

기계적합금화된 TiH₂의 수소방출에 따른 미세조직 특성

정 승 · 정현성^a · 안재평^{b,*} · 박종구^c

LG 실트론 기술연구 eproject team, ^aUCLA Division of Material Science,
^b한국과학기술연구원 특성분석센터, ^c한국과학기술연구원 나노재료연구센터

Microstructural Characteristics During Hydrogen Desorption of Mechanical Milled TiH₂

S. Jung, Hyun-Sung Jung^a, Jae-Pyoung Ahn^{b,*} and Jong-Ku Park^c

LG Siltron 283 Imsu-dong, Kumi, Kyongsangbuk-do, Korea

^aDivision of Material Science, UCLA, 405 Hilgard Ave. LA, 90095, USA

^bAdvanced Analysis Center, KIST, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

^cNano-Materials Research Center, KIST, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

(Received May 22, 2006; Accepted June 16, 2006)

Abstract We manufactured the metal hydrides of (Ti_{0.88}Mg_{0.12})H₂ using a very easy and cheap way that Ti-12%Mg blending powder was mechanically milled with liquid milling media such as isopropyl alcohol (C₃H₈O, containing oxygen) and hexane (C₆H₁₄, no oxygen) as hydrogen source. The (Ti_{0.88}Mg_{0.12})H₂ synthesized in isopropyl alcohol contained the high oxygen of 11.2%, while one in hexane had the low oxygen content of 0.7%. Such a difference of oxygen content affected the dehydriding behavior, phase transformation, and microstructural evolution at high temperature, which was investigated through X-ray diffraction and DSC measurements, and electron microscope observations.

Keywords : TiH₂ hydride, Hydrogen storage alloy, Mechanical alloying, Internal oxidation

1. 서 론

제한된 에너지를 효율적으로 활용해야 한다는 화두와 맞물려 전 세계적으로 수소저장합금에 관한 다양한 연구가 심도 깊게 진행되고 있다. 이중 금속계 수소화물은 부피와 질량에 대한 수소저장 용량이 높아 많은 관심을 받고 있다. 금속계 수소화물에 사용되고 있는 대표적인 금속으로는 Mg와 Ti가 있으며 각각의 최대 수소 저장용량은 7.69%와 4.0%이다^{1,2)}. 일반적으로 금속계 수소화물은 고온·고압에서 금속을 수소가스에 노출시켜 제조한다³⁾. 여기에는 수소가 벌크 금속을 매우 느리게 확산하여 침투해야 한다는 공정상 치명적인 단점을 갖고 있다. 따라서 수년 전부터 비표면적을 높인 금속 분말입자를 이용하여 금

속계 수소화물을 제조하려는 시도가 있었지만 여전히 수소가 입내 또는 입계확산해야 하는 한계를 갖고 있었다^{4,5)}.

최근 S. Jung등⁶⁾은 기계적합금화법을 이용하여 Ti와 Mg로 구성된 수소화물 입자((Ti_{0.88}Mg_{0.12})H₂)를 손쉽고 경제적인 방법으로 제조하는 방법을 제시한 바 있다. 이 방법의 핵심은 수소저장합금에 사용되는 수소원으로서 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol), 헥산(hexane), 헵탄(heptane) 등과 같은 액체의 hydrocarbon 매체를 사용하였고 또한 기존의 벌크에 압력을 가하던 방식에서 분말을 이용한다. 따라서 이 합금에 대한 수소저장능력, 열적·구조적 안정성 등과 같은 다양한 특성을 평가할 수 있는 연구가 필요하게 되었다. 본 연구에서는 Ti와 Mg를 수소를 포함하는 유

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-958-5536; E-mail : jpahn@kist.re.kr]

기용매 속에서 기계적합금화하여 $(\text{Ti}_{0.88}\text{Mg}_{0.12})\text{H}_2$ 를 합성한 후 열처리를 통해 미세조직과 결정상의 변화를 관찰하였다. 또한 유기용매의 수소원으로서 산소를 포함하고 있는 이소프로필 알콜과 산소를 포함하고 있지 않은 hexan을 이용하여 $(\text{Ti}_{0.88}\text{Mg}_{0.12})\text{H}_2$ 합금의 열적거동의 변화에 미치는 잔류산소의 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

