

## 기계적 합금화법으로 제조된 $MgH_x-Fe_2O_3$ 복합재료의 수소화 특성 평가

석 송\*, 조경원\*, 홍태환\*

\*충주대학교 신소재공학과/친환경 에너지 변환·저장소재 및 부품개발 연구센터

## The Evaluation of Hydrogenation Properties on $MgH_x-Fe_2O_3$ Composite by Mechanical Alloying

SONG SEOK\*, KYOUNG-WON CHO\*, TAE-WHAN HONG\*<sup>†</sup>

\*Department of Materials Science and Engineering/Research Center for Sustainable ECo-Devices and Materials(ReSEM), Chungju National University, Geomdan-ri, Iryu-myeon, Chungju, Chungbuk, 380-702, Korea

### ABSTRACT

Hydrogen has a high potential to be a renewable substitute for fossil fuels, because of its high gravimetric energy density and environment friendliness. In particular, Magnesium have attracted much interest since their hydrogen capacity exceeds that of known metal hydrides. One of the approaches to improve the kinetic is addition of metal oxide. In this paper, the effect of  $Fe_2O_3$  concentration on the kinetics of Mg hydrogen absorption reaction was investigated.  $MgH_x-Fe_2O_3$  composites have been synthesized by hydrogen induced mechanical alloying. The powder synthesized was characterized by XRD, SEM and simultaneous TG, DSC analysis. The hydrogenation behaviors were evaluated by using a sievert's type automatic PCT apparatus. Absorption and desorption kinetics of Mg catalyzed with 5,10 mass%  $Fe_2O_3$  are determined at 423, 473, 523, 573, 623K.

**KEY WORDS** : hydrogen storage materials(수소저장재료), metal hydride(금속수소화물), iron oxide(철산화물), mechanical alloying(기계적 합금화), kinetic(반응속도)

### 1. 서 론

청정에너지원인 수소는 현재 수송 수단의 주 에너지원인 석유를 대체할 만한 이상적인 에너지원이다. 현재 미국, 일본, 유럽 등의 선진국에서는 무

배출 에너지원으로서 수소에너지에 대한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다. 그러나 수소에너지는 가격효율성과 안정성을 방해하는 문제들이 있다. 그 중 수소 저장이 핵심 문제이다. 가스나 액체의 수소저장은 저장의 위험성으로 자동차나 주택용으로 사용하기에는 적합하지 않다. 모든 수소 저장 재료 중에 금속 수소화물은 부피당 가장 높은 저

<sup>†</sup>Corresponding author : twhong@chungju.ac.kr

장량을 갖는다. 그러나 보다 효율적인 적용을 위해서는 상용화를 저해하고 있는 최대 단점인 중량 문제를 해결해야 하며 비교적 까다로운 제조공정을 최적화해야 하고 높은 수소화/탈수소화 반응온도, 느린 반응속도, 초기 활성화처리의 어려움 등을 개선해야 한다<sup>1)</sup>.

특히 Mg기 수소화물은 높은 저장량을 갖고 저가이며 경량으로 수소 저장합금으로써 가장 적합한 재료이다. 그러나 고온과 고압에서 수소화·탈수소화가 이루어진다는 문제점이 있다. 이런 문제를 해결하기 위해 천이원소(Ti, Fe, Co, Ni, Ce)<sup>1-6)</sup>, 금속산화물<sup>7)</sup>, 및 금속간화합물<sup>8)</sup>의 첨가는 수소화/탈수소화 과정을 용이하게 한다는 보고가 있다. MgH<sub>2</sub>에 Nb, V, Fe와 같은 많은 천이 금속의 첨가는 수소화가 진행되는 동안 수소의 흡·탈착 온도를 낮춰준다. 천이 금속과 유사한 금속 산화물 또한 매우 효과적인 촉매효과를 보여준다고 보고되었다<sup>9,10)</sup>. 그러나 발견된 촉매효과와 정확한 메커니즘은 없고 여전히 논쟁의 여지가 남아 있다.

따라서 본 연구에서는 다양한 선행연구를 참고하여 효과적인 촉매효과를 갖는 천이 금속 산화물(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 첨가하고 기계적 합금화(mechanical alloying, MA)법 중에 하나이며 반응성 분위기 조절이 용이한 유성형 볼밀법(planetary ball milling)을 사용하여 효과적인 합금을 제조한 후 활성화처리를 포함하는 수소화 특성을 개선해 보고자 하였다.

