

과제번호 M103KW010010-08K2301-01000

연료전지차량용 금속수소화물계 수소저장재료 및
소용량 저장시스템 개발

Development of metal hydride hydrogen storage materials
and small scale storage systems for a fuel cell vehicle

현대·기아자동차 연구소

교육과학기술부

제 출 문

교육과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “고효율수소에너지 제조·저장·이용 기술개발 사업” 과제 (세부과제 “연료전지차량용 금속수소화물계 수소저장재료 및 소용량 저장시스템 개발에 관한 연구”) 의 보고서로 제출합니다.

2009. 05.

주관연구기관명 : 현대자동차(주)
주관연구책임자 : 안 병 기
연 구 원 : 장 규 진 외 29명
협동연구기관명 : 한국지질자원연구원
협동연구책임자 : 조 성 욱
연 구 원 : 심 건 주 외 4명
위탁연구기관명 : 서울대학교
위탁연구책임자 : 이 경 우
위탁연구기관명 : 전남대학교
위탁연구책임자 : 박 충 년
위탁연구기관명 : 성균관대학교
위탁연구책임자 : 박 제 근
협동연구기관명 : 한국과학기술연구원
협동연구책임자 : 조 영 환
연 구 원 : 심 재 혁 외 10명

요 약 문

I. 제 목

연료전지차량용 금속수소화물계 수소저장재료 및 소용량 저장시스템 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

본 연구 과제는 수소 연료전지 자동차용 차세대 수소 저장 기술 개발 기초 연구를 목적으로 추진되었으며, 자동차용 수소 저장 시스템에 사용할 수 있는 수소 저장재료의 개발과 개발된 저장재료를 이용하여 저장 시스템을 개발하는 것으로 나누어 협동 연구과제로 수행되었다. 한국지질자원연구원과 한국과학기술연구원은 협동기관으로서 각각 고용량 수소저장합금인 Ti-Cr-V-X계 합금 개발, alanate계 금속착수소화물 재료 개발을 담당하였고, 현대자동차는 차량용 수소저장재료의 필요조건 도출 및 개발된 저장재료를 이용한 저장시스템 개발 및 성능평가 기초연구를 수행하였다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

한국지질자원연구원은 금속수소화물계 고성능 수소저장재료 개발 및 저장탱크 설계 기술 개발에 초점을 맞추어 연구를 수행하였다. 이를 위해 수소 저장 합금의 유효 저장밀도 향상 연구, 대용량 제조를 위한 공정연구, 수소 저장·방출 특성 평가 연구, 합금 조성의 최적화 연구를 진행하였다. 한국과학기술연구원은 알칼리 금속 착수소화물의 제조 및 수소 저장·방출 성능 향상을 목표로 하였다. 열역학 모델링 기법을 이용하여 유효수소저장용량이 5wt.% 이상인 고순도 NaAlH₄의 열역학적 특성 연구, 적합한 수소 저장·방출 특성을 갖는 착수소화물의 합성 연구, 수소 저장·방출 속도 향상을 위한 촉매 연구, 합성된 합금의 수소 저장·방출 특성 평가 연구를 수행하였다. 현대자동차는 연료전지 자동차용으로 적용되기 위한 수소저장재료의 필요요건 확립 및 시스템 설계, 해석, 제작 및 평가 기술 개발에 중점을 두어 연구 과제를 수행하였다. 시스템 수준에서 평가를 진행할 수 있는 평가 장비 구축을 선행하여 시험평가 환경을 구축하고, 이를 기반으로 한국지질자원연구원에서 제조한 저장합금을 이용하여 2회에 걸쳐 시제품을 제작하여 수소 저장·방출 성능을 평가하였다.

IV. 연구개발결과

Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}합금을 대상으로 Cr의 일부를 Fe로 치환한 합금의 경우, 평탄압력은 격자 부피가 감소함에 따라 선형적으로 증가하였다. Fe가 8at% 치환된 합금은 유효수소저장량의 감소 없이 방출압력이 상승하였다. 이를 통해 고가의 V 대신 저가의 ferrovanadium 사용 가능성을 제시하였다. Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Mn_y(0≤y≤0.10)의 경우 유효수소저장량이 약 2.5wt%까지 상승하였으며, 수소 흡·방출 평탄압력은 서로 비슷하였다. Ti_{0.32}Cr_{0.32}V_{0.25}Fe_{0.03}Mn_{0.08} 합금의 수소저장량은 2.71wt%이었으며, 초기 2분 이내에 98% 이상의 수소를 저장할 수 있었다. Al의 첨가는 BCC 격자상수의 증가, crystallite size의 증가, lattice strain의 감소를 야기하였고, 야기된 미세구조

변화는 수소저장용량의 감소, 수소평탄압의 상승, 히스테리시스의 증가를 초래하였다. 또한, B를 직접 첨가한 경우 TiB상의 생성으로 인해 BCC matrix의 Ti 조성이 감소하여, 격자상수가 감소하였다. 반대로 $Ti_{0.75}B_{0.25}$ 모 합금을 사용한 경우에는 TiB 제 2상 생성에 관여하고 남은 여분의 Ti에 의하여 BCC matrix의 Ti 조성이 증가하였고, 이로 인하여 격자상수가 증가하였다. 이러한 격자상수의 변화와 제2상의 생성은 수소 흡방출 평탄압력과 수소저장용량이 급격한 변화를 초래하였다.

NaH와 Al 분말을 원료로 사용하고 건식 볼밀링 방법을 이용해 유효수소저장량이 상용 $NaAlH_4$ 보다 높은 고순도 $NaAlH_4$ 분말합성기술을 확립하였다. $NaAlH_4$ 에 $TiCl_3$, TiO_2 및 TiN 나노분말을 첨가해 분해반응온도를 120-150°C로 낮추고 가역수소저장량을 4.3wt% 이상으로 유지하는데 성공하였다. 아울러 실용화 가능성을 시험하기 위해 2.5kg 이상의 $TiCl_3$ catalyzed $NaAlH_4$ 를 합성하였다. 한편, 이론 최대수소저장용량이 9.6wt%인 $Ca(BH_4)_2$ 를 제조하는 방법을 개발하였으며 전이금속 화합물 또는 금속수소화물을 첨가해 분해온도를 낮추고 역반응 특성을 향상시키는 기술을 개발하였다.

금속수소화물계 수소저장탱크의 성능평가 및 제작에 필요한 기초 장비를 도입 및 구축하였다. 이를 이용하여 해외에서 도입한 수소저장탱크에 대한 성능평가를 수행하였고, 성능평가 결과와 차량용 연료전지 스택의 요구조건을 함께 분석하여 수소 저장재료가 차량에 사용되기 위한 조건을 도출할 수 있었다. 저장재료 특성을 고려하여 2차에 걸쳐 수소저장탱크를 제작하였으며, 이를 통해 금속수소화물을 이용한 수소저장탱크의 설계, 해석, 제작, 평가에 관한 기초 기술을 확보하였다.

V. 연구개발결과의 활용계획

수소 저장합금은 실용성이 우수하여 최근 산업용, 하이브리드 자동차용 Ni-MH전지 및 다양한 off-board 연료전지, 잠수함, 선박 등에의 응용이 가시화되고 있으므로 본 연구 결과를 활용할 수 있을 것이다. 본 연구를 통해 검토한 대량 제조 기술 기초 연구는 향후 재료 대량 제조 및 원가 절감 기술 개발에도 활용할 계획이다.

금속수소화물의 분해 및 역반응 속도를 향상시키는데 효과적인 촉매를 합성하고 금속수소화물에 미세하고 균일하게 분산시키는 기술을 확보하였다. 아울러 유효수소저장량이 최대 9.6wt%인 $Ca(BH_4)_2$ 를 합성하고 적절한 촉매를 첨가해 역반응을 가능하게 할 수 있는 방법을 개발했으며 MgH_2 를 첨가해 별도의 촉매 첨가 없이도 분해반응과 역반응을 동시에 향상시킬 수 있는 방법을 찾아냈다. 이상의 결과를 활용해 3단계 연구에서는 역반응 속도를 더욱 향상시킬 수 있는 효과적인 촉매물질을 찾아 균일하게 분산시키는 기술을 획득하고, MgH_2 첨가량과 분산 상태를 최적화해 가역수소저장용량을 8wt% 이상으로 높이면서 역반응 속도를 동시에 향상시키는 연구를 수행할 계획이다.

수소 저장탱크 설계 및 해석 기술은 향후 저장밀도가 높은 재료가 개발될 경우 곧바로 차량 시스템에 적용 가능할 수 있도록 본 연구결과를 통해 확보한 기초 기술을 지속적으로 개선할 계획이다. 또한, 재료를 기반으로 하는 수소저장시스템 연구에 있어 겪었던 다양한 경험은 이후 다른 종류의 재료를 응용하는 시스템 개발에도 적용할 계획이다.

S U M M A R Y

I. Title

Development of metal hydride hydrogen storage materials and small scale storage systems for a fuel cell vehicle

II. Project purpose

This research was performed to develop a new hydrogen storage technology for fuel cell vehicle. The practice was cooperative project which was composed of two parts, one was research on the hydrogen storage materials and the other was development of hydrogen storage tank using the materials. Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM) and Korea Institute of Science and Technology (KIST) developed hydrogen storage material, Ti-Cr-V-X alloy and alanate, respectively. And Hyudai-Kia Motor Company Research Center (HKMC) studied the requirements of hydrogen storage materials for fuel cell vehicle and performed basic research on the manufacturing technology of storage tank and the performance test technology.

III. Project contents and scope

The main research themes of KIGAM were improvement of hydrogen storage capacity, development of the massive manufacturing method, study of hydrogen absorption and desorption characteristics, and the optimization of storage alloy composition. KIST performed a study on thermodynamic characteristics of high purity NaAlH_4 with 5wt.% hydrogen storage capacity using thermodynamic modeling technique, a research on synthesis of complex metal hydrides with an adequate hydrogen absorption and desorption property. The investigation on catalysts for the improvement of sorption kinetics and the sorption performance test for synthesized hydrides. HKMC focused on the requirements drawing of hydrogen storage materials for fuel cell vehicle application and the development of the system design, analysis, manufacturing, and performance test technologies. The system-level performance test equipment was constructed before making prototype tanks. Two prototypes were manufactured and tested hydrogen sorption property.

IV. Results

For the $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43}\text{V}_{0.25}$ alloy partially substituted Cr by Fe, plateau pressure increased linearly with decrease of the lattice volume. The plateau pressure of the alloy with 8at.% of Fe raised without any decrease of hydrogen storage capacity. This result showed the

possibility of the low-cost ferrovanadium application instead of V. For $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Mn_Y$ ($0 \leq Y \leq 0.10$), hydrogen storage capacity was about 2.5wt.% and showed same level of the plateau pressure compare with non-treated Ti-Cr-V alloy. The hydrogen storage capacity of $Ti_{0.32}Cr_{0.32}V_{0.25}Fe_{0.03}Mn_{0.08}$ was 2.71wt.% and it absorbed 98% of hydrogen in two minutes. Addition of Al brought about the increase of the lattice constant and crystalline size, the decrease of the lattice strain. This caused the decrease of hydrogen storage capacity, the increase of the plateau pressure and hysteresis. And the decrease of the lattice constant of alloy caused by the formation of TiB phase due to the direct adding of B. Inversely, for the addition of $Ti_{0.75}B_{0.25}$ alloy contained B, the lattice constant increased by the remained Ti atoms after the formation of TiB phase. The abrupt variation of the plateau pressure and hydrogen storage capacity resulted from these change of lattice constant and formation of second phase.

Catalysed- $NaAlH_4$ and $Ca(BH_4)_2$ have been synthesized and their thermal decomposition and rehydrogenation behaviour have been studied. Several catalytic additives have been synthesized and tested to find effective catalysts to decrease dehydrogenation start temperature and increase rehydrogenation reaction kinetics. A scale-up process to prepare kg quantity of catalysed- $NaAlH_4$ has also been developed and more than 2.5 kg of catalysed- $NaAlH_4$ with reversible storage capacity over 3.7 wt% has been successfully produced.

The equipment for the performance test and manufacture of the metal hydride hydrogen storage tank was purchased and constructed. The performance test of the metal hydride tank of advanced country was practiced using of the facilities, and the requirements of the hydrogen storage materials for fuel cell vehicle were established through the analysis of test results with fuel cell stack property. Two prototype tanks were manufactured considering of the hydrogen storage property, and the design, analysis, manufacturing, and test technologies were assured through these researches.

V. Future applications

Hydrogen storage alloy can be applied to the various industries, for example, Ni-MH battery for hybrid electric vehicle, off-board fuel cell, submarine, and ship. The basic research on the massive production technology would be adapted to mass production of the material and cost reduction.

On Phase III, a more systematic study to find better catalytic additive on $Ca(BH_4)_2$ and $Ca(BH_4)_2+xMgH_2$ hydride composites will be carried out. In addition, a new high capacity borohydrides such as $Mg(BH_4)_2$ and another new hydride composites such as $LiBH_4+Ca(BH_4)_2$ system will be studied further. A more rigorous experimental and modeling work will also be carried out to understand the actual role of catalytic additive

on both dehydrogenation and rehydrogenation reactions of borohydrides and their composites.

The assured basic technologies on the design and analysis of metal hydride hydrogen storage tank will be improved continuously to reduce the development period of the tank system with more advanced storage materials. The experiences during this research - the material-based hydrogen storage system - will use the future materials application to the hydrogen storage tank.

C O N T E N T S

Chapter 1. Project overview	1
Section 1. Project needs	1
Section 2. Purpose and scope of the project	2
Chapter 2. State of the art	3
Section 1. Oversea status	3
Section 1.1. Status of the hydrogen storage materials	3
Section 1.2. Status of the storage system	5
Section 2. Domestic status	7
Section 1.1. Status of the hydrogen storage materials	7
Section 1.2. Status of the storage system	7
Chapter 3. Project contents and results	8
Section 1. Hydrogen storage materials	8
Section 1.1. Development of metal hydride hydrogen storage alloy and tank design technology ...	8
Section 1.2. Synthesis of complex metal hydrides for hydrogen storage	87
Section 2. Hydrogen storage system and performance test	117
Chapter 4. The achievements and contribution	150
Chapter 5. Future applications	154
Chapter 6. The information of the oversea science and technologies	155
Chapter 7. References	156

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	1
제 1 절 연구개발의 필요성	1
제 2 절 연구개발의 목적 및 범위	2
제 2 장 국내외 기술개발 현황	3
제 1 절 국외 기술개발 현황	3
제 1.1절 수소저장재료 개발 현황	3
제 1.2절 저장 시스템 개발 현황	5
제 2 절 국내 기술개발 현황	7
제 2.1절 수소저장재료 개발 현황	7
제 2.2절 저장 시스템 개발 현황	7
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	8
제 1 절 수소 저장재료 개발	8
제 1.1절 금속수소화물을 이용한 고성능 수소저장재료 개발 및 저장 탱크 설계기술 개발	8
제 1.2절 수소저장용 금속착수소화물 제조기술 개발	87
제 2 절 시스템 개발 및 성능평가	117
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	150
제 1 절 연구개발 목표 달성도	150
제 2 절 관련분야에의 기여도	153
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	154
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	155
제 7 장 참고문헌	156

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 필요성

전 세계적으로 산업화가 급격히 진행되면서 안정적인 에너지 확보 및 기후 변화 문제에 대한 관심이 고조되어 왔다. 미국 에너지 정보국이 발간한 최근의 보고서에 따르면 2030년의 전 세계 에너지 소비량은 2006년 대비 44% 증가될 것으로 전망된다. 반면 이용 가능한 에너지 가격은 장기적으로 상승될 것으로 예상되며 시간이 지남에 따라 에너지원 확보에 불확실성이 증가될 것이므로 장기적 에너지 공급 확보 문제가 세계 각국에 대두되고 있다. 또한, 최근 유럽 공동체의 공동연구 센터(Joint Research Center)의 온실가스 배출에 관한 보고서에 따르면 2000년부터 세계 온실가스 배출 증가속도가 더욱 가속화되고 있는 것으로 나타났다. 1990년에서 1995년 사이에는 세계 온실가스 배출이 3%, 1995년에서 2000년 사이에는 6%가 증가한데 비해 2000년부터 2005년 사이의 배출량 증가는 15%로 급격히 높아졌다. 이러한 경향은 향후 지속될 것으로 여겨지고 있으며 온실가스 배출을 감소시키기 위한 노력이 행해지지 않는다면 2030년까지 2006년 대비 39%가 더 증가될 것으로 예측되고 있다.

또한, 온실 가스 배출로 인해 야기되는 환경 문제들에 대응하기 위한 국제적 규제도 시간이 갈수록 강화되고 있는 추세이다. 92년 6월 채택된 기후변화협약을 시작으로 96년 12월 교토 협약 등을 통해 이산화탄소 배출량의 자발적 및 의무적 규제가 진행 중에 있다. 세계 이산화탄소 배출량의 1.7%를 차지하는 우리나라는 온실가스 의무단축 국가 편입 압력이 더욱 거세져 2013년에는 의무감축국으로 편입되어 국제적인 환경규제 압력이 높아질 것으로 예상되므로 이에 대비해 범정부 차원에서 기후변화 완화를 위한 대응책이 필요한 상황이다.

위와 같은 상황에 대처하기 위해 온실가스 배출을 저감하면서도 안정적인 에너지 공급을 가능하게 할 수 있는 새로운 기술들에 대한 연구가 지난 수년간 진행되어 왔다. 특히 수소는 청정한 에너지 운반체(carrier)로서 다양한 분야에 적용될 수 있기 때문에 기후 변화 및 에너지 공급원의 다양화에 효과적인 대체 수단이 될 수 있다. 이에 따라 수소를 이용하는 에너지시스템 전환의 필요성이 대두되었고, 응용 가능한 기술로서 연료전지 기술이 활발히 연구되어왔다. 다양한 연구 분야 중에서 수송 부문의 온실가스 배출 기여도가 대부분을 차지하기 때문에 수송 부문에 연료전지 기술의 도입을 위해 연료전지 차량 개발이 전 세계적으로 진행되어 왔다. 그 결과 도요타, 혼다, GM, 다임러, 현대-기아, 폭스바겐 등 세계 유수의 자동차 제조사들은 대규모의 정부·민간 협력을 통해 연료전지 자동차 개발 및 실증프로젝트를 수행해 왔다. 이러한 연구개발 결과 현재 상당수의 연료전지 차량이 실증 운행 중에 있으며, 상업화를 위해 추가적으로 필요한 연구들이 수행되고 있다.

수소 연료전지 자동차의 본격적인 상용화를 위해서는 연료전지의 성능 개선뿐만 아니라 기존의 자동차 수준의 1충전 주행거리를 만족시킬 수 있어야 한다. 통상적으로 한번 충전으로 500km 이상을 주행할 수 있는 것을 목표로 하고 있으며, 이를 위해서는 수소를 경량·소형의 시스템에 저장하여 차량에 탑재할 수 있어야 한다. 현재 개발 및 실증 시험 중인 연료전지 자동차에는 대부분 35MPa 고압 수소 저장시스템이 적용되고 있으나 목표로 하는 주행거리를 만족시키기에는 부족한 실정이다. 주행거리를 증가시키기 위해 저장 압력을 70MPa로 상승시킨 시스템도 개발되어 소량의 차량에 적용되고 있기는 하지만, 비

용 및 무게 증가로 인한 문제 극복이 과제로 남아 있다.

이와 같은 과제를 극복하기 위해 수소 저장재료를 이용하는 새로운 수소 저장 기술에 대한 연구가 활발히 수행되고 있다. 미국 DOE(Department of Energy)를 중심으로 금속 수소화물(Metal Hydride), 화학적 수소화물(Chemical Hydride), 다공성 재료 등을 이용하는 수소저장 시스템을 개발하기 위해 기초 재료 연구로부터 시스템 수준의 개발 연구까지 많은 연구가 이루어지고 있다. 일본 또한 NEDO(New Energy and industrial Technology Development Organization)의 주관 하에 각종 수소저장 재료 및 시스템 개발 연구가 진행되고 있다. 수소 연료전지 자동차의 경쟁력 확보를 위해서는 이와 같은 새로운 수소저장 기술이 시급히 개발되어야 한다. 전 세계적으로 공격적인 목표를 가지고 연구 활동을 벌이고 있는 선진국들과의 기술 격차를 줄이고, 향후 세계 기술 시장에서 주도권을 확보하기 위해서는 수소 저장 재료 개발뿐만 아니라 개발된 저장 재료를 이용한 시스템 개발에 관한 기초 기술 연구가 병행되어야 할 것이다.

제 2 절 연구개발의 목적 및 범위

본 연구 과제는 수소 연료전지 자동차용 차세대 수소 저장 기술 개발 기초 연구를 목적으로 추진되었으며, 자동차용 수소 저장 시스템에 사용할 수 있는 수소 저장재료의 개발과 개발된 저장재료를 이용하여 저장 시스템을 개발하는 것으로 나누어 협동 연구과제로 수행되었다. 한국지질자원연구원과 한국과학기술연구원은 협동 기관으로서 수소 저장재료 연구를 담당하였고, 현대자동차는 주관기관으로 참여하여 개발된 저장재료를 이용한 저장시스템 개발 기초연구를 수행하였다.

한국지질자원연구원은 금속수소화물계 고성능 수소저장재료 개발 및 저장탱크 설계 기술 개발에 초점을 맞추어 연구를 수행하였다. 이를 위해 수소 저장 합금의 유효 저장밀도 향상 연구, 대용량 제조를 위한 공정연구, 수소 저장·방출 특성 평가 연구, 합금 조성의 최적화 연구를 진행하였다. 한국과학기술연구원은 알칼리 금속 착수소화물의 제조 및 수소 저장·방출 성능 향상을 목표로 하였다. 열역학 모델링 기법을 이용하여 유효수소저장용량이 5wt.% 이상인 고순도 NaAlH₄의 열역학적 특성 연구, 적합한 수소 저장·방출 특성을 갖는 착수소화물의 합성 연구, 수소 저장·방출 속도 향상을 위한 촉매 연구, 합성된 합금의 수소 저장·방출 특성 평가 연구를 수행하였다. 현대자동차는 연료전지 자동차용으로 적용되기 위한 수소저장재료의 필요 요건 확립 및 시스템 설계, 해석, 제작 및 평가 기술 개발에 중점을 두어 연구 과제를 수행하였다. 시스템 수준에서 평가를 진행할 수 있는 평가 장비 구축을 선행하여 시험평가 환경을 구축하고, 이를 기반으로 한국지질자원연구원에서 제조한 저장합금을 이용하여 2회에 걸쳐 시제품을 제작하여 수소 저장·방출 성능을 평가하였다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국외 기술개발 현황

제 1.1 절 수소저장재료 개발 현황

수소저장합금의 경우 일본에서는 2015~2020년까지 3 wt.% 이상의 가역 저장용량을 가지며 500 회 이상의 수명을 갖는 재료의 상용화를 목표로 하고 있으며 저가 원료의 이용 및 제조 프로세스의 검토 등에 관한 연구를 수행 중에 있다. 일본에서는 일방향 응고를 응용한 유도용해법에 의하여 가역저장용량 2wt.% 이상의 BCC(Body-Centered Cubic structure)계 수소저장합금을 시판하고 있으며, JMC, 관서촉매 등에서 다양한 수소저장합금을 판매하고 있다. 중국에서는 China Ministry of Science and Technology(MOST)을 비롯한 여러 정부 기관에서 수소경제의 실현을 위해 많은 노력을 기울이고 있으며 이미 AB5 등의 수소저장합금을 연간 만 5천톤 이상을 생산하고 있다. 또한 중국은 최근 상온용 BCC 합금에 대하여 조성 최적화를 위한 제 3~4원소의 첨가나 용융합금의 급냉 등을 통한 조직 및 결정구조 변화가 수소저장특성에 미치는 영향 등 다양한 연구결과를 보고하고 있다.

Aluminate계 착수소화물의 경우 1997년 독일 Max-Planck 연구소의 Bogdanovic 등은 Ti를 함유한 촉매를 습식 방법으로 NaAlH_4 에 첨가해 분해온도를 200°C 이상에서 $50\sim 120^\circ\text{C}$ 까지 낮추었으며, 150°C 부근에서 수소압력을 높여 역반응을 일으키는데 성공하였다. 비슷한 시기에 미국 하와이 대학의 Jensen 등은 TiCl_3 와 같은 촉매를 볼밀링과 같은 건식법으로 첨가해 Bogdanovic과 같은 결과를 얻었는데 건식법은 습식법에 비해 공정이 간단하고 유효수소저장용량이 크다는 장점이 있다. 미국 Sandia 국립연구소의 Gross등과 Jensen 등은 NaAlH_4 에 첨가한 Ti의 역할에 대해 연구한 결과 Ti 원자가 NaAlH_4 결정구조 내에 치환형 원자로 존재해 열역학적 안전성을 낮춘다는 주장을 하였다. Balema 등과 Graetz 등은 NaAlH_4 에 첨가된 Ti가 격자구조 내부에 존재하지 않고 Ti-Al 금속간화합물로 독립적으로 존재한다는 연구결과를 제시하였는데 이것은 NaAlH_4 물질 자체의 열역학적 안정성은 변화하지 않고 Ti가 순수한 촉매로서 작용한다는 주장을 뒷받침하는 결과이다. Chen 등은 LiAlH_4 에 Ti 촉매를 첨가해 분해온도를 낮추고 2단계 반응의 역반응이 가능하다는 연구결과를 보고하였으나 아직까지 역반응의 재현성을 검증한 연구 결과가 보고된 바 없으며, 특히 1단계 분해반응의 역반응은 매우 어렵다는 것이 열역학 계산에 의해 알려져 있다.

Fichtner 등은 $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ 를 습식법으로 합성하고 열분해 특성을 조사한 결과 2단계 분해를 통해 7wt.% 이상의 수소가 발생한다고 보고하였으나 역반응에 대한 결과는 없었다. 1단 분해반응이 발열반응인지 흡열반응인지 아직까지 명확하게 알려져 있지 않으나 최근 국내 연구진의 연구결과에 의하면 1단계 분해반응이 발열반응이며 따라서 최소한 1단계 반응의 역반응이 열역학적으로 매우 어려울 것으로 예상된다. Morioka 등은 KAlH_4 의 열분해 특성을 조사한 결과, $250\sim 340^\circ\text{C}$ 사이에서 2단계 분해반응으로 총 3.5wt.%의 수소가 방출되었으며 촉매를 첨가하지 않아도 역반응이 가능하다고 보고한 바 있다.

Amide계 착수소화물의 경우, 2002년 Chen 등은 Li_3N 가 200~300°C 사이에서 최대 약 9 wt.%의 수소를 가역적으로 저장·방출할 수 있다는 연구결과를 보고하였는데 Li_3N 의 수소화 반응은 Li_2NH 와 LiNH_2 를 거치는 2단계로 일어나는 것을 확인하였고, 아울러 CaNH 의 경우도 500~550°C 에서 가역적인 수소 저장·방출이 가능한 것을 확인하였다. Ichikawa 등은 Chen 등의 연구결과를 토대로 LiNH_2 와 LiH 혼합물을 이용해 150~250°C에서 가역적인 분해·수소화 반응을 유도하였는데, 5.5wt.%의 수소가 방출하였으며 예상과 달리 암모니아가 거의 방출되지 않았다고 보고하였다. 미국 Sandia 국립연구소의 Luo 등은 최근 LiNH_2 와 MgH_2 사이의 반응을 이용해 5.2wt.% 이상의 수소를 가역적으로 저장·방출시킬 수 있다는 연구 결과와 특히 100회 이상의 사이클 수명을 보이는 시험 결과를 보고하였다. Xiong 등은 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 와 NaH 를 반응시켜 Mg-Na-N-H 화합물을 합성하고 이를 열분해 시켜 120°C에서 수소가 방출되며 반대로 약 60°C에서도 수소화 반응이 일어나는 것을 확인하였으나 200°C 이하에서는 수소분압이 1기압 이하로 낮았다. 현재까지 아마이드계 착수소화물에 대한 연구는 대부분 LiNH_2 가 주를 이루고 있으며 특히 LiNH_2 와 LiH 사이의 가역반응에 대한 연구가 대부분이었고 최근에는 Mg 를 포함하고 있는 알칼리금속 아마이드에 대한 연구도 보고되고 있다. 아마이드계 착수소화물이 고체수소저장물질로 개발되려면 수소 방출 온도가 150~200°C 이하로 낮아져야 하며 연료전지의 성능에 나쁜 영향을 미치는 암모니아가 전혀 발생하지 못하게 하는 기술 개발이 필요할 것이다. 아울러 사이클 수명과 수소방출 속도를 향상시키고 수소화 반응에 필요한 수소압력을 낮추는 것이 필요하다.

