

Hydriding Chemical Vapor Deposition 방법으로 제조된 MgH₂의 수소저장 특성

박경덕*, 한정섭*[†], 김진호**, 김병관***

*동아대학교 대학원 신소재공학과, **한국세라믹 기술원, ***(주) 한국 에너지재료

Hydrogen Storage Property of MgH₂ Synthesized by Hydriding Chemical Vapor Deposition

KYUNGDUCK PARK*, JEONGSEB HAN*[†], JINHO KIM**, BYUNGKWAN KIM***

*Department of material science & engineering, Dong-A Univ., Hadan-dong, Sahagu,
Busan, 840, Korea

**Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Icheon Branch Institute Icheon-si,
Gyeonggi-do, 467-843, Korea

***Korea Energy Materials Co., LTD, Hasan-Dong, Dalse-Gu 704-230, Korea

ABSTRACT

MgH₂ was synthesized by hydriding chemical vapor deposition (HCVD). In this study, we examined the hydrogen storage property of MgH₂ synthesized by HCVD. The results of pressure-composition-temperature (PCT) measurement showed that the HCVDed MgH₂ reversibly absorbed hydrogen as much as 6 wt%. Each hydrogenation rate was very greater than the conventional alloy methods. The reason was that the particle size made by HCVD was small as approximately 1 μm. The PCT of MgH₂ made by HCVD method was similar to a commercial MgH₂. The ΔH and ΔS value are respectively -76.8 kJ/mol·H₂ and -137.4 kJ/mol·H₂. Mg made by HCVD method was activated easily than commercial Mg. Also the initial reaction rate was faster than that of commercial MgH₂. 70% of the total storage were stored during 400s.

KEY WORDS : HCVD(화학기상증착법), Hydrogen storage(수소저장), Metal hydride(금속수소 화합물물), PCT curve(압력 조성 등온선), Activation(활성화)

1. 서 론

Mg은 세계적으로 풍부한 양이 존재하며 수소저장용량이 7.6wt%로 뛰어나 수소저장합금으로 많이 연구되어왔다. 그러나 수차례에 걸친 활성화 반응

을 거쳐야만 하기 때문에 많은 시간과 에너지를 소비해야하는 단점이 있다¹⁾. 또한 높은 온도에서 수소를 저장하기 때문에 수소저장매체로 적용하기 어려운 면이 있다. 그리고 활성화 반응이 느리고 반응 이후에도 반응물전체가 수소화물을 형성하지 않는다. 이러한 여러 문제는 수소저장물질로 사용되기 위해서 극복되어야 할 과제들이다.

[†]Corresponding author : jshan@dau.ac.kr

[접수일 : 2011.5.26 수정일 : 2011.6.1 게재확정일 : 2011.6.20]

현재 활성화 반응을 좀 더 빨리 진행시키기 위해 ball milling 방법²⁾을 이용하여 합금을 제조하거나 Mg에 촉매 물질³⁾을 첨가하는 등 여러 연구들이 진행되고 있다. 그 중에서도 high-energy ball mill에 의해 합성된 Mg는 nano 크기의 입자를 가졌으며 다른 방법에 비하여 가장 빠른 반응속도를 보였다. 400초 안에 총 저장량의 95%를 흡수하였다⁴⁾. 그러나 입자의 크기가 작아져서 반응속도는 증가하지만 nano 크기의 분말은 공기 중에서 안정하지 못해 쉽게 효율이 떨어지는 문제가 있다.

Mg 금속수소화물을 만드는 방법에는 ingot melting process⁵⁾, hydriding combustion synthesis(HCS)⁶⁻⁸⁾, vacuum inductive melting, arc melting, chemical vapor deposition(CVD) 등의 다양한 방법이 존재한다. 그러나 melting을 통해 합금을 만드는 방법은 Mg의 높은 증기압으로 인하여 정확한 조성비를 맞추는데 어려움이 있다. 그리고 HCS의 경우에는 ingot melting의 단점인 조성비를 쉽게 맞출 수 있다는 장점이 있지만 많은 양을 한 번에 만들어 내지 못한다.

