

화학적 합성법에 의한 금속수소화물의 제조 및 수소화 속도론적 연구

이윤성·오재완·문성식·남기석

전북대학교 화학공학부

(1997년 12월 5일 접수, 1998년 1월 22일 채택)

Preparation of Metal Hydrides Using Chemical Synthesis and Hydriding Kinetics

Yun Sung Lee, Jae Wan Oh, Sung Sik Moon, and Kee Suk Nahm

School of Chemical Engineering and Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

(Received December 5, 1997, Accepted January 22, 1998)

요약 : 금속수소화물 LaNi_5 와 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 을 화학적 합성법으로 제조하여, 합성된 금속수소화물의 물성을 다양한 방법으로 확인하였다. LaNi_5 와 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 은 2회 정도 수소화/탈수소화 반응을 시키면 활성화되었으며, 압력-농도-온도 곡선을 측정한 결과 각각 6개와 5.5개의 수소원자가 저장되었다. $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 의 경우 수소화 반응속도를 초기속도법으로 구한 결과 비반응 수축핵모델이 잘 적용되었으며, 수소화반응의 유효단계는 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 의 표면에서 수소분자의 해리화흡착임을 알 수 있었다. $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 의 수소화반응 활성화에너지는 $9.506 \text{ kcal/mol-H}_2$ 이었으며, 반응속도식은 $273\sim 343 \text{ K}$ 와 $P_0 - P_{eq} = 0.25\sim 0.66 \text{ atm}$ 의 범위에서 아래와 같이 표시되었다.

$$\frac{dX}{dt} = 4.636(P_0 - P_{eq}) \exp\left(\frac{-9506}{RT}\right)$$

Abstract : Metal hydrides, LaNi_5 and $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$, were prepared using chemical synthetic method, and their physical properties were examined using various analytic techniques such as TGA, XRD, SEM, and EDX. The activation of the chemically prepared LaNi_5 and $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ was achieved by two hydriding/dehydriding cycles only. The measurements of P-C-T curves revealed that 6 and 5.5 hydrogen atoms were stored in LaNi_5 and $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$, respectively. The hydriding reaction rates for $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ were measured by the method of initial rates. It was found that the shrinking unreacted core model could be applied for the analysis of hydriding kinetics of $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$. The rate controlling step of this reaction was the dissociative chemisorption of hydrogen molecules on the surface of $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$. The activation energy was $9.506 \text{ kcal/mol-H}_2$. The rates measured in the temperature range from 273 to 343 K and in the pressure difference ($P_0 - P_{eq}$) range from 0.25 to 0.66 atm could be expressed as the following equation :

$$\frac{dX}{dt} = 4.636(P_0 - P_{eq}) \exp\left(\frac{-9506}{RT}\right)$$

1. 서론

석유를 중심으로 한 현대의 에너지 시스템은 석유 자원의 편차와 고갈 및 환경오염에 의해 심각한 위기를 맞고 있다. 이에 반하여 수소를 이용한 기술은 수소가 지구상에 풍부한 물로부터 얻어질 수 있으며 최근 개발된 수소저장합금을 이용하여 낮은 압력에서 안전하게 다량 저장할 수 있다는 장점 때문에 차세대 에너지원으로 많은 관심을 끌고 있으며, 특히 자동차, 항공기 등의 무공해 연료로 이용기술이 활발히 연구되고 있다[1, 2].

수소저장합금(hydrogen storage alloys)은 수소와 가역적으로 반응하여 금속수소화물(metal hydride, 이후 MH로 표시) 형태로 비교적 낮은 압력에서 다량의 수소를 안전하게 저장할 수 있어서, 수소저장, 화학 에너지 형태로의 열 저장, 열펌프, 압축기, 전지, 수소정제 및 회수, 수소화 촉매 등으로 다양하게 이용되고 있다[3].

그러나 기존의 MH 제조 방법은 arc-melting법을 이용하고 있어서 실제 공업적으로 이용시 수소의 흡·방출 과정시 수반되는 금속합금의 미분화에 의한 장치설계의 어려움과 완전히 미분화된 MH의 경우도 매우 낮은 표면적을 가져서 이용효율이 낮아진다는 단점이 있다. 이에 반하여 가용성 금속염류를 혼합하여 공침법 등을 이용한 화학적 MH의 합성 방법은 arc-melting 법에 비하여 매우 낮은 온도에서도 제조가 가능하며 제조된 MH의 입자 크기가

훨씬 작으며 세공(pore)이 많아 높은 표면적($0.5\sim 11 \text{ m}^2/\text{g}$)을 갖고 있어 MH의 이용효율을 높일 수 있을 뿐만 아니라 제조공정가를 낮출 수 있다는 장점이 있다[4].

따라서 본 연구에서는 MH중 LaNi_5 와 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 를 다양한 금속염화물을 사용하여 공침법(coprecipitation)으로 제조하였으며, 합성된 MH의 물성을 다양한 분석기기로 측정하여 확인하였다. MH중 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 의 수소흡수시 반응속도를 측정하였다.

