

Fe, Mn, Si 치환에 의한 Ti-Cr-V 합금의 수소저장 특성 향상

유정현[†], 조성욱*, 박충년**

*한국지질자원연구원, **전남대학교 신소재공학부

Improvement of Fe, Mn or Si Substitution on Hydrogen Storage Properties of Ti-Cr-V Alloys

Jeong-Hyun Yoo[†], Sung-Wook Cho*, Choong-Nyeon Park**

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

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

ABSTRACT

Hydrogen storage properties of $Ti_{0.32}Cr_{0.43-X}V_{0.25}M_X$ ($0 \leq X \leq 0.1$, $M=Fe, Mn, Si$) have been investigated. With varying of Mn content, the lattice parameter of the alloy was unchanged and similar to that of $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ alloy. With increase of Fe, Si content, the lattice parameters of the BCC phases decreased. When the Fe content was 8 at%, the desorption plateau pressure increased to several atmospheres without decrease of the effective hydrogen storage capacity of the alloy. When the Mn content was 8 at%, the effective hydrogen storage capacity showed approximately 2.5 wt% without change in the desorption plateau pressure. With increase of Si content, hysteresis increased and hydrogen storage capacity decreased rapidly. A study was also made on how desorption temperature affected the usable hydrogen of the $Ti_{0.32}Cr_{0.35}V_{0.25}Mn_{0.08}$ alloy. The temperature was varied from 293 to 413 K, and the pressure from 5 to 0.002 MPa. The usable hydrogen of the alloy was 2.7 wt% when absorbed and desorbed at 293 K and 373 K, respectively. The heat of hydride formation of the alloy was approximately -35.5 kJ/mol H_2 .

KEY WORDS : Ti-Cr-V alloy(Ti-Cr-V 합금), hydrogen storage(수소 저장), BCC alloy(BCC 합금), substitutional solid solution(치환형 고용체)

1. 서 론

수소는 석유를 대체할 대체 에너지인 지열, 풍

력, 태양 발전 등의 low grade energy를 효율적으로 사용하기 위한 에너지 담체로서 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 수소를 사용함에 있어, 안전한 저장 방법으로 금속수소화물을 이용한 저장방법^{1,2)}이 개발되었다.

[†]Corresponding author : jhyou@hanmail.co.kr

금속수소화물을 이용한 저장 방법에는 LaNi₅나 TiFe로 대변되는 AB₅, AB type의 고전적인 합금 및 수소저장 밀도가 우수한 Mg계 합금, Ti-V계 BCC 합금 등의 많은 종류가 있다. 이 중 AB₅, AB type 등의 고전적인 합금은 2 wt% 이하로 저장 밀도가 제한적이며, Mg계 합금은 수소 방출 온도가 300°C 이상으로 상온에서 사용하기에는 어려운 단점을 가지고 있다.

Ti-V계 BCC 수소저장 합금은 극히 우수한 부피 저장 밀도와 통상적인 조건(ambient condition)에서 수소와의 반응성 등으로 유망 후보재료 중 하나로 고려되고 있으나 제한된 중량저장밀도, 높은 제조가격 등의 문제점을 가지고 있다. 위의 결점을 보완하기 위하여 다음과 같은 치환 원소의 이용을 생각해 보았다. Fe는 V의 재료인 ferrovandium의 포함원소로 합금의 제조 가격을 낮출 수 있으며, Cr보다 작은 원자 반경을 가지므로 전보³⁻⁵⁾에서의 다소 낮은 평탄 압력을 상승시킬 수 있을 것이다. Akiba 등⁶⁾의 보고에 따르면 Mn은 Ti-Mn-V BCC 합금에서 Laves phase related BCC상을 형성하여 수소 저장용량을 증대시킨다. 따라서 Mn으로 치환은 유효 수소저장용량 증대시킬 수 있을 것으로 예상하였으며, Si는 원자반경과 원자량이 작은 원소로 평탄 압력의 상승 및 무게 저장밀도의 상승에 기여할 수 있을 것으로 예상하였다.

