

알라네이트 계 수소 저장 물질의 수소 방출 특성

정현도[†]

한국에너지기술연구원 청정연료연구실

Hydrogen Evolution Properties of Alanate-based Hydrogen Storage Materials

HEONDO JEONG[†]

Clean Fuel Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

[†]Corresponding author :
hdjung@kier.re.kr

Received 26 June, 2017
Revised 27 July, 2017
Accepted 30 August, 2017

Abstract >> Alanate-based materials, which were known to have high hydrogen storage capacity, were synthesized by mechanochemically metathesis reaction of metal chloride and sodium alanate without solvent. XRD patterns of synthesized materials showed that metathesis reaction of cations between metal chloride and sodium alanate was progressed favorably without any solvent. Magnesium alanate showed that 3.2 wt.% of hydrogen was evolved by the thermal decomposition. The addition of a small amount of Ti to the magnesium alanate greatly reduced hydrogen evolution temperature. Also, Ti doped magnesium alanate had a good regeneration property. Both the calcium and lithium-magnesium alanate showed the lower starting temperature of the two step hydrogen evolution and fast kinetics for the hydrogen evolution.

Key words : Alanate-based materials(알라네이트 계 물질), Hydrogen evolution(수소 방출), Hydrogen storage(수소 저장), Mechanochemically metathesis reaction(기계적 이온교환), Ti doping(Ti 도핑)

1. 서론

19세기 및 20세기가 화석 연료를 기반으로 한 탄소 경제 시대였다면 21세기는 수소 경제 시대가 될 것이며, 석탄, 석유 및 전기에 이어 수소가 3차 에너지 혁명을 가져다 줄 핵심 인자가 될 것이다. 특히 21세기에 들어서면서 화석연료의 고갈로 인한 심각한 에너지 위기를 겪으면서 수소 에너지에

관한 관심이 급증하고 있다. 에너지원으로써의 수소는 다음과 같은 장점을 지니고 있는데¹⁻⁶⁾ 첫째, 수소를 연료로 사용할 경우 발생하는 에너지는 같은 질량의 가솔린에 비해 3배나 더 많으며 연소 시 극소량의 NOx를 제외하고는 환경 오염 물질이 거의 발생하지 않고 직접연소 또는 연료전지 등의 연료로 사용 가능하다. 둘째, 수소는 궁극적으로 무한한 물을 원료로 하여 물 분해 반응에 의해 제

조가 가능하며 그 연소 생성물이 물이기 때문에 지구 물질 순환 시스템에 영향을 미치지 않는 청정에너지원이다. 셋째, 수소는 산업용의 기초 소재에서부터 일반 연료, 수소 자동차, 연료전지 등 현재의 에너지 시스템에 사용되는 거의 모든 분야에 이용이 가능하다. 넷째, 수소가 가진 화학에너지를 열, 전기, 기계적 에너지 등으로 변환이 가능하므로 에너지 변환 매체로 사용 가능하다.

수소 에너지 시스템에서 수소 저장 기술은 제조된 수소를 이용 기술로 연결하는 중요한 요소 기술로 수소의 효율적인 에너지체계를 구축하는 데 필수적이라 할 수 있다. 현재 수소를 저장하는 방법은 고압 기체 저장, 액화 저장 및 고체 수소 저장 물질을 이용한 저장으로 나눌 수 있는데, 고체 수소 저장 물질을 이용한 수소 저장은 같은 양의 수소를 저장할 경우 고압 기체 저장법에 비해 수소의 부피가 1/4로 감소하며 수소 leak가 쉽게 일어나지 않기 때문에 안전성 면에서도 매우 유리한 저장법이다⁷⁾. 고체에 수소를 저장하는 방법은 금속 수소화물에 의한 흡수, 탄소 또는 제올라이트 등과 같은 다공성 물질에 의한 흡착 그리고 금속 착 수소화물 및 화학적 수소화물에 의한 화학반응으로 나눌 수 있는데 대표적인 고체 수소 저장 물질인 금속 수소화물에 의한 수소 저장은 수소 저장의 중량 밀도가 2 mass%를 넘지 못하는 것으로 알려져 있다. 고용량의 수소 저장 용량을 가진 alanate 계 수소 저장 물질은 비교적 새롭게 알려진 수소 저장 물질로 다른 고체 저장 물질에 비하여 비교적 높은 수소 저장량을 가진다. 그러나 alanate 계 수소 저장 물질은 열분해에 의하여 수소가 방출되는 메커니즘을 가지기 때문에 수소 방출 온도가 비교적 높으며 또한 수소 방출 후 재저장의 가역성이 확보되지 않는다는 단점을 지니고 있다.

