

Ti-Cr-V 합금의 수소저장 특성

조성욱, 한창석, 박충년

전남대학교 금속공학과
광주광역시 북구 용봉동 300, 500-757

The Hydrogen Storage Characteristics of Ti-Cr-V Alloys

Sung-Wook Cho, Chang-Suck Han, Choong-Nyeon Park

Dept. of Metallurgical Eng., Chonnam National University
300 Yongbong-Dong, Puk-Ku, Kwangju 500-757, Korea

Abstract

Ti-Cr-V의 3원계 합금에 대하여 결정구조, 격자상수 및 30°C에서의 수소저장 특성을 조사하였다. 실험영역에서 Ti-Cr-V의 3원계 합금은 거의 모두 bcc구조를 갖는 단일상으로 구성되어 있고, 수소저장용량 및 유효수소저장용량은 합금 조성의 Ti/Cr비에 크게 의존하였으며, Ti/Cr비 약 0.75에서 그 최대치를 보였다. 합금들의 격자상수는 Ti/Cr비가 증가함에 따라 직선적으로 증가하였다. Ti/Cr비와 격자상수, 수소저장용량 및 유효수소저장용량의 관계를 각 원소의 수소와의 친화력 및 순금속에서의 격자상수의 차이로써 설명하였다.

The crystal structures, the lattice parameters and the characteristics of hydrogen storage at 303K has been investigated in the ternary alloys of Ti-Cr-V system. All of these alloys, in the range of this study, have shown a bcc structure. The hydrogen storage capacities and the effective hydrogen storage capacities of the alloys were strongly dependant on the composition ratio of Ti/Cr, showing their

maximum values at the Ti/Cr ratio of about 0.75. It was also found that the lattice parameters of the alloys increased linearly with an increase of the Ti/Cr ratio. The differences in affinities to hydrogen and lattice parameters of pure metal states of the three elements have been adopted in order to explain the Ti/Cr ratio dependence of the lattice parameter and hydrogen storage capacity of the alloys.

1. 서론

최근 에너지 자원의 고갈과 지구환경의 오염문제가 심각해짐에 따라 가장 촉망받는 청정에너지인 수소에너지의 저장재료로서 수소저장합금에 대한 연구가 선진 각국을 중심으로 활발히 전개되고 있다. 또한 Ni-Cd 2차전지의 Cd전극을 수소저장합금으로 대체함으로써 에너지밀도를 1.5-2 배 정도 향상시키고 Cd에 의한 환경오염을 줄일 수 있어 이에 대한 연구 역시 매우 활발히 진행되고 있다. 그 결과 현재 희토류계 AB₅형의 수소저장합금을 이용한 소형 Ni-MH 전지가 상용화되어 있다. 그러나, AB₅형 수소저장합금은 수소저장용량이 1.0~1.3 wt%로 전기자동차용 전지를 비롯한 다양한 수소저장 용도에 적용하기에는 수소저장용량이 미흡하고 경제성에도 문제가 있다. 따라서, 보다 저렴하고 고용량의 새로운 수소저장합금의 개발이 절실히 필요한 상황이다. AB₅형 이외에 AB형으로 대표되는 TiFe^{1),2)}, TiCo³⁾계 합금은 수소저장용량이 1.2~1.8 wt%로서 비교적 우수하며, 합금 가격도 저렴하나 초기활성화가 어렵고 히스테리시스가 크며 반응속도가 느리다는 등의 단점이 있다. 또한 AB₂형으로 대표되는 ZrMn₂⁴⁾, ZrV₂^{4),5)}, TiMn₂⁶⁾계의 합금도 수소저장용량이 1.5~2.0 wt%로서 비교적 우수하고 조성에 유연성을 갖고 있지만 초기활성화가 어렵고 대전류 및 저온하에서 방전용량이 저하하는 등의 단점을 갖고 있다. Mg-Ni계^{7),8)} 합금은 3.6~7.6 wt%로서 최대의 수소저장

용량을 갖고 합금 자체도 경량으로서 대단한 장점을 갖고 있지만, 반응온도가 300℃ 이상의 고온을 필요로 하고 Mg의 증기압이 높아서 합성에 어려움이 있으며, 전지에 응용할 경우 전해액 중에서의 침식 등이 간단히 해결하기 어려운 문제점으로 남아 있다.

