

## Dy<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>-H System 에서 水素의 Desorption 에 관한 研究

南 寅 卓\*

A Study of Hydrogen Desorption in Dy<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>-H System

In-Tak Nam

### Abstract

A Kinetic model of desorption of hydrogen in Dy<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>-H system has been suggested and rate equation of each step of the model has been compared with experimental results.

The reat controlling step was hydrogen recombination in metal surface. The activation energy of over-all reaction was about 23kcal/mole.

### I. 서 론

수소는 석유의 대체 에너지로써 고려되어 특히 자동차의 연료로 각광을 받아 최근에 그 사용이 급격히 증가하고 있다. 수소의 사용에는 저장방법이 문제인데, 그 방법에는 실린더내에 수소를 압축시켜 저장하는 압력저장법, 액화시켜서 저장하는 저온저장법, 그리고 금속을 저장매체로 하는 금속수소화물(metal hydride storage) 등을 들 수 있다. 위의 저장방법중 압력저장법은 기체상태로 저장하기 때문에 단위체적당 density 가 너무 낮고, 저온저장법은 위험하고 불편하다. 금속수소화물 저장법은 다른 저장법에 비해 단위체적당 많이 저장할 수 있고 안전도가 높으며 저장된 수소를 뽑아 쓰는데 폐열을 사용할 수 있는 잇점이 있다. 그래서 수소의 저장매체로써 금속수소화물에 대한 연구가 집중되고 있다.<sup>1)</sup> 금속수소화물을

금속내부에 생성 시키거나, 생성된 금속수소화물이 수소와 금속으로 분해되어 수소가 금속내부에서 빠져나오는 반응의 mechanism 에 대한 연구가 중요하다. 희토류금속화합물(rare earth intermetallics)는 광범위하게 수소를 흡수하고 또 급격히 수소를 흡수, 방출하는 특성을 가지고 있기 때문에 많은 연구자들에 의해 연구가 행해졌다.<sup>2,3,4)</sup> Bechman 등은<sup>5)</sup> RCo<sub>3</sub>-H(R=rare earth metal) system 과 RFe<sub>3</sub>-H system 에 대한 열역학적 연구를 통하여 RCo<sub>3</sub>-H system 에서는  $\alpha, \beta, \gamma$ 의 3가지 phase 가 존재하고, RFe<sub>3</sub>-H system 에서는 2가지 phase 만 존재한다는 것을 밝혔다. Goudy 등<sup>6)</sup>이 R<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>-H ternary system 에 대한 열역학적, 결정학적, 반응속도론적 연구를 행하고, 역시 R<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>-H system 에도  $\alpha, \beta, \gamma$ 의 3가지 phase 가 존재하고  $\gamma$ 가 가장 수소를 많이 함유하고 있음을 밝혔다. Table I, II 에 Goudy 등<sup>6)</sup>의 연구에 따른 Dy<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>-H system 에서의 평형압력과 lat-

\* 工科大学 材料工學科 專任講師

Table I. Plateau Pressure of Dy<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>-H system.

System	Temperature (°C)	Plateau Pressure (atm) α+β	Plateau Pressure (atm) β+γ
Dy <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> -H	50	0.078	2.25
	74.6	0.25	5.90
	101	0.78	14.0

Table II. Lattice Parameters and Proton Densities in Dy<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>-H system.

Compound	a(Å)	c(Å)	c/a	V(Å <sup>3</sup> )	%ΔV	H/cm <sup>3</sup> × 10 <sup>22</sup>
Dy <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> (α)	4.988	36.151	7.248	778.9	—	—
Dy <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> H <sub>2.6</sub> (β)	4.984	38.699	7.765	832.5	6.9	1.9
Dy <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> H <sub>6.4</sub> (γ)	5.169	38.314	7.412	886.5	13.8	4.3

의 반응단계에 대한 명확한 model 을 제시하지 못했고, C.N.Park<sup>7)</sup>, I.T.Nam<sup>8)</sup> 등이 각각 LaNi<sub>5</sub>, Mg에서 수소의 absorption, decomposition 에 대한 model 을 제시하였다. 본 연구에서는 Dy<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>-H system 의 α상과 β상의 공존 지역에서 수소의 desorption 에 대한 반응속도론적 연구를 행하여, 각각의 반응단계의 model 을 제시하고 Goudy 등<sup>6)</sup>이 발표한 실험치를 제시한 model 에 적용시켜 수소의 desorption 에 대한 명확한 반응 mechanism 을 규명하였다. 또 전체반응을 지배하는 반응단계를 밝히고 activation energy 를 구하였다.

