

전기화학적 알레인(AlH_3) 제조 공정에서 덴드라이트의 성장에 미치는 공정 변수 영향

김효섭¹ · 박현규¹ · 박주식² · 배기광² · 김영호^{1†}

¹충남대학교 응용화학공학과, ²한국에너지기술연구원 수소연료전지연구단

Effects of Process Variables on the Growth of Dendrite in the Electrochemical Alane(AlH_3) Production Process

HYOSUB KIM¹, HUNGYU PARK¹, CHUSIK PARK², KIKWANG BAE², YOUNGHO KIM^{1†}

¹Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University,
220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea

²Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu,
Daejeon 34129, Republic of Korea

Abstract >> Electrochemical alane (AlH_3) production process can be provided as a synthesis route which close a reversible cycle. In this study, growth inhibition of dendrite as key issues in this process was investigated. Main cause of dendrite growth was because Al fine powder separated in consumption process of Al electrode was moved to Pd electrode. In an effort to avoid this, use of glass block with uniform holes was the most effective to inhibit the amount of dendrite to that of AlH_3 . Furthermore, effects of Al electrode (anode) type and electrolyte concentration were investigated and the optimal condition for inhibiting dendrite formation was proposed.

Key words : Hydrogen storage(수소 저장), Alane(알레인), Electrochemical(전기화학), Dendrite(덴드라이트)

1. 서 론

수소 저장 물질로서 알레인(Alane, Aluminum hydride, AlH_3)을 이용하는 알레인-연료전지 시스템의 에너지 밀도는 50%의 효율을 가정할 때 1200 Wh/L와 850 Wh/kg의 용량을 갖는다. 이 값은 전형적인 리튬 전지의 에너지 밀도인 300 Wh/L (150 Wh/kg)보다 약 4배 이상의 높은 용량이다. 따라서 알레인-연료전지 시스템은 수소-연료전지 자동차를 포함하여 다양한 분야에 적

용할 수 있는 미래 에너지 저장 시스템으로 전망되고 있다¹⁾. 또한 알레인의 주원료인 알루미늄은 지각을 구성하는 원소 중 8.1%를 차지하는 원소로 자원량 측면에서 리튬보다 매우 풍부하고 가격이 저렴하기 때문에 대규모 생산시 유리한 장점이 있다.

한편, 알레인은 10 wt% H_2 및 149 kg H_2/m^3 의 중량과 부피 용량을 갖는 수소 저장량이 매우 높은 준안정(metastable) 결정성 고체로서 향후 수소 저장 시스템 개발을 위해 가장 유망한 후보 물질 중의 하나이다^{2,3)}. 그러나 알루미늄(Al)의 직접 수소화에 의해 알레인을 제조하는 과정은 이론적으로 상온에서 10⁵ bar 이상의 압력이 필요하므로 현실적으로 불가능하다. 또한 diethyl

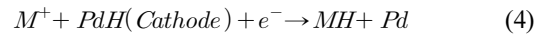
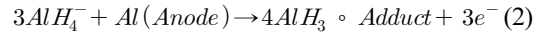
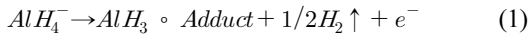
[†]Corresponding author : yh_kim@cnu.ac.kr

Received : 2015.11.3 in revised form : 2015.11.29 Accepted : 2015.12.30

Copyright © 2015 KHNES

ether 용매 내에서 lithium aluminum hydride (LiAlH₄)와 aluminum chloride (AlCl₃) 사이의 반응으로부터 알레인 부가물을 화학적으로 합성하는 전형적인 방법이 보고되었을지라도³⁻⁶, 부산물로 생성되는 lithium chloride (LiCl)로부터 LiAlH₄를 재생하기까지의 과정이 경제적으로 매우 비현실적이다.

최근 가역 사이클에 가까운 합성 경로로 알레인을 제조하기 위한 방법으로서 전기화학적 방법을 포함하는 알레인 제조 공정이 Zidan 등⁷에 의해 제안되었다(Fig. 1). 이 공정은 크게 전기화학적으로 MAIH₄ (M=Li 또는 Na)를 분해하여 알레인 및 MH를 생성하는 전기화학적 과정과 수소를 방출하고 회수된 Al 및 MH를 촉매 존재 하에서 수소와 반응하여 MAIH₄를 재생하는 화학적 과정으로 구분할 수 있다. MAIH₄를 분해하는 전기화학적 과정에서 식 (1)과 식 (2)는 anode에서 일어날 수 있는 반응들이며, 식 (3)과 식 (4)는 cathode에서 발생할 수 있는 반응들이다. 그리고 MAIH₄를 재생하는 화학적 과정을 식 (5)에 나타냈다.