상기한 수소저장합금들이 모두 금속간화합물 형태 인데 반해 고용체 형태의 합금인 면서도 우수한 수소저장특성을 보이는 것이 있다. 이의 대표적인 예로 bcc고용체 합금을 들 수 있다.⁹⁾ 이 bcc고용체 합금은 평탄성과 반응속도 특성이 나쁘고 기계적 분쇄가 어렵지만¹⁰⁾ 수소저장용량이 크고 저가이며, 특히 금속간화합물에 비해 단일상을 유지하는 합금조성폭이 매우 넓다는 장점이 있다. 단일상에 대한 합금조성폭이 넓다는 것은 합금설계시 조성변화에 대한 허용범위가 넓다는 것으로 합금개발의 다양성을 높여 준다.

따라서 본 연구에서는 수소저장용량이 크고 실용화 가능성이 높은 bcc고용체 합금의 개발을 목적으로 다양한 조성의 합금을 제조하고 이들의 수소저장특성을 조사하였다.

2. 실험방법

실험은 bcc합금을 목표로 발열형 금속인 Ti, V과 흡열형 금속인 Cr으로 이루어진 Ti-Cr-V의 3원계 합금에서 출발하였다. Ti-Cr-V합금에 대해서는 일부 연구보고^{11),12)}가 있으나, 매우 제한된 조성범위에서 검토되었고 합금의 이용온도 범위도 85~

180°C로 비교적 고온이라는 문제점이 있다¹²⁾. 따라서 본 연구에서는 보다 넓은 조성 범위에 대하여 실온에 가까운 30°C에서의 수소저장특성을 검토하였다.

Ti은 고온에서 bcc구조를 갖는 β상과 저온에서 hcp구조를 갖는 α상이 존재하지만, Cr과 V은 bcc구조의 단일상을 갖는다. 또한 Ti-V, V-Cr, Cr-Ti의 2원계 합금은 고온에서 bcc의 전율 고용체 합금을 형성한다¹³⁾. 따라서 Ti-Cr-V 합금도 bcc 구조의 전율 고용체 합금을 형성하기 쉬울 것이라고 예측되었다. 이와 같은 예측을 뒷받침하기 위하여 그림 1에 Ti-Cr-V의 1200°C에서의 상태도¹⁴⁾를 나타내었다.

료의 순도를 표 2에 나타내었다. 합금의 분쇄는 대기중에서의 기계적 분쇄를 행하였는데 Cr의 농도가 낮아질수록 인성이 증가하여 분쇄하기 어려웠다. 분쇄된 합금분말을 분급하여 300μm 이하의 분말을 시료로서 채취하였다.

Table 1. Experimental compositions of Ti- Cr-V alloys

| Elements | Purity |
|----------|-----------|
| Ti | 99.6%min. |
| Cr | 99.2% |
| Zr | 99.5% |
| Fe | 99.2%min |

본 실험에 사용한 합금조성은 표 1에 나타난 것과 같이 Cr의 농도를 대략 20 at%~50 at%로 한정하였다. Cr은 수소화 반응시 흡열형 금속으로서 농도가 50 at%를 넘으면 합금의 수소저장용량의 감소가 너무 클 것으로 예상되었고, 또한 20 at% 미만에서는 저장수소의 방출이 어려울 것으로 생각되었기 때문이다.

