

## 수소 가압형 기계적 합금화법을 이용한 $Mg_9Ti_1$ -(10, 20 wt%)Ni 수소저장합금의 제조와 수소화 특성 (제 2보 : 압력-조성-등온 특성 평가)

홍태환\*, 김경범\*\*, 김영직\*\*\*

\*국립충주대학교 재료공학과, \*\*국립충주대학교 기계설계학과  
\*\*\*성균관대학교 신소재공학과

## The Fabrication of $Mg_9Ti_1$ -(10, 20 wt%)Ni Hydrogen Absorbing Alloys by Hydrogen Induced Mechanical Alloying and Evaluation of Hydrogenation Properties (Part II : Evaluation of Pressure-Composition-Isotherm Properties)

Tae-Wnan Hong\*, Gyung-Bum Kim\*\*, Young-Jig Kim\*\*\*

\*Dept. of Mater. Sci. & Eng., Chungju National Univ., 380-702, Korea  
\*\*Dept. of Mechanical Design, Chungju National Univ. Korea  
\*\*\*Dept. of Advanced Materials Eng., Sungkyunkwan Univ.  
300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi-do, 440-746, Korea

### ABSTRACT

Mg and Mg alloys are attractive hydrogen storage materials because of their lightweight and high absorption capacity. Their range of applications could be further extended if their hydrogenation properties and degradation behavior could be improved. The main emphasis of this study was to find an economic manufacturing method for Mg-Ti-Ni-H systems, and to investigate their hydrogenation properties. In order to examine hydrogenation behavior, a Sieverts type automatic pressure-composition-isotherm(PCI) apparatus was used and the experiments were performed at 423, 473, 523, 573, 623 and 673K. The results of thermogravimetric analysis(TGA) reveal that the absorbed hydrogen contents are around 2.5 wt% for  $(Mg_9Ti_1)$ -10 wt% Ni. With increased Ni content, the absorbed hydrogen content decreases to 1.7 wt%, whereas the dehydrodring starting temperatures are lowered by some 70-100K. The results of PCI on  $(Mg_9Ti_1)$ -20 wt% Ni show that its hydrogen capacity is around 5.3 wt% and its reversible capacity and plateau pressure are also excellent at 523K and 573K. In addition, the reaction enthalpy,  $\Delta H_{D,plateau}$ , is  $30.6 \pm 5.7$  kJ/molH<sub>2</sub>.

**주요기술용어** : Mg-Ti-Ni-H systems, Hydrogenation properties(수소화 특성), Pressure-Composition-Isotherm(PCI, 압력-조성-등온), Thermogravimetric analysis(TGA, 열중량 분석), Reaction enthalpy(반응 엔탈피)

## 1. 서 론

일반적으로 수소저장합금 설계의 관심 대상이 되고 있는 Nb, Pd를 비롯해 Ti, V 등의 천이금속과 Ta와 같은 희토류 금속들은 수소 용해열이 발열형이라(Fig. 1) 물리흡착되어 해리된 H 원자가 확산이 가능한 일정온도에 이르면, 손쉽게 결정 중에 침입하게되어 고용체, 혹은 수소화물을 만들게 된다. 그러나, 상기 범주를 벗어나는 대부분의 금속들은 수소 용해열이 흡열형이기 때문에 매우 높은 온도와 같은 외부에너지의 도움 없이 흡착 H 원자가 표면으로부터 결정 격자 내부로 확산, 이동하여 고용되는 양은 매우 미미한 것으로 알려져 있다<sup>1-3)</sup>.

한편, 순수 Ti는 약 4.0 wt%의 수소를 저장하며, 관련 합금들도 비교적 수소저장량이 큰 것으로 보고되고 있다<sup>4)</sup>. 수소화 특성 관점에서 보면, 발열형 천이금속이기 때문에 Mg에 비하여 비교적 저온에서 수소화/탈수소화 반응이 용이하며, TiNi, TiFe와 같은 관련 합금의 내구성도 우수한 것으로 보고되고 있다. 그러나, 용융 상태에서 만능용매라 불릴 만큼 산소와의 반응성이 강해 전통적인 용융법으로는 시료 제조가 어렵고, 산화물 형성에 따른 초기 수소화 반응속도가 매우 느려 반복적인 활성화처리가 반드시 필요한 단점을 갖고 있다<sup>5,6)</sup>.

본 연구에서는 수소 가압형 기계적 합금화법(mechanical alloying, MA)을 이용하여 제조한 Mg-Ti의 수소화 거동에 주목하였다. 아울러 수소와의 결합력이 매우 낮아 수소 분자의 해리를 용이하게 하며, 해리된 수소 원자의 이동 혹은 확산에 도움을 주는 것으로 알려진 바 있는 Ni 첨가량의 변화에 따른 수소화 특성을 살펴보았다<sup>7,8)</sup>.