따라서 본 연구에서는 Li alanate를 전구체로 사용하여 ball milling에 의한 기계적 양이온 치환법으로 수소 저장량이 크고 수소 저장의 가역성 확보가 유리한 Na 및 Mg alanate를 제조하고 이의 구조 및 수소 방출량을 살펴보았다. 또한 제조된 Mg

alanate에 Ti 등을 도핑 하여 열분해에 의한 수소 방출 온도를 낮추고자 하였으며 마지막으로 Ca 및 Li-Mg alanate 등 다양한 금속으로 양이온 치환된 alanate의 수소 저장 재료로의 가능성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 Alanate 계 수소 저장 물질의 제조

Alanate 계 수소 저장 물질로 수소 저장량이 크고 열역학적 특성이 우수하여 상용화 가능성이 높은 Na 및 Mg alanate는 Li alanate의 기계적 양이온 치환 반응을 통하여 제조하였다⁸⁾. Na alanate 제조 시 Li alanate (90%, Sigma-Aldrich)와 NaCl (99.9%, Sigma-Aldrich)을 1:1의 몰비로, Mg alanate 제조 시 제조된 Na alanate와 MgCl₂ (99.9%, Sigma-Aldrich)를 2:1의 몰비로 혼합한 후 텅스텐 카바이드 바이알(dia.:5.7 cm, length:6.35 cm) 및 텅스텐 카바이드 볼(10.53 g/ea) 4개를 사용하여 볼 대 시료의 중량비를 41.5:1로 고정한 후 ball-miller (Spex 8000M Mixer/Mill, 1425 RPM)에서 9분, 15분, 30분 및 45분 동안 ball milling하여 제조하였다. Ball milling intensity (BI)는 Huang 등이 제안한 다음 식에 의하여 계산하였다⁹⁾.

$$BI = \frac{R^2 2\pi f M_b}{M_p} \quad (1)$$

여기서 R은 바이알의 반경, f는 ball miller의 초당 진동수, M_b는 ball의 중량, M_p는 시료의 중량을 각각 나타낸다.

제조된 alanate에 Ti 등의 전이금속을 담지하여 수소 방출의 특성 변화를 살펴보았다. 전이금속이 도핑된 alanate는 alanate에 전이금속 염화물 전구체를 2 mol% 혼합한 후 ball-miller로 45분 동안 ball milling하여 제조하였다.

용매가 없는 상태에서 기계적인 양이온 치환 반

응에 의하여 제조된 alanate는 부산물인 NaCl 등 염화물과 혼합물의 형태로 존재하므로 정제 과정을 거쳐 고순도의 alanate를 제조하였다. 속시렛(soxhlet) 추출 장치를 사용하여 THF (99.9%, anhydrous, Sigma-Aldrich)를 제조된 alanate와 염화물의 혼합물에 주입하는 용매 추출법에 의하여 alanate를 추출하였으며, 용매 추출 후 alanate에 결합된 THF를 제거하기 위하여 90°C의 온도에서 24시간 진공 처리하였다.

2.2 Alanate 특성 분석 및 수소 방출 실험

제조된 alanate의 구조적 특성을 파악하기 위하여 XRD (D/Max 2000-Ultra Plus, Rigaku) 분석을 수행하였다. CuK α 를 X-Ray source로 사용하고 X-Ray generator 40 kV/20 mA 및 0-80°의 범위에서 0.02°/min의 속도로 scanning하여 alanate의 XRD pattern을 얻었다.

또한 alanate의 정제 과정에서 사용된 THF 용매와 alanate와의 결합 정도를 파악하기 위하여 FT-IR (IFS 66/S, Bruker)를 사용하여 분석하였으며 분해능 10 cm⁻¹, 100회 scanning하여 alanate와 결합된 용매 adduct의 존재 유무를 살펴보았다.

