

기계화학반응법을 이용한 Ti-doped Li_3AlH_6 분말의 합성과 열분해 특성

이응규*, 김영관**, 조영환[†]**, 윤종규*

*서울대학교 재료공학부, **한국과학기술연구원 나노재료연구센터

Synthesis of Ti-doped Li_3AlH_6 powders by mechanochemical reaction and their thermal decomposition behavior

E.K. LEE*, Y.K. KIM**, Y.W. CHO[†]**, J.K. Yoon*

*School of Materials Science and Engineering, Seoul National University,
Seoul 151-742, Korea

**NanoMaterials Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

ABSTRACT

Li_3AlH_6 (5.6wt% theoretical hydrogen storage capacity) powders with and without Ti-containing dopants have been successfully synthesized by mechanochemical reaction near room temperatures from mixtures of LiH and LiAlH_4 powders. It has been observed that single phase Li_3AlH_6 could be obtained within 2-3 hours of milling, but the addition of reactive TiCl_2 or TiCl_3 to the starting mixtures caused partial decomposition of LiAlH_4 into LiCl and free Al with gaseous H_2 . By addition of these reactive dopants to the as-synthesized Li_3AlH_6 , this problem could be solved. The addition of 2 mol% TiCl_2 or TiCl_3 to Li_3AlH_6 decreased the decomposition start temperature up to 30-50 °C, while that of Ti or TiH_2 did not change the thermal decomposition behavior of Li_3AlH_6 .

주요기술용어 : Hydrogen storage materials(수소저장재료), Complex metal hydride(금속착수 화물), Mechanochemical reaction(기계화학반응), Thermal decomposition(열분해)

1. 서 론

최근 자동차용 고분자연료전지 (PEMFC) 기술의 눈부신 발전으로 가까운 미래에 연료전지를

주 동력원으로 하는 자동차가 상용화 될 가능성이 높아지고 있다. 특히 미국, 일본 및 유럽연합에서는 수소를 연료로 하는 연료전지자동차의 상용화를 앞당기기 위한 중장기 대형 연구개발 프로그램에 정부와 민간기업이 공동으로 많은 자원을 투자하고 있다. 연료전지자동차를 상용화하기 위

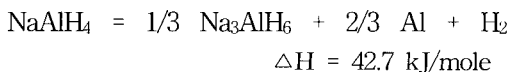
†Corresponding author : oze@kist.re.kr

해서는 많은 기술적 문제를 해결해야 하는데 이 가운데 하나가 경제적이고 안전한 고밀도 수소저장기술의 개발이다.

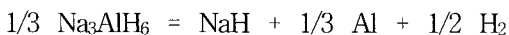
현재까지 개발된 수소저장법 가운데 기술적으로 가장 앞서 있는 방법은 고압용기저장법과 저온액화저장법이다. 전자는 사고 발생시 폭발위험성과 저장밀도가 낮은 근본적인 문제가 있다. 후자는 액화 과정에 많은 에너지가 필요하며 저온으로 유지하는 과정에서 필연적으로 누출손실이 발생한다는 문제를 안고 있다. 한편, 수소를 고체의 표면에 물리흡착 (physisorption) 또는 화학흡착 (chemisorption) 시키거나 물질 내부에 흡장 (absorption) 시키는 고체수소저장법은 앞서 언급한 두 가지 수소저장법에 비해 부피저장밀도가 높고 안전하다는 장점이 있다. 현재까지 잘 알려진 고용량 고체수소저장재료에는 MgH₂ (7.6%), Mg₂FeH₆ (5.5%) 및 Mg₂NiH₄ (3.6%) 등이 있으나 모두 수소를 방출하는 온도가 250~350°C 이상으로 매우 높다는 근본적인 문제가 있다. 기존에 비교적 많은 연구를 해온 수소저장합금은 상온에서 수소 방출이 가능하다는 장점이 있으나 아직까지 3%를 넘는 중량저장밀도를 갖는 획기적인 합금계가 개발되지 못했다.

그런데 알칼리금속착수소화물 가운데 하나인 sodium alanate (NaAlH₄)에 Ti 등을 doping하여 비가역적이던 수소결합 및 분해반응 (hydrogenation and dehydrogenation reaction)을 가역적으로 만드는데 성공하였다는 연구결과가 발표된 이후¹¹ 이와 유사한 여러 가지 경량금속 착수소화물에 대한 연구가 최근 급격히 늘어나고 있는 추세이다^{2,10}. NaAlH₄의 열분해 반응은 아래와 같이 2단계로 이루어져 있으며 단계별로 발생하는 수소는 각각 3.7 및 1.9 % 이다.