## 2. 반응단계의 분류

Dy<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>-H system 에서 수소의 desorption 은 다음과 같은 반응의 단계로 구분할 수 있다. 먼저 반응속도를 증가시키기 위하여 hydriding과 dehydriding 을 반복적으로 시행하는 소위 activation process(활성화 과정)이 필요하다. 이것은 시료의 cracking 발생을 용이하게 하여 표면적을 넓힐뿐만 아니라, 생성되는 hydride 의 양도 많아지기 때문이다.<sup>8)</sup>

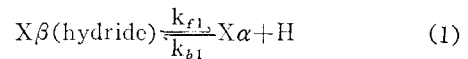
- ① α상과 β상의 계면에서 chemical reaction
- ② 수소 atom 의 α상을 통한 확산
- ③ α상 표면에서 수소원자의 재결합

lattice parameter 와 수소의 density 등을 나타내었다. 실제 금속을 수소의 저장매체로써 사용하는데 있어 반응속도에 대한 연구는 수소저장 능력에 대한 것 만큼 중요하지만 반응속도론에 대한 연구는 거의 행하여 진것이 없다. Dy<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>-H system 에서 수소의 desorption 에 대한 속도론적 연구는 Goudy 등<sup>6)</sup>이 행하였으나, 각각

위의 반응중 한단계가 rate-controlling step 일때의 반응속도식을 얻기 위하여 Levenspiel<sup>9)</sup> 이 고체와 기체의 반응에서 이론적으로 전개한 unreacted core model 을 수정하여 reaction mechanism 을 규명하였다. 반응 model 의 적용에는 다음 두가지의 가정을 하였다. 첫째 시료는 균일한 반경을 가진 구형이고, 둘째 각각의 반응 단계는 일정한 온도, 압력에서 quasi-steady state 를 유지하다고 가정하였다. 각각의 반응단계가 rate-controlling step 일때 전체 반응속도식은 다음과 같다.

1) α상과 β상의 계면에서 chemical reaction 이 rate-controlling step 인 경우

계면에서의 반응식은



α : H가 포화된 고용체

X는 α, β상의 수소농도에 따라 변하는 상수이고 k<sub>f1</sub>, k<sub>b1</sub>은 각각 forward, backward 반응의 속도상수이다.

desorption rate 는

$$R_1 = -\frac{1}{4\pi r_c^2} \cdot \frac{dn_H}{dt} = (k_{f1} \cdot C_\beta - k_{b1} \cdot C_\alpha) \quad (2)$$

r<sub>c</sub>는 unreacted core 의 반경이고 C<sub>β</sub>, C<sub>α</sub>는 β, α상의 수소농도이다. (2)식에는 수소의 α, β상

에서의 activity는 1이라고 가정한 식이다. 만약  $C_\beta = C_a$ 이면  $R_1 = 0$ 이므로  $k_{f1} = k_{b1}$ 이 된다.

그래서 속도식은 (2)식에서

$$R_1 = k(C_\beta - C_a) = -\frac{1}{4\pi r_c^2} \cdot \frac{dn_H}{dt} \quad (3)$$

이 된다. 여기서  $n_H = \frac{4}{3}\pi r_c^3 \cdot C_\beta$ 이고, 일단  $\alpha$ 상에 들어온 수소는 빨리  $\alpha$ 상을 통하여 외부로 빠져 나간다고 하면  $C_a = \text{const}$ 이고,  $C_\beta = C_a$ 가 될 때 반응은 중지된다.

(3)식을 정리하여 적분하면

$$\ln(C_\beta - C_a) - \ln(C_\beta^0 - C_a) = -k' \cdot t \quad (4)$$

로 된다.  $C_\beta^0$ 는  $t=0$ 일 때  $\beta$ 상의 수소농도이다. (4)식을  $\ln C_\beta$  vs. time 으로 plot 하면 직선을 만족시킨다. 이때 기울기는  $k'$ 이며 각각 온도의 함수이다.

