

# 금속수소화물을 이용한 수소저장기술 개발

Development of Hydrogen Storage Technology

Using Metal Hydrides

연구기관

한국과학기술원

寄贈
一九九二年十月五日
과학기술처 寄贈 大

## 과 학 기 술 처

# 제 출 문

## 과학기술처 장관 귀하

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

1991. 6

주관 연수 기관 : 한국과학기술원

연 구 기 관 : 한국과학기술원

연 구 책 임 자 : 이 재 영 (한국과학기술원 교수)

연 구 원 : 안 효 준 (한국과학기술원)

권 대 원 (한국과학기술원)

김 용 규 (한국과학기술원)

박 순 섭 (한국과학기술원)

김 수 령 (한국과학기술원)

장 상 권 (한국과학기술원)

이 존 하 (한국과학기술원)

이 수 근 (한국과학기술원)

여 백

# 요 약 문

## I. 제 목

금속수소화물을 이용한 수소저장기술 개발

## II. 연구개발의 목적 및 중요성

석유나 석탄과 같은 화석연료를 주축으로 하는 현재의 에너지 수급체계는 화석에너지 자원의 고갈과 환경오염이라는 위기에 봉착되어 있으므로 태양에너지, 풍력, 조력, 수력, 수소에너지등의 대체에너지에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 그런데 대부분의 대체에너지들은 저급에너지이므로 효율적인 이용을 위하여 에너지의 저장 및 운반의 문제를 해결하여야 한다. 대체에너지로는 여러종류가 있으나 특히 수소는 열효율이 크고 연소시 공해가 없으며 전기에너지나 열에너지등 다른형태의 에너지로 쉽게 변환되며 물을 분해하여 쉽게 생산할 수 있으므로 자원이 무한하고 무공해인 훌륭한 에너지저장매체로 알려져 있다[1]. 이같은 우수한 대체에너지원인 수소를 활용하기 위해서는 효율적인 수소저장 및 수송기술을 개발하여야 한다.

수소의 저장 및 수송기술로는 고압가스와 액화상태의 수소를 이용하여 저장하는 방법이 실용화되고 있는데 수소를 고압기체 상태로 만들어 사용할 경우 저장밀도가 낮고, 액체상태로 만들기 위해서는 극저온을 유지해야하는데 이 때 많은 양의 에너지가 필요하다. 또한 두 방법 모두 위험성이 큰 결점을 가지고 있다. 최근에 이러한 단점을 보완하기 위해서 수소저장합금을

이용하여 기존의 수소저장 및 수송기술을 대체하려는 노력이 활발히 진행중에 있다.

수소저장합금이란 수소와 반응하여 수소화물을 형성하는 금속이나 합금을 말하며 액체수소에 비해 단위체적당 1.5배 이상, 고압가스(150기압분배) 보다 11배 이상의 수소를 상온상압하에서 저장이 가능하다. 이러한 우수한 특성으로 인하여 수소저장용 매체로서 수소저장합금에 대한 연구가 공업선진국을 중심으로 실시되고 있으며 실제로 수소저장합금을 이용한 prototype 의 수소저장탱크를 제작하는 단계에 이르렀다. 특히 선진국에서는 수소저장의 핵심기술인 수소저장합금에 대한 연구가 매우 활발히 진행되어 이미 많은 합금에 대하여 특허를 획득한 상태이다. 그러나 국내에서는 이분야에 대한 연구가 미미했으며 본 project 의 제 1차년도 연구에서 매우 우수한 특성을 지닌 Zr based Laves phase 합금들을 개발하여 국내외에 물질특허를 출원중에 있다. 그런데 제 1차년도 연구에서는 열역학적인 특성만을 조사하였으나 이 합금의 실용화를 위해서는 반복되는 수소흡수-방출사이클에 따른 내구성을 조사하는 것이 반드시 필요하다.

따라서 본 연구에서는 제 1차년도에 개발한 합금을 중심으로 수소 흡수-방출 사이클에 따른 수소 저장특성변화를 조사하고자 하며, 사이클에 따른 퇴화기구도 함께 규명함으로써 Zr based 합금의 실제 응용가능성을 조사하고자 한다.

### III. 연구개발의 내용 및 범위

1. 제 1차년도에 개발한 Zr based Laves phase 합금에 대하여 온도를 변화시키거나 압력을 변화시켜 수소를 흡수-방출시켰을때 나타나는



수소저장용량등 열역학적특성의 degradation 거동을 조사한다.

2. Zr based 합금의 cycling 전후에 P-C-T 곡선의 변화와 degradation 시편을 annealing 처리한후 P-C-T curve 의 변화, DSC, X-ray 등의 보조실험으로 degradation mechanism 을 제안하고자 한다. 이를 통하여 Zr based Laves phase 합금의 실제분야에 응용가능성을 평가하고자 한다.
3. Cycling 조건에 따른 degradation 거동을 조사하기 위해 쉽게 degradation 이 쉽게 나타난다고 보고된 LaNi5 합금을 조건을 달리하여 thermal cycling 및 pressure cycling 함으로써 degradation 이 적게 나타날수 있는 방법을 찾고자 한다.

#### IV 연구결과 및 건의사항

1. 본 실험실에서 개발한  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.85}Fe_{1.15}$  수소저장합금은 3000회의 thermal cycling 후에도 전혀 수소저장용량의 감소가 나타나지 않았으며  $Zr_{0.8}Ti_{0.2}MnFe$  합금의 경우에는 5000 cycle 후에 약 13%만이 감소하였다. 이는 기존의 합금보다 내구성이 큰 합금임을 나타낸다. 또한 thermal cycling 시에는 가해주는 수소압력을 낮추어 주어야만 degradation 이 적게 나타남을 알 수 있다.
2.  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$  합금은 상온에서 압력을 변화시키는 pressure cycling 을 한 결과 수소저장용량이 계속 감소하였으며 3300사이클 후에는 45%의 수소저장용량 감소가 나타났다. 이같은 degradation 은 300C 에서의 열처리에 의하여 회복이 가능하므로 실용화에는 큰 문제가 없으리라 예상된다. 특히 pressure cycling 시에는 반응열의 효과가

커질수록 degradation이 심하게 나타나므로, 열전달을 개선시킨 반응용기를 사용함으로써 degradation 을 줄일 수 있는것이라고 생각된다. 그리고 사이클이 진행함에 따라 수소화반응 속도가 늦어지는 것 처럼 나타났는 데 이에 대해서는 더욱 연구가 필요하다.

3. Zr based Laves 합금의 degradation 원인은 stable hydride 형성이나 structure disordering 이 아니었으며 수소를 흡수하지 않는 제 2상 ( $ZrFe_3$ ) 의 형성에 기인한다고 생각된다.
4. 열역학적인 특성, 수소화반응속도, 활성화처리가 쉬우며 cycling 에 대한 저항성이 큰 합금은 본 실험실에서 개발한  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$  임을 알 수 있었으며 이를 이용하여 고효율의 내구성이 우수한 수소저장용기를 제작할 수 있으리라 예상된다.

# 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. Especially, 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 developed countries. In our country, only a few study were performed. At the 1st



year of this project (last year), we have developed  $Zr_{1-x}Ti_xCr_{1-y}Fe_{1+y}$  which have a good hydrogenation properties. The alloy applied for US. Patent and Korea Patent. For the practical applications of the alloy, it is necessary to study the degradation behavior by cyclings.

The object of this study is to investigate the degradation behavior of Zr based Laves phase by thermally and pressure induced cyclings. From the results, the potential applications of alloys as hydrogen storage materials will be considered.

### III. The Contents and Scope

1. Investigation of the degradation behavior of Zr based Laves phase by pressure and thermally induced cyclings.
2. Study on the degradation mechanism of Zr based Laves phase by pressure cyclings.
3. Studies on the effect of cycling conditions on the degradation behavior
4. Selection of optimum alloy for hydrogen storage.

### IV. Results and Recommendation

#### 1. Thermal cycling effect

The hydrogen storage capacity of  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.85}Fe_{1.15}$  alloy did not decrease up to 3000th thermal cyclings. The hydrogen storage

of  $Zr_{0.8}Ti_{0.2}MnFe$  decreased about 13% after 5000 cycles. Thus it considered that Zr based Lave phase alloy were good cyclic resistant materials. The degradation rate decreased by decreasing the applied hydrogen pressure during thermal cyclings.

## 2. Pressure cyclings effect

The hydrogen storage capacity of  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$  alloys continuously decreased by cyclings and about 45% after 3300 cycles. The degradation were easily recovered by anneating at 300C. As the heat effect of hydrogenation reaction increases, the degradation rate increases. Thus the improvement of reactors could reduce the degree of degradation.

3. The degradation of  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$  might be caused by not of stable hydrides but the formation of 2nd phase which could not absorb hydrogen.
4. The potential alloy for hydrogen storage are  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$  because of large hydrogen storage capacity, easy activation, good resistance by hydrogen absorption-desorption cyclings. Thus high effectiant hydrogen storage tank could be developed using Zr based Laves phase alloys.

# Contents

<b>Chapter 1. Introduction .....</b>	<b>16</b>
<b>Chapter 2. Literature Survey and Theritical Background .....</b>	<b>22</b>
<b>Section 1. Intrinsic Degradation .....</b>	<b>22</b>
<b>Section 2. Extrinsic Degradation .....</b>	<b>42</b>
<b>Section 3. Laves phase .....</b>	<b>42</b>
<b>Section 4. the change of hydride stability of Laves phase by             substituting alloying element .....</b>	<b>48</b>
<b>Chapter 3. Experiment .....</b>	<b>52</b>
<b>Section 1. Preparation of Specimen .....</b>	<b>52</b>
<b>Section 2. Experimental Apparatus .....</b>	<b>52</b>
<b>Section 3. Experimental Methods .....</b>	<b>55</b>
<b>1. Activation Treatment .....</b>	<b>55</b>
<b>2. P-C-T curve measurement .....</b>	<b>56</b>
<b>3. Thermal cycling test .....</b>	<b>57</b>
<b>4. Pressure cycling test .....</b>	<b>57</b>
<b>5. DSC measurement .....</b>	<b>59</b>
<b>6. X-ray diffraction measurement .....</b>	<b>59</b>
<b>Chapter 4. Experimental Results and Discussion .....</b>	<b>60</b>

Section 1. Changes of Hydrogenation Properties by Thermal Cycling	60
1. Zr based Laves phase alloy	60
2. Changes of degradation behavior by cycling conditions	64
Section 2. Pressure cycling 에 따른 수소화반응특성의 변화	72
1. Changes of P-C-T curves of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ by pressure cyclings	72
2. Effect of pressure cycling conditions on the degradation behavior	75
Section 3. Degradation Mechanism	85
Section 4. Selection of optimum hydrogen storage materials with good hydrogenation properties and high resistance for cyclings	99
Chapter 5. Conclusions	102
Chapter 6. Reference	103

# 목 차

제 1 장 서론	16
제 2 장 문헌조사 및 이론적 배경	22
제 1 절 Intrinsic Degradation	22
제 2 절 Extrinsic Degradation	42
제 3 절 Laves phase	42
제 4 절 Laves phase 의 치환원소에 따른 hydride stability 의 변화	48
제 3 장 실험	52
제 1 절 시편 준비	52
제 2 절 실험장치	52
제 3 절 실험방법	55
1. Activation 처리	55
2. P-C-T curve 측정	56
3. Thermal cycling test	57
4. Pressure cycling test	57
5. DSC 실험	59
6. X-선 회절실험	59



제 4 장 실험결과 및 고찰 .....	60
제 1 절 Thermal cycling 에 따른 수소화반응특성의 변화 .....	60
1. Zr based Laves phase 합금 .....	60
2. 사이클조건 변화에 따른 degradation 거동의 변화 .....	64
제 2 절 Pressure Cycling 에 따른 수소화반응특성의 변화 .....	72
1. $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ 합금의 pressure cycling 에 따른 P-C-T curve 의 변화 .....	72
2. Degradation 에 미치는 cycling 조건의 영향 .....	75
제 3 절 Degradation Mechanism .....	85
제 4 절 우수한 수소화반응특성, 사이클특성을 갖춘 수소저장재료에 대한 평가 및 선정 .....	99
제 5 장 결    론 .....	102
제 6 장 참 고 문 헌 .....	103

# 제 1 장 서 론

석유나 석탄과 같은 화석연료를 주축으로 하는 현재의 에너지 공급체계는 화석에너지 자원의 고갈과 환경오염이라는 위기에 봉착되어 있으므로 태양에너지, 풍력, 조력, 수력, 수소에너지등의 대체에너지에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 그런데 대부분의 대체에너지들은 저급에너지이므로 효율적인 이용을 위하여 에너지의 저장 및 운반의 문제를 해결하여야 한다. 대체에너지로는 여러종류가 있으나 특히 수소는 열효율이 크고 연소시 공해가 없으며 전기에너지나 열에너지등 다른형태의 에너지로 쉽게 변환되며 물을 분해하여 쉽게 생산할 수 있으므로 자원이 무한하고 무공해인 훌륭한 에너지저장매체로 알려져 있다[1]. 이같은 우수한 대체에너지원인 수소를 활용하기 위해서는 효율적인 수소저장 및 수소기술을 개발하여야 한다.

수소의 저장 및 수송기술로는 고압가스와 액화상태의 수소를 이용하여 저장하는 방법이 실용화되고 있는데 수소를 고압상태로 만들어 사용할 경우 저장밀도가 낮고 극저온상태로 만들기 위해서는 많은 양의 에너지가 필요하며 또한 두방법 모두 위험성이 큰 결점을 가지고 있다. 최근에 이러한 단점을 보완하기 위해서 수소저장합금을 이용하여 기존의 수소저장 및 수송기술을 대체하려는 노력이 활발히 진행중에 있다.

수소저장합금이란 수소와 반응하여 수소화물을 형성하는 금속이나 합금을 말하며 액체수소에 비해 단위체적당 1.5배 이상, 고압가스(150기압분배) 보다 11배 이상의 수소를 상온상압하에서 저장이 가능하다. 수소저장합금을 이용하여 금속수소화합물 형태로 수소를 저장하는 방법은 (1)반응과 같은 수소저장합금과 수소사이의 가역적인 화학반응을 이용하는 것이다.



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

수소저장합금은 계내의 온도나 압력을 변화시킴으로서 (1)반응에 의하여 수소를 가역적으로 흡수하거나 방출한다. 이때 평형수소압력과 온도와의 관계는 (2)식과 같은 van't Hoff 식으로 나타낼 수 있다. 여기서 H 와 S 는 각각 반응엔탈피 및 엔트로피의 변화이다. 수소저장합금의 열역학적인 특성을 일정한 온도에서 평형수소압력에 따른 금속내의 평형수소농도를 표시하는 P-C-Isotherm (Pressure - Composition - Isotherm)곡선으로 잘 나타낼 수 있다. 전형적인 P-C-Isotherm 곡선을 그림 1에 나타내었다. 평형수소농도가 증가하여도 수소압력이 증가하지 않고 일정한 영역이 있는데 이 구간을 plateau region 이라 하며 이때 압력을 plateau pressure 라고 한다.

그런데 금속수소화합물이 수소저장재료로 사용하기 위해서는 다음과 같은 특성을 갖추어야 한다.

- i) 단위무게당 수소저장용량이 커야한다.
- ii) 수소 흡수-방출속도가 빨라야 한다.
- iii) 초기에 쉽게 수소가 흡수될 수 있어야 한다.(활성화처리 용이)
- iv) 적절한 plateau pressure 를 가져야한다.
- v) 수소흡수-방출사이클이 거듭되어도 수소화반응특성이 저하되지 않아야 한다.
- vi) 제조가격이 저렴해야 한다.

본 project 에서는 제 1차년도에 대표적인 수소저장합금인 LaNi<sub>5</sub>계, FeTi계, Mg<sub>2</sub>Ni계 AB<sub>2</sub> Laves phase 계 합금들에 대하여 수소화반응특성을 조사한 결과 LaNi<sub>5</sub> 계와 Zr Laves phase 계가 여러면에서 우수한 특성을

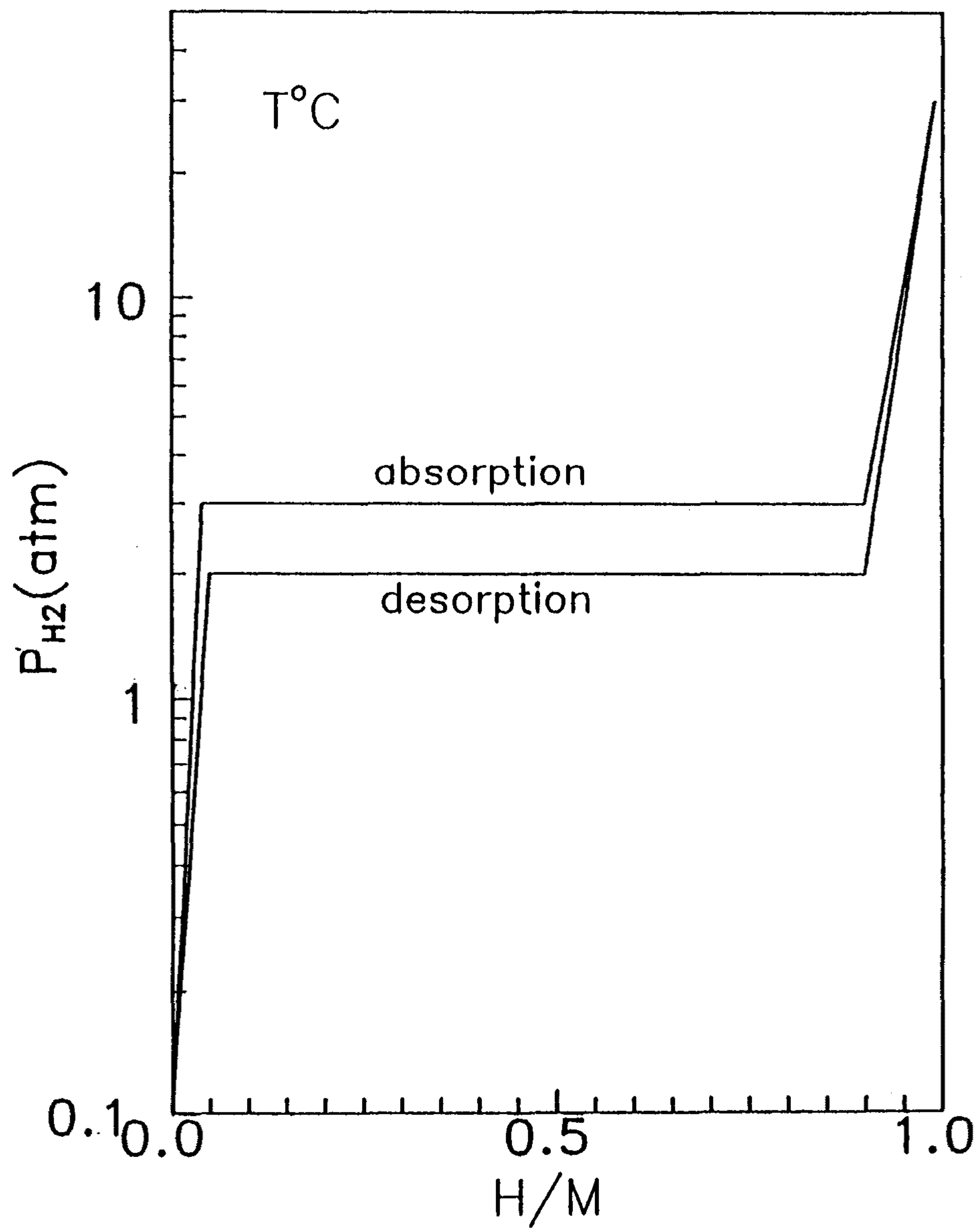


그림 1. Schematic diagram of P-C-T curve



나타냈으나 LaNi<sub>5</sub>계 합금은 La의 제조가격이 높아 실용화에 문제점을 가지고 있었다. 또한 기존에 알려졌던 Laves phase 합금은 방출평형압력과 흡수평형압력의 차이 (hysteresis) 가 크고 수소의 양이 증가함에 따라 plateau pressure 가 기울어지는 정도 (sloping)가 심해 metal hydride 를 heat pump 등에 실제 사용시에는 energy loss 나 열효율을 저하시키는 요인으로 작용하기 때문에 문제점이 있었다. 제 1차년도에 Zr based Laves phase 합금에 대하여 구성원소를 치환함에 의하여 합금개발을 행함으로써 수소저장용으로 사용시에 필수조건인 상온에서 1기압 내외의 plateau pressure 를 가지면서 hysteresis 와 sloping 을 개선시킨 합금을 개발하였고 그 조성은  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$  이었다. 제 1차년도에 개발한  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$  합금의 P-C Isotherm 곡선을 그림 2에 나타내었다. 이 합금은 기존의 합금보다 매우 우수한 수소저장특성을 나타내고 있어 국내외에 물질특허를 출원중에 있다.

이 합금을 실제 응용분야에 사용하기 위해서는 수소흡수-방출사이클을 반복해야만 한다. 그런데 대부분의 수소저장합금은 반복적인 수소의 흡수-방출에 의하여 수소저장용량감소나 plateau pressure 가 기울어지는 sloping 현상이 심해지는등 수소저장합금의 수소저장특성이 악화되는 degradation 을 발생시킨다. 그런데 수소저장합금의 cycling 에 따른 degradation 거동은 수소저장합금의 수명단축은 물론 수소저장합금을 이용한 장치의 효율을 낮추게한다. 그러므로 우수한 수소저장특성을 가진 합금이라하여도 수소 흡수-방출 사이클링에 대한 저항성이 없으면 실제로 사용할 수 없다. 그러므로 수소저장합금의 실용화를 위해서는 반드시 수소 흡수-방출 사이클링에 대한 저항성을 조사해야한다. 1차년도에 개발한 우수한 수소저장특성을 지닌  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$  수소저장합금들이 실용분야에



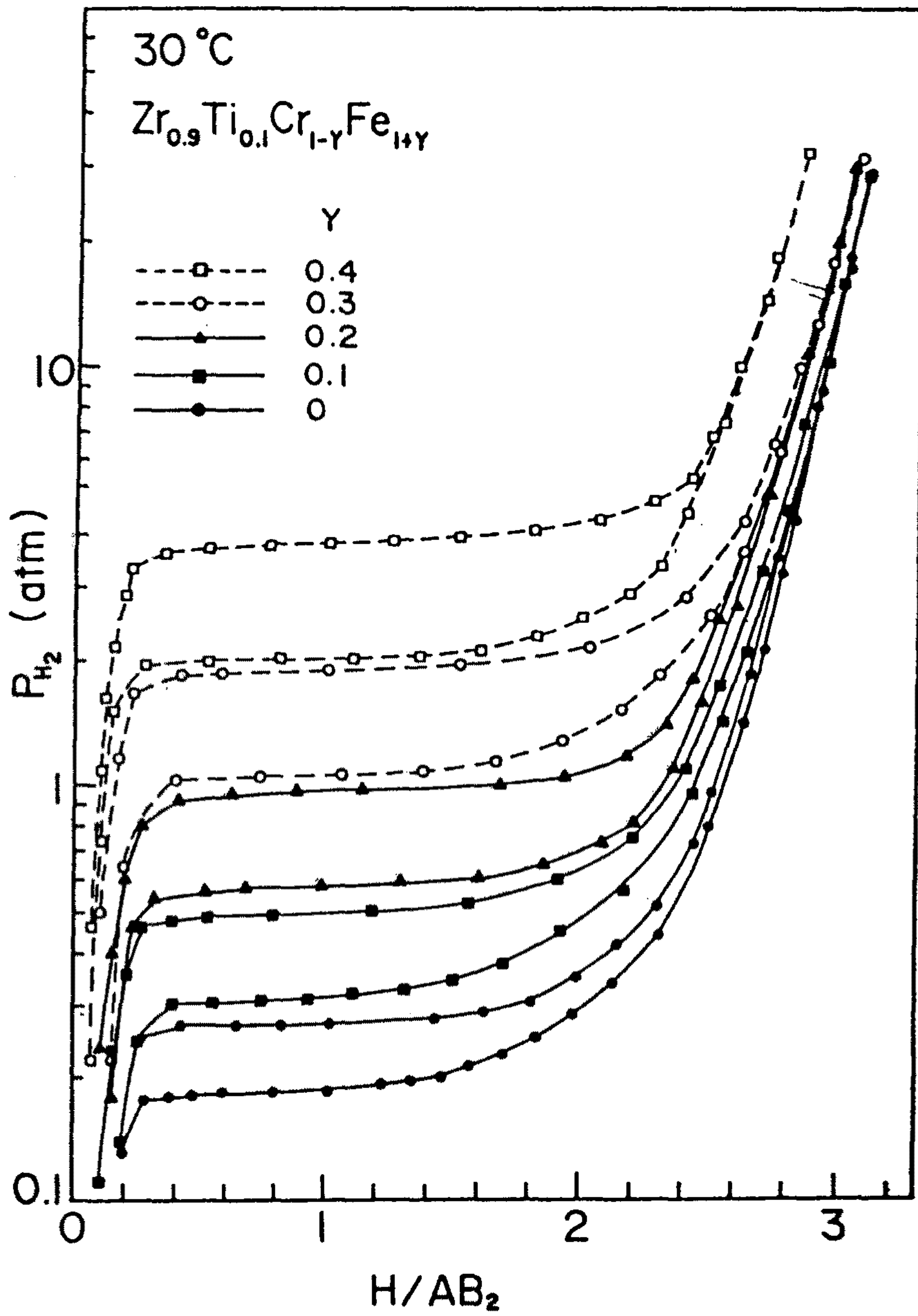


그림 2. P-C-T curves for the  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y} - H_2$  system at 30°C

응용하기 위해선 cycling 함에 따른 수소저장특성저하가 적어야만 한다.

따라서 제 1차년도에 개발한 우수한 수소화반응특성을 지닌 Zr-Ti-Cr-Fe 합금의 실용화를 위해 수소 흡수-방출 사이클에 따른 degradation 거동을 조사하고 degradation mechanism 연구를 통하여 degradation 이 적게 나타날 수 있는 실험조건 및 합금개발의 기초를 확립하고자 한다. 이를 위하여 다음과 같은 연구를 행하고자 한다.

1. 제 1차년도에 개발한 Zr based Laves phase 합금에 대하여 온도를 변화시키거나 압력을 변화시켜 수소를 흡수-방출시켰을때 나타나는 수소저장용량등 열역학적특성의 degradation 거동을 조사한다.
2. Zr based 합금의 cycling 전후에 P-C-T 곡선의 변화와 degradation 시편을 annealing 처리한후 P-C-T curve 의 변화, DSC, X-ray 등의 보조실험으로 degradation mechanism 을 제안하고자 한다. 이를 통하여 Zr based Laves phase 합금의 실제분야에 응용가능성을 평가하고자 한다.
3. Cycling 조건에 따른 degradation 거동을 조사하기 위해 쉽게 degradation 이 쉽게 나타난다고 보고된 LaNi<sub>5</sub> 합금을 조건을 달리하여 thermal cycling 및 pressure cycling 함으로써 degradation 이 적게 나타날수 있는 방법을 찾하고자 한다.

## 제 2 장 문헌조사 및 이론적 배경

수소저장합금을 수소저장뿐만 아니라 실제 여러분야에 사용하기 위해서는 반복적인 수소의 흡수-방출과정(cycling)은 필연적이다. 이와같은 cycling 과정은 수소저장용량의 감소, sloping 등 수소저장특성을 감소시키는데 이를 degradation 이라 한다. degradation 현상은 그 원인이 금속수소화합물의 자체특성에 기인하여 나타나는 intrinsic degradation[8-18]과 수소내에 미량 존재하는 산소, 일산화탄소, 이산화탄소, 수증기등과 같은 불순물기체와 수소저장합금의 상호작용에 의하여 일어나는 extrinsic degradation[19-20]으로 나눌 수 있다.

금속수소화물 열펌프(metal hydride heat pump)등과 같은 응용분야에서는 폐쇄계내에서 한번 유입된 수소가스를 thermal cycling 만으로 반복하여 사용하기 때문에 외부로부터 불순물가스의 공급이 없어 intrinsic degradation 만이 나타나고 수소의 저장 및 정제, 분리등에 사용될 경우에는 매 사이클마다 새로운 수소가 공급되는 pressure induced cycling 을 하므로 intrinsic degradation 과 extrinsic degradation 이 동시에 나타날것이다. 즉 모든 응용분야에서 수소저장합금의 degradation 현상이 일어나며 이로 인하여 수소저장합금의 수명단축 및 수소저장합금을 이용한 장치의 효율을 낮추게 된다.

### 제 1 절. Intrinsic degradation

Cohen등은[8-11]  $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Ni}_{4.6}\text{Mn}_{0.4}$ ,  $\text{LaNi}_5$ 합금을 이용하여 30C 에서 300C 로 온도를 변화시켜 수소를 흡수-방출시키는 thermal cycling 을 행한

결과 계속하여 수소저장용량이 감소하였으며 1550회 반복한 후에는 합금에 가역적으로 흡수되는 수소양이 처음보다 76% 감소한 것을 발견하였다(그림 3). 뫼스바우어 분광기(Mossbauer Spectroscopy)로 조사한 결과, degradation 된 시편은 수소를 방출한 후에도 금속수소화합물의 상태와 같이  $\text{Eu}^{2+}$ 의 결합상태를 가지는 부분이 많이 남아 있었으며 이는  $\text{EuH}_2$ 에서의 Eu의 결합상태와 같다(그림 4).

따라서 degradation 의 원인은 (1) 반응과 같은 수소화반응에 의한 상분해현상이라고 설명하였다.



Degradation된 시편에 대하여 thermal desorption test 한 결과 대부분의 수소가 0.0002torr, 250 - 300C 조건에서 방출되었으며 수소저장용량이 원상태로 회복되었다. 이는 cycling 에 의하여 형성된  $\text{LaH}_2$  와 Ni이 반응하여  $\text{LaNi}_5$  로 회복되면서 나타나는 현상이라고 주장하였다. 그런데 degradation 이 나타난 시편의 X-선 회절결과  $\text{LaH}_2$ , Ni의 peak은 발견할 수 없었으며 다만 약하고 넓게 퍼진  $\text{LaNi}_5$  peak 만이 관찰되었다. 이는 X-선 분해능력 이하인 200A 이내로 상분해가 일어남에 기인한다고 설명하였다. 그리고 thermal cycling 시 고온부 온도가 증가함에 따라 degradation rate 가 직선적으로 증가하였다(그림 5). 따라서 intrinsic degradation 반응은 thermally activated process 임을 알 수 있고 이때 활성화에너지는 0.33eV로 나타났다. 그런데 degradation 의 원인이  $\text{LaH}_2$ 와 Ni의 형성이라면 La, Ni 원자의 장범위확산이 필요하다. 그런데 intrinsic degradation 에 대한 활성화에너지 값이(0.33eV) 금속원자의 확산에 필요한 활성화에너지 값보다는



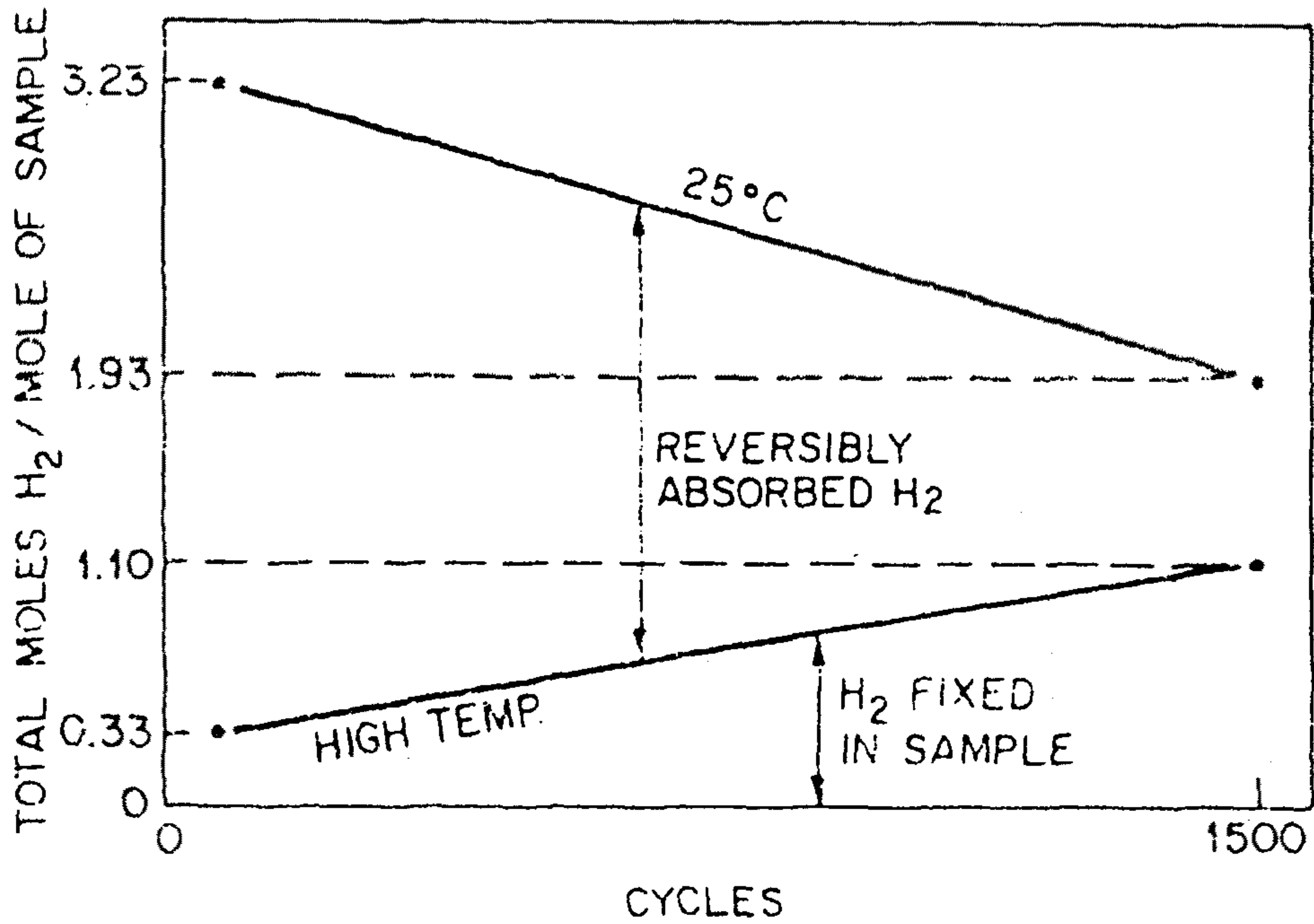


그림 3. The amount of hydrogen fixed and reversibly absorbed in the sample at the beginning and at the end of cycling. The degradation reduces the maximum amount of hydrogen in the sample in the hydrided state and increases the amount remaining in the sample in the dehydrided state.