제조된 alanate의 수소 방출량은 온도에 따른 P-C isotherm을 측정할 수 있는 장치를 구성하여 측정하였다. 본 연구에 사용된 P-C isotherm 측정 장치는 4개의 공기 유압 밸브와 수소를 일시 저장할 수 있는 buffer tank, 반응기, 압력계 등으로 구성되어 있다. 반응기는 SUS 재질로 제작하였으며 부피는 10.2 mL이다. Buffer tank와 connect line이 포함된 수소 저장 용기의 부피는 152.9 mL이고 압력계는 최대 1500 psi까지 측정할 수 있도록 설계하였다. 또한 열분해 반응기 내에 0.5 μ m의 SUS sintered 필터를 설치하여 진공으로 감압할 때 시료의 비산을 막아 측정 시스템의 다른 부분이 합성된 시료로 오염되지 않도록 하였으며 399°C까지 가열할 수 있는 맨틀을 장착하였다.

반응기에 시료를 넣은 후 5°/min의 승온 속도로

상온에서 290°C까지 승온하면서 이때 반응기 내의 압력 변화로부터 방출된 수소의 양을 이상기체 상태방정식을 사용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ball milling 시간 및 부산물 정제에 따른 alanate 제조 영향

Fig. 1에 BI = 5.03 m²/s의 ball milling 조건에서 기계적 양이온 치환 방법에 의해 제조된 Mg alanate의 ball milling 시간에 따른 XRD patterns을 나타내었다. 기계적 양이온 치환 방법에 의하여 제조된 Mg alanate는 ball milling 시간이 증가함에 따라 Na alanate의 Na 이온과 MgCl₂의 Mg 이온 간의 양이온 치환 반응이 점차 진행되어 반응물인 Na alanate의 특성 피크(2 theta=29°)의 intensity가 점차 감소하고 생성물인 Mg alanate의 특성 피크(2 theta=25°)의 intensity가 점차 증가함을 볼 수 있다. 이는 기계적 ball milling에 의한 양이온 치환 반응이 원활히 진행됨을 의미한다. Ball milling 시간이 증가함에 따라 NaCl의 특성 피크(2 theta=32°, 45°) intensity 역시 함께 증가하는 경향을 나타내는데 이는 양이온 치환 반응 결과 생성된 부산물인 NaCl의 생성량 역시 증가하기 때문이다. Ball milling 시간 30분 전 후로 양이온 치환 반응이 대부분 완료되는 것으로 생각되며 ball milling 시간이 30분 이상일 경우 ball milling의 기계적 에너지가 생성된 Mg alanate를 소량 분해시켜 수소 방출량의 저하를 가져 올 수 있다.

Fig. 2에 속시렛(soxhlet) 장치를 이용하여 THF로 정제한 후 90°C의 온도에서 24시간 동안 진공 처리하여 부산물 추출 용매인 THF를 제거한 Mg alanate의 XRD pattern을 나타내었다. 일반적으로 THF는 Mg alanate와 결합하여 Mg (AlH₄)₂·4THF의 형태로 존재한다. 즉 Mg alanate의 Mg 원자는 4개의 THF molecule과 2개의 수소 원자로 octahedrally coordinate 되어 있다. 4개의 THF molecule이 Mg

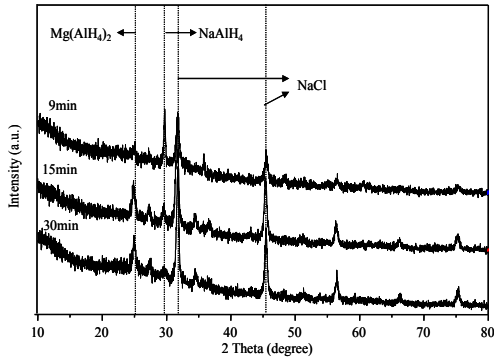


Fig. 1. XRD patterns of Mg alanate prepared by mechanochemical cation metathesis method with different milling time ($BI = 5.03 \text{ m}^2/\text{s}$)

