

## 고에너지 볼밀링이 Mg-Ni계 수소저장합금전극의 방전특성에 미치는 영향

한지성, 김기원, 안인섭, 허보영, 안효준

경상대학교 금속재료공학과, 항공기부품기술연구센터

## Effect of High Energy Ballmilling on the Discharge Properties of Mg-Ni Based Electrodes

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

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

### Abstract

In order to study the effect of high energy ball milling on the Mg<sub>2</sub>Ni+Ni, Mg<sub>2</sub>Ni+0.5Ni+0.5Al powders, we have investigated on the discharge properties, microstructures. The powder size of samples decreased as ball milling time. From the XRD results, the crystal structure of Mg<sub>2</sub>Ni+Ni mixed powders were changed to amorphous or nano-structure after 60hr ball milling. The discharge capacities of both Mg<sub>2</sub>Ni+Ni and Mg<sub>2</sub>Ni+0.5Ni+0.5Al powders increased, with increasing ballmilling time, the maximum capacity(342mAh/g) was shown for the 60 hrs ballmilled Mg<sub>2</sub>Ni+Ni sample. The capacity decreased drastically after a few charge-discharge cycles.

## 1. 서론

수소저장합금은 수소와 가역적으로 반응할 수 있는 금속간화합물로 수소정제, 히트펌프(Heat Pump), 니켈/수소(Ni/MH)전지의 음극재료등으로 사용된다. 최근 니켈/수소전지가 상용화되면서 수소저장합금에 대한 연구가 더욱 활발히 진행되고 있다. 지금까지 개발된 수소 저장합금으로는 FeTi, AB<sub>2</sub> Laves상, Mg<sub>2</sub>Ni, LaNi<sub>5</sub>계등이 있다.<sup>(1)</sup> 특히 마그네슘계 합금은 수소저장용량이 크고, 무게가 가벼우며, 가격이 저렴하다는 장점을 가지고 있으나, 수소화반응온도가 200-300°C로 너무 높아 상온에서의 이용이 매우 어렵다고 보고되고 있다.<sup>(2)</sup> 최근 마그네슘계 합금의 단점을 극복하기 위해 기계적합금화법, 이종원소첨가, 불소화처리를 통한 표면처리등 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>(3) (9)</sup>

Iwakura등<sup>(10)</sup>은 마그네슘과 니켈분말을 MgNi조성으로 섞어 불밀링하여 30°C에서 370mAh/g의 방전용량을 얻었고, MgNi에 graphite를 첨가 후 불밀링하여 25°C에서 750mAh/g의 방전용량을 얻었다. Wang등<sup>(11)</sup>은 MgNi에 이종원소로 알루미늄을 첨가하여 20°C에서 285mAh/g의 방전용량을 얻었으며, 코발트 첨가시는 450mAh/g의 방전용량을 얻었다. Kohno등<sup>(12)</sup>은 Mg<sub>2</sub>Ni를 기계적그라인딩(Mechanical grinding)하여 25°C에서 750mAh/g의 방전용량을 얻었다. 그러나 Mg<sub>2</sub>Ni분말에 니켈분말을 MgNi의 조성으로 섞어 고에너지 불밀링하였을때 불밀링시간에 따른 방전특성, 미세구조의 변화 그리고, 알루미늄첨가효과 등에 관한 연구는 아직 미흡한 상태이다.

본 연구에서는 Mg<sub>2</sub>Ni, 니켈, 알루미늄분말을 MgNi, Mg<sub>2</sub>Ni<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>조성으로 섞어 Attritor를 이용한 고에너지불밀링을 하였다. 불밀링시간에 따른 합성분말의 형상, 결정구

조, 미세구조의 변화, 방전특성, 열특성등을 조사하고, 알루미늄첨가효과에 대해서도 실험하였다.

