

볼밀링이 마그네슘-니켈 혼합분말의 수소화 반응특성에 미치는 영향

한지성, 김기원, 안인섭, 안효준

경상대학교 금속재료공학과, 항공기부품기술연구센터

Effect of Ball milling on the Hydrogenation Properties of Mg-Ni Powder Mixtures

Ji-Seong Han, Ki-Won Kim, In-Shup Ahn, Hyo-Jun Ahn

Department of Metallurgical & Materials Engineering, Gyeongsang National
University and Research Center for Aircraft Parts Technology

Abstract

The hydrogenation behavior of Mg_2Ni powder prepared by ball milling has been studied. Ball milled Mg_2Ni was transformed to an amorphous-like state after 200hr ballmilling, and crystallized to Mg_2NiH_x by hydrogenation at $90^\circ C$. The hydrogen storage capacity gradually increased as a function of ball milling time. Mg_2Ni by 400hr ballmilling shows higher hydrogen storage capacity(3H/M) than Mg_2Ni by VIM(Vacuum Induction Melting)

1. 서론

수소저장합금은 수소와 가역적으로 반응할 수 있는 금속간화합물을 나타내며, 수소저장용, 니켈/수소(Ni/MH)전지의 전극용, 수소정제등에 활용될 수 있다. 대표적인 수소저장합금으로는 LaNi₅계, Mg₂Ni계, FeTi계, Zr based Laves계등이 있다.

마그네슘계 수소저장합금은 다른 합금계와는 다르게 수소저장용량이 매우 크고, 가격이 저렴하다. 그러나 수소화 반응온도(200-300℃)⁽¹⁾가 너무 높아 상온에서는 사용할 수 없고, 수소화물 생성, 분해 속도가 늦다는 단점을 가지고 있다.⁽²⁾

마그네슘계 수소저장합금의 수소화 반응온도를 낮추기 위하여 합금제조방법을 바꾸거나, 불소처리와 같이 재료표면상태를 바꾸는 등 많은 노력이 계속되고 있다.⁽³⁾⁽⁴⁾ 최근에는 기계적합금화법(Mechanical Alloying)이 많이 연구되고 있다. Kohno등⁽⁵⁾은 Mg₂Ni분말과 Ni분말을 1:1의 비율로 혼합하여 불밀링한 결과 80℃에서 시료 1몰당 수소가 3.6몰(3.6H/M) 흡수되었다고 보고하였다. Dou등⁽⁶⁾은 MgNi를 불밀링을 해서 500mAh/g의 방전용량을 얻었다. Iwakura등⁽⁷⁾은 마그네슘분말과 니켈분말을 MgNi의 조성으로 기계적합금화하여 370mAh/g의 방전용량을 얻었으며, Sun등⁽⁸⁾은 마그네슘과 니켈분말을 기계적합금화시킨 MgNi합금으로 400mAh/g의 방전용량을 얻었다. 그리고, Zaluski등⁽⁹⁾은 Mg₂Ni와 팔라듐을 기계적합금화하여 상온에서 2H/M의 수소흡수량을 얻었다. 그러나 진공유도용해법으로 제조된 Mg₂Ni와 불밀링한 재료의 수소화반응후의 특성변화나 Mg₂Ni와의 비교실험은 아직 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 마그네슘과 니켈분말을

Mg₂Ni조성으로 혼합하여 불밀링한후, 수소흡수특성 및 결정구조의 변화등을 조사하였다. 또한 수소흡수후의 결정구조변화, 열방출거동을 조사하였으며, 진공유도용해법으로 제조된 Mg₂Ni금속간 화합물과 비교하였다.

2. 실험방법

300 μ m크기의 마그네슘분말과 50 μ m크기의 니켈분말을 Mg₂Ni의 조성으로 섞은 후 불밀링을 하였다. 불밀링조건으로 불:분말의 비는 40:1로 하였으며, 회전속도는 110rpm이었다. 그리고 분말의 산화를 방지하기위하여 아르곤 분위기에서 불밀링을 실시하였다.

