

기계적 합금화법으로 제조한 MgH_x -Graphene 복합재료의 수소화 거동 특성

이수선*, 이나리*, 김경일*, 홍태환*[†]

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

Evaluation of Hydrogenation Behavior of MgH_x -Graphene Composites by Mechanical Alloying

SOOSUN LEE*, NARI LEE*, KYEONGIL KIM, TAEWHAN HONG*[†]

**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

Mg hydride had high hydrogen capacity (7.6%), lightweight and low cost materials and it was promising hydrogen storage material at high temperature. However, commercial applications of the Mg hydride are currently hindered by its high absorption/desorption temperature, and very slow reaction kinetics. one of the approaches to improve the kinetic is MgH_x intermixed with carbon. And it shows that carbon and carbon allotropes have a beneficial effect on hydrogen sorption in Mg. The graphene is a kind of carbon allotropes which is easily desorbed reaction at low temperatures because its reaction is exothermic. In this work, the effect of graphene concentration on the kinetics of Mg hydrogen absorption reaction was investigated. The MgH_x -Graphene composites has been prepared by hydrogen induced mechanical alloy (HIMA). The synthesized powder was characterized by XRD and simultaneous TG, DSC analysis. The hydrogenation behaviors were evaluated by using a sievert's type automatic PCT apparatus. In this research, results of kinetic profiles exhibit hydrogen absorption rate of MgH_x -5wt.% and 10wt.% graphene composite, as 1.25wt.%/ms, 10.33wt.%/ms against 0.88wt.%/ms for MgH_x alone at 473K.

KEY WORDS : Hydrogen storage material(수소저장재료), Mg hydrides(마그네슘 수소화물), MgH_x -graphene composite(MgH_x -graphene 복합재료), Hydrogen induced mechanical alloying(수소가압형 기계적 합금화), Kinetics(반응속도)

1. 서 론

화석연료를 기반으로 성장해온 현대사회가 당면한 에너지 위기 및 환경오염 문제를 극복하고자, 다

[†]Corresponding author : twhong@cjnu.ac.kr

[접수일 : 2011.12.2 수정일 : 2011.12.20 게재확정일 : 2011.12.27]

양한 신재생에너지 연구가 활발히 진행되고 있다. 청정에너지 매개체인 수소는 연소시 오염물을 배출하지 않아 에너지원으로서 환경문제와 자원전쟁을 동시에 해결할 수 있다. 그에 따른 미래 수소경제사회 구현을 목표로 수소의 제조, 저장, 이용 등의 분야에 대한 연구개발이 진행되고 있다^{1,2)}. 그 중 수소 저장에 관한 연구는 고압수소 저장과 액화수소 저장, 금속수소화물에 의한 저장이 주류를 이루고 있다. 고압수소 저장은 수소기체를 고압으로 압축하여 제한된 체적의 용기에 저장하는 방식으로 다른 연료에 비해 질량 효율이 떨어지게 된다³⁾. 액화수소 저장은 대기압과 -253℃와 같이 낮은 온도에서 극저온용 용기에 액체 상태로 저장하는 것으로 수소를 액화하기 위해 필요한 실제 에너지량이 약 11kWh/kg 인데, 이 값은 수소가 가지고 있는 에너지 함량의 약 28%에 해당되며 이 값은 액화수소 저장의 근본적인 문제가 된다³⁾.

한편, 수소저장방법 중 하나인 금속수소화물은 50여 년 전부터 주요 연구 분야로 주목 받고 있는 실정이다. 그 이유는 수소화물의 탱크에 심각한 손상이 발생했을 때, 수소는 금속 원자 결정의 격자구조 속에 머물러 있어 화재 등을 야기할 만한 위험이 없을 정도로 안전하며 액체 수소의 밀도에도 견줄만큼 효율적으로 수소를 저장할 수 있기 때문이다⁴⁾.

특히 Mg수소화물은 높은 수소저장량(7.6wt.%)을 갖고, 저가이며 경량으로 수소저장합금으로써 유망한 재료이다. 그러나 Mg계 수소화물의 열역학적 안정성 및 높은 산화반응성 때문에 고온 고압에서 수소화/탈수소화가 이루어진다는 단점을 가지고 있다⁵⁾. 이러한 문제를 해결하기 위해 전이원소(Ti, Fe, Co, Ni, Ce), 금속산화물 및 금속간화합물을 첨가함으로써 반응속도를 개선하고자 하는 다양한 선행 연구결과들이 보고되고 있다⁶⁾.

