

## 기계적 합금화법에 의한 $Mg_2Ni$ -Graphite 수소저장합금 제조

홍태환 · 하 원 · 김세광 · 김영직

성균관대학교 대학원 신소재공학과  
경기도 수원시 장안구 천천동300번지, 440-746

### Fabrication of $Mg_2Ni$ -Graphite hydrogen absorbing composites materials by M.A. using planetary mill

Tae Whan Hong., Won Ha., Shae Kwang Kim., Young Jig Kim.

Dept.of Advanced Materials Eng., SungKyunKwan University  
300 Chunchun-Dong, Jangan-Ku, Suwon, Kyungki-Do, 440-746, S. Korea.

#### Abstract

Under Hydrogen atmosphere, composites of  $Mg$ - $Ni$ -Graphite were prepared by mechanical alloying(M.A.) using planetary mill. Mechanically alloyed powders were analyzed by XRD, SEM and automatic PCT. From the results of XRD,  $Mg$ - $Ni$ -Graphite Composites were obtained successfully after 168hrs M.A. By the PCT test, synthesized powders were absorbed 4.9 wt% hydrogen at 623K.

## 1. 서론

Mg<sub>2</sub>Ni는 Mg계 수소저장합금 가운데 가장 주목 받고 있는 재료이다. Mg<sub>2</sub>Ni합금은 3.6 wt%의 수소를 저장할 수 있으며 523K에서 수소를 방출 할 수 있는 것으로 보고되고 있으며 최근에는 기계적합금화법, 연소합성 등과 같은 다양한 공정 적용과 다원계 합금 설계를 통해 그 성능을 개선하고자하는 노력들이 수행되어지고 있다.<sup>(1)~(3)</sup>

한편, 다공질의 표면을 갖는 "활성화"된 graphite 혹은 carbon nano tube 등은 무게비 및 체적비 수소저장 밀도가 우수하여, zeolite, microsphere 등과 더불어 차세대 수소저장 재료로서 연구되기 시작하였으나 수소저장시 초고압 및 냉각시스템을 필요로 하며 사용주기가 4~5회에 그치는 등의 단점을 극복해야할 과제로 갖고 있다.<sup>(4)</sup>

본 연구에서는 금속기 Mg<sub>2</sub>Ni를 유성식 볼 밀로 제조하면서 graphite를 첨가하여 새로운 수소저장합금 개발의 가능성을 검토하여 보았다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 재료

Mg 잉고트(99.93 %, XUZHOU CHANGHONG MAGNESIUM Co. LTD.)와 Ni 잉고트(99.92 %, INCO. Ltd.), Union Carbide 의 graphite (grade : sp-1)를 Drilling M/C을 사용하여 chips(Fig.1)을 제조하였으며 절삭유는 배제하였다.

### 2-2. 합금제조 및 절차

FRITSCH(獨)의 PULVERISETTE-5 Planetary Ball Mill을 사용하였으며 용기는 STS 304 재질로 needle형 밸브 및 압력 게이지를 장치할 수 있도록 자체 설계 제작하

였다. AKS(日)사의 1/2" 크롬강구를, 이원계 상태도의 중량비를 참고한 3g의 45Mg+55Ni chips과 함께 450cc의 용기에 장입 하였다. graphite의 첨가 방법은 45Mg+55Ni 장입량의 1, 5, 10 wt%를 계량하여 원료 chips 및 강구와 함께 장입한 후 rotary pump 로  $5 \times 10^2$  torr 까지 탈기한 후 순도 99.9%의 수소를 20 bar로 가압하여 Mechanical Alloying(이하 M.A.) 하는 방법과 20 bar의 수소분위기에서 45Mg+55Ni를 합성한 후 수소를 탈기하고 graphite를 첨가하여 Ar 분위기에서 M.A하는 공정을 채택하였다. 합금화 시간은 선행연구를<sup>(5)</sup> 통하여 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> 합성이 최적화되는 최소시간으로 확인된 바 있는 24, 48시간을 기준으로 하여 나노구조 및 비정질의 복합상이 관찰되는 72, 120시간까지 수행하였다. 한편, 개선공정에서는 45Mg+55Ni chips을 96시간 합성한 후 graphite를 첨가하여 72시간 합금화하였다. jar의 회전속도는 200 rpm 으로 고정하였으며 상온에서 수행하였다. 장입재료와 강구의 비는 각각 1:30, 1:66으로 하였다. 분위기 가스는 99.9 %의 수소와 99.9%의 Ar을 채용 하였다.

