

금속수소화물을 이용한 수소저장기술 개발

Development of Hydrogen Storage Technology

Using Metal Hydrides

연구기관

한국과학기술원

과학기술처

제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 “금속수소화합물을 이용한 수소저장기술 개발”
사업의 최종보고서로 제출합니다.

1990. 7

주관연구기관	한국과학기술원
연구기관	한국과학기술원
연구책임자	이재영 (한국과학기술원 교수)
연구원	안효준 (한국과학기술원)
	권대원 (한국과학기술원)
	김용규 (한국과학기술원)
	박순섭 (한국과학기술원)
	김수령 (한국과학기술원)
	장상권 (한국과학기술원)
연구조원	이존하 (한국과학기술원)
	이수근 (한국과학기술원)

여 백

요 약 문

I. 제 목

금속수소화물을 이용한 수소저장기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 중요성

현재의 에너지원들이 고갈되어 감에 따라 1970년대 이후로 저급에너지를 사용하거나 수소에너지와 같은 대체에너지를 이용하려는 연구가 전세계적으로 활발히 진행되어 왔다. 그런데 이와같은 대체에너지를 활용하기 위해서는 효율적인 에너지 저장 및 수송기술을 개발하여야 한다. 에너지 저장, 수송방법에는 여러가지가 있으나 자원이 무한하고, 깨끗하며, 다른 에너지로의 전환이 쉬운 수소를 활용하는 것이 가장 좋은 방법중의 하나로 알려져 있다.

수소의 저장 및 수송기술로는 고압가스와 액화상태의 수소를 이용하여 저장하는 방법이 실용화되고 있는데 수소를 고압 상태로 만들어 사용할 경우 저장밀도가 낮고 극저온 상태로 만들기 위해서는 많은 양의 에너지가 필요하며 또한 두방법 모두 위험성이 큰 결점을 가지고 있다.

최근에 이러한 단점을 보완하기 위해서 수소저장 합금을 이용하여 수소저장 및 수송기술을 대체하려는 노력이 활발히 진행중에 있다.

수소저장합금이란 수소와 반응하여 수소화물을 형성하는 금속이나 합금을 말하며 액체수소에 비해 체적당 1.5배 이상, 고압가스 (150기압 봄베) 보다 11 배 이상의 수소를 상온상압하에서 저장이 가능하다. 이러한 우수한 특성으로 인하여 수소저장용 매체로서 수소저장 합금에 대한 연구가 공업선진국을 중심으로 실시되고 있으며 실제로 수소저장 합금을 이용한

prototype 의 수소저장탱크를 제작하는 단계에 이르렀다.

따라서 본 연구에서는 수소에너지의 저장 및 응용기술에 대한 국내외 연구현황을 조사한후 수소저장의 핵심기술인 수소저장재료에 대하여 수소화 반응특성을 조사하고 우수한 특성을 가진 재료를 개발 연구하고자 한다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

1. 수소에너지의 저장 및 응용기술의 국내외의 연구현황을 조사한다.
2. 기존의 우수한 수소저장 특성을 지닌 소재들에 대한 활성화 처리, 열역학성질, 반응속도등을 조사한다.
3. 더욱 뛰어난 수소화 반응특성을 지닌 새로운 수소저장합금을 연구개발하고자 한다.

IV. 연구결과 및 건의사항

1. 기존의 수소저장기술은 고압수소 이용법, 액체수소 저장법, 활성화탄소 흡착법 등이 있으며, 이와는 달리 수소저장합금을 이용하면 저온이나 고압을 이용하지 않으므로 안전하고 단위부피당 저장밀도가 가장 높은 것으로 보고되고 있다.
2. FeTi 계 합금은 가격이 저렴하여 이에 대한 연구가 활발히 진행되었으나 400°C 이상 고온의 열처리를 해야만 쉽게 활성화처리가 가능하다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 Zr 을 첨가함으로써 쉽게 activation 이 되었으나 수소저장용량이 감소되는 문제가 있었다. 활성화처리후 2분 이내에 반응이 완료되었으나 thermal cycling 후에는 반응속도가 감소되었고 또한 수소저장용량도 cycle 에 따라 감소되는 문제점이 있었다.

Mg₂Ni계 합금은 고온용 수소저장합금으로써 평형압력이 낮아 상온에서 수소저장에는 부적합하나 FeTi계와 마찬가지로 가격이 저렴하여 연구가 폭넓게 진행되어 왔다. 활성화 처리는 300°C 이상 고온을 요구하며 cycle 수에 따라 반응속도가 최대가 되었다가 19 cycle 이상에서는 감소됨을 알 수 있었으며 주입압력이 클수록 반응속도는 증가하나 H/M 이 증가하면서 반응 속도는 감소됨을 알 수 있었다.

AB₅계 합금은 상온에서 40atm 이상에서도 쉽게 activation 이 이루어졌고 반응속도도 빨라 1분 이내에 반응이 완료되었으며 hysteresis 와 sloping 이 거의 없고 치환에 대해서 적절한 평형압력을 얻었다. 또한 cycling 후에 저장용량은 감소되었으나, 반응속도는 오히려 증가함을 알 수 있었다. 그러나 이러한 수소저장을 위한 우수한 성질을 가졌음에도 불구하고 제조단가가 높아 현재 상용화에는 문제점을 가지고 있다.

3. 지금까지 알려진 AB₂ 계 합금중에서 Zr_{0.8}Ti_{0.2}MnFe 합금이 가장우수한 수소화 반응특성을 갖는다고 알려져 있으나 hysteresis 가 매우 큰 단점을 가지고 있었다. 따라서 이러한 문제점을 개선하기 위하여 새로운 합금개발이 필요하게 되었다. 본 연구에서 개발한 Zr - based Laves 계 합금은 activation 이 매우 쉽고 1 분 이내에 반응이 완료됨을 알 수 있었다. Zr_{1-x}Ti_xCr_{1-y}Fe_{1+y} system 의 경우 hysteresis 및 sloping 이 거의 없고 상온에서 1기압 내외의 평형압력을 얻었다. Zr_{1-x}Ti_xMnFe system 의 경우는 hysteresis 가 크고 sloping 이 심한 결과를 나타내었다. Zr_{1-x}Ti_xV_{0.5}Fe_{0.5} system 에서는 sloping 정도는 심하나 hysteresis 는 매우 적음을 알 수 있었다.

$Zr_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_xCr_{1-x})Fe$ system 의 경우 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$ 와 $Zr_{1-x}Ti_xMnFe$ system 의 중간 정도의 sloping 이나 hysteresis 가 있음을 알수 있었다.

따라서 위와같은 합금중에서 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$ 합금은 activation 이 매우 쉽고, 1 분이내에 반응이 완료되고 매우 우수한 hysteresis 및 sloping 특성을 나타내고 있으며 실용가능성이 높은 AB_5 계 합금보다 가격 면에서 뒤지지 않기 때문에 수소저장 재료로서 여러 분야에 응용 가능성이 높음을 알수 있었으며 이와 아울러 cycling에 따른 퇴화현상, 불순물 가스의 영향에 대한 연구가 필히 수행되어야 할 것이다.

Summary

I. Subject

Development of hydrogen storage technology using metal hydrides.

II. Purposes and Significances

As the energy source used at present (i.e. fossil fuel, natural gas) is depleted, many studies have been done on the low grade energy, and alternative energy sources such as hydrogen energy. However, as the researches are continued, it is reported that the storage and transmissions of the energy must be solved preferably for an effective use of such alternative energy source. It is reported that hydrogen is one of the most promising energy carrier due to an abundance, cleanness and easy conversion to another form of energy.

The commercial storage method of hydrogen has been either in cryogenic liquid or in high pressure hydrogen gas. Among the various methods of the hydrogen storage, the hydrogen storage technology using metal hydride is significant, since it's safer, more effective and economical methods for hydrogen storage than that of other methods.

The close attention has been paid to investigate the metal hydride and hydrogen storage technologies using metal hydrides in many countries. In this study, the state of the art about the hydrogen storage and transmission technology were examined and also the hydrogenation properties of metal hydride were investigated and the new metal hydride was also developed.

III. The Contents and Scope

1. The states of the art about hydrogen storage and transmission technology are examined.
2. The hydrogenation properties (i.e. activation property, thermodynamic characteristics, hydriding kinetics) of existing metal hydride are investigated.
3. The new metal hydrides with better hydrogenation properties are developed.

IV. Results and Recommendation

1. The existing technology for hydrogen storage has been used as the state of high pressure gas and cryogenic liquid. It has been reported that the hydrogen storage using metal hydride was safer and more efficient.
2. The FeTi based alloys were activated by the heat treatment above 300°C and in a pressure of 40atm H₂.

The activation properties of FeTi alloy were improved by the partial substitution Zr for the Ti, however the hydrogen storage capacity were simultaneously decreased. The hydriding kinetic and capacity of FeTi decreases due to thermal cyclings. Mg₂Ni alloys can absorb much contents of hydrogen however, it is not suitable for hydrogen storage material at room temperature because of slow hydriding kinetics and low equilibrium pressure. The LaNi₅ type alloys have good hydrogenation properties such as easy activation, low hysteresis and fast hydriding kinetics. However, the manufacturing cost of this materials was very expensive.

3. Zr-based Laves phase alloys were easily activated at room temperature and in a pressure of 40atm H₂, and were completely hydrided in one minute. Zr-based Laves phase was depended upon the content and substituted elements. For example Zr_{1-x}Ti_xMnFe has been revealed an alloy which has P-C-T relations with large hysteresis and severe sloping. The extent of hysteresis and sloping was improved in the Zr_{1-x}Ti_xCr_{1-y}Fe_{1+y} alloys. Especially, we developed the Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y} alloys which has extremely good hydrogenation properties such as easy activation, fast kinetics and low hysteresis and sloping phenomena. Thus it is considered that the alloy was the best metal hydrides for hydrogen storage.

Contents

I. Introduction	18
II. Literature Survey and theoretical background	22
1. Activation	22
2. Pressure-Composition-Isotherm	23
3. Degradation	26
3-1. Extrinsic degradation	26
3-2. Intrinsic degradation	30
3-2-1. Microphase separation	30
3-2-2. Site exchange model	31
3-2-3. Coring model	31
4. Hydrogenation reaction rate	32
4-1. Nucleation and growth process	33
4-2. Continuous Moving boundary model	33
4-2-1. Chemisorption	35
4-2-2. Diffusion of hydrogen atoms through the β phase	35
4-2-3. Phase transformation at the α/β interface	36
5. Alloy Design	39
6. The situation of hydrogen storage technology	42

7. Reference	47
III. Experimental Procedures	49
1. Sample preparation	49
2. Experimental apparatus	49
3. Activation	50
4. P-C-T Curve measurements	50
5. Thermal Cycling Test	51
6. Pressure Cycling Test	51
7. Hydriding Kinetics	52
IV. Results	54
1. FeTi type	54
1-1. Activation, P-C-T curve	54
1-2. P-C-T curve	59
1-3. Hydrogenation reaction rate	63
1-4. Hydrogenation reaction rate change after thermal cycling	63

2. Mg ₂ Ni type	68
3. AB ₅ type (LaNi ₅ , MmNi ₅ type)	71
3-1. Activation, P-C-T curve	71
3-2. Kinetics	71
3-3. Degradation	80
4. Zr-based Laves Phase Intermetallic Compounds	83
4-1. Activation	83
4-2. Thermodynamic Properties and P-C-T curve change	84
4-2-1. Zr _{1-x} Ti _x Cr _{1-y} Fe _{1+y} -H system	84
4-2-2. Zr _{1-x} Ti _x MnFe-H system	92
4-2-3. Zr _{1-x} Ti _x V _{0.5} Fe _{1.5} -H system	96
4-2-4. Zr _{0.8} Ti _{0.2} (Mn _x Cr _{1-x})Fe-H system	99
5. Reference	112
V. Conclusions	113

목 차

I. 서론	
II. 문헌조사 및 이론적 배경	22
1. 활성화 과정 (Activation)	22
2. P-C-T Curve (Pressure-Composition-Isotherm)	23
3. Degradation	26
3-1. Extrinsic degradation	26
3-2. Intrinsic degradation	30
3-2-1. Microphase separation	30
3-2-2. Site exchange model	31
3-2-3. Coring model	31
4. 수소화 반응속도	32
4-1. Nucleation and growth process	33
4-2. Continuous moving boundary model	33
4-2-1. 표면반응 (chemisorption)	35
4-2-2. β 상을 통한 수소의 확산	35
4-2-3. α/β 계면에서 상변태	36
5. Alloy Design	39
6. 수소의 저장기술의 현황조사	42

7. 참고문헌	47
III. 실험방법	49
1. 시편준비	49
2. 실험장치	49
3. Activation	50
4. P-C-T curve 측정	50
5. Thermal Cycling Test	51
6. Pressure Cycling Test	51
7. Hydriding Kinetics	52
IV. 결과	54
1. FeTi 계	54
1-1. Activation, P-C-T Curve	54
1-2. P-C-T Curve	59
1-3. 수소화 반응속도	63
1-4. Thermal cycling 후에 수소화 반응속도의 변화	63

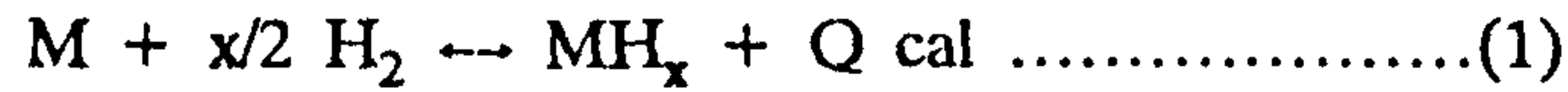
2. Mg ₂ Ni 계	68
3. AB ₅ type (LaNi ₅ , MmNi ₅ 계)	71
3-1. Activation, P-C-T curve	71
3-2. Kinetics	71
3-3. Degradation	80
4. Zr-based Laves Phase 계 합금	83
4-1. Activation (활성화 처리)	83
4-2. 열역학적 성질 및 P-C-T Curve 의 변화	84
4-2-1. Zr _{1-x} Ti _x Cr _{1-y} Fe _{1+y} -H system	84
4-2-2. Zr _{1-x} Ti _x MnFe-H system	92
4-2-3. Zr _{1-x} Ti _x V _{0.5} Fe _{1.5} -H system	96
4-2-4. Zr _{0.8} Ti _{0.2} (Mn _x Cr _{1-x})Fe-H system	99
5. 참고문헌	112
V. 결 론	113

제 1 장. 서 론

현재의 에너지원인 석유가 점차 고갈되어 감에 따라 1970년대 이후로 새로운 대체에너지에 대한 연구가 전세계적으로 활발히 진행되어오고 있으며 이와 더불어 태양열, 조력, 수력, 중력등의 low grade energy 를 효율적으로 사용하기 위한 연구도 진행되어 왔다. [I-1] 그러나 새로운 대체에너지나 low grade energy 를 실제적으로 사용하기 위해서는 효율적인 energy 의 저장 및 운반의 문제를 해결해야 한다. energy 저장 방법에는 여러가지가 있으나 수소를 에너지 저장매체로 사용할 경우 열효율이 크고, 공해가 없으며 fuel cell 등을 통해서 쉽게 전기로 환원될 수 있을 뿐 아니라 물의 전기분해 등으로 쉽게 수소를 얻을 수 있기 때문에 자원이 무한하다는 많은 장점을 가지고 있다. 따라서 수소를 효율적이고 안전하게 저장 및 운반 할 수 있는 연구도 활발히 진행되어왔다. 그 중에서 수소의 저장측면에 있어서는 금속내에 수소를 주입하여 metal hydride 상태로 저장하는 방법이 발견된 이래로 [I-2] 현재 사용되고 있는 고압의 압축기체상태, 액체수소상태로 저장하는 방법에 비하여 매우 안전하고 효율적이며 보다 경제적이기 때문에 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. [I-3 - I-5]

그런데 Metal hydride 의 이용분야로서 수소저장, 운반 뿐만 아니라 수소의 동소체 분리, 수소정화장치 및 heat pump 등에도 사용된다. [Fig. I1]

Metal hydride 란 금속 (일반적으로 합금) 과 수소가 가역적으로 반응하여 형성된 금속수소화합물로서 다음의 반응식으로 부터 그 특성을 잘 알 수 있다.



$$\ln P_{H_2} = \Delta H/RT - \Delta S/R \dots\dots\dots(2)$$

금속은 (1) 식과 같은 반응에 의하여 임의의 온도 및 압력에서 수소를 가역적으로 흡수 또는 방출을 하며 이때 수소가 흡수 및 방출될때에 plateau pressure 는 (2)식과 같은 Van't Hoff's equation 을 만족한다. 여기서 ΔH 와 ΔS 는 각각 반응 enthalpy 및 entropy 변화이다. 따라서 Metal hydride 의 수소 흡수 및 방출특성은 금속 내의 평형수소량을 나타내는 Pressure - composition-Temperature (P-C-T) 곡선으로 특정지워 진다. 즉 이러한 P-C-T 곡선에 의하여 metal hydride 의 수소의 흡수 또는 방출반응의 열역학적 성질을 알 수 있으며 Fig.III 에 일반적인 hydriding alloy 의 P-C-T curve 를 나타내었다.

또한 수소저장 재료로서의 응용가능성을 높이기 위해서는 열역학적 성질을 이해하는 것 뿐만 아니라 수소화 반응속도가 매우 빠르고 activation 이 쉬워야 된다.

그러므로 본 연구에서는 기존의 수소저장 합금에 대한 활성화처리, 열역학적 성질, 반응속도를 조사하고 더욱 뛰어난 수소화 반응특성을 지닌 새로운 수소저장 합금을 연구하고자 한다.

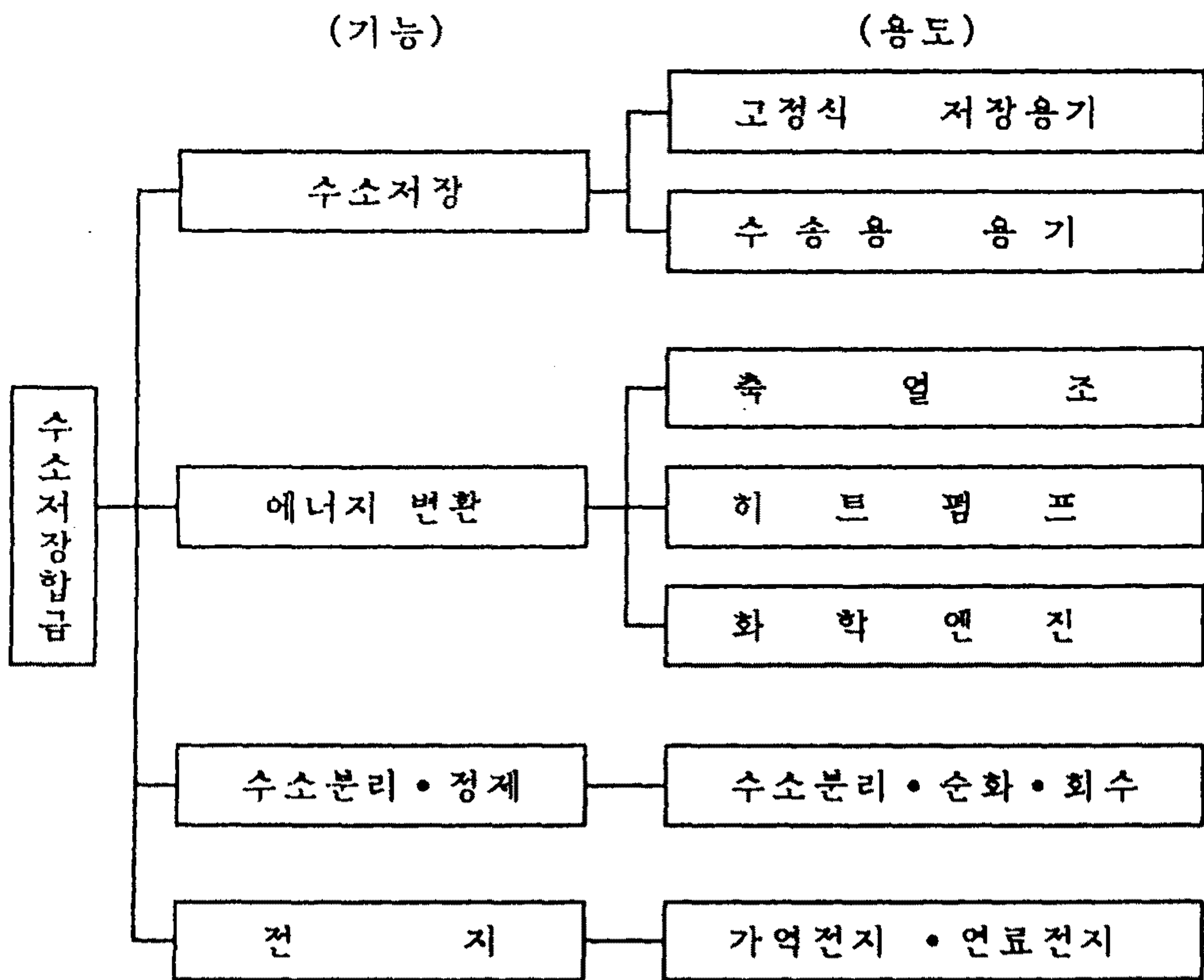


Fig.11 수소저장합금의 기능과 용도

참고문헌

- I-1. G.G. Libowitz, Proc. Int. Symp. on Hydrides for energy Storage, Norway, 1977, Pergamon, Oxford, (1978)
- I-2. J.J. Reilly and R.H. Wiswall Jr., Inorg. Chem., Vol.13, No.1 (1974) 218
- I-3. E.L. Huston, Proc., WHFC V. Toronto, Canada, Pergamon, (1984) 1171
- I-4. R.H. Wiswall, Hydrogen in Metals II, Top.Appl. Phys., 29 (1978) 201
- I-5. K.D. Beccu, Proc. 2nd Int. congress on Hydrogen in Metals, Paris, 1977, Vol.3, 613

II. 문헌 조사 및 이론적 배경

1. 활성화과정 (Activation)

일반적으로 수소저장합금이 수소화 반응을 일으켜 수소화물을 형성시키는 mechanism 은 다음 단계를 거쳐 이루어 진다고 알려져 있다.

- 1) 수소분자가 수소저장합금의 표면에 도달되는 mass transfer
- 2) 합금에서 수소분자가 수소원자로 분해되는 dissociative chemisorption
- 3) Surface 의 수소원자가 matrix 내로 전환
- 4) Hydride phase 를 통한 수소원자의 확산
- 5) Matrix 와 hydride 의 phase interface 에서 상변태

수소저장합금의 준비과정은 거의 전부 대기 중에서 행하여지기 때문에 수소저장합금은 수소보다 친화력이 더 큰 산소와 반응하여 그들 표면에 oxide film 을 형성하여 덮여있고 이로 인하여 2)번 반응 즉, 수소의 chemisorption 반응이 blocking 되어 수소화반응이 일어나지 못한다. 이러한 상태의 수소저장합금에 수소가 이동하여 수소화 반응이 쉽게 일어나도록 하는 과정을 activation 처리라 하며 모든 수소저장합금에 반드시 필요한 전처리 과정이다.

Activation 처리는 열처리에 의해 oxide film 을 파괴시키거나 고온/고압으로 수소를 가하여 oxide film 을 통해 수소화물을 형성시켜 oxide film 을 파괴시킨다. 수소화 반응에 의한 oxide film 파괴는 수소화 반응시 발생하는 volume expansion 이 15-25% 나 되기 때문에 시편에 crack 을 형성시키거나 fracture 를 유발시켜 (pulverization 이라함) oxide 가 없는 fresh surface 를 노출시켜 이들 surface 로 수소가 유입되어 수소화 반응이 일어나게 되는 것이다.

수소의 흡수-방출 과정이 반복됨에 따라 계속해서 pulverization 되어 수소저장합금을 점점 더 미세한 particle 로 미분화시키고 이에따라 수소화 반응속도도 계속 증가한다. 이러한 현상은 어느정도의 cycle 이 진행되면 미세한 particle 들은 더 이상 size 가 변화하지 않는 saturation 거동을 보이며 또한 fresh surface area 의 증가로 인해 반응속도는 증가하다가 어느 정도의 cycle 후에는 반응 속도가 더 이상 증가되지 않고 포화되는 것으로 알려져 있다.

2. P-C-T curve (Pressure-Composition-Isotherm)

P-C-T curve 란 어떤 일정한 온도에서 금속이나 합금으로 수소가 흡수 또는 방출할 때의 수소 조성과 평형 수소 압력과의 관계를 나타내며 일반적인 수소저장합금의 특성을 가장 잘 나타낸다. 일반적인 P-C-T curve 를 Fig. II 1 에 나타내었다. 여기서 수소화물의 수소농도는 intermetallic compound 의 원자 수와 수소원자 수의 비로 표시한다. Fig. II 1 에서 A 부분은 metal 혹은 intermetallic compound 의 solid solution 영역으로 α -phase 라 하며 조성의 압력의존성은 Sievert's Law 를 만족한다. B 부분은 H/M) α 인 intermetallic compound 와 H/M) β 인 hydride 의 공존구역이다. 수소조성이 증가함에 따라 평형수소압력이 일정한 값을 갖을 때, 그 평형수소압력을 plateau pressure 라고 하며, 공존구역내에서 수소조성이 증가함에 따라 β -hydride 의 fraction 만 증가한다. 그러나 β -hydride 양이 증가함에 따라 평형수소압력이 점차로 증가하여 plateau 가 기울어지는 경우도 있는 데 이러한 현상을 sloping 이라 한다. C 부분은 β -hydride solid solution 영역을 나타낸다.

어떤 수소저장합금의 수소저장용량은 가역적으로 흡수-방출 시킬수 있는 수소의 양을 의미하는 데, 일반적으로 β -hydride 의 조성을 수소저장용량으로 나타낸다.

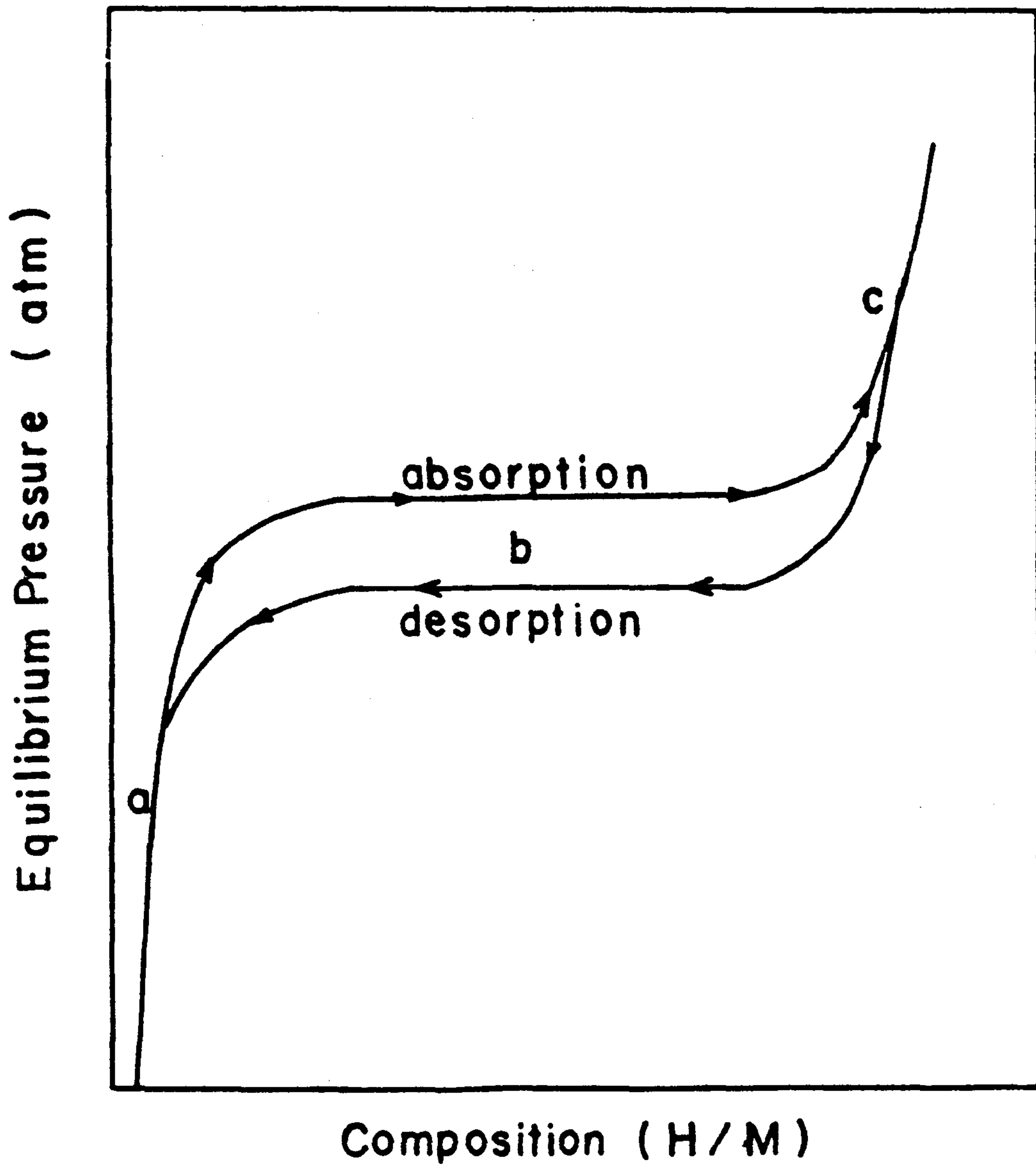


Fig. III Schematic diagram of Pressure-Composition Isotherm.

앞서 언급한 sloping 현상의 근본원인은 아직도 확실하게 밝혀져 있지 않고 있으며 지금까지 제안된 이론들은 부분적으로만 설명되고 있다. 그러나 sloping 에 관여하는 여러가지 parameter 중에서 가장 큰 요소로 작용할 수 있는 criteria 는 다음과 같음을 알 수 있다.

- 1) interstitial site 주위의 최인접 구성원자에 기인한 chemical energy effect. (local environment model[II-1])
- 2) interstitial site 의 크기에 기인한 strain energy effect by Flanagan [II-2]

Fig. II-1 에서 수소의 흡수시와 방출시의 plateau pressure 가 일치하지 않고 수소 방출시의 평형 압력이 더 낮게 나타나는데 이를 hysteresis 현상이라 하며 곡선의 내부 면적은 hysteresis energy loss 와 관계된다. 이 현상은 거의 모든 수소저장합금에 나타나는데 실용화를 위해선 이러한 energy loss 를 줄이는 것이 효율 증대를 위한 중요한 요인 중의 하나이다.

순금속-H 계와 금속간화합물-H 계에서의 hysteresis 현상은 그 변화거동이 매우 다양하며 또한 지금까지 제시된 어떠한 이론도 hysteresis 현상 전체를 설명하지 못하고 있다. 많은 연구가들에 의해서 공통적으로 받아들여지고 있는 hysteresis 의 원인으로는 먼저 plastic deformation 을 들 수 있다. [II-3] 왜냐하면 소성변형이라 함은 그 자체가 비가역과정이기 때문에 열역학적으로 잘 설명될 수 있기 때문이다. 그러나 소성변형 만으로는 수소흡수 - 방출 반응시 발생하는 20% 내외의 elastic strain 이 포함된 체적변화를 설명할 수 없으며 시편내부에 존재하는 stored elastic energy 가 hysteresis 와 관련이 있다는 사실이 여러 연구가들에 의해서 확인된 바 있다. 그러나 elastic strain energy 도 'normal' condition 에서는 열역학적으로 가역적인 과정이기 때문에 hysteresis 전체를 설명하지 못하는 단점이 있다. 그러므로 최근 들어서

Northwood[II-4], Shilov[II-5] 등은 elastic strain energy 가 열역학적으로 비가역적인 과정에도 관련이 있다는 새로운 해석방법을 제시하는 추세에 있다.

3. Degradation

수소저장뿐만 아니라 여러 실제분야에 metal hydride 를 사용하기 위해선 반복적인 수소의 흡수/방출 과정(cycling) 은 필수적이다. 이와같은 cycling 과정은 수소저장용량의 감소, sloping 등 수소저장 특성을 감소시키는데 이를 degradation 이라한다. 이와 같은 degradation 은 수소저장 합금이 수소가스내에 함유된 불순가스(CO, O_2, CO_2, H_2O 등)와의 상호작용으로 특성이 저하되는 extrinsic degradation 과 불순가스가 없는 수소만으로 반복적인 수소 흡수/방출 시에도 수소저장합금의 특성이 악화되는데 이를 intrinsic degradation 으로 분류된다.

Cycle 방법으로는 일정온도에서 압력을 변화시켜 수소를 흡수/방출시키는 pressure cycle 과 일정압력에서 온도를 변화하여 수소를 흡수/방출시키는 thermal cycle 이 있다. Metal hydride 를 heat pump 등의 실제 응용분야에 적용할때는 closed system 에서 폐열로부터 얻을 수 있는 열을 이용하여 수소를 흡수/방출시켜 그때 발생하는 열을 이용하는 장치이기 때문에 불순가스에 대한 영향은 비교적 적다고 할 수 있다. 그러나 수소저장으로 metal hydride를 사용할시에는 수소가스의 출입이 반복적이므로 불순가스에 대한 extrinsic degradation 은 물론 intrinsic degradation 도 수소저장합금의 using life time 에 중요한 요인이라 할 수 있다.

3-1 Extrinsic degradation

일반적으로 공업용 수소내에는 O_2, H_2O, CO, CO_2 등의 많은 불순가스가

존재한다. 그중 산소는 수소의 제조과정에서 수소내에 유입되기가 쉬우며, system 의 leak 등에 의해 metal hydride 가 공기중에 노출되었을때 가장 심하게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. Metal hydride 는 수소보다 산소와 친화력이 더 크기 때문에 metal hydride 와 반응하여 재료표면에 oxide layer 를 형성시켜 수소의 dissociative chemisorption 을 방해하여 수소의 흡수를 어렵게 만들고 또한 H₂O, CO, CO₂ 등과 같이 O 를 함유한 impure gas 와 밀접한 관계가 있으며 특히 CO gas 는 그 양이 매우 적을지라도 metal hydride 의 수소화 반응특성에 치명적인 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다.

Sandrock 과 Goodell [II-6]은 수소저장합금과 수소내에 존재하는 불순물간의 상호작용을 poisoning 형, retardation 형, retardation-recovery 형 reaction 형, 그리고 innocuous 형으로 분류하였다. 한정인[II-7] 등은 LaNi₅, LaNi_{4.7}Al_{0.3}, MmNi_{4.5}Al_{0.5} 를 O₂ 와 CO 가 함유된 수소가스로 pressure cycling 한 결과를 Fig. II 2 와 Fig. II 3 에 나타내었다. Fig. II 2 은 시편들을 0.1% O₂ 로 cycle 한 결과를 cycle 수에 따른 수소저장용량으로 나타낸 것으로 초기에 H/M 이 급격히 감소하고 cycle 이 진행됨에 따라 서서히 회복하는 recovery 형으로 magnetization 측정결과 금속이 산소와 반응하여 형성된 Ni cluster 들에 의한 것이라 사료되고 이는 Siegmann [II-8] 과 Wallace [II-9] 의 결과와 일치한다. 그후에 계속되는 cycle 로 인한 H/M 의 감소는 reaction 거동에 의한것이다.

Fig. II 3 는 400ppm CO 를 함유한 수소가스로 cycle 한 결과로 cycle 함에 따라 급격히 H/M 이 감소하고 있고 degradation 되는 거동은 poisoning 형 임을 보여주고 있다. 이들의 결과에서 알 수 있듯이 수소가스내에 미량 함유된 불순가스의 영향도 수소저장 합금의 특성저하에 많은 영향을 미치고 있다.