2. 실험

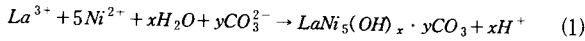
2.1. 시약

MH 합성에 사용된 시약은 La의 경우 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (lanthanum chloride heptahydrate, 98%, Junsei Chemical Co. Ltd.), Ni의 경우 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nickel (II) chloride hexahydrate, 98%, Junsei Chemical Co. Ltd), Al의 경우 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (aluminium chloride, 98%, Junsei Chemical Co. Ltd.)를 사용하였고, 침전제로서는 Na_2CO_3 (sodium carbonate, anhydrous, 99%, Shinyo pure Chemicals)와 CaCl_2 (calcium hydride, 98%, Junsei Chemical Co. Ltd)를 사용하였다. 실험에 사용한 물은 탈염수였다.

2.2. MH 합성

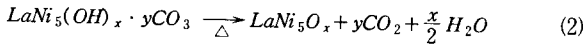
MH의 합성은 공침법을 사용하여 제조하였으며, 제조과정은 크게 1) 시료 합성 및 건조 단계와 2) 수소 분위기 하에서 소결 공정 단계로 구성되어 있다.

LaNi₅은 LaCl₃ · 7H₂O와 NiCl₂ · 6H₂O를 La 이온과 Ni 이온의 몰 비로 1 : 5의 비율로 LaNi_{4.5}Al_{0.5}는 LaCl₃ · 7H₂O, NiCl₂ · 6H₂O, 및 AlCl₃ · 6H₂O를 La 이온, Ni 이온, 및 Al 이온의 몰 비로 1 : 4.5 : 0.5의 비율이 되도록 정량한 후 각각 증류수에 서서히 넣어 완전히 용해시켰다. LaNi₅의 합성을 예로 설명하면 시료 혼합액이 투명한 상태가 될 때까지 녹인 후 침전제로 Na₂CO₃이 용해된 용액을 서서히 첨가하면 다음 화학반응식에 의하여 LaNi₅(OH)_x · yCO₃의 형태의 중간 생성물을 침전시켰다.

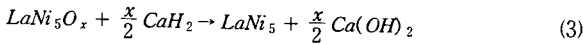


건조 공정으로서 침전물을 증탕에서 가열하여 수분 트랩(moisture trap)을 설치한 라인을 통해 진공을 시키면서 시료를 건조하였다.

건조된 침전물은 600°C에서 900분간 상자로부터 소성하여 다음 화학반응식에서 표시한 것처럼 산화물의 형태로 전환시켰다.



다음으로 이렇게 형성된 산화물에 CaH₂(calcium hydride)를 혼합하여 관형로에서 수소 분위기 하에서 950°C로 10시간 소결시켜 LaNi₅를 합성하였다.



생성물을 수회 증류수로 정제한 후, 시료에 존재하는 Ca를 완전히 제거하기 위하여 0.1M HCl을 이용하여 수회 정제하였고, 진공오븐에서 다시 건조시켜 제조하였다. 합성 공정도는 Fig. 1과 같으며, LaNi_{4.5}Al_{0.5}도 Al원으로 AlCl₃ · 6H₂O를 사용하여 같은 방법으로 제조하였다.

2.3. 속도식 측정

합성된 수소저장합금중 LaNi_{4.5}Al_{0.5}의 수소화반응속도를 초기속도법을 이용하여 연구하였다. 초기속도법은 가역반응이고 반응속도가 빠르며 반응열이 큰 화학반응의 속도데이터 해석에 효과적으로 이용되고 있다[5]. 따라서 초기속도법은 반응열이 크고 반응속도가 빠르며 온도와 압력에 따라 가역적으로 반응이 진행되는 수소저장합금의 수소화 반응 속도식의 결정에 적합한 방법이다.

속도식 측정 실험장치는 스텐강관과 진공과 고압에서 사용되는 밸브(Whitey사 제품)로 제작하였으며 반응기는 열전달이 잘 되도록 동관으로 제작하였다. 실험장치와 실험 방법의 자세한 설명은 문헌에 보고되어 있다[6]. 반응기 내에서 수소흡수에 의한 압력감하는 압력변환기(TMI, GDB-50K)로 측정하였으며 반응온도는 C/A 열전대로 측정하였다.

