

Mg과 Ni의 기계적인 합금화에 의한 수소 저장 합금의 개발

송 명 업

전북대학교 신소재공학부
전라북도 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14

Development of Hydrogen-Storage Alloy by Mechanical Alloying of Mg and Ni

Myoung-Youp Song

Division of New-Materials Engineering Chonbuk National University
664-14 1ga Deogzindong Deogzingu Chonju Chollabukdo 560-756

요 약

기계적인 합금화는 planetary mill을 사용하여 이루어졌으며, 시료의 조성은 Mg-10wt.%Ni과 Mg-25wt.%Ni이었다. 수소화물 형성·분해 cycling에 의해 혼합물 내에 Mg₂Ni상이 형성되었다. Mg-10wt.%Ni, Mg-25wt.%Ni은 583K, 0~8barH₂에서 각각 n=7, n=6정도 후 활성화가 완료되었으며, 583K, 8barH₂에서 10분 동안에 Mg-10wt.%Ni과 Mg-25wt.%Ni 시료에 의해 흡수된 수소의 중량 퍼센트 Ha(10min)은 각각 4.99, 4.52이었다. Mg-10wt.%Ni과 Mg-25wt.%Ni 혼합물은, 다른 Mg의 합금이나 혼합물에 비해 수소화물 형성 속도는 훨씬 높고, 수소화물 분해 속도와 수소 저장 용량은 비교적 높은 우수한 수소 저장 특성을 가진 수소 저장 재료라 판단된다. 기계적인 합금 처리와 수소 화합물 형성·분해 cycling의 효과는 핵 생성 site를 만들어 주고 입자의 크기를 줄이는 것으로 생각된다.

Abstract

Samples with the compositions of Mg-10wt.%Ni and Mg-25wt.%Ni were prepared by

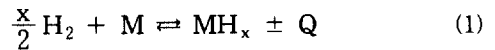
mechanical alloying in a planetary mill. Mg₂Ni phase was formed in the mixture with hydriding · dehydriding cycling. The activation of Mg-10wt.%Ni and Mg-25wt.%Ni was completed after n=7 and n=6 around, respectively, at 583K, 0~8barH₂. Mg-10wt.%Ni and Mg-25wt.%Ni are considered as excellent hydrogen-storage materials with very high hydriding rates, high dehydriding rates and relatively large hydrogen-storage capacity. The effects of mechanical alloying and hydriding · dehydriding cycling are considered the augmentation in the density of active nucleation sites and the diminution in the particle size.

1. 서론

수소 저장 방법에는 실린더 내에 수소를 압축시켜 저장하는 압력 저장법(pressure storage), 액화시켜 저장하는 저온 저장법(cryogenic storage), 그리고 금속을 수소 저장 매체로 사용하는 금속 수소화물 저장법(metal hydride storage)등을 들 수 있다^[1]. 그런데 저장한 수소를 정지 상태(stationary)에서 이용하느냐, 자동차와 같은 운동 상태(mobile)에서 이용하느냐에 따라, 저장 매체의 무게, 부피, 가격 그리고 안정성 등의 중요성이 달라진다. 안정성과 무게가 중요 인자인 운동 상태에서 이용하는 경우, 압력 저장과 저온 저장에 비해 단위 체적당 많은 수소를 저장할 수 있는 금속 수소화물 저장법을 사용하는 것이 매우 유리하다. 또한 금속 수소화물 저장법은 안전도가 높고, 수소를 뽑아 쓰는데 폐열(waste heat)을 이용할 수 있으므로 지하 저장(underground storage)과 같은 정지상태에서 이용하는 경우에도 매우 유리하다. 더욱이 금속 수소화물은 수소만을 선택적으로 흡수·방출하므로 이를 이용 고순도의 수소를 생산할 수 있다는 부수적인 경제적 잇점을 갖고 있다^[2].

금속이나 금속간 화합물(M) 중에는 일정한 압력과 온도 조건에서 수소와 직접 가역적으로 다음과 같은 반응식에 의해 반응하여 금속 수소화물

(MH_x)을 형성하는 것들이 있다.



이 반응은 가역적이고 발열반응으로 수소화물 형성시 열(Q)을 방출하며 형성된 수소화물은 열(Q)을 받으면 금속과 수소로 분해한다.

어떤 금속이나 금속간 화합물을 수소 저장에 이용할 수 있기 위해서는 다음과 같은 수소 저장 특성을 가져야 한다:

- 큰 수소 저장 용량,
- 적당한 평형 수소 압력과 온도,
- 높은 수소 흡수 속도 및 방출 속도,
- 용이한 활성화 과정,
- 수소 흡수·방출 cycle수에 따른 수소 저장량의 적은 감소,
- 싼 재료비.

