

수소흡수-방출 사이클에 의한 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ 합금의 수소화 반응 특성의 변화

이 존 하, 이재 영
한국과학기술원 재료공학과

The Changes of the Hydrogenation Properties of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ Alloy
Upon the Pressure Induced Hydriding-Dehydriding Cycling

Jon-Ha Lee and Jai-Young Lee

Korea Advanced Institute of Science and Technology, Department of Materials
Science and Engineering

Abstract: The effect of pressure cycling of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ on the hydrogenation properties was investigated using the P-C-Isotherm curves and hydrogen absorption rate curves in the isotherm condition. The reversible hydrogen absorption capacity was decreased about 45% after 3300 cycles. In the case of activated sample, the rate controlling steps of hydriding reaction changed from the surface reaction to the hydrogen diffusion process through hydride phase sequentially as reaction proceeded. After 3300 cycles, the sequential change of rate controlling step was same as activated one. However, the hydrogen absorption rate significantly decreased. It is suggested that the degradation of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ can be interpreted with the formation of ZrFe₂ phase at the particle surface.

1. 서 론

현재의 에너지원인 석유에너지의 고갈과 공해발생 등의 문제로 인해 새로운 대체에너지에 대한 연구가 전세계적으로 진행되어 왔으며[1] 그 중 수소에너지가 다음 세대의 에너지원으로 주목받기 시작하면서 수소저장합금의 연구가 활발히 진행되고 있다.[2-5] 지금까지 안전하게 수소를 저장하기 위하여 개발된 수소저장합금으로는 FeTi, Mg₂Ni, LaNi₅ 등으로 FeTi의 경우 가격은 저렴하나 고온 열처리의 activation 과정이 필요하고 Mg₂Ni는 고온용 수소저장합금으로 사용범위가 좁은 단점이 있으며 LaNi₅계 합금은 상온에서 1기압 내외의 plateau pressure를 가지면서 많은 양의 수소를 흡수하는 등 우수한 수소화 반응 특성을 가지고 있음

에도 불구하고 La의 가격이 높기 때문에 상용화에 문제점을 가지고 있다.

그러나 최근에 박종만[6] 등은 Zr-based 계 Laves phase 합금에 대해 alloy design을 통해 LaNi₅ 합금보다 가격이 저렴하면서 hysteresis와 sloping이 없고 많은 양의 수소를 흡수할 수 있는 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ 합금을 개발하였다.

수소저장합금을 수소저장용으로 사용할 때에는 압력변화에 의한 반복적인 수소의 흡수-방출 (pressure cycling)이 따르게 되며 cycling 함에 따라 수소저장 특성이 악화되는 degradation이 일어나게 된다. 이와같이 cycling에 따른 수소저장 특성의 변화 및 kinetic mechanism을 규명하는 것은 alloy design을 통한 degradation 저항성을 갖는 metal hydride를 개발하는데 기초자료로 사용될 수

있다. 따라서 우수한 수소화 반응 특성을 가진 합금을 수소저장용으로 사용하기 위해서는 기본적인 수소를 흡수-방출함에 따른 수소화 반응 특성의 변화와 kinetic 변화를 필수적으로 알아야만 하겠다. Zr-based Laves phase 합금은 우수한 수소화 반응 특성을 가졌음에도 불구하고 수명을 결정할 수 있는 요소인 cycling 함에 따른 수소저장 특성과 kinetic 변화에 관하여서는 연구된 바가 거의 없기에 관한 연구는 필수적이라 할 수 있다.

그러므로 본 연구에서는 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ 합금을 사용하여 activation 처리후에 수소화 반응속도를 조사하여 intrinsic hydriding kinetic mechanism을 규명하고 pressure cycling 후에 변화된 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ 의 hydriding kinetic mechanism을 관찰한 후 cycling 전후의 hydriding kinetic 변화와 P-C-T Curve의 변화를 동시에 고려하여 degradation 거동을 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

실험에 사용된 laves phase 합금 ($Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$)의 제조에는 99.7% Zr, 99.99% Ti, 전해 Cr 및 전해 Fe를 이용 arc melting 하여 시편을 제조하였다. Arc melting에 의해 제조된 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ 합금은 X-ray를 통해 단일상임을 확인하였다. -100 +200mesh 크기의 Al powder 와 Al foam을 98wt%로 시편과 기계적으로 혼합하여 열전도도가 좋은 Cu reactor에 장입하여 pressure sweep method[7]를 사용하여 수소화 반응속도를 측정하였다.

수소화 반응속도는 활성화 처리한 시편과 3300 pressure cycling을 행한 시편을 각각 -17°C, 0°C, 30°C 에서 측정하였고 수소화반응동안 reactor 내의 온도변화는 1°C 내로 거의 등온조건임을 확인하였다.

Pressure cycling 조건은 Table 1에, 사용한 수소의 Impurity 조성은 Table 2에 각각 나타내었다.