Borohydride계 착수소화물의 경우에는 알칼리 및 알칼리토금속과 일부 전이금속 보로하이드라이드는 수소함량이 높고 안정한 화합물인데, 특히 LiBH_4 는 유효수소저장용량이 13.9wt.%로 매우 높아 고체수소저장재료로 유망하나, 분해온도가 400°C 이상으로 높아 실용화에 문제가 있다. Zuttel 등은 LiBH_4 에 SiO_2 를 첨가해 분해시작온도를 200°C 근처까지 낮추는데 성공하였으나, 650°C 150기압의 수소분위기에서도 역반응이 일어나지 않았다고 보고하였으며, Orimo 등은 LiBH_4 의 일부 Li 대신 Mg 로 치환해 분해온도를 약 30K 정도 낮추었으며, 특히 600°C 350 기압의 수소분위기에서 LiH 와 B 혼합물로부터 LiBH_4 를 얻는데 성공하였다고 보고하였다.

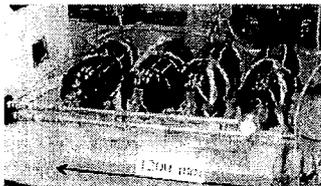
Vajo 등은 LiBH_4 에 MgH_2 를 첨가해 분해온도를 315~400°C로 낮추었으며 특히 8~10wt.%의 수소를 가역적으로 저장·방출할 수 있다는 연구결과를 보고하였는데, 측정결과로부터 1기압에서의 분해온도가 약 225°C일 것으로 추정하였다. Aoki 등은 LiBH_4 에 LiNH_2 를 첨가해 250°C에서 약 7.8wt.%의 수소를 얻었으며 430°C에서는 약 10.6wt.%의 수소를 얻었다고 보고하였으나 역반응에 관한 언급은 없다. 보로하이드라이드계 물질에 대한 연구는 2000년 이후에 시작되었으며 아직 매우 기초적인 탐색 연구단계에 있고 특히 역반응에 관한 연구보고는 매우 적는데 이것은 일부 전이금속 보로하이드를 제외한 대부분의 물질의 열안정성이 높기 때문에 가역반응이 쉽게 일어나지 않기 때문이다. 최근 보로하이드라이드에 이원계 금속수소화물 또는 착수소화물을 첨가해 분해온도를 낮추려는 연구가 증가하고 있는 추세인데 이러한 접근 방법은 유효수소저장용량 감소를 최소화하면서 분해온도를 낮출 수 있다는 장점이 있다.

제 1.2 절 저장 시스템 개발 현황

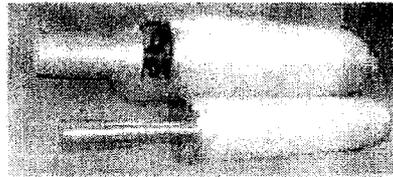
일본의 경우 NEDO의 연료전지·수소기술개발부 주관으로 수소 및 연료전지에 관한 다양한 프로젝트를 수행하고 있다. 수소저장합금 탱크는 '수소 안전이용 등 기반기술개발' 프로젝트의 일환으로 '차량 관련 기기에 관한 연구 개발' 및 '수소에 관한 공통 기반기술 개발' 분야에서 '수소흡장합금과 초고압 용기를 조합한 하이브리드 저장탱크의 연구 개발', '고용량 수소흡장합금과 저장탱크의 개발', '저온 작동 수소흡장합금의 개발', '고용량 수소흡장합금과 저장탱크의 개발', '합금계 수소 저장 재료의 내구성 연구' 등 다양한 연구 과제로 수행되고 있다.

수소 저장합금을 이용한 시스템 기술은 일본의 도요타가 최고 기술을 보유하고 있는 것으로 판단되며, 수소저장합금-고압 하이브리드 탱크를 이용하여 부피저장밀도를 획기적으로 향상시킨 결과를 보고한 바 있다. 그러나 저장합금의 저장밀도가 낮음으로 인해 시스템 무게가 무거워지는 단점은 여전히 해결되지 않은 상태이다. Ovonic사에서는 도요타와 마찬가지로 수소 저장합금과 고압 수소의 하이브리드 탱크에 대한 연구를 수행한 바 있다. GM에서도 Purdue 대학 등과의 협력을 통해 수소저장합금을 이용한 수소저장시스템 개발을 진행하고 있으며, 주로 수소 저장·방출과 관련된 열교환기 연구를 수행하고 있다.

미국의 DOE 지원으로 이루어졌던 수소 저장기술 연구에서도 UTRC 및 SRNL 등의 연구기관에서 alanate를 이용한 시스템 개발을 수행한 바 있다. 재료의 안전성 평가로부터, 압력 용기 및 열교환기 성능 연구, 분말 충전 방법 연구, 시스템 통합 기술 등에 대한 연구를 진행하였다. (Fig. 1)



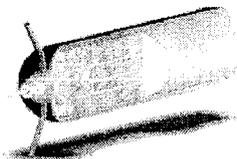
도요타 고압-MH하이브리드 탱크



NEDO 고압-MH하이브리드 탱크



Ovonic MH수소저장탱크



UTRC Alanaite 수소저장탱크

Fig. 1. Examples of MH tank development

제 2 절 국내 기술개발 현황

제 2.1 절 수소저장재료 개발 현황

1980년대 후반~1990년대 중반까지 일부 대학교를 중심으로 고체수소저장재료에 관한 기초 연구가 진행되었으나 실용화를 목적으로 한 체계적인 연구는 2003년 수소에너지 제조·저장·이용기술 개발 사업으로 시작되었다. 한국지질자원연구원 및 한국기계연구원, 한국과학기술연구원, 한양대학교 등의 연구기관이 금속수소화물을 이용한 수소저장재료 개발을 수행하였으며 2단계 연구결과 기초 연구 수준은 선진국 수준에 거의 근접한 것으로 판단된다. 특히 상온용 금속수소화물의 경우, 일본과 거의 대등 수준이나 소재 대량 제조기술 확보가 이루어지지 않은 상태이다. 또한 대학 및 국가출연 연구소와 공동연구를 수행할 수 있는 기업의 연구능력은 높으나, 아직 선행연구에 투자할 만큼 기업 문화가 성숙되지 못하여 산업계 기반이 거의 전무한 실정이다.

수소저장용 금속착수소화물에 대한 연구의 경우 그 동안 활발하게 이루어지지 못하고 있었다. 이는 아직 선진국에서도 매우 초보적인 탐색 연구 단계에 있고, 대부분의 금속착수소화물이 취급이 용이하지 않으며, 특히 기존에 국내에서 많은 연구가 수행되었던 상온 수소저장합금의 흡장현상과는 전혀 다른 가역적인 화학반응을 이용하는 다소 생소한 분야이기 때문이다. 최근 lithiun amide에 대한 탐색 연구가 국내 대학과 연구소에서 시작되었으며 전이금속착수소화물에 관한 기초 연구도 시작하였다. 본 과제를 수행한 한국과학기술연구원에서는 2003년부터 LiAlH_4 , Li_3AlH_6 , NaAlH_4 , LiBH_4+Al , LiBH_4+MH ($\text{MH} = \text{CaH}_2, \text{YH}_3, \text{CeH}_2+x$), $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 등 metal alanates 및 borohydrides와 이들의 복합분말을 대상으로 물질 합성, 열분해 특성 및 가역수소저장 특성에 관한 기초 연구를 수행해 왔으며 최근에는 두 가지 이상의 금속착수소화물 복합물질에 대한 연구도 시작한 상태이다.

제 2.2절 저장 시스템 개발 현황

상온용 수소저장 합금을 이용한 소형 용기 연구는 대학 및 연구기관에서 기초적인 연구가 수행된 적은 있으나, 본 연구 과제를 시작하기 이전까지는 수소저장재료를 이용한 연료전지 자동차용 수소저장시스템에 대한 연구는 수행된 바가 없었다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 수소 저장재료 개발

제 1.1 절 금속수소화물을 이용한 고성능 수소저장재료 개발 및 저장 탱크 설계기술 개발

1. 이론적 배경

(1) Ti-based BCC 고용체 합금의 특성

수소저장 합금에는 AB_5 , AB_2 , AB 등의 금속간화합물 이외에도 고용체를 형성하는 합금이 있으며, 이는 높은 수소저장용량을 보인다. 대표적 합금으로 BCC계 합금을 들 수 있다. BCC 합금의 특징은 일반적으로 활성화 처리가 어렵고 수소화 반응속도가 느리며, 평탄구간의 기울기가 심하며, 높은 인성 때문에 합금의 분말화가 어렵다. 그러나 전율고용체를 형성하는 합금은 일반적인 금속간 화합물과는 달리 합금 치환에 의해 열역학적 성질을 변화시키기에 매우 용이한 특성을 가지고 있다. Akiba 등은 Ti-V based BCC 고용체 합금에서 기타 원소의 첨가에 의해 수소저장 능력이 우수한 합금이 개발될 가능성이 있음을 제시하였다. Lynch는 제 3의 원소를 첨가함으로써 빠른 반응속도를 가질 수 있다고 보고하였고, 이때 제 3 원소의 반경은 V-Ti의 평균 반경과의 차가 5%이하인 반경을 가져야 한다고 보고하였으며, 이런 원소로는 Fe, Mn, Co, Cu, Ni 등이 있다. 또한 합금의 활성화 및 빠른 반응속도를 위해 AB_5 , AB_2 계 합금, 란탄노이드계 원소를 첨가 후 arc melting 또는 ball mill을 통한 기계적 합금화가 연구되었다.

Park 등은 $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ 합금에 $LmNi_{4.1}Al_{0.25}Mn_{0.3}Co_{0.65}$ 합금 분말을 첨가 하여 ball milling 후 Ni-Mh 전지용 음극을 제조하였다. ball milling 전의 $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ 합금 분말은 치밀한 산화 피막에 의해 수소 통과가 어려워 전지용량이 나타나지 않았으나, AB_5 합금과 혼합 후 ball milling에 의하여 전지 용량이 나타나는 것을 보고하였다. 이는 bcc 합금 표면에 박혀 있는 AB_5 합금이 수소 이동 통로 역할을 하여 bcc 합금의 수소화물 형성이 가능하게 한 것으로 생각된다. Yu 등은 공기 중에 3일 방치된 Ti-V-Cr-Mn 합금의 수소저장 특성을 조사하였다. Yu 등은 5 at% Fe 첨가에 의하여 incubation time이 감소하였으며, 유효 수소저장용량이 증가한 것을 보고하였다.

한편 수소와 반응하여 수소 화합물을 형성할 때 합금 내 수소의 농도에 따라 구조가 바뀌는 특성이 있다. Nomura와 Nakamura에 의하면 de-hydride상태에서는 BCC 구조를 가지고 hydride의 경우에는 FCC 구조를 가지고 있다고 보고한 바 있다.

(2) Ti-based BCC계 수소저장합금의 수소화물의 형성

수소는 Ti-based BCC 합금에서 침입형 공간에 위치하며 금속수소화합물을 만든다. 침입형 공간은 격자의 종류 및 합금의 종류에 따라서 그 종류와 크기가 달라지며 수소 저장 순서는 침입형 공간 중에서 크기가 큰 순서대로 저장 된다. BCC 격자에서는 octahedral과 tetrahedral site의 순서로 수소가 저장된다. 일반적으로 티타늄이나 바나듐(V)같은 BCC 합금은 mono-hydride(MH)와 di-hydride(MH₂) 두 금속수소화물 생성에 따른 2개의 평탄압력(Fig. 2)을 나타내는 것으로 알려져 있다. 본 실험에 사용된 BCC 합금의 경우도 저압에서의 수소 흡수는 MH 수소화물 생성에 의한 수소 흡수이고, 높은 역역의 평탄압력은 MH₂ 수소화물 생성에 대한 것으로 보인다. MH 수소화물 생성에 대한 흡수는 octahedral site에 수소가 저장되는 것이고, MH₂ 수소화물 생성에 대한 것은 tetrahedral site에 수소가 저장된다고 알려져 있다. MH 수소화물 생성에 의해 흡수된 수소는 방출시의 평탄압력이 너무 낮기 때문에 대부분 상온에서 방출되지 않으며 상온에서 측정된 압력-조성 등은 곡선에서도 관측되지 않는다. MH₂ 수소화물 생성에 의해 흡수된 수소는 상온에서 가역적으로 방출되며 이때 방출되는 수소의 양을 유효 수소저장용량이라고 한다.

한편 BCC계 수소저장합금은 수소와 반응하여 수소 화합물을 형성할 때 합금 내 수소의 농도에 따라 구조가 바뀌는 특성이 있다. Nakamura 등에 의하면 Ti_{1.0}V_{1.1}Mn_{0.9} 합금은 (Ti_{1.0}V_{1.1}Mn_{0.9})D_{2.0}에서 pseudo-cubic NaCl 구조(Fig. 3)를 갖으며, 수소는 금속 원자 6개로 둘러싸인 octahedral site에 위치한다. 이때 결정구조의 c-축은 a-축보다 9% 작았으며, 금속 원자만의 결정 구조를 살펴본다면 BCC 또는 BCT 상태였다. 만약 합금 내부의 수소 농도가 더욱 높아지면, 수소가 합금의 octahedral site에 모두 위치하지 못할 것이다. Nomura 등은 수소 농도가 더욱 높은 (Ti_{1.0}V_{1.1}Mn_{0.9})D_{5.4} 합금에서 격자 구조는 CaF₂ 구조(Fig. 3)이었다고 보고하였다. CaF₂ 구조에서는 a-축과 c-축의 격자상수가 같았으며, 이때 수소는 tetrahedral site에 위치하였다. 여기에서 Ti_{1.0}V_{1.1}Mn_{0.9}합금의 BCC 구조에서 (Ti_{1.0}V_{1.1}Mn_{0.9})D_{5.4} 합금의 FCC로의 변태는 금속 원자의 확산이 필요하지 않는 c-축 팽창에 의해 일어난다. 또한 금속 원자의 확산이 필요하지 않으므로 수소의 공급이 충분이 이루어진다면 매우 빠르게 변태가 이루어질 수 있다.

Cho 등 또한 Ti_{1.0}Cr_{1.5}V_{1.7} 합금에서 BCC-BCT-FCC 변태와 변태에서의 각 상의 비율을 조사하였다. 그는 압력-조성 등은 곡선에서 설명 하였듯이 금속-수소화물간의 변태 중에는 α와 β상이 공존하며 수소 농도가 높아질수록 β상이 증가하는 현상을 보고하였다.

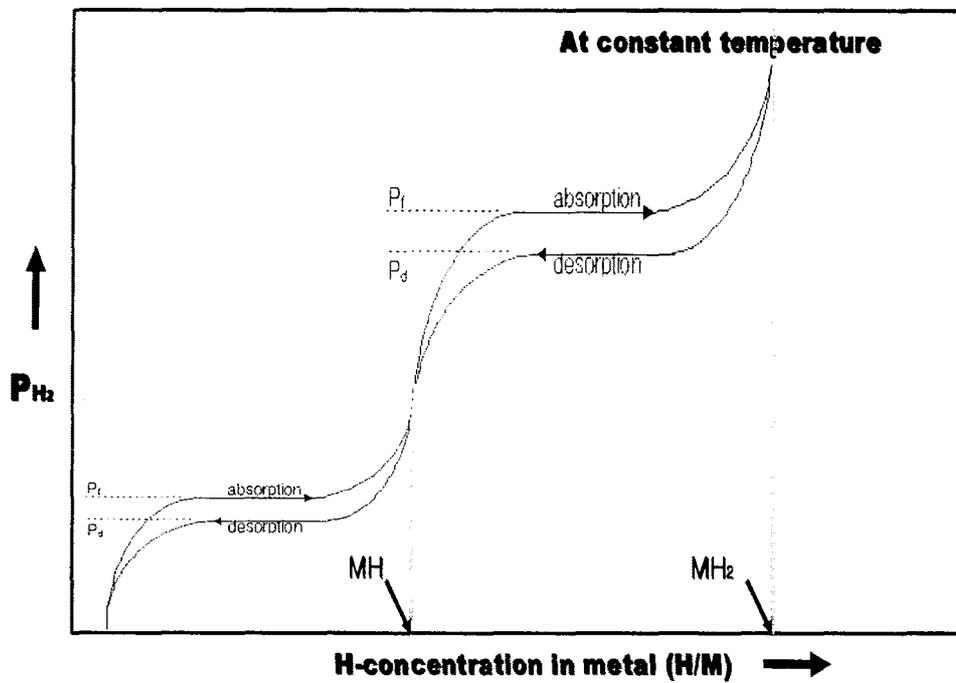


Fig. 2. Typical PCT curve of the BCC alloys.

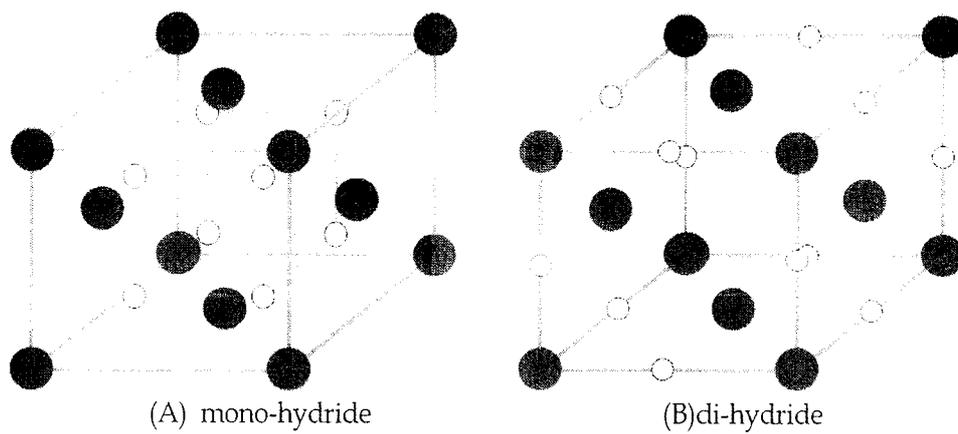


Fig. 3. Crystal structure of the mono-hydride and di-hydride.

(3) 수소저장합금의 활성화 처리

수소저장합금은 수소보다 산소와의 친화력이 더 크기 때문에 대기 중에서 준비한 시편의 표면에는 얇은 산화막이 생성되고, 이 산화막은 수소와 시료표면과의 반응을 방해하므로 수소를 가하여도 쉽게 수소화 반응이 일어나지 않는다. 산화막이 형성되어 있는 수소저장합금에 수소화 반응을 일으키게 하기 위해서는 시료를 가열하여 산화막을 형성하고 있는 산소가 합금 내로 확산해 들어가게 하거나 두껍고 불연속적인 산화물을 형성하게 함으로써 부분적으로나마 산화막을 제거해 주어야 한다. 그런 다음에 고온 상태에서 고압의 수소를 가하면 합금 내에 수소가 서서히 흡수된다. 일정 시간 유지 후 시료를 냉각하면 흡수된 수소가 수소화물을 생성하면서 부피 팽창에 의해 합금 분말의 균열이 발생하고, 새로 생성된 합금 표면은 산소가 없어 수소화 반응에 대해 강한 촉매 역할을 할 수 있어 수소화 반응이 매우 빠르게 된다. 이러한 일련의 전 처리를 활성화 처리라 한다. 각 합금의 산화막 특성이 다르고 공기 중의 노출 정도가 다르므로 활성화 처리 조건은 합금에 따라 시료에 따라 조금씩 다르다.

(4) Ti-Cr-V계 수소저장합금

Cho 등은 Ti-V BCC 고용체 합금에 Cr을 첨가하여 수소저장특성을 조사하였다. Ti-Cr-V계 합금에서 최대 및 유효 수소저장용량은 Ti/Cr 비율에 의존하여 변화하였으며, Ti/Cr = 0.75 일 경우 최대 및 유효 수소저장용량은 최대값을 보였다. Ti/Cr = 0.75을 유지시키고 V의 비율을 변화시키며 조사한 결과 Ti-Cr-V 삼원계 영역에서 수소저장용량이 가장 우수한 조성을 찾을 수 있었으며 XRD, SEM, DSC 분석 등을 통하여 기타 수소저장특성을 조사하였다.

Fig. 4에 압력-조성 등은 곡선 측정 후 얻어진 시료의 XRD 패턴을 나타내었다. 상 분석 결과 BCC상이 주를 이루고 있으며, 소량의 FCC상이 관찰된다. 이와 같은 결과는 다음과 같이 시료의 수소화에 따른 결정구조 변화를 고려하면 잘 이해될 수 있다. 즉 Fig. 5에 $Ti_{0.24}Cr_{0.36}V_{0.4}$ 합금의 수소화 반응에 따른 점진적 상변화를 나타내었는데, 수소화가 시작되면 BCC상의 격자상수가 증가하고, 수소화가 더욱 진행함에 따라 BCC상은 FCC상으로 결정구조 전이를 일으킨다. 결국 Fig. 4과 Fig. 5을 종합해 보면 탈수소 과정에서는 가역적으로 FCC상에서 BCC상으로 구조가 다시 바뀐다는 사실을 알 수 있다.

$Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ 시료를 사용하여 DSC 분석에서의 각 단계별로 XRD 분석을 행하였고, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 s4와 s5는 각각 360 °C와 600 °C에서 시료를 채취하여 분석한 결과이다. 패턴 s3을 패턴 s2 및 s1과 비교해보면 압력-조성 등은 곡선 측정 후 소량 존재하는 FCC상의 수소가 1시간동안 진공처리 하는 것만으로도 방출 될 수 있음을 나타내고 있다. 또한 패턴 s4는 패턴 s3과 거의 일치하는데 이로부터 360 °C의 가열로는 BCC 상내의 수소가 방출되지 않는 것을 알 수 있다. 패턴 s5는 패턴 s4의 BCC상내 수소가 시료를 600 °C까지 가열함에 의해 방출되어 격자상수가 감소하였음을 나타낸다. 추가적으로 주목할 만한 사실은 s5의 격자상수가 원래시료인 s1의 격자상수와 거의 동일하게 되었다는 점이다.

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

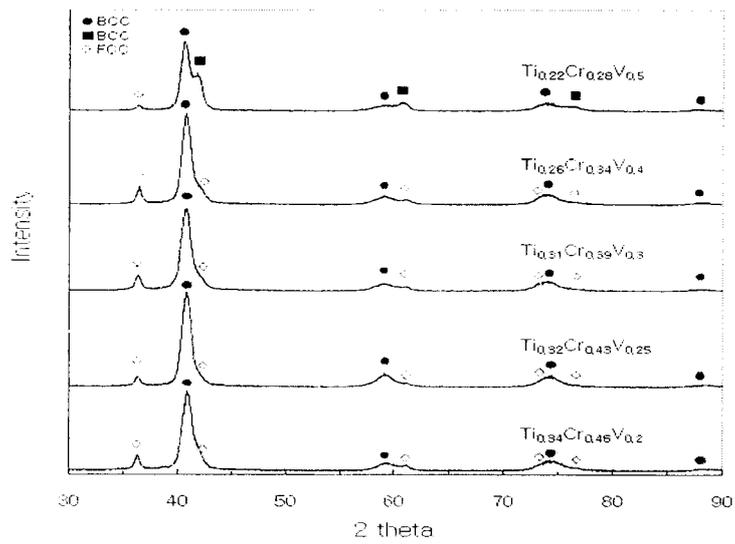


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the Ti-Cr-V alloys obtained after the P-C isotherm measurements.

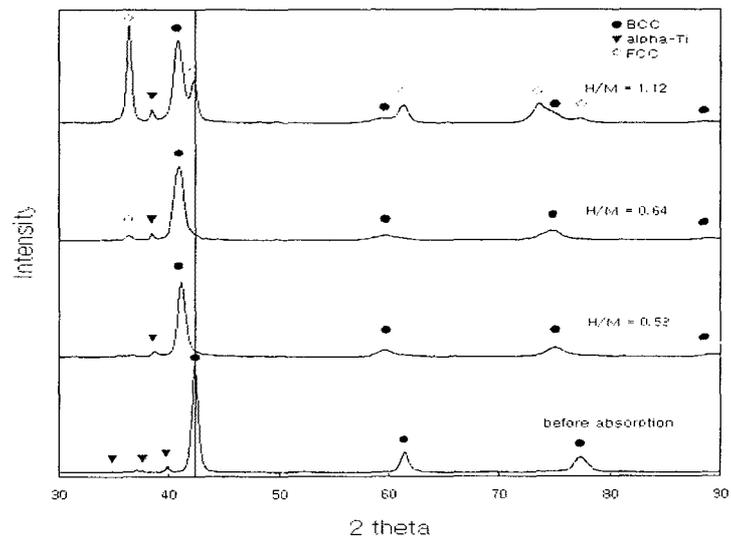


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of $\text{Ti}_{0.24}\text{Cr}_{0.36}\text{V}_{0.4}$ alloy with hydrogenation.

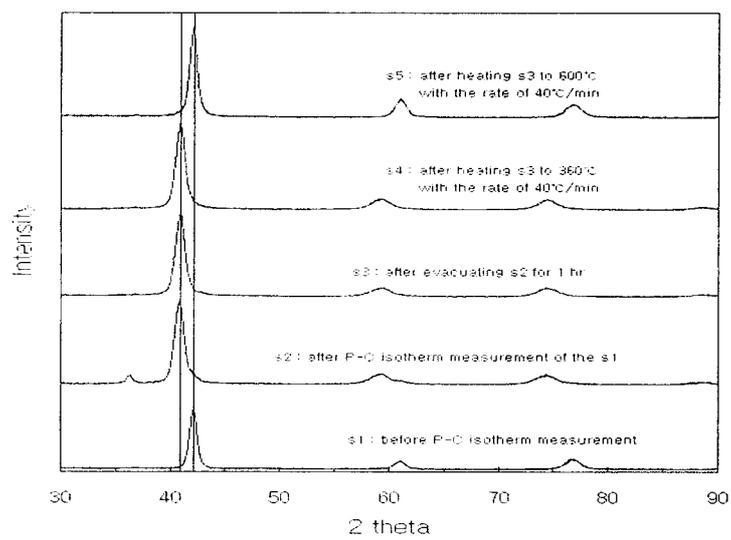


Fig. 6. Variation of the X-ray diffraction patterns of the Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25} alloy with dehydrogenation treatments.

또한 Cho 등은 $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ 합금을 대상으로 열처리 및 사이클 특성을 조사하였다. Fig. 7에 $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ 합금의 303 K에서의 압력-조성 등온 곡선을 나타내었다. 열처리된 시료의 수소저장밀도는 약 3.7 wt%로서 비열처리 합금의 그것에 비해 크게 증가하였다. plateau의 평탄성도 크게 개선되었으며 수소 방출량도 약 2.3 wt%로 비열처리 합금의 1.7 wt%에 비해 크게 증가하였음을 알 수 있다. 또한 열처리된 시료의 경우 방출 후 방출 곡선이 흡수 곡선과 거의 만난다는 사실로부터 비열처리 시료에 비해 압력 유도 사이클링 시 반복수명을 기대할 수 있을 것으로 예측되었다.

