

## Ti-Cr-Mo계 및 Ti-Cr-V계 bcc 합금의 수소저장특성에 관한 연구

유정현, 조성욱, 박종년, 최 전<sup>†\*\*</sup>

전남대학교 신소재공학부, \*한국지질자원 연구소, \*\*한려대학교 신소재공학부

## Characteristics of Hydrogen Storage in Ti-Cr-Mo and Ti-Cr-V bcc Alloys

J. H. You, S. W. Cho\*, C. N. Park and J. Choi<sup>†\*\*</sup>

*Department of Materials Science Engineering, Chonnam National University, Gwangju*

*\* Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources Gajeong-dong 30, Yuseong-gu, Daejeon*

*\*\*Department of Advanced Material Engineering, Hanlyo University, Dokryeri 199-4,  
Kwangyang, Chonnam*

### ABSTRACT

The characteristics of hydrogen storage have been investigated in the Ti-Cr-Mo and Ti-Cr-V ternary alloys with bcc structure. The alloys were melted by arc furnace and remelted 4-5 times for homogeneity. The lattice parameters, microstructures and phases of the alloys were examined by SEM, EDX and XRD, and the Pressure-Composition isotherms of the alloys were measured. From these data the relationship of the maximum and effective hydrogen storage capacities vs. chemical composition, lattice parameter and the radius of tetrahedral site were analyzed and discussed.

The results showed that all of these alloy, in the range of the this study, had mainly bcc solid solutions with small amount of Ti segregation due to a lower melting point of Ti compared with other elements. Lattice parameters of the alloys were very near to the atomic average values of lattice parameters of the constituent elements. It was also found that maximum hydrogen storage capacities of the Ti-Cr-Mo alloys increased with increasing Ti content and the radius of tetrahedral site but the effective hydrogen storage capacities decreased after showing the maximum. The hydrogen storage capacities of the Ti-Cr-V alloys were almost same even though the V contents were quite different from alloy to alloy and this could be attributed to the almost same Ti/Cr ratio of the alloys. The maximum effective hydrogen storage capacity of the Ti-Cr-Mo alloys was revealed at Ti content of about 40~50 at% and radius of tetrahedral site of 0.43~0.45 nm. The Ti-Cr-V alloys showed the hydrogen storage capacities of 3.0 wt% and effective hydrogen storage capacities of 1.5 wt%.

**주요기술용어** : H<sub>2</sub> storage metal (수소 저장 합금), Ti-Cr-V alloys(티타늄-크롬-바나듐 합금), Ti-Cr-Mo alloys(티타늄-크롬-몰리브덴 합금), PCT curve(압력-조성-등온 곡선), tetrahedral site(사면체 공간)

<sup>†</sup> Corresponding author : jchoi@hlu.hanlyo.ac.kr

## 1. 서 론

상온용 수소저장합금은 상온 상압에서 많은 양의 수소를 가역적으로 흡수·방출할 수 있어 Ni-MH 2차 전지, 열펌프, 연료전지용 수소저장용기 등 여러 분야에 이용된다. 상온용 수소저장합금의 종류에는  $\text{LaNi}_5$ , TiFe, TiMn1.5, bcc 합금 등 여러 종류가 있다. 그 중에서 가장 최근에 개발된 Ti을 중심 성분으로 한 bcc 합금은 높은 수소저장 용량으로 인해 많은 주목을 받고 있다. Akiba 등<sup>1)</sup>, Lee 등<sup>2)</sup>, Cho 등<sup>3)</sup> 및 Kubo 등<sup>4)</sup>에 의하면 bcc 합금은 상온에서 최대수소저장 용량이 3.0wt%를 넘고, 유효수소저장 용량도 2.3wt%를 넘는 것으로 알려져 있다. 또한 bcc 합금에 있어서 수소저장용량은 Ti-Cr-V계 합금의 경우 Ti/Cr의 비율 및 Lattice Parameter에 의하여 영향을 받고<sup>2)</sup>, Ti-Cr-Mo계 합금은 Lattice Parameter가 아닌 tetrahedral site의 크기에 영향을 받는다고 보고되어 있다<sup>4)</sup>. 그러나 bcc 합금은 히스테리시스가 크고, 합금의 내구성이 약하다는 등의 중요한 문제점을 가지고 있어 실용화를 위해서는 좀 더 많은 연구가 필요하다.

