

Mg₂Cu hydride의 열분석

한 정 섭

동아대학교 공과대학 해양공학과

Thermal Analysis of Mg₂ Cu Hydride

Jeong-Seb Han

Dept. of Ocean Engineering, Dong-A University, Pusan

Abstract: The desorption kinetics of Mg₂Cu hydride were studied by thermal analysis technique in order to study desorption behavior and to relate thermal desorption spectra to occupation sites of hydrogen. It is suggested that a continuous α / β interface boundary is formed at the initial absorption stage. And the desorption kinetics were analysed by the theoretical equation which was derived on the basis of continuous moving boundary model. The number of thermal desorption peak corresponds to the occupation sites of hydrogen. The apparent activation energy for the desorption of Mg₂Cu hydride is 91 KJ/mol.

1. 서론

열분석방법은 지금까지 여러가지 물질들의 표면에 붙은 흡착물질들을 연구하는데 일반적으로 사용되어 온 방법이다.¹⁻²⁾ 흡착된 가스의 방출속도를 온도에 따라 그림을 그리면 스펙트럼을 형성하게 되는데 그것은 수소의 binding energy와 occupation site들과 관련되어 있다. 이 방법들은 또한 금속내부로부터의 수소의 방출, 즉 hydrogen trapping phenomena³⁻⁵⁾를 연구하는데에도 사용되기 시작했다.⁶⁻⁸⁾

일반적으로 hydride로 부터 수소의 방출속도는 다음 (1)식으로 표시된다.

$$dF/dt = K f(T) f(F) f(P) \quad (1)$$

여기서 K는 반응속도상수, F는 hydride의 reacted fraction, P는 수소의 압력, t는 시간, T는 반응온도를 나타낸다. 일정한 압력에서 방출반응이

일어나면 방출속도는 (1)식의 3항중에서 f(F)와 f(T)항으로 나타낼수 있다. 만약 hydride를 일정한 압력에서 일정한 가열속도로 가열하게 되면 f(T)항은 시간에 따라 증가되지만 f(F)항 즉 occupation site에 남아 있는 수소의 양은 시간에 따라 감소되어 dF/dt와 T로 그림을 그리면 peak이 나타나게 된다. 이때 만약 hydride물질에 binding 에너지가 서로 다른 수소의 occupation site가 존재한다면 dF/dt와 T의 그림에 그 occupation site의 종류와 같은 수 만큼의 peak이 존재하게 될것이다.

이러한 원리를 이용한 열분석방법을 도입하면 metal hydride내의 수소의 occupation site 수 혹은 수소방출에 필요한 활성화 에너지값 등을 구할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 수소흡수시 disproportionation 현상을 나타내는 Mg₂Cu를 택하여 Mg₂Cu hydride의 수소방출시 필요한 활성화에너지 값을 구할뿐만 아니라 Mg₂Cu의 cycling 효과를 조사하기위한 기본 자료로 삼고자했다.

2. 이론 반응 속도식

Linear heating 시간에 따라 온도가 바뀌게 되므로 열분석방법에 사용될 식을 한 과 이^{9,10})가 continuous moving boundary model¹¹)을 적용하여 유도한 식은 다음과 같다. 이식은 식을 간단히하기 위하여 시편입자를 일정한 크기의 구형으로 가정하였고 수소 방출반응은 완전히 hydride된 시편에서 시작하는 것으로 하였다.

2-1. 계면반응

α 와 β 사이의 계면반응이 율속단계인 경우 유도된 식은 (2)식과 같다.

$$\ln(b/T^2) = \ln \frac{K \cdot A \cdot P_o^{1/2}}{E \cdot r_o \cdot (C_\beta - C_\alpha) (1-(1-F)^{-1/3})} \cdot E/T \quad (2)$$

여기서 b 는 heating rate, T 는 온도, K, A, P_o 들은 상수, r_o 는 입자의 변형. C_β 는 α 상과 평형을 이루고 있는 β 상의 수소의 농도, C_α 는 β 상과 평형을 이루고 있는 α 상의 농도, F 는 reacted fraction, $E = (\Delta H/2 + \Delta \bar{H}_H + Q_c)/R$, 또한 h 는 heat of reaction($\beta \rightarrow \alpha$), H_H 는 수소의 partial molar heat of solution, R 은 기체상수이다. 그리고 $(C_\beta - C_\alpha)$ 는 그림 1의 상태도¹²)에서 볼 때 거의 일정함을 알 수 있다.