### 2-3. 분석

합성한 시료의 결정구조 분석은 Macscience Co.의 M18XHF-SRA, XRD로 측정하였으며, Target은 1.5405Å의 CuK $\alpha$ 를 사용하였다. 주사속도는 10 deg/min 이었다. 각각의 조건에서 획득한 시료의 입도 변화와 morphology 는 Gold Ion Sputtering을 한 후 JEOL Co.의 JSM-360CF 주사전자현미경으로 관찰하였으며, sivert type의 automatic PCT 측정장비를 이용하여 298K, 423K, 523K, 623K의 온도에서 수소저장 거동을 살펴보았다.

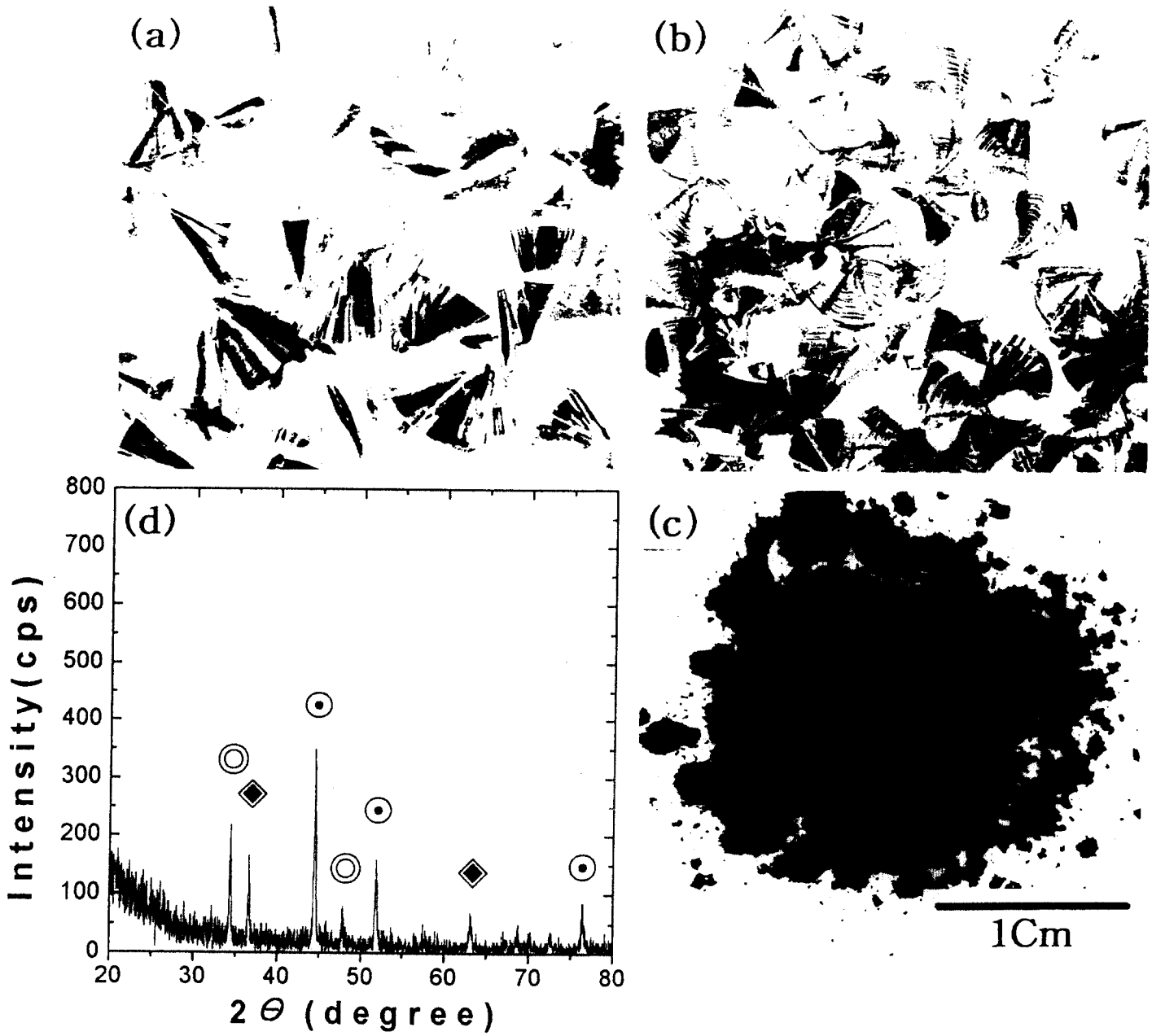


Fig.1 The shape of chips and results of XRD before M.A. : (a) Mg (b) Ni (c) Graphite (d) results of XRD(◆Mg, ●Ni, ○Carbon)

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1. Mg<sub>2</sub>Ni-Graphite 의 제조특성