또한 수소화 특성 관점에서 여러 나노구조와 마이크로포러스한 탄소 재료들이 높은 비표면적과 경량으로 수소저장분야에서 연구되어 왔지만 탄소를 기본으로 한 재료는 많은 양의 수소를 저장하지 못한다는 결과가 보고된바 있다^{7,8)}.

최근 이론적으로 graphene은 수소 저장에 있어

흡착제 역할을 한다는 보고가 있다⁷⁾. 이때 graphene의 수소화 거동은 발열형이기 때문에 흡열형인 Mg에 비하여 비교적 저온에서 수소화/탈수소화 반응이 용이하다. 따라서 Mg합금의 수소화 반응온도를 낮추고 반응속도를 빠르게 해주는 촉매역할을 수행할 것으로 기대되기도 한다⁸⁾.

본 연구에서는 수소 가압형 기계적 합금화법(mechanical alloying, MA)을 이용하여 제조한 MgH_x-Graphene복합재료의 graphene 첨가량의 변화에 따른 수소화 거동에 주목하여 Mg기 수소저장합금의 수소화 특성 개선여부를 확인하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 MgH_x-Graphene제조

Mg(3N) 주괴(ingot)를 드릴링 머신(drilling machine)을 이용하여 절삭분(Chip)상태로 만든 후, 기계적 합금 공정 중에 하나인 유성형 볼밀(Pulverisette-5, FRITSCH Co.)을 이용하여 2.0MPa의 수소 분위기에서 200rpm의 회전속도로 72시간 합금화하였다. 이때 1/2" 크롬강구와 시료의 무게 비(ball to chips weight ratio, BCR)는 40:1로 하였다. 합성된 MgH_x에 Graphene(12nm flake, grade: AO-3, Graphene-Supermarket)을 무게비로 각각 5,10 wt.% 첨가 후 동일한 방법(2.0MPa H₂ atmosphere, 200rpm, BCR=30:1 72hrs)으로 합금을 설계 하였다.

2.2 MgH_x-Graphene특성 평가

수소가압형 합금화 공정을 통해 제조한 MgH_x-Graphene의 결정구조를 분석하기 위해 X선 회절분석기(X-ray diffraction, D8 Advance, Bruker)를 이용하여 3deg/min의 주사속도로 20~80°까지 실시하였다. 또한 전계 방사형주사전자현미경(scanning electron microscopy, Quanta-400, FEI, SEM)으로 합금분말의 형상과 크기를 관찰했으며 EDX로 성분분석과 합성성분의 분율 여부를 판단하고자 했다.

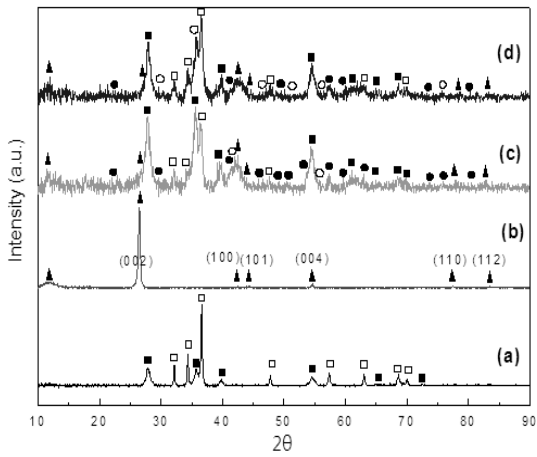


Fig. 1 XRD patterns of MgH_x and MgH_x-graphene composites after HIMA (a)MgH_x (b)graphene (c)MgH_x-5wt.% graphene (d)MgH_x-10wt.% graphene (□: Mg, ■: MgH₂, ▲: graphene, △: graphite oxide, ○: MgC₂, ●: Mg₂C₃), by S-S.L⁹⁾

