

## Hydriding 과 Dehydriding 에서 입자 미세화

南 寅 卓\*

### Fragmentation of Particles in Hydriding and Dehydriding

In-Tak Nam\*

---

#### Abstract

The fragmentation of Mg and Mg-25(w/o) Al alloy particles in hydriding-dehydriding was studied. The formation of hydride was made in autoclave, and formed hydrides were  $MgH_2$  in both pure Mg and Mg-25(w/o) Al alloy particles. Pure Mg was more fractured than Mg-25(w/o) Al alloy in hydriding. The addition of Al exhibited fragmentation in hydriding, but displayed the same fragmentation as Mg in dehydriding.

---

#### I. 서 론

최근 들어 기존의 부존자원이 고갈 되어감에 따라 대체에너지로서 수소가 관심을 끌고 있다. 수소에너지는 효율성이 높고 공해가 없으며 물을 전기분해 하여 얻을 수 있으므로 거의 무한한 자원을 이용할 수 있다는 등의 장점이 있다.<sup>1)</sup> 수소에너지의 저장에 한 방법으로 금속에 수소를 흡수시켜 방출할 수 있는 metal hydride의 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>2)</sup> Metal hydride에 의한 수소의 저장법은 기존의 압축수소가스나, 액화수소에 의한 저장법에 비해 단위체적당의 저장용량이 크고, 안전하며 비용이 저렴하다는 장점이 있다.<sup>1)</sup> 또한 metal hydride는 수소저장 외에도 heat pump, 수소정화, 혼합기체로부터 수소의 분리 등에도 이용되고 있다.<sup>1)</sup> Metal hydride로 쓰이는 재

료는 수소저장용량이 크고, 적당한 수소분압과 경제성을 갖추고 있어야 한다. 수소저장능력을 증대시키는 방법은 hydriding-dehydriding 과정을 반복하여 입자의 미세화를 촉진시키는 것이 생성된 hydride의 양을 증가시킨다는 것이 알려졌다.<sup>3,4,5)</sup> C. N. Park<sup>3)</sup> 등은 FeTi의 hydride 연구에서 수흡회의 흡수-방출 과정을 거쳐 수소의 저장능력을 향상시킨다는 것을 보고하였다. 또 Schober<sup>4)</sup>는  $MgH_2$ 의 결정학적인 연구와 더불어  $MgH_2$ 의 주변이 cracking에 의해 부서지면서 수소의 확산거리를 짧게 하여 Mg- $MgH_2$ 의 interface에서의  $MgH_2$ 생성을 촉진한다고 보고 하였다. Douglass<sup>5)</sup>는 Mg에 Al의 첨가가 hydriding을 촉진시키며, Al에 의한 미세화방해가 hydride가 되지 않은 부분이 ductile하기 때문에 일어난다고 보고했다. 이와같이 hydriding-dehydriding의 반복이 수소의 반응면적을 넓히며, 확산거리를 짧게하는

---

\* 江原大學校 工科大學 材料工學科 助教授

\* Assistant Professor, Dept. of Materials Engineering, Kangweon National University.

미세화를 촉진시킨다는 것이 알려져 있다. 본 연구에서는 Mg에 수소를 흡수시켜 생성된 Magnesium hydride의 양과, Mg-25(w/o)Al alloy에 수소를 흡수시켜 생성된 Magnesium hydride의 양을 비교하고, 각각의 hydriding-dehydriding 후의 입자의 크기를 비교하여 입자미세화 현상을 설명하고, Al이 미세화에 미치는 영향을 조사하였다.