반응속도를 측정하기 위하여 LaNi_{4.5}Al_{0.5}을 0.5g 반응기에 채우고 활성화시킨 후 Fig. 2에 보인 것처럼 초기속도법으로 속도를 측정하였다. 반응기의 온도를 항온 수조에서 일정하게 유지하고 반응기 입구의 밸브를 잠그고 장치의 압력을 반응기의 불감부피 때문에 생기는 압력감하를 고려하여 P₀로 만들고 반응기 입구의 밸브를 1초정도 잠깐 열었다 잠가서 소량의 수소가 반응기로 주입되어 반응하게 한다. 이때 P₀에서 P₁로 압력이 갑자기 떨어지는 것은 반응계의 부피증가에 기인하는 것으로 실제 수소화 반응은 P₀에서 일어난다. 반응속도는 P₀에서의 0.5초 동안 반응하여 생긴 곡선의 기울기로부터 구하였다. 반응속도 측정시 반응기내의 온도변화는 0.5°C 이하였다. 다시 속도를 측정할 때까지는 밸브를 잠근 채 충분한

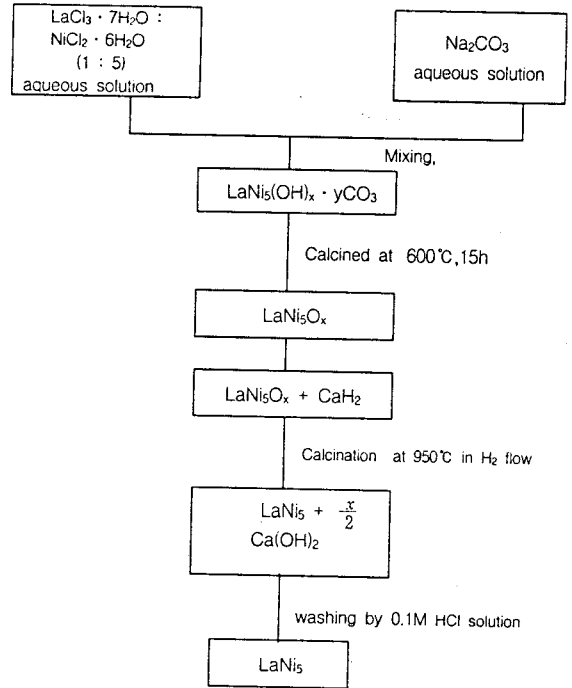


Fig. 1. Synthetic procedure of metal hydrides.

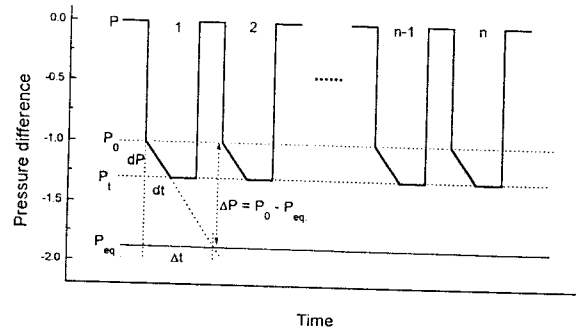


Fig. 2. A typical initial pressure sweep for LaNi_{4.5}Al_{0.5} hydriding reaction.

한 시간을 주어 반응기내의 수소의 압력이 그 온도에서의 평형압력에 도달하고, 반응중 생성된 반응열이 충분히 제거되어 실험온도가 되게 한 후 다시 속도측정 실험을 반복한다. 이 실험을 더 이상의 수소흡수가 없을 때까지 반복한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성된 MH의 물성 분석

(1) 식으로 합성된 LaNi₅(OH)_x · yCO₃의 소성온도를 조사하기 위해 열중량분석기(thermogravimetric analyzer, TGA)를 이용하여 분석하여 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 약 300°C까지 1차 분해가 되고, 약 500°C 이상에서는 분해가 거의 완료되어 LaNi₅O_x가 되는 것으로 생각되어 초기에 합성된 LaNi₅(OH)_x · yCO₃의 소성은 600°C에서 수행하였다.

(3) 식으로 최종 합성된 LaNi₅와 LaNi_{4.5}Al_{0.5}를 X-선회절분석(X-ray diffraction, XRD) 분석하여 arc-melting으로 제조 LaNi₅의 결과와 함께 Fig. 4에 나타내었다. arc-melting으로 제조된 LaNi₅

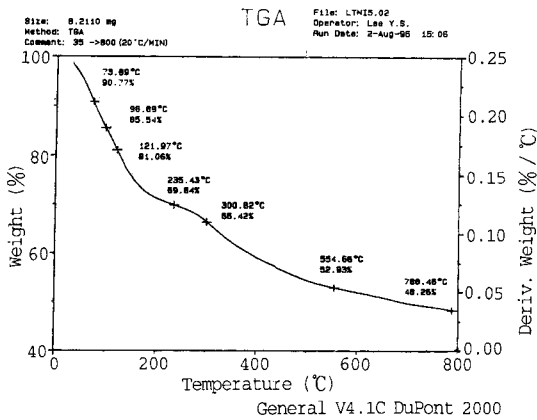


Fig. 3. Thermogravimetric analysis of $\text{LaNi}_5(\text{OH})_x \cdot y\text{CO}_3$.