Pressure cycling을 했을때 stable hydride 형성 여부를 알아보기 위하여 20K/min의 승온속도로 DSC 실험을 행하였다. 수소화 반응기구를 규명하기 위하여 각각의 단계가 율속 단계일때를 가정하

Table 1. Pressure Cycling Conditions

압 력	흡수: 7×10^{-2} torr 방출: Vacuum($10^{-2}-10^{-3}$ torr)
온 도	상 온
Cycle Time	흡수: 10분 방출: 10분 20분 /Cycle

Table 2. Impurity Concentration of H₂

Gas	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	THC
Conc.	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1	<0.1

Unit : ppm

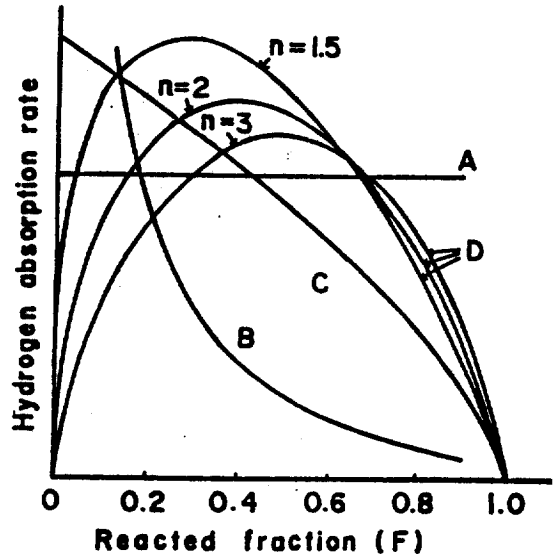


Fig. 1. Schematic diagram of various types of hydriding and dehydriding rate depending on reacted fraction, F.

- A: Surface reaction (Chemisorption or recombination)
- B: Diffusion (through α or β phase)
- C: Chemical reaction ($\alpha \rightarrow \beta$)
- D: Time dependent nucleation and growth.

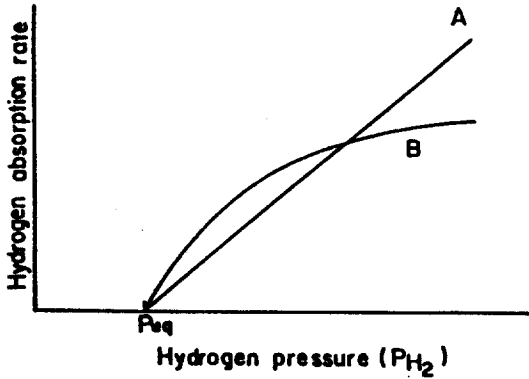


Fig. 2. Schematic diagram of two types of hydrogen absorption rate depending on the hydrogen pressure.

- A: Surface reaction
- B: Diffusion or chemical reaction.

였을 때 유도된 속도방정식[8]으로부터 수소화 반응속도를 비교하였다. 반응된 정도 (F)에 대해 나타낸 Fig. 1과 압력에 대해 나타낸 Fig. 2와 비교하였다. 여기서 반응된 정도 (F)는 시편이 모두 수소화물이 되었을때를 "1"로 하고 임의의 시간에서 수소화물의 상대적인 량으로 표시하였다.

3. 결 과

3.1 pressure cycling에 따른 P-C-T curve의 변화

Fig.3은 활성화 처리한 후와 750, 3300 cycles 후의 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ 합금의 P-C-T 곡선을 나타낸다. 활성화 처리후 수소저장용량은 H/M이 3을 나타내었다가 750cycles후에는 H/M이 2.4로 활성화 처리후보다 약 20%만큼의 수소저장용량감소가 일어났으며 계속 cycling 하여 3300 cycle 후의 수소저장용량을 조사해 본 결과 H/M이 1.68로 활성화 처리 후보다 45%의 수소저장용량감소가 일어나 cycling을 행함에 따라 수소저장용량 감소가 더 일어남을 보여주었다. 750cycles과 3300cycles 후의 P-C-T curve 변화를 살펴본 결과 plateau 영역의 분리등 뚜렷한 변화는 없었으며 sloping 현상도 거의 나타나지 않고 수소저장용량 감소만 일어났다.

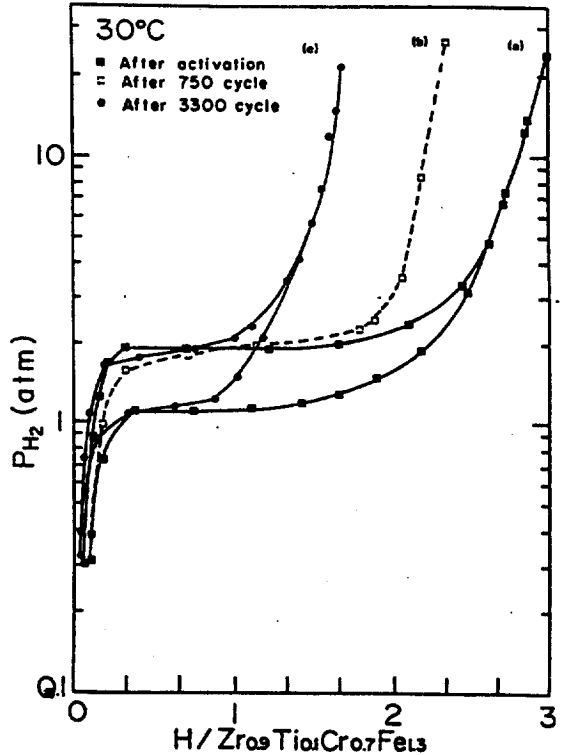


Fig. 3. Pressure-Composition isotherm curve for $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ at 30°C