불밀링시간은 50, 200, 400시간으로 하였고, 불밀링된 시편과의 비교를 위해 진공유도 용해법(Vacuum Induction Melting)으로 제조된 Mg₂Ni합금분말은 JMC(Japan Metal Company)에서 구입하여 사용하였다. 불밀링시간에 따른 분말의 형상, 크기는 표면주사전자현미경으로 조사하였고, 결정구조의 변화는 X선 회절시험기를 사용하여 조사하였다. 그리고 성분분석은 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)을 이용하였다. 위와같이 만들어진 각각의 시료는 개량형 시버트장치에 넣어 90℃에서 약 20기압의 수소를 가해서 수소흡수실험을 수행하였다. 시편내에 흡수되는 수소의 양은 일정 부피내에서 수소압력의 감소로부터 알 수 있었으며, 스트레인 게이지형의 압력트랜스듀서를 사용하여 압력을 측정하였다. 시편내에 존재하는 수소의 열안정성 및 수소방출거동을 조사하기 위하여 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림1은 본 실험에서 사용된 분말의 형상을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 마그네슘분말은 그 크기가 약 $300\mu\text{m}$ 정도이며, 구형의 형상을 하고 있다. 니켈분말은 미세한 분말덩어리들이 약 $50\mu\text{m}$ 크기로 뭉쳐져있는 형상을 하고 있다.

불밀링 시간에 따른 분말의 형상을 주사전자현미경으로 관찰한 결과는 그림2에 나타내었다. 50시간 불밀링한 사진은 그 형상이 기계적합금화의 초기형태에서 나타나는 판상의 모양을 하고 있고 그 크기는 약 1mm 정도로 원래의 분말크기에 비해 증가하였다. 200시간 불밀링후에는 구형의 형상이 나타났으며, 400시간 후에는 분말의 크기가 $1-10\mu\text{m}$ 로 감소하였고, 불밀링시간이 길어질수록 강구사이에서 압접과 파괴의 반복으로 인해 분말의 크기가 작아짐을 알 수 있다. 또한 진공유도용해법으로 제조된 Mg_2Ni 분말은 형상이 고르지 못하고, 입도도 불균일하였다.

불밀링시간에 따라 각 분말의 조성분포를 알아보기 위해 EDS mapping한 결과는 그림3과 같다. 50시간 불밀링한 시편에서는 마그네슘분말과 니켈분말이 따로따로 존재하였고, 200시간 불밀링한 시편에서는 마그네슘과 니켈이 한 분말내에 고르게 분포함을 알 수 있다.

불밀링시간에 따른 X선회절패턴을 관찰한 것을 그림4에 나타내었다. 50시간 불밀링후에는 마그네슘과 니켈에 해당하는 X선피크만 관찰되었고, 50시간 불밀링한 시편에서 크게 나타나던 마그네슘피크는 200시간 불밀링한 후에는 완전히 사라지고 니켈 피크만 나타났다. 즉 마그네슘과 니켈을 2:1로 혼합한 분말을 불밀링하였는데도 200시간 불밀링후에는 마그네슘의 결정질 피크는 사라지고 니켈의 결정질상

만 관찰되었다. 이것은 Uchida⁽¹⁰⁾ 등의 연구결과에서 불밀링시간이 길어질수록 마그네슘에 해당하는 피크의 강도가 감소한다는 내용과 잘 일치하고 있다. 그림3(b)에서 마그네슘과 니켈이 분말내부에 고르게 분포하였음에도 불구하고, 200시간 불밀링한 시편의 X-선 회절시험결과에서 마그네슘 결정질 피크가 나타나지 않은 것으로 보아 마그네슘과 니켈이 원자단위로 고르게 섞여 있는 비정질 혹은 나노결정질을 이루고 있어 마그네슘의 결정질 피크가 관찰되지 않았다고 추정된다.