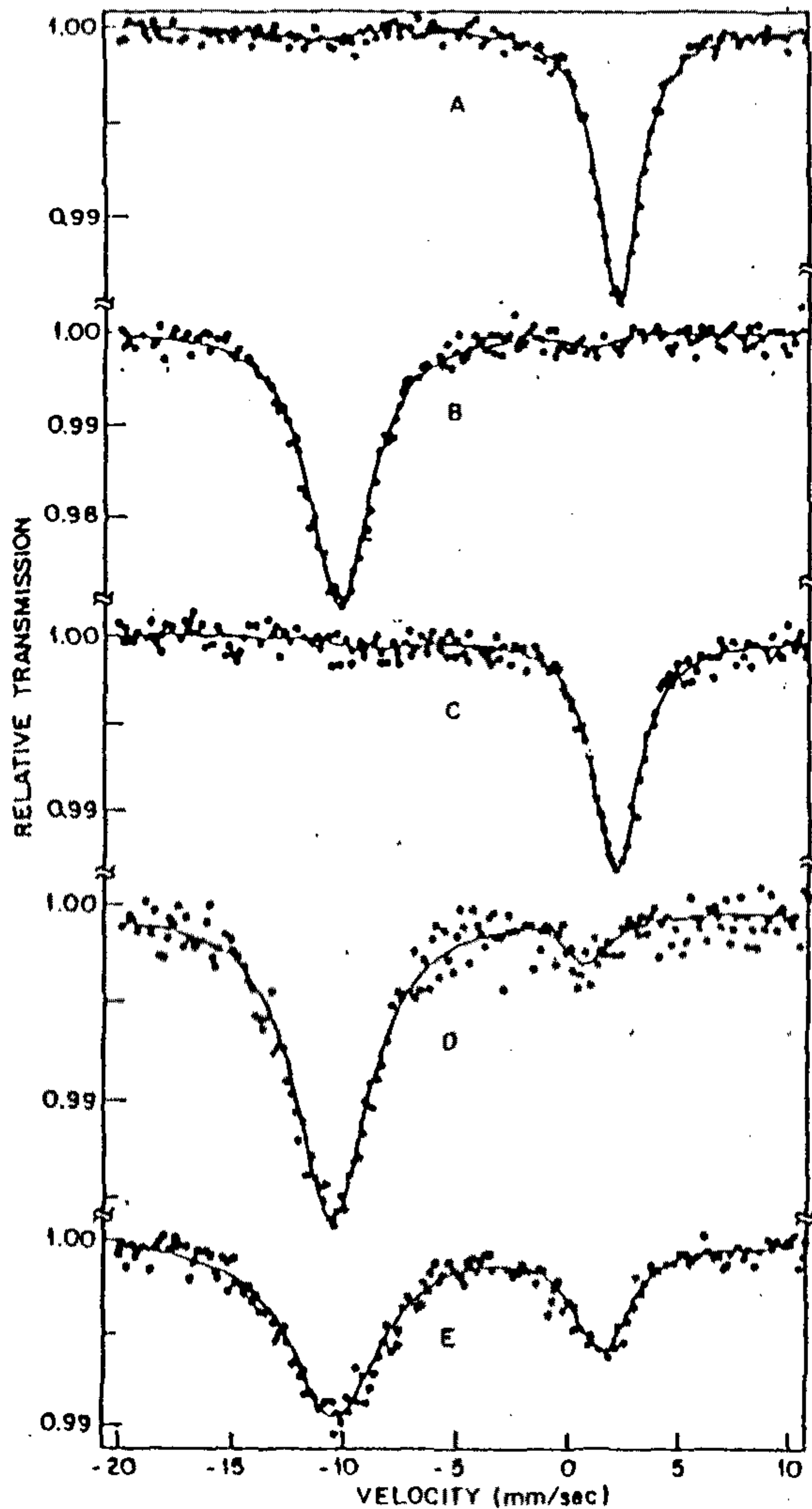


그림 4.  $^{151}\text{Eu}$  Mossbauer spectra of  $\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Ni}_{4.6}\text{Mn}_{0.4}$  : A, a fresh sample ; B, after hydriding at 150 atm and  $25^\circ\text{C}$  ; C, dehydrated after 10 cycles between 150 and 0 atm at  $25^\circ\text{C}$  ; D, after 1500 thermal cycles at 14.4 atm (temperatures shown in fig.5) in the hydrided state ; E, a sample of D dehydrated at 1 atm and  $25^\circ\text{C}$ . All data were recorded at 78K. The absorptions close to  $2\text{mm/s}^{-1}$  arise from  $\text{Eu}^{3+}$  in the unhydrided  $\text{LnTM}_5$  host ; the absorptions near  $11\text{mm/s}^{-1}$  arise from  $\text{Eu}^{2+}$  in the hydrided material.

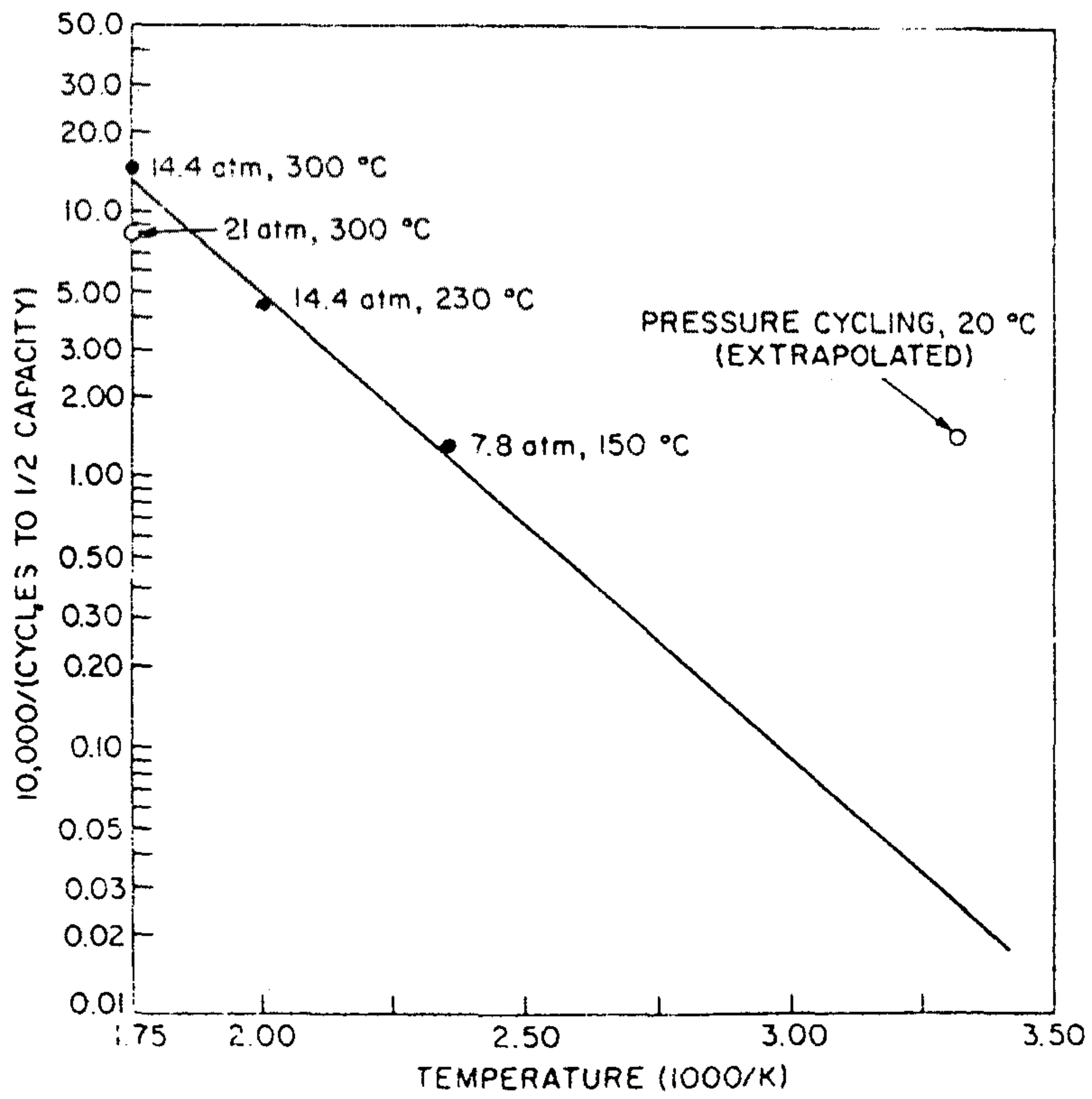


그림 5. A plot of the degradation rate vs. the upper temperature limit TH for samples driven through thermally produced ADCs : •, LnTm5 ; o, LaNi5. The vertical axis represents 10<sup>4</sup> divided by the number of cycles to 50% loss of capacity, which provides a convenient index of the degradation rate. The straight line corresponds to an activation energy of 0.33eV.

매우 적으며 오히려  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$ 에서 수소의 확산에 필요한 활성화에너지값과 비슷하다(0.3eV).

Benham[15] 등은 thermal cycling 전,후의  $\alpha$ -phase  $\text{LaNi}_5$ 에 대하여 INS (Inelastic Neutron Scattering)로 조사한 것을 그림 6에 나타내었다.  $\text{LaH}_2$ 의 경우에는 103meV에서 큰 peak 을 형성하나 750사이클후에 수소를 방출시킨 시편의 경우에는 103meV에서는 peak를 형성하지 않고 다른 에너지 준위에서 여러종류의 peak들이 나타났다. 이 결과로부터 intrinsic degradation의 원인이  $\text{LaH}_2$ 의 형성이 아니라 많은 수의 trapping site에 수소가 채워지는 것에 기인한다고 설명하였다. Trapping site로는 La-Ni계 금속수소화합물,  $\text{La}(\text{OH})_3$  혹은 전위나 격자, 결함등일 것이라고 추정하였다. 그런데 thermal cycling은 폐쇄계내에서 수소화반응이 진행하므로  $\text{O}_2$ 와 같은 불순물가스의 영향을 무시할 수 있으므로  $\text{La}(\text{OH})_3$ 의 형성은 어려울 것으로 예상된다. 또한 전위나 격자 결함에 수소가 trap 되는 것에만 기인하여 intrinsic degradation 현상이 나타난다면 수소저장용량의 감소를 설명하기 어려울 것이다.

Goodell[12]은  $\text{LaNi}_5$ 를 1500회 pressure cycle 한 후에 나타나는 P-C-Isotherm 곡선의 변화를 조사하였다(그림 7참조). Plateau pressure가 들로 분리되는 현상이 나타났으며 85C에서 사이클한 경우에는 1500cycle 후에 27%의 수소저장용량감소가 나타났다. Goodell은 plateau split 현상으로부터 수소저장용량의 감소가 structure reordering에 기인한다고 설명하였다. 즉 사이클링이 증가함에 따라 strain과 전위밀도가 증가하여 단위격자 내의 La, Ni 원자들이 서로 site exchange 하도록 조장함으로써  $\text{LaNi}_5$  조성이 La rich region과 Ni rich region으로 조성변화가 생기는 structure reordering이 일어날 것이라고 추측했다. 이 경우에 수소가

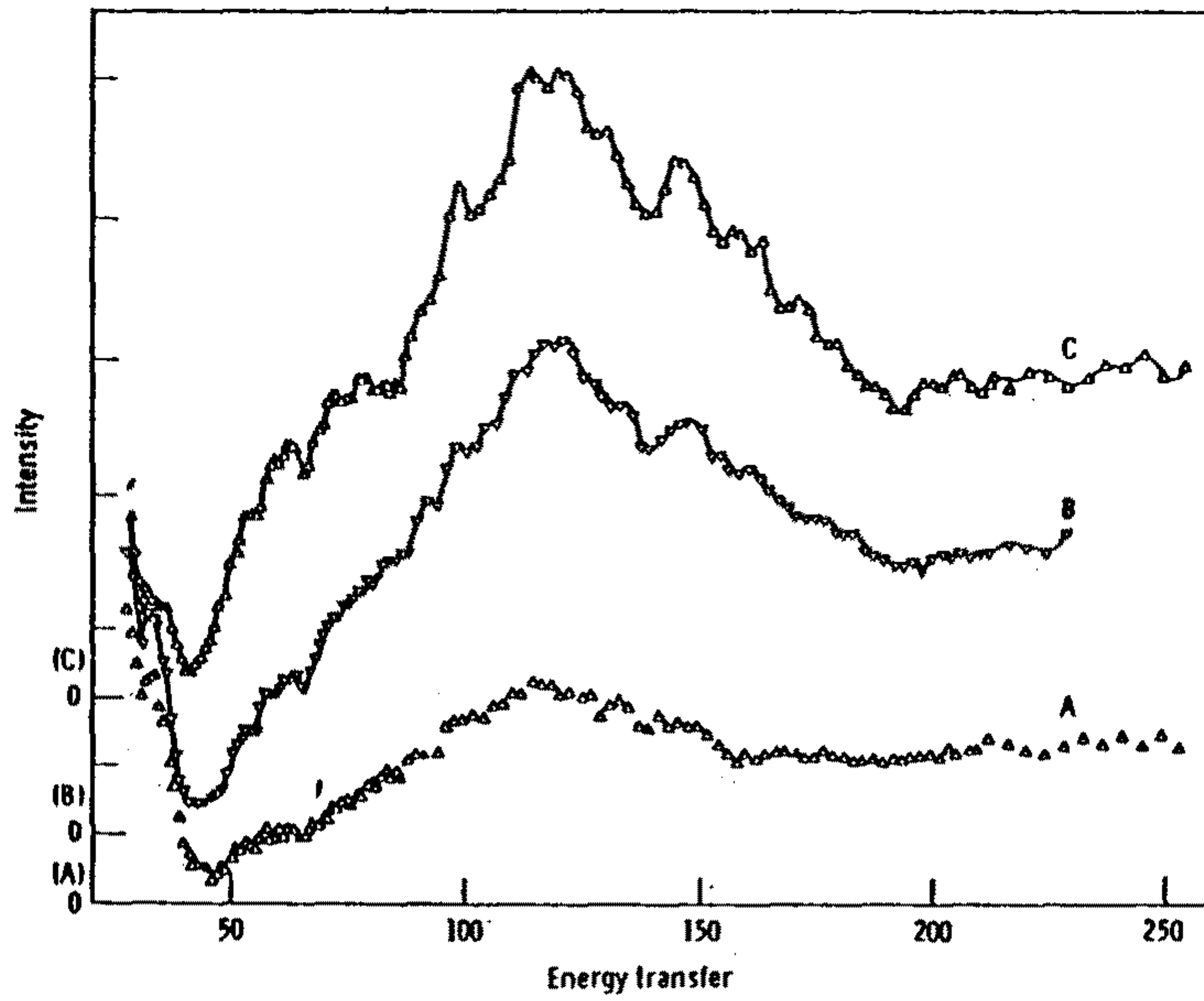


그림 6. INS spectra for LaNi<sub>5</sub> metal (A) ; LaNi<sub>5</sub> α-phase "as prepared" (B) ; LaNi<sub>5</sub> dehydrated after 750 cycles (C)

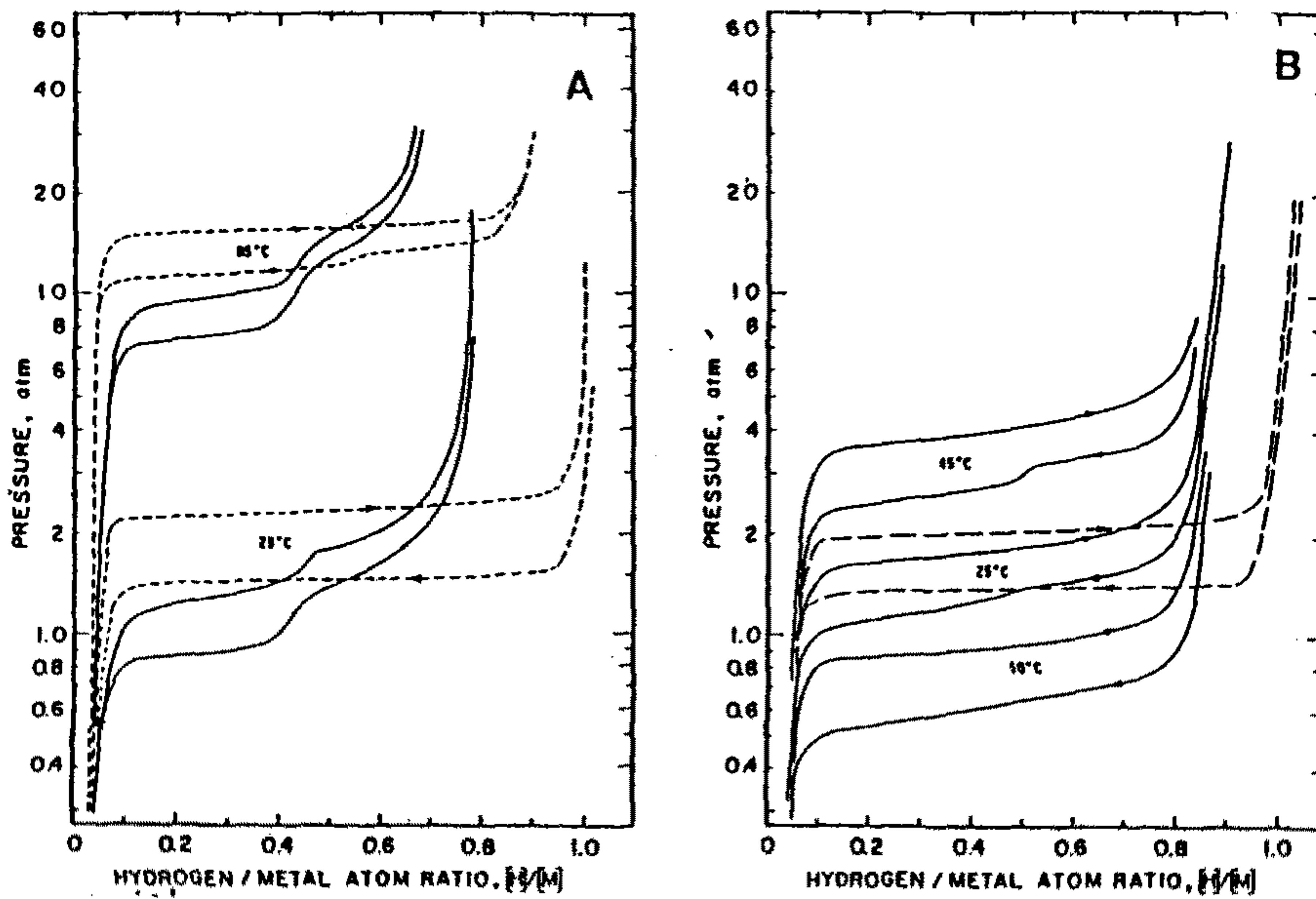


그림 7. (a) Effect of 85°C cycling on the shape of reaction isotherm plateaux of LaNi<sub>5</sub> at 85 and 25°C : ---, tests after 30 cycles at 25°C (0 - 300ibf in<sup>-2</sup> absolute).  
 (b) Effect of 25°C cycling on the reaction isotherm plateaux of LaNi<sub>5</sub> at several temperatures : ---, tests after 30 cycles at 25°C (0 - 300ibf in<sup>-2</sup> absolute) : -·-, tests after 1400 cycles at 25°C (0 - 300ibf in<sup>-2</sup> absolute).



들어갈 수 있는 interstitial site 주위의 인접원자의 배열상태가 변함에 따라 결합력과 hole size 등이 변화하여 수소가 채워질 수 있는 occupation site 수의 감소로 수소저장용량이 감소하는 것이라고 보고하였다. 그러나 site exchange 에는 한계가 존재하며 사이클 수가 증가하여도 plateau split 이 일어나는  $0.48[H]/[M]$  근처의 조성까지만 수소저장용량이 감소할 것이라고 예측되므로, Cohen등의 76%까지 수소저장용량이 감소한 결과는 설명할 수 없다.

박 종만등은[17]  $LaNi_5$  을 3500회 사이클하여 수소저장용량이 62%정도 감소한 시편에 대하여 표면에는 microphase separation 이 일어나고 시편 내부에서는 structure reordering 현상이 나타난다고 주장하였다. 이때 상분해가 표면에서 활발히 진행될 수 있다고 생각되는 이유로는 첫째, 표면편석에 의해 금속원자들의 농도구배가 이루어졌으며 이 경우에는 활성화에너지가 낮아서 금속원자의 확산이 용이해지기 때문이며 둘째, 반응초기에 부피팽창 및 반응열이 표면에 집중되어 원자의 이동을 촉진시키기 때문일 것이라고 생각하였다. degradation 된 시편에 대한 열분석 실험결과 안정한 수소화합물이 존재함을 확인하였다(그림 8).

한 정인등은[21]  $LaNi_5$  를 1800회 pressure cycle 하여 수소저장용량이 35% 감소한 시편에 대하여 thermal desorption test 한 결과 degradation 된 시편에만 peak이 나타났다(그림 9). 이 고온부의 peak 은 외부로부터 열에너지가 가해지지 않으면 방출되지 않는 안정한 site 에 trap 된 에너지가 가해지지 않으면 방출되지 않는 안정한 site 에 trap된 수소가 방출됨에 기인한다고 생각하였다. Magnetization 실험을 통하여 degradation 시편을 Ni cluster 가 생성된 것으로 추정되며 따라서 안정한 site 는  $LaH_2$  나  $LaNi_xH_y$  일 것이라고 주장하였다. 또한 저온부의 peak temperature 가

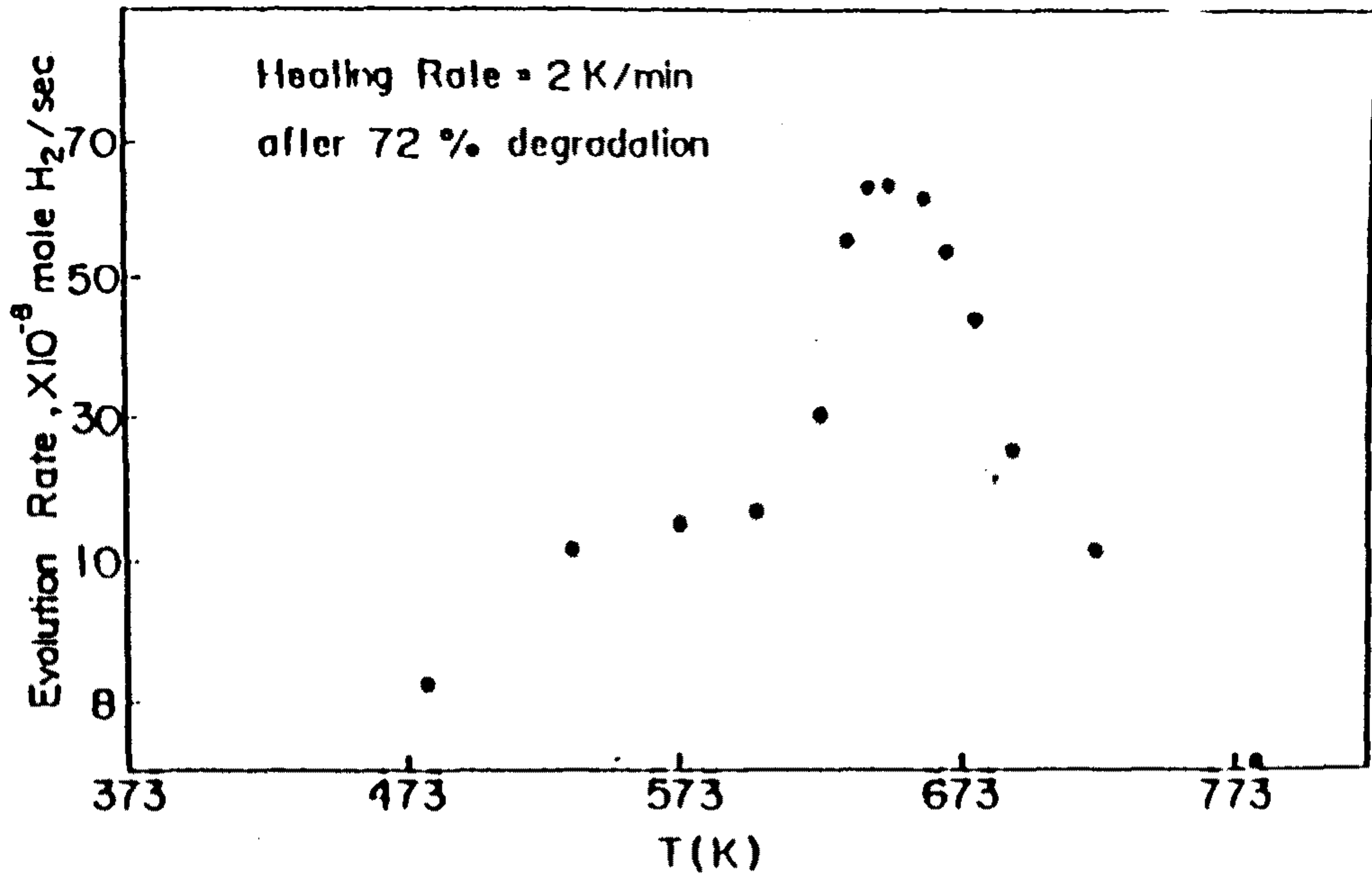


그림 8. Thermal analysis result of 72% degraded LaNi<sub>5</sub> (1g) after vacuum treatment at R.T

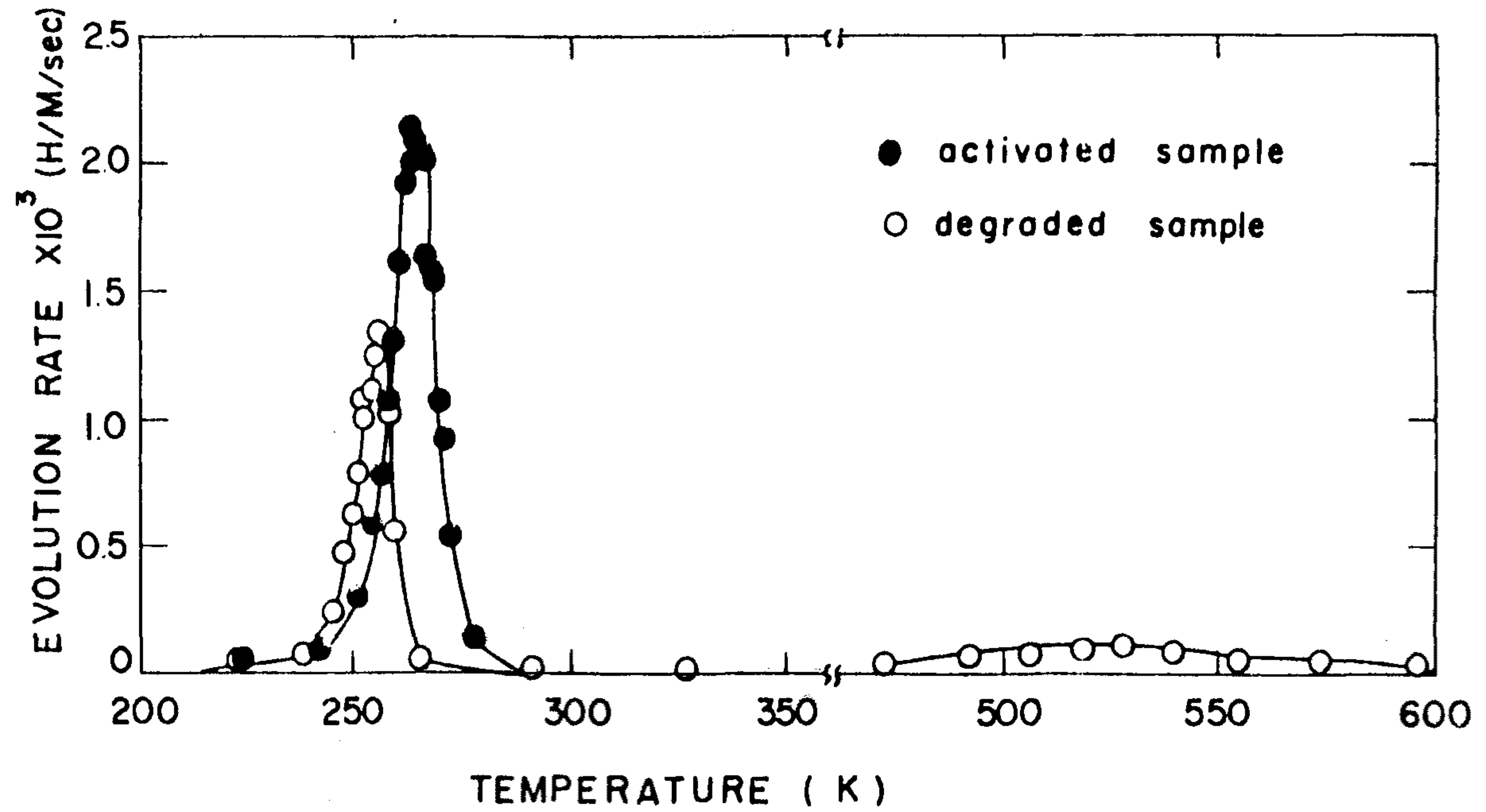
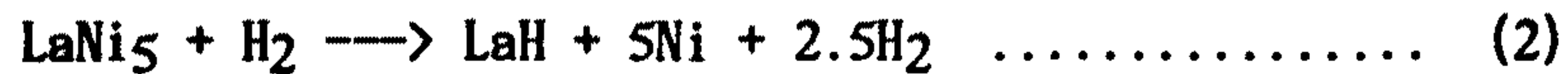


그림 9. Thermal desorption spectra of the activated and the degraded  $\text{LaNi}_5$  hydrides after 1820 cycles.

변하는 사실로부터 결정격자 내부에 disordering 이 나타난다고 주장하였다.

최근에 V.Z. Mordkovich[22] 등은 고온부온도를 100C 로 하여 6700회 사이클한 시편의 X-ray pattern 을 조사한 결과 Ni(111) peak 을 관찰할 수 있었다(그림 10). 이로부터 비가역적인 intrinsic degradation 은 다음과 같은 반응에 의하여 일어난다고 제안하였다.



앞의 결과들로부터 LaNi<sub>5</sub> 의 degradation 의 원인은 수소화반응에 의한 상분해시 생성되는 수소화합물에 기인한다고 생각되나 그 수소화합물은 완전히 규명되어 있지 않으며 연구자들마다 다른 제안을 하고 있다는 것을 알 수 있다. Dantzer 등은[23] LaNi<sub>5</sub> 를 30C 에서 80C 로 온도를 변화시킴으로서 수소를 흡수-방출시키는 thermal cycling 을 1250회 반복했음에도 불구하고 수소저장용량의 감소를 발견하지 못했으며 Ron[24]등은 같은 조건에서 45000회 사이클 후에야 30% 정도의 수소저장용량감소를 관찰하였고 Ishikawa[25] 등은 5000사이클 후에 20%의 수소저장용량이 감소한다고 보고하였다. 이는 Cohen[10] 이나 한정인[21]등의 결과에 비하여 degradation rate 가 매우 적다.

따라서 degradation 정도는 사이클 조건에 의하여 크게 변한다고 생각되어진다. Cohen[10]은 고온부온도가 증가하면 degradation rate 가 증가한다고 보고하였다. 그러므로 Cohen의 주장에 의하면 고온부온도가 같으면 degradation rate 도 같아야 하나, 같은 고온부온도에서 실험한 Dantzer, Ron, Ishikawa 등의 결과를 비교해보면 degradation rate 가 다르게 나타나고 있어 degradation rate 는 고온부 온도만으로는 설명할 수 없다.

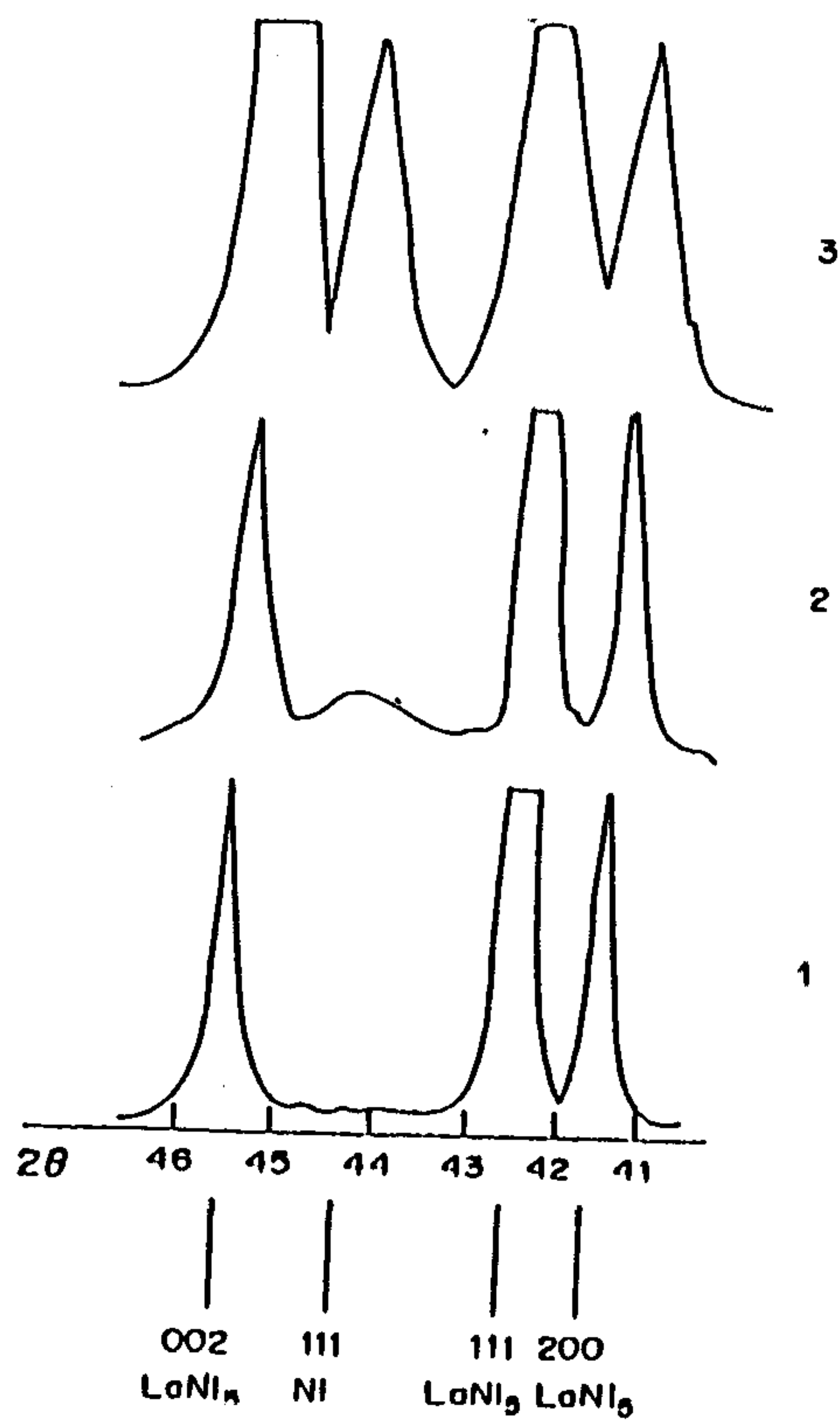


그림 10. X-ray diffractograms of  $\text{LaNi}_5$  before and after thermobaric cycling : 1-initial sample of  $\text{LaNi}_5$  : 2-initial sample of  $\text{LaNi}_5$  containing free amorphized nickel (10%wt.) : 3-sample 2 after 6700 cycles at  $T_1 = 100^\circ\text{C}$  (free nickel content is 12%wt.)



따라서 degradation 을 결정하는 인자에 대한 연구가 부족한 실정이다.

위에서 언급한 LaNi<sub>5</sub>계의 연구 이외에도 많은 합금계에 대하여 intrinsic degradation 에 관한 연구가 진행되어 왔다. Cohen[8]등은 EuRh<sub>2</sub> 을 1atm 으로 유지시킨채 20C에서 350C 로 온도를 변화시킴으로써 수소를 흡수-방출시켰다. 8 cycles 만에 가역적으로 수소를 흡수할 수 있는 양은 초기에 비해 90%이내 감소한다는 것을 발견하였다(그림 11). Gamo[13]등은 Ti-Mn 합금을 약 10000회 cycle 한 결과 수소저장용량이 30%정도 감소하는 것을 발견하였다(그림 12). 또한 안 효준[26], 박 순섭[27]등은 FeTi계를 thermal cyclign한 결과 수소저장용량 뿐만 아니라 수소화반응속도도 감소한다고 보고하였다(그림 13,14).

따라서 합금에 따라 degradation 되는 정도가 크게 다른것을 알 수 있다. 지금까지 연구된 intrinsic degradation 에 관한 연구결과들을 Table1, Table2 에 표시하였다. 따라서 수소저장합금은 수소의 흡수-방출사이클링이 반복됨에 따라 다음과 같은 degradation 현상이 나타난다.

- 1) 수소저장합금은 수소흡수-방출사이클이 반복되면 수소저장용량이 감소한다고 보고되어 있다. 수소저장용량이 감소하는 속도는 합금에 따라서 다르며 같은 합금이라하여도 수소를 흡수-방출시키는 조건에 따라서 크게 변한다. 그러나 degradation rate 를 결정하는 인자는 아직까지 확립되지 않았다.
- 2) Degradation 현상이 나타난 합금은 상온에서 가역적으로 생성되는 금속수소화합물 보다 더욱 안정한 수소화합물이 존재했으며 이는 상분해시 나타나는 수소화합물과 관련되어 있다고 알려지고 있으나 이 안정한 수소화합물은 정확히 규명되어 있지는 않다.