초기분말로 각각 $\sim 45 \mu\text{m}$ 입경을 갖는 Ti(Sumitomo사)와 과립형태의 Mg(Junsei사)를 사용하였다. $(\text{Ti}_{12\text{at}\%}\text{Mg})\text{H}_2$ 합금 분말을 제조하기 위해 이소프로필 알콜과 hexan 용매에서 프레너터리(Fritsch Co.) 밀링하였다. 밀링은 250 rpm에서 ~ 60 시간 동안의 범위 내에서 수행되었다. 이때 분말과 볼(steel 볼)의 비는 1:20이었고 이소프로필렌 알콜과 hexan은 50 ml씩 사용되었다. 밀링에 의해 합성된 $(\text{Ti}_{0.88}\text{Mg}_{0.12})\text{H}_2$ 분말을 아르곤 분위기에서 $\sim 700^\circ\text{C}$ 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 열처리하여 합금화된 분말의 열적거동을 조사하였다.

열처리에 따른 미세구조의 변화는 투과전자현미경(TEM, FEI Tecnai G²)과 주사전자현미경(SEM, FEI XL30)을 이용하여 관찰하였고, 결정구조의 변화는 X선 회절분석(XRD, Rigaku)을 이용하였다. ICP를 이용하여 기계적 합금화에 따른(Ti, Mg) H_2 분말의 불순물 함량을 조사하였다. 또한 시차주사열량분석기(DSC)를 이용하여 아르곤 분위기에서 750°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 분말을 가열하여 열흐름을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 $(\text{Ti}_{0.88}\text{Mg}_{0.12})\text{H}_2$ 분말의 기계적합금화에 사용된 Ti와 Mg의 원료분말과 이소프로필 알콜과 hexan에서 각각 60시간과 20시간 동안 합금화된 분말의 XRD 측정결과이다. 혼합분말의 XRD 패턴에서 Ti와 12at%Mg가 적절히 혼합되었음을 확인할 수 있으며, 각각의 용매 속에서 밀링된 Ti와 Mg 입자들은 모두 수소화물, $(\text{Ti}_{0.88}\text{Mg}_{0.12})\text{H}_2$ 로 변화하였음을 확인할 수 있다. $(\text{Ti}_{0.88}\text{Mg}_{0.12})\text{H}_2$ 의 기계적합금화 과정에 대한 좀 더 자세한 메카니즘은 전 연구⁶에서 밝힌바 있다.

그림 2(a, b)는 이소프로필 알콜을 용매로 사용하

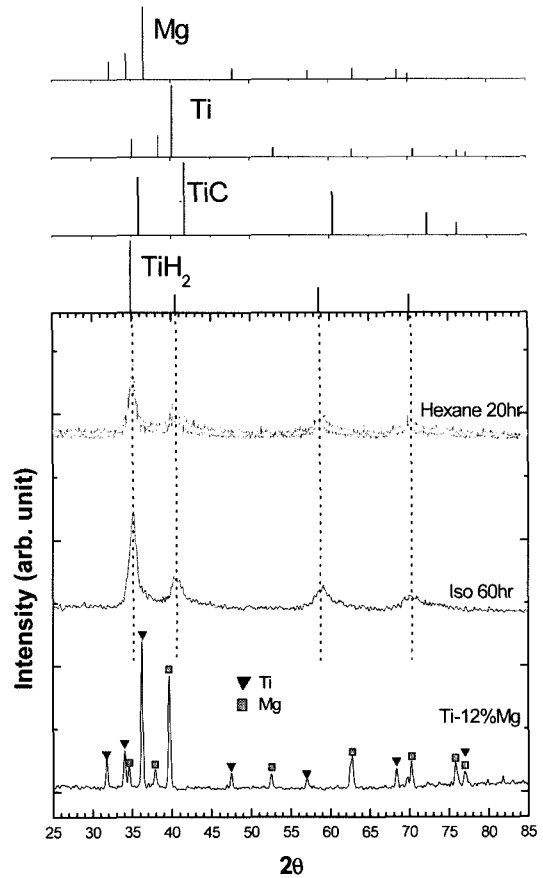


Fig. 1. X-ray diffraction spectra of the as-mixed Ti-12%Mg powders before milling, and the powders milled for 60 hr in isopropyl alcohol and for 20 hr in hexane.