## 2. 실험 방법

목적시료는 Mg(99.93%)와 Ni(99.92%) chips, sponge Ti를 STS304 재질의 밀링

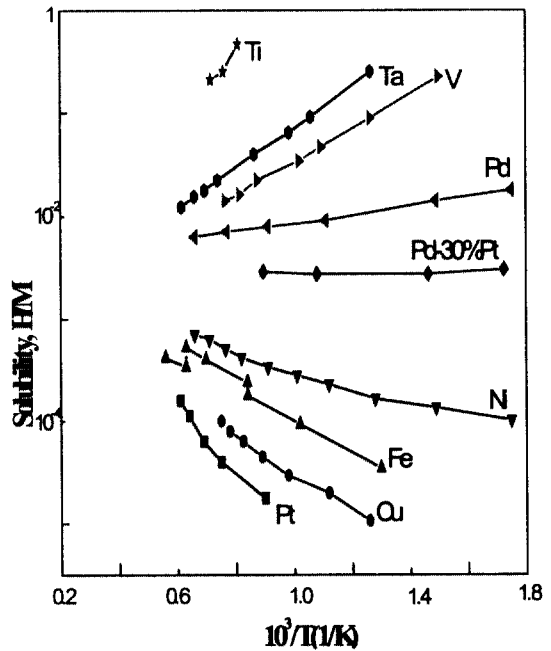


Fig. 1. Arrhenius plots of hydrogen solubility of various metal elements under 0.1MPa hydrogen atmosphere.

용기에 장입하여 제조하였다. 밀링 용기는 니들형 밸브를 장착하여 진공 및 고압의 수소를 가압하고 유지할 수 있도록 설계, 제작하였다. 기계적 합금화에 필요한 밀링용 강구는 AKS(日)사의 1/2" 크롬강구를 사용하였다. Mg와 Ti의 상호 고용환이 작은 것을 고려하여 분말간 접촉면적의 극대화 및 상호 확산거리의 최소화를 도모하기 위해 각 재료를 24시간동안 pre-milling하였다. 그리고, 회수한 분말을 Mg:Ti의 중량비율이 9:1이 되도록 혼합하고 chips형상의 Ni를 각각 10, 20 wt% 첨가하였다. 강구와 재료의 중량비(balls to raw materials weight ratio)가 30:1이 되도록 장입하였다. 로터리 펌프를 이용하여  $5 \times 10^{-2}$  torr까지 진공 탈기 한 후 초기활성화 공정을 배제할 수 있는 금속수소화물을 얻고자 고순도(99.9999%)의 수소를 2.0MPa로 가압하였다.

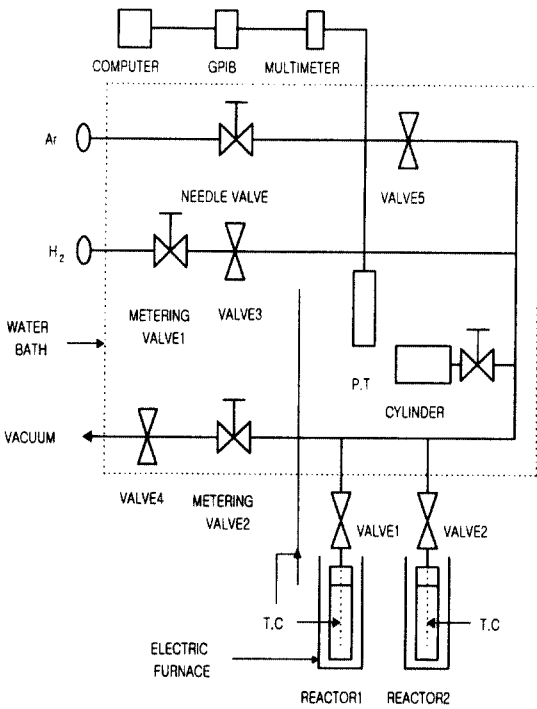


Fig. 2. Schematic diagram of a Sieverts type automatic pressure-composition-isotherm (PCI) apparatus.

FRITSCH(獨)사의 PULVERISETTE-5 planetary ball mill을 사용하여 200rpm의 회전속도로 72시간동안 합금화하였다.