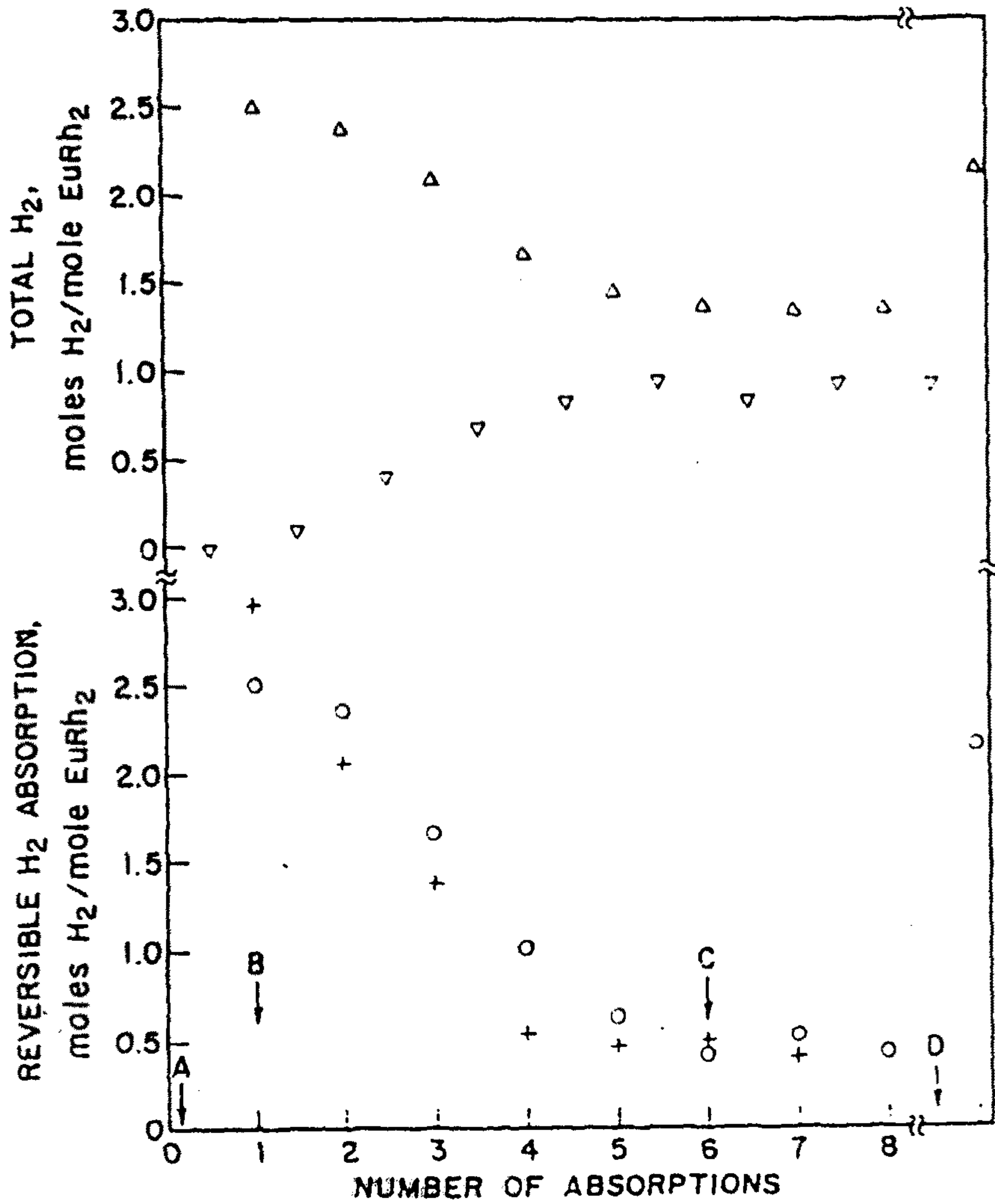
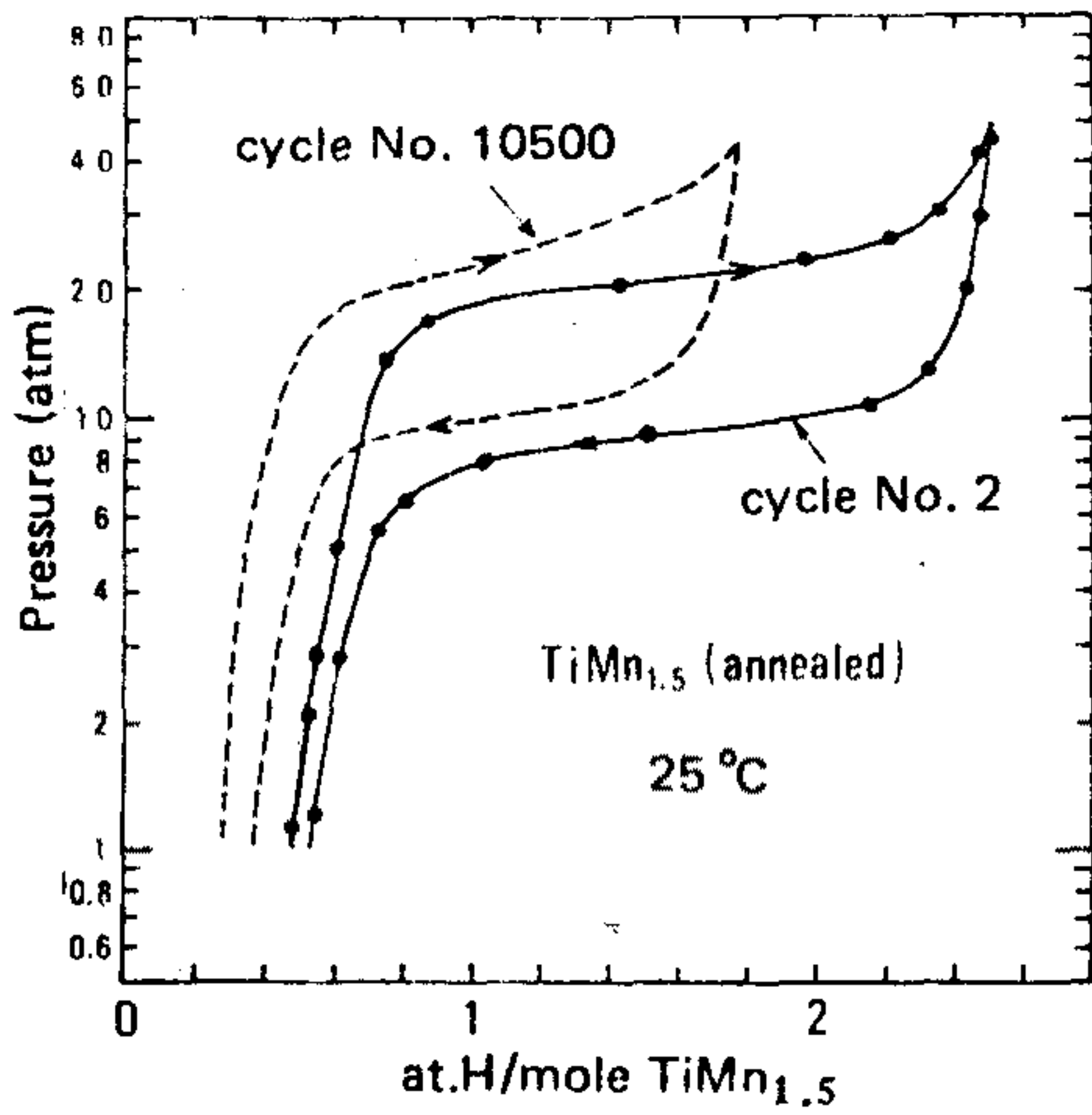
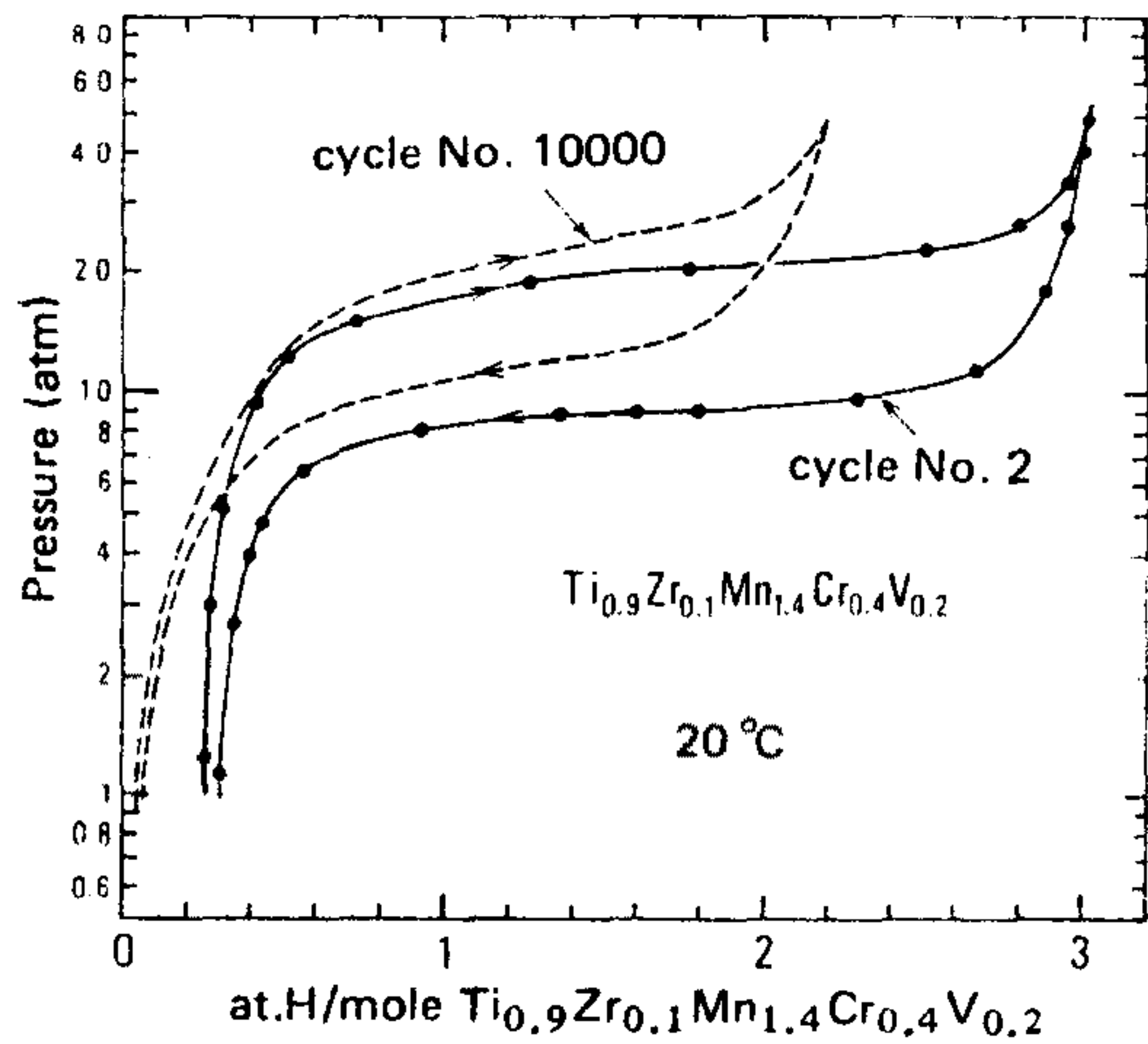


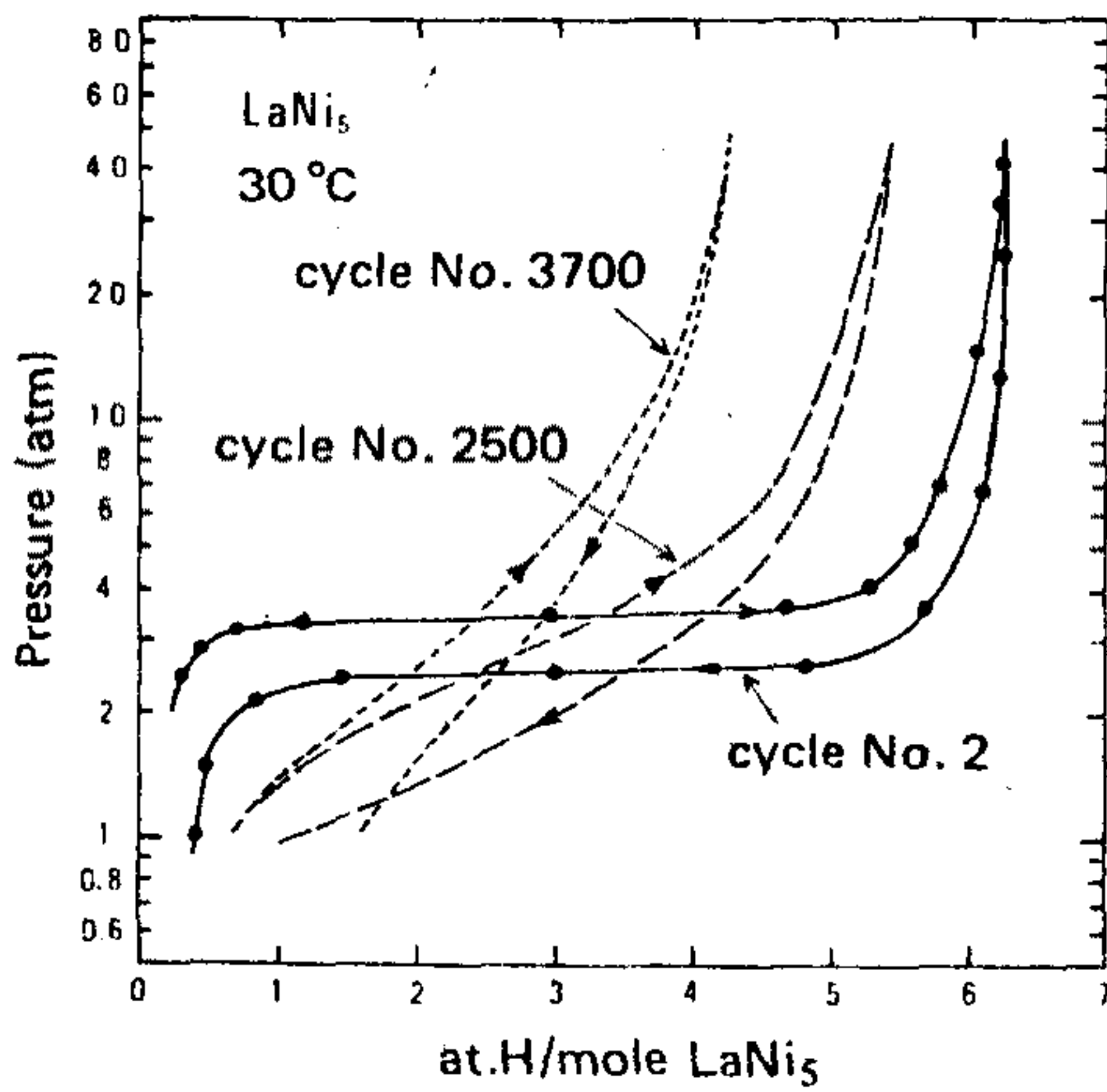
그림 11(a) Amount of hydrogen contained in  $\text{EuRh}_2$  after heating and cooling. Hydrogen is absorbed at  $20^\circ\text{C}$ ; the are at  $20^\circ\text{C}$ , the ar at  $350^\circ\text{C}$ .  
 그림 11(b) Reversibly absorbed  $\text{H}_2$  in  $\text{EuRh}_2$  after successive absorption - desorption cycles. Points + and 0 represent 2 different samples.



(a)



(b)



(c)

그림 12. Comparison of the degradation due to cycling as shown by the pressure-composition isotherms for (a)  $\text{TiMn}_{1.5}$ , (b)  $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{1.4}\text{Cr}_{0.4}\text{V}_{0.2}$  and (c)  $\text{LaNi}_5$ . The number of cycles at which the measurements were obtained is indicated on each isotherm.

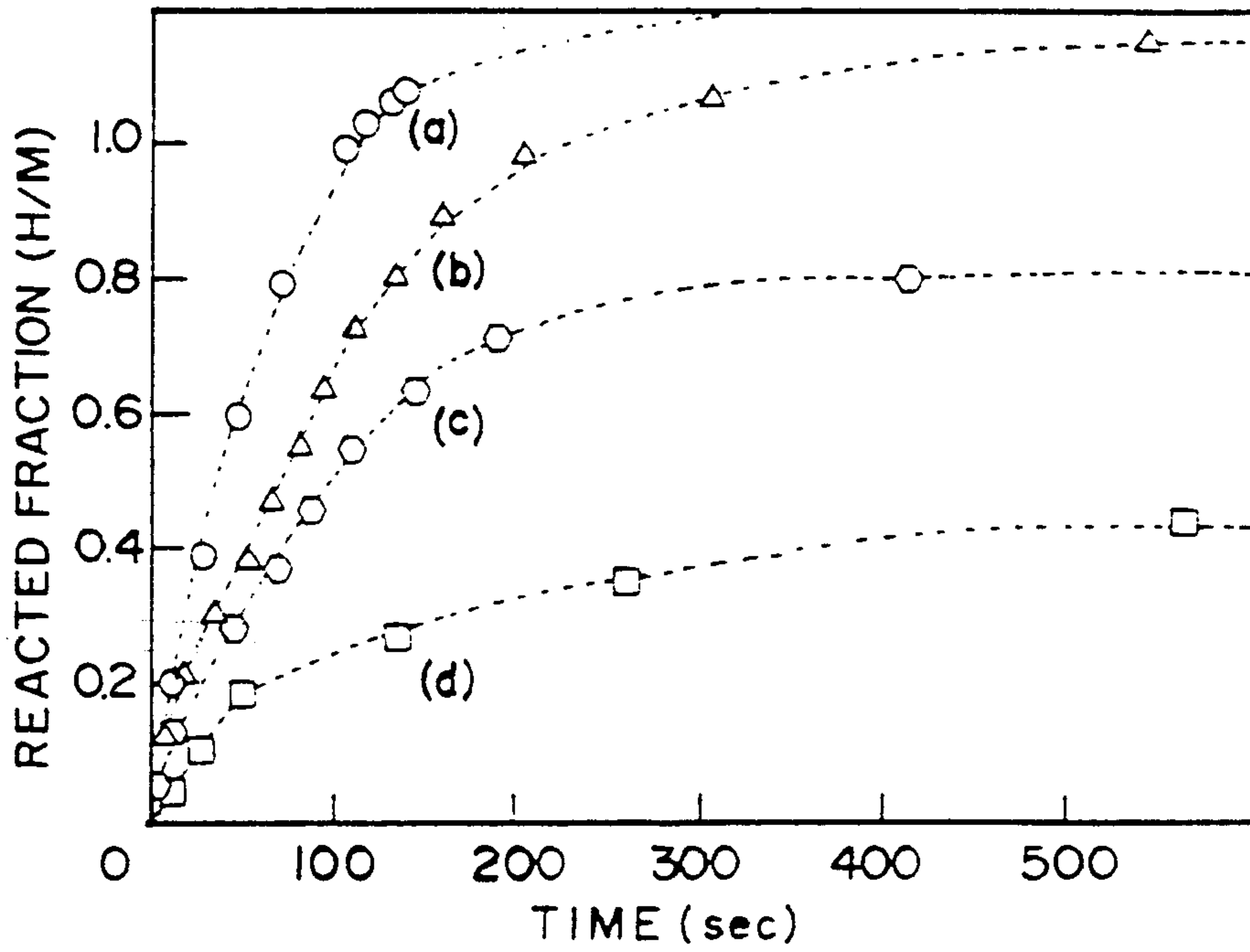


그림 13. The variation in the absorption rate during thermal cycling ; (a) after activation ; (b) 13 cycles after annealing ; (c) 2538 cycles after annealing ; (d) 8380 cycles after activation.

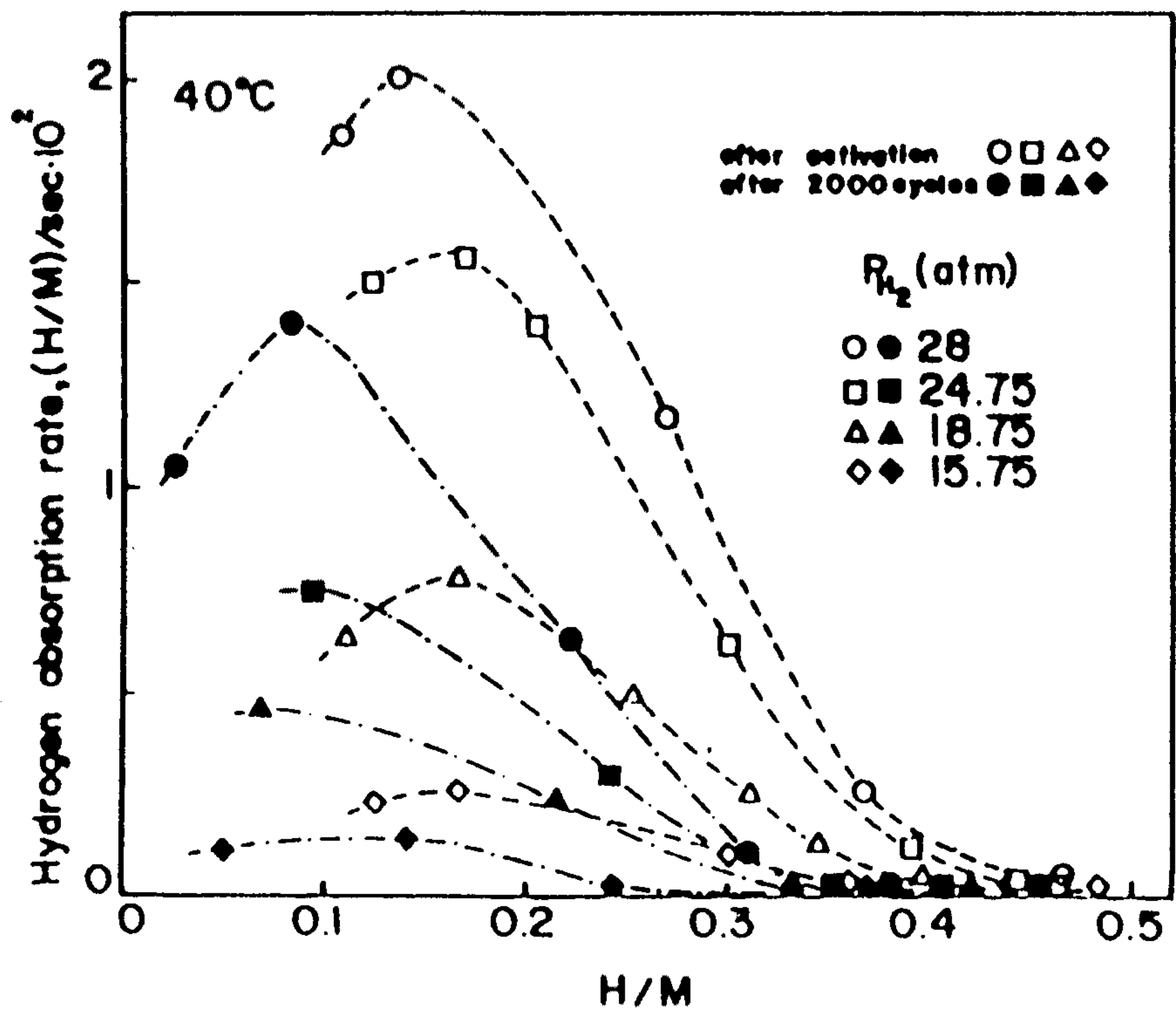


그림 14. Hydrogen absorption rate vs. H/M at 40C, for the activated and the 2000times cycled FeI



Table 1 . The changes of the hydrogenation properties of hydrogen storage materials upon hydriding-dehydriding cyclings

합 금	사이클 조건	사이클수	수소저장용량 감소 (%)	비 고
EuRh <sub>2</sub> [8]	PH <sub>2</sub> = 1 atm 25°C ↔ 350°C	8	90	회복실험, 350°C, vacuum, 5hr : 100% 회복, X-ray diffraction peak 없어짐
Mg <sub>2</sub> Ni [18]	PH <sub>2</sub> = 6.1 atm 248 ↔ 350°C	1100	5	수소화반응속도감소, MgH <sub>2</sub> 형성없음 (Thermal desorption) coalescence 현상 (SEM)
FeTi [26]	PH <sub>2</sub> = 25 atm 30°C ↔ 90°C	8380	8.7	FeTiH <sub>2</sub> 상 없어짐, TiH <sub>2</sub> , Fe peak 없음 (X-ray), 수소화반응속도 감소
FeTi [27]	PH <sub>2</sub> = 40 atm 30°C ↔ 200°C	5000	23.6	수소화반응속도 감소, kinetic mechanism 불변
FeTi [14]	-3°C ↔ 110°C	1564	20	FeTiH <sub>2</sub> 형성 억제 (X-ray)
TiMn <sub>1.5</sub> [13]	10 <sup>-2</sup> torr ↔ 40 atm	10,000	30	500°C, 10 <sup>-2</sup> torr, 1hr : 5% 회복
MmNi <sub>4.15</sub> Fe <sub>0.85</sub> [16]	PH <sub>2</sub> = 20 atm 25°C ↔ 60°C	3,000	7.6	400°C, 1atm, 1hr : 40% 회복
MmNi <sub>4.15</sub> Fe <sub>0.85</sub> [28]	PH <sub>2</sub> = 20 atm 30°C ↔ 210°C	5,000	23	수소화 반응속도 증가
MmNi <sub>4.5</sub> Al <sub>0.5</sub> [16]	PH <sub>2</sub> = 15 atm 30°C ↔ 150°C	3,000	6	10 <sup>-2</sup> torr, 500°C, 50분 : 50% 회복
LaNi <sub>4.7</sub> Al <sub>0.3</sub> [12]	T = 85°C vac. ↔ 20atm	1,500	3.6	
LaNi <sub>4.7</sub> Al <sub>0.3</sub> [17]	PH <sub>2</sub> = 10atm 30°C ↔ 185°C	2,500	12	500°C, 1atm, 3hr : 98% 회복
CaNi <sub>5</sub> [12]	T = 85°C vac. ↔ 20atm	300	71.8	
La <sub>0.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> Ni <sub>4.6</sub> Mn <sub>0.4</sub> [9]	PH <sub>2</sub> = 14.4atm 25°C ↔ 300°C	1,500	71	

Table 2 . The changes of the hydrogenation properties of LaNi<sub>5</sub> upon hydriding  
-dehydriding cyclings

합 금	사이클 조건	사이클수	수소저장용량 감소 (%)	비 고
LaNi <sub>5</sub> [11]	PH <sub>2</sub> = 21.4atm 30C <-> 300C	1,550	76	500°C, 10 <sup>-4</sup> torr, 3hr : 100% 회복
LaNi <sub>5</sub> [17]	PH <sub>2</sub> = 15 atm 30°C <-> 185°C	3,500	62	400°C, 14atm, 3hr : 5% 회복 500°C, 1atm, 3 hr : 97% 회복
LaNi <sub>5</sub> [15]	25C <-> 80°C	1,250	거의없음	
LaNi <sub>5</sub> [12]	T = 85°C vac. <-> 20atm	1,500	27.3	PCT
LaNi <sub>5</sub> [24]	PH <sub>2</sub> = 2 atm 10°C <-> 80°C	45,000	30	P-C-T, SEM study
LaNi <sub>5</sub> [25]	PH <sub>2</sub> = 10atm 10°C <-> 80°C	5,000	20%	P-C-T
LaNi <sub>5</sub> [22]	30°C <-> 150°C	6,300	50	LaNi <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> --> LaH + 4.5Ni + 2.5H <sub>2</sub>
LaNi <sub>5</sub> [15]	PH <sub>2</sub> = 10atm 50 <-> 250°C	750		INS study : 많은 trapping site 확인

## 제 2 절. Extrinsic Degradation

일반적으로 공업용 수소내에는  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  등의 많은 불순물가스가 존재한다. 그중 산소는 제조과정에서 수소내에 유입되기가 쉬우며 system의 leak 등에 의해 수소저장합금이 공기중에 노출되었을 때 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 특히  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  등과 같이 산소를 함유한 불순물가스와 밀접한 관계가 있으며 특히  $CO$  gas 는 그 양이 매우 적을지라도 수소저장합금의 수소화반응특성에 치명적인 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다. Goodell 등은 [28] metal hydride 와 수소내에 존재하는 불순물간의 상호작용을 poisoning형, retardation형, retardation-recovery형, reaction형으로 분류하여 불순물가스의 종류에 따라 degradation되는 정도가 다름을 보여주었다(그림 15). 김 용규 등은 [29]  $MmNi_{4.15}Fe_{0.85}$  합금을 30C 에서 300ppm의 산소를 함유하는 수소로 cycling 을 하였을 때 cycling 에 따라 흡수된 수소의 흡수량  $[H/M]$  의 변화를 알아보았다(그림 16). 그결과, 산소가 activation 에 의해 생긴  $MmNi_{4.15}Fe_{0.85}$  합금의 fresh surface 에 존재하는 수소의 dissociative chemisorption 에 대한 active site 에 우선적으로 흡착되어 수소의 chemisorption 을 억제하기 때문이라고 생각했으며 cycling 을 계속함에 따라 (Ni, Fe) 등의 cluster 들이 형성되어 수소흡수에 대한 catalyst로 작용하여 다시 recovery가 일어나는 것이라고 제안하였다.

## 제 3 절. Laves phase

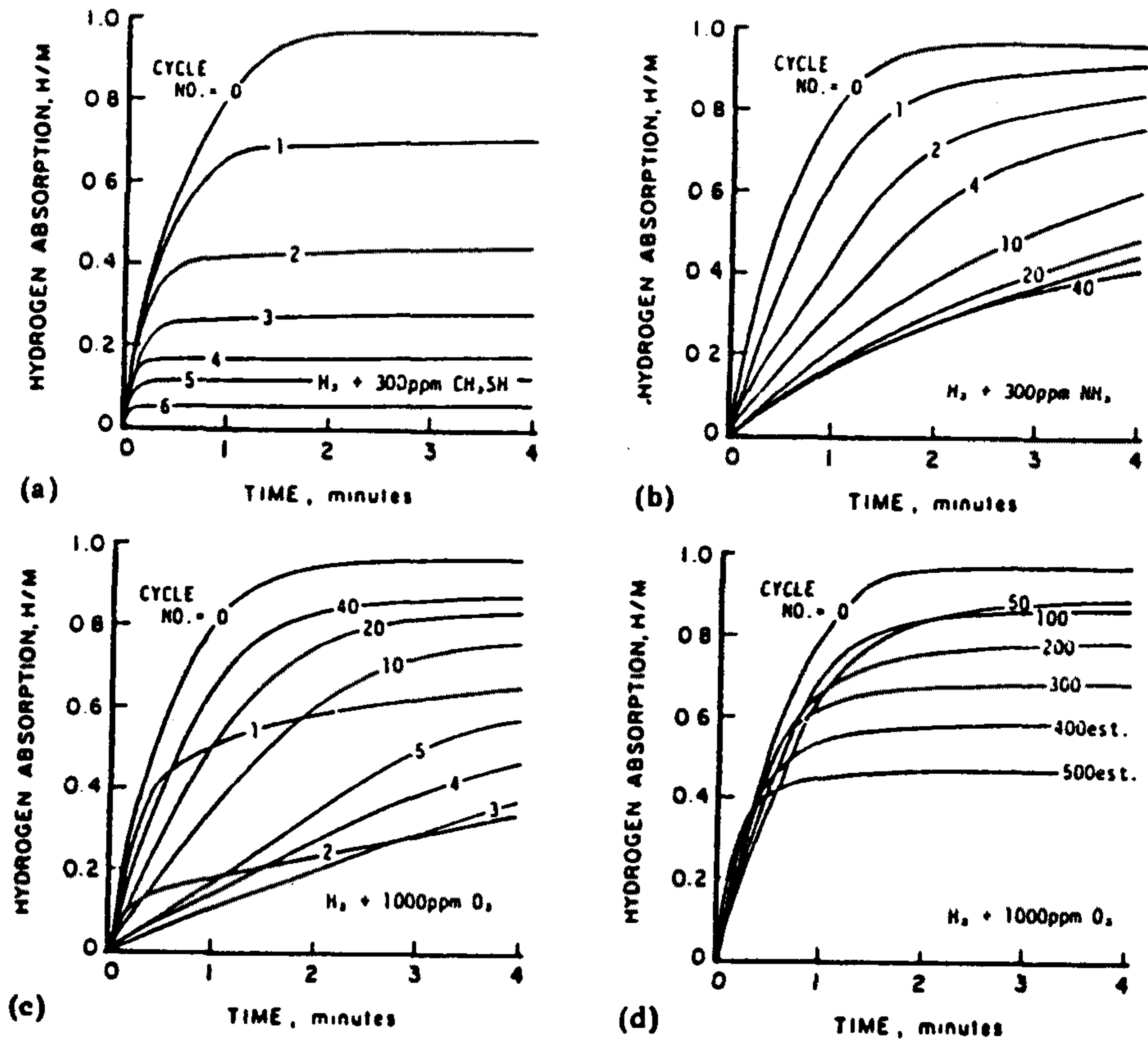


그림 15. Illustration of the effects of different types of alloy-impurity interactions on the absorption-time profiles during repeated cycling : (a) poisoning ; (b) retardation ; (c) retardation-recovery ; (d) reaction. The curves are for LaNi<sub>5</sub> tested at 25°C and 345kPa ; only the first 4min of the 15min absorption period is shown.

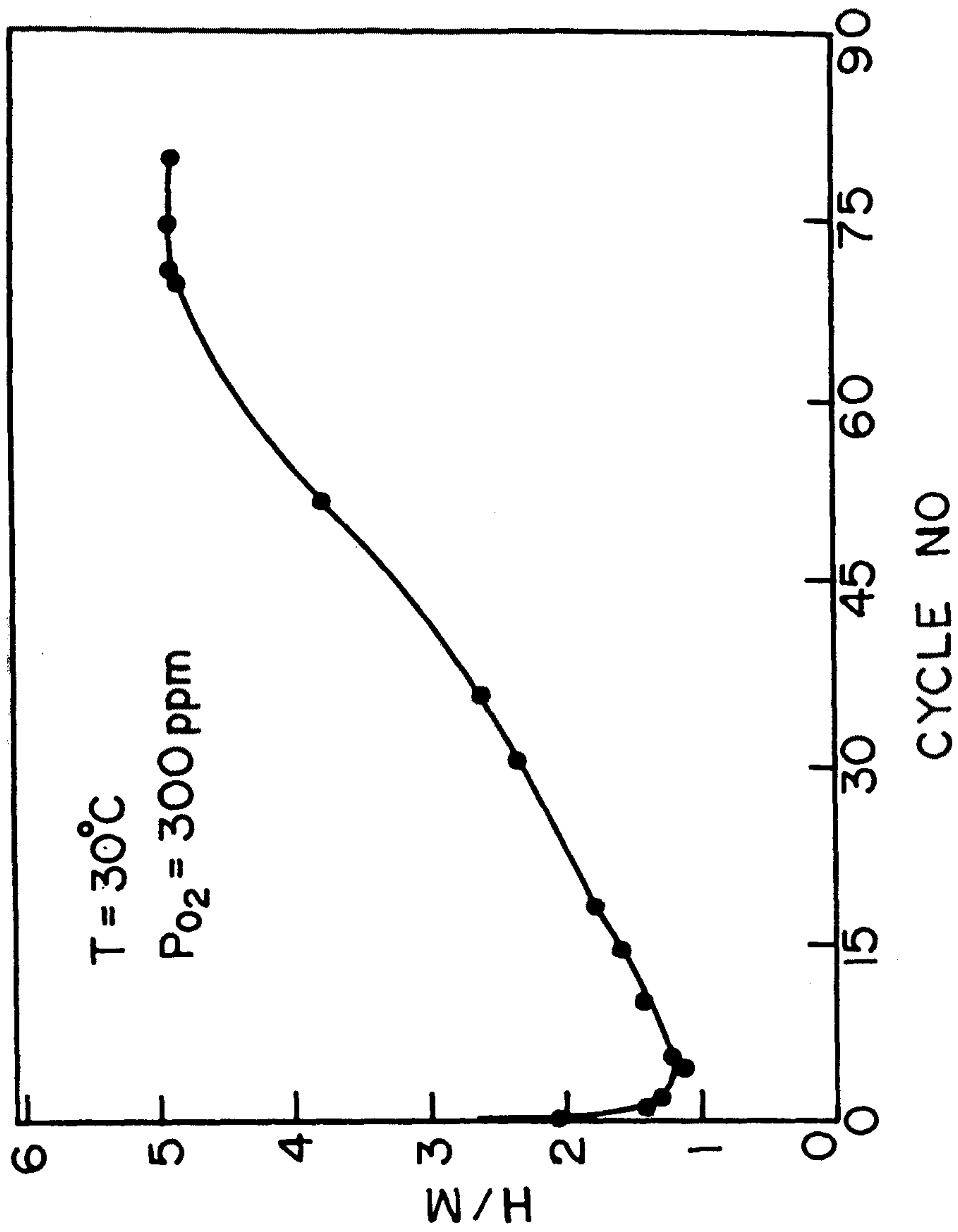


그림 16. Cycling response of  $\text{MmNi}_{4.15}\text{Fe}_{0.85}$  in hydrogen containing 300 ppm  $\text{O}_2$  at  $30^{\circ}\text{C}$ .



Laves phase 란 atomic diameter 비,  $d_{AA}/d_{BB}$ 가 1-1.2 이면서  $AB_2$  형태의 조성을 갖추었을 때 형성되는 closed packed intermetallic compound를 말한다. 최대 충진율을 나타내기 위해서는 A, B 원자들이 서로 접촉하고 있는 상태가 되어야하며 (그림 17) 그때의 이론적인 원자반경비  $R_A/R_B$ 는  $(3/2)^{0.5}=1.225$  이다. 그러나 대부분의 Laves phase에서 나타나는 Goldsmith radii의 비,  $R_{IA}/R_{IB}$ 는 1.05에서 1.68사이로 그 범위가 매우 넓으며 이러한 점에서 다른 intermetallic compound와는 달리 Laves phase 가 여러 조성범위에 걸쳐서 형성될 수 있는 장점을 설명할 수 있다.

