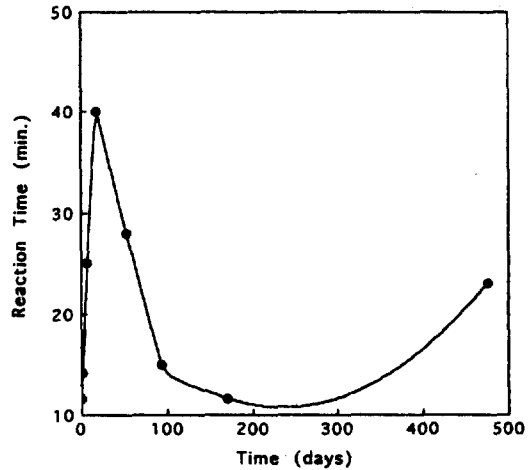


Fig 6. Various reaction time of first stage according to the exposure time the to the air

화 반응을 시키는 경우에 나타나는 incubation time 의 거동에서도 찾아볼 수 있다⁽¹⁹⁾. 이 첫번째 단계는 3-1절에서 설명하였듯이 입자의 가장 바깥 표면에서 (1), (2) 반응이 진행되는 단계이다. 공기중에 노출됨에 따라 입자 표면에서는 MgO 혹은 Mg(OH)₂ 등의 산화물의 두께가 더욱 두꺼워지고 sublayer 에서는 Ni 등의 원소들의 cluster 가 편석 (segregation) 되는 표면 편석 (surface segregation) 때문으로 생각된다. 공기중 노출시간이 길어짐에 따라 Mg 의 산화물 두께가 두꺼워져서 첫번째 단계의 시간이 길어진다고 사료된다.

그러다가 첫번째 단계의 최대치를 지나 시간이 다시 짧아지는 것은 (1), (2) 반응이 일어나는 Mg 의 산화물이 적어진다는 것을 의미한다. 시간이 지날수록 자연적으로 Mg 의 산화물의 양이 많아질 것으로 생각되지만 반대의 현상을 보이고 있다. 실제 그림 3에서 보듯이 공기중 노출

시간이 170일 지난 것은 4일 것보다 용액중에 녹은 Mg 의 양이 적은 것을 알 수 있다. 그런데 다음 3-3절의 표 2의 EDS 분석결과를 살펴보면 Photo 2(4일째)보다 Photo 3(170일째)의 바깥쪽에 녹지않은 Mg 의 양이 더 많은 것을 알 수 있다. 여기에서 공기중 노출시간이 길어지면 황산과 잘 반응하지 않는 Mg 산화물의 양이 증가함을 알 수 있다. 이때문에 첫번째 단계의 시간이 짧아지는 것으로 사료된다. 이것을 규명하기 위해서는 Mg 산화물의 구조에 대한 연구가 필요한 것을 알 수 있다. 그런데 최소값을 보인 후에는 첫번째 단계가 다시 증가하고 있다. 이것은 다시 황산과 반응하는 Mg 산화물이 증가하는 것으로 사료된다.

이러한 결과들을 볼 때 공기중에 노출된 표면 상태의 변화를 조사하기 위해서 화학처리라는 방법을 통해서 간접적으로 조사할 수 있음을 알 수 있다.

3-3. SEM 사진 조사

화학처리 시간과 공기중 노출시간에 따라 표면상태가 어떻게 바뀌는지를 조사하기 위해서 약 4000배의 고배율로 표면을 조사하고 EDS (Energy Dispersive Spectrometer) 로 각 점들을 정량분석했다. 정량분석한 결과를 Photo 1, 2, 3, 4 와 각 점들중에서 대표되는 EDS 결과를 그림 7, 8, 9, 10 에 나타내었고 모든 점분석을 표 2에 나타내었다.

Photo 1 과 Photo 2 를 비교해 볼 때(첫단계를 거친 후) 수많은 crack 들이 생기는 것을 알 수 있다. 이것들은 황산의 침식작용에 의한 것으로 생각된다. 그리고 Photo 1 과 Photo 2 의 정량분석 결과를 보면(표 2) 입자가 공기중에 노출됨에 따라 입자의 표면에 Ni 의 함량이 많아짐

을 알 수 있다. Photo 2 와 Photo 3 의 A 점과 B 점의 정량분석 결과를 보면 공기중에 장시간 노출되면 바깥층은 안쪽층보다 Mg 가 많이 남아 있는 것을 알 수 있다. 이것은 앞절에서 언급하였듯이 첫번째 단계에서 황산과 반응하지 않는 잔류 Mg 산화물이라고 생각된다.

