

수소 가압형 기계적 합금화법에 의한 $MgH_x-V_2O_5$ 복합재료의 수소화 특성

정미원*, 박지희*, 조경원**, 김경일***, 최재하**, 김상현****, 홍태환***†

*성신여자대학교 생명과학·화학부, **충북대학교 신소재공학과,
충주대학교 신소재공학과 / 친환경에너지 부품 연구센터, *한밭대학교 응용화학생명공학부

Hydrogenation Properties of $MgH_x-V_2O_5$ Composites by Hydrogen Induced Mechanical Alloying

MIEWON JUNG*, JIHEE PARK*, KYOUNGWON CHO**, KYEONGIL KIM***,
JAEHA CHOI**, SANGHERN KIM****, TAEWHAN HONG***†

*School of Biological Sciences and Chemistry, Sungshin Women's Univ., Seoul, 136-742, Korea

**Dept. of Advanced Materials Engineering, Chungbuk National Univ.,
Cheongju, Chungbuk, 361-763, Korea

***Dept. of Materials Science and Engineering/Research Center for Sustainable Eco-Devices and
Materials(ReSEM), Chungju National Univ., Daehak-ro 72, Chungju, Chungbuk, 380-702, Korea

****Division of Applied Chemistry & Biotechnology, Hanbat National Univ., San 16-1,
Duckkmyoung-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon, 305-719, Korea

ABSTRACT

Mg and Ma-based alloys are promising hydrogen storage materials for renewable clean energy applications. It has high hydrogen storage capacity (7.6wt.%), lightweight and low economical materials. However, commercial applications of the Mg hydride are currently hindered by its high operating temperature, and very slow reaction kinetics. In this work, we are aimed at studying the hydrogenation properties of the $MgH_x-V_2O_5$ composite prepared by hydrogen induced mechanical alloying. The absorption capacity of the sample is found to be about 4.7wt.% at 623K under 3 MPa H_2 pressure. The absorption characteristics observed have been compared with prepared MgH_x .

KEY WORDS : Hydrogen storage materials(수소저장재료), Hydrogenation properties(수소화 특성), Mechanical alloying(기계적 합금화법), Kinetics(반응속도), $MgH_x-V_2O_5$

1. 서 론

청정에너지원인 수소는 현재 수송 수단의 주 에

너지원인 화석연료를 대체할 만한 이상적인 에너지 원이다. 현재 미국, 일본, 유럽 등의 선진국에서는 무 배출 에너지원으로서 수소에너지에 대하여 수소의 제조, 저장, 이용 등의 분야에 걸쳐서 연구개발을 활발하게 진행하고 있다. 그러나 수소에너지는

†Corresponding author : twhong@cjnu.ac.kr

[접수일 : 2009.7.30 수정일 : 2009.12.3 게재확정일 : 2010.2.16]

가격효율성과 안정성을 방해하는 문제들이 있다. 수소는 상온에서 기체 상태이므로 저장하거나 운반하기가 난해하기 때문에 수소를 안전하고 보다 효율적으로 저장하는 기술이 요구된다. 이에 대한 방안으로 금속수소화물을 이용한 수소저장법이 적극 제안되고 있다¹⁾.

특히 Mg 및 Mg합금의 경우, 7.6wt.%로 비교적 높은 수소저장량을 가지며 자원이 풍부하여 저가이고 경량금속으로 수소저장합금으로써 유망한 재료이다. 그러나 수소화 반응온도가 높고 반응속도가 느려 고온과 고압에서 수소화·탈수소화가 이루어진다는 문제점이 있다.

이러한 문제를 해결하기 위해 천이원소(Ti, Fe, Co, Ni, Ce)¹⁻⁶⁾, 금속산화물⁷⁾, 및 금속간화합물⁸⁾을 첨가하여 수소화/탈수소화 과정을 용이하게 하는 연구가 많이 보고되었다. MgH_2 에 Nb, V, Fe와 같은 천이 금속의 첨가는 수소화가 진행되는 동안 수소의 흡·탈착 온도를 낮추준다. 천이 금속과 유사한 금속 산화물 또한 매우 효과적인 촉매효과를 보여준다고 보고되었다^{9,10)}.

본 연구에서는 효과적인 촉매효과를 갖는 천이 금속 산화물(V_2O_5)을 첨가하여 반응성 분위기 조절이 용이한 기계적 합금화(mechanical alloying, MA)법을 사용하여 효과적인 합금을 제조한 후 수소화 반응온도를 낮추고 반응속도를 개선하고자 하였다.