Laves phase 의 결정구조는  $MgCu_2$ ,  $MgZn_2$ ,  $MgNi_2$  type 의 3가지로 구분되나 대부분  $MgCu_2$  type 의 C15 Cubic structure와  $MgZn_2$  type의 C14 hexagonal structure 를 갖는다. (그림 18) Cubic C15 phase는 A 원자가 diamond cubic lattice에 위치하며 한개의 A 원자는 같은 거리에 있는 12 개의 최인접 B 원자와 4개의 A 원자에 의해서 둘러싸여져 있다. (A-A, A-B distance는 다르다.) hexagonal C14 phase는 cubic structure와 같은 최인접원자와 같은 구조로 구성되어 있으나 근본적인 차이점은 8개의 atomic layer 당 stacking fault가 존재하는가에 따라서 cubic과 hexagonal로 분류된다. 또한 서로 다른 두 가지의 결정구조에서 B 원자는 모두 tetrahedra 로 stacking 되나 cubic lattice 에서는 각각 point-to-point와 base-to-base 로 연결되며 hexagonal lattice 에서는 point-to-point 만으로 연결된다.

수소가 위치할 수 있는 interstitial site는 최인접 구성원소의 종류에 따라 각각  $A_2B_2$ ,  $AB_3$ ,  $B_4$  type 의 tetrahedral interstice가 있으며 Hexagonal structure에 있어서는 face sheared tetrahedron 과 hole size 에 따라서 더욱 세분된다. 결정구조에 무관하게  $A_2B_2$ ,  $AB_3$ ,  $B_4$  site의 종류 및

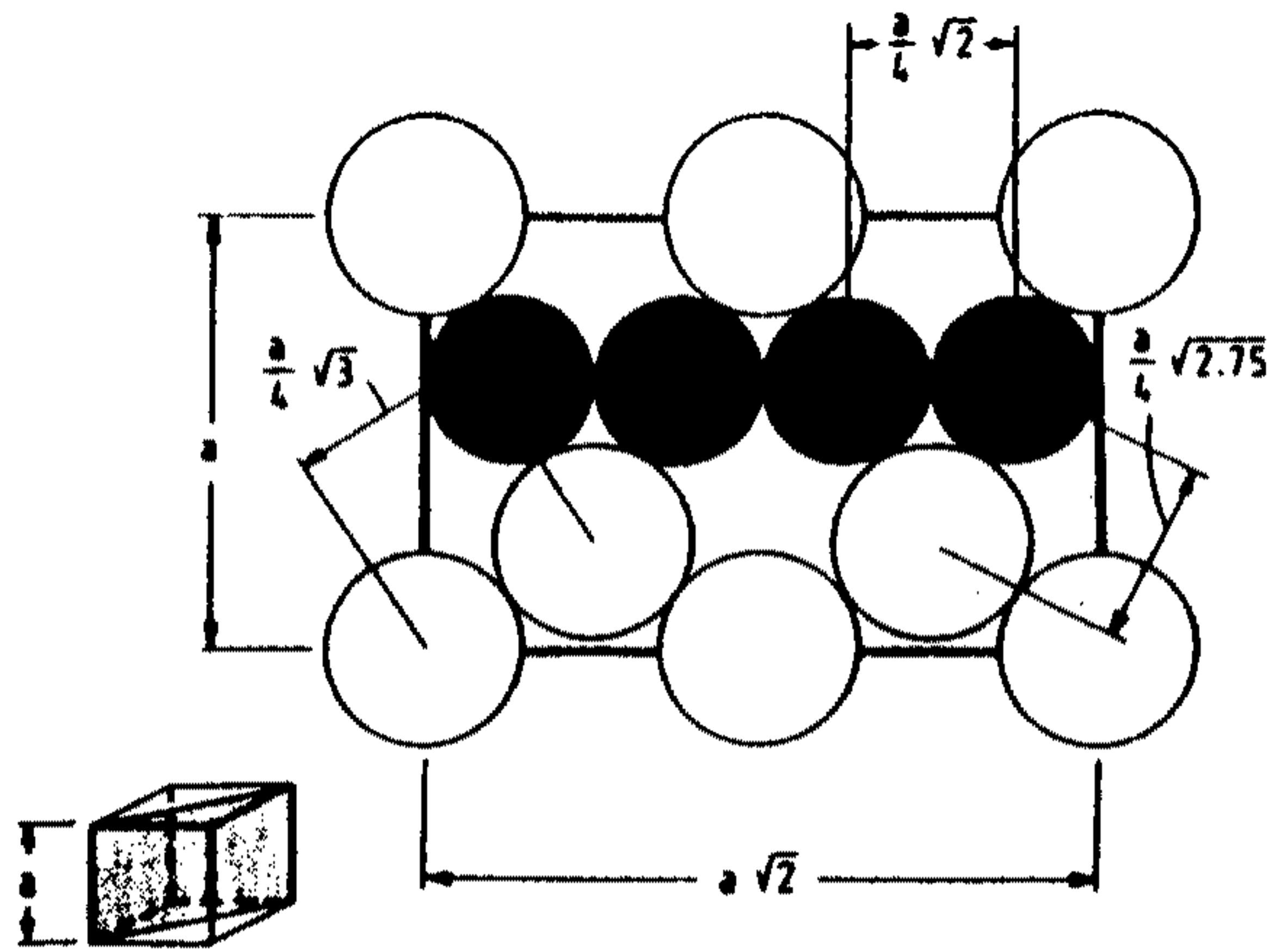
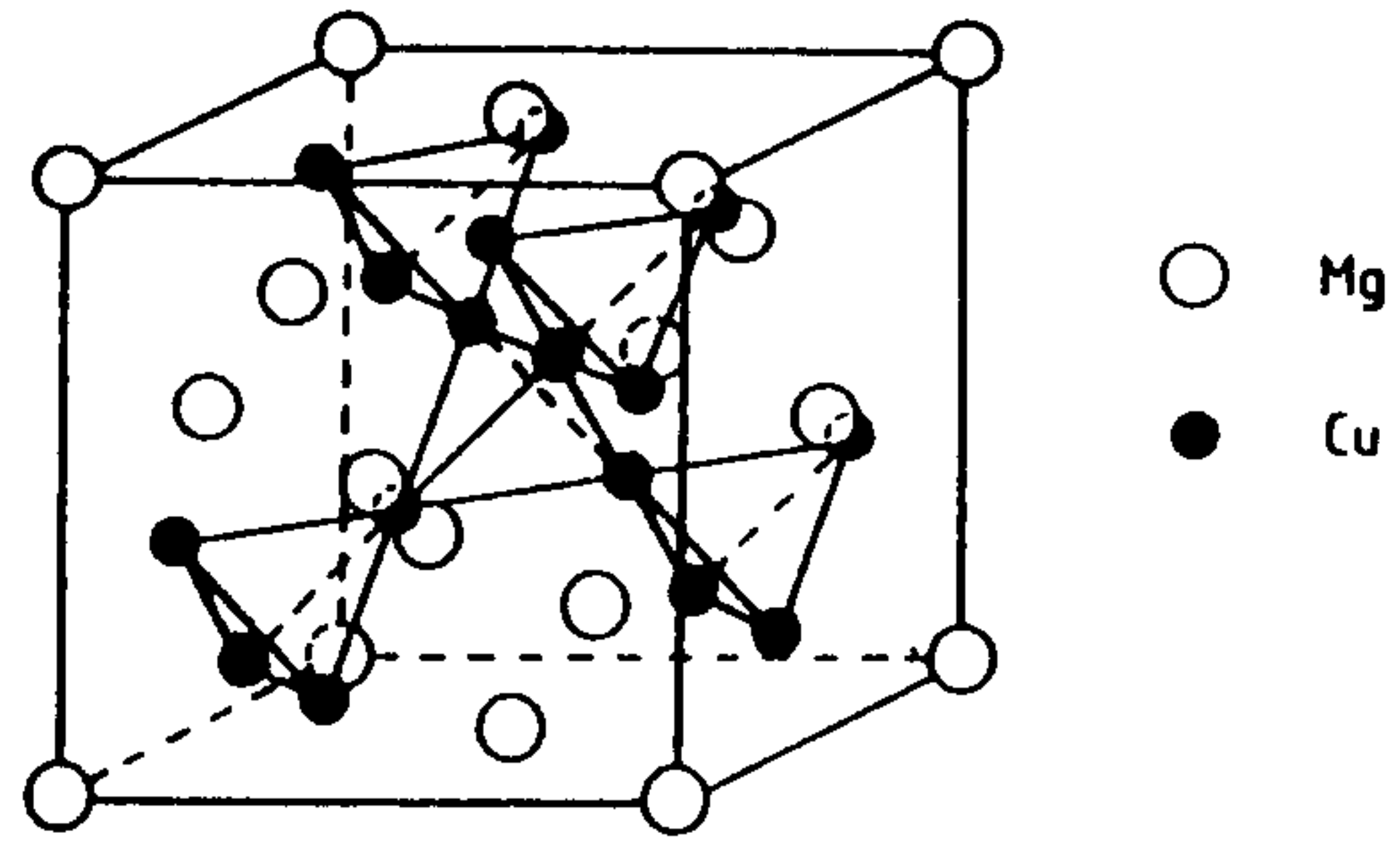


그림 17. (top)  $\text{MgCu}_2$  structure ; (bottom) schematic arrangement of the atoms in the (110) plane in the Cubic  $\text{MgCu}_2$  structure : large circles A atoms, small circles B atoms.

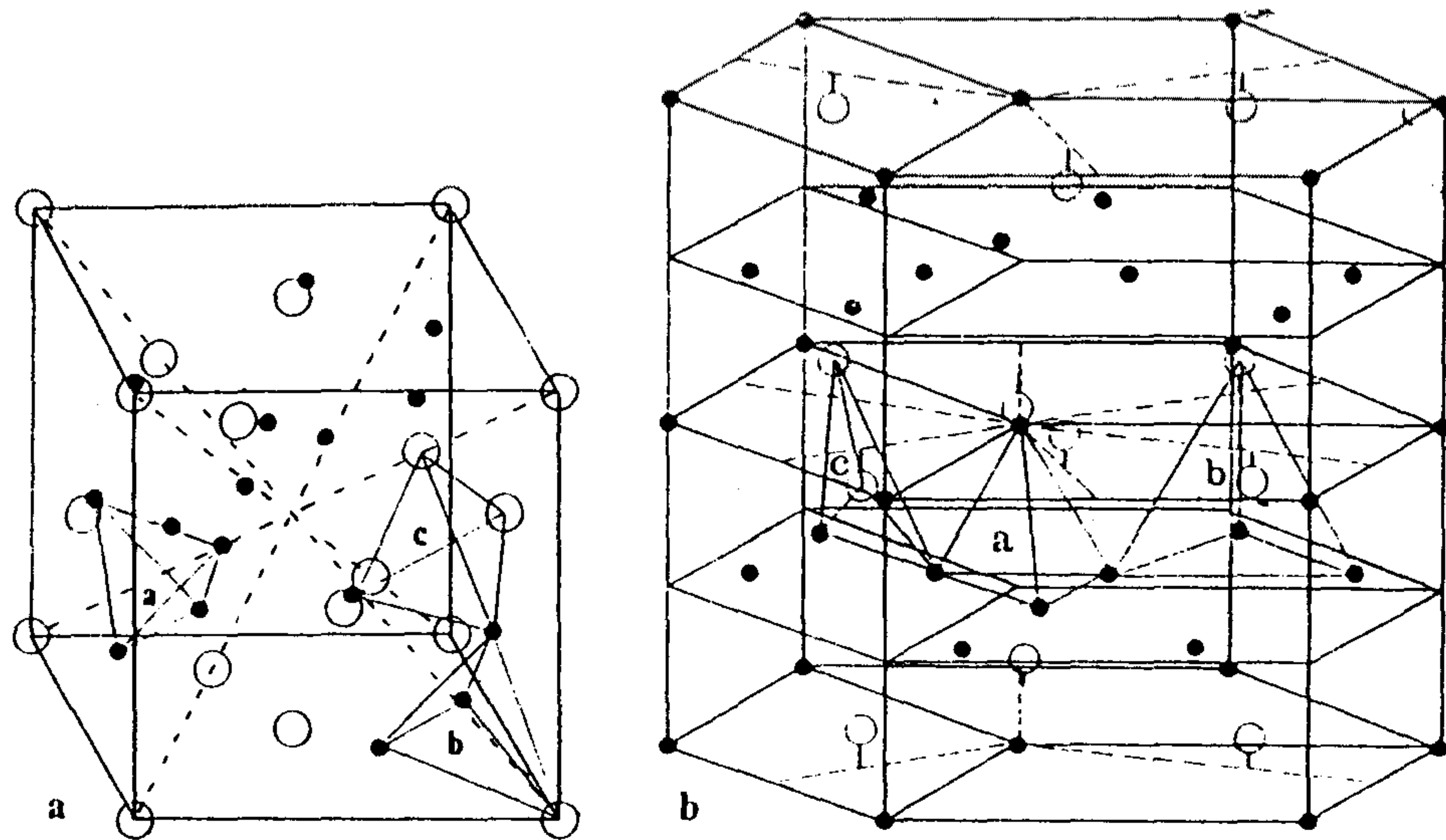


그림 18. Schematic drawing of (a) cubic (C15) and (b) hexagonal (C14) Laves phase structures : o, A atoms ; •, B atoms. Three types of tetrahedral interstices are also shown : a, B4 : b, AB3 : C, A2B2 sites.

수는 모두 같으며 formular unit 당 17개의 total interstice 가 존재한다. (표 3)

## 제 4 절. Laves phase의 치환원소에 따른 hydride stability 변화

앞의 서론에서도 언급하였듯이 여러가지 치환방법에 의한 hydride stability 감소는 아래의 3 가지 parameter를 합금원소 치환에 의해 변화시키면서 얻을 수 있다.

### 1. hole size effect

unit cell volume 이 감소하면 수소가 위치하는 interstitial site의 hole size 가 작아져서 hydride stability가 감소하는 것으로 알려져 있으며 Zr에 20 % 정도의 Ti를 치환하면 Zr 보다 Ti의 수소에 대한 친화력이 적은 효과도 있지만 주로 size effect에 의해 plateau pressure 를 200 배 증가시킬 수 있다고 보고되어지고 있다. 또한 그림 18에서와 같이 ZrB12에서의 transition element 인 B 원소를 VA족 원소에서 VIIIA족 원소로 변화함에 따라 cell volume은 감소하여 hydride stability는 감소하고 수소저장용량도 감소한다.

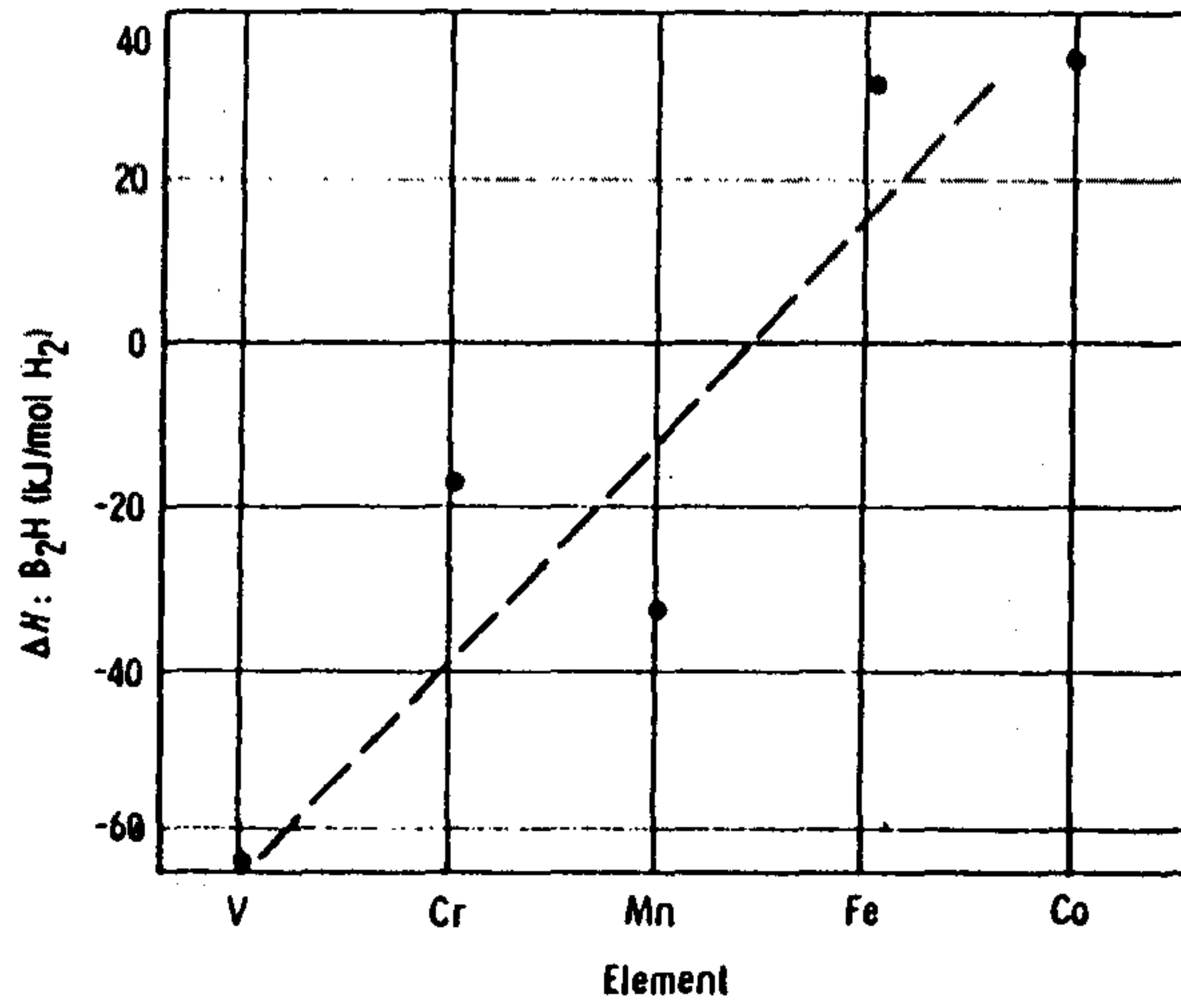
### 2. electronic effect

electron concentration이 적은 Laves phase 일수록 많은 양의 수소를 accomodation 할 수 있다. 그림 19 에서와 같이 transition element 가 VA 족에서 VIIIA 족으로 변함에 따라 합금의 electron density는 증가하고 따라서 수소저장능력은 감소하는 것으로 알려져 있다.

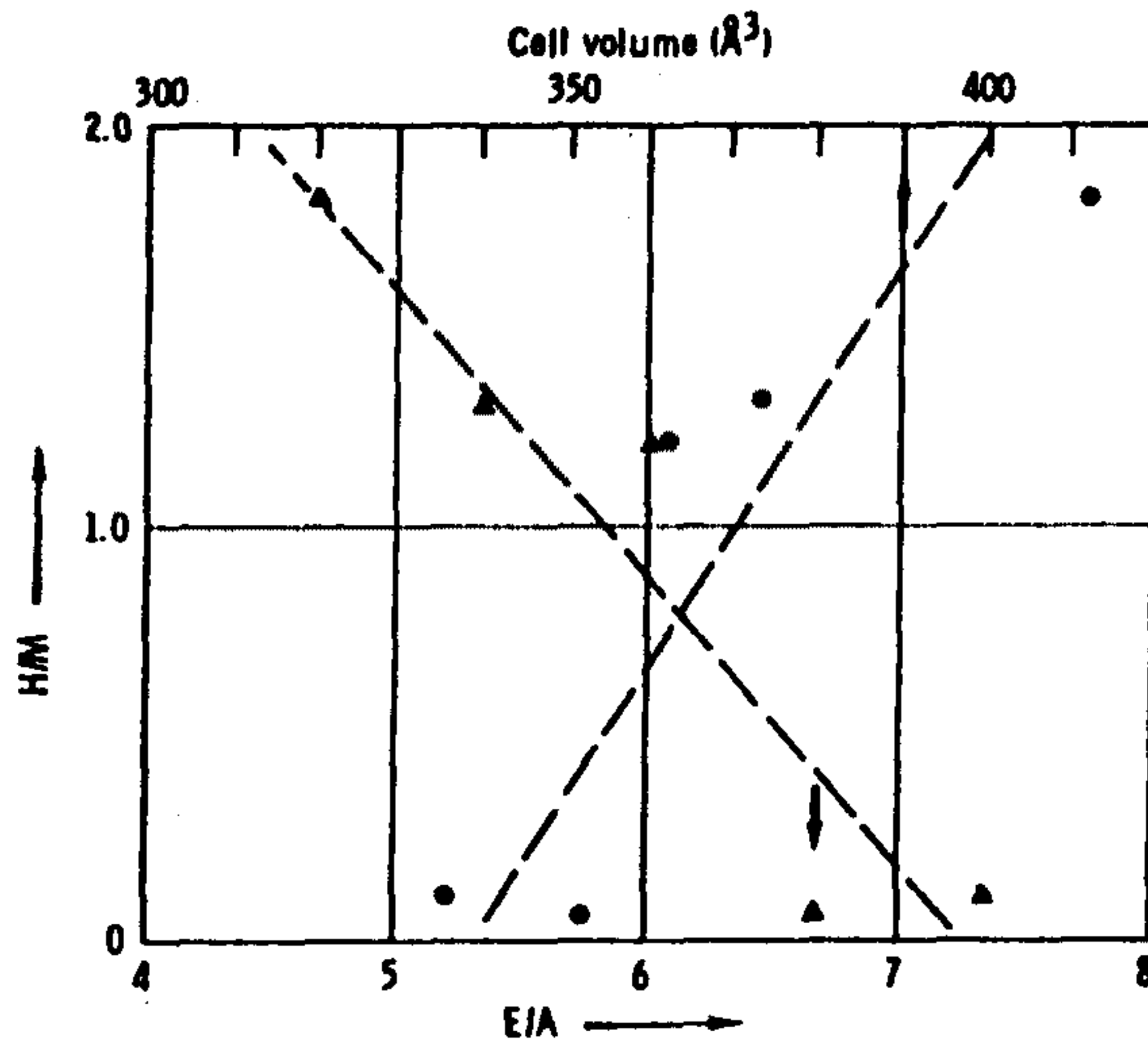
**Table 3.** Tetrahedral interstices in AB<sub>2</sub> Friedel-Laves phases with C14 and C15 structure

Site	Coordinates	Neighbours	Tetrahedron faces shared	No. per AB <sub>2</sub>		
Hexagonal (C14)	4c	0, 0, z z = $\frac{1}{6}$	1 B 3 B	3(12 k <sub>1</sub> ) 1(4 e)	1	
	4f	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$ z = $\frac{2}{3}$	A 3 B	3(12 k <sub>2</sub> ) 1(4 f)	1	
	12 k <sub>1</sub>	x, 2x, z x = $\frac{1}{4}$ z = $\frac{2}{3}$	A 1 B 2 B	1(4 e) 1(6 h <sub>1</sub> ) 2(24 l)	3	
	6 h <sub>1</sub>	x, 2x, $\frac{1}{4}$ x = $\frac{1}{4}$	2 A 2 B	2(12 k <sub>1</sub> ) 2(6 h <sub>1</sub> )	1.5	
	6 h <sub>2</sub>	x = $\frac{1}{4}$	2 A 2 B	2(12 k <sub>2</sub> ) 2(6 h <sub>1</sub> )	1.5	
	12 k <sub>2</sub>	x = $\frac{1}{4}$ z = $\frac{1}{8}$	2 A 2 B	1(4 f), 1(6 h <sub>2</sub> ) 2(24 l)	3	
	24 l	x, y, z $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{9}{16}$	1 A 1 A 1 B 1 B	1(12 k <sub>2</sub> ) 1(12 k <sub>1</sub> ) 1(24 l) 1(24 l)	6	
	Cubic (C15)	8 b	$\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$	4 B	4(32 e)	1
		32 e	x, x, x x = $\frac{9}{32}$	1 A 3 B	1(8 b) 3(96 g)	4
		96 g	x, x, z x = $\frac{1}{16}$ z = $\frac{1}{8}$	2 A 2 B	1(32 e) 1(96 g) 2(96 g)	12





( a )



( b )

그림 19. (a) Plot of binary alloy stability for transition elements in 4th period (b) Plot of H capacity (H/M) vs. AB2 cell vol. and electron concentration.

### 3. chemical effect

그림 19 에 각 원소에 따른 수소와의 친화력 정도를 알 수 있는 hydride formation enthalpy 의 변화를 보여주고 있다. VA족(V)에서 VIIIA 족 (Co,Ni) 으로 구성원소의 변화에 따라 Laves phase의 hydride stability 는 감소하여 unstable hydride를 형성한다.

이상과 같이  $AB_2$  Laves phase에서 A(rare earth) 혹은 B(transition metal)를 다른원소로 치환함에 따라 hydride stability 및 capacity의 변화는 위의 3가지 요소가 모두 독립적으로 영향을 주는 것이 아니라 상관관계가 있는 것을 알 수 있다.

# 제 3 장 실험

## 제 1 절 시편준비

실험에 사용된 Zr-based Laves phase 합금의 제조에는, 99.7%Zr, 99.99%Ti, 전해 Cr 및 전해 Fe을 사용하여 원하고자 하는 시편조성으로 각각의 원소의 양을 weighing 하여 총 질량이 4-5g 정도로 하여 Ar 분위기하에서 arc melting하여 시편을 제조하였다. 시편의 균질화를 증가시키기 위하여 3-4번 시편을 뒤집으면서 용해를 하여 button type 형태로 시편을 제조하였다. Melting후에 X-ray diffraction 실험을 한 결과(그림 20) 단일상임을 확인하였다. 이 시편들을 공기중에서 분쇄하고 sieving 하여 -100 + 200 mesh 크기의 분말만을 선택하여 0.5-1g을 reactor에 장입하여 실험을 행하였다.

## 제 2 절 실험장치

그림 21에 본 실험에 사용된 고압용 Sievert's 형 장치를 나타내었다. Reactor 를 제외한 다른 system은 고압의 수소압력을 견딜 수 있도록 stainless steel 로 제작하였으며 reactor 는 열전도도가 좋은 Cu tube 로 제작하였다. 수소방출시에 시편의 역류를 방지하기 위하여 reactor 입구에 700-800C 수소분위기 하에서 구리분말을 소결한 filter 를 설치하고 filter 양쪽에 glass wool 을 장입하였다.

실험에 사용된 시편의 수소흡수량과 방출량의 변화를 가해진 수소압력의

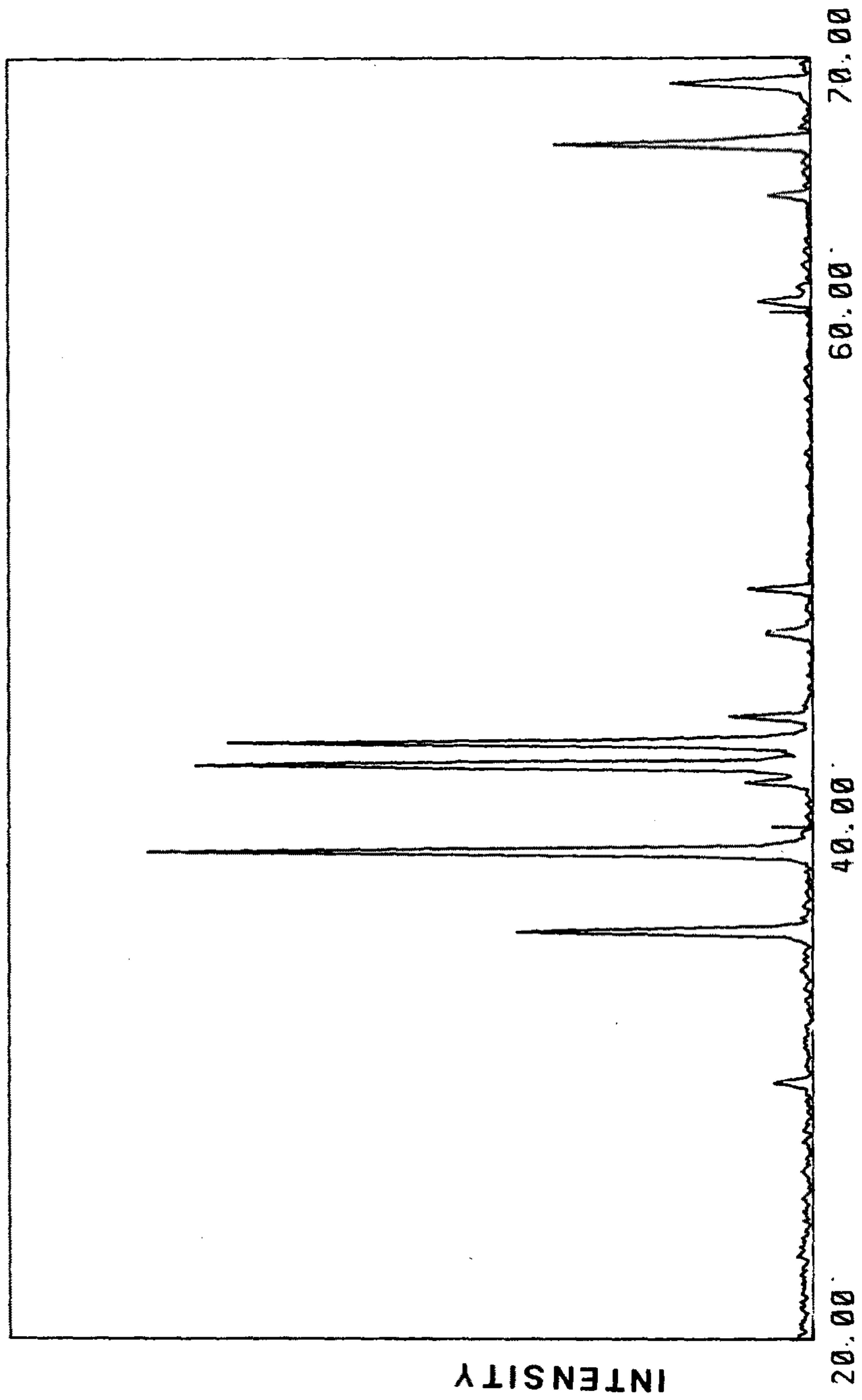


그림 20. X-ray pattern of  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$

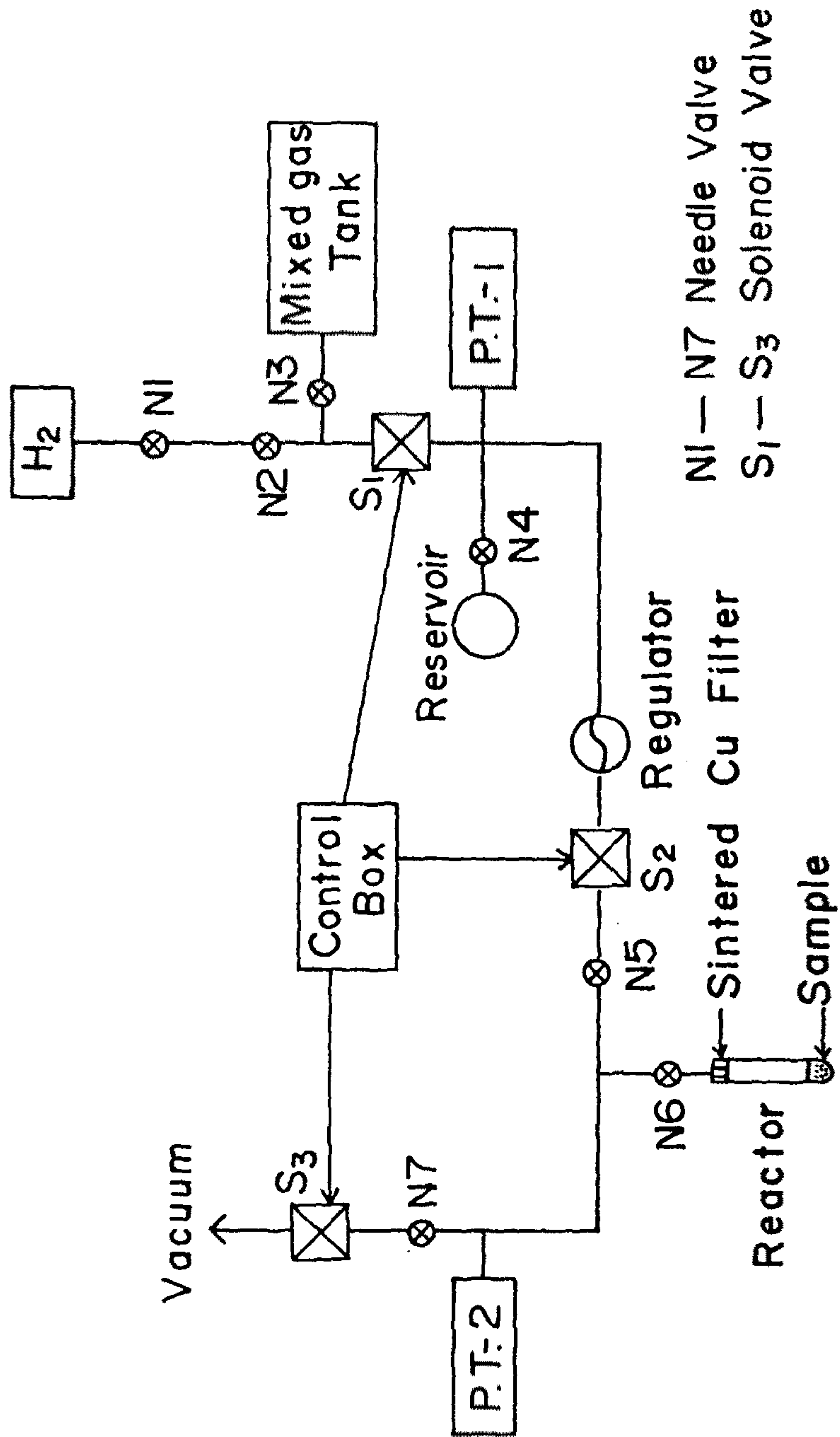


그림 21. Schematic diagram of experimental apparatus



변화를 strain gauge type 의 pressure transducer 와 multimeter 를 사용하여 측정하였다. 실험에 사용된 수소는 99.9999%의 고순도수소를 사용하였으며 수소제거는 최대진공도가  $10^{-2} - 10^{-3}$  torr 인 mechanical vacuum pump 를 사용하였다. 시편이 장입된 reactor 의 온도조절은 reactor 내에 K type thermocouple 을 설치하고 reactor 를 water bath 안에 잠기게 한후 temperature controller 로 원하고자 하는 온도를 전체 0.5C 오차범위 내에서 일정하게 유지시켰다.

### 제 3 절 실험 방법

#### 1. Activation 처리

일반적으로 수소저장합금들은 수소보다 산소와 친화력이 더 크기 때문에[32] 대기중에서 분쇄하여 준비한 시편의 표면은 oxide film 으로 덮여지게 된다[5]. 이러한 oxide film 은 수소와 시편표면과의 반응을 억제시키는 보호막구실을 하게된다. 따라서 수소와의 반응을 일으키게 하기 위해서는 시편이 쪼개져서 oxide film 이 없는 clean surface 를 생성시키는 조작이 필요하며 이를 activation 처리라 한다. 이때 system 에 따라 oxide film 형태가 다르기 때문에 activation 처리방법도 다르게 되며 본 실험에서는 다음과 같이 행하였다.

본 실험에 사용된 Zr-based Laves phase 합금의 activation 은 별도의 열처리 없이 상온에서 30-40 기압의 수소를 가하기만 해도 쉽게 activation 이 일어나는 특징이 있는 것으로 알려졌다[30]. 따라서 약 0.5-1g 의 시편을 reactor 에 넣고 system 의 leak 여부를 확인한 다음 system의 내부를 진공상태로 만든후 30-40 기압의 수소를 가하여 시편에 수소가 흡수되도록

하였다. 그러나 activation 초기에 cycle 함에 따라 partical size 가 계속 감소될 있기 때문에[31] 15회이상 cycle 을 하여 particle 이 더이상 분쇄되지 않는 입자크기가 되도록 한 다음 수소화반응 특성을 측정하였다.

## 2. P-C-T curve 의 측정

Sievert's type 장치에서 알고있는 부피에 수소를 장입한 후 압력의 감소로부터 합금내로 유입되는 수소량을 계산하여 P-C-T (Pressure-Composition-Temperature) curve 를 작성하였다. 수소의 흡수반응시의 P-C-T curve 작성방법을 살펴보면 다음과 같다(그림 21참조).

- (1) N5를 잠그고 N6, N7, S3 valve 를 열어 reactor 및 system line 내부를 진공 ( $10^{-2} - 10^{-3}$  torr) 으로 뽑는다.
- (2) N6, N7을 잠그고 N5, S2를 열어 reactor 를 제외한 line 에 일정압력이 되도록 수소를 채운다음 N5를 닫는다. 이때 line 에 있는 수소분자의 몰수  $n_1$ 은 Van der Waals 식을 이용하여 구한다. 그리고 진공상태에서의 수소분자의 mole 수는 zero로 한다.
- (3) N6을 열어 수소가 흡수될 수 있도록 한 뒤 평형상태에 도달될때까지 충분한 시간을 준다. 평형상태에 도달한 후 system 의 압력을 기록하고 Van der Waals 식을 이용하여 reactor 및 line 에 남아있는 수소분자의 몰수  $n_2$  를 계산한다.
- (4)  $n_1$ 과  $n_2$ 의 차이, 즉  $n_1 - n_2 = n_3$  로 부터  $P_{eq}$  의 평형압력하에서 시편에 흡수된 수소원자의 몰수  $n_3$  을 계산하고 이를 시편의 몰수로 나누어  $[H/M]$  값으로 평형농도를 나타내었다.
- (5) 수소의 압력을 약간씩 증가시키면서 (2)에서 (4)까지의 과정을 반복하여 각 평형압력에서 평형농도값을 구하여 plot 한다.