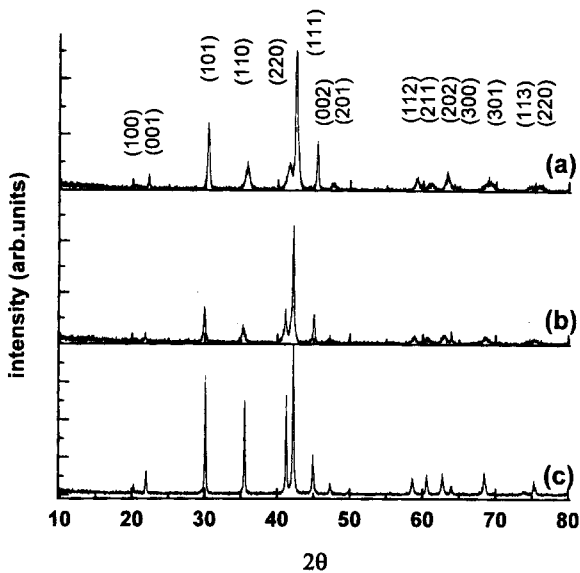


Fig. 4. XRD spectra of (a) LaNi_5 prepared by arc-melting method, (b) LaNi_5 , and (c) $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ prepared by chemically synthesized method.

은 구입하였으며, 본 실험장치에서 충분히 활성화한 후 XRD 분석하였다. Fig. 4(a)는 문헌에 보고된 LaNi_5 의 XRD 스펙트럼과 잘 일치하였다[7, 8]. Fig. 4(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 화학 합성 방법으로 제조된 LaNi_5 는 arc-melting으로 제조된 LaNi_5 의 XRD 스펙트럼과 잘 일치하며, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 의 경우는 LaNi_5 의 XRD 스펙트럼과 큰 차이를 보이지 않았다.

합성된 LaNi_5 시료의 형상을 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 이용하여 분석하여 Fig. 5에 나타내었다. 그림으로부터 $0.5\mu\text{m}$ 크기의 다공성 입자형태의 LaNi_5 이 형성됨을 알 수 있었다.

이렇게 합성된 LaNi_5 와 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 의 화학조성을 EDX(energy dispersive X-ray spectroscopy)로 분석하였고 표면적은 BET법으로 측정하여 Table 1에 나타내었다. 그 결과 합성된 LaNi_5 와 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 의 화학조성은 실험치와 이론치가 잘 일치함을 알 수 있었으며, 표면적은 arc-melting법으로 제조된 MH의 경우($0.2\sim 0.5\text{m}^2/\text{g}$)와 비교하여 LaNi_5 는 $7.2\text{m}^2/\text{g}$ 이고 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 은 $5.4\text{m}^2/\text{g}$ 으로 화학적으로 합성된 MH의 표면적이 훨씬 큼을 알 수 있었다.

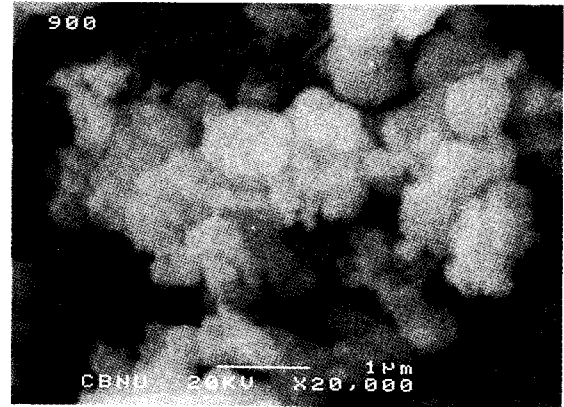


Fig. 5. SEM photograph of chemically synthesized LaNi_5 .

Table 1. Chemical Composition and Surface Area of Chemically Synthesized Hydrogen Storage Alloys

MH	Theoretical weight percent (%)			Experimental weight percent (%)			Surface area (m^2/g)
	La	Ni	Al	La	Ni	Al	
LaNi_5	32.14	67.88	0.00	31.96	68.04	0.0	7.2
$\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$	32.30	61.43	6.27	32.9	60.79	6.31	5.4

화학적으로 합성된 LaNi_5 와 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 은 2회 정도 수소화/탈수소화 반응을 시키면 활성화되었는데 이는 15회 이상의 수소화/탈수소화 반응 후에 활성화가 되는 arc-melting으로 제조된 시료에 비하여 활성화 공정이 매우 빠른 것이다. 이는 화학적으로 합성된 LaNi_5 와 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 이 arc-melting으로 제조된 시료보다도 훨씬 큰 표면적을 갖음에 기인하는 한편[9], 제조된 시료에 함유된 Ca성분을 제거하기 위해 사용된 0.1M HCl에 의하여 세척과정에서 표면에 존재하는 산화물이 에칭되어 제거되어 수소화 반응을 용이하게 해주기 때문으로 생각된다.