금속간 화합물 중에서 FeTi, LaNi₅ 그리고 Mg₂Ni 등이 수소 저장 재료로서 적합한 성질을 가지고 있어 많은 연구의 초점이 되어왔다. 이들의 수소화물 중에서 FeTiH₂와 LaNi₅H₆는 낮은 온도에서 분해하고(평형 수소 압력이 대기압이 되는 온도가 상온부근이다), Mg₂NiH₄의 경우는 높은 온도에서 분해한다(평형 수소 압력이 대기압이 되는 온도가 250℃정도이다). 그러나 Mg₂NiH₄는

LaNi₅H₆나 FeTiH₂보다 큰 수소 저장 용량을 가지고 있다.

여러 금속 중에서는 magnesium은 수소 저장 용량이 크고(7.6wt.%) 값이 싸며 지각에 다량 매장되어 있는 등 수소 저장 재료로서 장점을 가지고 있으나, 수소화물 형성·분해 속도가 아주 낮다^[3]는 단점을 가지고 있다. 이 문제를 해결하기 위하여 많은 연구가 수행되어 왔는데, Eisenberg 등^[4]은 Mg의 표면에 Ni을 도금시켰고, Bogdanovic^[5]은 균일 촉매의 존재하에서 magnesium의 수소화물을 합성하였으며, Reilly 등^[6-13]은 Mg에 다른 금속을 합금시켜 수소 화물의 형성·분해속도를 증가시키려 하였다.

본 연구에서는 재료의 제작 과정이 단순한 기계적인 합금화(mechanical alloying)에 의해, 활성화 과정이 용이하며, 수소화물 형성 및 분해 속도가 크고, 포함된 Mg의 수소화물 형성 및 분해 속도가 향상된, 그리고 큰 수소 저장 용량을 가진 Mg과 Ni의 수소 저장 합금을 개발하는데 그 목적이 있다.

2. 실험

Mg과 Ni의 기계적인 합금화는 Mg-10wt.%Ni과 Mg-25wt.%Ni 조성으로 섞어 그 혼합물 3g을 stainless steel ball(직경 4mm) 200g과 함께 5분 동안 아르곤 분위기의 행성 밀(planetary mill) 내에서 stirring함으로써 이루어졌다.

사용한 수소의 순도는 99.9995%이었다. 불순물로서 N₂(<2.5ppm), H₂O(<2ppm), O₂(<1.5ppm) 그리고 CH₄(<0.1ppm)를 함유하고 있었다.

Fig. 1는 stainless steel로 만들어진 Sievert형 수동 수소화물 합성·분해 장치(hydriding set)를 개략적으로 보여준다. 이 장치는 표준 용기(standard volume)와 반응기로 이루어져 있다.

표준 용기(용적 약 64.9cm³)는 정밀도 0.05bar로 0~60bar의 압력을 측정할 수 있는 압력계(Bourdon gauge) M₁에 연결되어 있다. 반응기는 M₁과 동일한 Bourdon gauge M₂와 연결되어 있는데, 이 부분의 용적은 약 58.5cm³이다. M₂는 capillary tube(내경 ≒ 4mm)에 의해 반응기에 연결되어 있다. 열전대(thermocouple)는 반응기의 하부의 벽 내부에 설치되어 있다. 수소화물 형성(분해)반응 시에는, 밸브 V₂를 사용하여 수소를 표준 용기로 부터 반응기에(반응기로부터 표준 용기에) 주입하여 반응기 내의 수소 압력이 거의 일정하게 유지되도록 하였다. 시간에 따른, 표준 용기 내의 수소 압력의 변화로 부터 시간의 함수로서 시료에 흡수된(시료로부터 분해된) 수소의 양을 계산하였다. 수소화물 형성 반응 동안의 압력 강하는, 미리 선택한 수소 압력의 1~8%이었다. 수소화물 형성·분해 속도 측정에 사용한 시료의 양은 약 0.44g 이었다. 수소화물 형성·분해 cycle 전·후에 시료 내에 형성된 상은 X-선 회절 pattern을 얻어 분석하였