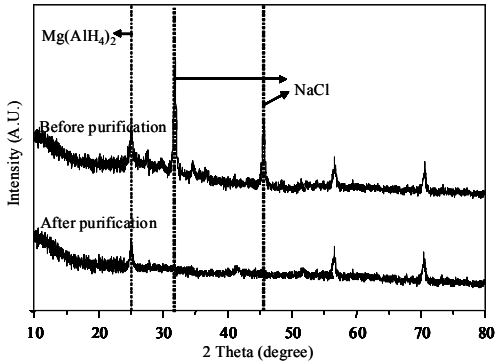


Fig. 2. XRD patterns of Mg alanate in the presence of NaCl and in the absence of NaCl by purification of THF extraction

alanate와 결합하고 있으나 용매상 양이온 치환 반응에서 용매로 주로 사용되는 diethyl ether가 alanate와 polymeric ribbon structure를 형성하는 것과는 달리 THF molecule는 이러한 구조를 형성하지 않는 것으로 알려져 있다⁷⁾. 따라서 alanate에 포함된 THF adduct를 제거하는 것이 용이할 것으로 판단되며 XRD pattern으로는 alanate와 THF와 결합한 용매 adduct를 확인할 수 없었다. NaCl의 특성 피크 ($2\theta = 32^\circ, 45^\circ$)는 THF 추출로 크게 감소하여 Mg alanate의 정제에 효과적임을 알 수 있었다.

FT-IR 분석을 통하여 alanate에 결합된 THF adduct 존재 유무를 확인하고자 하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. XRD pattern으로는 alanate에 포함된 THF adduct의 존재를 파악하기 어려웠으나 FT-IR spectra의 3000 cm^{-1} 및 1000 cm^{-1} 부근에

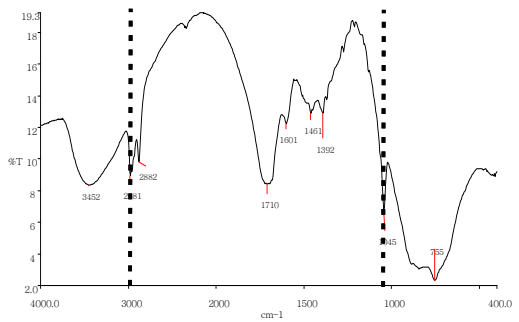


Fig. 3. FT-IR spectroscopy of Mg alanate purified by THF extraction

서 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 4\text{THF}$ 를 나타내는 약한 흡수단을 볼 수 있었다. 따라서 Mg alanate의 정제시 소량의 THF adduct가 alanate 내에 존재하는 것으로 판단된다. 따라서 고순도의 alanate 제조를 위한 정제 과정의 연구가 필요할 것으로 생각되는데, 고진공의 조건 또는 높은 탈착 온도의 조건 하에서 THF의 탈착을 진행하는 방법을 고려할 수 있다. 그러나 높은 탈착 온도는 alanate의 열분해를 유도하여 이에 따라 수소가 방출될 가능성이 있기 때문에 조심스런 접근이 필요하다.

3.2 열분해 반응에 의한 alanate의 수소 방출 특성

Mg alanate는 이론적 수소 저장량이 9.3 wt.%로 열분해 반응에 의한 수소 방출은 아래에 제시한 2단계 반응을 통해 일어난다¹⁰⁻¹⁴⁾. 첫 번째 단계는 약 120°C 에서 일어나는데 이 때 약 6.6 wt.%의 수소를 방출하며 두 번째 단계는 약 280°C 부근에서 일어나며 약 2.7 wt.%의 수소를 방출한다^{10,15)}.

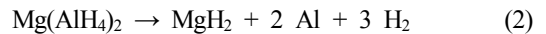


Fig. 4에 기계적 양이온 치환 방법에 의하여 제조된 Mg alanate의 ball milling 시간에 따른 수소 방출 결과를 나타내었다. 기계적 양이온 치환 반응에 의하여 제조된 Mg alanate의 열분해에 의한