Mg의 느린 반응속도의 근본적인 원인은 낮은 수소 확산 속도에 있다^{9,10)}. Mg 안으로 수소가 확산해가는 속도가 느리기 때문에 전체반응속도가 느리다. 기체 상에서 금속수소화물을 합성(CVD)하여 Mg 입자를 적게 만드는 것이 이러한 문제를 해결할 것으로 예상된다. 그러므로 hydriding chemical vapor deposition(HCVD) 방법¹¹⁻¹⁴⁾을 이용하여 Mg 증기와 높은 압력의 수소 기체의 혼합을 통해 입자크기가 적으면서 순수한 MgH₂를 얻을 수 있다. 여러 번의 활성화 반응과 느린 확산속도를 해결 할 수 있는 매력적인 방법이다. 또한 HCVD로 만들어진 MgH₂는 공기에 노출된 이후에도 반응특성이 변하지 않는다. 그러나 이런 장점에도 불구하고 HCVD로 만들어진 MgH₂의 수소 저장 특성평가가 정확하게 이루어져 있지 않다.

이번 연구에서는 HCVD에 의해 만들어진 MgH₂의 열역학적인 데이터를 구하고자 하였다. 그리고 흡수와 방출 실험을 통하여 수소저장 초기 반응속도를 관찰하였고 또한 실험 전과 후의 SEM사진을 통해 HCVD 방법으로 제조된 MgH₂의 입자의 형태를 분석하였다.

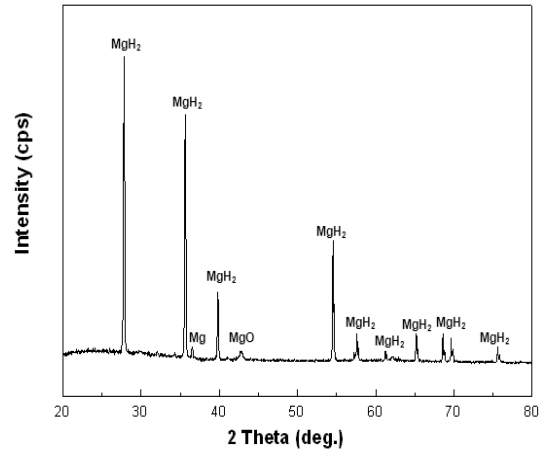
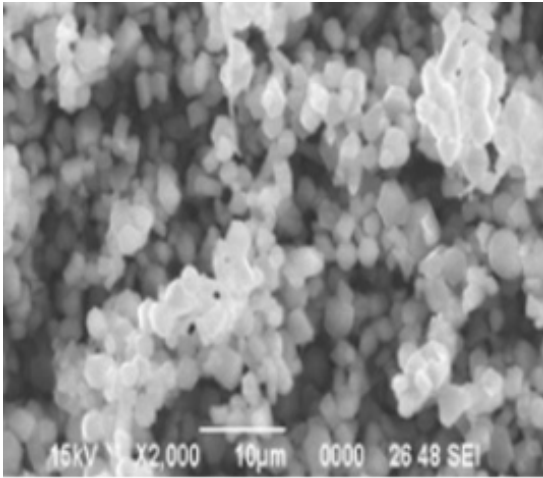


Fig. 1 XRD pattern of MgH₂ made by HCVD method

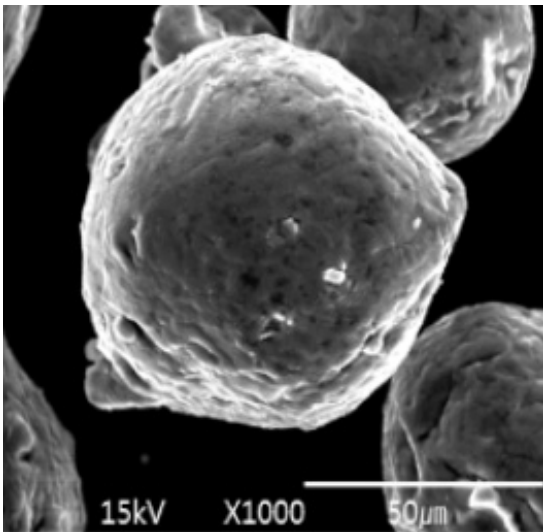
2. 실험 방법

HCVD 방법을 통해 0.25g의 MgH₂를 만든 직후 산화를 방지하기 위하여 vacuum glove box에 보관하였다. 시료의 변화를 분석하기 위해 제조된 시료에 대한 XRD와 SEM 분석이 이루어 졌다. 실험에 사용된 장치는 Sievert 타입 장치¹⁵⁾로 압력은 50atm, 온도는 800K까지 측정가능하다. 실험방법은 다음과 같다.