본 연구에 사용된 합금은 각 성분금속 원소를 정량씩 칭량한 후 진공아크용해로를 이용하여 20~30g의 버튼타입으로 제작하였고, 합금원소의 편석을 방지하기 위하여 합금잉고트를 뒤집어가면서 4-5회 재용해하였다. 합금의 제작에 사용된 각 성분금속 원재

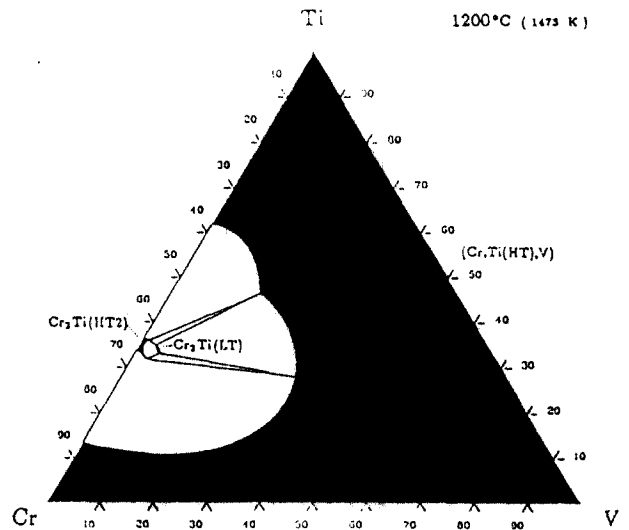


Fig. 1 Isothermal Section of Ti-Cr-V system at 1473K

Table. 2 Purities of the raw materials

| Sample No. | Composition | Ti/Cr |
|------------|---|-------|
| A-1 | Ti _{0.31} Cr _{0.49} V _{0.20} | 0.633 |
| A-2 | Ti _{0.21} Cr _{0.49} V _{0.30} | 0.43 |
| A-3 | Ti _{0.11} Cr _{0.49} V _{0.40} | 0.22 |
| A-4 | Ti _{0.52} Cr _{0.38} V _{0.10} | 1.37 |
| A-5 | Ti _{0.52} Cr _{0.29} V _{0.19} | 1.79 |
| A-6 | Ti _{0.42} Cr _{0.39} V _{0.19} | 1.08 |
| A-7 | Ti _{0.42} Cr _{0.29} V _{0.19} | 1.45 |
| A-8 | Ti _{0.31} Cr _{0.39} V _{0.30} | 0.79 |
| A-9 | Ti _{0.32} Cr _{0.29} V _{0.39} | 1.10 |
| A-10 | Ti _{0.21} Cr _{0.29} V _{0.50} | 0.54 |
| A-11 | Ti _{0.21} Cr _{0.40} V _{0.50} | 0.72 |
| A-12 | Ti _{0.10} Cr _{0.40} V _{0.50} | 0.25 |
| A-13 | Ti _{0.10} Cr _{0.30} V _{0.60} | 0.33 |

활성화처리는 합금분말 약 1 g을 반응용기에 넣고 진공으로 유지하면서 약 15분간 알콜램프로 가열한 후 진공밸브를 닫고 약 50 기압의 수소가스를 반응기 내에 순간적으로 유입하면서 급냉하였다. 이와 같은 처리를 수회 반복 실시하여 각 회마다 흡수된 수소량을 측정하여 이 값이 거의 일정해 질 때 활성화가 충분히 진행된 것으로 간주하였다. 활성화처리를 종료한 후 약 20분간 알콜램프로 충분히 가열하면서 진공을 유지함으로써 합금의 탈수소화를 실시하였다.

수소저장용량의 측정을 위해 Sievert장치를 이용하여 압력-조성(P-C)등온곡선을 측정하였다. 이 때 온도는 30 °C로 일정하게 유지하였으며 수소압력은 50기압 이하였다.

제조한 각 합금들의 분말에 대해 XRD(Cu K α) 분석을 통하여 합금분말의 상, 결정구조 및 격자상수를 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 수소저장용량

수소압력 50 기압에서의 총 수소흡수량을 수소저장용량으로 하였을 때 각 합금의 조성에 따른 수소저장용량을 그림 2에 나타내었다.