한편 plateau의 평탄성 개선은 합금 내에 존재하는 조성 편석의 감소로 이해되었다. EDS 분석결과, 비열처리 시료의 경우 조성 편석이 관찰된 반면, 열처리 시료의 경우 조성이 현저히 균일화되었음을 알 수 있었다. 조성이 불균일할 경우 미세 구조적으로 격자상수가 상이하며 따라서 plateau pressure가 상이하고 이것이 연속된 하나의 압력-조성 등온 곡선 상에서 slope를 갖는 형태로 나타나기 때문이다.

Fig. 8은 303 K에서 사이클링 반복에 따른 압력-조성 등온 곡선의 변화와 재활성화에 의한 회복 정도를 나타낸다. 100, 300, 500회째의 압력-조성 등온 곡선들은 개방형 압력 유도 사이클링 중 측정된 것이고 720 및 1000회째의 그것들은 폐쇄형 압력 유도 사이클링 중 측정된 것을 나타낸다. 그림에서 보이는 바와 같이 이들 압력-조성 등온 곡선들은 실험 조건 및 사이클링 횟수에 의해 크게 변화하지 않았으며 1000회 반복 후에도 약 2 wt%의 유효 수소저장밀도를 나타내었다. 또한 개방형 방식으로 613회 측정 후 약 500 °C까지 가열함으로써 재활성화 한 경우의 압력-조성 등온 곡선에서 알 수 있듯이 사이클링 중 재활성화 할 경우 거의 회복됨을 나타내고 있다. 사이클링을 반복할 경우 압력-조성 등온 곡선의 히스테리시스는 첫 번째의 그것에 비해 현저히 감소하였다.

Fig. 9에 개방형 압력 유도 사이클링 시 매회 마다 측정된 수소 흡수량을 나타내었다. 측정 초기에는 퇴화가 눈에 띄나 사이클을 반복함에 따라 그 정도가 점차 감소함을 알 수 있다. 또한 613회 측정 후 재활성화 시킨 결과, 초기에 비해 흡수량이 약간 감소하였으나 재활성화 직전에 비해 수소 흡수량이 많이 회복되었고 이후 퇴화 양상이 측정 초기와 비슷함을 알 수 있다. 한편 사이클 전후 시료의 평균 입자 크기를 조사하였다. 사이클 측정 전의 시료의 평균 입자 크기는 약 240 μm 이었던 반면, 사이클링을 반복함에 따라 시료 분말은 미분화되어 평균 입자 크기가 약 60 μm 로 감소하였다.

$Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ 합금의 수소화 반응열을 조사하기 위하여, 288 K, 303 K, 및 318 K에서의 압력-조성 등온 곡선을 측정하였으며 van't Hoff plot을 이용하여 계산한 결과 본 시료의 수소화 반응열은 -35.6 kJ/mol H₂ 이었다.

(5) Williamson-Hall equation

브래그 법칙을 유도할 때 회절이 일어나는 동안 이상적인 회절 조건이 유지된다고 가정한다. 이상적인 회절 조건이란 결정은 완벽하고 입사선은 모두 평행하며 한 가지 파장으로 구성되어 있을 때를 말한다. 이러한 조건들을 실제 실험에서 결코 만족시킬 수는 없다. 실제로 무한한 크기의 결정만이 진정으로 완벽한 결정이며, 완벽한 결정이라도 크기가 유한하면 그 결정은 결함을 가지고 있다고 여겨질 수 있다. 분말회절에서 이상적인 결정의 크기는 대개 500~10,000 nm 정도의 크기이다. 만약 결정립의 크기가 작아지면 평행한 원자 층의 수가 너무 작아 제대로 된 뾰족한 회절피크를 얻을 수 없을 뿐만 아니라 얻은 회절패턴의 피크 폭도 넓어진다.

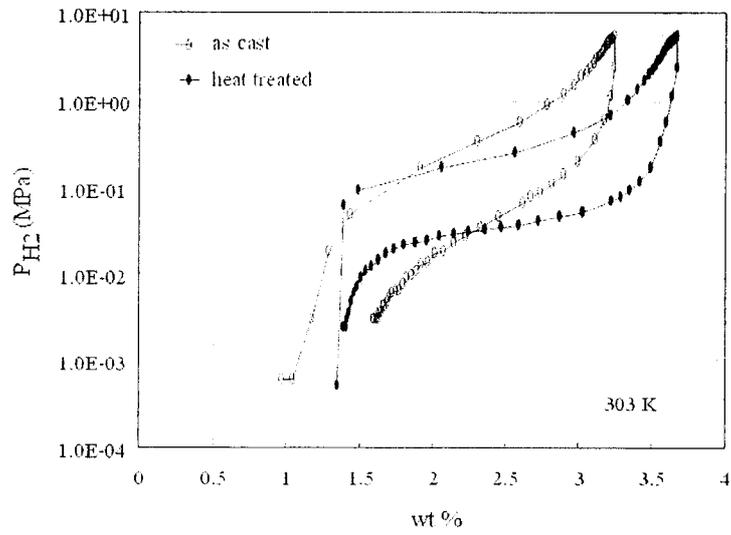


Fig. 7. P-C isotherms of the $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ alloy.

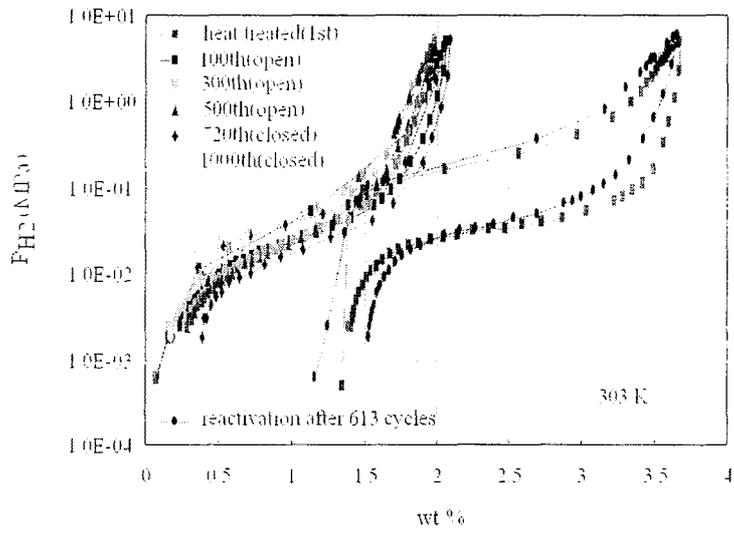


Fig. 8. P-C isotherms of the $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43}\text{V}_{0.25}$ alloy after cycling tests and reactivation treatment.

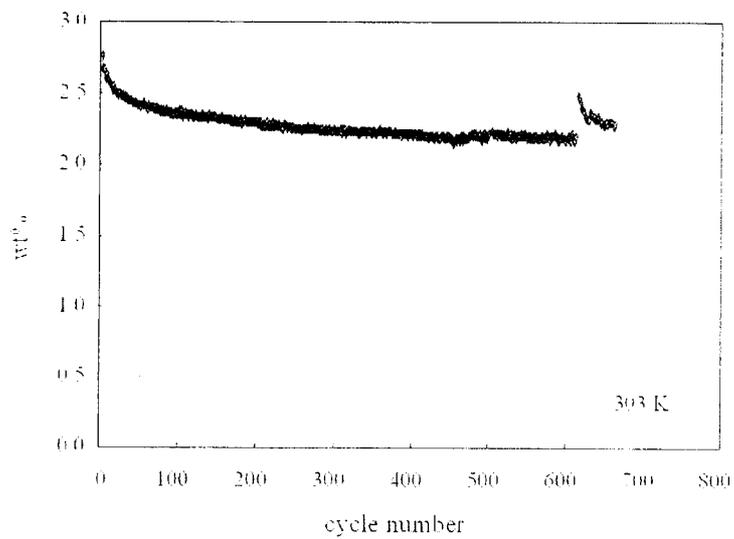


Fig. 9. Changes in the hydrogen storage capacity of the $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43}\text{V}_{0.25}$ alloy with increasing number of cycles and the effect of reactivation treatment.

실제 회절피크 폭의 증가는 장치에 의한 효과, 결정립의 크기, 격자 변형 3가지의 주된 요인에 의해 발생된다.

장치에 의한 피크 폭 증가 정도를 가늠하기 위해서는 미세 결정립의 크기가 매우 커서 더 이상 피크 폭 증가를 야기하지 않을 정도로 큰 결정립을 가지고 있는 그리고 잘 열처리되어 응력이 없는 표준분말에 미지의 시편을 섞어 사용한다. 예를 들어 10 μm 실리콘 분말이나, 실험 재료와 같은 조성의 격자변형 없이 열처리된 분말이 이러한 목적에 사용된다.

만약 관찰된 X-선 피크의 너비가 B_0 이고, 장치 효과에 기인한 피크 너비는 B_l 라면, 남은 너비 B_r 은 결정립의 크기와 격자변형에 의한 효과를 합한 것으로부터 기인된 것이다.

Scherrer는 미세 결정립 크기에 따른 X-선 회절피크 폭 증가를 나타내는 식을 유도하였다.

$$B_{\text{crystallite}} = \frac{k\lambda}{L \cos\theta} \quad \text{-----}(1)$$

λ =사용된 X-선의 파장

θ =브래그 각

L =시편이 표면에서 수직방향으로 측정된 미세 결정립의 평균 크기

k =상수 (≈ 1)

식 (1)은 일반적으로 Scherrer equation이라고 알려져 있으며, 입방결정에서 피크는 가우스 형태라고 가정하여 유도하였다. 하지만 이 식은 입방정이 아닌 재료의 미세 결정립의 크기를 어렵히는 데에도 자주 사용된다. 식 (1)에서 상수 k 는 0.89~1.19의 값을 가지나 보통 1로 취급한다. 이 방법에 의해 미세 결정립의 크기를 분석하는 데 있어 정확도는 $\pm 10\%$ 정도이기 때문에 $k=1.0$ 로 놓고 계산하는데 큰 무리가 없다.

재료 내에서의 격자 변형 역시 회절피크의 폭 증가를 야기하며 그 관계식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$B_{\text{strain}} = \eta \tan\theta \quad \text{-----}(2)$$

η =재료의 변형

식 (1)과 (2)를 살펴보면 미세 결정립의 크기와 격자 변형에 의한 피크 폭 증가는 θ 가 증가함에 따라 급속히 증가하나, 작은 θ 값에서는 이들 두 원인이 확실히 구분된다 (Fig. 10). 재료가 미세 결정립 크기와 격자 변형 두 가지를 모두 내포하고 있기 때문에, 이 두 가지 효과를 구분하기 위해서는 더 작은 회절각에서 얻은 피크를 사용하는 것이 바람직하다.

장치 효과를 뺀 후의 회절피크의 너비 B_r 은 미세 결정립의 크기와 격자 변형에 의한 너비의 합으로 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$B_r = B_{\text{crystallite}} + B_{\text{strain}} \quad \text{-----}(3)$$

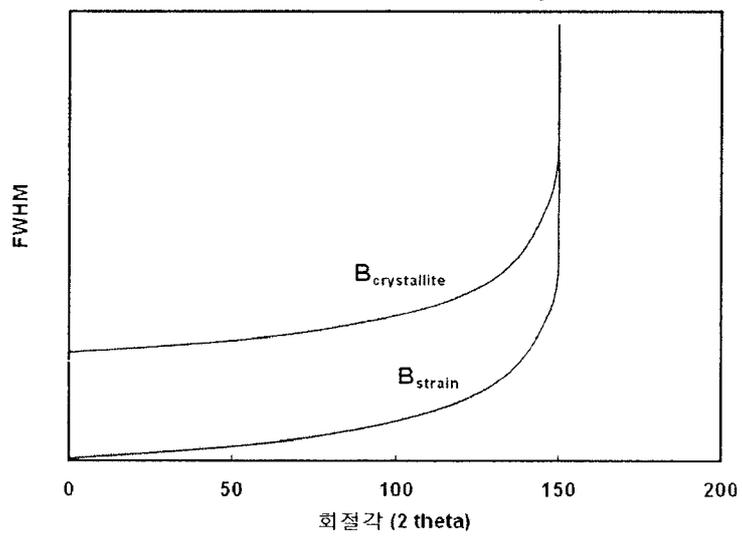


Fig. 10. Relation between the FWHM and the diffraction angle.

식 (1)과 (2)으로부터 다음 식을 얻을 수 있다.

$$Br = \frac{k\lambda}{L\cos\theta} + \eta\tan\theta \quad \text{-----}(4)$$

식 (4)에 $\cos\theta$ 를 곱하면

$$Brcos\theta = \frac{k\lambda}{L} + \eta sin\theta \quad \text{-----}(5)$$

식 (5)은 Williamson-Hall equation이라고 알려져 있으며, 식 (5)에서 $\sin\theta$ 에 대한 $Brcos\theta$ 를 그래프로 그려보면 기울기 (η)와 절편 ($k\lambda/L$)인 직선을 얻을 수 있다. 따라서 X-선 회절 피크들에 대한 기울기와 절편 값을 구하면, 미세 결정립의 크기와 격자 변형을 구할 수 있다.

(6) Voigt function in a single line method

측정된 회절피크 (h)는 기계에 의한 피크 폭 증가 (f)와 시료에 의한 피크 폭 증가 (g)의 조합으로 되어 있다. h, f, g은 Voigt function을 이용하여 다음과 같이 가정 할 수 있다.

$$hC = gC * fC, hG = gG + fG \quad \text{-----}(6)$$

여기에서 C와 G는 각각 Voigt profile에서의 Cauchy 와 Gaussian 구성요소이고, fC 와 fG의 integral breadth (β)는 다음과 같이 주어진다.

$$\beta_C^f = \beta_C^f + \beta_C^g, (\beta_G^f)^2 = (\beta_G^f)^2 + (\beta_G^g)^2 \quad \text{-----}(7)$$

Cauchy 와 Gaussian 구성요소는 다음과 같은 식으로 구성된다.

$$\beta_C = (a_0 + a_1\psi + a_2\psi^2)\beta \quad \text{-----}(8)$$

$$\beta_G = (b_0 + b_{1/2}(\psi - 2/\pi)^{1/2} + b_1\psi + b_2\psi^2)\beta \quad \text{-----}(9)$$

$$\psi = 2\omega/\beta$$

$2\omega =$ FWHM (Full width at half maximum intensity)

$$a_0=2.0207, a_1=-0.4803, a_2=-1.7756$$

$$b_0=0.6420, b_{1/2}=1.4187, b_1=-2.2043, b_2=1.8706$$

여기에서 Cauchy 와 Gaussian 상수들은 Langford table에서 취하였다.

한편 미세 결정립의 크기와 격자변형은 single line method에서 다음과 같이 주어진다.

$$\text{Crystallite size } D = \lambda / \beta_C \cdot \cos\theta \quad \text{-----}(10)$$

$$\text{Strain } e = \beta_C \cdot \tan\theta \quad \text{-----}(11)$$

따라서 식 (10)와 (11)에 의하여 시료의 미세 결정립의 크기와 격자변형을 구할 수 있다. 단 식 (8)~(11)를 미세 결정립의 크기와 격자변형을 구하는데 이용하기 위해서는 X-선 회절패턴을 측정하는 X-선 장치의 계수기록 장치가 monochromator를 포함하여야 한다.

2. 실험 방법

(1) 합금의 조성

Ti-Cr-V계 BCC 고용체 합금 중 전보를 참조로 수소저장 특성이 우수한 것으로 알려진 $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43}\text{V}_{0.25}$ 합금을 대상으로 하였다. $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43}\text{V}_{0.25}$ 합금을 대상으로 Cr의 일부를 Fe, Mn, Fe+Mn, Al으로 각각 치환하였으며, B를 첨가한 경우에는 Ti-B 모 합금을 이용하였다.

(2) 합금의 제조

합금 제조에 사용한 각 금속 원소의 순도는 Ti 99.6%, Cr 99.2%, V 99.9%, Fe 99.99%, Mn 99.9%, Al 99.99%, B 99.7% 이상이었다. 합금의 총무게가 20~30g 정도 되게 진공 아크용해로 (vacuum arc-melt furnace)를 이용하여 버튼타입의 ingot을 제조하였으며, 각 ingot는 편석을 방지하기 위하여 4-5회 뒤집어서 재 용해하였다. 용해 후 ingot의 무게를 측정한 결과 용해에 따른 무게 변화는 거의 없었다. 제조한 ingot를 공기 중에서 기계적인 방법에 의하여 분쇄하고, 100~300 μm 분말 약 1g을 취하여 압력-조성 등은 곡선을 측정하기 위한 시료로 사용하였다.(Fig. 11)

(3) 합금의 열처리

시료의 열처리는 합금 잉곳을 고진공 분위기(10^{-5} torr)에서 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온하고 1653 K에서 1분간 유지하였으며, 고온조직을 유지하기 위하여 수냉하였다. 열처리된 합금 잉곳은 기계적인 방법으로 산화 피막을 제거하였다.

(4) XRD, SEM 및 EDX 분석

제조한 합금의 결정구조, 미세조직 및 상분석을 위해 X-선 회절분석(XRD), 주사전자현미경(SEM) 및 X-선 에너지 산란 분석(EDX)을 행하였다. XRD에는 32 μm 이하의 합금 분말에 대해 $\text{CuK}\alpha$ radiation을 이용하였으며, SEM 및 EDX 분석 시에는 벌크 상태의 시편을 연마하여 그 표면을 관찰하였다.

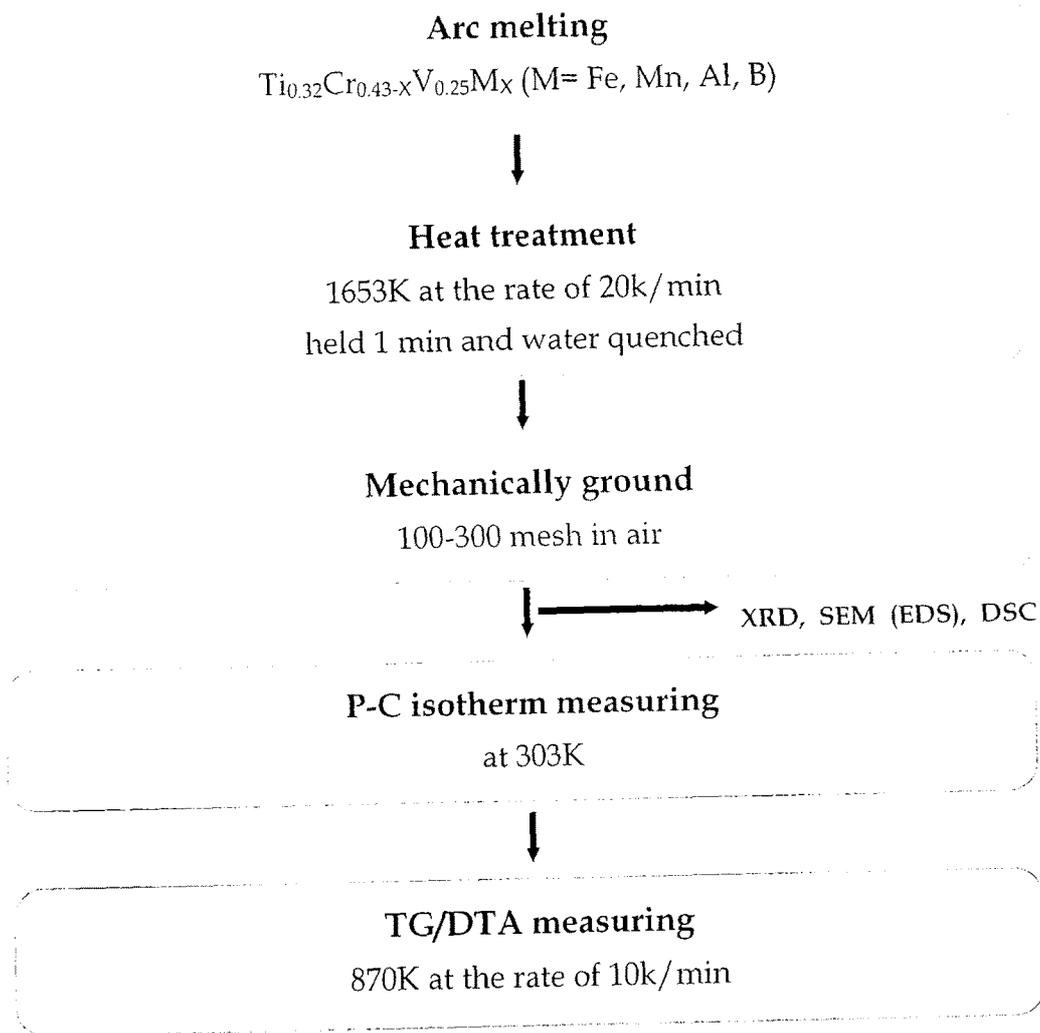


Fig. 11. Flow chart for experimental procedure.

(5) 압력-조성 등은 곡선 측정

각 합금들의 압력-조성 등은 곡선의 측정에는 본 연구실에서 고안한 Sivert's type의 자동 P-C isotherm 측정 장치를 사용하였으며, 그 개략도를 Fig. 12, 13에 나타내었다. 시스템 내의 압력은 strain gauge type의 압력변환기(pressure transducer)를 사용하여 측정하였으며, 압력변환기와 수소저장 실린더는 항온조 안에 설치하여 항상 일정한 온도를 유지시켰다. 실험에 사용된 수소는 불순가스에 의한 합금의 산화를 방지하기 위해 99.999%의 고순도 수소를 사용하였다.

(6) 활성화 처리

활성화 처리 조건은 합금의 종류 및 산화막 형성 정도에 따라 다르게 되는데, 본 실험에서는 다음과 같이 행하였다. 수소저장합금분말 약 1g을 반응용기에 장입한 후 system 내부를 진공으로 만들었다. 다음 반응 용기를 알콜 램프를 이용하여 약 1시간 가열하였으며 가열 직후 50 기압의 수소가스를 가하여 시편에 수소가 흡수되도록 유지하였다. 수소가스 압력의 저하로부터 수소가 합금에 고용되는 것을 확인하고 반응용기를 서서히 냉각시킴으로써 금속수소화물 생성에 의한 합금의 수소화 반응을 유도하였다.

활성화 최종 과정에서는 로터리 진공펌프를 가동시켜 system 내부를 진공으로 유지하였으며, 반응 용기를 알콜 램프를 이용하여 가열하여 합금 내의 수소를 완전히 제거한 후 압력-조성 등은 곡선을 측정하였다.

(7) 압력-조성 등은 곡선

Sivert's 형 장치를 이용하여 압력-조성 등은 곡선을 측정하는 과정은 다음과 같다.

가. V1 valve 는 닫고 V2-V4 valve를 열어 system과 반응관 내부를 진공으로 만든다.

나. V2-V4 valve를 닫고 V1을 열어 일정양의 수소를 system 내부에 주입한다. 이때의 압력을 측정하여 Van der Waal's 식으로부터 주입된 수소의 mole 수(N_1)을 구한다.

다. V2 valve를 열어 시료 내로 수소가 흡수되도록 한다. 충분한 시간이 경과하여 더 이상 시료 내로 수소의 흡수가 없는 평행상태에 도달하면 그때의 압력(P)으로부터 system과 반응관에 존재하는 기체상태의 수소 mole 수 (N_2)를 구한다.

라. $2(N_1-N_2)$ 는 합금 시료가 흡수한 수소 원자 mole 수이며 이를 합금시료의 금속 원자 mole 수로 나누면, 수소 압력 P에서의 수소 농도(H/M)가 얻어 진다.

마. 수소 방출 시에는 V1, V2 valve를 닫고 V3, V4를 조작하여 system의 수소 압력을 반응관 내부압력보다 낮게 하여 V2 valve를 열었을 때 수소가 시료로부터 방출되어 나오도록 한다. 항상 시료 수소 농도는 주입된 (수소의 총량-시스템 내에 가스 상태로 남아있는 수소 량)으로 계산할 수 있다.

위와 같은 과정을 통하여 각 합금의 압력-조성 등은 곡선을 구하였다.

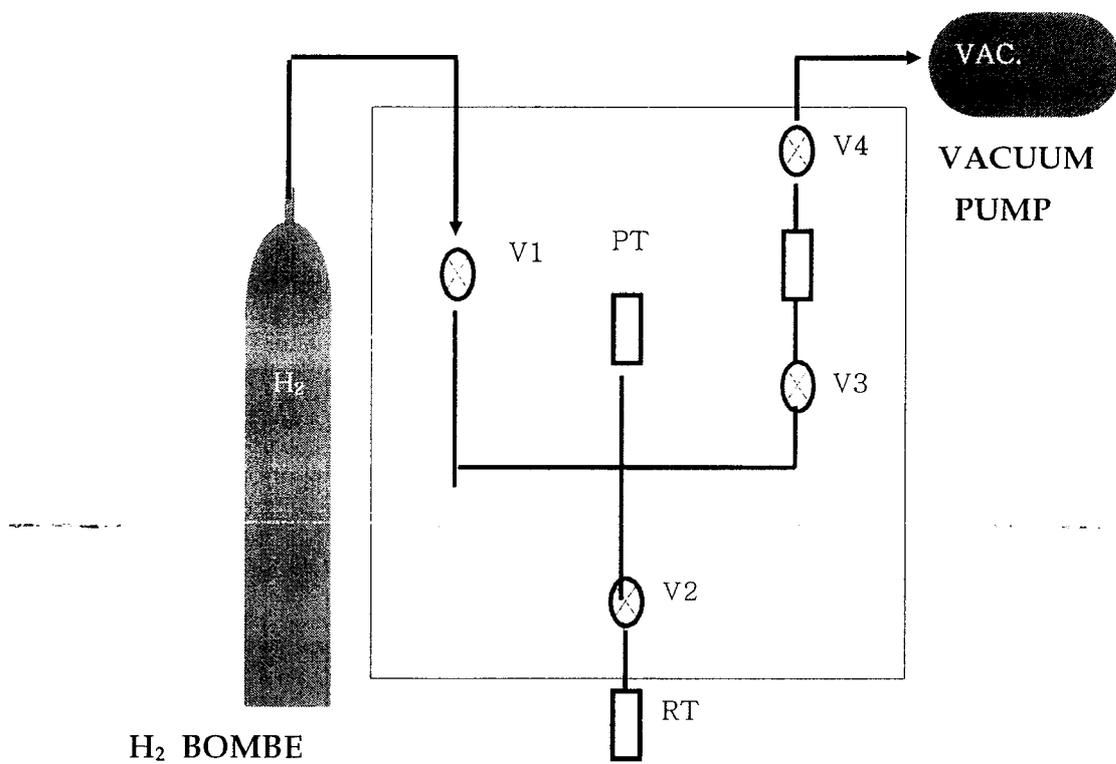
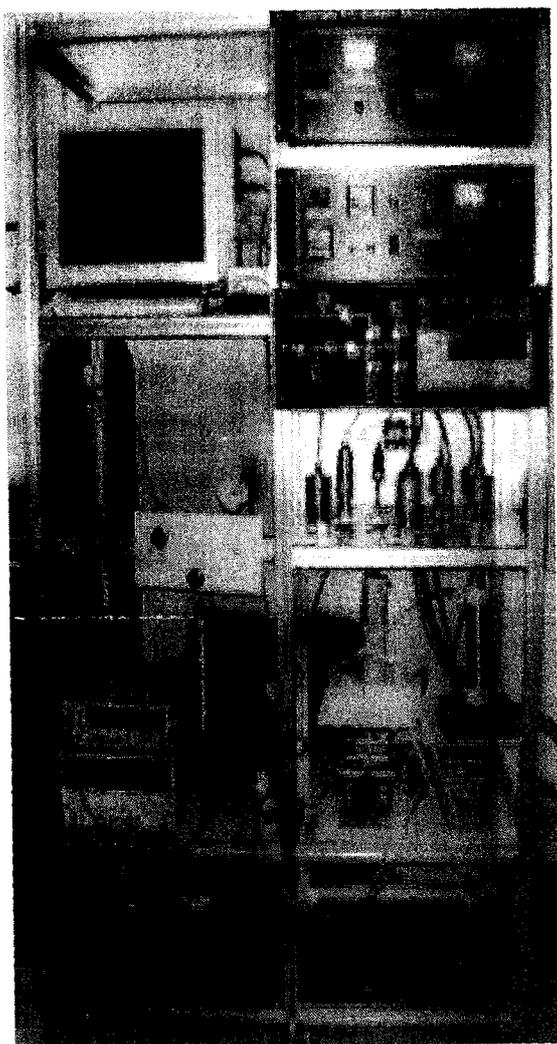
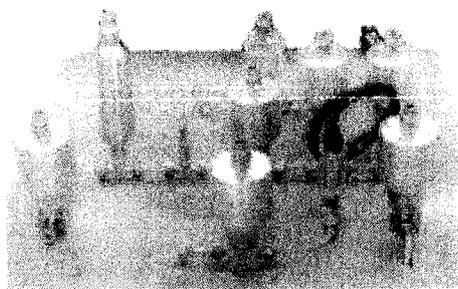


Fig. 12. The schematic diagram of the P-C isotherm measuring apparatus



Electrical Connection



Line System

Fig. 13. Photos for Sivert's type automatic P-C isotherm measuring apparatus

(8) DSC 측정

Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25} 합금 중 저압에서조차 방출되지 않고 잔류하는 수소의 방출거동을 조사하기 위하여 압력-조성 등은 곡선 측정 후 시료들의 DSC 분석을 행하였다. DSC 분석은 Ar 가스 분위기에서 행하여졌으며 승온 속도는 10 °C/min 였다.

