

# 기계적 합금화법에 의한 Ti-Fe-X계 수소 저장합금의 제조에 관한 연구

河昌鎭, 李經燮

한양대학교 공과대학 금속공학과

## Development of Ti-Fe-X Metal Hydride Electrode by Mechanical Alloying

Chang Jin Ha and Kyung Sub Lee

Department of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

**Abstract** Metal hydride alloys of TiFe based system have been produced by mechanical alloying(MA) method and their electrochemical characteristics have been evaluated for application for Ni/MH battery electrode.

These alloys became amorphous after 36hrs ball milling and easily activated electrochemically. All MA amorphous alloys reached at the first charge/discharge cycle the maximum capacity which was 2-3 times higher than the crystalline state. But their cyclic lives were much inferior to the crystalline state.

Alloying elements such as Ni, Co, Cr, Mo substituting Fe greatly improved the capacity and 180 mAh/g capacity was obtained in an alloy of  $TiFe_{0.6}Ni_{0.1}Co_{0.1}Cr_{0.1}Mo_{0.1}$ .

### 1. 서 론

니켈/수소 저장합금(Ni/metal hydride) 축전지는 Ni/Cd 축전지에 비해 에너지 밀도가 높고 무독성이며 제조원가가 저렴하기 때문에 축전지 제조, 특히 음극재료로 사용되는 수소 저장합금에 관한 연구가 최근 활발히 진행되어 왔다.<sup>1,2,3)</sup> 지금까지 일반적으로 수소화물 음극 전극 제작은, 수소저장합금에 여러 합금 원소를 첨가, arc용해하여 ingot을 만들고 이를 기계적으로 분쇄하는 방법으로 행하였다.<sup>4)</sup>

본 연구에서는 기존의 ingot process와는 상이한 기계적 합금화 방법으로<sup>5)</sup> 수소저장합금을 제조하여 전극을 제작하여 상기 방법으로 제조한 것과 비교하였다. 기계적 합금방법은 합금완료된 시료 자체가 분말형태이기 때문에 상기 방법에서와 같은 ingot 제작 후 분말화 과정을 생략할 수 있고, 또한 여러 합금 원소를 첨가하여 다성분계 합금을 제조시 필연적으로 발생할 수 있는 편석 문제를 방지할 수 있으며, 최적의 합금 원소를 찾기까지 시도되는 여러 시작품의 합금제조를 용이하게 할 수 있다.

기계적 합금한 분말은 원자들끼리의 간단한 혼합이나 상호확산 반응에 의해 내부 결합의 높은 분포와, 입자와 입자간의 접촉이 균일하고 산화되지 않은 깨끗한 분말 표면과 더 미세한 분산효과로 인해 수소저장능력이 더 향상된다고 보고되어 있다.<sup>6)</sup> 따라서 LaNi<sub>5</sub>계에 비교하여 저가이나 활성화 처리가 힘들어 활용이 제한되었던 Ti-Fe계에<sup>7,8)</sup> 유리하게 사용될 수 있다. Ti-Fe계는 합금의 가격이 비교적 저렴하며 해리압이 상온에서 수기압 정도로 실용성이 크다는 장점에도 불구하고 활성화의 어려움과 충, 방전 반복 시의 급격한 용량감소로 전극재료로서의 폭 넓은 응용이 제한되어 왔다.<sup>9)</sup>

이러한 한계를 극복하기 위하여 Ti-Fe-X계를 연구하였다. 즉, 더 빠른 수소의 확산 경로를 제공함과 아울러 표면에서의 수소의 해리를 촉진시키는 촉매제의 역할을 하기 위해 Ni이나 Al등을 첨가해, 기계적 합금화에 의한 Ti-Fe-Ni 이나 Ti-Fe-Al, Ti-Fe-Ni-Cu-Al-V, Ti-Fe-Ni-Co-Cr-Mo계를 연구하였다.

## 2. 실험 방법

### 합금 분말의 제조

고순도의 Ti과 Fe분말(-300mesh: 46 $\mu$ m 이하, 99.9% 순도) 및 공정 제어제(process control agent: PCA)를 고 에너지 불멸에 장입하여 합금화를 행하였다. 과도한 압접을 방지하고 미세한 분산을 촉진시키기 위해 첨가되는 공정 제어제는 맨처음 휘발성이 없는 stearic acid(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-COOH)를 2.5wt.% 사용하였다. 그러나 전극 산화에 영향을 미치는 산소 때문에 이후에는 PCA없이 합금화를 행하였다. 자체 제작한 attritor에, 분쇄효과가 좋으며 마모로 인한 오염 염려가 적고 극미분의 분말을 얻기위해 3/16 inch 스테인레스강 볼을 사용하였다. 볼 장입량은 1.2kg, 볼 대 분말비 100:1, 모터 회전수 250rpm의 제조 변수 조건으로 고정하여 Ar분위기 내에서 행하였다. 합금완료는 XRD(X-ray diffraction)에서 합금원소 개개의 peak가 없어지고, 단상이 출현할 때까지 결정하나, Ti와 Fe는 완전 합금시 비정질 특성 곡선이 출현하였다. 따라서 비정질상태의 분말을 시료로 사용하였고, 일부 분말은 DSC(differential scanning calorimetry)분석을 바탕으로 450°C에서 2시간 열처리를 행하여 결정질로 천이시킨다음 비정질 분말과 그 특성을 비교하였다.

### 전극 제조 및 활성화 처리

합금 완료된 분말중 -200mesh(74 $\mu$ m 이하)인 분말만 선택, 결합제인 5wt.%의 PTFE(polytetrafluoroethylene)를 잘 혼합한 후 전도제로 잉여의 Ni를 첨가해 5ton/cm<sup>2</sup>으로 가압 성형한 후 직경 1cm인 전극을 제조하였다. Ni은 수소저장합금의 효율적인 이용과 열전도도의 개선을 위해 혼합한 양전도성의 금속재료이다. 전극 내의 수소 저장 합금량은 0.20g으로 항상 일정하게 하였으며, 수소화 반응이 쉽게 일어나도록 하는 활성화 처리는 70°C의 6N KOH 용액에 전극을 약 24시간 동안 담구어 산화막을 제거하여 수소 출입을 쉽게 하였다. 이 처리로써 첫 번째 싸이클부터 최대 용량에 도달할 수 있었다. 활성화 처리된 전극은 다음 시험을 위해 상온의 깨끗한 KOH 용액에 보관하였다.