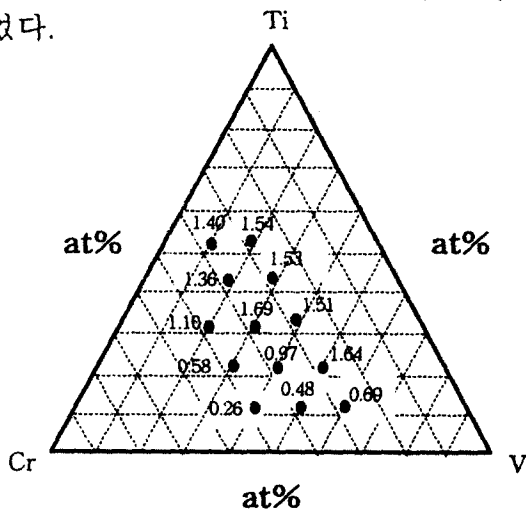
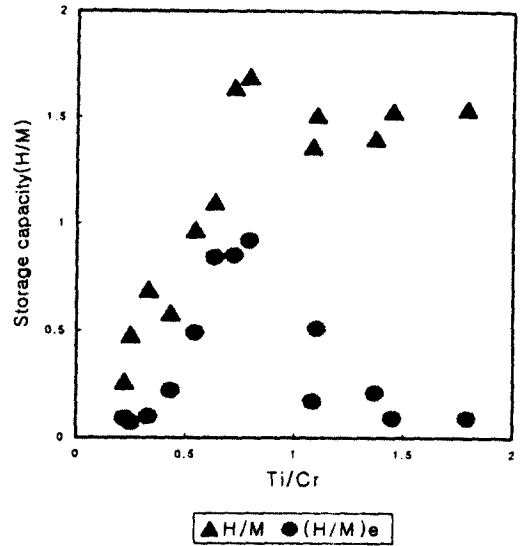


Fig. 2 Hydrogen storage capacities of the



Ti-Cr-V alloy system at 303K

Fig. 3 Relation between the hydrogen storage capacity and Ti/Cr ratio

그림에서 각 합금원소가 수소저장용량에 미치는 영향은 각 원소가 위치한 삼각형의 꼭지점과 그 대변을 잇는 직선 상에서 조성의 변화에 따른 수소저장용량의 변화를 살펴봄으로써 가능하다. 그림에서 일반적인 경향은 수소와의 친화력이 큰 Ti의 경우 Ti 농도가 증가함에 따라 수소저장용량이 증가하고, 친화력이 작은 Cr의 경우 농도가 증가함에 따라 수소저장용량이 감소하였다. 수소와의 친화력이 중간 정도인 V의 경우에는 농도변화에 따른 수소저장용량의 변화가 거의 없었다. 즉, 이들 합금의 수소저장용량은 Ti과 Cr의 농도에만 의존하였다. 그림 3에 합금들의 Ti/Cr비와 수소저장용량의 관계를 나타내었다. Ti/Cr비가 약 0.75에 이르기까지는 Ti/Cr비에 거의 비례적으로 수소저장용량이 증가하나 그 이후에는 약간 감소하기는 하나 거의 일정해짐을 알 수 있다. 이에 대한 설명은 뒤에 하겠다.

3-2. 유효수소저장용량

유효수소저장용량이란 상온에서 가역적으로 흡수·방출할 수 있는 수소저장량을 말하며 수소저장합금의 유용성의 기본이 된다. 본 연구에서는 수소압력을 50 기압에서 0.03 기압으로 감소시킬 때 합금으로부터 방출되는 수소량을 유효수소저장용량으로 정의하였다.