충분히 활성화가 된 이후 613, 643, 그리고 673K 온도에서 최대 압력 50atm까지 PCT 실험이 수행되었다. 한 온도에서 PCT 곡선을 얻은 후 수소를 방출하기 위해 723K에서 한 시간 동안 방출하였다. 그리고 압력을 통해 더 이상 방출되지 않는 것을 확인하고 다른 온도에서 PCT 실험을 실시하였다. 또한 반응속도를 알아보기 위하여 수소흡수와 방출 실험이 진행되었다. 흡수 시 온도는 613K와 673K이며 가해진 압력은 35atm이고 한 시간 동안 유지하였다. 이후 방출 실험을 진행하였다. 방출 시에는 흡수 시와 동일한 온도에서 압력 분위기를 0.1atm으로 낮추어 수소가 방출되지 않을 때까지 실험이 진행되었다. 다른 온도에서 실험을 하기 전에 시료 내에 남아 있는 수소를 완벽하게 방출하기 위해 한 시간 동안 진공분위기에서 방출하였다. 마지막으로 실험 후에 어떤 변화가 일어났는지 파악하기 위해 다시 SEM 분석이 이루어졌다.



(a)



(b)

Fig. 2 SEM image of (a) the HCVDed MgH₂ and (b) commercial MgH₂

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 MgH₂의 XRD분석을 나타내었다. MgO와 MgH₂ 두 종류의 피크가 검출 되었다.

매우 적은 MgO 피크가 검출 된 이유는 시편이 제조 된 후 SEM을 찍기 위해 이동하는 과정 중 공기 중에 노출 되어 산소와 반응하여 생긴 것으로 사료된다. 그 외에 다른 피크는 검출되지 않았다. 이를

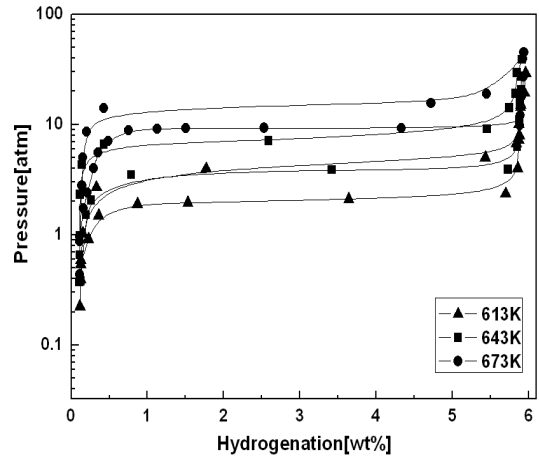


Fig. 3 The PCT curves of HCVDed MgH₂ at 613K, 643K and 674K

통해 다른 불순물의 형성 없이 순수하게 원하는 시료를 얻었음을 확인 할 수 있었다.

Fig. 2의 (a)는 HCVD 방법으로 제조된 MgH₂의 SEM 사진이다. 상업적으로 판매되는 MgH₂와 비교해 볼 때 공통적으로 구의 모양이지만 HCVD 방법으로 제조된 MgH₂의 입자크기가 현저히 작은 것을 알 수 있다. Fig. 2의 (a)와 (b)의 입자크기는 각각 약 1µm과 70µm이다. HCVD 방법으로 제조된 MgH₂의 입자크기가 작아져 수소의 확산속도가 빠를 것으로 예상된다.

Fig. 3에 온도에 따른 PCT의 결과를 나타내었다. 각 온도별 최종 수소저장량은 6wt%로 동일했으며 평형 수소 압력만 다를 뿐이었다.

일반적으로 알려진 Mg의 평형 압력과 실험에 의해 구해진 평형 압력을 Table 1에 나타내었다.