- (a) After activation
- (b) After 750 cycle
- (c) After 3300 cycle

3.2 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ 합금의 수소화 반응기구

3.2.1 반응속도 F(reacted fraction)의 의존성

Fig. 4는 -17°C에서 여러 주입압력에서 반응된 정도에 따른 활성화 처리한 후와 3300cycle 후의 시편에 대한 수소화 반응속도 의존성을 보여주고 있다. 두 sample 모두 $F = 0.4$ 까지 반응속도는 증가하다가 그 이후에는 아래로 볼록한 형태로 감소한다. Fig. 1과 비교해 본 결과 $F = 0.4$ 부근에서는 nucleation and growth process가 반응속도 단계이고 $F = 0.4$ 이후에는 hydride를 통한 수소원자의 확산이 속속 단계를 알 수 있다. 0°C와 30°C 에서도 같은 거동을 보여주었다.

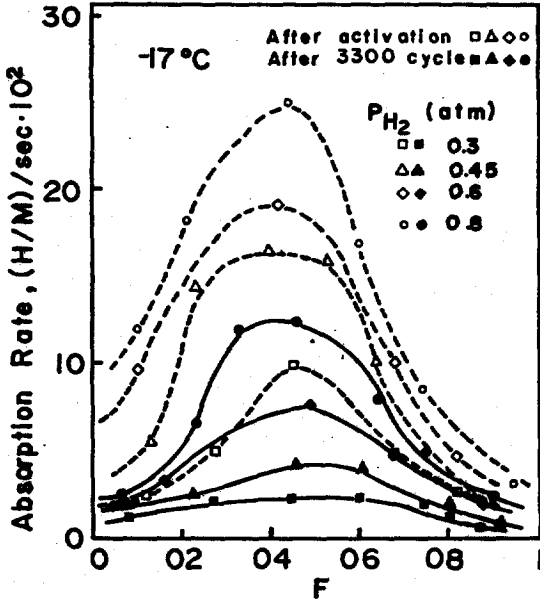


Fig. 4. Hydriding rate vs F, -17°C

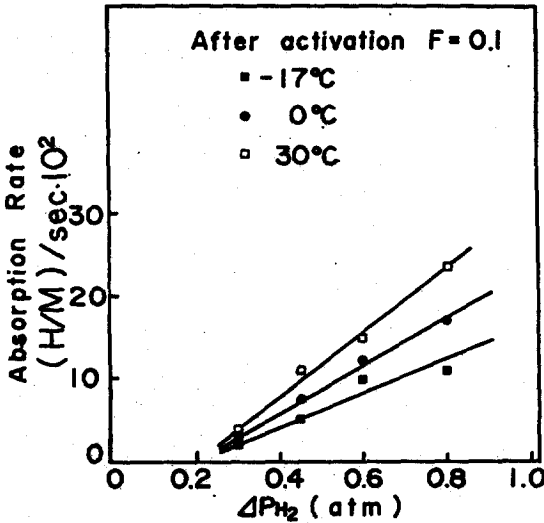


Fig. 5. Hydriding rate vs P_{H_2} , $F=0.1$ after activation.

3.2.2 수소화 반응 속도의 압력 의존성

Fig. 5, Fig. 6은 활성화 처리한 후와 3300cycles 한 sample에 대해 $F = 0.1$ 에서 반응 압력에 따른 수소화 반응속도의 의존성을 나타내어 주고 있다. Fig. 2와 비교해 본 결과 반응압력이 증가할수록 선