1단계 분해반응 :



2단계 분해반응 :



$$\Delta H = 13.8 \text{ kJ/mole}$$

1단계 분해반응의 온도는 약 230°C이며 2단계 분해반응은 280°C 부근에서 일어나는 것으로 알려져 있는데¹¹ 소량의 Ti(OBu)₄를 적절한 방법으로 doping하면 분해온도를 각각 80°C와 150°C 까지 낮출 수 있다²⁾. 한편, NaH의 수소분해반응은 330°C 이상이기 때문에 이 마지막 단계의 분해반응을 이용하는 것은 실용성이 거의 없다. LiAlH₄의 분해반응도 NaAlH₄와 마찬가지로 2단계로 이루어져 있으며 분해온도는 각각 약 165°C 및 200°C 정도로 알려져 있다¹¹⁾. 그런데 LiAlH₄의 경우는 아직까지 1단계 분해반응을 가역적으로 만들었다는 연구결과가 보고된 바 없다. 다만, TiCl₃ · 1/3AlCl₃를 dopant로 첨가해 2단계 분해반응을 가역적으로 만들었다는 보고가 있었으나¹²⁾ 연구 결과의 재현성 및 신뢰성은 아직까지 충분히 검증되지 않은 상태이다.

NaAlH₄ 및 LiAlH₄ 분해반응의 가역성에 대한 근본적인 차이를 설명하기 위해, 실험¹³⁻¹⁶⁾ 및 제 일원리를 적용한 이론계산¹⁷⁾ 연구로부터 얻은 NaAlH₄ 및 LiAlH₄의 분해반응에 대한 반응엔탈피 data를 토대로, 두 물질의 분해반응 과정과 이에 동반하는 반응열을 Fig. 1에 도식적으로 나타낸다. NaAlH₄의 경우는 Fig. 1a에 나타낸 것처럼 1단계와 2단계 분해반응 모두 열을 계속 흡수하는 과정이다. 그러나 LiAlH₄의 경우는 Fig. 1b에서 알 수 있듯이 1단계 분해반응 과정에서 LiAlH₄가 용융된 후 Li₃AlH₆로 분해되는 과정이 NaAlH₄의 경우와 달리 열을 방출한다. 즉, LiAlH₄의 분해반응은 용융에 의한 흡열반응 뒤 발열반응이 일어나는 과정을 거치게 된다. 이것은 LiAlH₄의 열분해특성 측정 실험을 통해 잘 알려져 있으며^{11,18)}, 뒤에 제시한 본 연구의 실험 결과와도 잘 일치한다. 한편, NaAlH₄와 같은 금속착수소화물의 분해반응에서 엔트로피 변화는 주로 기체 수소에 의존하며 그 값은 약 1.3x10⁻⁸ kJ/mol로 매우 작기 때문에 ΔG ≃ ΔH로 근사할 수 있다¹⁹⁾. 따라서 NaAlH₄ 분해반응의 역반응, 즉 수소

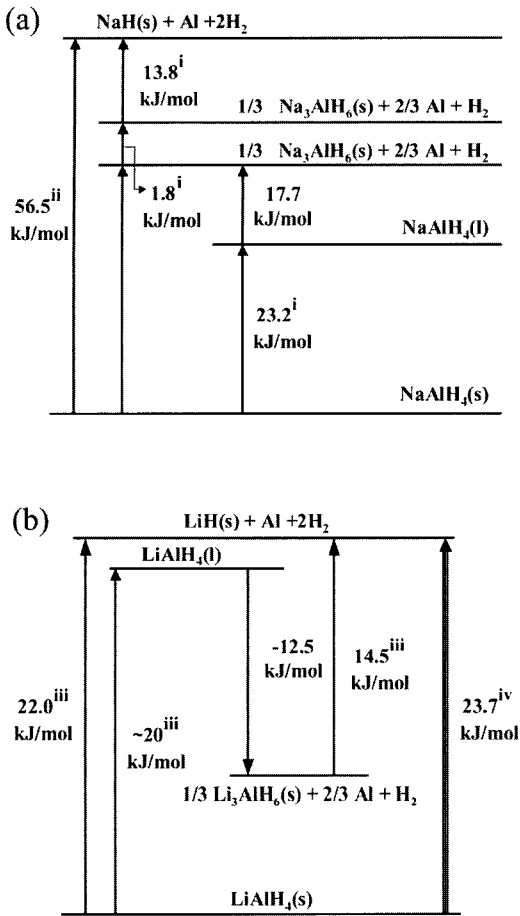


Fig. 1 Enthalpy of dehydrogenation reaction of a) NaAlH₄ and b) LiAlH₄; i) ref 18, ii) ref 13, iii) ref 14, and iv) ref 17.

화 (hydrogenation) 반응은 모든 단계가 자유에너지가 낮아지는 과정인 반면, LiAlH₄의 경우는 1단계 분해반응의 역반응이 Fig. 1b 에서 볼 수 있듯이 자유에너지가 높은 액상 LiAlH₄를 거치는 과정임을 알 수 있다. 결국, LiAlH₄의 1단계 분해반응의 역반응은 NaAlH₄에 비해 상대적으로 어려울 것으로 예상된다.

