

기계적 합금처리된 Mg-25wt.%Ni 혼합물의 수소화물 형성 및 분해에 대한 반응속도론적 연구

송 명 업

전북대학교, 신소재공학부, 자동차신기술연구소
전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14

A Study on the Hydriding and Dehydriding Kinetics of a Mechanically-Alloyed Mg-25wt.%Ni Mixture

Myoung Youp Song

Division of New-Materials Engineering, Automobile High-Technology Research
Institute, Chonbuk National University, 664-14 Iga Deogjindong Deogjingu Chonju
Chonbuk, 561-756, Korea

초록

기계적인 합금처리된 여러 Mg-Ni 혼합물 중에서 가장 우수한 수소저장 성질을 가지고 있는 Mg-25wt.%Ni 혼합물의 수소화물 형성 및 분해 반응에 대한 반응속도론적 연구를 하였다. 수소화물 형성 및 분해 속도를 측정하여 이론적인 반응 속도식과 비교함으로써 율속 단계를 결정하였다. Mg-25wt.%Ni의 수소화물 형성의 율속단계는 $H_a = 4.0$ 미만의 여러 H_a 범위에서는 입자간 통로(interparticle channel), 입자의 갈라진 틈(crack) 등을 통한 수소 분자의 이동 단계인 Knudsen 유동과 보통의 기체 확산이고, $4.0 < H_a \leq 4.25$ 범위에서는 성장하는 수소화물 층을 통한 수소 원자의 확산으로 생각된다. Mg-25wt.%Ni의 수소화물 분해의 율속 단계는 전 H_d 범위에 걸쳐 수소 분자의 이동 단계인 Knudsen 유동과 보통의 기체 확산이다.

Abstract

The hydriding and dehydriding kinetics were studied for a Mg-25wt.%Ni mixture which has the most excellent hydrogen-storage characteristics among many mechanically-alloyed mixtures. The hydriding and dehydriding rates were measured and the rate-controlling steps were determined by comparing the hydriding and dehydriding rates with the theoretical rate equations. The rate-controlling step in the hydriding reaction is the Knudsen flow and the ordinary gaseous diffusion of hydrogen molecules through interparticle channels, cracks, etc. in the various ranges of weight percentage of absorbed hydrogen H_a below $H_a=4.0$. In the H_a range $4.0 < H_a \leq 4.25$, the diffusion of hydrogen atoms through the growing hydride layer is considered the rate-controlling step. The rate-controlling step in the dehydriding reaction is the Knudsen flow and the ordinary gaseous diffusion of hydrogen molecules for all the ranges of weight percentage of desorbed hydrogen H_d .

1. 서론

여러 금속 중에서는 magnesium이 수소저장 용량이 크고(8.3 wt.%) 값이 싸며 지각에 많이 매장되어 있는 등 수소저장 재료로서 장점을 가지고 있다. 그러나 magnesium은 수소화물의 형성·분해 속도가 아주 느리다¹⁾는 문제점을 가지고 있어, Mg의 수소와의 반응 속도를 증가시키기 위한 많은 연구가 수행되어 왔다. Mg에 다른 금속을 합금시키거나^{2) 9)}, Mg의 표면에 Ni을 도금시키거나¹⁰⁾, 혹은 균일 촉매의 존재하에서 magnesium의 수소화물을 합성하였다¹¹⁾.

전 보고서에서는, Mg의 수소와의 반응 속도를 개선시키기 위해 Mg과 Ni을 기계적으로 alloying시켰다¹²⁾. 여러 원소 중에서 Ni을 택하여 Mg에 기계적으로 alloying시킨 것은, 수소저장 재료로서 우수한 성질을 가지고 있는 Mg₂Ni상이 Mg-Ni 혼합물을 수소화물 형성·분해 cycling 시키면 형성되기 때문이다. 기계적으로 합금시킨 여러 조성의 혼합물 중에서 가장 우수한 수소 저장 성질을 가진 조성으로 밝혀진 Mg-25wt.%Ni 혼

합물¹²⁾의 수소화물 형성 및 분해에 대한 반응속도론적 연구를 하였다.