Fig.1은 합금화 준비 단계의 Mg, Ni, graphite chips의 형상과 XRD 분석결과이다. 절삭성이 우수한 Mg는 유동형의 연속형상을 보이지만 Ni는 전단형의 형상으로 나타났으며, 판상의 결정구조를 갖고 있는 것으로 알려진 graphite는 drilling 시 미세한 분말 형상으로 chips이 제조되었다. Fig.2는 장입비를 1:30으로하고 5 wt%의 graphite를 첨가한 후 합금화 시간의 변화에 따른 결정구조의 변화를 XRD로 분석한 결과이다. 12시간 합성한 경우 미반응 Mg 및 Ni와 carbon peak이 고르게 나타났으나, 24시간 합성한 경우 미량의 합금화 진행되었고 선형흡수계수가 큰 Ni peak이 검출되었다. 48시간 이상 합금화한 경우에는 Mg<sub>2</sub>Ni의 peak이 관찰되고 또 미반응 Ni peak도 현저하게 감소되었다. 한편 carbon peak이 관찰되지 않는 것은 jar내의 분위기 수소와 유기화합물을 합성하기 때문으로 사료되며 실제로 시료 채취시 장입비에 관계없이 격렬한 대기 폭발과정을 확인하였다. 한편 graphite 양을 10%로 증가시킨 경우에는 Fig.3에서 보인바와 같이 graphite가 윤활 작용을 하여 Mg 및 Ni chips의 전단 및 합성을 방해하여 부채꼴 형상의 chips이 관찰되었으며, 이 조건에서 시편을 회수할 때에도 격렬한 산화반응이 나타났다. Fig.4는 장입비를 1:66으로 한 후 5 wt%, 10 wt%의 graphite를 첨가하고 120시간 M. A. 한 후 획득한 시료의 형상과 XRD 결과이다. 5%의 graphite를 첨가한 시료의 경우 다공성 입자들이 관찰되고 시료 채취 과정 중에 격렬한 산화 과정은 없었으며 XRD결과에서도 Mg<sub>2</sub>Ni 및 Mg<sub>2</sub>NiH<sub>x</sub> 계열의 peak이 나타났으나, graphite 첨가에 따른 새로운 상의 출현 및 상의 변화는 확인할 수 없었다. 그러나 10%의 graphite를 첨가한 경우에는 보다 극심한 발화 현상이 나타났으며 XRD결과에도 발화