## II. 실험 방법

### 1) Magnesium 에서 hydride 합성

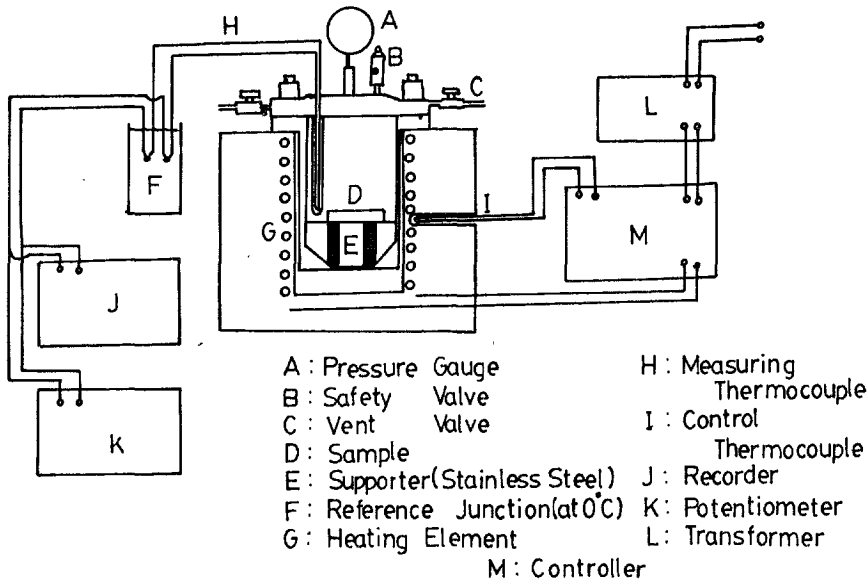


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus of hydride formation

Hydride는 다음의 순서에 의하여 합성 하였다.

a) Magnesium 분말을 유리접시에 담고 reactor<sup>(D)</sup>에 넣는다.

b) 수소 gas cylinder를 reactor<sup>(D)</sup>에 연결하고, vacuum pump를 30분간 가동하여 reactor<sup>(D)</sup> 내부의 공기를 제거한 다음, 수소를 넣고 다시 vacuum pump를 30분간 작동하여 아직 reactor 내부에 잔존하는 잔여공기를 제거한다.

c) 수소 gas cylinder에 부착된 regulator valve를 조절하여 reactor내에 일정한 압력의

Magnesium은 일본 “和光純藥工業社” 제품인 magnesium 분말을 사용하였으며, hydride 합성에 사용된 수소는 Matheson gas product에서 제작한 min. 99.999%의 순도를 가진 gas를 사용하였다. 합성에 사용된 reactor furnace는 국제 이화학사에서 제작한 것으로 재질은 stainless steel이고 100kg/cm<sup>2</sup>의 압력까지 사용할 수 있다. Furnace의 heating element는 Nicrome이고, 1000°C까지 사용할 수 있는 것이다. 온도는 Thermolyne Controller를 사용하여 ±2°C 이내로 조절하였다. 합성에 사용된 실험장치는 Fig. 1에 나타내었다.

수소를 장입한다.

d) Reactor<sup>(D)</sup>를 furnace<sup>(C)</sup>에 넣고 일정시간 동안 일정온도에서 가열한 후 reactor를 공기 중에서 냉각한다.

e) 합성된 hydride를 X-ray diffractometer로써 확인한다.

Reactor에서 유리접시를 제거하여, 분말을 standard sieve에 넣고 vibrator를 사용하여 10분간 체가름을 하였다. 그리고 각 mesh의 분말의 양은 chemical balance로 무게를 측정하였다.

## 2) Mg-25(w/o)Al 합금에서 hydride 합성

Mg-25(w/o)Al 합금에서 hydride 를 합성할 때는 먼저 Magnesium 과 Aluminum 을 녹여서 합금을 만든다음, hydride 를 합성하였다. Mg-25(w/o)Al 합금을 만드는에는 일본 Ube 사에서 제작한 Magnesium ingot 와 Agne 금속사에서 구입한 Aluminum ingot 를 사용하였다. 용해에는 heating element 가 Nicrome 인 crucible type furnace 를 사용하였으며, FISHER사 제품인 on-off type controller 를 사용하였다. crucible 은 Coor 사 제품인 recrystallized crucible 이었다. 용해한 합금의 표면을 제거하고 end-milling 하였다. Hydride 의 합성은 Magnesium 과 같은 실험방법, 장치를 사용하였으며, 합성된 hydride 는 X-ray diffractometer 로써, 역시 확인하였다. 열분해 시키기 위하여 시료를 vertical type furnace 에 넣고, Argon gas 를 흘리면서 무게감량을 측정하였다. 무게감량 측정에는 Cahn 사의 electrical balance 를 사용하였다. 열분해가 끝나면 시료를 꺼내어 Magnesium 에서와 같이 standard-sieve 에 넣고 vibrator 로써 10분간 체가름을 한후 각 mesh 마다의 분말무게를 chemical balance 로 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

Hydriding 후의 hydride 생성을 확인한 결과는 Fig. 2 에 나타나 있다.