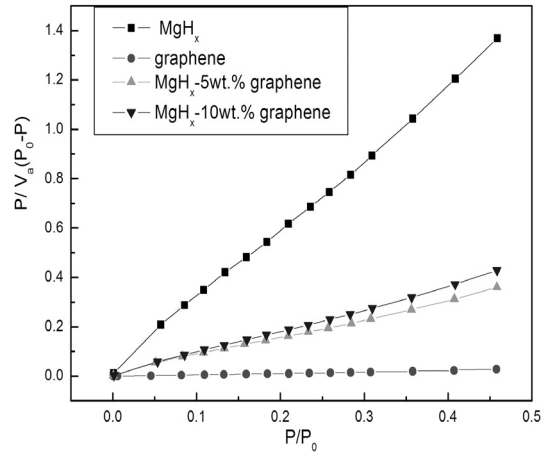


Fig. 2 Results of BET on MgH_x-5wt.% and 10wt.% graphene composites

수소가압 분위기에서 합성한 MgH_x-Graphene의 탈수소화 특성과 Graphene 첨가 효과를 확인하기 위해 열분석(thermogravimetric/differential scanning calorimetry, STA 409PC Luxx, Netzsch, TG/DSC)을 통해 탈수소화 개시 온도와 상변화 온도를 확인코자 하였다. 이때, 온도범위는 상온에서부터 973K까지로 하였고, 50ml/min의 Ar을 흘려주면서, 5K/min으로 승온하면서 측정하였다. 그리고 비표면적 측정 장비(Bruner-Emmett-Teller surface analysis, BELsorp mini-II, BEL)를 이용하여 수소 확산에 많은 영향을 주는 입자 비표면적을 측정하였다.

수소화 특성평가는 자동화된 부피측정법인 Sivert's형 automatic PCT(Pressure-Composition-Temperature)을 사용하여 수소치를 평가하였다. 온도범위는 473, 573, 673K이었으며, kinetic특성평가는 PCT 특성평가와 동일한 온도조건에서 1시간 동안 2.5MPa의 일정한 수소압을 가하여 수소 흡착반응속도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 합금화 된 MgH_x분말과 graphene flake

및 MgH_x-Graphene복합재료의 XRD 분석결과이다. 분석결과, peak 모두 뚜렷하게 graphene과 마그네슘 수소화물을 나타냈다. graphene flake의 XRD 패턴은 2θ=26.55°에서 회절 강도가 크고 좁은 면적의 peak을 보여주는데 이는 다결정화되어 있는 graphene의 특성을 나타낸다. 또한 2θ=11.36°의 회절 peak은 graphite oxide와 일치한다⁸⁾. Mg, MgH_x와 Mg-C 복합상인 MgC₂, Mg₂C₃를 JCPDS를 통해 확인하였다. 특히 MgH_x-5wt.% graphene에서는 사방정계인 Mg₂C₃상이 MgH_x-10wt.% graphene에서는 정방정계인 MgC₂상이 두드러지게 나타났다. 그 중 Mg₂C₃상의 결합은 이온결합과 공유결합의 혼합이며 이러한 결합은 산소와의 재반응 가능성을 높여 수소저장 특성 개선을 어렵게 만든다는 보고가 있다⁹⁾. 이러한 두 가지 상의 분포와 분율은 수소화 반응속도와 저장량측면에 영향을 줄 것으로 판단된다^{9,10,11)}. 그리고 Milling 공정에 의한 입자크기 감소로 X-ray 회절강도가 줄어들고 회절 peak의 면적이 넓게 나타났다. 이러한 이유는 나노 및 비정질상 검출에 의한 것이며 이는 비표면 증가로 이어진다¹²⁾. 또한 입자크기 감소로 인한 비표면적의 증가로 수소 확산 거리는 짧아져 수소화 반응속도를 개선할 것으로 판단된다¹³⁾.

