

등온 열중량 분석에 의한 Mg_2NiH_x 탈수소화 반응속도 연구

홍태환 · 김영직

성균관대학교 대학원 신소재공학과
경기도 수원시 장안구 천천동300번지, 440-746

Dehydriding Kinetics of the Mg_2NiH_x by Isothermal Thermogravimetry Analysis

Tae Whan Hong, Young Jig Kim

Dept. of Advanced Materials Eng., Graduate School of SungKyunKwan Univ. Suwon
440-746, Korea.

Abstract

In order to investigate the dehydriding properties of the Mg_2NiH_x formed by hydrogen induced mechanical alloying, we performed isothermal thermogravimetry analysis at 453, 463, 473, 483, 493, 503 and 513K for 1 hours. Dehydrogenation kinetics were dependant strongly on the MA conditions which determine the In other words, kinds of synthesized hydrides phases and the crystal microstructures. The MA condition, 66:1 BCR(balls to chips mass ratio), especially 96h milling time, revealed the hydride phases of nano-/ amorphous state and the dehydriding activation energy of 43.4 ± 3.6 kJ/mole.

Key Words: ITGA, hydrides phases, dehydriding activation energy

1. 서론

Mg₂Ni는 Mg계 수소저장합금 가운데 가장 주목받고 있는 재료로서 3.6mass%의 수소를 저장할 수 있으며 523K 에서 수소를 흡수 저장 및 방출하는 것으로 보고된바 있다. 하지만 실용화를 위해서는 수소와의 느린 반응 속도를 개선해야하며 반응 온도도 낮춰야하는 난제도 가지고 있다. 최근에는 이와 같은 문제들을 해결하기 위해 급속 용고법, 기계적 합금화법, 연소합성 등과 같은 다양한 공정을 적용하여 결정구조를 제어하거나 건전한 합금을 제조하려는 연구가 진행되고 있으며 Pd와 같은 촉매원소를 미량 첨가하거나 혹은 고가의 Ni를 대체하기 위하여 Al, Zn 등이 포함된 다원계 합금 설계로 그 성능을 개선하고자하는 노력들도 폭 넓게 수행되고 있다.^{(1)~(5)}

본 연구에서는 선행 연구를^{(6)~(8)} 통하여 제조한 Mg₂NiH_x를 등온 열중량 분석 (Isothermal Thermogravimetry Analysis, 이하 ITGA) 방법을 이용하여, 탈수소화 과정에서 반응 속도에 미치는 온도의 영향을 규명하고, 기계적 합금화 조건의 변화에 따라 제어된 결정 구조와의 관련성을 검토하고자 하였다.

2. 이론적 배경 및 실험방법

2-1. 등온열중량 분석방법

열중량 측정장치를 이용하여 일정 온도에서 시료의 질량 변화를 시간의 함수로서 측정하는 기법을 ITGA라고 부른다. 고상-

기상 반응은 속도론적 연구와 각종 재료의 열적 안정성 평가에 대단히 유용한 정보를 제공한다. 그러나 TG장치를 이용하여 등온 측정을 할 경우에는 시료를 가능한 한 신속하게 목적 온도에 도달시켜야 한다. 즉, 승온 과정 중의 질량 변화량이 등온 측정중의 질량 변화량과 비교하여 무시할 수 없을 정도로 크게되면 반응률-시간곡선의 의미가 불명확해지고 반응기구 해명이 불가능하게 된다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해 지금까지 개발된 가열 방식에는 연속 가열 방식, 예열로 방식, 분위기 제어 방식, 고주파 유도 가열 방식, 적외선 가열 방식 등이 있다. ITGA의 측정 순서를 요약해보면

- ① ITGA 측정 분위기와 동일한 조건에서 TG 분석을 수행하여 승온 과정에서의 영향 정도를 미리 파악한다.
- ② TG 분석을 통하여 한계온도를 설정하고 그 보다 다소 낮은 온도까지 급속 가열을 진행한다.
- ③ 한계온도 근처에서 연속 승온을 중지하고 목적온도까지는 10K 내외의 단계적 승온을 계속한다.
- ④ 소정의 측정 온도에 도달하면 등온을 유지하며 질량 변화와 시간과의 관계를 구한다.