수소 방출의 온도는 ball milling 시간이 증가함에 따라 낮은 온도에서 수소 방출이 시작됨을 알 수 있었다. 이는 열분해 온도가 Mg alanate에 비하여 높은 Na alanate의 양이온이 Mg로 치환되면서 Mg alanate가 생성되기 때문이다. 그러나 ball milling 시간이 30분 이상일 때에는 30분간 ball milling한 Mg alanate와 비교하여 수소 방출량 및 방출 온도가 크게 차이 나지 않았다. Ball milling 시간이 증가함에 따라 수소 방출량도 점차 증가하는 경향을 나타내었는데 30분간 ball milling한 Mg alanate의 최종 수소 방출은 약 3.2 wt.%로 측정되었다. Na alanate의 양이온이 Mg로 치환되어 1몰의 Mg alanate가 생성될 때 부산물로 함께 생성되는 2몰의 NaCl이 포함된 이론적 수소 방출량이 약 3.9 wt.%이므로 기계적 양이온 치환 방법에 의한 Mg alanate의 제조시 최적 ball milling 시간을 예측할 수 있었다. 또한 Mg alanate의 제조시 같이 생성되는 NaCl를 제거하면 수소 방출량이 보다 증가할 것으로 예상된다.

Fig. 5에 속시렛(soxhlet) 장치를 이용하여 THF로 NaCl을 제거한 Mg alanate와 NaCl을 제거하지 않은 Mg alanate의 수소 방출량을 나타내었다. 속시렛(soxhlet) 장치를 이용하여 THF로 정제된 Mg alanate의 수소 방출량은 약 6.6 wt.%로 정제되지

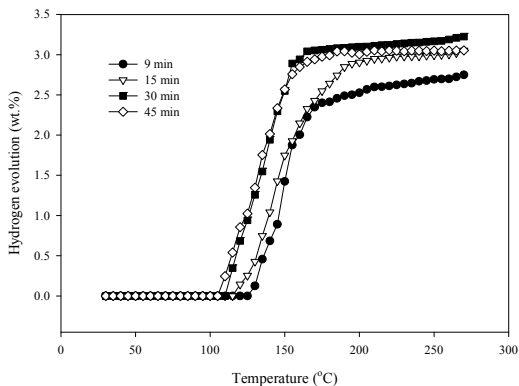


Fig. 4. Hydrogen evolution profiles of Mg alanate prepared by a mechanochemical cation metathesis method with different milling time ($B1 = 5.03 \text{ m}^2/\text{s}$)

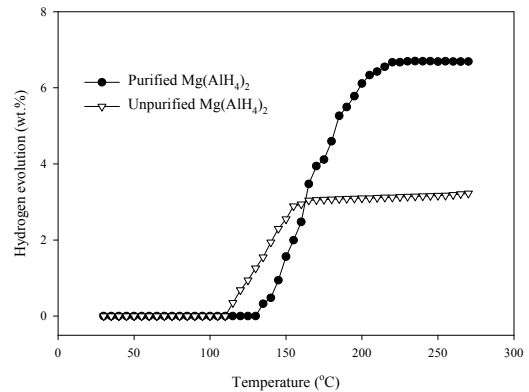


Fig. 5. Hydrogen evolution profiles of Mg alanate in the presence of NaCl and in the absence of NaCl by purification of THF extract

않은 Mg alanate의 수소 방출량 3.2 wt.%에 비하여 2배 이상의 수소 방출량을 나타내었다. 이는 미국 DOE 기준인 시료 중량 당 수소 저장량인 6.5 wt.%를 상회하는 수소 방출량이며 Mg alanate의 1차 열분해에 의한 수소 방출 반응의 이론적 수소 방출량과 일치한다.

THF로 정제된 Mg alanate의 수소 방출 온도는 약 140°C로 THF로 정제하지 않은 Mg alanate의 수소 방출 온도인 120°C보다 높은 온도에서 수소 방출이 시작되는 것으로 나타났는데 이는 Fig. 3의 FT-IR 결과에서 보듯이 정제 용매인 THF adduct가 Mg alanate에 결합되어 Mg alanate의 열분해 kinetics에 영향을 미치기 때문인 것으로 생각된다.