여기서 평형 압력은 수소저장량이 3.5wt% 일 때의 값이다. 613K, 643K와 673K에서 HCVD로 제조된

Table 1 The plateau pressures at each temperatures

Temperature	HCVDed MgH ₂	Commercial MgH ₂
613K	3.5 atm	4.5 atm
643K	7.5 atm	9.1 atm
673K	16 atm	17.5 atm

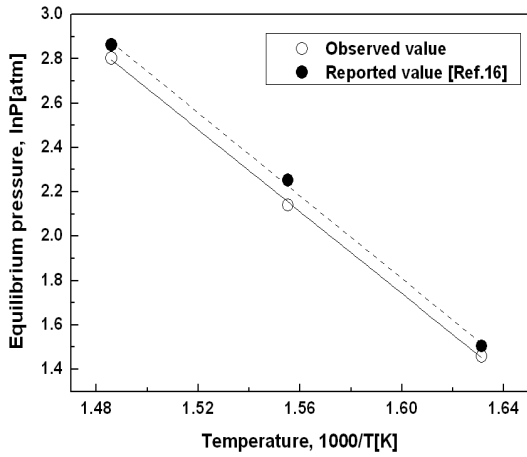


Fig. 4 Van't Hoff plot of MgH₂ made by HCVD method and commercial MgH₂

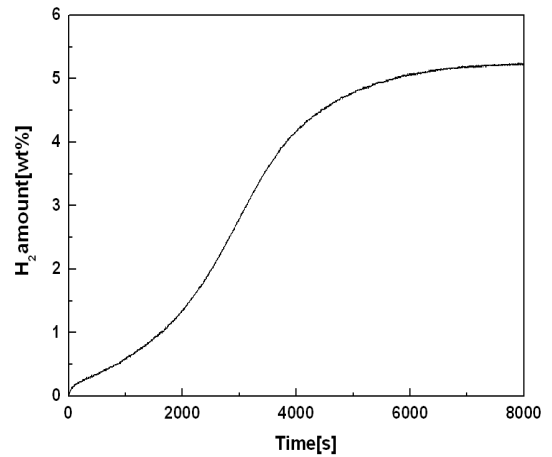


Fig. 6 Hydrogen desorption behavior of HCVDed MgH₂ at a temperature of 613K

MgH₂의 평형압력이 상업적으로 판매되는 MgH₂의 평형압력보다 모두 조금씩 낮은 것을 Table 1을 통해서 알 수 있다. PCT 곡선을 통해 구해진 평형 압력을 이용하여 Van't Hoff's plot¹⁶⁾에 적용 한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 실험을 통해 구해진 엔탈피의 변화량, ΔH와 엔트로피의 변화량, ΔS값은 각각 -76.8 KJ/mol·H₂와 -137.4 KJ/mol·H₂를 나타내었다. 일반적으로 알려진 MgH₂의 ΔH와 ΔS값은 각각 -74.4KJ/mol·H₂, -135.1KJ/mol·H₂ 이다¹⁷⁾. 본 실험

에서 얻은 결과 값과 비슷함을 알 수 있다.

Fig. 5에 613K와 673K에서 각각 수소흡수와 방출실험 결과를 나타내었다. 흡수 시 압력은 35atm 이고 방출시 압력은 0.1atm이었다. 흡수온도가 673K 일 경우 약 400초에서 총 저장량의 70%가 저장되었지만 일반적인 Mg(Goldmischmidt AG 회사제품)의 경우 623K에서 900초 동안 2.5wt%의 수소를 저장하였다¹⁸⁾. 즉, 일반적인 Mg의 경우와 비교해볼 때 훨씬 빠른 반응속도를 보였다. 온도가 613K에서

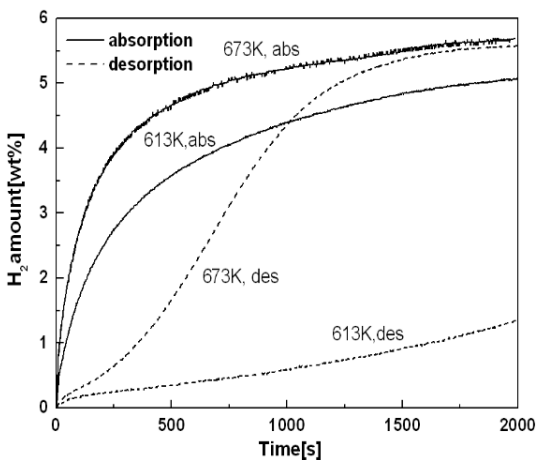


Fig. 5 Hydrogen absorption and desorption behavior of HCVDed MgH₂ at a temperature of 613K and 673K

