

Ti-Cr-V 합금의 수소화-탈수소화에 따른 상전이 및 열처리에 의한 수소저장특성의 향상

유정현*, 조성욱**[†], 심건주**, 최국선**, 박충년*, 최 전***

*전남대학교 신소재공학부, **한국지질자원연구원, ***한려대학교 신소재공학부

Structural transition of Ti-Cr-V alloys with hydrogenation and dehydrogenation and the improvement of their hydrogen storage properties by heat treatment

Jeong-Hyun You*, Sung-Wook Cho**[†], Gunchoo Shim**, Good-Sun Choi**,
Choong-Nyeon Park*, Jeon Choi***

*Dept. of Materials Sci. & Eng., Chonnam National University, Yongbong-Dong 300, Buk-gu,
Gwangju 500-757, Korea

**Minerals & Materials Processing Research Division, Korea Institute of Geoscience &
Mineral Resources, Gajeong-dong 30, Yuseong-gu, Daejeon, 305-350, Korea

***Dept. of Advanced materials Eng., Hanlyo University, Dokrery 199-4, Kwangyang,
Chonnam, 545-704, Korea

ABSTRACT

The alloys which compositions were represented by the formula, $Ti_{(0.22+x)}Cr_{(0.28+1.5x)}V_{(0.5-2.5x)}$ ($0 \leq x \leq 0.12$), had the total hydrogen storage capacity higher than 3 wt% and the effective hydrogen storage capacity higher than 1.4 wt%. Particularly, among all the tested alloys, the $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ alloy exhibited the best effective hydrogen storage capacity of 1.65 wt%. Furthermore, the reversible bcc \leftrightarrow fcc structural transition was observed with hydrogenation and dehydrogenation, which predicted the possibility of pressure cycling. EDS analysis revealed micro-segregation, which suggested the necessity of microstructure homogenization by heat treatment.

The $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ alloy was selected for heat treatment and for other related studies. The results showed that the total and the effective hydrogen storage capacity increased to 3.7 wt% and 2.3 wt%, respectively. The flatness of the plateau region was also greatly improved and heat of hydride formation was determined to be approximately -36 kJ/mol H_2 .

KEY WORDS : Ti-Cr-V alloy(Ti-Cr-V 합금), Hydrogen storage(수소저장), Heat treatment(열처리), Heat of hydride formation(수소화 반응열), Structural transition(상전이)

[†]Corresponding author : cho@kigam.re.kr

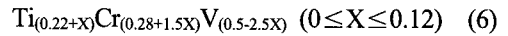
효율적인 수소저장 기술은 수소의 최종 이용 단계에서 뿐 아니라 수소의 생산과 수요 간에 불가피하게 발생하는 불일치 문제를 해결하기 위해서도 반드시 필요하다. 현재까지는 경량급속 또는 복합재료에 의한 고압 압축가스 저장방법만이 상용화 단계에 있다. 이 방법은 중량저장 밀도를 4~6 wt% 정도로 대폭 향상시켰으나 부피저장밀도는 아직 20~30 kg of hydrogen/m³ 정도에 머물러 부피밀도에 한계를 갖고 있다¹⁾. 이와 같은 부피밀도의 한계는 이동형에의 광범위한 적용을 제약하며 대량의 수소저장을 어렵게 한다. 또한 고압 압축가스 저장방법은 천재지변이나 불의의 대형사고 시 수소가스의 누출에 의한 2차 사고의 문제가 있을 수 있다. 따라서 고체 수소저장재료의 등장이 절실히 요구되고 있다.

Ti-Cr 계 bcc 합금은 수소저장을 위한 유망한 후보로 기대되고 있다²⁻⁵⁾. 그러나 그들의 유효 수소저장밀도가 부피저장밀도로는 액체 수소의 그것에 약 1.5~2배에 이르는 반면, 중량저장밀도로는 3 wt%에 미치지 못한다. 또한, 일반적으로 경사진 plateau를 나타내며 수소와의 반응속도가 느리다. 따라서 수소저장용량과 plateau의 평탄성을 개선하기 위하여 많은 노력이 이루어져 왔다⁶⁻¹³⁾. 조 등은 plateau에 미치는 열처리 효과에 대하여 보고하였고⁶⁾, Tominaga 등은 최적의 열처리 조건에 대하여 보고하였다⁷⁾. 또한 제 3원소의 첨가나⁸⁻¹⁰⁾ 용융합금의 급냉 등이¹¹⁾ 수소 저장 특성에 미치는 영향에 대한 연구도 보고되고 있다.

