

니켈-수소 2차전지용 철-티타늄계 전극용 합금제조 공정에 관한 연구

이문구* · 김을수 · 정순돌 · 김기원 · 안효준

*경상대학교 재료공학과
경상대학교 금속재료공학과

A study on the fabrication process development of FeTi type alloy for Ni/MH battery

Moon-Goo Lee, Eul-Su Kim, Sun-Dol Jeong, Ki-Won Kim, Hyo-Jun Ahn

*Dept. of Materials Science and Engineering

Dept. of Metallurgical and Materials Engineering, Gyeongsang National University, Chinju 660-701

Abstract

In order to study on the effect of fabrication methods on the changes of hydrogenation properties of FeTi alloy, FeTi samples were prepared using three different methods, i.e., arc melting, mechanical alloying and combination of the two methods. The FeTi prepared by mechanical alloying represented amorphous structure. The hydrogen storage capacity of arc melted FeTi alloy is larger than any other samples. However, FeTi electrode fabricated by mechanical alloying after arc melting showed largest discharge capacity among them.

1. 서론

기존 에너지자원의 고갈과 환경오염 문제로 인하여 무공해 대체 에너지가 필요하게 되어, 무공해 에너지인 수소 에너지 자원에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁾. 수소 에너지는 열효율이 크고, 공해가 없으며, 물을 전기분해하여 얻을 수 있어 자원이 무한한 경제성이 큰 에너지로 알려져 왔다²⁾. 그러나 수소에너지는 저장이 용이하지 않기 때문에 실용화에 어려움이 있다. 수소저장방법에는 고압기체, 흡착법등이 있으나 수소저장합금을 이용하는 방법이 가장 효율적이고 안전하다고 보고되고 있다³⁾. 활발히 연구되고 있는 수소저장합금은 FeTi, Mg₂Ni, LaNi₅, 및 ZrV₂와 같은 Laves phase등이 있으며, 니켈-수소전지, 수소저장용기, 수소의 동소체분리 및 수소정제장치, 열 펌프등에 이용될 수 있다고 알려져 있다. 특히 수소저장합금 FeTi는 제조비용이 저렴하고, 반응속도가 비교적 빠르다는 장점을 지니고 있으나, 초기 수소흡수시 활성화처리가 요구되며, 전극특성이 나쁘다는 단점을 지니고 있다.

최근에는 아크용해나 진공유도용해, 또는 불 밀링등 기계적 합금화법을 이용하여 특성이 우수한 수소저장합금을 개발하고 있다. 특히 Aoki등⁵⁾은 FeTi합금을 아르곤 분위기에서 1800~2000초 정도 불 밀링을 하였을 경우, 활성화 과정이 필요치 않고 상온에서 수소화 반응이 용이하고, 대기중에서 200초 이상 노출시켰을 때는 활성화 과정이 필요한 것으로 보고 하였다. Zaluski등⁶⁾은 Fe,

Ti분말에 1wt%Pd를 첨가하여 고 에너지 불 밀링을 하였을 때 활성화 과정 없이 상온에서 수소화반응이 용이하다고 보고하였으며, 또한 450℃ 수소분위기에서 수 시간 열처리를 수행하였을 경우 불 밀링에 의해 형성된 스트레인 및 결함이 제거되는 것으로 보고하였다. 또한 이경섭등⁷⁾은 FeTi를 48시간 불 밀링하였을 때 합금이 비정질 상태로 되었으며, 이 합금을 이용한 전극의 방전용량이 50mAh/g이었다고 보고하였다. 그렇지만 지금까지의 FeTi계 수소저장합금의 연구는 아크용해, 진공유도용해, 기계적 합금화법으로 제조된 시료에 대해 각각의 제조방법에 따른 연구만 보고되었을 뿐, 아크용해나 기계적 합금화법으로 제조된 FeTi합금에 대한 수소화 반응 특성 비교분석에 관한 연구는 극히 미비하다.

본 연구에서는 기계적합금화, 아크용해, 아크용해한 후 기계적 합금화법으로 FeTi합금을 제조한 후, 활성화처리 전·후 수소화반응 특성을 조사하고, XRD(X-ray diffraction diffractormeter), SEM(scanning electron microscope), DSC(differential scanning calorimetry) 분석을 통해 결정구조, 분말형상 및 수소방출특성을 연구하였다. 또한 전극을 제조한 후 전극의 충·방전 특성을 조사하여, FeTi합금의 제조방법에 따른 전기화학적 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험방법

FeTi합금은 아크용해, Attritor를 이용한 기계적합금화, 아크용해한 후 기계적합금화하는 3가지 다른 방법으로 제조하였다.