본 연구에서는 이론수소저장용량이 5.6%인 Li₃AlH₆를 상온에서 기계화학반응을 (mechanochemical reaction) 이용해 합성하였으며, 이 때 여러 가지 Ti 함유 dopant의 첨가가 합성반응에 미치는 영향에 대해 살펴보았다. 또한

Table 1. Specification of raw materials

materials	purity, %	particle size	materials	purity, %	particle size
NaH	>95	n/a	Ti	>99.7	<45 μm
NaAlH ₄	>90	n/a	TiH ₂	>98	<45 μm
LiH	>95	<600 μm	TiCl ₂	>99.98	n.a
LiAlH ₄	>95	n/a	TiCl ₃	>99	n.a

합성한 Li₃AlH₆의 열분해 특성을 dopant를 첨가한 경우와 비교 조사하였다. 한편, 고에너지볼밀링(high energy ball milling) 처리가 LiAlH₄ 및 Li₃AlH₆의 상안정성과 열분해 특성에 미치는 영향도 함께 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용한 시약의 순도 및 입도를 Table 1에 나타내었다. Ti와 TiH₂를 제외한 원료 분말은 대기 중의 수분 및 산소와 매우 급격하게 반응하기 때문에 모든 시료준비 및 취급과정은 고순도 알곤가스(99.9999%)로 채워진 장갑상자 안에서 이루어 졌다. 2 g의 원료(혼합)분말을 직경 7.9mm의 Cr-steel 볼 10개(약 20 g)와 함께 공구강으로 제작한 내경 39 mm, 깊이 58 mm인 밀링용기에 장입하였다. 한쪽 끝이 막힌 형태의 밀링용기는 내열성과 밀폐성 우수한 viton 재질의 O-ring을 채택한 뚜껑을 사용해 밀링 과정 중에 일어날 수 있는 대기의 혼입을 최대한 억제하였다.

본 연구에 사용한 밀링장비는 고에너지진동밀의 일종인 SPEX-8000의 기본 디자인을 채택하고, 장시간 연속밀링이 가능하도록 밀링용기홀더와 구동축 및 베어링부를 보강 개량해 자체 제작하였다. 본체에는 진동하고 있는 용기 외벽의 온도 변화를 실시간 모니터링할 수 있는 소형 비접촉식 적외선온도계와 강력한 냉각팬이 함께 설치되어 있다. 적외선온도계를 기록계에 연결하여 밀링 도중에 일어나는 용기표면온도의 갑작스러운

변화를 기록하였다. 밀링 시간은 10분에서 4시간 까지이며 강력한 냉각팬이 설치되어 있으므로 중간에 쉬지 않고 연속적으로 밀링할 수 있다.

밀링 후 시료는 장갑상자 안에서 회수하였으며 밀링 시간별 시료의 상조성은 X-선 분말회절법으로 측정하였다. 앞서 언급한 바와 같이 원료분말 뿐만 아니라 반응생성물도 대기 중의 수분 또는 산소와 접촉해 급격히 반응하는 특성이 있으므로, X-선 분말회절법으로 측정하는 과정에서 대기 중에 시료가 노출되는 일반 시료홀더를 사용할 수 없다. 이 문제를 해결하기 위해 소량의 castor oil 등을 사용해 시료분말 입자표면을 코팅하는 방법을 시도했으나, 오일에 의한 비정질 hump가 매우 커서 상대적으로 양이 적은 결정상의 존재 유무를 확인하는 것이 곤란하였다. 몇 가지 예비실험을 통해 아크릴재질(PMMA)로 제작한 벽 두께가 매우 얇고 균일한 반구형의 덮개와 O-ring이 있는 특수한 시료홀더를 사용하는 방법을 채택하였는데, 이 시료홀더는 시료분말과 대기와의 접촉을 완전히 차단할 수 있어 시료의 정성 및 정량분석을 가능하게 하였다.

합성한 시료의 열분해 특성은 시차열분석기(DSC S-650, Scinco)와 열중량분석기(TGA Q50,

TA Instruments)를 이용하여 측정하였다. DSC 측정에는 약 10 mg의 시료를 사용하였으며 TGA 측정에는 약 20 mg의 시료를 사용하였다. 시료를 취급하는 과정 중에 대기와의 접촉을 최소화하기 위해 장갑상자 안에서 시료분말을 성형몰드를 이용해 동전형태로 압축 성형한 후 뚜껑이 있는 시료팬에 장입하고 압착기를 사용해 봉입하여 사용하였다. 봉입한 시료팬은 측정 직전에 바늘을 이용해 미세구멍을 만들어 분해도중에 수소가스가 시료팬 내부에 갇혀 과다한 압력이 걸려 측정 도중에 봉입한 시료팬이 터지지 않도록 하였다. 시차열분석에는 4N 순도의 질소가스를 사용하였으며 상온에서 300°C까지 5-10°C/min로 측정하였다. 열중량분석에는 purge 가스에 포함된 수분 또는 산소와 시료가 반응하는 것을 최대한 방지하기 위해 6N 순도의 알곤가스를 사용하였는데 측정 시작 전에 상온에서 1시간, 100°C에서 1시간 purge한 후 2°C/min의 속도로 승온시켰으며 이때 purge 가스 유량은 40 ml/min였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Na_3AlH_6 합성

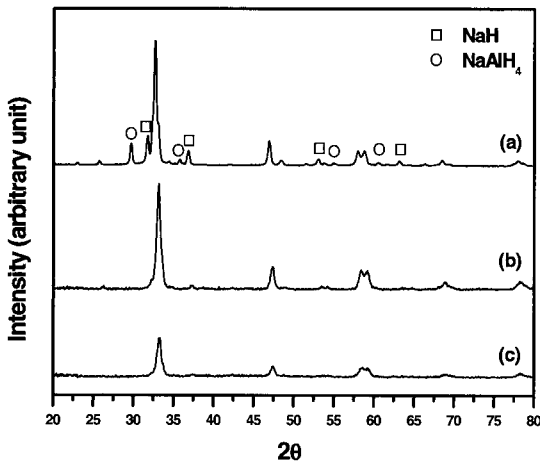


Fig. 3 XRD patterns of $2\text{NaH}+\text{NaAlH}_4$ milled samples; a) 1 hrs, b) 2 hrs, c) 4 hrs.