그림 4는 각 합금의 조성과 유효수소저장용량의 관계를 나타낸 것이다. 그림 4에서 삼각형의 각 꼭지점과 대변의 한 점을 잇는 직선상에서 조성의 변화에 따른 유효수소저장용량의 변화를 살펴보면 Ti과 Cr의 경우 일관성이 거의 없는 변화를 보이는 반면, V의 경우에는 V의 농도가 변하여도 유효수소저장용량이 거의 일정함을 알 수 있다. 이는 유효수소저장용량 역시 각 합금의 Ti/Cr비에만 의존한다는 것을 의미한다. 합금의 Ti/Cr비와 유효수소저장용량의 관계를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 보면 Ti/Cr비가 증가함에 따라 유효수소저장용량은 급격히 증가하다가 Ti/Cr비 약 0.75에서 최대치를 보이고 다시 급격히 감소한다. 최대 수소저장용량과 유효수소저장용량이 모두 V의 농도에는 거의 무관하고 Ti/Cr비에만 크게 의존하는 이유와 그림 3에서와 같은 양상을 보이는 원인에 대해서는 다음과 같이 설명할 수 있다. 본 연구에서 합금들의 압력-조성 등온곡선은 30 °C, 수소압력 0.03-50 기압 범위에서 얻은 것이다. 따라서 각 합금들의 평탄 영역(plateau region) 또는 전체 hysteresis loop이 위 압력 범위에 포함되느냐 그렇지 않느냐는 수소저장용량에 지대한 영향을 준다. 특히 평탄 영역에서의 sloping과 hysteresis gap이 매우 큰 Ti-Cr-V계 합금에서는 더욱 그러하다. 본 실험에 사용한 합금들은 Ti/Cr비가 증가함에 따라 평탄압력이 낮아진다. Ti/Cr비 약 0.75까지 수소저장용량과 유효수소저장용량이 증가한 것은 Ti/Cr비가 증가함에 따라 50 기압 이상이던 수소흡수 평탄압력이 50 기압 이하

로 낮아지면서 수소 흡수량이 증가하여 나타난 결과이다. Ti/Cr비 0.75 이상에서는 수소흡수 평탄영역 전체가 항상 50 기압 이하여서 수소저장용량은 Ti/Cr비에 상관없이 거의 일정하게 된다. 그러나 이 영역에서는 Ti/Cr비가 증가함에 따라 수소방출 평탄영역이 0.03 기압 이하로 낮아지면서 수소방출이 어려워져 유효수소저장용량이 감소한다. 이에 대한 근거는 그림 5의 압력-조성 등온곡선들에 잘 나타나 있다.

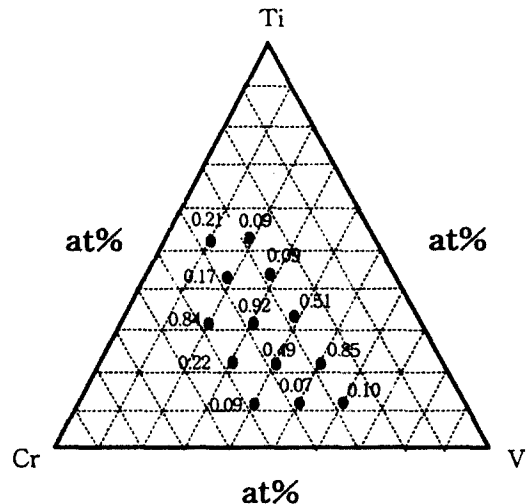


Fig. 4 Effective hydrogen storage capacities of the Ti-Cr-V alloy system at 303K

평탄압력 즉 금속수소화물의 안정성이 Ti/Cr비에 크게 의존하는 이유는 수소와의 친화력이 3 원소중 Ti이 가장 크고 Cr이 가장 작기 때문이며, 또한 뒤에 언급하겠지만 본 실험에 사용한 bcc 합금의 격자상수가 Ti/Cr비에 거의 직선적으로 변화하기 때문이다. 일반적으로 격자상수가 증가할수록 금속수소화물의 안정성은 증가한다.