그러나 고체 수소저장재료가 실용화되기 위해서는 중량, 부피 면에서의 저장밀도 뿐 아니라 반응온도, 반응속도, 반복수명 등의 제반 특성이 두루 요구된다.

선행 연구^{3,8)}를 참고로 Ti/Cr비 0.75 부근에서 Ti, Cr, V 각원소의 선형 조합에 의해 약 3.03 Å의 동일한 격자상수를 갖도록 조성을 선정하였다. 선정된 조성은 일반식으로 식 (6)으로 나타

낼 수 있다.



본 연구에서는 식 (6)으로 나타내어지는 합금을 대상으로 합금의 수소화·탈수소화에 따른 상변화를 관찰하였으며, 유효 수소저장밀도의 향상과 실용 수소저장재료로서의 가능성을 검토하기 위하여 열처리 효과와 제반 수소 흡·방출 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

아르곤 분위기 하에서 아크 용해에 의해 보턴 타입 (20 g)의 합금 잉곳을 제조하였다. 조성을 균일하게 하기 위하여 잉곳을 뒤집어 가면서 5번 용해하였다.

공기 중에서 기계적 분쇄를 행한 후 100~300 μm의 시료(약 1 g)를 사용하여 씨버트 장치 (reactor volume : 약 7.5 cc, line volume : 약 13 cc)에 의해 303 K에서 P-C isotherm을 측정하였다. 결정구조를 분석하기 위하여 32 μm 이하의 시료를 사용하여 Cu Ka에 의한 XRD (X-ray diffraction) 패턴을 측정하였다. 조직 및 조성의 균일성을 관찰하기 위하여 SEM (Scanning Electron Microscope), 광학현미경, 및 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) 분석을 행하였다.

시료의 열처리는 합금 잉곳을 고진공 분위기 (10⁻⁵ torr)에서 20 °C/min의 속도로 승온하고 1653 K에서 1분간 유지한 후 고온 조직을 유지하기 위하여 수냉하였다.

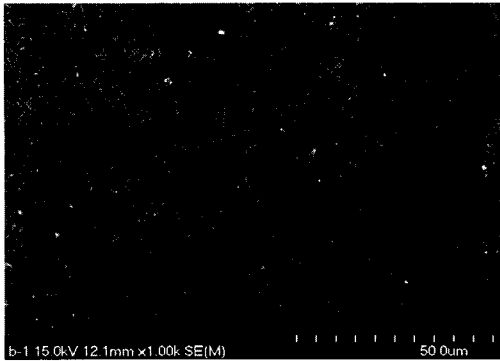
3. 결과 및 고찰

3.1 수소화-탈수소화에 따른 상변화

3.1.1 SEM 분석

Fig. 1은 본 실험에서 사용된 Ti-Cr-V계 합금들의 SEM 사진을 보여준다. 그림을 살펴보면

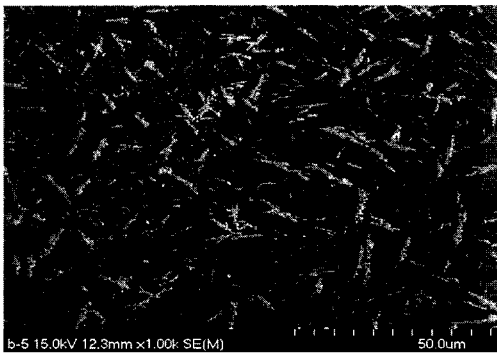
Ti-Cr-V 합금의 수소화-탈수소화에 따른 상전이 및 열처리에 의한 수소저장특성의 향상