아크용해한 시료(Arc)는 Fe, Ti 순금속을 1:1의 원자비로 정량한 후 DC플라스마 토치를 이용한 아르곤 열플라스마를 이용하여 용해하였으며, 균질한 합금을 형성하기 위해 5회 이상 용해-응고과정을 반복 수행하여 시료를 제조하였다. 기계적합금화 시료(20hrMA)를 제조하기 위하여 Fe, Ti 혼합분말을 350rpm의 Attritor를 이용하여 20시간 밀링하였다. 불과 용기는 스테인레스강을 사용하였으며, 불과 분말의 중량비는 50:1이었다. 이때 용기의 온도상승에 의한 분말의 과잉압접을 방지하기 위하여 용기 주위로 냉각수가 흐르게 하였다. 또한 분말의 산화방지를 위해 Ar분위기에서 기계적 합금화를 실시하였다. 아크용해법으로 제조한 시료를 -200mesh로 분쇄한 후, 3시간 동안 Attritor를 이용하여 기계적합금화하여 시료를 제조하였다(Arc-3hrMA). 세가지 방법으로 제조한 FeTi합금은 400℃, 진공분위기에서 1시간 동안 열처리를 하였다. 시료 1g을 개량형 시버트 장치에 장착한 후, 20기압의 수소를 가하였을 때의 압력감소로부터 수소흡수곡선을 조사하였다.

전기화학적 특성조사를 위하여 5ton/cm²의 성형압으로 동전모양의 FeTi합금전극을 제조한 후 반전지 실험을 6M KOH 용액을 전해질로 사용하여 상온에서 실시하였다. 전극전위 측정을 위한 비교전극은 Hg/HgO, 대극으로는 백금전극을 사용하였고 중지전압을 0.6V로 하였다. 초기 활성화처리를 위하여 10mA/g로 6회 충·방전 후 충전전압을 100mA/g 방전전압을 10mA/g로 충·방전 실험을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

아크용해 및 기계적합금화법으로 제조한 FeTi합금의 X선 회절실험 결과를 그림1에 나타내었다. 아크용해한 시료는 FeTi 피크가 뾰족하게 나타났으며, 아크용해한 FeTi합금을 -200mesh로 분쇄 후 3시간 기계적합금화한 시료는 FeTi 피크의 넓이가 넓어지는 현상이 나타났다. 즉 3시간의 기계적합금화에 의하여 FeTi합금의 입자크기가 감소되었거나 스트레인이 많이 내재하는 것으로 생각된다. Fe, Ti 분말을 20시간 기계적합금화한 시료는 FeTi 피크가 존재하지 않았으며, 이는 비정질화 혹은 나노 구조의 FeTi합금 형성에 기인한 것으로 사료된다.

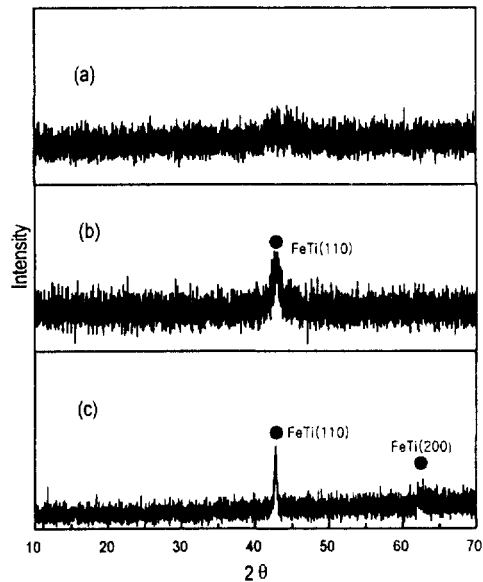


Fig. 1. The XRD patterns of FeTi alloys prepared for different condition. (a)20hrMA (b)Arc-3hrMA (c)Arc.

그림2는 FeTi합금의 SEM 사진을 나타내고 있다. 아크용해한 시료는 여러 크기를 가진 분말로 구성되어 있으며, 아크용해 후 3시간 기계적합금화 시료는 입자크기가 감소하였다. 또한 20시간 기계적합금화 시료는 구형의 형태를 나타내었다.

세 종류의 FeTi합금은 상온에서 수소를 흡수하지 않았으나, 활성화처리후 수소를 흡수하였으며, 그 결과를 그림3에 나타내었다.

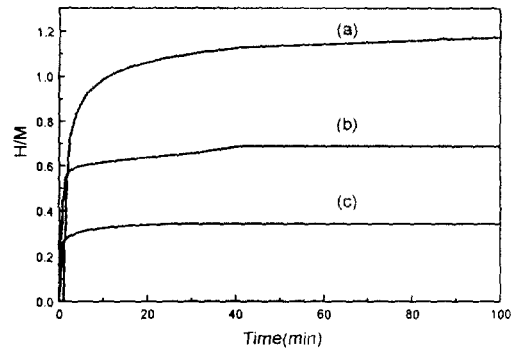


Fig. 3. The hydrogen absorption curves of FeTi alloys at 40°C (a)Arc (b)Arc-3hrMA (c)20hrMA.