본 연구에서는 전보³⁻⁵⁾에서 보고된 Ti-Cr-V계 합금 중 Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25} 합금을 대상으로 Cr의 일부를 Fe, Mn, Si으로 치환함으로써 다소 낮은 평탄 압력(<0.1 MPa)의 상승과 수소저장용량의 변화를 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. 시료의 열처리는 합금 잉곳을 고진공 분위기(10⁻⁵ torr)에서 20°C/min의 속도로 승

온하고 1653 K에서 1분 간 유지한 후 고온 조직을 유지하기 위하여 수냉하였다.

공기 중에서 기계적 분쇄를 행한 후 100~300 μm의 시료(약 1g)를 사용하여 씨버트 장치(reactor volume: 약 7.5 cc, line volume: 약 13 cc)에 의해 293 K에서 P-C isotherm을 측정하였다. 결정구조를 분석하기 위하여 32 μm 이하의 시료를 사용하여 Cu Kα에 의한 XRD(X-ray diffraction) 패턴을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Fe_x 합금의 수소저장 특성

Fig. 1은 원래 시료인 Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25} 합금의 Cr 일부를 Fe로 치환함에 따른 293 K에서의 P-C isotherms 곡선을 나타낸다. Fe의 치환량이 증가함에 따라 평탄압력이 상승하였으며, Ti_{0.32}Cr_{0.33}V_{0.25}Fe_{0.10} 합금을 제외하고는 유효 수소저장용량에 큰 차이를 나타내지 않았다. 특히 Fe가 8 at% 치환된 경우, 방출 평탄압력이 수 기압 범위에 위치함으로써 연료 전지 등 실제 응용 분야에서 적절할 것으로 생각된다. Ti_{0.32}Cr_{0.33}V_{0.25}Fe_{0.10} 합금의 경우는 평탄압력의 과도한 상승으로 인해

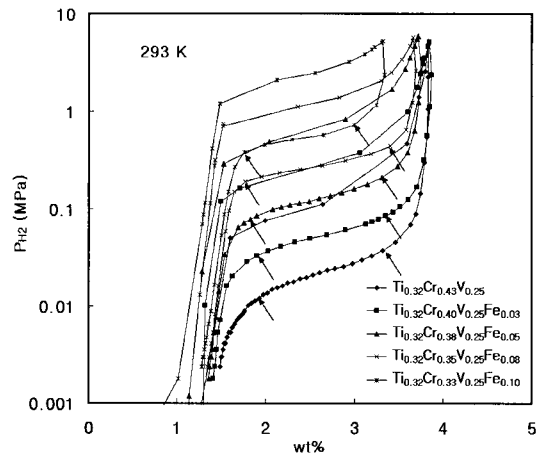


Fig. 1 P-C isotherms of the Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Fe_x(0 ≤ x ≤ 0.10) alloys at 293 K

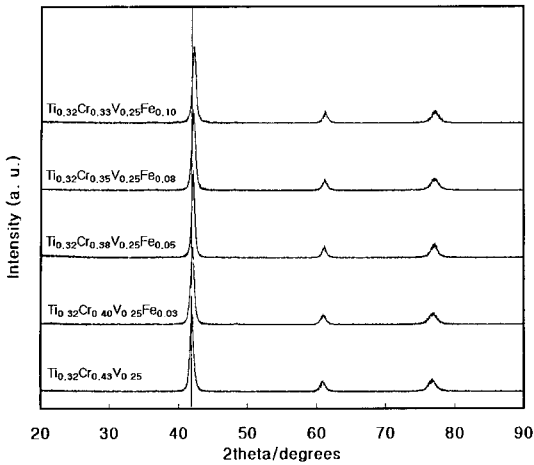


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Fe_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) alloys

본 연구의 측정 범위(~5 MPa)에서 총 수소저장 용량이 현저히 감소하여 결과적으로 유효 수소저장 용량의 감소를 초래하였다. 이와 같은 결과는 Fe의 치환량이 5 at%만 되어도 C14 Laves phase 구조의 편석이 증가하여 급격히 수소저장 용량이 감소하였던 Ti-Zr-Cr-V 합금⁷⁾에서와 비교되어진다.