(9) Lattice strain과 crystallite size

Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Al_x (0 ≤ x ≤ 0.08) 합금들의 미세 결정립의 크기와 격자변형을 알아보기 위하여 식 (5)를 이용하였으며, 그 결과 일부 시료에서 결정립의 크기가 음의 값을 나타내었다. 그 이유는 Williamson-Hall equation의 오차 및 X-선 장치에 의한 장치효과로 생각된다. 그 반면 Voigt function을 이용한 single line method는 결과 값이 정상적인 범위로 나타났다.

따라서 본 연구에서는 Williamson-Hall equation 결과를 나타내지 않았으며, Voigt function in a single line method 만을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

(1) Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Fe_x 합금

가. Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Fe_x 합금의 압력-조성 등은 곡선

Fig. 14는 원래 시료인 Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25} 합금의 Cr 일부를 Fe로 치환함에 따른 293 K에서의 압력-조성 등은 곡선을 나타낸다. Fe의 치환량이 증가함에 따라 평탄압력이 상승하였으며 Ti_{0.32}Cr_{0.33}V_{0.25}Fe_{0.10} 합금을 제외하고는 유효 수소저장용량에 큰 차이를 나타내지 않았다. 특히 Fe가 8 at% 치환된 경우, 방출 평탄압력이 수 기압 범위에 위치함으로써 연료 전지 등 실제 응용 분야에서 적절할 것으로 생각된다. Ti_{0.32}Cr_{0.33}V_{0.25}Fe_{0.10} 합금의 경우는 평탄압력의 과도한 상승으로 인해 본 연구의 측정 범위 (~5 MPa)에서 총 수소저장용량이 현저히 감소하여 결과적으로 유효 수소저장용량의 감소를 초래하였다. 이와 같은 결과는 Fe의 치환량이 5 at%만 되어도 C14 Laves phase 구조의 편석이 증가하여 급격히 수소저장용량이 감소하였던 Ti-Zr-Cr-V 합금에서와 달리 고가의 순수 vanadium 대신 저가의 ferrovanadium 사용 가능성을 시사한다.

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

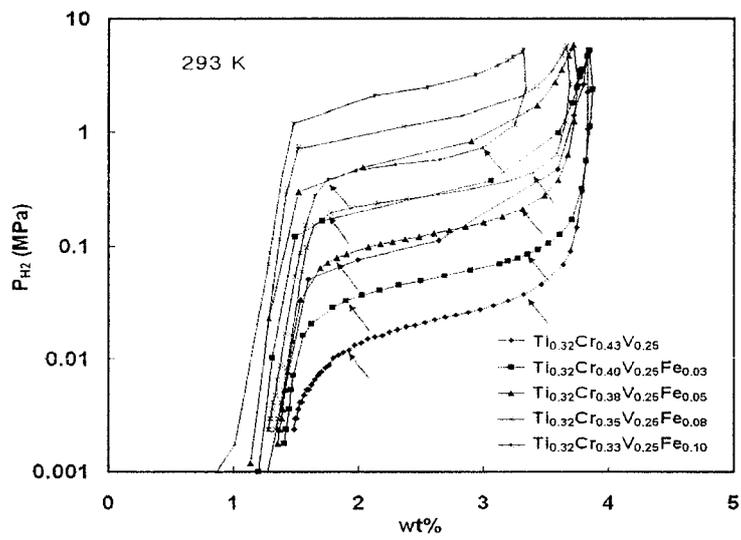


Fig. 14. P-C isotherms of the $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43-x}\text{V}_{0.25}\text{Fe}_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) alloys at 293K.

나. X-선 회절 분석

Fe 치환량과 압력-조성 등은 곡선의 관계를 설명하기 위하여 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Fe_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 합금들의 XRD 패턴을 측정하였다. 그 결과를 Fig. 15에 나타낸다. Fig. 15에서 보이는 바와 같이 모든 합금들은 Fe 량에 무관하게 BCC 단일 상으로 이루어져 있으며 격자상수는 Fe 량이 증가함에 따라 미세하게 감소하고 있음을 알 수 있다. 2θ 값, 42° 부근의 직선은 주요 피크 위치에 대한 시각적 비교를 위해 그려졌다. Cho 등은 Ti-Zr-Cr-V 계에서, Yu 등은 Ti-Cr-Mn-V 계에서 소량의 Fe 치환에 의하여 C14 Laves phase가 생성된다고 보고하였다. 그러나 본 연구인 Ti-Cr-V 계에서는 연구범위인 10 at% Fe까지 C14 phase가 관찰되지 않았다.

Fig. 16은 Fig. 15의 XRD data로부터 얻어진 합금들의 격자상수와 Fe 치환량의 관계를 나타낸다. 격자상수는 Fe 량이 증가함에 따라 직선적으로 감소하였다. 이는 Fe의 원자반경이 Cr의 그것보다 작기 때문에 Vegard's law와 잘 일치한다.

Fig. 17은 Fig. 14에서 얻어진 방출 평탄압력과 격자 부피와의 관계를 나타낸다. 각각의 평탄압력은 Fig. 14에 화살표로 표시된 두개 압력의 중점으로부터 얻어졌다. Fig. 17에서 보이는 바와 같이 본 연구에서 얻어진 평탄압력과 격자 부피의 관계는 이들의 경험적 직선 관계에 잘 부합하고 있다. 이와 같은 결과는 Fe 치환량에 의해 합금의 방출 평탄압력의 정량적 조절과 예측이 가능함을 의미한다.

본 연구에서 C14 Laves phase 생성이 억제된 이유가 열처리 때문인지 확인하기 위하여 열처리 이전 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Fe_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 합금의 XRD 패턴 조사하였다. 그 결과를 Fig. 18에 나타내었으며, 이때 $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ 합금의 data는 열처리 전후의 XRD Intensity를 비교하기 위하여 열처리 후의 것을 사용하였다.

Fig. 18에서 보이는 바와 같이 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Fe_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 합금의 XRD Intensity는 열처리 후보다 상대적으로 낮으며, Fe를 0.08 at% 이상 포함한 합금은 C14 Laves phase가 관찰된다. 그러므로 Fig. 15와 Fig. 18에 의하면 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Fe_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 합금은 Fe가 증가함에 따라 C14 Laves phase가 생성되지만, 열처리에 의하여 위의 제 2상 생성이 억제됨을 알 수 있다.

다. SEM 분석

Fig. 19에 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Fe_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 합금 중 일부에 대해 SEM 사진과 Ti 성분 EDS mapping 결과를 나타내었다. EDS image에서 하얀색으로 보이는 부분이 상대적으로 Ti의 농도가 높은 곳으로 XRD 패턴에서는 관찰되지 않았지만 소량의 미세 편석이 존재함을 알 수 있다. 또한 미세 편석은 Fe의 치환량과 무관하였다. 이와 같이 본 연구에서는 Fe의 치환이 조대 편석이나 눈에 띄는 제 2상을 유발하지 않는다는 사실이, Ti-Zr-Cr-V 합금에서의 Fe 치환 경우와 달리 Fe의 치환량이 증가하여도 급격한 수소저장용량의 감소가 없었던 점을 뒷받침 한다.

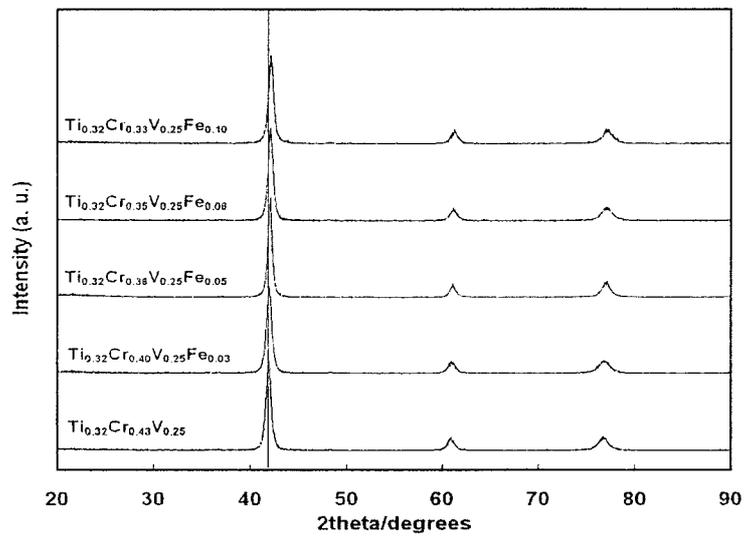


Fig. 15. X-ray diffraction patterns of the $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43-x}\text{V}_{0.25}\text{Fe}_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) alloys.

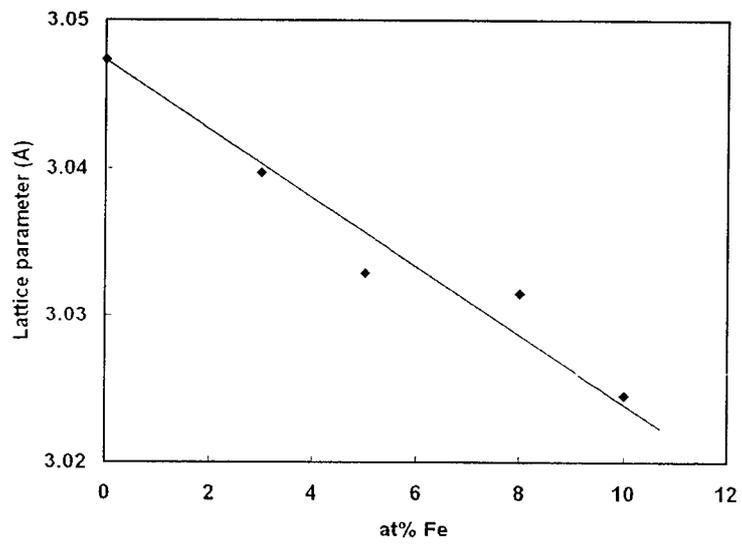


Fig. 16. Relation between the lattice parameters and the Fe contents in $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43-X}\text{V}_{0.25}\text{Fe}_X$ ($0 \leq X \leq 0.10$) alloys.

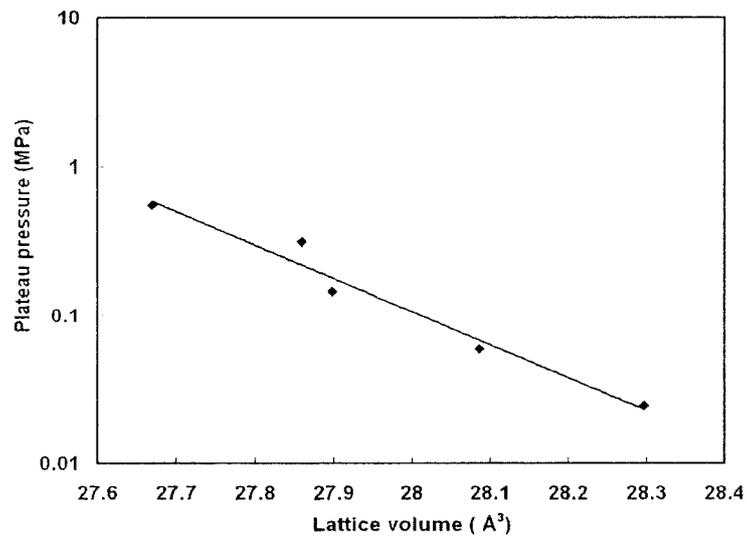


Fig. 17. Relation between the lattice parameters and the Fe contents in $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43-x}\text{V}_{0.25}\text{Fe}_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) alloys.

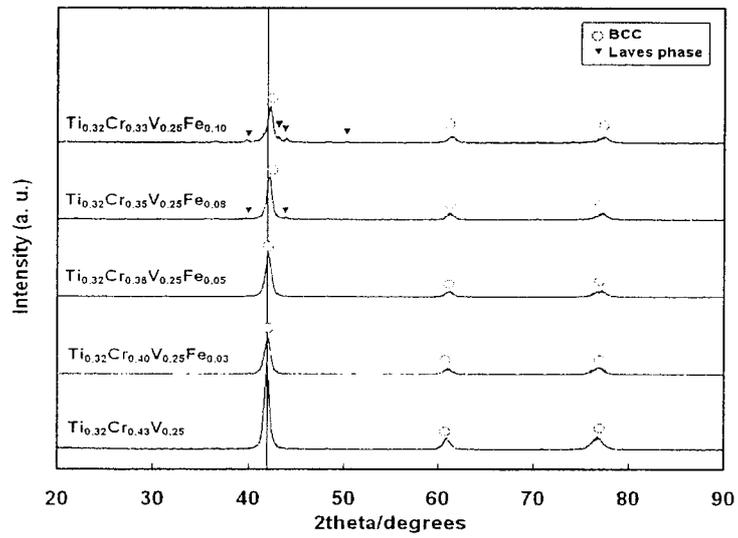


Fig. 18. X-ray diffraction patterns of the $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43-X}\text{V}_{0.25}\text{Fe}_X$ ($0 \leq X \leq 0.10$) alloys without heat treatment.

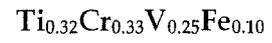
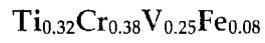
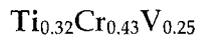
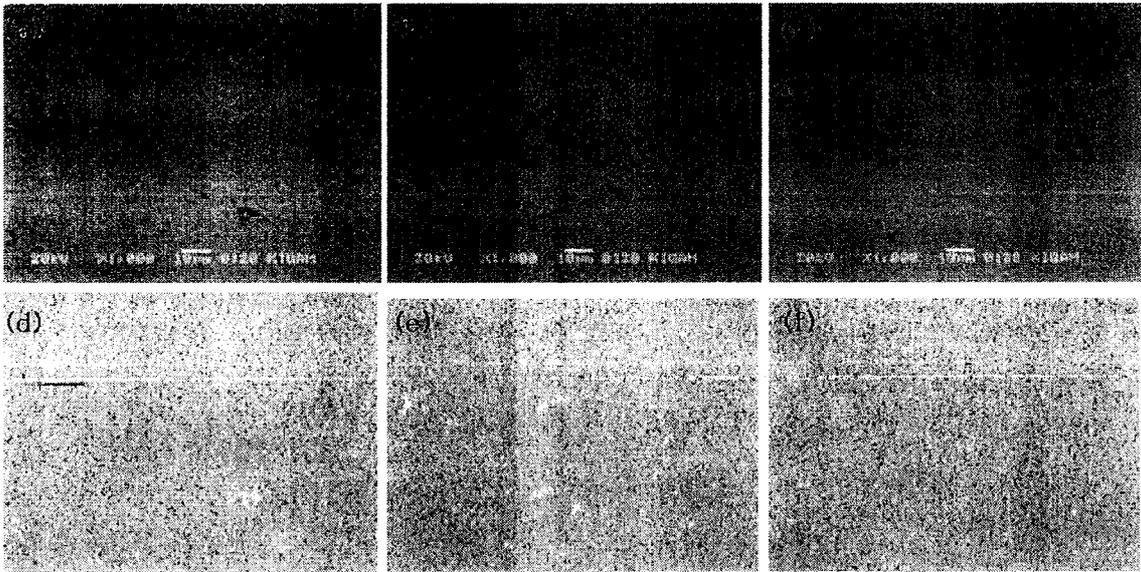


Fig. 19. SEM micrographs and EDS mapping of the three different alloys. (a)-(c) SEM images, (d)-(f) EDS mapping of Ti ingredient.

라. DSC 분석

Fe의 치환이, 원래 시료인 $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ 합금 중 저압에서 조차 방출되지 않고 잔류하는 수소의 방출거동에 미치는 영향을 조사하기 위하여 압력-조성 등은 곡선 측정 후 시료들의 DSC 분석을 행하였다. DSC 분석은 Ar 가스 분위기에서 행하여졌으며 승온 속도는 10 K/min이었다. 측정 결과를 Fig. 20에 나타낸다. Fe 량에 무관하게 공통적으로 2개의 온도 영역 (약 300 °C 이하의 저온 영역과 500 °C 부근의 고온 영역)에서 수소의 방출을 의미하는 흡열 피크를 나타내고 있다. 전보에서 설명된 바와 같이 저온 영역의 흡열 피크는 압력-조성 등은 곡선 측정 후 잔류 FCC 상에서의 수소 방출을 의미하고 고온 영역의 그것은 BCC 상에서의 수소 방출을 의미한다. 이에 대한 상세 내용은 전보를 참조하기 바란다. Yu 등은 Ti-Cr-Mn-V 합금에서 Fe 치환이 BCC 상에서의 수소의 방출온도, 즉 고온 영역의 흡열피크를 100 K 이상 (600 K 이상에서 500 K 이하) 하강시킨다고 보고하였다. 그러나 본 연구에서는 그림 21에서 보이는 바와 같이 Fe의 치환량에 따른 잔류수소의 방출, 특히 고온 영역에서의 수소 방출 거동에 눈에 띄는 변화를 발견할 수 없었다.

마. $Ti_{0.32}Cr_{0.35}V_{0.25}Fe_{0.08}$ 합금의 반복수명 및 수소 방출속도

Fig. 21에 $Ti_{0.32}Cr_{0.35}V_{0.25}Fe_{0.08}$ 합금의 반복수명 측정결과를 나타내었다. 수소저장합금의 cycle 증가에 따른 저장용량 감소는 일반적으로 초기 수 cycle에서 급격한 감소가 일어나며, 그 이후에는 수십~수백 cycle을 반복하여도 감소 폭이 작다. 이는 Cho 등의 반복수명 측정 결과에서도 잘 나타나 있으며, 수십 cycle의 측정 결과만으로도 합금의 반복수명 예측이 어느 정도 가능함을 시사한다. Fig. 21에 나타낸 $Ti_{0.32}Cr_{0.35}V_{0.25}Fe_{0.08}$ 합금의 경우에도 초기 수 cycle에서 상대적으로 큰 용량 감소를 보인 후 반복횟수 증가에 따른 용량감소가 둔화됨을 알 수 있다.

수소저장합금이 MH탱크 및 응용분야에 사용되기 위해서는 반복수명, 저장용량 등의 특성도 중요하지만 수소 방출속도도 중요한 고려인자 중 하나이다. $Ti_{0.32}Cr_{0.35}V_{0.25}Fe_{0.08}$ 합금의 수소방출 속도를 측정하여 결과를 Fig. 22에 나타내었다. 수소 방출속도는 Sivert's 장비를 이용할 경우 부피법으로 계산되므로 측정범위의 하한치는 장비에 따라 달라질 수 있다. 본 연구에서 사용된 Sivert's 장치는 0.12 MPa까지 측정 가능하였다.

Fig. 22을 살펴보면 $Ti_{0.32}Cr_{0.35}V_{0.25}Fe_{0.08}$ 합금에서의 수소 방출은 초기 200~300초 이내에 대부분의 수소가 방출되며 10분 이내에 수소 방출이 완료될 수 있음을 보여준다. 이때 방출된 수소의 량은 합금 kg당 10.7 mol 이었으며, 이는 평균적으로 분당 24 L (1.07 mol)의 수소가 방출되는 것으로 이와 같은 데이터를 활용하면 연료전지 등의 응용제품을 구동하는데 필요한 최소량의 합금량을 구할 수 있다.

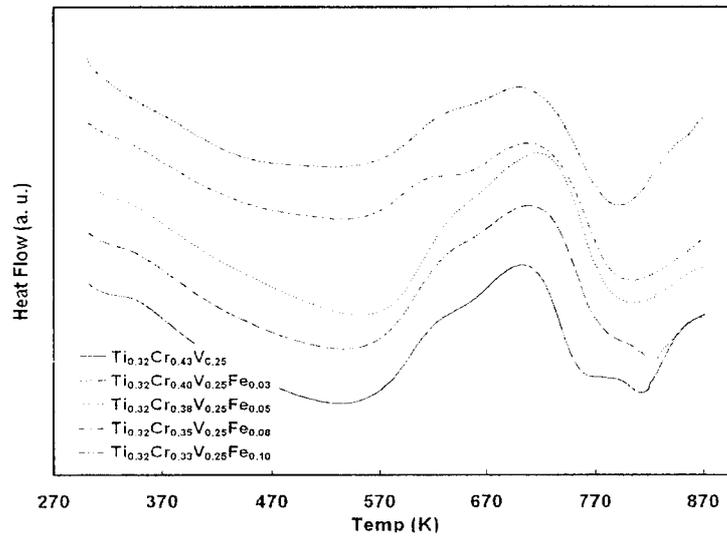


Fig. 20. DSC patterns of the $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43-x}\text{V}_{0.25}\text{Fe}_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) alloys obtained after the P-C isotherm measurements.

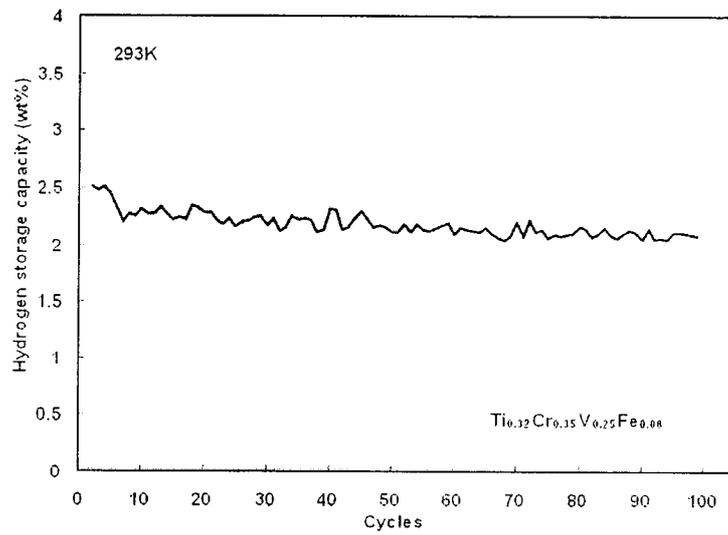


Fig. 21. Change in the hydrogen storage capacity of the $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.35}\text{V}_{0.25}\text{Fe}_{0.08}$ alloy with increasing number of cycles

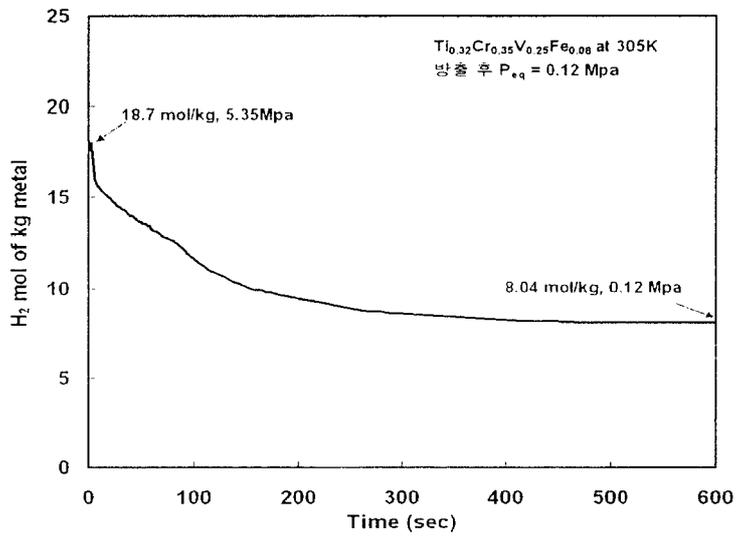


Fig. 22. Hydrogen desorption property of the $Ti_{0.32}Cr_{0.35}V_{0.25}Fe_{0.08}$ alloy at 305 K.

(2) $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Fe_xMn_Y$ 합금

가. $Ti_{0.32}Cr_{0.43-Y}V_{0.25}Mn_Y$ 합금의 압력-조성 등은 곡선

Fig. 23에 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-Y}V_{0.25}Mn_Y$ ($0 \leq Y \leq 0.10$) 합금들의 압력-조성 등은 곡선을 나타내었다. 압력-조성 등은 곡선 측정 결과 Mn의 첨가에 관계없이 수소 흡·방출 평탄압력은 비슷하였으며 히스테리시스와 평탄 구간의 기울기 또한 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다. 그러나 Mn이 첨가됨에 따라 최대 수소저장용량은 약 4.0 wt%까지 증가하였으며, 8 at% Mn일 경우 약 2.5 wt%의 유효 수소저장용량을 보인다. 수소저장용량이 증가한 원인이 Akiba 등의 Laves phase related BCC상 생성 때문인지는 확인할 수 없었다. 한편 Akiba 등의 Ti-V-Mn 합금에서는 최대 수소저장용량이 2 wt% 내외이고, 유효 수소저장용량도 본 연구결과에는 미치지 못하였다. Mn 첨가에 의한 수소저장용량 증대의 원인을 밝히기 위해서 계속해서 연구를 진행 중에 있다.

나. $Ti_{0.32}Cr_{0.43-Y}V_{0.25}Mn_Y$ 합금의 X-선 회절 분석

Fig. 24에 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-Y}V_{0.25}Mn_Y$ ($0 \leq Y \leq 0.10$) 합금들의 XRD 결과를 나타내었다. Mn의 치환과 무관하게 BCC 격자상수는 일정하였으며, Mn이 10 at% 치환된 경우 소량의 laves phase가 관찰되었다. 이는 Fig. 23의 Mn 치환에 관계없이 수소 흡·방출 평탄압력 및 수소 저장용량이 기본 조성과 비슷하다는 것을 알 수 있다. 그러나 XRD 결과만으로는 수소저장용량이 증가 원인은 알 수 없었다.

다. $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Fe_xMn_Y$ 합금의 압력-조성 등은 곡선

$Ti_{0.32}Cr_{0.43-Y}V_{0.25}Mn_Y$ 합금에서 다소 낮은 평탄압력의 상승을 목적으로 Cr의 일부를 Fe로 치환하여 조사하였다. Fig. 25에 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Fe_xMn_Y$ ($0 \leq X \leq 0.08, 0 \leq Y \leq 0.08$) 합금들의 압력-조성 등은 곡선을 나타내었으며, Table. 1에 X와 Y의 변화에 따른 합금 조성 및 수소저장용량을 나타내었다.