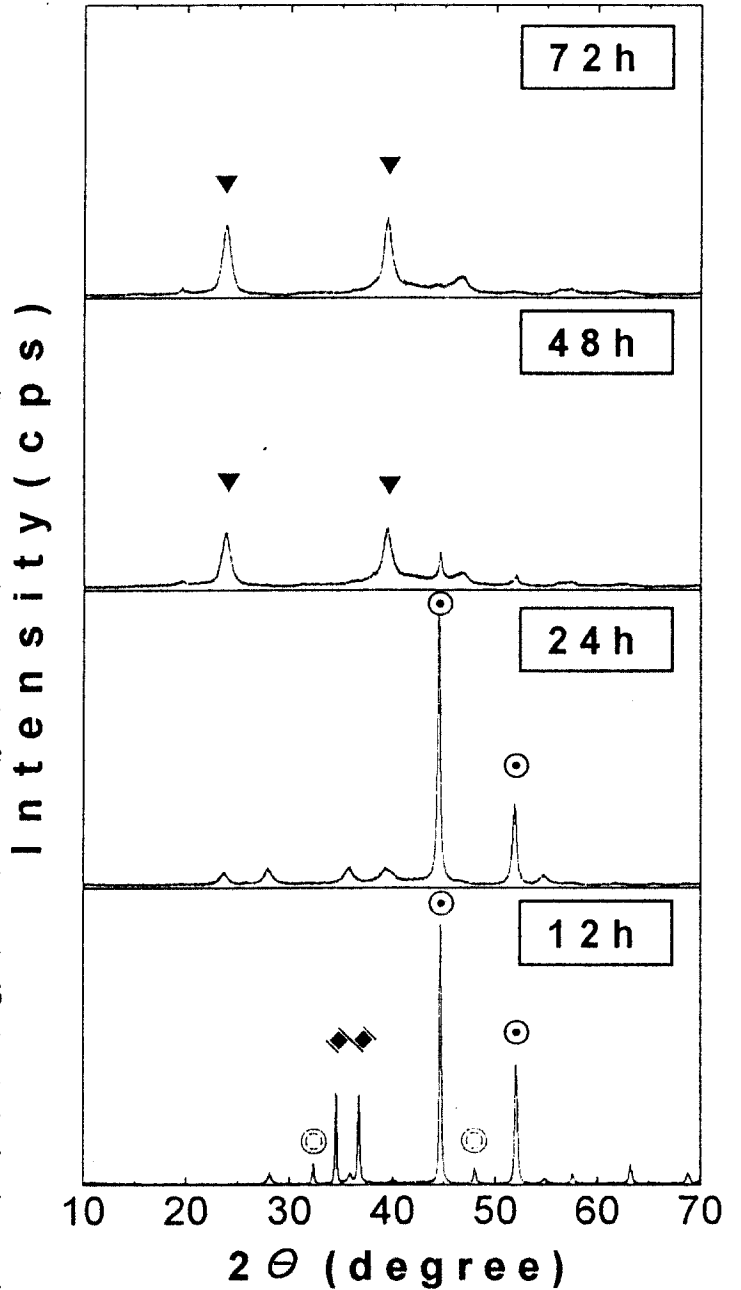


Fig.2 The results of XRD with M.A. time(◆Mg, ●Ni, ◎Carbon, ▼Mg<sub>2</sub>Ni)

에 따른 oxide peak이 관찰되었다. 한편,  $Mg_2Ni-CO_3$  계열의 peak이 존재하는 것으로 보아  $Mg_2Ni$ -Carbon의 합성이 이루어졌음을 확인할 수 있었다. Fig.5는 시료 획득과정의 격렬한 폭발과정을 개선하기 위해 적용된 공정의 시료 형상과 XRD결과이다. 수소분위기에서 96시간 M. A.한 후 graphite를 첨가하여 Ar분위기에서 72시간 M. A.를 재 수행한 결과  $1\mu m$ 이하의 미세입자들이 균집체를 이루어 보다 다공질화 되었음을 보였고 XRD결과에서도  $Mg_2NiH_4$  및  $MgNi_3C_{0.75}$ 의 peak이 관찰되어 합성이 성공적으로 이루어졌음을 나타냈다.

### 3-2 $Mg_2Ni$ -Graphite의 수소화 특성

Fig.6은 장입비를 1:66으로 한 후 5%의 graphite를 첨가한 후 120시간 M. A.를 수행한 시료의 PCT결과이다. Fig.4 (a)의 XRD결과에서 보인 바와 같이  $Mg_2Ni$ 가 주로 발견되는 이 시료에서는  $Mg_2Ni$ 의 일반적 수소화 거동과 유사한 결과를 보여 상온 및 423K에서는 수소화물 생성과정의 상변태를 뚜렷하게 구별할 수 없었지만, 523K 이상에서는 상변화가 진행되는 plateau를 보였다. 그러나  $Mg_2Ni$ 의 최대 수소저장량인 3.6wt%에는 이르지 못하였고 다만 623K의 조건에서 3.4 wt%의 수소를 저장하는 것으로 나타났다. 이는 시료 획득 과정의 산화와 검출되지 않은 Carbon이 미소하게 영향을 미치는 것으로 사료된다. Fig.7은 동일한 장입 조건하에서 10%의 graphite를 첨가하여 120시간 M. A.한 후 획득한 시료의 PCT측정결과이다. 시료 획득시 극심하게 발화하였던 이 시료는 수 차례에 걸친 활성화 과정을 수행하였음에도 불구하고 모든 온도조건에서 수소 흡착 단계의 상변화만을 나타내었다. Fig.8은 개선된 공정에서 획득한 시료의 수소화 거동을 나타내었다. 상온에서는 1% 미만의 수소가 흡착되는 단계에 머물렀지만 423K에서는 2.6wt%에 이르는 수소가 흡착되는 것으로 나타났다. 그러나 탈수소화 반응에 필요한 열적 구동력이 부족하여 약

2.0wt%에 이르는 수소가 잔류하는 것으로 나타났다. 523K에서는 3.4wt%의 수소가 저장되는 것으로 나타났으나 0.5wt %에 이르는 수소가 잔류하였고, 623K에서는 약 4.9wt%의 수소가 저장되어  $Mg-Ni-C$ 의 새로운 상이 수소저장 증대에 기여하는 것으로 판단되었지만 탈수소화 처리후에는 약 1.9wt%의 수소가 잔류하는 것으로 나타났다.