MAIH₄의 전기화학적 분해에 의한 알레인 제조 과정을 집중적으로 연구한 SRNL (Savannah River National Laboratory)의 연구자들은 전기화학 반응으로부터 알레인을 합성할 수 있다는 것을 처음 제시한 바 있으며, 수율 향상과 결정 크기의 최적화를 목적으로 다양한 공정 연구를 진행해 오고 있다⁸. 이 과정에서 더 연구가 필요한 핵심 기술은 덴드라이트 성장에 따른 전극 단락 문제, 극성 및 비양자성 용매를 포함하는 어덕트 선별 및 이를 고려한 전기화학 반응기 설계로 요약할 수 있다⁹. SRNL 연구자들은 덴드라이트의 성장을 억제하기 위해 H 형태의 반응기를 사용하였고, Nafion® 막을 설치하였다. H 형태의 반응기에서 덴드라이트의 성장을 억제하지 못하였으며, THF 또는 ether 계의 용매로 인해 Nafion® 막이 손상되는 문제점이 발생하였다.

한편, Al로부터 알레인을 합성하는 방법에 대해 BNL (Brookhaven National Laboratory)의 연구자들은 Ti 촉매를 함유한 Al, 수소 및 3차 아민을 이용하는 3단계 아미노기 전이 반응을 보고하였다¹⁰.

본 연구에서는 MAIH₄의 전기화학적 분해에 의한 알레인 제조과정에서 먼저 덴드라이트의 성장 원인을 규명하고자 하였다. 더 나아가, 덴드라이트 성장에 미치는 다양한 공정 변수의 영향을 관찰하고자 하였다. 이 과정에서 알레인의 생성량은 육안으로 쉽게 확인할 수 있는 AIH₃-TEDA 침전법¹¹을 사용하여 덴드라이트의 생성량과 함께 비교하였다. 이 결과들로부터 알레인 제조 공정에 적합한 운전 조건을 도출하고자 하였다.

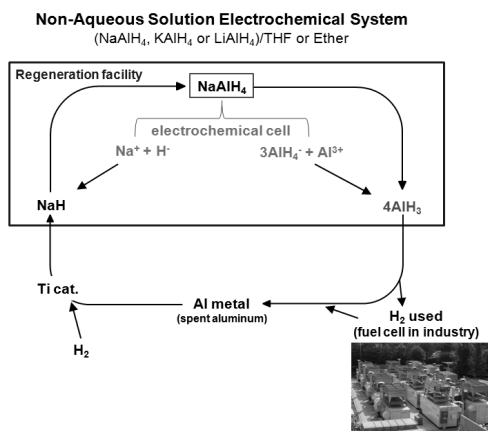


Fig. 1 Schematic diagram of electrochemical Alane (AlH₃) production process⁷

2. 실험

2.1 전기화학적 알레인 제조 실험

모든 실험 과정은 Ar 분위기 상태의 glove box 내에서 수행하였다. 전기화학적 알레인 제조 반응을 위한 반응기는 400 mL의 유리 재질의 반응기를 사용하였다. Al 전극은 표면 산화층을 제거하기 위해 사포로 갈아준 다음 아세톤으로 세척하였다. Anode로써 Al 금속(20 × 50 mm)과 cathode로써 Pd foil (20 × 50 mm) 전극을 반응기 내에 설치하였으며, 반응 전, 원하는 농도로 조절된 150 mL의 LiAlH₄-THF (tetrahydrofuran) 용액을 반응기로 공급하였다. 그 다음, DC power supply (E3615A, Agilent)에 Al 전극과 Pd 전극을 연결한 후 일정한 전압을 인가하며 원하는 시간동안 전기화학 반응을 진행하였다.

이 과정에서 덴드라이트가 빠르게 성장하여 전류가 급격히 증가할 경우 단락 기능성으로 인해 반응을 중단하였다. Anode 형태의 영향을 관찰하기 위해 두께가 0.5, 1.0 및 2.0 mm인 Al plate와 Φ 15의 Al rod를 사용하였다. 또한, LiAlH₄-THF 용액의 농도의 영향을 확인하기 위해 용액의 농도를 0.5, 1.0 및 1.66 M로 조절하여 반응기에 공급하였다.

2.2 AlH₃-TEDA 부가물 제조

TEDA (triethylenediamine; Sigma-aldrich, $\geq 99\%$)를 이용한 AlH₃-TEDA 침전 방법은 다음과 같이 진행되었다. 우선 70 mg의 TEDA를 10 mL의 THF (Junsei, 99.5%)에 공급하고 공급된 TEDA가 용해될 때까지 교반시킨다. 제조된 TEDA-THF 용액을 전기화학 반응으로부터 얻어진 생성물 20 mL에 공급하고 교반한다. 이 과정에서 TEDA-THF 용액을 공급함과 동시에 흰색의 침전물이 생성된다. 침전된 고체를 여과하여 수집하고 생성물 내 잔여 TEDA를 제거하기 위해 20 mL의 THF를 이용하여 세척한다. 세척이 완료된 고체를 24시간 동안 진

공 건조시킴으로써 AlH₃-TEDA 생성물이 얻어진다.