전이 금속의 첨가로 alanate에 수소를 가역적으로 방출 및 저장할 수 있으며 수소 방출의 시작 온도를 획기적으로 낮출 수 있다는 발견은 경량 고체 수소 저장이라는 새로운 기대를 창출하였다¹⁶⁾. 본 연구에서는 고체 전구체를 이용한 직접 합성 기술에 의한 도핑법을 사용하여 전이 금속이 도핑된 alanate를 제조하고 이의 수소 방출 특성을 고찰하였다. Ti, Fe, Zr, Ni 등 전이 금속을 Mg alanate에 2 mol% 도핑한 시료를 제조하고 이의 수소 방출 시작 온도를 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Ti를 도핑하였을 때 수소 방출의 시작 온도가 약 80°C로 가장 낮은 것으로

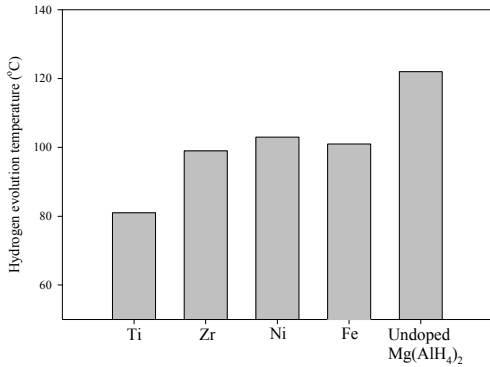


Fig. 6. Hydrogen evolution temperature of Mg alanate prepared by a mechanochemical direct synthesis method with different dopants

로 나타났으며 다른 금속을 도핑한 경우에도 도핑되지 않은 Mg alanate의 수소 방출 시작 온도에 비하여 낮은 온도에서 수소 방출이 시작되었다. 일반적으로 Ti 염화물은 Ti의 valence에 관계없이 alanate의 열분해 반응 kinetics를 향상시키는 것으로 알려져 있다¹⁷⁾. 또한 염화물의 전이 금속이 alanate의 격자에 치환되거나 또는 다른 전이 금속 화합물을 형성하는 것으로 알려져 있는데 현재까지 보고된 바로는 3가 Ti가 alanate의 격자에 치환되는 능력이 가장 우수하여 TiAl₃와 같은 전이 금속 화합물을 이루는 것으로 알려져 있다¹⁷⁾. 따라서 전이 금속의 도입으로 alanate 열분해 반응의 kinetics가 향상되어 보다 낮은 온도에서 수소 방출이 시작되는 것으로 생각된다.

Ti가 도핑된 Mg alanate와 도핑되지 않은 Mg alanate의 수소 방출 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Ti를 도핑함에 따라 alanate의 열분해 반응 kinetics가 향상되어 수소 방출의 시작 온도가 120°C에서 80°C로 낮아짐을 확인할 수 있었다. 또한 같은 heating rate에서 수소 방출되기까지의 시간 역시 Ti를 도핑한 Mg alanate가 약 10분 정도 단축되었다.

그러나 Ti가 도핑된 Mg alanate의 수소 방출량은 약 2.7 wt.%.를 나타내어 도핑되지 않은 Mg alanate에 비하여 낮았는데 이는 알콕사이드 등 탄소 화합물의 오염이나 또는 Ti를 도핑하기 위한 ball milling의 기계적 에너지가 Mg alanate의 분해를

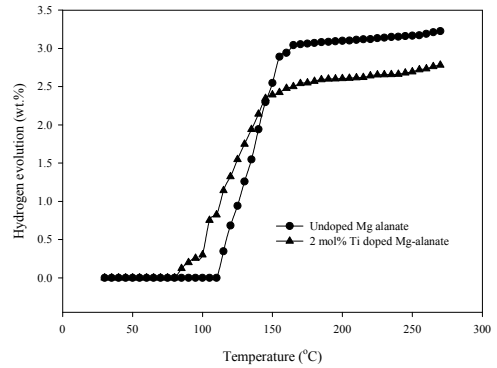


Fig. 7. Hydrogen evolution profile of 2 mol% Ti-doped Mg alanate

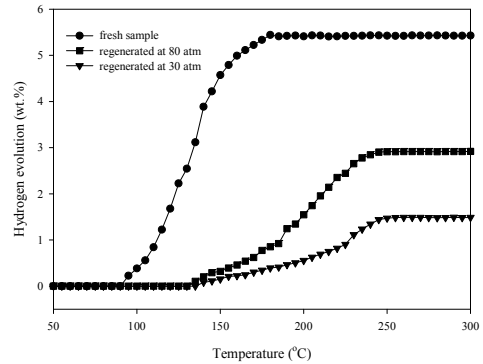


Fig. 8. Hydrogen evolution profile of 2 mol% Ti-doped Mg alanate regenerated at 600°C

일으켜 이때 발생된 수소가 Ti를 환원시키기 때문인 것으로 판단된다.