수소가압형 합금화 공정을 통해 제조한 Mg<sub>9</sub>Ti<sub>1</sub>-(10, 20 wt%)Ni-H<sub>x</sub> 수소화물의 탈수소화 특성과 Ni 첨가 효과를 확인하기 위하여 열질량분석(thermogravimetric analysis, TGA, SHIMADZU Co. TGA-50H)을 통하여 무게감소에 따른 중량변화 즉, 탈수소화 반응 온도 및 반응 속도론적인 경향을 분석하였다. 승온 조건은 1 K/min으로 하여 상온에서부터 773K까지로 한정하였다. Ar gas를 30ml/min 로 흘려주어 분위기 영향을 최소화하였다.

탈수소화 처리된 합성시료의 압력-조성-등온 (pressure-composition-isotherm, PCI) 수소화 특성은 Fig. 2에 보인 것과 같은 automatic Sieverts type PCI apparatus를 사용하여 측정하

였으며 수소화 특성평가 전에 수소가압형 합금화 공정에 의해 형성된 시료내부의 수소를 제거하기 위하여 시료를 반응기 안에 넣고 673K에서  $5 \times 10^{-2}$  torr의 진공을 유지하면서 15분간 탈수소화 처리를 한 후, 423, 473, 523, 573, 623, 673K에서 수소화 특성을 살펴보았다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 기계적 합금화한 Mg<sub>9</sub>-Ti<sub>1</sub>계 합금에 10, 20 wt%의 Ni를 변화시켜 첨가한 시료의 열중량 분석 결과이다. 합금화 과정 중에 흡수 저장한 수소의 양은 각각 2.45, 1.7 wt%로 나타나서 Ni의 첨가량이 증대됨에 따라 수소 저장량이 감소하는 것으로 나타났으며, initial point로 확인한 탈수소화 개시 온도는 533, 503K로 확인되어 20 wt%의 Ni 첨가 효과가 약 30K 정도의 탈수소화 온도를 낮추는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 Ni 첨가량을 변화시키며 새로운 수소저장합금을 제조하려는 다른 연구 결과들<sup>9-11)</sup>과도 유사한 경향을 보이는 것으로서 Ni의 촉매 역할을 재확인하는 것이었다. 특히, Orimo 등은<sup>10)</sup> Ni가 결정구조의 나노화와 더불어 “협력 현상적인 탈수소화 과정” (coordinative dehydrogenation phenomena)에 기여하여 Mg계 수소저장합금의 최대 단점인 높은 탈수소화 온도(>250°C)를 170°C 부근까지 낮출 수 있음을 TG분석을 통하여 보고한 바 있다.

한편, 20 wt%Ni를 첨가한 시료의 경우 탈수소화 반응 곡선의 plateau가 다상계 수소화물들로 구성되어 있는 합성 물질들의 반응 곡선<sup>12)</sup>에서 흔히 보이는 양상으로 전개되어 선행 연구<sup>13)</sup>의 XRD 분석결과에서 나타난 바와 같이 Mg-Ni 계 및 Ti-Ni 계 금속간화합물 혹은 공정상들로 이루어진 복합수소화물이 존재하고 있는 것으로 판단되었다.

Fig. 4의 (a)~(f)는 각각의 조성 별로(Table 1) 합금화한 후 획득한 시료들을 423, 473, 523, 573, 623, 673K의 온도 조건에서 PCI를 측정하

결과이다. Fig. 4(a)의 탈수소화 과정은 전 조성의 시료들이 수소를 잔류시킨 채로 반응을 종료하여 423K가 탈수소화에 필요한 적정 에너지를 공급하지 못하는 것으로 나타났다. 수소화 과정에서는 최대 수소 저장량이 3.2~5.7 wt%에 이르렀지만 plateau 특성은 매우 열악하였다. 다만 시료 C에서는 불안정하고 좁은 영역에서 상전이 과정을 거치는 것으로 나타났다. 이와 같은 저압 영역에서 불규칙한 상전이 과정을 보이는 것은 α+γ, γ+β의 상전이가 이루어지는 Ti계 수소화물의 영향으로 판단된다.<sup>2),14)</sup> 하지만 473K(Fig. 4 (b))의 수소화 과정을 보면 시료 A를 제외하고 B, C의 시료들이 전형적인 상전이 과정인 plateau 특성을 나타내었다. 한편, 탈수소화 과정을 보면 20wt%Ni가 첨가된 시료(C)에서 부분적인 plateau가 관찰되지만, 여전히 3.5~4.3 wt%의 수소를 잔류시키는 것으로 나타났다. 이는 탈수소화에 필요한 열적 구동력이 충분치 못함을 반증하는 것이다. Fig. 4(c)는 수소화 및 탈