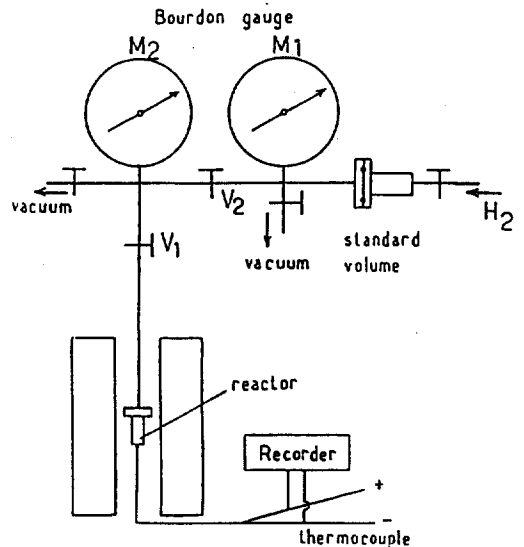


Fig. 1 Hydriding and dehydrating apparatus

고, 시료의 미세 구조는 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 (a) $n=11$ 후에 583K 8bar H_2 에서 수소화물 형성 반응을 거친 Mg-10wt.%Ni과, (b) $n=2$ 583K 3.0bar H_2 에서 수소화물 분해 반응을 시킨 Mg-25wt.%Ni의 X-선(CuK_α) 분말 회절 pattern을 보여준다. X-선 회절(XRD) pattern (a)는 Mg_2NiH_4 , MgH_2 , Mg, Ni상을 보여주고 아주 적은 양의 MgO가 존재함을 알려준다. XRD pattern (b)의 실험 조건 583K, 3.0bar H_2 에서는 MgH_2 는 안정하고 오직 Mg_2NiH_4 만이 분해한다. XRD pattern (b)는 아주 적은 양의 MgO와 Mg_2Ni , MgH_2 , Mg 및 Ni 상이 존재함을 보여준다.

Fig. 3는 수소화물 형성·분해 cycle 수 n 의 함

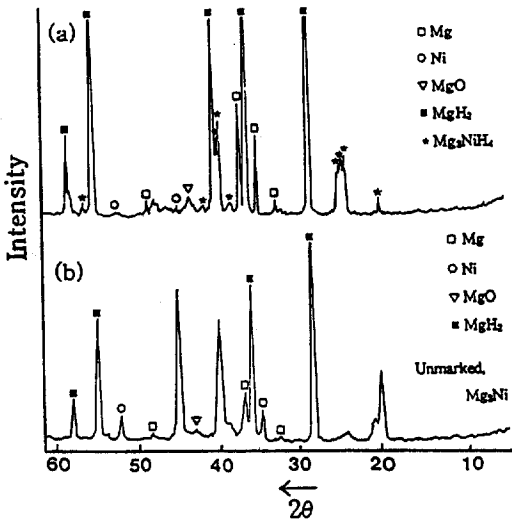


Fig. 2 X-ray(CuK_α) powder diffraction patterns of (a) Mg-10wt.%Ni hydrided at 583K, 8bar H_2 after 11cycles, (b) Mg-25wt.%Ni dehydrided at 583K, 3.0bar H_2

수로, 583K 8bar H_2 에서 10분 동안에 Mg-10wt.%Ni과 Mg-25wt.%Ni 시료에 흡수된 수소의 중량 퍼센트 [$H_a(10min)$]의 변화를 보여준다.

Mg-10wt.%Ni은 $n=7$ 정도에서, Mg-25wt.%Ni은 $n=6$ 정도에서 활성화가 완료되는 것으로 생각된다. Mg-10wt.%Ni과 Mg-25wt.%Ni 시료의 $H_a(10min)$ 은, $n=8$ 일 때 각각 4.99, 4.52이다. Mg-10wt.%Ni은 $n=1$ 과 $n=8$ 사이에 $H_a(10min)$ 의 값이 급격히 증가한다.

기계적으로 합금 처리된 혼합물 Mg-10wt.%Ni과 Mg-25wt.%Ni이 583K로 수소 분위기에서 가열되는 동안에 혼합물의 일부가 다음 반응식에 의해 Mg_2Ni 상을 형성할 것으로 생각된다.

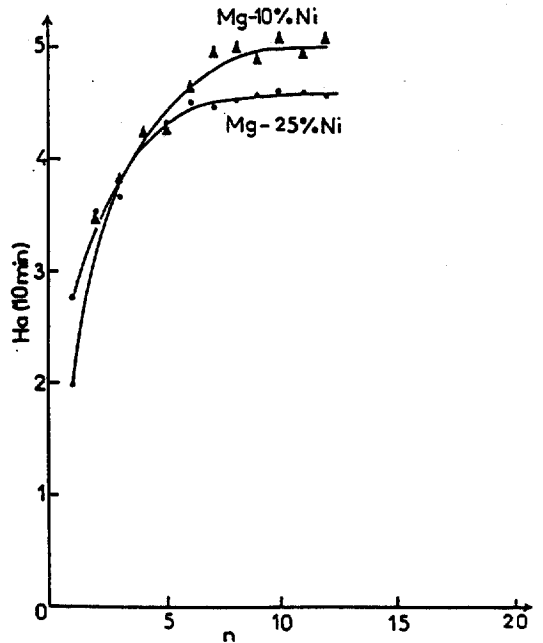
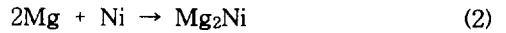
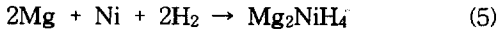
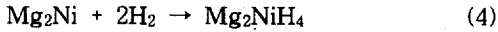


Fig. 3 Variation of hydrogen wt.% absorbed during 10min ($H_a(10min)$), under 8bar H_2 at 583K, as a function of the number of hydriding cycles n

Fig. 2의 결과로부터, 본 연구의 실험 조건 하에서 $n=1$ 부터 다음과 같은 반응이 일어날 것으로 생각된다.