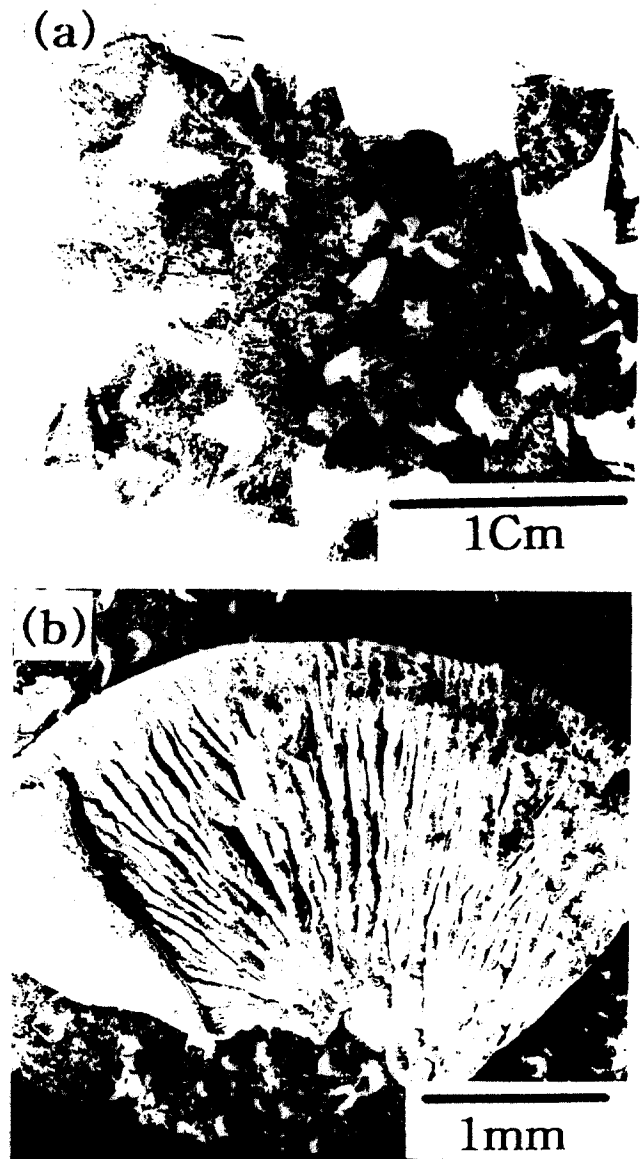


Fig.3 SEM morphology of (45Mg55Ni) chips-10Graphite after 24 hr M.A.