수소흡수량은 아크용해(1.172H/M), 아크용해 후 3시간 기계적 합금화(0.686H/M), 20시간 기계적 합금화(0.32H/M)한 시료 순으로 증가하였으며, 이는 그림 1의 X-선 회절 결과와 비교해보면 결정질 FeTi합금이 비정질 형태의 FeTi합금에 비해 수소흡수량이 많음을 알 수 있다.

그림 4는 수소화반응 후의 결정구조 변화를 조사하기 위한 X-선 회절분석 결과이다. 20시간 기계적 합금화 한 시료는 수소를 흡수한 후에도 결정구조의 변화없이 비정질 상태를 유지하고 있으며, 아크용해 한 시료와 아크용해 후 3시간 기계적 합금화 한 시료에서는 FeTi상과 FeTi수소화합물상이 공존하고 있다. 즉, 수소흡수에 의해서 FeTiH₂상이 형성됨을 알 수 있다.

Fig. 2. The SEM photographs of FeTi alloys prepared for different condition. (a)Arc (b)Arc-3hrMA (c)20hrMA.

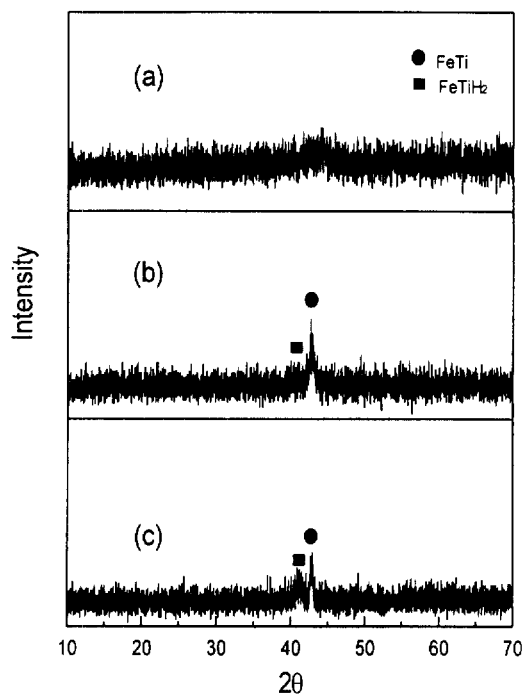


Fig. 4. The changes of XRD patterns of FeTi alloys after hydrogenation at 40°C (a)20hrMA (b)Arc-3hrMA (c)Arc.

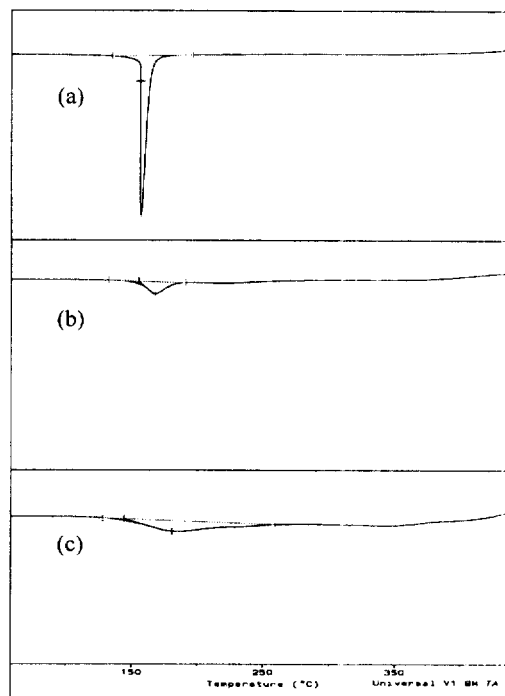


Fig. 5. The changes of DSC patterns of FeTi alloys after hydrogenation at 40°C (a)Arc (b)Arc-3hrMA (c)20hrMA.

수소를 흡수한 시료의 수소방출 거동을 조사하기 위하여 DSC분석을 실시하였으며, 그 결과는 그림 5와 같다.

170°C부근에서 흡열반응 피크가 발생하였으며, 이는 흡열반응인 수소방출과 관련된 것으로 생각된다. 아크용해 한 시료의 흡열반응 피크는 뾰족하지만, 기계적 합금화 시간이 증가할수록 피크의 온도범위가 증가하였다. 이 결과로부터 수소가 채워지는 site의 에너지 준위가 달라짐을 알 수 있다.