Fig. 2는 MgH_x와 graphene, MgH_x-5,10wt.%

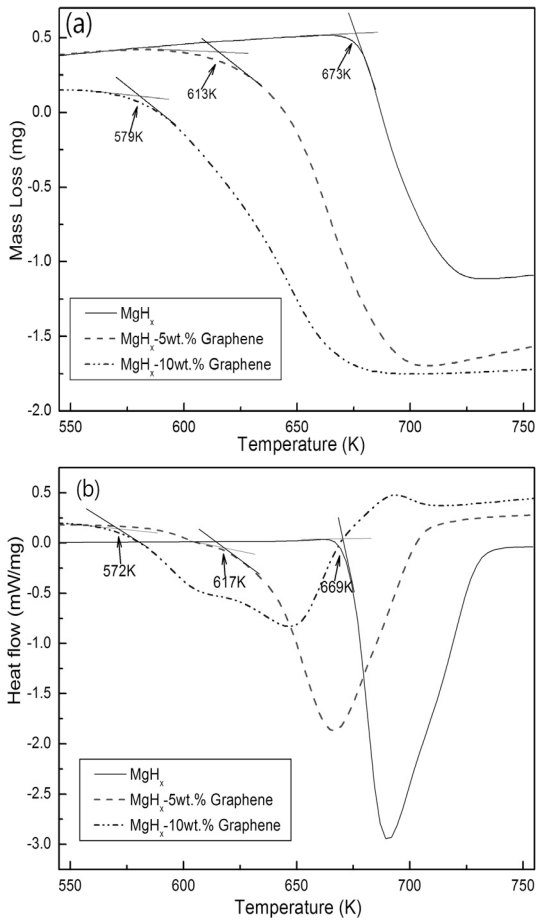


Fig. 3 Results of TG/DSC analysis (a) TG curves on MgH_x -5wt.% graphene and MgH_x -10wt.% graphene composites. (b) DSC curves on MgH_x -5wt.% graphene and MgH_x -10wt.% graphene composites, by S.S.L⁹⁾

graphene 복합재료의 질소흡착 거동을 나타낸 결과이다. 위 결과를 통하여 MgH_x 의 비표면적 값은 $1.547m^2/g$ 으로 계산되었고 graphene flake는 $87.211m^2/g$, MgH_x -5wt.% graphene은 $6.336m^2/g$, MgH_x -10wt.% graphene은 $4.969m^2/g$ 으로 계산되었다.

Graphene의 큰 비표면적 값과 Milling 효과로 기계적 합금화 공정의 일반적 장점인 비표면적의 급격한 증가를 예상하였다. 그러나 건식 milling의 단점인 입자 뭉침처럼 판상 형태의 graphene sheet가 다른 sheet와 겹쳐져 주름진 graphene이 생성되어⁷⁾ 비표면적이 약간 증가했을 뿐 급격한 증가는 나타나지 않았다.

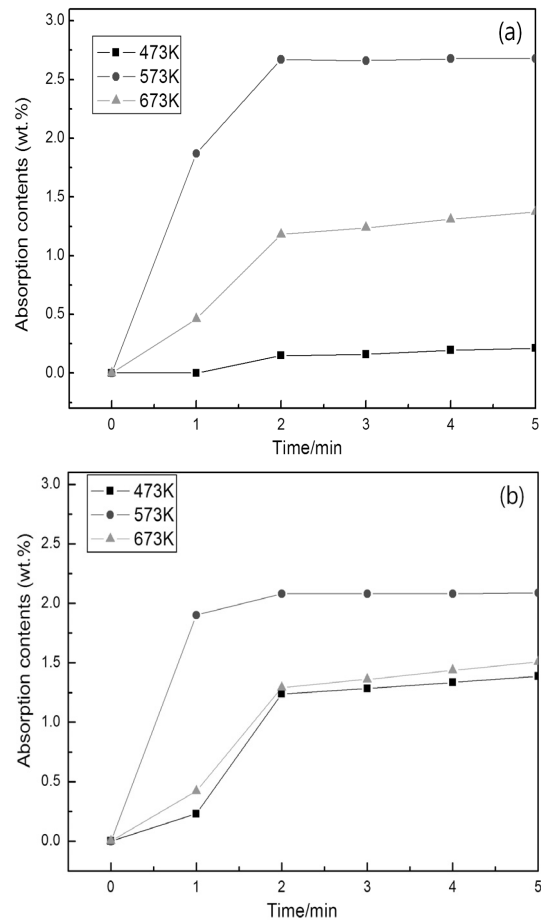


Fig. 4 Absorption kinetics of (a) MgH_x -5wt.% graphene and (b) MgH_x -10wt.% graphene composites

나지 않았다.