### 전기화학적 실험

전기화학적 측정은 대극으로 Pt판(표면적 6cm<sup>2</sup>)을, 기준 전극으로 포화 칼로멜전극(saturated calomel electrode: SCE)을 사용하였고 자동 충, 방전 장비는 자체 제작하였다. Potentiostat/Galvanostat에 컴퓨터를 연결하여 싸이클 충, 방전시 충전시간, 방전시간 및 충, 방전 정지전압등을 임의로 조정할 수 있도록 하였다. 실험 전 전해질 내에 잔류해 있는 용존 산소를 제거할 목적으로 15분 정도 미리 질소 purging을 한 후 실험 내내 용액 내의 대류와 불활성 분위기를 유지하기 위해 질소 purging을 행하였다. 전류 공급원으로는 Galvanostat, DC power supply를 사용하여 10mA로 충, 방전을 행하였다. 충전 시간은 약 5시간이었고 방전 정지전위는 구리가 산화되지 않는 -0.70V(E<Cu/Cu<sub>2</sub>O>=-0.46V)로 조건으로 하였다. 충전과 방전이 바뀔 때마다 60초 동안의 정지시간(rest time)을 두었다. 이러한 실험은 IEC(International Electrochemical Commission) Standard, Publication 285를 참조하였다. 작동 전극과 기준 전극 사이의 전압을 X-Y recorder에 potential과 충·방전 시간을 기록하고 수소의 주입, 방출과정을 고찰하였다. 용량은 충전시 전지의 사용시간을 나타내는 energy density, 즉 단위 무게당 ampere capacity(mAh/g)로 나타내었다.

### 열분석 및 미세조직 관찰

비정질에서 결정질로의 상변태 천이온도를 찾기 위하여 열분석 실험을 행하였다. Dupont사의 D.S.C를 사용하였고 상승 온도는 10°C/min.이었다. 미세 조직 관찰은 호마이카에 구멍을 뚫어 합금화된 분말을 넣은 후, 순간접착제로 고정시켜 emery paper로 1200번까지 polishing한 후 0.3 $\mu$ m입도의 알루미늄 분말로 최후 polishing하여 Keller시약(20ml 증류수+20ml HCl+20ml HNO<sub>3</sub>+5ml HF)으로 부식한 후 광학 현미경으로 관찰하였다. 전극의 표면 형상과 그 변화를 관찰하기 위해 SEM 분석도 행하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 기계적 합금화법에 의한 Ti-Fe제조

제조된 분말의 X-ray diffraction pattern상에서 합금화 완료는 비정질의 특성인 회절폭

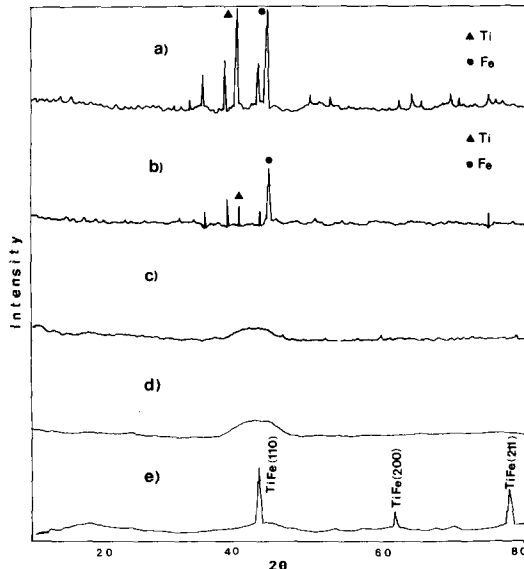


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of TiFe  
 a) before M.A. b) after M.A. 18hrs. c) after M.A. 36hrs. d) after 3cycles e) after heat treatment (450°C, 2hr.)

이 넓고 완만한 곡선을 나타내는 시간으로 결정하였다. 그림 1의 XRD결과와 같이 분말의 단순 혼합(a), 18시간 밀링의 중간 단계(b)를 거쳐 36시간만에 (c) TiFe 비정질의 합금화가 완료되었다. 36시간 밀링도중 TiFe금속간 화합물은 형성되지 않고 바로 비정질을 이루었다. 기계적 합금화법에 의한 비정질 기구로서 지금까지 알려진 바로는 국부 용탕의 급냉과<sup>10)</sup> 상호 확산<sup>11)</sup>이 있다. 국부 용탕의 급냉기구란 국소적으로 분말에 가해진 응축 압력과 마찰 열등에 의해 용탕(melt pool)이 형성되고 용탕의 열이 변형이 덜 된 비교적 온도가 낮은 부분으로 빠르게 전도되어 급냉법에서와 같은 효과를 나타냄으로서 비정질을 형성한다는 것이다. 한편 가장 유력시되는 상호 확산 기구는 MA초기에 각 원소의 미세층이 교대로 나타나는 층상구조를 이루고 이들의 상호 확산으로 층의 경계에서부터 비정질상을 형성한다는 것이다. 이에 대해 Schultz<sup>12)</sup>는 응력과 관련된 속도론적 인자에 의해 핵생성이 억제되기 때문이라고 설명하였다.

EDS로 성분 분석 결과 장입 당시의 Ti:Fe=50:50이 합금완료후 Ti:Fe=53.7:46.3으로 합금화 진행중 Fe가 불과 attritor의 벽

면에 압착되어 Fe쪽이 loss가 더 많았다. 광학 현미경을 이용해 측정된 분말의 크기는 74 $\mu$ m 이하로 46 $\mu$ m 이하의 초기 장입 분말보다 컸지만 아크용해 과정을 통하여 얻은 분말의 약 80~84 $\mu$ m보다는 작게 미분화된 시편을 얻을 수 있었다.

Benjamin과 Volin<sup>9)</sup>은 기계적 합금화 과정을 분말들의 냉간 압접과 파괴의 관점으로 설명한 바 있다. 사진 1은 Ti-Fe의 조성에 기계적 합금화시킨 금속 분말의 단면을 광학 현미경으로 관찰한 결과이다. 각각의 분말들은 강구 사이의 큰 압축응력으로 인하여 판상으로 변형되며(a), 이 단계를 MA초기 단계라 한다. 이러한 분말들은 산화물이나 수화물이 존재하지 않는 깨끗한 표면을 갖게 되고 계속하여 기계적 합금화가 진행됨에 따라 판상의 분말들이 강구 사이에서 압접되어 사진 b)와 같이 층상구조를 이루게 되며 이를 압접 지배 단계라 한다. 이러한 압접과 파괴의 과정이 무수히 반복됨에 따라 초기의 분말들이 사진 c), d)에서 볼 수 있는 바와 같이 구상 형태의 분말입자를 형성하게 된다. 36시간 MA한 사진 (d)에서 70~74 $\mu$ m정도의 매우 미세한 비정질의 구상 분말이 형성되는 데 이 36시간 후의 단계를 정상상태라 할 수 있다. 형성된 구형 입자가 합금화시간이 더 계속되더라도 입자의 형태나 크기가 변하지 않고 일정하므로 36시간 이후에는 정상상태에 도달한 것이다. 합금화 중에 분말들이 강구와 충돌하면서 축적된 내부 변형에너지가 동적 회복을 하면서 일정한 포화치에 도달하는 것이 정상상태이며, 이 경우 그림 1의 c)처럼 비정질 XRD 패턴을 나타내었다.