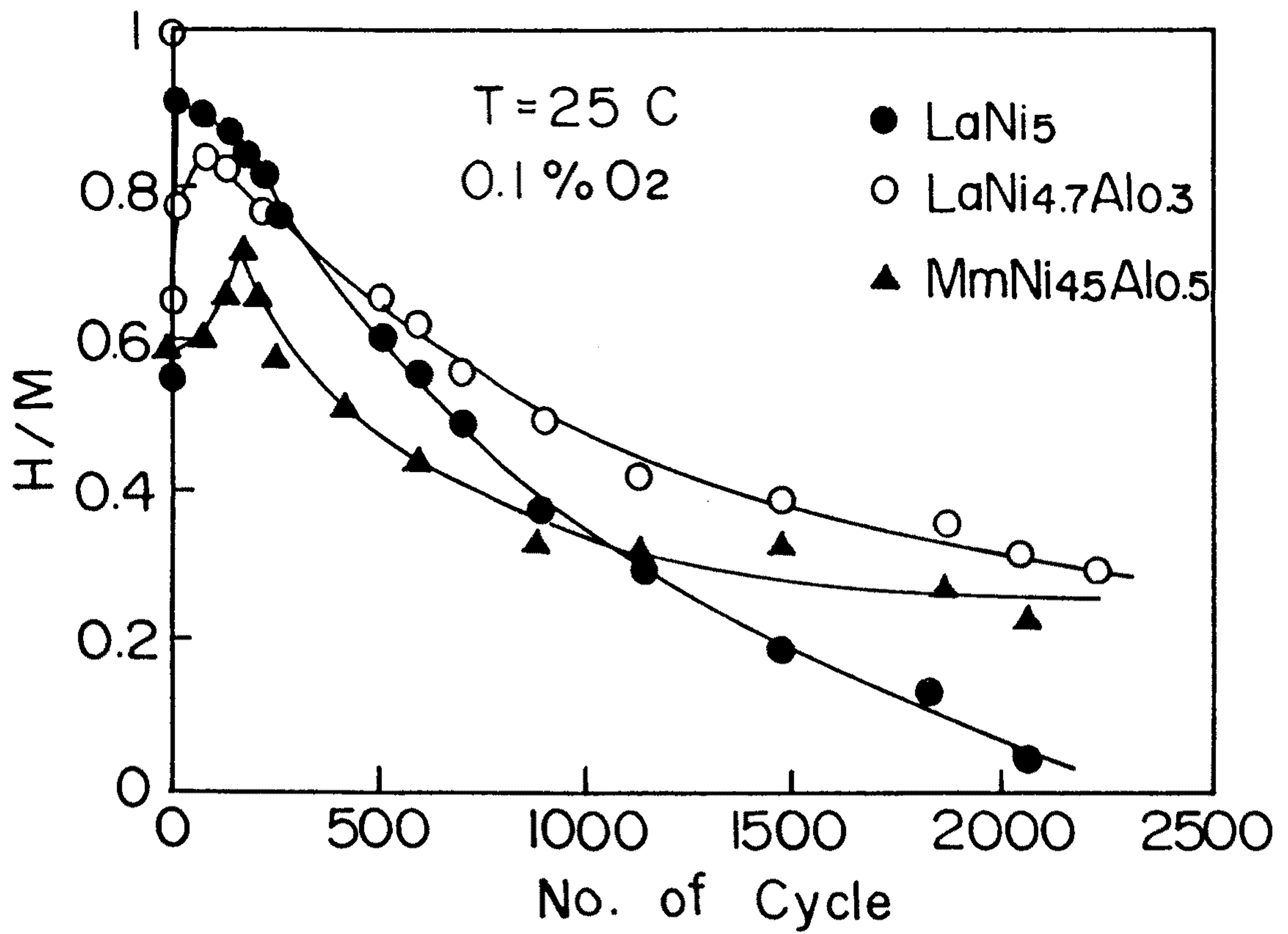


Fig.II2 Cyclic behaviors of LaNi_5 , $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ and $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ vs the number of cycles at 25°C and $\text{Po}_2 = 1000\text{ppm}$.

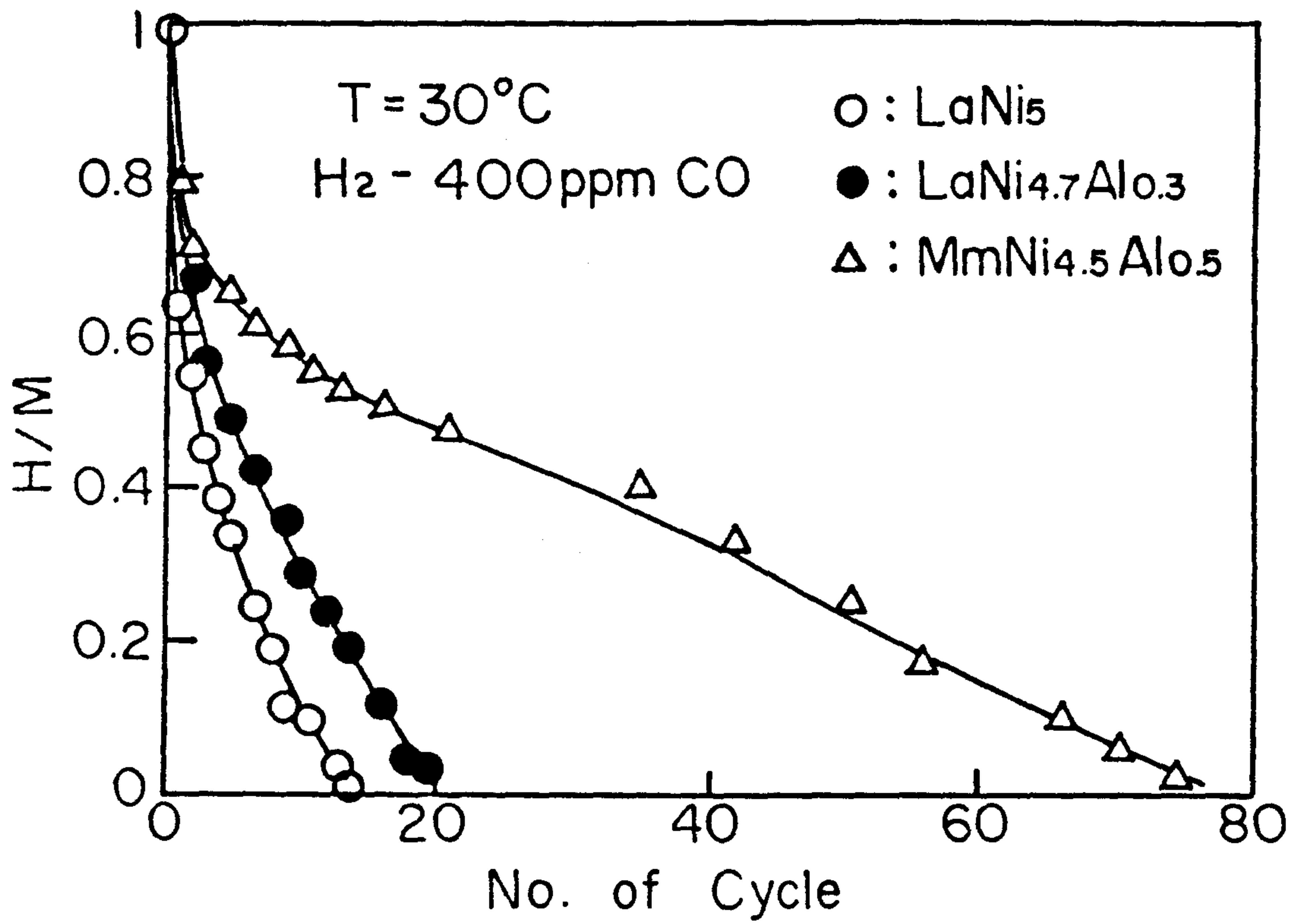
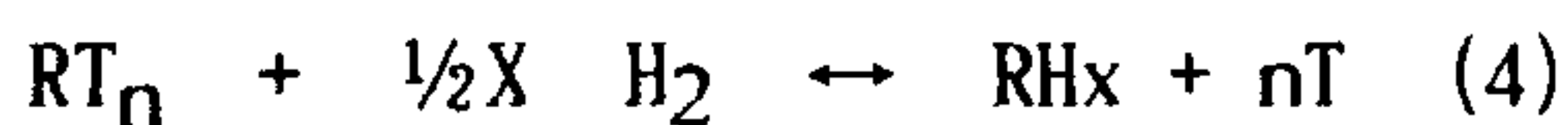
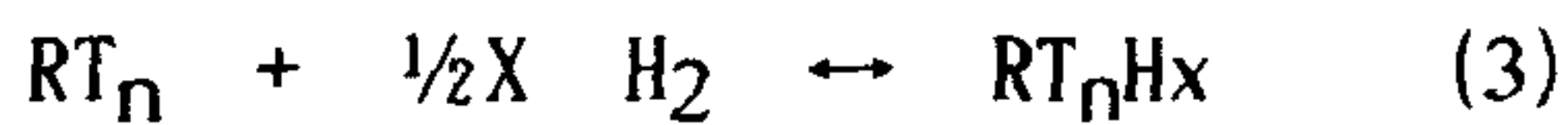


Fig. II3 Cyclic behavior of LaNi_5 , $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ and $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ at 30°C and $P_{\text{CO}} = 400\text{ppm}$.

3-2. Intrinsic degradation

수소저장합금을 impure gas 가 없는 수소만으로 흡수-방출을 반복함에 따라 수소저장용량이 감소하거나 sloping 이 심해지는 등 수소저장특성이 악화되는 데 이를 intrinsic degradation 이라 한다.[II-10-II-14] Intrinsic degradation 의 근본 원인은 pseudobinary hydride phase 의 metastable 특성에 기인하는 것으로[II-5] 알려져 있으며 이에 관한 반응식은 식 3), 4) 로 표시할 수 있다.

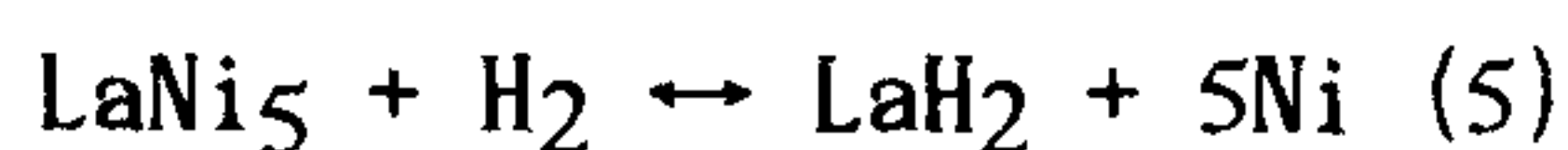


여기서 R은 hydride forming element 이고 T 는 transition metal이다.

수소화 반응시 발생하는 부피팽창으로 인한 strain 이나 반응열등으로 pseudobinary hydride phase 가 열역학적으로 더 안정한 stable hydride 와 transition metal 로 분리되려는 것이다. 그러므로 상분리된 stable hydride 가 desorption 시 수소를 방출하지 않아 수소저장용량이 감소되어 degradation 된다는 것이나 아직까지 intrinsic degradation mechanism 이 확실하게 밝혀진 것은 아니다. 그렇기 때문에 앞선 연구가들이 intrinsic degradation mechanism 으로 제안한 model 들을 조사하였다.

3-2-1 Microphase separation

Cohen [13-15] 등은 LaNi₅ 를 thermal cycling 한 결과 capacity 감소 속도와 1/T_h (T_h high temperature) 의 직선적인 관계로 부터 degradation 이 atomic diffusion 과 관련있다고 설명하였다. 또한 76% degraded LaNi₅ 를 Mossbauer spectroscopy 로 조사한 결과 LaH₂ 의 존재를 확인하여 LaNi₅ 가 식 5) 반응과 같은 LaH₂ (stable hydride) 와 Ni 로 분리된다고 설명하였다.



그러나 degraded LaNi_5 를 X-ray 로 분석한 결과 LaH_2 와 Ni 의 peak 은 나타나지 않고 LaNi_5 의 peak intensity 감소와 broadening 되는 것만 관찰하였다. 이와 같은 결과로 부터 Cohen 은 X-ray 로 분석할 수 없는 200 Å 크기 이하로 식 5) 반응과 같은 phase separation 이 일어난다는 microphase separation model 을 제안하였다.

3-2-2 Site exchange model

Goodell [II-11] 은 LaNi_5 를 85°C 의 일정한 온도에서 pressure cycling 한 결과 P-C-T curve 의 plateau 가 0.5 H/M 부근에서 split 되는 것으로 부터 site exchange model 을 제안하였다. Cycle 수가 증가함에 따라 수소화 반응시 생기는 부피 팽창으로 인해 strain 및 dislocation 등의 defects 가 증가하여 unit cell 내의 La 과 Ni 이 서로 site 를 교환하여 La-rich 부분과 Ni-rich 부분으로 국부적인 LaNi_5 의 조성 변화로 부터 structure reordering 이 일어나 plateau 의 split 이 생긴다고 하였다. 이러한 structure reordering 은 interstitial site 의 environment 의 변화, 즉 bonding energy 의 변화, hole size 의 변화등으로 H atom 의 occupation site 의 감소가 capacity 를 감소시킨다고 설명하였으나 Cohen 이 관찰한 stable hydride 의 존재를 설명하지 못하는 등 Goodell 의 model 만으론 전체적인 intrinsic degradation 의 거동을 설명할 수가 없다.

3-2-3 Coring model

Cohen 과 Goodell 이 제안한 두 model 은 intrinsic degradation 의 거동을 단지 부분적으로만 설명할 수 있기 때문에 김근홍 [II-12] 은 intrinsic degradation mechanism 으로 coring model 을 제안하였다.

Coring model 이란 particle 표면에서는 LaH_2 등과 같은 stable hydride 와 transition metal 로 microphase separation 이 일어나고 bulk 에선

structure reordering 에 의해 degradation 된다는 model 이다.

표면에서 microphase separation 이 활발히 일어나는 이유는 표면에서 편석 현상 [II-6] 때문에 metal atom 들의 농도구배가 이미 이루어져 있고 이러한 농도구배를 갖는 조성에서는 Buschow [II-17] 의 지적처럼 surface 에선 atomic mobility 에 대한 activation energy 가 낮아져 metal atom 의 확산이 용이하고 또한 수소화 반응이 입자 표면에서 부터 진행되기 때문에 반응 초기에 부피 팽창 및 반응열이 표면에 집중되어 원자의 이동을 촉진시키기 때문이라 생각하였다.

Coring model 은 Cohen 이나 Goodell 이 제안한 model 들이 atom 이동에 의해 degradation 되기 때문에 동시에 두 model 을 적용할 수 있는 것으로 생각하여 제안한 것으로 이 model 들의 차이점은 stable hydride 상의 형성 여부에 달려 있다. Cohen 등은 particle 전체에 고루 stable hydride 가 형성된다고 주장하였고 Goodell 은 stable hydride 는 형성되지 않고 단지 matrix atom 들의 site exchange 에 의하여 수소가 들어 갈 수 있는 interstitial site 의 주위 원자 배열이 변한다고 설명하였고 김근홍, 박종만 [II-13] 등은 시편표면에 국한되어 stable hydride 가 형성된다는 것이다.

4. 수소화 반응속도

수소화 반응속도에 관한 변수들로는 수소화 반응을 위해 가해진 압력(P_{H_2}), 반응 온도(T) 및 반응된 정도(reacted fraction; F) 들이 있고 이들에 관한 함수로 수소화 반응속도를 나타낼 수 있다.

$$\text{Rate} = F(P_{H_2}, T, F) \quad (6)$$

수소화 반응속도와 변수들과의 관계를 살펴 보기 위해, 수소화 반응이 intermetallic compound 가 hydride 로 상변태되는 과정이므로 nucleation

and growth process 와 수소화 반응이 gas-solid reaction 이므로 continuous moving boundary 측면에서 수소화 반응속도식을 조사하였다.

4-1 Nucleation and growth process

nucleation and growth 의 반응 mechanism 은 nucleation site, nucleation rate, growth rate 와 그 morphology 에 의해 결정된다. 이때 반응속도식은 Johnson-Mehl-Avrami equation [II-18] 으로 표현되며 식(7)로 나타낼 수 있다.

$$1 - F = \exp(-kt^n) \quad (7)$$

여기서 k 과 n 은 상수이며 n 은 nucleation and growth exponent 이고 반응기구에 따라 그 값이 결정된다. 그러나 J-M-A eq. 은 particle 내부가 이미 solute 의 supersaturation 된 상태에서의 핵 생성과 성장에 관한 process 이므로 본 system 과 같이 외부로 부터 수소가 유입되어 반응이 진행되는 system 은 과포화 상태가 존재하지 않으며 수소화 반응이 surface 부터 반응이 진행되기 때문에 J-M-A eq. 을 적용하는 것은 적합하지 않다. 그러나 반응 초기에는 그의 적용 가능성을 생각할 수도 있으나 그 경우는 수소의 확산속도가 매우 느린 경우일 것이다.

4-2 Continuous moving boundary model

일반적으로 수소화 반응은 Fig.II4 와 같이 1) 표면 반응 (surface reaction) 11) β -hydride 를 통한 수소의 확산 (bulk diffusion) 111) α/β interface 에서 상변태로 나눌수 있고 각 반응이 연속적으로 진행되는 series reaction 이다.

각 반응단계에서 반응속도식은 continuous moving boundary model 을 이용하여 박충년 [II-19] 등에 의해 세워졌다. 반응속도식을 유도하기 위해서 균일한 크기의 구형입자, quasi-steady state 와 α -phase 에서

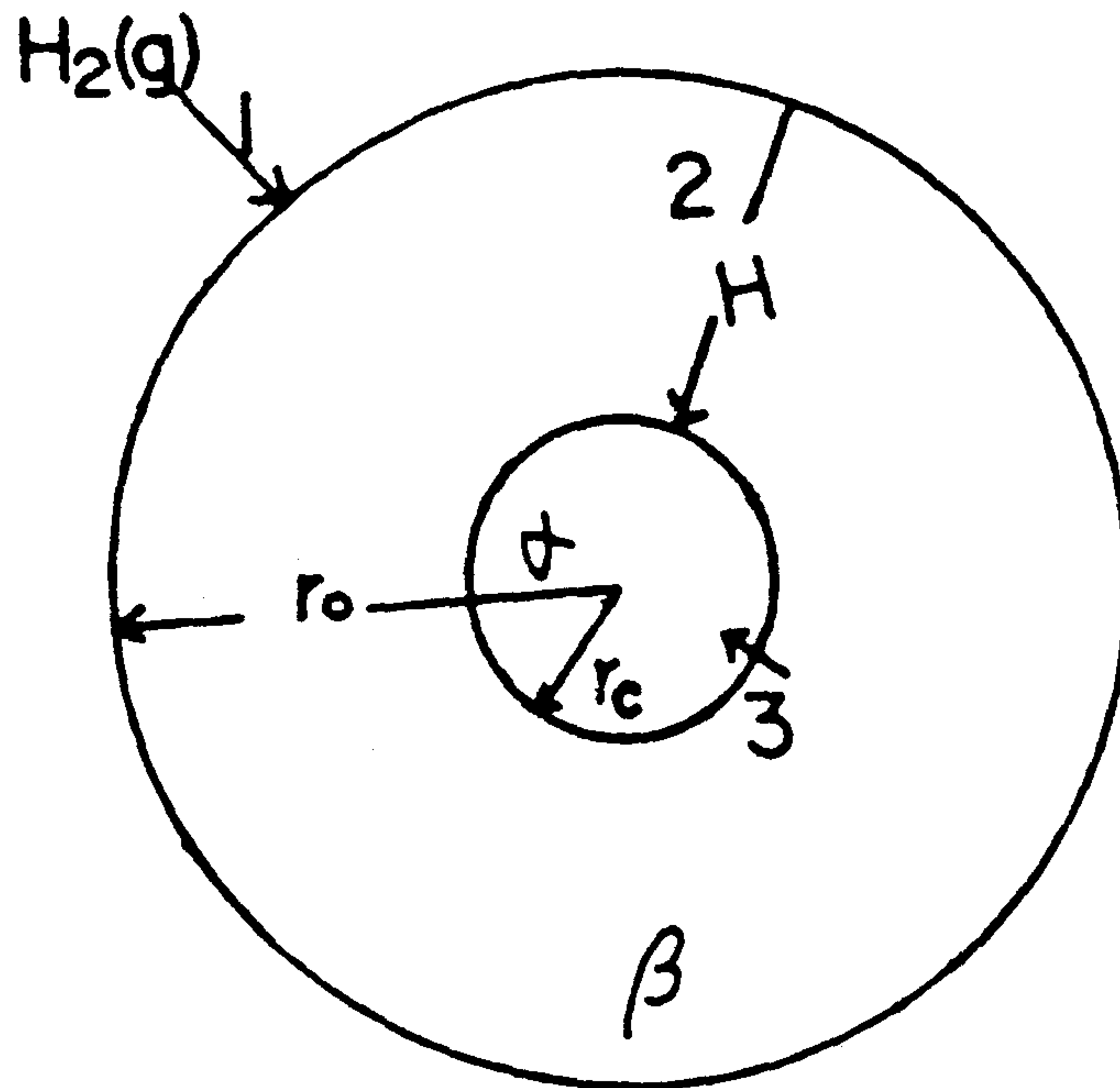


Fig. II4 Hydriding Kinetic model for continuous moving boundary

- 1 dissociative chemisorption of H_2 molecule onto the surface (surface reaction)
- 2 diffusion of hydrogen atom through β phase
- 3 chemical reaction at the α / β interface

수소의 solubility 가 없다고 가정하였다.

4-2-1 표면 반응 (chemisorption)

수소 분자가 시편 표면위에 chemisorption 될 때의 반응식은 식8) 과 같이 표현된다. [II-20]



여기서 l_s 는 수소 분자가 chemisorption 될 수 있는 active site 이며 l_s-H 는 chemisorption 된 상태이다. active site 로는 Misch metal oxide, Ni cluster 및 균열에 의해 생성되는 clean $MmNi_{4.5}Al_{0.5}$ 등으로 생각되어진다.

식7) 에 대한 표면 반응의 반응속도식은 식9) 로 표현된다.

$$(dF/dt)_{abs.} = K_s \cdot a. / r \quad (P_{H_2} - P_{eq.}) \quad (9)$$

여기서 $K_s \cdot a.$ 는 수소 흡수반응에서 표면 반응의 apparent rate constant 이고 r 는 입자의 반경이다.

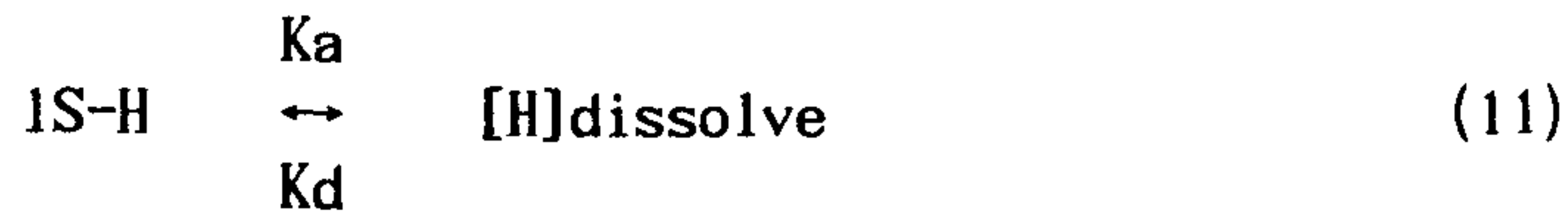
4-2-2 β 상을 통한 수소의 확산

Hydride phase 를 통한 수소 흡수속도는 spherical moving boundary model [II-21] 을 이용하여 얻을 수 있다.

$$(dF/dt)_{abs.} = \frac{3D_H (C_i - C_\beta)}{r (C_\beta - C_\alpha)} \left[(1-F)^{-1/3} - 1 \right]^{-1} \quad (10)$$

여기서 D_H 는 hydride 를 통한 수소의 확산 계수이며 C_α 와 C_β 는 α 상과 β 상이 평형을 이루고 있을 때의 수소 농도이며 C_i 는 P_{H_2} 와 평형을 이루고 있는 hydride 상의 surface 에서 수소 농도이다.

반응속도의 P_{H_2} 의존성을 알기 위해서는 $(C_i - C_\beta)$ 항의 P_{H_2} 의존성을 구해야 하나 이에 관한 열역학적 자료가 부족하여 식11) 반응을 고려하였다.



$$C_i = K_t \frac{\sqrt{P_{H_2}}}{\sqrt{P_{H_2}} + \sqrt{(1/Keq.)}} \quad (11)-a$$

$$C_\beta = K_t \frac{\sqrt{P_{eq.}}}{\sqrt{P_{eq.}} + \sqrt{(1/Keq.)}} \quad (11)-b$$

여기서 Keq 은 K_a/K_d 이고 K_t 는 식(11) 반응에 대한 평형 상수이다. 그러므로 전체적인 반응속도식은 식(12) 로 나타낼 수 있다.

$$(dF/dt)_{abs.} = \frac{3D_H K_t}{r 2(C_\beta - C_\alpha)} \left(\frac{\sqrt{P_{H_2}}}{\sqrt{P_{H_2}} + \sqrt{(1/Keq.)}} - \frac{\sqrt{P_{eq.}}}{\sqrt{P_{eq.}} + \sqrt{(1/Keq.)}} \right) [(1-F)^{-1/3} - 1]^{-1} \quad (12)$$

4-2-3 α/β 계면에서 상변태

α/β 계면에서 α 에서 β 로의 상변태 반응에 대한 반응속도식은 식(13) 과 같이 나타낼 수 있다.

$$(dF/dt)_{abs.} = \frac{3K_{I.a.}(C_i - C_\beta)}{r (C_\beta - C_\alpha)} (1-F)^{2/3} \quad (13)$$

여기서 $K_{I.a.}$ 는 α/β 계면에서의 α 에서 β 로 상변태가 일어나는 반응의 반응속도 상수이다. 식(11), (11)-a 를 식(13) 에 대입하면

$$(dF/dt)_{abs.} = \frac{3K_{I.a.}K_t}{r (C_\beta - C_\alpha)} \left(\frac{\sqrt{P_{H_2}}}{\sqrt{P_{H_2}} + \sqrt{(1/Keq.)}} - \frac{\sqrt{P_{eq.}}}{\sqrt{P_{eq.}} + \sqrt{(1/Keq.)}} \right) (1-F)^{2/3} \quad (14)$$

각 반응단계의 반응속도식을 reacted fraction (F) 에 관해 나타낸 것이 Fig.II5 이고 Fig.II6 은 수소화 반응속도의 압력 의존성을 나타내고 있다.

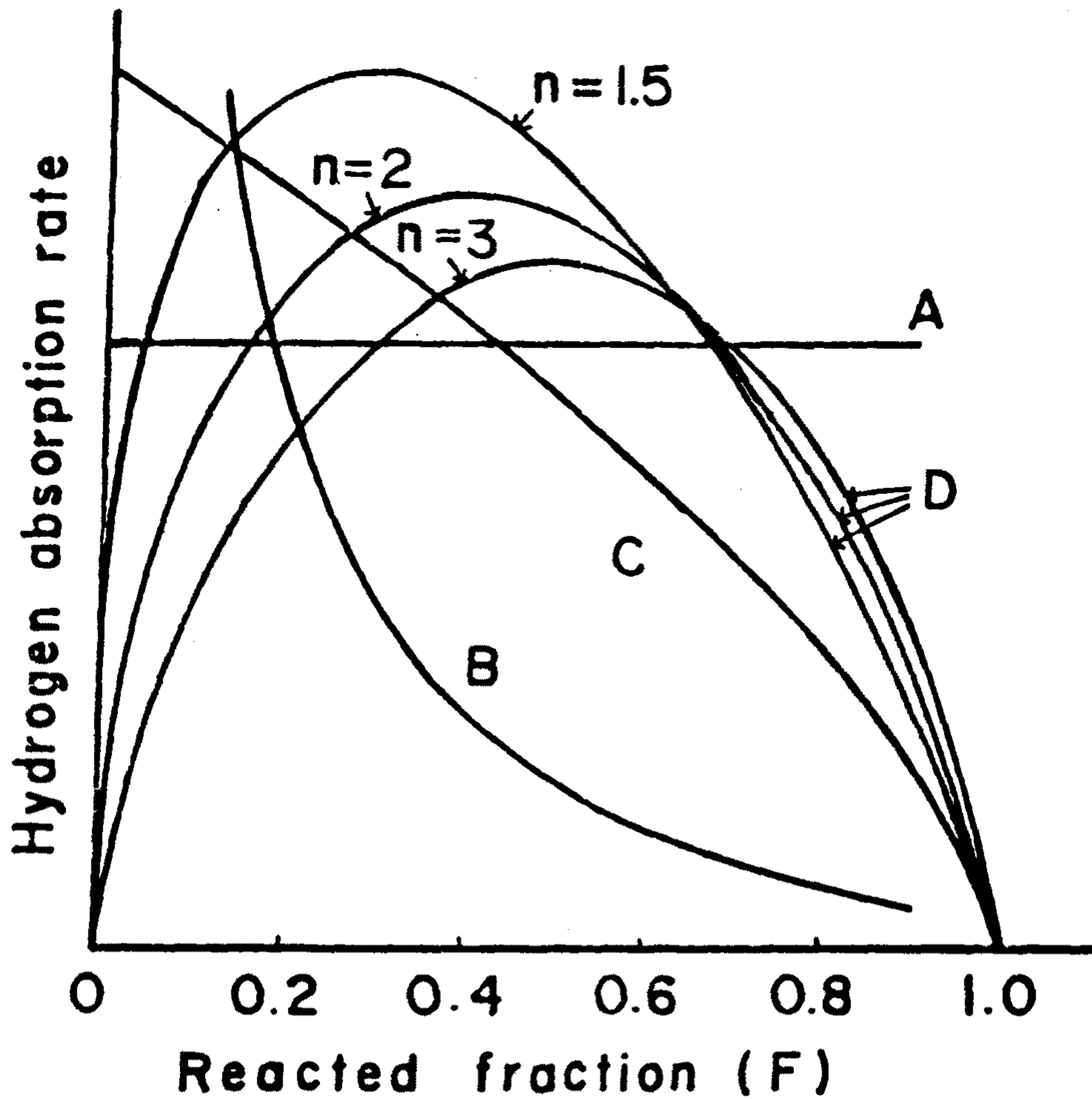


Fig. 115 Schematic diagram of various types of hydriding and dehydriding rate depending on reacted fraction, F

- 1 surface reaction (chemisorption or recombination)
- 2 diffusion (through α or β phase)
- 3 nucleation and growth process (J-M-A equation)

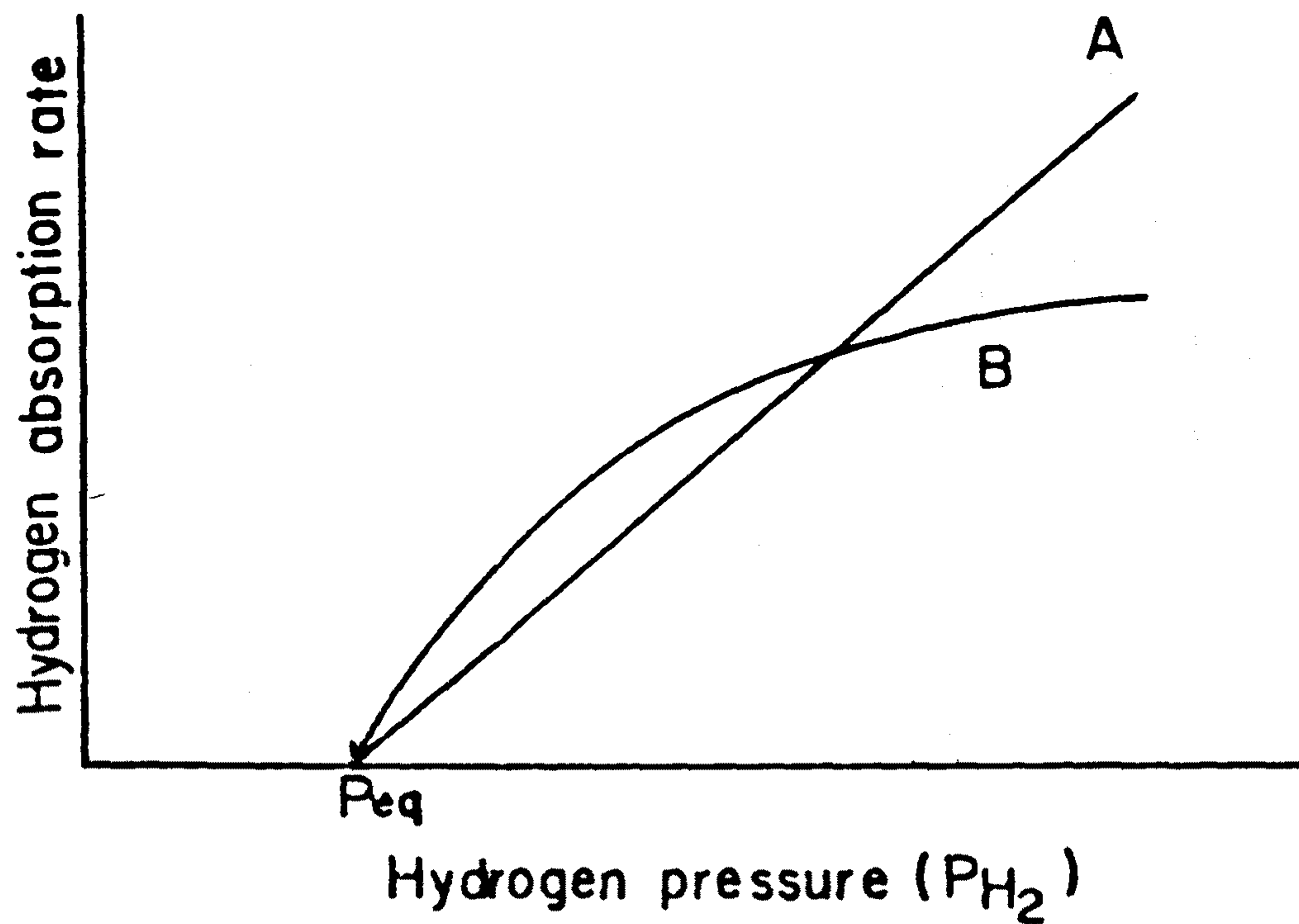


Fig. II6 Schematic diagram of two types of hydriding rate depending on the hydrogen pressure
A surface reaction
B diffusion or chemical reaction

5. Alloy Design

수소저장합금을 실제 여러 응용분야에 적용하기위해선 각기 그 분야에서 요구하는 수소저장특성을 갖추어야 한다. 그런데 수소저장합금은 합금원소의 첨가나 치환등의 alloy design 으로 metal hydride 특성을 쉽게 변화시킬수 있는 장점이 있어 각 적용분야에서 요구되는 특성을 갖춘 합금을 개발, 선정하는 작업은 비교적 용이하다. 수소저장을 위해 metal hydride 가 갖추어야 할 구비 조건은 다음과 같다.

- i) 평형수소 압력이 상온에서 1 기압 내외
- ii) hysteresis, sloping 이 적음
- iii) activation 처리나 recovery 가 용이
- iv) 수소화 반응속도가 빠름
- v) 불순가스에 대한 저항성이 높음
- vi) 반복적으로 사용시에 수소저장특성 (열역학적, 반응속도론적) 의 변화가 적음
- vii) 수소저장 합금의 제조단가

이와같은 요건을 모두 갖춘 수소저장합금은 아직은 개발되어 있지않고 계속 연구, 개선되는 단계이다. 지금까지 널리 알려진 수소저장 합금으로는 FeTi, Mg₂Ni, LaNi₅, MmNi₅, Zr-based Laves phase 계가 있고 아직도 미국, 일본, 유럽 등 여러나라에서 그 특성의 개선을 위해 연구가 진행되고 있다. 그러나 현 상태에서 그들의 결과나 data 를 직접 인용하기 어려운것은 합금의 제조방법, 제조된 시기나 나라, 순금속의 순도, 측정방법등에 따라 합금의 특성이 매우 민감하게 변화되기 때문에 필요한 부분은 실증실험을, 부족한 부분은 보완실험을 행하여 수소저장을 위한 합금개발을 도출하고자 한다.

Table II-1 에는 수소저장합금중 대표적인 FeTi, Mg₂Ni, LaNi₅, MmNi₅,

Zr-based Laves phase 의 각각의 특성들의 이미 연구된 분야와 계속 보완 연구되어야 할 분야를 나타내었다.

Table II-1. 수소저장 합금들의 연구상황도표

	Activation	Thermodynamic Properties	Hydriding Kinetic	Degradation			비 고
				ext -rin -sic	int -rin -sic	hydrid -ing rate	
AB type (FeTi 계)	*	○(*)	○	-	○	*	
A ₂ B type (Mg ₂ Ni 계)	*	○	○	-	○	○	
AB ₅ type (LaNi ₅ 계, MmNi ₅ 계)	○	○	*	○	○	*	
AB ₂ type (Zr-based Laves phase 계)	*	*	**	**	**	**	

○ 이미 연구된 분야 (86,87,88 국책연구과제)

* 본 보고서로 보완된 분야

** 앞으로 연구되어야 할 분야

6. 수소의 저장기술의 현황조사

수소의 저장기술은 기체, 액체, 고체상태로 저장하는 방법이 있으며 각각에 대하여 다음에 설명하였다.