Photo 4 는 그림 2의 C 에서 채취한 시료의



Photo 1. Scanning Electron Micrographs of the Mg_2Ni powder before chemical treatment.



Photo 2. Scanning Electron Micrographs of the Mg_2Ni powder after chemical treatment for 10 min. (4th day after crushing)



Photo 3. Scanning Electron Micrographs of the Mg_2Ni powder after chemical treatment for 11.5 min. (170th day after crushing)

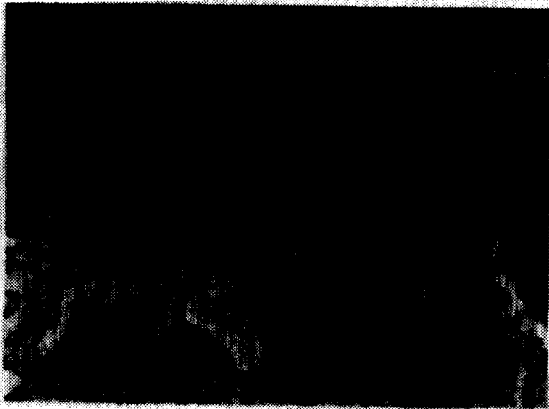


Photo 4. Scanning Electron Micrographs of the Mg_2Ni powder after chemical treatment for 150 min. (170th day after crushing)

표면을 보여주고 있다. Photo 4의 B부분을 조사한 것을 표 2에서 보면 B부분은 매우 적은 양의 Fe가 포함되어 있는 것을 알 수 있다. 즉 화학처리를 마친 후에는 Fe가 포함된 B부분이 많이 노출됨을 알 수 있다. 이것은 Photo 3의 A층 아래에 있던 Fe가 편석된 부분이 드러난 것으로 사료된다. 3-1절에서 언급한대로 이 Fe

Table. 2 Results of the quantitative analysis of EDS (unit:atom %)

Sample No.	Mg	Ni	Fe
photo 1	31.62	68.38	-
photo 2	A	6.71	93.29
	B	6.48	93.52
photo 3	A	7.11	92.89
	B	11.59	88.41
photo 4	A	1.55	98.45
	B	0.62	98.06

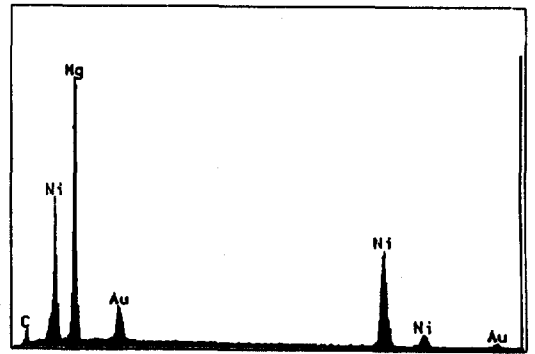


Fig 7. Peaks of Energy Dispersive Spectrometer of A point of the photo

가 SO_4^{2-} 과 반응하여 세번째 단계의 pH 변화를 가져온 원인이 될 수도 있다.

3-4. 수소 흡수반응

그림 2의 A 부분과 C 부분까지 화학처리한 Mg_2Ni 의 수소 흡수반응을 조사한 결과를 그림 11에 나타내었다. 일반적으로 300 °C의 고온에서 반응하는 Mg_2Ni 가 화학 처리후에는 상온에서도 반응이 일어남을 알 수 있다.

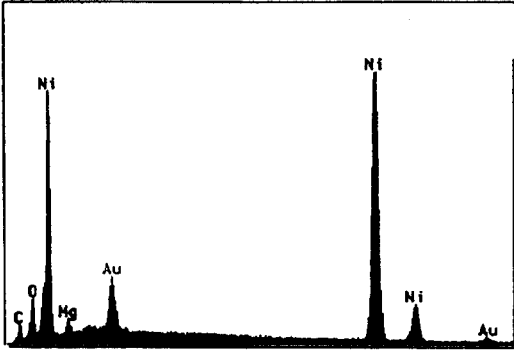


Fig 8. The peaks of Energy Dispersive Spectrometer of A point of the photo 2 .