Table 1. Chemical composition and hydrogen storage capacity of the $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Fe_xMn_Y$ ($0 \leq X \leq 0.08, 0 \leq Y \leq 0.08$) alloys.

Sample	Chemical Composition	Hydrogen storage capacity (wt%)	
		Maximum	Effective
X=0,Y=0	$Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$	3.83	2.35
X=0.03,Y=0.03	$Ti_{0.32}Cr_{0.37}V_{0.25}Fe_{0.03}Mn_{0.03}$	3.79	2.41
X=0.03,Y=0.05	$Ti_{0.32}Cr_{0.35}V_{0.25}Fe_{0.03}Mn_{0.05}$	3.70	2.40
X=0.03,Y=0.08	$Ti_{0.32}Cr_{0.32}V_{0.25}Fe_{0.03}Mn_{0.08}$	3.79	2.48
X=0.05,Y=0.03	$Ti_{0.32}Cr_{0.35}V_{0.25}Fe_{0.05}Mn_{0.03}$	3.73	2.39
X=0.05,Y=0.05	$Ti_{0.32}Cr_{0.33}V_{0.25}Fe_{0.05}Mn_{0.05}$	3.67	2.38
X=0.05,Y=0.08	$Ti_{0.32}Cr_{0.30}V_{0.25}Fe_{0.05}Mn_{0.08}$	3.70	2.34
X=0.08,Y=0.03	$Ti_{0.32}Cr_{0.32}V_{0.25}Fe_{0.08}Mn_{0.03}$	3.49	2.16
X=0.08,Y=0.05	$Ti_{0.32}Cr_{0.30}V_{0.25}Fe_{0.08}Mn_{0.05}$	3.25	2.05
X=0.08,Y=0.08	$Ti_{0.32}Cr_{0.27}V_{0.25}Fe_{0.08}Mn_{0.08}$	2.72	1.54

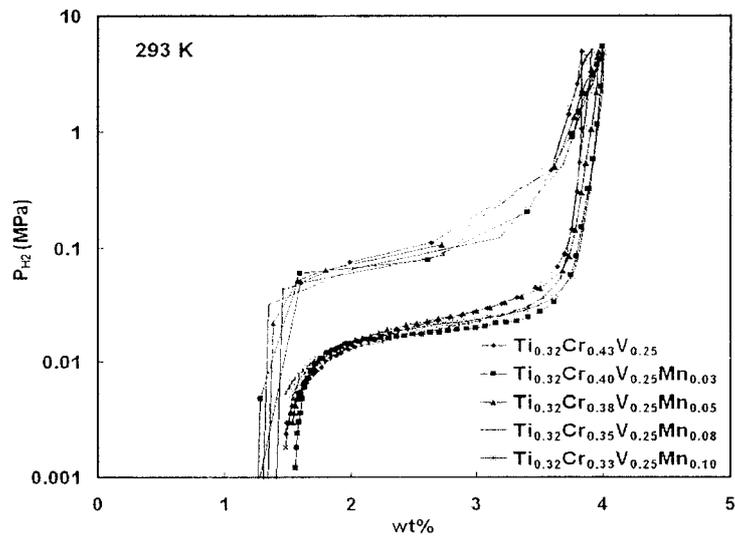


Fig. 23. P-C isotherms of the $Ti_{0.32}Cr_{0.43-Y}V_{0.25}Mn_Y$ ($0 \leq Y \leq 0.10$) alloys at 293K.

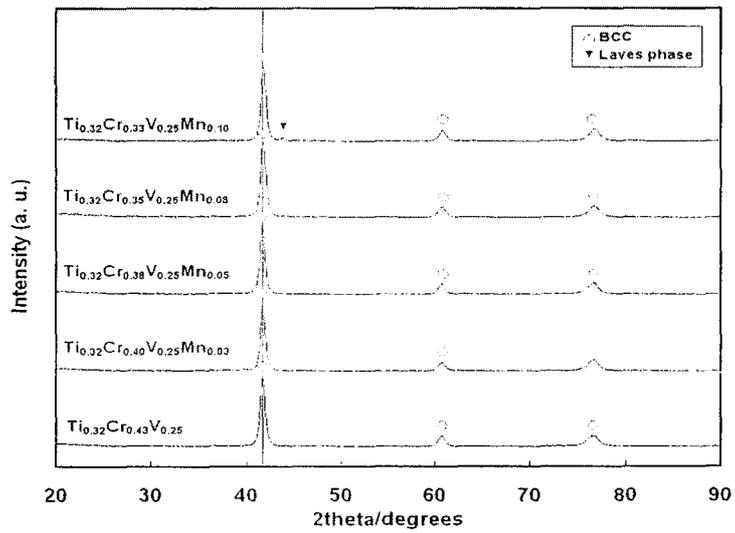


Fig. 24. X-ray diffraction patterns of the $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43-Y}\text{V}_{0.25}\text{Mn}_Y$ ($0 \leq Y \leq 0.10$) alloys.

Fig. 25에 나타나듯이 합금의 평탄압력은 Mn과 무관하게, Fe 함량에만 의존하였다. 일부 합금 (Fe 0.08%)을 제외하면 대부분 약 3.8 wt%의 수소저장용량을 나타내었고, $Ti_{0.32}Cr_{0.32}V_{0.25}Fe_{0.03}Mn_{0.08}$ 합금의 경우 2.48 wt%의 유효 수소저장용량을 나타내었다. 또한 수소 방출 평탄압력은 $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ 합금의 그것보다 높으므로 실제 응용 분야에서 $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ 합금보다 적절할 것으로 생각된다. Fig. 26에 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-X-Y}V_{0.25}Fe_XMn_Y$ ($0 \leq X \leq 0.08$, $0 \leq Y \leq 0.08$) 합금들의 Mn 치환량에 따른 수소저장용량의 변화를 도시하였으며, 앞 절에서 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-X}V_{0.25}Fe_X$ ($0 \leq X \leq 0.10$) 조성의 결과도 함께 나타내었다. Fig. 26을 살펴보면 수소저장용량은 Fe가 5 at%로 증가할 때까지 $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ 조성의 그것과 비슷한 값을 보이며, 8 at% Fe인 경우에는 Mn의 치환량이 증가할수록 최대 및 유효 수소저장용량이 급격히 감소한다. 이에 대해서는 XRD 및 SEM 분석 결과에서 다시 언급하겠다.

Fig. 27은 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-X-Y}V_{0.25}Fe_XMn_Y$ ($0 \leq X \leq 0.08$, $0 \leq Y \leq 0.08$) 합금들의 Fe 치환량에 따른 수소 방출 평탄압력 변화를 도시하였다. 그림에서 겹쳐지는 데이터는 위쪽 방향으로 겹쳐보이도록 표기하였다. Fig. 27을 살펴보면 Fe량이 증가함에 따라 수소 방출 평탄압력이 선형적으로 변화하는 것을 나타내고 있다. 한편 Mn의 치환은 수소 방출 평탄압력에 영향을 주지 않았다.

라. $Ti_{0.32}Cr_{0.43-X-Y}V_{0.25}Fe_XMn_Y$ 합금의 X-선 회절 분석

Fe 및 Mn 치환량과 압력-조성 등은 곡선의 관계를 설명하기 위하여 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-X-Y}V_{0.25}Fe_XMn_Y$ ($0 \leq X \leq 0.08$, $0 \leq Y \leq 0.08$) 합금들의 XRD 패턴을 측정하였다. 그 결과를 Fig. 28에 나타낸다. 2θ 값, 42° 부근의 직선은 주요 피크 위치에 대한 시각적 비교를 위해 그려졌다. Fig. 28에서 보이는 바와 같이 8 at% Fe 조성은 소량의 Laves phase가 관찰 되었으며, BCC상의 격자상수는 Fe량이 증가함에 따라 미세하게 감소하고 있음을 알 수 있다. 또한 앞 절의 Ti-Cr-V 계에서 10 at% Fe 치환까지도 제2상의 생성이 없었던 점과 Yu 등의 Ti-Cr-Mn-V 계에서 Fe 함량이 2 wt% 이상인 경우 제2상이 생성된 것을 함께 생각한다면, 합금이 Fe을 포함하고 있을 경우 제2상의 생성을 억제하기 위해서는 Mn의 함량을 제한해야 함을 알 수 있다.

한편 8 at% Fe 치환된 조성들의 경우 Mn의 치환량이 증가할수록 제2상 peak 크기가 증가하므로 이 또한 위 사항을 뒷받침한다. Fig. 29은 Fig. 28의 XRD data로부터 얻어진 합금들의 격자상수와 Fe 치환량의 관계를 나타낸다. 격자상수는 Fe량이 증가함에 따라 직선적으로 감소하였다. 이는 Fe의 원자반경이 Cr의 그것보다 작기 때문으로 Vegard's law와 잘 일치한다. 또한 이는 앞 절에서의 Fe량이 증가함에 따른 격자상수 감소와 일치한 결과를 보인다. Fig. 30은 Fig. 25에서 얻어진 방출 평탄압력과 격자상수와의 관계를 나타낸다. 경험적으로 평탄압력과 격자부피의 관계가 직선 관계를 나타내므로, 격자상수와의 관계인 Fig. 30에서는 직선 관계를 보이지 않아야 한다. 그러나 Fig. 30은 직선 관계에 잘 부합한다. 그 이유는 본 연구에서 Fe 치환에 따른 격자상수의 차이가 매우 작아 그 범위에서 격자상수와 격자부피의 관계가 직선인 것처럼 보이기 때문이다. 따라서 격자상수의 변화가 작은 경우, 격자상수와 격자부피 모두 방출 평탄압력과 직선관계를 보일 수 있다. 이와 같은 결과는 Fe 치환량에 의해 합금의 방출 평탄압력의 정량적 조절과 예측이 가능함을 의미하며 앞 절과 일치한 결과를 보인다.

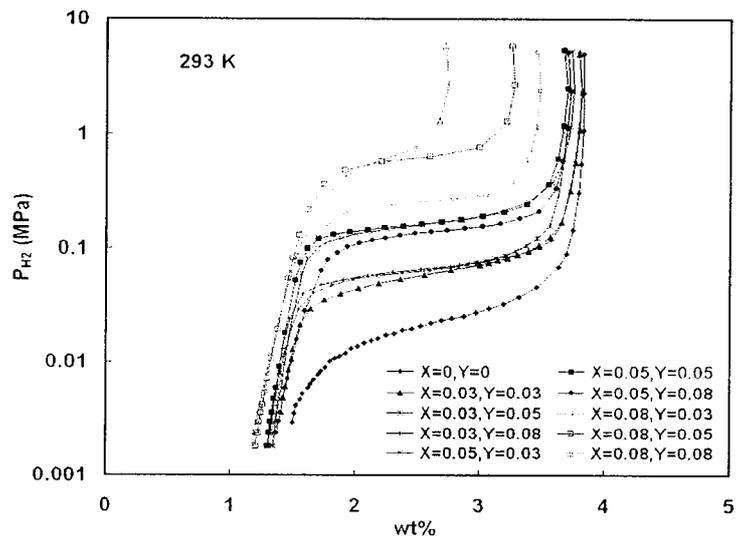


Fig. 25. Desorption isotherms of the $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x-y}V_{0.25}Fe_xMn_y$ ($0 \leq X \leq 0.08$, $0 \leq Y \leq 0.08$) alloys at 293K.

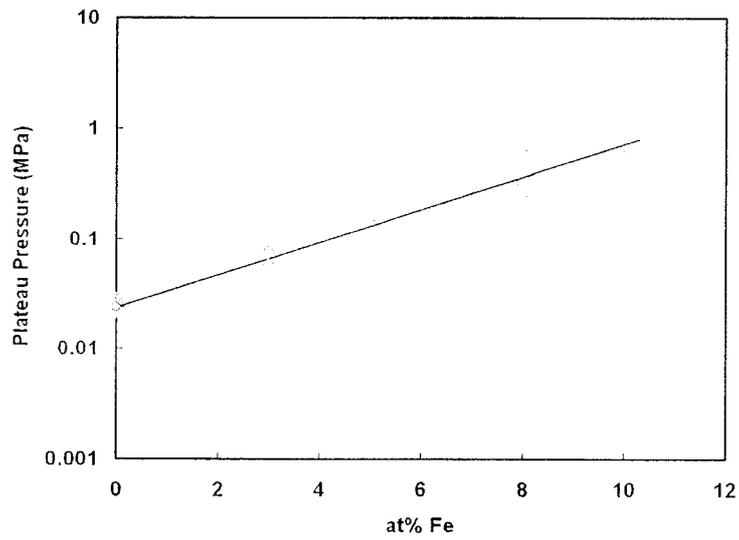


Fig. 26. Relation between the plateau pressure and the Fe content in the $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43-X-Y}\text{V}_{0.25}\text{Fe}_X\text{Mn}_Y$ ($0 \leq X \leq 0.08$, $0 \leq Y \leq 0.08$) alloys.

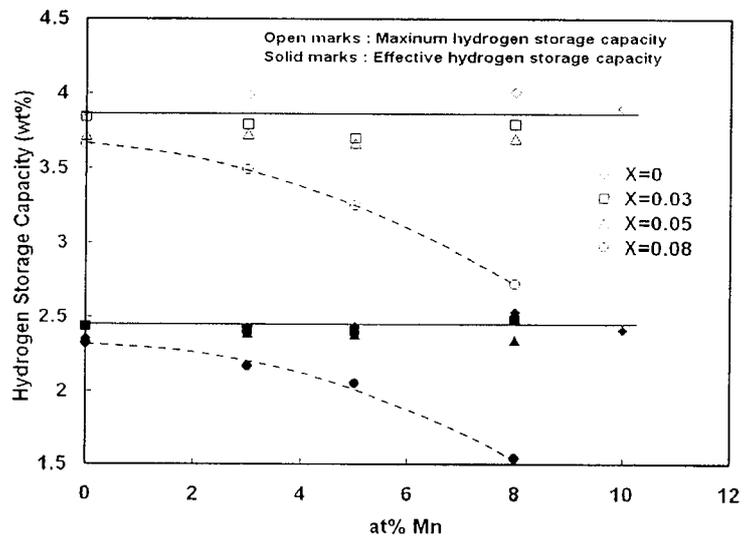


Fig. 27. Relation between the hydrogen storage capacity and the Mn content in the $Ti_{0.32}Cr_{0.43-X-Y}V_{0.25}Fe_XMn_Y$ ($0 \leq X \leq 0.08$, $0 \leq Y \leq 0.08$) alloys.

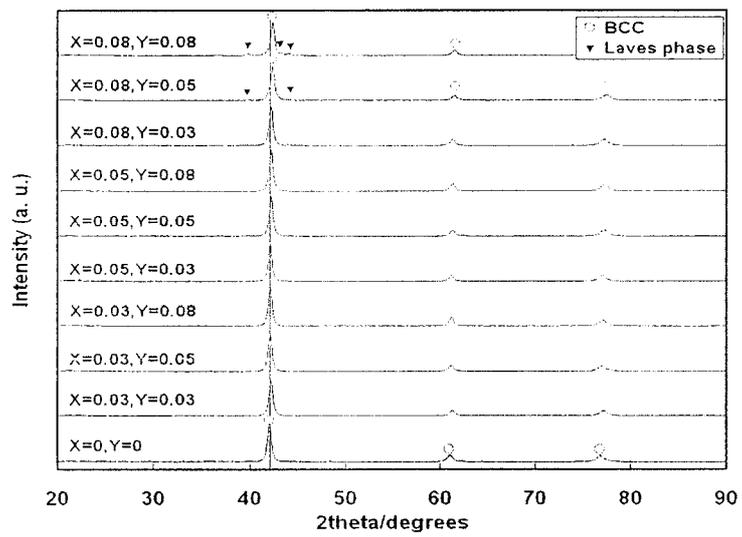


Fig. 28. X-ray diffraction patterns of the $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43-X-Y}\text{V}_{0.25}\text{Fe}_X\text{Mn}_Y$ ($0 \leq X \leq 0.08$, $0 \leq Y \leq 0.08$) alloys.

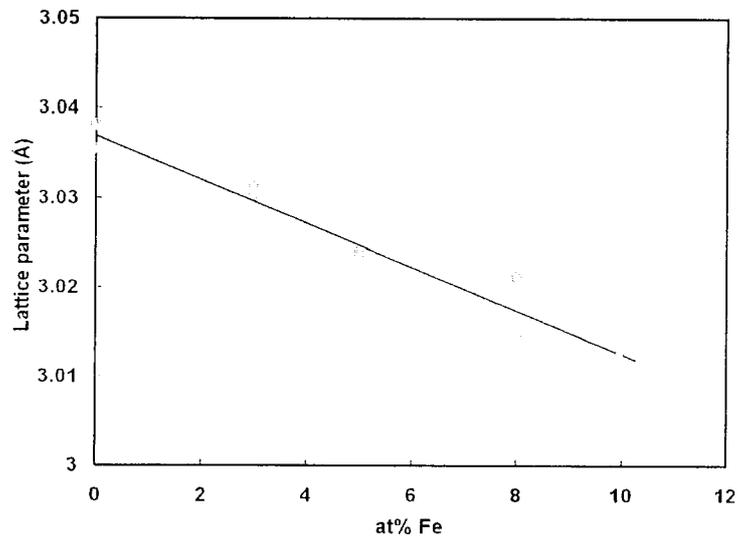


Fig. 29. Relation between the lattice parameter and the Fe content in the $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43-X-Y}\text{V}_{0.25}\text{Fe}_X\text{Mn}_Y$ ($0 \leq X \leq 0.08$, $0 \leq Y \leq 0.08$) alloys.

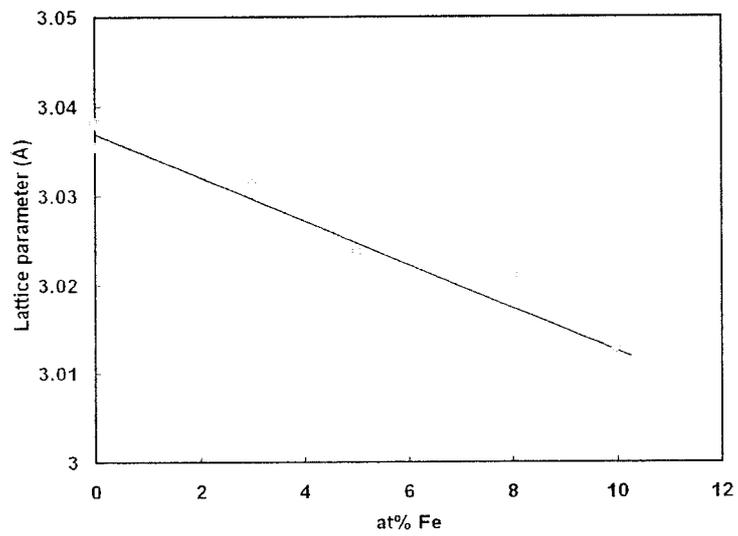


Fig. 30. Relation between the lattice parameter and the Fe content in the $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43-X-Y}\text{V}_{0.25}\text{Fe}_X\text{Mn}_Y$ ($0 \leq X \leq 0.08$, $0 \leq Y \leq 0.08$) alloys.

마. SEM 분석

Fig. 31에 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x-y}V_{0.25}Fe_xMn_y$ ($0 \leq x \leq 0.08$, $0 \leq y \leq 0.08$) 합금 중 일부의 SEM 사진을 나타내었다. 그림을 살펴보면 8 wt% Fe 조성은 물론 3 wt% Fe 조성 중 일부에서도 편석이 관찰된다. 3 wt% Fe 조성에서는 Mn이 8 at% 까지 치환됨에 따라 편석이 감소하였으나, 8 wt% Fe 조성에서는 Mn 첨가량이 증가됨에 따라 편석이 증가하였다. $Ti_{0.32}Cr_{0.27}V_{0.25}Fe_{0.08}Mn_{0.08}$ 합금 (Fig. 31 (d))에서의 많은 양의 편석은 Matrix 조성 변화를 유발할 수 있으며, Matrix 조성 변화는 수소저장용량의 감소 및 평탄압력의 변화를 야기한다. 다시 말해 Ti-Cr-V 합금에서 Fe와 Mn의 함량이 높으면 편석이나 제2상이 많아지고 합금의 물성이 저하될 수 있다. 이는 앞부분에서 언급한 8 at% Fe인 경우 Mn의 치환량을 제한하여야하는 것과 일치한 결과를 보인다.

바. 수소 방출 곡선

Fig. 32에 $Ti_{0.32}Cr_{0.32}V_{0.25}Fe_{0.03}Mn_{0.08}$ 합금의 온도변화 (293 ~ 353 K)에 따른 수소방출 곡선을 나타내었다. 온도변화 (293 ~ 353 K) 및 압력변화 (5 ~ 0.002 MPa)에 따른 사용가능 수소량 변화를 조사한 결과, 293 K에서 수소를 흡수하고 353 K에서 수소를 방출하였을 경우 사용가능 수소량은 2.71 wt% 이었다. 수소 방출 평탄압력은 앞 절에서 $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ 합금의 경우 343 K에서 수 기압 범위에 위치하였으나 $Ti_{0.32}Cr_{0.32}V_{0.25}Fe_{0.03}Mn_{0.08}$ 합금의 경우 다소 낮은 온도 (313 K)에서도 1기압 이상으로 상승하였다.

사. 수소흡수속도

Fig. 33에 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x-y}V_{0.25}Fe_xMn_y$ ($0 \leq x \leq 0.08$, $0 \leq y \leq 0.08$) 합금들의 293 K에서의 흡수속도를 도시하였다. 그림을 살펴보면 $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ 합금과 3 at% Fe 치환된 조성의 경우 모두 수소흡수속도는 비슷하게 나타났으며, $Ti_{0.32}Cr_{0.32}V_{0.25}Fe_{0.03}Mn_{0.08}$ 합금의 경우 초기 2분 이내 약 96%의 수소가 흡수되었다. 한편 8 at% Fe 치환된 조성의 경우 수소흡수속도가 감소하였다. 이는 Liang 등의 Fe, Mn, Ni이 증가할수록 Kinetic이 증가 후 감소한다는 결과와 일치한다. 그러나 Liang 등은 FeCr, Mn, TiMn의 제2상에 의하여 Kinetic이 감소한다고 하였으나, 본 연구의 XRD 결과에서는 FeCr, Mn, TiMn 상은 관찰되지 않았다.

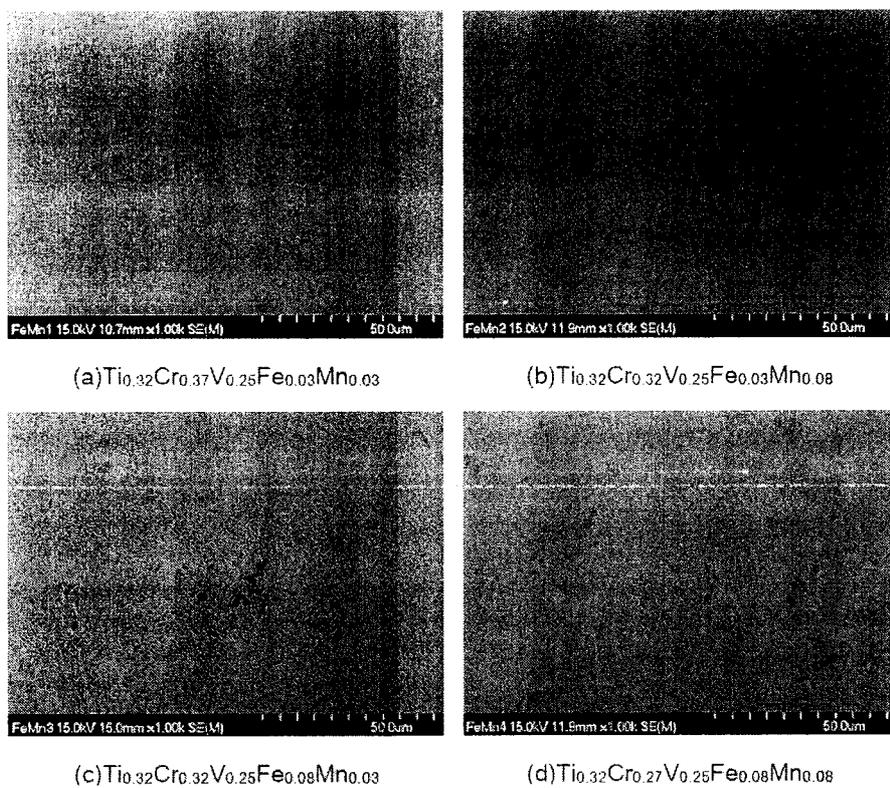


Fig. 31. SEM micrographs of the four different Ti-Cr-V-Fe-Mn alloys.

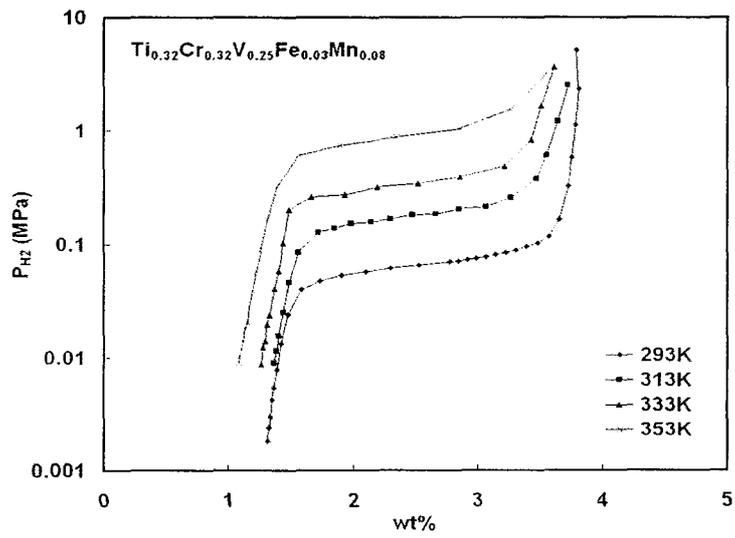


Fig. 32. Desorption isotherms of the $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.32}\text{V}_{0.25}\text{Fe}_{0.03}\text{Mn}_{0.08}$ alloy at four different temperatures.

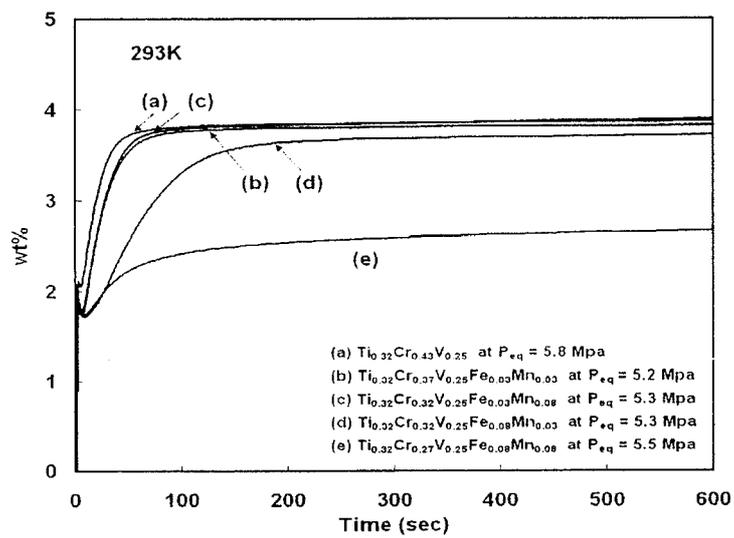


Fig. 33. Real time observation of the hydrogen absorption of the $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43-X-Y}\text{V}_{0.25}\text{Fe}_X\text{Mn}_Y$ ($0 \leq X \leq 0.08$, $0 \leq Y \leq 0.08$) alloys.

