

## Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> 수소저장합금의 미세결정구조 및 수소화 특성평가

석송\*, 신경\*, 권순용\*, 어순철\*, 이영근\*, 홍태환\*<sup>†</sup>

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

### Evaluations of Microstructure and Hydrogenation Properties on Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub>

SONG SEOK\*, KYUNG SHIN\*, SOON-YONG KWEON\*, SOON-CHUL UR\*,  
YOUNG-GEUN LEE\*, TAE-WHAN HONG\*<sup>†</sup>

\*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 and Mg-based alloys are most important hydrogen storage materials. It is a lightweight and low-cost materials with high hydrogen storage capacity. However, the formation of hydride at high temperature, the deterioration effect, the hydriding and dehydriding kinetics are bad factor for application. In this study, Mg and Ni have been produced by hydrogen induced mechanical alloying(HIMA) process. The raw materials, Mg(purity 99.9%) chip and Ni(purity 99.95%) chip was prepared by using a planetary ball mill apparatus(FRITSCH pulverisette 5). The balls to chips mass ratio(BCR) are 30:1. The hydrogen pressure induced 2.0MPa and milling times were 12, 24, 48, 72, 96 hours with a rotating speed of 200rpm. X-ray diffraction(XRD) analysis was made to characterize the crystallite size and misfit strain. The crystallite size measured by laser particle size analysis(PSA). Microstructure changes were investigated by scanning electron microscopy(SEM) and the transmission electron microscopy(TEM). The hydrogen storage properties were evaluated by using an Sivert's type automatic pressure-composition-therm(PCT) apparatus.

**주요기술용어** : Hydrogen storage materials(수소저장재료), Hydrogen Induced Mechanically Alloying(수소가압형 기계적합금화), Crystallite size(결정립크기), Misfit strain(격자 변형량)

#### 1. 서 론

<sup>†</sup> Corresponding author : twhong@chungju.ac.kr

최근 수소에너지에 대한 관심이 높아지면서 다양한 분야에서 수소 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 수소저장방법중 하나인 금속 수소화물을 이용하기 위한 수소저장합금 개발은 약 30여년전부터 선진각국의 주요 연구 분야로

주목 받고 있는 실정이다.

Mg 및 Mg계 합금은 비경량성과 높은 수소저장특성으로 수소에너지 저장매체 가운데 가장 각광받고 있는 재료중의 하나이다. 그러나 고온에서의 수소화물 형성 및 급격한 열화 현상, 수소화·탈수소화 과정에서의 낮은 반응속도 등이 실용화를 저해하는 요인이 되어왔다.<sup>1-3)</sup> 한편, 결정구조를 제어하여 비정질, 나노구조 등을 얻게 되면 수소화 특성을 다양하게 개선할 수 있다는 연구보고들이 발표되면서 기계적합금화법을 비롯한 미세결정 구조제어가 가능한 제조공정들이 앞다퉈 제안되고 있다.<sup>4-6)</sup>

본 연구에서는 기존 MA(Mechanical Alloying) 공정의 최대 약점인 고가의 원료분말 사용과 균제된 분위기에서의 합금화공정을 지양하고 활성화 처리가 필요 없이 균질한 합금을 경제적으로 제조할 수 있는 수소가압형 기계적 합금화(HIMA, Hydrogen Induced Mechanically Alloying) 공정을 채택하였으며, 미세결정구조의 변화가 수소저장량에 미치는 영향에 대해 주목하였다.

## 2. 실험방법

Mg(순도 99.9%) Chip과 Ni(순도 99.95%) Chip을 이원계 상태도의 중량비를 참고하여 45:55로 하였으며, STS304 재질의 450cc인 용기에 1/2" 크롬강구와 함께 장입하였다. 이때, 강구와 chips과의 무게 비(ball to chips mass ratio, BCR)는 30:1로 하였다. 용기 내의 수소압은 2.0MPa로 일정하게 하였으며, FRITSCH사의 PULVERI-SETTE-5 유성형 볼밀(Planetary Ball Mill)을 사용하였다. 합금화 시간은 각각 12, 24, 48, 72, 96 시간으로 하였으며 회전속도는 200rpm으로 고정하였다.

결정립 크기의 미세화 경향을 보기 위한 방법으로 레이저 입도분석기(HORIBA, LA-300)를 사용하였다. XRD(X-ray diffractometer, RIGAKU, RINT2000)를 이용하여 미소결정의 크기 및 변형

을 측정하였고, SEM(scanning electron microscope)을 이용하여 합금화 시간에 따른 합금분말의 형상과 크기를 관찰하였다. 또한 고분해능 투과전자현미경(HRTEM, HITACHI, H-9000-NA)을 사용하여 고배율의 명시야상(bright field image, BF)으로 미세구조를 관찰하였으며, 제한시야 회절상(selected area diffraction, SAD) 분석으로 결정구조를 확인하였다.