이러한 절차를 통하여 획득한 분석자료들은 연속곡선의 형상, 반응 생성물의 동정, 가스 분압 의존성 등을 고려하여 속도식을 적용한다. 등온 조건하에서 고체의 열분해 반응 속도식은

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

로 나타내는데, α 는 시간 t 동안 반응하게

되는 분율을 나타내고 $f(\alpha)$ 는 α 의 함수로서 반응의 율속 단계에 따라서 결정된다. 또한, $k(T)$ 는 반응 속도 정수로서 온도에 의존하며 많은 경우 식 (2)와같이 Arrhenius 식이 성립된다.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

E_a 는 활성화에너지, R 은 기체상수, T 는 절대온도다. 이 결과에서 $\log k$ 를 절대온도의 역수 T^{-1} 에 대해서 도시하면 직선관계가 얻어지고 기울기 및 종축 절편 값으로부터 활성화에너지(E_a)와 전지수인자(A) 등을 구할 수 있게된다.⁽⁹⁾

2-2. 실험방법

나노 및 비정질 복합구조의 Mg_2NiH_x 를 제조하기 위하여 99.93% Mg chips 과 99.92% Ni chips 을 중량비 45:55로하여 1/2" 크롬강구와 함께 450cc의 용기에 장입하고 순도 99.9%의 수소를 가압 하였다. 이때, 강구와 원료 chips의 무게비(balls to chips mass ratio, BCR)는 각각 30:1, 66:1로 하였다. 용기 내 수소압은 2 MPa로 하여 Mg+Ni chips을 효과적으로 전단하고 보다 균질한 Mg_2NiH_x 를 합성하고자 하였다. FRITSCH(獨)의 PULVERISETTE-5 Planetary Ball Mill을 사용하였으며 합금화 시간은 72, 96시간으로 하였다. 회전속도는 200 rpm 으로 고정하였다. 합금화된 시료의 결정 구조는 Macscience Co.의 M18XHF-SRA, XRD로 측정하였으며, Target은 1.5405Å의 CuK α 를 사용하였다. 주사속도는 2 deg/min 로 하였다.

SIMADZU Co. TGA-50H을 사용하여 무게 감소에 따른 중량변화와 탈수소화 반응 온도 등을 분석하였다. 승온 조건은 1 K/min으로 하여 상온에서부터 773K까지로 한정하였다. 이때, Ar gas를 30ml/min 로 흘려 주어 분위기 영향을 최소화하였다. 등온열중량(isothermal thermogravimetry analysis, ITGA) 분석은 453, 463, 473, 483, 493, 503, 513K에서 1시간동안 등온 유지하여 중량 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1은 initial point 확인을 통하여 탈수소화 개시온도를 나타내고 합금화과정 중에 흡수 저장된 수소저장량을 보여준 것이다. 72시간 합금화한 시료의 경우 장입비 30:1의 시료는 483K, 66:1의 시료는 473K로 분석되었으며, 96시간 합금화한 시료는 장입비 30:1은 473K, 66:1은 453K로 나타났다. 96시간 합금화한 시료의 경우, 장입비 66:1 조건의 탈수소화 개시온도가 Orimo등의⁽¹⁰⁾ 연구 결과에는 13K 정도 못 미치지만, 수소저장량은 상기 연구자들의 연구결과인 1.6 mass%를 훨씬 상회하는 2.6 mass%에 이르렀다. 이 같은 결과는 수소 인가형 기계적 합금화 과정 중에 합성되는 수소화물의 종류, 즉 $Mg_2NiH_{0.3}$, Mg_2NiH , $Mg_2NiH_{1.8}$ ⁽¹⁰⁾, $Mg_2NiH_{3.85}$, Mg_2NiH_4 의 상분율과 관련된 것으로 판단된다. Fig.2 는 장입비 30:1, 66:1로 72, 96시간 합금화한 시료의 결정구조 분석 결과이다. 96시간 66:1의 장입비로 합금화한 시료가 가장 안정한 수소화물인 HT-/LT- Mg_2NiH_4 가 주상으로 이루어져 있으며 이때의 결정상은 10 nm 미만의 크기