2. 실험 방법

Mg(3N) Ingot을 drilling M/C을 이용하여 chip으로 만든 후, 유성형 볼밀법(planetary ball milling, FRITSCH사, pulverisette 5)을 이용하여 2MPa 수소 분위기에서 48시간 파쇄하였다. 합성된 MgH_x 분말에 촉매제인 V_2O_5 를 각각 5wt.%, 10wt.%로 볼과 함께 장입한 후 2MPa 수소 분위기에서 24시간 합금화하였다. 이렇게 얻어진 복합재료는 파장이 1.5406 Å인 Cu K α X선을 이용하여 결정구조 분석하였다. 또한, SEM과 EDX분석을 이용하여 합금화된 시료의 표면형상, 입자크기 측정하였다.

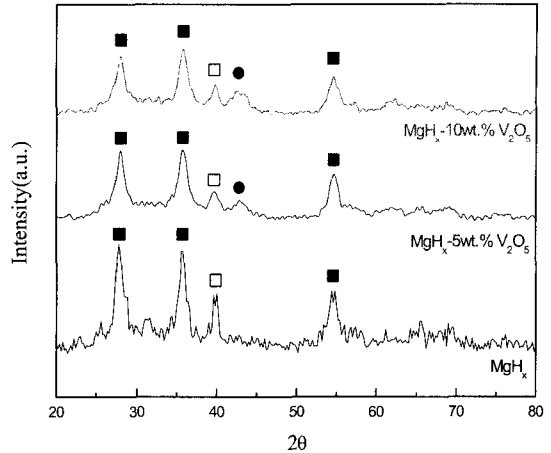


Fig. 1 XRD patterns of MgH_x and $MgH_x-V_2O_5$ composites. (■; MgH_2 , □; Mg, ●; V_2O_5)

TG/DSC(thermogravimetric/differential scanning calorimetry)분석을 통해 탈수소화 개시온도와 상변화 온도 및 활성화 에너지 값을 분석하였다. 수소 확산에 많은 영향을 주는 입자 비표면적은 BET장비를 이용하여 측정하였다.

수소화 특성 평가로는 Sievert's형 자동화 PCT (pressure-composition-temperature)장치를 사용하여 자동부피측정법에 의한 수소 흡착반응속도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 MgH_x 와 $MgH_x-V_2O_5$ 복합재료의 XRD 분석결과를 나타낸다. 그림에 나타난 바와 같이 MgH_x peak들에 비해 $MgH_x-V_2O_5$ 복합재료의 peak들은 X선 회절강도가 감소하고 주 peak들의 폭이 넓어진 것을 알 수 있다. 수소분위기에서 기계적합금화를 실시한 결과 주 수소저장 화합물인 MgH_2 상을 얻을 수 있었다. 수소 가압형 기계적 합금화법으로 합성한 분말은 milling효과에 의해 입자크기가 감소하고 peak들의 강도가 줄어들어 전형적인 나노/비정질 peak의 형태를 보여준다. Milling시간이 더욱 길어질 경우, 입자크기가 더욱이 감소하여 비표면적이 증가한다. 이로 인해 수소 확산

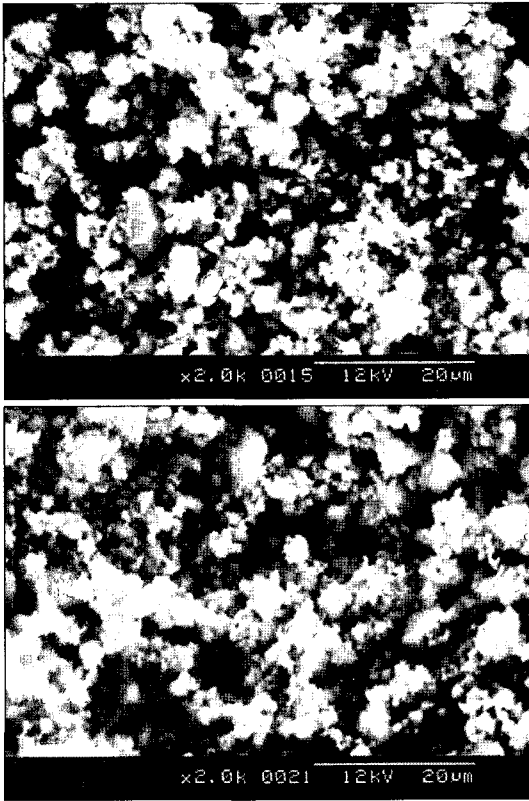


Fig. 2 SEM morphology of MgH_x -5wt.% V_2O_5 and MgH_x -10wt.% V_2O_5 composites.