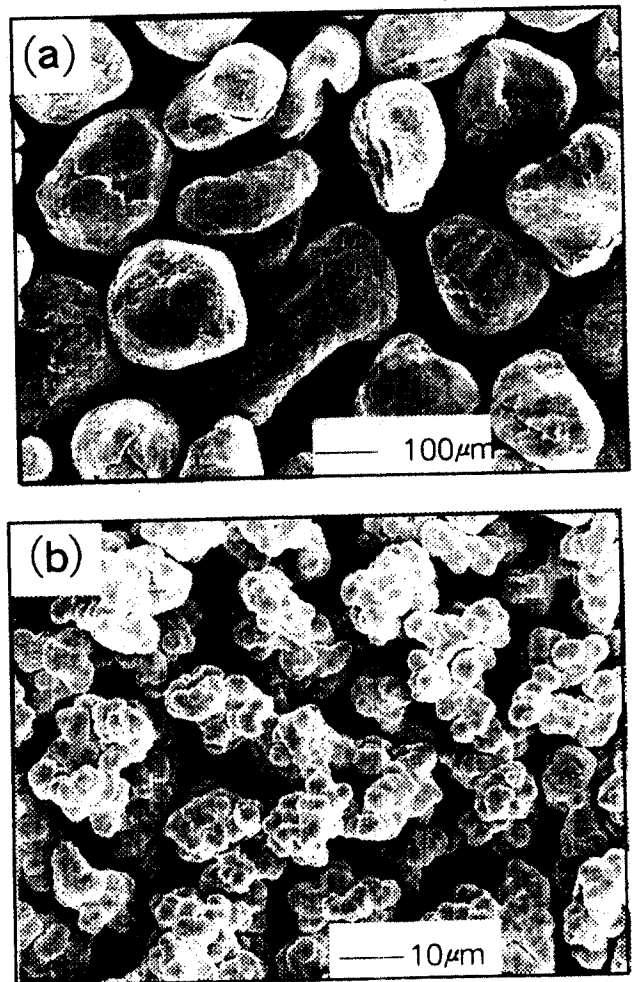


Fig. 1. SEM micrographs of powders
(a) Mg, (b) Ni

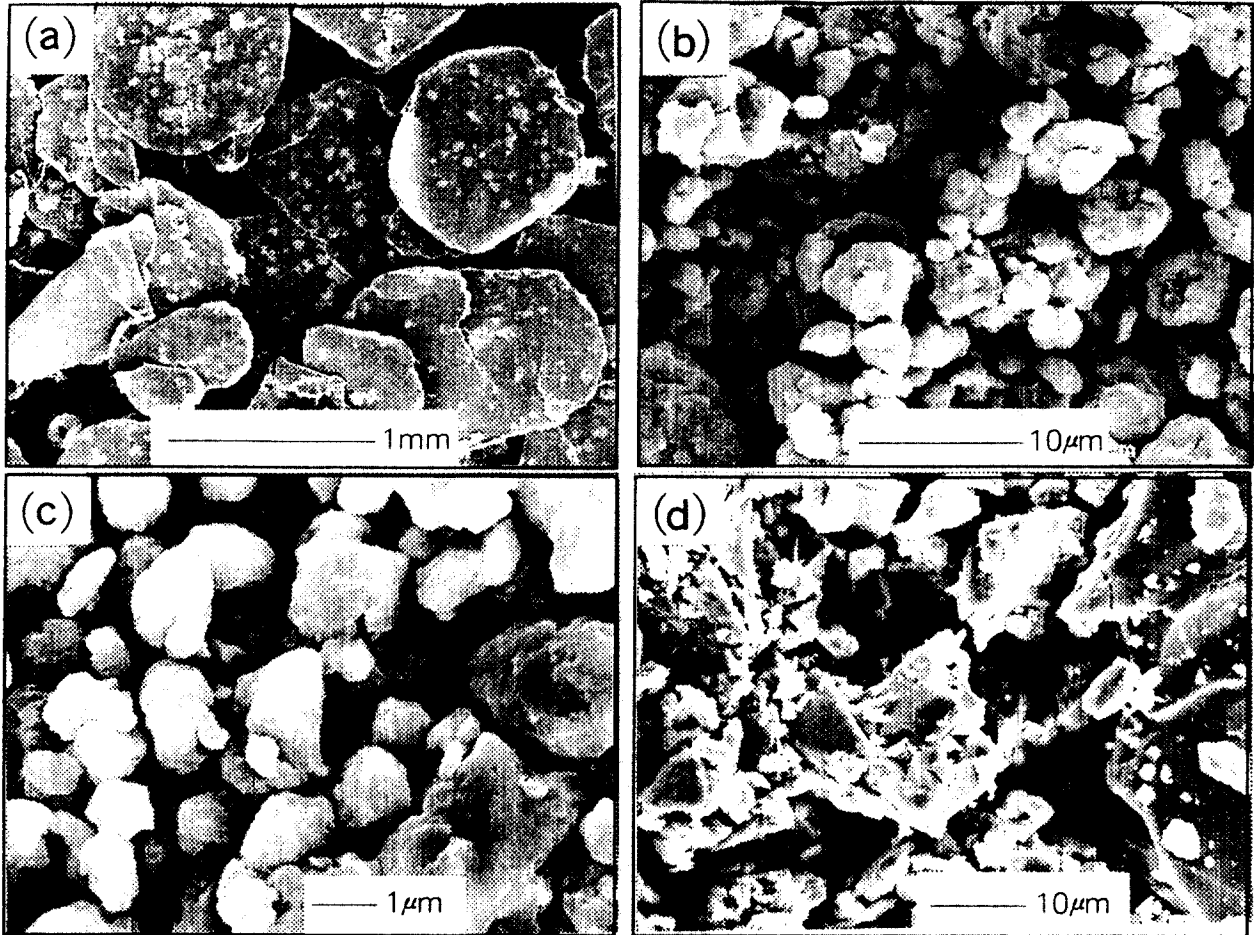


Fig.2. SEM micrographs of Mg_2Ni with different ball milling time (a) 50hr, (b) 200hr, (c) 400hr, (d) Mg_2Ni (from JMC)

볼밀링시간에 따른 분말의 열특성을 알아보기 위해 DSC실험한 결과가 그림5와 같다. 그림4에서 200시간, 400시간 볼밀링한 분말은 유사한 결정구조를 나타냈으나 DSC결과 400시간 볼밀링한 시료는 290°C, 410°C에서 또 다른 발열피크가 발생하는 것으로 보아 볼밀링시간이 길어질수록 분말의 내부 미세구조가 변화한다고 생각된다. 이때 발생하는 300°C, 420°C부근의 발열피크는 S.Orimo⁽¹¹⁾와 D.Wang⁽¹²⁾의 실험에서도 나타나던 피크와 일치하며, 이때의 피크는 비정질분말이 결정화하는

피크라고 알려져 있다. 그러나 160°C에서 발생한 발열피크에 대해서는 계속적인 연구가 필요하다.

그림6는 마그네슘과 니켈을 볼밀링한 시편의 볼밀링시간에 따른 수소흡수량을 나타낸 것이다. 순수한 마그네슘분말은 수소를 거의 흡수하지 않았다. 마그네슘과 니켈분말을 볼밀링한 시료는 볼밀링시간이 길어짐에 따라 수소흡수량이 증가하였다. 400시간 볼밀링한 시편은 진공유도용해법으로 제조된 Mg_2Ni 보다 많은 수소흡수량(3H/M)을 나타내었다.