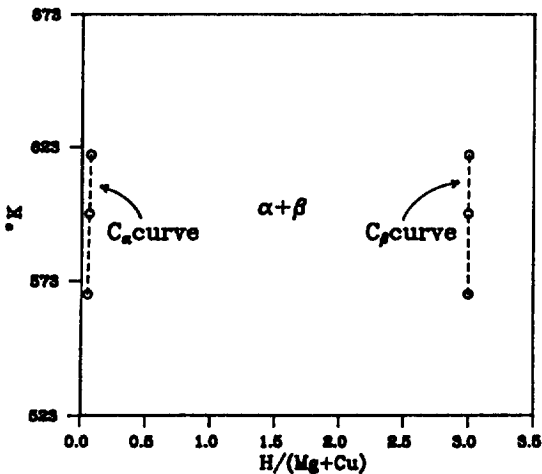


Fig. 1. Phase diagram of Mg_2Cu hydride¹²)

(2)식은 heating rate와 reacted fraction과 온도의 관계를 나타낸다. 그러므로 일정한 reacted fraction에서 $\ln(b/T^2)$ vs. $1/T$ 의 그림으로부터 기울기를 구하면 그 기울기로부터 겹보기 활성화에너지를 얻을 수 있다.

2-2. α 상을 통한 수소의 확산

α 상을 통한 수소의 확산이 율속단계가 되는 경우 유도된 수식은 다음(3)식과 같다.

$$\ln(b/T^2) = \ln \frac{6AD_oP_o^{1/2}R^2}{(C_\beta - C_\alpha)r_o^2 E (3-2F-3(1-F)^{2/3})} \cdot E/T \quad (3)$$

여기서 $E = Q_c + \Delta \bar{H}_H/2$, D_o 는 확산계수이다.

(3)식은 α 상을 통한 수소의 확산이 율속단계가 되는 경우 heating rate와 reacted fraction과 온도의 관계를 나타낸다. 우연히도 이 식의 형태는 계면반응이 율속단계인 경우와 같다. 단지 상수항과 reacted fraction항의 관계가 다를 수 있다.

그러므로 반응속도의 율속단계가 계면반응인지 α 상을 통한 수소의 확산이 율속단계인지 모르는 경우에도 일정한 reacted fraction에서 $\ln(b/T^2)$ vs. $1/T$ 의 그림으로부터 기울기를 구하면 그 기울기로부터 겹보기 활성화에너지를 얻을 수 있음 알 수 있다.

3. 실험방법

본 실험에 사용된 Mg_2Cu 는 Mg와 Cu를 유도로부터 녹여 금속간화합물로 만들었다. Mg는 산소친화력이 크며 포화증기압이 크기 때문에 알루미늄튜브에 금속들을 넣은 다음 그것을 석영관에 다시 넣어 10^{-3} Torr 정도의 진공으로 만든 다음 밀봉하여 합금시켰다. 제조된 합금이 Mg_2Cu 단상을 나타내는지 알기위해서 X-선 조사결과를 그림 2에 나타내었다. 조사결과 다른 상들은 거의 존재하지 않았다.

합금을 공기중에서 분쇄하여 $-100 + 200$ mesh의 시편 0.8g을 반응용기에 넣어 실험하였다.

본 실험에서는 고압용 Sievert type 장치를 사용하였고 반응용기는 heat effect를 줄이기 위해 구리

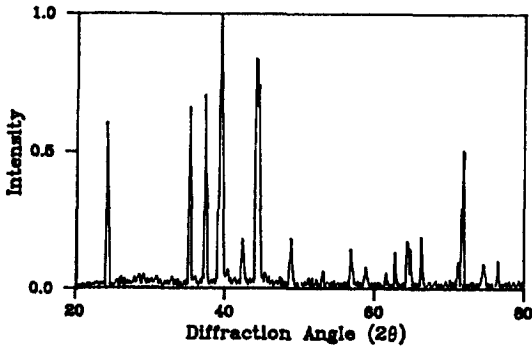


Fig. 2. X-ray diffraction of Mg_2Cu .

튜브에 알루미늄 blade를 붙여 사용하였고 thermal ballast로 Mn powder 를 사용하였다. 반응정도는 장치내의 수소압력변화를 스트레인 게이지형 pressure transducer로 측정하여 계산하였다.

시편을 활성화 하기 위하여 먼저 400℃에서 약 1시간동안 진공으로 뽑은다음 45 atm으로 수소압력을 가하여 반응이 완료될 때까지 기다린 다음 진공으로 수소를 방출시켰다.