Desorption 시에는 absorption 시와는 반대로 system line 의 압력을 reactor 압력보다 낮추어 가면서 absorption 시와 동일한 방법으로 plot 한다.

### 3. Thermal cycling Test

본 실험에 사용된 수소저장합금들이 heat pump 와 같은 여러 응용분야에 사용될 수 있는가를 알아보기 위하여 thermal cycling 을 행하였다. 일정한 압력에서 thermal cycling 을 위해 reservoir 를 연결하여 system 체적을 크게 하여 수소흡수시와 방출시의 system 압력변화가 약 0.5 atm 이 되도록 하였다. 실험조건은 수소압력 15atm 에서 각각 저온 30C 에서는 수소흡수, 고온 150 - 220C 에서는 반복적인 수소흡수-방출 cycling 을 하여 수천 cycle 후의 P-C-T curve 변화를 수소방출로 조사하였다. 또한 cycling test 하여 degradation 된 시편을 진공열처리하여 그 회복정도도 함께 조사하였다.

### 4. Pressure cycling test

Pressure cycling 시 가해진 압력은 상온에서 plateau pressure (약 7기압) 보다 높게하여 수소가 흡수될 수 있도록 하였고 방출시에는 vacuum ( $10^{-2} - 10^{-3}$  torr) 상태를 유지시켰다. Cycle time 은 수소화반응시 99% 이상 진행되었을때의 시간으로 정했으며 Table 4에 cycle 조건을 표시하였다. 사용된 수소의 순도는 99.9999%의 고순도를 사용하였으며 여기에 포함된 불순물가스의 농도는 Table 5에 표시하였다. 일정한 cycle 이 경과한 후에 (3300cycle) cycle 을 멈추고 NS 를 닫고 system 을 진공으로 만든후 P-C-T curve 를 측정하였다.

**Table 4. Pressure Cycling Condition**

압 력	흡 수 : 7 atm 방 출 : Vacuum ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$ torr)
온 도	상 온
cycle time	흡 수 : 10 분 방 출 : 10 분 20분/cycle

**Table 5. Impurity Concentration of H<sub>2</sub>**

Gas	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	THC
Conc.	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<1	<0.1



## 5. DSC 실험

Pressure cycle 했을때 stable hydride 형성여부를 알아보기 위해서 DSC 실험을 하였다. DSC(Differential Scanning Calorimetry)는 시료를 일정한 승온속도로 가열하면서 시편내에서 일어나는 반응에 따른 반응열을 측정하는 방법으로써 본 실험에서 cycle 로 인해 stable hydride 가 형성되었다면 수소방출에 의한 반응열로 인해 endothermic peak 이 나타날 것이다. 시편은 3300cycle 한 시편을 사용했으며 heating rate 는 20K/min, 최대온도는 500C 로 하였다.

## 6. X-선 회절실험

수소흡수-방출에 따른 상변화를 조사하기 위하여 X-ray diffractometer (Rikaku, Rotaflex Ra-200, maximum output : 12W)를 사용하였다. Scan rate 를 4°/min 으로 하였고 monochromated Cu K $\alpha$ 를 사용하였다.



## 제 4 장 실험결과 및 고찰

### 제 1 절 Thermal Cycling 에 따른 수소화반응특성의 변화

#### 1. Zr-based Laves phase 합금

수소저장용으로 개발된  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.85}Fe_{1.15}$  수소저장합금의 온도에 따른 P-C-T곡선을 그림 22에 나타내었다. 이 합금의 수소저장용량은 약 2.4H/M 이고 plateau pressure 는 30C 에서 0.63기압이었다. 이러한 수소저장특성을 갖는 합금을 수소주입압력 7기압에서 온도를 200C 까지 증가시켜 수소의 방출을 유도하고 10분후에 상온으로 온도를 낮추어 수소가 흡수되게 하는 thermal cycling 을 실행하였다.  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.85}Fe_{1.15}$  합금을 앞서의 방법대로 수소흡수-방출 하는 과정을 3000번 수행한 후의 P-C-T 곡선을 그림 23에 나타내었다. Cycling 후에 수소저장용량의 감소는 일어나지 않고 있으며 sloping 이 나타나지 않는등 P-C-T 곡선의 변화가 전혀 없는 매우 우수한 특성을 보였다. 그런데 300 cycle 만에 71.8% 수소저장용량 감소가 나타나는  $CaNi_5$  나 10000 cycle 후에 약 30%의 수소저장용량감소를 나타내는  $TiMn_{1.5}$  등 기존의 합금들의 cycling 에 따른 degradation 되는 정도에 비해 Zr based Laves phase 는 매우 적은 degradation 을 나타낸다. 따라서 본 합금은 thermal cycling에 대하여 내구성이 매우 우수한 재료임을 알 수 있으며 특히 heat pump 등과 같은 실제 응용분야에 실용화 가능성이 매우 높은 재료임을 시사하고 있다.

그림 24는 Zr-base Laves phase 합금중  $ZrMn_2$  계의 합금으로 온도에 따른 P-C-T 곡선의 변화를 보여주고 있다. 이  $Zr_{0.8}Ti_{0.2}MnFe$  합금은 15기압의 수소압에서 동일한 온도변화를 주어 thermal cycling 을 수행하였다. 그림

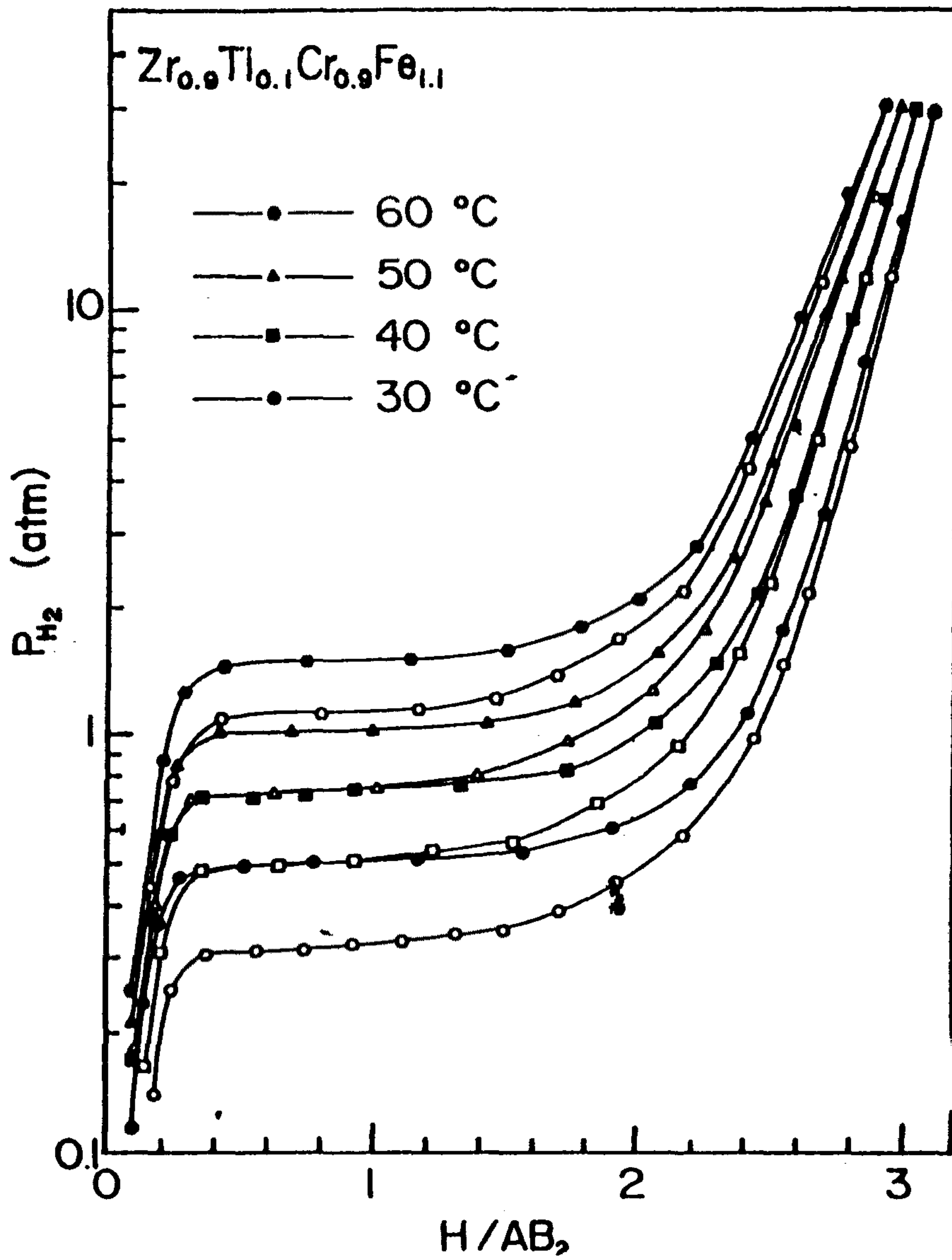


그림 22. P-C-T curves for  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.9}Fe_{1.15}$  system at several temperatures.

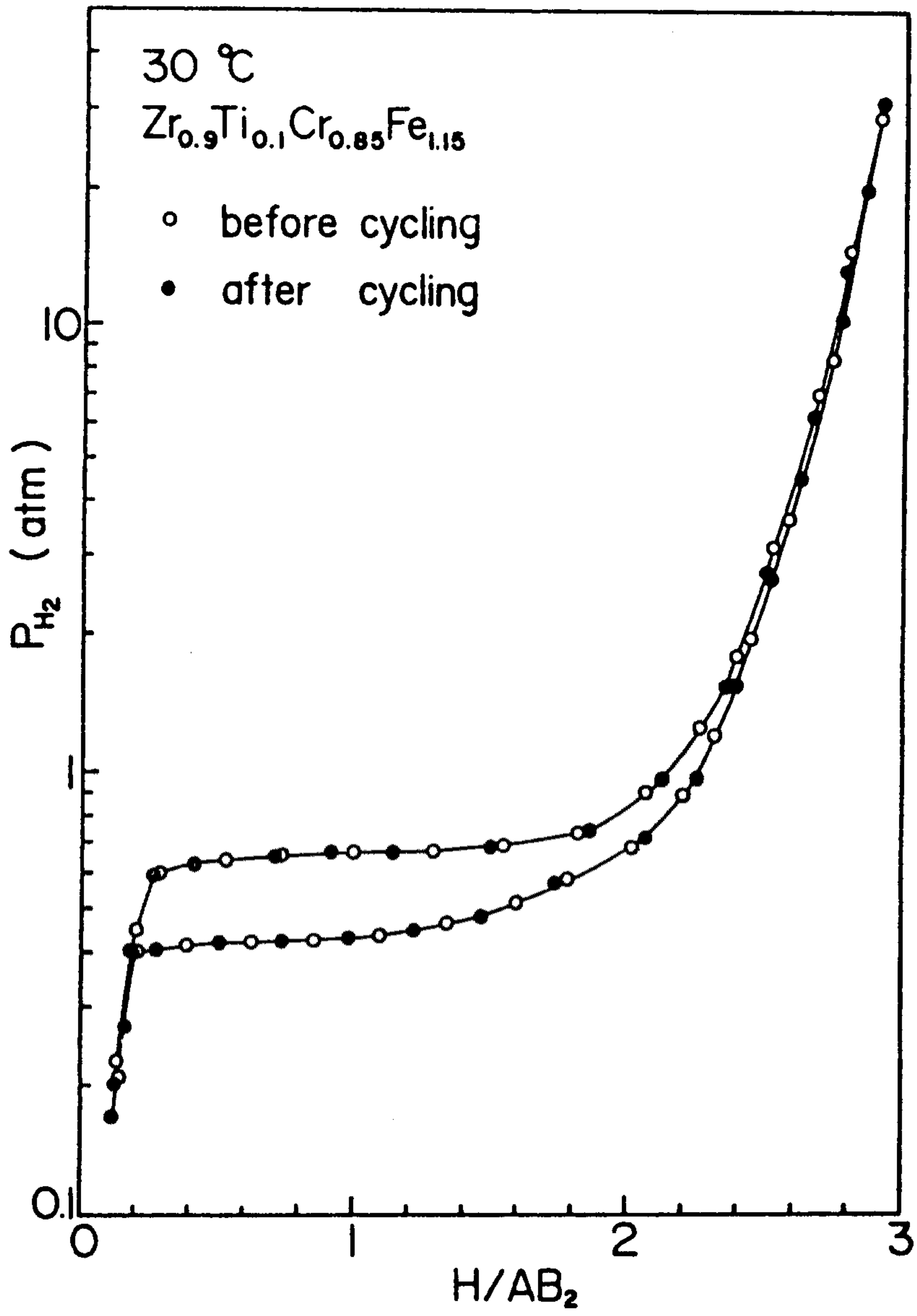


그림 23. The change of P-C-T curve of  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.85}Fe_{1.15}$  during thermal cycling.

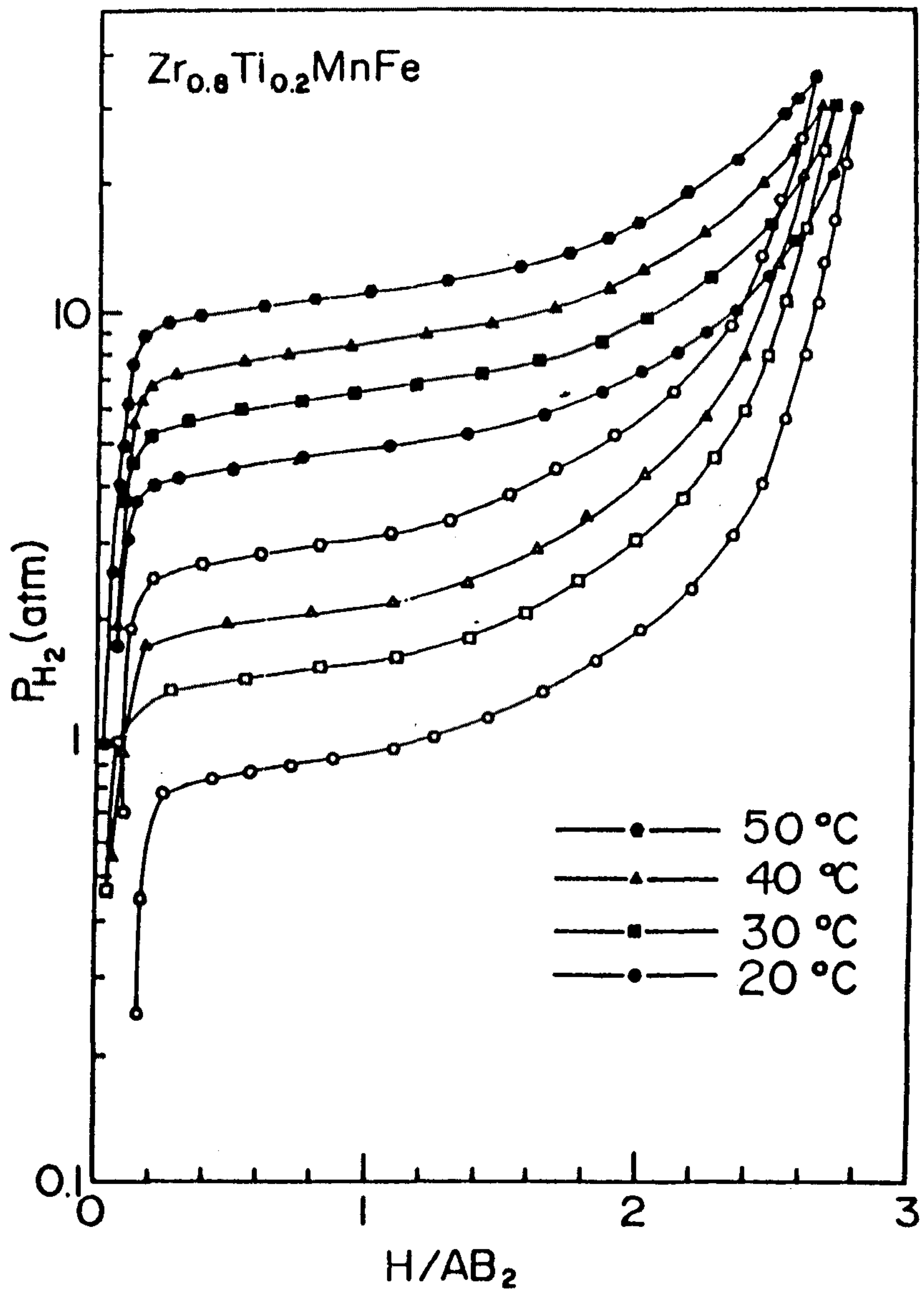


그림 24. P-C-T curves for  $Zr_{0.8}Ti_{0.2}MnFe - H_2$  system at several temperatures.

25는  $Zr_{0.8}Ti_{0.2}MnFe$  합금에 대해 5000회의 수소흡수-방출 cycling 후의 P-C-T 곡선의 변화를 나타낸다. 5000회 수소의 흡수-방출 cycling후에도 수소저장용량이  $H/M = 2.14$ 로 초기에 2.46에 비하여 약 13%로 감소하였을 뿐 전체적인 P-C-T curve의 변화가 거의 없는 것을 알 수 있다. 또한 5000cycles 후의 degradation된  $Zr_{0.8}Ti_{0.2}MnFe$ 에 대한 recovery 정도를 알아보기 위하여 400C에서 2시간동안 진공열처리 한 후 P-C-T 곡선을 그림 25에 나타내었다. 열처리 후엔 수소저장용량이 cycling 후의 capacity 감소분의 75%가 회복하여 cycling 전과 비슷한 수소저장용량을 가짐을 보여주고 있다. 따라서  $Zr_{0.8}Ti_{0.2}MnFe$  합금보다는  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.85}Ti_{1.15}$ 합금이 수소 흡수-방출 사이클에 대한 저항성이 훨씬 큰 합금임을 알 수 있다.

그러나  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.85}Ti_{1.15}$ 합금등 Zr based Laves phase 합금들은 thermal cycling 함에 따라 시편들이 degradation 되는 양이 거의 없거나 매우 적어 그 cycling 조건에 따른 degradation 정도를 연구하는데는 부적합하다. 그 이유는 본 시편인 경우 thermal cycling 으로 인한 degradation 저항성이 좋아 degradation 거동을 연구할 정도로 충분히 degradation 시키기 위해선 수많은 cycling을 수행해야 하기 때문이다. 따라서 thermal cycling 시 degradation rate를 결정하는 cycling 조건을 조사하기 위해서 비교적 degradation이 잘 일어나며 Zr based Laves phase 합금과 함께 매우 우수한 수소저장특성을 지닌 수소저장합금으로 알려진  $LaNi_5$ 를 이용하여 연구하고자 한다.

## 2. 사이클 조건의 변화에 따른 degradation 거동의 변화

$LaNi_5$  합금도 Zr계 합금들과 같은 방법으로 제조하고 activation 처리를



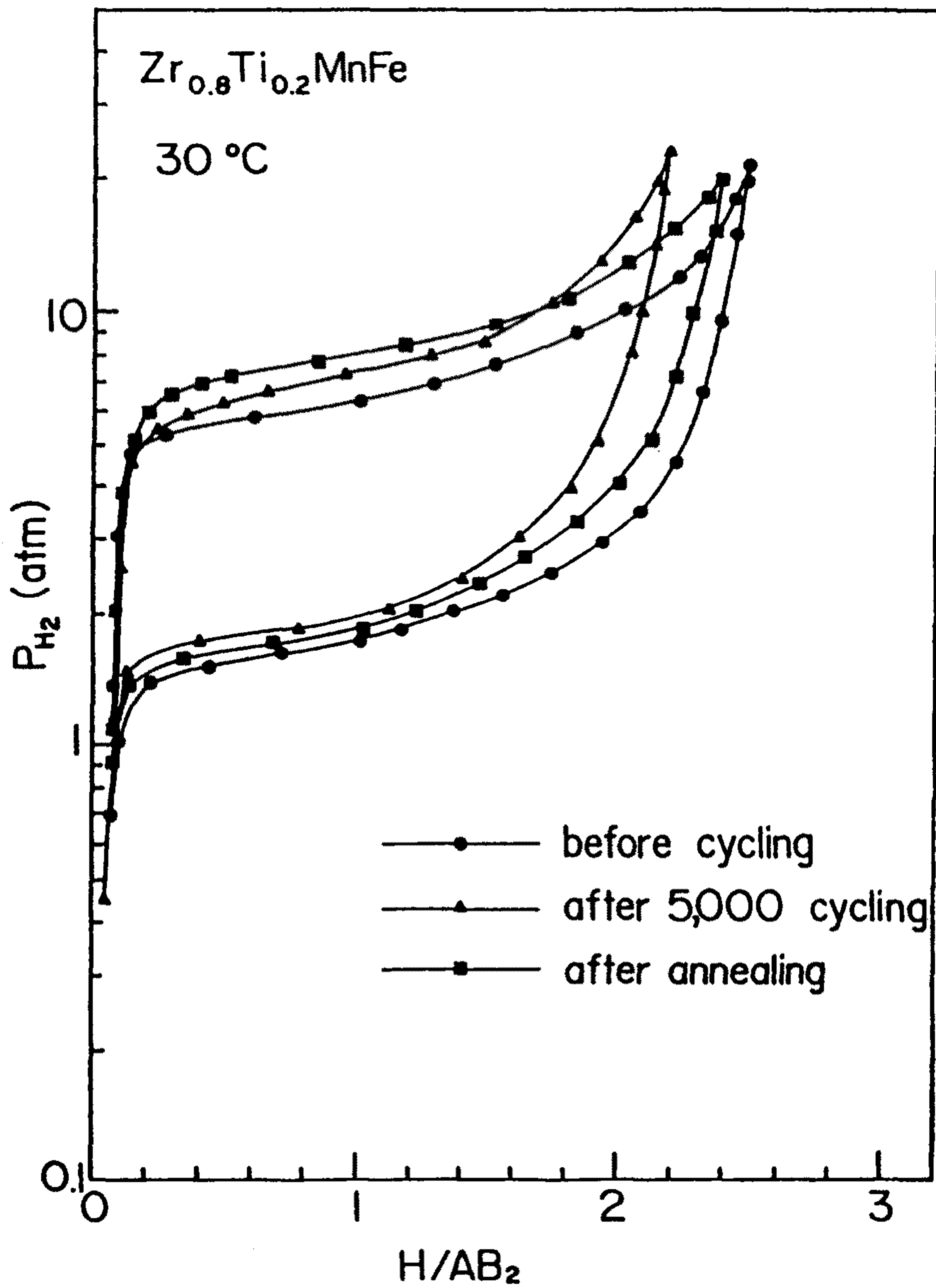


그림 25. The changes of P-C-T curve of  $Zr_{0.8}Ti_{0.2}MnFe$  with cycling and annealing.

한 후 cycling 실험을 행하였다. 수소압력 40기압으로 높이고 고온부온도를 200C 로 하여 thermal cycling 을 행하였을때 P-C-Isotherm 곡선의 변화를 그림 26에 나타내었다. cycle 수가 증가함에 따라 수소저장용량이 점진적으로 감소하였으며 3150cycle 후에는 수소저장용량이 87% 감소하였으며 plateau region 이 완전히 사라져 거의 비정질과 같은 P-C-Isotherm 곡선을 나타내었다. Zr based Laves phase 합금들과는 달리 LaNi<sub>5</sub> 합금은 매우 쉽게 degradation 현상이 나타남을 알 수 있다.

그림 27은 수소압력을 30기압으로 일정하게 유지시킨후 온도를 30C에서 180C 로 변화시킴에 의하여 수소를 흡수-방출 시켰을때 사이클수에 따른 P-C-Isotherm 곡선의 변화를 나타낸다. 사이클수가 증가함에 따라 수소저장용량이 계속하여 감소하며 수소방출시에는 plateau split 현상도 나타났다. 1000cycle 후에는 23%, 2000 cycle 후에 50% 의 수소저장용량 감소가 나타났다.

고온부온도를 200C 로 높이고 수소압력을 15기압으로 유지했을때 사이클한 실험결과를 그림 28에 나타내었다. 그림 27과 마찬가지로 사이클수가 증가함에 따라 수소저장용량이 32% 감소하였다. 고온부 온도를 200C 로 높였음에도 불구하고 수소저장용량 감소가 더욱 적게 나타났다. 이 결과는 degradation rate 는 고온부 온도에 비례한다는 Cohen등의 [10] 주장과 다르다. 그런데 사이클 조건중 고온부온도와 가해주는 수소압력만을 변화시켰으므로 degradation rate 는 고온부온도 뿐만 아니라 가해주는 수소압력과도 관계될 수 있다고 볼 수 있다.

Thermal cycling 시 가해주는 수소압력의 영향을 살펴보기 위해 고온부 온도동 다른 사이클 조건을 일정하게 한 후 850회 cycle 후의 P-C-Isotherm 곡선을 그림 29에 나타내었다. 가해주는 수소압력이 증가할수록 degradation

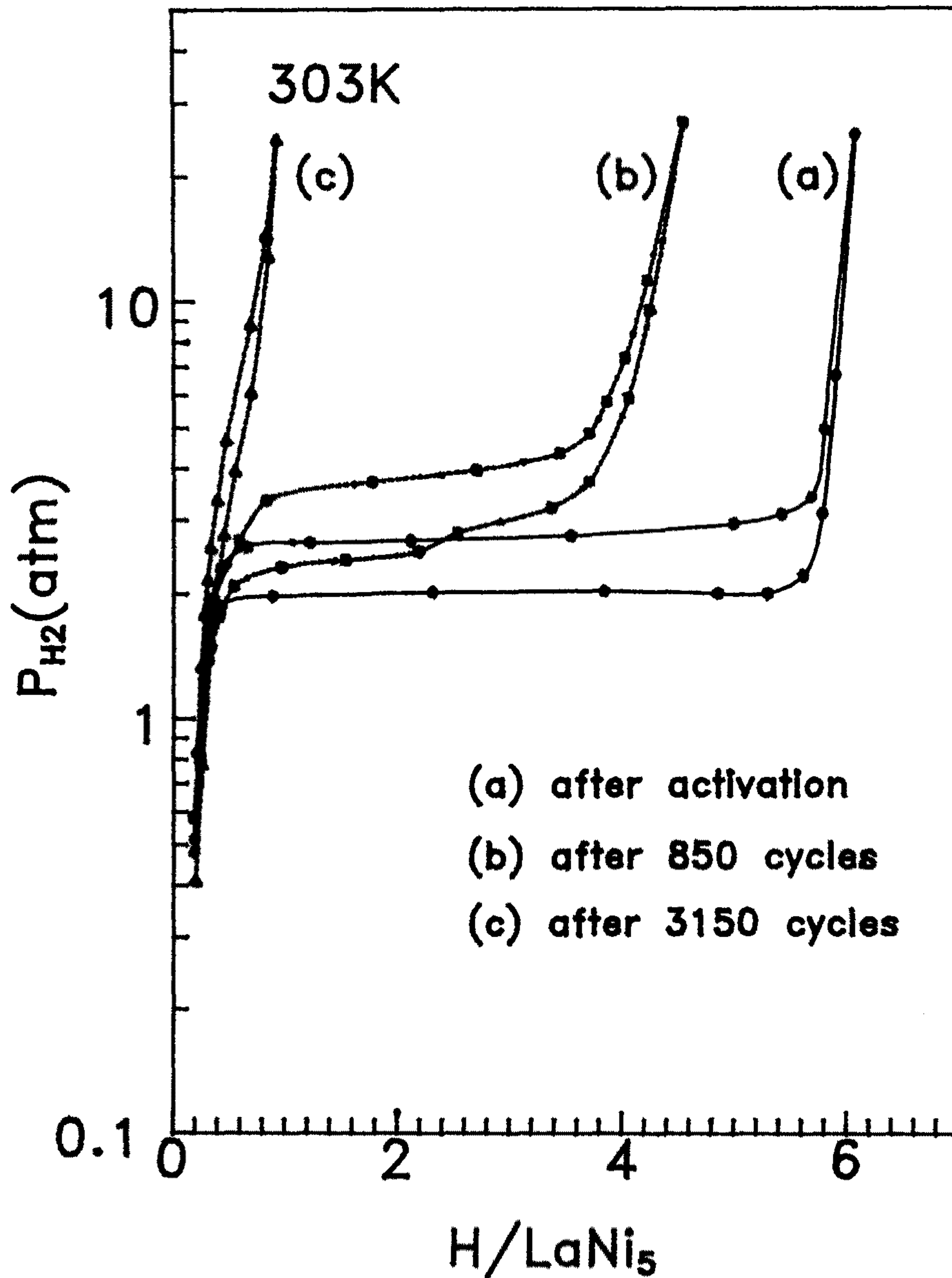


그림 26. The P-C-Isotherm curves of the activated, degraded and annealed  $LaNi_5$  sample (a) after activation (b) after 850 thermal cycles (c) after 3150 thermal cycles (d) after the annealing of 3150 cycled samples.

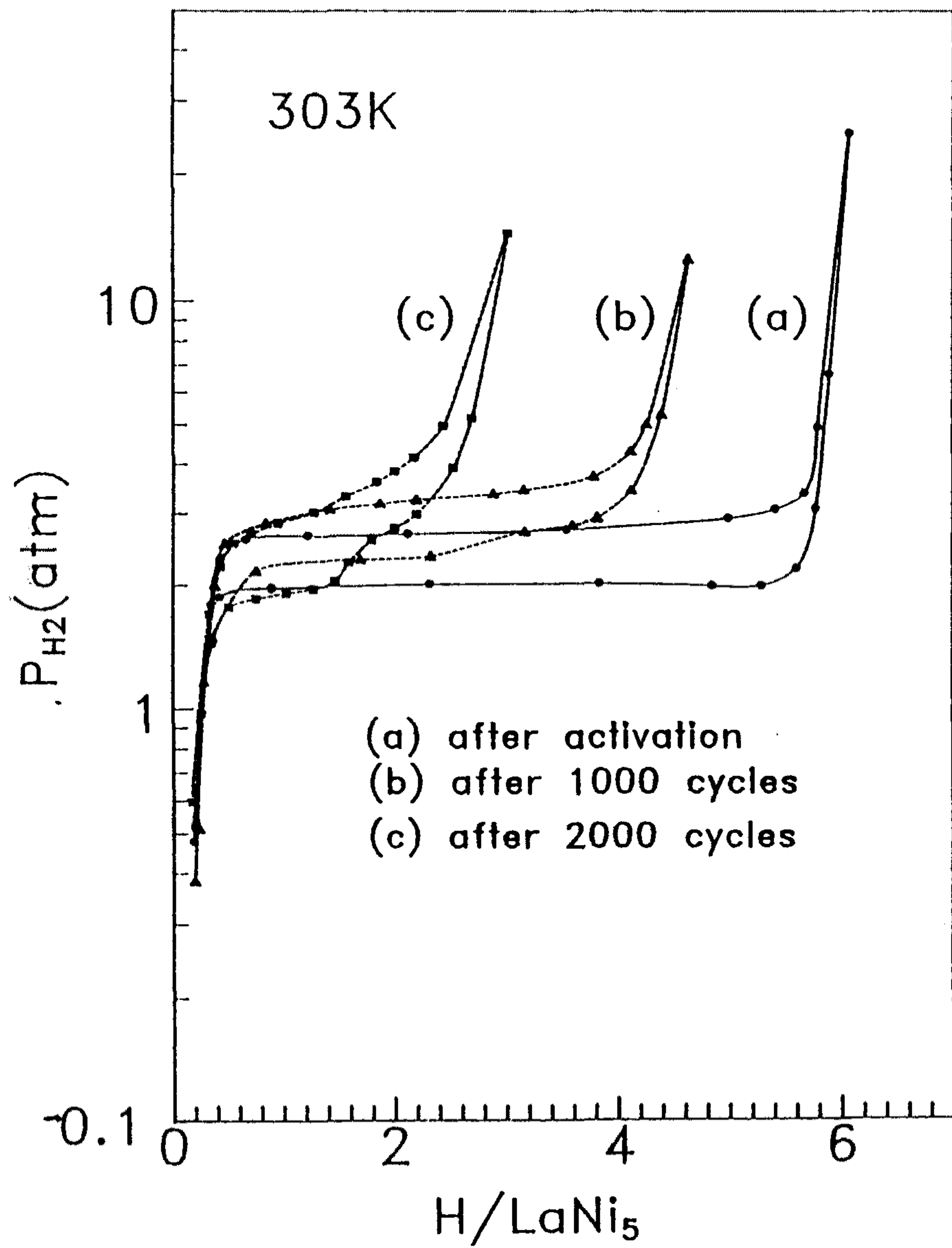


그림 27. The changes of P-C-Isotherm with number of thermal cycles at 30atm from 30°C to 180°C

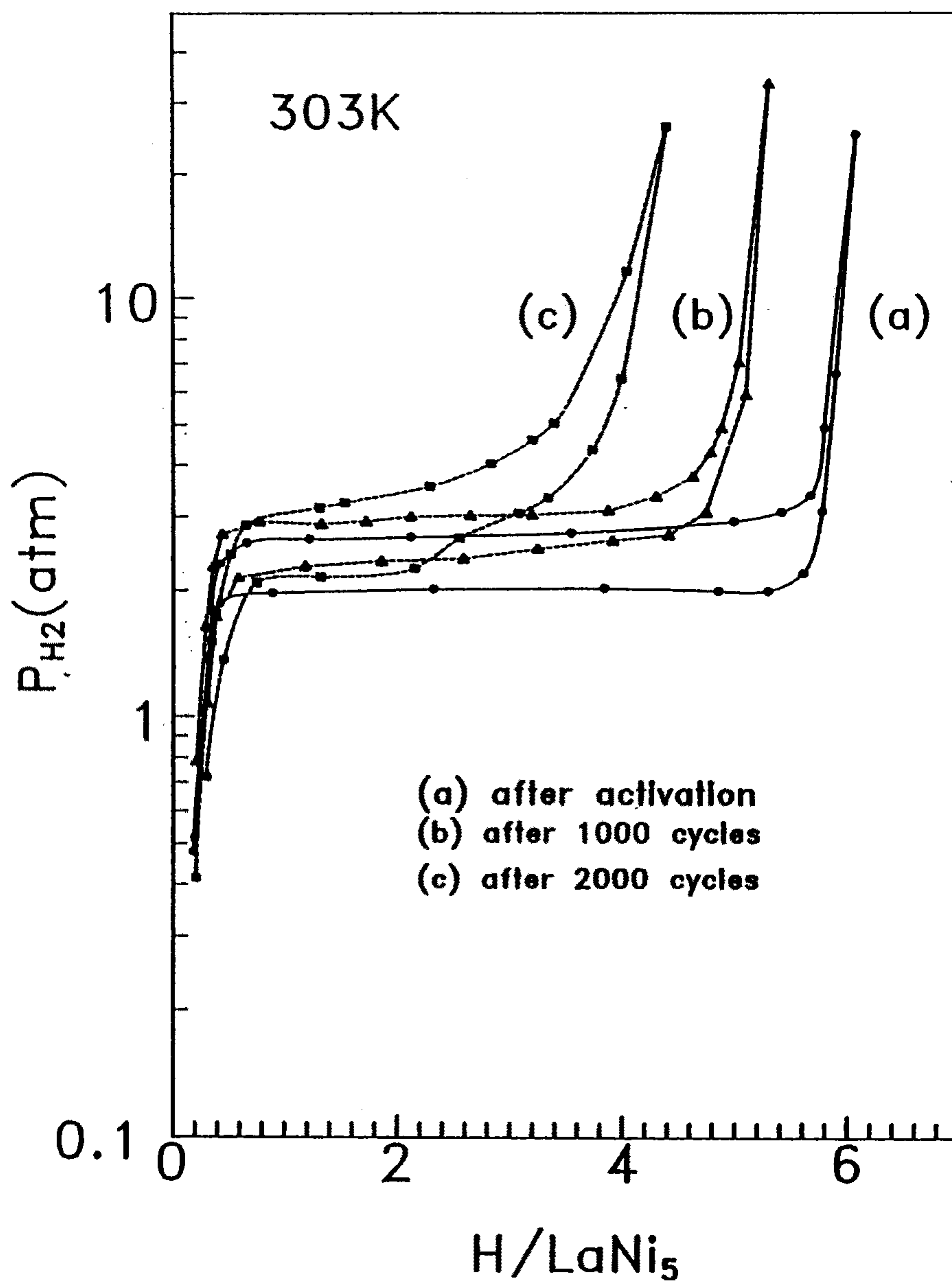


그림 28. The changes of P-C-isotherm curves with the number of thermal cycles at 15atm between 30°C and 200°C



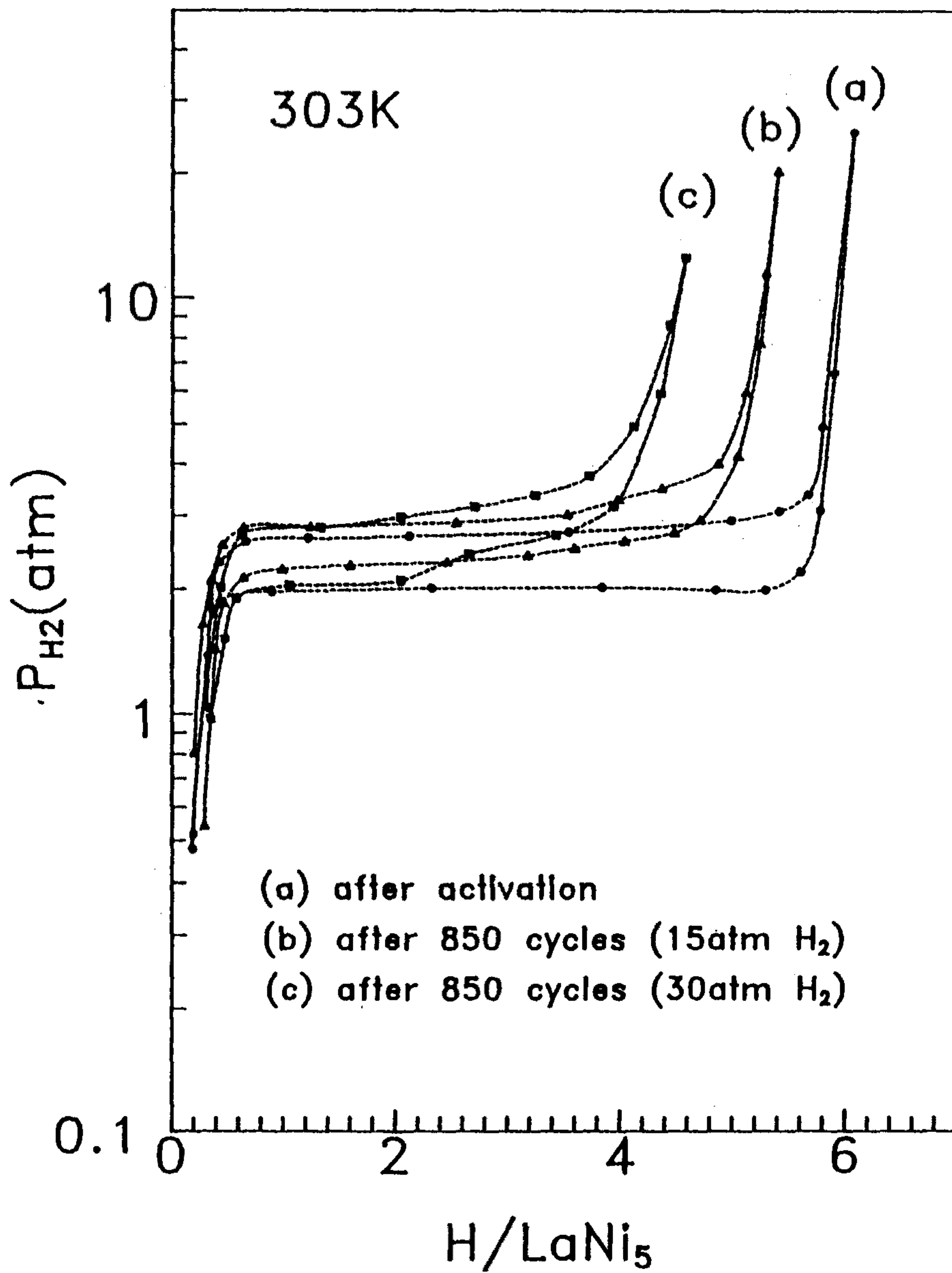


그림 29. The effect of applied hydrogen pressure on the degradation - ion behavior

되는 양이 많아졌다. 그런데 Goodell에 의하면  $\text{LaNi}_5$ 는 hydriding 상태를 유지할때만 수소저장용량의 감소가 심하며  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ 가 분해되는 조건에서는 degradation된 수소저장용량의 회복이 일어날 수도 있다고 보고하고 있다. 따라서 열에너지의 출입면에서만 살펴보면 thermal cycling은 degradation과 회복이 반복하여 일어나는 과정이다. van't Hoff 식[(1)식]에 따르면 가해주는 수소압력이 증가하면  $\text{LaNi}_5$  수소화합물 상태를 유지하는 온도가 증가한다. 따라서 thermal cycling 중 가해주는 압력의 증가는 열에너지에 의한 degradation을 조장시킬것으로 예상된다. 즉 thermal cycle 시에는 가해주는 수소압력 및 고온부온도를 낮추어야만 degradation이 적게 나타난다는 것을 알 수 있다. 그런데 Zr based 합금의 경우에는 15기압, 30 <--> 220C로 사이클하였다. 비록 수소압력이 낮았지만 degradation이 거의 나타나지 않았던 것으로 보아 degradation에 대한 저항성이 매우 큰 합금임을 알았다.

