

## 기계적 합금화법에 의해 제조된 비정질 Mg-Ni-Ti계 수소저장합금의 전극 특성

### Electrode characteristics of amorphous Mg-Ni-Ti hydrogen storage alloy synthesized by mechanical alloying

이은영, 정경섭, 석남영, 이경섭  
한양대학교 신소재공학과

#### Abstract

Amorphous  $MgNi_{1-x}Ti_x$  alloys with the composition of  $x=0.02, 0.03, 0.05$  and  $0.07$  were synthesized by mechanical alloying. The synthesized alloys were investigated by electrochemical test, XRD and SEM. As increasing Ti concentration, the initial discharge capacity was raised more than that of nanocrystalline Mg-Ni 289 mAh/g, but the electrodes were degraded faster. Comparing to other synthesized alloys,  $MgNi_{0.95}Ti_{0.05}$  alloy showed the highest initial discharged capacity 474 mAh/g and maintained 54 % of the initial capacity after 10 cycles.

주요기술용어 : amorphous, mechanical alloying,  $MgNi_{0.95}Ti_{0.05}$

#### 1. 서론

$Mg_2Ni$ 는 원재료의 값이 싸고, 999 mAh/g의 높은 이론 용량을 갖고 무독성이기 때문에 Ni-MH 이차 전지용 수소저장합금으로 활용이 가장 기대되는 합금이다. 그러나  $Mg_2Ni$  상은 고온 고압에서 수소를 흡·방출하는 특성을 가지므로 상온에서 결정질  $Mg_2Ni$ 는 10 mAh/g의 매우 낮은 방전 용량을 보인다[1]. 또한 Mg-Ni 간의 큰 용점 차이로 인하여, melting process로 제조 시 장시간의 균질화 처리를 요하는 문제점을 가진다. 따라서 기계적 합금화법을 이용하여 극미세 결정질  $Mg_2Ni$  상을 제조하는데 성공하였고, 전극 실험 결과 상온에서 활성화 처리 없이 초기 용량이 200 mA/g에 이르는 최대 용량을 얻을 수 있었다. 그러나 10 cycle 이내에 전체 용량의 80% 이상이 감소하는 매우 빠른 퇴화 현상이 관찰되었다[2-5].

최근 이런 단점들은 보완하기 위한 방법으로 기계적 합금화법을 이용하여 비정질 Mg-Ni 합금 제조[3, 5-7], 제 3 원소를 첨가에 따른 수소화 반응 속도, 방전 용량, 수소화물의 안정화 개선 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[8-10].

본 연구는 Mg-Ni계에 Ti를 첨가하여 amorphous Mg-Ni-Ti의 삼원계 수소저장합금을 제

조하여, Ti이 Mg-Ni 합금 전극의 구조적 특성 변화에 미치는 영향과 방전 용량 및 전극수명의 향상에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 합금 제조 및 미세 조직 관찰

Mg 분말(Sigma Aldrich Co., 99.8 %,  $\leq 30 \mu\text{m}$ ), Ni 분말(Kosundo Chemical Co., 99.9 %,  $\leq 63 \mu\text{m}$ )과 Ti 분말(Kosundo Chemical Co., 99.9 %,  $\leq 45 \mu\text{m}$ )을 stainless ball과 함께 high energy ball miller (SPEX-8000D)에 장입하여 Mg-Ni-Ti 분말을 제조하였다. 볼 밀링에 사용된 vial은 Cr-Ni steel vial이며, ball은 2개의 1/2 inch 와 4개의 1/4 inch Cr-Ni ball을 사용하였다. 볼 대 분말 비는 10 : 1, 밀링 시간은 8 시간까지 실행되었다. 볼 밀링 공정 전·후의 분말 취급은 모두 Ar 분위기의 글러브 박스에서 행하여 분말의 산화를 최대한 억제하였다.

제조된 분말의 결정 구조와 상 분석은 X-ray Diffraction(XRD, Rigaku D-Max 2500, CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.51418 \text{ \AA}$ ))로 하였고, SEM(Scanning Electron Microscope, JEOL JSM-6300)을 통해 미세 구조를 관찰하였다.