이렇게 합금화된 Ti-Fe에 방전용량과 내구성, 그리고 전기화학적 특성이 좋다고 보고된 원소를 각각 첨가시켜 합금분말을 제조하였다. 합금조성은 현재까지 발표된 논문을 참조로 설계하였다.<sup>7, 8, 13)</sup> Ti-Fe를 기본 합금으로 상대적으로 부식저항성이 낮은 Fe를 다른 특성의 원소들로 일부 대체하였다. 가격과 기여 효과 등 양면을 고려 0.1~0.2정도의 몰분율을 첨가하였다.(표1) 촉매 작용과 전도도 향상에 기인하는 Ni<sup>7)</sup>, 활성화 특성을 갖춘 Cu<sup>13)</sup>, 평형 수소압력을 낮추는 Al<sup>13)</sup>, 수소 저장용량을 증가시키는 V<sup>6)</sup> 등의 원소들을 복합적으로

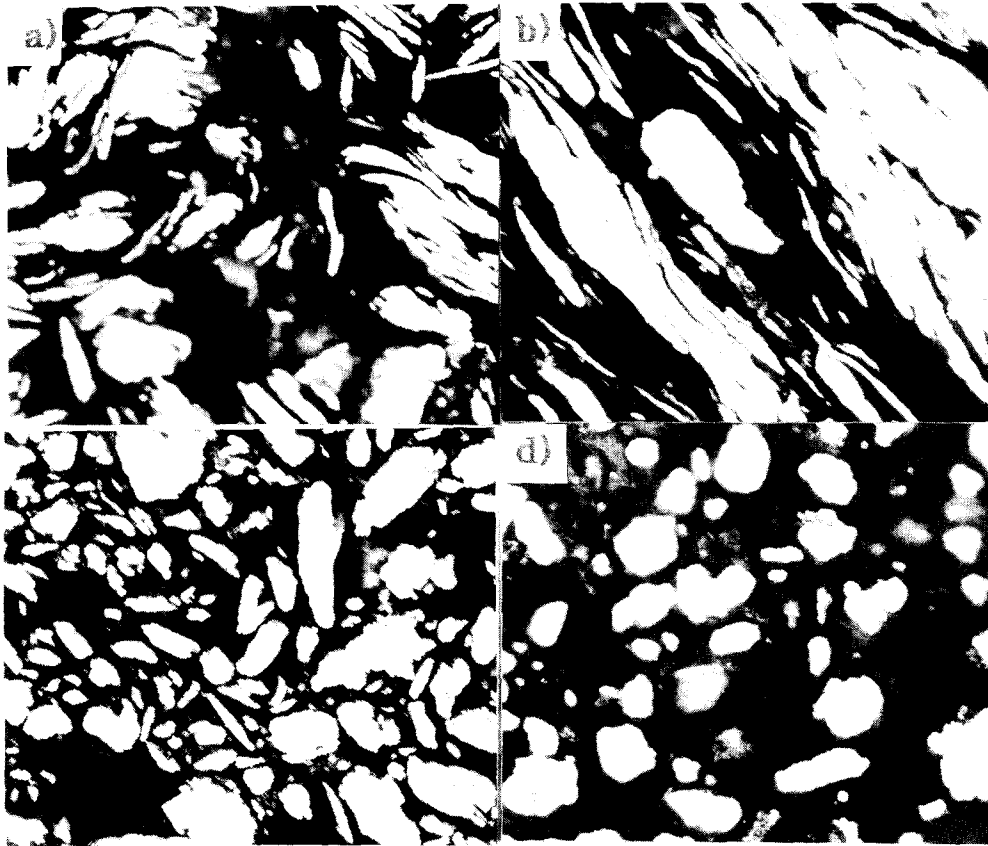


Photo. 1 Optical micrographs of mechanically alloyed powder of TiFe processed for various times( ×300)  
 a) 1hr. b) 3hr. c) 18hr. d) 36hr.

로 첨가해 상호 보완적이면서도 최대의 효과를 내는 Ti-Fe<sub>0.8</sub>-Ni<sub>0.2</sub>와 Ti-Fe<sub>0.8</sub>-Al<sub>0.2</sub>, Ti-Fe<sub>0.6</sub>-Ni<sub>0.1</sub>-Cu<sub>0.1</sub>-Al<sub>0.1</sub>-V<sub>0.1</sub>, Ti-Fe<sub>0.6</sub>-Ni<sub>0.1</sub>-Co<sub>0.1</sub>-Cr<sub>0.1</sub>-Mo<sub>0.1</sub> 등 다성분계 합금을 제조하였다. 구성원

소가 많아질수록 합금화시간은 길어져서 38, 40시간만에 TiFe와 같은 비정질 곡선을 XRD에 나타내었다.

Table 1. Chemical composition (wt. %) of M.A. alloys

Alloy	Ti	Fe	Ni	Al	Cu	V	Co	Cr	Mo
TiFe	53.70	46.30							
TiFe <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub>	52.40	39.00	9.44						
TiFe <sub>0.8</sub> Al <sub>0.2</sub>	53.04	38.12		10.71					
TiFe <sub>0.6</sub> Ni <sub>0.1</sub> Cu <sub>0.1</sub> Al <sub>0.1</sub> V <sub>0.1</sub>	56.08	23.65	2.86	6.22	3.20	11.19			
TiFe <sub>0.6</sub> Ni <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> Cr <sub>0.1</sub> Mo <sub>0.1</sub>	58.14	16.48	7.65				3.89	10.44	2.05

한편 기계적 합금화방법으로 제조된 시편의 조성을 EDS로 분석한 결과를 표1에 나타내었다. 위에서 제시한 M.A. 전 조성과는 약간의 차이를 보이지만 비교적 정확한 조성을 얻었다. 이러한 원래의 조성과의 차이는

용기벽이나 강구에 의한 분말의 오염이나 금속 분말의 미소량이 강구볼에 압착되었기 때문으로 사료된다. 사진 2는 다성분계 TiFe<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.1</sub>Cu<sub>0.1</sub>Al<sub>0.1</sub>V<sub>0.1</sub>를 EPMA dot mapping한 것으로 첨가원소가 한개의 분말 입자내에 편석