수소화물 형성·분해 cycle 수가 어느정도 증가한 후에는 형성된 Mg_2Ni 의 양이 거의 일정하였으며, 그후에는 (3), (4) 반응이 주로 일어날 것으로 생각된다. Mg_2Ni 상을 형성한 Ni의 중량 퍼센트는, Mg-10wt.%Ni의 경우 $n=10$ 에서 9.4%였으며, Mg-25wt.%Ni의 경우 $n=17$ 에서 40.1%이었다. Mg_2Ni 상의 양을 계산해 내기 위해서는, 583K, 8bar H_2 에서 수소화물 형성 반응후(이 조건하에서는 Mg과 Mg_2Ni 의 수소화물이 모두 형성됨) 각 시료는 583K, 2.5bar H_2 에서 수소화물을 분해시켜 Mg_2Ni 의 수소화물만이 분해되도록 하였다.

Fig. 4는 583K, 8bar H_2 , 11번째의 cycle에서 두 시료에 대해 시간 t 의 함수로 시료의 중량에 대한 흡수된 수소의 중량 퍼센트 H_a 의 변화를 보여준다. Mg-10wt.%Ni의 수소화물 형성 속도와 수소 저장 용량이 Mg-25wt.%Ni의 그것들보다 크게 나타난다.

Fig. 5는 583K, 8bar H_2 에서 두 시료의 수소화물 형성 곡선과, 비슷한 실험 조건에서 Mg의 합금이나 혼합물의 수소화물 형성 곡선을 보여준다. 기계적으로 합금시킨 Mg-10wt.%Ni과 Mg-25wt.%Ni 시료들이 다른 Mg의 합금이나 혼합물보다 훨씬 높은 수소화물 형성 속도를 가짐을 알 수 있다.

Fig. 6은 583K, 1.5bar H_2 , 11번째의 cycle에서 두 시료에 대해 시간 t 의 함수로 시료의 중량에 대한 방출된 수소의 중량 퍼센트 H_d 의 변화를 보여준다. 수소화물 분해 반응 전에 흡수된 수소의

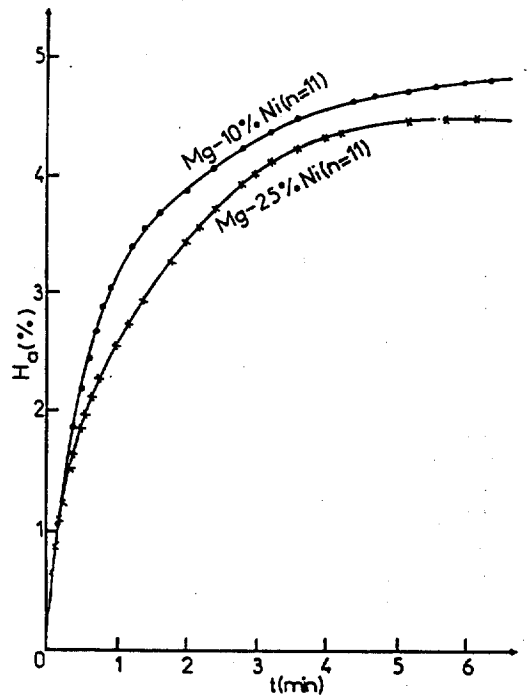


Fig. 4 Curves of absorbed hydrogen wt.% (H_a (%)) as a function of time t , at the 11-th hydriding cycle at 583K under 8bar H_2

양은 괄호 안에 표시되었다. Mg-25wt.%Ni이 Mg-10wt.%Ni보다 수소화물 분해 속도가 크다. 이는 Mg-25wt.%Ni시료에는 Mg-10wt.%Ni시료보다 Mg_2Ni 가 더 많이 형성되어 있고, 이 Mg_2Ni 의 수소화물 Mg_2NiH_4 가 Mg의 수소화물 MgH_2 보다 수소화물 분해 속도가 크기 때문으로 생각된다.