### 2.2 전극 제조 및 충·방전 실험

합금화된 분말에 4 ton/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 직경 1cm인 전극을 제조하였다. 수소저장합금을 작동 전극(working electrode)으로 하고, 백금을 상대 전극(counter electrode)으로, 기준 전극(reference electrode)으로 Hg / HgO를 이용하여 half cell을 구성하여 6 M KOH + 1 M LiOH의 전해액 속에서 충·방전 실험을 행하였다. 충전 시의 전류 밀도는 100 mA/g로, 방전 시에는 10 mA/g의 조건으로 하였고 cut off voltage는 -0.96 V로 정하였다. 충·방전 실험은 Maccor사의 자동 충·방전기를 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 밀링 시간을 달리하여 제조한 MgNi<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub> 분말의 X-ray diffraction 패턴이다. 7 시간 볼 밀링한 분말은 Mg, Ni, Ti가 합금화되지 않았으며, 8 시간 볼 밀링한 분말의 경우에는 비정질화가 진행되었으나 그 정도가 작고 방전 용량이 매우 적어 전극 특성이 좋지 않다고 알려진 MgNi<sub>2</sub>가 존재하였다. 따라서 밀링 시간은 우수한 전극 특성을 나타낼 수 있고 비정질 제조가 가능한 7시간 30분을 선택하였다. Fig. 2에는 MgNi<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>(x = 0.02, 0.03, 0.05, 0.07)에 대한 XRD 패턴을 나타내었다. 합금화된 분말은 모두 비정질이었으며, Ti 함량

이 증가함에 따라 비정질화가 더욱 진행되는 것이 관찰되었다.

Fig. 3은 제조된 분말  $MgNi_{1-x}Ti_x$  ( $x = 0.02, 0.03, 0.05, 0.07$ )의 SEM 분석 결과이다. 제조된 분말은 구형이며 Ti 첨가량의 증가와 함께 particle size가 작아졌다. 특히  $MgNi_{0.95}Ti_{0.05}$ 와  $MgNi_{0.93}Ti_{0.07}$ 의 경우 분말 크기가 매우 작아 서로 응집된 모습을 확인할 수 있었다.

Fig. 4에 각 조성에 대한 충/방전 실험 결과를 나타냈다. Mg-Ni-Ti계 합금은 초기에 최대 용량을 나타냈으며,  $MgNi_{0.95}Ti_{0.05}$  전극이 474 mAh/g으로 가장 높았고 그 외의 전극에서는 Ti의 첨가량이 증가할수록 초기 용량도 증가하는 경향을 보였다. 제조된 비정질 Mg-Ni-Ti 합금의 전극들은 모두 극미세 결정 구조를 갖는  $Mg_2Ni$ 의 방전 용량 (200 mAh/g)보다 높은 용량을 보였다[2]. 이러한 이유는 결정질상보다 비정질상이 큰 가역적인 수소 고용도를 가지고 있으며, 평균 원자간 거리 증가로 인해 수소화 반응 자리로의 수소 확산 능력이 향상되었기 때문이다[13, 14].

한편, 1 cycle에 대한 10 cycle의 방전 용량의 정도( $C_{10}/C_1$ )를 계산하면 Ti 첨가량 0.02, 0.03, 0.05, 0.07 mol에 따라 각각 34, 31, 54, 26 %였다. 즉, 퇴화되는 정도가  $MgNi_{0.95}Ti_{0.05}$ 의 전극이 10 cycle에서도 50 % 이상의 용량을 유지하여 가장 뛰어난 특성을 보임을 알 수 있었다. 그러나  $MgNi_{0.95}Ti_{0.05}$ 를 제외한 전극의 경우에는 Ti의 양에 따라 퇴화 정도가 커지는 것을 보였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 기계적 합금화법으로 Mg-Ni 합금에 Ti의 첨가량을 변화시키며 Mg-Ni-Ti 삼원계 비정질 수소저장합금을 제조하여 각 분말에 대한 전극 특성을 조사하였다.

Ti 첨가량 증가에 따라 불 밀링한 Mg-Ni-Ti 삼원계 합금의 비정질 정도의 증가하였으며 particle size는 감소하였다.

수소저장합금의 비정질화는 수소가 침입할 수 있는 site를 결정질보다 더 많이 제공하기 때문에 극미세 결정질의 Mg-Ni의 합금보다 비정질 Mg-Ni-Ti 합금에서 더 높은 초기 용량을 보였다.  $MgNi_{0.95}Ti_{0.05}$ 의 초기 방전 용량은 474 mAh/g으로 가장 높은 방전 용량을 나타내었고, 10 cycle에서도 초기 용량의 50 %을 유지하여 우수한 퇴화 특성을 보였으나, 퇴화 속도가 빨라지는 단점을 가졌다.