3.2. 합성된 MH의 수소저장 특성

수소저장합금의 특성은 그 합금의 수소저장기의 압력-조성-온도(P-C-T)곡선을 측정함으로써 확인할 수 있다. P-C-T 곡선이란 금속합금상의 수소의 흡·방출 특성을 일정 온도에서 평형수소압력과 금속합금내에 저장된 수소의 양간의 관계를 곡선으로 표시된다. arc-melting으로 제조된 시료의 수소흡수 특성과 비교하기 위하여 화학적으로 합성된 LaNi_5 와 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 의 25°C에서의 P-C-T 곡선을 다음과 같이 측정하였다. 먼저 반응기 내에 채워진 MH를 1시간 이상 충분히 진공시켜 흡착된 수소를 완전히 탈착시킨 후 반응기 주입부의 밸브를 잠근다. 반응장치에 수소를 채운 후 밸브를 열어 MH에 수소를 흡착시켜 더 이상의 압력변화가 없을 때까지 기다린 후 압력을 읽고 그 값을 평형수소압력으로 기록하고 이때 흡수된 수소의 양은 반응계의 부피를 알므로 압력강하로부터 몰수로 계산된다. 반응기 위의 밸브를 다시 잠그고 반응계에 수소를 채운 후 밸브를 열어 MH와 반응시키는 방법을 반복하여 더 이상의 수소가 흡수되지 않고 압력이 급격히 상승할 때까지 각 실험에서의 평형 수소압력과 흡수된 수소의 몰수를 측정하여 P-C-T 곡선을 구하였다. 그 결과 Fig. 6에 보인 바와 같이 각 MH에 함유된 수소의 조성은 LaNi_5H_6 와 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{H}_{5.5}$ 임을 알 수 있었으며 이들 값은 기존에 보고된 것과 잘 일치하였다[10].

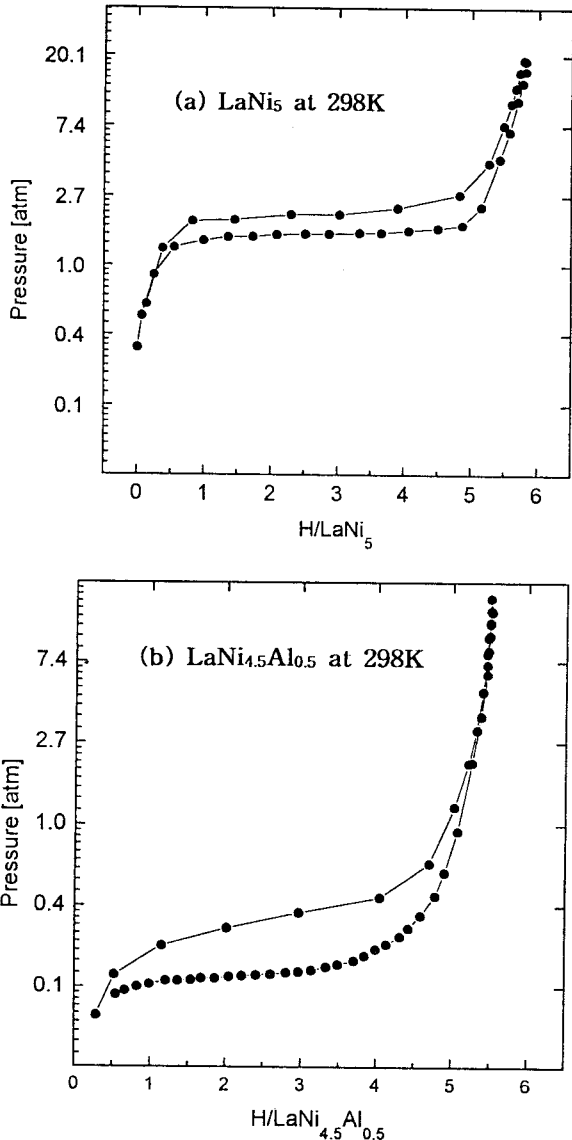


Fig. 6. Pressure-concentration-temperature curves of metal hydrides at 298 K: (a) LaNi₅; (b) LaNi_{4.5}Al_{0.5}.

3.3. LaNi_{4.5}Al_{0.5}의 속도론적 연구

합성된 수소저장합금중 LaNi_{4.5}Al_{0.5}의 수소화 반응속도를 측정하기 위하여 273~343 K의 온도와 P₀-P_{eq} = 0.25~0.66 atm의 압력범위에서 LaNi_{4.5}Al_{0.5}과 수소의 반응의 초기속도를 Fig. 2에 보인 것처럼 측정하였다. 수소흡수반응속도는 Fig. 2의 기울기에서 측정된

$$\frac{dP_{H_2}}{dt} \text{를 이용하여}$$

$$\frac{dn_H}{dt} = \frac{V}{ZRT} \frac{dP_{H_2}}{dt} \quad (4)$$

(4) 식으로부터 계산된다. LaNi_{4.5}Al_{0.5}이 수소와 반응한 분율, X = n_{H,ab}/n_{H,f}로 정의된다. 여기서 n_{H,ab}는 $\frac{dP_{H_2}}{dt}$ 를 구하기 위한 흡수반응속도 측정시까지 LaNi_{4.5}Al_{0.5}에 흡수된 수소의 몰수이며, n_{H,f}는 P-C-T곡선 상에서 나타난 바와 같이 LaNi_{4.5}Al_{0.5}에 흡착될 수 있는 수소의 총 몰수로서 각 온도에서 구한 P-C-T곡선에서부터 얻어진다. (4) 식의 양변을 n_{H,f}로 나누면