(a) $Ti_{0.34}Cr_{0.46}V_{0.2}$



(b) $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$



(c) $Ti_{0.22}Cr_{0.28}V_{0.5}$

Fig. 1 SEM micrographs of the Ti-Cr-V alloys

미세한 석출상이 입계와 입내에 고루 분포함을 알 수 있다. 그리고 V의 양이 증가함에 따라 석출상의 양과 크기가 증가하고 있음을 알 수 있다. Fig. 1 (a)와 Fig. 1 (c)에 나타난 기지조직

Table 1 Structure parameter and hydrogen storage capacities of the Ti-Cr-V alloys

Sample No	composition	lattice parameter (Å)	tetrahedral sites (Å)	H/M (wt%)	(H/M) _e (wt%)
B-1	$Ti_{0.34}Cr_{0.46}V_{0.2}$	3.039	0.4156	3.04	1.5
B-2	$Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$	3.036	0.4123	3.21	1.65
B-3	$Ti_{0.31}Cr_{0.39}V_{0.3}$	3.043	0.4140	3.25	1.41
B-4	$Ti_{0.26}Cr_{0.34}V_{0.4}$	3.037	0.4077	3.10	1.36
B-5	$Ti_{0.22}Cr_{0.28}V_{0.5}$	3.037	0.4044	2.45	1.22

과 석출상의 EDS 분석 결과 어느 경우에서나 기지조직과 석출상의 조성 차이가 그리 크지 않았으며 석출상의 Ti 함량이 다소 높은 것으로 나타났다. 기지상의 하얀 석출상들은 편석된 부분이 기지상보다 Ti 함량이 높아 에칭 시 먼저 불산 에칭액으로부터 수소를 흡수하여 수소화물을 생성한 것으로 생각된다.

3.1.2 압력-조성 등은 곡선

303 K에서 측정된 합금 시료들의 압력-조성 등은 곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 압력-조성 등은 곡선의 방출 곡선 상에서 수소 압력 5.0 MPa 일 때의 수소 흡수량을 최대 수소저장 용량으로,

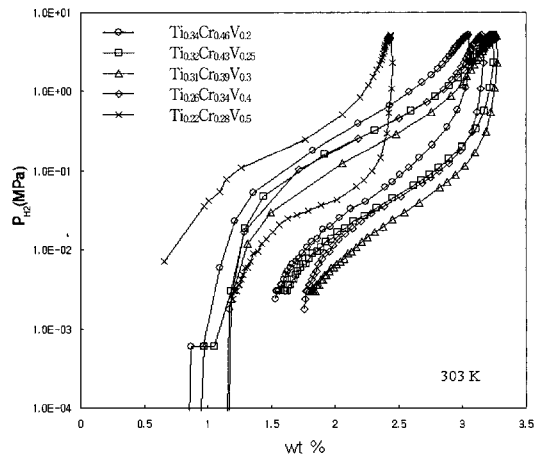


Fig. 2 P-C isotherms of several Ti-Cr-V alloys

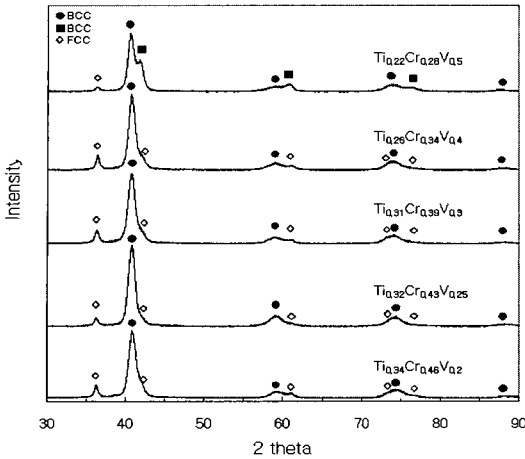


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the Ti-Cr-V alloys obtained after the P-C isotherm measurements