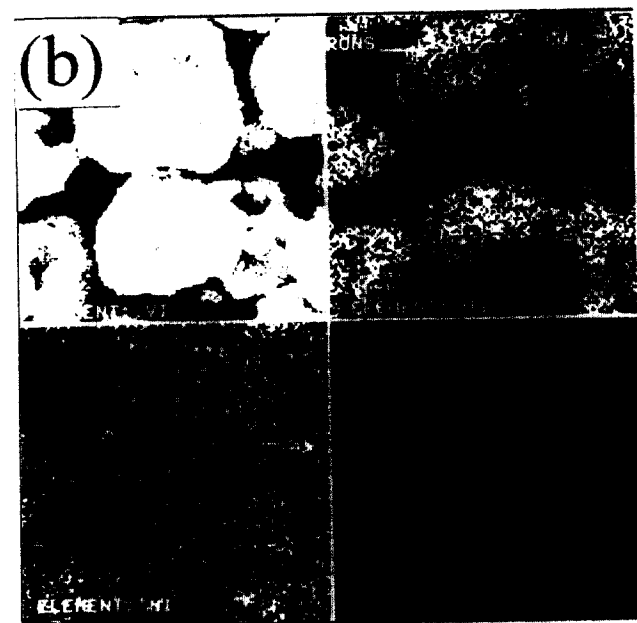
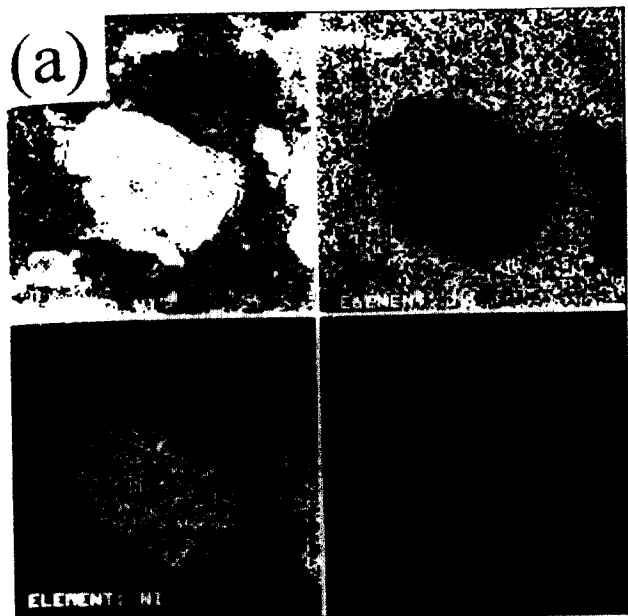


Fig. 3. EDS mapping of Mg_2Ni with different ball milling time
(a) 50hr, (b) 200hr

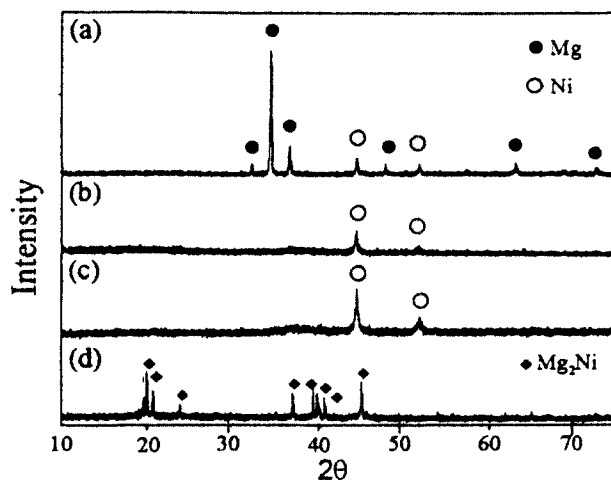


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Mg_2Ni sample time
(a) 50hr ball milling, (b) 200hr ball milling, (c) 400hr ball milling, (d) Mg_2Ni by VIM

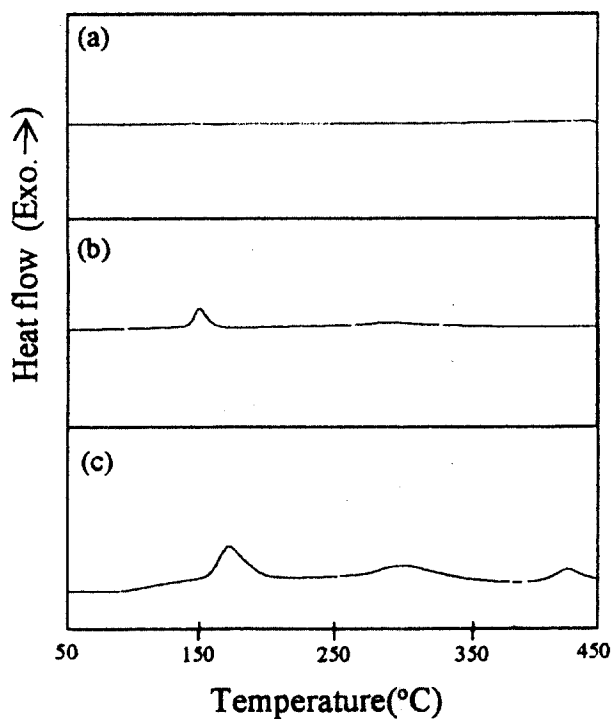


Fig. 5 DSC curves of Mg_2Ni with different ball milling time
(a) 50hr, (b) 200hr, (c) 400hr