본 연구에서는 Ti-Cr-Mo계 및 Ti-Cr-V계 bcc 합금에 대해 여러 범위의 조성을 선정하여 그 수소저장 특성을 조사하였다. XRD를 이용하여 격자상수, tetrahedral site의 크기를 측정하고, 압력-조성 등은 곡선(PCT 곡선)으로부터 최대 수소저장 용량 및 유효 수소저장 용량을 측정하여 조성의 변화에 따른 각각의 상관관계를 조사하였다.

## 2. 실험

합금의 무게가 30g 정도 되게 진공 아크용해로 (vacuum arc-melt furnace)를 이용하여 버튼타입의 ingot를 만들었다. 각 ingot는 편석을 방지하기 위하여 4~5회 뒤집어서 재용해하였다. 사용한 합금 원소의 순도는 titanium, chromium,

molybdenum, vanadium 이 각각 99.6%, 99.2%, 99.9%, 99.8% 이상이였다. 제조한 ingot를 공기 중에서 기계적인 방법에 의하여 분쇄하고, 이 중 100~325mesh 입도의 분말 1 g을 취하여 압력-조성 등은 곡선을 측정하기 위한 시료로 사용하였다. 합금 분말에 수소를 흡수시키기 위한 활성화 과정은 다음과 같다. 반응용기에 합금 분말을 장입하고, 진공으로 만든 다음 소형로를 이용하여 600°C로 30분간 가열하였다. 가열 상태에서 50 atm의 수소를 가한 후 서서히 공랭함으로써 첫 수소 흡수가 일어나게 하였다. 수소가 합금 분말에 흡수된 것을 확인하고 다시 600°C까지 가열하면서 10 시간 정도 진공으로 수소를 제거한 후 자체 제작한 PCT 자동 측정 장치를 이용하여 303 K에서 압력-조성 등온곡선을 측정하였다. 그리고 각 합금 분말에 대해 CuK $\alpha$  radiation을 이용한 XRD 패턴을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Ti-Cr-Mo계 bcc합금

#### 3.1.1 X-선 회절 분석

Fig. 1에 합금 분말 시료 A-2<sup>14</sup>까지의 XRD 패턴을 나타내었다. A-8 합금에서 일부 제 2상이 존재하는 것으로 나타났으나 거의 모든 합금이 BCC 단일 상으로 되어있음을 알 수 있다. XRD 자료로부터 각 합금의 격자상수를 구하여 합금 조성과 함께 Table 1에 실었다. 그리고 격자상수와 각 합금원소의 원자반경으로부터 Ti-Cr-Mo계 bcc 합금에서 수소가 가역적으로 저장된다고 알려진 tetrahedral site의 크기를 구하여 Fig. 2에 나타내었으며, Ti의 함량이 증가함에 따라 그 크기가 증가하였다.

#### 3.1.2 압력-조성 등온 곡선

303 K에서 측정한 합금 시료들의 압력-조성 등온 곡선 중 몇 개를 택해 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 합금 조성에 따라 압력-조성 등온 곡선이 크게 다르게 나타났다. 특히 수소와의 친화력이 큰 Ti 함량이 증가함에 따라 저