2.3 덴드라이트 특성 분석

생성된 덴드라이트의 결정성을 확인하기 위해 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석은 D/MAX-2200 장치를 이용하였다. 덴드라이트의 형상과 크기를 관찰하기 위한 주사전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM) 분석은 Hitachi 사의 S-4800 기기를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 반응 시간에 따른 덴드라이트의 성장

덴드라이트의 성장을 확인하기 위해 전기화학적 알레인 제조 반응을 수행하였다. Al plate (두께: 0.5 mm)와 Pd foil (두께: 0.05 mm)를 각각 anode 및 cathode로써 사용하였다. 1 M LiAlH₄-THF 용액(Sigma-aldrich)을

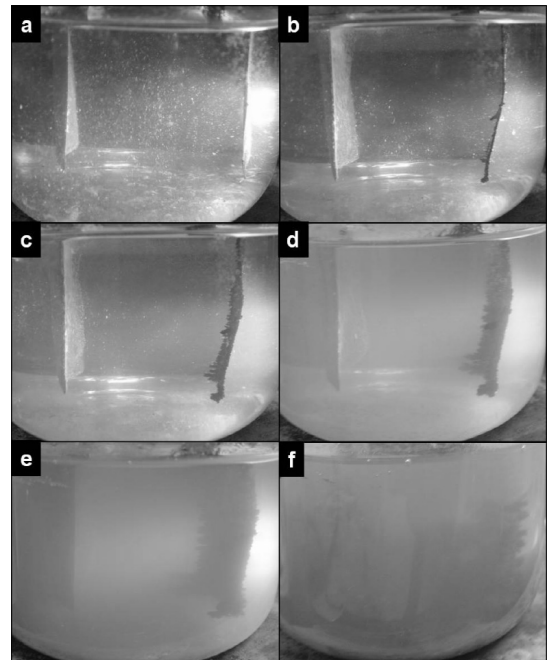


Fig. 2 Variation of electrodes in 1 M LiAlH₄-THF solution during reaction; (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 120 min, (e) 210 min and (f) 400 min

반응기로 공급했으며, 인가전압은 5 V로 설정하였다. 이때 초기 전류 밀도는 10.6 mA/cm²로 측정되었다.

Fig. 2는 반응 진행에 따른 전기화학 반응기 내 전극 사진을 나타낸 것이다. 반응 후 15분일 때, Pd 전극의 모서리 부분에서 덴드라이트가 형성되기 시작하였다. 반응이 진행됨에 따라 Al 전극 방향으로 Pd 전극이 약 15° 정도 휘어지는 것을 확인하였다. 또한 반응이 진행됨에 따라 Pd 전극에서 덴드라이트의 양이 증가하고 용액의 탁도가 점차적으로 증가하는 것으로 나타났다. 반응 시간에 따른 전류 밀도를 Fig. 3에 나타내었다. 이에 따르면 약 17.4 mA/cm²로 유지되는 전류 밀도 값이 반응 시작 후 400분부터 상승하기 시작하였으며, 530분일 때 90.7 mA/cm²까지 급격히 증가하여 단락 가능성으로 인해 반응을 종료하였다.

반응 종료 후 다량의 Al 조각들이 반응기내에 떨어진 것을 확인하였다. 또한 이 Al 조각들이 반응기 내에서 자유롭게 이동하였을 뿐만 아니라 덴드라이트 성장에 깊게 관여하는 것으로 나타났다. 즉, 이것은 인가된 전압 조건하에서 식 (1) 뿐만 아니라 식 (2)의 반응이 동시에 일어난다는 것을 의미한다. 식 (2)의 경우, 반응이 진행됨에 따라 Al 전극이 직접 반응에 참여하여 소모되는데, 이 과정에서 Al의 미세 분말이 전극으로부터 분리되며 용액에 현탁된 상태로 존재하게 된다. 탁도 증가와 함께 덴드라이트 성장도 급격히 진행되며, 이로 인

해 전류 밀도 값이 급격하게 증가한 것으로 판단되었다. 따라서 우리는 MAIH₄의 전기화학적 분해 과정에서 덴드라이트 성장을 억제하기 위한 방법으로 Pd 전극으로의 Al 미세 분말의 이동을 차단하거나 억제할 수 있는 방법을 모색하고자 하였다. 먼저 H 형태의 전기화학 반응기를 제작하여 Al 분말의 이동을 제한하고자 하였으나 저항이 너무 높아 전기화학 반응을 진행하는 것이 어려웠다. 따라서 Al 분말의 이동을 상대적으로 억제할 수 있는 차단막을 탐색하고자 하였다.

3.2 차단막의 재질 및 형태에 따른 영향

덴드라이트 성장 억제를 위한 차단막은 전기화학적 알레인 제조 반응에 영향을 미치지 않아야 하며, 알레인의 생성량을 증가시키기 위해 반응 시스템에서 저항이 낮아야 한다. 전기화학적 알레인 제조 과정에서 차단막의 재질 및 형태에 따른 영향을 확인하기 위해 가로×세로×두께가 70 mm×50 mm×3 mm인 테프론 및 유리 재질의 평판을 사용하여 0.7 mm의 직경을 갖는 30개의 홈을 균일하게 뚫어 테프론 및 유리 차단막(이하 각각 테프론 차단막과 유리 차단막으로 약칭)을 제작하였다. 그리고 비교를 목적으로 유리 재질의 G3 fritted disk를 구입하여 70 mm×40 mm×6 mm 크기의 차단막(이하 fritted disk 차단막으로 약칭)을 제작하였다.