## 2. 실험방법

75 $\mu$ m이하의 Mg<sub>2</sub>Ni분말과 53 $\mu$ m이하의 니켈분말을 MgNi의 조성으로 섞고, Mg<sub>2</sub>Ni, 니켈, 알루미늄분말은 Mg<sub>2</sub>Ni<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>의 조성으로 섞어 Attritor를 이용하여 고에너지불밀링하였다. 불밀링시간은 1, 10, 60시간으로 하였고, 회전자의 속도는 500rpm이었다. 이때 분말과 스테인레스스틸볼의 비율은 1:50이었으며, 분말입자의 산화를 방지하기 위해 아르곤분위기에서 불밀링을 실시하였다. 이렇게 제조된 혼합분말을 5톤의 성형압을 가하여 직경이 1cm인 디스크형태의 전극을 제조하였다. 도전체로는 구리분말을 사용하였으며, MgNi계 분말과 구리분말의 질량비는 1:3이었다.

충,방전실험은 6몰의 KOH수용액내에서 실시하였다. 기준전극으로는 Hg/HgO를 사용하였고, 대전극으로는 백금선을 사용하여 반전지를 구성하였다. 충전전류밀도는 200mA/g, 방전전류밀도는 100mA/g으로 하였으며, 종지전압은 0.5V로 하였다. 그리고 본 실험에 사용된 합성분말의 결정구조를 X-선 회절시험기를 통하여 알아보았으며, 열특성은 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 조사하였다. 불밀링시간에 따른 분말입자의 형상과 조성의 분포형태는 주사전자현미경, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)를 이용하여 조사하였다.

Fig. 1 SEM micrographs of original powder (a) Mg<sub>2</sub>Ni (b) Ni (c) Al

Fig. 2 The changes of the SEM micrographs of Mg<sub>2</sub>Ni+Ni mixed powder with different ballmilling time (a) 1hr (b) 10hr (c) 60hr

Fig. 3 EDS mapping results of  $Mg_2Ni+Ni$  mixed powder with different ballmilling time (a) 1hr (b) 60hr

Fig. 4 SEM micrographs of  $Mg_2Ni+0.5Ni+0.5Al$  mixed powder with different ballmilling time (a) 1hr (b) 10hr (c) 60hr

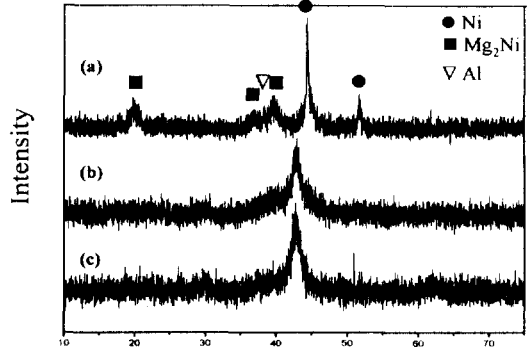


Fig. 7 The changes of the x-ray diffraction patterns of Mg<sub>2</sub>Ni+0.5Ni+0.5Al mixed powder with different ball milling time (a) 1hr (b) 10hr (c) 60hr

Fig. 5 EDS mapping results of Mg<sub>2</sub>Ni+0.5Ni+0.5Al mixed powder with different ballmilling time (a) 1hr (b) 60hr

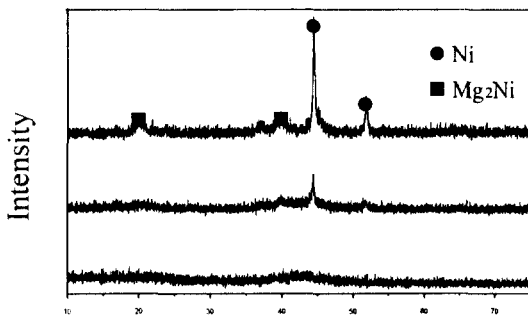


Fig. 6 The changes of the x-ray diffraction patterns of Mg<sub>2</sub>Ni+Ni mixed powder with different ball milling time (a) 1hr (b) 10hr (c) 60hr