여 48시간 동안 기계적합금화한 분말의 TEM 명시야상과 암시야상이다. fcc 결정구조를 갖는 새로운 $(\text{Ti}_{0.88}\text{Mg}_{0.12})\text{H}_2$ 합금의 결정립은 약 50 nm의 크기를 갖고 있다. 이러한 결과는 XRD 회절패턴으로부터 Scherrer 식을 이용하여 계산된 결정립의 크기와 유사하였다. 또한 hexan에서 제조된 분말의 경우에도 이소프로필 알콜의 경우와 거의 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 기계적합금화 후에 두 종류의 분말에 측정되는 산소의 함량을 ICP를 이용하여 분석한 결과 각각 11.2%(이소프로필 알콜), 0.7%(hexan)였다.

그림 3은 두 종류의 용매로부터 합금화된 $(\text{Ti}_{0.88}\text{Mg}_{0.12})\text{H}_2$ 분말의 DSC 곡선이다. 승온 중에 나타나는 두 분말의 열적거동의 특징은 이소프로필 알콜의 경우 300~550°C에 걸쳐 넓은 온도영역에서 흡열반응을 나타난데 반해 hexan의 경우에는 370°C에서 비교

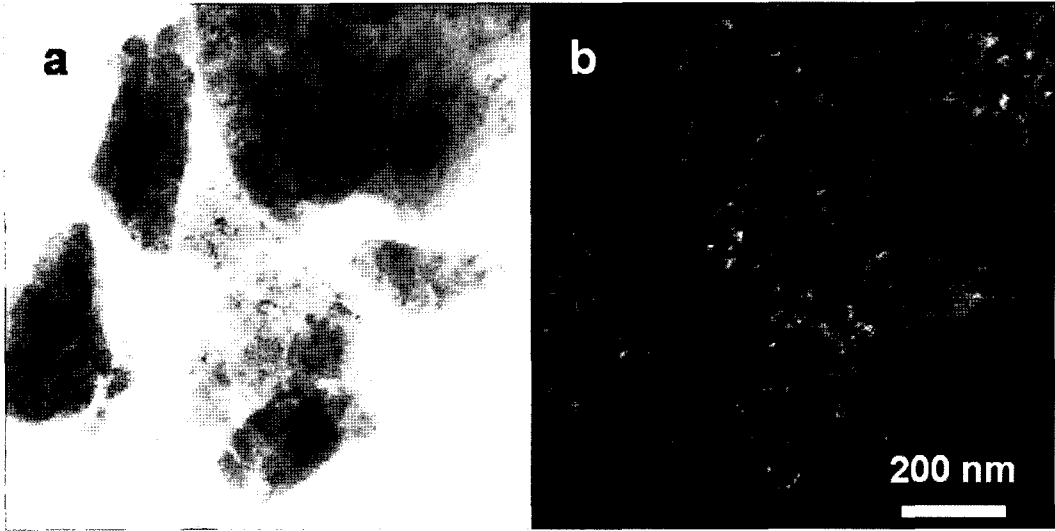


Fig. 2. TEM bright field (a) and dark field (b) images of the (Ti_{0.88}Mg_{0.12})H₂ powder milled for 48 hr in isopropyl alcohol.

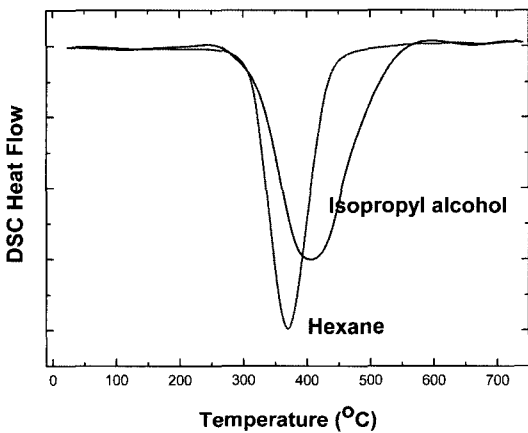


Fig. 3. DSC spectra of the powders milled for 60 hr in isopropyl alcohol and for 20 hr in hexane.