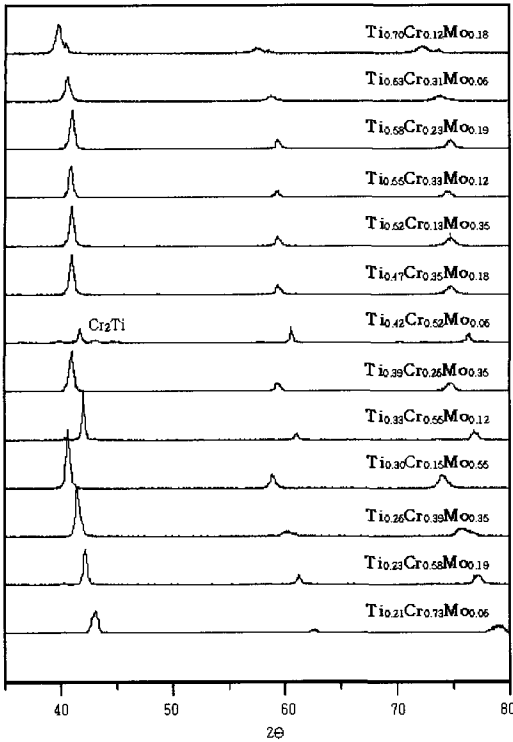


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the Ti-Cr-Mo alloys

압에서의 수소 흡수량이 크게 증가하였으며 Ti 함량 0.4-0.6 범위에서는 평탄 압력이 나타났다. 일반적으로 티타늄이나 바나듐(V)같은 bcc 합금은 MH와 MH2 두 금속수소화물 생성에 따른 2

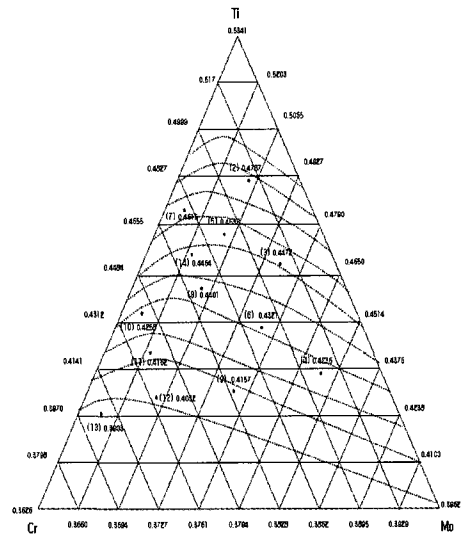


Fig. 2. Relationship between the size of tetrahedral sites and the composition of Ti-Cr-Mo alloys. The numbers in brackets refer to sample.

개의 평탄 압력을 나타내는 것으로 알려져 있다. 본 실험에 사용된 bcc 합금의 경우도 저압에서의 수소 흡수는 MH 수소화물 생성에 의한 수소 흡수로 여겨지며, 압력-조성 등은 곡선상에 나타난 평탄 압력은 MH2 수소화물 생성에 대한 것으로 보인다.

### 3.1.3 합금 조성에 따른 수소 저장용량

Table 1. Lattice parameters of Ti-Cr-Mo alloys

Sample No	composition	lattice parameter(Å)	tetrahedral site(Å)	H/M (wt%)	(H/M)e (wt%)
A-1	Ti <sub>0.70</sub> Cr <sub>0.12</sub> Mo <sub>0.18</sub>	3.210	0.4788	2.25	0.07
A-2	Ti <sub>0.63</sub> Cr <sub>0.31</sub> Mo <sub>0.06</sub>	3.144	0.4614	2.49	0.17
A-3	Ti <sub>0.58</sub> Cr <sub>0.23</sub> Mo <sub>0.19</sub>	3.150	0.4532	3.10	0.19
A-4	Ti <sub>0.55</sub> Cr <sub>0.33</sub> Mo <sub>0.12</sub>	3.120	0.4464	3.21	0.36
A-5	Ti <sub>0.52</sub> Cr <sub>0.13</sub> Mo <sub>0.35</sub>	3.166	0.4473	2.43	0.71
A-6	Ti <sub>0.47</sub> Cr <sub>0.35</sub> Mo <sub>0.18</sub>	3.113	0.4401	2.30	0.69
A-7	Ti <sub>0.42</sub> Cr <sub>0.52</sub> Mo <sub>0.06</sub>	3.056	0.4256	1.08	0.36
A-8	Ti <sub>0.39</sub> Cr <sub>0.26</sub> Mo <sub>0.35</sub>	3.123	0.4321	2.47	1.43
A-9	Ti <sub>0.33</sub> Cr <sub>0.55</sub> Mo <sub>0.12</sub>	3.041	0.4162	0.29	0.11
A-10	Ti <sub>0.30</sub> Cr <sub>0.15</sub> Mo <sub>0.55</sub>	3.138	0.4230	0.31	0.04
A-11	Ti <sub>0.26</sub> Cr <sub>0.39</sub> Mo <sub>0.35</sub>	3.080	0.4157	0.29	0.11
A-12	Ti <sub>0.23</sub> Cr <sub>0.58</sub> Mo <sub>0.19</sub>	3.029	0.4078	0.19	0.02
A-13	Ti <sub>0.21</sub> Cr <sub>0.73</sub> Mo <sub>0.06</sub>	2.968	0.3903	0.19	0.02