를 갖는 나노 및 비정질 복합상으로 분석된 바 있다.^{(6),(8)} 72시간 합금화한 시료의 경우 잔류 Ni 및 합금화 초기에 합성되는 것으로 사료되는 MgHx peak이⁽⁷⁾ 관찰되었다. XRD 분석 결과의 전반적 경향은 합금화 시간의 증가 및 장입비의 증대에 따라 안정한 수소화물이 주상으로 나타나고 결정구조도 나노 및 비정질화되어가는 것으로 나타났다. 장입비 30:1로 96시간 합금화한 시료는 50 nm 크기의 나노 결정 및 비정질 복합상으로 분석된 바 있다.⁽¹¹⁾ Fig.3은 장입비 30:1로 72시간 합성한 시료의 등온열중량 분석 결과와 Arrhenius 수식을 이용한 log k와 절대온도의 역수와의 관계를 도시한 것이다. 모든 측정 조건에서 등온 유지 초기에 급격한 무게감량 특성이 나타나다가 완만한 기울기를 갖는 감량 곡선이 진행되었다. 이 같은 경향은 부족한 합금화 시간으로 인하여, Mg기 고용 수소화물(Mg based solid solution hydride)인 Mg₂NiH_{0.3}, Mg₂NiH 등이 잔류Ni의 촉매효과와 더불어 초기에 활성화 되는 것으로 사료된다.⁽¹²⁾⁽¹³⁾ 이때 유지 초기인 0.5ks 미만에서 ±0.7의 error function을 갖고 있는 8.8 kJ/mole의 활성화 에너지 값이 계산되었다.(Fig.3의(b)) 즉, 등온하에서 탈수소화 초기 반응 특성은 외부 온도에 율속되기보다는 고용 수소화물과 같이 불안정하게 합성된 상들에 의해 좌우되는 것으로 생각된다. 하지만, 본 연구의 분석 영역인 0.5ks~1ks 구간에서는 분석값이 산포하여 수식을 이용한 분석의 의미를 상실하게 되었다.(Fig.3의(c)) 이는 분석 대상 시료별 수소화물의 상분포가 불균일하거나 합금화가 이루어지지 않았기 때문으로, 동 조건의 기계적 합금화는 부적절한 것으로 판단된다. 한편, Fig.4에서 보인바와 같이 96시간 합금화한 시료의 반응곡선은 측정온도의 증가에

따라 반응 속도론적인 기울기의 변화 추세가 선형적으로 개선되어 Arrhenius 도시를 만족할 수 있는 결과를 보여주었으며 활성화 에너지는 51.6 ± 2.1 kJ/mole 이었다. 즉, 합금화시간의 증가에 따른 안정한 수소화물의 형성이 탈수소화 반응 특성을 율속하는 것으로 생각된다. Fig.5는 장입비 66:1의 합금화 조건에서 획득한 시료의 등온열중량 분석 결과이다. 시료의 반응곡선들이 동일시간 장입비 30:1로 합금화한 시료들과는 달리 유지 초기의 급격한 무게감소 현상이 없었으며 측정온도의 증가에 따라 활성화 정도도 비례하여 증가하는 것으로 나타났다. 동일한 합금화 시간을 유지하더라도 장입비의 조절이 안정한 수소화물 형성에 기여함을 보이는 것이다. 다만, 453 ~503K의 구간에서는 선형적인 증가 추세를 보이다가 513K의 측정 조건에서는 급격하게 활성화 되는 것으로 나타났다. 이것은 합성시료의 결정구조가 상대적으로 저온 영역에서 활성화 되기에는 미흡하며, 고온 영역에서 활성화 되는 HT-Mg₂NiH_x 상의 영향도 고려되어야 할 것으로 생각된다. 한편, 513K의 측정값을 제외한 측정조건에서의 활성화 에너지는 132.7 ± 14.9 kJ/mole 이었으며, 513K의 분석값을 포함할 경우 166.9 ± 11.2 kJ/mole이었다. Fig.6에서와 같이 96시간 합금화한 시료의 반응곡선 특성은 비교적 저온으로 간주할 수 있는 463K의 측정온도에서도 활발한 반응곡선의 진행이 나타났으며 Arrhenius 도시 결과 43.4 ± 3.6 kJ/mole의 활성화 에너지 값이 계산되었다. 즉, 효과적인 작은 에너지만으로도 탈수소화 반응의 장애가되는 활성화 장벽을 극복할 수 있음을 보이는 것이다. 이는 나노 및 비정질 구조로 확인 된 바 있는 동 조건의 시료가 Fujii등⁽¹⁴⁾ 과 Li등이⁽¹⁵⁾ 언급한 바와 같이