XRD를 이용하여 측정된 회절 피크로부터 반가폭(full width at half maximum, FWHM)을 측정하여, 합금화 시간에 따른 합금분말의 미소결정 특성을 분석하였다. Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> 결정에 대한 각 피크를 가우시안(Gaussian) 함수화한 다음 반가폭을 측정하여 Scherrer법<sup>7)</sup>과 Williamson-Hall법<sup>8)</sup>으로 미소결정의 크기를 분석하였다. Scherrer법은 각 결정면의 크기를 측정할 수 있는 장점이 있는 반면, 결정의 평균 크기에 대한 정보를 얻을 수 없고, 실제 관측한 결정의 크기보다 항상 작게 분석된다는 단점이 있다. 그러므로 결정의 미세화와 응력 존재에 의한 XRD 회절 피크의 반가폭 변화를 구분하기 위하여, Williamson-Hall법을 이용하여 미소결정의 평균크기와 응력에 의한 격자 변형량 측정을 비교하였다.

수소화 특성평가는 Sivert's형 automatic PCT(Pressure-Composition-Therm)를 사용하였고, 온도범위는 393, 423, 453, 483, 513, 543K로 하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 합금화가 진행됨에 따라 변화하는 입도형상을 SEM으로 관찰한 것이다. 합금화 초기인 12시간 합성한 시료에서는 미세한 입자들이 덩어리를 이루어 400 $\mu$ m이상의 군집체가 발견되었다. 그러나 24시간이상 합금화한 시료에서 군집체의 최대 크기는 100~200 $\mu$ m내외로 나타났다. 한편 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub>의 합성이 두드러지는 48시간 이상의 시료에서는 군집체에서는 미세한 입자들이 lamella구조의 다공질 표면형상을 갖는 것으로

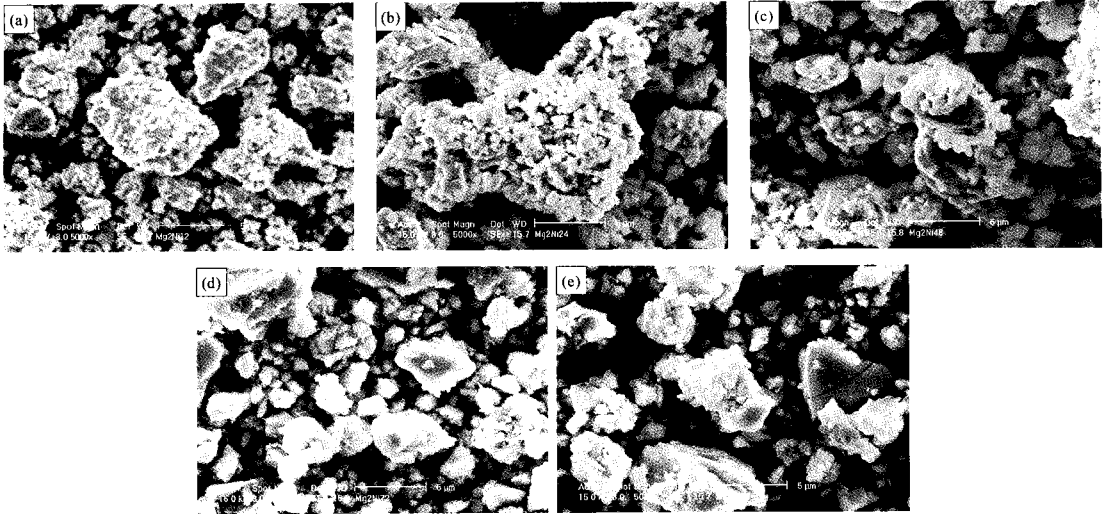


Fig. 1. SEM micrographs of synthesized particles due to MA time 12hr(a), 24hr(b), 48hr(c), 72hr(d), and 96hr(e). (×5000)

관찰되었다.

Fig. 2는 96시간 합금화한 시료를 TEM으로 관찰한 사진이다. 명시야상 및 SAD patterns 분석결과 20~50nm의 초미세 입자들과 부분적인 비정질상이 혼합되어 0.5~200 $\mu$ m 정도의 균집체를 이루고 있는 것으로 나타났다.