## 2. 실험방법

Mg(3N) ingot상태를 drilling machine을 이용하여 chip으로 만든 후, 유성형 볼밀법(planetary ball milling, FRITSCH사, pulverisette 5)을 이용하여 2.0MPa 수소 분위기에서 48시간 합금화하였다. 강구와 시료와의 무게 비는 40 : 1로 하였고, 합성된 MgHx에 각각 5, 10 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 함께 다시 24시간 합금화하였다. 이때 강구와 시료의 무게 비는 30 : 1로 하였고, 회전속도는 200 rpm이었으며 2.0 MPa 수소압을 가하였다. 모든 작업은 아르곤 분

위기의 글로브 박스에서 수행하였다.

Rigaku사(RINT-2000)의 X선 회절분석기(x-ray diffractometer, XRD)를 이용하여 결정구조를 분석하였다. Target은 CuKα를 사용하였고 주사속도는 3 deg/min, 주사각도는 20~80°C로 하였다. 또한, 전계방사형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)을 이용하여 합금화된 시료의 표면형상과 입자크기를 관찰하고 EDS로 성분분석도 실시하였다.

TG/DSC(thermogravimetric/differential scanning calorimetry, NETZSCH STA 409 PC) 분석을 통해 탈수소화 개시 온도와 상변화 온도 및 활성화 에너지 값을 알 수 있었다. 이때, 온도범위는 상온에서부터 875 K까지로 하였고, 40 ml/min의 Ar을 흘려주면서, 10 K/min으로 승온하면서 측정하였다.

수소화 특성 평가로는 sievert's형으로 자동화 PCT(pressure-composition-temperature)장치를 사용하여 자동부피측정법에 의한 수소 흡착반응속도를 평가하였다. 이때 온도범위는 423, 473, 523, 573, 623 K로 하였고, 각각 1.0 MPa의 일정한 수

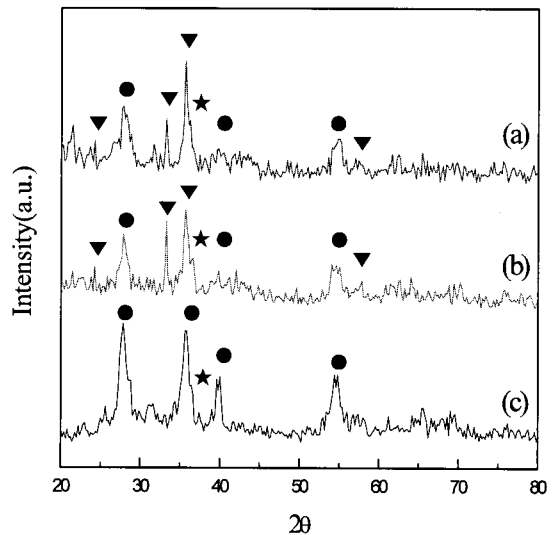


Fig. 1 XRD patterns of (a) MgH<sub>x</sub>-5 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) MgH<sub>x</sub>-10 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) MgH<sub>x</sub> (★:Mg, ●:MgH<sub>2</sub>, ▼:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

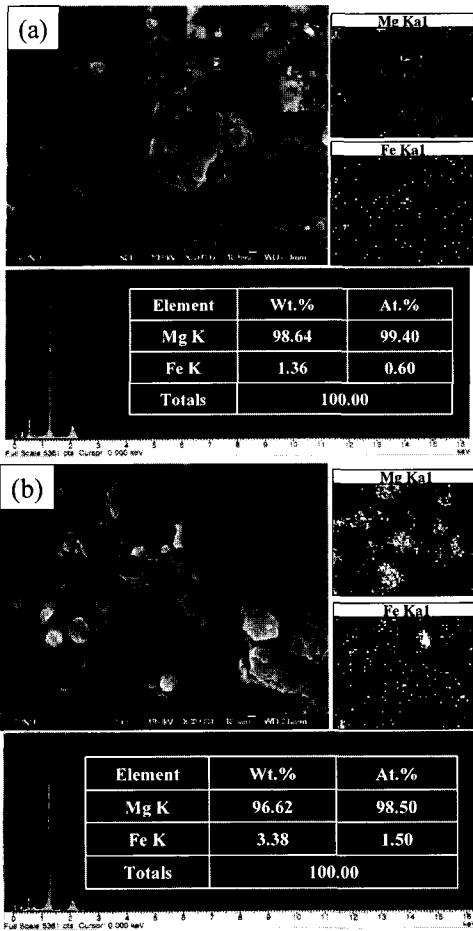


Fig. 2 SEM and EDS image mapping of (a) MgH<sub>x</sub>-5 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) MgH<sub>x</sub>-10mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

소압을 가하여 1시간 동안 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 48시간 합금화한 MgH<sub>x</sub>와 MgH<sub>x</sub>-5, 10 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 XRD 결과이다. Fig. 1 (a), (b) 피크 모두 뚜렷하게 철산화물과 마그네슘 수소화물을 나타냈다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgH<sub>2</sub>, Mg 피크를 JCPDS 카드를 통해 확인하였다. 이 결과로, 목적 시료에 맞는 적절한 MgH<sub>x</sub> 복합재료가 만들어진 것으로 판단되었다.