제 1 차년도에 연구에 의하면  $\text{LaNi}_5$  합금은 Zr-based Laves phase 합금과 마찬가지로 수소저장용량이 크고, 수소화반응속도가 빠르며 activation이 쉬운 우수한 수소화반응특성을 가진다는 것을 알 수 있다. 그러나  $\text{LaNi}_5$  합금은 La의 제조가격이 고가인 것은 물론 thermal cycling에 따른 degradation되는 정도가 Zr-based Laves phase 합금보다 크며 cycling조건이 15atm, 30 - 200C로 동일한 경우,  $\text{LaNi}_5$ 는 2000 cycle 후에 32%,  $\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{MnFe}$ 는 5000회 후에 13% 감소하였다. 특히  $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Cr}_{0.85}\text{Fe}_{1.15}$ 합금은 degradation현상이 관찰되지 않았다. 따라서 본 실험실에서 개발한 Zr-based Laves Phase 합금 ( $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Cr}_{1-y}\text{Fe}_{1+y}$ )은 thermal cycling에 대한 저항성이 크기때문에 heat pump 등 실제 응용분야에 활용할 가능성이 높음을 알 수 있었다.

## 제 2 절 Pressure cycling 에 따른 수소화반응특성의 변화

### 1. $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$ 합금의 pressure cycling에 따른 P-C-T curve 의 변화

$Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$  합금을 활성화처리 한 후의 P-C-T 곡선은 그림 30에 나타내었다. 그림 30에서 알 수 있듯이  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$  수소저장합금은 수소의 흡수/방출 plateau pressure 가 1-2기압 내외로 수소저장용으로 가장 적합한 특성을 갖추었다. 따라서 수소저장용으로서의 본 시편을 검토하기 위하여 상온에서 압력을 흡수시에는 7atm, 방출시에는 vacuum 으로 하여 pressure cycling 을 행하였다. 그림 30은 750, 3300회 pressure cycling 한 후의 얻은 P-C-T curve 이고 이로부터 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

Activation 처리후 수소저장용량은 H/M이 3을 나타내었다가 750cycle 후에는 H/M이 2.4로 activation 직후보다 약 20% 만큼의 수소저장용량 감소가 일어났으며 계속 cycle 하여 3300 cycle 후의 수소저장용량을 조사해 본 결과 H/M이 1.68로 activation 직후보다 45%의 수소저장용량감소가 일어나 cycle 을 행함에 따라 수소저장용량감소가 더 일어남을 보여 주었다. 750 cycle 과 3300 cycle 후의 P-C-T curve 변화를 살펴본 결과 plateau 영역의 분리등 뚜렷한 변화는 없었으며 sloping 현상도 거의 나타나지 않고 수소저장용량 감소만 일어났다. pressure cycling 에 의한 수소저장용량감소가 thermal cycling 시보다 매우 크게 나타났다. 이 이유로 생각되는 것은 다음과 같다.

- i) pressure cycling시에는 수소흡수시마다 새로운 수소가 유입되므로 thermal cycling 시와는 달리 수소내에 미량 존재하는 불순기체에 기인한 extrinsic degradation 이 나타날 수 있다. 그런데 본

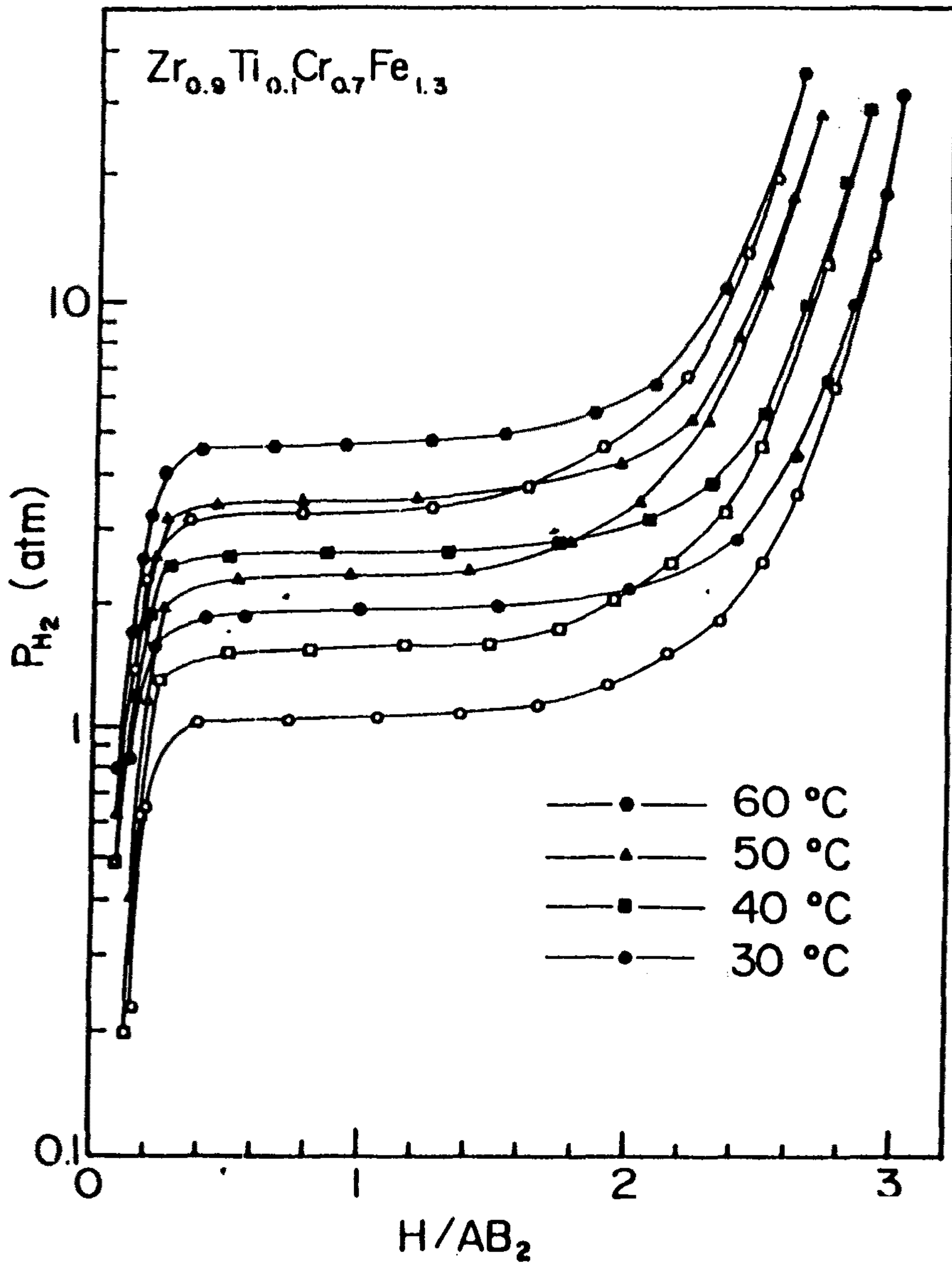


그림 30. P-C-T curves for  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$  -  $H_2$  system at several temperatures.

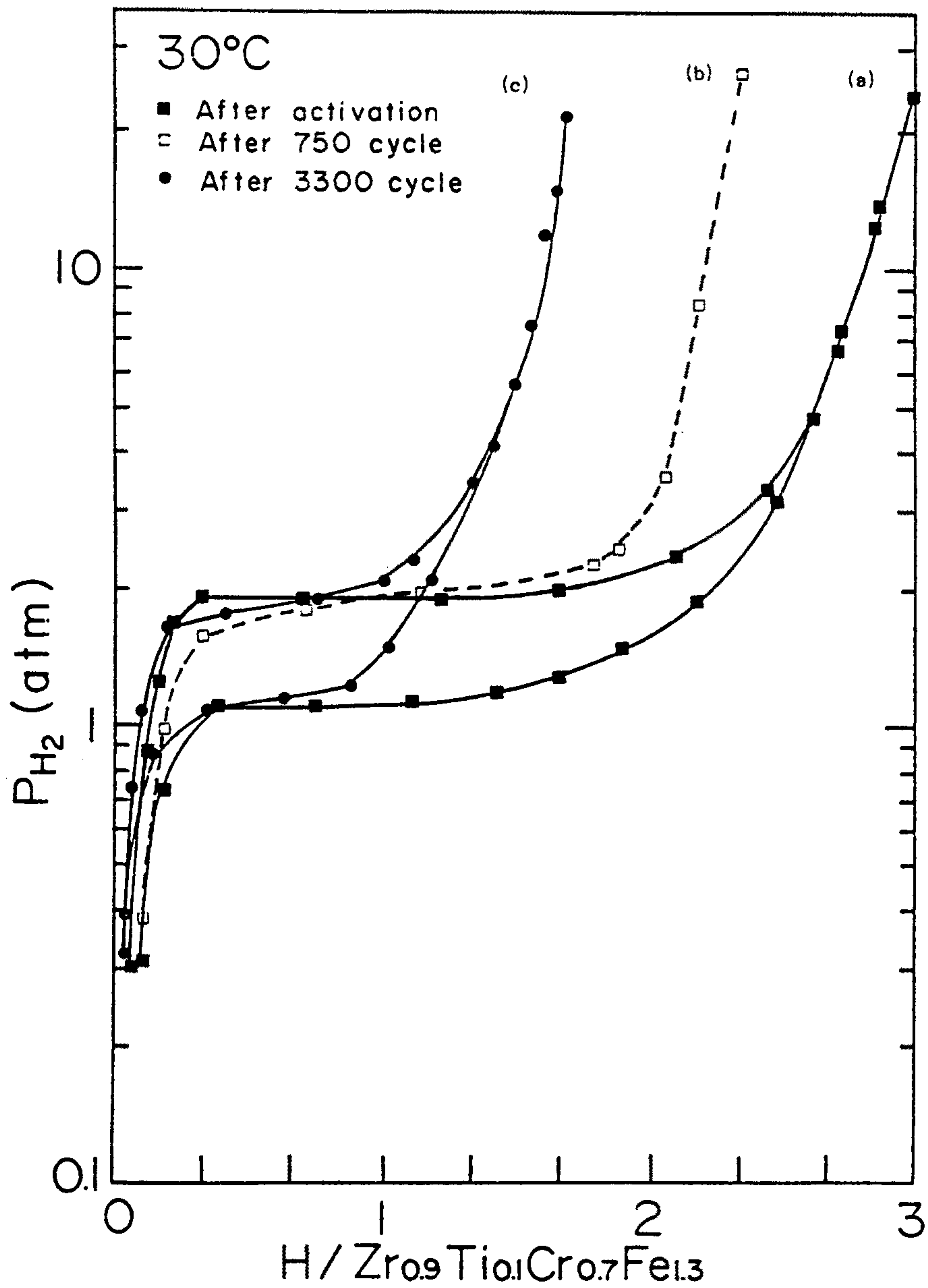


그림 31. Pressure-Composition isotherm curve for  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$  at  $30^{\circ}C$   
 (a) After activation (b) After 750 cycle (c) After 3300 cycle



연구에서는 99.9999%의 고순도 수소를 사용하여 불순기체가 표 5처럼 매우 적으므로 이 영향은 적을것으로 예상된다.

ii) thermal cycling 시에는 degradation 과 recovery가 반복되어 나타나므로 recovery 과정이 우세해지면 degradation 이 적게 나타날 수 있다. 즉 pressure cycling 조건에 기인하여 degradation 이 크게 나타날 수 있다. 따라서 cycling 조건변화에 따른 degradation rate 의 변화에 연구하였다.

앞 절에서와 마찬가지로 사이클 조건에 따른 degradation rate의 변화거동은 LaNi<sub>5</sub> 합금을 이용하여 조사하였다.

## 2. Degradation 에 미치는 cycling 조건의 영향

그림 32는 서로 다른 반응용기에서 같은 사이클조건으로 수소를 2240회 흡수-방출시켰을때 나타나는 P-C-Isotherm곡선의 변화이다. 구리반응관을 사용했을때는 32% 저장용량 감소가 나타났으나 stainless steel 반응관을 사용한 경우에는 수소저장용량 감소가 더욱 심하게 나타났다. 모든 cycle 조건은 같게 하고 반응용기만을 바꿈에 따라 이같이 degradation 된 정도가 다른 이유는 반응용기의 차이에 기인한 수소화반응열의 효과에 기인한다고 생각된다.

Rudman[32]은 수소화반응열에 의한 계내의 온도증가와 반응용기 및 시편의 관계를 조사하였다. 수소화반응열에 의한 온도증가를 줄이기 위해서는 i) 수소흡수속도를 늦추거나 ii) 큰 열전도도를 갖는 반응관을 사용하거나 iii) 열함량 (heat capacity)를 크게 해야 한다고 보고하였다. 이같은 성질을 이용하여 열전도도 및 열용량이 서로 다른 3개의 반응관(표 6 참조) 을 사용하여 같은 조건으로 cycle 을 행하였을 때 수소흡수-방출사이클

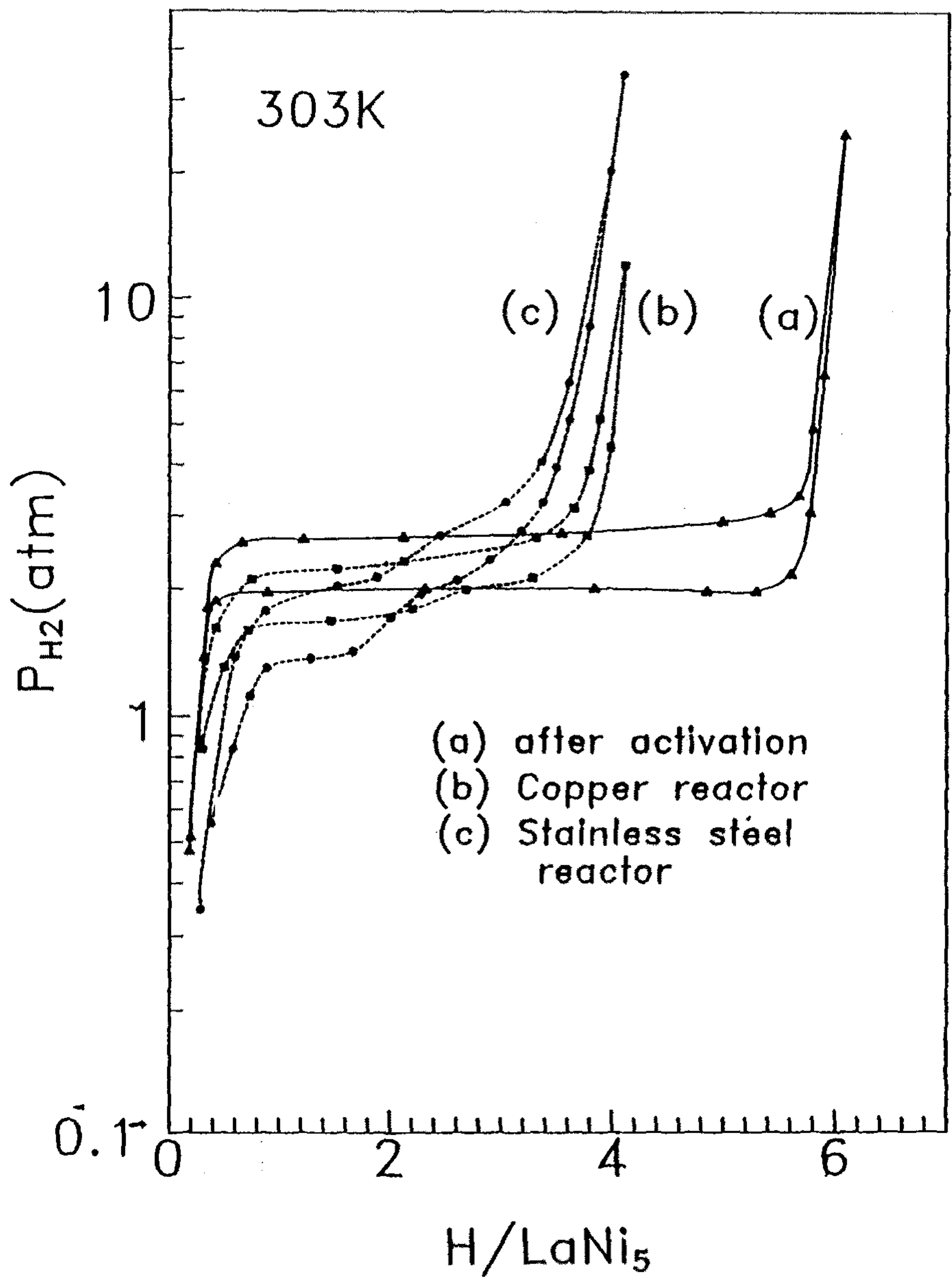


그림 32. The change of P-C-Isotherm curves after 2240 pressure cycles in the different type of reactors (a) after activation (b) copper reactor (c) stainless steel reactor

**Table 6 . Types of reactors, temperature changes of LaNi<sub>5</sub> during pressure cyclings**

Types of reactors	Specimen	Temperature changes during cyclings
Stainless steel reactor (1/4")	1g LaNi <sub>5</sub> powder	± 20°C
Copper reactor (1/4")	1g LaNi <sub>5</sub> powder	± 6°C
Copper reactor with Al foam and powder (1/2")	0.5g LaNi <sub>5</sub> powder + 10.3g Al powder (+100 - 200mesh)	± 1°C

횟수에 따른 수소저장용량의 변화를 그림 33에 표시하였다. 모든 경우에 있어서 사이클횟수가 증가함에 따라 수소저장용량은 감소했으며 열전도도가 낮아 수소화반응열에 기인한 온도증가가 큰 반응용기일수록 degradation 되는 정도가 커졌다. 이는 같은 사이클 조건이라 하여도 반응관을 변화시킴에 따라 수소화반응열에 의한 반응관내부의 온도변화가 다름에 기인한다고 생각되어진다.  $\text{LaNi}_5$  는 수소를 흡수하면서 외부로 열을 방출하며 이때 계내의 (반응용기) 온도가 증가한다.

그러므로 수소화반응열의 효과가 클수록 degradation 은 심하게 나타났다. 수소화반응열의 효과를 최소한 반응관의 경우에도 (그림 34) degradation rate 는 적지만 상당량의 수소저장용량 감소가 나타났다. 즉 열에너지의 효과를 최소화했는데도 불구하고 degradation 현상이 나타났다. 이는 반복되는 수소흡수-방출사이클에 기인한 accumulated lattice strain 에 기인한다고 생각되어진다. 반응열의 영향을 최소화하기 위해서 Al foam 및 Al 분말을 넣어 cycle 동안의 반응관 내의 온도변화를  $1\text{C}$  이내로 줄였다. 이 반응용기 내에서 4400회 cycle 한 후 P-C-Isotherm 곡선을 그림 35에 나타내었다. 수소저장용량이 초기에 비하여 31% 감소한 것을 알 수 있다. 안정한 수소화합물이 형성되었는지를 조사하기 위하여 hydrogen thermal desorption 실험을 하였으며 그 결과는 그림 37에 나타내었다. 4400회 사이클한 시편은 broad 한 peak 이 나타났으며 peak broadening이 심하였다. 따라서  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$  보다 안정한 수소화합물이 생성되었을 것이라고 생각되며 이 같은 수소화합물은 기지원자의 이동을 요구한다. 따라서 lattice strain 도 열에너지와 마찬가지로 기지원자를 이동시킬 수 있을 것으로 생각된다. peak broadening은 낮은 온도에서 주로 strain 등의 lattice distorsion 등에 의하여 기지원자가 이동하였으므로 심하게 disordering된것에 기인한다고

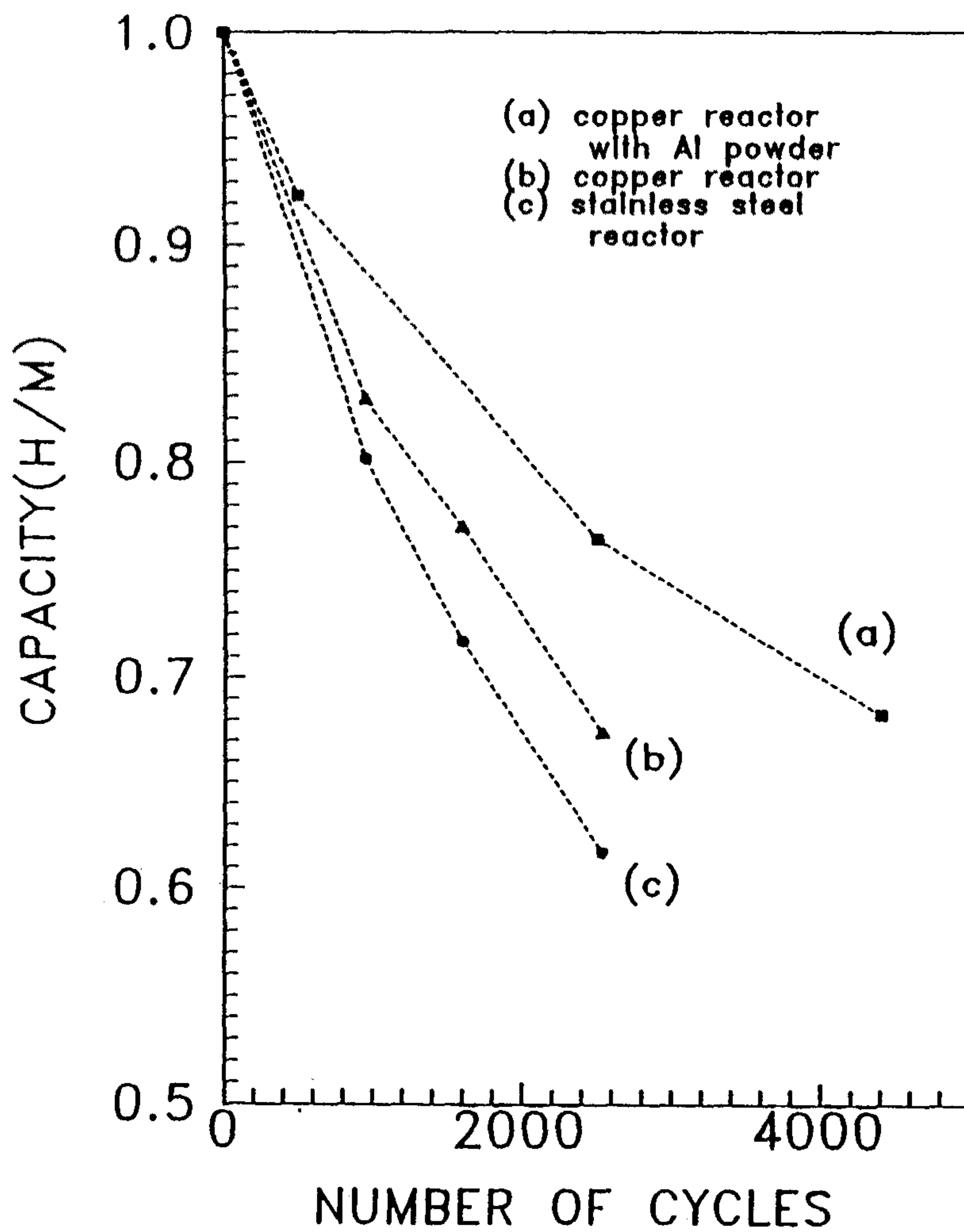


그림 33. The effect of hydrogenation heat on the intrinsic degradation rate  
 (a) copper reactor with Al foam and Al powder (b) copper reactor  
 (c) stainless steel reactor



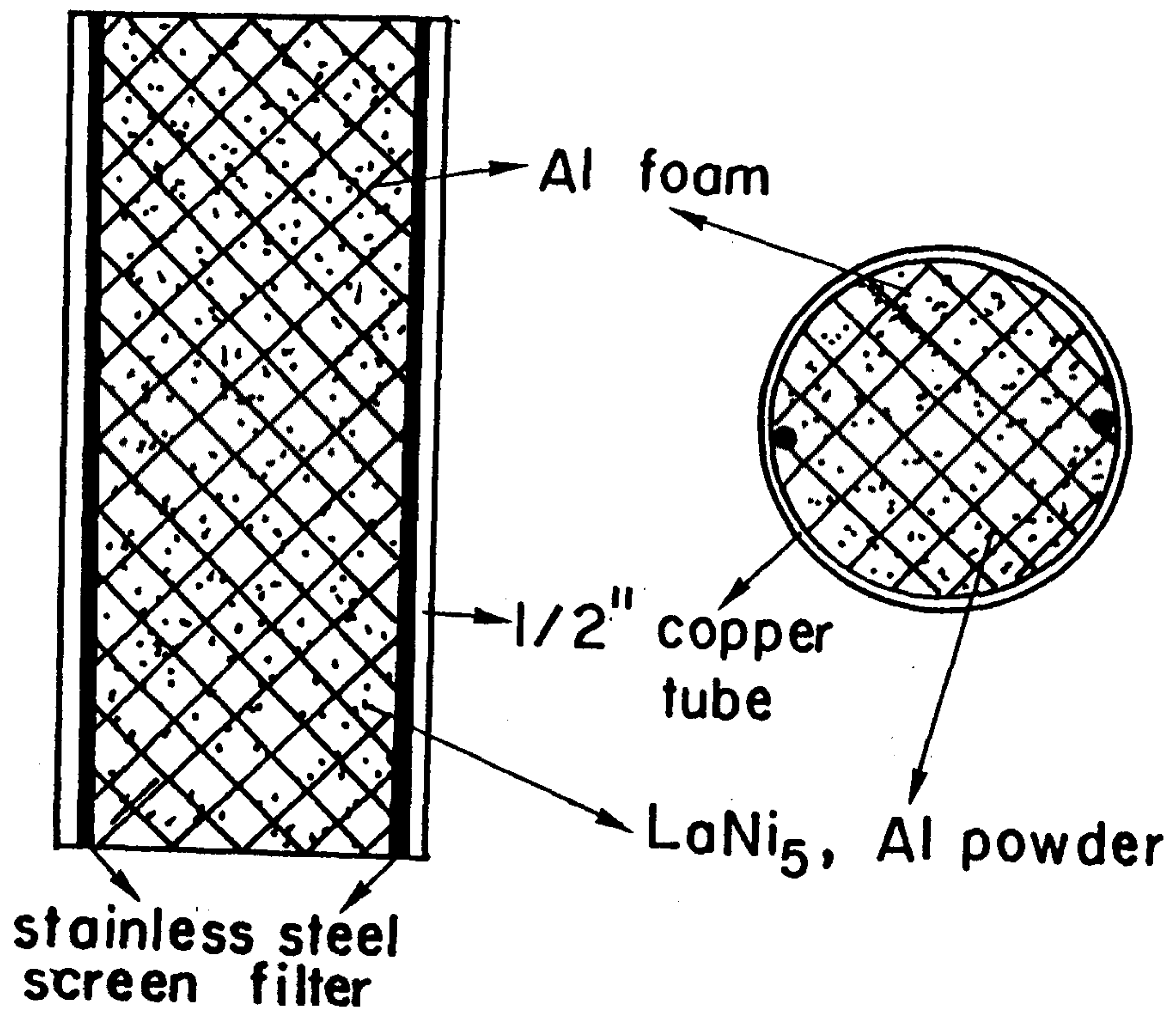


그림 34. Schematic diagram of reactors using in this experiment.

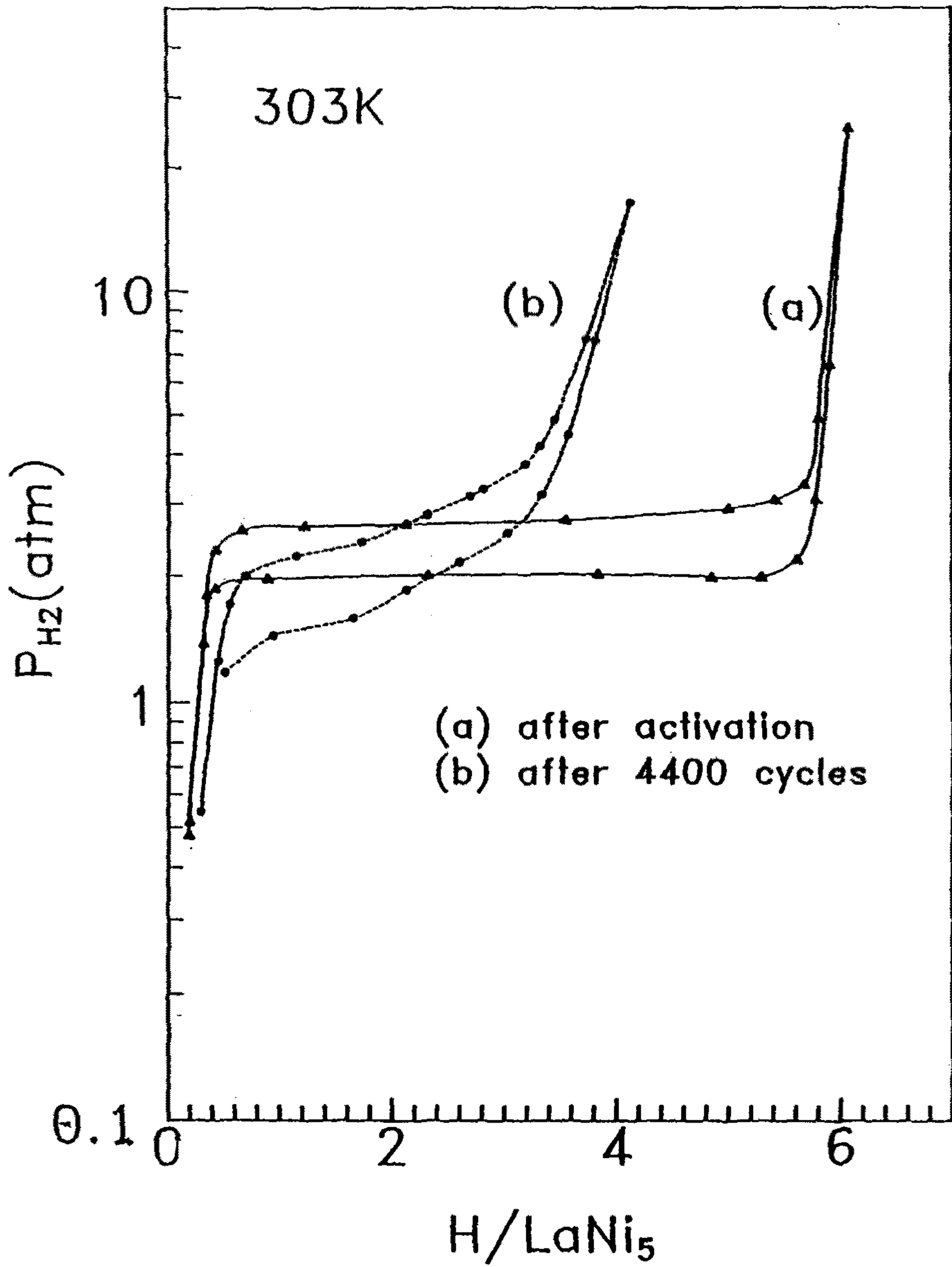


그림 35. The P-C-Isotherm curves of activated and 4400 pressure induced cycled  $LaNi_5$  at room temperature in a copper reactor

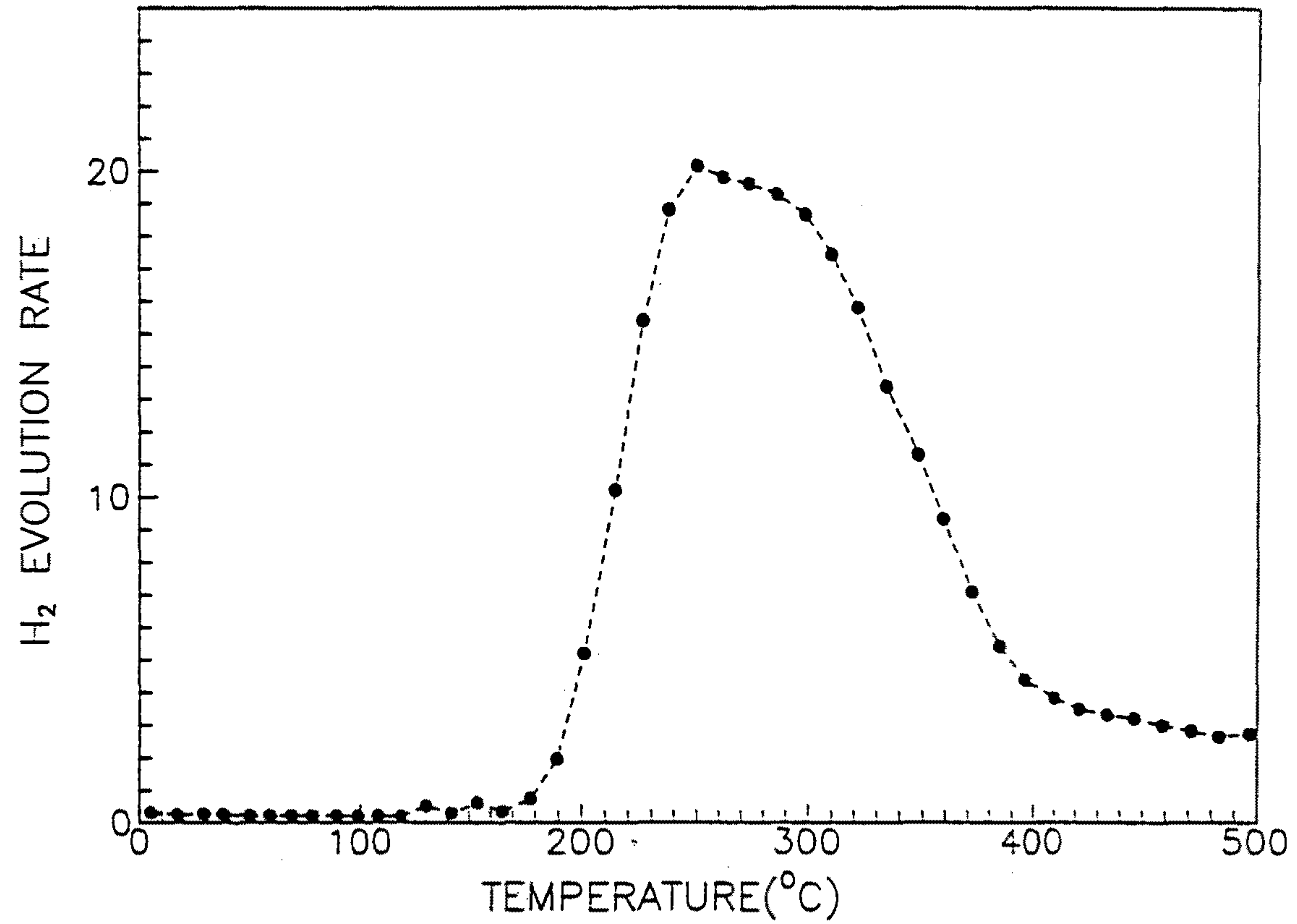


그림 36. The hydrogen thermal desorption spectrum of 4400 pressure induced cycled sample in a Cu reactor with Al foam.