2. 실험

Mg-25wt.%Ni 조성의 기계적인 합금 처리는, 가속도 약 60m/sec²로 planetary mill 내에서 이루어졌다. Alpha Mg와 carbonly type의 Ni(3-5 μm 입자)를 사용하였는데, Mg-25wt.%Ni 조성의 혼합물 3g을 stainless steel ball(Φ4 mm)200g과 함께 5분 동안 아르곤 분위기의 planetary mill 내에서 stirring 시켰다. 이렇게 준비한 시료의 x-ray회절 pattern은 Mg과 Ni만이 시료 내에 존재함을 보여 주었다. 수소화물 형성·분해 반응은 stainless steel로 만들어진 Sievert형 수소화물 합성·분해 장치내에서 이루어졌다. 사용한 시료의 양은 0.5g이었다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1은 두번째 수소화물 형성·분해

cycle, 583 K, 3.0 bar H₂에서 수소화물 분해 반응 후의 Mg-25wt.%Ni 혼합물의 X선(CuK_α)분말 회절 pattern이다. Mg와 Ni이 반응하여 Mg₂Ni 상을 형성하였음을 보여주며, 시료는 Mg, Ni, MgO 그리고 MgH₂를 함유하고 있다.

활성화 후에 25wt.%Ni 중에서 약 23 wt.%가 Mg와 반응하여 Mg₂Ni를 형성하였다¹²⁾. 이것은 수소화물 형성 반응 시킨 시료를 583 K, 2.5 bar H₂에서 분해시켜 조사하였다. 이 조건하에서는 Mg₂NiH₄만이 분해하고 MgH₂는 안정하다.

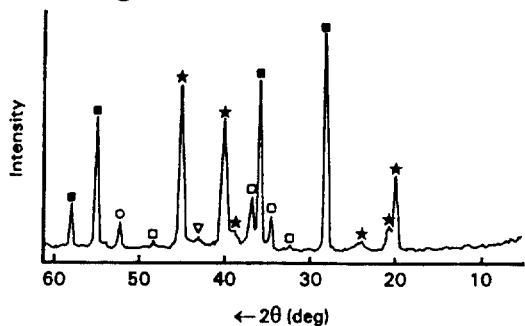


Fig. 1 X-ray (CuK_α) powder diffraction pattern of the Mg-25wt.%Ni dehydrated at 583 K, 3.0bar H₂ in the second cycle. □ Mg, ○ Ni, ▽ MgO, ■ MgH₂, ★ Mg₂Ni.

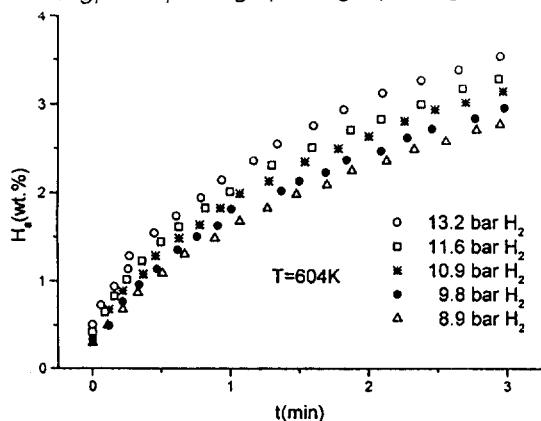


Fig. 2 Variation of H_a as a function of t at 604 K under 8.9-13.2 bar H₂.

Fig. 2는 활성화 후 604 K, 8.9-13.2 bar H₂에서 시간 t의 함수로, 시료의 무게에 대한 흡수된 수소의 중량 퍼센트 H_a의 변화를 보여준다. 수소화물 형성 곡선은 온도 574-614 K에서 압력 6.0-16.2 bar H₂에서 얻어졌다.