2)  $\alpha$ 상에서 수소의 확산이 rate-controlling step 인 경우

계면에서의 화학반응이  $\alpha$ 상의 layer 를 통한 확산에 비해 무시할 수 있는 정도의 resistance 를 나타내는 경우이다. 이때 고체의 density 가 gas 의 density 보다 훨씬 크기 때문에 수소확산이 관계되는 한 reaction interface 는 정지하고 있다는 pseudo-steady state 라고 가정한다. 이때 반응속도식은

$$R_2 = -4\pi r^2 \cdot D_H \cdot \frac{dC_\beta}{dr} \quad (5)$$

$$= 4\pi r^2 \cdot D_H \cdot \frac{dC_a}{dr} = \text{const} \text{이다.}^{10)} \quad (6)$$

여기서  $D_H = \text{hydrogen diffusivity}$ 이며  $C_a, C_\beta$ 는  $\alpha, \beta$ 상에서 각각의 수소농도이다.

boundary condition 은  $r=r_0$ 에서

$$C_\beta = C_{\beta 0}, \quad C_a = C_{a 0} \quad (7)$$

이며,  $r=r_c$ 에서

$$C_\beta = C_a / k_B \quad (8)$$

이다. (5), (6)식은 적분할 수 있으며 각각의 상수는 (7), (8)에 의하여 구할 수 있다. 결과식은

$$b \cdot 4\pi r^2 \cdot D_H \cdot \frac{dC_\beta}{dr} = \frac{4\pi b \cdot D_H}{1/r_c - 1/r_0} \cdot (C_\beta^0 - \frac{C_a^0}{k_B}) \cdot \frac{k_B}{1+k_B} \quad (9)$$

으로 나타난다.  $b$ 는 stoichiometric constant 이다. particle 의 전체 크기가 변하지 않으면  $r_c = F_P \cdot V_P / A_P$ 로 표시된다.  $A$ 는 표면적,  $V$ 는 체적이고  $F$ 는 size factor 이며 구형일 경우에는 3이다.  $r_c$ 는 시간에 따라서 변하므로 반응속도식은

$$\text{rate of reaction of particle} = -4\pi r_c^2 \cdot (\rho_S) \cdot \frac{dr_c}{dt} \quad (10)$$

으로 나타낼 수 있다.  $\rho_S$ 는  $\alpha$ 상내의 수소의 molar density 이다.

$$t=0 \text{에서 } r_c = F_P \cdot V_P / A_P \quad (11)$$

이므로 (9), (10), (11)식을 정리하면

$$\left(\frac{k_B}{1+k_B}\right) \left(C_\beta^0 - \frac{C_a^0}{k_B}\right) \cdot \frac{6bD_H}{P_S} \cdot \left(\frac{A_P}{F_P \cdot V_P}\right)^2 \cdot t = 1 - 3\lambda_c^2 + 2\lambda_c^3 \quad (12)$$

를 얻을 수 있고  $\lambda_c = \left(\frac{A_P}{F_P \cdot V_P}\right)r_c$ 이다.

여기서 fractional conversion  $X$ 를 정의하면  $X = 1 - \lambda_c^{FP}$ 로 나타낼 수 있으며 (12)식은

$$\left(\frac{k_B}{1+k_B}\right) \cdot \left(C_\beta^0 - \frac{C_a^0}{k_B}\right) \cdot \frac{6bD_H}{\rho_S} \cdot \left(\frac{A_P}{F_P \cdot V_P}\right)^2 \cdot t = 1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) \quad (13)$$

으로 나타난다. 따라서 수소의  $\alpha$ 상에서 확산이 rate-controlling step 인 경우에는

$$1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) = k \cdot t \quad (14)$$

으로 반응속도식을 시간의 함수로 나타낼 수 있고  $k$ 의 온도에 대한 함수는  $D_H$ , 즉 수소의 확산에 필요한 activation energy 를 구할 수 있다.

3)  $\alpha$ 상 표면에서 수소 atom 의 재결합이 rate-controlling step 인 경우

이때에는  $\alpha, \beta$ 계면에서 화학반응이나  $\alpha$ 상내에서 수소의 확산이 빨리 일어나기 때문에 전체반응에 미치는 저항은 무시할 수 있다. 이때 반응은



로 나타낼 수 있으며 표면에서 수소의 flux 는

$$J = \frac{1}{4\pi r_o^2} \cdot \frac{dC_H}{dt} = k_{f2} \cdot \theta_1 \cdot k_o \cdot C_{H^2} - k_{b2} \cdot (1 - \theta_1) \cdot k_o \cdot P_{H_2} \quad (16)$$