1) 고압수소이용법

수소를 기체상태로 저장하는 방법으로 저장밀도를 높이기 위하여 고압상태로 실린더에 보관하여 저장한다. 보관이 간단하고 특별한 부대장치를 필요로하지 않으나 저장밀도가 낮고 고압이므로 위험하다는 단점을 지니고 있다. 현재 가장 보편적으로 상용되고 있는 수소저장기술이다.

11) 액체수소 저장법

가스형태로 제조된 수소를 저온액체 상태로 저장하기 위하여 온도를 낮추거나 압력을 높여 액화한후 단열효과가 큰 진공으로된 저온용기를 사용한다. 단위무게당 저장밀도가 매우 높으나 수소가스의 비등점은 20.4K로 매우 낮고, 증발열은 3,847 KJ/Kg 로서 기체중에서 제일 높기 때문에 단위무게당 액화시키는데 필요한 일이 16.037 KJ/Kg 로서 가스중에서 가장 많은 에너지를 필요로 한다. 보관시에도 저온저장용기 (-235°C) 가 필요하여 많은 비용이 소요되며 (ex 휘발유 0.08 원/4cal, 액체수소 342 원/ Kcal) 액화수소가 기화해 버리지 않게끔 단열성이 높은 용기를 사용해야 한다. 또한 온도가 낮고 분자가 작아서 누출되기 쉽고 인화되기 쉬운 단점을 가지고 있다.

따라서 저온액체수소 저장법은 로켓트 연료등 특수용도에만 사용되고 있으며 수소의 액화 및 보관기술을 보유하고 있는 국가도 미국, 서독, 일본등 몇몇 선진국에 불과하다. 현재 최대액화기는 35321 l/hr,

보관용기로는 100,000 1 급 정도등이 사용되고 있다. 그밖의 액체상태로 저장하는 방법으로는 수소와 질소를 4산화철과 알루미나의 혼합촉매를 사용하여 200-1000 기압이란 높은 압력하에서 400-700°C 의 온도로 해서 암모니아가 합성되는 기술이다. 암모니아 생성시에 에너지가 많이 소비되나 수송비용이 적게 들고 제조시간이 절감되므로 수소를 석유대체의 연료로 대량 사용시에 유리한 기술이다. 그러나 수소를 사용하기 위하여 유기물을 분해할때 함께 발생하는 다량의 CO₂, N₂ 등의 불순가스의 수소로부터의 분리가 어려운 단점이 있다.

111) 활성화탄소 흡착법

저온에서 활성화 탄소의 표면에 수소를 흡착시켜 저장하는 방법이다. 단위무게당 저장밀도가 높은편이나 저온유지 장치(77K) 가 필요하며 많은 비용이 소요될것으로 예상된다. 현재까지는 Kevlar 등 활성화 탄소 및 천이금속을 이용하여 표면 저장시키는 등의 연구가 진행중인 단계이며 아직 시제품은 나와있지 않은 상태이다.

iv) 수소저장합금을 이용하는 방법

수소저장합금이 수소와 가역적으로 반응하여 금속수소 화합물을 형성하는 반응을 이용하여 수소를 저장하는 방법이다. 수소저장합금을 이용한 수소의 저장. 수송시스템으로는 정지식과 이동식 수소저장 용기와 수소자동차용 연료탱크등 각 분야에서 활발한 연구.개발이 진행되고 있으며, 현재 실증단계에 있다. 수소저장합금을 수소의 저장수송기술에 응용가능하게 하는 특징은 다음과 같다.

- 1) 수소저장 밀도가 상당히 높다.
- 2) 고압용기나 극저온용 단열용기가 필요없다.
- 3) 액체수소에서의 증발손실과 같은 손실이 없기 때문에 장시간

저장이 가능하다.

- 4) 가압 또는 승온등의 간단한 조작으로 수소가스의 흡수 방출이 가능하다.
- 5) 안정성이 높다.
- 6) 순도 높은 수소를 얻을 수 있다.

이와같은 수소저장합금의 우수한 특성으로 인하여 파이프라인 설치가 곤란한 지역으로의 수송, 중/단거리의 수송, 수소제조 플랜트에 수반되는 저장설비등에 실용화될 가능성이 크다. 그러나 수소의 흡수 방출 cycling 시 capacity 가 감소되는 degradation 이 일어나며, 수소내의 미량의 불순기체에 대한 저항성이 낮고, 기존방법에 비해 cost 문제등이 있기 때문에 이를 보완할 수 있는 합금의 개발이 연구되고 있다. 그럼에도 불구하고 앞의 3가지 저장법과는 달리 저온이나 고압을 이용하지 않으므로 안전하고, 단위부피당 저장도가 가장 높다고 보고되고 있다.

따라서 현재까지는 가장 효율적인 수소저장 방법으로 알려져 있으며 수소저장 합금에 대한 연구는 1968년 이래로 미국, 서독, 일본, 프랑스, 이스라엘, 한국 등에서 행하여지고 있으며 최근에는 인도, 중국등에서 활발히 행하여지고 있다. 현재 미국, 일본등 선진국에서는 수소저장합금을 이용하여 수소저장 장치를 제작하여 시제품을 제조하고 있으며 그 현황은 Table II-2. 에 표시하였다.

Table II-2. 수소저장탱크의 시제품 현황

개발회사(국가)	저장합금 저장용기	수소저장량	총중량
Billings 사(독일)	TiFe 알루미늄합금 (외열식)	230 g	18.6 Kg
MPD Tech.사(미국)	LaNi ₅	401,2500 l	36.3 Kg
Brookhaven N.L (미국)	TiFe 스테인레스 (내열식)	70 Nm ³	400 Kg
일본공업기술원 (일본)	MmNi _{4.5} Mn _{0.5} (")	16 Nm ³	106 Kg
승하전기(일본)	TiMn _{1.5} 알루미늄 (내열식)	2.9 Nm ³	7.7 Kg
천기중공업(일본)	MmNi-Al " " (내열식)	175 Nm ³	1000 Kg

위에 설명한 4 가지 수소저장방법의 장단점 및 특징을 Table II-3. 에 표시하였으며

Table II-3. Performance of hydrogen storage systems

저장기구		저장밀도 (무게비율) (kg H ₂ /total wt)	저장밀도 (부피비율) (kg H ₂ /total volume)	장 점	단 점
압축기체 H ₂ (150 atm)		1.5	12.1	경제적	위험성
액체수소 (steel)		13.0	46.9	고밀도 저장	냉동기구 필요(20K) 위험성
금속 수소 화합물	(FeTi H ₂)	1.4	36.5	안전성 컴팩트- 사이즈	
	(Mg ₂ Ni H ₄)	4.4	21.1		
활성화 탄소 흡착법(Kevlar)		3.6	16.5	적정크기	냉동기구 필요(77K) 위험성

Schwarz 등이 (II-22) 저장방법의 특성 및 저장장치, 에너지 소비인자등에 대하여 보고한 결과를 Table II-4 에 표시하였다.

Table II-4. 저장방법에 따른 에너지 소비인자

저장방법	사용장치	저장용기	에너지 소비인자
고압가스법	압축기	고압용기	압축
액체수소법	냉동기	저온단열용기	액화
활성화탄소법	냉동기, 압축기	활성화탄소를 포함한 저온단열용기	압축
수소저장합금	압축기	열교환기를 겸한 수소 저장합금용기	압축

7. 참고문헌

- II-1. H. Oestereicher and H. Bittner, J. Less-Common Metals, 73 (1980) p.339
- II-2. W.A. Oates and T.B. Flanagan, Scr. Met., 17 (1983) p.983
- II-3. T.B. Flanagan and C.N. Park, Mat. Sci. Forum, 31 (1988) p.297.
- II-4. S. Qian and D.O. Northwood, J. Mat. Sci. Lett, 8 (1989) p.418
- II-5. A.L. Shilov and N.T. Kuznetsov, J. Less-Common Metals, 152 (1989) p.275
- II-6. G.D. Sandrock and P.D. Goodell, J. Less-Common Metals, 104 (1984) p.159
- II-7. J.Y. Lee, "National research and development report, 187" (1988)
- II-8. H.C. Siegmann, L. Schlapbach and C.R. Brundle, Phys. Rev. Lett., 40 (1978) p.972
- II-9. J.H. Wallace, R.F. Karlicek and H. Imamura, J. Phys. Chem., 83 (1979) p.1708
- II-10. R.L. Cohen, K.W. West, and J.H. Wernick, J. Less-Common Metals, 95 (1983) p.17
- II-11. P.D. Goodell, J. Less Common Metals, 99 (1984) p.1
- II-12. K.H. Kim and J.Y. Lee, J. Less Common Metals, 132 (1987) p.123
- II-13. J.M. Park and J.Y. Lee, Mat. Res. Bull., 22 (1987) p.455
- II-14. H.J. Ahn, M.S. Thesis, KAIST (1987).

- II-15. P.D. Goodell, G.D. Sandrock, and E.L. Huston, J. Less-Common Metals, 73 (1980) p.135
- II-16. L. Schapbach, A. Seiler, F. Stucki, and H.C. Siegmann, J. Less Common Metals, 73 (1980) p.145
- II-17. K.H.J. Buschow and A.R. Maeland (eds.), Proc. Int. Symp. on Hydrides for Energy Storage, Geilo, Norway (1977) p.235
- II-18. Melvin, Avrami, J. Chem. Phys., 7 (1936) p.1103
- II-19. C.N. Park and J.Y. Lee, J. Less common Metals, 83 (1982) p.39
- II-20. O. Levenspiel , "Chemical Reaction Engineering", John Wiley and Sons, Inc., 2nd ed., (1972)
- II-21. J.M. Thomas and W.J. Thomas, "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis", Academic Press, London (1967) p.212
- II-22. J.S. Noh, R.K. Agarwal, and J.A. Schwarz, Int. J. Hydrogen Energy, 12 (1987) p.693

III. 실험 방법

1. 시편 준비

본 실험용 시편은 FeTi 계 (AB type), Mg₂Ni 계 (A₂B type), LaNi₅ 계 (AB₅), Zr-based Laves Phase 계 (AB₂ type) 등을 사용하였으며 총무게가 3 - 4g 이 되도록 조성을 맞추다음 water cooled copper crucible 을 사용하여 argon 분위기에서 arc 용해하였다. 시편의 균질화를 증가시키기 위하여 4-5번 시편을 뒤집으면서 재용해를 행하였으며 950-1000°C 에서 3-5일간 진공 열처리하여 homogeneity 를 개선시켜 주었다. 이때 얻어진 시편들에 대해서 X-ray 회절실험을 한 결과 거의 모든 시편에 있어서 원하는 조성을 얻었으며 이 시편을 공기중에서 분쇄하고 sieving 한 다음 -100+200 mech 의 시편을 만들어 실험을 행하였다.

2. 실험 장치

본 실험에 사용된 고압용 Sievert's 형 장치를 Fig.III1 에 나타내었다. System 의 holder 및 reservoir 부분은 일정한 속도의 물을 흘려주면서 water bath 속에 잠기게 하여 항상 일정한 온도로 유지시켰다. Reactor 는 여러 온도영역에서의 실험을 위하여 water bath 에서 분리하여서 일정한 온도로 유지시켰다. Reactor 를 제외한 다른 system 은 고압의 수소압력을 견디고 water bath 속에서의 부식을 방지하기 위해서 stainless steel 로 제작하였으며 reactor 는 열전도도가 좋은 Cu tube 로 제작하였다.

실험중 시편의 누출을 방지하기 위하여 reactor 입구에 구리분말을 소결하여 만든 filter 를 설치하고 filter 양쪽에 glass wool 를 장입하였다. Reactor 내부의 시편의 온도를 보다 정확하게 측정 및 조절하기 위하여 stainless sheath 로 된 K type thermocouple 을 reactor 내부의 시편속에 위치하도록 하였다. 실험에 사용된 시편의 수소흡수량과 방출량의 변화는 가해준 수소압력의 변화를 strain gage type 의 pressure transducer (일본 KOYWA 사 - 100 Kgf/cm², 미국 OMEGA 사 - 1000 lbs/cm²) 를 사용하여 recorder 에 기록하면서 측정하였다. 실험에 사용된 수소는 순도 99.999% 의 고순도 수소를 사용하였으며 불순물 gas 의 영향을 알아보기 위해서 수백에서 수천 ppm 의 불순물 gas 를 수소와 혼합하여 사용하였다. 시편이 장입된 reactor 의 온도조절은 또 다른 water bath 를 temperature controller 로 원하고자 하는 온도를 전체 0.5°C 오차범위 내에서 일정하게 유지시켰다.

3. Activation

0.5-1g 의 시편을 reactor 에 넣고 system 의 leak 여부를 확인한 다음 system 의 내부를 진공상태로 만든 후 시편종류에 따라 상온 or 수백 °C 로 온도를 올린다음 수십기압의 수소를 가하면서 시편에 수소가 흡수되도록 하였다. 수소의 흡수반응이 일어나도록 하고 방출반응이 끝난뒤 수소의 흡수-방출 cycle 을 반복하여 cycle 에 따른 수소흡수 거동을 알아보았다.

4. P-C-T curve 측정

일정온도에서 P-C-T 곡선을 얻기 위해 다음과 같이 실험하였다. Activation 후에 reactor 부분을 또 다른 water bath 속에 담가서 일정한 온도로 유지시킨 다음 V2 를 잠그고 system 내부를 진공으로 한다. V3, V4, V5 를 잠그고 V2 를 열어 원하는 양의 수소를 주입한다. 이때 압력을

측정하여 Van der Waal's equation 으로부터 주입된 수소의 mole 수 (N_1) 을 구할 수 있다. 그다음 V_4 를 열어 반응거동을 관찰한다. 충분한 시간이 경과 후 거의 평형에 도달하면 이때의 압력으로 부터 기체상태로 존재하는 수소의 mole 수 (N_2) 를 구할 수 있다. ($N_1 - N_2$) 는 수소화 반응에 의해 시편에 저장된 양이며 시편의 질량을 알고 있으므로 수소의 조성을 구할 수 있다. 수소의 조성은 수소원자수와 금속원자수의 ratio, (H/M) 로 앞에서 설명한 과정을 반복하여 P-C-T curve 를 구한다. Absorption 에 대한 실험이 끝나면 V_5 를 열어 수소를 조금씩 빼내가면서 같은 원리의 과정을 거치면서 P-C-T curve 를 구한다. 하나의 시편조성에 대해서 주로 30°C 에서의 P-C-T data 를 구하였으며 또한 reactor 의 온도를 변화시켜 여러 온도범위에서 P-C-T data 를 얻었다.

5. Thermal Cycling Test

본 실험에 사용된 수소저장 합금들이 heat pump 와 같은 여러 응용분야에 사용될 수 있는가를 알아보기 위하여 thermal cycling 을 행하였다. 일정한 압력에서 thermal cycling 을 위해 V_3 을 여러 system 체적을 크게하여 수소흡수시와 방출시의 system 압력변화가 약 0.5 atm 이 되도록 하였다. 실험조건은 일정 수소압력에서 각각 저온(-30°C) 에서는 수소흡수, 고온 $150-200^\circ\text{C}$ 에서는 수소방출을 하면서 cycle time 을 일정하게 하여 수천 cycle 후의 P-C-T curve 변화를 조사하였다.

6. Pressure Cycling Test

시편의 degradation 효과를 알아보기 위해서 pressure cycling 을 행하였다. Pressure cycling 시 가해진 압력은 각 온도에서의 plateau pressure 보다 약간 높게하여 수소가 쉽게 흡수될 수 있도록 하였고

방출시에는 plateau pressure 보다 약간 낮게하여 수소를 방출되도록 하였다. Cycle time 은 pure H₂ or mixed gas 를 가했을때 99% 이상 반응이 진행되었을 때의 시간으로 정하였다. Thermal cycling test 와 마찬가지로 수천 cycle 후의 P-C-T curve 변화를 조사하였다.

7. Hydriding Kinetics

충분히 activation 을 시킨다음 kinetic 실험을 행하였다. System 전체를 진공으로 한후 Fig.III-1 의 V3, V4, V5 를 잠그고 V2 를 열어 원하는 양의 수소를 주입한다. Reactor 에 가해지는 초기압력은 각각의 dead volume 을 알고 있으므로 V2, V4 와 V5 사이에 있는 수소압력으로 부터 알 수 있다. V4 를 열면 volume change 에 의하여압력은 초기압력까지 순간적으로 감소하며, 이때부터 시편의 수소흡수에 의한 압력강하가 recorder 에 기록된다. 이러한 방법으로 시간에 따른 압력의 변화곡선을 구하여 Hydriding Kinetics 를 조사하였다.

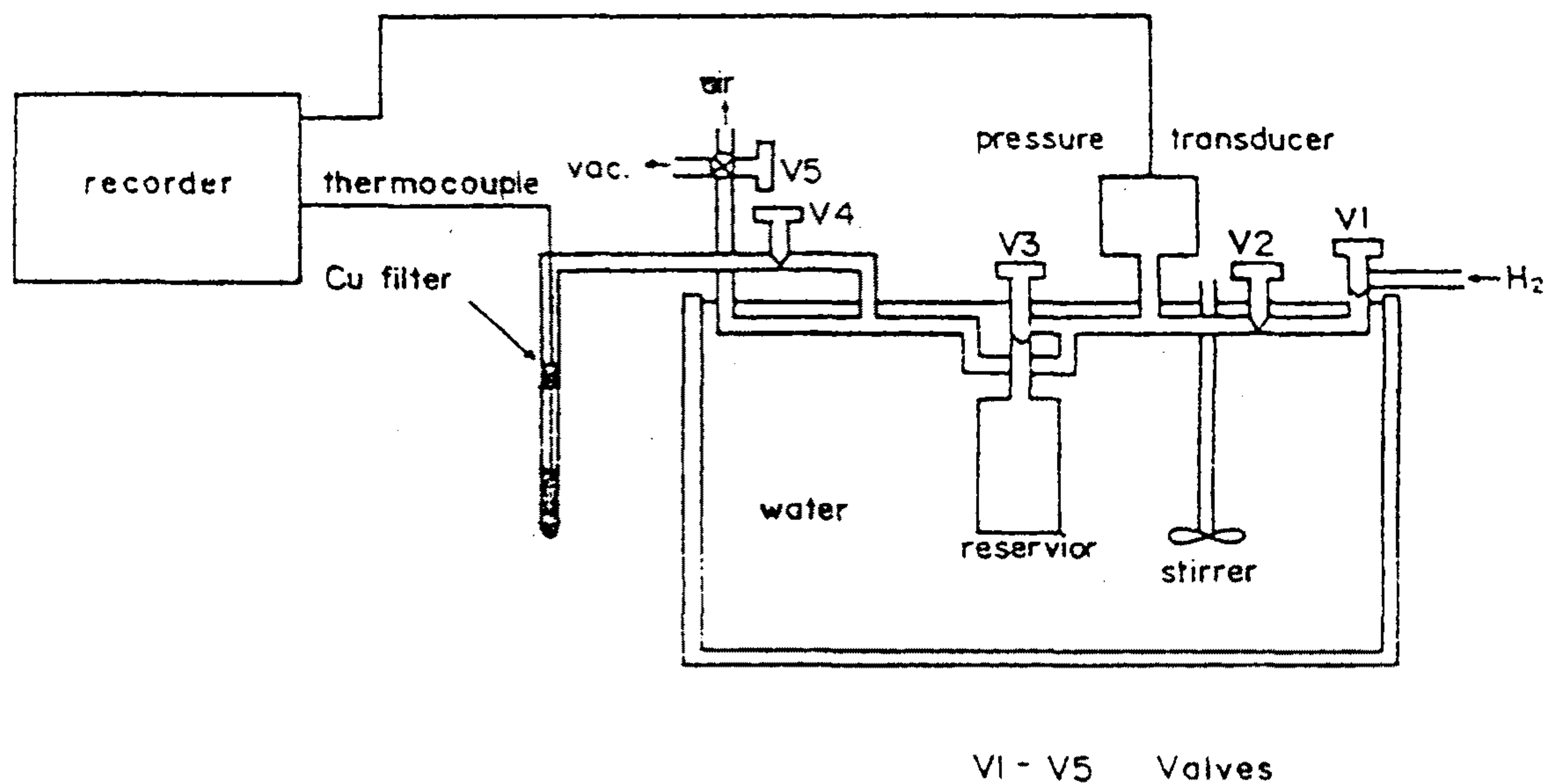


Fig.III1 Sievert's type experimental apparatus.

IV. 결 과

1. FeTi 계

수소저장합금들 중에서 FeTi 계 합금들은 activation 전에 400°C 이상의 고온에서 열처리가 필요한 것등 다른 수소저장합금들에 비해서 activation 처리가 까다로운 것으로 알려져 있다. 그럼에도 불구하고 FeTi 에 관한 연구가 활발히 진행되었던 이유는 가격이 저렴하여 실용 가능성이 가장 높은것으로 알려져 있기 때문이다.

1-1. Activation, P-C-T curve

일반적으로 FeTi 의 activation 처리는 진공 또는 수소분위기에서 약 400°C 이상의 고온에서 열처리 (heat treatment) 를 하고 상온으로 냉각하여 반복적으로 수소를 흡수/방출 시키는 과정으로 알려져 있다. 앞서 Schlapbach, Sohober, Matsumoto, Sandrock 등 많은 연구가들이 FeTi 의 activation mechanism 을 규명하려는 노력이 있었으나 아직 확실히 밝혀진 상태는 아니다.

Fig. IV1 는 FeTi 의 수소흡수/방출 cycle 횟수에 따라 수소흡수 곡선을 보여주고 있다. 초기에는 수소흡수가 거의 되지 않고 2nd cycle 부터 수소흡수되는 양이 증가하고 3rd 에는 더욱 증가하는 양상을 나타내고 있다. 열처리 후의 초기에 수소가 흡수되는 거동을 살펴보기 위하여 400°C 에서 30 분간 열처리한 FeTi 과 metal powder (Cu, Ni, Al, Si, Mg, Mn) 등을 mixing 하여 초기에 수소가 흡수되는 거동을 시간에 따른 수소의 흡수량으로 Fig. IV2 에 나타내었다. Fig. IV2 에서 Ni, Cu powder 와 함께

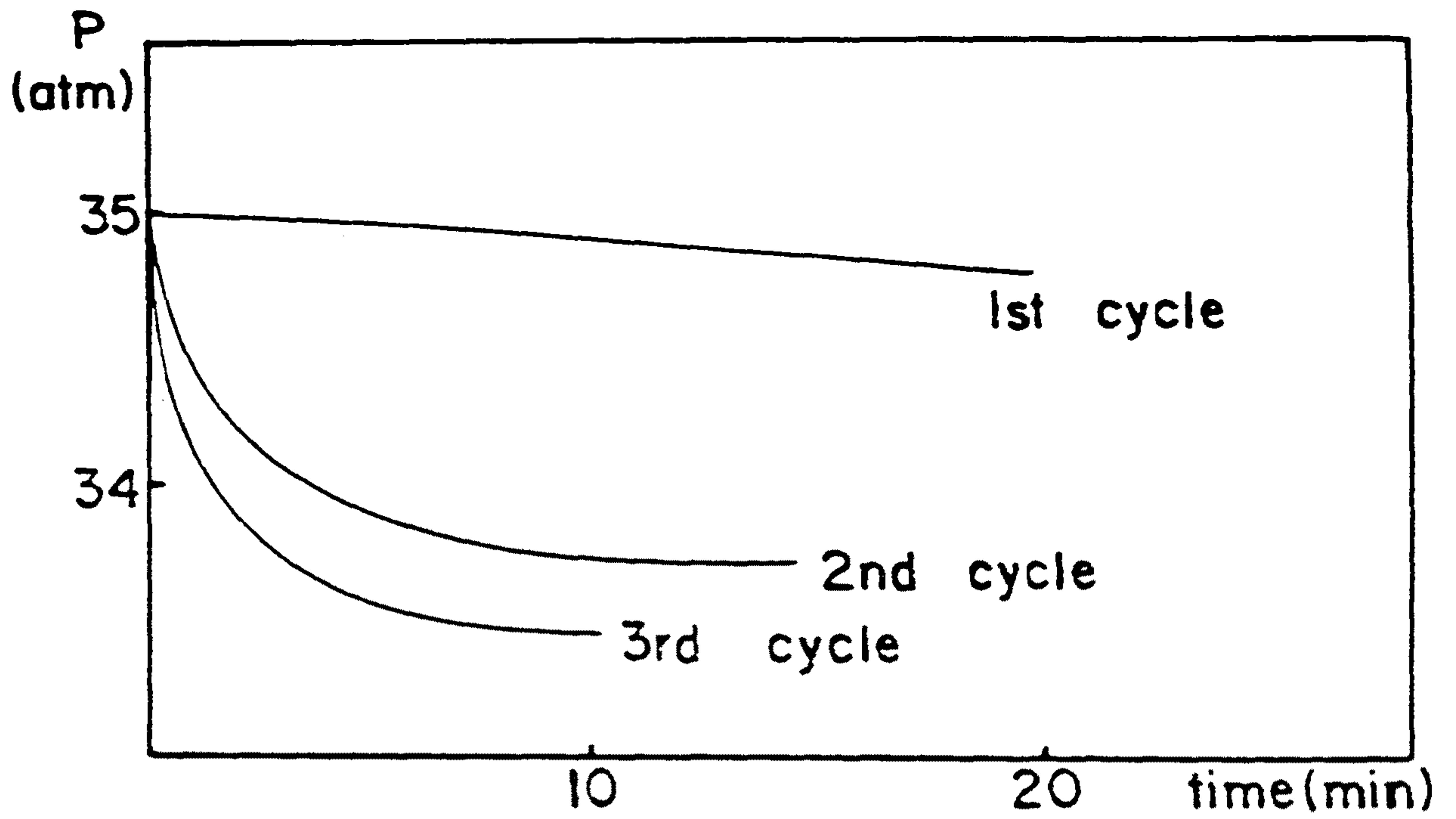


Fig. IV1 Hydrogen Absorption Curve of FeTi with Abs. - Des. Cycles.

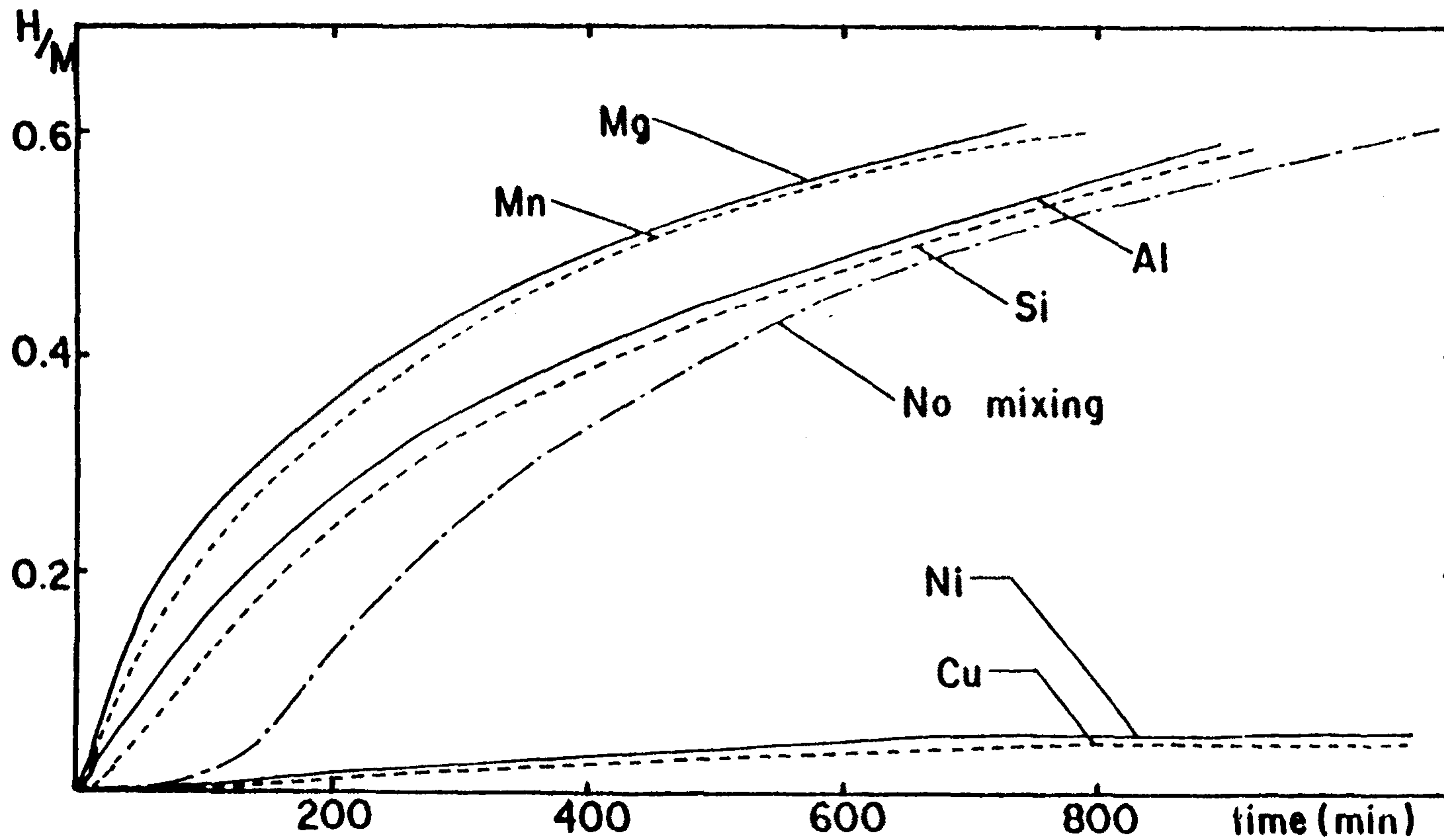


Fig IV2 Hydrogen absorption curve of FeTi1.04 mixed with metal powder $V_m p/V_{total} = 0.85$

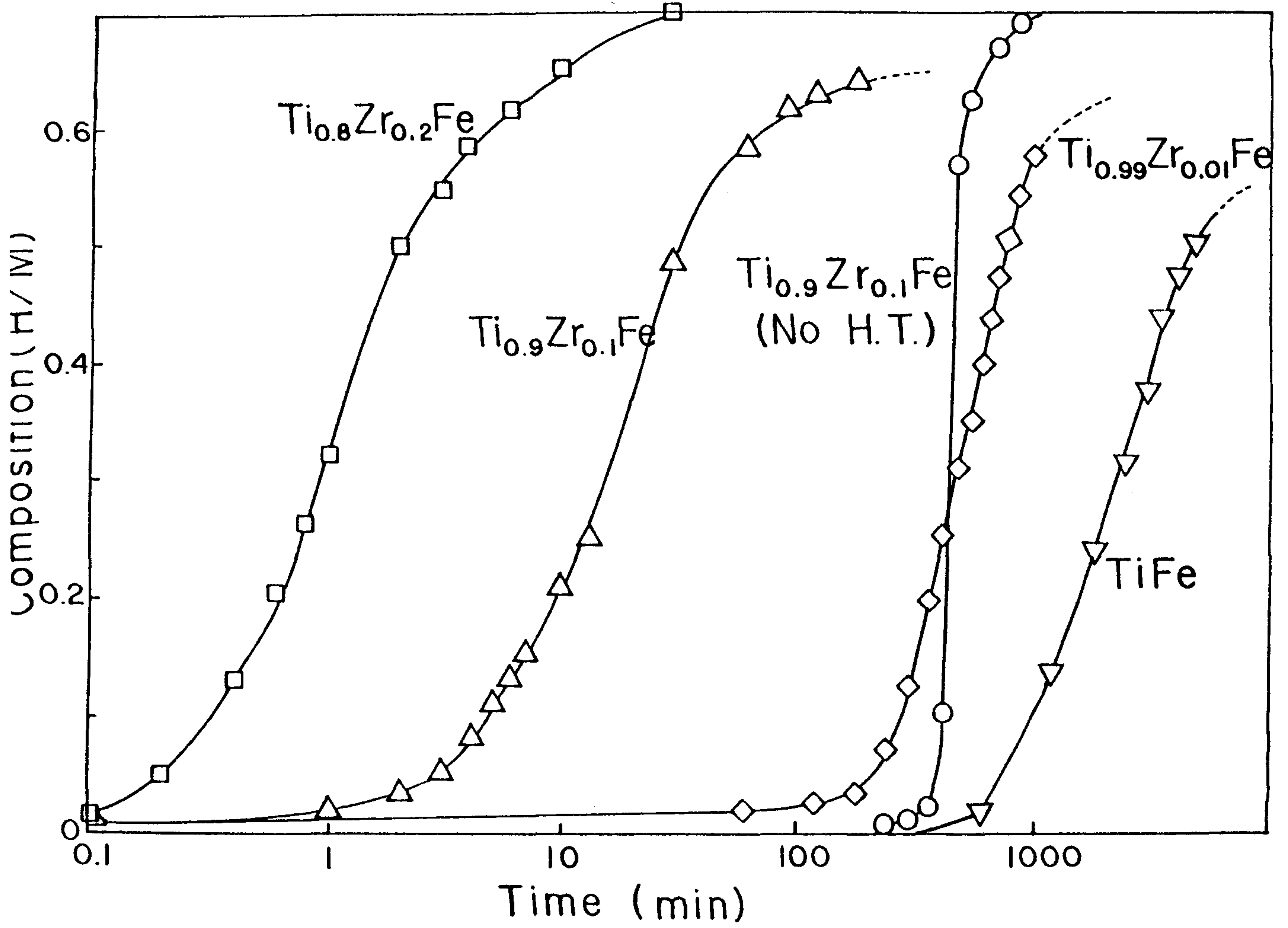


Fig. IV3 Hydrogen absorption curve.

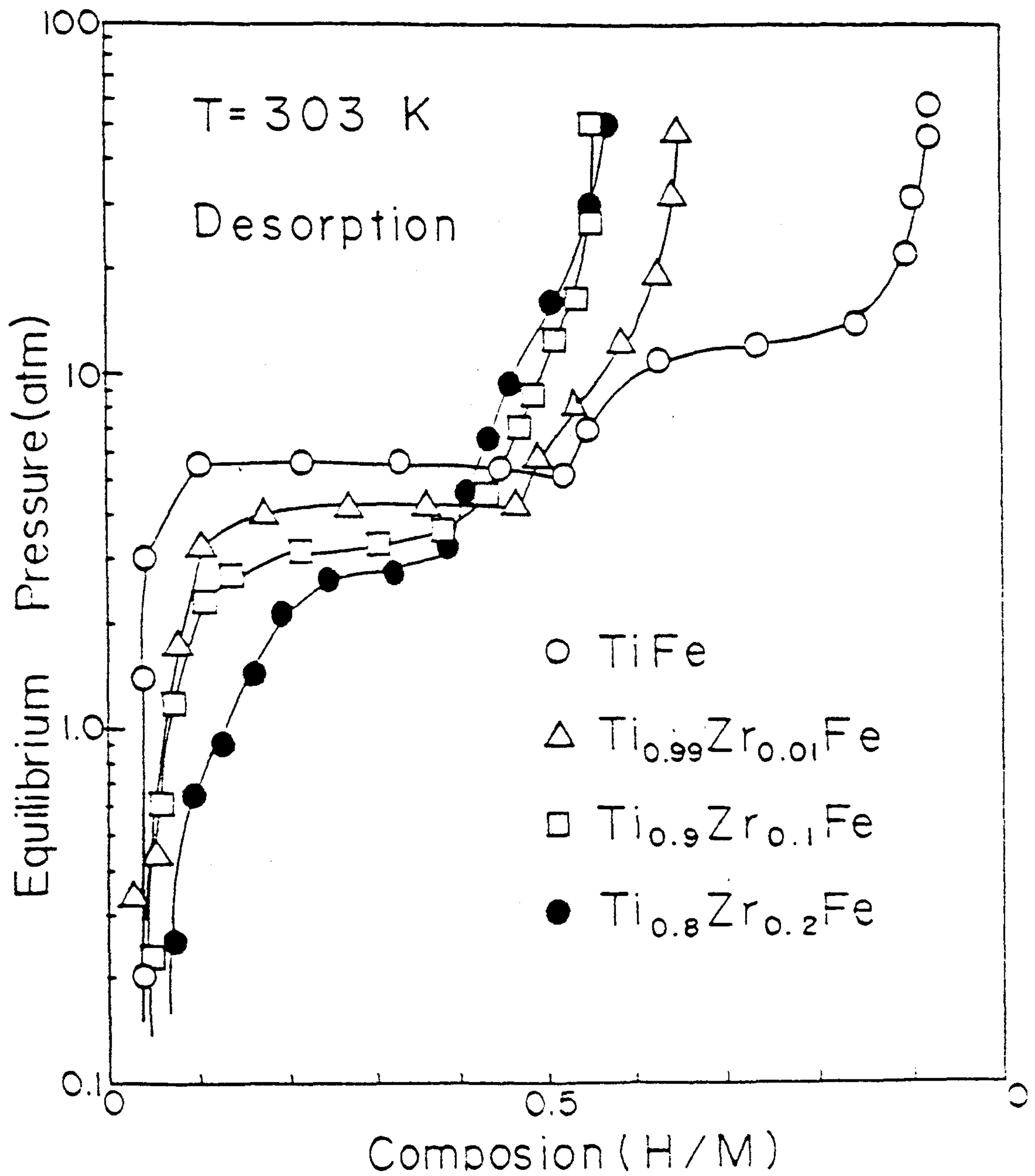


Fig. IV4 P-C-T curves of Desorption at 303k for $\text{FeTi}_{1-x}\text{Zr}_x$, where $x=0, 0.01, 0.1$ and 0.2

섞인 sample 은 장시간이 지난 후에도 수소가 흡수되지 않으나 Al, Si 와 mixing 된 시편은 activation 시키는데 필요한 시간이 줄어들고 수소흡수속도도 증가한다. Mg, Mn 의 경우는 그 증가현상이 더 커져 activation 이 더욱 용이한것을 나타낸다. 이는 metal powder 의 oxide stability 와 연관된다. 즉, Fe 를 기준으로 Cu 와 Ni 는 oxide stability 가 더 낮아 Fe에 oxide 를 형성시키고 다른 원소들은 Fe cluster 와 metal oxide 를 형성시킨다. 그러므로 contamination 되지않은 Fe cluster 는 activation 을 향상시킨다고 생각할 수 있다. Fe 내부로 수소가 흡수된 후에는 particle들에 crack 이나 fracture 가 일어나 fresh FeTi surface를 노출시켜 이 표면을 통해 수소가 흡수된다고 할 수 있다.