MgH_x -5,10wt.% graphene 복합재료의 수소화 반응속도는 MgH_x 와 비교했을 때 비표면적의 증가로 수소화 반응속도를 개선할 수 있지만 MgH_x -5, 10wt.% graphene 두 복합재료의 비표면적의 차이는 미미하므로 두 복합재료의 graphene 첨가량에 따른 수소화 반응 속도 비교 시 비표면적의 효과는 의미가 없다.

Fig. 3은 열분석 곡선을 나타낸 것이다. MgH_x -graphene 복합재료의 TGA 분석결과, 탈수소화 개시온도와 탈수소화량은 MgH_x -5wt.% graphene 복합재료가 약 613K, -2.1mg, MgH_x -10wt.% graphene

복합재료는 약 579K, -1.9mg 측정되었다.

DSC 분석결과와 반응개시온도는 TG 분석결과와 비슷한 경향을 확인했으며 흡열곡선의 면적을 계산하여 얻은 반응엔탈피 값(ΔH)은 MgH_x -5wt.% graphene복합재료가 -947J/g이고 MgH_x -10wt.% graphene복합재료는 -842J/g으로 계산되었다. 이러한 열분석 결과, MgH_x 와 비교 시 MgH_x -graphene 복합재료는 보다 낮은 탈수소화 반응 개시 온도와 반응엔탈피 값을 가지며 따라서 graphene 첨가로 인해 수소화 반응속도를 개선시킨 것으로 판단된다. 이와 비슷하게, MgH_x -10wt.% graphene 복합재료는 MgH_x -5wt.% graphene 복합재료보다 낮은 반응온도와 엔탈피 값을 가지므로 graphene 첨가량의 증가는 수소화 반응속도 측면에서 더 좋을 것으로 판단된다.

Fig. 4는 MgH_x -5,10wt.% graphene 복합재료를 2.5MPa의 수소압과 각각의 온도(473, 573, 673K)에서 수소흡착 반응속도를 측정된 결과이다. 흡착 속도는 시간이 증가함에 따라 감소하며 온도가 증가함에 따라 빨라진다. K-I.K 등의 보고에 따르면 MgH_x 의 흡착 개시온도는 523K이상이며 MgH_x 의 초기 흡착 5분 동안 저장량은 423K에서 0.06wt.%, 473K에서 0.25wt.%, 523K에서 4.77wt.%, 573K에서 4.75wt.%, 623K에서 3.82wt.%로 보고된 바 있다¹⁴⁾. 또한 초기 4분 동안 MgH_x 의 흡착 속도는 423K에서 0.29wt.%/ms, 473K에서 0.88wt.%/ms, 523K에서 19.54wt.%/ms, 573K에서 18.91wt.%/ms, 623K에서 14.25wt. %/ms에 도달했으며 가장 빠른 흡착 거동은 473K로 보고되었다¹⁴⁾.

Graphene을 촉매제로 첨가한 MgH_x -5, 10wt. % graphene의 흡착 반응 속도를 살펴보면, 급격한 수소흡착 거동이 진행되고 약 2분만에 최대 수소저장 부근에 도달하였다. 따라서 MgH_x -graphene 복합재료에 대해 초기 2분으로 설정하여 수소화 반응속도를 계산하였다. 초기 2분 동안 흡착 속도는 MgH_x -5wt.% graphene의 경우 473K에서 1.25wt.%/ms, 573K에서 22.25wt.%/ms, 673K에서 9.833wt.%/ms로 측정되었다. MgH_x -10wt.% graphene의 경우, 473K에서 10.33wt.%/ms, 573K에서 17.33 wt.%/ms,