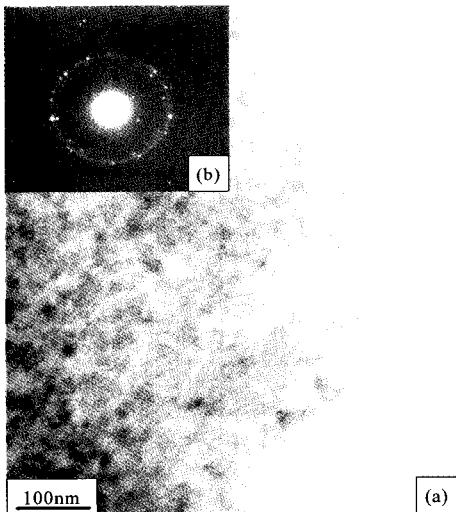


Fig. 2. TEM brightfield image (a), SAD patterns (b) of the 96hr MA particles.

Fig. 3은 합금화 시간에 따른  $Mg_2NiH_x$ 에 대한 XRD 분석결과를 나타내었다. 합금화 시간이 증가함에 따라 회절각의 위치가 변화하였고, 회절 피크의 폭이 넓어지는 것을 알 수 있었다.<sup>9)</sup> 이는 합금화 시간이 증가함에 따라 결정립 미세화와 내부의 불균일 변형량 증가에 기인한 잔류응력의 영향으로 볼 수 있다.

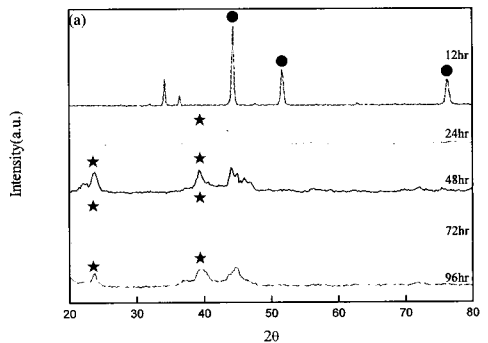


Fig. 3. XRD patterns for mechanically alloyed  $Mg_2NiH_x$  powders with milling time: (a)12hr, (b)24hr, (c)48hr, (d)72hr, (e)96hr. (●:Ni, ★:Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>)

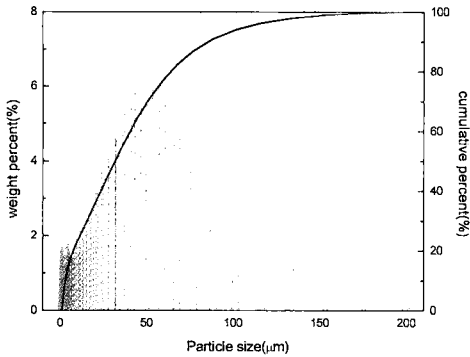


Fig. 4. Particle size distributions for Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> alloy powders with 96hr.

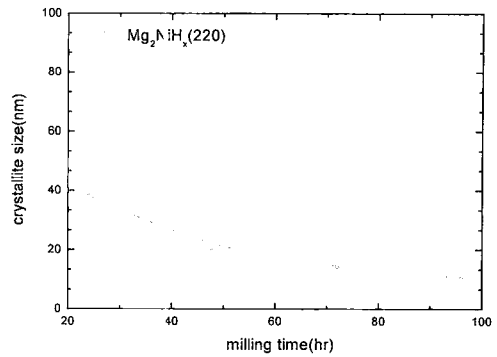


Fig. 5. Variation of each crystallite size for Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>(220) alloy powders with milling time obtained by the Scherrer method.

Fig. 4는 96시간 합성한 시료의 입도분포곡선과 누적분포곡선이다. 수소저장합금에서 수소와 금속이 반응할 때 수소의 이동경로는 수소저장특성평가에 중요한 요소로 자리 잡고 있다. 특히 이러한 수소이동을 원활하게 하기 위한 방법 중의 하나는 시료의 입도를 균일하게 제조하는 것이다. Table 1은 시료의 평균입도를 나타내었다. 전체적으로 약 10~200 $\mu$ m사이의 균집체들이 분포하는 경향을 보여준다. 평균입자크기는 51.5 $\mu$ m로 계산되었고, 이 값은 96시간 합금화한 시료의 TEM 분석결과와 유사하게 나타난 것을 알 수 있었다. 그러나 본 실험에서 사용한 레이저 입도분석기의 입도분포범위가 최대 0.1 $\mu$ m로 제한되기 때문에 초미세 입자들의 크기는 배제하였다.