거리가 짧아져 수소화 반응속도가 증가될 것으로 사료된다¹¹⁾.

Fig. 2는 SEM표면 형상으로 기계적 합금화법에 의한 milling효과로 입자크기가 감소한 것을 알 수가 있다. 따라서 milling시간을 적절하게 조절하면 수소화 반응속도에 개선에 긍정적인 영향을 보일 것이라 판단된다. 그러나 입자크기가 너무 감소하면 나노/비정질상이 증가하여 수소 저장특성

Table 1 Results of EDX on (a) MgH_x -5wt.% V_2O_5 and (b) MgH_x -10wt.% V_2O_5 composites

	element	weight%	Atomic%
a	Mg $K\alpha$	96.02	98.06
	V $K\alpha$	3.98	1.94
b	Mg $K\alpha$	94.12	97.12
	V $K\alpha$	5.86	2.88

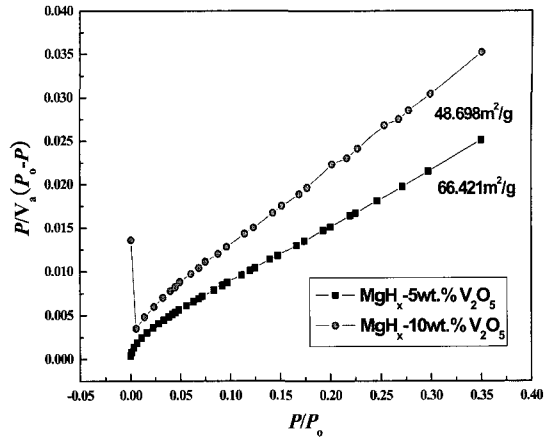


Fig. 3 Results of BET on MgH_x -5wt.% V_2O_5 and MgH_x -10wt.% V_2O_5 composites.

이 오히려 감소하기 때문에 적절한 공정시간이 필요하다. 또한 Table 1에서 제시된 EDX분석결과 목적하는 시료와 비슷한 분율을 보이는 것을 확인하였다.

Milling에 의한 입자크기 감소는 비표면적의 변화로 나타난다. MgH_x -5wt.% V_2O_5 의 비표면적은 66.421 m^2/g 으로 측정되었고 MgH_x -10wt.% V_2O_5 는 48.698 m^2/g 으로 측정되었다. 따라서 5wt.% V_2O_5 를 첨가한 경우가 10wt.% V_2O_5 를 첨가한 복합재료보다 수소화 반응속도가 우수할 것으로 판단된다.

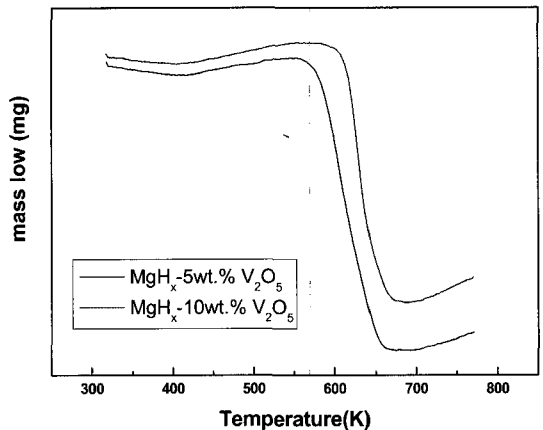


Fig. 4 The TG curves of MgH_x -5wt.% V_2O_5 and MgH_x -10wt.% V_2O_5 composites.

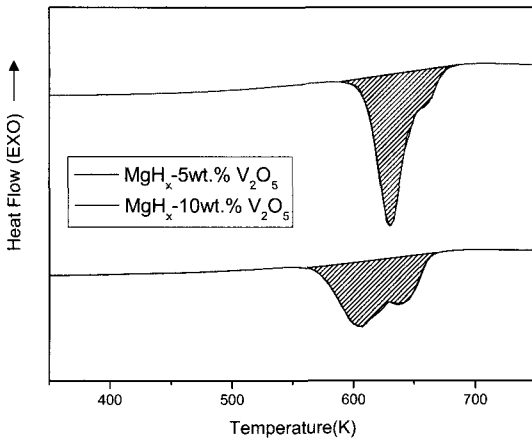


Fig. 5 The DSC curves of $MgH_x-5wt.\%V_2O_5$ and $MgH_x-10wt.\%V_2O_5$ composites.