각 합금의 압력 조성 등은 곡선 상에서 수소 압력 35 atm일 때의 수소 흡수량을 합금의 최대 수소저장 용량으로 정하고 그 구한 결과를 Table 1과 합금 조성도(Fig. 4)에 나타내었다. 대체적으로 Ti의 함유량이 증가할수록 최대 수소 저장 용량이 커지는 것을 알 수 있다. 이는 Cr, Mo보다 Ti이 수소와의 친화력이 크기 때문이다. Ti의 함유량이 매우 높은 경우 최대 수소저장 용량이 다소 감소하는 것으로 나타난 이유는 압력-조성 등은 곡선 측정 전 600°C 진공에서 활성화 과정 중에 흡수된 합금 내 수소를 제거할 때 평형 수소압력이 너무 낮아 수소가 충분히 제거되지 못한 때문으로 추정된다.

유효 수소저장용량은 합금에서 실제로 수소를 흡수-방출 시켰을 경우 이용할 수 있는 수소의 양을 말한다. 여기에서는 유효 수소저장용량을 최고기압인 35 atm에서부터 0.02 atm까지의 수소 방출곡선으로부터 구하였다. 그 결과를 역시 Table. 1과 Fig. 4에 나타내었다. 유효 수소저장용량은 Ti이 증가 할수록 증가하다가 최대치를 보인 후 감소하였으며, 최대치는 Fig. 4에서 판단할