활성화된 Mg-25wt.%Ni의 수소화물 형성 과정은 다음과 같은 단계들로 나누어질 수 있다:

- 1) Mg, Mg₂Ni 혹은 Ni 표면까지의, 수소 분자의 이동 (수소 분자의 mean free path와 수소 이동 통로의 직경 사이의 상대적인 크기에 따라 Knudsen flow, 보통의 기체 확산 (ordinary gaseous diffusion) 혹은 forced flow가 일어남),
- 2) Mg, Mg₂Ni 혹은 Ni 표면에서의 수소 분자의 화학적 흡착,
- 3) Ni 표면에 흡착된 수소 원자의 경우, Mg 혹은 Mg₂Ni 표면까지의 Ni 표면에서의 확산,
- 4) 수소 원자의 흡착된 상태로 부터 흡수된 상태로의 전이,
- 5) 성장하는 수소화물 층을 통한 수소 원자의 확산,
- 6) Mg 혹은 Mg₂Ni 수소 고용체의, 수소화물로의 상변태.

이론적인 반응속도식에 따라, 위의 각 단계가 율속 단계일 때 수소화물 형성 속도 dH_a/dt가 수소 압력 P₀에 어떻게 의존하는가를 ref. 13의 Fig. 6에 도시하였다.

수소 분자의 이동, 수소 분자의 화학적 흡착 그리고 수소 고용체의 수소화물로의 상변태 단계에 대해서는 반응 속도식이 온도의 함수 f₁(T)와 f₂(T) 그리고 압력의 함수 f(P₀)로 다음과 같이 표현될 수 있다:

$$dH_a/dt = f_1(T) f(P_0) - f_2(T) \quad (1)$$

수소 분자의 화학적 흡착 단계와 수소 고용체의 수소화물로의 상변태 단계를 제외한 intrinsic process들의 경우, 반응 속도식이 온도의 함수 $f_1'(T)$ 와 $f_2'(T)$ 그리고 온도와 압력의 함수 $f(P_0, T)$ 로 다음과 같이 주어진다:

$$dH_a/dt = f_1'(T) f(P_0, T) - f_2'(T) \quad (2)$$

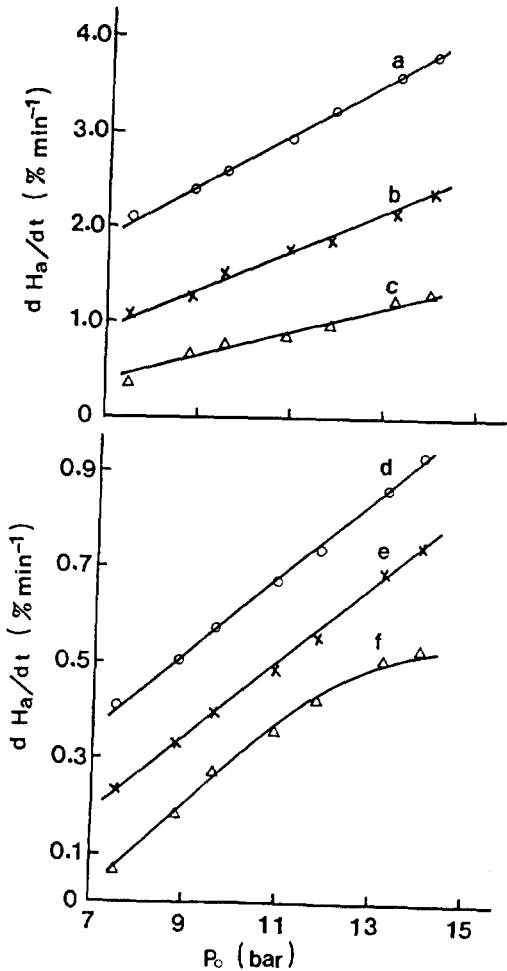


Fig. 3 Variation of hydriding rate dH_a/dt as a function of hydrogen pressure P_0 at 595K. In the different ranges of hydriding reaction: (a) $0.5 < H_a \leq 1.0$, (b) $1.5 < H_a \leq 2.0$ (c) $2.5 < H_a \leq 3.0$, (d) $3.25 < H_a \leq 3.5$, (e) $3.75 < H_a \leq 4.0$ and (f) $4.0 < H_a \leq 4.25$.

ref. 13의 Fig. 7에 온도에 따른 $f_1(T)$ 와 $f_1'(T)$ 의 변화를 도시하였다.