Table 1. Index of specimen after MA

Symbols	Alloy System
A	Mg <sub>9</sub> -Ti <sub>1</sub>
B	Mg <sub>9</sub> -Ti <sub>1</sub> -10wt%Ni
C	Mg <sub>9</sub> -Ti <sub>1</sub> -20wt%Ni

수소화 과정 모두에서 양호한 plateau 특성이 확인되었다. 수소화 과정에서 시료 A를 제외하고 B, C 시료들이 0.04~0.07MPa의 평형압을 갖고 2.0~3.0 wt%의 가역 용량을 나타내어 우수한 특성을 보였으며 plateau의 진행 과정도 다상계의 수소화물이 보이는 전형적인 이단 전개 특징을 보였다. 탈수소화 반응에서는 약 3.0 wt% 이상의 가역 용량을 나타내었다.

Fig. 4 (d), (e), (f)는 비교적 고온에서의 수소화 특성 평가 결과이다. 573, 623, 673K로 측정 온도가 높아질 수록 모든 시료의 수소화 과정에서 2.0~15MPa의 상압을 훨씬 상회하는 영역에서 plateau가 전개되었다. 고온, 고압의 영향으로 수소화 과정에서 나타날 수 있는 복합 plateau는 등장하지 않았으며 최대 수소 저장량은 상대적으로 저온에서 측정된 결과에 비해 증가하지 않았다. 따라서 약 4.2~5.7 wt%의 수소 저장량이 대상시료 모두의 최대 수소저장 값으로 분석되었다. 한편, 탈수소화 과정에서는 623, 673K의 조건에서 수소화 과정과 유사한 경향으로 반응곡선이 나타났지만, 573K의 경우, 모든 시료가 상압을 상회하는 평형압을 형성하였으며, 0.5MPa의 범위에서 plateau가 전개되었다. 시료 A는 여전히 복합상 분해 거동을 나타내었다.

한편, 열역학적으로 준안정 평형상태에 기초를 두고 있는 PCI 분석은 불균화 반응(disproportional reaction)을 배제한 가운데 plateau 압력으로부터 다음과 같은 열역학적 성질을 규명해 낼 수 있다.

즉, 금속수소화물의 생성 및 해리 반응은 식(1)과 같이

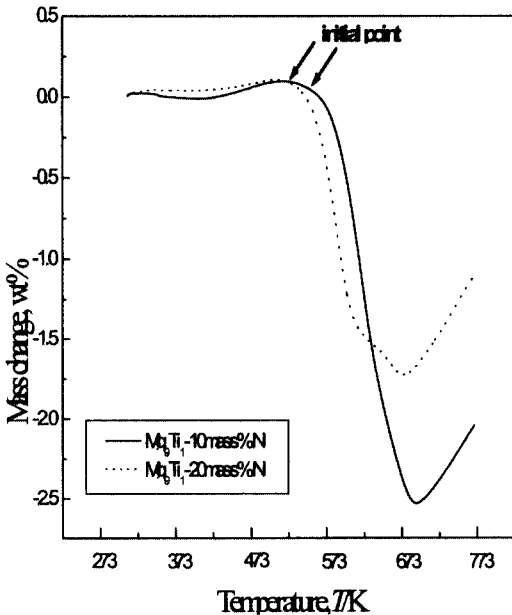


Fig. 3. Results of TGA on Mg<sub>9</sub>Ti<sub>1</sub>-10mass%Ni-H and Mg<sub>9</sub>Ti<sub>1</sub>-20mass%Ni-H system.