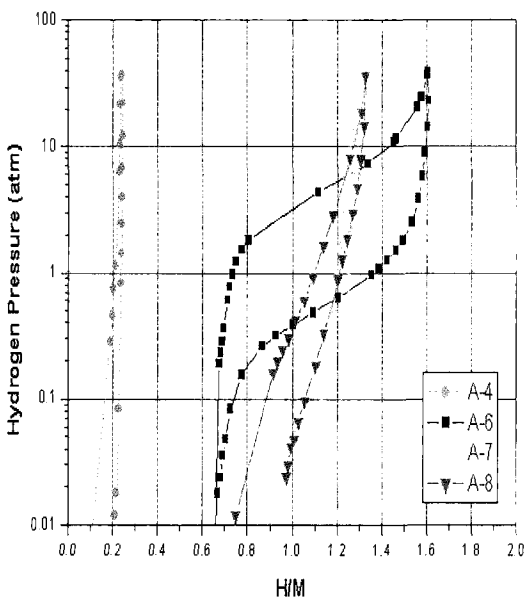


Fig. 3. P-C isotherms of several Ti-Cr-Mo alloys

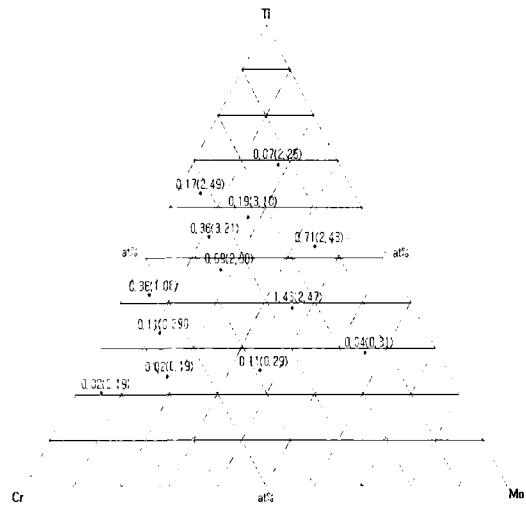


Fig. 4. The maximum and effective hydrogen storage capacities(H/M) of the Ti-Cr-Mo alloy system at 30°C. The numbers in brackets refer to the maximum hydrogen storage capacities.

때 2차 평탄 압력이 나타나는 Ti 함량 40-50 at.% 범위에 위치할 것으로 보인다. 이처럼 Ti 함량에 따라 유효 수소저장용량이 최대치를 보이는 것은 Ti 함량이 너무 낮으면 2차 평탄 압력이 너무 높거나 나타나지 않고, Ti 함량이 너무 높으면 Ti와 수소의 친화력 때문에 2차 평탄압력이 너무 낮아 수소가 가역적으로 방출되지 않기 때문이다.

각 합금 원소의 함유량과 수소저장 용량과의 관계를 살펴보기 위하여 Ti, Cr, Mo의 비율 (Ti/(Cr+Mo), Ti/Cr)에 따른 수소저장 용량을 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보면 Ti/Cr비에 따른 수소저장 용량 변화 곡선이 Ti/(Cr+Mo)비에 따른 곡선과 그 scale만 다를 뿐 매우 비슷하다. 이는 최대 수소저장 용량이 Ti 함량에만 크게 의존하고 Cr과 Mo의 함량비( Cr/Mo)에는 거의 무관함을 의미한다. 즉, Cr과 Mo가 수소저장 용량에 미치는 영향이 거의 동일하다는 의미이다. Cho 등<sup>1)</sup>이 보고한 Ti-Cr-V계에 있어서 최대 수소저장 용량은 Ti/Cr비에만 의존하고 V 함량에는 거의 무관하다는 것과는 다른 결과이다. 이처럼

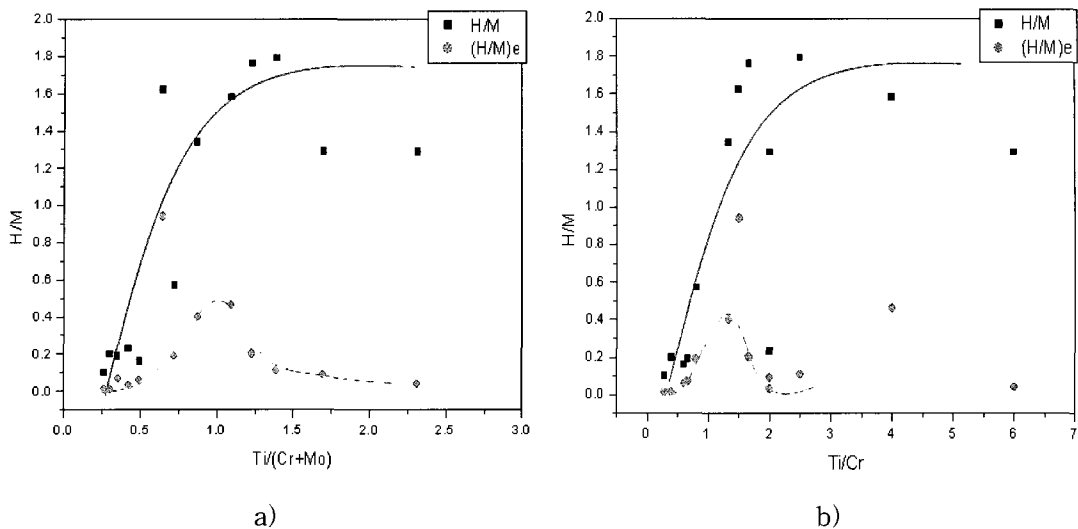


Fig. 5. Relationship between the hydrogen storage capacities and the Ti, Cr, Mo ratio. a) Ti/(Cr+Mo) ratio b) Ti/Cr ratio

Ti-Cr 계 bcc 합금에 있어서 V과 Mo의 영향이 다르게 나타나는 이유는 V의 수소와의 친화력이 Ti과 Cr의 중간이어서 V의 함량이 최대 수소저장 용량에 미치는 영향이 작으나 Mo는 Cr처럼

수소와의 친화력이 매우 작아 최대 수소저장 용량에 미치는 영향이 큰 것으로 풀이된다.