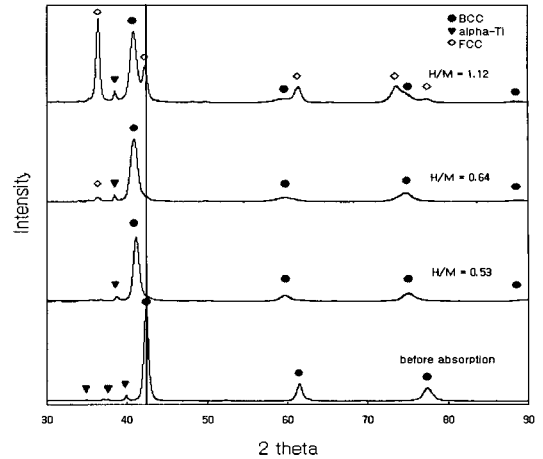


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of $Ti_{0.24}Cr_{0.36}V_{0.4}$ alloy with hydrogenation

5.0 MPa에서부터 0.002 MPa까지의 수소 방출 량을 유효 수소저장용량으로 하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다. $Ti_{0.22}Cr_{0.28}V_{0.5}$ 조성을 제외한 나머지 시료들의 수소저장 용량은 3.0 wt% 이상이었으며, 유효수소저장용량도 비교적 크게 나타났다. 그 이유는 합금 시료의 격자상수를 3.02~3.04 Å으로 조절하였기 때문이다.

$Ti_{0.22}Cr_{0.28}V_{0.5}$ 의 경우 최대 수소저장용량이 타 조성보다 작게 나타나는데, 그 이유는 다음과 같이 두 가지로 생각될 수 있다. 하나는 활성화 처리 때 흡수된 수소가 압력-조성 등은 곡선 측정 전에 충분히 제거되지 못한 경우로, 이는 합금의 심한 편석으로 인해 탈수소 과정에서 수소의 방출이 느려 발생할 수 있다. 다른 하나는 다음에 논할 Fig. 3의 압력-조성 등은 곡선 측정 후 얻어진 $Ti_{0.22}Cr_{0.28}V_{0.5}$ 시료의 XRD 패턴으로부터 추측할 수 있다. 즉, 해당 XRD 패턴 중 사각모양으로 표시한부분과 같이 격자상수가 작은 별도의 bcc상이 관찰 되는데 이는 활성화 처리시 미 반응된 bcc 상으로 생각되며 따라서 시료가 충분히 활성화 처리되지 않아 합금의 일부분이 압력-조성등은 곡선 측정 중, 수소를 흡수하지 않은 것이라 생각될 수 있다.

본 연구에서는 합금 조성의 격자상수를 조성

에 관계없이 3.02~3.04 Å으로 조절하였기 때문에 조성에 따른 tetrahedral site의 크기, 최대수소저장용량 및 유효 수소저장용량의 변화가 크지 않았다.

3.1.3 수소화, 탈수소화에 따른 상변화

Fig. 3에 압력-조성 등은 곡선 측정 후 얻어진 시료의 XRD 패턴을 나타내었다. 상 분석 결과 bcc상이 주를 이루고 있으며, 소량의 fcc상이 관찰된다. 이와 같은 결과는 다음과 같이 시료의 수소화에 따른 결정구조 변화를 고려하면 잘 이해될 수 있다. Fig. 4에 $Ti_{0.24}Cr_{0.36}V_{0.4}$ 합금의 수소화 반응에 따른 점진적 상변화를 나타내었는데, 수소화가 시작되면 bcc상의 격자상수가 증가하고, 수소화가 더욱 진행함에 따라 bcc상은 fcc상으로 결정구조 천이를 일으킨다. 결국 Fig. 3과 Fig. 4를 종합해 보면 탈수소 과정에서는 가역적으로 fcc상에서 bcc상으로 구조가 다시 바뀐다는 사실을 알 수 있다.