(3) $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Al_x$ 합금

가. X-선 회절 분석

$Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Al_x$ ($0 \leq X \leq 0.08$) 합금들의 XRD 패턴을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 34에 나타낸다. Fig. 34에서 보이는 바와 같이 모든 합금들은 Al 치환량에 무관하게 BCC 단일 상으로 이루어져 있으며, 격자상수는 Al량이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다.

Fig. 34의 XRD data로부터 얻어진 시료들의 격자상수와 Al 치환량의 관계를 Fig. 35에 나타낸다. 격자상수는 Al량이 증가함에 따라 직선적으로 증가하였으며 Vegard's law와 잘 일치한다. 이는 Al의 원자반경이 Cr의 그것보다 크기 때문이다.

나. TEM 분석

시료의 결정구조와 격자상수는 TEM 분석에 의해 cross-check 될 수 있다. Fig. 36은 대표적으로 $Ti_{0.32}Cr_{0.40}V_{0.25}Al_{0.03}$ 합금의 SAD 패턴을 나타내고 있으며 BCC 구조를 잘 보이고 있다. 또한 그림 37에서 얻어진 격자상수 3.04(3) Å은 XRD로부터 구한 그것, 3.0521(1) Å과 비교 시 용인할 수 있는 결과이다.

다. SEM 분석

Fig. 37에 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Al_x$ ($0 \leq X \leq 0.08$) 합금 중 일부에 대해 SEM 사진과 Ti 성분에 대한 EDS mapping 결과를 나타내었다. $Ti_{0.32}Cr_{0.42}V_{0.25}Al_{0.01}$ 합금의 경우, XRD 패턴에서는 관찰되지 않았지만 소량의 미세편석이 존재하며, 이는 EDS 분석 결과 상대적으로 Ti-rich phase 임을 알 수 있었다. 이와 같은 미세편석은 Al 치환량을 증가시킨 경우 관찰되지 않았다. 일반적으로 bcc 합금에서 다량의 미세편석은 Matrix의 조성을 변화시켜 수소저장용량을 감소시키지만, 본 연구에서는 Al 증가시 미세편석이 감소하였으므로 이에 기인한 수소저장용량의 감소는 없을 것으로 예상된다.

라. 압력-조성 등은 곡선

Fig. 38에 나타낸 시료들의 압력-조성 등은 곡선은 Al 치환량이 증가할수록 수소저장 용량이 급격히 감소함을 나타내고 있다. 또한 수소 흡·방출 평탄압력이 상승하였고 히스테리시스도 증가하였다.

Al 치환량이 증가할수록 격자상수가 증가하였던 Fig. 35의 결과를 고려할 때 평탄압력의 상승은 격자상수와 평탄압력의 반비례적 경험 법칙과 상반된다. Yigang 등 또한 $(V_{0.30}Ti_{0.35}Cr_{0.25}Fe_{0.10})_{1-x}Al_x$ ($0 \leq X \leq 0.05$) 합금에서 이와 같은 현상을 보고하였다. Yigang 등은 이러한 현상이 수소저장 site의 크기 변화에서 기인한다고 하였다. 즉, Al 첨가에 의하여

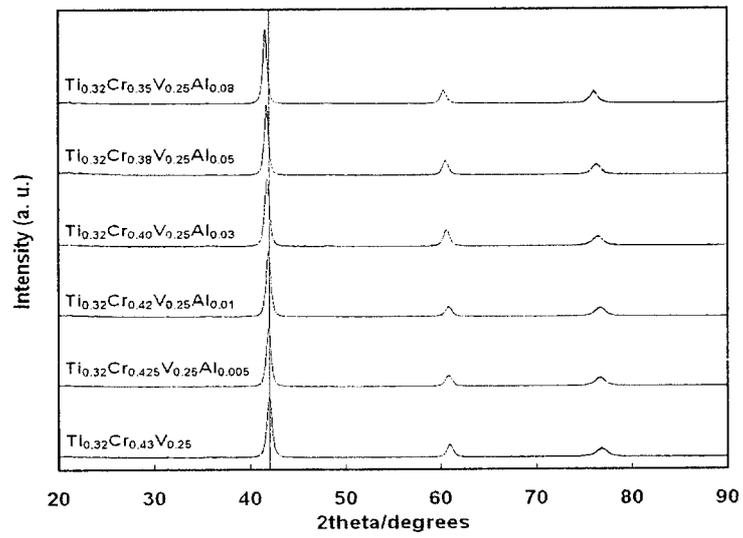


Fig. 34. X-ray diffraction patterns of the $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43-x}\text{V}_{0.25}\text{Al}_x$ ($0 \leq x \leq 0.08$) alloys.

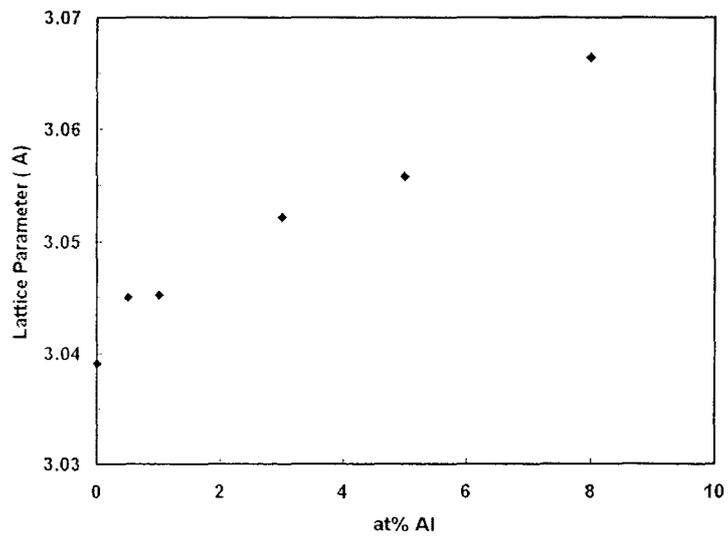


Fig. 35. Relation between the Lattice parameters and the Al contents in $Ti_{0.32}Cr_{0.43-X}V_{0.25}Al_X$ ($0 \leq X \leq 0.08$) alloys.

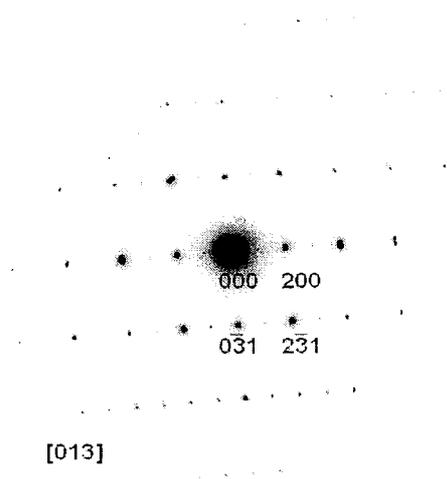


Fig. 36. SAD pattern of $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.40}\text{V}_{0.25}\text{Al}_{0.03}$ alloy.

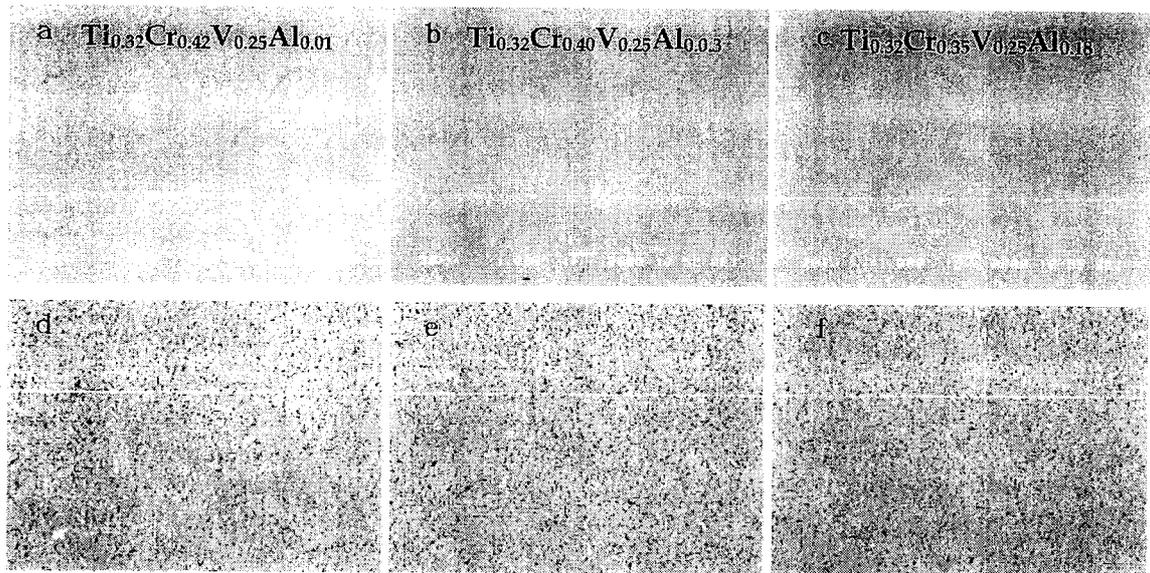


Fig. 37. SEM micrograph and EDS maps of the $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43-x}\text{V}_{0.25}\text{Al}_x$ ($0 \leq x \leq 0.08$) alloys. (a), (b), (c) SEM image; (d), (e), (f) EDS images of Ti ingredient.

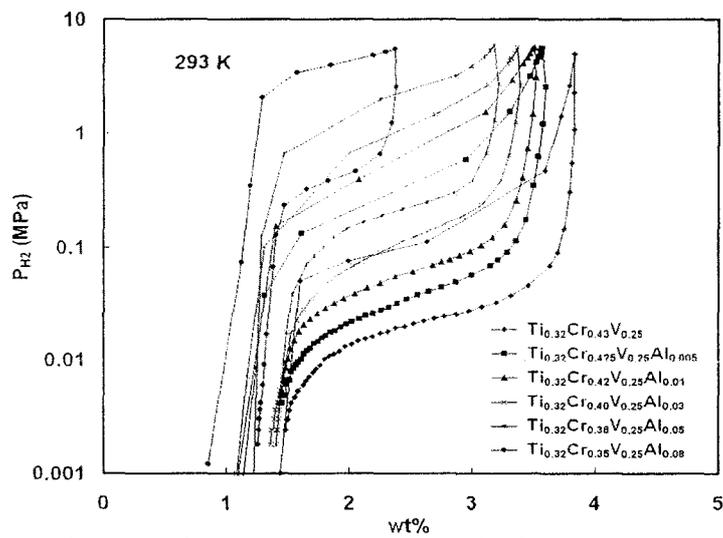


Fig. 38. P-C isotherms of the $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Al_x$ ($0 \leq x \leq 0.08$) alloys at 293K.

octahedral site 크기가 tetrahedral site의 그것보다 작아져 수소저장용량이 감소하고, 수소 방출 평탄압력이 상승한다고 설명하였다. 그러나 본 연구에서는 Yigang 등이 언급한 수소저장 site의 크기 변화가 나타나지 않았으며, 이것만으로는 압력-조성 등은 곡선에서 관찰된 hysteresis의 증가를 설명할 수 없었다.

따라서 본 연구에서는 위 현상을 침입형 수소화물에서의 수소원자 상태로 설명하고자 한다. 천이금속을 주요 모체로 하는 금속수소화물에서 수소 가스는 금속 내부로 들어갈 때 수소 이온과 전자로 분리되어 각각 격자간 위치와 전도대로 들어간다. 수소 이온은 격자간 위치에서 전도대 전하에 의해 감싸지고, 거의 중성인 상태로 유지된다. 이는 원자상태의 수소와는 다른 상태이며, 금속원자와는 결합궤도 형성이라는 금속결합을 한다.

그에 반하여 Al은 일반적으로 수소와 공유결합을 하여 AlH_3 를 형성한다. 따라서 Al이 수소와 공유결합을 하기 위해서는 원자상태의 수소와 결합하여야 하지만 앞서 언급한 바와 같이 침입형 수소화물에서의 수소는 원자상태로 존재하지 않는다. 즉, 천이금속을 모체로 하는 합금에 존재하는 Al은 수소 이온과 결합하지 않고 방벽(barrier)으로 작용할 것이다. 결국 Al은 그 주변 격자간 위치로 수소 이온이 위치하거나 이동하는 것을 방해할 것으로 생각된다. 그로 인하여 Ti-Cr-V-Al 합금에서 Al은 수소저장용량의 감소, 수소 흡·방출 평탄압력의 상승을 야기할 것으로 보인다.

마. Lattice strain과 crystallite size

Single line method 중 Voigt function을 이용하여 XRD data로부터 $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Al_x$ ($0 \leq x \leq 0.08$) 합금들의 lattice strain과 crystallite size를 조사하였다. 그 결과를 Fig. 39과 40에 나타낸다. 그림들을 살펴보면 Al 치환량이 증가함에 따라 strain은 감소하였으며, crystallite size는 증가하였다. bcc 수소저장합금에서 FCC 수소화물로의 변태는 합금 원자의 확산이 필요하지 않은 c-축 팽창에 의해 생성되며, 변태의 진행은 확산되는 수소에 의해 결정된다. 수소는 금속 외부에서 내부로 확산에 의하여 이동되므로, 수소화물은 금속 표면에서부터 생성되고 금속 내부로 확장된다. 이때 금속 내부에는 필연적으로 금속-수소화물의 경계 면이 생성된다. 이 경계 면에서는 양쪽 상의 격자상수 차이에 의하여 strain이 발생되며, crack 및 새로운 surface가 생성된다. 만약 금속에 이미 큰 strain이 생성되어 있다면 금속-수소화물간 변태에서는 작은 strain이 추가로 필요하고, 새로운 surface 생성도 줄어들 것이다. Fig. 39에서 보이는 바와 같이 Al 치환량이 증가할수록 strain이 감소하므로 수소화물 생성시보다 큰 strain이 발생할 것으로 생각되며 surface 생성도 증가할 것이다. Fig. 40의 crystallite size도 마찬가지로 생각할 수 있다. crystallite size가 클 경우, 각 crystallite에서 변태에 의한 strain 발생이 증가할 것이다. 따라서 Ti-Cr-V 합금에서 Al의 첨가에 의한 crystallite size 증가와 strain 감소가 hysteresis 증가를 초래한 것으로 생각된다.

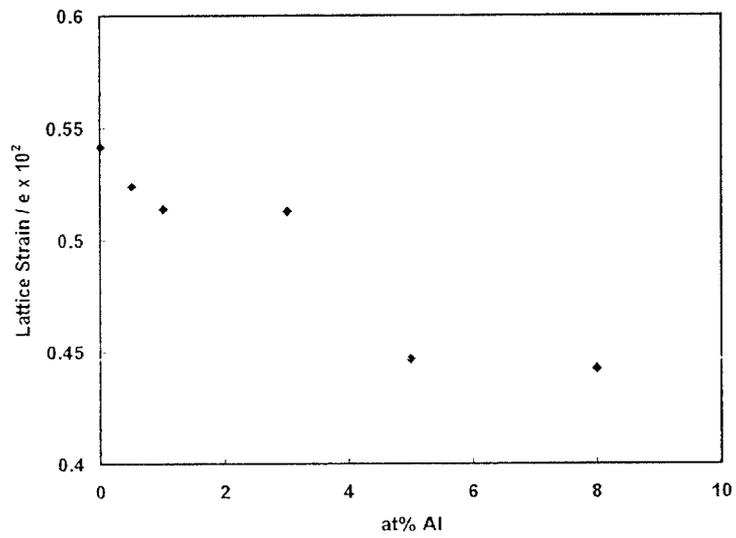


Fig. 39. Relation between the Lattice strain and the Al contents in $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Al_x$ ($0 \leq X \leq 0.08$) alloys.

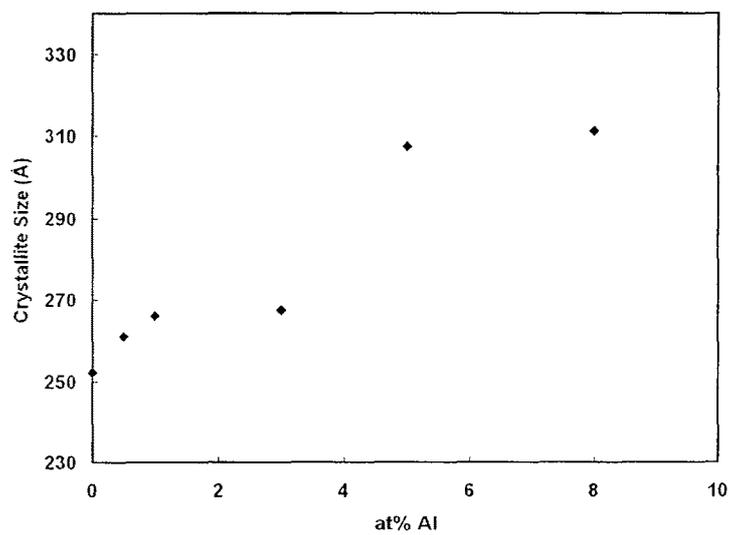


Fig. 40. Relation between the Crystallite size and the Al contents in $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Al_x$ ($0 \leq X \leq 0.08$) alloys.

바. TG/DTA 분석

압력-조성 등은 곡선 측정 후 얻어진 시료들의 TG/DTA 분석을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 41에 나타내었다. 그림을 살펴보면 잔류수소 방출에 기인한 시료의 무게 감소는 서로 비슷하였다. 이는 압력-조성 등은 곡선 측정 후 잔류수소의 양이 Al 치환량에 무관하게 서로 비슷하였던 Fig. 38의 결과를 잘 반영한다. 또한 5 at% Al의 경우 고온 부분의 흡열 peak이 우측으로 이동하였으며 이것은 BCC hydride의 수소 방출압력이 더욱 감소한 것을 의미한다.

(4) Ti-Cr-V-B 합금

가. Ti_xB_y 합금의 X-선 회절 분석

Fig. 42에 Ti과 B의 2원계 상태도를 나타내었다. Ti과 B은 그 비율에 따라 3개의 금속간화합물을 생성하며, 그 중 TiB_2 는 녹는점이 3225 °C로 매우 높다. 그러므로 아크 용해를 이용하여 합금을 제조할 경우 TiB_2 의 생성은 편석이나 조성의 불균일화를 초래할 가능성이 있다.

따라서 고온상 TiB_2 의 생성 여부를 확인하고 B의 첨가용으로 사용하기 위하여 Ti_xB_y ($X+Y=1$, $X/Y=1, 2, 3$)합금을 제조하였다. Fig. 43에 이들 합금의 XRD 결과를 나타내었다. Fig. 43를 살펴보면 X/Y 의 값이 1과 2 일 때 TiB_2 가 생성되며, $X/Y=3$ 인 경우, 즉 $Ti_{0.75}B_{0.25}$ 인 경우에는 녹는점이 비교적 낮은 TiB 상만이 생성됨을 알 수 있다. 따라서 아크 용해를 이용하여 Ti-Cr-V-B계 수소저장합금을 용해할 경우 Ti의 함량이 B의 함량보다 3배 이상 되도록 조성을 설계하였다. B의 첨가는 $Ti_{0.75}B_{0.25}$ 모 합금을 이용한 경우와 직접 B을 이용한 경우로 나누어 행하여졌다.

나. X-선 회절 분석

Fig. 44에 모합금을 이용한 경우, 즉, $(Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25})_{1-x}(Ti_{0.75}B_{0.25})_x$ ($0 \leq x \leq 0.40$)의 XRD 결과를 나타내었다. Fig. 44에서 42° 부근의 수직선은 $Ti_{0.75}B_{0.25}$ 첨가에 따른 합금의 격자 상수 변화를 관찰하기 위하여 그려졌다. 첨가량이 증가함에 따라 BCC상의 격자 상수는 증가하였으며, 최종 B의 양이 5 at% 이상 일 경우 TiB 상이 관찰되었다. 이는 다음과 같이 설명 될 수 있다. 즉, $Ti_{0.75}B_{0.25}$ 첨가량이 증가함에 따라 합금 중 원자반경이 가장 큰 Ti의 양이 증가하고 동시에 원자반경이 가장 작은 B도 그 양은 증가하나 B의 경우 BCC상의 격자상수 감소에 기여하지 못하고 TiB 상으로 석출한다. 결국 BCC상의 격자상수는 결과적으로 증가된 Ti의 영향으로 증가하였다. 이처럼 $Ti_{0.75}B_{0.25}$ 첨가량이 증가함에 따라 BCC상의 격자상수가 증가하므로 합금의 수소 흡·방출 평탄압력은 원래 합금인 $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ 의 그것보다 낮을 것으로 예상된다.

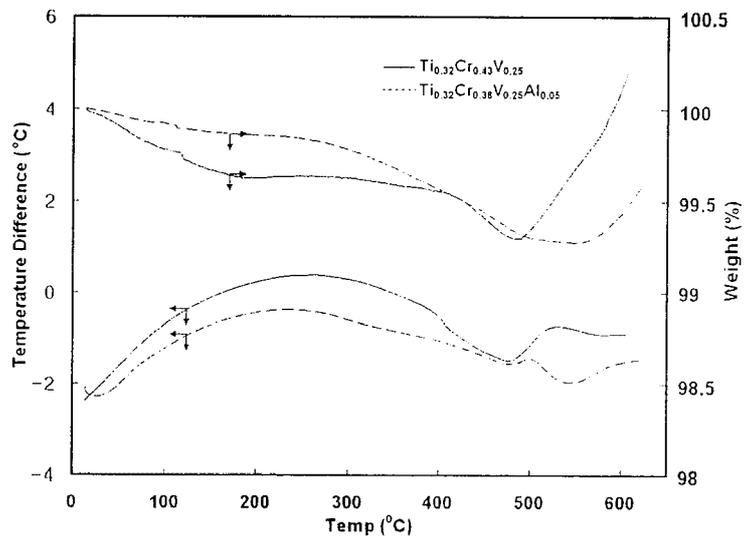


Fig. 41. TG/DTA patterns of the $Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ and $Ti_{0.32}Cr_{0.38}V_{0.25}Al_{0.05}$ alloys obtained after the P-C isotherm measurements.

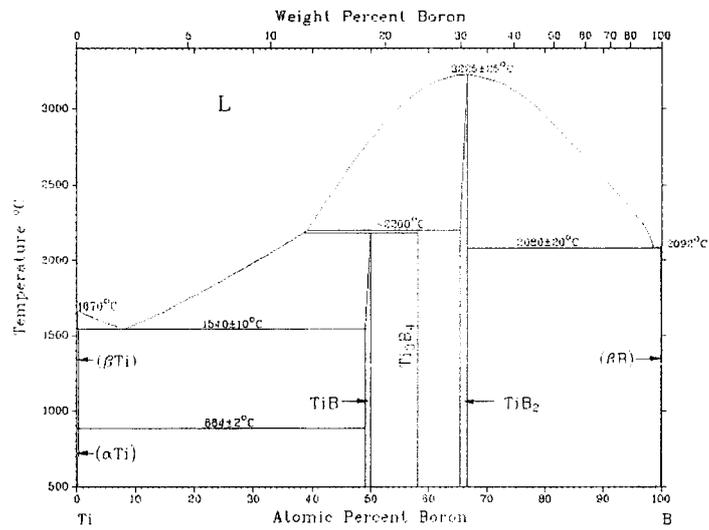


Fig. 42. Binary phase diagram of the Ti-B system.

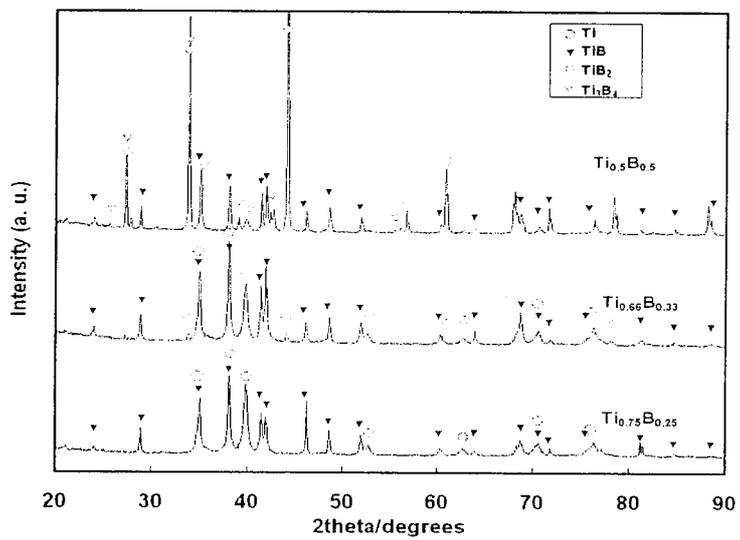


Fig. 43. X-ray diffraction patterns of the Ti_xB_y ($X+Y=1$, $X/Y=1, 2, 3$) alloys.

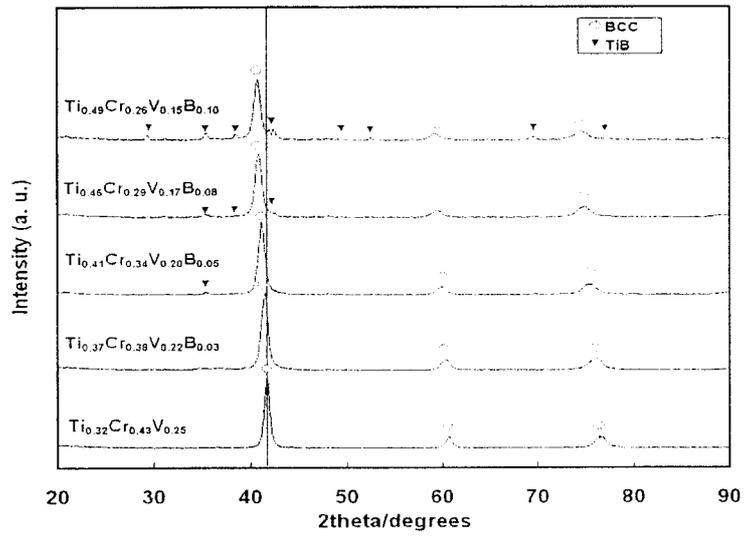


Fig. 44. X-ray diffraction patterns of the $(\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43}\text{V}_{0.25})_{1-x}(\text{Ti}_{0.75}\text{B}_{0.25})_x$ ($0 \leq x \leq 0.40$) alloys.

따라서 수소 방출 평탄압력의 상승을 위해 합금 성분 중 원자반경이 가장 큰 Ti 함량을 감소시키는 방향으로 B 첨가 효과를 살펴보았다. 즉, B를 직접 첨가함으로써 합금 중 최종 Ti 함량의 감소를 피하였다. Fig. 45에 $(\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43}\text{V}_{0.25})_{1-x}\text{B}_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$)의 XRD 결과를 나타내었다. Fig. 45을 살펴보면 BCC상의 격자상수는 Fig. 44와 달리 B의 첨가량이 증가할수록 점차 감소하였다. 이 또한 Fig. 44에서와 마찬가지로 설명될 수 있다. 즉, B의 첨가는 제2상의 생성에 기여했을 뿐, BCC상의 격자상수 감소는 결과적으로 초래된 Ti의 감소에 기인한다.

한편 B이 8 at% 이상 인 경우 제 2상이 관찰되는데 현 시점에서 이것의 동정은 불가하였다. 다만 B과 Ti이 주요 성분일 것으로 예상되며, 이에 대해서는 SEM 및 EDS 분석 결과에서 언급 하겠다.