수소화물 형성 속도는, t 의 함수로서의 H_a 곡선을 $0 < H_a \leq 0.5$, $0.5 < H_a \leq 1.0$, \dots , $2.5 < H_a \leq 3.0$, $3.0 < H_a \leq 3.25$, $3.25 < H_a \leq 3.5$, \dots 로 나누어 계산되었다.

Fig. 3은 595 K에서 수소화물 형성 속도 dH_a/dt 가 수소 압력 P_0 에 따라 변하는 양상을 여러 H_a 범위에 대해 보여 준다.

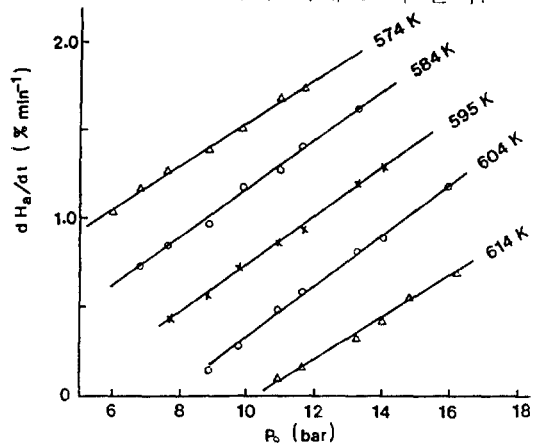


Fig. 4 Variation of dH_a/dt as a function of P_0 at different temperature for $2.0 < H_a \leq 2.5$.

Fig. 4는 $2.0 < H_a \leq 2.5$ 범위에 대해 여러 온도에서 P_0 의 함수로서 dH_a/dt 의 변화를 보여 준다. $H_a = 4.0$ 미만의 여러 H_a 범위에서 수소화물 형성 속도는 수소 압력에 일차적으로 변한다. 이 H_a 범위들에서 dH_a/dt 의 거동을 ref. 13의 Fig. 6의 이론적인 곡선과 비교하면 율속 단계는 Knudsen 유동, 보통의 기체 확산 혹은 수소 분자의 화학적 흡착일 가능성이 있다.

$H_a = 4.0$ 미만의 여러 범위에서 dH_a/dt 의 P_0 에 대한 일차 의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다:

$$dH_a/dt = C_1(P_0 - d_1) \quad (3)$$

여기서 C_1 과 d_1 은 H_a 의 범위와 온도에 의존하는 상수이다. C_1 은 ref. 13의 Fig. 7의 $f_1(T)$ 에 해당된다.

$4.0 < H_a \leq 4.25$ 범위에서는, P_o 에 따른 dH_a/dt 의 거동은 ref. 13의 Fig. 6의 이론적인 곡선 C의 모양과 비슷하다. 이는 $4.0 < H_a \leq 4.25$ 범위에서의 율속 단계는 앞에서 열거한 4), 5) 혹은 6)단계 중의 하나가 될 것이라는 것을 제시해 준다.