3.1.4 DSC 분석

압력-조성 등은 곡선 측정후의 잔류 수소가 방출될 수 있는 온도범위를 알아보기 위하여 DSC 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 5에

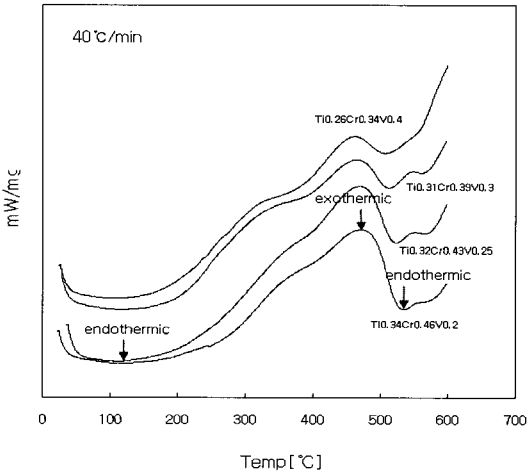


Fig. 5 DSC patterns of the Ti-Cr-V alloys obtained after the P-C isotherm measurements

나타내었다. 조성에 관계없이 공통적으로 하나의 명확한 발열피크와 다소 분명치 않으나 2개의 흡열피크를 나타내고 있다. 이 중 발열피크는 DSC 측정 중 온도상승에 따른 시료의 산화에 기인하며, 흡열피크는 수소의 방출에 기인하는 것으로 생각된다. 이로부터 수소의 방출이 2개의 온도영역, 즉, 보다 낮은 온도 측과 보다 높은 온도 측에서 발생하고 있음을 알 수 있다. 또한 고온 영역 측의 흡열 피크는 시료 중 Ti 함량이 증가 할수록 깊어진다는 사실에 주목할 만하다. 그 이유는 Ti의 수소와의 친화력이 3개의 구성 원소 중 가장 크기 때문으로 생각된다.

DSC 측정 중 결정구조의 변화를 조사하기 위하여 $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ 시료를 사용하여 각 단계별로 XRD 분석을 행하였고, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 s4와 s5는 각각 360 °C와 600 °C에서 시료를 채취하여 분석한 결과이다. 패턴 s3을 패턴 s2 및 s1과 비교해보면 압력-조성 등은 곡선 측정 후 소량 존재하는 fcc상의 수소가 1시간 동안 진공처리 하는 것만으로도 방출 될 수 있음을 나타내고 있다. 또한 패턴 s4는 패턴 s3과 거의 일치하는데 이로부터 Fig. 5의 저온 영역 측에서의 흡열 피크는 fcc상의 수소방출에 해당하는 것임을 알 수 있다. 패턴 s5는 패

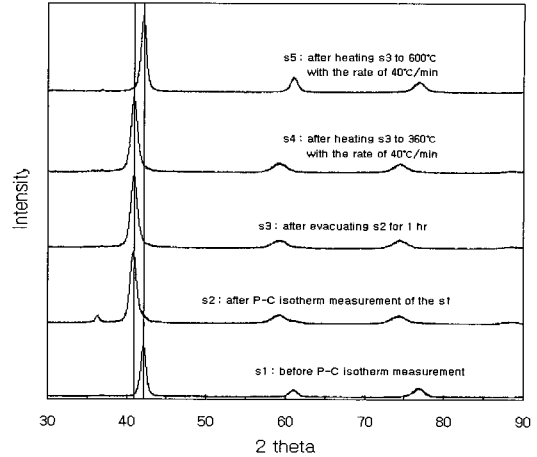


Fig. 6 Variation of the X-ray diffraction patterns of the $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ alloy with dehydrogenation treatments

턴 s4의 bcc상내 수소가 시료를 600 °C까지 가열함에 의해 방출되어 격자상수가 감소하였음을 나타낸다. 이와 같은 XRD 분석결과를 Fig. 5 결과와 함께 생각하면 고온 영역 측의 흡열 피크는 bcc상으로부터의 수소 방출임을 알 수 있다. 추가적으로 주목할 만한 사실은 s5의 격자상수가 원래시료인 s1의 격자상수와 거의 동일하게 되었다는 점이다.

이상의 내용을 요약하면, 저온 영역에서의 수소 방출은 fcc상에서의 수소 방출에 해당하며 시료를 진공 처리하는 것만으로도 수소를 방출시킬 수 있고, 고온 영역에서의 수소 방출은 bcc상에서의 수소방출에 해당하고 열 활성화 에너지가 필요하다.