1단계 열분해 반응을 통하여 수소를 방출한 Mg alanate의 수소 압력 조건을 바꾸어 수소의 재 저장 실험을 수행하여 가역적 수소 저장 재료로의 적용 가능성을 고찰하였다. THF 추출로 NaCl을 제거한 후 Ti가 도핑된 Mg alanate를 290°C까지 승온 하여 1단계 열분해 반응에 의한 수소 방출을 실시하였다. 그 후 1단계 수소 방출이 완료된 시료를 회수하여 600°C의 온도에서 수소 압력 30 atm 및 80 atm으로 48시간 동안 재생 실험을 실시하고 재생된 시료의 수소 방출 특성을 살펴보았다.

Fig. 8에 Mg alanate 및 재생된 Mg alanate의 수소 방출 특성을 나타내었다. 수소 압력 30 atm 조건 하에서 재생한 Mg alanate의 수소 방출량은 약

1.4 wt.%, 80 atm에서 재생한 Mg alanate의 수소 방출량은 약 2.9 wt.%를 나타내어 80 atm에서 재생한 시료가 30 atm에서 재생한 시료에 비하여 수소 방출량이 크게 증가함을 알 수 있었으며 fresh 시료 대비 80 atm 재생시 53%, 30 atm 재생시 26%의 수소 방출량을 나타내었다. 재생 온도가 300°C 일 때의 재생 효율은 80 atm 재생시 45%, 30 atm 재생시 10%로 나타나 높은 온도와 압력 조건이 Mg alanate의 수소 재저장에 유리한 것으로 나타났다. 재생된 Mg alanate의 수소 방출의 시작 온도는 약 130-140°C로서 fresh 시료의 수소 방출 온도인 80°C에 비하여 크게 증가하였는데 이는 시료 변화에 따른 kinetics 변화에 기인한 것으로 생각된다.

4. 결 론

새로운 수소 저장 재료인 alanate 수소 저장 재료를 기계적인 ball milling에 의한 양이온 치환 방법으로 제조하고 그 물리 화학적 특성과 수소 방출 특성을 살펴보았다.

기계적인 ball milling에 의한 양이온 치환 방법으로 Mg alanate의 제조가 원활이 이루어졌다. Ball milling의 시간이 증가함에 따라 수소 방출의 시작 온도가 낮아졌으며 수소 방출량이 증가하였다. Ball milling 시간이 30분 이상일 때에는 수소 방출의 시작 온도가 더 이상 낮아지지 않았으며 오히려 수소 방출량이 약간 감소하였다. THF 추출로 제조 과정 중 함께 생성되는 NaCl을 제거한 Mg alanate는 1단계 열분해 반응에 의하여 방출되는 이론적인 수소의 양과 거의 일치하였다. 그러나 수소 방출의 시작 온도가 정제 전 Mg alanate에 비하여 증가하였으며 FT-IR 분석을 통하여 alanate와 결합한 THF adduct의 존재를 확인할 수 있었다. 제조된 Mg alanate에 다양한 전이 금속을 도핑하여 수소 방출 실험을 수행한 결과 열분해 kinetics가 향상되어 수소 방출의 시작 온도가 낮아졌다. Ti를 도핑하였을 때 수소 방출의 시작온도가 80°C로 가장 낮은 온도에서 수소 방출을 시작하였다.

1단계 수소 방출이 끝난 Ti가 도핑된 Mg alanate는 600°C의 온도에서 수소압력 30 atm 및 80 atm으로 48시간 동안 재생하였을 때 fresh한 Mg alanate의 수소 방출량 대비 26% 및 53%의 수소 방출량을 각각 나타내어 재생 효율이 크게 향상되었다.

후 기

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업(BI-2414)을 재원으로 수행한 연구과제의 결과이다.