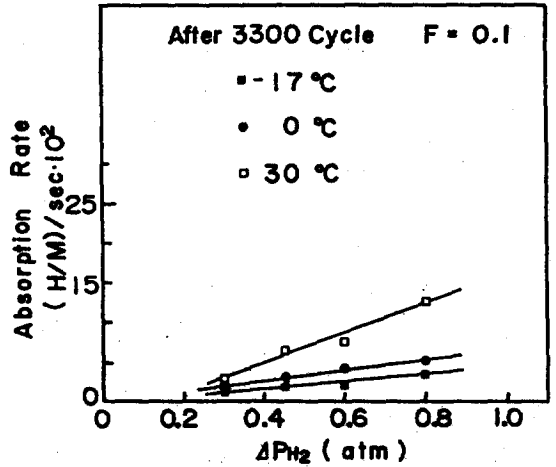


Fig. 6. Hydriding rate vs P_{H_2} , $F=0.1$ after 3300 cycles

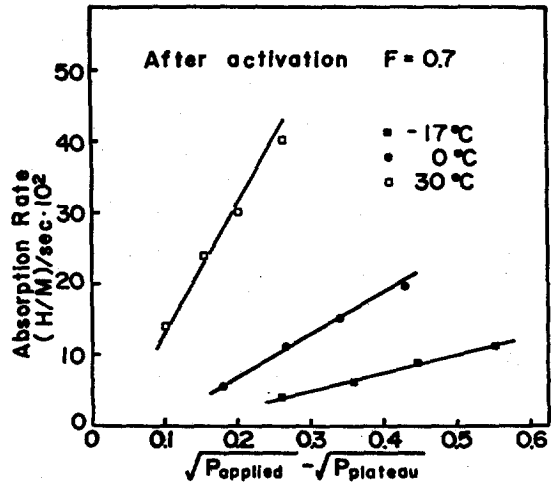


Fig. 7. Hydriding rate vs P_{H_2} , $F=0.7$ after activation.

형적으로 수소화 반응 속도는 증가하는 것으로 보아 활성화 처리후 반응 초기에는 surface reaction 이 반응 율속 단계이고 cycling 후에도 반응 mechanism에는 변화가 없음을 알 수 있었다. Fig. 7, Fig. 8은 $F = 0.7$ 에서 반응속도의 압력 의존성을 나타내어 주고 있으며 $\sqrt{P_{H_2}}$ 에 선형적으로 반응 속도는 증가하고 있음을 알 수 있는데 이는 반응 후기의 율속 단계가 bulk diffusion 이고 Fig. 4에서 F 의존성으로 구한것과 일치함을 확인하였다.

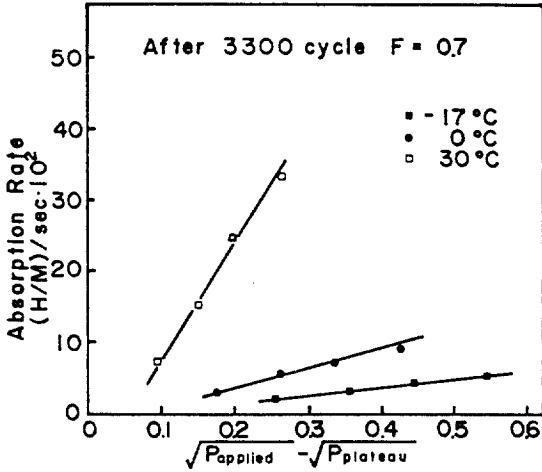


Fig. 8. Hydriding rate vs P_{H_2} , $F = 0.7$ after 3300 cycles

3.2.3 apparent activation energy

수소화 반응 속도가 반응압력에 선형적으로 증가하는 반응 초기 부분과 $\sqrt{P_{H_2}}$ 에 선형적으로 증가하는 부분에 대해 apparent activation energy 값을 알아보기 위하여 apparent rate constant K 를 다음식과 같이 정의하였다.

$$\text{Surface reaction : } K = \text{rate} / (P_{H_2} - P_{eq})$$

$$\text{Diffusion process: } K = \text{rate} / (\sqrt{P_{H_2}} - \sqrt{P_{eq}})$$

K vs $1/T$ 를 plot 하여 (Fig. 9)에 apparent activation energy를 구하여 Table 3 나타내었다. 이 값을 AB₅계 합금에서 연구가들에 의해 구한 값과 [Table 4] 비교해 본 결과 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ 합금이 더 작은 값을 나타내었다. AB₅계 합금과 본 실험에서 구한 수소화 반응 속도를 비교해 본 결과 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ 합금이 약 2~4배 정도 빠름을 알 수 있는데 그 이유를 apparent activation energy가 AB₅계 합금보다 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ 합금이 더 작은 값을 가지기 때문이라고 여겨진다.

4. 고찰

4.1 Cycling 함에 따라 수소저장 용량이 감소한 원인
pressure cycling 함에 따라 수소저장 용량 감소

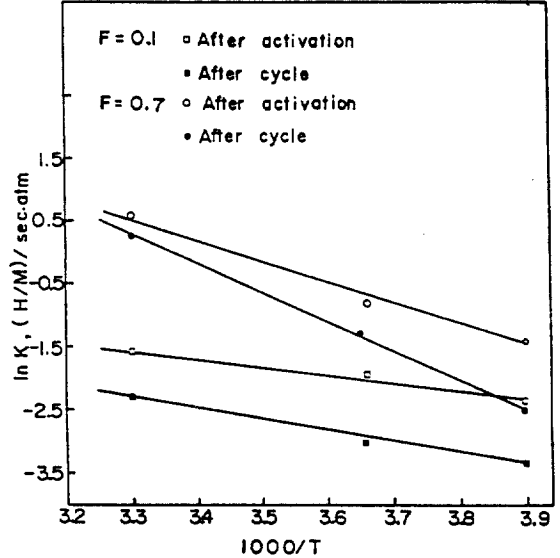


Fig. 9. Arrhenius plot of the apparent rate constant vs. $1/T$.