3.2 열처리 효과

3.2.1 압력-조성 등은 곡선

Fig. 7에 $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ 합금의 303 K에서의 압력-조성 등온곡선을 나타내었다. 열처리된 시료의 수소저장밀도는 약 3.7 wt%로서 비열처리 합금에 비하여 크게 증가하였다. plateau의 평탄성도 크게 개선되었으며 수소 방출량도 약 2.3 wt%로 비열처리 합금의 1.7 wt%에 비해 크게 증가하였음을 알 수 있다. 또한 열처리된 시료의

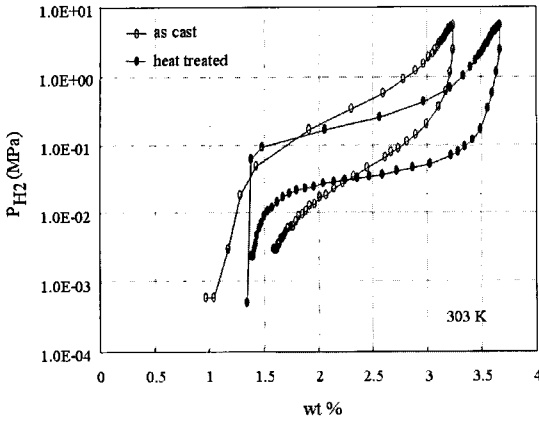


Fig. 7 P-C isotherms of the $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ alloy

경우 방출 후 방출 곡선이 흡수 곡선과 거의 만난다(폐쇄형 루프를 그린다)는 사실로부터 비열처리 시료에 비해 압력 유도 사이클링 시 반복 수명을 기대할 수 있을 것으로 예측되었다.

3.2.2 SEM 분석

Fig. 8은 비열처리 및 열처리 합금에 대해 각각의 SEM 사진과 각기 다른 두 곳에서 촬영된 EDS overlay 사진들을 나타낸다. 각 시료의 SEM 사진들에서 알 수 있듯이 열처리 여부에 관계없이 조대한 편석이나 제 2상은 관찰되지 않았다. 그러나 EDS 분석결과, 비열처리 시료의 경우 조성 편석이 관찰된 반면, 열처리 시료의

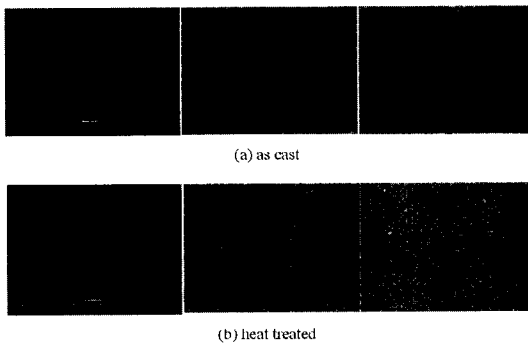


Fig. 8 SEM micrographs and EDS overlaid images of the $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ alloy

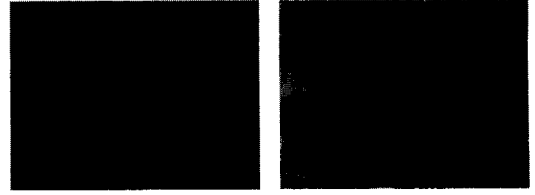


Fig. 9 Optical micrographs showing the grain growth of the alloy by heat treatment

경우 미세 편석이 거의 사라지고 조성이 현저히 균일화되었음을 알 수 있다. 이와 같은 조성 균일화는 Fig. 7에서 보이는 바와 같이 plateau의 평탄성 향상에 기여하는 것으로 알려져 있다. 그 이유는 조성이 불균일할 경우 미세 구조적으로 격자상수가 상이하며 따라서 plateau pressure가 상이하고 이것이 연속된 하나의 압력-조성 등온 곡선 상에서 slope를 갖는 형태로 나타나기 때문이다.

Fig. 9은 비열처리 및 열처리 시료의 광학 현미경 사진을 나타낸다. 그림에서 보이는 바와 같이 열처리에 의해 grain size가 증가하였음을 알 수 있다. 이것이 Fig. 7에서와 같이 열처리 시료의 수소저장밀도 및 유효 수소저장밀도를 증가시킨 것으로 추측된다. 즉, grain size 증가에 의한 grain boundary의 감소가 저장밀도의 향상에 기여한 것으로 생각된다.