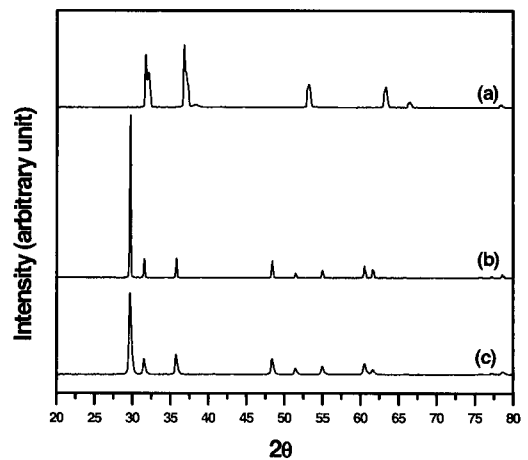


Fig. 2 XRD pattern of a) NaH and b) NaAlH_4 , and c) NaAlH_4 milled for 2 hours.

Li_3AlH_6 를 합성하는 본 실험에 앞서 기계화학 반응을 위한 적정 볼밀링 조건을 알아내기 위해 비교적 잘 알려진 Na_3AlH_6 를 합성해보았다. Fig. 2에는 원료로 사용한 NaH 및 NaAlH_4 분말과 2시간 밀링한 NaAlH_4 시료의 X-선 분말회절 측정 결과를 제시하였다. 각 회절 패턴을 분석한 결과, NaH 시료에는 면심입방(fcc) 결정구조를 갖는 NaH 상 이외에 다른 결정상은 존재하지 않았으며, NaAlH_4 시료에도 정방정계(tetragonal) 결정구조를 가지는 NaAlH_4 상 이외에 다른 결정상은 관찰되지 않았다. 그리고 본 연구에서 적용한 밀링 조건으로 2시간 밀링해도 NaAlH_4 는 분해되지 않는다는 것을 확인하였다.

Fig. 3은 NaH 와 NaAlH_4 원료분말을 2:1의 몰비로 혼합해 30분에서 4시간까지 밀링한 시료의 X-선 분말회절 측정 결과이다. 30분 밀링한 경우 대부분이 Na_3AlH_6 상이었으나 아직 반응하지 못한 NaH 와 NaAlH_4 도 함께 관찰되었다. 그러나 2시간 이상 밀링한 시료에서는 Na_3AlH_6 이외의 다른 상이 관찰되지 않았다. 회절 peak 반가폭 (full width at half maximum, FWHM)이 증가하는 것으로부터 밀링시간이 증가하면서 Na_3AlH_6 의 결정 크기가 다소 감소하는 것을 알 수 있었으나 상의 분해나 산화물 혹은 수산화물과 같은 새로운 상의 형성은 관찰되지 않았다.

이상의 결과로부터 본 연구에서 채택한 시료의 취급 방법과 밀링용기의 밀폐성 및 X-선분말회절 측정 방법 등에 문제가 없으며, 상온 근처에서 간단한 볼밀링 장치를 이용해 기계화학반응법으로 Na_3AlH_6 와 같은 알칼리금속착수소화물을 합성할 수 있다는 것을 확인하였다.

3.2 Li_3AlH_6 합성

앞서 기술한 Na_3AlH_6 의 경우와 같은 방법을 적용해 LiH 및 LiAlH_4 원료혼합분말로부터 Li_3AlH_6 분말을 합성하였다. Fig. 4에 본 연구에서 사용한 LiH 및 LiAlH_4 원료분말과 2시간 밀링한 LiAlH_4 시료의 X-선 분말회절 측정 결과를 나타내었다.

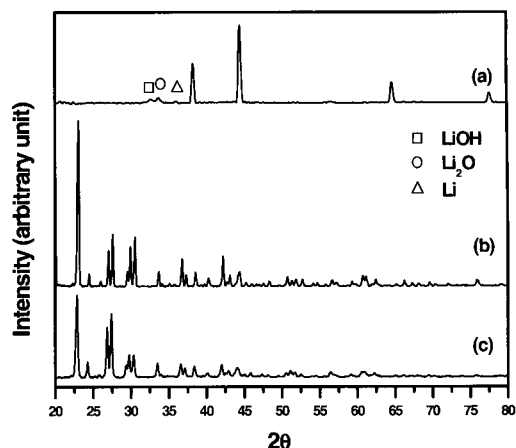


Fig. 4 XRD patterns of a) LiH , b) LiAlH_4 , and c) LiAlH_4 milled for 2 hours.