충분히 활성화가 된 다음 행한 열분석순서는 다음과 같다. 먼저 원하는 양만큼의 수소가 흡수된뒤 반응용기의 온도를 상온으로 천천히 냉각시킨다. 냉각되는 동안에도 수소는 계속 흡수되므로 상온으로 완전히 냉각된 후 흡수된 수소의 양을 계산 하였다. 그 양을 H/M으로 환산하여 그것을 초기H/M이라 명명 하였다. 그후 장치내의 압력을 0.1 atm 까지 낮추고 linear heating을 시작하였다. Linear heating은 temperature programmer (RKC PC - 962 Model)을 사용하였다. 어느 온도이상이면 수소의 방출이 시작되면서 실험장치내의 압력이 증가되기 시작한다. 장치내의 압력이 0.2 atm 에 도달하면 진공장치내로 통하는 밸브를 열고 장치의 압력이 0.1 atm 이 되면 밸브를 다시 잠근다. 다시 장치의 압력이 증가하여 0.2 atm 에 도달하면 다시 밸브를 열어주는 조작을 수소의 방출이 끝날때 까지 반복한다. 이때 방출속도는 다음과 같이 구하였다.

$$\text{방출속도} = \frac{0.0115H/M}{\text{장치의 압력이 0.1 Atm 에서 0.2 Atm 까지증가하는데 소요된 시간}}$$

4. 결과 및 고찰

4.1. 초기 H/M 에 따른 수소 방출 속도의 변화
그림 3에 Mg_2Cu 수소화합물을 초기 H/M 이 0.2 - 2 인 것을 3℃/min의 가열속도로 400℃ 까지 가열한 결과를 H/M vs. T로 나타내었다. 모든 spectrum 은 1개의 peak 을 보이고 있다. peak temperature 는 초기 H/M이 커짐에 따라 조금씩 증가하는 것을 알 수 있다.

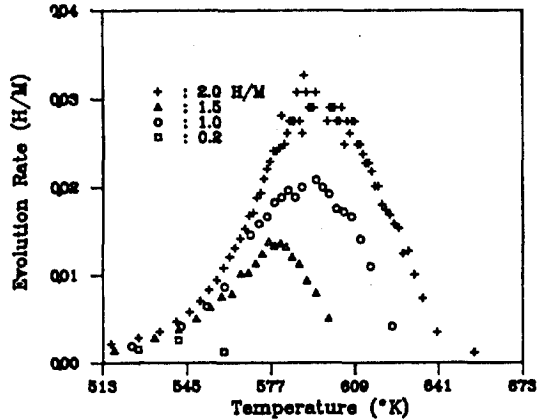


Fig. 3. The desorption spectra of Mg_2Cu hydride for various initial H/M.

또한 다른 온도범위에서 peak 이 있는지 조사하기 위하여 DSC로 조사하였다. 시편을 먼저 H/M = 3 이 될 때까지 수소를 흡수시킨 다음 온도를 완전히 상온으로 내린 다음 반응용기에서 재료를 분리해도 상온에서는 수소방출 압력이 매우 낮으므로 수소가 방출되지 않는다. 이것을 DSC 한 결과를 그림 4에 나타내었다. 이 그림에서도 알 수 있듯이

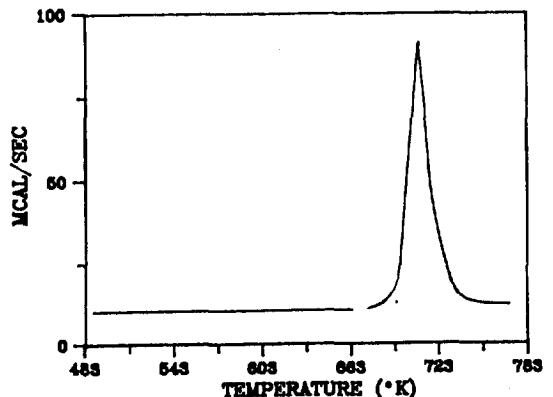
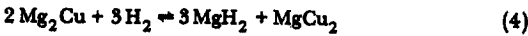


Fig. 4. DSC of Mg_2Cu hydride.

peak 이 한개만 존재한다. 수소의 occupation site 가 하나임을 분명히 알 수 있다. 이것은 Mg 의 수소의 occupation site 가 한 종류뿐이라는 결과와 잘 일치한다.