Table 3. Apparent Activation Energy

$Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$	Activation 직후 (Kcal / moleH ₂)	3300 Cycles 후 (Kcal / moleH ₂)
Surface Reaction F = 0.1	2.59	4.28
Bulk Diffusion F = 0.7	6.63	8.93

Table 4. Apparent Activation energy[48-52]

	Apprent Activation Energy (Kcal / moleH ₂)
LaNi ₅	6.9-10.9
LaNi _{4.7} Al _{0.3}	8.83-13.53
MmNi _{4.15} Fe _{0.85}	18.85

원인이 stable hydride에 기인하는지를 알아보기 위하여 300°C vacuum annealing 처리동안에 수소가 방출되는지를 조사하였고 DSC 실험을 행하였다.

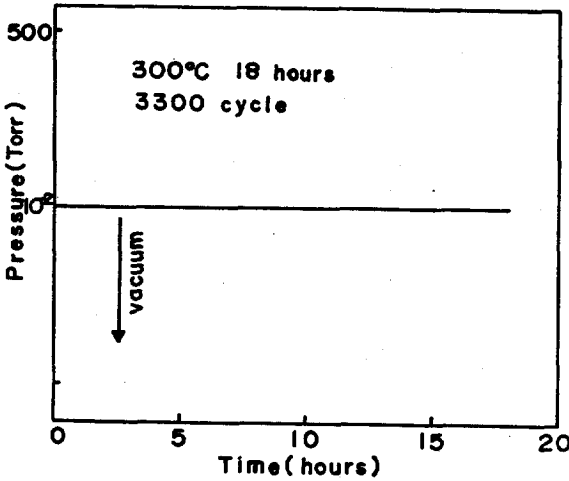


Fig. 10. System pressure vs time, at 300 °C

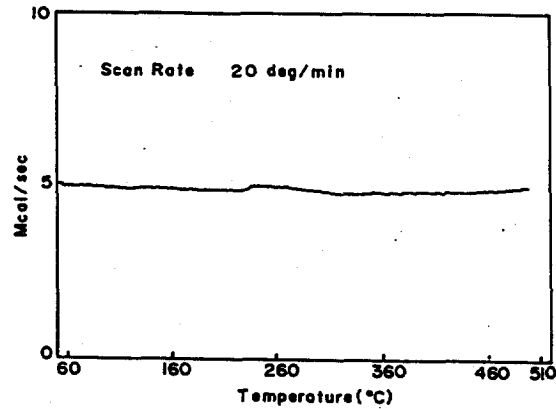


Fig. 11. DSC curve of the $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ after 3300 cycles

Fig. 10은 annealing 처리하는 동안 시간에 따른 압력 변화를 나타내는 것으로서 만일 수소가 방출되었다면 압력은 증가되어야 한다. 그러나 annealing 동안에 수소 방출에 의한 압력증가는 나타나지 않았다. 이를 확인하기 위하여 3300 cycles 한 시편에 대해 20K/min의 승온 속도로 온도를 올리면서 수소 방출에 의한 열량변화를 관찰하였다.

Fig. 11에서도 알 수 있듯이 수소 방출에 의한 열량흡수 peak은 나타나지 않았다. 따라서 cycling 함에 따라 수소 저장 용량이 감소하는 원인을 stable hydride에 기인한 것이라고는 설명이 어려울 것으

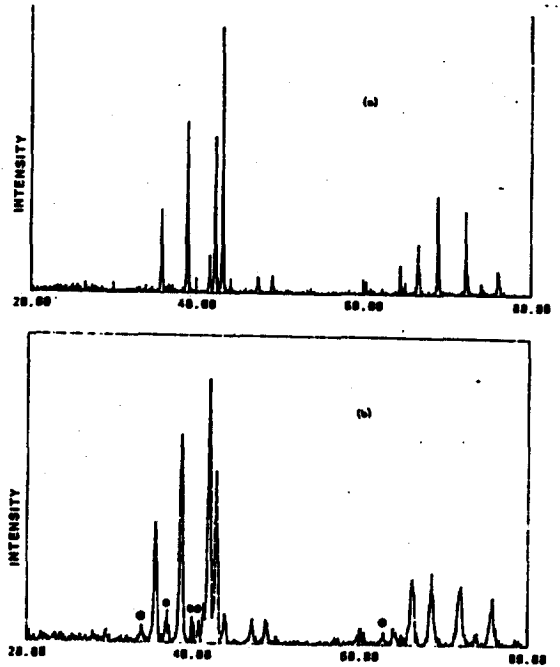


Fig. 12. X-ray diffraction pattern of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$.
(a) After activation
(b) After 3300 cycles

로 여겨진다. Fig. 12(b)는 3300 Cycles 후의 XRD pattern을 나타내는 것으로서 activation 직후에서의 peak[Fig. 12(a)]과 비교해 보았다. 그런데 3300 Cycle 후의 peak 중 activation 직후에서 나타나지 않는 second peak들이 나타나고 있다.