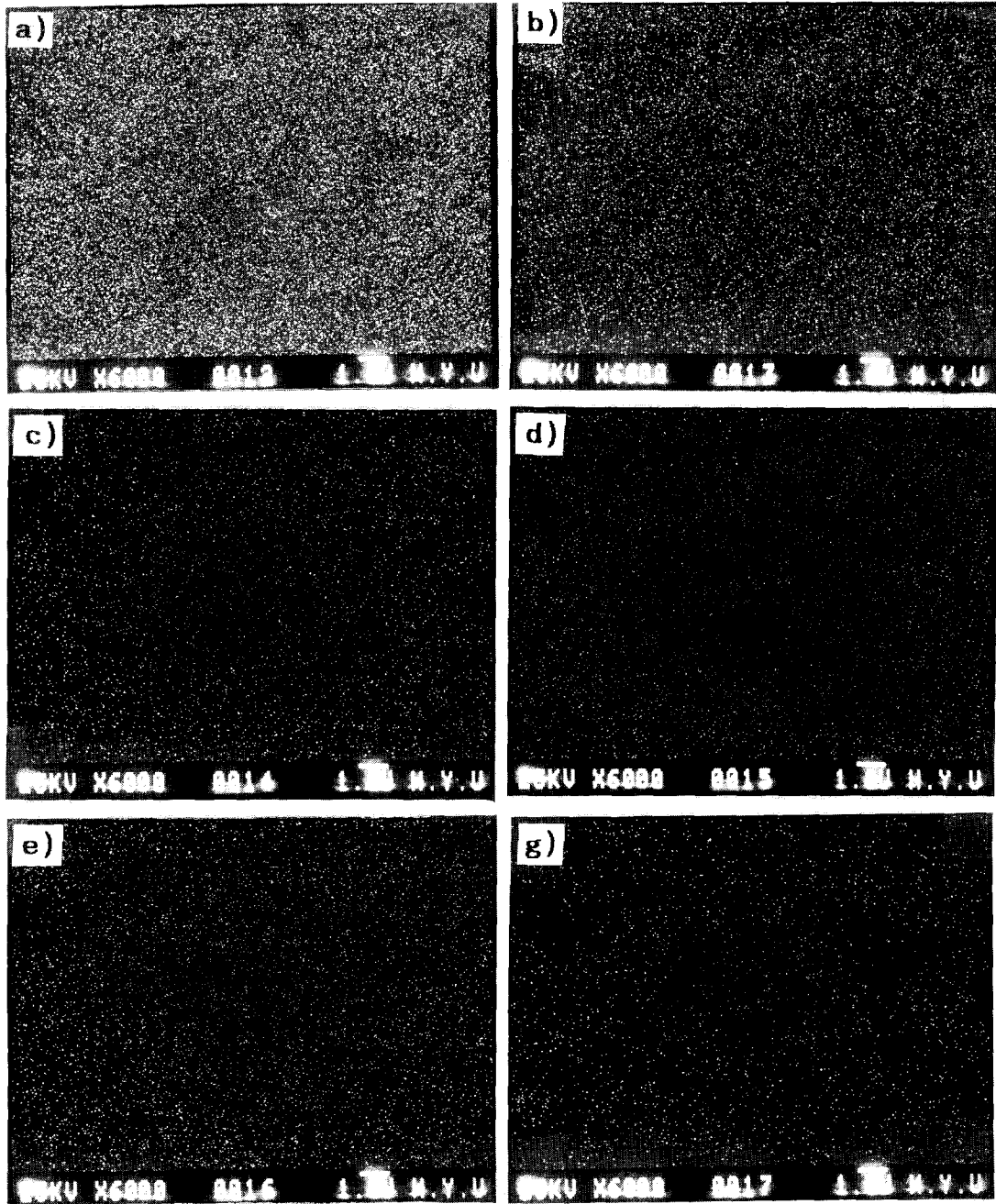


Photo. 2 EMPA Dot mapping of  $\text{TiFe}_{0.6}\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{V}_{0.1}$   
 a) Ti b) Fe c) Ni d) Cu e) Al f) V

없이 균일하게 분산된 것을 보이고 있다.

회절 실험 결과

회절 pattern상에서 제조된 분말의 비정질화 완료 시간은 그림 1에서와 같이 36시간이었다. 기계적 합금화 시 단순히 두 원소가 혼

합된 상태에서는 Ti, Fe 각 결정 원소의 모든 피크가 관찰되지만(그림 1(a)) 합금화를 행함에 따라 고유 원소의 피크 세기는 줄어든다. 18시간의 중간 단계를(그림 1(b)) 거치면 Ti(010), Ti(110), Fe(110)의 피크는 아직 잔류

하고 있으며, 36시간 후(그림 1(c))에는 더 이상의 결정질 피크는 존재하지 않고 비정질의 특징인 회절 폭이 넓고 완만한 곡선을 나타낸다. 즉 밀링 시간이 길어짐에 따라 피크의 강도는 감소하는 대신에 폭은 증가하는 line broadening 현상이 일어났음을 볼 수 있다. 이러한 X선 회절 피크의 line broadening 현상은 시편 내의 불균일 스트레인 양이 증가할수록 증가한다. 이때 최고의 세기를 나타내는 각도는 약 43°이며 이는 TiFe 금속간 화합물의 (110)과 같은 각도이다. 다성분계 합금인  $TiFe_{0.6}Ni_{0.1}Co_{0.1}Al_{0.1}V_{0.1}$ 에 대한 X선 회절 패턴을 그림 2에 나타내었다. 단순히 여섯 원소가 혼합된 상태에서는(그림 2(a)) hcp구조의 Ti, bcc구조의 Fe, V, 그리고 fcc구조를 갖는 Ni, Cu, Al의 피크들이 나타나고 있음을 볼 수 있다. 이 후의 과정은 TiFe와 같은 경향을 보였지만 단지 합금 원소가 많은 관계로 40시간 만에 비정질화가 완료되었다.

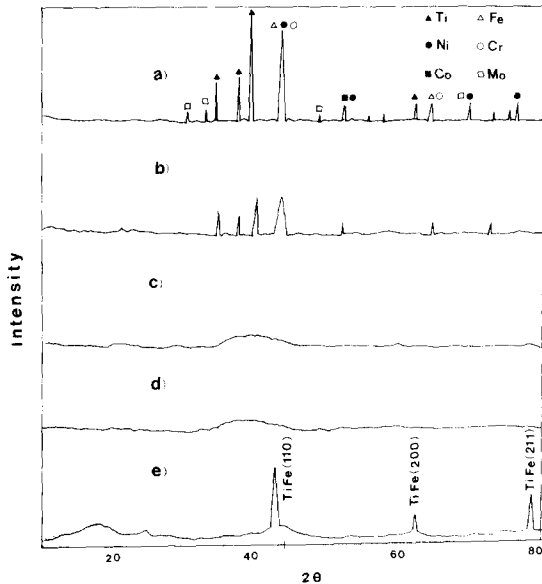


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of  $TiFe_{0.6}Ni_{0.1}(Co, Cr, Mo)$  a) before M.A. b) after M.A. 18hrs. c) after M.A. 40hrs. d) after 4cycles e) after heat treatment(450°C, 2hr.)

그림 1의 d), 2의 d)는 TiFe와  $TiFe_{0.6}Ni_{0.1}Co_{0.1}Cr_{0.1}Mo_{0.1}$ 의 충·방전 실험후의 X-ray 회절 실험 결과이다. Willem<sup>14)</sup>등의 연구에서는 cycle을 행함에 따라 cycle전보다 피크가 조금

씩 오른쪽으로 이동한 자료를 제시하였다. 이는 같은 격자 구조를 유지하고 있으면서 더 큰 격자상수를 의미하며, 수소의 흡수, 방출 그리고 팽창으로 인해 부피가 더 증가했음을 나타낸다. 본 실험에서는 충·방전을 행한 후에도 비정질 구조를 계속 유지하고 있음을 보여주고 있다.

열분석 실험 결과

그림 3은 D.S.C.분석 결과로 TiFe의 결정질로 변태 개시 온도는 435°C(Ti), 변태 종료 온도는 456°C(T)로 결정화에 필요한 열량은 41.92J/g이었다. 합금 원소를 첨가할수록 T<sub>i</sub>와 T<sub>f</sub>는 증가하고 발열량(peak의 단면적)은 줄었으며 반응의 속도(peak의 높이)도 감소하였다.(표2) 결정화 열처리는 결정화에 걸리는 시간을 고려하여 450°C에서 실시하였다. 이 온도에서 TiFe와  $TiFe_{0.6}Ni_{0.1}Co_{0.1}Al_{0.1}V_{0.1}$  합금을 열처리한 결과 그림 1, 2의 e)에서처럼 결정의 특성 피크가 여러 곳에서 출현해 비정질에서 결정질로의 천이를 확인할 수 있었다. 즉 두 합금 모두 TiFe인곳의 회절 패턴과 거의 일치하는 CsCl type 금속간 화합물의 전형적인 피크를 보여주었다.