Mg₂Cu 는 수소와 반응시 (4) 식과 같이 반응하므로 수소방출시는 MgH₂가 분해되는 것이므로 순수한 Mg hydride 의 열분석 결과와 비교할 수 있을 것이다. MgH₂의 열분석결과⁹⁾ 와 비교해볼때 초기 H/M 에 따른 수소의 방출양상이 다름을 알 수 있다. 즉 순수한 MgH₂ 의 분해시 방출속도는 초기 H/M 이 적은 것이 초기 H/M 이 큰것보다 초기 방출속도가 크지만 Mg₂Cu 에서 MgH₂ 에서 형성된 MgH₂ 의 분해시 방출속도는 초기 H/M 이 적은 것이든 큰 것이든 초기방출 속도가 비슷한 것을 알 수 있다. 이것은 Mg₂Cu 에서 MgH₂ 가 형성될 때는 반응초기 부터 α/β continuous moving boundary 가 형성되기 때문이라고 사료된다.



Schober¹⁴⁾ 와 Douglass¹⁵⁾ 가 순수한 Mg 의 수소흡수시 초기 H/M 이 적은 경우 반구(半球)의 표면 Hydride 가 형성되는 것을 관찰한 것처럼, 순수한 Mg 의 수소흡수시는 그림 5-a 처럼 MgH₂의 핵생성이 표면에서 부터 균일하게 생성되어 어느정도 반응이 진행되고 난 뒤 즉 어느 정도의 H/M 이 되고 난 뒤 continuous moving boundary 가 생긴다.

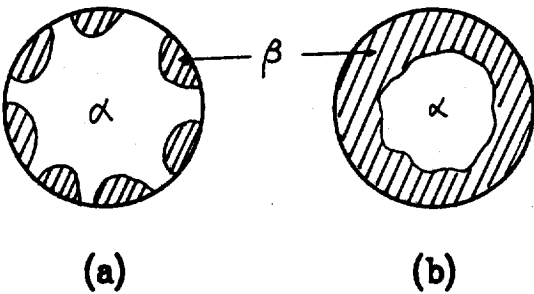


Fig. 5. The morphology of β hydride in the α matrix at low initial H/M.

그러나 Mg₂Cu 에서 MgH₂ 가 형성될 때는 그림 5-b 처럼 표면의 Cu 가 active site 로 작용하여 핵생성수가 많아져서 반응초기 부터 continuous moving boundary 가 생기기 때문에 방출시의 양상이 다른것으로 사료된다. 그리고 반응의 율속단계가 계면반응이든 α상을 통한 수소의 확산이든 continuous moving boundary 가 생기면 초기 H/M 이 크든지 작든지간에 초기방출속도는 그림 3 처럼 비슷하게 될 것이다.

4.2. 수소 방출 속도의 온도 의존성

그림6에 초기 H/M 을 2.9로 일정하게 하고 heating rate 를 변화시킴으로써 얻은 결과를 나타내었다. heating rate 가 증가할수록 peak temperature 도 함께 증가하였다. heating rate 가 2,3,4,5°C/min 인 경우 peak temperature 는 651, 667, 678 그리고 648°K였다.

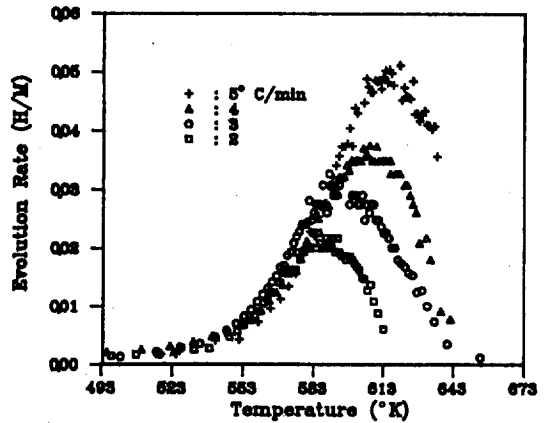


Fig. 6. The desorption spectra of Mg₂Cu hydride for various heating rate.