Fig.IV3 는 $FeTi_{1-x}Zr_x$ 의 시간에 따른 수소의 흡수거동을 보여주고 있다. Zr 의 양이 증가함에 따라 수소가 흡수되기 시작하는 시간이 짧아지는것을 알 수 있다. 즉 alloy design 에 의해서도 FeTi 의 난제인 activation 을 용이하게 할 수 있다. 그러나 Zr 양을 계속 증가시킬 수 없는 이유는 Fig.IV4 의 Zr 양에 따른 PCT curve 에서 볼 수 있듯이 수소저장 용량이 감소되고 있기 때문이다.

1-2. P-C-T curve

Fig.IV5 에 AB type 수소저장 재료로서 대표적인 FeTi 합금의 25°C P-C-T curve 를 나타내었다. $H/M = 0.5 - 0.6$ 부근에서 2번째 plateau pressure 가 나타나는 two plateau 거동을 보이며 $FeTiH_1$ 의 β hydride 와 $FeTiH_2$ 의 α hydride 가 형성됨을 볼 수 있다. β hydride 2 상 공존구역에서 수소흡수 평형압력은 약 8atm, 방출압력은 약 4atm 으로 hysteresis 가 큼을 알 수 있다. 이와같은 수소저장 특성은 plateau pressure 가 높아 수소저장을 위한 조건에서 벗어난다. 그러므로 plateau pressure 를 1 기압 내외로 낮추기 위해 합금원소를 치환하여 그 결과를 관찰하였다.

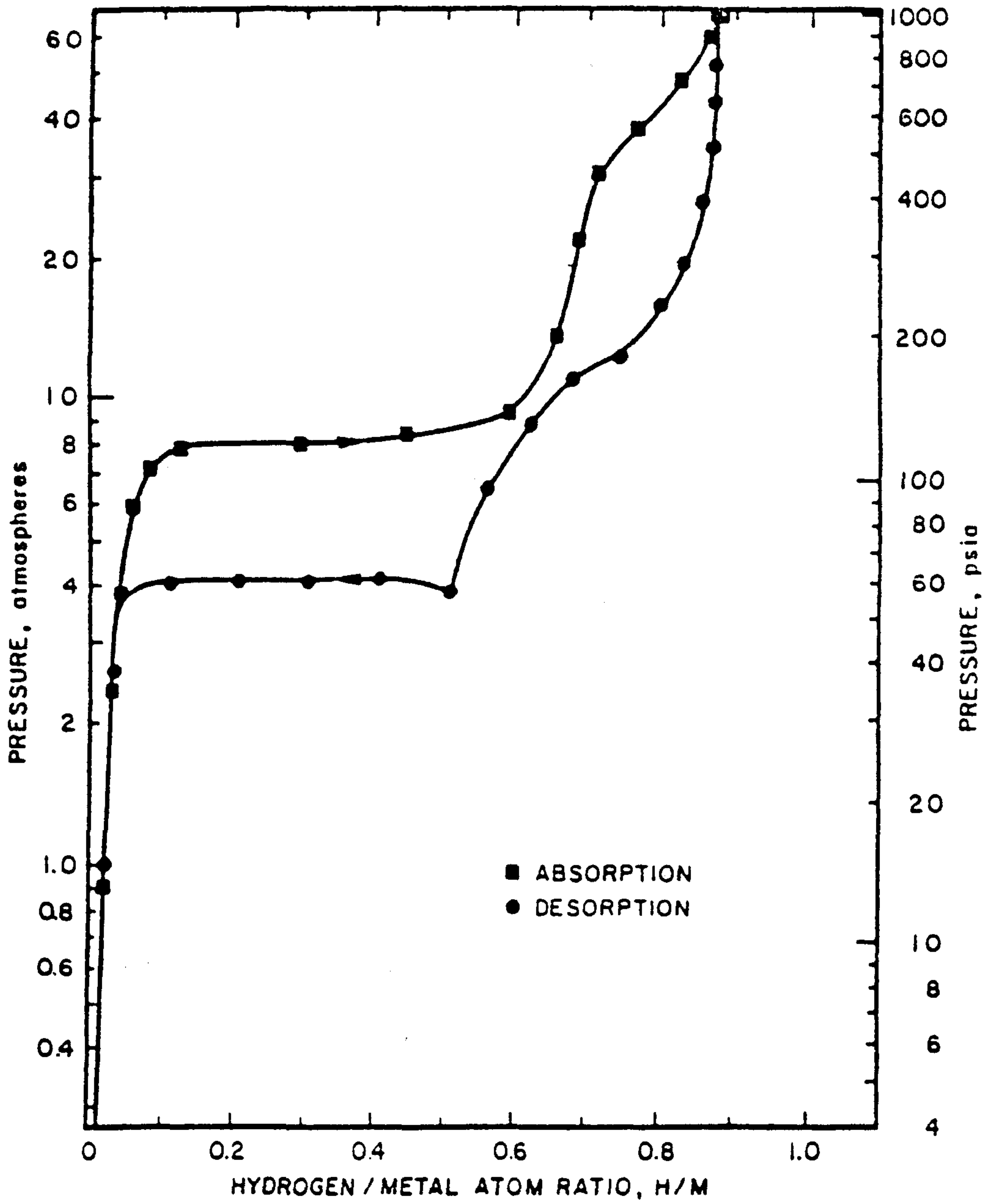


Fig.IV5 P-C-T curve for FeTi at 25°C.

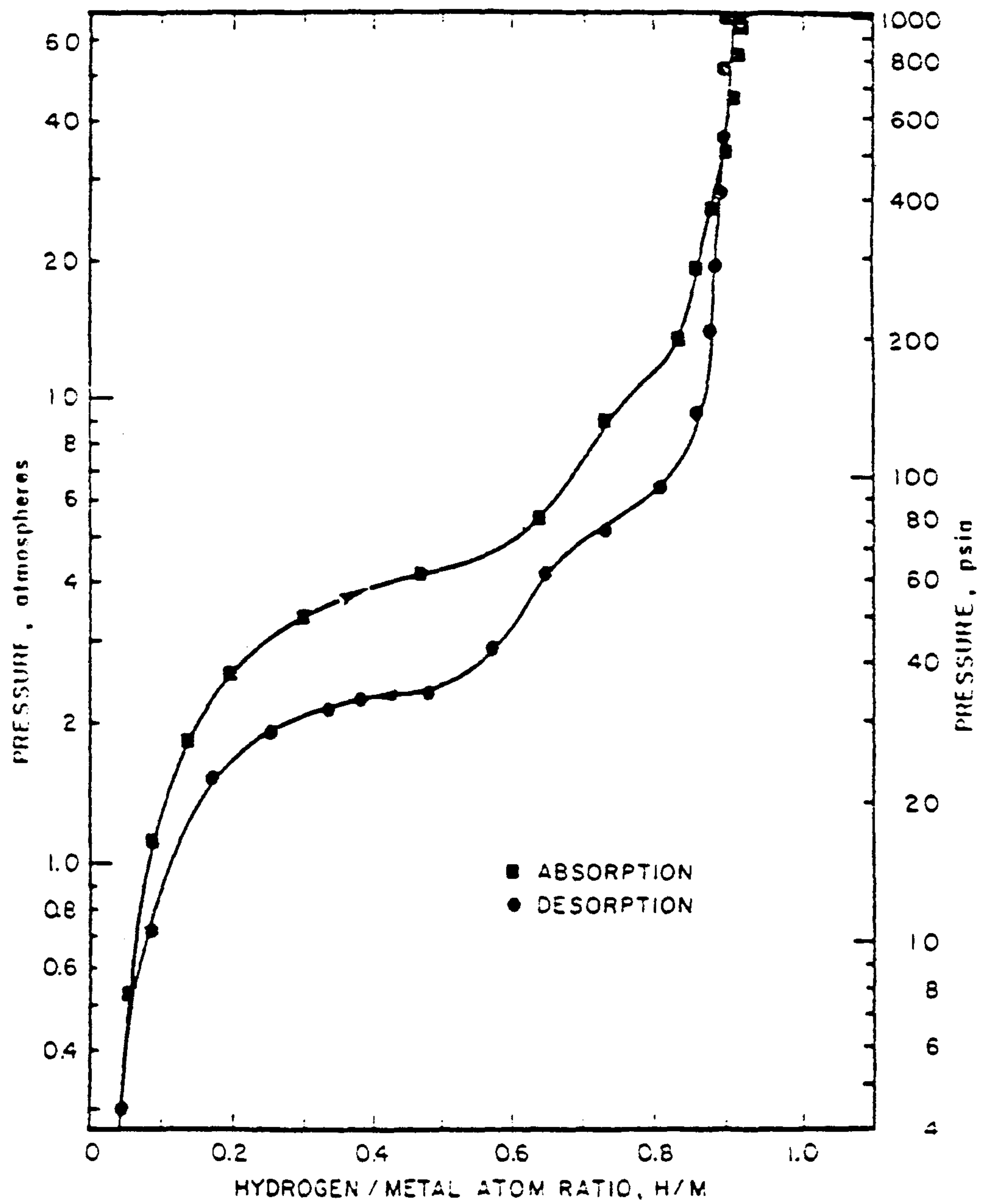


Fig.IV6 P-C-T curve for Fe_{0.85}Mn_{0.15}Ti at 25°C.

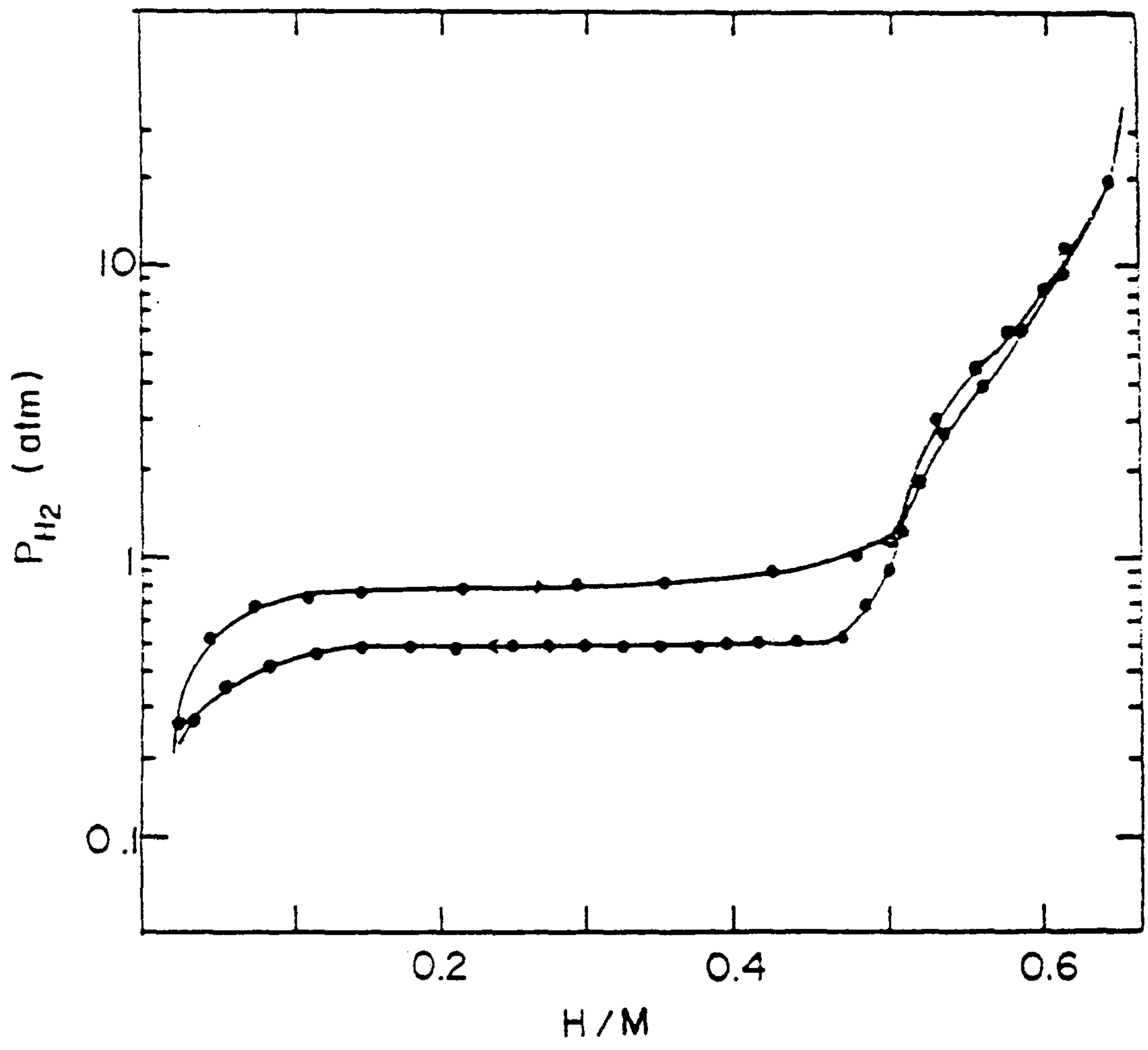


Fig.IV7 P-C-T curve for $\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}$ at 30°C .

Fig. IV6, IV7 은 각각 $Fe_{0.85}Mn_{0.15}Ti$ 와 $Fe_{0.9}Ni_{0.1}Ti$ 합금들의 25°C, 30°C P-C-T curve 를 나타내는데 모두 hydride stability 는 증가하고 hysteresis 의 크기는 감소하였다. 그러나 r phase 형성구역이 억제됨에 기인하여 전체적인 수소저장용량이 감소하고 $Fe_{0.85}Mn_{0.15}Ti$ 합금의 경우 β phase 구역의 2 상 공존영역에서 sloping 현상이 발생함을 알 수 있다. 이는 수소저장 효율을 감소시키는 원인이 된다.

1-3. 수소화 반응속도

Fig. IV8 은 FeTi 합금의 activation 처리후 초기의 일정한 수소압력 하에서 시간에 따른 수소흡수곡선을 보여주고 있다. 2분 이내에 reacted fraction 이 0.4 - 0.6 으로 β hydride 형성이 거의 완료됨을 알 수 있다. 이러한 수소흡수 거동을 Fig. IV9 에서와 같이 H/M 의존성으로 다시 plot 하여보면 수소흡수 반응의 율속단계는 반응초기 chemisorption controlled process 에서 nucleation and growth 그리고 hydride layer 를 통한 diffusion 으로의 mixed controlled reaction 임을 알 수 있다.

1-4. Thermal cycle 후에 수소화 반응속도의 변화

FeTi 의 반응속도와 cycle 후의 properties 의 변화에 대해선 이미 연구가 되어 있었으나 [IV-1] degradation 후에 수소화 반응속도의 변화에 관한 실험은 되어있지 않았다. Fig. IV10 는 cycle 전후의 PCT curve 의 변화를 보여주고 있다. Thermal cycle 후 (2000, 5000 회) 에는 capacity 가 각각 19, 25%, 23.6% 감소되었고 r phase 의 region 이 사라질 뿐만 아니라 약간의 sloping 현상까지 생기는 것을 알 수 있다.

Fig. IV11 는 40°C 에서 activation 후, 2000 cycles 후, 5000 cycles 후의 H/M 에 따른 수소화 반응속도를 나타내고 있다. 앞서 문헌조사에서의 Fig. II5 와 비교해 보면 activation 후에 수소의 흡수는 H/M 의 증가에

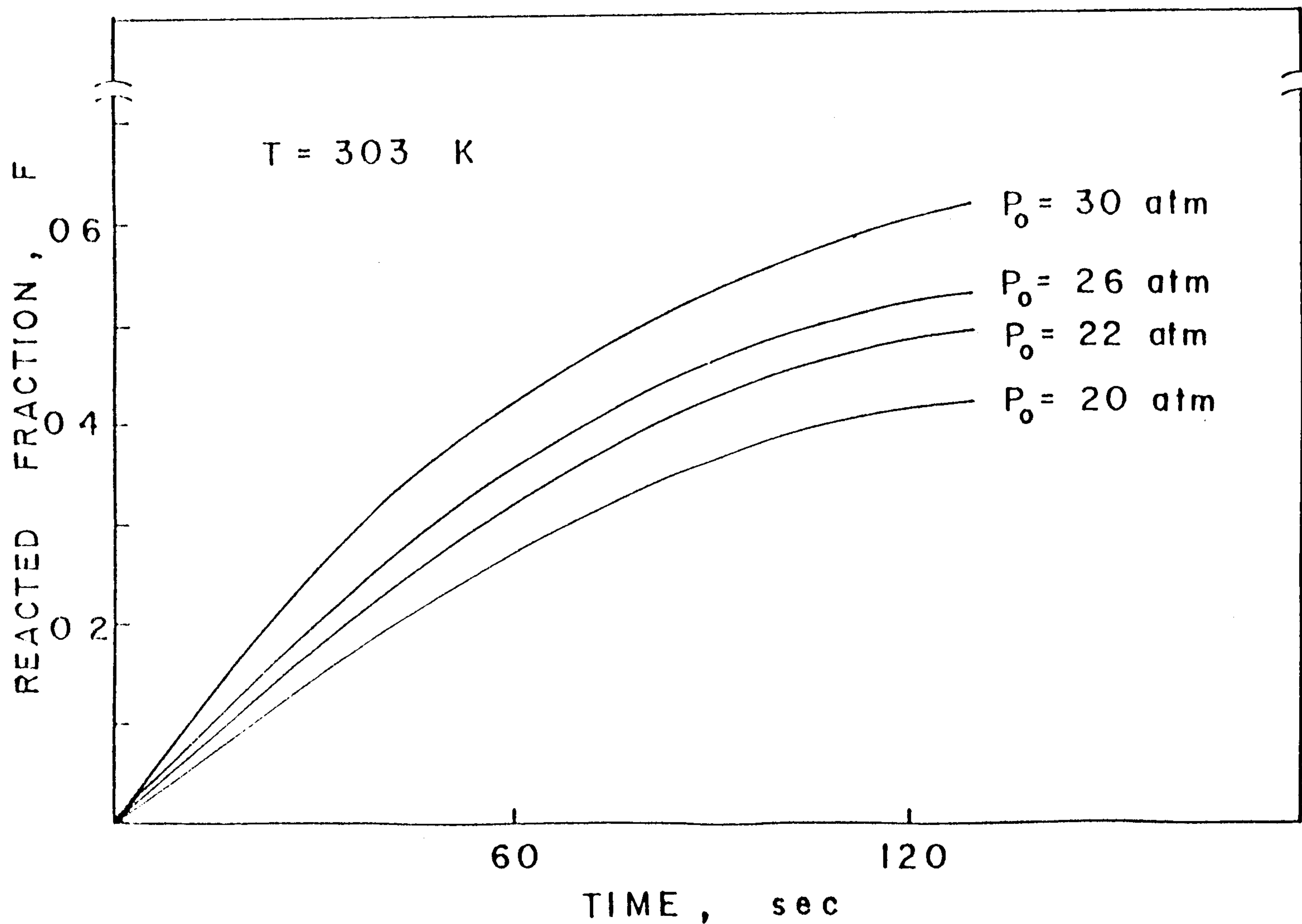


Fig IV8 Various Constant-Pressure Hydriding Kinetics of FeTi at 303K

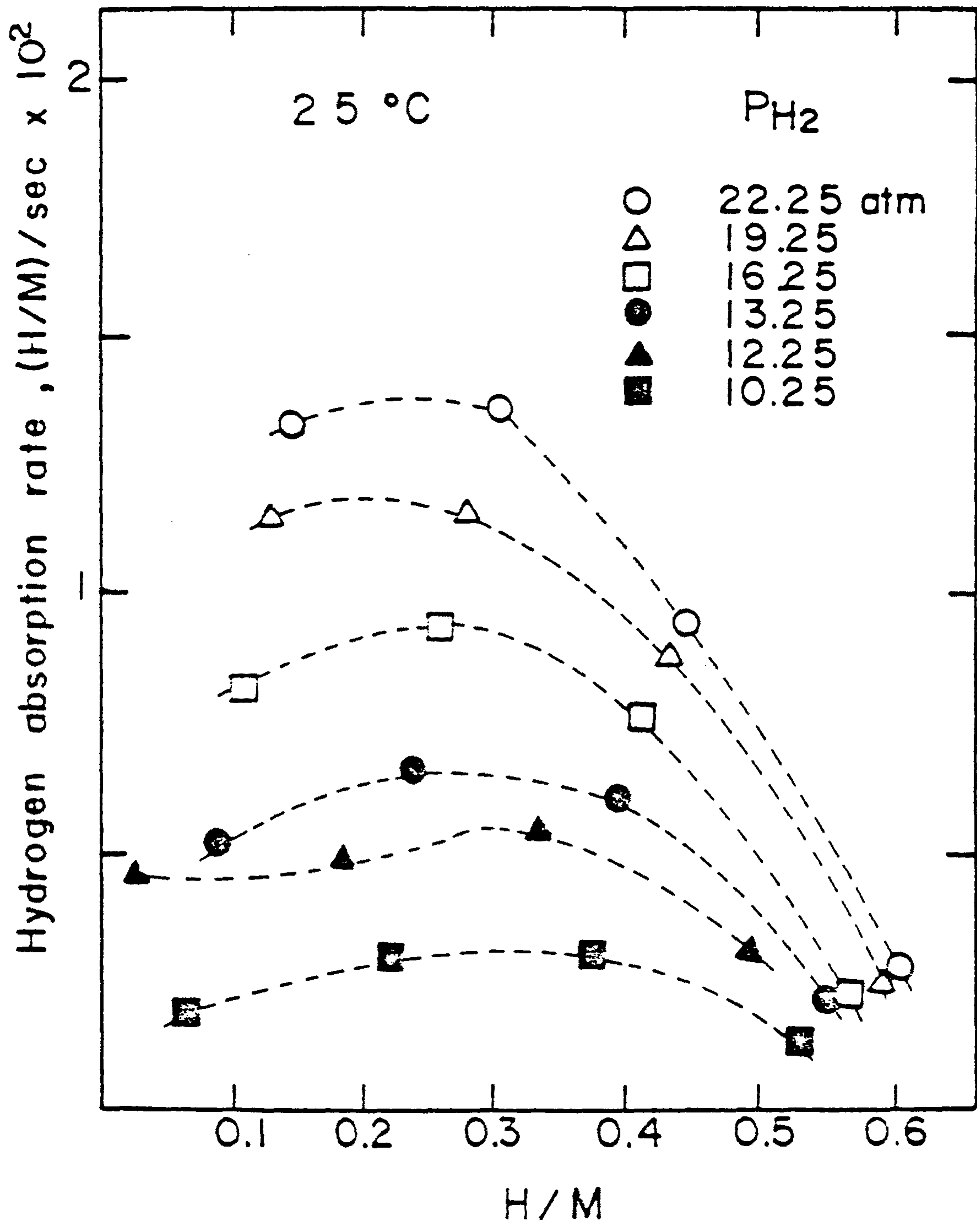


Fig. IV9 Hydrising Rate vs. H/M for FeTi at 25 ° C

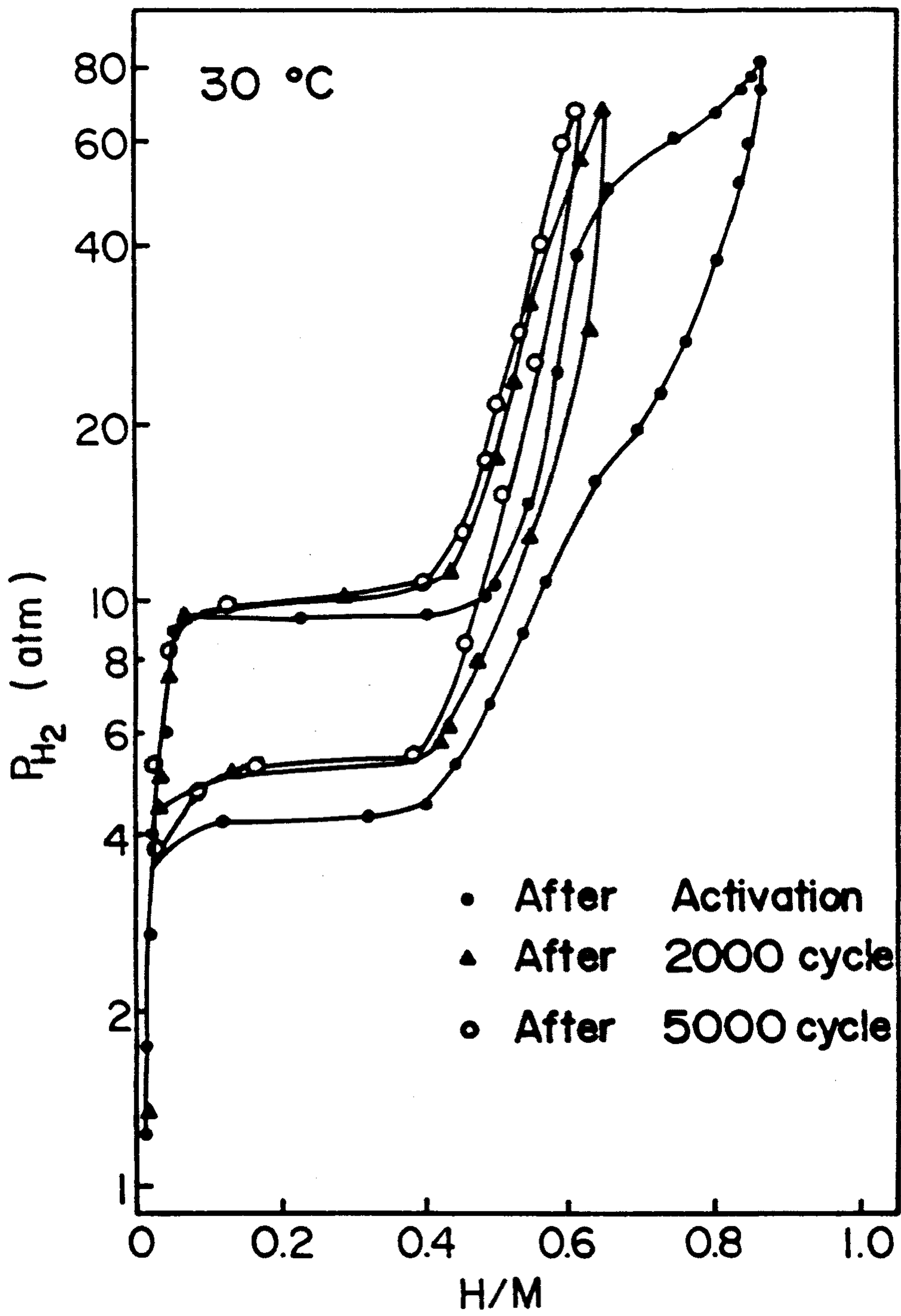


Fig.IV10 Pressure-Composition-Isotherm curve for FeTi at 30 °C

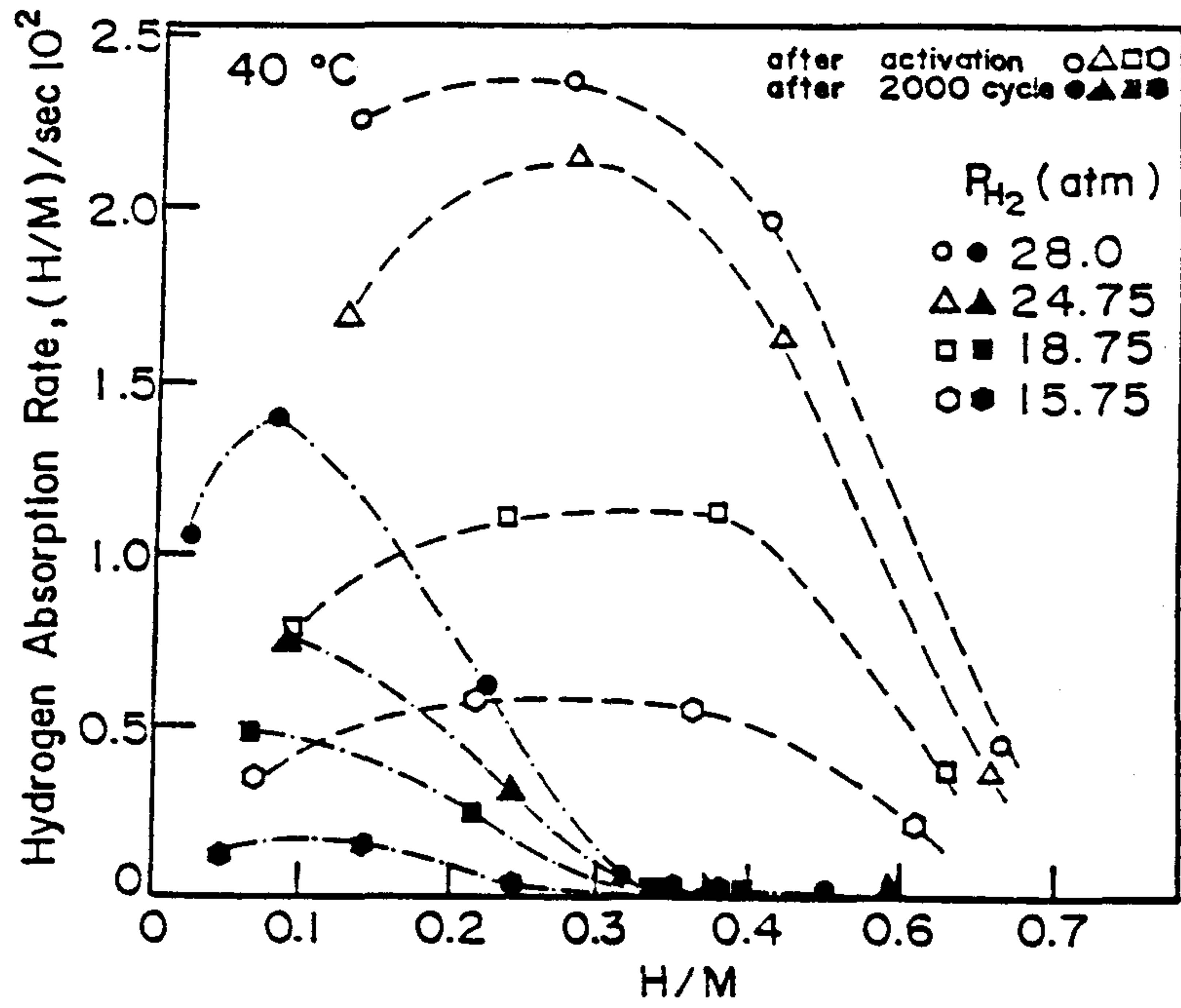


Fig.IV11-a) Hydriding rate vs. H/M, 40°C.

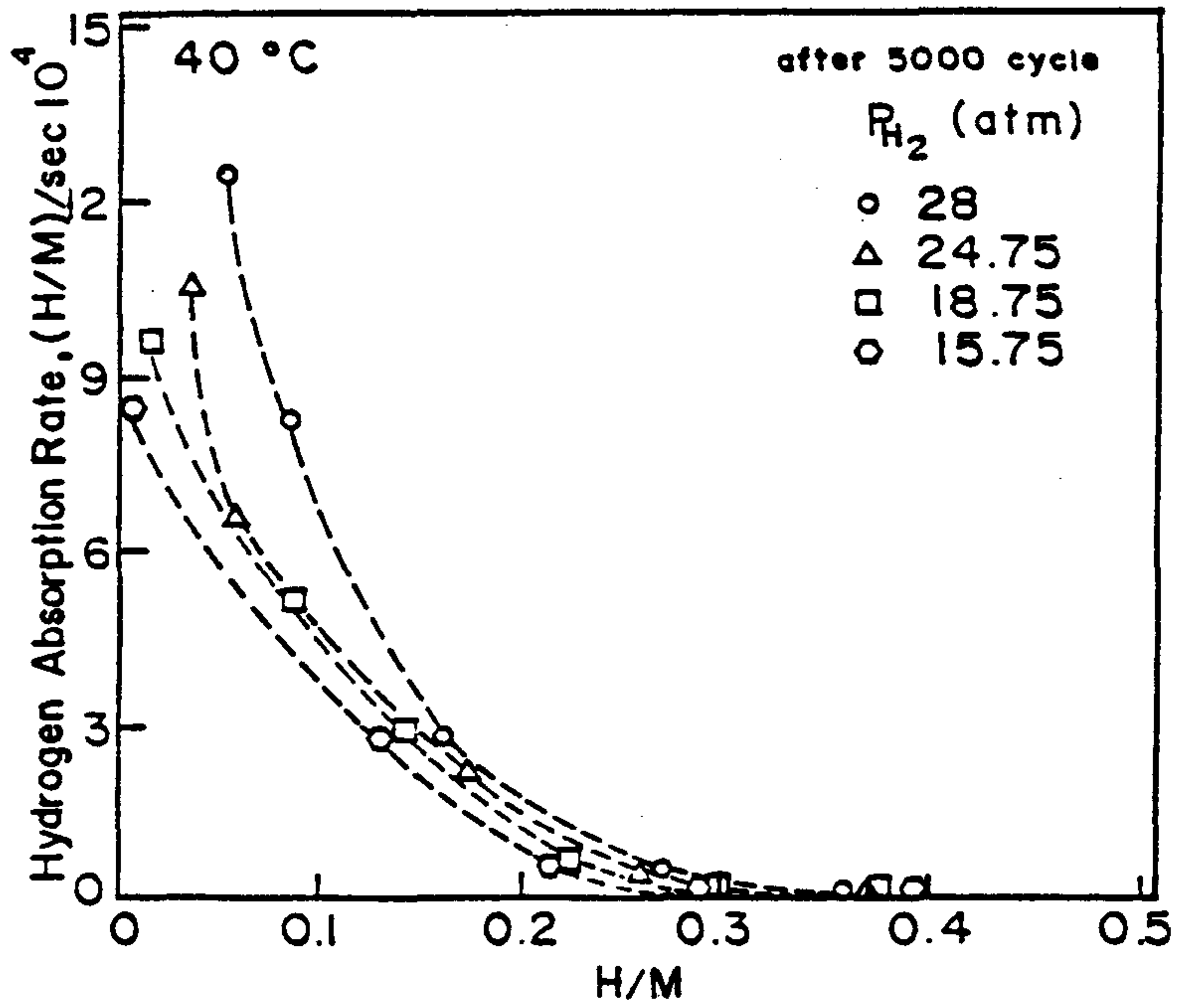


Fig.IV11-b) Hydriding rate vs. H/M, 40°C.