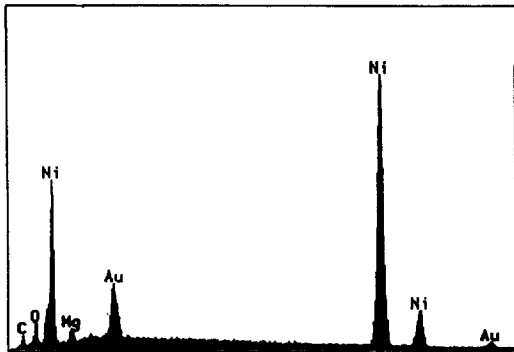


Fig.9. The peaks of Energy Dispersive Spectrometer of A point of the photo 3 .

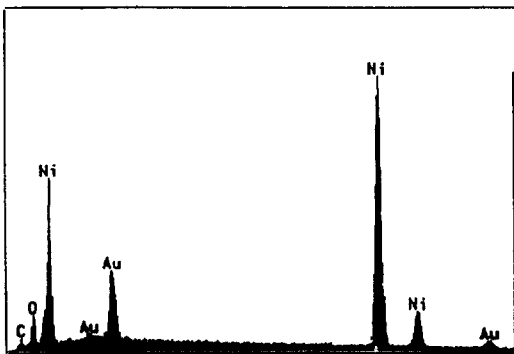


Fig.10. The peaks of Energy Dispersive Spectrometer of A point of the photo 4 .

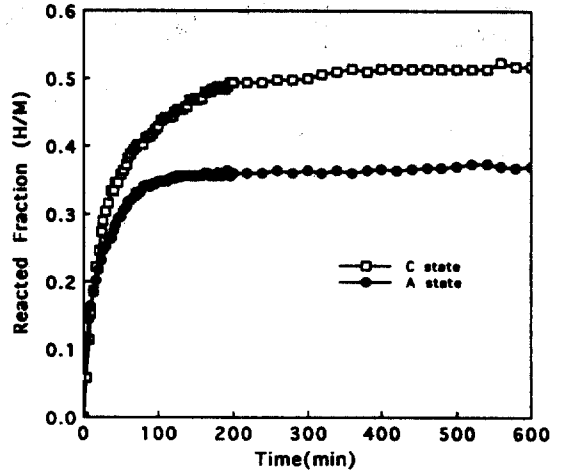


Fig 11. The various hydrogen absorption reaction of Mg_2Ni with the different chemical treatment .

그 이유는 화학 처리한 경우 SEM 사진과 EDS 결과에서 관찰한 것 처럼 표면에 수소분자의 결합을 끊어줄 수 있는 Ni Cluster 등이 많이 존재하기 때문이라고 사료된다. 또한 고온에서의 수소 흡수반응은 초기에 incubation time 이 존재하지만 화학 처리한 것에는 나타나지 않았다. Incubation time 은 표면 산화층을 수소가 penetration 하는 시간으로 일반적으로 알려져 있는데, 산화층을 화학 처리하여 제거했기 때문에 incubation time 이 나타나지 않는다고 생각된다. 그러나 화학처리한 경우에는 고온에서 반응시킨 경우의 수소 저장용량에 비해서 많이 저하한 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 염산처리한 Wang⁽¹⁸⁾의 결과에서도 나타났는데 그 이유는 화학처리 동안에 용해된 Mg 때문인 것으로 생각된다. 그것은 그림 11에서 보듯이 A 와 C 단계까지 화학 처리한 경우의 수소 저장용량이 다름에서도 알 수 있다. 같은 시료의 무게를 반응 용기에 장입해도 그림 2의 A 단계에서는 표면의

Mg 가 거의 없어서 수소 저장용량이 적게 나타날 수 밖에 없다. B 단계에서 계속 용해된 Ni 성분때문에 C 상태에서는 A 상태에 비해 상대적으로 Mg 의 함량이 많아지기 때문에 A 단계까지 화학처리한 경우보다 C 단계까지 화학처리한 경우의 수소 저장용량이 증가한 것으로 생각된다.

4. 결 론

- 공기중에 노출된 Mg₂Ni 를 황산 용액으로 화학 처리함으로써, 300 °C 이상의 고온에서 수소화 반응이 일어나는 것이 상온에서도 쉽게 수소화 반응이 일어남을 알 수 있다. 이것은 SEM 사진 조사에서도 나타난 것처럼 화학처리함으로써 입자의 표면에 있던 산화층은 사라지고 Ni 이 풍부한 지역에 의해 수소분자의 결합이 끊어지기 쉬웠기 때문으로 사료된다.