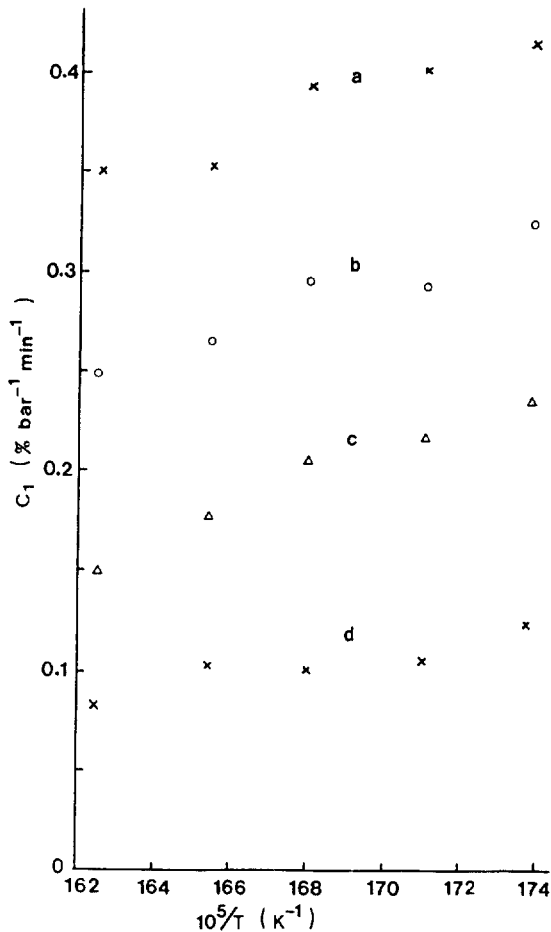


Fig. 5 Variation of C_1 value as a function of temperature in the various ranges of hydriding reaction: (a) $0.5 < H_a \leq 1.0$, (b) $1.5 < H_a \leq 2.0$ (c) $2.5 < H_a \leq 3.0$, (d) $3.75 < H_a \leq 4.0$.

Fig. 5는 $H_a = 4.0$ 이하의 여러 H_a 범위에서 온도에 따라 C_1 의 값이 변하는 양상을 보여 준다. 온도가 증가함에 따라 C_1 값이 감소한다. 온도에 따른 C_1 의 거동을 ref. 13의 Fig. 7의 이론적인 곡선들과 비교하면 수소화물 형성의 율속 단계는 수소 분자의 이동 단계인 Knudsen 유동과 보통의 기체 확산임을 알 수 있다

Knudsen 유동과 보통의 기체 확산이 율속 단계일 경우, C_1 은 $1/\sqrt{T}$ 에 비례해야 한다. Fig. 6은 $3.0 < H_a \leq 3.25$ 범위에서 C_1 vs. $1/\sqrt{T}$ plot을 보여 주는데, 그 직선성이 비교적 좋은 편이다.

$4.0 < H_a \leq 4.25$ 범위에서는 P_o 에 따른 dH_a/dt 의 거동으로 보아 앞에서 언급했듯이 율속 단계가, 수소 원자의 흡착된 상태에서 부터 흡수된 상태로의 전이, 성장하는 수소화물 층을 통한 수소 원자의 확산, 혹은 수소 고용체의 수소화물로의 상변태가 될 것이다.

그러나 이 H_a 범위에서 얻은 data는, 반응 속도가 극히 느려 정확도가 떨어지기 때문에 어느 단계가 율속 단계인지 결정하기가 어렵다. 이 영역에서의 수소화물 형성 반응은, 기계적인 합금 처리나 수소화물 형성·분해 cycling의 영향을 받지 않는 Mg 내에서 일어나는 것으로 생각된다. 많은 연구 결과들^(6,14-16)이 Mg의 수소화물 형성 반응의 율속 단계는 성장하는 수소화물 층을 통한 수소 원자의 확산이라 보고하였다. 따라서 $4.0 < H_a \leq 4.25$ 범위에서 율속 단계는 성장하는 수소화물 층을 통한 수소 원자의 확산이라 생각된다.

Fig. 7은 활성화 후 604 K, 1.2-2.0 bar H_2 에서 시간 t의 함수로, 시료의 무게에 대한 방출된 수소의 중량 퍼센트 H_d 의 변화를 보여 준다. 수소화물 분해 곡선은 온도 574-614 K에서 압력 0.6-2.6 bar H_2 에서 얻어졌다.

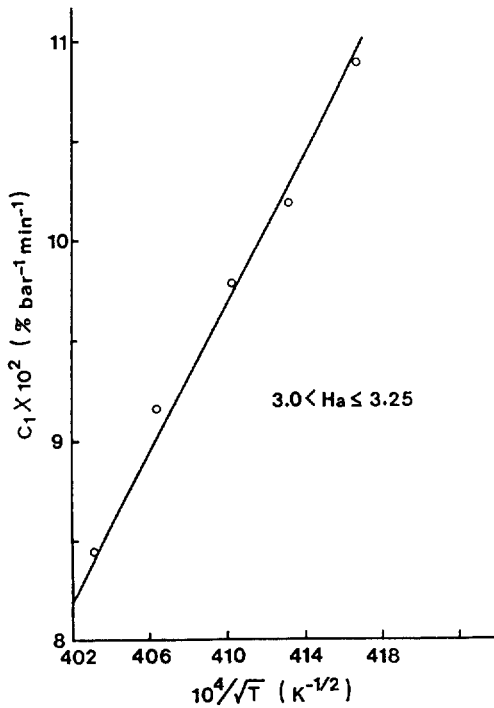


Fig. 6 Trace of C_1 as a function of $1/\sqrt{T}$ for the ordinary gaseous diffusion of hydrogen and the Knudsen flow.