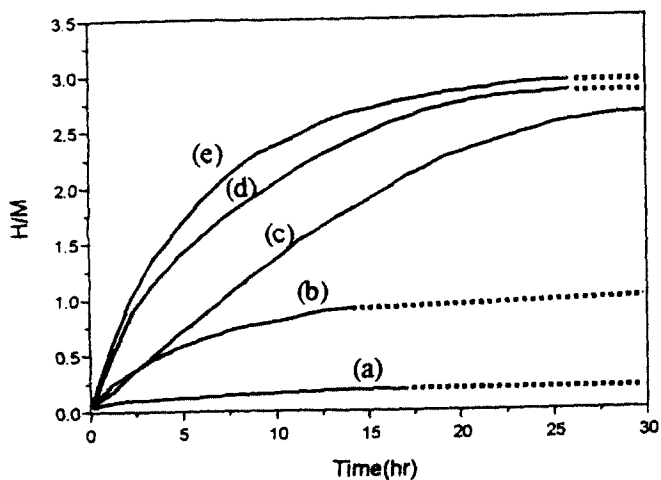


Fig. 6 Hydrogen absorption curves of (a)Mg powder, (b)50hr ball milling, (c)Mg₂Ni compound, (d) 200hr ball milling, (e) 400hr ball milling

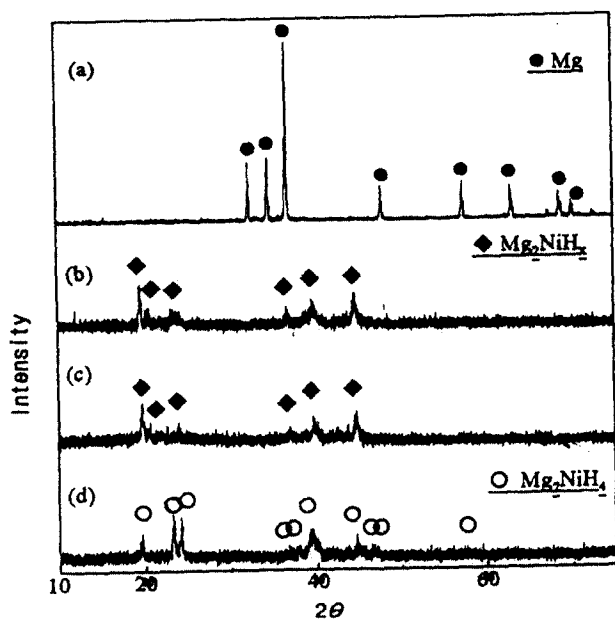


Fig. 7 X-ray diffraction pattern of the sample after hydrogen absorbed (a) Mg powder, (b) 200hr ball milling, (c) 400hr ball milling, (d) Mg₂Ni by VIM