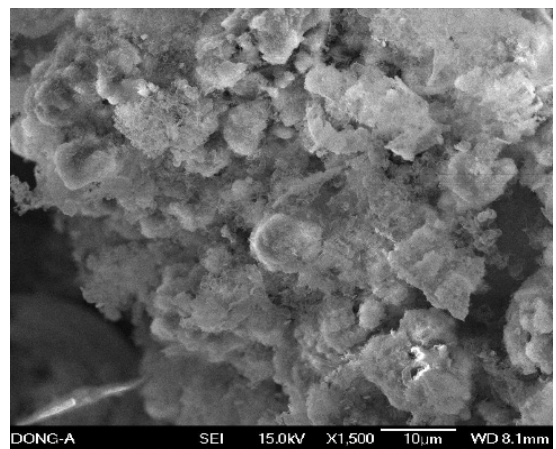


Fig. 7 SEM image of MgH₂ made by HCVD method after PCT

는 2000초 동안에 5.2wt%의 수소저장량을 보였다. 그러나 2000초 동안 동일 온도에서 방출된 경우 단지 1.3wt%만 방출되었다.

온도를 673K까지 올렸을 경우 흡수량은 5.7wt%로 증가하였고 2000초 동안 방출된 양은 5.68wt%로 흡수된 양만큼 방출된 것을 확인 할 수 있었다. Fig. 5에서는 온도가 613K일 때 방출 초기 거동만 볼 수 있지만 이에 대한 전체 방출 거동을 Fig. 6에서 확인 할 수 있다.

흡수된 양을 모두 방출하는데 7000초의 시간이 필요하였으며 이를 통해 반응속도가 느리다는 것을 확인 할 수 있다.

Fig. 7은 실험 후 HCVD 방법으로 제조된 MgH_2 의 SEM 사진이다. 실험 전 SEM 사진인 Fig. 2의 (a)에 나타나 있듯이 입자 하나의 크기는 $1\ \mu m$ 이지만 Fig. 7에 나타난 것처럼 실험 후 입자의 크기는 일정하지 않음을 알 수 있다. 그러나 평균 입자 크기는 $10\ \mu m$ 로 실험 전에 비해 매우 커진 것을 알 수 있다. 이와 같이 입자크기가 커진 이유는 Mg 실험이 고온에서 이루어지기 때문에 아주 미세했던 입자가 실험 중에 높은 온도에 의해 소결되었기 때문이다.

만약 실험이 계속 진행 된다면 입자크기의 증가와 퇴화로 인해 반응속도와 수소저장량에 큰 영향을 끼칠 것으로 사료된다. 이는 추후 계속 되는 cycling 실험을 통해 밝히고자 한다.

4. 결 론

HCVD 방법에 의해 MgH_2 가 제조되었고 여러 가지 수소저장특성을 평가한 결과는 다음과 같다.

HCVD 방법으로 제조된 MgH_2 의 Plateau pressure는 613K, 643K과 673K에서 각각 6.5, 7.5와 16atm을 나타내어 일반 MgH_2 의 평형압력보다 조금씩 낮아짐을 알 수 있었다. 그리고 PCT 곡선을 통해 구해진 ΔS 와 ΔH 값은 각각 $-76.8KJ/mol \cdot H_2$, $-137.4KJ/mol \cdot H_2$ 를 나타내었다. 약 400초 안에 총 저장량의 70%가 저장되어 초기반응속도가 매우 빠른 것을 알 수 있었다.

그러므로 HCVD 방법으로 제조된 MgH_2 와 일반 MgH_2 를 비교해 볼 때 PCT 곡선은 비슷한 결과를 얻었지만 HCVD 방법으로 제조된 MgH_2 는 활성화와 반응속도에서 우수한 성질을 나타내었다.