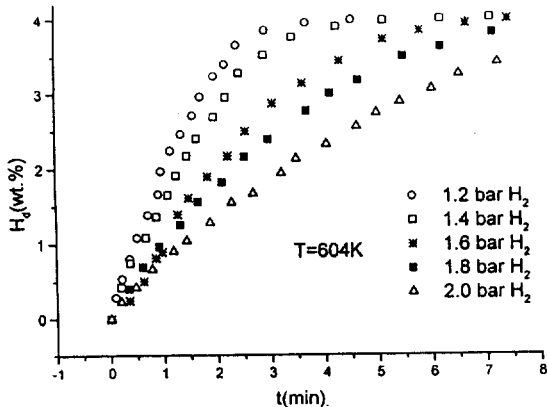


Fig. 7 Variation of H_d as a function of t at 604 K under 1.2-2.0 bar H_2 .

활성화된 Mg-25wt.%Ni의 수소화물이 분해되는 과정은 다음과 같이 나누어질 수 있다:

- 1) 수소화물의 Mg 및 Mg_2Ni 의 수소 고용체와 수소로의 분해,
- 2) 성장하는 수소 고용체 층을 통한 수소 원자의 확산,
- 3) 수소의, 흡수된 상태로 부터 흡착된 상태로의 전이,
- 4) Mg 혹은 Mg_2Ni 표면에서의 수소 원자의 화학적 탈착(associative chemisorption),
- 5) Mg 혹은 Mg_2Ni 표면으로 부터 수소 분자의 이동 (mass transport).

위의 각 단계가 수소화물 분해의 율속 단계 일때, 수소화물 분해 속도 dH_d/dt 가 수소 압력 P_0 에 따라 어떻게 변하는지 ref. 17의 Fig. 4에 나타내었다.

수소화물의 수소 고용체로의 상변태, 수소 원자의 화학적 탈착 그리고 수소 분자의 이동 단계에 대해서는 반응 속도식이 온도의 함수 $g_1(T)$ 와 $g_2(T)$ 그리고 압력의 함수 $f(P_0)$ 로 다음과 같이 표현될 수 있다:

$$dH_d/dt = g_1(T) - g_2(T)f(P_0) \quad (4)$$

수소화물의 수소 고용체로의 상변태 단계와 수소원자의 화학적 탈착 단계를 제외한 intrinsic process들의 경우, 반응 속도식이 온도의 함수 $g_1'(T)$ 와 $g_2'(T)$ 그리고 온도와 압력의 함수 $f(P_0, T)$ 로 다음과 같이 주어진다:

$$dH_d/dt = g_1'(T) - g_2'(T)f(P_0, T) \quad (5)$$

ref. 17의 Fig. 5에 온도에 따른 $g_2(T)$ 와 $g_2'(T)$ 의 변화를 도시하였다.