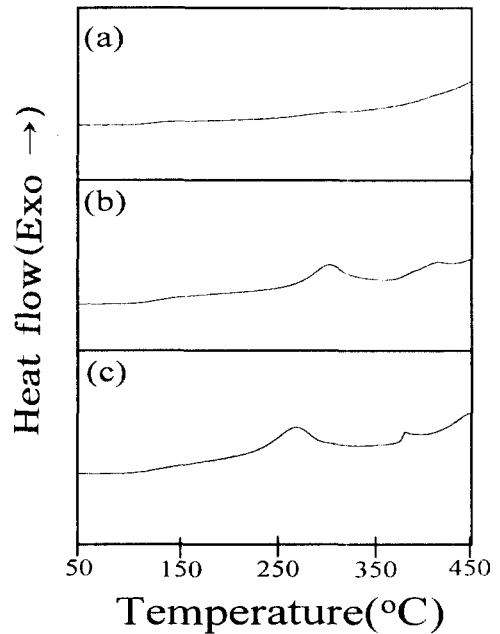


Fig. 8 The changes of the DSC curves of Mg<sub>2</sub>Ni+Ni mixed powder with different ballmilling time (a) 1hr (b) 10hr (c) 60hr

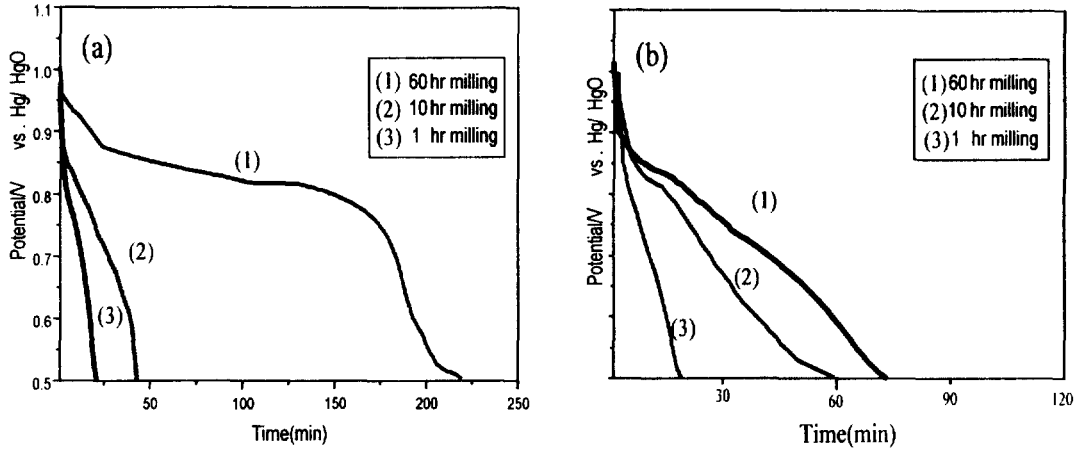


Fig. 9 Discharge curves of ball milled Mg-Ni based electrode (a)  $Mg_2Ni+Ni$  (b)  $Mg_2Ni+0.5Ni+0.5Al$