Fig. 7은 583K, 1.5bar H_2 에서 두 시료의 수소화물 분해 곡선과, 비슷한 실험조건에서 Mg의 합금이나 혼합물의 수소화물 분해 곡선을 보여준다. $\text{Mg}_{0.833}\text{Ni}_{0.066}\text{Cu}_{0.095}\text{Mn}_{0.006}$ 합금이 Mg-25wt.%Ni과 비슷한 수소화물 분해 속도를 보여 준다. 그러

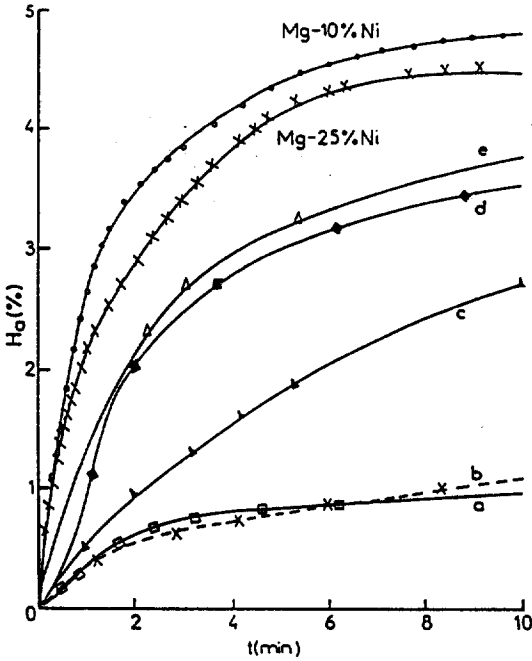


Fig. 5 Hydriding curves of mechanically-alloyed mixtures(Mg-10wt.%Ni, Mg-25wt.%Ni) at 583K and 8barH₂ and those of magnesium-based alloys or mixtures : curve a, Mg-10wt.%Ni alloy at 582K and 9barH₂; curve b, Mg_{0.99}In_{0.01} alloy at 543K, initial hydrogen pressure 80bar; curve c, Mg-10wt.%LaNi₅ mixture at 618K and 10barH₂; curve d, CeMg₁₂ alloy at 598K and 10barH₂; curve e, Mg-25wt.%Mg₂Ni mixture at 618K and 30barH₂

나 전자의 수소화물 분해 곡선은 후자의 것보다 더 낮은 수소 압력하에서 얻어진 것이다. Mg-1at.%Y 합금과 Mg-10wt.%LaNi₅ 혼합물 또한 비교적 높은 수소화물 분해 속도를 나타내나, Mg-1at.%Y은 Mg-25wt.%Ni보다 낮은 수소화물 분해 속도를 가지고 있고, Mg-10wt.%LaNi₅ 혼합물은 Mg-10wt.%Ni보다 낮은 수소화물 분해 속도를

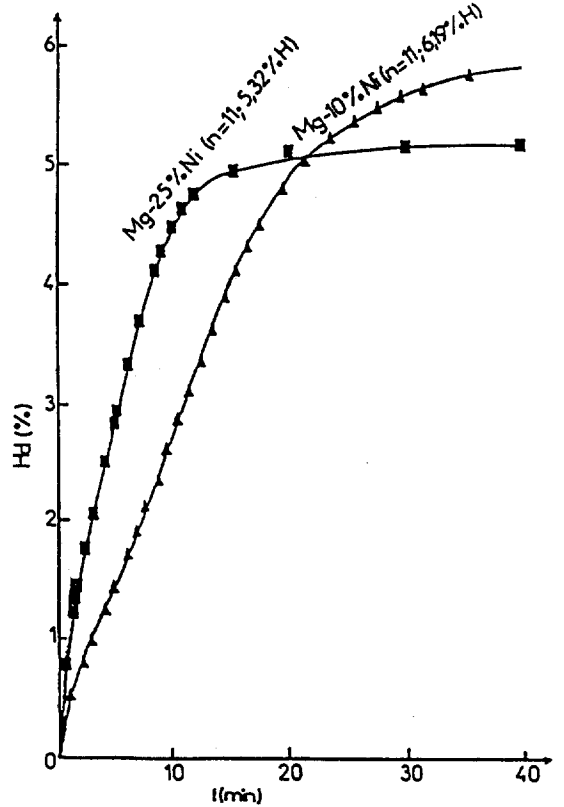


Fig. 6 Curves of desorbed hydrogen wt.% (H_d(%)) as a function of time t, at 11-th dehydriding cycle at 583K and 1.5barH₂

가지고 있다.

기계적인 합금 처리된 시료는 둥근 모양의 얇은 판상을 이루고 있다. Fig. 8은 수소화물 형성·분해 cycling 전·후에 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 Mg-10wt.%Ni의 미세 구조를 보여주고 있다. (a), (b), (d)는 topography(미세구조)를 보여주고, (c)와 (e)는 chemical map(화학지도)으로서 Ni의 분포를 보여준다. chemical map에서 Ni은 흰 점으로 나타난다. 그리고 (b)와 (c)는 시료의 단면을 관찰한 것이다. 기계적인 합금 처리 후에