따라 chemisorption 에서 diffusion control 로 수소화 반응이 진행되고 있음을 알 수 있다. 또한 2000, 5000 cycles 후에도 FeTi 의 수소화 반응 mechanism 은 변화되지 않음을 보여 주고 있다. 그러나 cycling 이 진행됨에 따라 수소화 반응속도는 감소되는 것으로 나타나는 데 이는 surface 에 형성된 stable hydride (catalysis 역할을 못하는 oxide 을 형성) 때문이라 생각된다. 그러므로 FeTi 은 cycle 로 인해 수소저장 특성뿐만 아니라 수소화 반응속도 역시 degradation 되는 것을 알 수 있다.

2. Mg₂Ni 계

Mg₂Ni 계 수소저장합금은 고온용 수소저장합금으로 실제 수소저장을 위해선 부적합 특성을 갖추고 있으나 합금제조가격이 저렴하여 지난 수십년간 그 특성에 관한 연구가 폭넓게 연구되어 왔다.

Mg₂Ni 는 300°C 이상, 40atm 이상에서 초기 수소화 반응을 일으켰다. 고온, 고압에서 초기 수소화 반응을 행하는 이유는 Oxide film 을 수소가 빠른 시간내에 통과하여 수소저장합금과 반응하여 수소화물 형성으로 인한 Oxide film 의 cracking 을 유발하기 위해서이다. Fig.IV12 는 11.4 atm 에서 수소화 반응거동을 보여주며 H/M 은 수소 atom 대 metal 의 atomic ratio 를 의미하며 H/M 의 증가는 metal hydride 양의 증가를 의미한다. Cycle 에 따른 수소흡수 거동은 cycle 수가 증가함에 따라 증가하며 19 cycle 부터는 증가되지 않고 Saturation 되는 것을 보여주고 있다. 이는 수소화 반응시 fine particle 로 분쇄되는 pulverization 이 더 이상 발생되지 않기 때문이라 볼 수 있다. Fig.IV13 은 Mg₂Ni 의 250°C 에서 H/M 에 따른 수소흡수 거동을 나타내고 있다. 주입압력이 클수록 수소화 반응속도는 증가하고 있으나 H/M 이 증가하면서 반응속도는 약 1 order 정도 감소함을 알 수 있다.

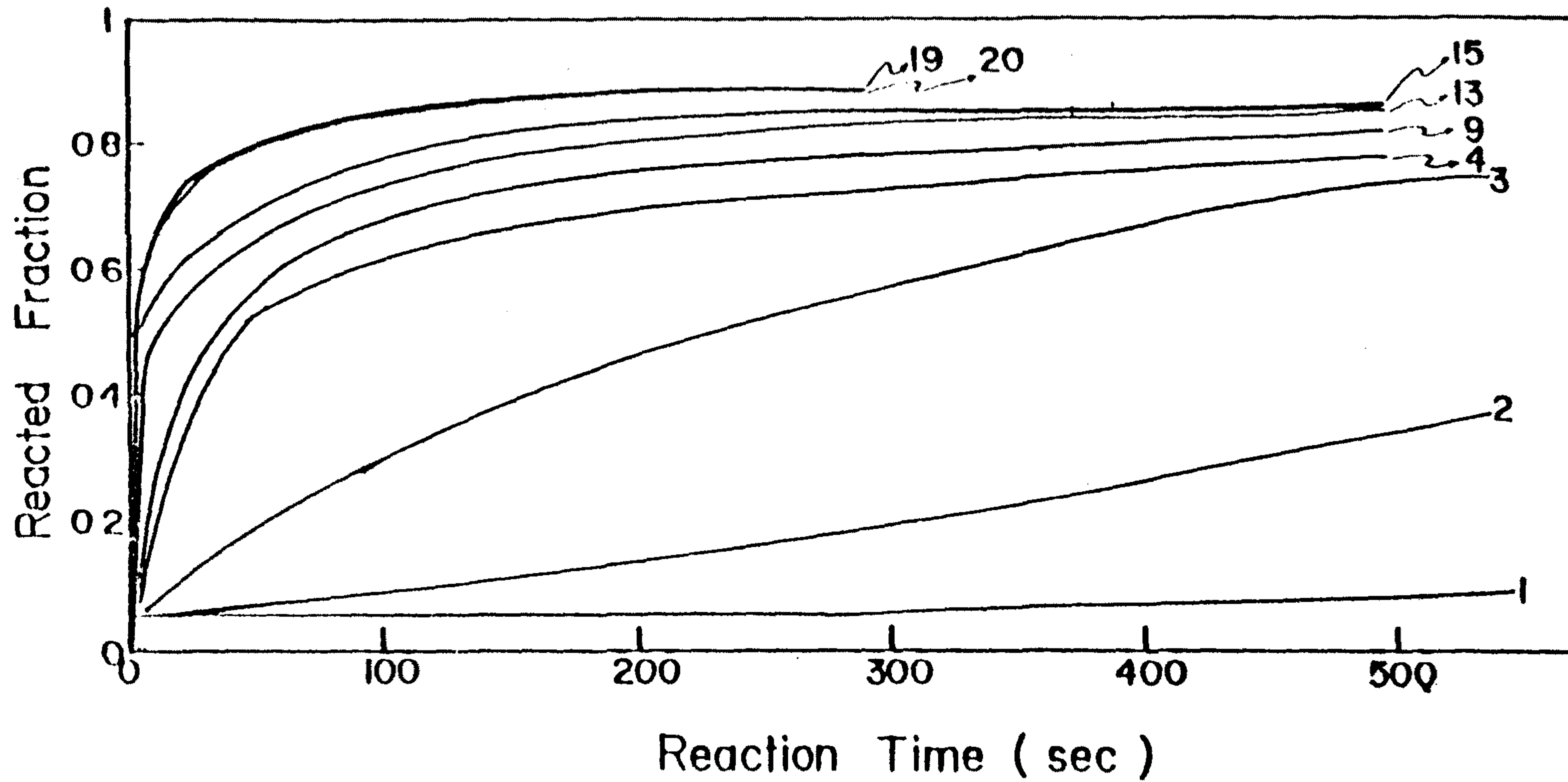


Fig IV12 The change of Hydriding Reaction of Mg₂Ni by the Abs-Des cycles

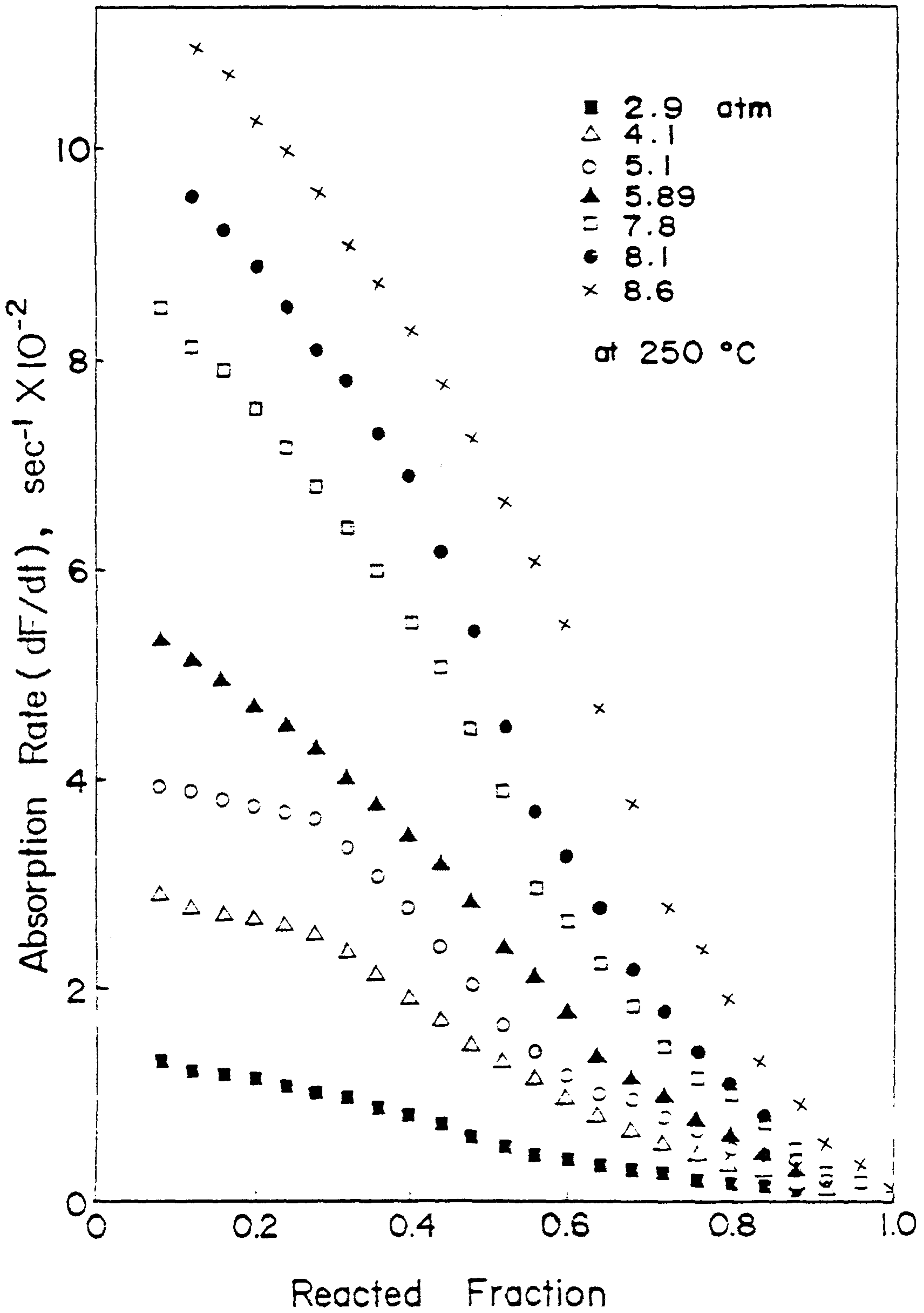


Fig. IV13 Hydrogen Absorption Rate vs. Reacted Fraction of Mg_2Ni at 250°C.

3. AB₅ type (LaNi₅, MmNi₅ 계)

3-1. Activation, P-C-T curve

AB₅ type 의 수소저장합금은 상온에서 40atm 이상의 압력에서 쉽게 activation 된다. Fig.IV14 는 LaNi₅ 의 수소흡수 거동으로 20 cycles 로 수소화 반응속도가 saturation 되는 것을 나타낸다. Fig.IV15 에 대표적인 합금인 LaNi₅ 에 관한 P-C-T curve 를 나타내었다. 수소저장용량은 H/M = 1.0 으로 매우 높으며 hysteresis 가 낮고 sloping 이 거의 없는 매우 우수한 열역학 성질을 갖는 것을 알 수 있다. 또한 Ni 대신에 소량의 Al 으로 치환한 LaNi_{4.7}Al_{0.3} 합금은 Fig.IV16 에 나타낸 바와같이 capacity 의 큰 감소없이 hydride stability 가 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 AB₅ type LaNi₅ 합금계에서는 Al 의 치환량을 적절히 변화시킴에 따라서 plateau pressure 를 조절할 수 있음을 의미한다. 값이 비싼 La 대신에 rare earth element 의 혼합물인 Mm (Misch metal) 을 사용한 MmNi_{4.5}Al_{0.5} 와 MmNi_{4.15}Fe_{0.85} 합금의 열역학 특성은 Fig.IV17,18 에 나타낸 바와같이 capacity 가 약간 감소하면서 hysteresis 와 sloping 이 큼을 알 수 있다. 또한 Fe 보다 Al 치환시에 hydride stability 가 큼을 알 수 있다.

3-2. Kinetics

Fig.IV19 는 LaNi₅ 의 H/M 에 따른 수소흡수속도의 변화를 보여주고 있다. 반응초기에 반응압력이 낮을수록 입자표면에서의 chemisorption 이, 반응압력이 높을수록 chemisorption 에서 nucleation and growth process 가 율속단계가 되며 반응후기에서는 반응압력에 관계없이 hydride layer 를 통한 수소의 확산이 율속단계가 됨을 보여주고 있다. Fig.IV20 과 Fig.21 에서 LaNi_{4.7}Al_{0.3}, MmNi_{4.5}Al_{0.5} 각각의 합금들에 관한 수소의 흡수

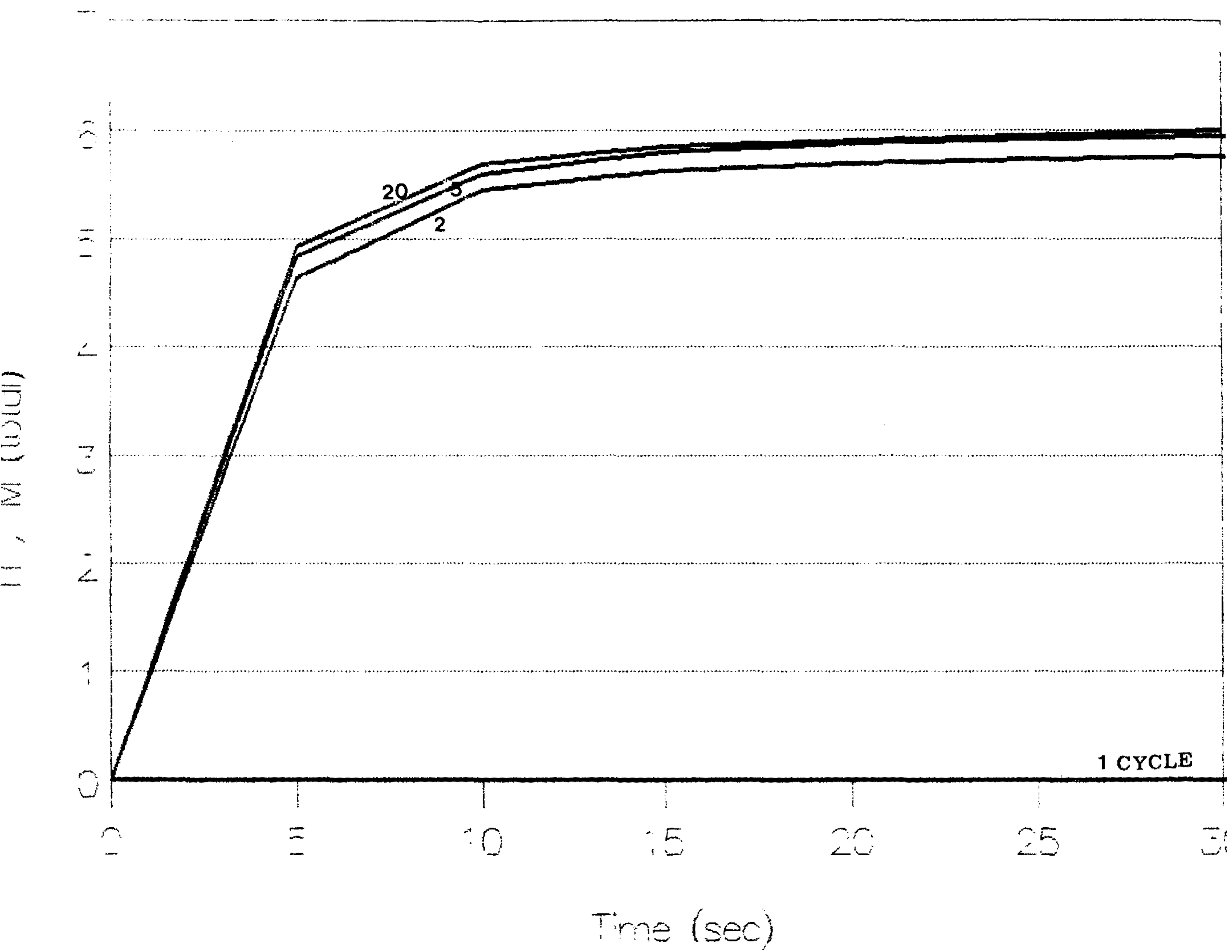


Fig. IV14 The change of Hydrogen Absorption Behavior of LaNi₅ with the Cycles.

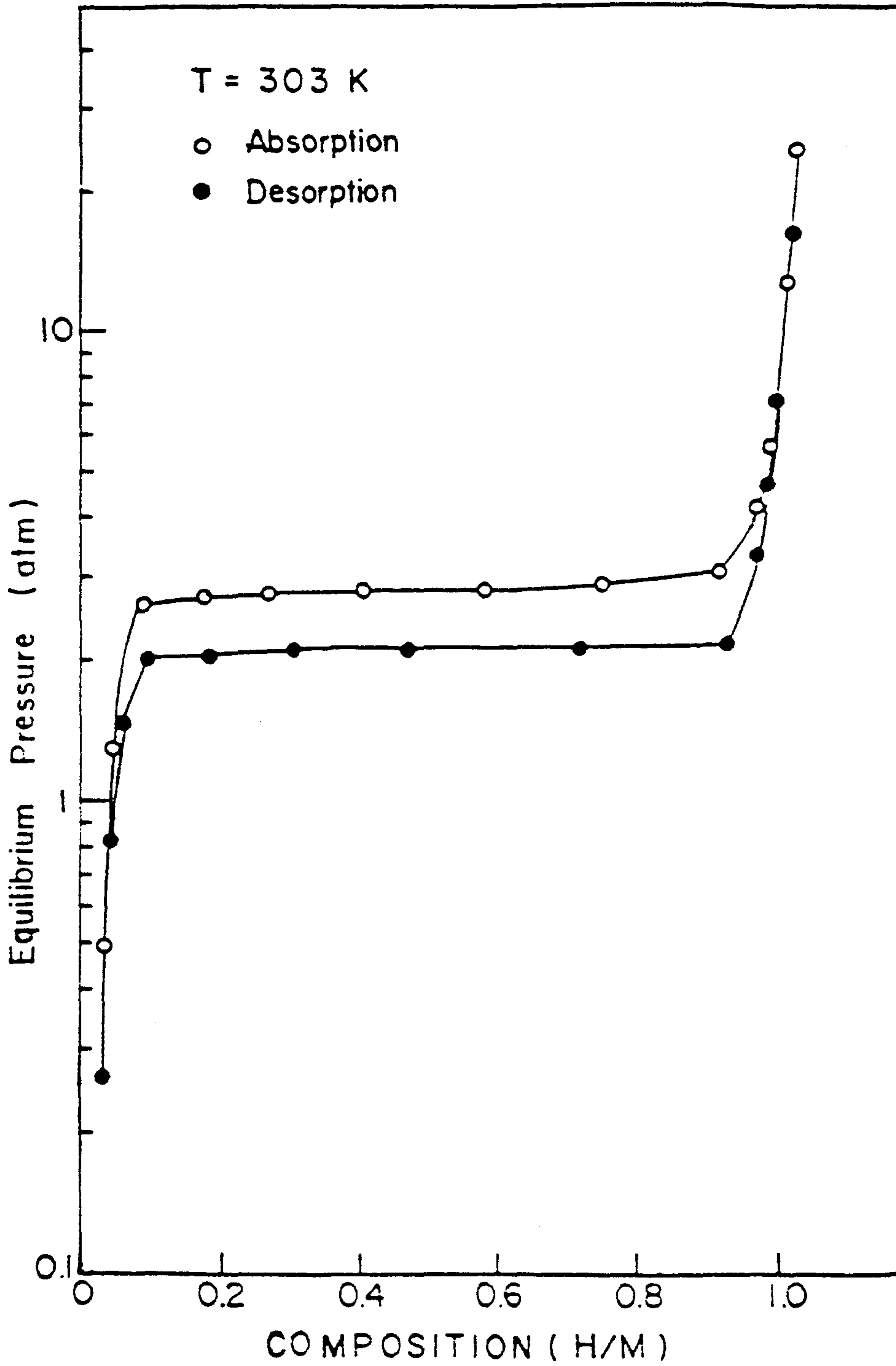


Fig.IV15 P-C-T curve for LaNi₅ at 303K.

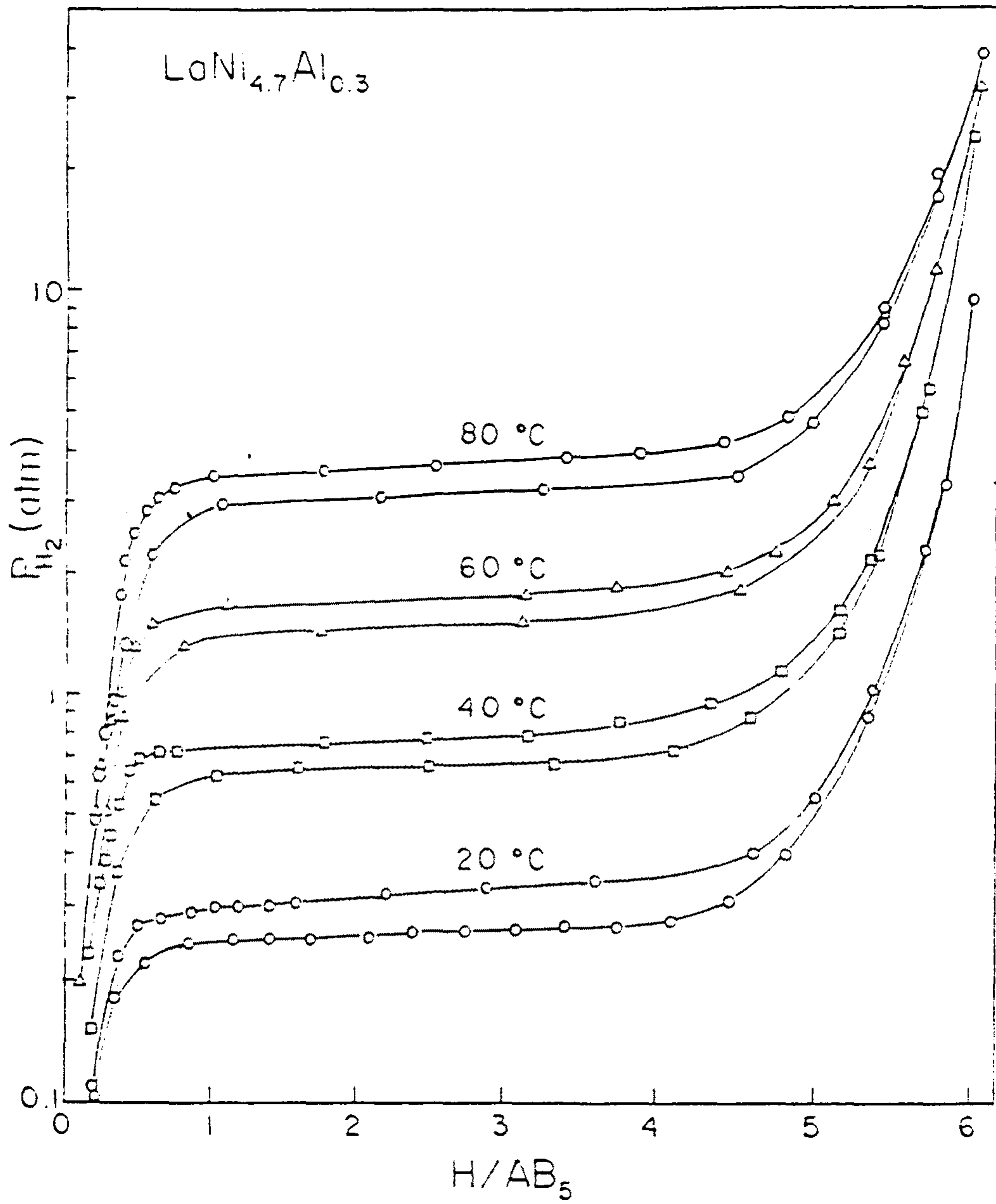


Fig. IV16 P-C-T curve for $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ at 20, 40, 60 and 80°C.

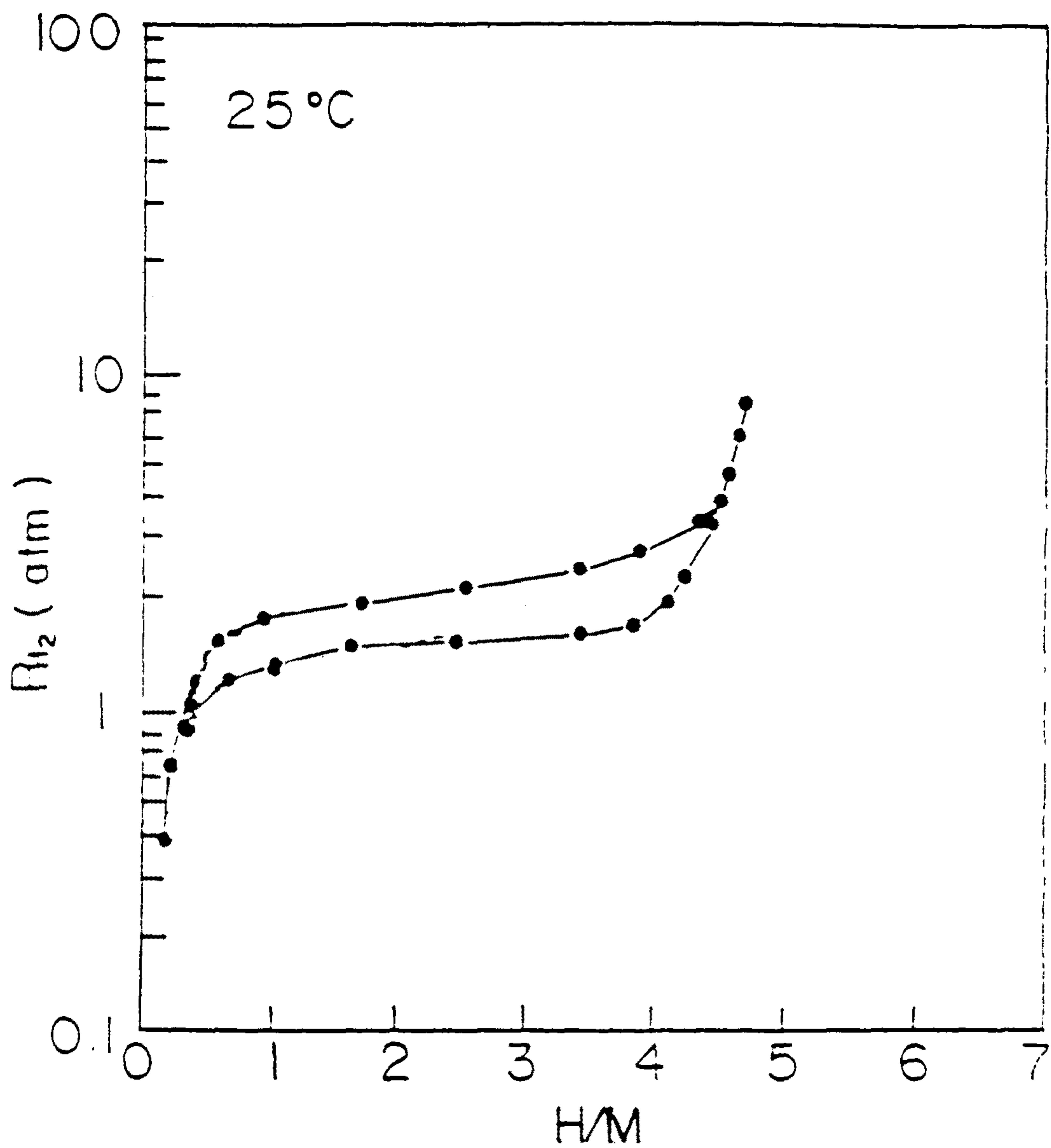


Fig. IV17 P-C-T curve for $MnNi_{4.5}Al_{0.5}$ at 25°C.

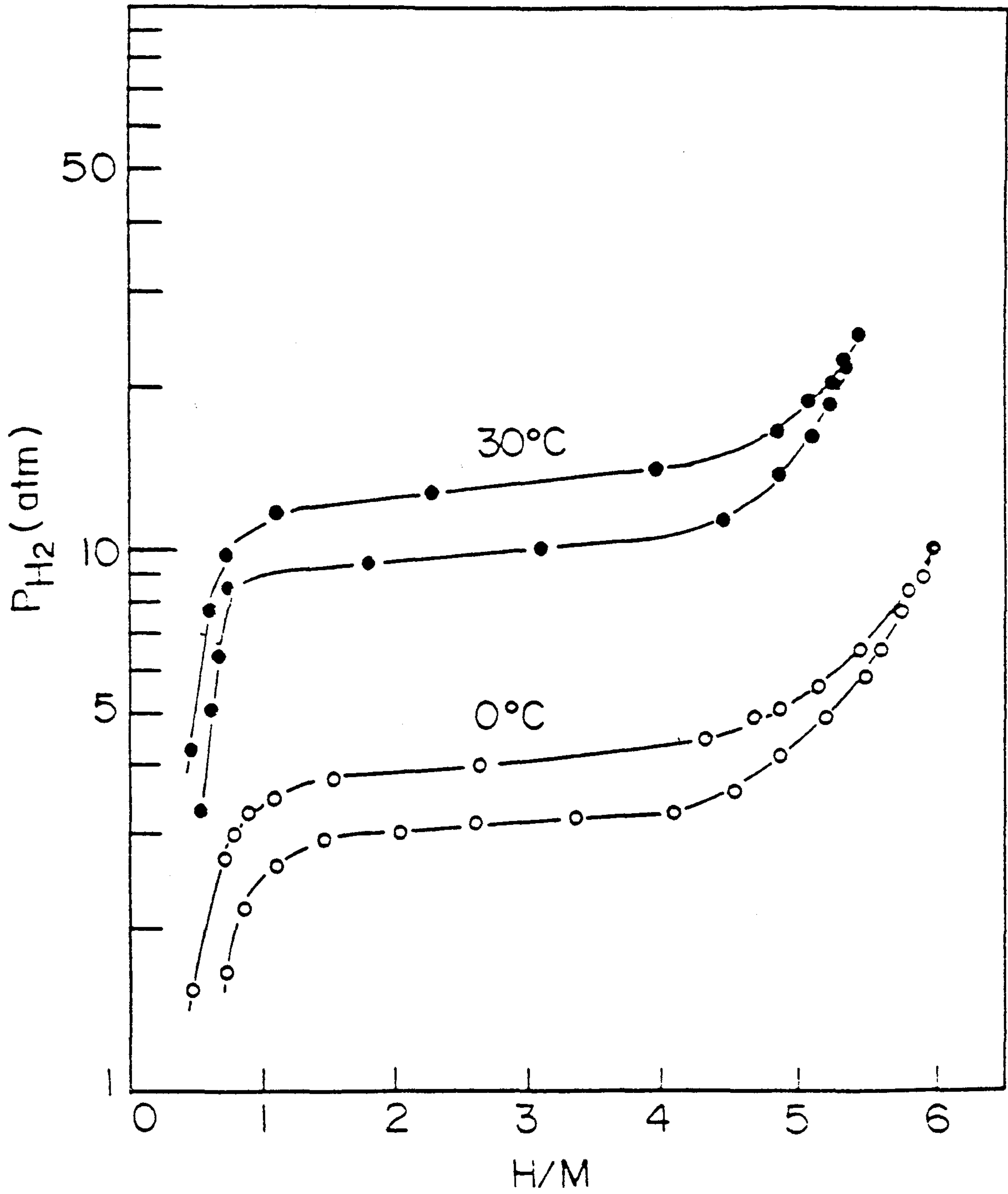


Fig. IV18 P-C-T curve for $\text{MnNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$ at 0°C and 30°C .

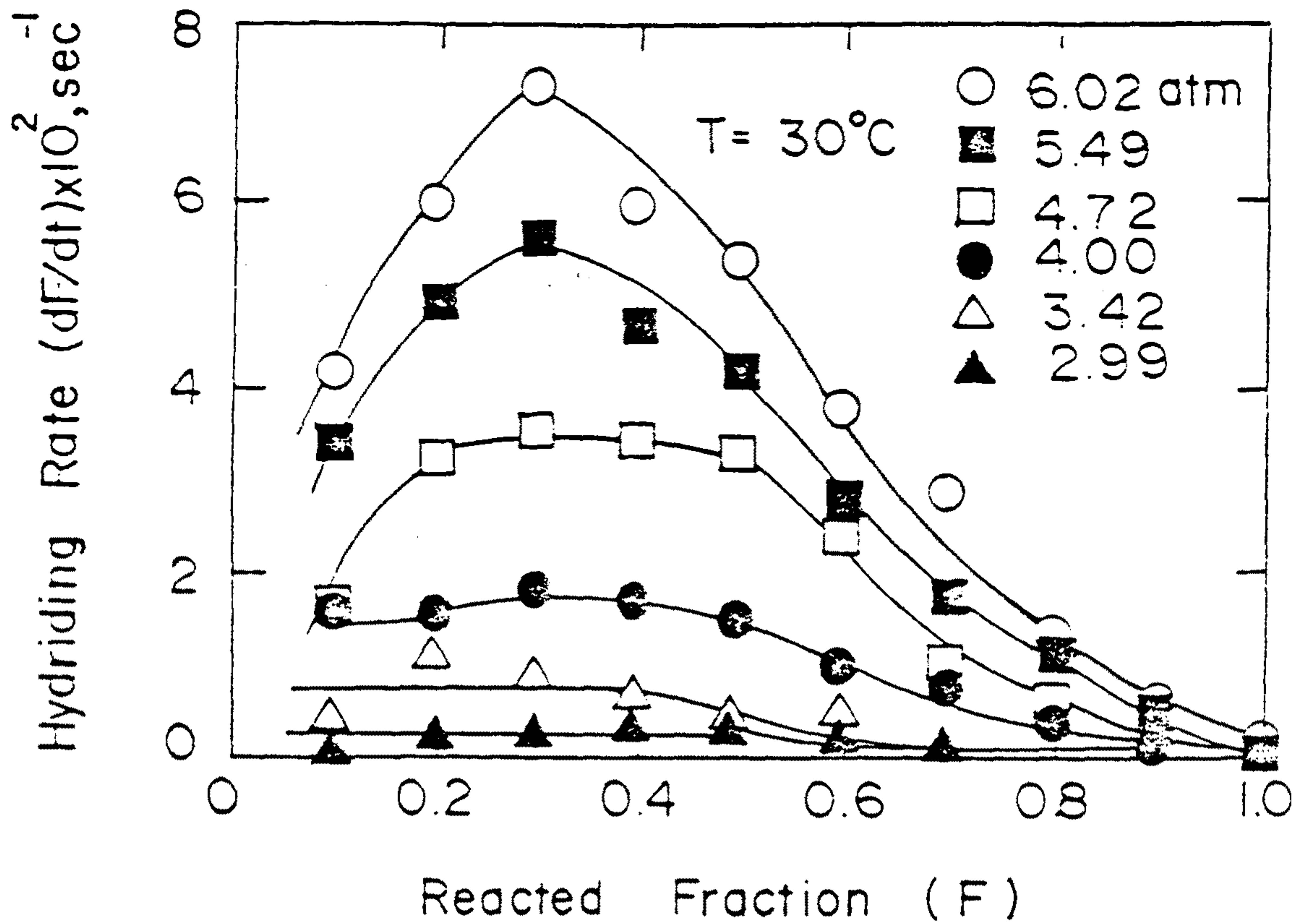


Fig. IV19 Variations of Hydriding Rate of LaNi₅ with the Reacted Fraction at 30°C.