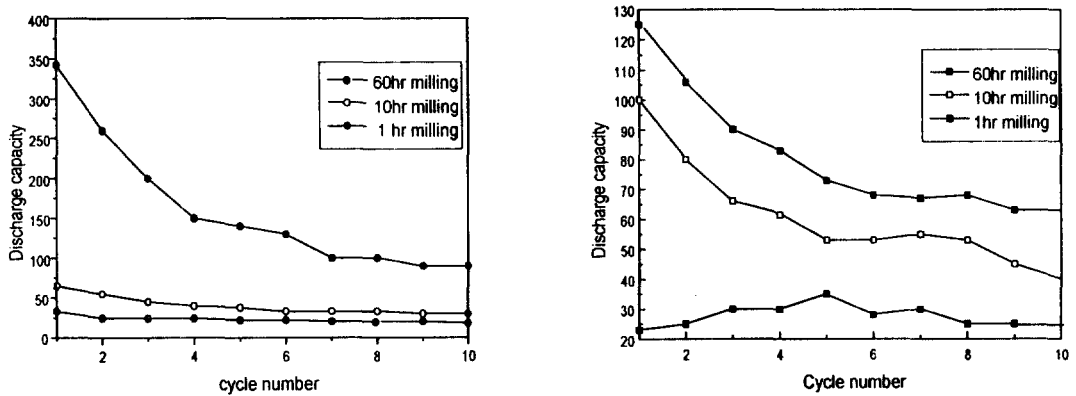


Fig. 10 The change of discharge capacities as a function of cycle number for ballmilled sample (a)  $Mg_2Ni+Ni$  (b)  $Mg_2Ni+0.5Ni+0.5Al$

### 3. 실험결과

그림 1은 실험에 사용된 원료분말을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다.  $Mg_2Ni$  분말은 수 $\mu m$ 에서 수십 $\mu m$ 크기의 불규칙한 입자들이 각형을 나타내고 있고, 니켈분말은 약 1 $\mu m$ 크기의 구형의 입자들이 뭉쳐있었다. 알루미늄분말은 수 $\mu m$ 에서 수십 $\mu m$ 크기의 입자로 이루어져 있었다. 그림 2는  $Mg_2Ni+Ni$  합성분말의 불밀링시간에 따른 분말형태의 변화를 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다.  $Mg_2Ni$  원료분말에서 나타났던 각형(그림 1(a))이 1시간 이상 불밀링한 시료에서는 나타나지 않았으며, 불밀링시간이 증가함에 따라 합성분말의 크기도 감소하였다. 합성분말내의 마그네슘과 니켈성분원소의 조성분포를 조사하기 위하여 EDS mapping한 결과는 그림 3과 같다. 1시간 불밀링한 시편에서 마그네슘은 일부 분말입자에서만 관찰되어 지나, 니켈은 고른 분포를 나타내고 있었다. 60시간 불밀링한 시료에서는 마그네슘이 존재하는 분말의 위치에서만 니켈을 관찰할 수 있었다. 즉, 1시간 불밀링한 시료는  $Mg_2Ni$  분말주위를 니켈분말이 둘러싸고 있다고 생각되며, 60시간 불밀링한 경우에는 니켈이  $Mg_2Ni$  분말내에만 존재한다고 생각된다. 그림 4는 알루미늄을 첨가한  $Mg_2Ni+0.5Ni+0.5Al$  합성분말의 주사전자현미경 관찰결과이다. 알루미늄을 첨가하지 않은 합성분말과 마찬가지로 1시간이상 불밀링후에는  $Mg_2Ni$ 의 날카로운 면이 나타나지 않았으며, 입자크기가 감소하였다. 알루미늄을 첨가한 합성분말의 마그네슘과 니켈, 알루미늄의 분포를 나타낸 것이 그림 5이다.  $Mg_2Ni+Ni$  합성분말과 달리 불밀링시간에 관계없이 마그네슘은 일부 분말에서만 나타나, 니켈은 고른 분포를 나타내었다.