한편 Ti-Cr-Mn-V 합금에서 V 대신 Fe의 치환에 대한 Yu 등^{8,9)}의 보고에 따르면, Fe의 치환량이 불과 3~4 at% 경우 C14 phase가 급격히 증가하여 유효 수소저장용량을 감소시켰다. 반면에 치환량이 5 at%로 증가할 경우 C14 phase가 오히려 감소하고 유효 수소저장용량은 약 2.2 wt%로 원래 시료의 그것과 유사한 값을 나타내었다. 그러나 이 경우에도 수소방출 평탄압력은 353 K에서 수 기압 범위로서 본 연구에서와 같은 293 K에서는 1기압 미만일 것으로 예상된다.

Fe 치환량과 P-C isotherms의 관계를 설명하기 위하여 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Fe_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 합금들의 XRD 패턴을 측정하였다. 그 결과를 Fig. 2에 나타낸다. Fig. 2에서 보이는 바와 같이 모든 합금들은 Fe량에 무관하게 BCC 단일 상으로 이루어져 있으며 격자상수는 Fe량이 증가함에 따라 미세하게 감소하고 있음을 알 수 있다. 2θ 값,

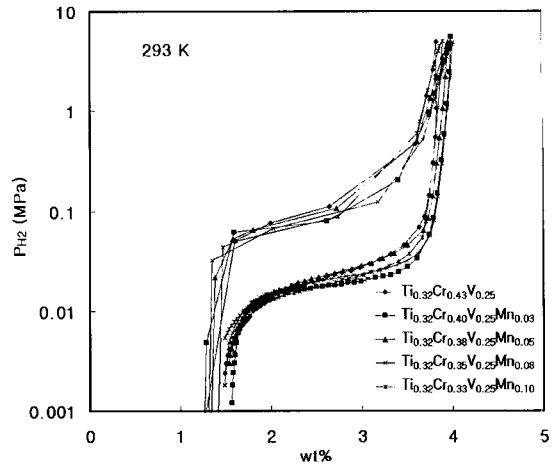


Fig. 3 P-C isotherms of the $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Mn_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) alloys at 293K

42° 부근의 직선은 주요 피크 위치에 대한 시각적 비교를 위해 그려졌다. Cho 등⁷⁾은 Ti-Zr-Cr-V 계에서, Yu 등^{8,9)}은 Ti-Cr-Mn-V 계에서 소량의 Fe치환에 의하여 C14 Laves phase가 생성된다고 보고하였다. 그러나 본 연구인 Ti-Cr-V 계에서는 연구범위인 10 at% Fe까지 C14 phase가 관찰되지 않았다.

XRD 결과 격자상수는 Fe량이 증가함에 따라 직선적으로 감소하였다. 이는 Fe의 원자반경이 Cr의 그것보다 작기 때문이며 Vegard's law와 잘 일치한다. 또한 격자상수의 감소에 따라 격자 불륨이 감소하게 되며, P-C isotherms의 평탄압력이 상승하였다. 본 연구에서 얻어진 평탄압력과 격자 부피의 관계는 이들의 경험적 직선 관계에 잘 부합하고 있으며, 이와 같은 결과는 Fe 치환량에 의해 수소 방출 평탄압력의 정량적 조절과 예측이 가능함을 의미한다.

3.2 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Mn_x$ 합금의 수소 저장 특성

Fig. 3에 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Mn_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 합금들의 P-C isotherms 곡선을 나타내었다. Mn의 첨가에 관계없이 수소 흡·방출 평탄압력은 비슷하였으며 히스테리시스와 평탄 구간의 기울기도

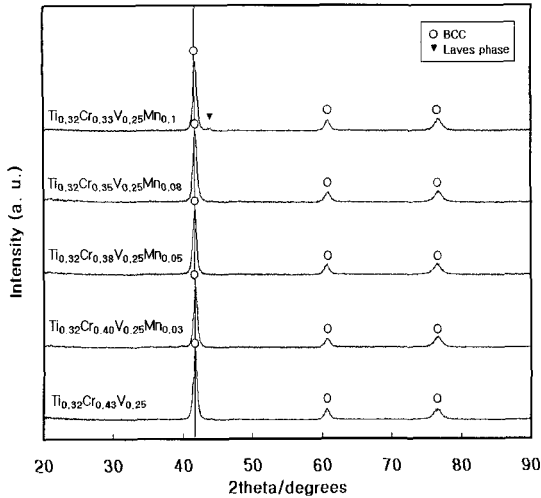


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Mn_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) alloys