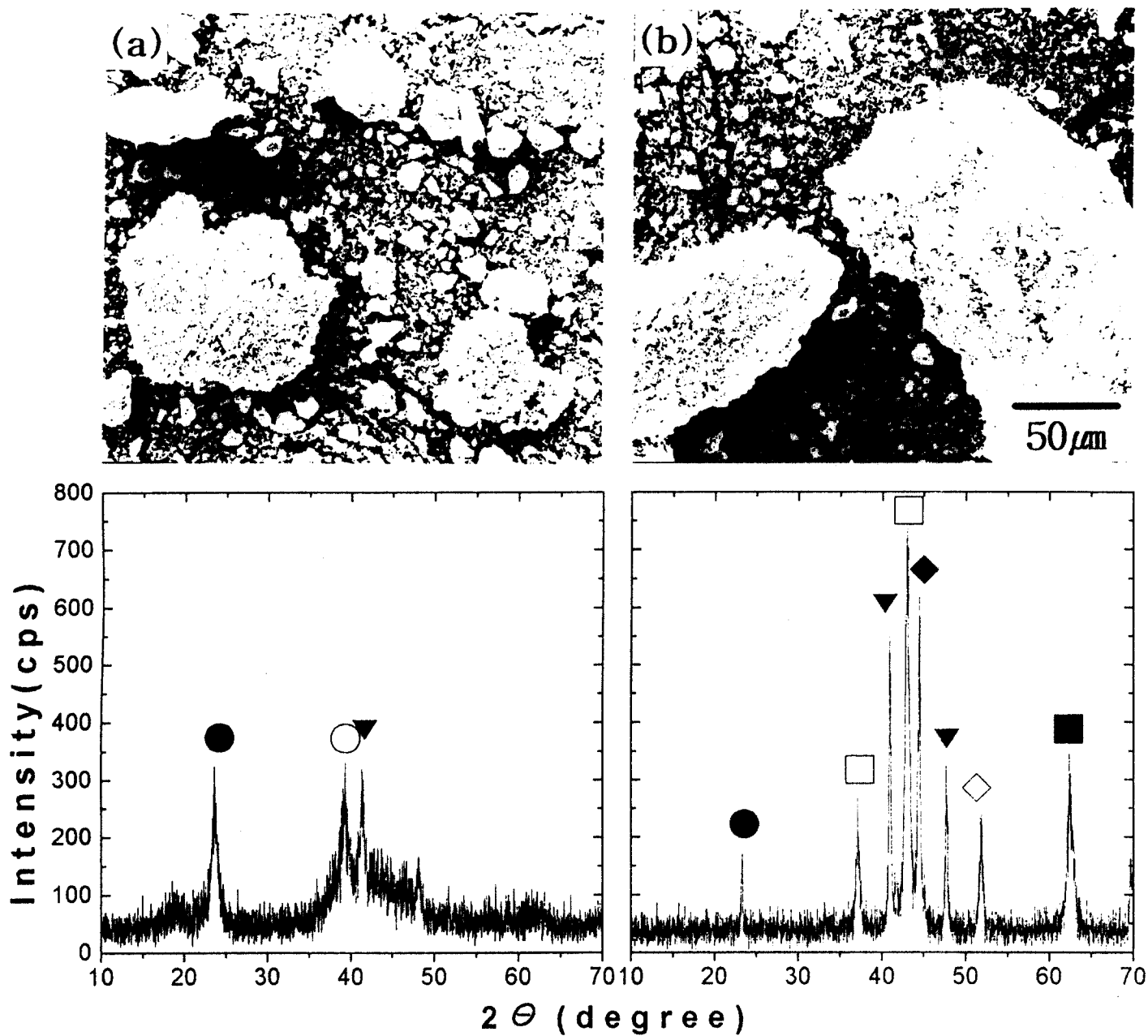


Fig.4 SEM morphology of particles and its XRD data (○:Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> ●:Mg<sub>2</sub>NiH  
 ▼:Mg<sub>2</sub>Ni ◆: Mg<sub>2</sub>NiH<sub>3.85</sub> □:Mg<sub>0.4</sub>Ni<sub>0.6</sub>O ■:[Ni,Mg]CO<sub>3</sub> ◇: Mg<sub>2</sub>NiH<sub>0.3</sub>)  
 (a) Mg<sub>2</sub>Ni-5%Graphite after 120 hr M.A.  
 (b) Mg<sub>2</sub>Ni-10%Graphite after 120 hr M.A.

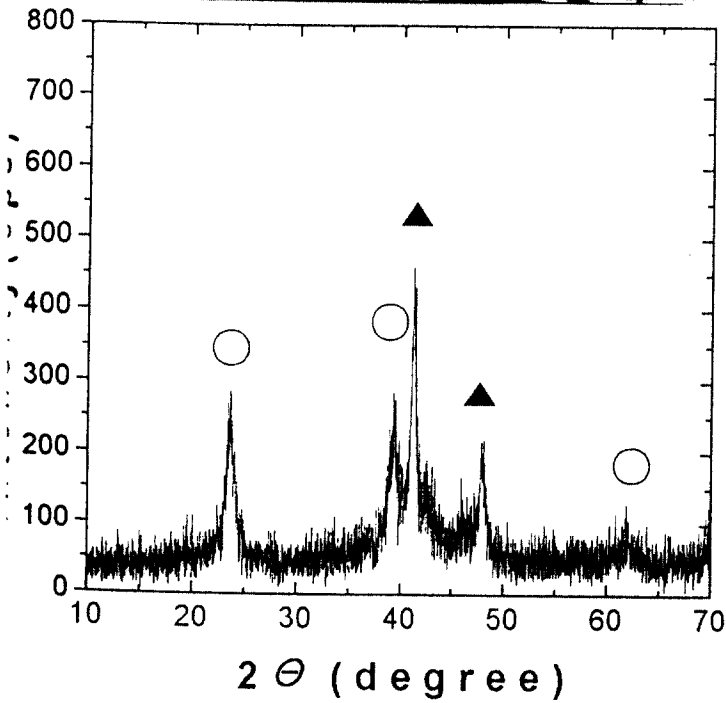
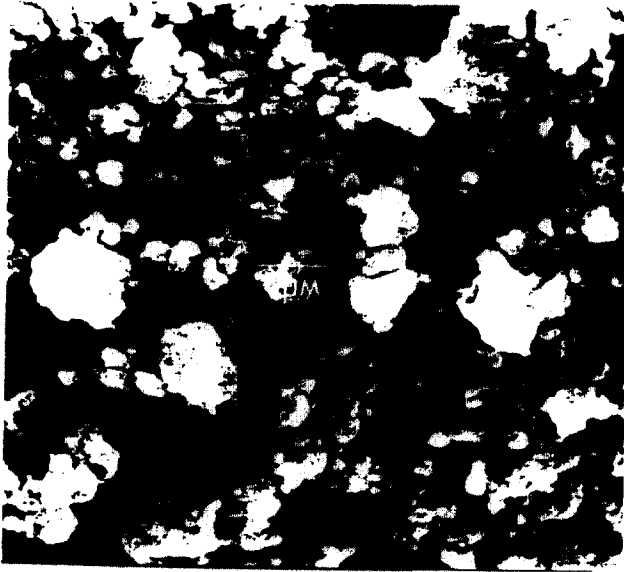


Fig.5 SEM morphology of particles and its XRD data on  $Mg_2Ni$ -10% Graphite after 168 hr M.A.  
(○:  $Mg_2NiH_4$  ▲:  $Mg_2Ni_3C_{0.75}$ )