이들 peak을 identification 해 본 결과 $ZrFe_3$ 상에서 나타나는 peak과 일치하고 있음을 확인하였다.

Fig. 13은 200°C와 300°C에서 vacuum annealing 한 후의 X-ray 결과로서 200°C에서는 $ZrFe_3$ peak이 감소하고 300°C에서는 사라지고 있음을 알 수 있다. 이때 Fig. 14에서처럼 수소저장 용량은 다시 회복되고 있음을 보여준다. 또한 Fig. 10에서 annealing 동안 수소방출은 없었음을 확인하였으며 이는 $ZrFe_3$ phase가 수소를 흡수하지 않는 것을 예상할 수 있다. 그러므로 cycling으로 인해 수소저장 용량이 감소하는 원인은 수소를 흡수하지 않는

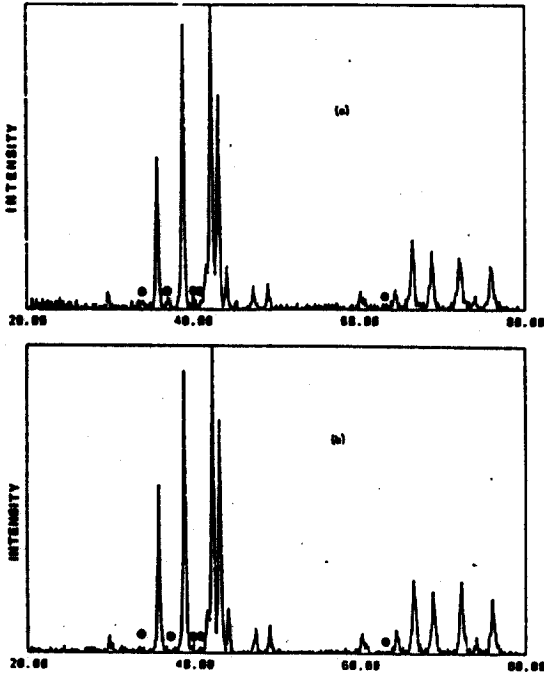


Fig. 13. X-ray diffraction pattern of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ after annealing treatments.
(a) At 200°C (b) At 300°C

ZrFe₃ phase가 존재하여 activation 직후보다 수소를 흡수할 수 있는 occupation site를 감소시켜 수소저장 용량이 감소되는 것으로 여겨진다.

4.2 cycling 후에 수소화 반응속도가 감소한 원인

Fig. 15는 activation 직후와 3300 cycles 후의 SEM 사진으로써 3300cycles 후에는 particle size가 1-3 μ m으로 activation 직후보다 (-10 μ m) 많이 감소함을 보여주고 있다. 즉 cycling 함에 따라 particle size가 감소되면 이로 인해 clean surface area가 증가되어 apparent 한 수소화 반응 속도는 증가되어야 할 것이다. 또한 particle size의 감소는 diffusion path의 길이를 감소시키므로 수소화 반응 속도가 증가 할 수 있다. 그러나 Fig. 15에서 보여주는 것처럼 cycling 한 후에 particle size가 감소하였지만 수소화 반응 속도는 반대로 감소함을 [Fig. 4-Fig.8] 보여 주었다.

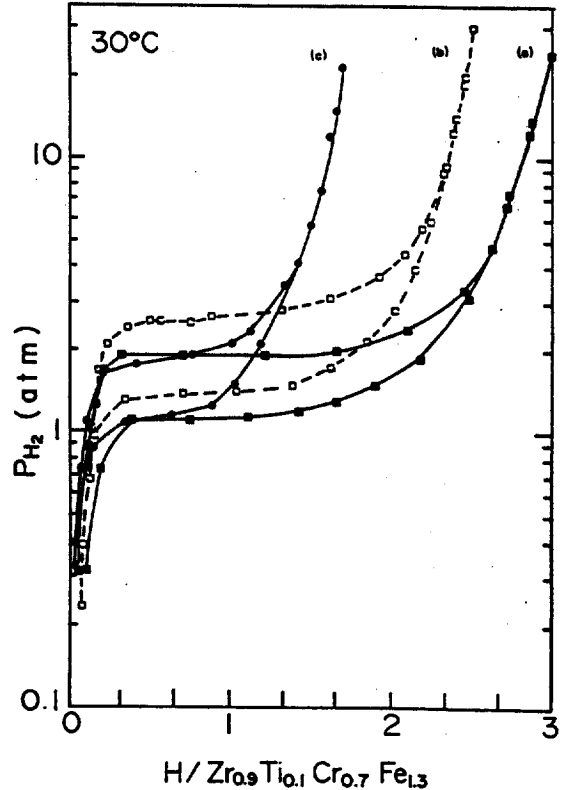


Fig. 14. Pressure-Composition-Isotherm curve for $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ at 30°C.
(a) After activation
(b) After annealing at 300°C
(c) After 330 cycles

결과를 종합해 보면 particle size가 감소함에도 불구하고 수소화 반응속도가 감소하는 것으로 보아 bulk 내부나 particle 표면에서 원래 조성으로 homogeneity를 유지하고 있지 않음을 예상할 수 있다.