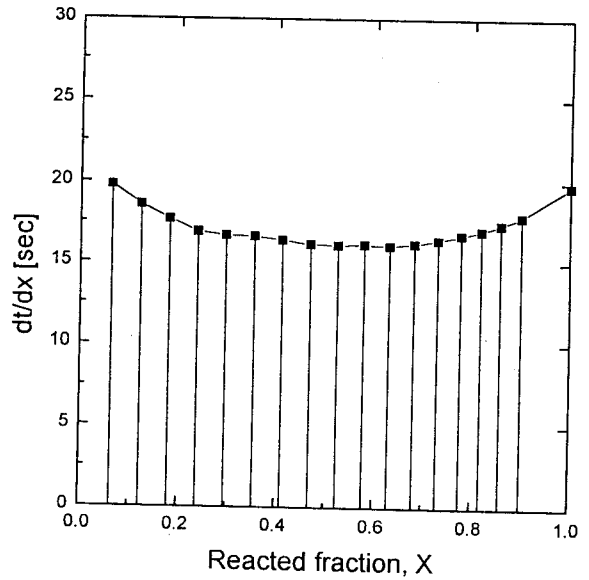


Fig. 7. Graphical derivation of kinetics from initial pressure sweep data for LaNi_{4.5}Al_{0.5} at 323K and P₀-P_{eq} = 0.32 atm.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{V_R}{n_{H,f}RT} \frac{dP}{dt} \quad (5)$$

이 되며, n_{H,ab}는 각 흡수반응속도 측정 시까지 강하한 총 압력강하의 합 ΔP_{H₂}로부터 구한다. 따라서 이때의 반응분율은

$$X = \frac{V_R}{RTn_{H,f}} \Delta P_{H_2} \quad (6)$$

으로부터 구해지며, 따라서 특정 X에 도달할 때까지 걸린 시간은

$$t = \int_0^X \frac{dt}{dX} dX \quad (7)$$

이므로, $\frac{dX}{dt}$ 의 역수인 $\frac{dt}{dX}$ 를 그에 해당하는 X에 대해 도식하여 도식적분항으로서, 반응에 소요된 시간을 계산할 수 있다. 전형적인 $\frac{dt}{dX}$ 대 X의 관계를 323 K, 0.32 atm에서 구하여 Fig. 7에 도식하였다.

앞의 방법으로 LaNi_{4.5}Al_{0.5}를 273 K~343 K의 온도와 P₀-P_{eq} = 0.25~0.66 atm의 압력범위에서 실험하여 측정된 반응분율, X와 반응시간, t와의 관계를 관찰하여 보았다. Fig. 8은 P₀-P_{eq} = 0.32 atm에서 온도에 따른 X와 t의 관계를 나타낸 결과로, 반응분율은 반응시간에 대해 직선적인 관계를 가졌으며, 일정한 압력에서는 반응속도가 온도가 증가함에 따라 증가함을 보였다. Fig. 9에는 일정한 온도 298 K에서 반응압력에 따른 X와 t의 관계를 나타내고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응분율은 반응시간에 대해 직선적인 관계를 가졌으며, 반응온도가 일정한 때는 수소흡수 반응속도가 압력이 증가함에 따라 상승함을 알 수 있었다.

수소저장합금의 수소화반응의 속도론적 해석을 위해 문헌[6]에서 보고한 바와 같이 비반응 수축핵모델(unreacted shrinking core model)을 사용하였다. 본 실험에서 구한 LaNi_{4.5}Al_{0.5}의 수소화반응에서는 반응분율과 반응시간의 관계가 다음과 같이 직선적으로 표시되었다. 이는 주어진 온도와 압력에서 반응속도가 일정함을 의미한다.

$$X = Kt \quad (8)$$

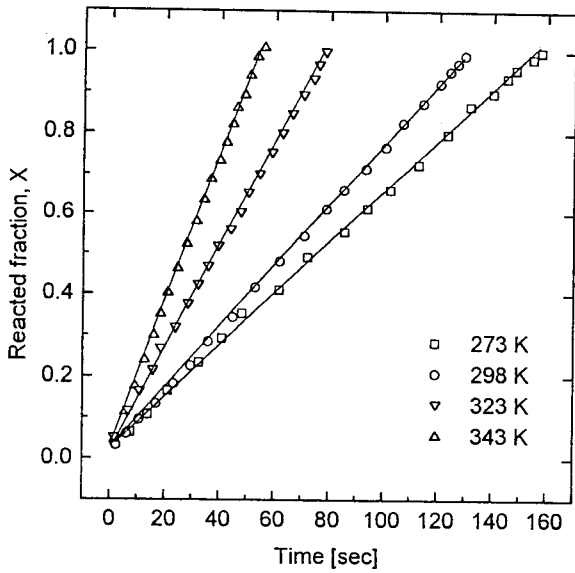


Fig. 8. The reacted fraction vs. time at $P_0 - P_{eq} = 0.32$ atm.