Fig. 4와 Fig. 5는 열분석 곡선을 나타낸 것이다. TG 분석결과 $MgH_x-5wt.\%V_2O_5$ 의 탈수소화 반응 개시 온도가 약 560K로 나타났다. $MgH_x-10wt.\%V_2O_5$ 는 약 600K로 측정되었고 질량감소도 $MgH_x-5wt.\%V_2O_5$ 복합재료가 더 컸다. 이러한 질량감소 변화를 통해 탈수소화양을 짐작 할 수 있다.

DSC분석결과와 반응개시온도는 TG 분석결과와 비슷하게 나타났고 반응엔탈피 값인 ΔH 는 $MgH_x-5wt.\%V_2O_5$ 복합재료가 $-2507J/g$ 이고 $MgH_x-10wt.\%V_2O_5$ 복합재료는 $-2,977J/g$ 으로 계산되었다. 이러한 열분석 결과, $MgH_x-5wt.\%V_2O_5$ 복합재료가 $MgH_x-10wt.\%V_2O_5$ 복합재료보다 수소화 반응속도 측면에서 더 좋은 재료라고 볼 수 있다. 또한 천이금속산화물인 V_2O_5 의 첨가량을 조절하면 탈수소화 반응온도와 반응엔탈피 값을 낮추고 탈수소화양도 조절할 수 있을 것이라고 판단된다.

Fig. 6은 $MgH_x-V_2O_5$ 복합재료의 수소화 반응속도 측정 결과이다. 천이금속산화물이 V_2O_5 를 첨가하지 않을 경우¹²⁾ 각각의 온도영역에서의 기울기가 완만히 나타나는 반면 $MgH_x-V_2O_5$ 복합재료의 경우는 V_2O_5 의 첨가로 기울기가 증가하여 반응속도가 개선되었다는 것을 확인 할 수 있다. 수소저장체인 MgH_x 의 함량이 줄어든 $MgH_x-5wt.\%V_2O_5$ 복합재료의 경우 $MgH_x-10wt.\%V_2O_5$ 복합재료에 비해

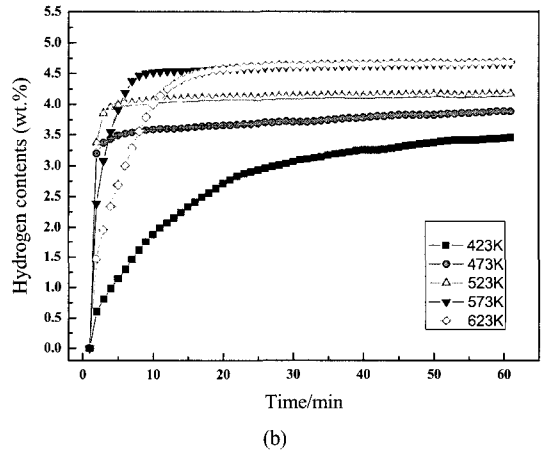
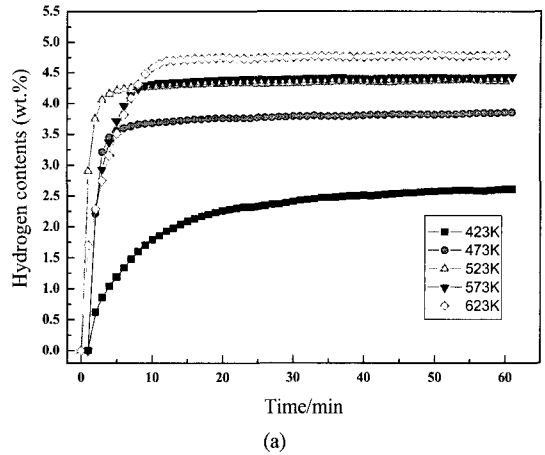


Fig. 6 The results of Kinetic profiles on $MgH_x-5wt.\%V_2O_5$ (a) and $MgH_x-10wt.\%V_2O_5$ (b) composites.

수소저장능력이 다소 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이를 통해 천이금속 산화물인 V_2O_5 가 수소화 반응속도를 개선시켜 주는 역할을 수행하였고 수소저장량과는 무관한 촉매제 역할을 하였다고 판단된다. 또한 비교적 낮은 온도인 423K와 473K에서는 V_2O_5 함량이 많은 $MgH_x-10wt.\%V_2O_5$ 복합재료의 반응속도가 개선된다. 이로 인해 수소저장측면에서 $MgH_x-5wt.\%V_2O_5$ 복합재료 보다 높게 측정되었다. 그러나 고온 영역인 523K, 573K 및 623K에서는 $MgH_x-5wt.\%V_2O_5$ 가 수소화 반응속도와 수소 저장량 모두 우수하게 나타났다. 이는 423K와 473K에 비해 비교적 고온인 523K, 573K, 623K에서는 수소의 확산이 용이

해져 속도가 빨라져 고온영역에서 복합재료의 수소화 반응속도가 개선되었다고 판단된다. 최대 수소저장량은 623K에서 MgH_x -5wt.% V_2O_5 가 약 4.7wt.%로 나타났다. 그러나 수소화 반응속도적인 측면으로 봤을 때 523K에서 MgH_x -5wt.% V_2O_5 복합재료가 가장 좋게 평가되었다.