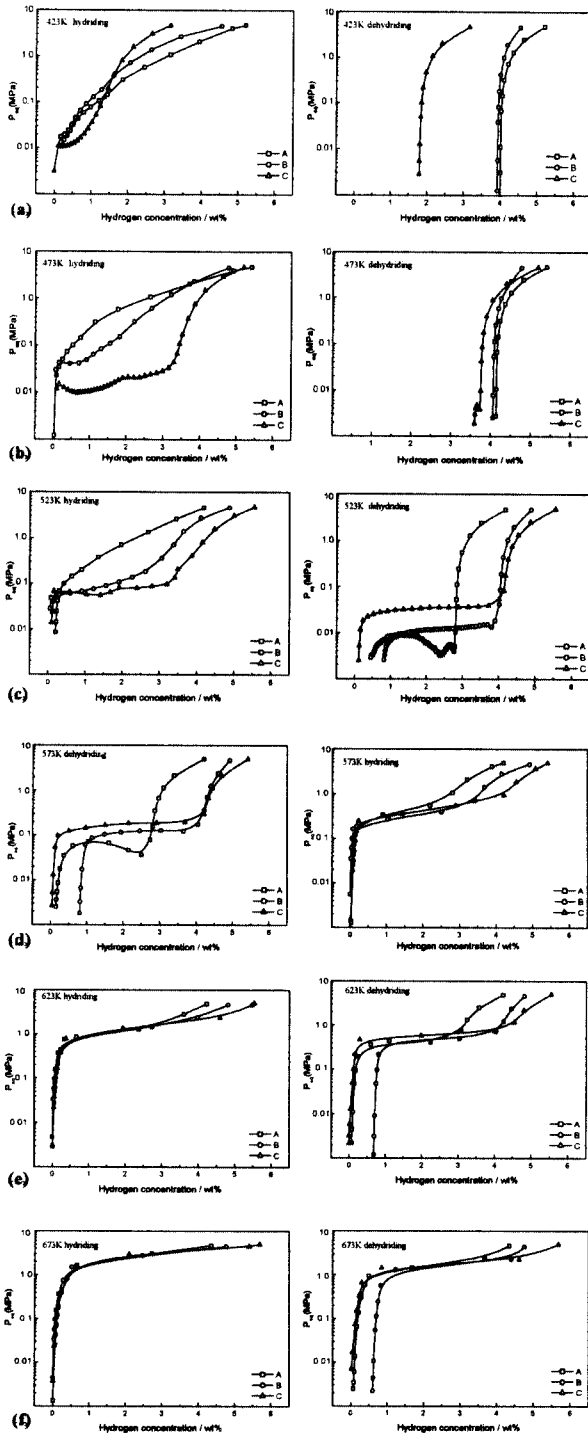
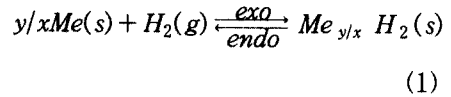


Fig. 4. PCI profiles on various specimen; 423K(a), 473K(b), 523K(c), 573K(d), 623K(e), 673K(f).



발열 반응과 흡열 반응을 동반하게 되는데, 생성 반응의 경우,  $K_P = \alpha_{MeH_2} / \alpha_{Me} \cdot P_{H_2}$  에서  $\alpha_{MeH_2} \approx 1$ ,  $\alpha_{Me} \approx 1$ 로 간주할 수 있으므로<sup>15)</sup> 식(1)의 평형상수  $K_P = 1/P_{H_2}$  로 정리할 수 있고, 다음과 같이 표시한다.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P = RT \ln P_{H_2} \quad (2)$$

또, 일정한 압력 및 조성의 닫힌 계에서 Gibbs-Helmholtz 식은

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G^0/T)}{\partial(1/T)} \right]_{P, comp} = \Delta H^0 \quad (3)$$

식(3)에 식(2)를 대입하면

$$\frac{d \ln P_{H_2}}{d(1/T)} = \frac{\Delta H^0}{R} \quad (4)$$

$$\ln P_{H_2} = \frac{\Delta H^0}{RT} + C \quad (5)$$

가 되는데,  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  이므로 식(2)와 식(5)를 대입하면 적분상수 C는

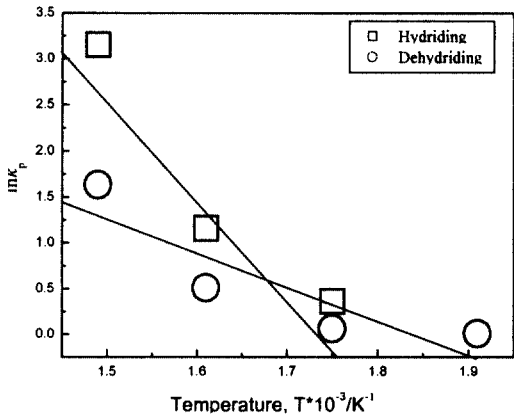
$$C = \frac{-\Delta S^0}{R} \quad (6)$$

이되며 식(6)을 식(5)에 대입하면

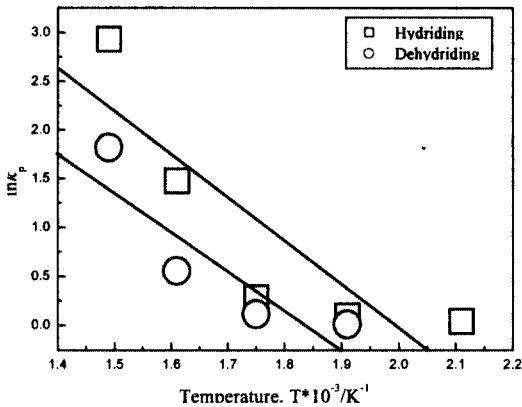
$$\ln P_{H_2} = \frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (7)$$

의 van't Hoff 방정식을 유도할 수 있다.