전기화학적 방전 용량

그림 4에 기계적 합금화한 비정질 시편과 ingot으로 제조한 결정질 시편의 방전용량을 비교, 도시하였다. Ingot에 의한 TiFe는 약 12mAh/g인데 비해, M.A.에 의한 TiFe는 약 53mAh/g, 그리고 Ni을 첨가한 M.A.- $TiFe_{0.6}Ni_{0.1}$ 전극은 70mAh/g, ingot- $TiFe_{0.6}Ni_{0.1}$ 은 30mAh/g으로 기계적 합금화한 비정질 합금이 ingot process에 의한 정질 합금보다 더 큰

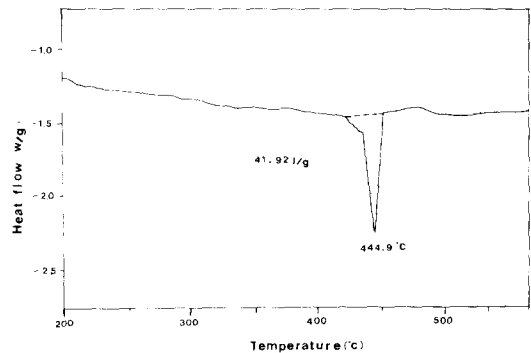
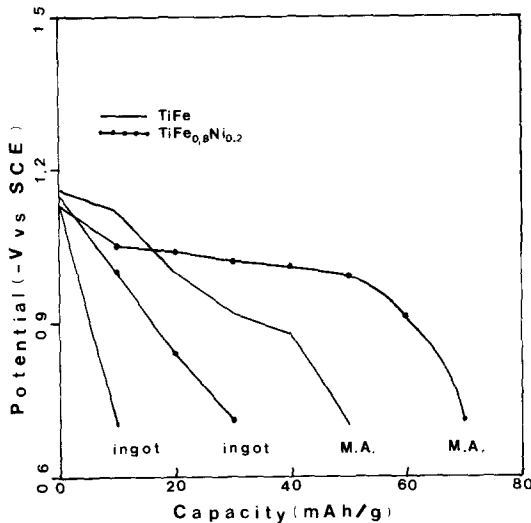


Fig. 3 D.S.C. curve of TiFe

Table 2 D.S.C. data

Alloy	변태 개시 온도( $T_s$ , °C)	변태 종료 온도( $T_e$ , °C)	열량(J/g)
TiFe	435	456	41.9
TiFe <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub>	438	457	38.5
TiFe <sub>0.8</sub> Al <sub>0.2</sub>	438	463	39.4
TiFe <sub>0.6</sub> Ni <sub>0.1</sub> Cu <sub>0.1</sub> Al <sub>0.1</sub> V <sub>0.1</sub>	441	468	33.2
TiFe <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.1</sub> Co <sub>0.1</sub> Cr <sub>0.1</sub> Mo <sub>0.1</sub>	442	472	32.4

Fig. 4 Comparison of discharge potentials of MA TiFe and TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub> vs ingot TiFe and TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>

방전용량을 나타냈다. 일반적으로 비정질 합금은 수소를 solid solution 상태로 흡수하므로 수소 저장용량이 정질 합금과 크게 다르며 합금계열에 따라 서로 상반되는 연구 결과들이 보고되고 있다. G. G. Libowitz 등에 의하면 Pd-Si계, Cu-Ti계, Zr-Ni계 합금 중에 Cu-Ti계는 비정질 합금이 정질 합금보다 큰 수소 저장 용량을 나타냈고 수소의 확산속도도 빨랐으나, 나머지는 정질보다 용량이 작았고 확산 속도도 느렸다.<sup>15, 16)</sup> Yang Li 등이 연구한 비정질 LaNi<sub>5</sub> 박막은 수소의 solubility가 낮기 때문에 수소흡수량과 전극용량이 작게 나타났다.<sup>17)</sup> H. Miyamura 등의 실험에서는 RENi<sub>2</sub> (RE=La, Ce, Pr, Mm) 합금은 수소를 흡수하면 쉽게 비정질화 되었으며 큰 수소 흡수량을 보였다. 그러나, RENi<sub>2</sub> 비정질 합금의 수소의 해리압이 낮아 흡수된 수소의 대부분이 합금 내에 잔존하므로 가역적으로 이용할 수 있는 수소량이 아주 작고 수소의 확산 속도도 느려

아주 작은 전극용량을 나타냈다.<sup>18, 19)</sup> K. Nakamura의 증착에 의해 제조된 비정질 TiFe 박막의 수소 흡수에 관한 연구 결과 비정질 TiFe 박막은 정질과 거의 유사한 큰 수소 저장 용량을 나타냈으며, 정질에 비해 매우 낮은 수소 해리압을 나타냈다. 그러나, RENi<sub>2</sub>계와는 달리 비정질일때 수소의 확산속도가 10<sup>3</sup>배 정도 빠르게 나타났다.<sup>20)</sup>

기계적 합금화한 수소저장합금에 관한 연구로는 Anaba A. Ananid<sup>21)</sup>의 LaNi<sub>5</sub>계와 P. Peshev<sup>22)</sup>의 Mg-TiO<sub>2</sub> mixture에 관한 것이 있다. LaNi<sub>5</sub>계는 기계적 합금화후에 비정질화되었고, 이러한 비정질 합금의 수소 흡수량은 열처리하여 정질화시킨 합금보다 훨씬 낮았고 따라서 전극 용량도 작게 나타났다. 이는 위에 언급한 Yang Li의 결과와 일치한다. 기계적 합금화한 Mg-TiO<sub>2</sub> mixture는 기존의 방법에 의해 제조된 것보다 훨씬 큰 수소 저장용량을 보였다. 이것은 기계적 합금화에 의해 첨가 원소의 고른 분산, 많은 결합, 합금화된 mixtures의 밀착효과, 그리고 산화되지 않은 Mg의 표면과 TiO<sub>2</sub>의 환원에 기인한 것으로 보고하였다.

본 연구에서 기계적 합금화한 비정질 TiFe계 합금은 수소의 solubility가 커서 ingot process의 정질 합금보다 더 큰 수소 저장 용량을 보였으며 이는 기존의 Cu-Ti계와 유사하고 Zr-Ni계나 LaNi<sub>5</sub>와는 상이한 결과이다. 전기화학적 측면에서 보면 기계적 합금화한 비정질 TiFe계 합금의 수소 해리압이 낮음에도 불구하고 전극 용량이 정질 합금보다 큰 것은 RENi<sub>2</sub> 비정질 합금과는 상반된 결과이며 이는 TiFe계가 RENi<sub>2</sub>나 LaNi<sub>5</sub>계와는 달리 비정질의 수소확산속도가 정질보다 훨씬 빠르기 때문인 것으로 생각된다. 또한, 기계적 합금화 과정에 의한 편석없는 아주 미세한 입자와 원소들의 고른 분산, 그리고 원자끼리의 상호 확산 반응에 의한 산화되지 않은 깨끗한 분말, 심한 가공으로 생긴 많은 결정 결함등에 의해서도 용량이 증가된 것으로 생각된다.