4. 결 론

수소 가압형 기계적 합금화법으로 제조한 MgH_x - V_2O_5 복합재료를 분석하여 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- 1) XRD, SEM, EDX 분석을 통해 복합재료의 나노/비정질 상의 존재를 확인하였고 milling에 의한 입자크기의 감소로 인한 비표면적 증가를 확인하였다. 비표면적의 증가는 수소 확산 속도를 증가시켜 수소화 반응속도가 개선될 것이라고 사료된다.
- 2) 열분석을 통하여 천이금속산화물인 V_2O_5 를 첨가하면 수소화 반응 개시온도와 반응 엔탈피 값이 줄어들어 수소화 반응속도 개선에 용이하게 작용하였다.
- 3) 천이금속산화물의 첨가량과 온도에 따른 수소화 반응속도 측정결과 비교적 저온영역인 423K와 473K에서는 MgH_x -10wt.% V_2O_5 복합재료가 수소저장측면과 수소화 반응속도 측면에서 우수하게 나타났다. 반면에 523K, 573K 및 623K에서는 MgH_x -5wt.% V_2O_5 복합재료가 수소저장량과 수소화 반응속도가 우수하게 나타났다.

후 기

이 논문은 2008년도 성신여자대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, "Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using Nb_2O_5 as catalyst", *Scripta Mater.*, Vol. 49, No. 1, 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, "Improvement in H-sorption kinetics of MgH_2 powders by using Fe nanoparticles generated by reactive FeF_3 addition", *Scripta Mater.*, Vol. 52, No. 8, 2005, pp. 719-724.
- 3) J.-L. Bobet, F.J. Castro, B. Chevalier, "Effects of RMG conditions on the hydrogen sorption properties of $Mg+Cr_2O_3$ mixtures", *Scripta Mater.*, Vol. 52, No. 1, 2005, pp. 33-37.
- 4) J.-L. Bobet, B. Chevalier, M.Y. Song, B. Darriet, "Improvements of hydrogen storage properties of Mg-based mixtures elaborated by reactive mechanical milling", *J. Alloys Compd.*, Vol. 356-357, 2003, pp. 570-574.
- 5) M.Y. Song, I.H. Kwon, J.-S. Bae, "Development of hydrogen-storage alloys of Mg - Fe_2O_3 system by reactive mechanical grinding", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 30, No. 10, 2005, pp. 1107-1111.
- 6) J.F. Pelletier, J. Huot, M. Sutton, R. Schulz, A.R. Sandy, L.B. Lurio, S.G.J. Mochrie, "Investigation of dehydrogenation mechanism of MgH_2 - Nb nanocomposites", *J Alloys Compd.*, Vol. 348, No. 1-2, 2003, pp. 319-324.
- 7) C.X. Shang, M. Bououdina, Y. Song, Z.X. Guo, "Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH_2+M) systems (M=Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 29, No. 1, 2004, pp. 73-80.
- 8) W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, "Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials", *J. Alloys Compd.*, Vol. 315, No. 1-2, 2001, pp. 237-242.
- 9) G. Laing, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, "Hydrogen storage properties of the

- mechanically milled $MgH_2 - V$ nanocomposite”, *J. Alloys Compd.*, Vol. 291, No. 1-2, 1999, pp. 295-299.
- 10) G. Laing, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz, “Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled $MgH_2 - Tm$ ($Tm=Ti, V, Mn, Fe$ and Ni) systems”, *J. Alloys Compd.*, Vol. 292, No. 1-2, 1999, pp. 247-252.
- 11) V. V. Bhat, A. Rougier, L. Aymard, G. A. Nari, J.-M. Tarascon, “High surface area niobium oxides as catalysts for improved hydrogen sorption properties of ball milled MgH_2 ”, *J. Alloys Compd.*, Vol. 460, No. 1-2, 2008, pp. 507-512.
- 12) Kyeong-Il Kim, Tae-Whan Hong, “Evaluations of Hydrogen Properties on $MgH_x-Nb_2O_5$ Composite by Mechanical Alloying”, *Materials Science Forum*, Vol. 620-622, 2009, pp.9-12.