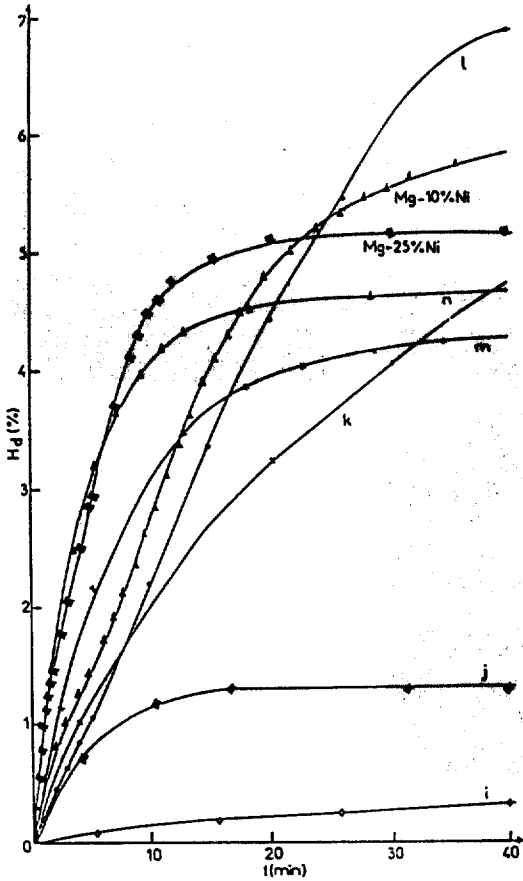


Fig. 7 Dehydrogenating curves of mechanically-alloyed mixtures (Mg-10wt.%Ni, Mg-25wt.%Ni) at 583K and 1.5barH₂ and those of magnesium-based alloys or an Mg-10wt.%LaNi₅ mixture : curve i, CeMg₁₂ alloy at 598K and 2barH₂ ; curve j, Mg-25wt.%Ni alloy at 618K in a vacuum ; curve k, CeMg₁₁Ni alloy at 598K and 2barH₂ ; curve l, Mg-10wt.%LaNi₅ mixture at 618K and 2barH₂ ; curve m, Mg-1at.%Y alloy at 573K in a vacuum ; curve n, Mg_{0.833}Ni_{0.066}Cu_{0.095}Mn_{0.006} alloy at 583K and 1barH₂

시료는 많은 결함을 포함하고 있고, 시편의 단면 사진(b)로 부터 Ni이 평행하고 불연속적인 띠 모양을 이루고 있음을 관찰할 수 있다. 사진 (c)와 (d)로 부터 수소화물 형성·분해 cycling 후에는 시료의 입자가 아주 미세해졌음을 관찰할 수 있다.

planetary mill을 사용한 기계적 합금 처리의 주요 효과는 비 표면적의 증가와, 시료 표면 및 내부의 결함 수의 증가로 생각된다. 수소화물 형성·분해 cycling 동안 격자의 팽창과 수축 이 입자의 크기를 줄여 표면적을 증가시키고 많은 결함을 만들어 낼 수 있다. 그와는 반대로 수소화물 형성·분해 cycling 동안의 annealing 효과는 소결에 의해 비 표면적을 감소시키고 결함의 수를 감소시킬수 있다.

시료의 표면 및 내부에 생긴 결함들끼리, 수소화물 형성·분해 cycling 동안에 형성된 시료 Mg₂Ni(혹은 Mg₂NiH₄)은 Mg₂Ni와 Mg의 수소화물의 핵 생성 site가 될 수가 있다.

Fig. 9은 활성화 후 595K, 7.6~14.5barH₂에서 시간 t의 함수로, 시료의 무게에 대한 흡수된 수소의 중량 퍼센트 Ha의 변화를 보여준다.

Fig. 10은 활성화 후 11.7barH₂, 575~615K에서 Ha vs. t 곡선을 보여준다.

활성화 후에 10wt.%Ni 중에서 9.4% 가 Mg와 반응하여 Mg₂Ni를 형성하였다. 이것은 수소 화물 형성 반응 시킨 시료를 583K, 2.5barH₂에서 분해시켜 조사하였다. 이 조건하에서는 Mg₂NiH₄만이 분해하고 MgH₂는 안정하다.

활성화된 Mg-10wt.%Ni의 수소화물 형성 과정은 다음과 같은 단계들로 나누어질 수 있다.

- 1) Mg, Mg₂Ni 혹은 Ni 표면까지의 수소분자의 이동(수소 분자의 mean free path와 수소 이동 통로의 직경 사이의 상대적인 크기에 따라 Knudsen flow, 보통의 기체 확산

Fig. 8 Microstructures observed by SEM of Mg-10wt.%Ni before and after hydrding cycling : (a) topograpy, n=0 ; (b) topograpy (cross-section), n=0 ; (c) distribution of nickel (cross-section), n=0 ; (d) topograpy, n=7 ; (e) distribution of nikel, n=7

(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 상태로로의 전이,
- 5) 성장하는 수소화물 층을 통한 수소 원자의 확산,
- 6) Mg 혹은 Mg₂Ni 수소 고용체의 수소화물로의 상변태.