584 K에서 수소 압력 P_0 와 함께 수소화물 분해 속도 dH_d/dt 가 변하는 양상을 여러 H_d 범위에 대해 Fig. 8에 도시하였다.

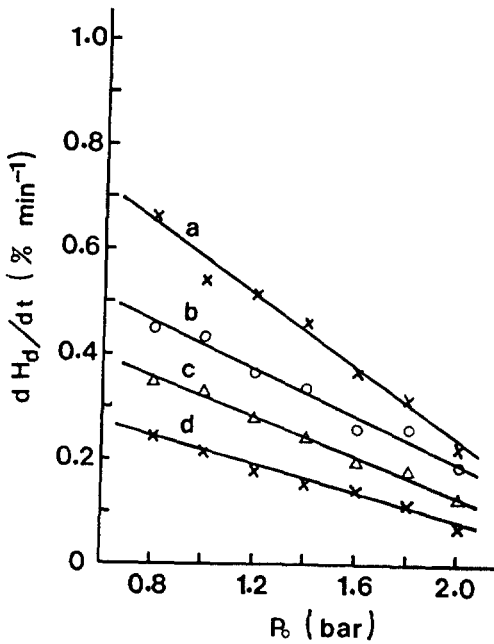


Fig. 8 Variation of dehydrating rate dH_d/dt with hydrogen pressure P_0 at 584 K in the different ranges of dehydrating reaction: (a) $0.5 < H_d \leq 1.0$, (b) $1.5 < H_d \leq 2.0$ (c) $2.5 < H_d \leq 3.0$, and (d) $3.75 < H_d \leq 4.0$.

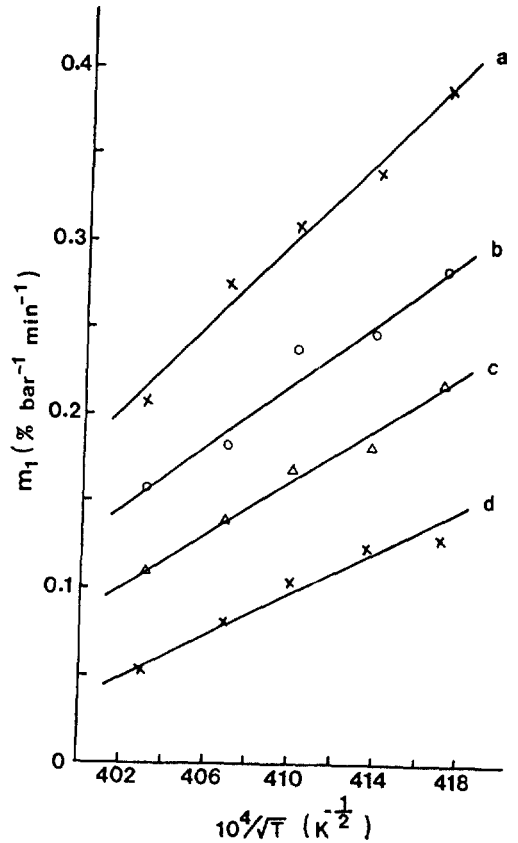


Fig. 10 Variation of m_1 value as a function of $1/\sqrt{T}$ for the ordinary gaseous diffusion and the Knudsen flow in the different ranges of dehydrating reaction: (a) $0.5 < H_d \leq 1.0$, (b) $2.0 < H_d \leq 2.5$, (c) $3.0 < H_d \leq 3.25$ and (d) $3.75 < H_d \leq 4.0$.

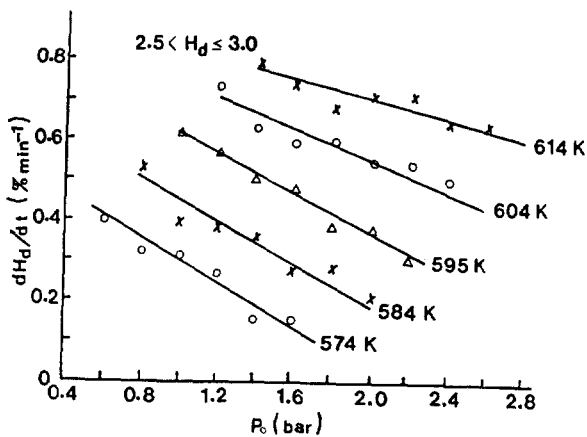


Fig. 9 Variation of dehydrating rate dH_d/dt with hydrogen pressure P_0 at different temperatures for $2.5 < H_d \leq 3.0$.

dH_d/dt vs. P_0 plot의 직선성은 아주 좋은 않으나, dH_d/dt vs. P_0^2 혹은 dH_d/dt vs. $\sqrt{P_0}$ plot보다 직선성이 우수하였다.

Fig.9는 여러 온도에서 H_d 범위 $2.5 < H_d \leq 3.0$ 에 대해 수소 압력 P_0 에 따른 수소화물 분해 속도 dH_d/dt 의 변화를 보여 주고 있다.