### 3.1.4 격자 상수와 수소저장 용량

합금의 격자 상수 및 tetrahedral site의 크기에 따른 최대 및 유효 수소저장 용량의 변화를 각각 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보면 최대 수소 저장 용량은 격자상수 및 tetrahedral

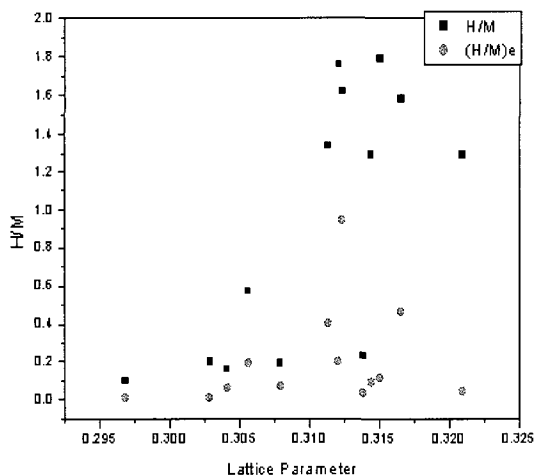


Fig. 6. Relationship between the hydrogen storage capacities and the lattice parameters

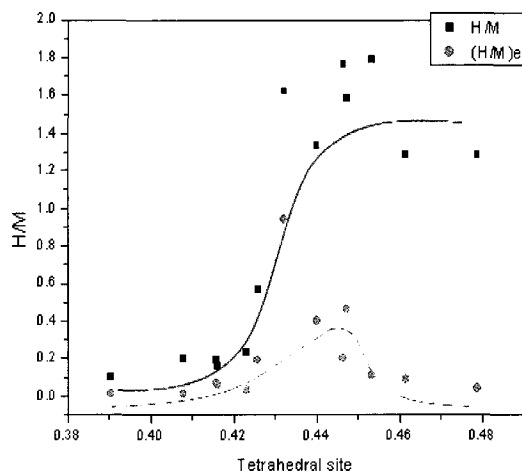


Fig. 7. Relationship between the hydrogen storage capacities and the size of tetrahedral site

site의 크기가 증가함에 따라 증가하는 것을 알 수 있으며, 유효 수소저장 용량은 격자상수 및 tetrahedral site의 크기가 증가함에 따라 증가하다가 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 Fig. 6과 Fig. 7을 비교해 볼 때 수소저장 용량이 격자 상수보다는 tetrahedral site의 크기에 더 관련성이 큰 것으로 판단된다. 유효 수소저장 용량이 최대치를 보이는 이유는 tetrahedral site의 크기가 너무 작은 경우 수소가 침입하기 어려워 수소화물 생성에 대한 평탄 압력이 매우 높아지게 되고 그 평탄압력이 35 atm의 범위를 벗어나는 경우 수소 저장용량은 매우 작게 나타나기 때문이다. 이와 반대로 tetrahedral site의 크기가 너무 크면 평탄 압력이 너무 낮아 한번 저장된 수소를 재사용하기 어렵게 되므로 최대 수소저장 용량은 크나 유효 수소저장 용량은 낮아진다. 본 실험에서 유효 수소저장용량이 최대인 tetrahedral site의 범위는  $0.43 \sim 0.45 \mu\text{m}$  정도였다.