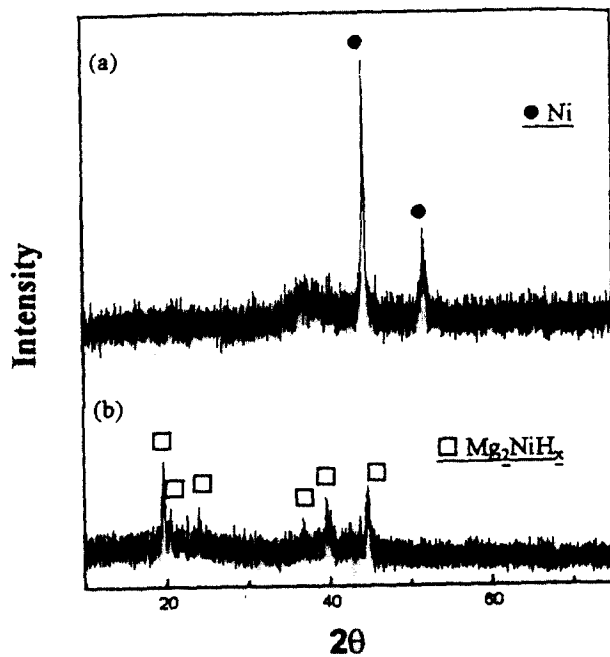


Fig. 8 The change of X-ray diffraction patterns after hydrogen (a) 400hr milled Mg₂Ni, (b)absorbed Mg+Ni 400hrmilling

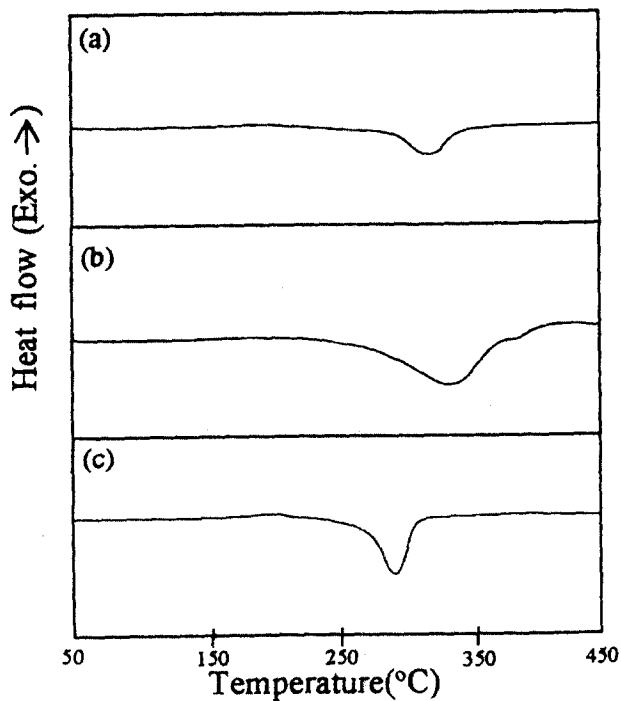


Fig. 9 DSC curves of hydrogen absorbed sample at 90°C (a) 200hr ball milled Mg₂Ni, (b) 400hr ball milled Mg₂Ni, (c) Mg₂Ni by VIM

그림4의 X선 회절시험결과와 비교해 보면 마그네슘피크가 감소함에 따라 수소흡수량은 증가하였으며, 마그네슘피크가 전혀 관찰되지 않은 400시간 불밀링 시편은 Mg_2Ni 보다 오히려 수소흡수량이 많았다. 그 이유를 알아보기 위하여 수소흡수실험 후 X선회절 패턴을 관찰하였고, 그 결과가 그림7이다. 마그네슘분말의 수소흡수 후 시편은 수소흡수전과 비교하여 다른점이 없다. 이것은 마그네슘이 수소화물을 형성하지 못하고, 고용체 형태로 수소가 흡수하였기 때문으로 생각된다. 200시간 불밀링한 시편부터는 수소흡수전에는 나타나지 않았던 Mg_2NiH_x 의 피크가 나타나기 시작한다. K.Ikeda⁽¹³⁾ 등은 수소분위기에서 Mg_2Ni 를 밀링해서 $Mg_2NiH_{0.3}$ 상의 X선회절결과를 얻었는데 본 실험에서 얻은 결과와 잘 일치한다. 그러나 본 실험에서는 그림8에서와 같이 400시간 불밀링했을 때까지 니켈결정질 피크와 나노구조의 마그네슘에 해당되는 피크가 관찰되고, Mg_2Ni 의 결정화 피크는 발견할 수 없었는데 수소흡수후 Mg_2Ni 수소화합물에 해당하는 결정화 피크가 발견된 것이 특이한 점이다. 즉 수소흡수후 니켈상이 없어지고 Mg_2Ni 수소화물상으로 변화하였음을 뚜렷이 관찰할 수 있다. 이러한 현상이 일어나는 이유로는 비정질형태로 되어있던 마그네슘, 마그네슘-니켈이 90°C에서 수소와 반응하는 동안 마그네슘과 니켈원자가 상호확산하여 결정질 Mg_2NiH_x 상을 생성시켰기 때문으로 생각된다.