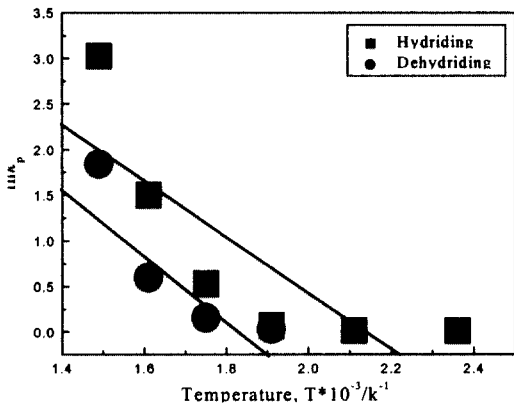
따라서, PCI 분석은 van't Hoff 방정



(a) Mg<sub>9</sub>-Ti<sub>1</sub>



(b) Mg<sub>9</sub>-Ti<sub>1</sub>-10mass%Ni



(c) Mg<sub>9</sub>-Ti<sub>1</sub>- 20mass%Ni

Fig. 5. The van't Hoff plots on Mg<sub>9</sub>Ti<sub>1</sub>, Mg<sub>9</sub>Ti<sub>1</sub>-10mass%Ni, Mg<sub>9</sub>Ti<sub>1</sub>-20mass%Ni.

식과의 관련성을 기반으로 하여( $\Delta H^0 = \Delta H A \cdot \text{plateau}$  or  $\Delta H D \cdot \text{plateau}$ ) 수소화물의 해리압과 온도의 관계를 근사적으로 직선에 가깝게 나타낼 수 있게된다.

$\Delta H^0$ 는 수소저장합금의 실용화를 위해 매우 중요한 값으로 수소저장 재료로 사용하고자 할 때는 가능한 한 작은 값의  $\Delta H^0$ 를 갖는 재료가 유리하지만 열펌프, 혹은 난방용 열저장과 같은 에너지 변환재료로서는 반대로 큰 값이 유효하다<sup>12,16)</sup>.

Fig. 5 (a)~(c)는 시료 A~C의 온도별 PCI 거동을 시료 별로 종합하고, 수소화 및 탈수소화 반응 각각의 plateau 평형압으로부터 van't Hoff plot을 전개하여 시료별 열역학적 특성을 규명한 결과이다.

시료 A의 경우 수소화 과정 때 573~673K의 비교적 고온범위에서  $-88.23 \pm 13.04$  kJ/mol의 높은 반응열이 계산되었다. 이는 수소가압형 기계적 합금화 공정을 통하여 합성된 시료들이 나노 혹은 비정질 복합 결정구조로 상변태되면서 초래된 각종 격자 결함과 같은 야금학적 요인(잔류응력, 격자왜곡 etc)들이 원활한 수소화 과정에 장애물로 거동하기 때문으로 생각된다.<sup>12)</sup>

탈수소화 과정에서는 523~673K의 영역에서  $-30.64 \pm 5.74$  kJ/mol의 우수한 값을 보였다. 하지만, 수소화 과정과 탈수소화 과정에서 상대적으로 큰 폭의 hysteresis를 나타내 반복 사용 시에는 제한 요소가 될 수도 있을 것으로 사료된다. 시료 B는 수소화 반응에서 423K를 제외한 온도 구간에서  $-36.59 \pm 6.13$  kJ/mol의 양호한 enthalpy 값을 보였지만 473K의 조건에서 평형압을 보이는 가역 구간이 약 0.5 wt%에 그쳐 산출 평형압의 신뢰도를 반감시켰다. 그렇지만 역반응 과정에서는 523K부터 평형압이 등장하고 비교적 고른 가역 구간을 형성하여  $-33.72 \pm 6.30$  kJ/mol의 값이 계산되었다.

시료 C는 수소화 반응 시에 측정 온도 전구간에서 평형압을 이용한 산출 기울기 값을 획득할 수 있었으며 활성화 에너지 값도  $-25.32 \pm 4.44$