전기화학 반응을 위하여 anode로써 Al plate (두께 0.5 mm)와 cathode로써 Pd foil (두께: 0.05 mm)을 사용하였으며 원하는 차단막을 설치한 다음, 반응기로 150 mL의 1 M LiAlH₄-THF 용액을 공급했다. 인가전압은 5 V로 고정하였으며, 전기화학 반응은 720분 동안 진행하였다. Fig. 4는 차단막 종류에 따른 전류 밀도의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4에 의하면, 테프론 차단막을 사용한 경우 전류 밀도는 평균적으로 약 13.0 mA/cm²로 유지되었다. 유리 차단막을 사용한 경우, 평균적으로 약 12.6 mA/cm²의 전류 밀도를 유지하였고 최종적으로 약 15.9 mA/cm²에 도달하였다. Fritted

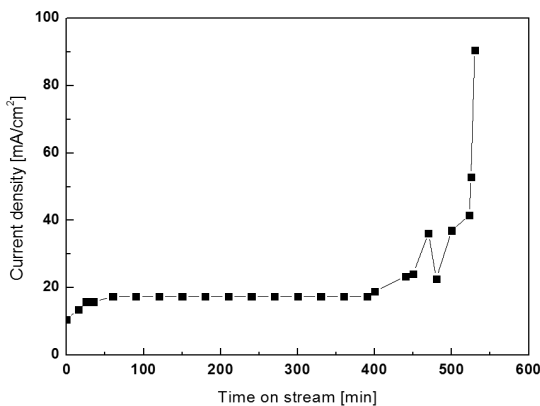


Fig. 3 Variation of current density in 1 M LiAlH₄-THF solution during reaction

disk 차단막을 사용한 경우, 전류 밀도는 3.8에서 9.1 mA/cm²까지 점차적으로 증가하였다. 이 결과로부터 fritted disk 차단막의 저항이 가장 높은 것으로 나타났으며, 테프론 차단막 및 유리 차단막의 저항이 상대적으로 낮은 것으로 나타났다.

Fig 5는 차단막 종류에 따른 AlH₃-TEDA와 덴드라이트의 생성 속도를 나타낸 것이다. 여기서, AlH₃-TEDA의 생성량은 20 mL의 생성물에서 얻어진 양으로 측정되었기 때문에 전체 생성물의 부피(약 135 mL)를 기준으로 계산되었다. 이에 따르면 테프론 차단막이 사용된 실험에서 AlH₃-TEDA와 덴드라이트의 생성 속도는 각각 1.06 및 2.33 mg/min이었다. 유리 차단막이 사용된 경우, AlH₃-TEDA와 덴드라이트의 생성 속도는 각각 1.00 및

2.00 mg/min이었다. 그리고 fritted disk 차단막을 사용된 경우, AlH₃-TEDA와 덴드라이트의 생성 속도는 각각 0.11 및 0.61 mg/min이었다.

테프론 차단막과 유리 차단막을 사용한 결과가 유사하였으나, 반응 종료 후 유리 차단막의 상태는 변화가 없는 반면, 테프론 차단막은 일부분이 검게 그을린 것으로 색이 변하였다. 이는 전기화학 반응 과정에서, 테프론 차단막의 재질이 변한다는 것을 의미한다. 또한 fritted disk 차단막은 저항이 높아 알레인의 생성 속도가 감소할 뿐만 아니라 AlH₃-TEDA에 대한 덴드라이트 생성 비율이 상대적으로 높아 차단막으로 적절하지 않음을 확인할 수 있다. 따라서 전기화학적 알레인 제조 반응에서 Al의 이동을 상대적으로 제한하며 저항이 낮은 상태에서 반응을 진행하기 위해 흡을 갖는 유리 차단막이 가장 적합한 것으로 나타났다.

한편, 동일한 실험 조건에서 유리 차단막이 설치된 반응기를 사용하여 반응 시간을 증가하였다. 그 결과, 덴드라이트 성장으로 인한 단락 발생 없이 1080분 동안 반응을 진행할 수 있었으며, 반응 종료 시점에서 전류 밀도는 약 24.2 mA/cm²로 나타났다. 이때 AlH₃-TEDA 및 덴드라이트의 생성량은 각각 1.00 및 1.71 g이었다.