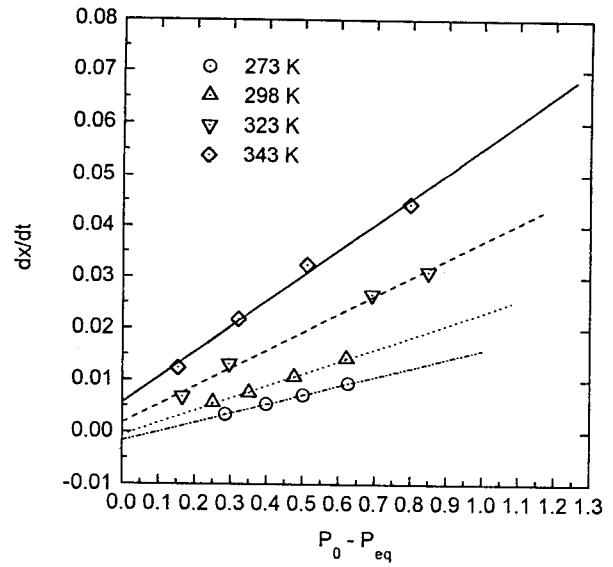


Fig. 10. The dependence of reaction rate on $P_0 - P_{eq}$.

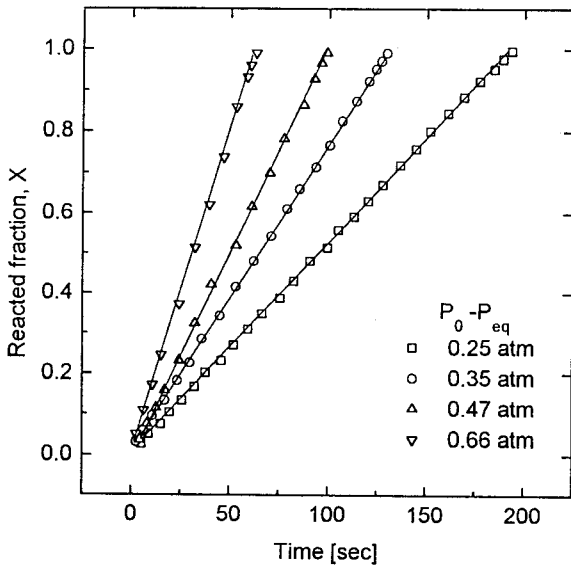


Fig. 9. The reacted fraction vs. time at 298 K.

여기서 K 는 Fig. 8과 9의 기울기로부터 구해지며, 반응온도와 초기 압력에 따라 다른 값을 갖는다. 이는 K 가 온도와 압력의 함수 ($K = k \cdot f(P_0, P_{eq})$)로 표시됨을 의미한다. 이 결과를 비반응 수축핵 모델에 적용할 때 수소분자가 수소저장합금의 표면에 해리흡착하는 단계에서 유도된 속도식과 일치한다[11]. 따라서 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 의 수소화반응의 유효단계는 수소분자가 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 의 표면에서 수소 원자형태로 해리흡착하는 단계임을 알 수 있다. 이 결과는 이미 보고된 LaNi_5 와 CaNi_5 의 수소화반응과 같은 결과를 보이고 있으며 [6, 11], 고온용 수소저장합금의 유효단계와는 다른 결과를 보임을 알 수 있었다[12].

일정한 온도에서 K 가 $P_0 - P_{eq}$ 에 대해 1차함수의 관계를 갖는다고 가정하고, K 의 압력의존성을 보기 위하여 Fig. 9의 기울기 ($\frac{dX}{dt}$)를 $P_0 - P_{eq}$ 에 대해 각 온도에서 도시하여 Fig. 10에 나타내었다. 그 결과 Fig. 10에서 볼 수 있는 바와 같이 273~343 K와

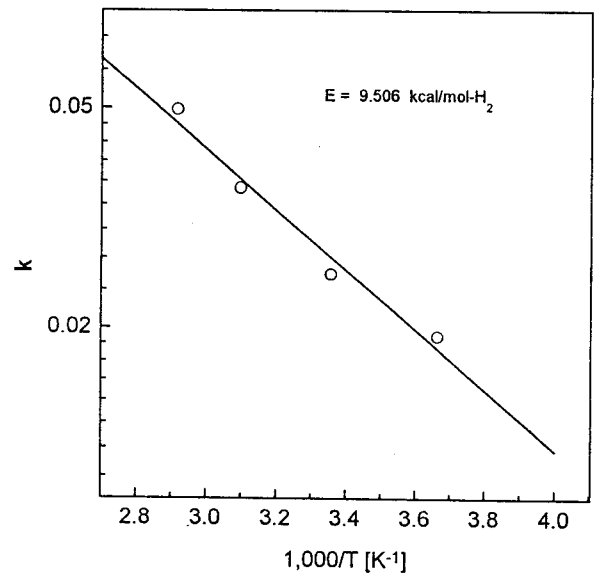


Fig. 11. The Arrhenius plot of hydrogen absorption of $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$.