적 예리한 피크로 나타났다. 열흐름의 변화가 관찰된 전후의 온도를 선택하여 분말을 열처리한 후 각각의 분말에 대해 XRD 측정을 한 결과를 그림 4(이소프로필 알코올의 경우)와 그림 5(헥산의 경우)에 나타내었다. 그림 4에서 300°C에서 열처리된 (Ti_{0.88}Mg_{0.12})H₂ 분말은 초기 합금화된 상태에서부터 큰 변화가 관찰되지 않았으나 400°C에서 열처리된 분말은 물질이동과 상변화를 시작하였다. 즉 이 온도에서부터 Mg가 석출되기 시작하였으며, 일부 Ti와 Mg는 내부산화에 의해 산화물을 형성하고 있다. 합금으로부터 Mg가 석출되는 것은 수소가 빠져나간 뒤 남게되는 Ti와

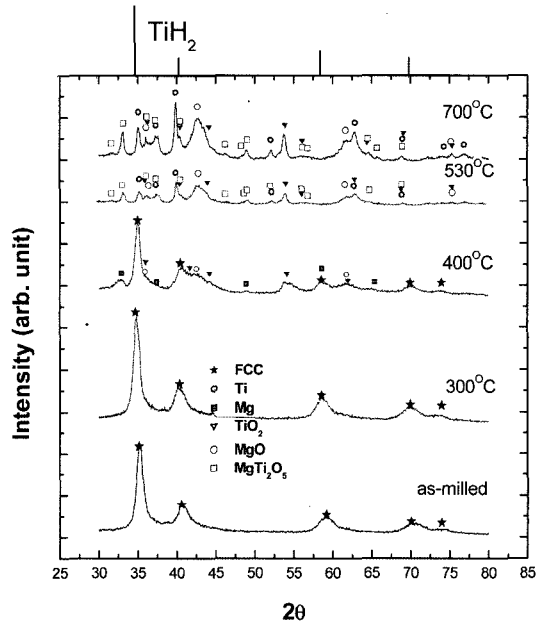


Fig. 4. X-ray diffraction spectra of the powders heated at various temperatures after milling for 60 hr in isopropyl alcohol.

Mg 사이에 고용도가 전혀 없기 때문이다. 530°C 이상에서 (Ti_{0.88}Mg_{0.12})H₂ 결정상은 더 이상 존재하지 않았으며 대부분 산화물(TiO₂, MgO, MgTi₂O₃)로 존재하였다. 그러나 일부의 Ti는 분말 내부에 잔류하는 산소의 함량이 충분치 못하여 금속 상태로 존재하였

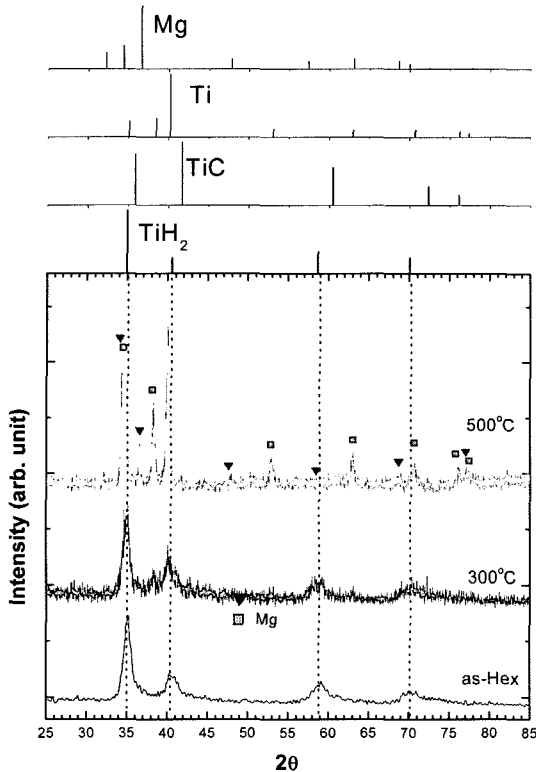


Fig. 5. X-ray diffraction spectra of the powders heat-treated at various temperatures after milling for 20 hr in hexane.