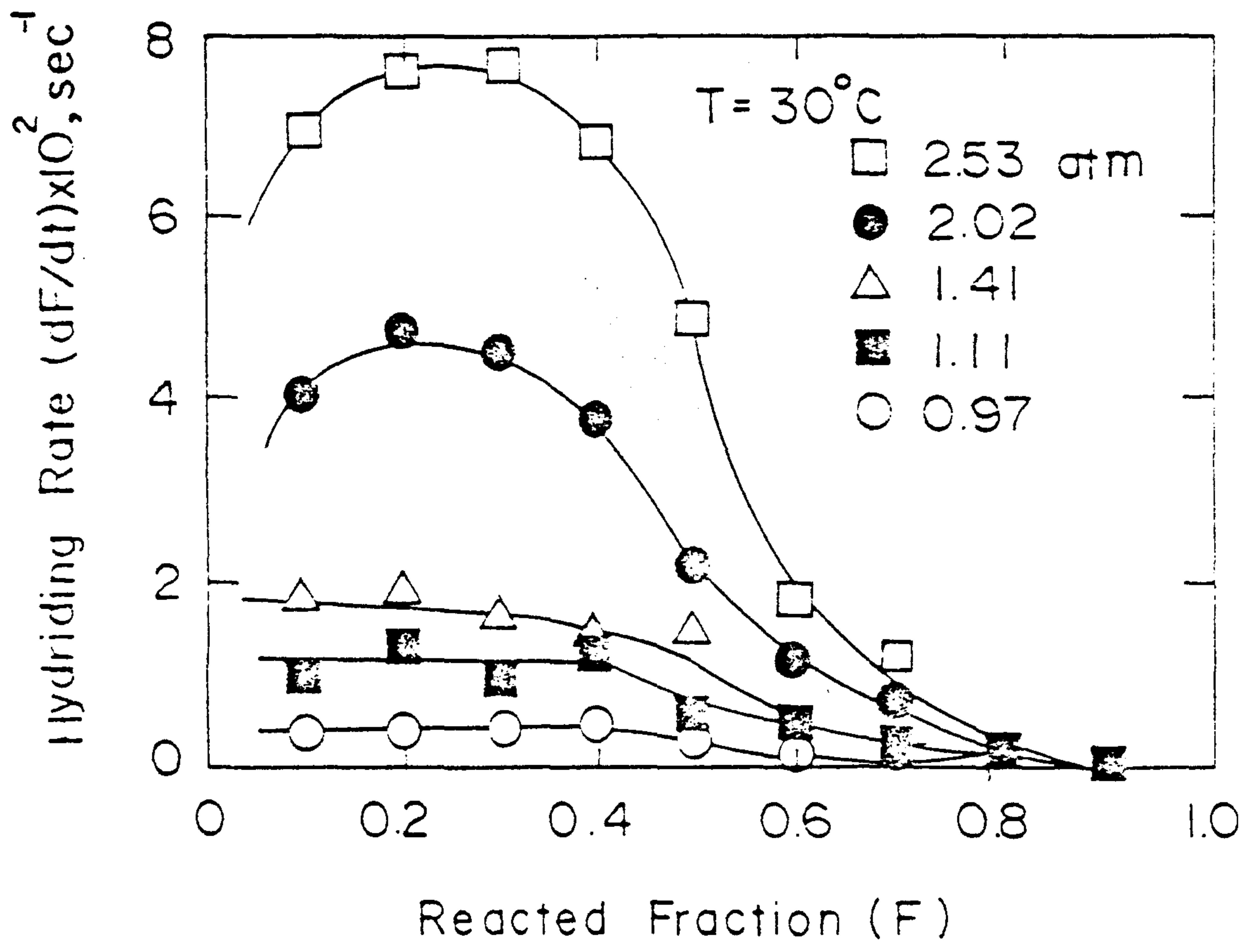


Fig. IV20 Variations of Hydriding Rate of $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ with the Reacted Fraction at 30°C .

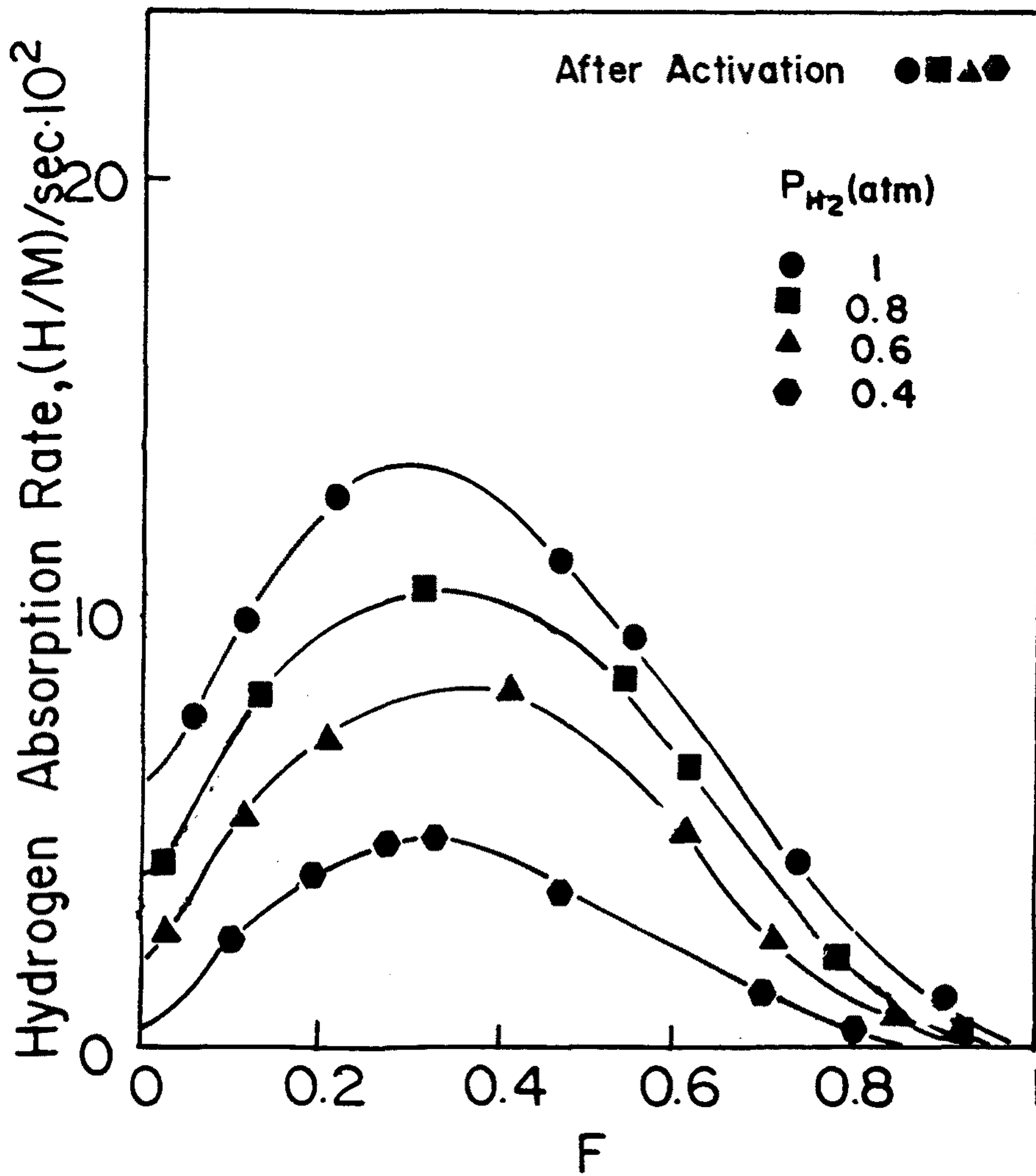


Fig.IV21 Hydriding rate vs. Fraction 0°C.

거동을 나타내었는데 LaNi_5 의 경우와 같은 hydriding kinetic mechanism 으로 수소가 흡수되었다.

3-3. Degradation

AB_5 type 의 수소저장합금에 대한 cycle 에 따른 extrinsic, intrinsic degradation 에 관한 연구는 이미 수행되었다.[IV-1] 그 결과에서 AB_5 합금계에서 합금원소의 치환에 의해 degradation 에 대한 저항성을 높일수 있으며 특히 Al 의 치환효과가 우수한 것으로 나타났다.

Fig. IV22 는 $30\text{-}210^\circ\text{C}$ 로 5500번 cycles 한 결과와 cycle 전의 PCT 곡선을 나타내고 있다. 수소저장용량은 약 25% 감소되었고 약간의 sloping 현상이 나타났다. Fig. IV23 는 -22°C 에서 cycle 전후의 reacted fraction 따른 수소흡수 속도를 보여주고 있다. 수소화 반응 mechanism 은 F 의 증가에 따라 surface reaction, nucleation and growth, diffusion control 로 변화하였다. 이런 반응 mechanism 은 5500 cycles 후에도 변화가 없으나 특이할만한 사실은 수소화 반응속도가 cycle 전보다 2-3 배 증가한것이다. 이는 cycling 도중에 시편표면에 형성된 Ni cluster 의 catalytic effect ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$) 에 의해 기인한 것으로 생각되어진다. $\text{MmNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 의 수소저장합금의 경우, cycling 에 따라 비록 수소저장용량은 감소하였지만은 수소화반응 속도는 오히려 약간 증가하였다. 이는 FeTi 의 결과와는 반대의 경향을 나타내고 있다.

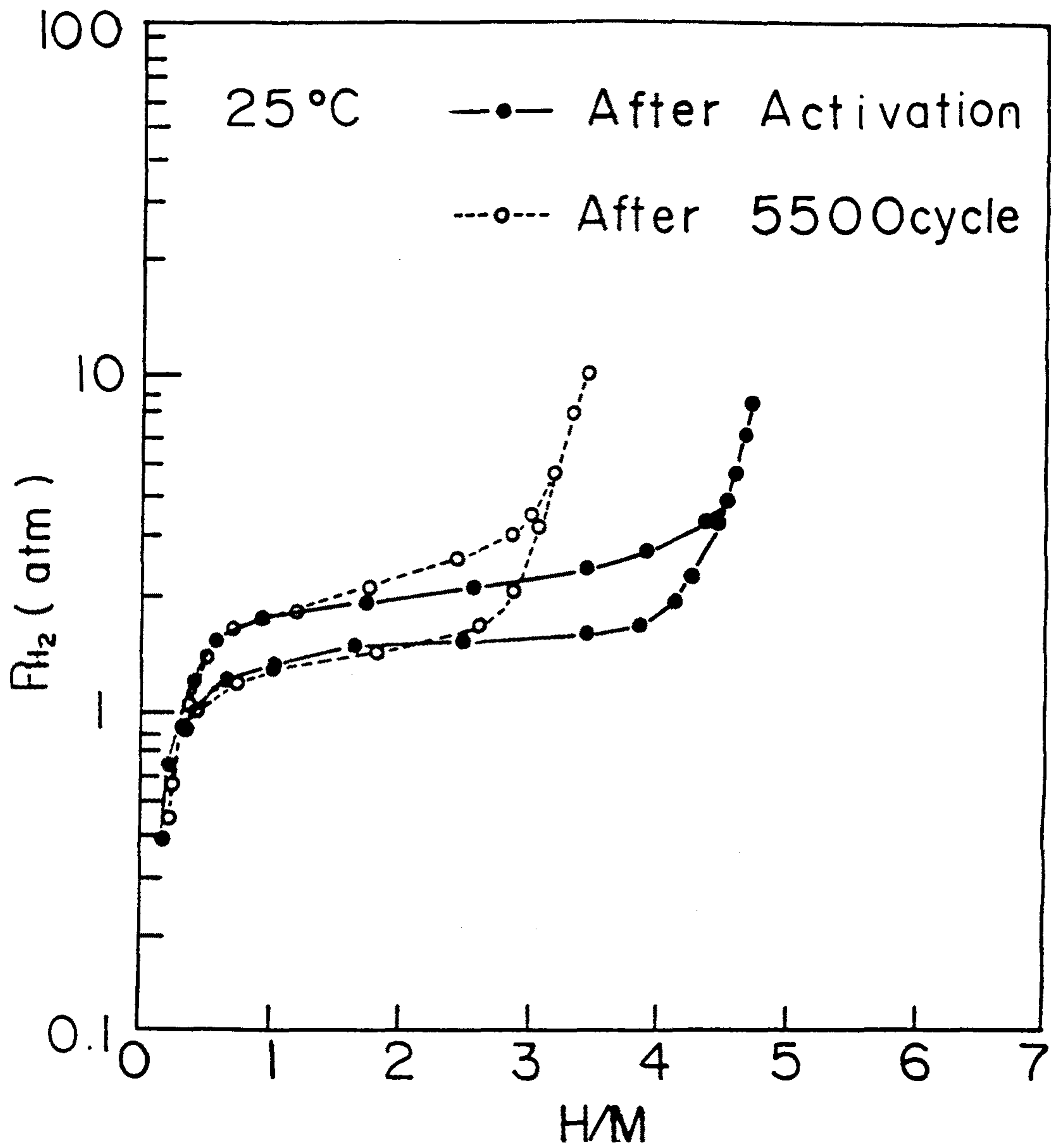


Fig. IV22 Pressure-Composition isotherm curve for $MnNi_{4.5}Al_{0.5}$ at 25°C.

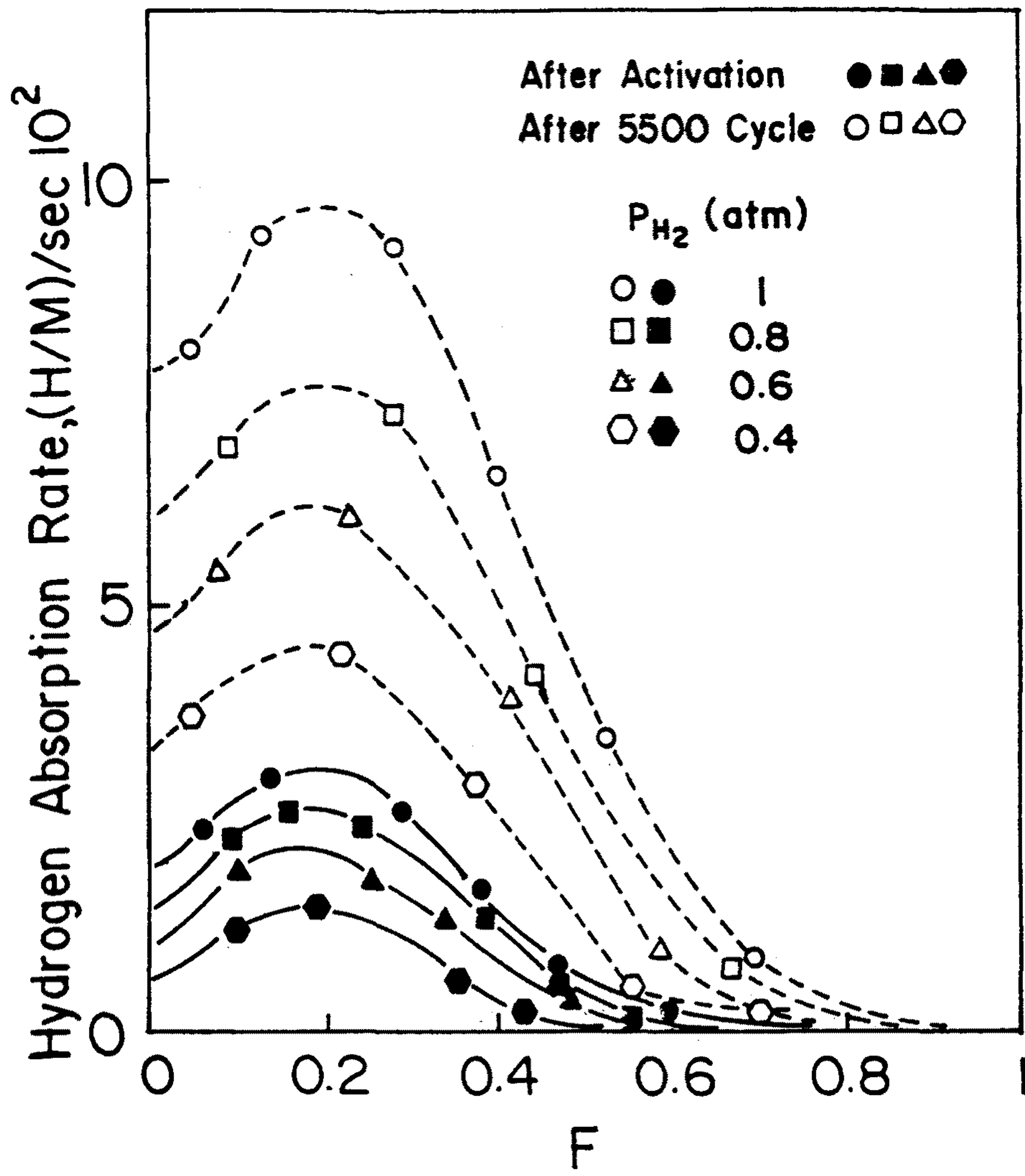


Fig. IV23 Hydriding rate vs. Fraction -22°C .

4. Zr-based Laves phase 계 합금

Laves Phase 계 합금은 AB₂type 의 결정형태를 가지는 intermetallic compound 로서 수소와의 친화력이 큰 A 원소 (eq, Zr, Ti) 와 친화력이 작은 B (eq, Mn, Fe, Co) 원소의 형태로 구성되었을 경우 수소저장용 재료로서 이용될 수 있다. 수소저장용 재료로서 Laves Phase 의 장점은 크게 5 가지로 요약될 수 있다.

- (1) 수소저장능력이 매우 크다.
- (2) 수소화 반응속도가 매우 빠르다.
- (3) activation 이 매우 쉽다.
- (4) Laves Phase structure 를 유지할 수 있는 조성균일영역이 매우 넓다.
- (5) LaNi₅ 등에 비해 가격이 싸다.

Laves Phase 의 수소저장능력은 다른 alloy system 과 비교할 때 매우 우수한 것으로 알려져 있다. 예를 들면 ZrV₂H₆, ZrMn₂H₄, ZrCr₂H₄ 와 같이 수소저장 능력이 원자비로서 $1 < H/M < 2$ 범위의 높은 저장효과를 나타내어서 LaNi₅H₆, FeTiH₁₋₂, Mg₂NiH₄ 의 다른 metal hydride system 과 비교할 때 수소저장능력이 지금까지 알려진 Pseudo-binary hydride 재료중에서 가장 뛰어난 수소저장특성을 갖는 것을 알 수 있다. 따라서 Zr-based Laves Phase 계 합금은 수소저장용 재료로서 실용가능성이 높기 때문에 이에 대한 연구가 활발히 진행되어야 하겠다.

4-1. Activation (활성화 처리)

앞서 말한 것처럼 FeTi 의 경우 400°C 이상 40atm H₂ 이상에서

activation 처리를 해야만 수소화 반응이 일어남을 알 수 있었으며 Mg_2Ni 도 $300^\circ C$ 이상 $40atm H_2$ 이상으로 올려야만 수소화 반응이 진행됨을 알 수 있었다. 이들 합금에 비해 Zr-based Laves Phase 계 합금들은 $LaNi_5$ 계 합금들과 마찬가지로 상온에서 $40atm H_2$ 이상의 압력에서도 쉽게 activation 이 되어 수소화 반응이 1분 이내에 90% 이상 진행되었다. 따라서 FeTi 이나 Mg_2Ni 가 비록 경제성은 우수하나 activation 처리가 고온을 요구하는등 까다로운데 비해 Zr-based Laves Phase 계 합금들은 activation 처리가 상당히 용이하며 수소화 반응속도도 매우 빠른 특성을 나타내고 있다.

4-2. 열역학적 성질 및 P-C-T curve 의 변화

4-2-1. $Zr_{1-x}Ti_xCr_{1-y}Fe_{1+y} - H$ System

Fig. IV24 는 3 원계 $ZrCr_{1-y}Fe_{1+y}$ 합금들에 있어서 Cr 에 대한 Fe 의 상대적인 치환량을 증가시킴에 따른 ($y = 0.2, 0.3, 0.5$) $30^\circ C$ 에서의 수소흡수 및 방출 P-C-T curve 변화를 보여주고 있다. Fe 양에 무관하게 2상 공존구역인 plateau pressure 가 수소조성이 증가함에 따라 직선적으로 증가하는 sloping 형태를 보여주고 있으며 Fe 양의 증가에 따라 수소흡수 및 방출평형압력 (P_f, P_d) 가 동시에 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 hysteresis 크기는 Fe 증가와 함께 약간씩 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞서 보고된 $Zr(Cr_{1-x}Fe_x)_2-H_2$ system 에 대한 Northwood [IV-2, IV-3] 의 결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. IV25 은 4원계 $Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$ 합금들의 P-C-T curve 변화를 Fe 치환량이 $y = 0, 0.2, 0.4$ 로 증가함에 따라 나타내었다. Fig. IV24 에 비하여 직선적인 sloping plateau 의 기울기가 약간 감소하였을 뿐 전체적인 경향은 $ZrCr_{1-y}Fe_{1+y}$ 합금계와 매우 비슷한 거동임을 알 수 있다.

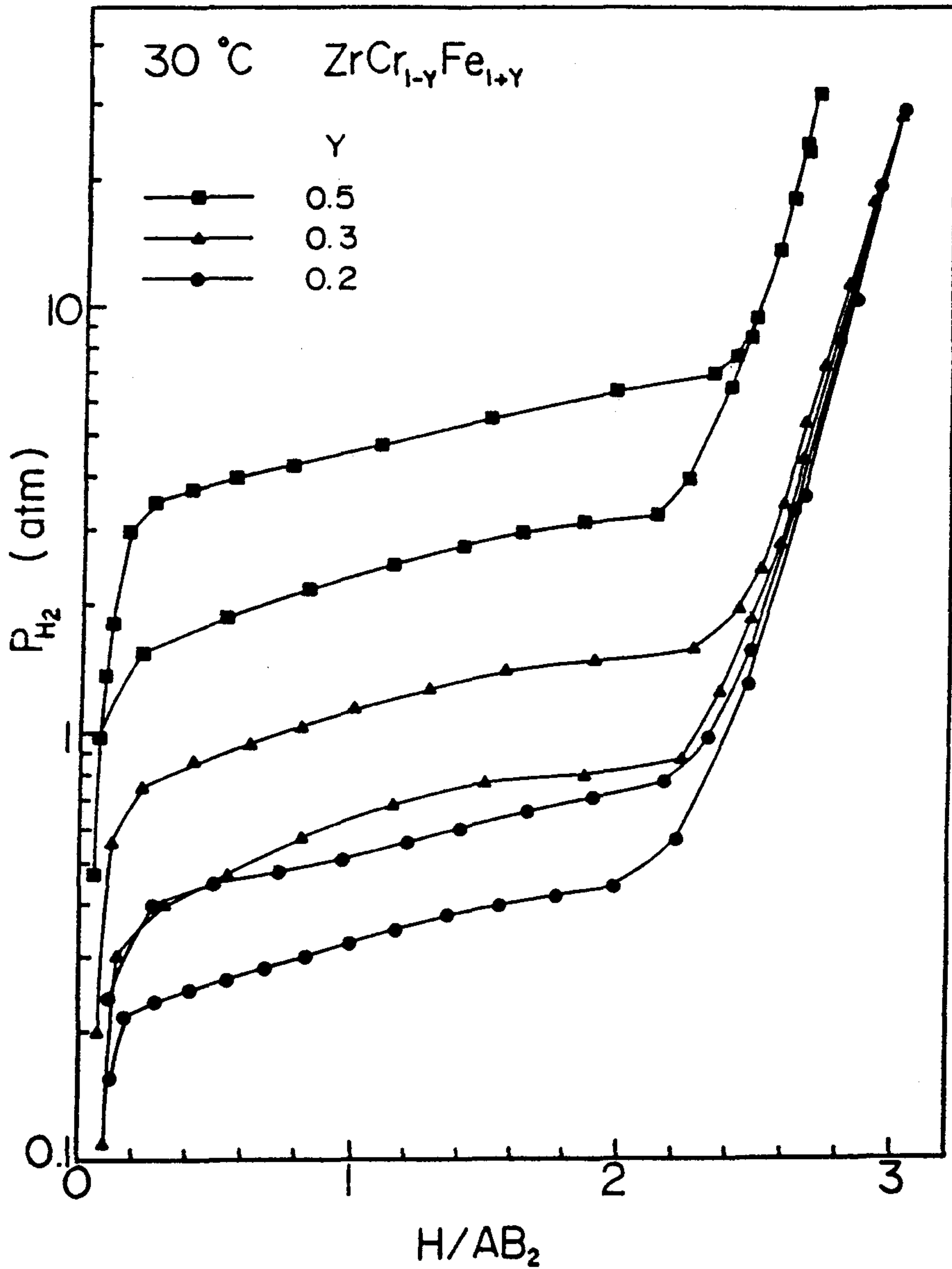


Fig. IV24 P-C-T curves for the $ZrCr_{1-y}Fe_{1+y} - H_2$ system at 30 °C

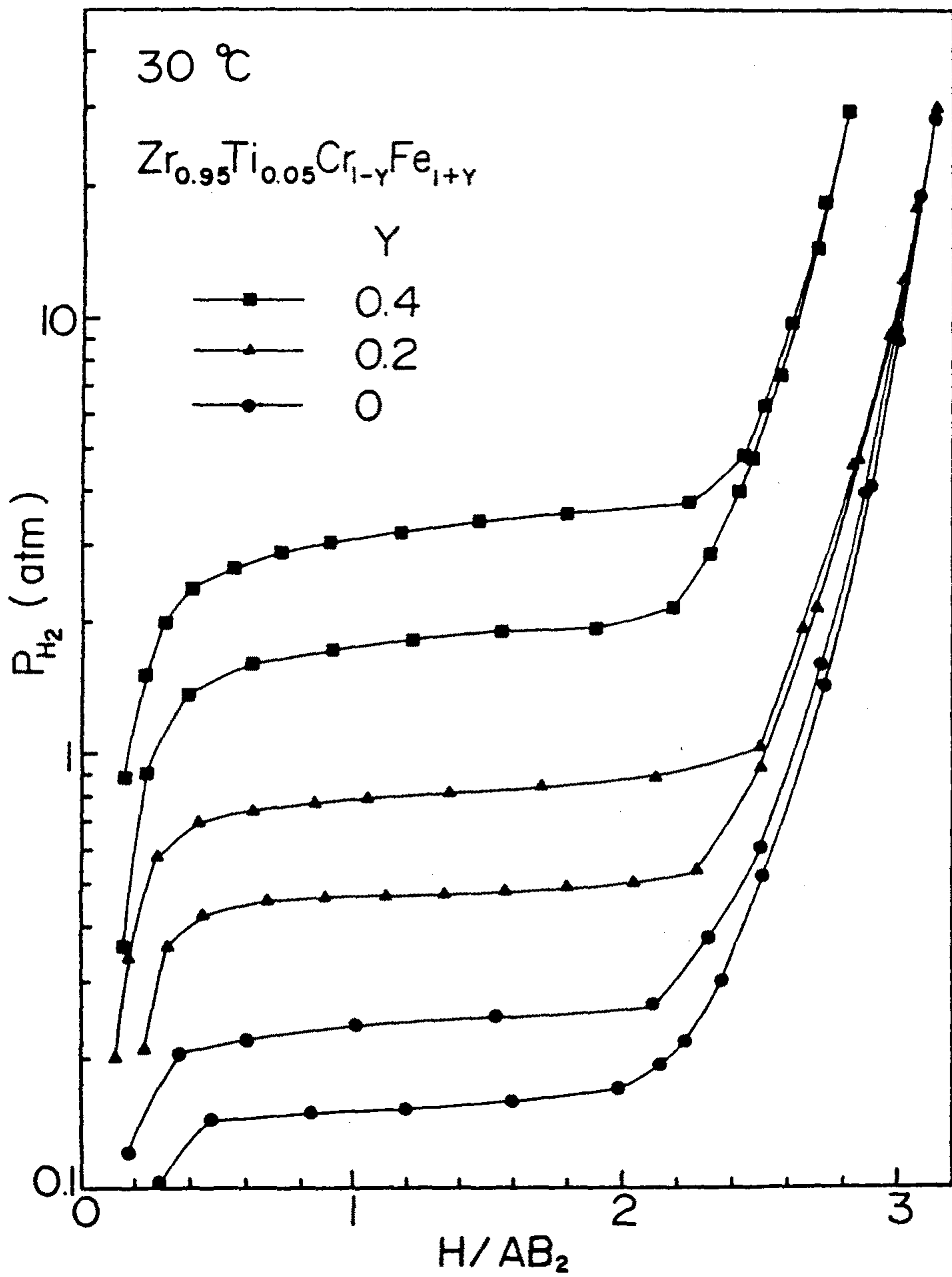


Fig. IV25 P-C-T curves for the $Zr_{0.95}Ti_{0.05}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$ - H system at 30 °C.

Fig. IV26 은 Zr 대신에 10% 의 Ti 을 치환한 4원계 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$ 합금들에 있어서 Fe 치환량이 $0 \leq y \leq 0.4$ 범위에서의 30°C P-C-T curve 변화를 보여주고 있다. Fig. IV24 의 Ti 가 없는 $ZrCr_{1-y}Fe_{1+y}$ 합금계와는 달리 sloping 정도가 매우 적은 well-defined plateau 가 전체 조성범위(y)에 걸쳐서 형성된다.

이 합금들의 수소의 저장용량은 30 atm 의 수소압력 조건에서 약 3.0 H/AB₂ 이며 y = 0.3 으로 증가할때 까지 거의 일정함을 알 수 있다. Fe 치환량의 증가는 Fig. IV25 에서와 마찬가지로 P-C-T curve 의 shape 에 영향을 주지 않으며 hydride stability 의 감소와 동시에 hysteresis 크기를 약간 증가시킨다. 측정된 수소흡수시의 평형수소압력은 y 값이 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 로 증가함에 따라 각각 0.27, 0.5, 0.97, 1.9, 3.8 기압으로서 y 값을 적절히 변화시킴에 의해서 수소저장용량의 큰 감소없이 원하고자 하는 평형수소압력을 갖는 well-defined plateau 의 metal hydride 재료를 제조할 수 있다는 것을 의미한다.

Table IV-1. 는 $Zr_{1-x}Ti_xCr_{1-y}Fe_{1+y}$ alloys 에 대한 종합적인 hydrogen storage data 를 보여주고 있는데 그중에서 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$ 합금계는 지금까지 보고된 모든 Laves phase 합금계에서 가장 우수한 hysteresis 및 sloping 특성을 나타내고 있으며 cycle 특성도 매우 우수하여 이들 합금들은 heat pump 와 같은 여러 응용분야에 사용될 때 LaNi₅ 에 비하여 가격이 저렴하여 경제적이며 system 의 효율 및 출력을 증가시킬 수 있을 것이라 예상된다.

그러나 Figs. IV27, IV28 에서와 같이 Ti 치환량을 15 - 20% 로 더욱 증가시키면 P-C-T curve 가 크게 달라진다는 것을 알 수 있다. Figs. IV24-IV26 에서와는 달리 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$ 합금들은 plateau pressure 의 기울기가 크게 증가하여 일정한 plateau 구간이 존재하지 않는 "amorphous-like" P-C-T 거동을 보인다. 또한 수소저장용량도 Fig. IV26

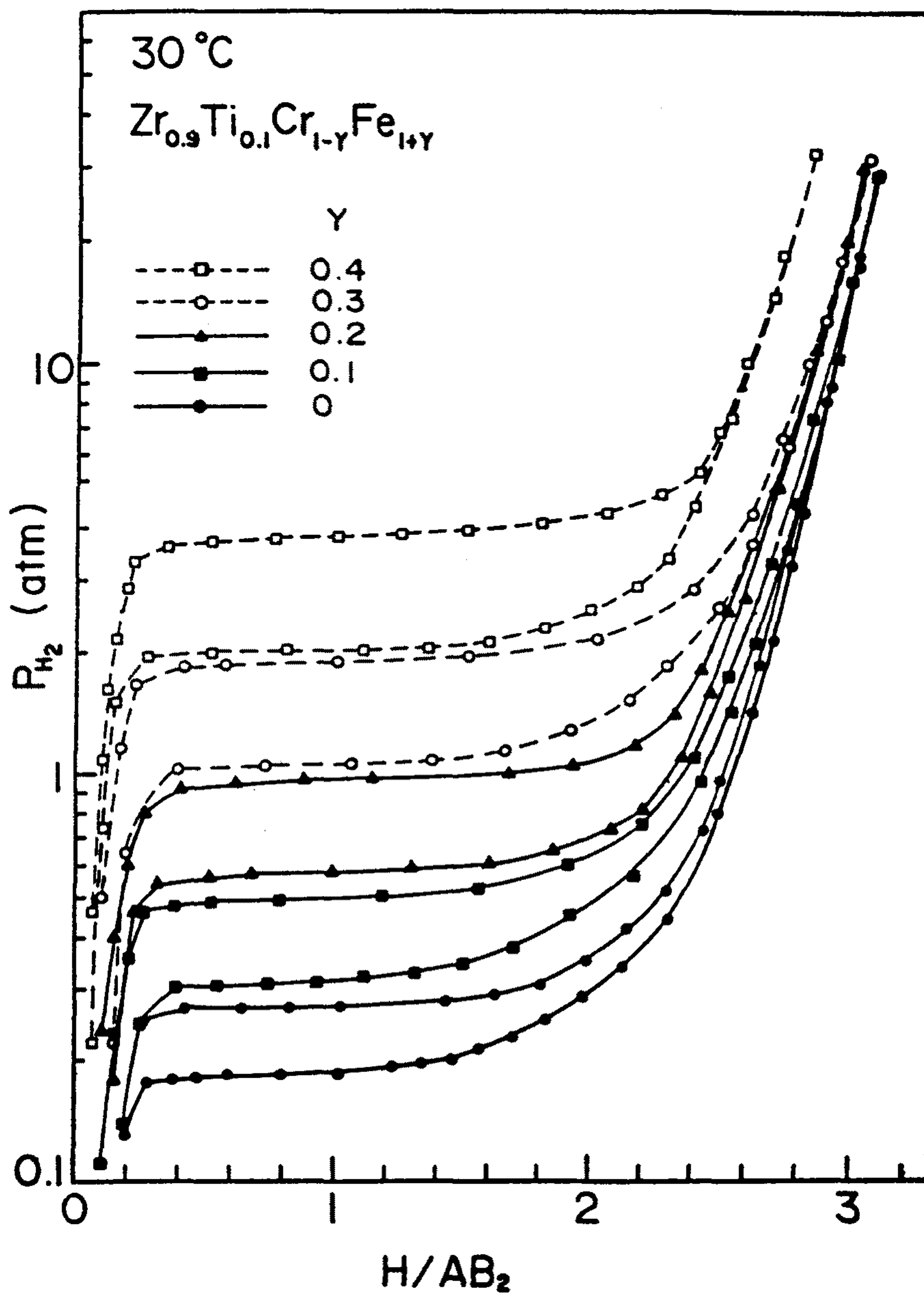


Fig. IV26 P-C-T curves for the $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-\gamma}Fe_{1+\gamma} - H_2$ system at 30 °C.

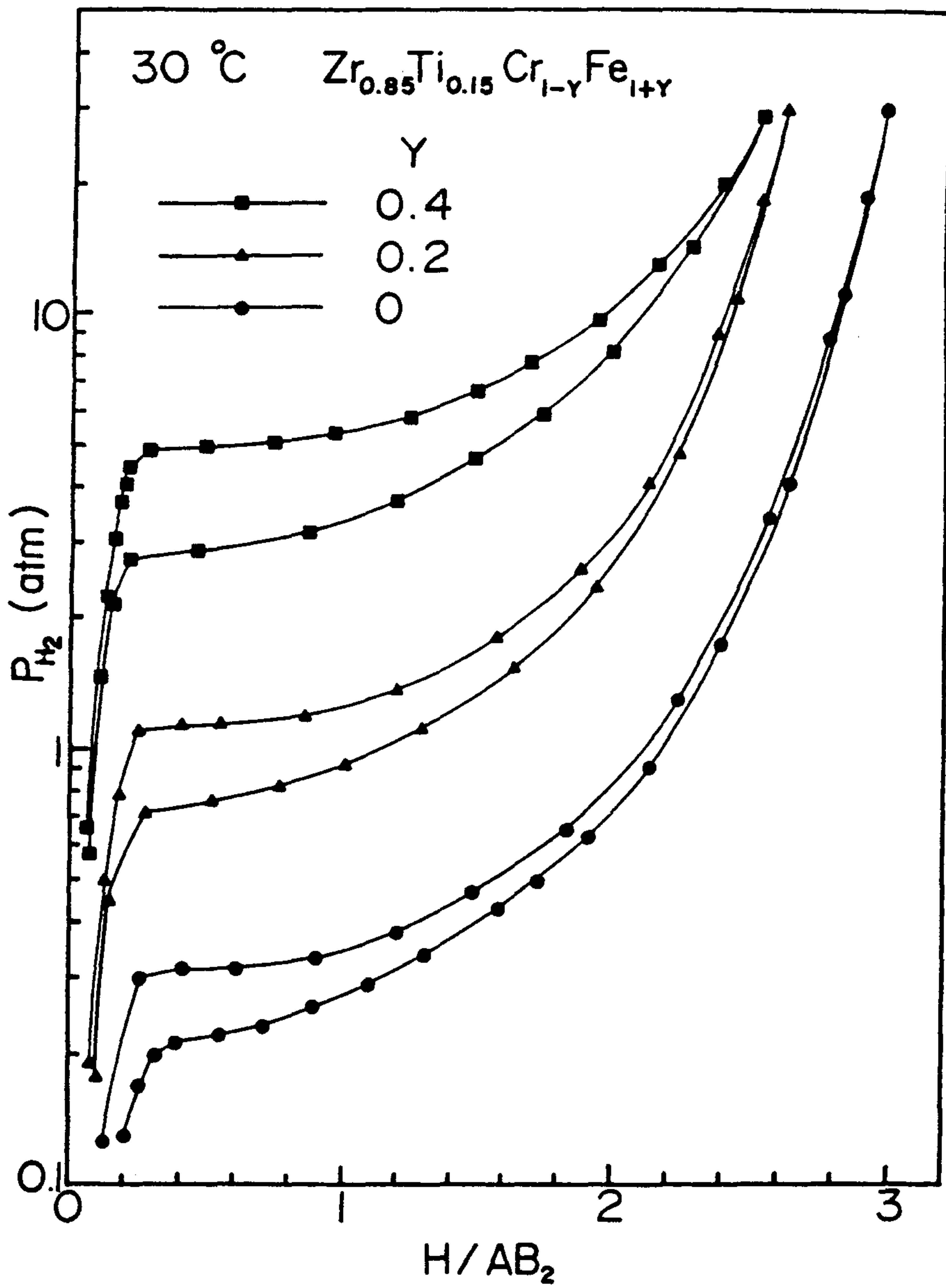


Fig. IV27 P-C-T curves for the $Zr_{0.85}Ti_{0.15}Cr_{1-\gamma}Fe_{1+\gamma}$ - H system at 30 °C.