LT-Mg₂NiH₄ 상의 형성으로 귀결되고 동상의 기여로 인해 종래의 다결정 Mg₂NiH₄⁽¹⁾ 탈수소화 반응 온도보다도 낮은 온도 영역에서 상대적으로 개선된 반응속도 특성을 나타냄은 물론, 앞서의 합금화 조건에 따른 시료들에 비해 균일하고 안정한 수소화물로 이루어져 있음을 반증하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

장입비 30:1 및 66:1로 72, 96시간 기계적 합금화한 시료의 등온열중량 분석결과 탈수소화 반응 특성은 기계적 합금화 조건에 따라 좌우됨을 다음과 같이 확인할 수 있었다.

- 1) 고용체 수소화물을 포함하고 있는 시료의 탈수소화 반응 특성은 등온 유지 초기에 급격히 활성화되지만 0.5ks 후에는 불규칙한 반응곡선을 나타내었다.
- 2) 장입비를 66:1로 96시간 합금화한 시료는 결정구조의 나노화 및 비정질화에 따라 다결정 Mg₂Ni에 비해 수소용량은 감소하였지만, 43.4±3.6 kJ/mole의 활성화 에너지 값을 보임으로써 활성화 특성이 크게 개선되었다. 이와 같은 특징은 LT- Mg₂NiH₄의 합성과도 유관한 것으로 사료된다.

참고문헌

- 1) J. J. Reilly, R. H. Wiswall : Jr. Inorg. Chim., 7 (1968) 2254
- 2) L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier,

J. O. Strom-Olsen : J. Alloys Comp., 217 (1995) 295

3) M. Y. Song, E. Ivanov, B. Darriet, M. Pezat, P. Hagenmuiler : Int. J. Hydrogen Energy, 10 (1985) 169

4) Liquan Li et al. : J. Alloys Comp., 287 (1999) 98

5) J. Yagi : Metal Powder Report Vol.52 Issue 4, April (1997) 44

6) T. W. Hong, J. W. Lim, S. K. Kim, Y. J. Kim, H. S. Park : J. Kor. Inst. of Met. & Mater., Vol. 37, No. 3 (1999) 369

7) T. W. Hong, J. W. Lim, S. K. Kim, Y. J. Kim, H. S. Park : J. of the Korean Hydrogen Energy Society, 10 (1999) 27

8) T. W. Hong, S. K. Kim, G. S. Park, Y. J. Kim : Mater. Trans., JIM, 41 (2000) 393

9) 齊藤安俊: 物質科學のための熱分析の基礎, 共立出版, (1990) 252

10) S. Orimo, H. Fujii : J. of Alloys Comp., 232 (1996) L17

11) T. W. Hong, M. G. Kim, S. K. Kim, Y. J. Kim : J. Kor. Inst. of Met. & Mater., 38 (2000) 200

12) Chiaki Iwakura, Hiroshi Inoue, Sho Guo Zhang, Shinji Nohara, : J. Alloys and Comp., 270 (1998) 142

13) Chiaki Iwakura et al. : J. Alloys Comp., 285 (1999) 246

- 14) H. Fujii et al.: *J. Alloys and Comp.*, 253-254 (1995) 80
 15) Liquan Li et al.: *J. Alloys and Comp.*, 281 (1998) 175