다. 그림 5는 hexan에서 합성된 $(\text{Ti}_{0.88}\text{Mg}_{0.12})\text{H}_2$ 와 300°C, 500°C에서 열처리된 분말의 XRD 패턴이다. 300°C에서 $(\text{Ti}_{0.88}\text{Mg}_{0.12})\text{H}_2$ 구조는 크게 변하지 않았으나 매우 소량의 Mg 피크가 노이즈와 같이 관찰된다. 이후 500°C까지 승온되는 동안 $(\text{Ti}_{0.88}\text{Mg}_{0.12})\text{H}_2$ 는 모두 분해되고 Mg는 Ti로부터 석출되어 그림 1의 Ti, Mg 혼합분말과 같은 개별 분말의 XRD 패턴이 관찰되었다.

그림 3, 4, 5의 결과로부터 $(\text{Ti}_{0.88}\text{Mg}_{0.12})\text{H}_2$ 합금 내에 산소의 존재 유무에 따라서 상분리 거동이 분명하게 차이가 있음을 알 수 있다. 이소프로필 알콜로부터 합성된 $(\text{Ti}_{0.88}\text{Mg}_{0.12})\text{H}_2$ 의 DSC 곡선에서 수소가 탈착되는 동안에 측정되는 폭넓은 반응피크는 내부산화에 기인하는 것이다. 즉, 입자 내부에서 매우 복잡한 내부산화 반응이 일어나면서 수소의 분해속도를 지연시키기 때문으로 생각된다. 반면에 잔류산소를 거의 포함하고 있지 않은 hexan에서 합성된 $(\text{Ti}_{0.88}\text{Mg}_{0.12})\text{H}_2$ 는 수소의 분해와 동시에 Mg가 석출되

는 매우 빠른 반응속도를 갖고 있다. 이러한 두 분말의 반응속도의 차이는 수소저장합금을 실상에 적용할 때 수소를 탈착시키는 속도를 제어할 수 있다는 측면에서 중요한 공정요소가 될 수 있다.

이러한 결정구조의 급격한 변화에는 항상 미세조직의 변화가 수반되기 때문에 각각의 온도에서 열처리된 분말의 대표적인 SEM 사진을 그림 6에 제시하였다. 그림 6(a, b, c, d)에서 (a, b)는 이소프로필 알콜에서 기계적합금화된 $(\text{Ti}_{0.88}\text{Mg}_{0.12})\text{H}_2$ 분말을 300°C와 700°C에서 각각 열처리한 분말이며 (c, d)는 hexan에서 합성된 $(\text{Ti}_{0.88}\text{Mg}_{0.12})\text{H}_2$ 분말의 300°C, 500°C에서 각각 열처리한 분말의 SEM 미세조직이다. 이소프로필 알콜에서 합성된 $(\text{Ti}_{0.88}\text{Mg}_{0.12})\text{H}_2$ 분말은 격렬한 내부산화를 유도하였던 700°C의 열처리 온도에서도 ~60 nm의 작은 입자크기를 유지하였다. 그림 4에서와 같이 300°C에서 500°C와 700°C로 열처리 온도를 높일 때 나타났던 결정학적인 많은 변화를 고려할 때 그림 6에서와 같은 작은 미세구조의 변화는 매우 흥미로운 사실이다. 일반적으로 결정구조의 변화는 미세구조의 변화와 맞물려 동시에 변하는데 반해 본 연구에서는 입자성장은 미미하였다. 이것은 미세구조의 측면에서 이 분말이 높은 열적 안정성을 갖고 있음을 의미하는 것이다. 이에 반해 hexan에서 합성된 $(\text{Ti}_{0.88}\text{Mg}_{0.12})\text{H}_2$ 는 300°C에서 500°C로 승온되면서 불규칙적이고 조대한 입자를 갖는 낮은 열적안정성을 보여주었다.