$Mg_2Ni$ 에 니켈을 넣어 불밀링한 시료의 결정구조를 살펴보기 위해 X-선 회절시험

한 결과를 그림 6에 나타내었다. 1시간 불밀링한 시료는  $Mg_2Ni$ 와 Ni상이 모두 나타났으나, 불밀링시간이 증가할수록  $Mg_2Ni$ 와 니켈 결정구조에 해당하는 피크의 강도가 낮아졌다. 10시간후에는 니켈에 해당하는 피크만 나타났으며, 이는 Kohno등이 100시간 기계적그라인딩한 것과 유사한 결과이다. 60시간 불밀링한 시료에서는 결정질에 해당하는 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 비정질 혹은 나노구조로 바뀌었음을 알 수 있다. 생성된 분말이 비정질인지 혹은 나노구조인지에 대해서는 TEM을 통하여 조사하여야 확실히 알 수 있다. 그러나, Kohno등은 본 실험과 같은 조성에서 100시간 기계적그라인딩한 시료에 니켈피크가 나타났음에도 불구하고, 비정질과 유사한 TEM 회절패턴을 얻었으며, Wang 등<sup>(13)</sup>은 마그네슘분말과 니켈분말을 1:1로 혼합하여 24시간 불밀링하였을 때 마그네슘피크는 완전히 사라지고, 니켈피크만 남았고, 60시간 불밀링시에는  $MgNi$  분말이 비정질화 되었다고 보고하였다. 따라서, 본 실험에서 얻어진  $MgNi$  합성분말은 비정질형태의 결정구조를 가지고 있다고 생각된다. 확실한 분석을 위해서는 TEM 실험이 필요하다.

그림 7은 알루미늄을 첨가한 합성분말의 X-선 회절시험결과이다. 불밀링시간이 1시간일때는  $Mg_2Ni$ 와 니켈, 알루미늄에 해당하는 피크가 각각 나타났다. 10시간이후부터는  $Mg_2Ni$ 와 니켈상은 사라지고, 새로운 상의 피크가 관찰되었으나, 어떤 결정구조에 기인한 것인지는 분석할 수 없었다. 또한 불밀링시간이 60시간일때도 결정구조가 비정질의 형태를 나타내지 않고, 결정질의 피크가 관찰되어  $Mg_2Ni+Ni$  합성분말과는 다른 양상을 보이고 있다. 알루미늄첨가는 불밀링에 의한  $MgNi$ 계 합성분말의 비정질화를 억제한다고 생각된다. 알루미늄을 첨가한 합성분말의 EDS mapping 결과에서는 불밀링시간이 1시

간일때와 60시간일때가 유사하게 나타났으나 X-선 회절시험결과에서는 10시간이후부터 새로운 결정상이 나타났다. 그림 8은  $Mg_2Ni$ 에 니켈을 첨가하여 불밀링한 합성분말의 열분석결과이다. 불밀링시간이 1시간일 때는 아무런 피크가 관찰되지 않았으나, 10시간 불밀링시에는  $301^\circ C$ ,  $407^\circ C$ 에서, 60시간 불밀링시에는  $269^\circ C$ ,  $379^\circ C$ 에서 두개의 발열피크가 관찰되었다. 불밀링시간이 10시간에서 60시간으로 길어질 때 피크가 나타나는 온도는 낮아짐을 알 수 있었다. Wang<sup>(14)</sup>의 실험에서는 비정질  $Mg_{50}Ni_{50}$ 이  $367^\circ C$ ,  $468^\circ C$ 에서 결정화에 기인하는 발열피크가 관찰된다고 하였다. 본 실험에서도 이때 나타나는 두 개의 발열피크는 비정질이 결정화되는 피크라고 생각되어진다. 그림 9는  $MgNi$ ,  $Mg_2Ni_{1.5}Al_{0.5}$  합성분말전극을  $100mA/g$ 으로 정전류 방전한 결과이다. 두 시편 모두 불밀링시간이 증가할수록 방전용량이 증가하였다. 특히 60시간 불밀링한  $MgNi$ 분말은  $342mAh/g$ 의 높은 방전용량을 나타내었다. X-선 회절시험결과(그림 6) 1시간, 10시간 불밀링한 시료는  $Mg_2Ni$ 와 니켈의 결정상이 존재하였으나 60시간 불밀링후에는 나노결정 혹은 비정질로 변화하였다. 60시간 불밀링한 시료의 방전용량이 크게 나타난 것은 합성분말이 비정질화 되었기 때문으로 생각된다. EDS mapping 결과로는 1시간, 60시간 모두  $Mg_2Ni$ 와 니켈이 고르게 분포하고 있었으나 방전용량에서는 큰 차이를 나타내었다. 이것으로 볼 때 방전용량에 영향을 미치는 것은 분말의 분포보다는 결정구조의 변화일 것으로 생각된다. 이에 반해  $Mg_2Ni_{1.5}Al_{0.5}$ 은 60시간 불밀링했을때도  $125mAh/g$ 의 낮은 방전용량을 나타내었다. 두 합금전극의 방전특성이 다르게 나타나는 이유는 X-선 회절시험결과에서 볼 수 있듯이 두 합금의 결정구조차이 때문이다.  $MgNi$ 합금은 60시간 불밀링시 비정질화 되