제3원소(Ni, Al, V)를 첨가함에 따라 용량은 150~200%정도 증가하였다. 제 3원소는 더 빠른 수소의 확산 경로를 제공함과 아울러 전극 본체의 산화를 억제하는 역할을 한다.<sup>7, 13)</sup> 이 중 TiFe<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>Cr<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.1</sub>이 그림 5에서

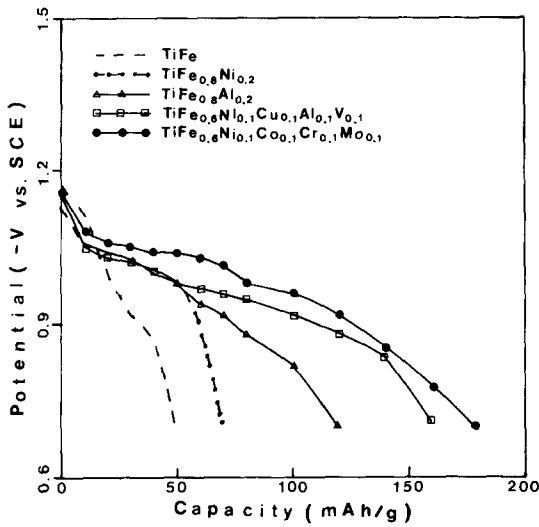


Fig. 5 Discharge potentials MA electrodes at 20°C

보는 바와 같이 180mAh/g으로 가장 높은 방전용량을 보였다. 이는 Yayama<sup>23)</sup> 등에 의한 TiMn계(170mAh/g)와 유사한 값이다. Fe량이 감소함에 따라 방전 용량이 향상되는 것은 금속-수소간의 결합력이 약해져서<sup>24)</sup> 금속(TiFe<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>Cr<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.1</sub>) 내부에서의 수소 확산이 용이하기 때문으로 생각된다.

Co는 전극의 부피 팽창을 억제하고 cycle life를 길게 하며<sup>7)</sup>, Cr은 전극의 산화억제 역할을 하며 용량을 증가시키고,<sup>13)</sup> Mo은 방전용량 특성을 향상시키는 것으로 보고되어 있다.<sup>5)</sup> 상기 원소 등을 첨가함에 따라 전극 표면에서 전기촉매 작용의 개선으로 과전압을 감소시켜 수소의 흡수, 방출을 쉽게 해 이론적 용량(516.67mAh/g)과 실제 용량의 차이를 감소시켰다. 이러한 과전압 현상은 수소 저장합금 전극에 수소가 흡수될 때 합금 분말의 표면에 생성되어 있는 barrier층이 전극의 수소화반응을 방해하기 때문이다. 제 3원소가 첨가됨에 따라 이러한 현상은 감소하고 방전 곡선도 그림 4와 같이 평탄해졌다. 따라서 전극의 전기화학적 성질이 개선되었고 방전용량이 증가한 것으로 사료된다.

충, 방전 사이클 특성

그림 6은 10mA로 Galvanostatic 충, 방전을 행할 때 방전 용량의 변화를 나타낸 것이다. 활성화 후 첫 사이클 시 방전 용량이 가

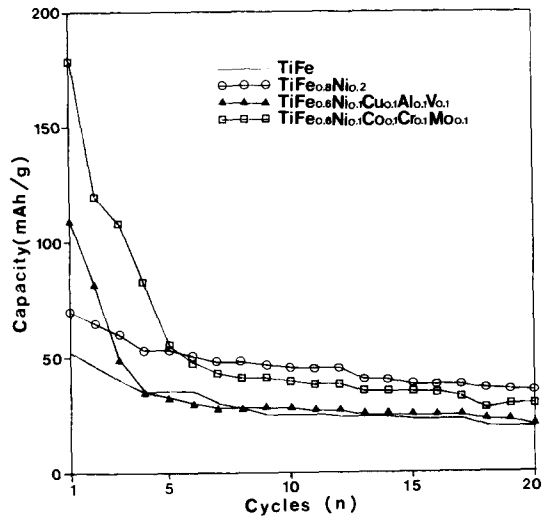


Fig. 6 Capacity decay of M.A. electrodes.

장 높았으며, 2~3사이클 후에 최대 방전용량을 보이는 종전의 실험과는 다른 사이클 특성을 보였다. 70°C KOH용액에 24시간 처리로 산화막이 제거되어 활성화가 충분히 되었음을 의미한다. TiFe보다는 Ni을 첨가한 전극이, 그리고 이 전극보다는 TiFe<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>Cr<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.1</sub> 전극이 가장 향상된 cycle life를 보였다. 이는 Ni, Co, Cr, Mo을 첨가함에 따라 상호 복합적인 영향, 즉 산화 억제, 전도도 향상(Ni) 및 분극감소(Co, Cr)등에<sup>25)</sup> 기인하는 것으로 생각된다. 그러나 사이클을 행함에 따라 방전용량은 급격히 감소하였다. 최대 방전 용량의 1/2이 되는 사이클로 정의되는 사이클 라이프는 최대방전 용량을 보인 TiFe<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>Cr<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.1</sub> 전극이 4사이클, 기타 다른 전극은 3사이클이었다. 일반적으로 TiFe계를 비롯한 수소 저장합금 전극의 사이클 충, 방전시에 방전용량이 감소하는 것은, 수소화 반응 시에 미분화된 합금 분말이 전극 표면으로 탈락되는 것과 합금분말의 산화때문인 것으로 알려져 있다.<sup>26)</sup> 그러나, 본 연구에서는 합금이 비정질이므로 수소를 solid solution 상태로 흡수하므로 부피 팽창율이 작아 합금분말의 미분화에 기인한 전극 용량 감소는 없었을 것으로 생각되며 따라서 용량감소는 KOH용액에서 부동태 피막의 형성이 급격한 TiFe계의 산화 특성에 기인한 것 같다.

또 Hideki<sup>24)</sup>는 용량감소의 원인을 사이클에



다른 금속 수소화물의 residual, trapped hydride가 증가하여 deactivated site가 증가하는데 있다고 주장하였다. 즉, 사이클 전에는 수소 방출시 활성화에너지( $E_a$ )가 8.9kcal/mol 인데 비해 cycle후에는 12.0kcal/mol로 활성화가 더 어렵다고 하였다. Trapped hydrogen을 제거하기 위해  $10^{-4}$  Torr의 진공에서 300°C로 열처리하여 실험한 결과 전극 용량이 회복되지 않은 것으로 보아 deactivated site에 의한 전극 용량 감소는 없었을 것으로 생각된다.