그림 7(a, b)는 이소프로필 알콜에서 합성된 $(\text{Ti}_{0.88}\text{Mg}_{0.12})\text{H}_2$ 분말을 700°C에서 열처리한 후 TEM을 이용하여 관찰한 HRTEM 미세조직이다. 그림 7(a)에서 사진의 중심부에 약 60 nm 크기를 갖는 입자와 사진의 모서리에 각각 4개의 입자들이 관찰된다. 중심부의 입자를 자세히 보면 내부에 검은 반점이 얼룩처럼 관찰된다. 이들 검은 반점의 고분해능 사진(그림 7(b))과 EDX 분석으로부터 Ti-Mg 합금 분말은 Ti 기지와 내부산화에 의해 형성된 Ti_2MgO_5 산화물로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 이 산화물들은 약 ~10 nm 크기에 구형이었으며 Ti 기지에 고루 분산되어 있었다. 그림 7(b)에 삽입된 그림은 고분해능 사진으로부터 Fourier 변환된 것으로 회절패턴(SADP)과 유사하기 때문에 이 변환된 도형의 거리비와 각도를 분석함으로써 결정의 구조와 정대축을 계산할 수 있다. 이러한 계산결과 그림 7(a)에서 관찰된

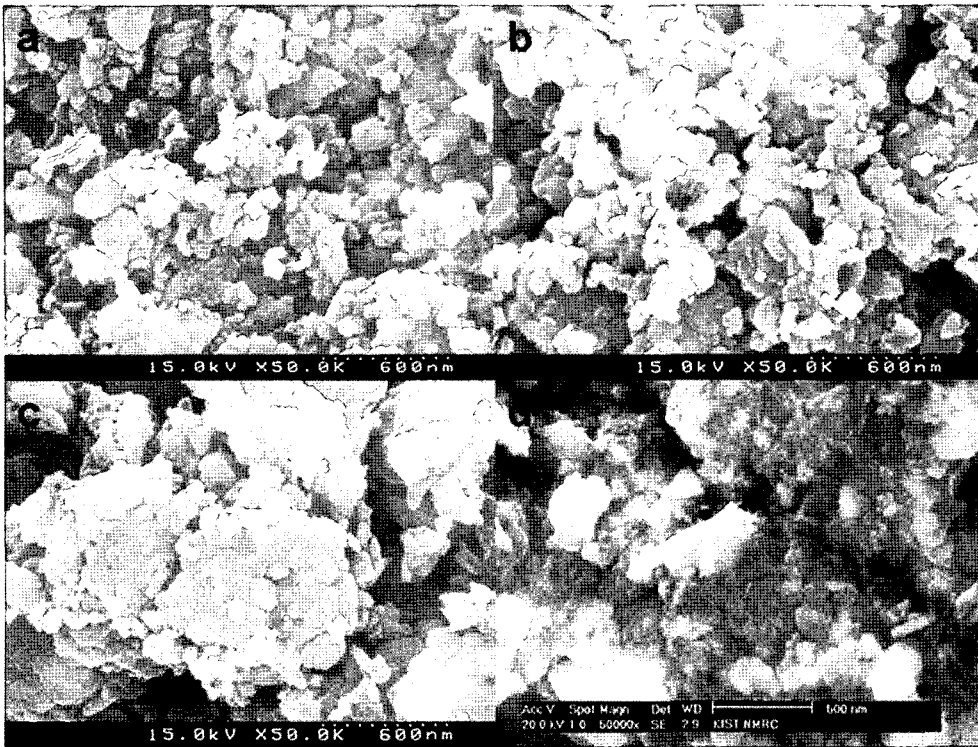


Fig. 6. SEM images of the powders heat-treated at 300°C and 700°C after milling for 60 hr in isopropyl alcohol (a, b) and the powders heat-treated at 300°C and 500°C after milling for 20 hr in hexane (c, d). All micrographs are in same magnification.