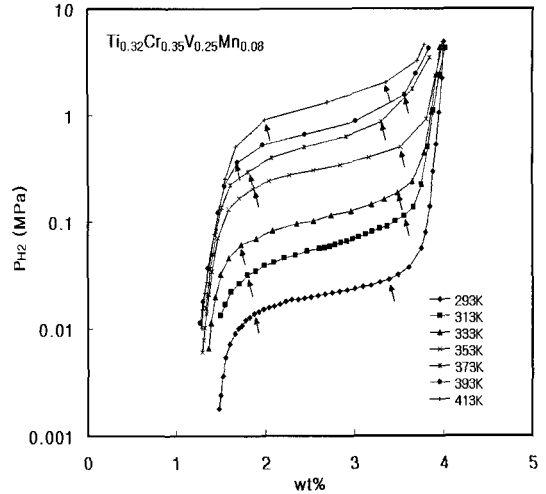


Fig. 5 Desorption isotherms of the $Ti_{0.32}Cr_{0.35}V_{0.25}Mn_{0.08}$ alloy at different temperature

큰 변화가 없었다. 그러나 Mn이 첨가됨에 따라 최대 수소저장용량은 약 4.0 wt%까지 증가하였으며, 8 at% Mn일 경우 유효 수소저장용량은 약 2.5 wt%를 보인다. 수소저장용량이 증가한 원인이 Akiba 등⁶⁾의 Laves phase related BCC상 생성 때문인지는 확신할 수 없으며, Akiba 등⁶⁾의 Ti-V-Mn 합금에서는 최대 수소저장용량이 2 wt% 내외이고, 유효 수소저장용량 또한 본 연구의 그것에는 미치지 못하였다. Mn 첨가에 의한 수소저장용량 증대의 원인을 밝히기 위해서는 추가적인 실험이 필요하다.

Fig. 4에 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Mn_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 합금들의 XRD 결과를 나타내었다. 그림을 살펴보면 Mn의 치환과 무관하게 BCC 격자상수는 일정하였으며, Mn이 10 at% 치환된 경우 소량의 laves phase가 관찰되었다. 이는 Fig. 3의 Mn 치환에 관계없이 수소 흡·방출 평탄압력 및 수소저장용량이 기본 조성과 비슷한 것을 뒷받침한다. 그러나 수소저장용량이 증가한 원인은 찾지 못하였다.

한편 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Mn_x$ 합금의 경우 수소 방출 평탄압력을 상승시키기 위해서는 3.1절에서 언급한 Fe의 첨가나 전보¹⁰⁾에서의 수소 방출 온

도의 변화를 고려해볼 수 있다.

3.3 $Ti_{0.32}Cr_{0.35}V_{0.25}Mn_{0.08}$ 합금의 수소 방출 온도 변환에 따른 수소저장 특성

일반적으로 유효 수소저장용량은 일정도에서 평형 수소압의 변화에 따른 수소 방출량으로 평가된다. 그러나 평형 수소압의 변화에 의해서 뿐 아니라 방출 온도의 변화에 의해서도 수소 방출량이 달라질 수 있다. $Ti_{0.32}Cr_{0.35}V_{0.25}Mn_{0.08}$ 합금을 293 K에서 413 K까지 온도를 변화시켜 가면서 방출 곡선을 측정함으로써 압력 변화 뿐 아니라 온도 변화에 의해 사용 가능한 수소량의 변화를 평가하고자 하였다. 즉, 수소를 293 K에서 흡수시킨 후 각각의 온도로 상승하여 방출 곡선을 측정하였다. 그 결과를 Fig. 5에 나타낸다. Fig. 5는, 비록 증가폭은 크지 않았지만, 사용 가능 수소량이 온도 변화 효과에 의해 증가됨을 나타내고 있다. 293 K에서 수소를 흡수하고 373 K에서 방출시킨 경우, 사용 가능 수소량은 293 K의 그것과 비교하여 2.5 wt%에서 2.7 wt%로 증가하였으며 방출 평탄압도 수 기압 범위로 상승하였음을 알 수 있다. 방출 평탄압의 압력 범위는 실제 이용 분야에서 중요한 고려 인자 중 하나이다.