Fig. 5는 Scherrer법을 이용하여 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>의 (220)면의 결정 크기를 측정된 것으로, 합금화 시간이 증가함에 따라 미소결정 크기가 감소하는 것을 보여준다. 결정립 크기는 합금화가 진행됨에

따라 72시간 이후에 약 10nm크기로 일정하게 유지되었다. 이는 미세한 결정립 자체가 결정립 미세화에 필요한 전위이동을 억제하고 결정립이 미세화 됨에 따라 전위이동을 통한 소성변형에 필요한 에너지는 매우 커야하기 때문이라고 판단되었다. Scherrer법은 특정한 결정면의 크기를 측정할 수 있는 장점이 있는 반면, 결정의 평균 크기에 대한 정보를 정확히 얻을 수 없고, 실제 관측한 결정의 크기보다 항상 작게 분석이 된다는 단점이 있다. 따라서 결정의 미세화와 응력의 존재에 의한 XRD 회절 피크의 반가폭 변화를 구분하기 위하여, Williamson-Hall법을 이용해 미소결정의 평균크기를 측정하였다<sup>10)</sup>.

Fig. 6은 Williamson-Hall법으로 측정한 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> 합금분말의 합금화 시간에 따른 평균 미소결정의 크기를 나타낸 것이다. 72시간 이후의 결정립크기는 약 35nm로 그림 5의 Scherrer법으로 측정한 결과와 마찬가지로 합금화 초기에 결정 크기가 감소하였고, 시간이 증가함에 따라 미소결정의 크기가 감소하다가, 합금화 시간이 72시간 이상이 되면 더 이상 감소하지 않는 것을 알 수 있다. 앞에서 언급한 것과 마찬가지로 Scherrer법으로 계산된 값들보다 큰 값을 나타내는 것을 알 수 있었다.

Table 1. The results of particle size analysis.

sample	Average particle size( $\mu$ m)	Medium(50%) particle size( $\mu$ m)
Mg <sub>2</sub> NiH <sub>x</sub>	51.5	34.3

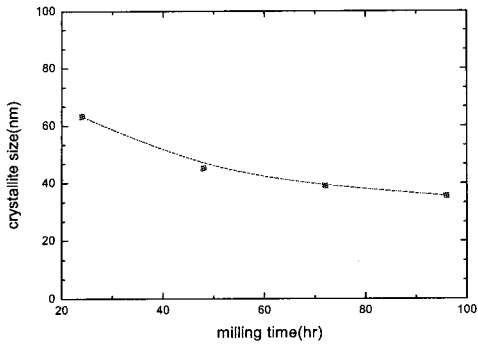


Fig. 6. Variation of average crystallite size for  $Mg_2NiH_x$  alloy powders with milling time obtained by the Williamson-Hall method.

Fig. 7은 Williamson-Hall법으로 측정된  $Mg_2NiH_x$  합금분말의 격자 변형량을 나타낸 것이다. 합금화 초기에는 변형이 작고 합금화 시간이 증가함에 따라 변형이 증가하여  $7.28 \times 10^{-3}$ 으로 포화되는 경향을 보였다. 이는 합금화 초기에 입자의 분쇄에 의한 결정 미세화에 따라 에너지가 소모되지만, 합금화가 어느 정도 진행되면 결정 미세화보다는 격자 변형에 에너지가 소모된다는 것을 반증하고 있다.

Fig. 8은 96시간 합금화한 시료의 수소화 특성

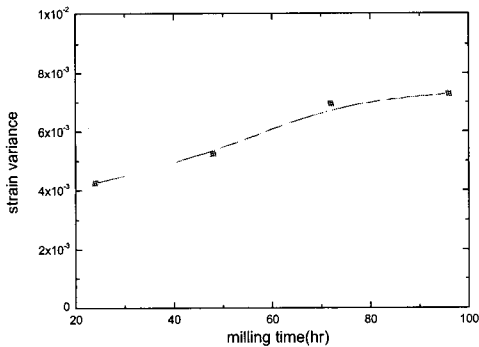


Fig. 7. Variation of misfit strain for  $Mg_2NiH_x$  alloy powders with milling time obtained by the Williamson-Hall method.