그림 6은 20시간 기계적 합금화 한 시료의 수소 흡·방출 횟수에 따른 수소 흡수량과 시료가 완전히 수소를 흡수하는데 필요한 시간을 나타낸 그림이다. 수소 흡수량과 흡수시간이 2회 이후 현저히 감소함을 알 수 있으며, 4회 이후에 일정해 짐을 볼 수 있다. 수소흡수시간이 감소하는 것은 수소 흡수·방출에 기인한 크랙에 의하여 깨끗한 표면이 생성되는 것에 기인한다고 알려져 있다⁽⁸⁾. 수소 흡수량이 감소하는 것은 안정한 수소화합물 형성에 기인하여 가역적인 수소 흡수량이 감소함에 기인한다고 생각된다.

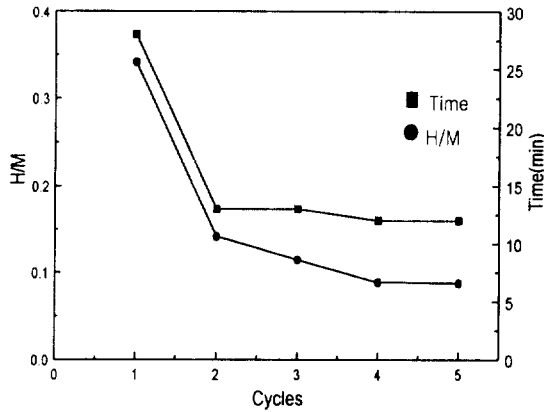


Fig. 6. The effect of hydrogen absorption-desorption cycles on the hydrogen storage capacity and hydrogen absorption time in the 20hrMA FeTi alloy.

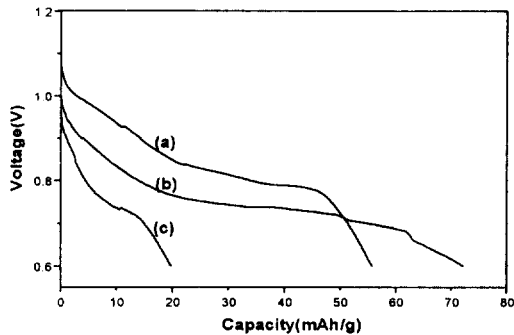


Fig. 7. The changes of discharge curves of FeTi alloys as fabrication methods. (a)20hrMA (b)Arc-3hrMA (c)Arc.

그림 7은 니켈과 FeTi합금분말 비를 5:5로 하여 전극을 제조한 후, 6 M KOH용액, 상온에서 방전특성을 조사한 결과이다. 수소화

반응 조사결과 수소흡수량이 아크용해 한 시료가 가장 높게 나타났지만, 오히려 아크용해 한 경우 방전특성이 가장 좋지 않은 것으로 나타났으며, 아크용해 후 3시간 기계적 합금화 한 시료가 72mAh/g으로 방전용량이 가장 높았으며, 합금 입자가 미세할수록 방전 특성이 우수하였다. 기계적합금화 시료의 전극용량이 크게 나타난 것에 대해서는 좀 더 많은 연구가 필요하다.

4. 결론

수소저장합금 FeTi합금의 제조방법을 아크용해, 아크용해 후 기계적 합금화 그리고 기계적 합금화법등으로 달리하여 수소화반응 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다

1) FeTi합금은 400℃, 진공분위기에서 1시간 열처리 후 수소흡수량이 아크용해(1.172 H/M), 아크용해 후 3시간 기계적 합금화(0.686 H/M), 20시간 기계적 합금화(0.34 H/M)순으로 높게 나타났다.

2) DSC로 열 방출거동을 조사한 결과 기계적 합금화 시간이 증가할수록, 수소방출 피크 가 넓은 온도범위에서 나타났다.

3) 전극실험 결과 아크용해 후 3시간 기계적합금화한 FeTi합금의 방전용량(72mAh/g)이 가장 높았으며, 20시간 기계적합금화, 아크용해 순으로 나타났다.

후기

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의
공모과제 “니켈-수소 이차전지용 저가 철-
티타늄계 전극개발”의 연구비에 의하여 연
구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. J. Winter, Proceeding of the 11th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart, Germany, (1996) 1
2. MK. Mann, P. L. Spath, K. Kadam, Proceeding of the 11th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart, Germany, (1996) 105
3. F. E. Lynch, J. Less, Common Met., 174 (1994) 943
4. Liang Guoxian, Wang Erde, Fang Shoushi, Journal of Alloy and Compounds, 224 (1995) 111-114
5. H. Aoyagi, K. Aoki, T. Maasumoto, Journal of Alloy and Compounds, 231 (1995) 804-809
6. L. Zaluski, A Zaluska, P. Tessier, J. O. Strom-Olsen, R. Schulz, Journal of Alloy and Compounds, 217 (1995) 295-300
7. Jang Eun Lee, Keyung Sub Lee, Proceeding Rim International Conference on Advanced Materials Processing. The Korean Institute of Metals and Materials, 1995
8. L. Schlapbach and T. Riesterer, Appl. Phys. A32 (1983) 169-182