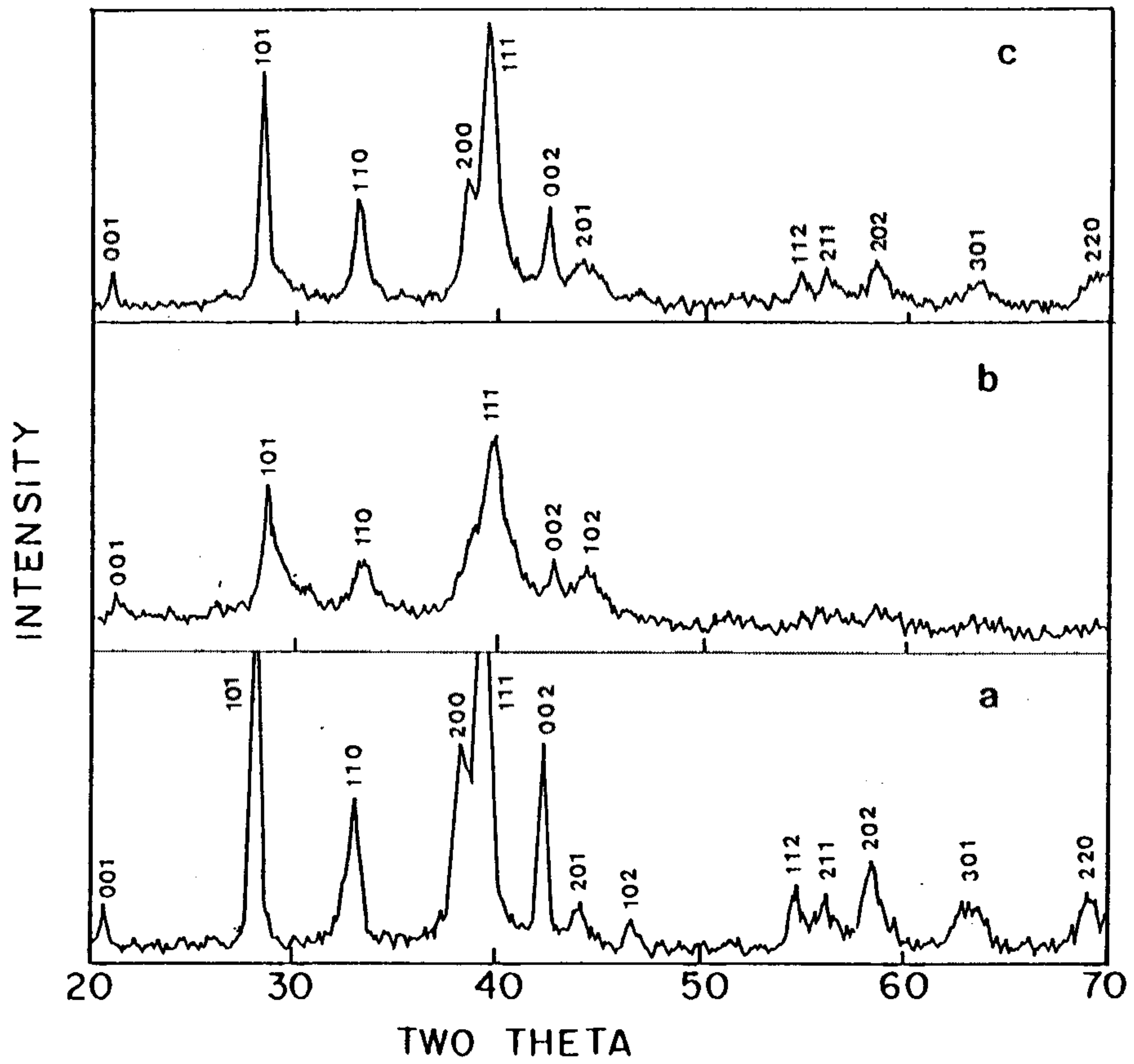


그림 37. The X-ray diffraction patterns of activated and degraded samples (a) after activation (b) after 2530 cycles in a stainless reactor (c) after annealing at 0.5atm H<sub>2</sub> for 30min.

생각되며 이는 X-ray 결과와도 잘 일치한다. 그림 36에서 알 수 있듯이 cycling한 시편은 초기에 비하여 심한 peak broadening이 나타났으며 격자상수가 감소하였다. 400C 에서 Annealing 후에는 peak broadening 정도가 감소하였다. X-선회절 peak의 broadening은 입자크기의 감소 또는 lattice strain 에 기인한다고 알려져 있다. Annealing에 의해 입자크기는 변하지 않으므로 peak broadening은 반복되는 수소흡수-방출사이클에 의하여 생성되는 lattice strain에 기인한다고 생각된다. 따라서 pressure cycling 시 degradatio 정도는 반응열이 커질수록 커진다.  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$  합금의 pressure cycling 시 degradation 이 심하게 나타나는 것은 수소화반응열의 효과에 기인한것일 수 있다. Zr based 합금이 반응열이 크게 나타날 수 있는 이유로 생각되는 것은 다음과 같다.

i)  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$  합금의 30C 에서 plateau pressure 는 약 2기압인데 cycling 시에는 7기압에서 수소를 흡수시켰으므로 약 5기압 정도의 driving force 하에서 수소를 흡수시켰다. 그런데 Zr based Laves phase 는 수소흡수속도가 다른합금에 비해 매우 빠르므로 Rudman 등의 주장에 의하면 수소화반응열에 의한 온도증가가 크게 나타날 수 있다.

ii) 반응관의 열전도도가 낮으므로 cycling 시에 발생하는 수소화반응열을 효과적으로 제거시키지 못하였으므로 수소화반응열이 크게 나타날 수 있다.

이같은 반응열의 효과에 기인하여 pressure cycling 시에는 thermal cycling시 보다 degradation 이 심하게 나타났으리라 예상된다. thermal cycling 시 degradation 이 거의 없는 것으로 보아 사이클조건을 조정하거나 반응용기를 개선시킴으로써 degradation 되는 정도를 크게 줄일 수 있으리라



예상되어 Zr based Laves phase 합금은 수소저장용합금으로 적당하다고 생각된다.

### 제 3 절 Degradation Mechanism

Pressure cycle 을 함에 따라 수소저장용량이 감소되는 원인을 알아보기 위해서 annealing 처리후의 P-C-T curve 의 변화와 수소화반응속도 변화를 함께 고려하여 degradation mechanism 을 설명하고자 한다.

Pressure cycle 함에 따라 수소저장용량이 감소하는 원인이 stable hydride 에 기인하여 이로 인해 occupation site 의 감소가 일어난 것인지를 알아보기 위하여 300C vacuum annealing 처리동안에 수소가 방출되는지를 조사하였고 또한 DSC 실험을 행하였다. 그림 38은 annealing 처리동안 시간에 따른 압력변화를 나타내는 것으로서 만일 수소가 방출되었다면 압력은 증가되어야 한다. 그러나 그림 38을 보면 annealing동안에 수소방출에 의한 압력증가는 나타나지 않고 있다. 이를 확인하기 위하여 3300cycle 한 시편에 대해 1분당 20K로 온도를 올리면서 수소방출에 의한 열량변화를 관찰하였다(그림 39). 그림에서도 알 수 있듯이 수소방출에 의한 열량흡수 peak 은 나타나지 않았다. 따라서 cycle 함에 따라 수소저장용량이 감소하는 원인을 stable hydride 에 기인한 것이라고는 설명이 어려울 것으로 여겨진다.

또한 Goodell 이 제안한 site exchange 에 기인한 것인지를 알아보기 위해서 3300cycle 후의 P-C-T curve 변화(그림 31)을 살펴보았다. Goodell에 의하면 cycle 하에 따라 서로 다른 원자들끼리 site 를 교환하여 metallic cluster 들이 형성되어 plateau pressure 의 split 이 일어나며 또한 sloping 이 심해진다고 설명하였다. 3300 cycle 한 본 P-C-T curve(그림 31)상에는

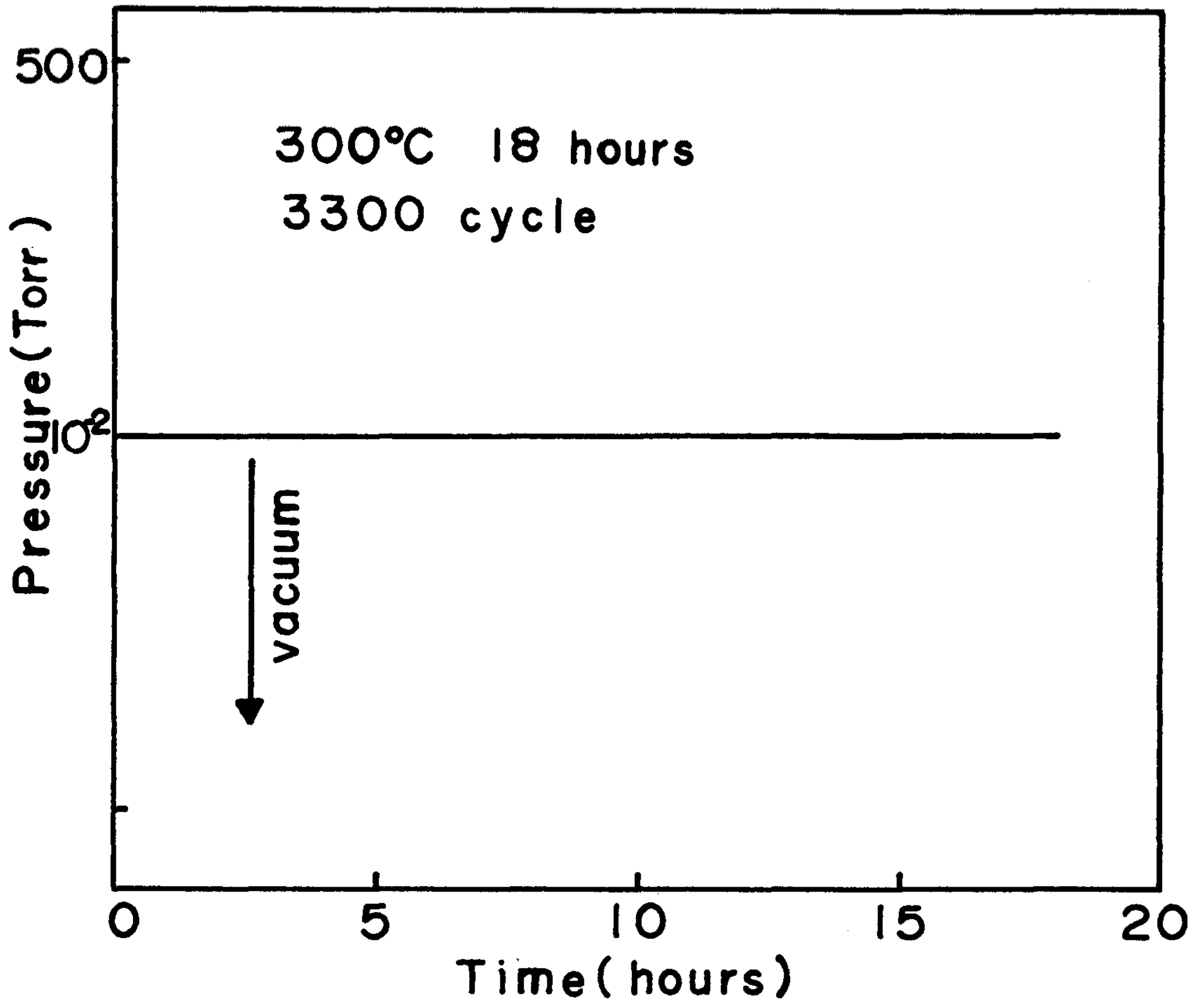


그림 38. System pressure vs time, at 300°C

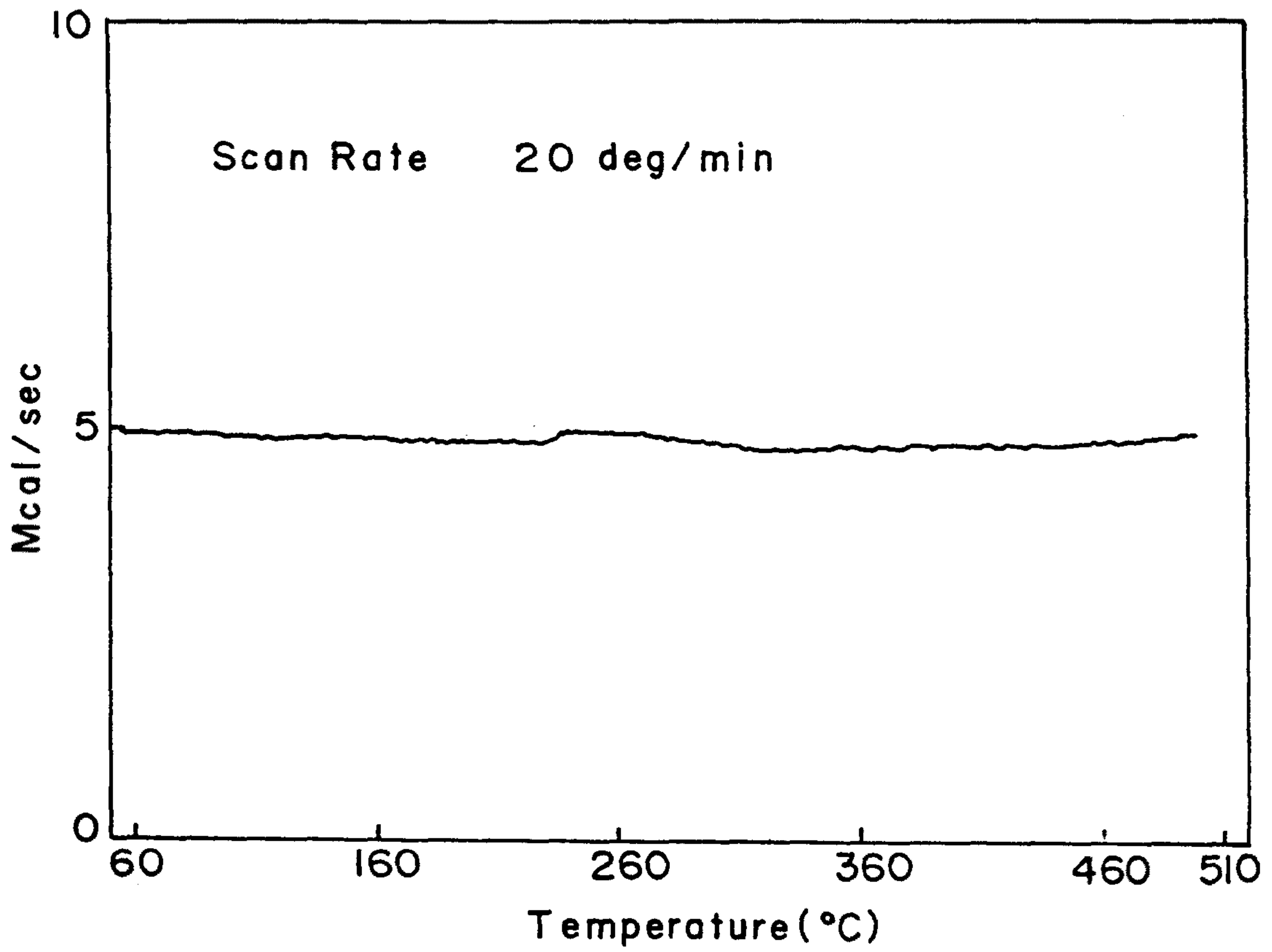


그림 39. DSC curve of the  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$  after 3300 cycle

plateau pressure 의 split 은 관찰되지 않고 있으며 sloping 또한 심하지 않음을 알 수 있다. 따라서 Goodell 이 제안한 site exchange model 로는 cycle 함에 따른 수소저장용량감소 거동을 설명할 수가 없으나 김 근홍[16]은 cycle 로 인해 degradation 이 일어날 때 P-C-T curve 상에 plateau 의 분리가 일어나지 않음에도 불구하고 bulk 에서는 원자들이 site 를 교환한다고 제안한 바 있다. 따라서 본 P-C-T curve 결과로는 bulk 에서 원자들의 site 교환에 대한 가능성 여부를 확인할 수 없었으며 또한 다른 원인으로 인해 degradation 이 일어날 수도 있기때문에 위와같은 가능성들을 확인하기 위하여 X-ray diffraction 실험을 하였다.

그림 40(b)는 3300cycle 후의 XRD pattern을 나타낸 것으로서 activation 직후에서의 peak(그림 40(a))과 비교해 보았다. 그런데 3300cycle 후의 peak 중 activation 직후에서 나타나지 않는 second phase peak 들이 나타나고 있다. 그런데 Zr/Fe계에서는 그림 41 과 같이 여러 종류의 금속간 화합물이 존재한다. 이들 peak 을 indentification 해본 결과  $ZrFe_3$  상에서 나타나고 있는 peak 과 일치함을 확인하였다. 그림 42는 200C와 300C에서 vacuum annealing 한 후의 X-ray 결과로서 200C 에서는  $ZrFe_3$  peak 이 감소하고 있음을 알 수 있으며 300C 에서는 사라지고 있음을 알 수 있다. 표 7을 보면 Zr-Fe 합금에서 Fe의 양이 증가함에 따라 흡수되는 수소의 양이 급격히 감소함을 알 수 있다. 이때  $ZrFe_3$  phase는  $ZrFe_2$  phase 보다도 흡수되는 양이 더 적을것으로 예상된다. 또한 degradation 된 시편에 대하여 annealing 한 후의 P-C-Isotherm곡선을 조사했으며 그 결과는 그림 43에 나타내었다. 300C annealing 했을때 수소저장용량은 83%로 회복되고 이때 수소방출은 없음을 (그림 38)확인한바 있다. 따라서 cycle 에 의해서 생긴  $ZrFe_3$  phase 는 수소를 흡수하지 않아 degradation 후에 수소저장용량이

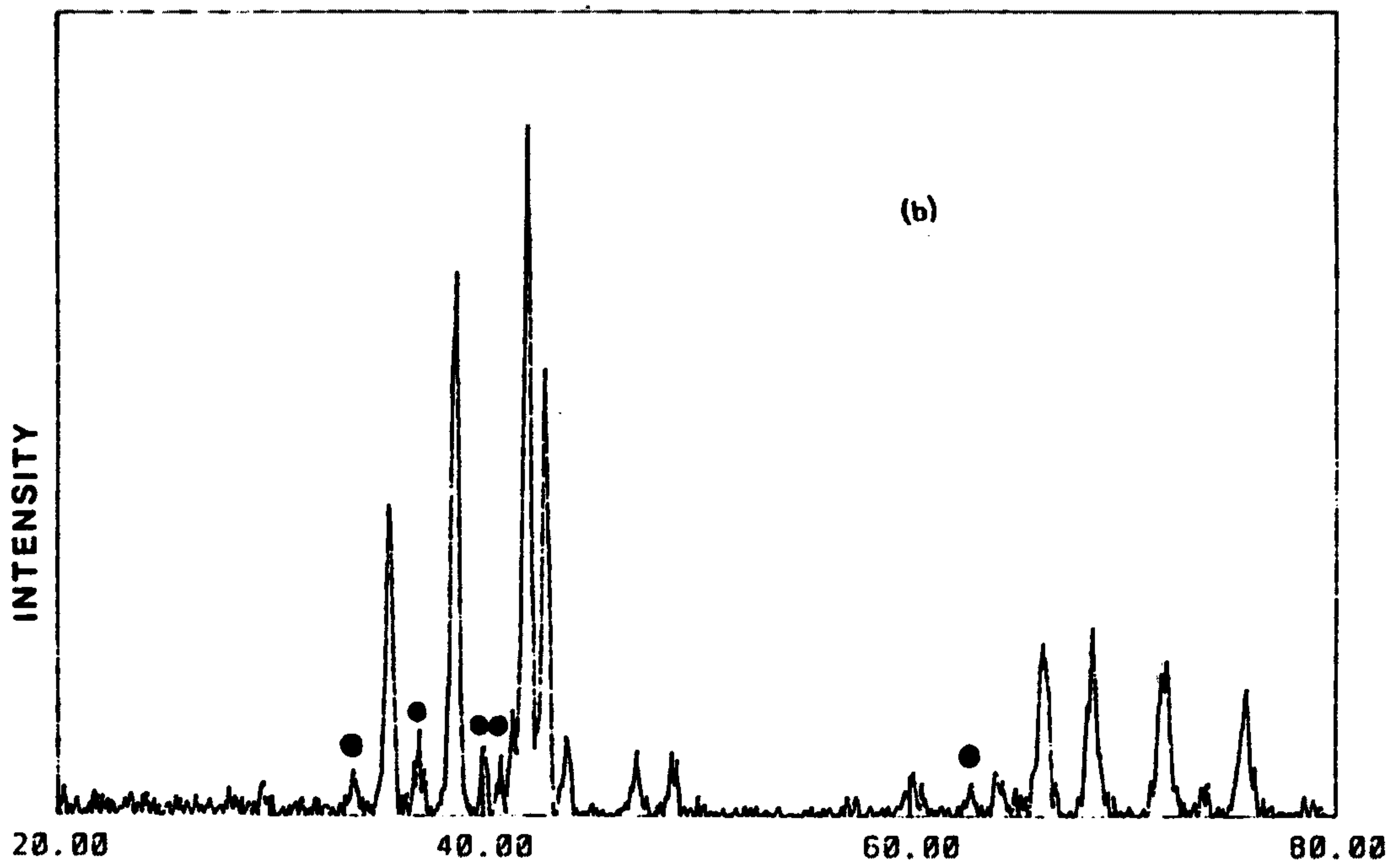
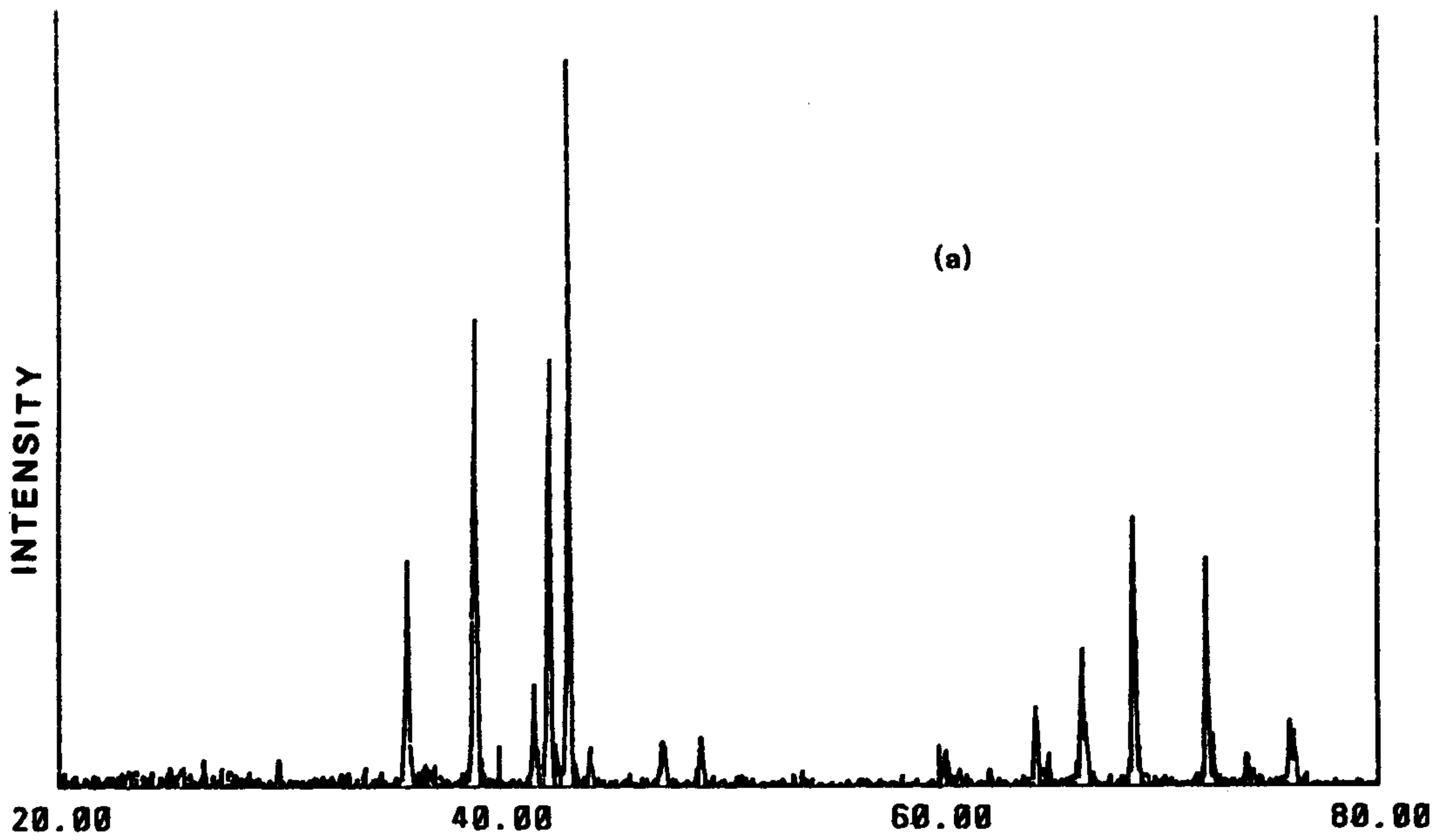


그림 40. X-ray diffraction pattern of  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$  (a) After activation (b) After 3300 cycle



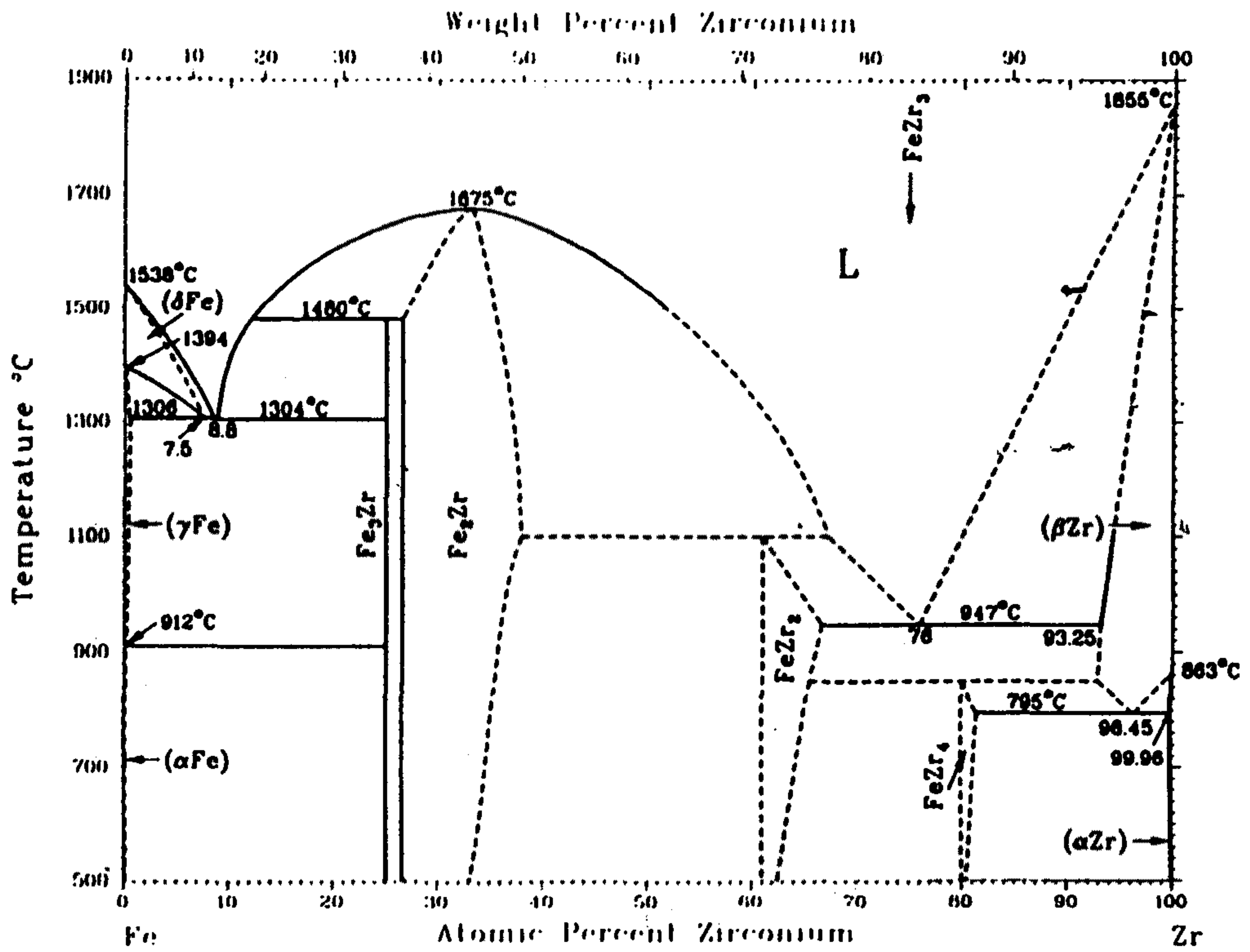


그림 41. binary phase diagrams of Zr-Fe system

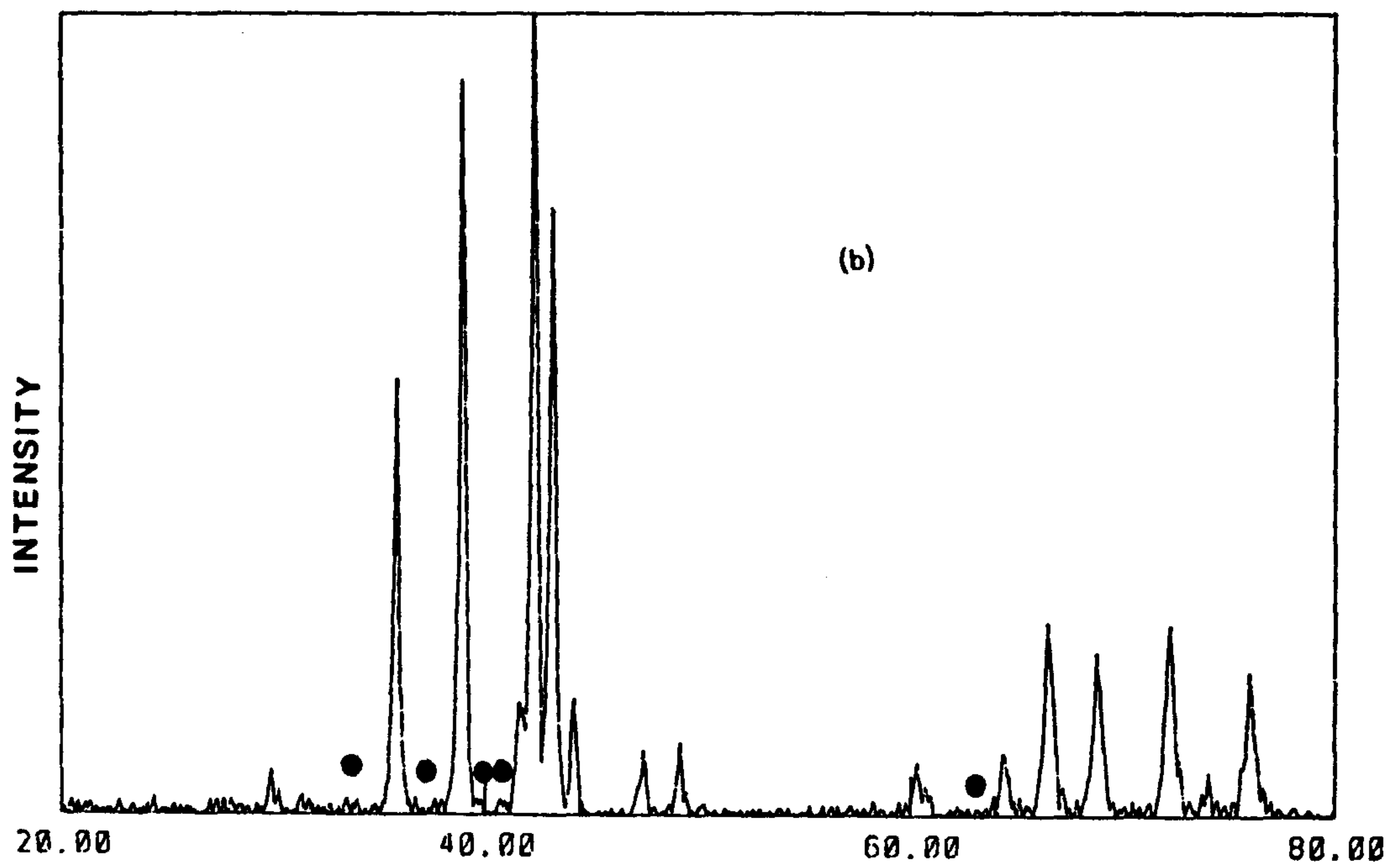
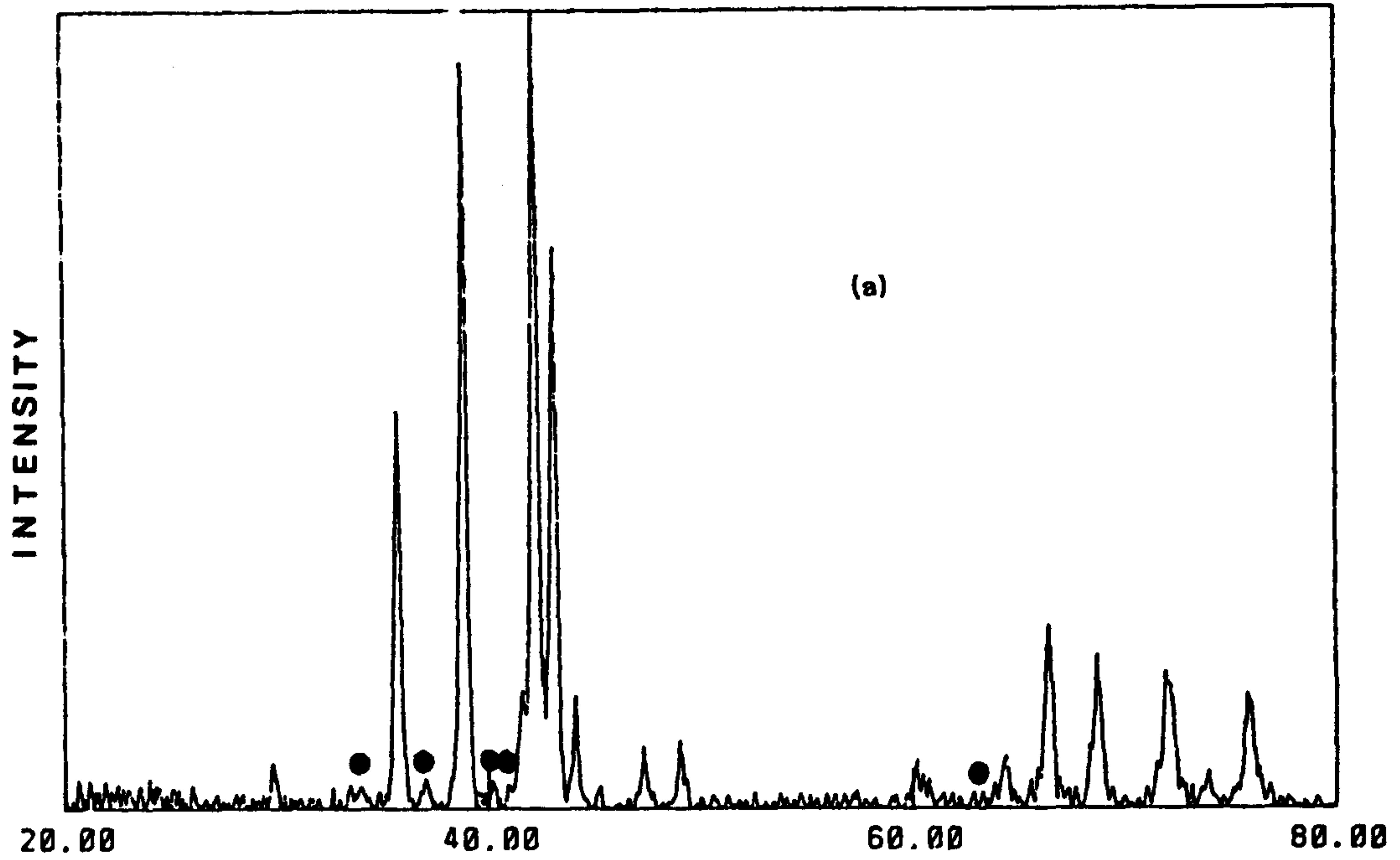