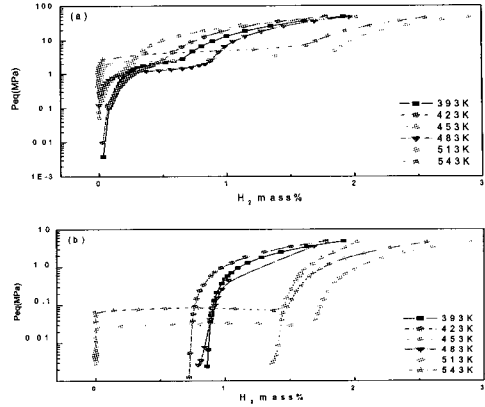


Fig. 8. Pressure-composition-isotherm behaviors on  $Mg_2NiH_x$  treated after 96hr MA (a) hydriding, (b) dehydriding.

을 나타낸 것이다. Sivert's type의 자동화된 PCT 장치에서 각각 393, 423, 453, 483, 513, 543K의 온도범위에서 측정하였다. 483K에서 수소화 반응시 0.15MPa의 평형압을 나타내었으나, 탈수소화 반응에서는 0.80mass%의 수소가 잔류하였다. 513K 이상의 온도에서는 잔류 수소 없이 수소화 및 탈수소화 반응이 이루어졌으며 수소저장 용량은 2.60~2.95mass%에 달했다.

#### 4. 결 론

수소저장합금  $Mg_2NiH_x$ 를 수소가압형 기계적 합금화로 제조하여 미세조직 관찰, 미소결정 크기 및 격자 변형량을 측정·분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻게 되었다.

- 1) SEM 분석결과 합금화 시간이 48시간 이상일 경우, 시료의 합성이 본격적으로 진행됨을 알 수 있었다. 또한, TEM 분석결과 96시간 합금화한 시료의 결정은 20~50nm로 나타났고, 균 집체는 0.5~200 $\mu$ m로 나타났다.
- 2) 합금분말의 미소결정의 크기와 응력발생에 따른 격자 변형량을 측정하기 위하여 Scherrer법과 Williamson-Hall법으로 XRD 분석결과, 합금화 초기에 결정의 크기가 감소하였고, 시간

이 증가함에 따라 미소결정의 크기가 감소하다가, 합금화 시간이 72시간 이상이 되면 더 이상 감소하지 않는 것을 알 수 있었다. 또한, 합금화 초기에는 격자 변형이 작고 합금화 시간이 증가함에 따라 변형이 증가하여  $7.28 \times 10^{-3}$ 으로, 포화되는 경향을 보였다. 이는 합금화 초기에 입자의 분쇄에 의한 결정 미세화에 에너지가 소모되지만, 합금화가 어느 정도 진행되면 결정 미세화보다는 격자 변형에 에너지가 소모된다는 것을 알 수 있었다.

- 3) PCT 분석결과, 513K 이상의 고온에서는 잔류 수소 없이 수소화 및 탈수소화 반응이 이루어졌으며, 이때 수소 저장량은 2.60~2.95mass%로 나타났다.

## 후 기

본 연구는 산업자원부의 지역협력연구센터의 지원에 의해 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- 1) Ming Au, Mater. Sci. and Eng. B. Vol. 117, 2005, pp. 37-44.
- 2) H. Fujii, S. Orimo, K. Ikeda, J. Alloys and Comp. Vol. 80, 1997, pp. 253-254.
- 3) J. Huot, J.F. Pelletier, G. Liang, M. Sutton, R. Schulz, J. Alloys and Comp. Vol. 727-731, 2002, pp. 330-332.
- 4) L. Zaluski, A. Zaluska, J.O. Strom-Olsen, J. Alloys and Comp. Vol. 70, 1995, pp. 253-254.
- 5) 강병하, 김미선, 김영직, 김종원, 남기석, 남석우, 백영순, 심규성, 윤왕래, 이병권, 조용희, 이태규, 임태훈, 조원일, 홍태환 : 수소에너지기술, 에너지관리공단 수소에너지연구회, 2001.
- 6) G. Liang, S. Boily, J. Huot, A. Van Neste, R. Schulz, J. Alloys and Comp. Vol. 302, 1998, p. 267.
- 7) J.I. Langford, A.J.C. Wilson : Scherrer after Sixty Years : "A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size", J. Applied Crystallography, Vol. 11, 1978, pp. 102-113.
- 8) G.K. Williamson and W.H. Hall : Acta Metall., Vol. 1, 1953, p. 22.
- 9) R.W. Cheary, James P. Cline : "An Analysis of the Effect of Different Instrumental Conditions on the Shapes of X-ray Powder Line Profiles", Advances in X-ray Analysis, Vol. 38, 1995, pp. 75-82.
- 10) J.I. Langford : "Some Application of Peak Shape and Resolution in Diffractometry with Monochromatic X-rays", J. Applied Crystallography, Vol. 21, 1988, pp. 430-437.