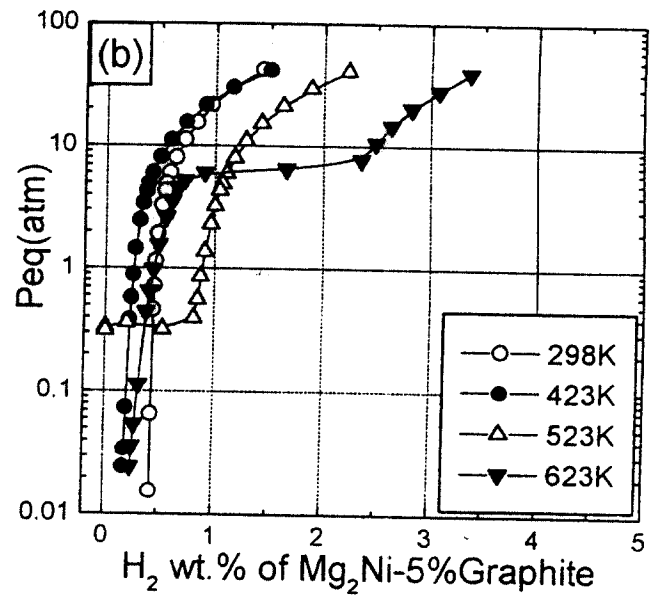
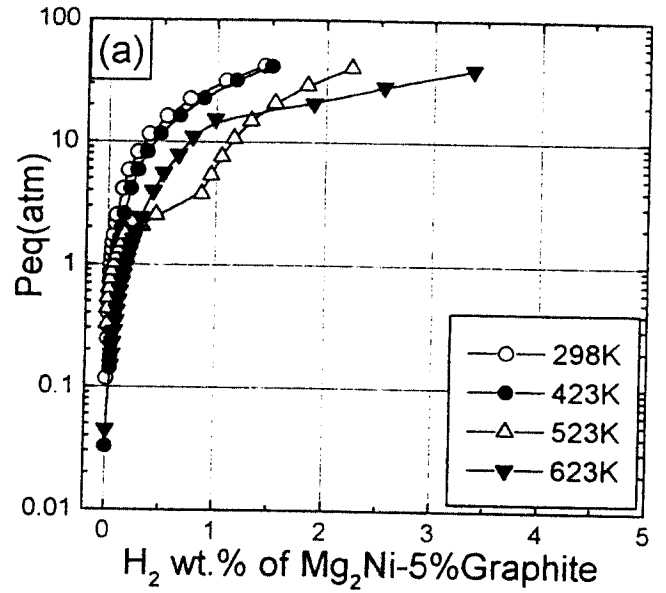


Fig.6 PCT curve of  $Mg_2Ni$ -5%Graphite after 120 hr M.A.  
(a) hydriding (b) dehydriding