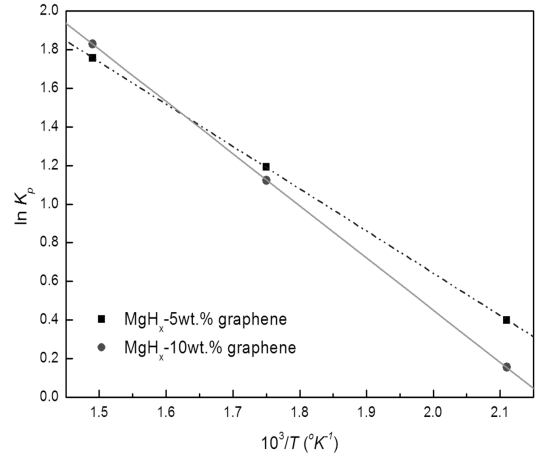


Fig. 5 The Results of Van't Hoff plot on MgH_x -graphene composites

673K에서 10.75wt.%/ms로 측정되었다. graphene의 첨가량에 따른 흡착 속도를 비교해 보면 10wt.%의 graphene을 첨가한 시료가 5wt.%를 첨가한 시료보다 더 빠른 것을 볼 수 있으며 427K에서 확연히 개선됐음을 Fig. 4에서 확인할 수 있다. 또한 MgH_x 와 반응속도를 비교했을 때, 473K와 573K에서 MgH_x -graphene이 우수한 특성을 갖고 있다. 673K에서는 다소 낮은 반응속도를 보여주는데 이는 4분후에 최대 수소 저장에 도달하는 MgH_x 에 비해 2분만에 최대수소 저장에 도달하는 MgH_x -graphene이 수소화 반응속도가 우수하다는 것을 알 수 있다. 그리고 이를 통해 graphene이 수소화 반응속도를 개선시켜 주는 역할을 수행하였고 촉매제 역할을 하였다고 판단된다^{15,16)}. 또한 고온인 673K보다 573K에서 반응속도가 우수한 이유는 수소를 저장하고 있는 동안에는 열이 방출되고, 비교적 고온보다 낮은 저온에서 발열반응이 용이하게 작용하기 때문이다¹⁶⁾.

Fig. 5는 온도별 PCI(Pressure-Composition-Isotherm) 거동을 수소화 반응 plateau 평형압으로부터 Van't Hoff plot을 전개하여 시료별 열역학적 특성을 규명한 결과이다. 473K의 PCI분석에서는 Plateau 영역이 협소하여 계산에 어려움이 있었다. 따라서 573K, 673K의 온도에서 계산된 두 점의 연

장선에서 그 값을 구하였다. Van't Hoff 방정식을 통해 계산된 반응엔탈피(ΔH) 및 엔트로피(ΔS) 값은 MgH_x-5wt.% graphene이 -2.18kJ/mol, 4.99J/K·mol로 계산되었다. MgH_x-10wt.% graphene의 경우 엔탈피 값이 -2.72kJ/mol, 엔트로피 값이 5.87J/K·mol로 계산되었다. 573K, 673K 온도구간의 Van't Hoff plot의 기울기 변화는 MgH_x-10wt.% graphene 복합재료가 MgH_x-5 wt.% graphene 보다 수소화 반응속도측면에서 유리한 거동을 할 것으로 보여지며 이는 수소화 반응속도 그래프와 일치하는 결과이다.

4. 결 론

수소 가압형 기계적 합금화를 통해 MgH_x-graphene 복합재료를 제조하였으며 473, 573, 673K의 온도 범위와 2.5MPa의 수소압에서 수소화 반응 거동을 살펴본 결과 아래와 같이 나타났다.

- 1) XRD 결과 MgH_x-graphene 복합재료는 두 가지 결정 탄소화물 복합상인 MgC₂와 Mg₂C₃를 관찰할 수 있으며 MgH_x-5, 10wt.% graphene 에서 각각 다른 Mg₂C₃, MgC₂상이 지배적으로 나타나는 것을 확인했다.
- 2) 열분석을 통하여 graphene을 첨가하면 수소화 반응 개선온도와 반응 엔탈피 값이 줄어들어 수소화 반응속도 개선에 용이하게 작용하였다.
- 3) graphene의 첨가량과 온도에 따른 수소화 반응속도를 측정된 결과, MgH_x와 반응속도를 비교했을 때, 473K와 573K에서 MgH_x-graphene이 반응속도가 개선됐으며 두 복합재료 중 473K와 673K에서 MgH_x-10wt.% graphene 복합재료가 수소화 반응속도 측면에서 우수하게 나타났다. 특히 비교적 저온인 473K에서 효과적으로 향상되었으며 저온 수소화 반응 가능성을 나타내었다. graphene의 높은 비표면적은 수소 저장 속도를 증가시키는 것으로 보였으나 MgH_x-5, 10wt.% graphene의 비표면적 차이가 미미하며 TG열분석 결과 탈수소량도 크게 차이가 나지 않는 것

으로 보아 저장 속도가 개선된 점은 XRD 결과에서 나타난 Mg-C 복합상인 MgC₂, Mg₂C₃ 상의 분포와 분율의 영향이 있을 것으로 예상된다. 따라서 이 두 가지 상이 수소화 반응속도 및 수소 저장량에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 실험을 진행할 필요가 있다.