### 3.2 Ti-Cr-V계 bcc 합금

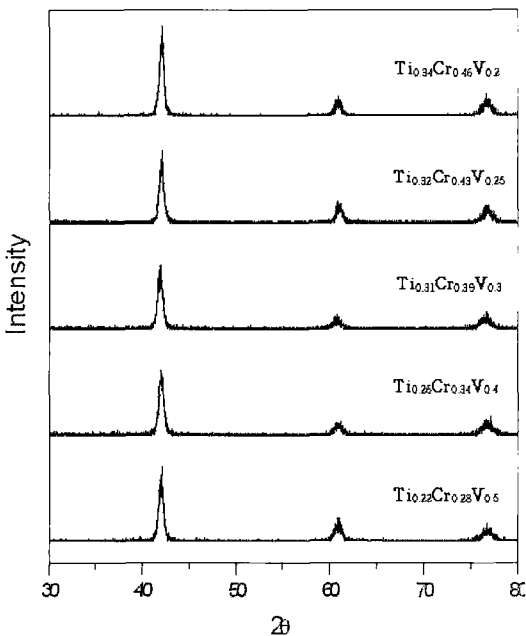


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the Ti-Cr-V alloys

#### 3.2.1. X-선 회절 분석

Fig. 8에 합금 분말 시료들의 XRD 패턴을 나타내었다. 모든 합금이 bcc 단일 상으로 되어있음을 알 수 있다. XRD 자료로부터 각 합금의 lattice parameter를 구하고, 격자상수와 각 합금 원소의 원자반경으로부터 tetrahedral site의 크기를 구하여 Table 2에 실었다.

#### 3.2.2 압력-조성 등은 곡선

303 K에서 측정된 합금 시료들의 압력-조성 등은 곡선 중 몇 개를 택해 Fig. 9에 나타내었다. 합금 조성을 수소저장에 유용한 영역을 택했기 때문에 그림에서도 알 수 있듯이 압력-조성 등은 곡선이 모두 비슷하게 나타났다. 압력-조성 등은 곡선 상에 나타난 평탄 압력은 Ti-Cr-Mo계와 마찬가지로 MH2 수소화물 생성에 대한 것이다. Ti0.22Cr0.28V0.5의 경우 최대 수소저장용량이 타 조성보다 떨어지는 이유는 압력-조성 곡선 측정

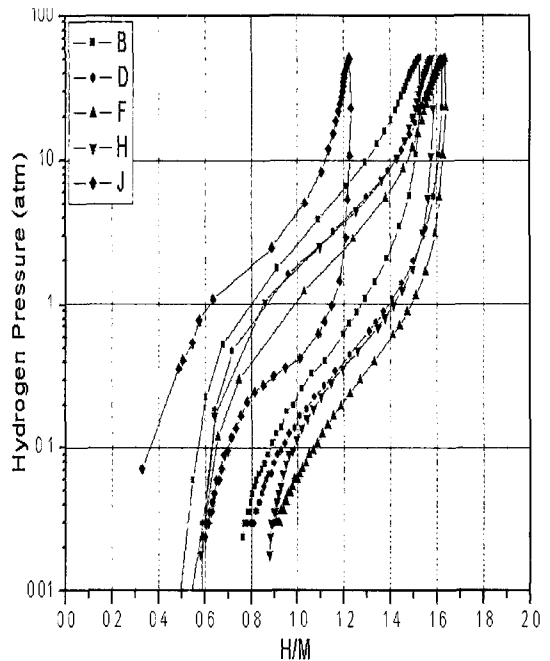


Fig. 9. P-C isotherms of several Ti-Cr-V alloys

Table 2. Structural and hydrogen storage properties 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 <sub>0.34</sub> Cr <sub>0.46</sub> V <sub>0.2</sub>	3.039	0.4156	3.04	1.5
B-2	Ti <sub>0.32</sub> Cr <sub>0.43</sub> V <sub>0.25</sub>	3.036	0.4123	3.21	1.55
B-3	Ti <sub>0.31</sub> Cr <sub>0.39</sub> V <sub>0.3</sub>	3.043	0.4140	3.25	1.41
B-4	Ti <sub>0.26</sub> Cr <sub>0.34</sub> V <sub>0.4</sub>	3.037	0.4077	3.10	1.36
B-5	Ti <sub>0.22</sub> Cr <sub>0.28</sub> V <sub>0.5</sub>	3.037	0.4044	2.45	1.22

전 진공펌핑 시에 활성화 처리 때 흡수된 수소가 충분히 제거되지 못한 때문으로 여겨진다. 이 합금의 심한 편석도 진공 시 수소의 방출을 더디게 하는 요인이 될 수 있다.