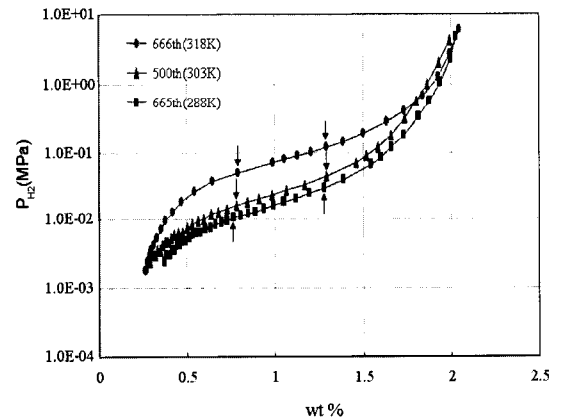


Fig. 10 Desorption isotherms of the $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ alloy at three different temperatures

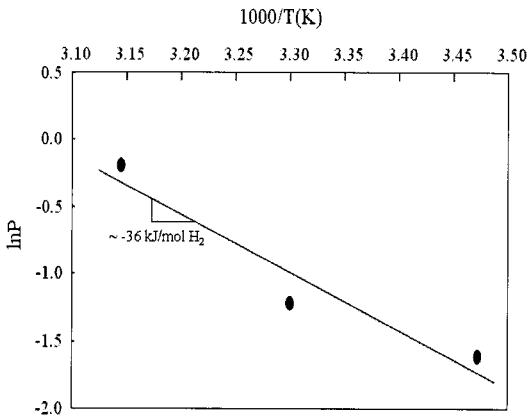


Fig. 11 Van't Hoff plot of the $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ alloy

3.2.3 수소화 특성

시료의 수소화 반응열을 조사하기 위하여 서로 다른 온도에서 압력-조성 등은 곡선을 측정하였다. Fig. 10에 288 K, 303 K, 및 318 K에서의 방출 곡선을 나타낸다. 각 온도에서의 plateau pressure는 Fig. 10에 화살표로 나타낸 압력의 중점으로 결정되었다. 이들 데이터를 이용하여 Fig. 11에 시료의 Van't Hoff plot을 나타내었다. 비록 데이터의 직선성은 그다지 좋지 않았으나 데이터로부터 최소자승법에 의해 직선의 기울기를 구하였고, 그로부터 본 시료의 수소화 반응열은 -35.6 kJ/mol H_2 로 결정되었다.

수소화 반응열을 실측하기 위하여 시료의 수소화 반응에 따른 반응기를 둘러싼 물의 온도 변화를 실측하였다. 사용된 시료와 물의 양은 각각 1.087 g 및 12 g이었다. 물의 열 손실을 최소화하기 위하여 석면을 이용, 실험실적으로 최대한 단열을 도모하였다. 물의 온도가 일정하게 되었을 때 반응기의 밸브를 열어 수소화 반응을 시키면서 물의 온도 상승을 체크하였고 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 2번의 실험 결과, 흡수된 수소의 양을 각각 0.0115 mol과 0.0112 mol이었으며 그때 수소화 반응열은 각각 -34.7 및 -37.8 kJ/mol H_2 이었다. 이들 값은 그림 10에서 Van't Hoff plot로부터 구해진 값 (-35.6 kJ/mol H_2)과 잘 일치한다. 또한 Fig. 12에서 보이듯이

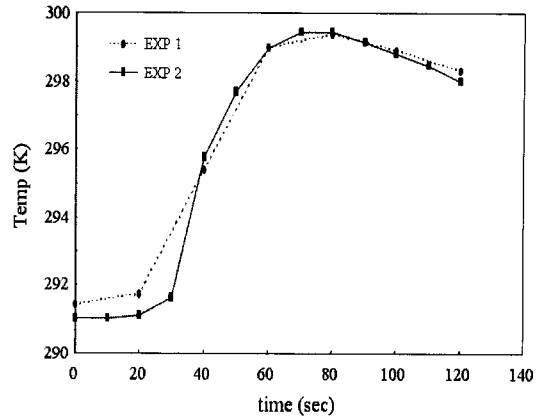


Fig. 12 Changes in the temperature of the water surrounding the reactor accompanied by the hydrogen absorption reaction

약 70초에서 최대 온도 상승을 나타낸다.