LiH 원료분말에는 fcc 결정구조를 갖는 LiH 이외에 소량의 Li_2O (fcc)와 LiOH (tetragonal) 상이 관찰되었으며, 미량의 Li (bcc)도 존재하는 것을 확인하였다. 그러나 LiAlH_4 원료분말에서는 단사정계(monoclinic) 결정구조를 갖는 LiAlH_4 이외에 다른 결정상은 관찰되지 않았으며 2시간 밀링해도 LiAlH_4 가 분해되지 않는다는 것을 확인하였다.

LiH 와 LiAlH_4 분말을 2:1 (몰비)로 혼합한 원료분말을 각각 1, 2 및 4시간 밀링한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 1시간 밀링한 경우는 반응생성물인 Li_3AlH_6 상뿐만 아니라 아직 반응하지 않은 LiAlH_4 와 LiH 가 상당량 공존하고 있음이 관찰되었다. 그러나 2시간 밀링한 시료에서는 반응이 거의 진행되었음이 확인되었으며 아주 적은 양의 LiAlH_4 상이 관찰되었다. 한편, 4시간 밀링한 시료에서는 장시간 밀링으로 결정 크기가 미세해진 Li_3AlH_6 상 이외의 다른 상은 관찰되지 않았다.

이상의 결과로부터 LiH 와 LiAlH_4 혼합분말로부터 기계화학반응을 이용해 상온 근처에서 Li_3AlH_6 를 합성할 수 있음을 확인하였다. 이것은 기존의 연구결과와도^{4,13)} 일치한다. 또한 기존에 알려진 열역학 data를 이용해 상안정성을 계산한 결과¹⁷⁾, 상온 근처에서 LiAlH_4 보다 Li_3AlH_6 가 안

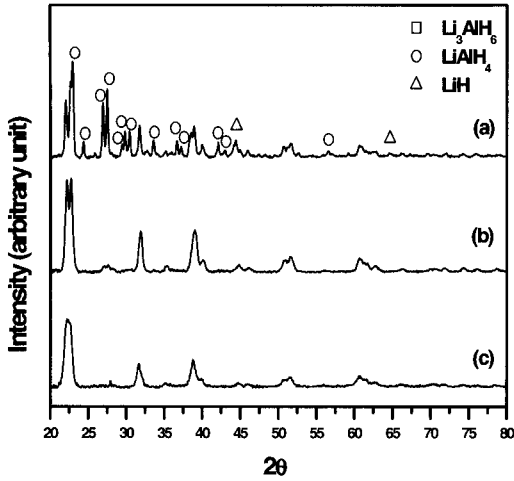


Fig. 5 XRD patterns of $2\text{LiH}+\text{LiAlH}_4$ milled samples; a) 1 hrs, b) 2 hrs, c) 4 hrs.

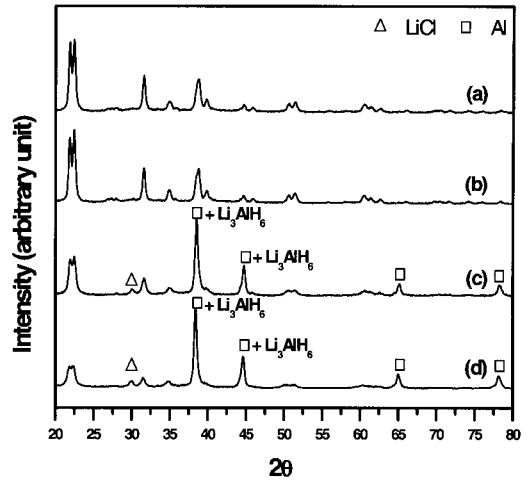


Fig. 6 XRD patterns of $2\text{LiH}+\text{LiAlH}_4$ milled with 2 mol% of a) Ti, b) TiH_2 , c) TiCl_2 , d) TiCl_3 .

정한 것으로 나타나 본 연구의 실험결과와도 잘 일치함을 알 수 있었다.

한편, Li_3AlH_6 를 기계화학반응법으로 합성하는 과정에 Ti를 함유한 dopant를 함께 혼합해 밀링하면 dopant가 균일하게 분산된 시료를 one-step으로 얻을 수 있다는 장점이 있으므로 Ti, TiH_2 , TiCl_2 및 TiCl_3 를 각각 2 mol% 씩 원료분말에 첨가해 밀링하였다.

Fig. 6에 2시간 밀링한 시료의 X-선분말회절 실험 결과를 나타내었다. $\text{LiH}+\text{LiAlH}_4$ 원료혼합분말에 Ti 혹은 TiH_2 를 첨가한 시료는 Li_3AlH_6 상 이외에 다른 상은 관찰되지 않았으나 TiCl_2 및 TiCl_3 를 첨가한 시료에서는 모두 상당량의 LiCl 과 Al 이 관찰되었다. 이것은 TiCl_2 및 TiCl_3 가 밀링 과정에서 LiAlH_4 혹은 반응생성물인 Li_3AlH_6 의 일부와 반응해 열역학적으로 더욱 안정한 LiCl 을 형성하고 이 과정에서 free Al이 형성되었기 때문이다. LiAlH_4 에 TiCl_3 를 첨가해 밀링한 경우에도 LiCl 과 free Al이 관찰되었다는 기존의 연구 결과와도²⁰⁾ 잘 일치한다. 반면, Ti 및 TiH_2 는 원료나 반응생성물을 분해시킬만한 열역학적 구동력이 없기 때문에 밀링 과정에서 원료 또는 반응생성물을 분해시키지 못한 것으로 추정된다.