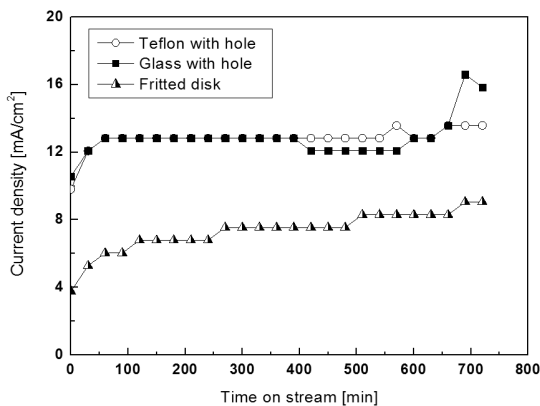


Fig. 4 Variation of current density with different block type

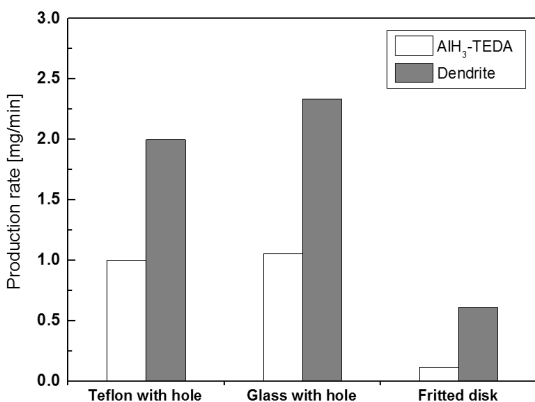


Fig. 5 Production rate of resultant AlH₃-TEDA and dendrite with different block type

3.3 Al 전극의 형태에 따른 영향

전기화학적 알레인 제조 반응에서 Al 전극으로부터 분리된 Al 미세 분말이 덴드라이트 형성의 주요 원인으로 고려되었기 때문에, Al 전극의 형태가 덴드라이트 형성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다. 먼저, 각각 0.5 mm, 1.0 mm 및 2.0 mm의 두께를 갖는 평판 형의 Al plate (20 mm×50 mm)를 anode로서 사용하였다. 또한, 비교를 위하여 15 mm 직경과 50 mm 길이를 갖는 Al rod를 anode로서 사용하였다. Cathode로는 Pd foil (두께: 0.05 mm)을 사용하였으며, 흡을 갖는 유리 차단막을 반응기에 설치하였다. 그 다음, 반응기로 150 mL의 1 M LiAlH₄-THF 용액을 공급하였으며 5 V의 인가 전압으로 720분 동안 반응을 수행하였다.

Fig. 6은 전극 형태에 따른 전류 밀도의 변화를 나타낸 것이다. 0.5 mm 및 1.0 mm의 두께를 갖는 Al plate의 전류 밀도는 약 12.8 mA/cm²로 유사하였다. 반면, 2.0 mm의 두께를 갖는 Al plate와 Al rod가 설치된 실험의 경우, 더 짧은 반응 시간에서 전류 밀도가 각각 52.8 및 33.2 mA/cm²까지 급격히 상승하였다. 이는 Pd 전극에서 성장한 덴드라이트와 Al 전극 사이의 거리가 매우 가까워졌기 때문에 나타난 것으로 판단된다. 이에 따라 단락 발생의 가능성이 높아졌기 때문에 2.0 mm의 두께를 갖는 Al plate와 Al rod가 설치된 실험은 각각 510분과 630분에 종료하였다. 따라서 전극 형태에 따른 영향을 명확하게 비교하기 위해 각 실험에서 얻어진 AIH₃-TEDA와 덴드라이트의 생성량을 기준으로 생성

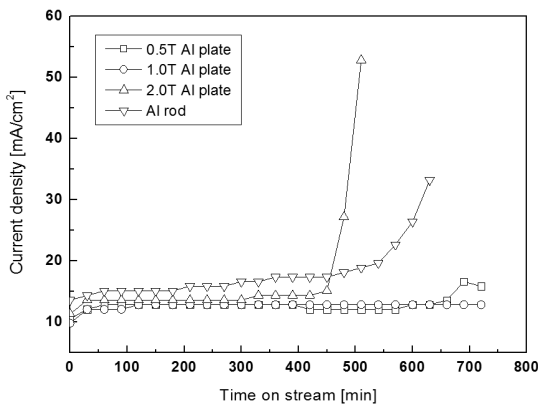


Fig. 6 Variation of current density with different anode type

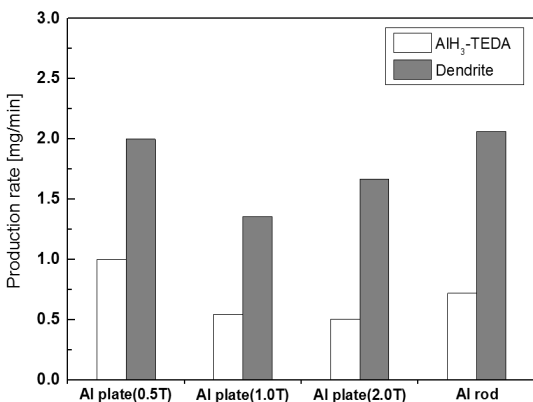


Fig. 7 Production rate of resultant AIH₃-TEDA and dendrite with different anode type