또한 수소화 반응시 부피팽창으로 인한 strain이 dislocation 등과 같은 defects 들을 증가시킬 수 있다. 이런 defect들 중에서 주로 dislocation이 증가 될 수 있는데 dislocation의 증가는 표면 반응 뿐만 아니라 dislocation을 통한 수소의 확산 즉 pipe diffusion 으로 인해 수소의 확산이 빨라져 수소화 반응 속도가 증가할 수 있는데 본 결과에서는 반대

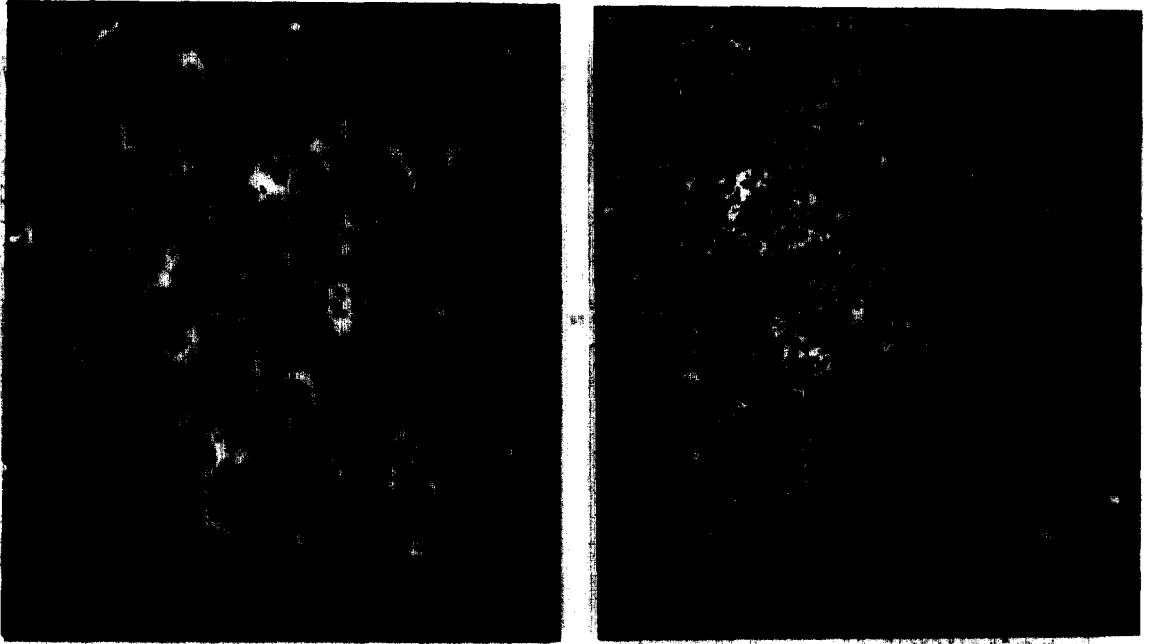


Fig. 15. Scanning electron micrograph of
 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$.
 (a) After activation
 (b) After 3300 cycles.

로 수소화 반응 속도가 느려지고 있는 것으로 보아 dislocation에 의한 pipe diffusion을 상쇄시킬 만한 다른 원인이 있는 것으로 보인다.

박순섭[9]은 FeTi 을 thermal cycling 한 결과 activation 직후보다 cycling 후에 수소화 반응 속도가 더 감소하고 그 원인으로 phase separation에 의해 생성된 Fe cluster가 수소의 chemisorbed site 수를 줄이기 때문이라 설명하였다. 김수령[7]은 $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 합금을 thermal cycling 한 결과 수소화 반응속도가 증가하였는데 이는 cycling에 의해 생긴 Ni cluster가 수소흡수에 대한 catalyst로 작용하기 때문이라고 설명하였다. 그러나 본 결과에서는 Fig. 12에서 3300 cycles 후에 $ZrFe_3$ 에 해당되는 second phase peak이 나타남을 보여주었다.

Buschow[10] 등은 surface 에선 atomic mobility에 대한 activation energy가 낮아져 metal atom의 확산이 용이하고 또한 수소화 반응이

입자표면에서 부터 진행되기 때문에 반응 초기에 부피팽창 및 반응열이 표면에 집중될 수 있다. 따라서 $ZrFe_3$ 에 해당되는 second phase는 bulk 보다는 surface에서 더 쉽게 생성되었을 것이다. 이렇게 표면에 형성된 $ZrFe_3$ phase는 annealing 처리 하였을 때 수소를 방출하지 않고 사라진다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 이러한 $ZrFe_3$ phase 형성으로 인해 수소를 흡착분해 하는 chemisorbed site area가 감소되었을 것이다. Fig. 16에서 3300 cycle 한 시편을 vacuum 하에서 18시간 annealing 한 후에는 다시 수소화 반응 속도가 증가함을 보여준다.