#### 5. 후기

이 논문은 과학 기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

## 6. 참고문헌

- [1] N. Cui, B. Luan, H.J. Zhao, H.K. Lin, S.X. Dou, *J. Alloys Comp.* 240 (1996) 229
- [2] J.H. Woo, K.S. Lee, *J. Electrochem. Soc.* 146 (3) (1999) 819-823
- [3] W. Liu, H. Wu, Y. Lei, Q. Wang, J. Wu, *J. Alloys Comp.* 252 (1997) 234
- [4] M. Abdellaoui, D. Cracco, A. Percheron-Guegan, *J. Alloys Comp.* 268 (1998) 233
- [5] G. Liang, S. Boily, J. Hout, A.V. Neste, R. Schulz, *J. Alloys Comp.* 267 (1998) 302-306
- [6] S. Orimo, K. Ikeda, H. Fujii, Y. Fujikawa, Y. Kitano, K. Yamamoto, *Acta Mater.* 45 (6) (1997) 2271-2278
- [7] S.J. Ji, J.C. Sun, Z.W. Yu, Z.K. Hei, L. Yan, *Int. J. Hydrogen Energy* 24 (1999) 59-63
- [8] J.P. Darnaudery, B. Darriet, M. Pezat, *Int. J. Hydrogen Energy* 8 (9) (1983) 705-708
- [9] Y. Takahashi, H. Yukawa, M. Morinaga, *J. Alloys Comp.* 242 (1996) 98-107
- [10] N.H. Goo, W.T. Jeong, K.S. Lee, *J. Power Sources* 87 (2000) 118-124
- [11] G. Liang, S. Boily, J. Huot, A. Van Neste, R. Schulz, *J. Alloys Comp.* 267 (1998) 302
- [12] K. J. Gross, P. Spatz, A. Zuttel, L. Schlapbach, *J. Alloys Comp.* 240 (1996) 206
- [13] F.J. Liu, S. Suda, *J. Alloys Comp.*, 231 (1995) 742
- [14] S. Orimo, K. Ikeda, H. Fujii, Y. Fujikawa, Y. Kitano, K. Yamamoto, *Acta mater.* 45 (6) (1997) 2271-2278
- [15] S.S. Han, H.Y. Lee, N.H. Goo, W.T. Jeong, K.S. Lee, *J. Alloys Comp.* 330-332 (2002) 841-845
- [16] S. Ruggeri, L. Roue, J. Huot, R. Schulz, L. Aymard, J.M. Tarascon, *J. Power Sources* 112 (2002) 547-556

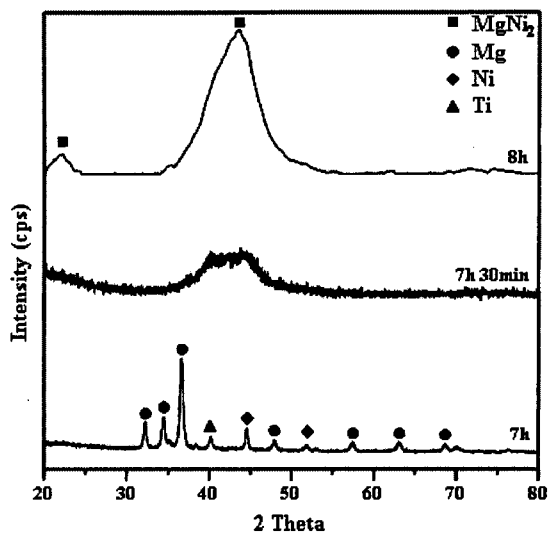


Fig. 1. XRD patterns of ball-milled powders prepared with different milling times