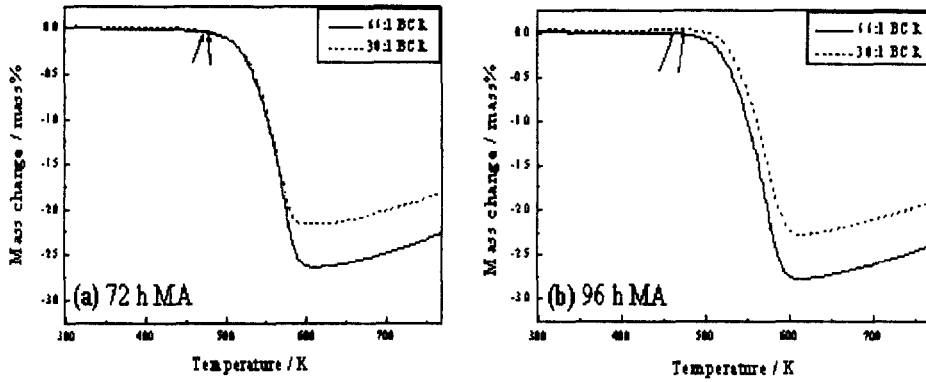


Fig.1 TG data depending on the BCR and MA time. The arrows indicate the starting temperature of dehydriding.

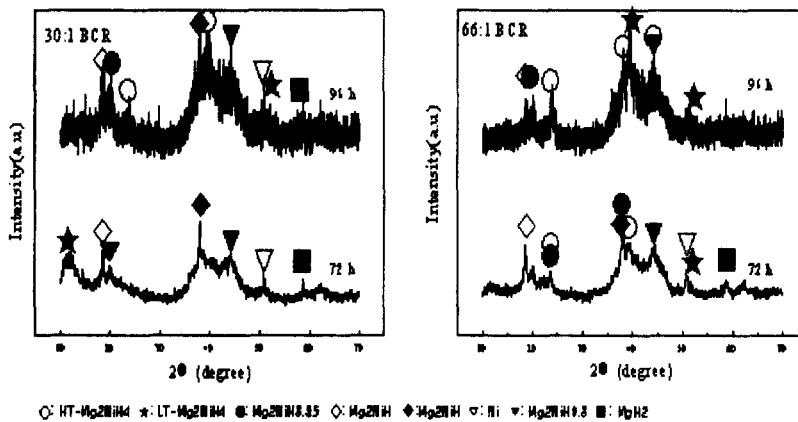


Fig.2 XRD patterns of the samples before dehydriding.