이다.  $k_o$ 는 단위면적당 수소가 차지하고 있는 site의 수이며,  $\theta_1$ 은 coverage의 수이다. Langmuir의 adsorption rule에 의해<sup>10)</sup>

$$S + H_2 \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} S-H_2$$

$$\theta_1 = \frac{k_f \cdot P_{H_2}}{k_b + k_f \cdot P_{H_2}} \quad (17)$$

그래서 (16)에 (17)을 대입하면

$$J = k_{f2} \cdot \frac{k_f \cdot P_{H_2} \cdot k_o}{k_b + k_f \cdot P_{H_2}} \cdot C_{H^2} - k_{b2} \cdot \frac{k_b}{k_b + k_f \cdot P_{H_2}} \cdot k_o \cdot P_{H_2} \quad (18)$$

$$= \frac{k_{f2} \cdot k_f \cdot P_{H_2} \cdot k_o \cdot C_{H^2} - k_{b2} \cdot k_b \cdot k_o \cdot P_{H_2}}{k_b + k_f \cdot P_{H_2}}$$

$P_{H_2}=1$ 이므로

$$= \frac{k_{f2} \cdot k_f \cdot k_o \cdot C_{H^2} - k_{b2} \cdot k_b \cdot k_o}{k_b + k_f \cdot P_{H_2}} \quad (19)$$

평형상태에서  $J=0$ 이므로

$$k_{b2} \cdot k_b \cdot k_o = k_{f2} \cdot k_f \cdot k_o \cdot C_{H^2, eq} \quad (20)$$

반응속도식

$$R_3 = -\frac{dn_H}{dt} \cdot \frac{4\pi r_o^2}{1} = \frac{k_{f1} \cdot k_f \cdot k_o}{k_b + k_f} \cdot (C_{H^2} - C_{H^2, eq}) \quad (21)$$

$$= k \cdot (C_{H^2} - C_{H^2, eq}) \quad (22)$$

$$k = \frac{k_{f1} \cdot k_f \cdot k_o}{k_b + k_f}$$

(22)식을 정리하여 적분하면

$$\frac{1}{C_H - C_{H, eq}} - \frac{1}{C_H^0 - C_{H, eq}} = k' \cdot t \quad (23)$$

으로 나타나며,  $C_{H, eq} = C_{H^0, eq}$ 이고,  $C_H^0$ 는 일정하므로  $\frac{1}{C_H} - \frac{1}{C_H^0} = k' \cdot t$ 의 second order 형태로 나타낼 수 있다.

### III. 결과 및 고찰

$Dy_3Co_7-H$  system에서 수소의 desorption에 대한 kinetic data를 Table III에 나타내었다. 시간에 따른 수소농도의 변화를 각각의 반응단계가 전체반응을 지배한다고 가정하여 plot 해

Table III. Kinetic Data for the Desorption of Hydrogen from  $Dy_2Co_7-H$  system.

System	Ea (kcal/mole)	Temperature (°C)	$K(\text{net}) \times 10^5$ ( $\ell^{-1}\text{sec}^{-1}$ )
$Dy_2Co_7-H$	23	122.2	9.4
$(\alpha + \beta)$		127.1	11.9
		132.1	22.1
		137.1	28.4
		142.8	37.2

본 결과 1), 2) step 즉 계면에서의 화학반응이다,  $\alpha$ 상내에서 수소의 확산이 경우에는 결과식을 만족시키지 못하였다. 3) step 즉 표면에서 수소의 재결합에 의한 농도변화와 시간의 관계를 plot한 것이 Fig. 1에 나와 있다. 이

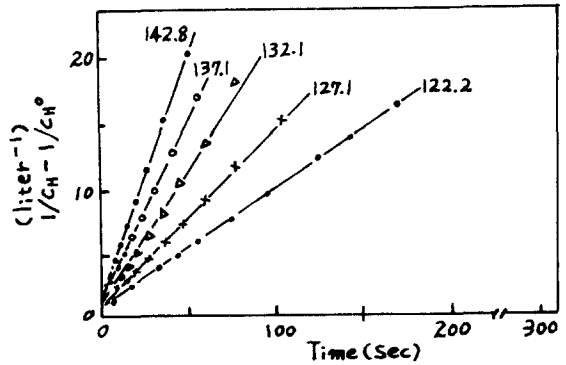


Figure 1. Rate of hydrogen release from  $Dy_2Co_7-H$  on the  $\alpha + \beta$  plateau.