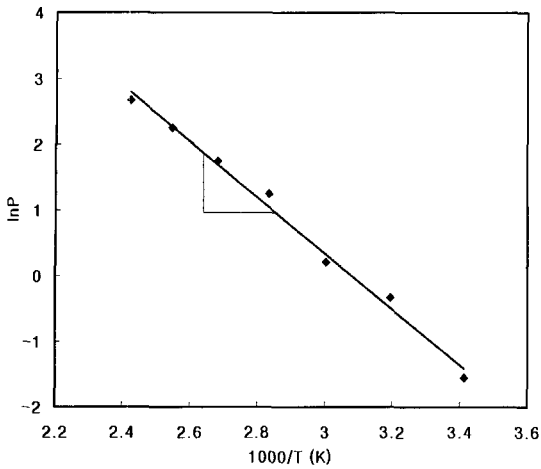


Fig. 6 van't Hoff plot of the $Ti_{0.32}Cr_{0.35}V_{0.25}Mn_{0.08}$ alloy

Fig. 6은 $Ti_{0.32}Cr_{0.35}V_{0.25}Mn_{0.08}$ 합금의 수소화 반응에 대한 van't Hoff plot을 나타낸다. 각 온도에서의 평탄압은 Fig. 5에 화살표로 표시된 두 개 압력의 중점으로부터 얻어졌다. 이와 같은 방법으로 P-C isotherms 곡선에서 평탄 압력을 구하는 방법은 많은 불확실성과 오차를 포함할 수 있다. 그럼에도 불구하고 Fig. 6은 양호한 직선성을 나타내었다. Fig. 6의 기울기로부터 얻어진 $Ti_{0.32}Cr_{0.35}V_{0.25}Mn_{0.08}$ 합금의 수소화 반응열은 약 -35.5 kJ/mol H_2 이었다.

3.4 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Si_x$ 합금의 수소저장 특성

Fig. 7에 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Si_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 합금들의 P-C isotherms 곡선을 나타내었으며, 본 연구에서의 Si 첨가 합금은 열처리를 하지 않았다. Si은 3 at%만 첨가되어도 평탄압력의 과도한 상승으로 인해 본 연구의 측정 범위(~ 5 MPa)에서 총 수소저장용량이 현저히 감소하여 결과적으로 유효 수소저장용량의 감소를 초래하였다. 또한 히스테리시스도 매우 크게 관찰되었으며, 수소저장용량의 감소로 인하여 Si에 의한 경량원소 효과는 나타나지 않았다. 합금의 열처리를 통하여 히스테리시스 감소와 수소저장용량의 소량 증대

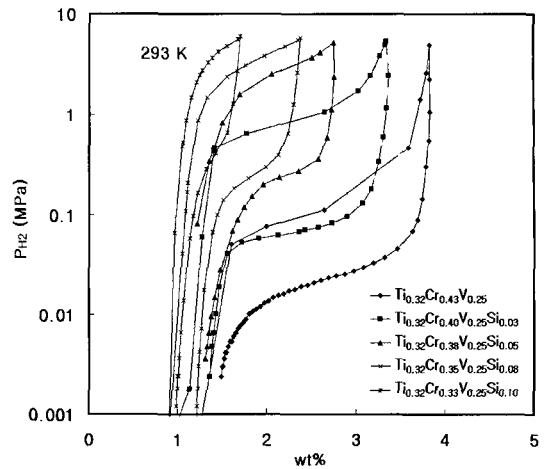


Fig. 7 P-C isotherms of the $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Si_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) alloys at 293K

는 가능하지만 효과가 크지는 않을 것이다.

한편 그림에서 3 at% Si의 경우 약 2.0 wt%의 유효 수소저장용량을 보이므로, $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ 합금에서 Si은 불순원소 등의 미량 첨가는 큰 영향이 없으나, 의도적 첨가는 수소저장특성에 좋지 못하다. Liang 등¹¹⁾의 경우에서도 Si과 Al의 극소량 첨가만으로도 사이클 특성이 나빠지므로 이들의 의도적 첨가는 자제하여야 한다.