그림 42. X-ray diffraction pattern of  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$  after annealing treatments (a) At  $200^{\circ}C$  (b) At  $300^{\circ}C$

**Table 7.** The hydrogen absorption capacity of Zr-Fe systems[33]

	ABnHx
Zr <sub>3</sub> Fe	6.4
Zr <sub>2</sub> Fe	3.9
ZrFe <sub>2</sub>	0.16
ZrFe <sub>3</sub>	X < 0.16

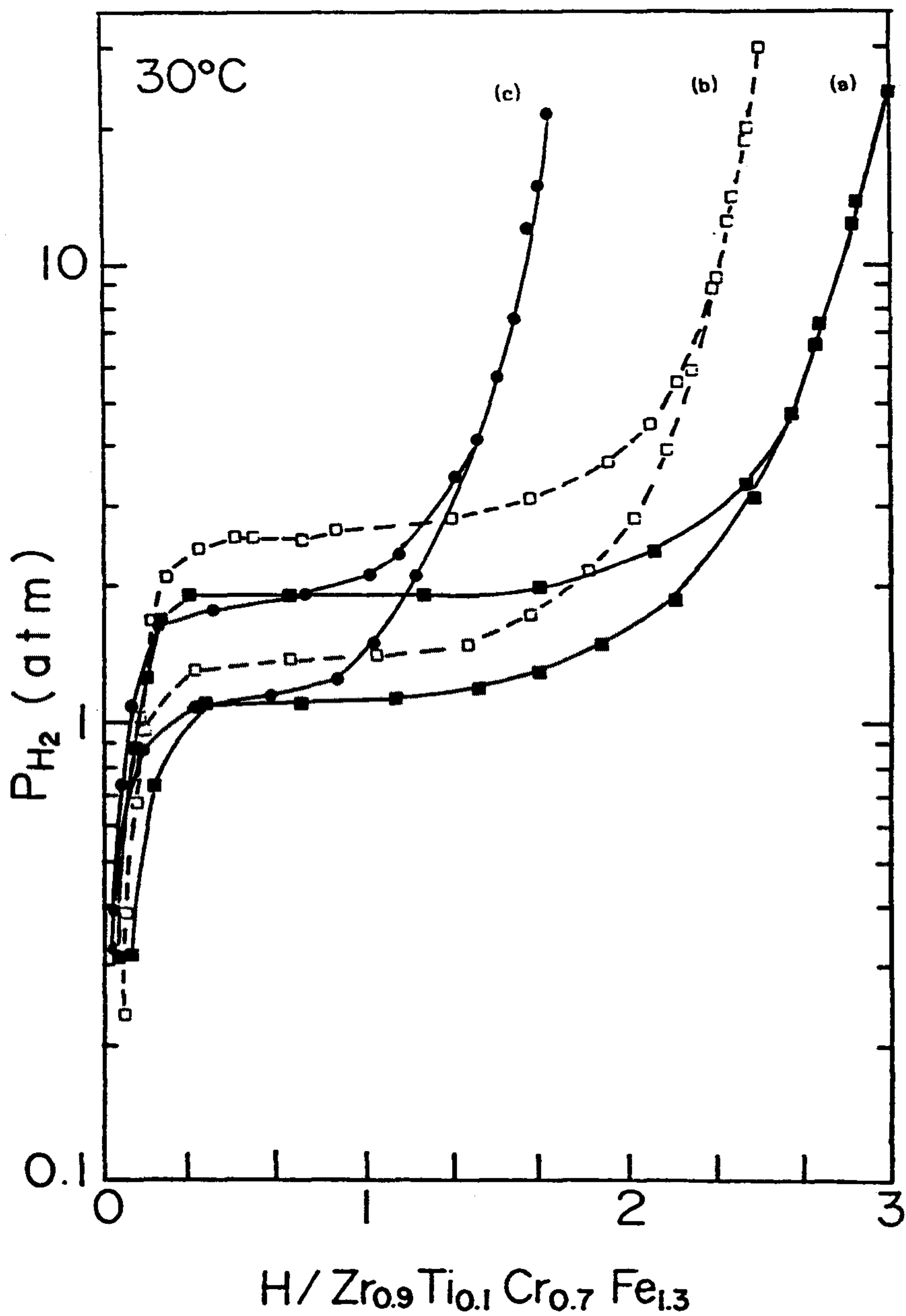


그림 43. Pressure-Composition-Isotherm curve for  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$  at  $30^{\circ}C$   
 (a) After activation (b) After annealing at  $300^{\circ}C$   
 (c) 3300 cycle

감소된 것으로 생각되어 진다. 그러므로 cycle 로 인해 수소저장용량이 감소하는 원인은 수소를 흡수하지 않는  $ZrFe_3$  phase 가 존재하여 activation 직후보다 수소를 흡수할 수 있는 occupation site 를 감소시켜 수소저장용량이 감소되는 것으로 여겨진다.

이러한 논의를 뒷받침하기 위하여 합금으로 수소가 주입되는 거동을 살펴보았다. 그림 44(a), (b) 는 수소주입속도가 가능한 늦게 일어나도록 하기 위하여 낮은 온도 ( $-17^{\circ}C$ ), 낮은 압력(0.6, 0.8atm)에서 활성화처리후의 수소흡수거동을 관찰한 결과이다. 그림 45(a), (b)는 동일한 조건에서 3300회 cycles 후에 결과이다. 그림 44(a)과 45(a) 혹은 그림 44(b)와 45(b)를 비교해 보면 활성화전에는 100초 이내에 수소화 반응이 끝나지만 cycling 후에는 100초 이후에도 계속 수소화반응이 진행되는 것을 보여주고 있다. 또한 수소흡수곡선의 임의의 점에서 기울기는 수소화반응속도를 나타내는데 정량적분석은 아직 수행하지 않았지만 거시적으로 볼때 수소화반응속도도 cycling 후에 감소되는 것을 알 수 있다. 박 순섭, 안 효준 등은 FeTi 합금에서 수소흡수-방출사이클에 따라 수소흡수속도가 감소한다고 보고하였다. 이  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$  합금은 마찬가지로 경향을 보여주고 있는데 이는 수소 저장 장치의 효율저하를 가져올 수 있으므로 이에 대하여는 kinetic mechanism의 연구와 더불어 더욱 연구하는 것이 필요하다. 본 연구실에서는 이 분야에 대하여 차기년도에 연구할 예정이다. 만일 cycling후에 시면표면의 수소화반응을 위한 active site (수소분자를 수소원자로 분해시키는 site)의 수가 감소되지 않았다면 이러한 반응속도의 감소를 보일수는 없을 것이다. 그런데 합금표면에 active site 의 감소는 불순 가스와의 반응으로 oxide 계 합금의 형성이나 cycling으로 인해 다른 phase 들이 석출했을때 가능한 결과이다. 앞선결과와 논의로 볼때 불순가스



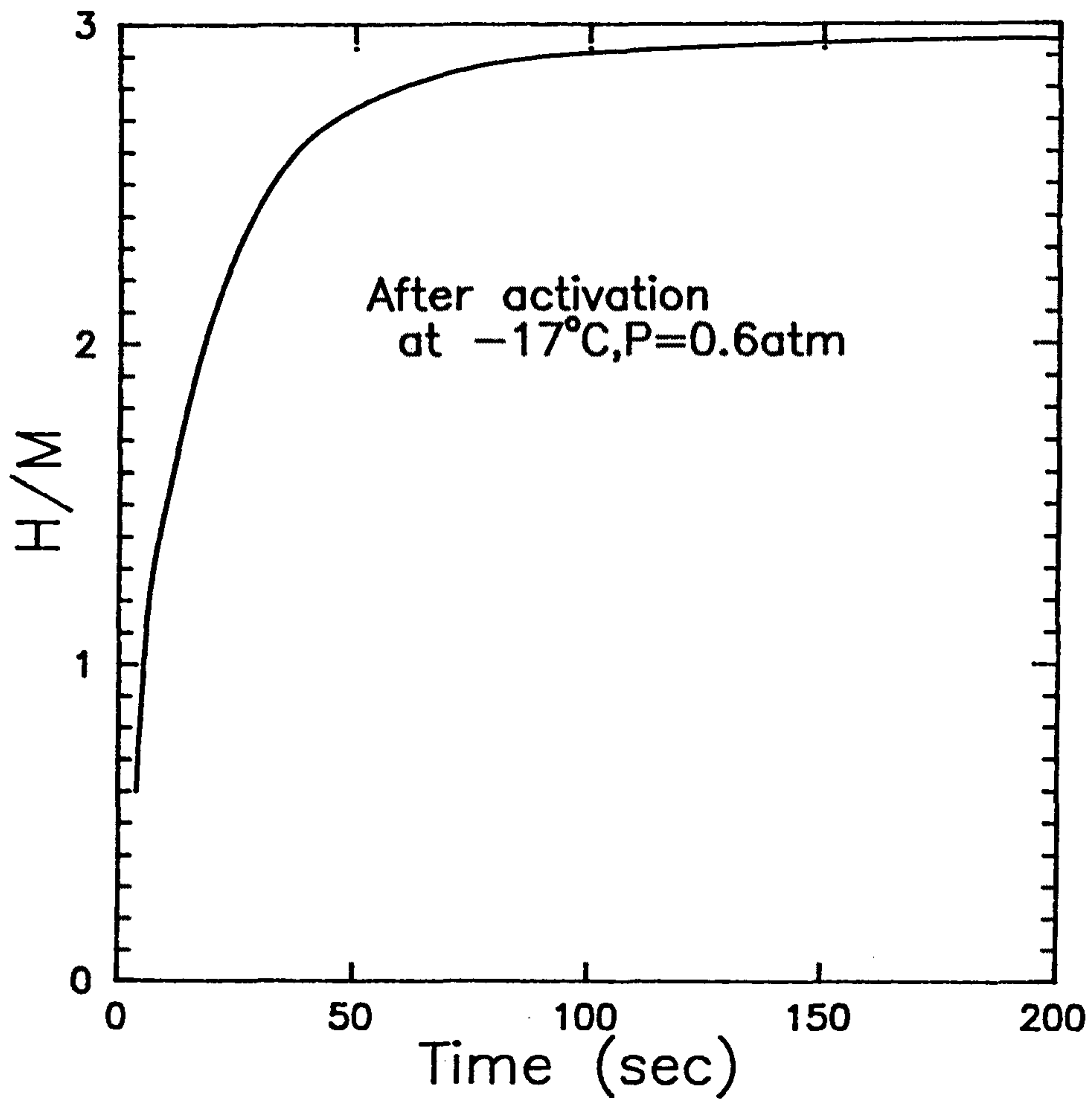


그림 44. (a) Hydrogen absorption behavior of the activated  $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{1.3}$  at  $-17^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 0.6\text{atm}$

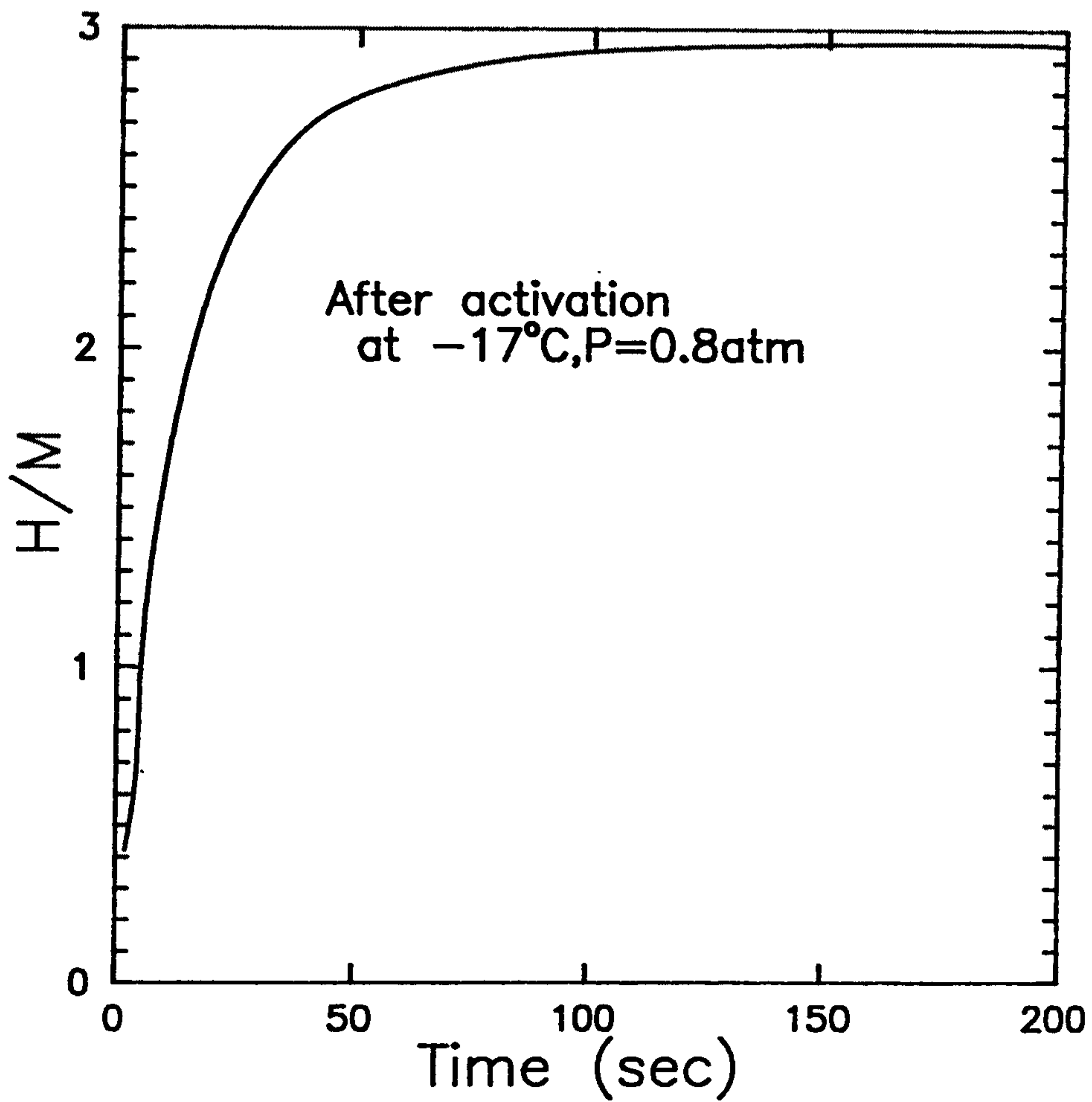


그림 44. (b) Hydrogen absorption behavior of the activated  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$  at  $-17^{\circ}C$ ,  $P = 0.8atm$

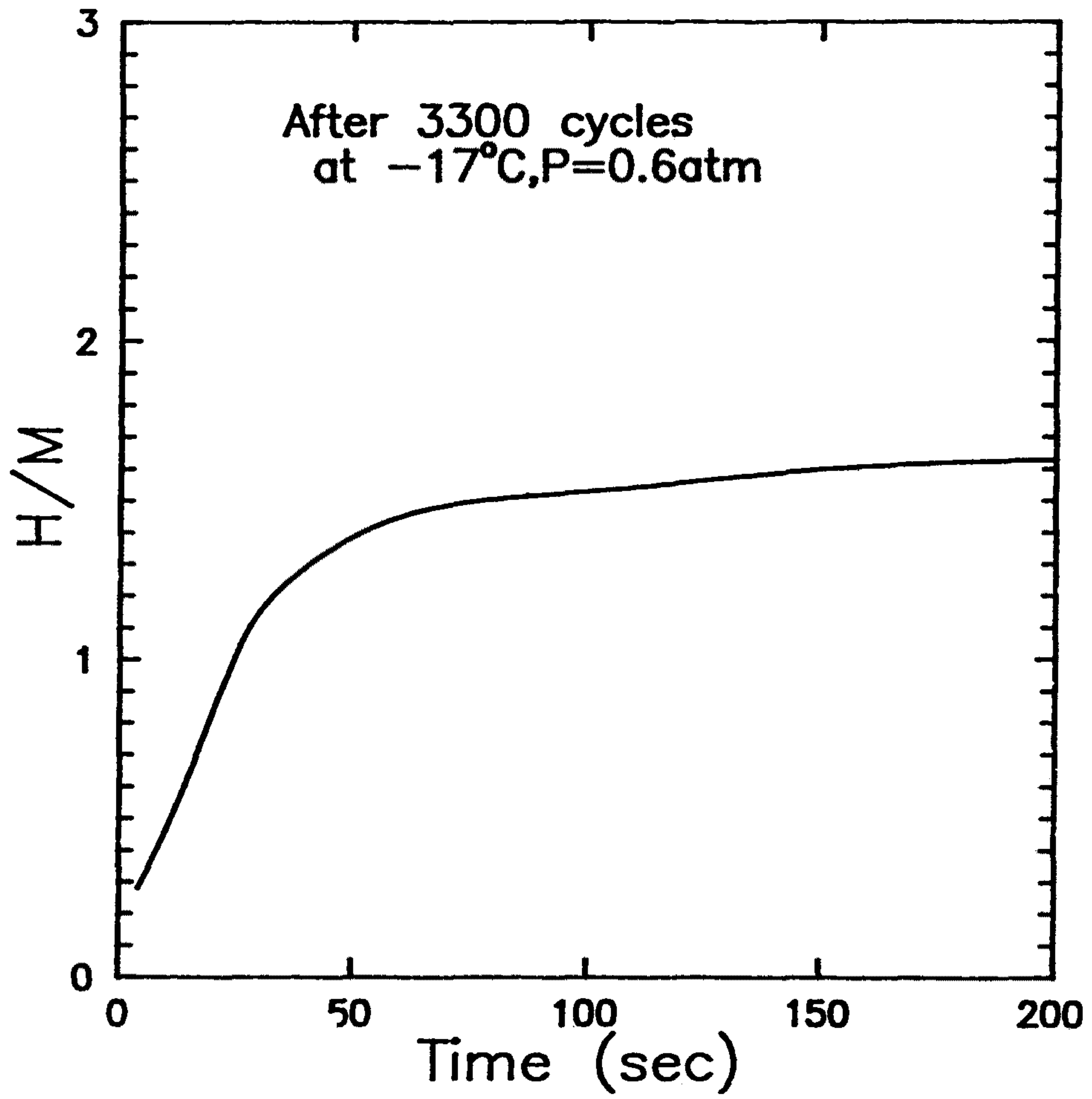


그림 45. (a) Hydrogen absorption behavior of the degraded  $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{1.3}$  at  $-17^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 0.6\text{atm}$

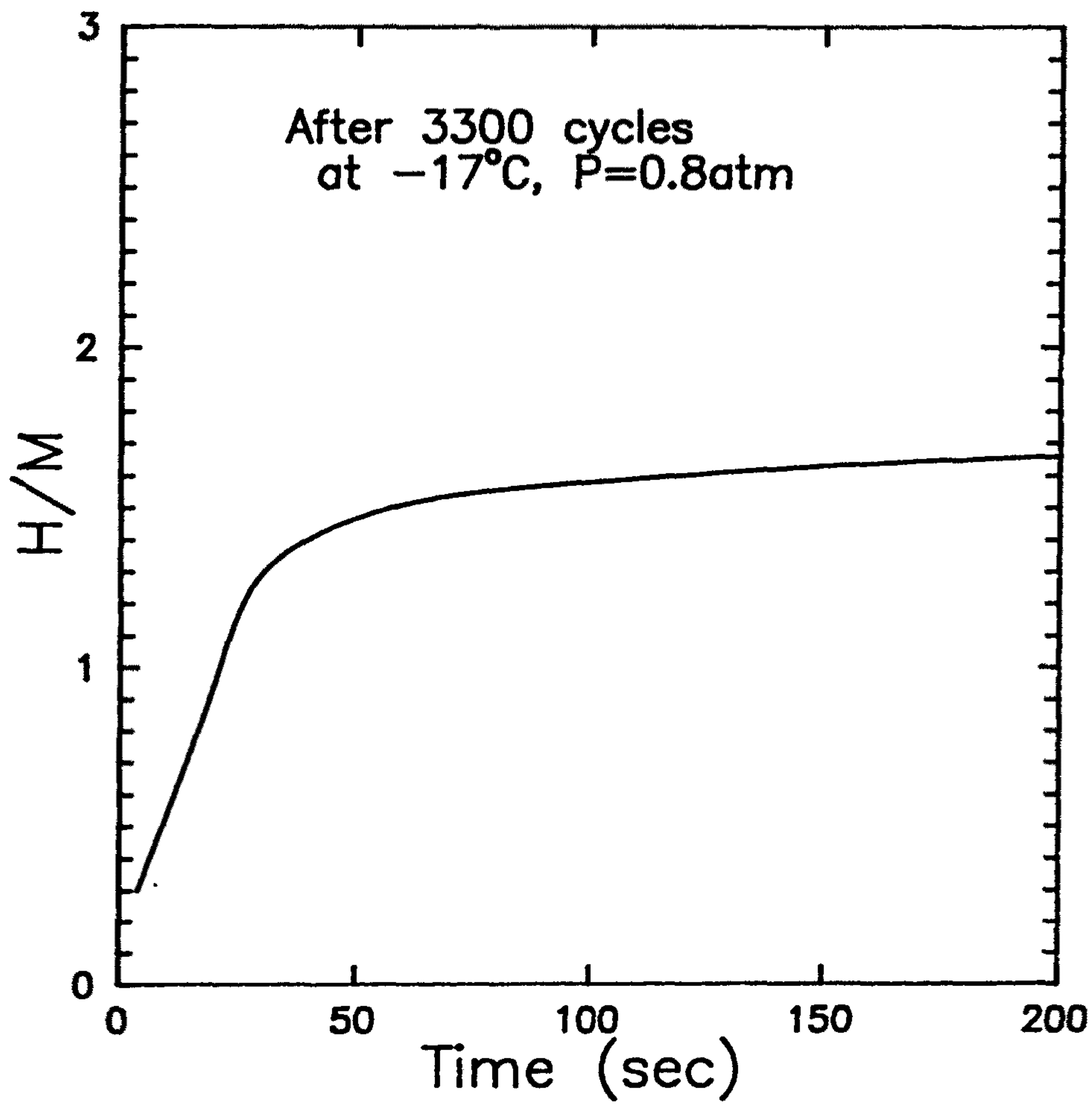


그림 45. (b) Hydrogen absorption behavior of the degraded  $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{1.3}$  at  $-17^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 0.8\text{at}$

영향보다는 second phases 들로 인한 결과로 여겨진다.

Zr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>Cr<sub>0.7</sub>Fe<sub>1.3</sub> 합금을 pressure cycle 했을때 수소저장용량이 감소하는 현상이 일어났다. 이러한 degradation 되는 mechanism 을 알아 본 결과 stable hydride 나 site exchange model 등으로는 수소저장용량의 감소나 수소화반응속도의 감소를 설명하기엔 부족하였다. 그런데 pressure cycle 을 수행한 후에 second phase peak 이 나타나고 이를 annealing 처리 했을때에는 사라짐을 확인하였고 이때 수소방출은 없었다. 또한 annealing 후에는 수소저장용량이 회복되었다. 그러므로 pressure cycle 을 했을때 수소저장용량이 감소하는 것은 ZrFe<sub>3</sub> phase 형성으로 인해 occupation site 의 감소에 기인한 것이며 또한 surface 에선 모상원자의 확산이 용이하기 때문에 bulk 에서 보다는 surface 에서 ZrFe<sub>3</sub> phase 가 더 쉽게 생성되었을 것이며 이로인해 수소를 흡착 분해할 수 있는 chemisorbed site area 가 감소한다고 생각되어진다.

#### 제 4 절 우수한 수소화반응특성, 사이클링특성, 불순기체 저항성을 갖춘 수소저장용 재료에 대한 평가 및 선정

수소저장합금이 수소저장재료 및 응용분야에 사용되기 위해서는 기본적으로 수소저장능력이 크고, 수소화반응속도가 빠르며 활성화처리가 매우 쉬워야 한다. 또한 수소저장으로 사용되기 위해서는 상온에서 1기압내외의 plateau pressure 를 가져야 한다. 제 1차년도에 연구한 수소저장용 소재로는 FeTi계, Mg<sub>2</sub>Ni계, LaNi<sub>5</sub>계, AB<sub>2</sub> type Zr-base Laves Phase 계 합금들이었다.



FeTi계 합금은 진공 또는 수소분위기에서 400C 이상 고온으로 올려야 활성화처리가 가능한데 이러한 단점을 보완하기 위해서 Zr을 첨가하여 활성화처리가 쉽게 이루어졌으나 수소저장용량이 감소되는 문제가 있었다. Mg<sub>2</sub>Ni계 합금은 고온용 수소저장합금으로 평형압력이 낮아 실제 수소저장에는 부적합하다. 활성화처리는 300C 이상 고온을 요구하는 단점이 있었다.

LaNi<sub>5</sub>계 합금은 상온에서 40기압 정도에서 쉽게 활성화처리가 되었고 반응속도가 빨라 1분 이내에 반응이 완료되었으며 hysteresis 와 sloping이 거의 없고 치환에 의해서 적절한 평형압력을 얻는등 우수한 수소화반응특성을 나타내었다. Zr-based Laves Phase 계 합금은 수소저장용량이 크고 상온에서 30-40기압에서도 쉽게 활성화처리가 되었으며 수소화반응속도는 30초 이내에 95%이상 반응이 완료될만큼 매우 빠름을 알 수 있었다. 또한 기존의 문제가 되었던 hysteresis 나 sloping을 alloy design 을 통해 극복하였으며 그 조성은 Zr<sub>0.9</sub>Ti<sub>0.1</sub>Cr<sub>1-y</sub>Fe<sub>1+y</sub> 이었다. 따라서 수소저장 및 응용분야에 사용가능성이 있는 소재로는 LaNi<sub>5</sub>계, Zr-based Laves Phase 합금임을 알 수 있었다.

이와같이 우수한 수소화반응특성을 가지고 있어도 수소저장합금을 실제 응용분야에 사용할 때에는 수소의 반복적인 흡수-방출과정은 필연적으로 일어나며 heat pump 등에 응용될 때에는 온도변화에 의해 수소를 흡수-방출(thermal cycling)시키며 수소저장으로 사용될 때에는 압력변화에 의해 수소를 흡수-방출 (pressure cycling)시키게 된다. 이러한 cycling을 실행하면 수소저장용량의 감소나 sloping이 심해지는등 수소저장특성이 악화되는 degradation이 발생한다. 따라서 우수한 수소화반응특성을 가지고 있는 LaNi<sub>5</sub>계, Zr-based Laves phase 합금이 실제로 응용되기 위해서는 cycling에 따른 degradation 저항성이 커야만 한다. 그림 23에서 보여준

것처럼 본 실험실에서 개발한  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$  합금은 thermal cycling 후에 수소저장용량의 감소는 없었고 sloping이 나타나지 않는등 thermal cycling에 대한 저항성이 매우 우수한 소재임을 알 수 있다. 이에 비하여  $LaNi_5$ 합금은 thermal cycling 후에 87% 정도 수소저장용량이 감소되었으므로 heat pump 등 실제분야에 응용하기에는 문제점이 있음을 알 수 있다.

Pressure cycling 후엔  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$  합금의 경우에도 수소저장용량은 감소되었다. 그러나 degradation 된 시편을 300C정도에서 열처리 했을때 쉽게 회복되었으며 수소저장용량이 회복되지 않는 부분은 CO,  $O_2$ ,  $CO_2$  gas 등에 기인한 extrinsic degradation이나 더욱 고온에서만 회복가능한 부분이 존재함에 기인한다고 생각되나 소량(10%)만이 회복이 안되기 때문에 실제 수소저장으로 사용될 때에는 문제가 없을 것으로 여겨진다. 특히 thermal cycling 시 degradaion 이 나타나지 않는 것으로 보아 합금자체의 수소 흡수-방출 사이클에 대한 저항성은 매우 크다고 생각되며 사이클조건을 변화시킴에 의하여(열전달이 좋은 반응관 사용, 수소 흡수속도를 늦춤 ...) degradation를 크게 줄일 수 있다.

$LaNi_5$  합금은 비록 우수한 수소저장특성을 가지나 cycling후에 수소저장용량의 감소가 매우 빨리 일어났다. 그러므로 우수한 수소화반응특성을 가지고 있고 thermal cycling, pressure cycling에 대한 저항성이 우수한 소재로는 본 실험실에서 개발한  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$  합금임을 알 수 있었다.

## 제 5 장 결 론

1. 본 실험실에서 개발한  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.85}Fe_{1.15}$  수소저장합금은 3000회의 thermal cycling 후에도 전혀 수소저장용량의 감소가 나타나지 않았으며  $Zr_{0.8}Ti_{0.2}MnFe$  합금의 경우에는 5000 cycle 후에 약 13%만이 감소하였다. 이는 기존의 합금보다 내구성이 큰 합금임을 나타낸다. 또한 thermal cycling 시에는 가해주는 수소압력을 낮추어 주어야만 degradation 이 적게 나타남을 알 수 있다.
2.  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{0.7}Fe_{1.3}$  합금은 상온에서 압력을 변화시키는 pressure cycling 을 한 결과 수소저장용량이 계속 감소하였으며 3300사이클 후에는 45%의 수소저장용량 감소가 나타났다. 이같은 degradation 은 300C 에서의 열처리에 의하여 회복이 가능하므로 실용화에는 큰 문제가 없으리라 예상된다. 특히 pressure cycling 시에는 반응열의 효과가 커질수록 degradation이 심하게 나타나므로, 열전달을 개선시킨 반응용기를 사용함으로써 degradation 을 줄일 수 있는것이라고 생각된다.
3. Zr based Laves 합금의 degradation 원인은 stable hydride 형성이나 structure disordering 이 아니었으며 수소를 흡수하지 않는 제 2상 ( $ZrFe_3$ ) 의 형성에 기인한다고 생각된다.
4. 열역학적인 특성, 수소화반응속도, 활성화처리가 쉬우며 cycling 에 대한 저항성이 큰 합금은 본 실험실에서 개발한  $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Cr_{1-y}Fe_{1+y}$  임을 알 수 있었으며 이를 이용하여 고효율의 내구성이 우수한 수소저장용기를 제작할 수 있으리라 예상된다.



## 제 6 장 참고 문헌

1. T.N. Vezirogiu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 12 (1987) 99
2. T. Ohta and I. Abe, *Int. J. Hydrogen Energy*, 10 (1985) 275
3. T.N. Vezirogiu and J.B. Taylor, *Proc. 5th world Hydrogen Energy Conf.*, Toronto, Canada 3 (1984)
4. C.J. Winter, *Int. J. Hydrogen Energy*, 12 (1987) 521
5. J.J. Reiny and R.H. Wiswall, Jr., *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 218
6. S. Suda, *Int. J. Hydrogen Energy*, 12 (1987) 323
7. O. Bernauer, *Int. J. Hydrogen Energy.*, 13 (1988) 181
8. R.L. Cohen, K.W. West and K.H.J. Buschow, *Solid State Communications*, 25 (1978) 293
9. R.L. Cohen, K.W. West and J.H. Wernick, *J. Less-Common Met.*, 70 (1980) 229
10. R.L. Cohen, K.W. West, *J. Less-Common Met.*, 73 (1980) 273
11. R.L. Cohen, K.W. West, *J. Less-Common Met.*, 95 (1983) 17
12. G.D. Goodell, *J. Less-Common Met.*, 99 (1984) 1
13. T. Gamo, Y. Moriwaki, N. Yanagihara and T. Iwaki, *J. Less-Common Met.*, 89 (1983) 505
14. J.J. Reilly, J.R. Johnson, J.F. Lynch and F. Reidinger, *J. Less-Common Met.*, 89 (1983) 505
15. M.J. Benham and D.K. Ross, *Zeit. Phys. Chemie, Neue Folge* 147 (1986) 219

16. G.H. Kim and J.Y. Lee, *J. Less-Common Met.*, 132 (1987) 123
17. J.M. Park and J.Y. Lee, *Mat. res. Bull.*, 22 (1987) 455
18. J.S. Han and J.Y. Lee, *J. Less-Common Met.*, 133 (1987) 201
19. F.G. Eisenberg and P.D. Goodell, *J. Less-Common Met.*, 89 (1983) 55
20. P.D. Goodell, *J. Less-Common Met.*, 89 (1983) 45
21. J.I. Han and J.Y. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy*, 13 (1988) 577
22. V.Z. Mordkovich, N.N. Korstyshevsky, Yu, K. Baychtok, E.I. Mozus, N.N. Dudakova and V.D. Mordovin, *Int. J. Hydrogen Energy.*, Vol15 (1990) 723
23. J.E. Bonnet, P.D. Dantzer, H. Dexpert, J.M. Esteva and P. Karnatak, *J. Less-Common Met.*, 130 (1987) 491
24. J. Josephy, E. Bershadsky and M. Ron, *International Symposium on Metal Hydrogen Systems, Banff, Canada.*, (1990)
25. H. Ishikawa, K. Oguro, A. Kato, H. Suzuki and E. Ishi, *J. Less-Common Met.*, 120 (1986) 123
26. H.J. Ahn, S.M. Lee and J.Y. Lee, *J. Less-Common Met.*, 142 (1988) 253
27. S.S. Park, MS. Thesis in KAIST (1988)
28. S.R. Kim, MS. Thesis in KAIST (1989)
29. G.D. Sandroek and P.D. Goodell, *J. Less-Common Met.*, 104 (1984) 159
30. Y.G. Kim, MS. Thesis in KAIST (1988)
31. C.N. Park and J.Y. Lee, *J. Less-Common Met.*, 83 (1982) 39
32. R.H. Wiswall, *Topics in Applied Physics, Hydrogen in Metals II*, ed. by G. Alefied and J. Volkl, Springer-Vehag Berlin, Heidelberg, Vol 29 (1978) 201
33. Jong-Man Park and Jai-Young Lee, *J. Less-Common Met.*, 160 (1990) 259



34. H. Uchida and H. Uchida, *J. Less-Common Met.*, 101 (1984) 457
35. P.S. Rudman, *J. Less-Common Met.*, 89 (1983) 93
36. S. Suda and X-L. wang, *American Physical Society 97 Hydrogen in Metal Session*, 1990
37. K.H.J. Buschow, P.C.P Bouten and A.R. Miedema *Rep. Prog. Phys.*, Vol45, (1982) 1026
38. K.H.J. Buschow and A.R. Maeland(eds), *Proc. Int. Symp. on Hydrides for Energy Storage*, Geilv, Norway (1977) 235
39. O. Boser, *J. Less-Common Met.*, 46 (1976) 91
40. M. Miyamoto, K. Yamaji and Y. Nakata, *J. Less-Common Met.*, 89 (1983) 111
41. P.D. Goodell and P.S. Rudman, *J. Less-Common Met.*, 89 (1983) 117
42. X-L. Wang and Suda, *J. Less-Common Met.*, 159 (1990) 109
43. Y. josephy, *J. Less-Common Met.*, 147 (1989) 227