Fig. 46에 $(\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43}\text{V}_{0.25})_{1-x}(\text{Ti}_{0.75}\text{B}_{0.25})_x$ ($0 \leq x \leq 0.40$) 및 $(\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43}\text{V}_{0.25})_{1-x}\text{B}_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 합금들의 B 증가에 따른 BCC 격자상수 변화를 도시하였다. Fig. 46은 $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43}\text{V}_{0.25}$ 합금에 $\text{Ti}_{0.75}\text{B}_{0.25}$ 또는 B를 첨가함에 따라 BCC상의 격자상수가 선형적으로 변화하는 것을 나타내고 있다. 격자상수의 증가 감소 변화는 Fig. 44와 45에서 설명한 바와 같이 B과 Ti의 반응에 의한 TiB 또는 미지의 제 2상 생성에 기인한 매트릭스 중의 Ti 농도 변화에 기인한다. 격자상수의 변화가 선형적인 것은 석출된 제 2상이 Ti과 B 비율이 일정한 화합물임을 의미한다. 그럼에도 불구하고 B를 8 at% 이상 직접 첨가한 경우 그림 44에서 확인되는 제 2상은 알려진 Ti-B 화합물 또는 Laves phase와 일치하지 않았다.

다. SEM 분석

Fig. 47과 48에 각각 $(\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43}\text{V}_{0.25})_{1-x}(\text{Ti}_{0.75}\text{B}_{0.25})_x$ 및 $(\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43}\text{V}_{0.25})_{1-x}\text{B}_x$ 합금 중 일부에 대해 SEM 사진과 Ti, Cr 및 V 성분에 대한 EDS mapping 결과를 나타내었다. 제 2상의 주요 성분 중 하나가 B일 것으로 예상되나 본 연구에서 사용한 EDS mapping으로는 B의 분석이 불가하였다. EDS 이미지에서 어두운 부분은 해당 성분의 농도가 낮은 것을 나타낸다. EDS 이미지와 SEM 사진을 비교해 보면 Cr의 경우 제 2상 중의 Cr 농도가 확연히 낮은 반면, Ti의 경우는 두 합금 모두에서 제 2상과 매트릭스 간에 확연한 농도의 편차를 발견할 수 없다. 이는 제 2상 중에 B이 다량 존재하여 제 2상 중의 Ti의 농도가 결과적으로 매트릭스와 크게 구별되지 않는 것으로 추측된다. 이와 같은 추측은 제 2상의 주요 성분이 Ti과 B으로 구성되어 있음을 시사한다. 이와 같은 해석은 앞서 언급한 BCC상의 Ti 성분 변화 및 격자상수 변화와 상통한다.

라. 압력-조성 등온 곡선

Fig. 49에 $(\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43}\text{V}_{0.25})_{1-x}(\text{Ti}_{0.75}\text{B}_{0.25})_x$ 의 압력-조성 등온 곡선을 나타내었다. $\text{Ti}_{0.75}\text{B}_{0.25}$ 의 첨가량이 증가함에 따라 수소 흡·방출 평탄압력은 급격히 감소하며, 유효 수소저장용량 또한 급격히 감소하였다. 이는 Fig. 44의 XRD 결과에서 언급하였듯이 합금의 격자상수가 점차 증가하는데 기인한다.

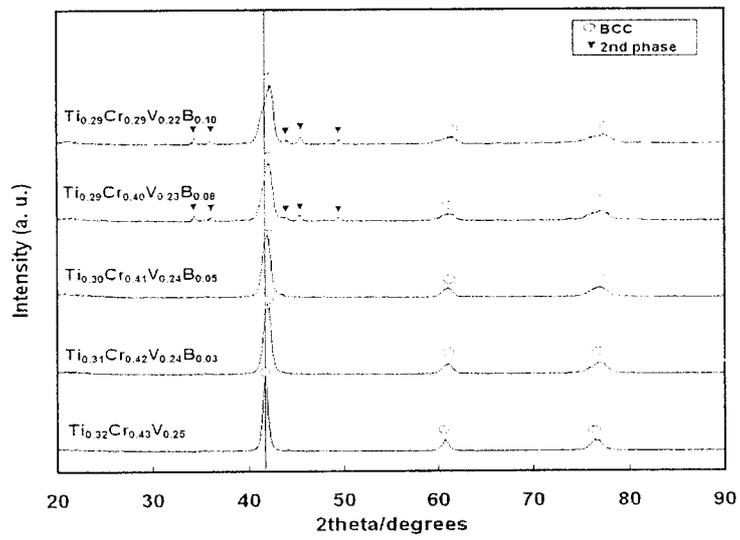


Fig. 45. X-ray diffraction patterns of the $(\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43}\text{V}_{0.25})_{1-x}\text{B}_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) alloys.

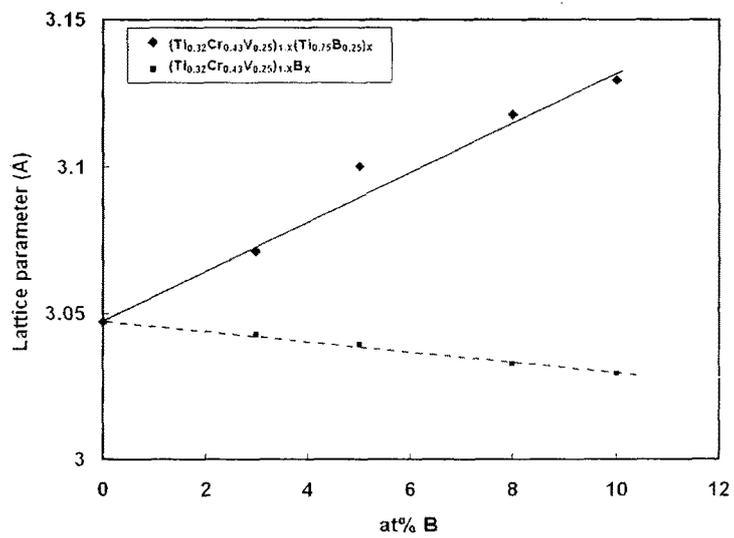


Fig. 46. Relation between the lattice parameters and the B contents in $(\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43}\text{V}_{0.25})_{1-x}(\text{Ti}_{0.75}\text{B}_{0.25})_x$ and $(\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43}\text{V}_{0.25})_{1-x}\text{B}_x$ alloys.

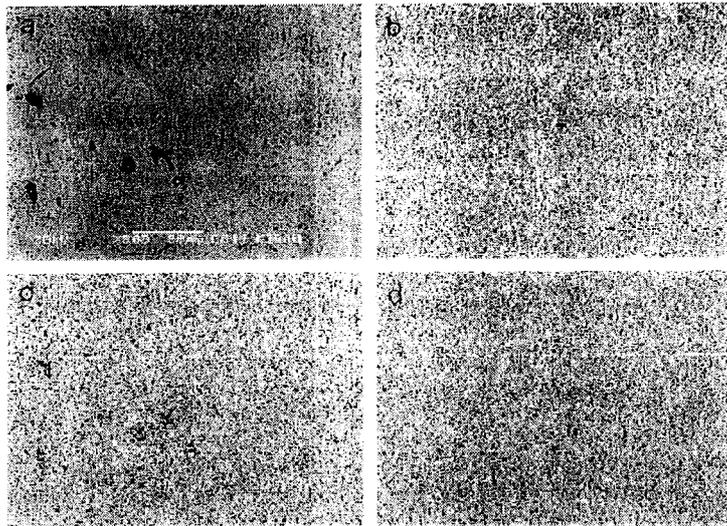


Fig. 47. SEM micrograph and EDS maps of the $\text{Ti}_{0.49}\text{Cr}_{0.26}\text{V}_{0.15}\text{B}_{0.1}$ alloy. (a) SEM image; (b), (c), (d) EDS images of Ti, Cr and V ingredients.

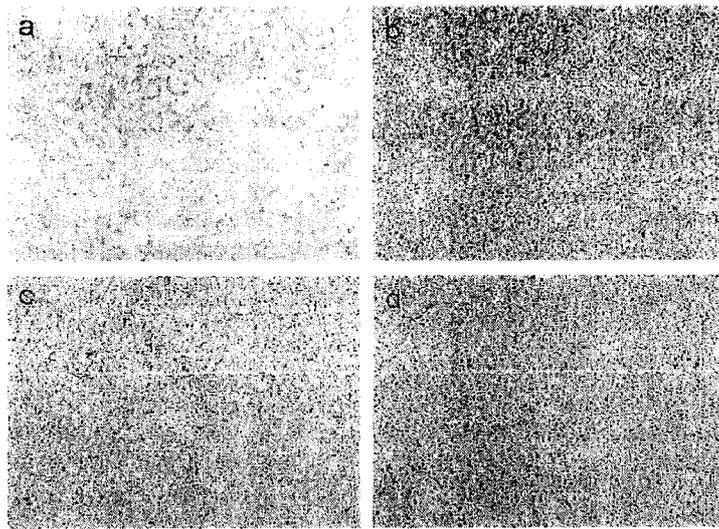


Fig. 48. SEM micrograph and EDS maps of the $\text{Ti}_{0.29}\text{Cr}_{0.39}\text{V}_{0.22}\text{B}_{0.1}$ alloy. (a) SEM image; (b), (c), (d) EDS images of Ti, Cr and V ingredients.

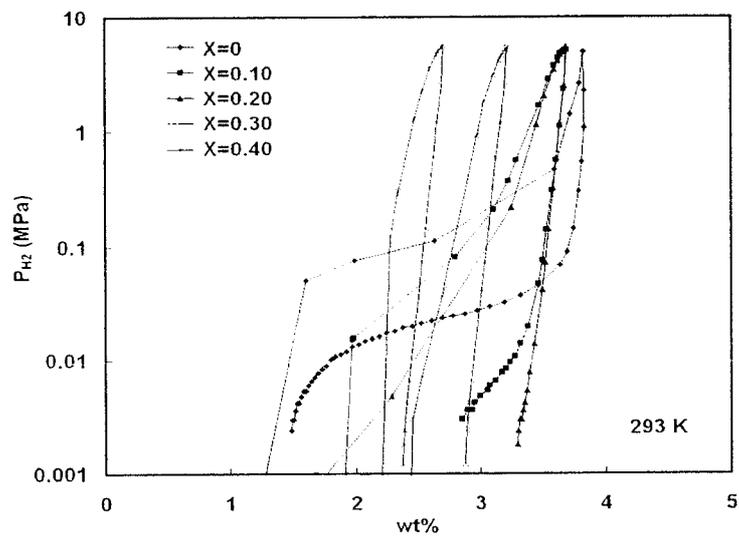


Fig. 49. P-C isotherms of the $(\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43}\text{V}_{0.25})_{1-x}(\text{Ti}_{0.75}\text{B}_{0.25})_x$ ($0 \leq X \leq 0.40$) alloys at 293K.

Fig. 50에 $(\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.43}\text{V}_{0.25})_{1-x}\text{B}_x$ 의 압력-조성 등은 곡선을 나타내었다. 이 합금의 경우 Fig. 45과 46에서 보이는 바와 같이 B이 첨가됨에 따라 격자상수가 감소하여, 수소 흡·방출 평탄압력이 상승하였다. 이로 인하여 B이 단지 3 at% 첨가된 경우에도 본 연구의 측정범위인 5 MPa 이내에서 수소가 충분히 흡수되지 못하여 최대 수소저장용량 및 유효 수소저장용량이 감소한 결과를 보인다. 또한 B이 Ti과 화합물로 석출함으로써 기대하였던 B 첨가에 따른 잔류수소 감소효과는 나타나지 않았다.

합금 중 BCC 매트릭스를 제외한 Ti-B 계 제 2상만의 수소저장특성을 유추하기 위하여 B 첨가용으로 제조된 Ti_xB_y ($X+Y=1$, $X/Y=1, 2, 3$) 합금의 압력-조성 등은 곡선을 측정하였다. Fig. 51에 결과를 나타내었다. 그림을 살펴보면 Ti과 B의 2원계 합금은 조성에 따라 다소의 수소를 흡수하지만 실험 범위인 0.001~5 MPa에서 수소를 거의 방출하지 않았다. 또한 X/Y 값이 증가할수록 수소의 흡수량이 증가하는 사실과 Fig. 43의 XRD 결과로부터 Ti_xB_y 합금의 수소 흡수는 Ti-B 화합물을 구성하고 남은 여분의 Ti에 의한 것으로 생각된다. 즉, Ti-B 화합물들은 수소 흡수에 기여하지 않는 것으로 보인다.

(5) 시료의 kg급 제조 및 열처리

양산기술의 검토와 주관연구 기관에 비교적 다량 (약 25kg)의 시료를 제공하기 위하여 합금의 kg급 제조기술 및 열처리 기술을 연구하였다. $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.35}\text{V}_{0.25}\text{Fe}_{0.08}$ 합금을 대상으로 skull melting, vacuum induction melting, plasma arc melting 등을 시행하였으며, 얻어진 시료에 대해 조성, XRD 및 수소저장특성 등을 분석하였다.

가. Skull melting

KIMS (한국기계연구원부설 재료연구소)에 설치된 skull melter (150 kW급)를 이용하여 용해 제조를 시도하였다. skull melting을 위하여 순수 Ti seed를 장입한 후 상부에 칭량된 Ti, Cr, V, Fe 원소를 장입하였다. Fig. 52 (a)에 시료의 용해 중 사진을 나타낸다. 용해 작업 후, 장입된 Ti seed는 cold crucible 하부 형상에 기인하여 skull로 회수되며, 장입된 원재료들은 melting 후 수냉 몰드에 주입된다. $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.35}\text{V}_{0.25}\text{Fe}_{0.08}$ 합금 3 kg을 용해한 결과, Fig. 52과 같은 ingot과 skull을 얻을 수 있었다. Fig. 52 (c)에서의 skull은 청보라색의 덩어리가 박혀 있는 모습을 보여주며 이 청보라색 덩어리는 분석결과 표면이 산화된 미용해 순수 vanadium이었다. 즉 합금을 용해하는 동안 용점이 높은 vanadium이 완전히 용해되지 못하고 바닥으로 가라앉아 skull에 남은 것으로 보인다. 한편, Fig. 52 (b)의 ingot의 성분을 조사한 결과를 Table. 2에 나타내었다. ingot의 성분은 목적 조성이었다. $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.35}\text{V}_{0.25}\text{Fe}_{0.08}$ 보다 Ti의 성분이 매우 높게 나타났다. 이는 일부 V의 미용해와 장입하였던 Ti seed의 일부가 용해된데 기인한 것으로 생각된다.

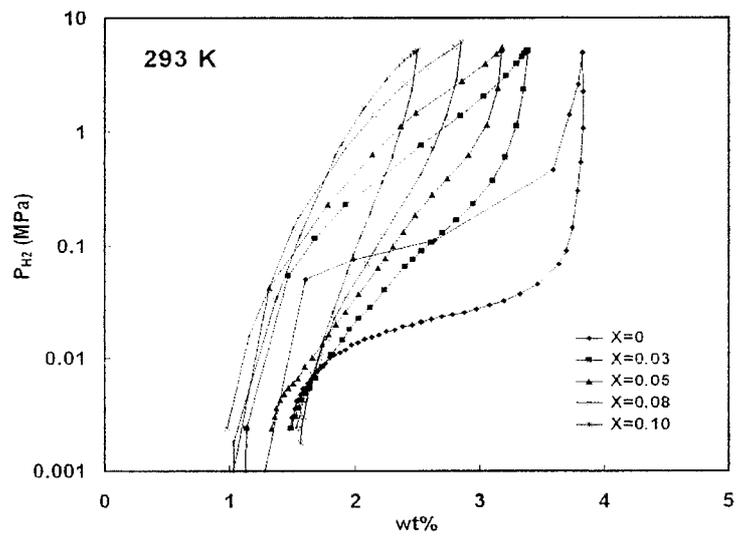


Fig. 50. P-C isotherms of the $(Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25})_{1-x}B_x$ ($0 \leq X \leq 0.10$) alloys at 293K.

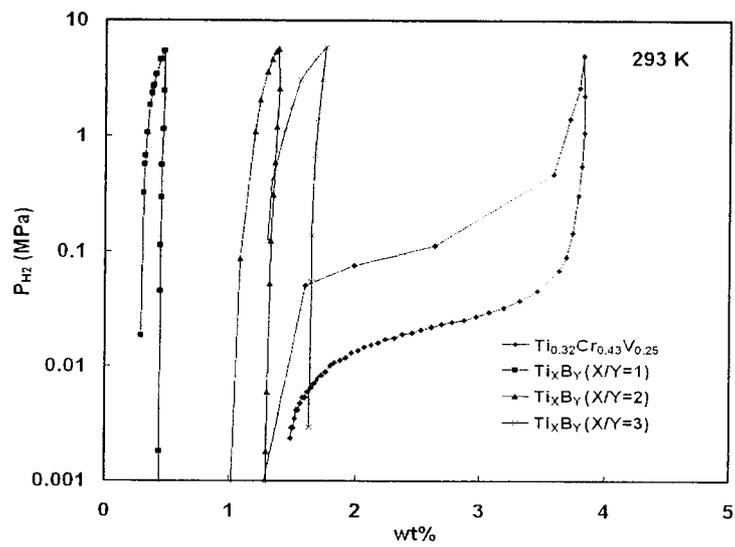
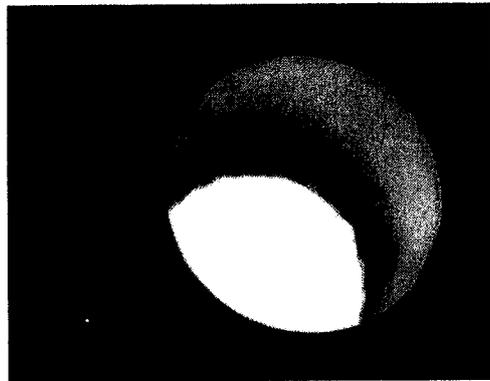
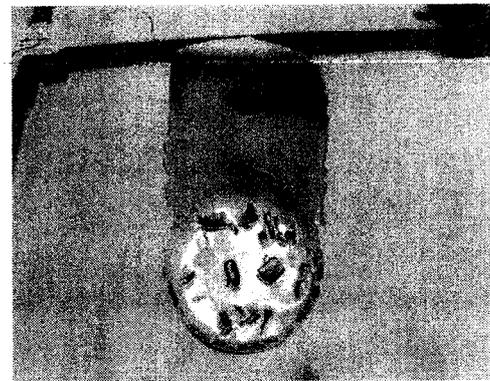
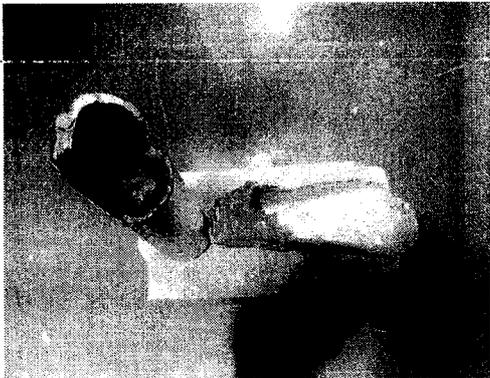


Fig. 51. P-C isotherms of the Ti_xB_y ($X+Y=1$, $X/Y=1, 2, 3$) alloys at 293K.



(a) melt down of raw materials



(b) ingot

(c) skull

Fig. 52. Skull melting of the $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.35}\text{V}_{0.25}\text{Fe}_{0.08}$ alloy.

Table 2. Chemical composition of the arc melting button and skull melting ingot.

구분		Ti	Cr	V	Fe	비고
목표		32	35	25	8	
Arc melting button	ICP	32.0(4)	36.0(5)	23.7(2)	8.26(8)	
	XRF	31.1	35.6	25	8.3	ICP 결과치를 XRF 표준시료 데이터로 사용
ingot	XRF	46.0	32.4	20.0	7.6	

따라서 skull melting의 경우 cold crucible의 하부 형상에 기인한 skull 및 Ti seed에 의하여 성분이탈 현상이 관찰되므로 이를 해결하기 위해서는 목적조성과 동일한 성분의 seed 사용과 반복용해가 필요할 것으로 생각되며, 장비의 구조 개선이 무엇보다 필요한 것으로 보인다.

나. Plasma arc melting

Plasma arc melting은 Cu cold crucible을 사용하므로 오염의 염려가 없는 장점이 있다. plasma arc melting으로 제조된 200~300 g의 $Ti_{0.32}Cr_{0.35}V_{0.25}Fe_{0.08}$ 합금의 button 잉곳을 Fig. 53에 나타낸다. 3~4회의 반복용해에 의해 균일한 목적조성의 button 잉곳을 얻을 수 있었으며 수소저장 특성 또한 arc melting의 그것과 동일하게 나타났다. 그러나 본 용해방법에서는 생산성 및 에너지 효율이 매우 낮은 것이 단점으로 지적되었다.

다. Vacuum induction melting (VIM)

CaO 도가니가 사용된 VIM으로 약 3 kg의 $Ti_{0.32}Cr_{0.35}V_{0.25}Fe_{0.08}$ 합금을 용해한 후 Cu mold를 이용하여 잉곳을 제조하였다. 제조된 잉곳의 사진을 Fig. 54에 나타낸다. VIM 용해는 생산성은 높은 편이었으나, ICP 및 XRF에 의한 조성분석 결과 CaO 도가니에 의한 오염으로 조성이탈 현상이 관찰되었다. 즉, 합금 중의 Ti 일부가 CaO 내화물과 반응하여 Ti 성분이 감소하는 현상이 관찰되었다. 따라서 실험 및 분석결과에 따라 Ti을 정량보다 무게 대비 21% 추가 장입함으로써 목적 조성과 비슷한 조성을 얻을 수 있었다. 또한 잉곳 부위별 각 성분의 조성 편차도 가장 편차가 컸던 Fe의 경우에서도 조차 5% 미만으로 대체로 균일함을 나타내었다.

Fig. 55 (a)는 Ti 추가 장입 전 ingot 시료의 P-C isotherm을 나타내며 조성이탈에 의해 유효 수소저장용량이 거의 관찰되지 않음을 나타낸다. 그에 반해 Ti이 추가장입 된 시료의 경우, Fig. 55 (b)에서처럼 arc melting에 의해 제조된 시료와 비교하였을 때 유효 수소저장용량이 다소 작으나 Fig. 55 (a)에 비해 현저히 증가하였음을 알 수 있다. 그러나 이조차 그림에서 보이듯이 VIM batch마다 P-C isotherm의 평탄압이 상이하였다. 이는 아직 VIM batch 별 조성의 재현성이 만족스럽지 못함을 의미한다. 따라서 추가적인 실험 및 기술개발이 요구된다.

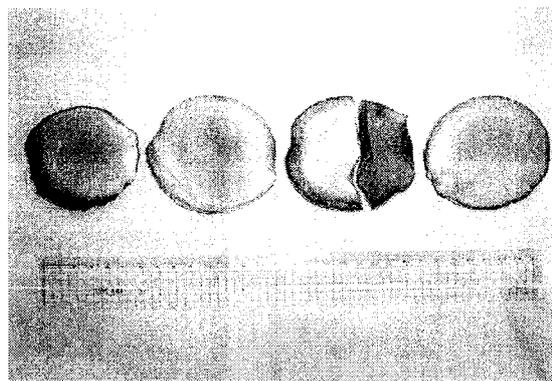
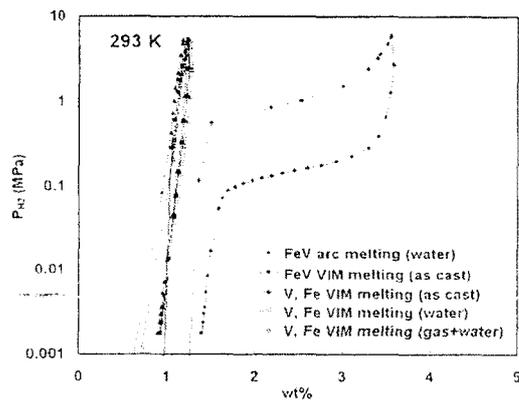


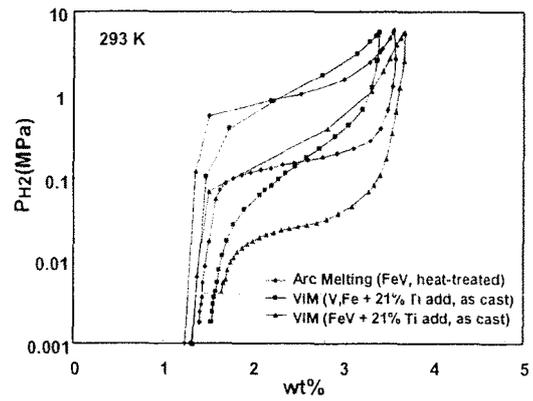
Fig. 53. Result of the Plasma arc melting of $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.35}\text{V}_{0.25}\text{Fe}_{0.08}$ alloy.



Fig. 54. Ti_{0.32}Cr_{0.35}V_{0.25}Fe_{0.08} alloy prepared by VIM.



(a) without added Ti



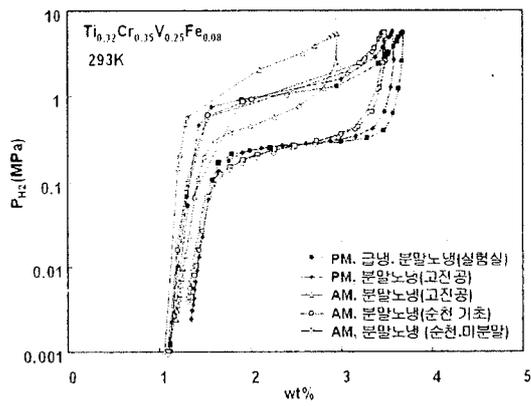
(b) with added Ti

Fig. 55. P-C isotherms of the alloys prepared by VIM.

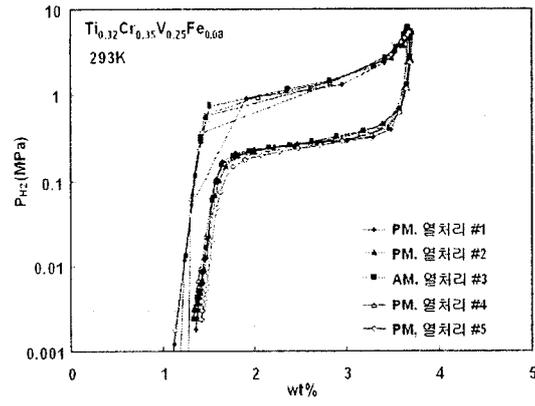
라. kg급 열처리

Plasma arc melting과 실험실 규모의 arc melting으로 준비된 다량의 $Ti_{0.32}Cr_{0.35}V_{0.25}Fe_{0.08}$ 합금을 이용하여 kg급 열처리 방법을 조사하였다. 실험실 scale로 시료를 열처리 시에는 고온 급냉법을 사용한다. 그러나 고온 급냉에 의한 열처리 방법은 kg급으로 스케일 업이 거의 불가능하다. 따라서 수십 kg 이상을 열처리 할 수 있는 방법으로 1000~1250 °C에서 열처리 시간 (30 min~8 hr)에 따른 수소저장특성을 조사하였다. Fig. 56 (a)에 열처리 방법 및 장비에 따른 수소저장특성의 변화를 나타내었고, 그림에서 보이듯이 열처리 방법에 따라 수소저장특성이 급격히 변화하는 것을 알 수 있다. 그 중 가장 결과가 양호하였던 방법을 이용하여 재현성 실험을 수행하였다. Fig. 56 (b)에 그 결과를 나타내었고 재현성이 매우 우수함을 알 수 있다.

본 연구결과 수소저장용량의 감소 없는 적절한 열처리 조건을 찾을 수 있었으며, Fig. 57에 열처리된 시료의 사진을 나타내었다. Fig. 57의 좌측 사진은 2~3 kg의 합금 분말 덩어리가 소결된 듯 응집되어있는 모습을 나타내며 이들 분말 덩어리는 쉽게 분쇄되어 Fig. 57의 우측처럼 분말 시료로 회수된다.