4. 결 론

$Ti_{(0.22+X)}Cr_{(0.28+1.5X)}V_{(0.5-2.5X)}$ ($0 \leq X \leq 0.12$) 합금의 경우, 303 K에서 총 수소저장용량 3 wt% 이상, 유효 수소저장용량 1.4 wt% 이상이며, 특히 $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ 의 경우 유효 수소저장용량 1.65 wt%로 조사 대상 중 최대치를 보였다. 또한 수소의 흡·방출에 따라 $bcc \leftrightarrow fcc$ 의 가역적 상전이가 확인되어 pressure 사이클링 가능성이 예측되었다. 수소 흡수속도는 0.05 [H/M]/min 이상을 나타내었으며 특히 초기 10분에 약 95%를 흡수하였다. EDS 분석결과 micro-segregation이 관찰되어 열처리에 의한 균질화 처리가 필요함을 알 수 있었다.

실험 시료 중 유효수소저장용량이 최대치를 나타낸 $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ 합금을 대상으로 열처리를 실시하였고, 그에 따른 물리적 특성변화와 제반 수소저장특성을 측정하였다. 그 결과 열처리에 의해 시료의 grain size가 증가하였고 조성이 균일해졌다. 총 수소저장용량과 유효 수소저장용량이 대폭 증가하여 각각 3.7 wt%, 2.3 wt%를 나타내었으며, plateau region의 평탄성도 대폭 향상되었다. 시료의 수소화 특성을 살펴본 결과

반응열은 $-36 (\pm 2)$ kJ/mol H_2 이었다.

후 기

본 연구는 과학기술부가 지원하는 수소에너지 21세기 프론티어 연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) A. Zuttel, *Materials Today*, Vol. 9, 2003, p. 24.
- 2) H. Iba, E. Akiba, *J Alloys Comp.*, Vol. 253-254, 1997, p. 21.
- 3) S.W. Cho, C.S. Han, C.N. Park, E. Akiba, *J. Alloys Comp.*, Vol. 288, 1999, p. 294.
- 4) A. Kamegawa, T. Tamura, H. Takamura, M. Okada, *J. Alloys Comp.*, Vol. 356-357, 2003, p. 447.
- 5) K. Kubo, H. Itoh, T. Takahashi, T. Ebisawa, T. Kabutomori, Y. Nakamura, E. Akiba, *J. Alloys Comp.*, Vol. 356-357, 2003, p. 452.
- 6) S.W. Cho, C.S. Han, C.N. Park, E. Akiba, *J. Alloys Comp.*, Vol. 289, 1999, p. 244.
- 7) Y. Tominaga, S. Nishimura, T. Amemiya, T. Fuda, T. Tamura, T. Kuriwa, A. Kamegawa, M. Okada, *Mater. Trans. Jim*, Vol. 40, 1999, p. 871.
- 8) S.W. Cho, H. Enoki, E. Akiba, *J. Alloys Comp.*, Vol. 307, 2000, p. 304.
- 9) Y. Tominaga, K. Matsumoto, T. Fuda, T. Tamura, T. Kuriwa, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada, *Mater. Trans. Jim*, Vol. 41, 2000, p. 617.
- 10) X.B. Yu, Z. Wu, B.J. Xia, N.X. Xu, *J. Alloys Comp.*, Vol. 372, 2004, p. 272.
- 11) X.B. Yu, Z. Wu, N.X. Xu, *Physica B*, Vol. 344, 2004, p. 456.
- 12) S.W. Cho, H. Enoki, T. Kabutomori, C.N. Park, E. Akiba, *J. Alloys Comp.*, Vol. 319, 2001, p. 196.