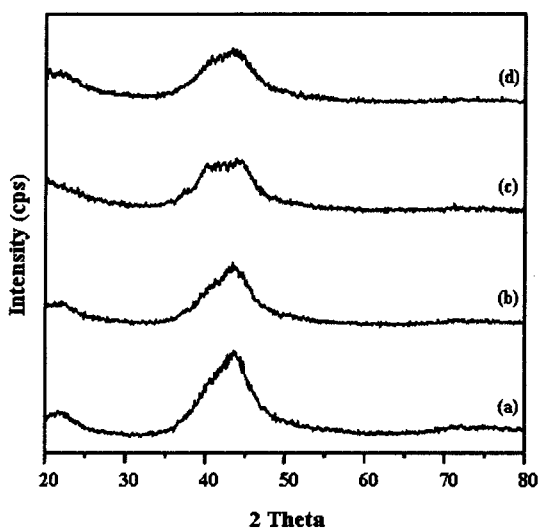


Fig. 2. X-ray diffraction pattern

- (a)  $\text{MgNi}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}$ ,
- (b)  $\text{MgNi}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}$ ,
- (c)  $\text{MgNi}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}$ ,
- (d)  $\text{MgNi}_{0.93}\text{Ti}_{0.07}$

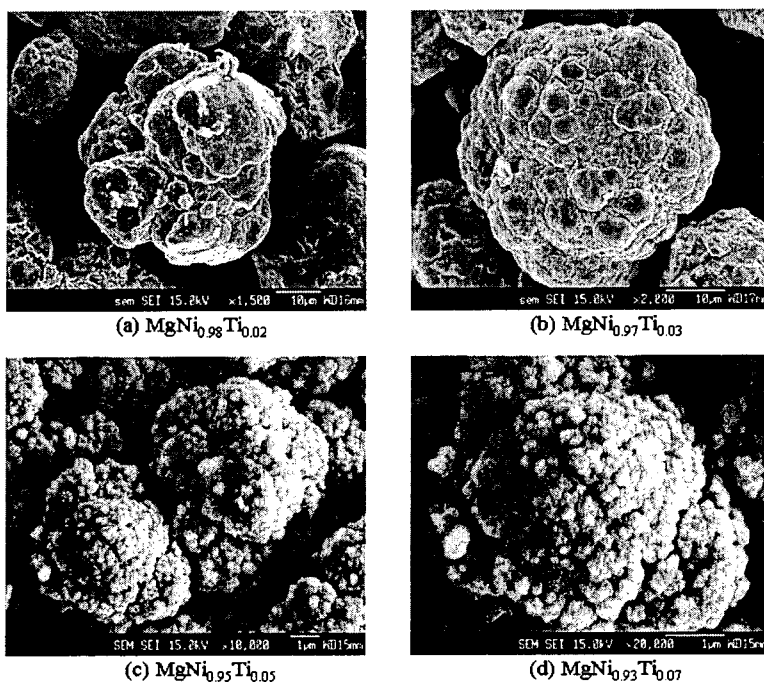


Fig. 3. SEM micrographs of ball milled powders

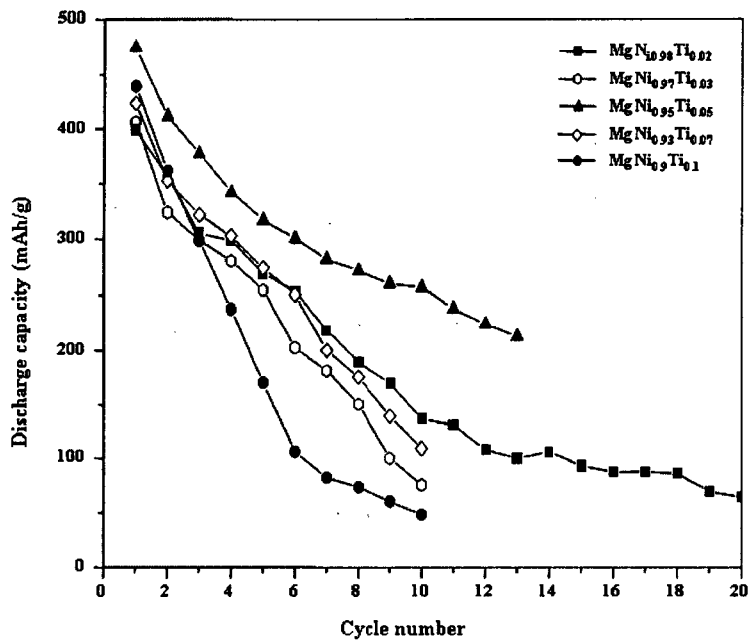


Fig. 4. Discharge capacity as a function of cycle number