Fig. 9과 Fig. 10으로 부터 수소화물 형성 속도

를 구하여, 수소화물 형성 속도의 수소 압력에 대한 의존성과 온도에 대한 의존성을 조사하였다. 수소화물 형성 속도의 수소 압력 및 온도 의존성을 수소화물 형성의 이론적인 반응속도식과 비교하여 수소화물 형성의 율속 단계를 분석하였다.

Table 1에 활성화된 Mg-10wt.%Ni 혼합물의 수소화물 형성 반응에 대한 율속 단계를 요약하였다.

Mg의 수소화물 형성 반응에 대한 많은 연구 결과들^[10, 14-16]은 반응 속도가 확산에 의해 제어된다고 보고하였다. 기계적 합금 처리된 혼합물 Mg-10wt.%Ni의 수소화물 형성에 대한 반응속도론적 분석 결과는, 흡수된 수소의 중량 % H₂의 범위 0 < H₂ ≤ 4.25 에서 수소 분자의 이동 혹은 수소 분자의 화학적 흡착이 반응 속도를 제어하

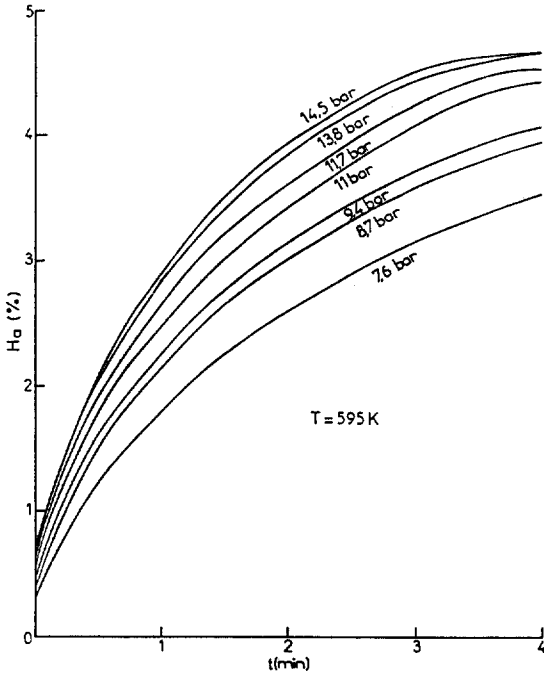


Fig. 9 Curves of absorbed hydrogen wt.% ($H_a(\%)$) as a function of time t at 595K under 7.6~14.5bar H_2

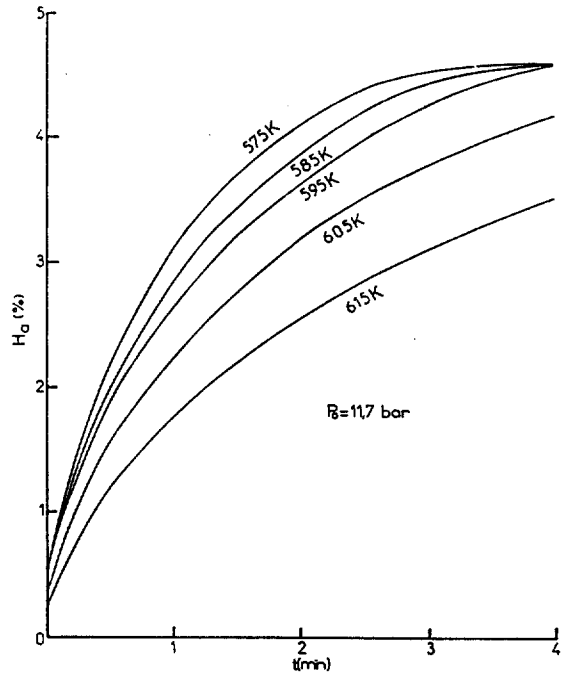


Fig. 10 Curves of absorbed hydrogen wt.% ($H_a(\%)$) as a function of time t at 575~615K under 11.7bar H_2

Table 1 Rate-controlling steps in various reacted ranges for the hydriding reaction of activated Mg-10wt.%Ni.

reacted ranges	rate-controlling steps
$0 < H_a \leq 1.0$	ordinary gaseous diffusion and Knudsen flow
$1.0 < H_a \leq 3.0$	dissociative chemisorption of H_2
$3.0 < H_a \leq 3.75$	mixed control
$3.75 < H_a \leq 4.25$	ordinary gaseous diffusion and Knudsen flow(mainly Knudsen flow)
$4.25 < H_a$	diffusion of hydrogen atoms through the growing hydride layer

고,이 이상의 범위에서는 성장하는 수소화물 층을 통한 수소의 확산이 반응 속도를 결정함을 보여준다. 이는 기계적인 합금 처리와 수소화물 형성·분해 cycling이 비 표면적의 증가를 가져와, $0 < H_a \leq 4.25$ 범위에서 수소 화물 형성 반응의 율속 단계를 수소화물 층을 통한 수소의 확산으로부터 수소 기체 분자의 이동으로 바꾸어 주었다고 생각된다.