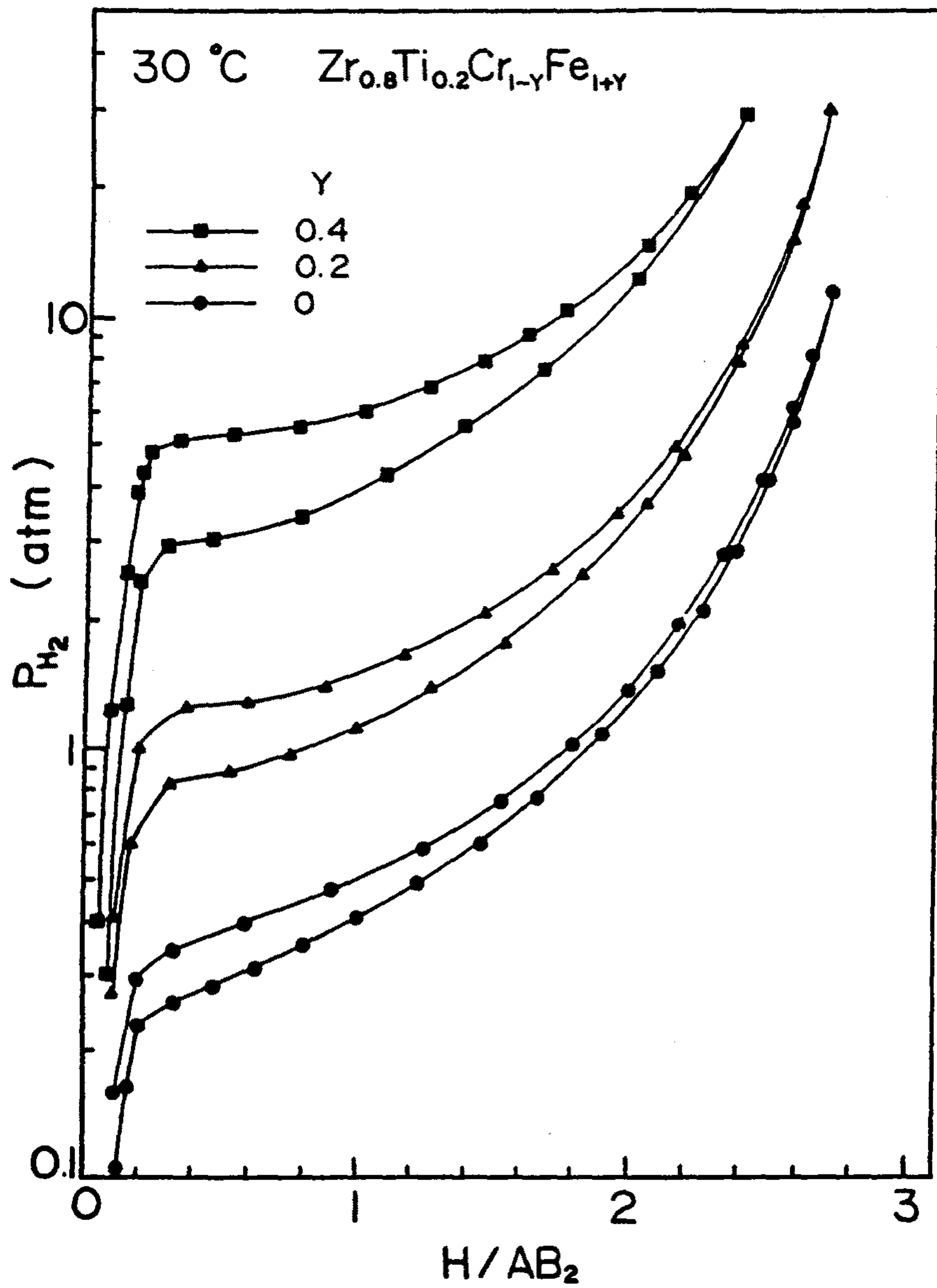


Fig. IV28 P-C-T curves for the $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{1-y}Fe_{1+y} - H_2$ system at 30 °C.

Table IV-1 Crystallographic and hydrogen storage data of $Zr_{1-x}Ti_xCr_{1-y}Fe_{1+y}$ alloys.

alloy composition		Lattice parameters		ΔH	ΔS	H/AB_2^{**}	$1/2RT \ln(P_f/P_d)$
x	y	a(Å)	c(Å)	Kcal/mol H ₂ abs.(des.)	cal/mol H ₂ K abs.(des.)		cal/mol H at 30 °C
0	0	5.028	8.25			3.10	125
	0.2	5.02	8.214	-6.91 (7.88)	-21.5 (23.7)	3.05	138
	0.3	5.016	8.217			3.05	176
	0.5	5.00	8.132	-5.79 (7.72)	-22.11(27.0)	2.69	202
0.05	0	5.023	8.233			3.15	135
	0.2	5.016	8.217	-6.76 (7.78)	-21.9 (24.3)	3.15	169
	0.4	5.009	8.207			2.82	172
0.1	0	5.016	8.214	-7.50 (8.61)	-22.2 (25.1)	3.10	115
	0.1	5.007	8.204	-7.09 (8.30)	-22.0 (25.1)	3.10	138
	0.2	5.021	8.229	-6.75 (7.75)	-22.3 (24.9)	3.06	152
	0.3	5.002	8.197	-5.99 (7.56)	-21.0 (25.4)	3.04	178
	0.4	4.992	8.184	-5.87 (7.12)	-22.0 (24.9)	2.84	189
0.15	0	5.009	8.207			2.97	70
	0.2	5.002	8.197	-6.61 (7.20)	-22.3 (23.6)	2.85	93
	0.4	4.988	8.167			2.54	116
0.2	0	5.00	8.194	-7.04 (7.41)	-21.95 (22.3)	2.9	63
	0.2	4.992	8.178	-6.29 (7.33)	-22.6 (24.4)	2.71	78
	0.4	4.988	8.172			2.42	122
0.3	0	4.999	8.204	-7.65	-24.92	2.75	43
0.4	0	*				2.36	25
0.5	0	*				1.36	20

* The lattice parameters could not be calculated because there existed small amount of second phases.

** The hydrogen storage capacity is $[H]/[AB_2]$ at $P_{H_2} = 30$ atm and 30°C.

에서의 합금계와 비교할 때 약간 감소하며 이러한 P-C-T 거동은 Fe치환량이 변화할 때도 hysteresis 크기가 약간 증가하고 전체적인 hydride stability 만 감소할 뿐 sloping 거동에는 전혀 영향을 주지않는다.

따라서 Figs.IV24-IV28 의 P-C-T 결과로부터 $Zr_{1-x}Ti_xCr_{1-y}Fe_{1+y}$ 합금계에 있어서 Zr 대신에 치환된 Ti의 영향은 plateau 구간의 sloping 정도를 결정하며 Cr 에 대한 Fe 치환효과는 hysteresis 와 hydride stability 에 영향을 미친다는 사실을 알 수 있다.

4-2-2. $Zr_{1-x}Ti_xMnFe - H$ System

Fig.IV29 은 $Zr_{1-x}Ti_xMnFe$ 합금들에 있어서 Zr 에 대한 Ti 치환량이 증가함에 따른 ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) 30°C 에서의 수소흡수 및 방출 P-C-T curve 변화를 보여주고 있다. $Zr_{1-x}Ti_xCr_{1-y}Fe_{1+y}$ 합금계에서와는 달리 모든 조성범위에서 수소흡수 평형압력 (Pf) 과 방출평형압력 (Pd) 의 차이를 나타내는 hysteresis 가 크고 $ZrMnFe$ 3 원계 합금의 직선적인 plateau slope 이 매우 심한 경향을 보인다. 이러한 거동은 Suzuki 등[IV-4] 이 $Zr(Mn_{1-x}Fe_x)_2$ system 의 desorption plateau 가 심한 sloping 거동을 보인 결과와 잘 일치되고 있으나 $ZrMnFe$ 합금의 hysteresis 정도는 불분명한 상태로 알려져 있었다. $Zr_{0.9}Ti_{0.1}MnFe$ 합금의 경우에는 $ZrMnFe$ 에 비하여 전체적인 hydride stability 는 다소 낮아지나 sloping 정도의 개선이 아직도 덜 진행된 상태임을 알 수 있으며 Fig.IV30 에 나타낸 바와같이 Ti 치환량이 20% 포함된 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}MnFe$ 합금계에서 sloping 정도가 가장 작은 P-C-T 거동을 나타내고 있다. 이러한 $x = 0.2$ 조성에서의 P-C-T 특성은 이전에 발표된 Suda 의 연구결과와도 잘 일치하고 있다. $Zr_{0.8}Ti_{0.2}MnFe$ 합금에 대한 연구는 이전에도 Wallace[IV-5], Suda[IV-6] 등에 의하여 이루어진 바 있으며 지금까지의 Zr-based Laves phase 합금중에서 가장 우수한 수소화 반응특성을 갖는 합금으로서

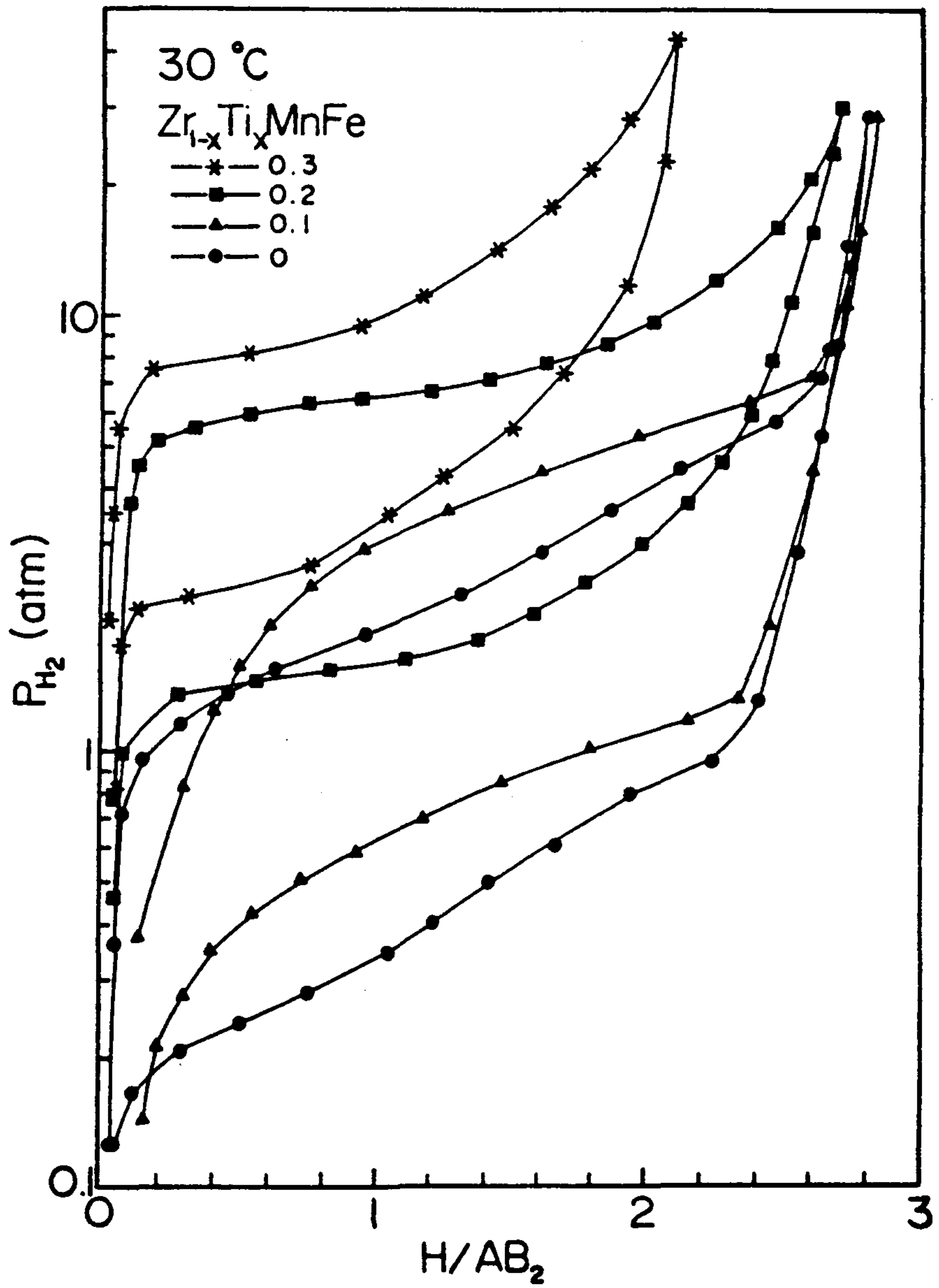


Fig. IV29 P-C-T curves for the $Zr_{1-x}Ti_xMnFe-H_2$ system at 30 °C.

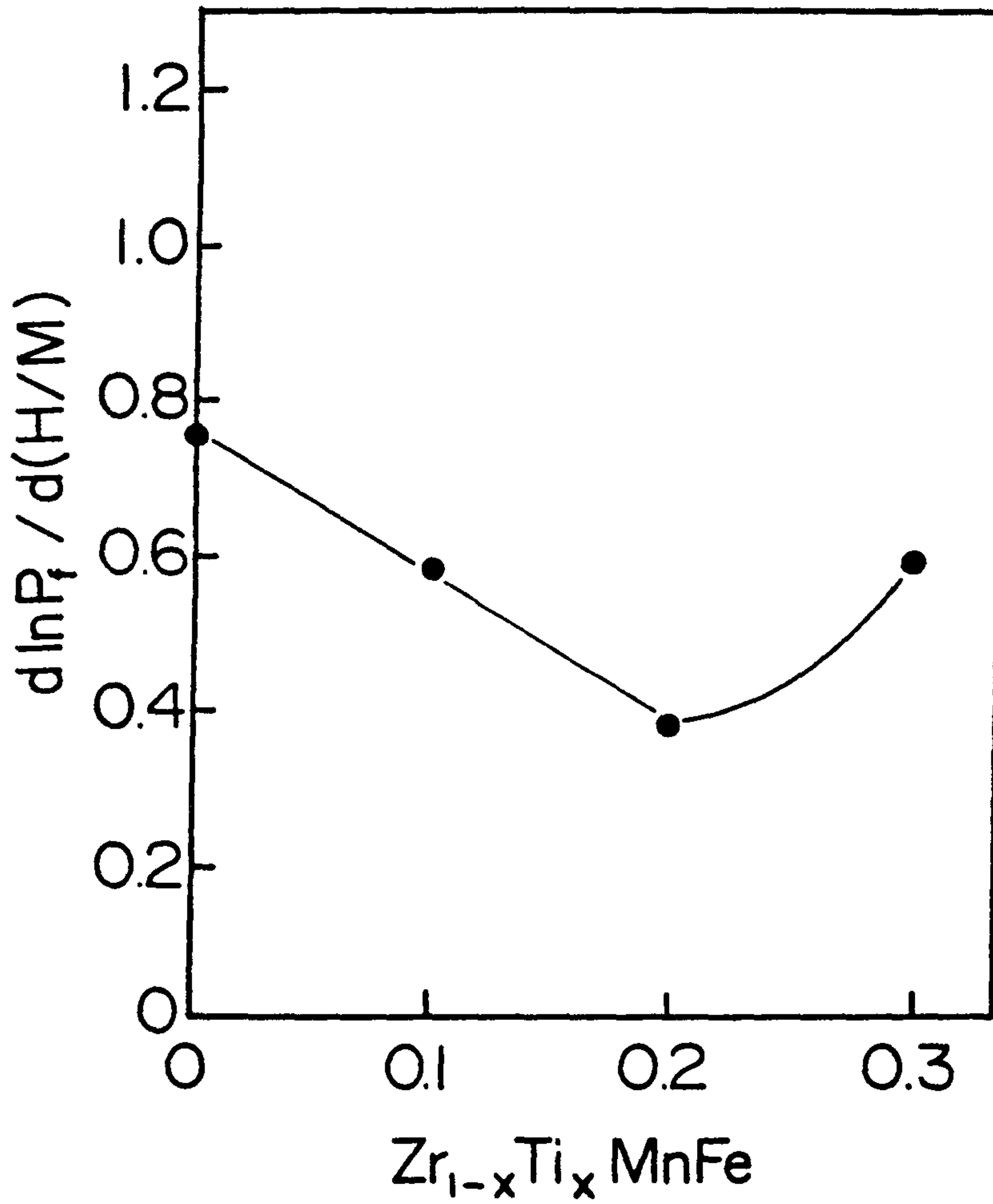


Fig. IV30 The changes of sloping degree for the $Zr_{1-x}Ti_xMnFe$ system.

Table IV-2 Crystallographic and Hydrogen Storage Data of $Zr_{1-x}Ti_xMnFe$ Alloys

		x	0	0.1	0.2	0.3
lattice parameter (Å)	a		5.012	5.002	4.977	4.974
	c		8.211	8.180	8.134	8.140
Unit Cell Volume (Å ³)			178.6	177.2	174.5	174.4
ΔH (Kcal/mol H ₂)	abs.		-5.59	-5.45	-5.17	-5.21
	des.		8.17	7.74	7.08	6.69
ΔS (cal/mol H ₂ K)	abs.		-19.7	-20.2	-21.0	-21.4
	des.		24.7	24.6	24.2	23.9
Capacity (H/AB ₂)			2.80	2.84	2.70	1.98
Hysteresis, $1/2RT \ln(P_f/P_d)$ (cal/mol H)			521	475	426	340
Sloping Degree, $d \ln(P_f)/d$ (H/M)			0.75	0.58	0.38	0.59

보고되어지고 있다. 그러나 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}MnFe$ 합금과 본 연구에서 발견된 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$ 합금들을 비교하면 Mn 이 포함된 합금의 hysteresis energy 가 340-521 cal/mol H 의 범위로 매우 큰 차이점이 존재함을 알 수 있다.

Ti 조성이 더욱 증가하여 $x = 0.3$ 인 $Zr_{0.7}Ti_{0.3}MnFe$ 합금에서는 수소저장능력이 $H/M = 1.98$ 로 급격히 낮아지며 $x = 0.2$ 조성에서의 well-defined plateau 가 사라지고 급격한 sloping plateau 형태를 보여주고 있다. 따라서 $Zr_{1-x}Ti_xMnFe$ system 에서도 $Zr_{1-x}Ti_xCrFe$ 에서와 같이 Ti 치환원소의 영향은 전체적인 hydride stability 및 수소저장능력을 감소시키면서 P-C-T 곡선의 sloping 형태를 결정한다는 것을 알 수 있다. $ZrCr_2$ -based 합금계에서는 $x = 0.1$ 조성에서 sloping 정도가 최소화된 well-defined plateau 를 보이는 반면 $Zr_{1-x}Ti_xMnFe$ system 에서의 임계조성은 $x = 0.2$ 의 Ti 조성인 차이점이 있음을 알 수 있다. 따라서 Table IV-2. 에 $Zr_{1-x}Ti_xMnFe$ 합금에 대한 종합적인 hydrogen storage data 를 보여주고 있는데 이결과로 부터 $Zr_{1-x}Ti_xMnFe$ 합금에서는 hysteresis 가 크고 sloping 현상이 매우 심하게 나타나고 있음을 알 수 있었다.

4-2-3. $Zr_{1-x}Ti_xV_{0.5}Fe_{1.5}$ -H System

Fig. IV31 은 ZrV_2 -based Laves phase 합금계를 기본으로 한 $Zr_{1-x}Ti_xV_{0.5}Fe_{1.5}$ 합금들에 있어서 Ti 조성을 $x = 0, 0.1, 0.3$ 으로 증가시킴에 따른 50°C P-C-T curve 의 변화를 보여주고 있다. Ti 조성이 증가함에 따라 Table IV-3. 에 나타낸 바와같이 수소저장 용량은 $H/M = 3.1$ ($x=0$) 에서 2.56 ($x=0.3$) 으로 계속적으로 감소를 하지만 앞서 설명한 $ZrMn_2$ 및 $ZrCr_2$ based Laves phase 와는 달리 모든 조성영역에서 hysteresis energy 가 17 - 30 cal/mol H 의 매우 작은값을 가지면서

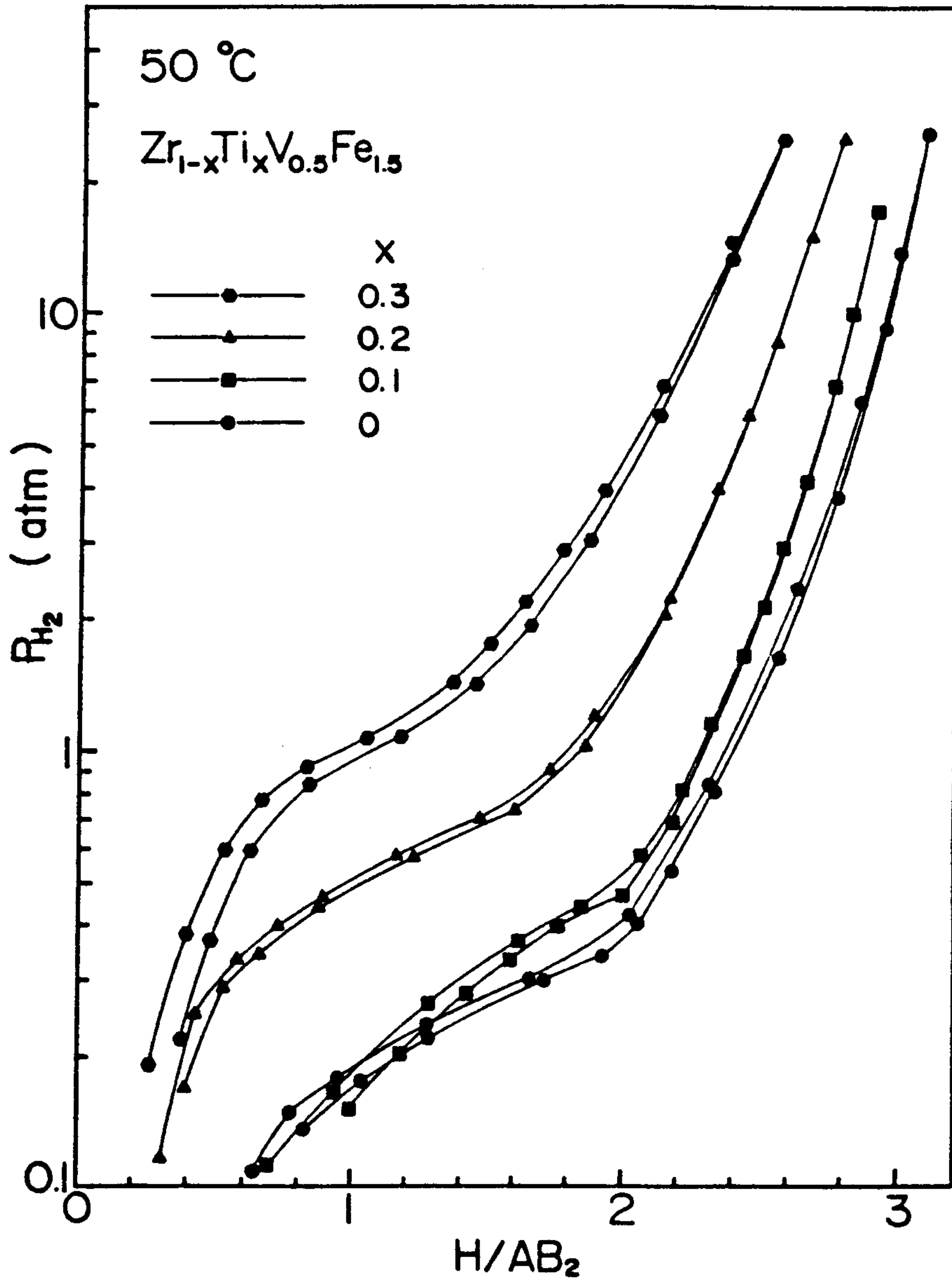


Fig. IV31 P-C-T curves for the $Zr_{1-x}Ti_xV_{0.5}Fe_{1.5} - H_2$ system at 50 °C.

Table IV-3 Crystallographic and Hydrogen Storage Data of $Zr_{1-x}Ti_xV_{0.5}Fe_{1.5}$ Alloys

		x	0	0.1	0.2	0.3
lattice parameter (Å)	a		5.041	5.026	5.005	5.001
	c		8.248	8.216	8.184	8.168
Unit Cell Volume (Å ³)			181.5	179.7	177.5	176.9
Capacity (H/AB ₂)			3.10	2.98	2.78	2.56
Hysteresis, $1/2RT \ln(P_f/P_d)$ (cal/mol H)			17	30	23	26
Sloping Degree, $d \ln(P_f)/d (H/M)$			0.81	1.15	0.95	0.83

어떠한 Ti 조성에서도 sloping 정도의 개선이 뚜렷하게 나타나지 않은 특징을 보여주고 있다. ZrV₂ based 합금계는 ZrMn₂, ZrCr₂ based 합금계와는 달리 V 와 Fe 의 구성비를 1:3 으로 하여 V 대신에 많은양의 Fe 를 치환하였음에도 불구하고 50°C P-C-T 곡선에서 나타난 평형수소압력이 1 기압 이내의 분포를 보이는 현상은 Cr 이나 Mn 과는 달리 V 의 원자반경이 크고 수소에 대한 친화력이 매우 높은 결과로 부터 기인된 것이라 사료된다.

4-2-4. Zr_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_xCr_{1-x})Fe - H System

ZrMn₂-based 합금계에서 나타나는 P-C-T 곡선의 plateau 특성에서 sloping 정도는 최소화 되었지만 hysteresis 가 크게 존재하는 Zr_{0.8}Ti_{0.2}MnFe 합금과 ZrCr₂-based 합금계에서 hysteresis 는 작으나 비정질합금의 P-C-T 특성과 유사한 심한 sloping 거동을 나타내는 Zr_{0.8}Ti_{0.2}CrFe 합금에 있어서 Ti 및 Fe 조성비는 일정하게 유지한 후 Cr 과 Mn 의 상대적인 조성비를 달리한 Zr_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_xCr_{1-x})Fe 합금계에 대해서 P-C-T 특성을 조사하였다. 이 실험의 목적은 Zr-based Laves phase 를 구성하는 대표적인 ZrMn₂, ZrCr₂ 등의 2원계 합금에서 Mn 과 Cr 원소의 P-C-T curve 에 어떠한 영향을 주는가를 알아보기 위함이며 또한 Flanagan 등[IV-7] 에 의하면 sloping 거동과 hysteresis 특성은 그 본질이 근본적으로 다르기 때문에 상관관계가 없다고 하였고 그 타당성을 간단한 열역학적 계산에 의해서 증명하였으나 합금치환에 의해서 두가지 요소가 크게 변화하는 Laves phase system 에서 그 타당성을 실험적으로 살펴보는 것도 hysteresis 와 sloping 의 본질을 아는데 있어서 중요한 의미를 갖는다고 생각하였다.

Fig. IV32 는 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_xCr_{1-x})Fe$ 의 조성형태에서 $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.85, 1.0$ 으로 변화시킴에 따른 $30^{\circ}C$ 수소흡수-방출 P-C-T curve 변화를 나타낸 것이며 각각의 시편마다 온도변화에 따른 수소흡수-방출 P-C-T curve 변화를 Figs. IV33-IV38 에 나타내었다.

전체조성범위 (x) 에 걸쳐서 수소저장용량은 거의 일정한 반면 다양한 형태의 P-C-T 변화가 존재함을 알 수 있다. 먼저 Fig. IV36 에 나타내었듯이 $x = 0.5$ 조성으로 Cr 과 Mn 이 각각 50 % 첨가된 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.5}Mn_{0.5}Fe$ 합금일때 P-C-T curve 의 형태가 $H/AB_2 = 1.0$ 조성까지는 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}MnFe$ 합금계에서 나타나는 sloping이 최소화된 plateau pressure 가 나타났다가 $H/AB_2 = 1.0$ 이상의 조성 구역에서는 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}CrFe$ 의 P-C-T curve 와 비슷한 sloping 현상을 보이고 있으며 hysteresis 크기는 Mn 이나 Cr 으로만 구성된 합금에서의 hysteresis 거동의 중간형태를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와함께 $x = 0.5$ 조성에서 $x = 1.0$ 의 조성 ($Zr_{0.8}Ti_{0.2}MnFe$) 으로 Mn 의 상대적인 치환량이 증가함에 따라 수소방출시의 P-C-T curve 는 거의 일정한 반면 수소흡수시의 평형수소압력이 전체적으로 증가하여 hysteresis 크기와 함께 plateau pressure 가 기울어지는 sloping 거동의 크기가 감소함을 알 수 있다. 또한 $x = 0.5$ 조성에서 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}CrFe$ 의 조성 ($x = 0$)으로 Cr 의 상대적인 치환량이 증가함에 따라 2상 공존구역에서 일정한 plateau pressure 는 사라지고 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}CrFe$ 의 P-C-T 특성을 나타내면서 hysteresis 크기가 감소함을 보여주고 있다.

Fig. IV39 에 Mn 과 Cr 의 상대적인 치환량 (x) 변화에 따른 $30^{\circ}C$ P-C-T curve 결과로 부터 구한 hysteresis energy 와 sloping degree 의 변화를 나타내었다. $x = 0.5$ 를 중심으로 Mn 이나 혹은 Cr 의 상대적인 양이 증가함에 따라 두 요소는 직선적으로 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}MnFe, Zr_{0.8}Ti_{0.2}CrFe$ 의 특성에 가깝게 변하고 있다. 이러한 경향은 hysteresis 가 클 수록

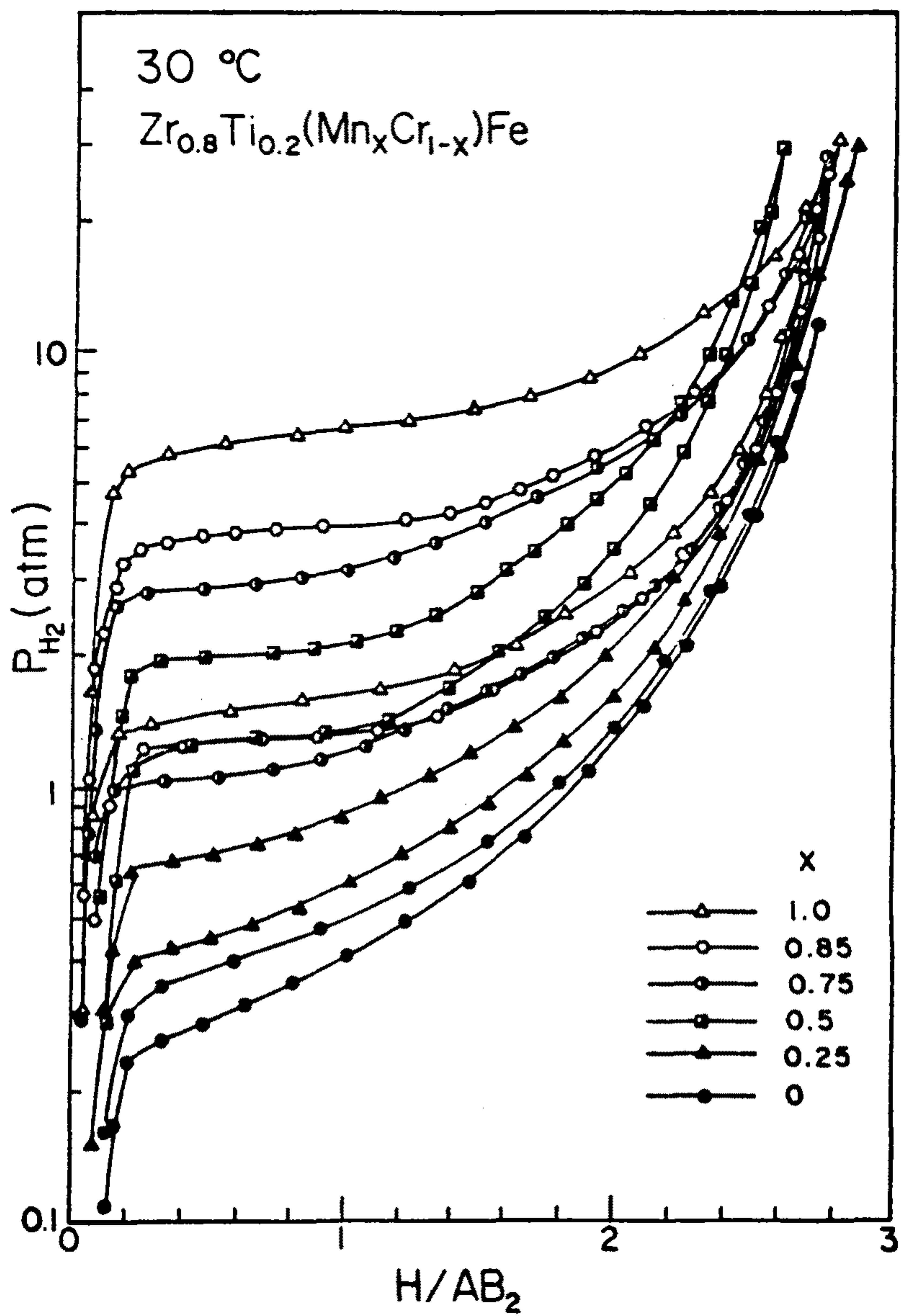


Fig. IV32 P-C-T curves for the $Zr_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_xCr_{1-x})Fe-H_2$ system at 30 °C.