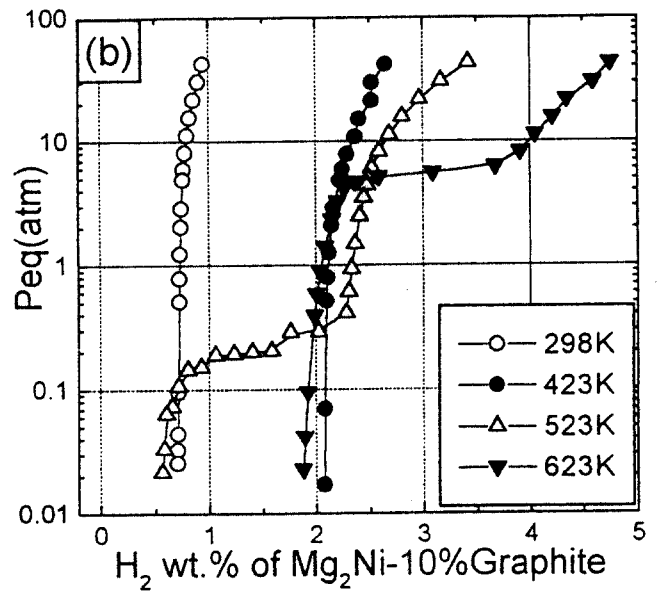
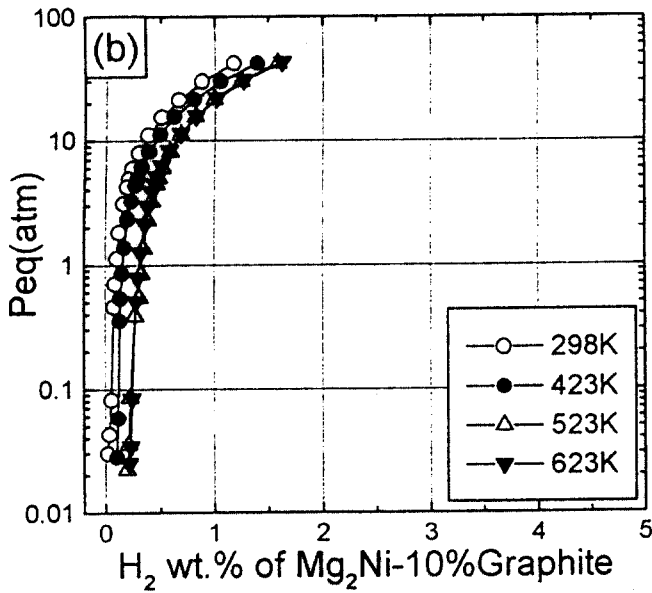
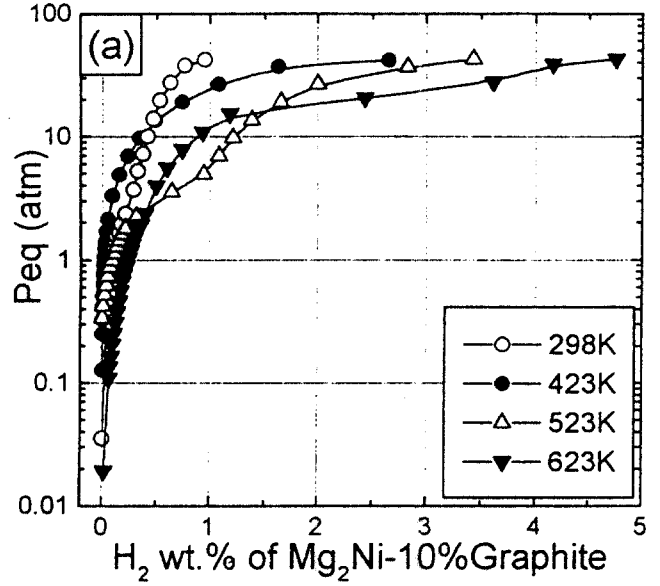
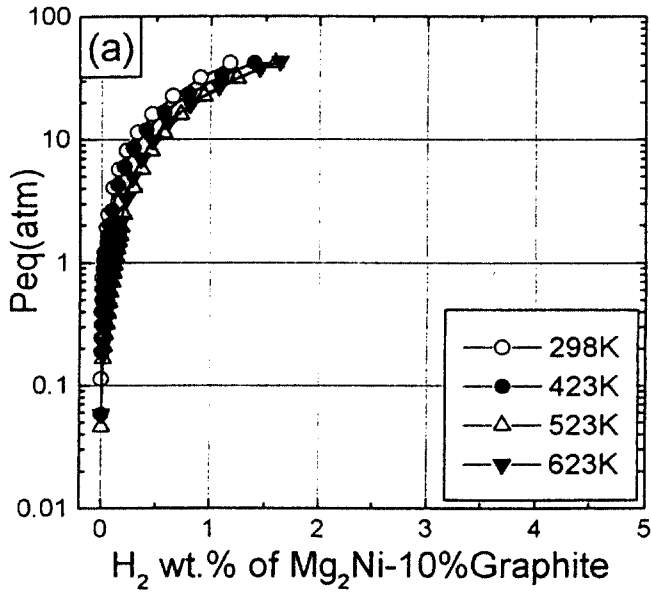


Fig.7 PCT curve of  $Mg_2Ni-10\%Graphite$  after 120 hr M.A.  
(a) hydriding (b) dehydriding

Fig.8 PCT curve of  $Mg_2Ni-10\%Graphite$  after 168 hr M.A.  
(a) hydriding (b) dehydriding



#### 4. 요약

Mg, Ni, graphite chips을 원료로 하여 기계적 합금화를 수행한 결과, 분위기 수소와 carbon의 불안정한 유기화합물이 합성되어 시료 획득시에 격렬한 발화 현상을 야기하는 것으로 생각되며, 수소 분위기에서 45Mg+55Ni chips을 합성한 후 graphite를 첨가하여 Ar 분위기에서 합금화한 결과 Mg-Ni-C가 합성되었다. 개선된 공정에서 획득한 시료는 623K에서 약 4.9 wt%의 수소를 저장하지만 안정한 Mg-Ni-C-H의 합성여부와 수소화 특성등은 보다 면밀한 물리화학적 검토가 필요할 것으로 사료된다.

#### 참고문헌

1. J. J. Reilly, R. H. Wiswall, Inorg. Chem., 7 (1968) 2254
2. S. Orimo, H. Fujii, J. Alloys. Comp., 232 (1996) L16
3. 磯貝宏道, 秋山友宏, 八木順一郎, 日本金屬學會誌, 60 (1996) 338
4. A. C. Dillon et al., Proceedings of the 1995 U. S. DOE Hydrogen Program Review, Vol II-1, 521
5. 홍태환, 임재원, 김세광, 김영직, 박현순, 대한금속학회지, 37 (1999) 369