Table 2. Results of PCI test (hybridizing reactions)

specimen	checking temperature (K)	hydrogen capacity (mass%)	reversible capacity (mass%)	plateau pressure (MPa)	slope	retained H <sub>2</sub> (mass%)	$\Delta H_{D, \text{plateau}}$ (kJ/mol)
A	423	5.1955	-	-	-	-	-88.23±13.04 (523-673)
	473	5.4018	-	-	-	-	
	523	4.1793	-	-	-	-	
	573	4.2089	2.0181	0.36501	0.18261	-	
	623	4.2244	2.067	1.15943	0.30048	-	
	673	4.3478	3.6805	3.15404	0.82285	-	
B	423	4.5354	-	-	-	-	-36.59±6.13 (473-673)
	473	4.7762	0.5467	0.04179	-0.00233	-	
	523	4.8783	2.3153	0.09753	0.05066	-	
	573	4.9191	2.4393	0.28061	0.0974	-	
	623	4.8166	3.6502	1.4775	0.43949	-	
	673	4.7638	4.246	2.93126	0.70171	-	
C	423	3.148	0.4275	0.01201	0.00836	-	-25.31±4.44 (423-673)
	473	5.1832	2.9822	0.01605	0.06684	-	
	523	5.552	3.0445	0.0724	0.0107	-	
	573	5.4134	3.9943	0.53279	0.17421	-	
	623	5.5426	4.2085	1.4995	0.37748	-	
	673	5.6914	4.7726	3.02708	0.58889	-	

Table 3. Results of PCI test (dehybridizing reactions)

specimen	checking temperature (K)	hydrogen capacity (mass%)	reversible capacity (mass%)	plateau pressure (MPa)	slope	retained H <sub>2</sub> (mass%)	$\Delta H_{D, \text{plateau}}$ (kJ/mol)
A	423	-	-	-	-	4.0055	-30.64±5.74 (523-673)
	473	-	-	-	-	4.1433	
	523	-	1.285	0.00648	-0.00548	0.4522	
	573	-	1.0009	0.06636	0.00792	0.1479	
	623	-	2.4843	0.51176	0.14286	0.07071	
	673	-	3.1875	1.63771	0.47585	0.0634	
B	423	-	-	-	-	3.9264	-33.72±6.30 (523-673)
	473	-	-	-	-	4.0619	
	523	-	2.5725	0.01219	0.00199	0.8178	
	573	-	2.5031	0.11552	0.01421	0.8068	
	623	-	2.9297	0.55628	0.09066	0.6816	
	673	-	3.1716	1.82101	0.31379	0.599	
C	423	-	-	-	-	1.7906	-33.76±6.07 (523-673)
	473	-	-	-	-	3.6013	
	523	-	3.3599	0.03276	0.00412	0.1189	
	573	-	4.8086	0.16041	0.0275	0.038	
	623	-	3.7076	0.60122	0.07618	0.0	
	673	-	3.7804	1.84126	0.21324	0.0202	

kJ/mol 의 매우 우수한 반응 속도론적 특성을 나타내었다. 아울러 탈수소화 과정에서도 비록 523~673K 구간이지만  $-33.76 \pm 6.07$  kJ/mol 값이 확인되었고 plateau slope 특성도 near zero에 이르는 등, 분석 대상 시료 가운데 가장 우수한 수소화 특성을 갖는 것으로 나타났다. 다만, 수소화 과정에서 423K의 plateau 가역 구간이 협소하고, 423, 473K의 탈수소화 반응이 종료된 후 미량의 잔류 수소가 확인되는 등, 저온 수소 저장 재료로 채택되기 위해서는 좀더 개선 해야할 여지를 남겼다.

Table 2, 3은 지금까지의 수소화 거동 분석 결과들을 수소저장합금 특성 평가를 위해 필요한 주요 항목별로 정리하여 나타낸 것이다. PCI 거동 결과들을 종합해 보면 시료 C가 가장 우수한 수소화특성을 보였으나, 523K 미만에서의 수소화 특성 개선을 위한 방안이 강구되어야 할 것으로 나타났다. 한편, 시료 A는 20여회에 걸친 cyclic 평가 후 급격하게 열화되는 것으로 나타났으며 잔류수소를 포함하고 있었다. 따라서 최대 수소 저장량을 고려할 때, 시료 C, 즉 Mg<sub>9</sub>-Ti<sub>1</sub>-20 wt%Ni 조건의 합성시료가 523K에서 가장 우수한 것으로 판단되었다. 즉, 수소화 특성 및 열역학적 특성을 고찰해 본 결과 Ti의 첨가에 따라 이단 plateau 전개와 같은 특성이 구현되지만 그 양이 증대될 경우에는 안정한 합금화 성공 여부와 결정 특성이 최대 수소 저장량을 좌우하는 것으로 보이며 충분한 합금화가 이루어지지 못하였을 경우 초미분 Ti

혹은 TiH에 의해 발화 현상마저도 유발하였다. 한편, Ni의 첨가에 따라 수소화 과정의 반응 enthalpy 값은 현저하게 개선되는 경향을 보였다.