속도를 계산하여 Fig. 7에 나타냈다. Al plate의 두께가 증가함에 따라 AIH₃-TEDA의 생성 속도는 약 1.00에서 0.50 mg/min으로 감소하였으며, Al rod의 경우 0.72 mg/min의 AIH₃-TEDA 생성 속도를 나타냈다. 덴드라이트의 생성 속도는 0.5 mm, 1.0 mm 및 2.0 mm의 두께를 갖는 Al plate, 그리고 Al rod에 대하여 각각 2.00, 1.36, 1.67 및 2.06 mg/min로 나타났다. 두께가 0.5 mm인 Al plate에서 AIH₃-TEDA에 대한 덴드라이트 생성 비율은 2로써 가장 낮았다. 한편, 1.0 mm 및 2.0 mm의 두께를 갖는 Al plate와 Al rod의 경우, AIH₃-TEDA에 대한 덴드라이트 생성 비율은 각각 2.5, 3.3 및 2.9로 늘어났다. 따라서 단락이 짧은 시간 이내에 일어나지 않으며 충분한 양의 알레인을 제조하기 위한 가장 적합한 Al 전극의 형태가 0.5 mm의 두께를 갖는 Al plate로 확인되었다.

3.4 LiAlH₄-THF 용액 농도의 영향

전기화학적 알레인 제조에서 AIH₃-TEDA 및 덴드라이트 생성에 대한 LiAlH₄-THF 용액 농도의 영향을 확인하기 위해 0.5 M, 1.0 M 및 1.66 M LiAlH₄ 용액을 각각 사용하였다. Fig. 8은 LiAlH₄-THF 용액의 농도에 따른 전류 변화를 나타낸 것이다. Fig. 8에 의하면 0.5 M 및 1.0 M LiAlH₄-THF 용액을 사용한 경우, 각각의 전류 밀도는 평균적으로 약 3.3 및 12.8 mA/cm²의 값으로 720분 동안 유지되었다. 반면, 1.66 M LiAlH₄-THF 용액을 사용한 경우, 전류 밀도는 초기에 약 16.6 mA/cm²부터 점차적으로 증가하였으며, 반응 종료 시점(390분)에서는 약 49.1 mA/cm²에 도달하였다.

LiAlH₄-THF 용액의 농도에 따른 영향을 명확하게 비교하기 위해 AIH₃-TEDA와 덴드라이트 생성속도를 Fig. 9에 나타냈다. Fig. 9에 의하면, LiAlH₄-THF 용액의 농도가 0.5 M부터 1.66 M까지 증가함에 따라 AIH₃-TEDA 생성 속도는 0.04 mg/min으로부터 1.45 mg/min까지 증가하였다. 이것은 THF 용액 내 LiAlH₄

의 농도가 증가함에 따라 식 (1) 및 식 (2)의 반응이 활발하게 진행된다는 것을 의미한다. 그러나 1.66 M의 LiAlH_4 -THF 용액을 사용한 경우, AlH_3 -TEDA의 생성 속도 대비 덴드라이트의 생성 속도가 더 크게 증가하였다. 따라서 적절한 농도를 갖는 1 M 농도의 LiAlH_4 -THF 용액이 알레인 제조를 위해 적합한 것으로 확인되었다.

3.5 덴드라이트 성장 원인 규명

본 연구에서 수행된 모든 실험에서 다량의 덴드라이트가 cathode로 사용된 Pd foil의 표면에서 성장하였다.

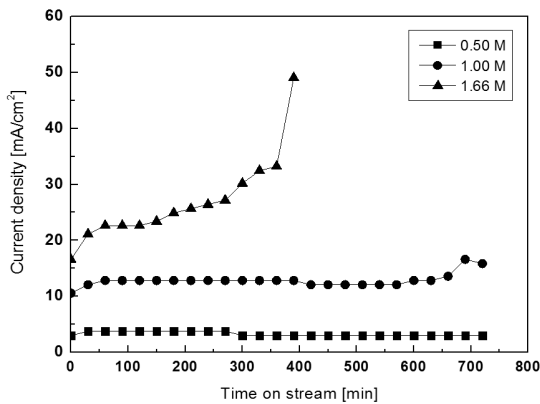


Fig. 8 Variation of current density with different concentration of LiAlH_4 -THF solution

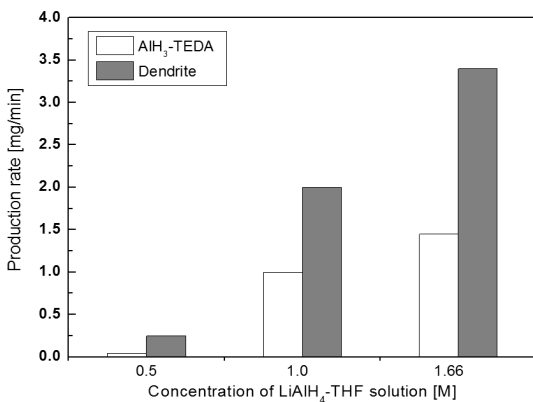
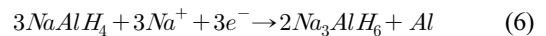


Fig. 9 Production rate of resultant AlH_3 -TEDA and dendrite with different concentration of LiAlH_4 -THF solution