4. 결 론

planetary mill을 사용하여 기계적인 합금 처리한 Mg-10wt.%Ni과 Mg-25wt.%Ni 혼합물의 수소 저장 특성은 다음과 같다:

1. 수소화물 형성·분해 cycling에 의해 혼합물 내에 Mg₂Ni상이 형성되었다. Mg₂Ni상을 형성한 Ni의 중량 퍼센트는, Mg-10wt.%Ni의 경우 9.4%(n=10)였으며, Mg-25wt.%Ni의 경우 40.1%(n=17)이었다.
2. Mg-10wt.%Ni, Mg-25wt.%Ni은 583K, 0~8barH₂에서 각각 n=7, n=6정도 후 활성화가 완료되었으며, 4583K, 8barH₂에서 10분 동안에 Mg-10wt.%Ni과 Mg-25wt.%Ni시료에 의해 흡수된 수소의 중량 퍼센트 H_a(10min)는 각각 4.99, 4.52이었다.
3. 두 혼합물의 수소 저장 성질을 비교하면, Mg-10wt.%Ni은 수소화물 형성 속도, 수소 저장용량면에서 더 우수한 재료이고, Mg-25wt.%Ni은 수소화물 분해속도, 활성화과 과정에서 더 우수한 재료이다.
4. Mg-10wt.%Ni과 Mg-25wt.%Ni 혼합물은, 다른 Mg의 합금이나 혼합물에 비해 수소화물 형성 속도는 훨씬 높고, 수소화물 분해 속도와 수소 저장 용량은 비교적 높은 우수한 수소 저장 특성을 가진 수소 저장 재료라 판단 된다.
5. 기계적인 합금 처리와 수소화물 형성·분해 cycling의 효과는 핵 생성 site를 만들어 주고 입자의 크기를 줄이는 것으로 생각된다.
6. Mg-10wt.%Ni의 수소화물 형성 속도는 흡수된 수소의 중량 % H_a의 범위 0<H_a≤4.25에서 수소 분자의 이동 혹은 수소 분자의 화학적 흡착에 의해 제어되고, 4.25<H_a에서는 성장하는 수소화물 층을 통한 수소의 확산에 의해 제어 된다.

후 기

본 연구는 전북대학교 자동차신기술연구소의 지원을 받아 수행하였으며 이에 감사합니다.(연과제번호 : AR95-12).

5. 참고 문헌

1. K.D.Beccu, Hydrogen in Metals, Vol.3 , 6B1 (1977)
2. M.A.Pick, H.Wenzl ,Int. J. Hydrogen Energy, 1, 413 (1977)
3. A.Vose, Metal Hydrides Inc., U.S.pat 2 944 587 (1-8-1961)
4. F. G. Eisenberg, D.A. Zagnoli and J.J.Sheridan III, J. Less-Common Met., 74, 323 (1980)
5. B.Bogdanovic, Int. J. Hydrogen Energy, 9, 11, 937 (1984)
6. J.J. Reilly, and R. H. Wiswall, Jr., Inorganic Chemistry,7, 2254 (1968)
7. J.J. Reilly and R.H. Wiswall, Inorg.Chem., 6, 12, 2220 (1967)
8. D.L. Douglass, Metall. Trans., 6A, 2179 (1975)
9. D.L. Douglass, Hydrides for Energy Storage, Proc. of an Int. Symp. in Geilo, Norway, August 1977, edited by A.F. Anderson and A. J. Maeland, PPI51-184
10. M.H. Mintz, Z. Gavra and Z. Hadari, J.Inorg. Nucl. Chem., 40, 765 (1978)
11. M.Pezat, A. Hbika, B. Darriet and P. Hagenmuller, Fr. Anvar patent 78 203 82 (1978); Mater. Res. Bull. 14, 377 (1979)
12. M. Pezat, B. Darriet and P. Hagenmuller, J. Less-Common Met., 74, 427 (1980)
13. Q.Wang, J. Wu, M. Au and L. Zhang, Hydrogen Energy Progress V, Proc. of the 5th world Hydrogen Energy Conference, Toronto, Canada, July 1984, edited by T. N.

- Veziroglu and J. B. Taylor, Pergamon Press, New York, Vol.3, PP. 1279-1290
14. C. M. Stander, Z. Physik Chem. 104, 229 (1977)
15. A. Karty, J. Grunzweig-Genossar and P.S. Rudman, J. Appl. Phys., 50, 11, 7200 (1979)
16. M.Y. Song and J.Y. Lee, Int. J. Hydrogen Energy, 8, 5, 363 (1983)