후 기

이 논문은 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(한국연구재단-2011-0013834).

참 고 문 헌

- 1) C.A. Grimes, O.K.Varghese, S.Ranjan "Light, Water, Hydrogen", Springer, 2008, pp. 10-29.
- 2) D.Y.Goswami, F.Kreith "ENERGY CONVERSION", CRC Press, 2007, pp. 2.1-2.21.
- 3) 이성근, 이중희, 박지상 "차량용 수소저장기술(1)", 수소에너지정보 - Hydrogen Information 제7호, 2005, pp. 1-14.
- 4) A. Sigal, M. I. Rojas, E. P. M. Leiva, "Interferents for hydrogen storage on a graphene sheet decorated with nickel : A DFT study", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 36, 2011, pp. 3537-3546.
- 5) F. J. Castro, V. Fuster, G. Urretavizcaya "Hydrogen sorption properties of a MgH_x-10wt.% graphite mixture", Alloys And Compounds, Vol. 509, 2011, pp. 595-598.
- 6) K-I, Kim, Y-S. Kim, T-W. Hong, "Hydrogenation Properties on MgH_x-Sc₂O₃ Composites by Mechanical Alloying", Trans.of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 21, No. 2, 2010, pp. 81-89.
- 7) L. Wang, N. R. Stuckert, R. T. Yang, "Unique Hydrogen Adsorption Properties of Graphene", American Institute of Chemical Engineers, Vol. 57, 2011, pp. 2902-2908.

- 8) W. Yuan, B. Li, L. Li, "A green synthetic approach to graphene nanosheets for hydrogen adsorption", *Applied surface science*, Vol. 257, 2011, pp. 10183-10187.
- 9) A. S. Ingason, A. K. Eriksson, E. Lewin, J. Jensen, S. Olafsson, "Growth and structural properties of Mg:C thin films prepared by magnetron sputtering", *Thin Solid Films* Vol. 518, 2010, pp. 4225-4230.
- 10) S-S. Lee, N-R. Lee, K-I. Kim, T-W. Hong, "Hydrogenation Properties of MgH_x-Graphene Composites by Hydrogen Induced Mechanical Alloying(HIMA)", *Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International Symposium*, 2011.
- 11) S. K. Pandey, R. K. Singh, O. N. Srivastava, "Investigations on hydrogenation behavior of CNT admixed Mg₂Ni", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 34, 2009, pp. 9379-9384.
- 12) S.Seok, K.Shin, S-Y.Kweon, S-C.Ur, Y-G.Lee, T-W.Hong "Evaluations of Microstructure and hydrogenation properties on Mg₂NiH_x", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 16, 2005, pp. 238-243.
- 13) M. W. Jung, J. H. Park, K. W. Cho, K-I. Kim, J.H. Chol, S. H. Kim, T-W. Hong, "Hydrogenation Properties of MgH_x-V₂O₅ Composites by Hydrogen Induced Mechanical Alloying", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 21, 2010, pp. 58-63.
- 14) K-I. Kim, T-W. Hong, "Evaluations of Hydrogen Properties on MgH_x-Nb₂O₅ Composite by Mechanical Alloying", *Materials Science Forum*, Vol. 620-622, 2009, pp. 9-12.
- 15) F. Tonus, V. Fuster, G. Urretavizcaya, F. J. Castro, J-L. Bobet, "Catalytic effect of monoclinic WO₃, hexagonal WO₃, and H_{0.23}WO₃ on the hydrogen sorption properties of Mg", *Int.J. Hydrogen Energy*, Vol. 34, 2009, pp. 3404-3409.
- 16) S. Seok, K-W. Cho, T-W. Hong "The Evaluation of Hydrogenation Properties on MgH_x-Fe₂O₃ Composite by Mechanical Alloying", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 18, 2007, pp. 26-31.