후 기

본 연구는 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 21세기 프론티어 연구개발사업(수소 에너지 사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) T. Akiyama, H. Isogai and J. Yagi, "Hydriding combustion synthesis for the production of hydrogen storage alloy", *J. Alloys Compd*, Vol. 252, 1997, p. L1.
- 2) A.Ye. Yermakov, N.V. Mushnikov, M.A. Uimin, V.S. Gaviko, A.P. Tankeev, A.V. Skripov, A.V. Soloninin and A.L. Buzlukov, "Hydrogen reaction kinetics of Mg-based alloys synthesized by mechanical milling", *J. Alloys Compd*, Vol. 425, 2006, p. 367.
- 3) Y. Fu, M. Groll, R. Mertz, R. Kulenovic, "Effect of LaNi5 and additional catalysts on hydrogen storage properties of Mg", *J. Alloys Compd*, Vol. 460, 2008, p. 607.
- 4) Y. Kojima, Y. Kawai and T. Haga, "Magnesium-based nano-composite materials for hydrogen storage", *J. Alloys Compd*, Vol. 424, 2006, p. 294.
- 5) Won Ha, Ho-Shin Lee, Jeong-Il Youn, Tae-Whan Hong, Young-Jig Kim, "Hydrogenation and degradation of Mg-10 wt% Ni alloy after cyclic hydriding-dehydriding", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 32, 2007, p. 1885.
- 6) Liqun Li, T. Akiyama, T. Kabutomori, K. Terao, J. Yagi, "Hydriding and dehydriding behavior of the product in hydriding combustion synthesis

- of Mg_2NiH_4 ”, J. Alloys Compd, Vol. 287, 1999, p. 98.
- 7) Liqun L, Akiyama T, Yagi J., “Hydrogen storage alloy of Mg_2NiH_4 hydride produced by hydriding combustion synthesis from powder of mixture metal”, J. Alloys Compd. Vol. 308, 2000, p. 98.
 - 8) Liqun L, Saita I, Akiyama T., “Intermediate products during the hydriding combustion synthesis of Mg_2NiH_4 ”. J. Alloys Compd. Vol. 384, 2004, p. 157.
 - 9) Huang ZG, Guo ZP, Calka A, Wexler D, Lukey C, Liu HK, “Effects of iron oxide (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) on hydrogen storage properties of Mg-based composites”, J. Alloys Compd, Vol. 422, 2006, p. 299.
 - 10) Jensen TR, Andreasen A, Vegge T, Andreasen JW, Stahl K, et al., “Dehydrogenation kinetics of pure and nickel-doped magnesium hydride investigated by in situ time-resolved powder X-ray diffraction”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 31, 2006, p. 2052.
 - 11) Chunyu Zhu, Haruya Hayashi, Itoko Saita, Tomohiro Akiyama, “Direct synthesis of MgH_2 nanofibers at different hydrogen pressures”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 34, 2009, p. 7283.
 - 12) Chunyu Zhu, Norihito Sakaguchi, Sou Hosokai, Seiichi Watanabe, Tomohiro Akiyama, “In situ transmission electron microscopy observation of the decomposition of MgH_2 nanofiber”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 36, 2011, p. 3600.
 - 13) I. Saita, T. Toshima, S. Tanda, T. Akiyama, “Hydrogen storage property of MgH_2 synthesized by hydriding chemical vapor deposition”, J. Alloys Compd, Vol. 446, 2007, p. 80.
 - 14) Shun Hiroi, Sou Hosokai, Tomohiro Akiyama, “Ultrasonic irradiation on hydrolysis of magnesium hydride to enhance hydrogen generation”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 36, 2011, p. 1442.
 - 15) J. S. Han, K. D. Park, “Thermal Analysis of Mg Hydride by Sievert’s type automatic apparatus”, Kor. J. Met. Mater Vol. 48, No. 12, 2010, p. 1123.
 - 16) Choong-Nyeon Park, “Hydrogen Storage Technologies Using Hydrogen Storage Alloys”, Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 15, 2004, p. 208.
 - 17) J.F. Stampfer Jr, C.E. Holley Jr, and L.F. Stuttle, J. Am. Chem. Soc. 82, 1960, p. 3504.
 - 18) M. Guvendiren, E. Bayboru and T. Ozturk, “Effects of additives on mechanical milling and hydrogenation of magnesium powders”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 29, 2004, p. 491.