TiCl_2 나 TiCl_3 를 Li_3AlH_6 분말의 합성과정에서 원료와 함께 혼합해 기계화학반응을 일으키는 방법은, 위에서 언급한 바와 같이 상당량의 LiAlH_4 가 LiH 와 반응하기 전에 분해되는 문제가 있다. 이를 해결하기 위해 먼저 LiH 와 LiAlH_4 혼합분말로부터 Li_3AlH_6 를 합성하고 여기에 TiCl_2 나 TiCl_3 를 첨가해 10분간 밀링 함으로서 이들

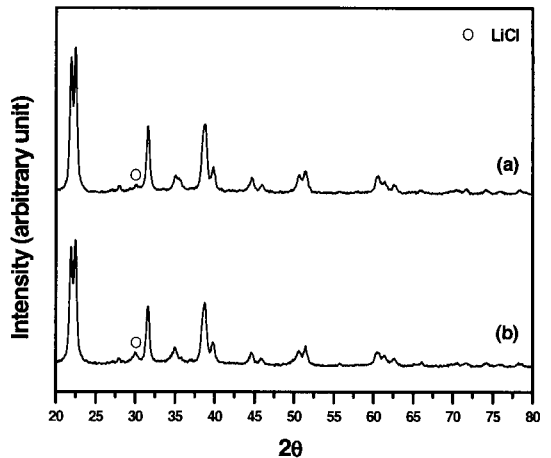


Fig. 7 XRD patterns of $2\text{LiH}+\text{LiAlH}_4$ milled for 2 hours followed by 10 minutes additional milling with 2 mol% of a) TiCl_2 and b) TiCl_3 .

dopant를 균일하게 분산시키는 방법을 적용한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Li_3AlH_6 는 TiCl_2 나 TiCl_3 와 반응해 분해되는 정도가 LiAlH_4 의 경우보다 상대적으로 매우 작은 것을 알 수 있다. 이 실험 결과로부터 TiCl_2 나 TiCl_3 는 밀링과정에서 LiAlH_4 를 비교적 쉽게 분해시킬 수 있지만, Li_3AlH_6 는 거의 분해시키지 못하는 것을 확인하였다. 따라서 Li_3AlH_6 를 먼저 합성한 후에 TiCl_2 혹은 TiCl_3 를 첨가하고 비교적 짧은 시간 밀링하면 Li_3AlH_6 의 분해를 억제하면서 TiCl_2 나 TiCl_3 를 균일하게 분산시킬 수 있다.

3.3 Li_3AlH_6 의 열분해 특성 및 dopant의 영향

기계화학반응을 이용해 합성한 Li_3AlH_6 및 Ti-doped Li_3AlH_6 의 열분해 특성을 측정하기 전에 밀링이 시료의 열분해특성에 미치는 영향을 알아보고자 본 연구에서 사용한 LiAlH_4 원료분말과 이것을 2시간 밀링한 시료의 열분해 특성을 시차열분석기로 측정한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 밀링하지 않은 LiAlH_4 원료는 150°C 부근에서 원료분말 표면에 존재하는 수화물과 원료 사이의 반응에 기인한 것으로 추정되는¹⁶⁾ 비교적 넓은

발열 peak가 관찰되었다. 170°C와 180°C 부근에서 각각 용융에 의한 흡열 peak와 액상 LiAlH_4 가 Li_3AlH_6 와 Al 및 H_2 로 분해되는 1단계 분해반응에 의한 발열 peak가 나타났다. Li_3AlH_6 가 LiH 와 H_2 로 분해되는 2단계 분해반응에 의한 흡열 peak는 240°C 부근에서 관찰되었다. 한편, 2시간 밀링한 시료의 DSC 측정 결과도 원료분말의 그것과 대체적으로 동일하였으나 표면반응에 의한 첫 번째 발열 peak가 상대적으로 좁은 온도구간에서 높게 나타났다. 이것은 밀링으로 인해 원료분말 표면층의 수산화물이 내부와 균일하게 섞여 앞서 언급한 표면반응이 빠른 속도로 진행되었기 때문일 것으로 추정된다.