Fig. 2는 MgH<sub>x</sub>-5, 10 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합재료

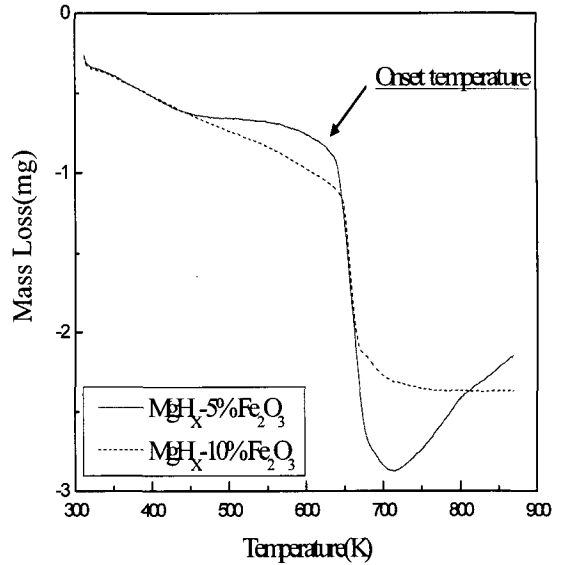


Fig. 3 TGA curves of MgH<sub>x</sub>-5mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgH<sub>x</sub>-10mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

의 표면형상과 EDS를 통해 image mapping을 실시한 결과이다. Mg가 주된 기지상으로 분포하고 있고, 그 위에 Fe가 균일하게 분포하는 것을 관찰

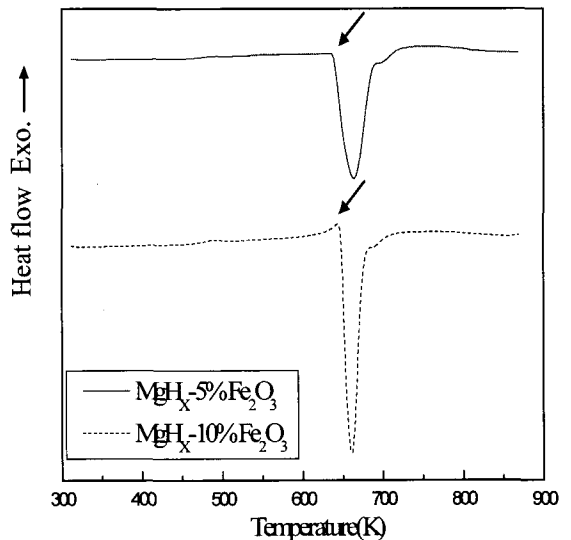


Fig. 4 DSC curves of MgH<sub>x</sub>-5 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgH<sub>x</sub>-10 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