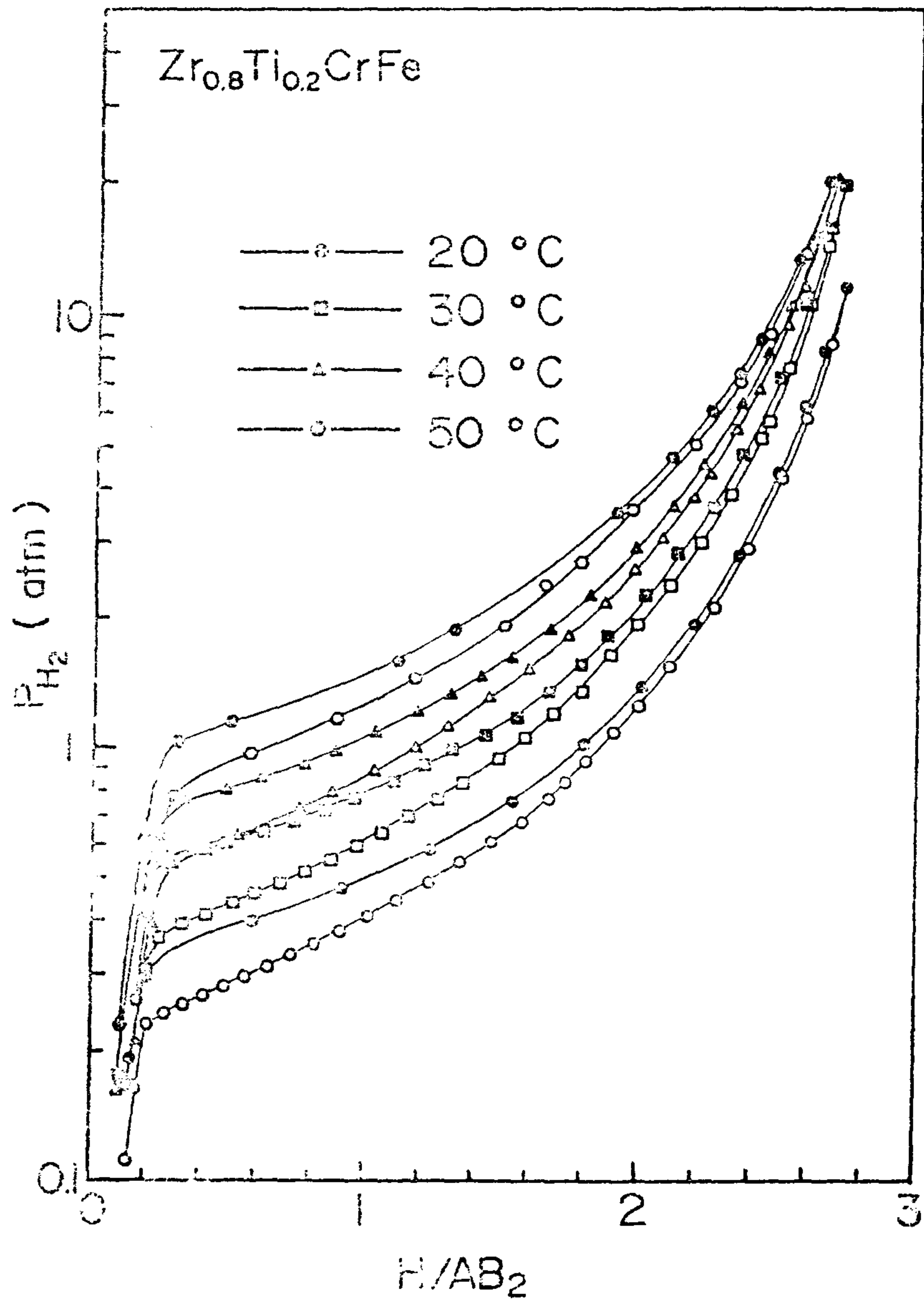


Fig. IV33 P-C-T curves for $Zr_{0.8}Ti_{0.2}CrFe - H_2$ system at several temperatures.

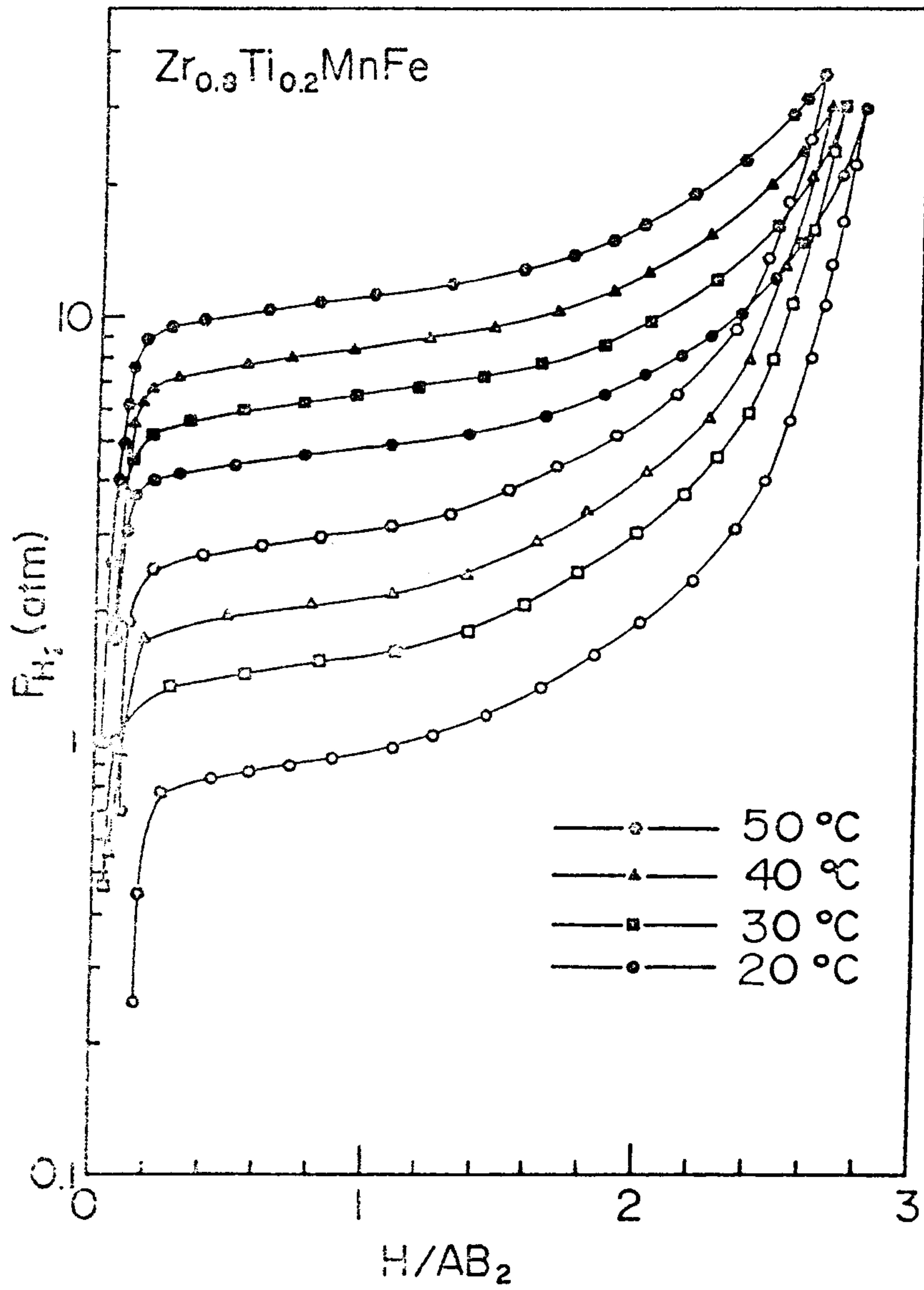


Fig. IV34 P-C-T curves for $Zr_{0.8}Ti_{0.2}MnFe - H_2$ system at several temperatures.

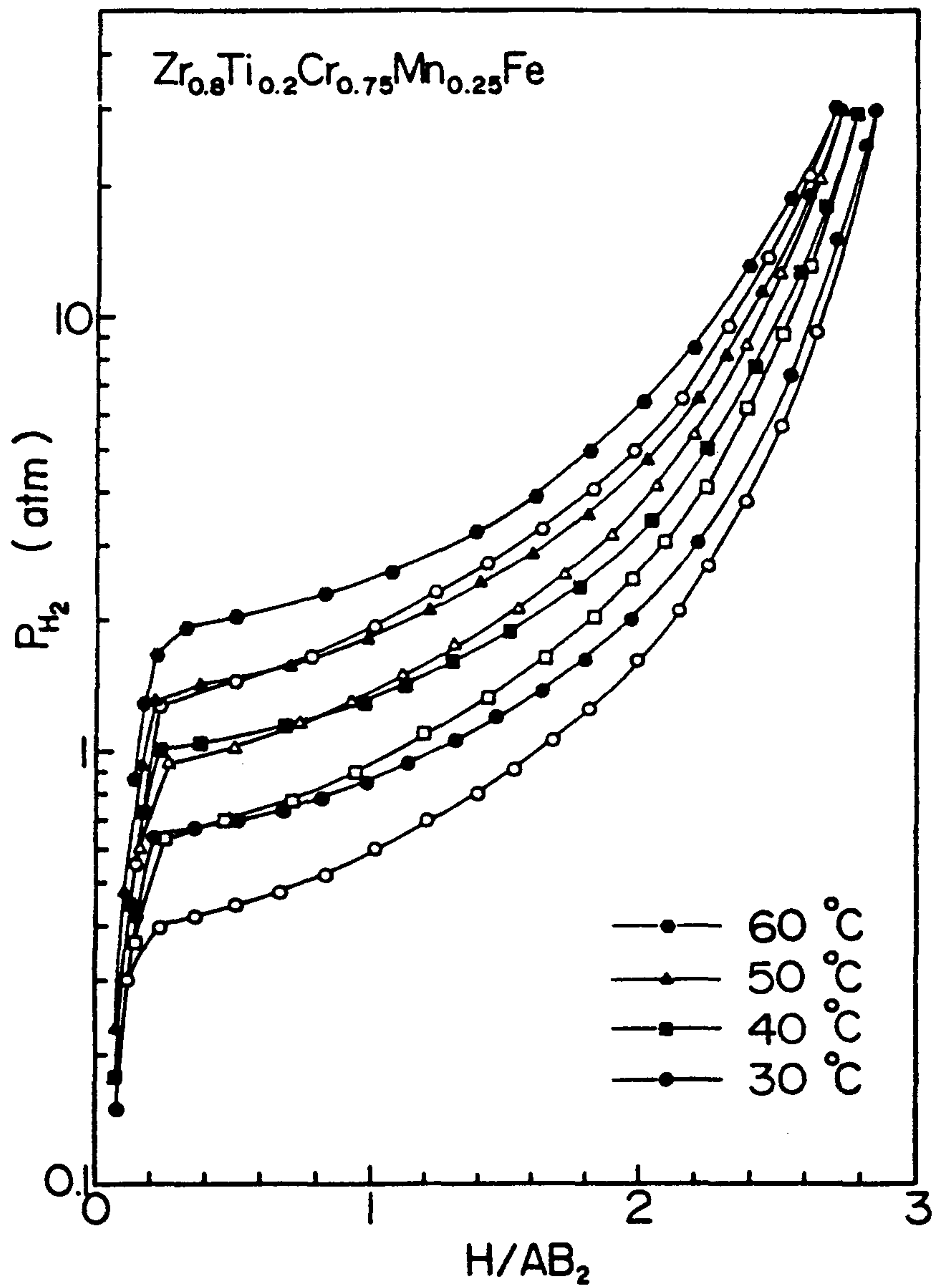


Fig. IV35 P-C-T curves for $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.75}Mn_{0.25}Fe-H_2$ system at several temperatures.

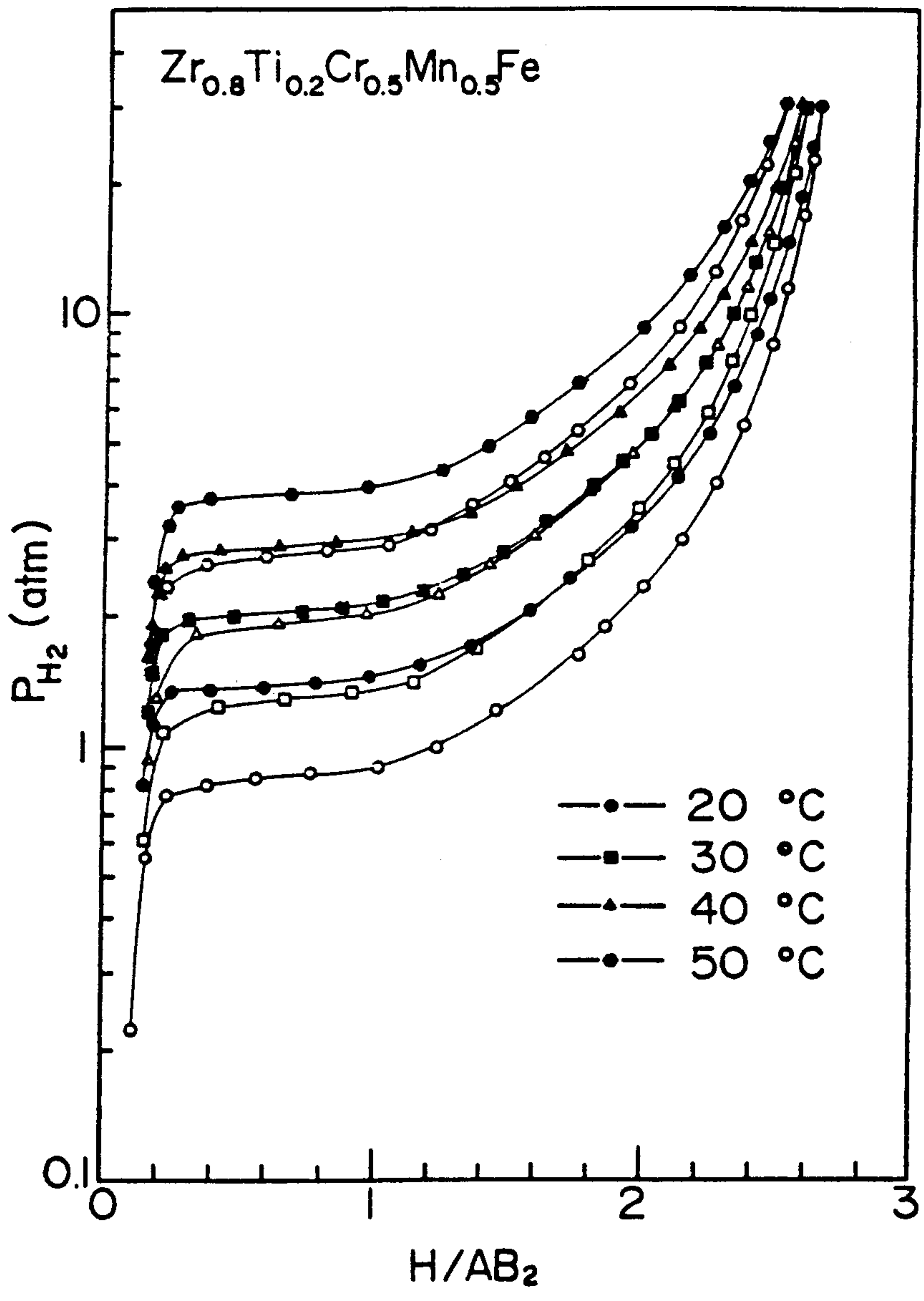


Fig. IV36 P-C-T curves for $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.5}Mn_{0.5}Fe-H_2$ system at several temperatures.

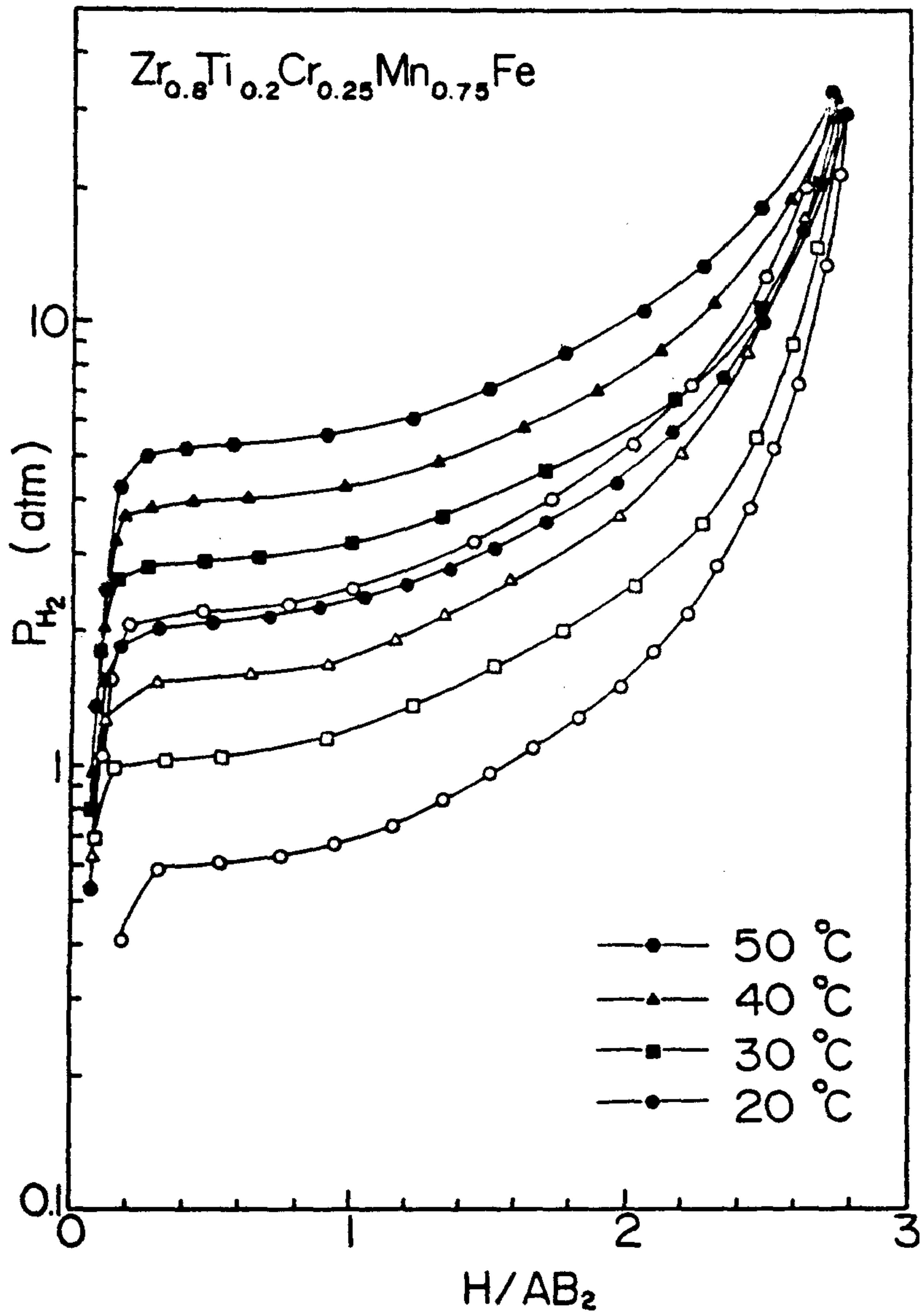


Fig. IV37 P-C-T curves for $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.25}Mn_{0.75}Fe-H_2$ system at several temperatures.

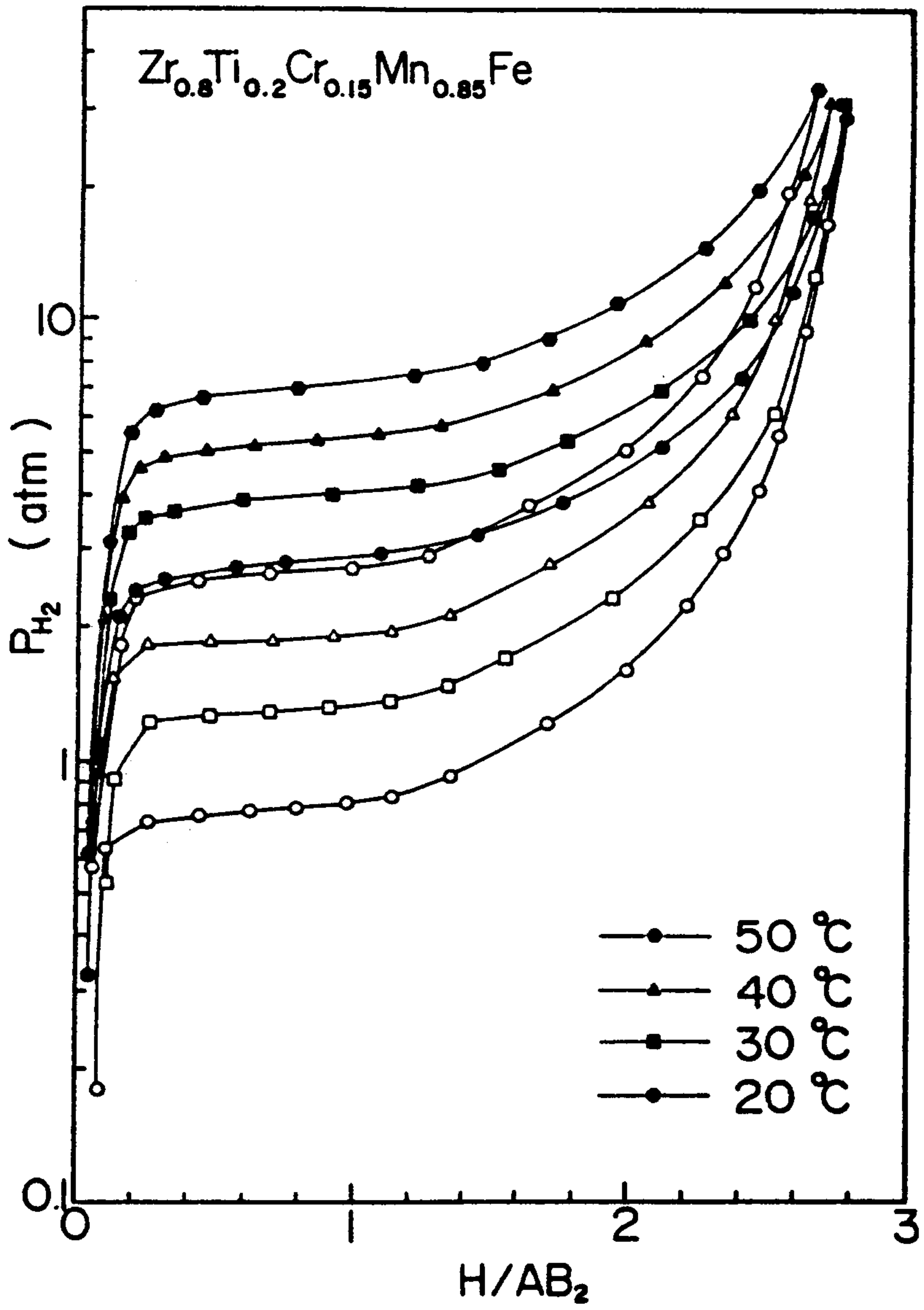


Fig. IV38 P-C-T curves for $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Cr_{0.15}Mn_{0.85}Fe-H_2$ system at several temperatures.

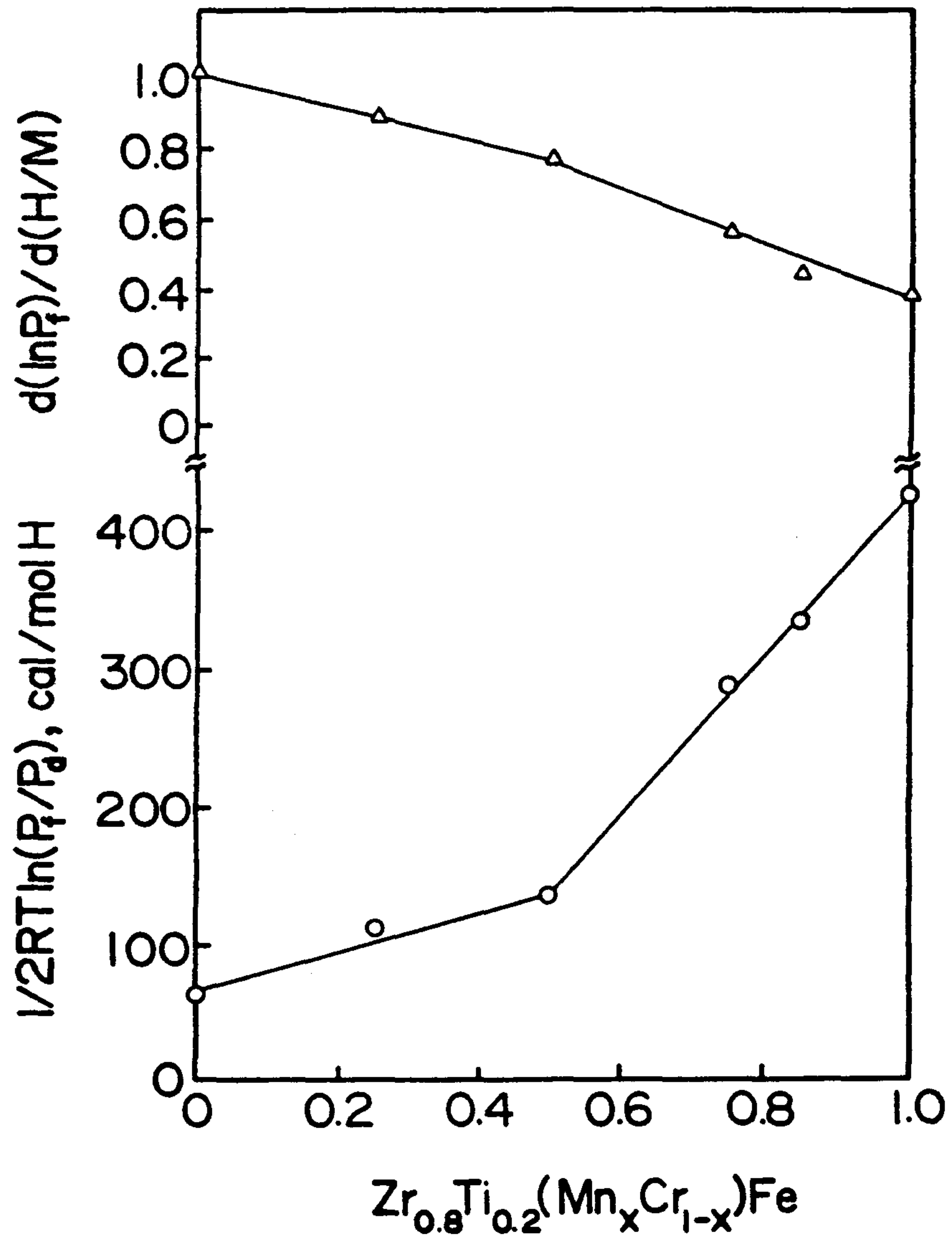


Fig. IV39 The changes of hysteresis factor and sloping degree in the $Zr_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_xCr_{1-x})Fe-H_2$ system.

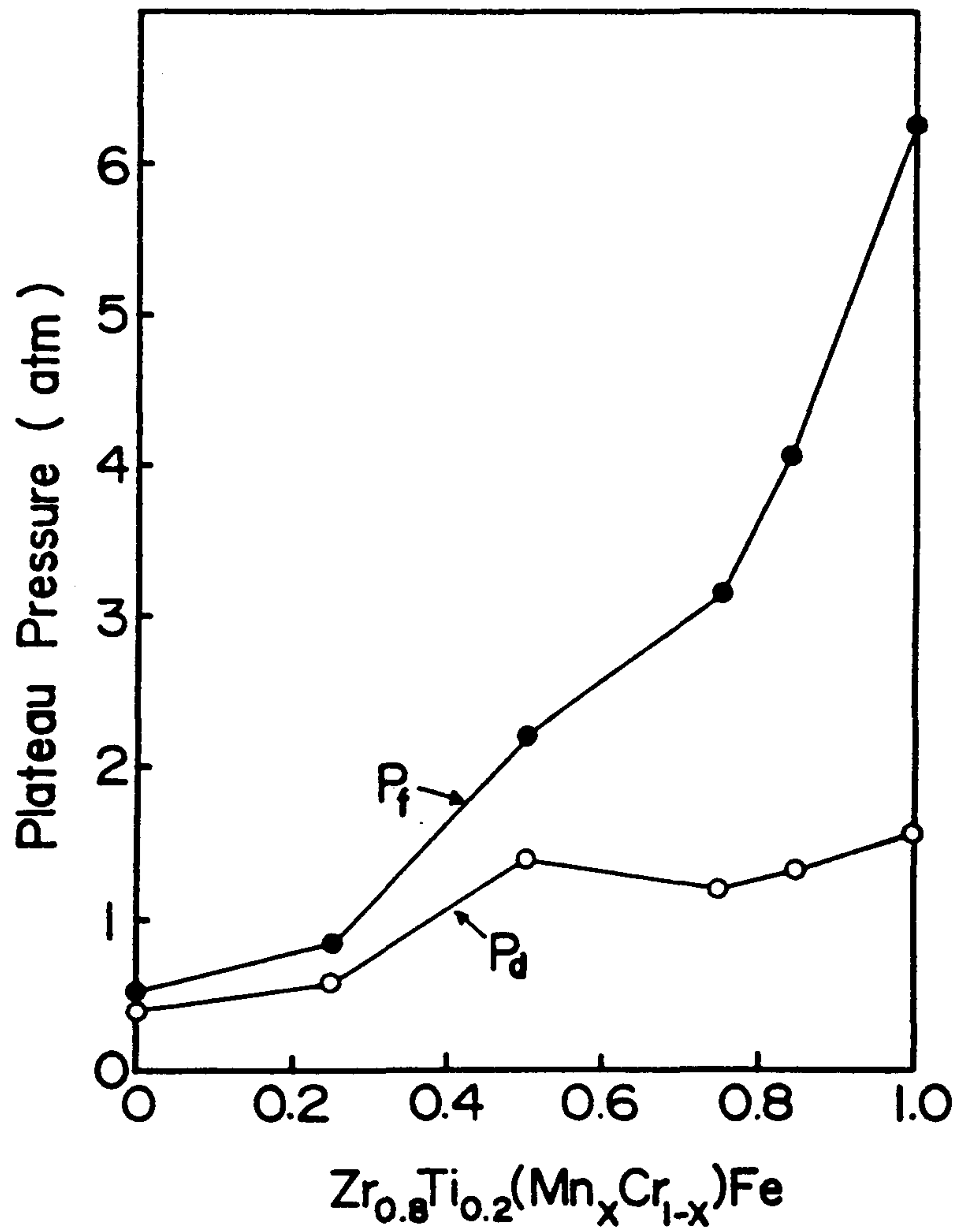


Fig. 1V40 The changes of equilibrium pressure for hydride formation and decomposition at $H/AB_2 = 1.0$ in the $Zr_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_xCr_{1-x})Fe - H_2$ system.

Table IV-4 Crystallographic and Hydrogen Storage Data of
 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_xCr_{1-x})Fe$ Alloys

x		0	0.25	0.5	0.75	0.85	1.0
Lattice parameter (Å)	a	5.00	4.999	4.998	4.986	4.988	4.977
	c	8.194	8.199	8.175	8.159	8.177	8.134
Unit Cell Volume (Å ³)		177.4	177.5	176.8	175.6	176.1	174.5
ΔH (Kcal/mol H ₂)	abs.	-7.04	-7.06	-6.31	-5.58	-5.69	-5.17
	des.	7.41	7.83	7.34	7.98	7.53	7.08
ΔS (cal/mol H ₂ K)	abs.	-22.0	-23.0	-22.3	-20.7	-21.6	-21.0
	des.	22.3	24.82	24.84	26.7	23.4	24.2
Capacity (H/AB ₂)		2.90	2.86	2.73	2.75	2.75	2.71
Hysteresis, $1/2RT \ln(P_f/P_d)$ (cal/mol H)		63	113	136	291	335	426
Sloping Degree, $d \ln(P_f) / d (H/M)$		1.02	0.89	0.77	0.56	0.44	0.38

sloping 정도는 작아지며 반대로 sloping 정도가 클 수록 hysteresis 크기는 작아지는 양면성이 Cr과 Mn의 조성변화시에 잘 나타나고 있음을 말해준다. 따라서 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_xCr_{1-x})Fe$ 합금계에서의 합금조성변화에 따른 P-C-T 결과로부터 sloping 과 hysteresis의 상관관계가 존재한다는 사실을 알 수 있으며 이러한 거동을 나타내는 변화의 원인은 Fig. IV40 에서와 같이 Cr/Mn의 상대적인 조성변화에 따라 수소방출 평형압력(Pd) 보다 수소흡수 평형압력(Pf)의 변화가 매우 심하기 때문이다. Table IV-4. 에 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_xCr_{1-x})Fe$ 합금에 대한 hydrogen storage data를 보여주고 있는데 따라서 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}(Mn_xCr_{1-x})Fe$ 합금계에서 나타내는 P-C-T 거동은 Mn이 많을수록 hysteresis factor는 큰 반면 sloping 정도는 작으며, Cr이 많을수록 sloping 정도는 큰 반면 hysteresis factor는 작음을 알 수 있었다.

Zr-based Laves Phase 계 합금들은 앞서 제시한 것처럼 수소저장능력이 크고, activation이 매우 쉽고 수소화 반응속도가 빠름을 알 수 있었다. 이 합금들 중에서 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$ 합금계는 지금까지 보고된 모든 Laves Phase 합금계에서 가장 우수한 hysteresis 및 sloping 특성을 나타내고 있어 수소저장 재료로서 여러 분야에 응용가능성을 제시하고 있다. 그러나 수소의 흡수-방출에 따른 degradation 현상과 불순물가스의 영향에 대해서는 아직까지 보고된 바 없다. 따라서 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$ 합금계와 같이 응용가능성이 높은 재료에 대해 cycling에 따른 degradation 현상, 불순물 가스의 영향에 대한 연구가 필히 수행되어야 할 것이다.

5. 참고문헌

- IV-1. J.Y. Lee, "National research and development report, 186",
(1987)
- IV-2. D.G. Ivey and D.O. Northwood, Hyd. Energy process V, 1984,
p1395
- IV-3. S. Qian and D.O. Northwood, J.Less-Common Metals, 147 (1989)
149
- IV-4. A. Suzuki, N. Nishimiya, and S. Ono, J.Less-Common Metals,
89 (1983) 263
- IV-5 V.K. Sinha, F. Pourarian, and W.E. Wallace, 87 (1982) 283
- IV-6 M. Uchida, H. Bjurstrom, S.Suda, and Y. Matsubara,
J.Less-Common metals, 119 (1986) 63
- IV-7 T.B. Flanagan and C.N. Park, Mat. Sci. Forum, 31 (1988) 297

V. 결 론

1. 기존의 수소저장 기술로는 고압수소 이용법, 액체수소 저장법, 활성화탄소 흡착법 등이 있으나 이들 저장법들은 공통적으로 위험성이 있다는 단점이 있다. 그러나 수소저장 합금을 이용하면 저온이나 고압을 이용하지 않으므로 안전하고 단위부피당 저장밀도가 가장 높은 것으로 보고되고 있어 현재까지는 수소저장 합금을 이용하는 것이 가장 효율적인 방법으로 알려져 있다.

2. FeTi 계 합금은 진공 또는 수소분위기에서 400°C 이상 고온으로 올려야만 활성화처리가 가능하다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 Zr을 첨가하여 activation 이 쉽게 이루어 졌으나 수소저장용량이 감소되는 문제가 있었다. activation 처리후 2분 이내에 반응이 완료되었으나 cycling 후에는 반응속도가 감소됨을 알수있었다. 또한 thermal cycling 후에 수소저장용량이 감소되는 문제점이 있었다.

Mg₂Ni 계 합금은 고온용 수소저장합금으로 평형압력이 낮아 실제 수소저장에는 부적합하다. 활성화처리는 300°C 이상 고온을 요구하며 cycle 수에 따라 반응속도가 최대가 되었다가 19cycle 이상에서는 감소되었고 주입압력이 클수록 반응속도는 증가하나 H/M이 증가하면서 반응속도는 감소됨을 알수 있었다.

AB₅계 합금은 상온에서 40기압 이상에서도 쉽게 activation 이 되었고 반응속도도 빨라 1분 이내에 반응이 완료되었으며 hysteresis 와 sloping 이 거의 없고 치환에 의해서 적절한 평형압력을 얻었다. 또한 cycling 후에 저장용량은 감소되었으나 반응속도는 오히려 증가함을 알 수 있었다. 그러나 이러한 수소저장을 위한 우수한 성질을 가졌음에도 불구하고 제조단가가 높아 현재 상용화에는 문제점을 가지고 있다.

3. 새로운 수소저장 재료인 Zr-based Laves phase 계 합금은 활성화처리가 쉽고 반응속도가 매우 빠름을 알수 있었다.

$Zr_{1-x}Ti_xCr_{1-y}Fe_{1+y}$ system 의 경우 sloping 이나 hysteresis 가 거의 없고 상온에서 적절한 hydride stability 를 얻었다.

$Zr_{1-x}Ti_xMnFe$ system 의 경우는 sloping 과 hysteresis 가 심한 결과를 얻었다. $Zr_{1-x}Ti_xV_{0.5}Fe_{0.5}$ system 에서는 sloping 정도는 심하나 hysteresis 는 매우 적음을 알수 있었다. 또한 $Zr_{0.8}Ti_{0.2}(Mm_xCr_{1-x})Fe$ system의 경우 $Zr_{1-x}Ti_xCr_{1-y}Fe_{1+y}$ 와 $Zr_{1-x}Ti_xMnFe$ system 중간정도의 sloping 이나 hysteresis 가 있음을 알수 있었다.

위와 같은 합금중에서 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$ 합금은 activation 이 매우 쉽고 1 분 이내에 반응이 완료되며 매우 우수한 hysteresis 및 sloping 특성을 나타내고 있고 AB₅계 합금보다 가격면에서 뒤지지 않기 때문에 수소저장 재료로서 여러 분야에 응용 가능성이 높음을 알수 있었다. 그러므로 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$ 합금들에 대해서 cycling 에 따른 degradation 현상과 불순물 가스의 영향에 대한 연구가 필히 수행 되어야 할 것이다.