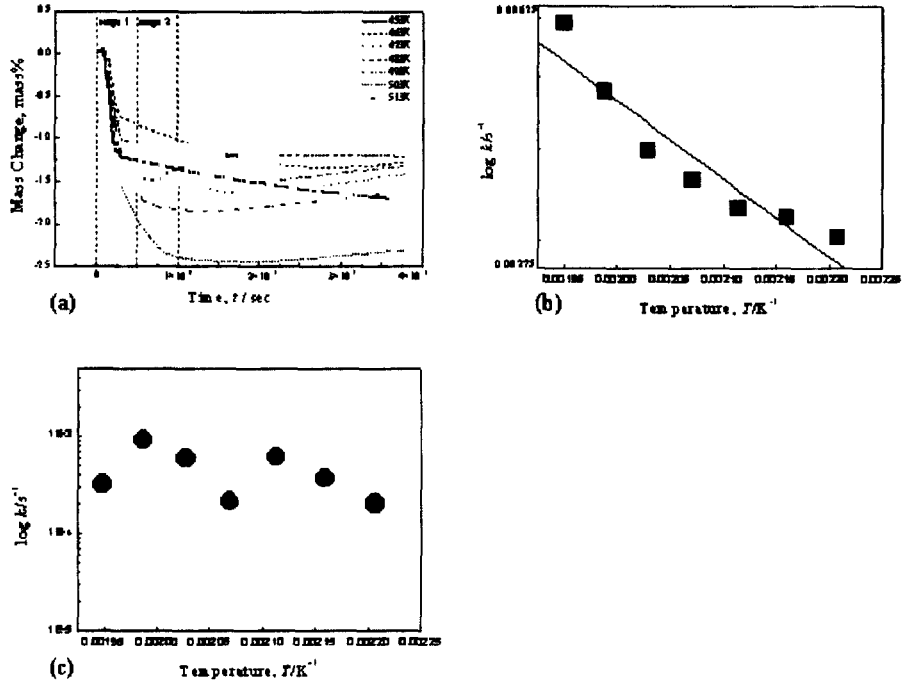


Fig.3 Isothermal gravimetry analysis of the samples of 30:1 BCR, 72h MA.

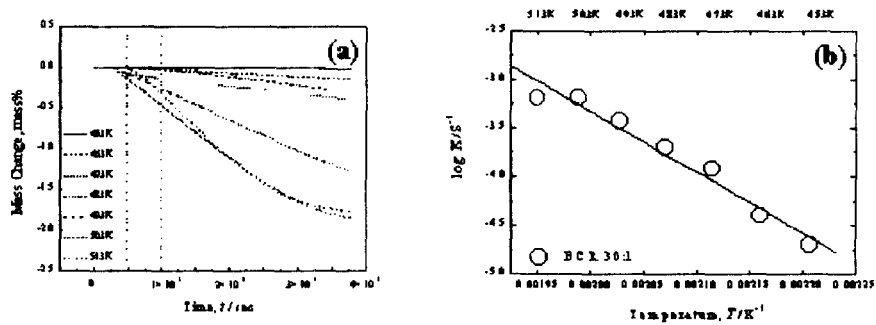


Fig.4 Isothermal gravimetry analysis of the samples of 30:1 BCR, 96h MA.

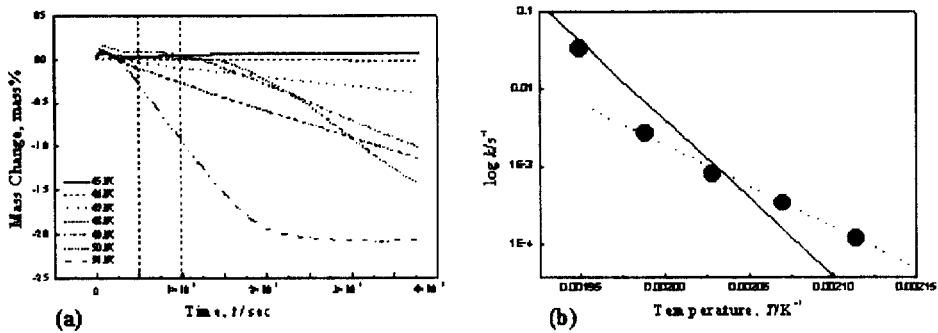


Fig.5 Isothermal gravimetry analysis of the samples of 66:1 BCR, 72h MA.

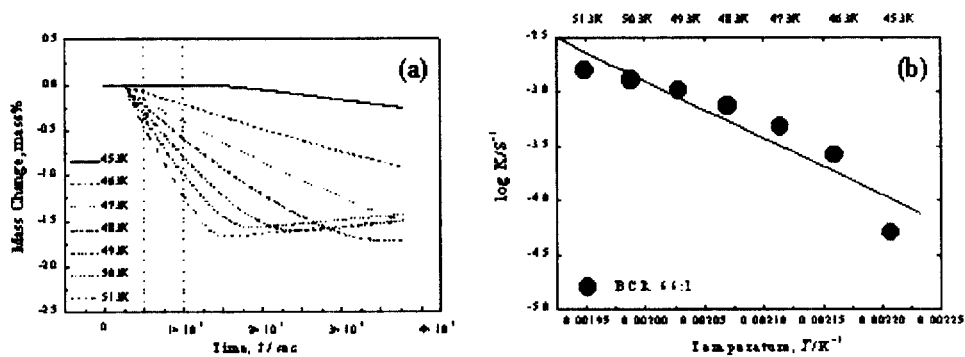


Fig.6 Isothermal gravimetry analysis of the samples of 66:1 BCR, 96h MA.