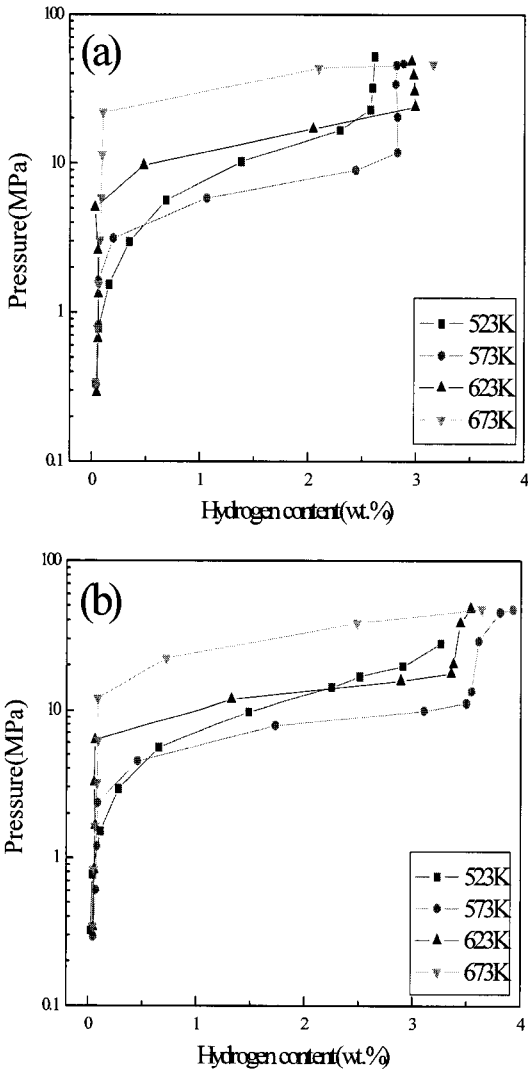


Fig. 5 Hydriding of (a)MgH<sub>x</sub>-5 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b)MgH<sub>x</sub>-10 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

할 수 있었다. MgH<sub>x</sub>-5, 10 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 입자 크기는 0.1~2.0 μm 사이에 분포하고 있는 것으로 나타났다. 입자 크기가 작아질수록 수소의 확산 길이 짧아지고, 반응하는 표면적은 커지기 때문에 수소의 흡착과 탈착에 용이하다고 보고되었다<sup>11)</sup>. 그러므로 입자크기의 미세화는 수소화 특성평가에 중요한 요인이라고 판단된다.

Fig. 3은 MgH<sub>x</sub>-5 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgH<sub>x</sub>-10 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 TGA분석 결과이다. 이를 통해

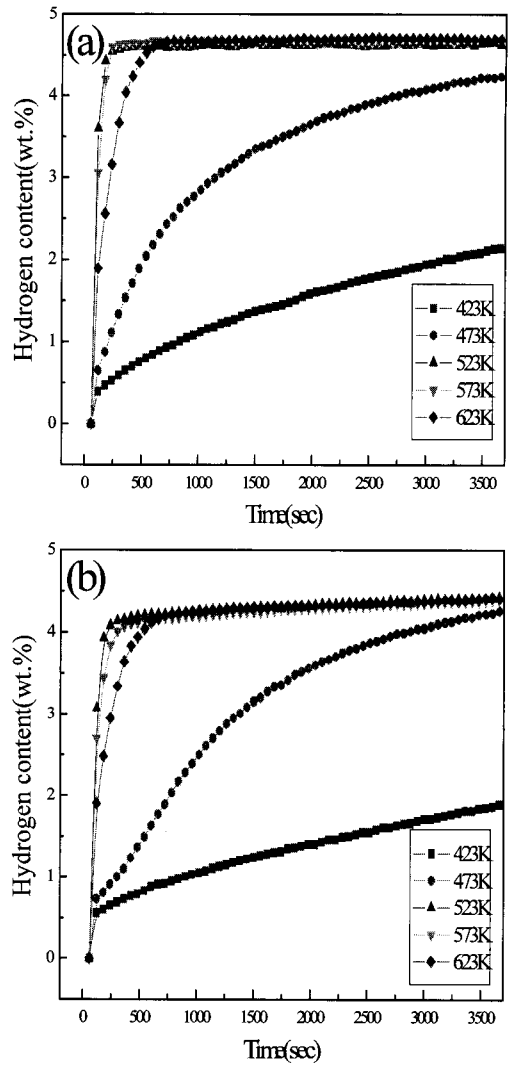


Fig. 6 Hydrogen absorption kinetic of (a)MgH<sub>x</sub>-5 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b)MgH<sub>x</sub>-10 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

탈수소화 반응 온도 650 K를 결정할 수 있었다. 또한, MgH<sub>x</sub>-5 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 2.9 mg, MgH<sub>x</sub>-10 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 2.5 mg의 질량감소를 보임으로서 탈수소화 양을 예상할 수 있었다. 또한, 이 곡선의 onset temperature에서 질량변화가 시작된 후부터 종료되기까지 시간을 계산한 결과, 300초 이내에 반응하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 MgH<sub>x</sub>-5, 10 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 DSC분석 결과이다. 초기 흡열반응 온도는 각각 639 K,

649 K로 나타났다. 또한 흡열곡선의 면적을 계산하여 얻어진 엔탈피 값( $\Delta H$ )값은 MgHx-5 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 -3606 J/g, MgHx-10 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 -3010 J/g로 나타났다. 5 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 엔탈피 값이 10 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보다 더 낮게 나타난 것으로 볼 때, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 더 많이 첨가될 경우 엔탈피 값이 핵생성 장벽을 감소시켜 활성화 에너지를 낮춰주는 역할을 하는 것을 알 수 있었다. 활성화 에너지를 낮추는 것은 반응을 좀 더 쉽게 일어나도록 촉진시키는 것이므로, 엔탈피 값이 낮아질수록 수소화 반응속도가 빠르게 진행될 것이라고 판단된다.