본 연구에서 기계화학반응법으로 합성한 Li_3AlH_6 와 여기에 Ti, TiH_2 , TiCl_2 및 TiCl_3 를 각각 2 mol% 첨가한 시료의 TGA 측정 결과를 Fig. 9에 제시하였다. Dopant를 첨가하지 않은 Li_3AlH_6 는 약 180°C에서 분해되기 시작해 215°C 부근에서 멈추었으며, 이 때 중량감소는 약 4.5%였다. Li_3AlH_6 의 이론수소저장용량인 5.6%보다 1% 정도 적게 나타난 원인은, 본 연구에 사용한 원료의 순도가 90%로 낮다는 점과 열중량분석기에 시료를 장입하고 purge 과정 중에 일시적

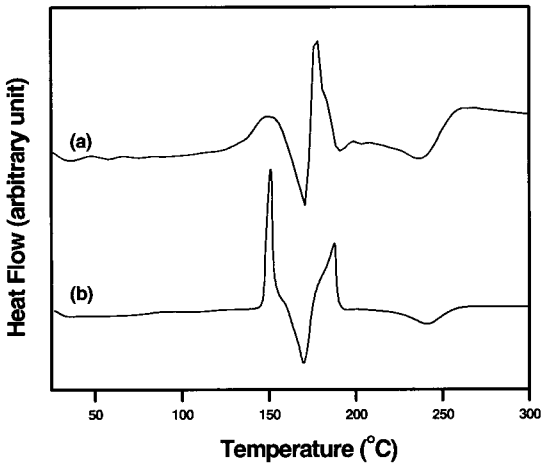


Fig. 8 DSC of LiAlH_4 ; a) raw materials and b) sample milled for 2 hours.

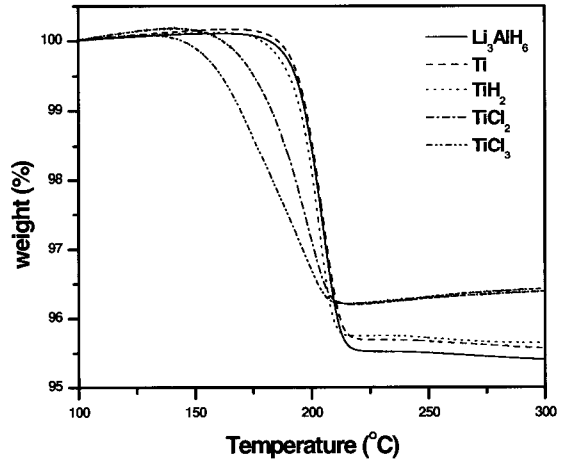


Fig. 9 TGA of Li_3AlH_6 ; a) without dopant, and with 2 mol% of b) Ti, c) TiH_2 , d) TiCl_2 , e) TiCl_3 .

인 대기 노출로 인해 대기 중의 수분 또는 산소와 반응해서 산화물 혹은 수산화물이 형성되었을 가능성 및 밀링과정에서 국부적인 온도상승으로 일부 Li_3AlH_6 가 분해되었을 가능성 등이 있다.

Ti와 TiH_2 를 첨가한 시료의 분해 시작온도와 종료온도는 dopant를 첨가하지 않은 시료와 거의 동일하였으나 중량감소는 약 4.3%로 조금 작았다. 이것은 dopant 첨가에 의해 측정 시료의 수소 함량이 감소하기 때문이다. 그러나 TiCl_2 를 첨가한 시료는 약 160°C 에서 분해되기 시작했다. TiCl_3 를 첨가한 시료는 약 130°C 에서 분해가 시작되었는데, 두 시료 모두 dopant를 첨가하지 않거나 Ti 또는 TiH_2 를 첨가한 시료와 거의 동일하게 약 220°C 에서 분해가 종료되었다. 이 때 중량감소는 약 3.8%로 두 시료가 거의 동일했다. TiCl_2 와 TiCl_3 의 첨가량은 중량 %로 각각 4.3%와 5.5%이며 이를 고려하면 dopant를 첨가하지 않은 시료에 비해 약 0.2% 정도 중량감소가 작게 나타나야 하는데 실제로는 이보다 큰 0.7%였다. 이것은 앞서 언급한 바와 같이 먼저 Li_3AlH_6 를 합성하고 난 후 TiCl_2 와 TiCl_3 를 첨가해도 일부 Li_3AlH_6 가 분해되기 때문인 것으로 추정된다.

이상의 결과로부터 기계화학반응법으로 합성한 Li_3AlH_6 분말에 TiCl_2 또는 TiCl_3 를 dopant로 첨가하여 수소분해온도를 $30 - 50^\circ\text{C}$ 정도 낮출 수 있다는 것을 확인하였다.

4. 결 론

기계화학반응법을 이용해 LiH 와 LiAlH_4 혼합 분말로부터 Li_3AlH_6 분말을 합성하였다. 적정 밀링조건을 적용할 경우 2 - 4시간 이내에 Li_3AlH_6 단일상을 얻을 수 있었으며 이 때 dopant로 Ti 또는 TiH_2 를 첨가해도 반응속도나 생성물의 상조성은 크게 변화하지 않았다. TiCl_2 혹은 TiCl_3 를 원료분말에 첨가한 경우는 상당량의 LiAlH_4 가 이들 dopant와 반응해 LiCl 과 Al 을 형성하였다. 그러나 Li_3AlH_6 를 먼저 합성한 후에 dopant를 첨가하면 Li_3AlH_6 의 분해를 효과적으로 억제할 수 있었다.