그림9는 수소흡수한 시편의 열특성을 나타내는 DSC결과이다. 모든시료에서 흡열피크가 관찰되었는데 이는 수소방출시 발생하는 흡열반응열에 기인한 것이라 생각된다. 불밀링한 시편과 진공유도용해법으로 제조된 시편은 흡열피크의 모양에서 약간의 차이를 보이는데 불밀링한 시편은

피크가 넓고, 구입한 Mg_2Ni 시편은 날카로운 흡열피크를 나타낸다. 또한 피크가 나타나는 온도도 구입한 Mg_2Ni 시편이 더 낮게 나타났다. 불밀링한 시편은 수소흡수 후 비록 결정구조가 Mg_2NiH_x 의 형태로 바뀌었지만, 진공유도용해법으로 제조된 Mg_2Ni 와는 다른 피크를 나타내고 있다. D.Wang⁽¹⁴⁾은 이와 유사한 실험을 하였으며, 흡열피크온도는 약간 다르게 나타났다.

4. 결론

마그네슘분말과 니켈분말을 Mg_2Ni 의 조성으로 아르곤분위기에서 불밀링했을 때 마그네슘의 결정구조가 비정질 또는 나노구조로 변하였다. 또한 불밀링된 분말은 불밀링시간이 길어질수록 수소흡수량이 증가하였다. 불밀링시간이 400시간인 시편은 수소흡수량이 3H/M으로 최대가 되었으며, 이 값은 진공유도용해법으로 제조된 Mg_2Ni 보다 높은 수소저장용량을 나타내었다. 마그네슘분말과 니켈분말을 불밀링한 시편은 수소흡수전에는 나타나지 않았던 Mg_2Ni 상이 수소흡수후는 Mg_2NiH_x 상으로 나타났다.

5. 참고문헌

- 1) T.Kohno, S.Tsuruta, M.Kada, J.Electrochim.Soc. Vol.143, No.9 (1996)
- 2) 송명엽, 한국수소에너지학회, Vol.7, No.2, (1996)
- 3) 한정섭, 한국수소에너지학회, Vol. 6, No.2, (1995)
- 4) X.L.Wang, N.Haraikawa, S.Suda, JALCOM 231(1995) 397-402

- 5) T.Kohno, S.Tsurute, M.Karda,
J.Electrochemical.soc., 143(1996)
L198-199
- 6) N.Cui, B.Luan, H.K.Liu, H.J.Zhoo,
S.X.Dow, J.Power sources 55(1995)
263-267
- 7) C.Iwakura, S.Nohara, H.Inove,
Y.Fukmoto, JALCOM 259(1997)
183-185
- 8) D.Sun, Y.Lei, W,Liu. J.Jiang,
JALCOM, 231 (1995) 621-624
- 9) L.Zaluski, A.Zaluska, P.Tessier,
R.Schulz, JALCOM 217 (1995) 295-300
- 10) L.Aymard, M.Ichitsubo, K.Uchida,
E.Sekreta, F.Ikazaki, JALCOM 259
(1997) L5-L8
- 11) S.Orimo, K. Ikeda, H.Fujii,
K.Yamamoto, JALCOM 260 (1997)
143, 146
- 12) Q.M.Yang, Y.Q.Lei, C.p.Chen, J.Wu,
Q.D.Wang, Zeir. Rhys.Chem.
183(1994)141-147
- 13) S.Orimo, H.Fujii, K.Ikeda,
JALCOM253-254(1997) 80-83
- 14) Q.M.Yang, Y.Q.Lei, C.P.Chen, J.Wu,
Q.D.Wang, Zeit. Phys.Chem.
183(1994)141-147 41(1996), 17, 4.
10. H. Nakamura, Y. Nakamura, S. Fujitani
and I. Yonezu : J. Alloys and Compounds
218(1995), 216.