Fig. 5 (a)와 Fig. 5 (b)는 각각 MgHx-5, 10 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합재료를 523 K, 573 K, 623 K, 673 K에서 수소화 특성 평가한 결과이다. 10 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우, 5 mass%를 첨가했을 때보다 더 높은 수소저장량을 나타냈고, Plateau가 나타남으로써  $\alpha$ -고용체상에서  $\beta$ -수소화물상으로의 전이가 활발히 이루어짐을 알 수 있었다. 또한, MgHx-10 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합재료의 573 K에서 최대 수소저장량이 3.95 wt.%로 측정되었다. 그러나 623 K, 673 K에서는 열화현상으로 인하여 저장량이 감소한 것으로 판단되었다.

Fig. 6 (a)와 Fig. 6 (b)는 MgHx-5, 10 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합재료의 수소 흡착 반응속도를 각각의 온도별(423 K, 473 K, 523 K, 573 K, 623 K)로 나타낸 곡선이다. 수소압은 1.0 MPa로 일정하게 한 후, 1시간 동안 시간에 따른 수소 흡착의 변화를 알아보았다. 이 곡선에서 5 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가했을 경우, 최대 수소 저장량이 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이는 TGA분석결과에서 5 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 질량감소가 더 높게 나타나는 것과 일치하는 것을 알 수 있었다. 373 K, 423 K에서는 1시간 이상 지속적인 흡착을 하며 최대수소저장량에 도달할 것으로 예상된다. 523 K, 573 K에서는 250 초 이내에 최대수소저장량에 도달하였고, MgHx-5, 10 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 각각 4.65 wt%, 4.2 wt.%의 수소저장량을 나타내었다. 그러나 573 K 이상에서는 시료의 열화현상으로 인하여 반응속도가 느려지

고, 673 K에서 600초가 될 때, 최대수소저장량에 도달하는 것으로 나타났다.

## 4. 결 론

- 1) TGA 측정결과 MgHx-5, 10 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합재료 모두 탈수소화 개시온도가 650 K로 나타났다. 그러나 질량 감소가 각각 2.9 mg, 2.5 mg으로 확인된 것으로 보아, 저장량 측면에서 볼 때 5 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 수소흡착량이 더 많이 나타났다.
- 2) PCT 특성평가 결과, 523 K를 제외한 모든 온도에서 Plateau영역이 나타났고, 10 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 573 K에서 최대수소저장량이 3.95 wt.%로 나타난 것을 알 수 있었다. 한편, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 엔탈피 값이 감소함으로써 MgHx-5 mass% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합재료의 수소화 반응특성의 향상되었음을 확인할 수 있었다.

## 후 기

본 연구는 산업자원부 산하 에너지관리공단의 신재생에너지 센터의 지원으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- 1) G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, Scripta Mater. Vol. 49, 2003, pp. 213-217.
- 2) A.R. Yavari, A. LeMoulec, F.R. de Castro, S. Deledda, O. Friedrichs, W.J. Botta, G. Vaughan, T. Klassen, A. Fernandez, A. Kvik, Scripta Mater. Vol. 52, 2005, pp. 719-724.
- 3) J.-L. Bobet, F.J. Castro, B. Chevalier, Scripta Mater. Vol. 52, 2005, pp. 33-37.
- 4) J.-L. Bobet, B. Chevalier, M.Y. Song, B. Darriet, J. Alloys Compd. Vol. 356-357, 2003, pp. 570-574.
- 5) M.Y. Song, I.H. Kwon, J.-S. Bae, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 30, 2005, pp. 1107-1111.

- 6) J.F. Pelletier, J. Huot, M. Sutton, R. Schulz, A.R. Sandy, L.B. Lurio, S.G.J. Mochrie, Phys. Rev. B, Vol. 63, 2001, p. 052103.
- 7) C.X. Shang, M. Bououdina, Y. Song, Z.X. Guo, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 29, 2004, pp. 73-80.
- 8) W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, J. Alloys Compd., Vol. 315, 2001, pp. 237-242.
- 9) G. Laing, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, J. Alloys Compd., Vol. 291, 1999, pp. 295-299.
- 10) G. Laing, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, J. Alloys Compd., Vol. 292, 1999, pp. 247-252.
- 11) Z.G. Huang, Z.P. Guo, A. Calka, D. Wexler, C. Lukey, H.K. Liu, J. Alloys Compd., Vol. 422, 2006, pp. 299-304.