실험 data를 좀 더 상세히 분석하기 위해서는 Mg₂Cu hydride 의 수소방출시의 율속단계를 알아야 한다. 그러나지금까지 발표된 것은 없다. 그러나 우연히도 계면반응과 α 상을 통한 수소의 확산이 율속단계인 경우 모두 thermal analysis 에 적용할 식인 (2)식과 (3)식 모두 ln (b/T²) vs. 1/T 로 표시되므로 정확한 율속단계를 결정하기 위해선 활성화 에너지 값을 알아야 한다. 그러므로 실험에서 구

한 peak temperature 를 (2), (3)식의 T 에 대입하기 위해서는 한 가지 가정이 필요하다. 즉 초기 H/M 이 일정하면 heating rate 가 바뀌더라도 초기 H/M = 2.9 로 일정한 경우 heating rate 에 따라 desorption curve 의 모양은 바뀌지 않고 peak temperature 는 항상 symmetry 의 중심에서 형성되는 것을 알 수 있다. 그러므로 heating rate 가 바뀌더라도 일정한 H/M 에서 peak 이 형성되는 것을 알 수 있으므로 이 가정이 성립함을 알 수 있다.

Mg₂Cu hydride 의 분해에 필요한 활성화에너지를 구하기 위해 ln (b/T²) vs. 1/T 를 그림 7 에 나타내었다. 그림 7의 기울기에서 구한 Mg₂Cu hydride 의 분해에 필요한 겉보기 활성화에너지는 91 KJ/mol 이었다.

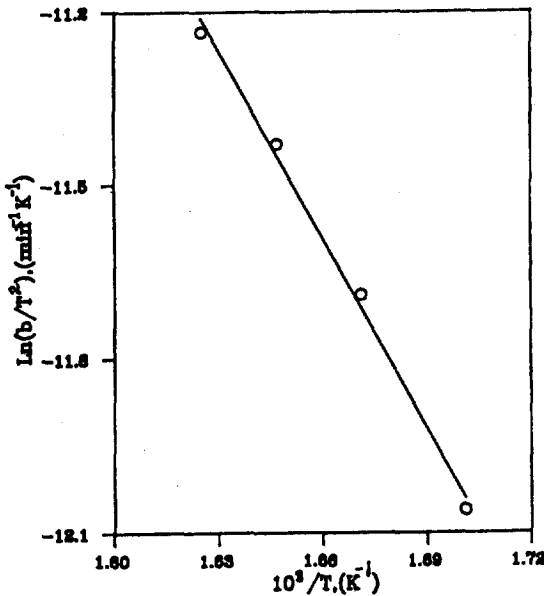


Fig. 7. The plot of $\ln (b/T^2)$ against reciprocal temperature.

5. 결론

- Mg₂Cu hydride 의 열분석실험 결과 수소의 occupation site 수와 동일한 1개의 desorption peak 을 얻었다.
- Peak temperature 는 초기 H/M 과 heating rate 가 클수록 증가하였다.

- Mg₂Cu hydride 의 수소흡수시 초기부터 continuous moving boundary 가 형성될 것이라고 제안했고 Mg₂Cu hydride 의 분해에 필요한 겉보기 활성화에너지값은 91 KJ/mol 이었다.

후기

본 연구는 1988 년도 한국과학재단의 연구비 지원으로 이루어진 중의 일부로서 지원에 감사드립니다. (883-602-007-2)

참고 문헌

1. A.W. Smith and S. Aranoff, *J. Pys. Chem.* 62, 684 (1958).
2. T.E. Madey and J.T. Yates, Jr, *Surface Science*, 63, 203 (1977).
3. K.L. Wilson and A.E. Pontau, *J. Nucl. Mat.* 85 & 86 (1979) 989.
4. Y.W. Choo and Jai-Young Lee, *Met. Trans.* 13A (1982) 135.
5. H.K. Lee and Jai-Young Lee, *Acta, Meta.* 32 (1984) 131.
6. A. Sern, S.R. Kreitjam, A. Stern, A. Moran and D. Shaltiel and V. Zevin, *Solid state Communication*, 40 (1981) 837.
7. M.H. Mendelsohn and D.M. Gruen, *Mater. Res. Bull.* 16, (1981), 1027.
8. A. Resnik, A. Stern, A. Moran and D. Shaltiel, *J. of Less-Common Metals*, 103, (1984), 173.
9. J.S. Han, M. Pezat and Yai-Young Lee, *Scripta Metallurgical* 20 (1986) 951.
10. Jeong-Seb Han, Ph. D Thesis in KAIST (1986).
11. O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, Inc. New York (1962), 361.
12. J.J. Reilly and R.H. Wiswall, *Inorg. Chem.* v6, 12 (1967) 2221.

한 정 섭

13. T. Schober, Met. Trans. 12, (1981), 951.

14. D.L. Douglass, Hydrides for Energy Storage.

ed. by A.F. Andresen and A.I. Maeland,
Pergamon Press (1978) 151.