### 3.2.3. 최대 및 유효 수소 저장 용량

압력-조성 등은 곡선의 방출 곡선 상에서 수소 압력 45 atm일 때의 수소 흡수량을 최대 수소 저장 용량으로, 45 atm에서부터 0.02 atm까지의 수소 방출량을 유효 수소 저장 용량으로 하여 그 구한 결과를 Table 2에 나타내었다. Ti<sub>0.22</sub>Cr<sub>0.28</sub>V<sub>0.5</sub> 합금을 제외하고는 모두 최대수소저장용량이 3.0 wt% 이상이었으며 유효수소저장용량도 1.5 wt%에 달했다. V 함량의 증가에 따른 수소저장용량의 변화가 그리 크지 않은 이유는 이 Ti-Cr-V계 합금에서는 수소저장용량이 주로 Ti/Cr 비에 의존하기 때문이다. 본 실험에서는 Ti/Cr 비를 0.74~0.8로 거의 고정시켰다.

합금의 격자 상수 및 tetrahedral site의 크기 역시 합금 조성에 따라 크게 변하지 않았으며, 이로 인해 최대 및 유효 수소저장 용량의 변화도 그리 크지 않았다.

## 4. 결 론

- 1) 실험영역에서 Ti-Cr-Mo 삼원계 합금은 모두 bcc구조의 전을고용체 합금이었다.
- 2) Ti 함량 및 tetrahedral site의 크기가 증가함

에 따라 최대 수소저장용량은 증가하나 유효 수소저장용량은 최대치를 보인 후 감소하였다.

- 3) 유효 수소저장용량이 최대인 경우는 Ti 함량이 40~50 at.% 이고, tetrahedral site의 크기가 0.43~0.45um 인 경우였다.
- 4) Ti-Cr-Mo계 합금에서 유효 수소저장용량이 최대인 경우는 Ti 함량이 40~50 at.% 이고, tetrahedral site의 크기가 0.43~0.45 nm 인 경우였으며, Ti-Cr-V계 합금에서는 최대수소저장용량은 3.0wt% 이상이고, 유효수소저장용량은 1.5wt% 정도였다.
- 5) 본 실험에서 제조한 합금 중 Ti<sub>0.32</sub>Cr<sub>0.43</sub>V<sub>0.25</sub> 합금이 최대수소저장용량 3.21 wt%, 유효수소저장 용량 1.55wt%로서 가장 우수한 수소저장 특성을 보였다.

## 후 기

본 연구는 고효율 수소에너지 제조 · 저장 · 이용기술사업단의 연구비지원에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 1) E. Akiba, H. Iba : "Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution", Intermetallics, Vol. 6, 1998, pp. 461~470
- 2) J.Y. Lee, J.H. Kim, H.M. Lee : "Effect of

- Mo and Nb on the phase equilibrium of the Ti-Cr-V ternary system in the non-burning  $\beta$ -Ti alloy region" J. Alloys Comp. Vol. 297, 2000, pp. 231~239
- 3) K. Kubo et al. : "Hydrogen absorbing properties and structures of Ti -Cr - Mo alloys", J. Alloys Comp, Vol. 356-357, 2003, pp. 452-455
- 4) S.W. Cho, C.S. Han, C.N. Park, E. Akiba : "The hydrogen storage characteristics of Ti -Cr-V alloys", J. Alloys Comp, Vol. 288, 1999, pp. 294-298