미리 합성한 Li_3AlH_6 에 dopant를 첨가한 Ti-doped Li_3AlH_6 의 열분해 특성을 조사한 결과, dopant를 첨가하지 않은 Li_3AlH_6 는 180°C 에서 분해가 시작되었으며 약 4.5%의 중량감소를 나타내었으나, TiCl_2 와 TiCl_3 를 첨가한 시료는 각각 150°C 및 130°C 에서 분해반응이 시작되었고 중량감소는 약 3.8%였다. 한편, Ti나 TiH_2 를 첨가한 시료의 분해시작온도는 dopant를 첨가하지 않은 시료와 거의 동일하였으며 중량감소는 약 4.2% 정도였다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다. 열중량분석 측정 실험에 도움을 주신 한국과학기술연구원 재료연구부 김동영 박사님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) B. Bogdanovic and M. Schwickardi : "Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 253-254, 1997, p. 1.
- 2) C.M. Jensen, R. Zidan, N. Mariels, A. Hee, and C. Hagen : "Advanced titanium doping of sodium aluminum hydride: segue to a practical hydrogen storage material?", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 24, 1999, p. 461.
- 3) J. Huot, S. Boily, V. Guther, and R. Schulz : "Synthesis of Na_3AlH_6 and $\text{Na}_2\text{LiAlH}_6$ by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 283, 1999, p. 304.
- 4) L. Zaluski, A. Zaluska, and J.O. Strom-Olsen : "Hydrogenation properties

- of complex alkali metal hydrides fabricated by mechano-chemical synthesis", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 290, 1999, p. 71.
- 5) K.J. Gross, G.J. Thomas, and C.M. Jensen : "Catalyzed alanates for hydrogen storage", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 330-332, 2002, p. 683.
 - 6) G. Sandrock, K. Gross, and G. Thomas : "Effect of Ti-catalyst content on the reversible hydrogen storage properties of the sodium alanates", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 339, 2002, p. 299.
 - 7) M. Fichtner, O. Fuhr, O. Kircher, and J. Rothe : "Small Ti clusters for catalysis of hydrogen exchange in NaAlH_4 ", *Nanotechnology*, Vol. 14, 2003, p. 778.
 - 8) A. Zuttel, S. Rentsch, P. Fischer, P. Wenger, P. Sudan, P. Mauron, and C. Emmenegger : "Hydrogen storage properties of LiBH_4 ", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 356-357, 2003, p. 515
 - 9) B. Bogdanovic, M. Felderhoff, S. Kaskel, A. Pommerin, K. Schlichte, and F. Schuth : "Improved Hydrogen Storage Properties of Ti-Doped Sodium Alanate Using Titanium Nanoparticles as Doping Agents", *Advanced Materials*, Vol. 15, 2003, p. 1012.
 - 10) D.L. Anton : "Hydrogen desorption kinetics in transition metal modified NaAlH_4 ", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 356-357, 2003, p. 400.
 - 11) J.A. Dilts and E.C. Ashby : "Thermal decomposition of complex metal hydride", *Inorganic Chemistry*, Vol. 11, 1972, p. 1230.
 - 12) J. Chen, N. Kuriyama, Q. Xu, H.T. Takeshita, and T. Sakai : "Reversible Hydrogen Storage via Titanium-Catalyzed LiAlH_4 and Li_3AlH_6 ", *The Journal of Physical Chemistry - Part B*, Vol. 105, 2001, p. 11214.
 - 13) T.N. Dymova, S.I. Bakum : *Russ. J. Inorg. Chem.*, Vol. 14, 1969, p. 1683.
 - 14) T.N. Dymova, D.P. Aleksandrov, V.N. Konoplev, T.A. Silina, A.S. Sizareva : "Spontaneous and Thermal Decomposition of Lithium Tetrahydroaluminate LiAlH_4 : The Promoting Effect of Mechanochemical Action on the Process", *Russian Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 20, 1994, p. 263.
 - 15) T.N. Dymova, V.N. Konoplev, D.P. Aleksandrov, A.S. Sizareva, T.A. Silina : "A Novel View of the Nature of Chemical- and Phase-Composition Modifications in Lithium Hydridoaluminates LiAlH_4 and Li_3AlH_6 on Heating", *Russian Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 21, 1995, p. 175.
 - 16) J. Block and A.P. Gray : "The Thermal Decomposition of Lithium Aluminum Hydride", *Inorganic Chemistry*, Vol. 4, 1965, p. 304.
 - 17) E.K. Lee, Y.H. Cho : unpublished work, (2004)
 - 18) P. Claudy, B. Bonnetot, G. Chahine, J.M. Letoffe : "Etude du comportement thermique du tetrahydroaluminate de sodium NaAlH_4 et de l'hexahydroaluminate de sodium Na_3AlH_6 DE 298 A 600K", *Thermochimica Acta*, Vol. 38, 1980, p. 75.
 - 19) Y. Song, Z.X. Guo, R. Yang : "Influence of titanium on the hydrogen storage

characteristics of magnesium hydride: a first principle investigation", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 365, 2004, p. 73.

20) V. P. Balema, K. W. Dennis, and V. K.

Pecharsky : "Rapid solid-state transformation of tetrahedral $[\text{AlH}_4]$ - into octahedral $[\text{AlH}_6]$ - in lithium aluminohydride", *Chemical Communication*, 2000, p. 1665.