Fig. 8은 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Si_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 합금

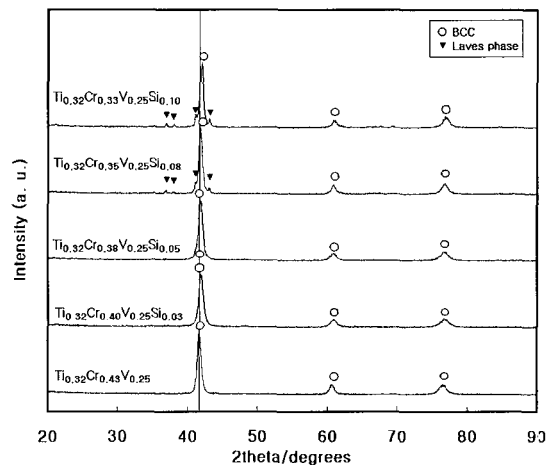


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of the $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Si_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) alloy

들의 XRD 결과를 나타내었다. Si 치환량이 증가함에 따라 BCC상의 격자상수가 급격히 감소하였으며, 이는 Fig. 7의 수소 흡·방출 평탄압력의 상승을 뒷받침한다. 또한 Si이 8 at% 이상 첨가된 경우에는 laves phase 구조의 제 2상이 생성되었다.

4. 결 론

$Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}M_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$, M=Fe, Mn, Si) 합금의 수소저장특성을 조사하였다. $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}M_x$ 합금의 격자상수는 M=Fe, Si인 경우 감소하였으며, M=Mn인 경우는 기본 조성의 그것과 비슷하였다.

Fe 치환량이 8 at%일 경우 유효 수소저장용량은 약 2.35 wt%로 기본 조성과 비슷하였으며, 수소 방출 평탄압력이 수 기압 범위에 위치하였다. Mn 치환의 경우 격자상수가 변화하지 않아 수소 흡·방출 압력은 기본 조성의 평탄압력과 비슷하였으며, 유효 수소저장용량은 8 at% Mn의 경우 약 2.5 wt%로 소량 증가하였다. 293 K에서 수소를 흡수시키고 373 K에서 방출한 경우 $Ti_{0.32}Cr_{0.35}V_{0.25}Mn_{0.08}$ 합금의 사용 가능 수소량은 2.7 wt%였으며, 이 합금의 수소화 반응열은 약 -35.5 kJ/mol H_2 였다. Si은 3 at%만 치환되어도 격자상수가 급격히 증가하였으며, 히스테리시스도 크고, 수소저장용량이 급감하였다.

후 기

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

참 고 문 헌

- 1) E. Akiba, Mater. Japan, Vol. 34, 1995, p. 179.
- 2) A. Zuttel, Mater. Today, Vol. 6, 2003, p. 24.
- 3) S. W. Cho, G. Shim, G. S. Choi, C. N. Park, J. H. Yoo, J. Choi, J. Alloys Comp. Vol. 430, 2007, pp. 136-141.
- 4) S. W. Cho, C. N. Park, J. H. Yoo, J. Choi, J. S. Park, C. Y. Suh, G. Shim, J. Alloys Comp. Vol. 403, 2005, pp. 262-266.
- 5) 유정현, 조성욱, 심건주, 최국선, 박충년, 최진, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 17, No. 2, 2006, pp. 125-132.
- 6) E. Akiba, H. Iba, Intermetallics, Vol. 6, 1998, pp. 461-470.
- 7) S. W. Cho, H. Enoki, E. Akiba, J. Alloys Comp. Vol. 307, 2000, pp. 304-310.
- 8) X. B. Yu, Z. X. Yang, S. L. Feng, Z. Wu, N. X. Xu, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 31, 2006, pp. 1176-1181.
- 9) X. B. Yu, S. L. Feng, Z. Wu, B. J. Xia, N. X. Xu, J. Alloys Comp. Vol. 393, 2005, pp. 129-134.
- 10) J. H. Yoo, G. Shim, S. W. Cho, C. N. Park, International Journal of Hydrogen Energy in press.
- 11) H. Liang, C. Yungui, Y. Yigang, W. Chaoling, T. Mingdaa, Materials Science and Engineering A 448, 2007, pp. 128-134.