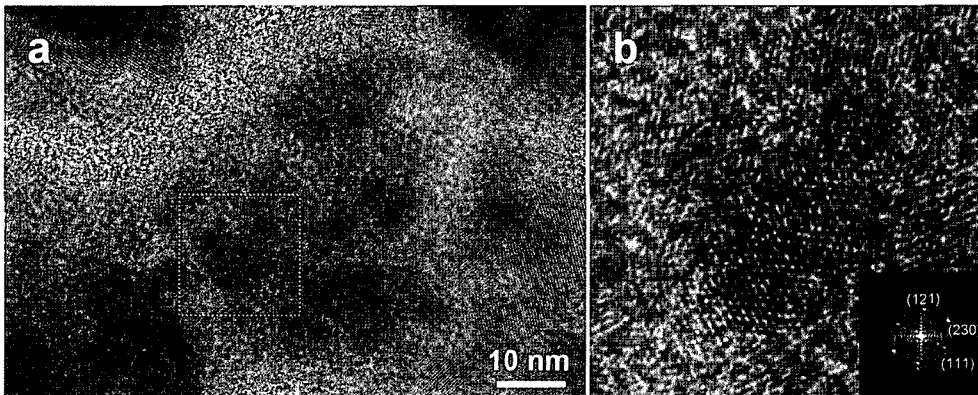


Fig. 7. (a) TEM micrographs of the powder heat-treated at 700°C after milling for 60 hr in isopropyl alcohol and (b) HRTEM image obtained from a rectangular area shown in Fig. 7(a). A fast Fourier transformation (FFT) image of HRTEM micrograph is shown in an inset of Fig. 7(b)

검은 반점은 정대축이 $[321]$ 인 Ti_2MgO_5 산화물이었다. 따라서 열처리에 의해 조대한 입자들의 성장이 억제되는 것은 내부산화에 의해 형성된 산화물들이 Ti-Mg 합금의 입자성장을 방해하면서 입자의 미세조직에 열적안정성을 부여한 것으로 생각할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Ti와 Mg의 프래너터리 밀링시에 수소가스를 사용하지 않고 수소를 함유한 유기용매를 이용하여 $(Ti_{0.88}Mg_{0.12})H_2$ 분말을 합성하였으며 용매에

존재하는 산소성분의 유무에 따른 분말의 열처리 거동을 고찰하였다. 산소성분이 함유된 이소프로필 알콜로부터 합성된 $(\text{Ti}_{0.88}\text{Mg}_{0.12})\text{H}_2$ 는 잔류산소의 영향으로 열처리 도중 내부산화 반응이 일어났으며 동시에 느린 수소 분해속도를 나타내었다. 또한 내부산화반응에 의해 생성된 10 nm 크기의 매우 미세한 산화물들은 700°C 이상의 높은 온도에서도 미세구조의 열적안정성을 유지하는데 기여하였다. 이에 반해 핵산에서 합성된 $(\text{Ti}_{0.88}\text{Mg}_{0.12})\text{H}_2$ 는 이소프로필 알콜의 경우에 비해 더 낮은 온도에서 수소탈착이 시작되었으며 반응이 완료되는 시간도 더 짧았다. 또한 나노구조 측면에서 $(\text{Ti}_{0.88}\text{Mg}_{0.12})\text{H}_2$ 구조가 분해되면서 입자생장이 발생하여 초기 분말에 비해 조대하고 불규칙한 입자를 형성하였다.

참고문헌

1. G. Alefeld and J. Volkl: Hydrogen in Metals, Springer, Berlin, 1978, pp. 10.
2. L. Schlapbach and A. Züttel: Nature, **414** (2001) 353.
3. J.F. Stampfer, C.E. Holly and J.F. Shuttle: J. Am. Chem. Soc., **82** (1960) 3504.
4. H. Imamura, K. Masanari, M. Kusuhara, H. Katsumoto, T. Sumi, and Y. Sakata: J. Alloys and Compounds, **386** (2005) 211.
5. C.X. Shang and Z.X. Guo: J powder Sources, **129** (2004) 73.
6. S. Jung, J.P. Ahn, H.S. Jung and J.K. Park: Powder Metallurgy, **49** (2006) 1.