- 황산 농도에 따라서 화학처리 시간에 따른 pH 의 거동이 다르게 나타났다. 특히 1.3 cc 의 황산을 포함한 용액으로 화학처리하는 경우, pH 변화는 세 부분으로 구분될 수 있었다.

- 또한 시료를 공기중에 노출한 시간에 따라 첫단계의 화학처리 시간이 다르게 나타났다. 처음에는 화학처리 시간이 길어지다가 최대치를 보인 후, 최소치를 나타내고 그후 다시 증가하기 시작했다.

이상의 결과에서 볼때, 적합한 화학물질의 적합한 농도로써 입자를 화학처리함으로써 공기 중에 노출된 입자 표면의 변화를 간접적으로 조사할 수 있음을 알 수 있었다.

후 기

이 논문은 1993년도 학술진흥재단('93 공모 과제 지방대 육성)의 연구조성비에 의해 연구되

었으며(원제:표면처리가 Mg계 합금의 수소화 반응에 미치는 영향) 이에 감사를 드립니다.

5. 참고 문헌

1. Z. Luz, J. Genossar and P. S. Rudman, *J. Less-Common Met.*, 73, p. 113, 1980.
2. J. J. Reilly and R. H. Wiswall, Jr., *Inorg. Chem.*, 6, p. 2220, 1967.
3. J. J. Reilly and R. H. Wiswall, Jr., *Inorg. Chem.*, 7, p. 2245, 1968.
4. S. D. Goren, C. Korn, M. H. Mitz, Z. Gavra and Z. Hadari, *J. Less-Common Met.*, 73, p. 261, 1980.
5. D. L. Douglass, in A. Andresen and A. J. Mealand (eds.), *Hydrogen Energy Progress*, Pergamon, Oxford, p. 151, 1978.
6. R. Wiswall, in C. Alefeld and J. Volkl (eds.), *Hydrogen in Metals II*, Springer, Berlin, p. 218, 1978.
7. E. Wiberg, H. Goeltzer and R. Bauer : *Z. Naturforsch* 6B, p. 394, 1951.
8. M. Terzieva, M. Khrussanova and P. Peshev, *Int J. Hydrogen Energy*, Vol. 16, No. 4, p. 265, 1991.
9. M. Khrussanova, M. Terzieva, and P. Peshev, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 15, No. 11, p. 799, 1990.
10. Ph. Guinnet, P. Perroud and J. Rebiere, (ED) T. N. Verirouglu and W. Seifritz, in *Hydrogen Energy Systems. Proc. 2nd World Hydrogen Energy Conf.*, Zurich, 21-24, August, V3, p.1657, 1978, Pergamon Press, New York, 1978.
11. M. Y. Song, E. Ivanov, B. Darriet, M. Pezat and P. Hagenmuller, *J. Less-Common*

- Met. 131, p. 71, 1987.
12. A. Stepanov, E. Ivanov, I. Konstanchuk and V. Boldyrev, *J. Less-Common Met.* 131, p. 71, 1987.
 13. D. L. Douglass, (Ed) A. F. Andresen and A. J. Mealandin, *Hydrides for Energy Storage, Proc. Int. Symp., Geilo, 14, August, p. 151, Pergamon Press, Oxford, 1978.*
 14. F. G. Eisenberg, D. A Zagnoli and J. J. Sheridan, *J. Less-Common Met.* 74, p. 323, 1980.
 15. B. Bogdanovic, *Int. J. Hydrogen Energy* 9, 11, p. 937, 1984.
 16. B. Bogdanovic, *Europ. Pat.* 3562, 1979 ; *Chem. Abstr.* 91, 159787 ; *US Patent* 4554, 153, 1985.
 17. B. Bogdanovic, S. Liao, M. Schwickardi, P. Sikorsky and B. Spliethoff, *Angew. Chem.* 92, 845, 1980 ; *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* 19, p. 818, 1980.
 18. Hai-Yar Zhu, Chang-Ping, Yong-Quan Lei, Jing Wu and Qi-Dong wang, *J. Less-Common Met.* 74, p. 873-879, 1991.
 19. J. S. Han, Wang Xianglong and Seijirau Suda, *J. Korean Hydrogen Energy Soc.*, Vol. 5, No. 1, p. 19, 1994.