경우는 반응의 초기단계에서나 반응이 상당히 진행된 경우에도  $\frac{1}{C_H} - \frac{1}{C_H^0}$  vs. time 관계가 직선을 잘 만족시키고 있다. 즉  $Dy_3Co_7-H$  system에서  $\alpha, \beta$ 가 공존하는 온도구간에서 수소의 desorption은 second order reaction이며, particle의 표면에서 수소의 재결합에 의해 전체반응이 지배를 받는다는 것을 나타내주는 것이다. 각각의 온도에서 구한 기울기를 온도의 함수로 나타낸 것이 fig. 2에 나타나 있다. 이 그래프로부터 수소의 재결합에 필요한 activation energy는 약 23kcal임을 알았다. 이 연구는 희토류금속화합물과 수소의

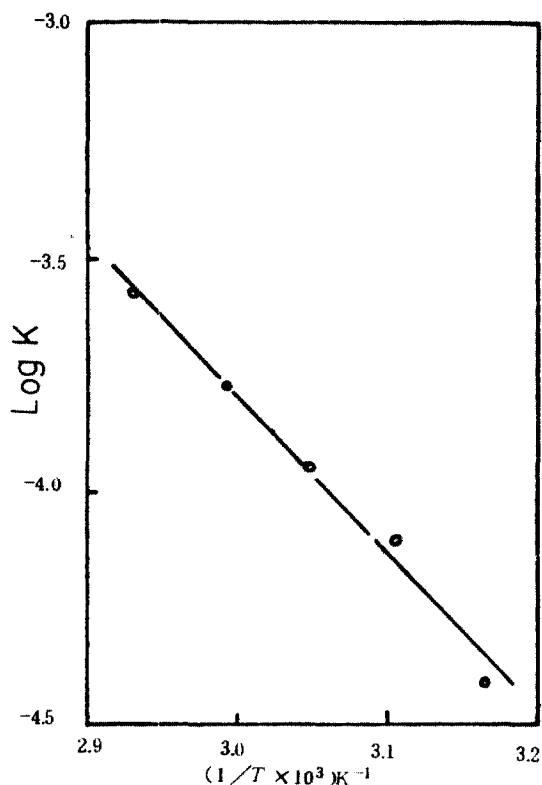


Figure 2. Temperature dependence on the rate constant for hydrogen release from the  $\text{Dy}_2\text{Co}_7\text{-H}$  system on the  $\beta+\alpha$  plateau

반응에 대한 일부분에 지나지 않으나, 수소의 desorption에 대한 반응단계에서의 model을 제시하는 것에 중심을 두었으며 앞으로 더욱더 많은 실험치를 구하여 정확한 반응단계의 규명에 연구를 집중해야 할 것이다.

#### IV. 결 론

1)  $\text{Dy}_2\text{Co}_7\text{-H}$  system에서 수소의 전체 desorption 반응을 지배하는 반응단계는 표면에서 수소의 재결합 단계이다.

2) 수소의 desorption에 필요한 activation energy는 약 23kcal/mole이었다.

#### References

- 1) Van Mal, H. H., Buschow, K. H. J., Miedema, A. R., J. Less-common Met. 49, 473. (1976)
- 2) Neumann, H. H., Ph.D. Thesis, Technische Hochschule, Darmstadt, Germany. (1969)
- 3) Van Vucht, J. H. N., Kuijpers, F. A., Bruning, H. C. A. M., Philips Res. Rep. 25, 133. (1970)
- 4) Kuijpers, F. A., Ph.D. Thesis, University of Delft, Holland. (1973)
- 5) Bechman, C. A., Goudy, A., Takeshita, T., Wallace, W. E., Craig, R. S., Inorg. Chem. 15, 2184. (1976)
- 6) Goudy, A., Wallace, W. E., Craig, R. S., Takeshita, T. "Transition Metal Hydrides" 1st. Ed. American Chemical Society, 373. (1978)
- 7) 朴忠年, 李在英, 韓國科學技術院 unpublished (1981)
- 8) 南寅卓, 金大龍, 李在英, 大韓金屬學會誌, 15, 122. (1977)
- 9) Octave Levenspiel "Chemical Reaction Engineering" 2nd. Ed. John Wiley & Sons, Inc. 361. (1972)
- 10) Julian Szekely, James W. Evans, Hong Yong Sohn "Gas-Solid Reactions" 1st. Ed. Academic Press, Inc. 75. (1976)