이때 $ZrFe_3$ phase는 앞선 결과에서 처럼 사라지고 있음을 알 수 있었다. 그러므로 cycle 후에 particle size가 감소하여 clean surface area 증가가 일어나고 diffusion path 길이가 짧아져서 apparent 한 수소화 반응 속도가 증가하는 것을 예상할 수 있는데 그럼에도 불구하고 본 연구 결과에서 처럼 particle size가 감소할때 수소화 반응 속도

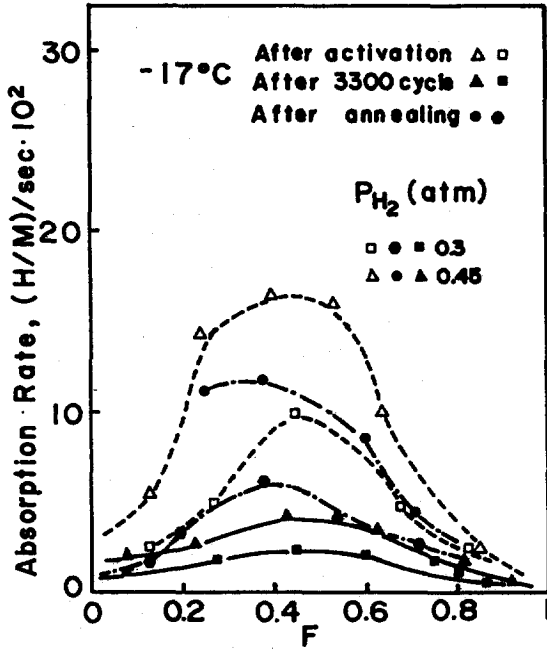


Fig. 16. Hydriding rate vs F, -170°C

가 느려지는 원인은 표면에 존재하는 $ZrFe_3$ phase 는 수소를 흡착 및 분해하는 표면의 chemisorbed site area를 감소시켜 단위시간당 흡수되는 수소의 양이 적어지기 때문에 수소화 반응 속도가 느려진 것으로 여겨진다.

5. 결 론

1. $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ 합금의 수소화 반응은 반응 초기에는 율속 단계가 surface reaction, 중기에는 nucleation and growth, 후기에는 bulk diffusion 으로 바뀌었다.
2. pressure cycle 후에는 activation 직후보다 반응속도가 늦어졌으며 수소화반응 mechanism에는 변화가 없었다. 또한 annealing 후에는 수소화 반응 속도는 다시 회복되었다.
3. pressure cycle 후에는 activation 직후보다

45% 만큼 capacity가 감소하였으며 annealing 처리 후 83%까지 회복하였다.

4. pressure cycle 후의 수소저장 용량의 감소 원인을 stable hydride나 site exchange model 로는 본 합금의 degradation mechanism을 설명하기엔 부족하고 수소를 흡수하지 않는 $ZrFe_3$ phase 형성으로 chemisorbed site area가 감소되는 것에 기인한 것으로 여겨진다.
5. $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Fe_{1.3}$ 합금은 기존의 수소저장 합금에 비해 우수한 수소화 반응 특성을 가지고 있을 뿐만 아니라 본 실험 결과에서 처럼 cycle에 의해 비록 수소저장 용량과 수소화 반응 속도가 늦어지나 annealing 처리하면 쉽게 회복되므로 실제 응용 분야에 적합한 수소저장 합금임을 알았다.

참 고 문 헌

1. G.G. Libowitz, Proc. Int. Symp. on the Hydrides for Energy Storage, Norway, 1977, pergamon, Oxford (1978) 1.
2. J.J. Reilly and R.H. Wiswall, Jr., Inorg. Chem., Vol. 73, No. 1 (1974) 218.
3. E.L. Huston, Proc., WHEC V. Toronto, Canada, pergamon, (1984) 1171.
4. R.H. Wiswall, Hydrogen in Metals II, Top. Appl. Phys., 29 (1978) 201.
5. K.D. Beccu, Proc. 2nd Int. Congress on Hydrogen in Metals, Paris, 1977, Vol. 3, 613.
6. Jong-Man Park and Jai-Yound Lee, J. Less-Common Metals, 160 (1990) 259.
7. S.R. Kim. M.S. Thesis, KAIST (1989).
8. C.N. Park and J.Y. Lee, J. Less-Common Metals, 83 (1982) 39.
9. S.S. Park, M.S. Thesis, KAIST (1988).
10. K.M. J Buschow and A.R. Maeland (eds), Proc. Int. Symp. On Hydrides for Energy Storage, Geilv, Norway (1977) 235.