$P_0 - P_{eq} = 0.25 \sim 0.66$ atm 범위에서 선형적인 관계를 보임을 알 수 있어서 K 의 압력의존성은 $P_0 - P_{eq}$ 의 관계식으로 표시됨을 알 수 있었다.

K 의 온도 의존성을 구하기 위해 k 를 Arrhenius 법칙에 따라 $k = k_0 \exp(-E/RT)$ 로 표시하였다. 각 온도에서 k 값은 Fig. 10의 기울기로부터 구해지며, $\ln k$ 를 $1/T$ 에 대해 Fig. 11에 도시해보면 직선적인 관계를 가짐을 알 수 있다. 이로부터 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 의 수소화 반응의 겉보기 활성화 에너지는 $9.506 \text{ kcal/mol-H}_2$ 이었고 빈도인자는 4.636으로 표시된다. 결국 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 의 수소화 반응속도는 다음으로 표시된다.

$$\frac{dX}{dt} = 4.636(P_0 - P_{eq}) \exp\left(\frac{-9506}{RT}\right)$$

5. 결 론

화학적합성법을 이용하여 LaNi_5 와 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 을 제조하였다. 화학적으로 합성된 시료를 XRD 분석한 결과 LaNi_5 와 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 이 제조된 것을 확인할 수 있었다. 제조된 LaNi_5 의 입자를 SEM으로 관찰한 결과 $0.5\ \mu\text{m}$ 의 크기를 가짐을 볼 수 있었다. 합성된 LaNi_5 와 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 은 2회 정도 수소화/탈수소화 반응을 시키면 활성화 되었으며, 수소와 반응하여 LaNi_5H_6 와 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{H}_{5.5}$ 이 되었다. $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 의 경우 수소화 반응속도론적 연구를 초기속도법으로 수행하였다. 그 결과 비반응 수축핵 모델이 잘 적용되었으며, 수소화반응의 율속단계는 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 의 표면에서 수소분자의 해리화학 흡착임을 알 수 있었다. $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 의 수소화반응 활성화에너지는 $9.506\ \text{kcal/mol-H}_2$ 이고 빈도인자는 4.636 이었으며, 반응속도식은 $273\sim 343\ \text{K}$ 와 $P_0 - P_{eq} = 0.25\sim 0.66\ \text{atm}$ 의 범위에서 아래와 같이 표시되었다.

$$\frac{dX}{dt} = 4.636(P_0 - P_{eq}) \exp\left(\frac{-9506}{RT}\right)$$

감 사

본 연구는 '95년도 학술진흥재단 학술연구조성비(과제번호 : 01-E-0258) 에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. J. Pangborn, M. Scott, and J. Sharer, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2**, 431(1977).
2. C. J. Huang, K. K. Tang, J. H. Kelly, and B. J. Berger, *Int. J. Hydrogen Energy*, **4**, 287(1979).
3. Y. Osumi, *Chem. Econ. and Eng. Rev.*, **16**, 12(1984).
4. W. Genshi, W. Xianglong, S. Deying, and S. Panwen, *Int. J. Hydrogen Energy*, **14**, 45(1989).
5. H. S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed., Chap. 5, Prentice-Hall Int., Inc.(1992).
6. K. S. Nahm, W. Y. Kim, S. P. Hong and W. Y. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy*, **17**, 333(1992).
7. K. S. Nahm, Ph. D. Dissertation, Seoul National Univ., Seoul, Korea(1986).
8. G. Bronoel, J. Sarradin, A. Percheron-Guegan, J. C. Achard, and L. Schlapbach, *Int. J. Hydrogen Energy*, **1**, 251(1976).
9. W. Genshi, Z. Daxin, S. Deying, W. Xianglong, and S. Panwen, *Proc. Int. Conf. on Rare Earth Development and Applications*, **2**, 1063(1985).
10. A. Percheron-Guegan, J. C. Achard, J. Sarradin, and G. Bronoel, *Proc. Int. Sym. on Hydrides for Energy Storage*, **1**, 485(1978).
11. K. S. Nahm, W. B. Jung and W. Y. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy*, **15**, 635(1990).
12. W. B. Jung, K. S. Nahm and W. Y. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy*, **15**, 641(1990).