#### 4. 결 론

수소가압형 기계적 합금화법을 사용하여 Mg<sub>9</sub>Ti<sub>1</sub>-(10, 20 wt%)Ni-H<sub>x</sub> 수소저장합금을 제조하고 수소화특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻게 되었다.

- 1) 열중량 분석 결과에 따르면 Ni의 첨가에 따라 약 30K에 이르는 탈수소화 온도가 개선되었으며 TG plateau의 반응 전개도 다상계 수소화물의 존재를 암시하였다.
- 2) PCI를 이용한 수소화 특성 및 열역학적 특성을 고찰해 본 결과, Ti의 첨가에 따라 이단 plateau 전개와 같은 특성이 구현되었고, Ni의 첨가에 따라 탈수소화 과정의 반응 enthalpy 값은 현저하게 개선되는 경향을 보였으나 수소화 특성과 열화 특성의 개선은 목적합금의 안정한 합성 여부와 관련된 것으로 사료된다.
- 3) 수소가압형 기계적 합금화 공정을 통하여 획득한 시료는 격자결합과 같은 야금학적 요인과 비표면적의 증가, 입자 표면결합의 증대 등으로 수소화 과정의 열역학적 성질에는 악영향을 미쳤으나, 나노 및 비정질 복합구조의 결정립이 탈수소화 반응속도 개선에는 기여한 것으로 판단된다. 따라서, 최대 수소 저장량과 불균화 반응(disproportionation reaction)을 고려할 때, Mg<sub>9</sub>-Ti<sub>1</sub>-20 wt%Ni 조건의 합성시료가 523K에서 가장 우수한 것으로 판단되었다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 堂山 昌男 外: 水素の金屬, 材料學シリーズ, 内田老鶴圃, 1998, pp. 28-33.
- 2) Schmidt. R. et al.: "Solubility and Diffusion Coefficient of Hydrogen in the Shape Memory Alloy TiNi", Z. Phys. Chem., 1989, p. 803.
- 3) George G. Libowitz: THE SOLID-STATE CHEMISTRY OF BINARY METAL HYDRIDE, W. A. BENJAMIN Inc., 1965, pp. 31-34.
- 4) Ed. by G. Alefeld: Hydrogen in Metals II, Springer-Verlag., 1978, pp. 216.
- 5) Ed. by L. Schlapbach: Hydrogen in Intermetallic Compounds II, Spriger-Verlag., 1992, pp. 183-189.
- 6) Ed. by M. J. Donachie, Jr. et al.: Titanium and Titanium Alloys, SOURCE BOOK, ASM, 1982, pp. 3.
- 7) D. M. DOYLE et al.: "The influence of intercrystalline defects on hydrogen activity and transport in nickel" Acta metall. mater., 43, 1995, pp. 3027.
- 8) Ed. by L. Schlapbach: Hydrogen in Intermetallic Compounds II, Spriger-Verlag., 1992, pp. 55-60.
- 9) Borislav Bogdanović et al.: "Ni-doped versus undoped Mg-MgH<sub>2</sub> materials for high temperature heat or hydrogen storage" J. Alloys and Comp., 292, 1999, pp. 57.
- 10) S. Orimo et al.: "Hydriding properties of a nano-/amorphous-structured Mg-Ni-H system", J. Alloys and Comp., pp. 253-254, 1997, p. 94.
- 11) D.J. Davidson et al.: "Investigation on the synthesis, characterization and hydrogenation behaviour of new Mg-based composite materials Mg-x wt.% MmNi<sub>4.6</sub>Fe<sub>0.4</sub> prepared



- through mechanical alloying” , J. Alloys and Comp., 292, 1999, pp. 194.
- 12) 堂山 昌男 外: 水素の金屬, 材料學シリーズ, 内田老鶴圃, 1998, pp. 157-163.
- 13) 홍태환 외 : “수소 가압형 기계적 합금 화법을 이용한  $Mg_9Ti_1$ -(10, 20 wt%)Ni 수소저장합금의 제조와 수소화 특성 (제 1보 : 합금제조와 특성 평가)”, 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 13, No.3, 2002, pp. 197-203.
- 14) Ed. by F. A. Lewis, A. Aladjem.: Hydrogen Metal System I, SCITEC PUB., Zuerich, 1996, pp. 239-279.
- 15) David R. Gaskell: Introduction to Metallurgical Thermodynamics, McGRAW-HILL, Washington, 1981, pp. 223-237
- 16) Ed. by L. Schlapbach: Hydrogen in Intermetallic Compounds I, Spriger-Verlag., 1992, pp. 1-3, pp. 219.