3-3. XRD 분석

그림 6은 합금분말의 XRD 패턴들이다. 분석결과, 몇몇 합금은 소량의 제 2상이 존

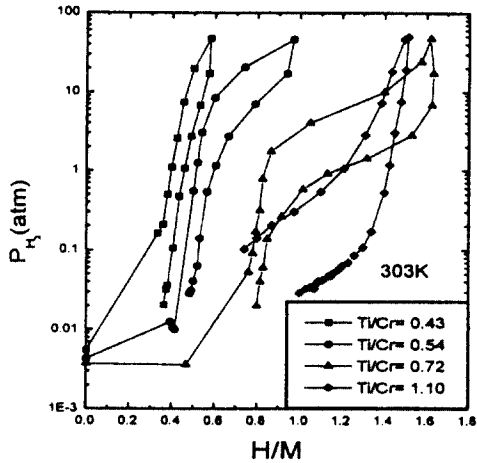


Fig. 5 P-C isotherms of several alloys depending on the Ti/Cr ratio

재하나 주상은 모두 bcc 구조의 전율고용체임을 알 수 있다. XRD 결과로부터 구한 각 합금의 격자상수를 등격자상수선과 함께 그림 7에 나타내었다. 등격자상수선은 2원계 합금이 전율고용체를 형성할 때 격자정수의 크기는 이들 성분금속의 구성비율에 직선적으로 비례한다고 가정하고 계산에 의해 구한 것이다. 그림에서 보면 격자상수는 Ti/Cr비에 크게 의존하고 V의 농도에는 거의 무관함을 알 수 있다. 이러한 현상 역시 3 원소의 격자상수의 상대적 크기에서 기인한다고 할 수 있다. 즉, 3 원소의 격자상수를 비교해 보면 Ti(3.3066 Å)이 가장 크고, V(3.0232 Å)은 중간이며, Cr(2.8847 Å)이 가장 작다. 그림 8은 격자상수와 Ti/Cr비의 관계를 나타낸 것으로 격자상수는 Ti/Cr비가 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가함을 알 수 있다. 유효수소저장용량과 격자상수의 관계로부터 최대 유효수소저장용량을 얻기 위한 조성영역을 그림 7상에 빗금친 영역으로 나타내었다. 따라서 최대의 유효수소저장용량을 얻기 위해서는 빗금친 영역으로의 조성 컨트롤이 필요함을 알 수 있다.

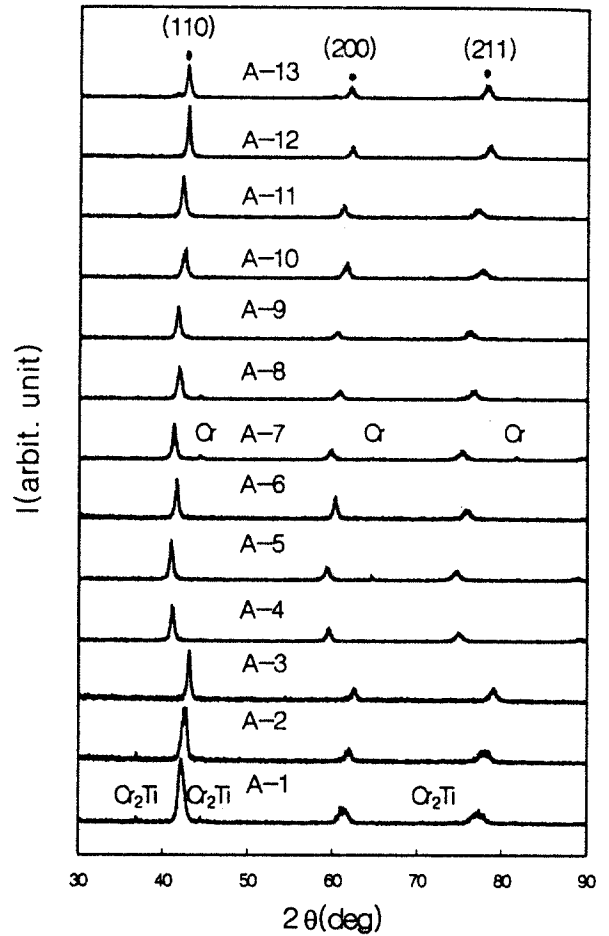


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of Ti-Cr-V alloys

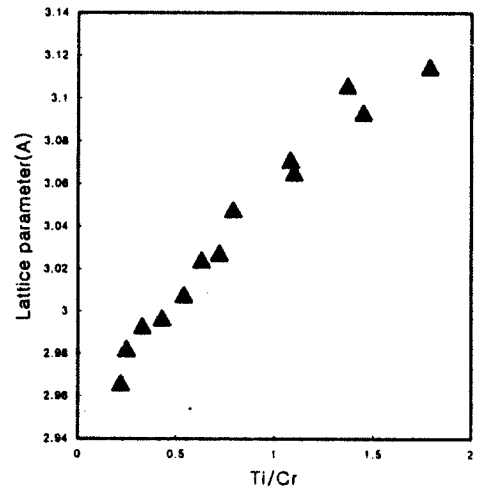


Fig. 7 Relation between the lattice parameters and the compositions of Ti-Cr-V alloys