#### 조직 관찰

주사 전자 현미경을 통해 사이클 진행에 따른 용량 저하 과정을 관찰하였다. 사진 3에서 보는바와 같이 가압 성형 직후 산화된 분말표면(사진 3(a))을 70°C KOH용액에서 활성화처리하여 산화막이 제거된 깨끗한 표면(사진 3(b))을 얻을 수 있었다. 이것을 충전하면 활성화된 표면을 통해 수소가 쉽게 흡수되고, 흡수량이 증가함에 따라 부피가 증가하여 crack이 발생하고, 이러한 crack의 결과로 산화되지 않은 표면적이 더욱 증가하여 첫 사이클에서 최대용량을 나타낸 것 같다.

사진 4는  $TiFe_{0.6}Ni_{0.4}Co_{0.1}Cr_{0.1}Mo_{0.1}$  전극의 20사이클 후 표면상태와 crack과 중심부분의 EDS 결과를 보여주고 있다. 중심부분과 crack 부분의 성분을 비교해 보면 crack 부분에서 더욱 많은 양의 Ti, Ni가 검출되었다. 이와같이 Ti, Ni가 상대적으로 많은 부분에서 crack이 발생하는 것은 Ni의 증가로 표면촉매 작용이 촉진되어 수소의 흡수가 용이해졌고, 다량의 잉여 Ti가  $TiFeH_x$ 보다 큰 부피팽창을 가진  $TiH_2$ 를 형성했기 때문으로 생각된다.

일반적으로 충, 방전 사이클 초기의 활성화 단계에서는 수소화 반응에 의해 조그만한 균열이 표면에 발생하고, cycle을 진행함에 따라 균열이 전파, 성장하고 crack 수가 훨씬 증가함에 따라 수소 흡수, 방출 속도가 커지는데, 이는 전해질에 노출되는 전극의 노출 표면적이 증가하여 수소화 반응 속도가 증가하기 때문이다. 또한 이 particle size의 감소는 diffusion path의 길이를 감소시키므로 수소화 반응속도가 증가할 수 있다. 그러나 본 실험에서는 사진 3에서 보여주는 것처럼 활성화 단계의 사이클 초기에 particle size는 줄었지만 방전 용량이 오히려 감소함을 그림 6에 보여

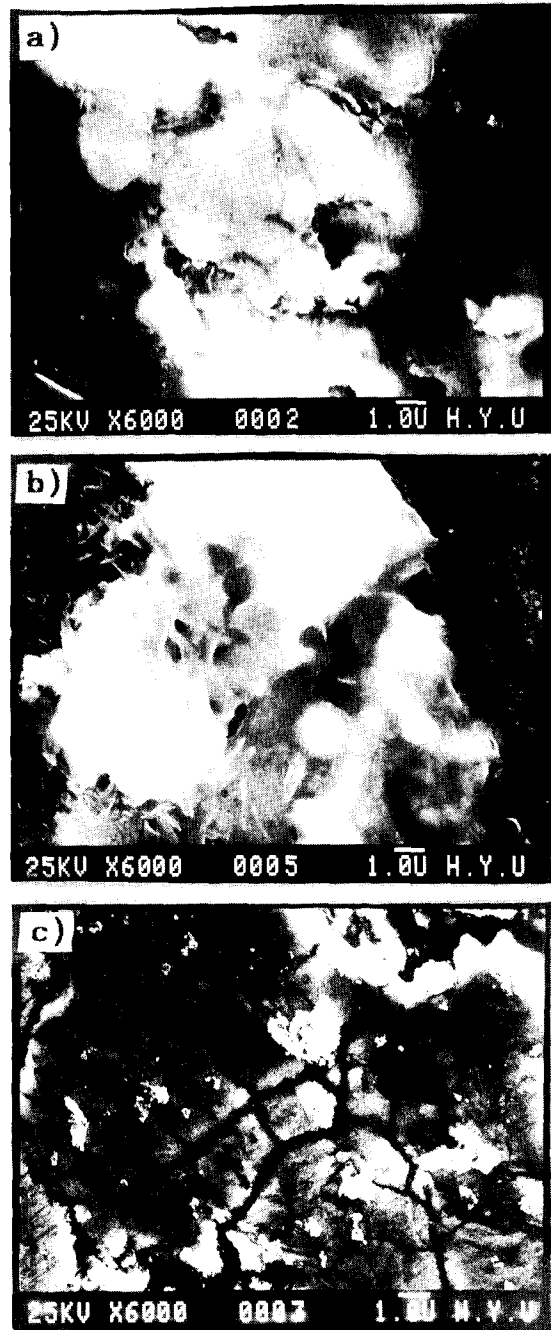
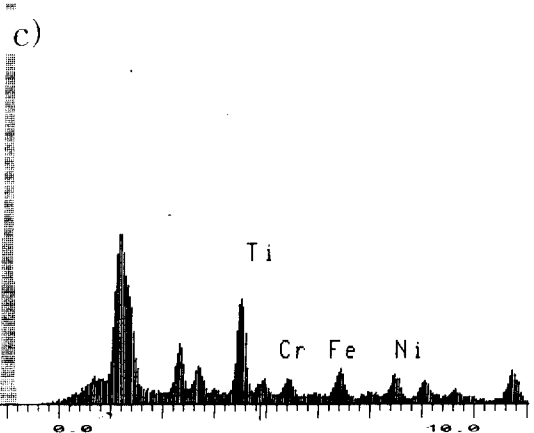
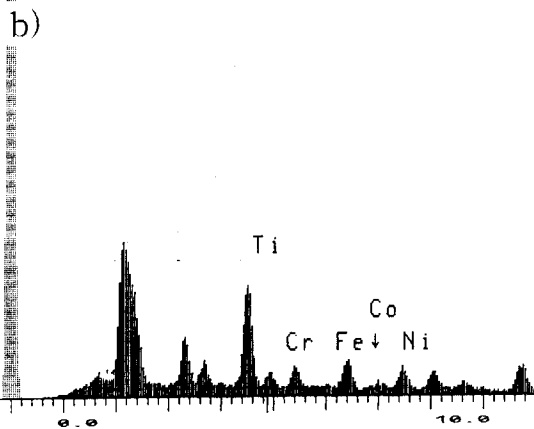
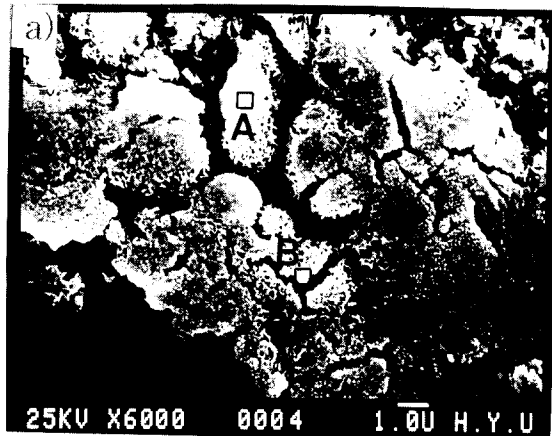


Photo. 3 SEM micrographs of  $TiFe_{0.6}Ni_{0.4}(Cu_{0.1}Al_{0.1}V_{0.1})$  electrode after a) cold pressing b) activation c) 4cycles