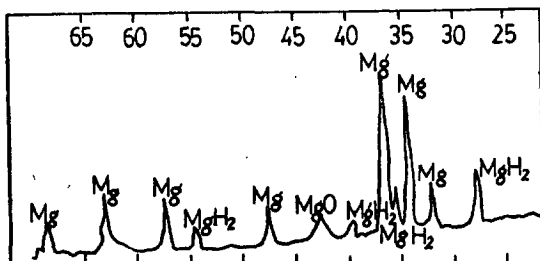


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of Mg powder after hydriding. (Temp. = 370°C, H<sub>2</sub>Pre. = 25atm for 3hr heating)

Fig. 2 에 나타나 있는것은 371°C, 25기압에

서 3시간 동안 가열하여 합성한 hydride 이다. 이때 생성된 hydride 의 양은 400°C에서 열분해시켜, 무게감량으로 측정하였으며, 그양은 14.43(w/o)이었다. Table 1에 Mg powder 를 374°C, 24atm에서 3시간 가열했을때의 반응 전후의 입자크기 분포가 변화하는 것을 나타내었다.

Table 1. Particle size analysis of after hydriding

입자 크기 (mesh)	순수한 분말 (wt %)	hydride 합성후 (wt %)
-80+100	15.49	8.82
-100+140	33.24	18.58
-140+200	31.84	33.21
-200 이하	19.43	39.39
total	100	100

Table 1에서 보는 바와 같이 MgH<sub>2</sub>가 생성된 입자의 크기가 순수한 Magnesium powder 의 크기보다 작아졌음을 알 수 있다. 특히 200 mesh이하의 입자크기를 가진 분말이 약 2배 정도로 증가했다. 이것은 Schober<sup>4)</sup>가 보고한 결과와 잘 일치한다. Schober 는 Magnesium 이 MgH<sub>2</sub>로 바뀌면서 Mg 의 HCP 구조가 MgH<sub>2</sub>의 tetragonal 로 바뀌면서 lattice parameter 의 팽창에 의해서 cracking 이 발생한다고 보고 하였다. 또 생성된 MgH<sub>2</sub> particle 의 테두리 부분에서 부분적인 cracking 이 일어나고 계속적인 hydriding 이 cracking 에 의해서 새로생긴 Mg-MgH<sub>2</sub> interface에서 일어나므로 생성hydride 의 양이 증가한다고 하였다. 그리고 반복해서 생긴 cracking 으로 인해서 hydride layer 의 onion structure 가 생긴다고 보고했다. 이러한 Schober 의 결과와 마찬가지로 본실험에서도 같은 미세화가 일어났고, 이 미세화로 인하여 수소저장능력이 증가하는 것은 앞에서도 언급한 바와 같이 surface area 가 크고, 수소 확산 거리가 짧으며, hydride 생성시 약 10%의 부피팽창에 의해 수반되는 strain (또는 stress) relief 가 용이하다는 것 등을 들 수 있으나, 아직 확실히 밝혀지지는 않았다. Mg-25(w/o)Al



- Alefeld and J. Völkl, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 201 (1978)
2. G. G. Libowitz and M. S. Whittingham, "The Role of Materials Science in the Development of Hydrogen Energy Systems" Materials Science in Energy Technology, Academic Press, Inc., 427 (1979)
  3. C. N. Park and J. Y. Lee, J. Less-Common Met., 91, 189 (1983)
  4. T. Schober, Met. Trans., 12A, 951 (1981)
  5. D. C. Douglass, Met. Trans., 6A, 2179 (1975)
  6. C. N. Park, Ph. D. Thesis, KAIST (1982)