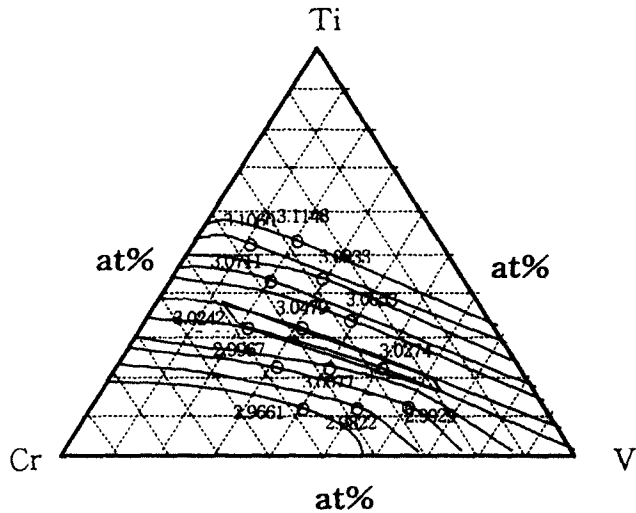


Fig. 8 Variation of the lattice parameter with Ti/Cr ratio

4. 결론

Ti-Cr-V 3원계 합금의 수소저장 특성을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 실험영역에서 합금은 거의 모두 bcc 구조의 전을고용체를 형성하였다.
- 2) 수소저장용량과 유효수소저장용량은 합금의 Ti/Cr비에 의존하며, Ti/Cr비 약 0.75에서 최대치를 보였다.
- 3) 합금의 격자상수는 Ti/Cr비가 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가하였다.
- 4) 합금의 수소저장 특성과 격자상수가 Ti/Cr비에 크게 의존하는 이유는 수소와의 친화력 및 순금속의 격자상수에 있어서 Ti가 가장 크고 Cr이 가장 작기 때문으로 풀이된다.

참고 문헌

1. J.J. Reilly, R.H. Wiswall Jr., Inorg. Chem., 13(1974), No.1, 218
2. 大角泰章, 水素吸藏合金-その物性と應

用 (1993)

3. 大角泰章, 鈴木 博, 加藤明彦, 中根正典, 三宅義造, 日化誌, (1979), 855
4. 石堂善彦, 西宮伸幸, 鈴木 耀, 電氣化學, 45(1977), 52
5. D.G. Ivey, R.I. Chittim, K.J. Chittim, D.O. Northwood, J. Material for Energy System, 3(1981), No. 3, 3
6. 蒲生孝治, 森脇良夫, 柳原伸行, 岩城 勉, National Technical Report, 29(1983), 78
7. J.J. Reilly, R.H. Wiswall Jr., Inorg. Chem., 7(1968), 2254
8. S. Ono, E. Akiba, K. Imanari, Proc. Miami Int. Symp. on Metal-Hydrogen Systems, 13-15 April, 1981, (1982), 467
9. G.G. Libowitz, A.J. Maeland, Material Science Forum, 31(1988), 177
10. 秋葉悅男, 日本金屬學會セミナー (高性能2次電池と 関連金屬材料), (1996), 1
11. G.G. Libowitz, A.J. Maeland, J.F. Lynch, BNL 37866, (1985)
12. 大角泰章, ソーダと鹽素, 34(1983), 195
13. T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak, Binary Alloy Phase Diagrams-Second Edition, ASM International (1992)
14. P. Villars, A. Prince, H. Okamoto, Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, ASM International(1995)