대부분의 조건에서 얻어진 덴드라이트의 SEM 및 XRD 구조 분석 결과는 유사한 방식으로 덴드라이트가 성장했다는 것을 지시하듯이 모두 유사하였다. 따라서 대표적으로 유리 차단막, 0.5 mm 두께의 Al plate 전극 (anode) 및 1 M 농도의 LiAlH_4 -THF 용액을 사용한 반응에서 생성된 덴드라이트 시료의 SEM 및 XRD 분석 결과를 각각 Figs. 10 및 11에 나타내었다. 전반적으로 입자의 형태를 분석하기 위해 배율을 변화시키며 SEM 분석을 수행한 결과, 미시적인 단계에서는 불규칙한 입자들이 용융된 형태로 성장하며 둥근 입자의 형태로 서로 뭉친다는 것을 확인할 수 있었다. 한편, XRD 분석 결과에 의하면, 얻어진 덴드라이트의 주요 피크들은 Al의 피크와 잘 일치하는 것으로 나타났다.

Martínez-Rodríguez 등은 NaAlH_4 -THF 용액을 사용하여 전기화학 반응을 진행할 경우, 생성된 덴드라이트의 결정 구조는 Na_3AlH_6 및 Al의 화합물로 구성되는 것으로 보고하고 있다¹¹⁾. 이들은 Na^+ 이온들이 cathode로 이동되고 H^+ 이온이 존재하지 않을 경우, 식 (6)과 같이 cathode에서 NaAlH_4 와 반응하여 Na_3AlH_6 구조의 덴드라이트가 형성되는 것으로 설명하고 있다. 또한 LiAlH_4 를 사용하는 경우에도 유사한 방식으로 덴드라이트가 형성될 수 있다고 보고하고 있다.



본 연구에서 우리는 Li_3AlH_6 성분을 검출할 수 없었을지라도, 덴드라이트는 cathode로 사용된 Pd 전극의 미세 표면에서 Li^+ 의 환원에 의한 Li 도금이나 식 (6)과 유사하게 생성되는 Li_3AlH_6 성분이 핵으로 작용하여 성장이 시작될 것으로 판단된다. 이곳으로 용액 내 부유하고 있는 Al 미세 분말의 용융과 응집에 의한 성장이 빠르게 진행되는 것으로 보인다.

결론적으로, 전기화학적으로 MAlH_4 (M=Li 또는 Na)를 분해하여 알레인을 제조하는 과정에서 식 (2)에 의한 Al 전극의 소모 그리고 이로 인해 전극으로부터