주고 있다. 사진 3(c)에서 알 수 있듯이 초기에 발생한 큰 crack만이 나타나고 그후 파생된 작은 crack들은 거의 볼 수 없었다. 이것



Poto. 4 SEM micrographs of MA  $TiFe_{0.6}Ni_{0.1}Co_{0.1}Cr_{0.1}Mo_{0.1}$  electrode; a) surface after 20cycles; EDS analysis of b) area A and c) area B

은 분말이 초기 사이클에서 crack이 발생할 수 있는 최저 크기에 도달했거나, 사이클 진행중 특히 방전 중에 TiFe계의 KOH용액에서

부동태 피막의 형성이 급격해서 활성화 처리에 기인한 깨끗한 표면과 crack에 의해 생긴 표면이 모두 부동태화 되어 흡, 방출되는 수소의 양이 급격히 감소되므로 부피 변화가 작아 더이상 crack이 발생하지 않기 때문인 것 같다. 결과적으로 충방전 사이클의 활성화 단계부터 crack 형성이 급격하게 감소하고, 전극표면이 부동태화되어 방전용량이 오히려 감소하는 것으로 생각된다.

활성화 단계가 지난 후에는 사이클이 진행됨에 따라 전극은 더욱 미분화되고 전극의 pulverization현상까지 초래되어 전극용량이 감소한다. hydride가 형성될 때 아주 심한 균열이 형성되고 이 균열은 충, 방전 사이클 수가 증가할수록 더욱 심해진다. 충, 방전을 계속 행함에 따라 균열이 생겨 안정한 전극 영역(수소 저장 영역)은 줄어들고 이는 전극의 용량 감소로 이어짐을 의미한다.<sup>1)</sup> Cohen<sup>9)</sup> 등은 사이클을 행함에 따라  $TiH_2$ 라는 제 2상을 형성, 수소를 흡착, 분해하는 chemisorbed site area가 감소하여 수소 저장용량이 감소한다고 제안하였고, Suzuki<sup>27)</sup>는 비정질 상태의 금속 수소화물이 수소 흡수-방출 사이클에 의해 표면에서 상분리가 일어난다고 하였다. 그러나 본 실험에서는 그림 1과 2의 d)에서처럼 XRD 로써 사이클 후에도 제 2상은 발견되지 않았고, 사진 4의  $TiFe_{0.6}Ni_{0.1}Co_{0.1}Cr_{0.1}Mo_{0.1}$  전극에 대한 EMPA 결과에서도 전극 내부에서 전극 표면으로 원소들이 이동한 흔적이나 특정원소가 국부적으로 적게 존재하여 상분리를 발생 시킨 현상은 관측하지 못했다.

사이클에 따른 방전 용량의 감소는 사이클에 따른 전극의 산화와 비정질상태에서 존재 하였던 결정결합이 수소의 trap site로 작용한 것으로 생각된다. XRD pattern에서 산화물이 존재하지 않은 것은 원래 전극이 비정질이고 따라서 형성된 산화물도 결정성이 극히 적은 형태의 물질이기 때문에 XRD상에 출현하지 않은 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

1. TiFe계 합금을 기계적합금법에 의해 비정질 상태 및 450°C에서 2시간 열처리로 정질 상태의 CsCl형태 금속간화합물로 제조할 수 있었다.

2. 기계적합금법에 의해 제조된 비정질상태의 전극 용량은 기존의 ingot 방법으로 제조된 정질상태의 것보다 훨씬 높았다.

MA TiFe=53mAh/g : ingot TiFe=12mAh/g  
 MA TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>=70mAh/g : ingot TiFe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub>  
 =30mAh/g

3. TiFe에 합금원소를 첨가함에 따라 용량은 증가하였으며, 이중 비정질상태의 TiFe<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>Cr<sub>0.1</sub>Mo<sub>0.1</sub>이 180mAh/g로 가장 높은 용량을 나타내었다.

4. 비정질상태에서 정질상태로 변태시에는 전극 용량이 감소하여 ingot로 제조된 것과 유사하였다.

5. 비정질상태의 전극은 첫 싸이클부터 최대 용량을 보였지만 충·방전 싸이클에 의해 용량이 급격히 감소하였다.

### 후 기

본 연구는 1993년도 교육부 신소재분야 학술 연구 조성비의 지원에 의해 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. J.J.G.Willems : Philips Tech. Rev., No.1/2 (1986)
2. H.Ishikawa, K.Oguro, A.Kato, H.Suzuki and E.Ishii : J.Less-Common Metals, 120 (1986)123
3. C.Iwakura, T.Asaka & T.Sakai : Chem. Soc.Japan, 8(1988)1481
4. H.Miyamura, T.Sakai, K.Oguro, A.Kato & H.Ishikawa : J.Less-Common Metals, 146 (1989)197
5. J.S.Benjamin & T.E.Volin : Metall. Trans., 5(1974)1929
6. J.H.Harris, W.A.Curtin and L.Schultz : J. Mater.Res., 3(1988)5
7. M.Boulghallat & N.Gerard : J.Less-Common Met., 172(1991)105
8. M.Tadokoro, K.Moriwaki et al. Functional

Materials Research Center, Sanyo Electric Co., Ltd. 1-18-13, Hashiridani, Hirakatashi Osaka 573, Japan

9. R.L.Cohen, K.W.West & J.H.Wernick : J. Less-Common Met., 70(1980)229
10. R.B.Schwarz & W.L. Johnson : J.Less-Common Met., 140(1988)1
11. R.B. Schwarz : Mat. Sci, Eng. 97(1988)71
12. E.Hellstern & L.Schultz : Appl. Phys.Lett. 48(1986)2
13. Hong Cunmao, Han Degang & Lin Qiozhn : J.Less-Common Met., 172(1991)1044
14. J.J.G.Willems & K.H.J. Buschow : J.Less-Common Met., 129(1987)13
15. K. Suzuki : J.Less-Common Met., 89 (1983)183
16. G.G. Libowitz & A.J. Mealand : J.Less-Common Met., 101(1984)131
17. Yang Li & M.A. Habib : J. Alloys and Com., 209(1994)7
18. Hiroshi Miyamura & Hiroshi Ishikawa : J. Less-Common Met., 172(1991)1205
19. H.Miyamura H. Ishikawa : J. Alloys and Com., 192(1993)188
20. K. Nakamura : Scripta Met., 18(1984)793
21. Anaba A.Anami & A.John Appleby : Extended Abstracts 93-1(1993)82
22. P.Pesheve & D.Chakarov : Mat.Res.Bull., 24(1989)207
23. Tae-Whan Cho & Chan-Kyo Park : J.of the Korean Hydrogen Energy Society vol.2 No.1(1990)
24. Hideki Yayama & Karuyoshi Hirakawa : Jap. J. Appl. Phys., 22(1983)L621
25. D.H.L.Notten & P. Hokkeling : J. Electrochem.Soc., 138(1991)#7
26. A.H.Boonstra et al : J.Less-Common Met., 155(1989)119
27. K.Suzuki : J.Less-Common Met., 89(1983)183.