References

1. M. H. Kim, E. K. Lee, J. H. Jun, C. Y. Han, S. J. Kong, B. K. Lee, T. J. Lee, and K. J. Yoon, "Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over activated carbons : deactivation study", Korean J. Chem. Eng., Vol. 20, 2003, pp. 835-839.
2. S. Satyapal, J. Perovic, C. Read, G. Thomas, and G. Ordaz, "The U.S. Department of Energy's national hydrogen storage project : progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements", Catal. Today, Vol. 120, 2007, pp. 246-256.
3. J. H. Baek, J. M. Jeong, J. H. Park, K. B. Yi, and T. W. Rhee, "Effect of Precursor addition Time on Catalytic Characteristics of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst for Water Gas Shift Reaction", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 26, No. 5, 2015, pp. 423-430.
4. S. H. Jhi, "A theoretical study of activated nanostructured materials for hydrogen storage", Catal. Today, Vol. 120, 2007, pp 383-388.
5. K. M. Thomas, "Hydrogen adsorption and storage on porous materials", Catal. Today, Vol. 120, 2007, pp 389-398.
6. I. Rosso, C. Galletti, G. Saracco, E. Garrone, and V. Specchia, "Development of A zeolites-supported noble-metal catalysts for CO preferential oxidation : H₂ gas purification for fuel cell", Appl. Catal. B, Vol. 48, 2004, pp. 195-203.
7. M. Fichtner, and O. Fuhr, "Synthesis and structure of magnesium alanate and two solvent adduct", J. Alloys Comp., Vol. 345, 2002, pp. 286-296.
8. M. Mamatha, B. Bogdanovic, M. Felderhoff, A. Pommerin, W. Schmidt, F. Schuth, and C. Weidenthaler, "Mechanochemical preparation and investigation of properties of magnesium, calcium and lithium-magnesium alanates", J. Alloys Comp., Vol. 407, 2006, pp. 78-86.
9. J. Y. Huang, Y. K. Wu, and H. Q. Ye, "Phase transformation

- of cobalt induced by ball milling”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 66, 1995, p. 308.
10. Y. Kim, E. K. Lee, J. H. Shim, Y. W. Cho, and K. B. Yoon, “Mechanochemical synthesis and thermal decomposition of $Mg(AlH_4)_2$ ”, *J. Alloys Comp.*, Vol. 422, 2006, pp. 283-287.
 11. M. Fichtner, O. Fuhr, and O. Kircher, “Magnesium alanate-a material for reversible hydrogen storage?”, *J. Alloys Comp.*, Vol. 356-357, 2003, pp. 418-422.
 12. A. Fossdal, H. W. Brinks, M. Fichtner, and B. C. Hauback, “Thermal decomposition of $Mg(AlH_4)_2$ studied by in situ synchrotron X-ray diffraction”, *J. Alloys Comp.*, Vol. 404-406, 2005, pp. 752-756.
 13. K. Komiya, N. Morisaku, Y. Shinzato, K. Ikeda, S. Orimo, Y. Ohki, K. Tatsumi, H. Yukata, and M. Morinaga, “Synthesis and dehydrogenation of $M(AlH_4)_2$ ($M=Mg, Ca$)”, *J. Alloys Comp.*, Vol. 446-447, 2007, pp. 237-241.
 14. J. A. Dilts, and E. C. Ashby, “Thermal decomposition of complex metal hydride”, *Inorg. Chem.*, Vol. 11, 1972, pp. 1230-1236.
 15. M. Fichtner, J. Engel, O. Fuhr, A. Gloss, O. Rubner, and R. Ahlrichs, “The structure of magnesium alanate”, *Inorg. Chem.*, Vol. 42, 2003, pp. 7060-7066.
 16. V. P. Balema, J. W. Wiench, K. W. Dennis, P. Pruski, and V. K. Pecharsky, “Titanium catalyzed solid-state transformation in $LiAlH_4$ during high-energy ball milling”, *J. Alloys Comp.*, Vol. 329, 2001, pp. 108-114.
 17. K. J. Gross, E. h. Majzoub, and S. W. Spangler, “The effect of titanium precursor on hydriding properties of alanates”, *J. Alloys Comp.*, Vol. 356-357, 2003, pp. 423-428.