수소화물 분해 속도의 수소 압력에 대한 일차 의존성은 수소화물 분해의 율속 단계가 보통의 기체 확산, Knudsen 유동 혹은 수소의 화학적 탈착임을 제시해 준다.

dH_d/dt 의 P_o 에 대한 일차 의존성은 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$dH_d/dt = m_1 (n_1 - P_o) \quad (6)$$

여기서 m_1 과 n_1 은 H_d 의 범위와 온도에 의존하는 상수이다. m_1 은 ref. 17의 Fig. 5의 $g_2(T)$ 에 해당된다.

온도에 따른 m_1 의 변화를 조사해보니, 온도가 증가함에 따라 m_1 값은 감소하였다. 이는 보통의 기체 확산 혹은 Knudsen 유동이 율속 단계임을 나타낸다. Knudsen 유동과 보통의 기체 확산이 율속 단계일 경우 m_1 은 $1/\sqrt{T}$ 에 비례해야 한다. Fig. 10은 m_1 vs. $1/\sqrt{T}$ plot을 보여준다.

4. 결론

Mg-25wt.%Ni의 수소화물 형성의 율속 단계는 $H_a = 4.0$ 미만의 여러 H_a 범위에서는 입자간 통로(interparticle channel), 입자의 갈라진 틈(crack) 등을 통한 수소 분자의 이동 단계인 Knudsen 유동과 보통의 기체 확산이고, $4.0 < H_a < 4.25$ 범위에서는 성장하는 수소화물 층을 통한 수소 원자의 확산으로 생각된다. Mg-25wt.%Ni의 수소화물 분해의 율속 단계는 전 H_a 범위에 걸쳐 수소 분자의 이동 단계인 Knudsen 유동과 보통의 기체 확산이다.

후기

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원에 의해 이루어졌으며(과제번호 : 901-0610-011-2), 이에 감사합니다.

참고문헌

1. A.Vose, Metal Hydrides Inc., U.S. Pat 2 944 587 (1-8-1961)
2. J.J Reilly and R.H.Wiswall, Jr.,

Inorg. Chem., 7 (1968) 2254

3. J.J.Reilly and R.H.Wiswall, Inorg. Chem., 6 (12)(1967) 2220

4. D.L.Douglass, Metall, Trans., 6A (1975) 2179

5. D.L.Douglass, Hydrides for Energy Storages, Proceedings of an

International Symposium in Geilo, Norway, August 1977, edited by

A.F.Anderson and A.J.Maeland, PP 151-184

6. M.H.Mintz,Z.Gavra and Z.Hadari, J.Inorg. Nucl. Chem., 40 (1978) 765

7. M.Pezat, A.Hbika, B.Darriet and P.Hagenmuller, Fr.Anvar Patent 78 203

82,1978; Mater Res.Bull., 14 (1979) 377

8. M. pezat, B. Darriet and P.Hagenmuller, J.Less-Common Met., 74 (1980) 427

9. Q. Wang, J.Wu, M.Au and L. ZHANG, Hydrogen Energy Progress V,

Proceedings of the 5th World Hydrogen Energy Conference, Toronto,

Canada, July 1984, edited by T.N.

Veziroğlu and J. B. Taylor, Pergamon Press, New-York, vol.3, PP. 1279 -

1290

10. F. G. Einsenberg, D. A. Zagnoli and J.J.Sheridan III, J.Less-Common

Met., 74 (1980) 323

11. B.Bogdanovic, Int. J. Hydrogen Energy, 9 (11)(1984) 937

12. M.Y.Song, J. of the Korean Hydrogen Energy Society, in press.

13. M.Y.Song, M. Pezat, B. Darriet, J. Y. Lee, P. Hagenmuller, J.Mater. Sci.,

21 (1986) 346

14. C.M.Stander, Z. Physik Chem. 104

(1977) 229

15. A. Karty, J. Grunzweig-Genossar
and P.S. Rudman, J.Appl.Phys. 50
(11)(1979) 7200

16. M.Y.Song and J. Y. Lee,
Int.J.Hydrogen Energy, 8 (5)(1983) 363

17. M. Y. Song, B. Darriet, M. Pezat, J.
Y. Lee and P.Hagenmuller, J.
Less-Common Met., 118 (1986) 235