었고,  $Mg_2Ni_{1.5}Al_{0.5}g$  합금전극은 60시간 불밀링하여도 비정질화 되지 않았다. 그림 10은 합성분말전극의 싸이클수에 따른 방전용량을 나타낸 것이다.  $Mg_2Ni$ 에 니켈을 넣은 것은 60시간 불밀링시 초기방전용량이  $342mAh/g$ 으로 나타났고, 10싸이클후에는 초기방전용량의 26.3%인  $90mAh/g$ 의 방전용량을 나타냈다. 그러나 초기방전용량이  $125mAh/g$ 으로 낮은 방전용량을 나타낸  $Mg_2Ni+0.5Ni+0.5Al$ 은 10싸이클 후 초기방전용량의 50.4%인  $63mAh/g$ 의 방전용량을 나타냈다.  $Mg_2Ni$ 계 합금분말에 알루미늄을 첨가하면 평탄압력을 낮춰 상온에서의 방전용량은 줄어드나, 싸이클특성에는 좋은 영향을 미침을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

$Mg_2Ni+Ni$ ,  $Mg_2Ni+0.5Ni+0.5Al$  합성분말을 고에너지 불밀링하였을때, 밀링시간이 증가할수록 분말입자의 크기는 감소하였으며,  $Mg_2Ni+Ni$ 분말은 60시간 불밀링후에는 비정질구조를 나타내었으나, Al이 첨가된 경우에는 결정질구조를 나타내었다.

$Mg_2Ni$ 분말과 니켈분말을 60시간 불밀링하여 비정질이 된 시료의 방전용량은  $348mAh/g$ 으로 가장 높게 나타났고, 10싸이클 후에는 초기방전용량의 26.3%인  $90mAh/g$ 으로 나타났다.  $Mg_2Ni$ 분말과 니켈, 알루미늄분말을 첨가하여 60시간 불밀링한 시료는 초기방전용량이  $125mAh/g$ 으로 낮았으나 10싸이클 후에는 초기방전용량의 50.4%인  $63mAh/g$ 을 나타내었다.

#### 후 기

본 연구는 한국과학재단의 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 깊이 감사드립니다.



## 5. 참고문헌

- (1) F.E.Lynch, J.Less-Common Met., 174 (1991) 943
- (2) T.kohno, S.Tsuruta, M.Kada : J.Electrochem.Soc, Vol.143, No.9 (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.Kanda, 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) Shinji Nohara, Hiroshi Inoue, Yukio Fukumoto, chiaki Iwakura : JALCOM 259 (1997) 183-185
- (11) Yong-quan Lei, Yu-ming Wu, quan-ming Yang, Jing Wu, dong Wang : Zeit.Rhys.Chem 183, S.379-384(1994)
- (12) Tatsukoi Kohno, Motoya Kanda : J.Electrochem.Soc., Vol.144, No.7, 1997
- (13) Q.M.Yang, Y.Q.Lei, J.Wu, Q.D.Wang : Zeit.Rhys.Chem, 183 (1994) S.379-384
- (14) Q.M.Yang, Y.Q.Lei, C.P.Chen, J.Wu, Q.D.Wang : Zeit.Rhys.Chem, 183 (1994) 141-147