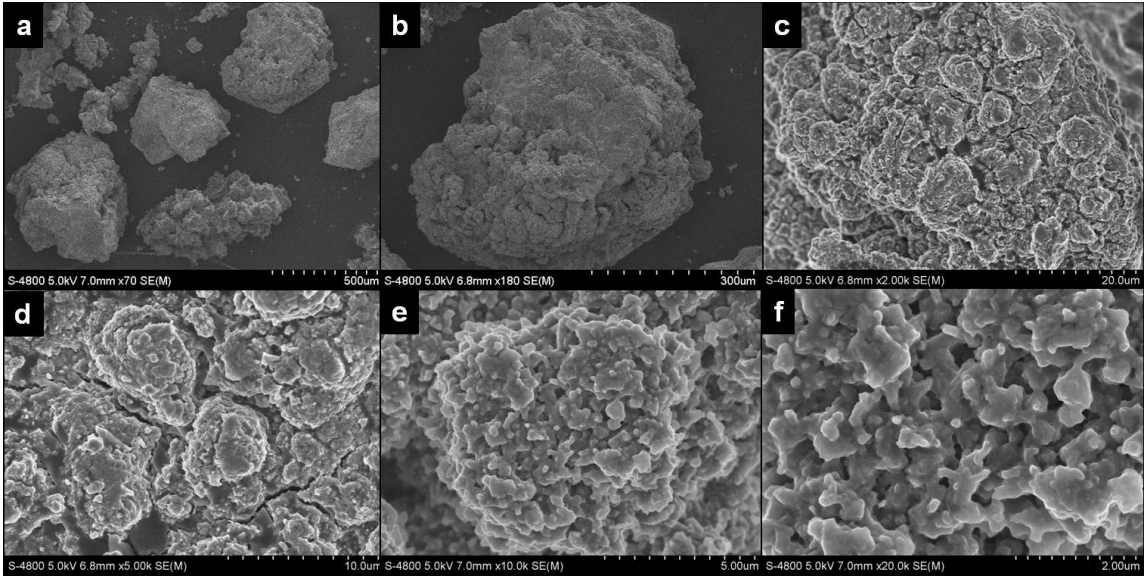


Fig. 10 SEM images of dendrite obtained from electrochemical AlH₃ production

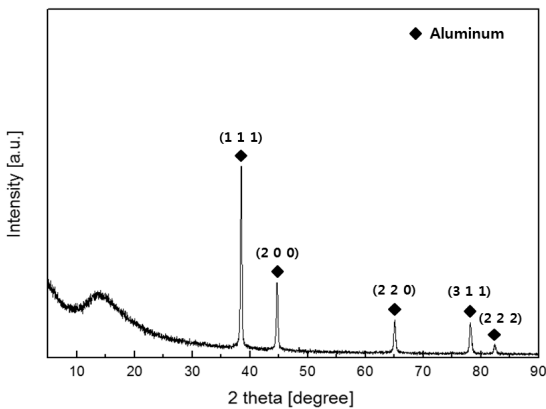


Fig. 11 XRD pattern of dendrite obtained from electrochemical AlH₃ production

분리되어 용액을 현탁시키는 Al 미세 분말의 생성을 피할 수 없다는 것을 확인했다. 그리고 Al 미세 분말이 덴드라이트 성장의 중요한 원인이라는 것을 규명할 수 있었다. 더 나아가, cathode 극으로 Al 분말의 이동을 제한하기 위한 노력과 함께 공정변수 연구를 통하여 덴드라이트 성장 억제를 위하여 진전된 결과를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 MAIH₄의 전기화학적 분해에 의한 알레인 제조과정에서 덴드라이트 성장 원인을 규명하고 알레인 생성 속도 대비 덴드라이트의 생성 속도에 미치는 공정 변수 영향을 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 덴드라이트의 성장의 주요 원인은 Al 전극으로부터 분리된 Al 미세 분말이 Pd 전극으로 이동하기 때문인 것으로 확인되었다. 이에 따라 Al의 이동을 상대적으로 억제할 수 있으며, 저항이 낮은 차단막의 도입이 필요하였다.
- 2) 균일한 흡을 갖는 유리 차단막을 사용하는 경우, 다른 차단막을 사용하는 경우보다 Al 미세 분말의 이동을 상대적으로 감소할 수 있으며, 알레인 생성 속도 대비 덴드라이트의 생성 속도를 낮추는데 가장 효과적이었다.
- 3) Al 전극의 형태는 가장 두께가 작은 0.5 mm의 두께를 갖는 평판형의 Al plate가 가장 우수한 것으로 나타났다.

- 4) LiAlH_4 -THF 용액의 농도는 알레인 및 텐드라이트의 생성 속도에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 연구된 범위에서, 1 M의 LiAlH_4 -THF 용액을 사용할 때 가장 우수한 것으로 나타났다.

후 기

본 연구는 KIER 주요사업으로 수행한 결과임.

References

1. J. Graetz, J. J. Reilly, V. A. Yartys, J. P. Maehlen, B. M. Bulychev, and V. E. Antonov et al., "Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: Past, present and future", *J. Alloy. Comp.*, Vol. 509S, 2011, p. S517.
2. S. Beattie, T. Humphries, L. Weaver, and S. McGrady, "Watching the dehydrogenation of alane (AlH_3) in a TEM", in 2008 APS March Meeting, American Physical Society, New Orleans, Louisiana, 2008.
3. J. Graetz, and J. J. Reilly, "Decomposition Kinetics of the AlH_3 Polymorphs", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, 2005, p. 22181.
4. A. E. Finholt, A. C. Bond, and H. I. Schlesinger, "Lithium Aluminum Hydride, Aluminum Hydride and Lithium Gallium Hydride, and Some of their Applications in Organic and Inorganic Chemistry¹", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 69, 1947, p. 1199.
5. F. M. Brower, N. E. Matzek, P. F. Reigler, H. W. Rinn, C. B. Roberts, D. L. Schmidt, J. A. Snover, and K. Terada, "Preparation and properties of aluminum hydride", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 98, 1976, p. 2450.
6. T. Kato, Y. Nakamori, S. Orimo, C. Brown, and C. M. Jensen, "Thermal properties of AlH_3 -etherate and its desolvation reaction into AlH_3 ", *J. Alloys Compd.*, Vol. 446, 2007, p. 276.
7. R. Zidan, B. L. Garcia-Diaz, C. S. Fewox, A. C. Stowe, J. R. Gray, and A. G. Harter, "Aluminium hydride: a reversible material for hydrogen storage", *Chem. Commun.*, 2009, p. 3717.
8. R. Zidan, "Electrochemical reversible formation of alane", 2013 U.S. DOE Hydrogen and Fuel Cells Program and Vehicle Technologies Program Annual Merit Review and Peer Evaluation meeting, 2013.
9. R. Zidan, Teprovich, D. Knight, and S. Greenway, "Electrochemical reversible formation of alane", FY 2013 Annual Progress Report, DOE Hydrogen and Fuel Cells Program.
10. C. Ni, and L. Yang, "Reaction pathways and roles of N-alkylmorpholine in amine-alane transamination: A mechanistic study", *Int. J Hydrogen Energ.*, Vol. 39, 2014, p. 5003.
11. M. J. Martínez-Rodríguez, B. L. García-Díaz, J. A. Teprovich Jr., D. A. Knight, and R. Zidan, "Advances in the electrochemical regeneration of aluminum hydride", *Appl. Phys. A*, Vol. 106, 2012, p. 545.