(a) P-C isotherms with heat treatment conditions



(b) Reproducibility of the heat treatment experiments

Fig. 56. P-C isotherms of the $Ti_{0.32}Cr_{0.35}V_{0.25}Fe_{0.08}$ alloy heat treated in various ways.

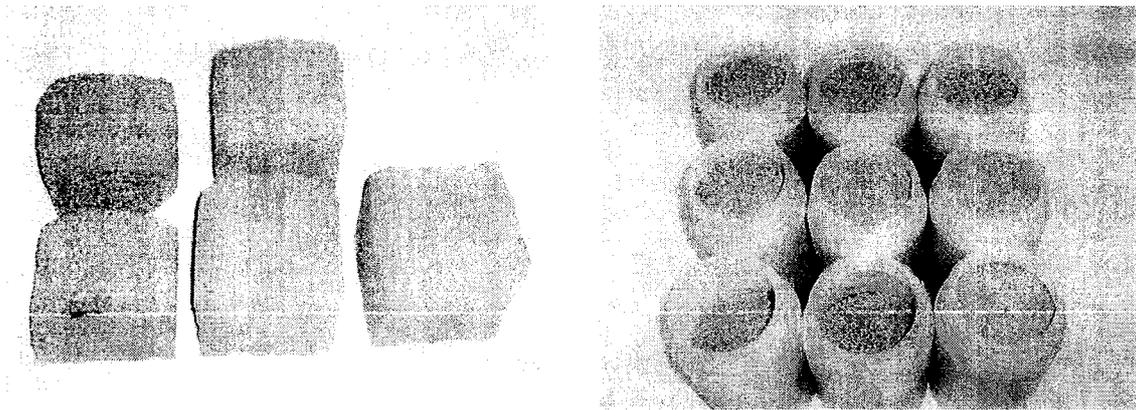


Fig. 57. Photograph of the $\text{Ti}_{0.32}\text{Cr}_{0.35}\text{V}_{0.25}\text{Fe}_{0.08}$ alloy powder obtained after heat treatment.

4. 결론

여러 조성의 Ti-Cr-V-X계 합금의 수소저장특성을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Fe_x$ 합금

$Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ 합금에서 Cr의 일부에 대해 Fe 치환량이 증가함에 따라 로그 스케일의 평탄압력은 격자 부피의 감소에 따라 선형적으로 증가하였으며, 열처리 효과에 의하여 Fe 첨가에 의한 제 2상의 생성 및 유효 수소저장용량 감소가 억제되었다. Fe가 8 at% 치환된 경우 유효 수소저장용량의 별다른 감소 없이 방출 평탄압력이 수 기압 범위로 상승하였다. 이와 같은 결과는 고가의 순수 V 대신 저가의 ferrovanadium 사용 가능성을 시사하였다. DSC 측정결과 Fe의 치환이 잔류수소의 방출거동에 미치는 영향은 발견할 수 없었다.

(2) $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x-y}V_{0.25}Fe_xMn_y$ 합금

$Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Mn_y$ ($0 \leq y \leq 0.10$) 합금의 수소저장특성을 조사한 결과, Mn을 첨가하여도 BCC 격자상수나 수소 흡·방출 평탄압력은 변화하지 않았으며, $Ti_{0.32}Cr_{0.35}V_{0.25}Mn_{0.08}$ 합금의 경우 2.5 wt%의 유효 수소저장용량을 보였다. $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x-y}V_{0.25}Fe_xMn_y$ ($0 \leq x \leq 0.08, 0 \leq y \leq 0.08$) 합금의 경우 BCC 격자상수는 Fe의 치환량에만 의존하였으며, 8 at% Fe인 경우 Mn의 치환량이 증가할수록 수소저장용량이 급격히 감소하였다. 한편 수소 흡수속도 측정 결과 $Ti_{0.32}Cr_{0.32}V_{0.25}Fe_{0.03}Mn_{0.08}$ 합금은 초기 2분 이내 약 96 %의 수소를 흡수하였다.

(3) $Ti_{0.32}Cr_{0.43-x}V_{0.25}Al_x$ 합금

Al 치환 실험결과 Al의 치환에 의해 수소저장용량이 감소하며, Al 치환량이 증가할수록 BCC 격자상수가 증가함에도 불구하고 수소 흡·방출 평탄압력은 상승하는 결과를 얻었다. 또한 Al의 치환은 crystallite size의 증가 및 lattice strain의 감소를 야기하여 히스테리시스를 증가시켰다. TG/DTA 분석결과 Al의 치환은 압력-조성 등은 곡선 측정 후의 잔류수소 량에는 거의 영향을 미치지 않았으나 BCC hydride의 수소 방출 온도를 상승시켰다.

(4) Ti-Cr-V-B 합금

$Ti_{0.32}Cr_{0.43}V_{0.25}$ 합금에 B의 첨가가 수소저장특성에 미치는 영향을 알아본 결과 B의 첨가에 의하여 합금의 BCC 격자상수는 선형적으로 변화하였으나, B은 제 2상 생성에 기여했을 뿐 BCC 상의 격자상수 변화는 결과적으로 초래된 매트릭스 중의 Ti 농도의 변화에 기인하였다. 격자상수의 변화와 석출된 Ti-B계 제 2상으로 인해 합금의 수소저장용량이 크게 감소하였다. 한편, B 첨가 목적으로 제조된 Ti-B 모합금은 수소와의 반응이 비가역적이었으며, 모합금 중 Ti의 함량

이 B의 함량보다 3배 이상이어야 고 용점의 TiB_2 가 생성되지 않았다.

(5) 시료의 kg급 제조 및 열처리

시료의 kg급 제조를 위하여 $Ti_{0.32}Cr_{0.35}V_{0.25}Fe_{0.08}$ 합금을 대상으로 skull melting, vacuum induction melting, plasma arc melting 등을 시행하였다. 그 결과 용해공정을 적절히 제어할 경우 kg급 제조가 가능함을 확인함과 동시에 용해장비의 보완필요성도 제기되었다. 그러나 본 2단계의 연구 여건상 장비의 보완 제작이 불가하여 심도 있는 연구의 진행은 불가하였다.

한편 plasma arc melting과 실험실 규모의 arc melting을 병용하여 시료를 제조한 후 1000~1250 °C에서 열처리 시간 (30 min~8 hr)에 따른 수소저장특성을 조사한 결과 수소저장용량 감소 없는 적절한 열처리 조건을 찾을 수 있었다.

제 1.2 절 수소저장용 금속착수소화물 제조 기술 개발

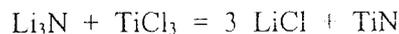
1. 실험 방법

(1) 물질 합성

가. NaAlH₄

NaH와 Al 분말을 원료로 고에너지 볼밀링 방법을 적용해 NaAlH₄를 합성해 상업적으로 판매되고 있는 약 90% 순도의 NaAlH₄보다 순도가 높은 > 95% 순도의 NaAlH₄를 합성했다. NaH 원료는 mineral oil이 혼합된 원료에서 dry heptane을 이용해 oil을 제거해 사용하거나 상업적으로 판매하는 dry NaH 분말을 모두 사용하였다. 한편, 주관 연구기관에서 소형 저장탱크 시험을 위해 필요한 다량의 catalysed-NaAlH₄ 분말은 상업용 NaAlH₄를 구입해 사용했다.

여러 가지 첨가제 (catalytic additives)가 NaAlH₄의 열분해 및 역반응 과정에서 미치는 촉매효과를 비교하기위해 TiCl₃, TiF₃, nano-TiO₂, CeO₂와 같은 rare earth oxides, nano-TiN 및 nano-TiB₂ 분말을 NaAlH₄에 건식 볼밀링 방법으로 균일하게 분산시켰다. nano-TiN 및 nano-TiB₂를 제외한 모든 원료는 상업적으로 판매하는 물질을 사용했으며 TiN 및 TiB₂ 나노분말은 아래의 metathesis reaction을 이용해 볼밀링 법으로 합성하고 반응 부산물인 salt는 증류수에 녹인 다음 여과해 순수한 TiN 및 TiB₂ 나노분말을 제조해 사용했다.

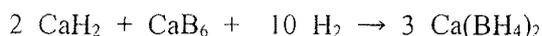


본 연구에서 사용한 볼밀링 장치는 자체 제작한 Spex mill type의 vibratory mill, 유성밀 (Fritsch P7과 Retzsch PM 200) 등이며 볼밀링 용기는 고속도강 재질로 자체 제작해 사용했으며 볼은 Cr steel 재질의 베어링용 강구를 사용했다. 볼 크기는 직경 7.9 mm와 12.7 mm 볼을 혼합해 사용했으며 볼과 혼합원료의 무게비는 40:1 ~ 100:1 범위를 사용했다. 원료 칭량 및 용기 장입과 시료 채취 등 볼밀링을 제외한 모든 과정은 산소와 수분 함량이 각각 0.1 ppm 이하로 유지된 장갑상자 안에서 이루어 졌다. 밀링 시간은 2시간에서 최대 24시간까지 적용했다. 한편, 2.5 kg의 TiCl₃ catalysed-NaAlH₄를 합성하는데에는 내용적 150 ml의 용기를 사용해 Spex-type mill로 한번에 10 - 15 gr 씩 합성했는데 1.5 gr/batch 로 얻은 물질과 비교해 가역 수소저장량, 분해시작온도 및 역반응 시간 등의 수소저장 특성에 차이가 없는 것을 확인했다.

나. Ca(BH₄)₂

Ca(BH₄)₂ 원료는 Ca(BH₄)₂·2THF로부터 진공가열 건조방법으로 THF를 제거해 사용했다. 최

대 가열온도는 약 200℃였으며 건조 과정에서 발생한 THF가 진공펌프 내부로 혼입되는 것을 방지하기 위해 중간에 액체질소 trap을 사용해 고체상태로 분리 제거했다. 건조 과정에서 가열 온도 및 진공도와 냉각 속도 등에 따라 여러 가지 Ca(BH₄)₂ 동소체가 얻어졌는데 온도와 진공도를 적절히 조절하면 순수한 α-Ca₉BH₄)₂와 β-Ca(BH₄)₂를 얻을 수 있다는 것을 확인했다. 한편, 아래 반응을 이용해 Ca(BH₄)₂를 합성하려는 시도를 했으나 catalytic additive 첨가 여부에 관계 없이 Ca(BH₄)₂가 형성되지 않았다.



(2) 결정 구조 및 상분석

합성된 NaAlH₄ 및 Ca(BH₄)₂ 와 nano-TiN, nano-TiB₂ 등의 결정 구조 및 상조성은 Cu target과 Sol-X detector가 장착된 Bruker D8 Advance XRD를이용해 측정 분석했다. 시료가 대기 중에 노출되면 수분과 반응하므로 o-ring seal이 있는 polycarbonate 재질로 제작한 dome 형태의 특수 sample holder를이용해 XRD 측정을 했다. 결정 구조 분석은 Bruker AXS 사에서 구입한 Topas 프로그램을 사용해 Rietveld refinement를 했으며 동시에 DFT 계산 결과와 비교 분석을 통해 정확한 결정구조를 찾아내고자 했다.

(3) 열분해 특성 분석

본 연구에서 합성한 여러 가지 금속착수소화물의 열분해 특성은 NETSCH DSC204 시차주사 열량계(differential scanning calorimeter)와 NETSCH QMS403C 질량분석기(mass spectrometer, MS)를 장착한 NETSCH TG209 열중량분석기(thermogravimeter, TG) 및 최대 100 기압까지 수소압력을 유지할 수 있는 High Pressure DSC (Netsch 204HP)를 이용해 측정 분석했다. DSC 및 TGA 측정시에는 99.9999% 순도의 Ar gas를 사용했으며 승온속도는 2 - 5 K/min 범위에서 조절하고 상온에서 최대 500까지 가열하면서 반응열 및 무게변화를 측정했다.

(4) 수소 방출/저장반응 속도 측정

축매가 분산된 금속착수소화물의 수소 방출/저장반응 속도 및 수소저장용량을 자체적으로 제작한 Sievert-type의 high temperature/high pressure reactor를 이용해 측정했다.시료의 양은 0.2 - 1 g이고 측정 온도와 압력은 상온에서 450℃, 진공에서 100 bar의 범위에서 사용했으며 역반응 실험에는 99.9999 %의 수소를 사용했다. 한편, 수소 방출 및 저장 사이클 특성 실험도 같은 장치를 이용해 수행했다.

2. 열역학 및 DFT 계산 연구

(1) 열역학 계산

본 연구에서는 알려진 열역학 database를 이용해 분해반응 온도 및 평형수소분압 등을 계산하고자 했다. HSC와 ThermoCalc 계산 프로그램을 사용했으며 이 때 사용한 database는 SGTE database를 사용했으며 일부 신뢰성이 부족한 물질의 경우 발표된 문헌과 DFT 계산 결과를 토대로 직접 database를 만들어 사용했다.

(2) 제일원리계산(first-principles calculation)

실험 결과 없이 순수하게 양자역학 계산을 이용하여 물질의 에너지 상태를 계산하는 제일원리계산이 금속착수소화물에 대하여 이루어졌다. 계산에 사용된 코드는 Espresso 였으며 엔트로피는 phonon 계산으로부터 구해 Free Energy 값을 구했다.

3. 연구 결과

(1) NaAlH₄

가. 고순도 NaAlH₄ 합성

상업적으로 판매하는 ~ 90% 순도의 NaAlH₄는 최대수소저장용량이 5%를 넘지 못하기 때문에 촉매를 첨가할 경우 유효수소저장용량을 4.5% 이상 얻기가 어렵다. 따라서 순도가 높은 NaAlH₄를 합성하고 여기서 가역수소저장용량 감소를 최소화하면서 분해온도 및 역반응 속도를 향상시키는데 효과적인 catalytic additive를 적정량 첨가해야만 4.5% 이상의 유효수소저장용량 목표를 달성할 수 있다. 본 연구에서는 NaH+Al 원료분말을 볼밀링으로 균일하고 미세하게 혼합한 다음 수소화 반응을 시켜 고순도 NaAlH₄를 합성하고자 했는데 원료인 NaH의 순도가 높지 않아 자체적으로 정제공정을 확립하고 이를 적용해 95%의 NaH를 98% 이상으로 정제하는 기술을 확보했다(Fig. 58). 이렇게 정제된 NaH와 순도 99% 이상의 Al 분말을 밀링 용기에 장입한 다음 고압의 수소를 충전하고 고에너지볼밀링해서 5 mol%의 TiCl₃를 첨가해도 4.3 % 이상의 가역수소저장용량을 유지한 catalysed-NaAlH₄를 합성했다 (Fig. 59).

한편, 고압을 수소를 채운 상태로 유성밀을 사용해 가압 밀링하는 방법은 소량의 시료를 합성하는 데는 문제가 없지만 다량의 물질을 합성하기 위한 양산공정에는 적용하기가 어려울 것이다. 따라서 대용량의 가압 용기를 사용해 밀링할 수 있는 vibration mill에 기반을 둔 아래와 같은 밀링공정을 적용하면 양산 문제를 해결할 수 있을 것으로 기대된다(Fig. 60).

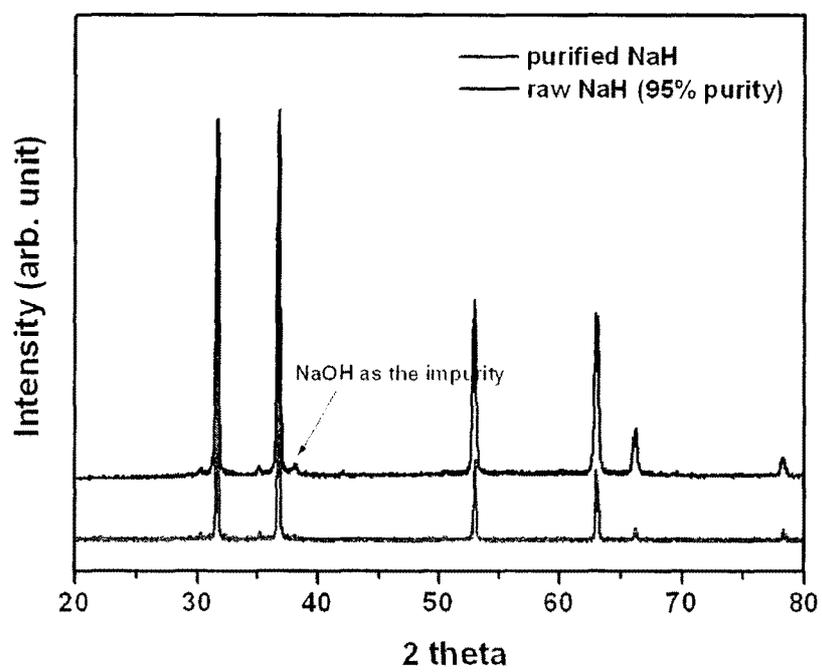


Fig. 58. NaAlH_4 synthesized from $\text{NaH}+\text{Al}$ mixture by high-energy ball milling

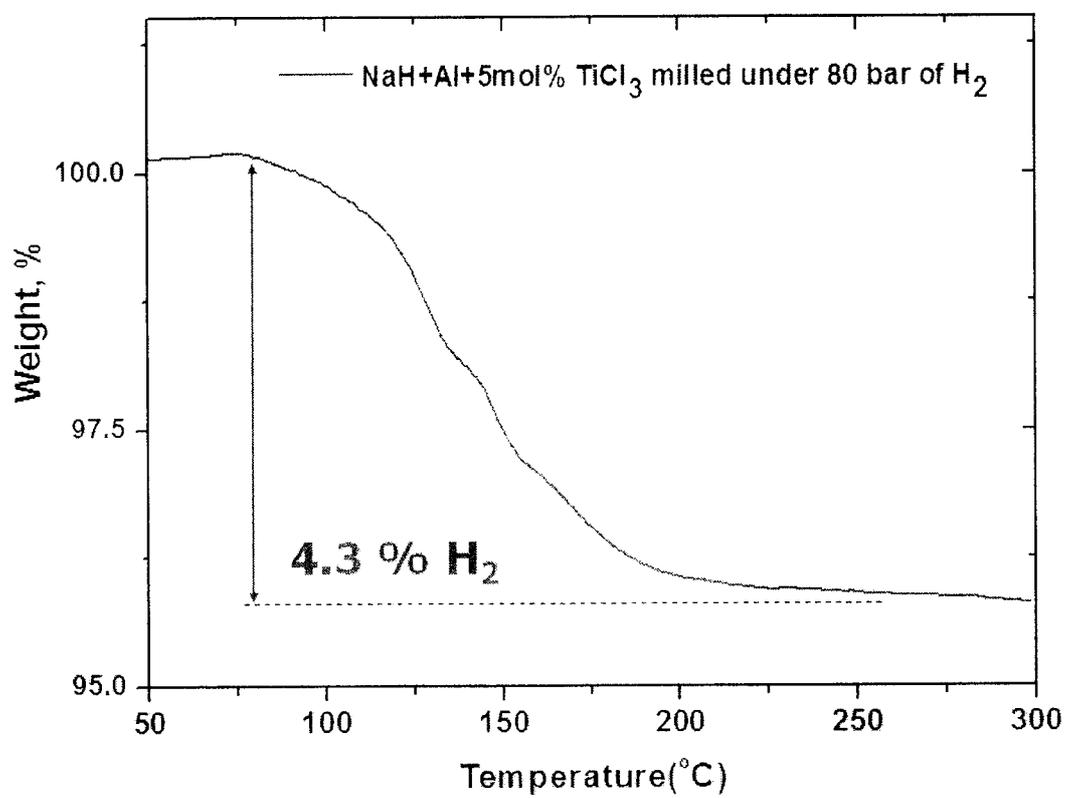
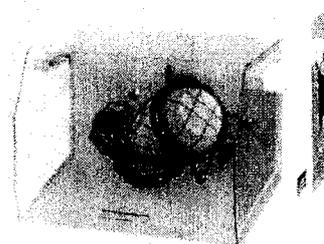
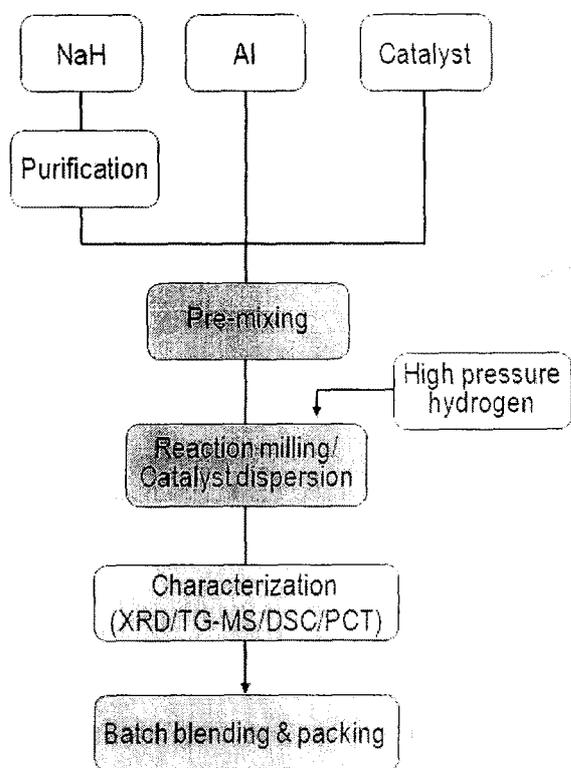
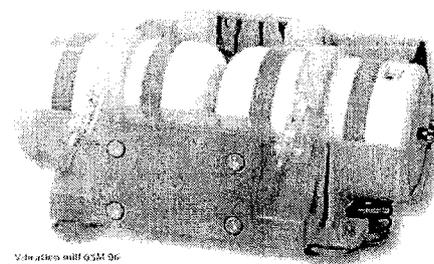


Fig. 59. Hydrogen catacity of NaAlH₄ synthesized by high-pressure ball milling.



Turbular mixer
(pre-mixing & batch blending)



Vibration mill (before modification)

Fig. 60. Scale-up of NaAlH₄ synthesis based on vibratory mill.

가. 새로운 촉매 개발

현재 알려진 촉매 가운데 효과가 우수한 물질은 transition metal halides인데 Fig. 61은 여러 가지 TM chlorides와 fluorides가 NaAlH₄의 분해온도에 미치는 영향을 보여주고 있다. 이 가운데 TiF₃와 TiCl₃가 분해온도 저감 효과가 크며 특히 TiF₃가 가장 우수한 효과를 보였다. 그러나 TiF₃와 TiCl₃와 같은 halides는 아래 반응에 의해 NaAlH₄의 일부가 TiCl₃와 반응해 NaCl을 형성하므로써 가역수소저장용량이 크게 감소하는 문제가 있다



이를 해결하는 방안의 하나로 NaAlH₄와 반응해 비가역적인 염화합물을 형성하지 않으면서도 TiCl₃와 대등한 촉매효과를 가질 수 있는 다른 전이금속화합물을 사용하는 것이다. NaAlH₄와 화학적으로 반응이 쉽게 일어나지 않을 것으로 예상되는 전이금속화합물로는 산화물, 탄화물, 질화물 및 붕화물 등이 있는데 특히 이들 물질은 혼합과정 중에 화학반응이 일어나지 않기 때문에 균일하고 미세하게 분산시키는 것이 상대적으로 어려울 것이 예상된다. 따라서 처음부터 입자가 매우 미세한 나노분말 형태의 화합물을 첨가하는 것이 효과적일 것이다. Fig. 62는 TiO₂ nanopowder를 첨가해 불밀링한 NaAlH₄의 XRD 분석 결과인데 TiCl₃와 달리 TiO₂가 NaAlH₄와 비가역적으로 반응해 Al₂O₃ 등을 형성하지 않은 것으로 보인다.

Fig. 63에 상업적으로 대량 생산되는 nano-TiO₂ 분말을 첨가한 NaAlH₄의 열분해 특성을 나타냈는데 TiCl₃를 첨가했을 때보다 수소저장용량이 크게 향상되었다. 참고로 이 실험에 사용된 NaAlH₄ 원료는 최대수소저장용량이 약 5.5% 정도로 고순도였다.

Fig. 64는 TiO₂를 첨가한 NaAlH₄의 cycle 특성을 TiCl₃를 첨가한 경우와 비교한 결과인데 TiCl₃에 비해 cycle 이 증가함에 따라 가역저장용량 감소양도 훨씬 적은 것을 알 수 있다. 이상의 결과를 종합하면 TiCl₃ 대신 nano-TiO₂ 분말을 catalytic additive로 사용할 경우 가역수소저장용량과 cycle 특성이 모두 향상된다는 것을 알 수 있다. 그러나 분해시작온도는 TiCl₃에 비해 10-20K 정도 높다는 문제가 있어 이를 해결하기 위한 nano-TiO₂ 첨가량 및 균일분산조건 등을 최적화하는 연구가 필요하다.

한편, TiN, TiC 및 TiB₂도 TiO₂처럼 NaAlH₄와 반응하지 않으면서 촉매효과가 있을 것으로 예상된다. Fig. 65는 본 과제에서 합성한 TiN nanopowder의 TEM 사진인데 입자 크기가 10 nm 이하이며 비교적 균일한 분포를 갖는 것을 알 수 있다. Fig. 66에는 TiN과 TiB₂ nanopowder를 첨가한 NaAlH₄의 DSC curves를 비교했는데 두 물질 모두 입자가 미세할수록 촉매 효과가 우수했으며 nano-TiN의 경우 nano-TiB₂보다 2단계 분해반응에 더 큰 촉매효과가 있다는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 67의 TGA 결과에서도 알 수 있듯이 TiCl₃보다 TiN와 TiB₂가 가역수소저장용량 측면에서는 훨씬 유리함을 알 수 있다. 다만, TiO₂ 경우와 마찬가지로 TiCl₃보다는 분해시작온도가 약간 높지만 반응종료온도는 거의 비슷한 것을 알 수 있다. nano-TiN 분말의 경우도 첨가량과 균일분산 조건을 최적화하면 가역수소저장용량을 높게 유지하면서 분해온도를 TiCl₃만큼 낮출 수 있을 것으로 기대된다.

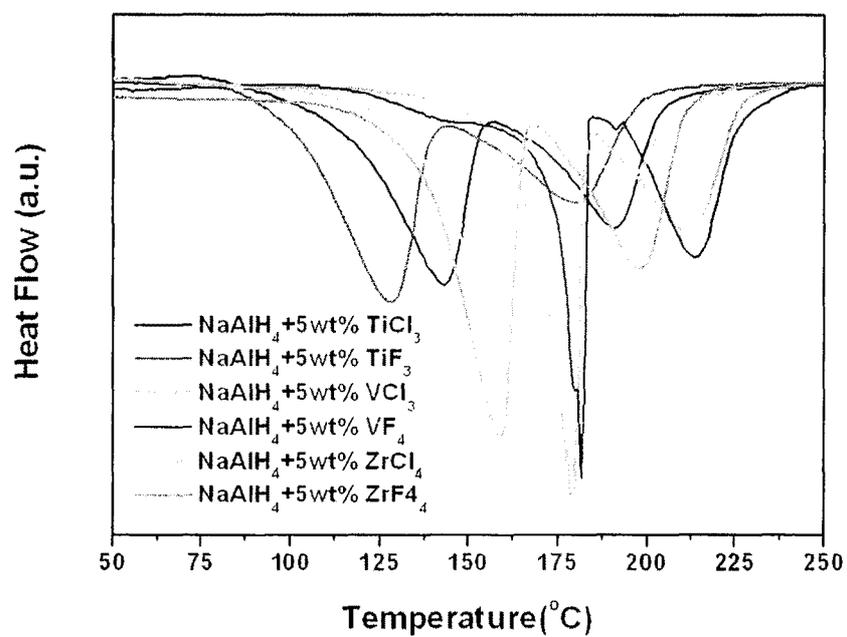


Fig. 61. Effect of various TM halides on dehydrogenation of NaAlH₄

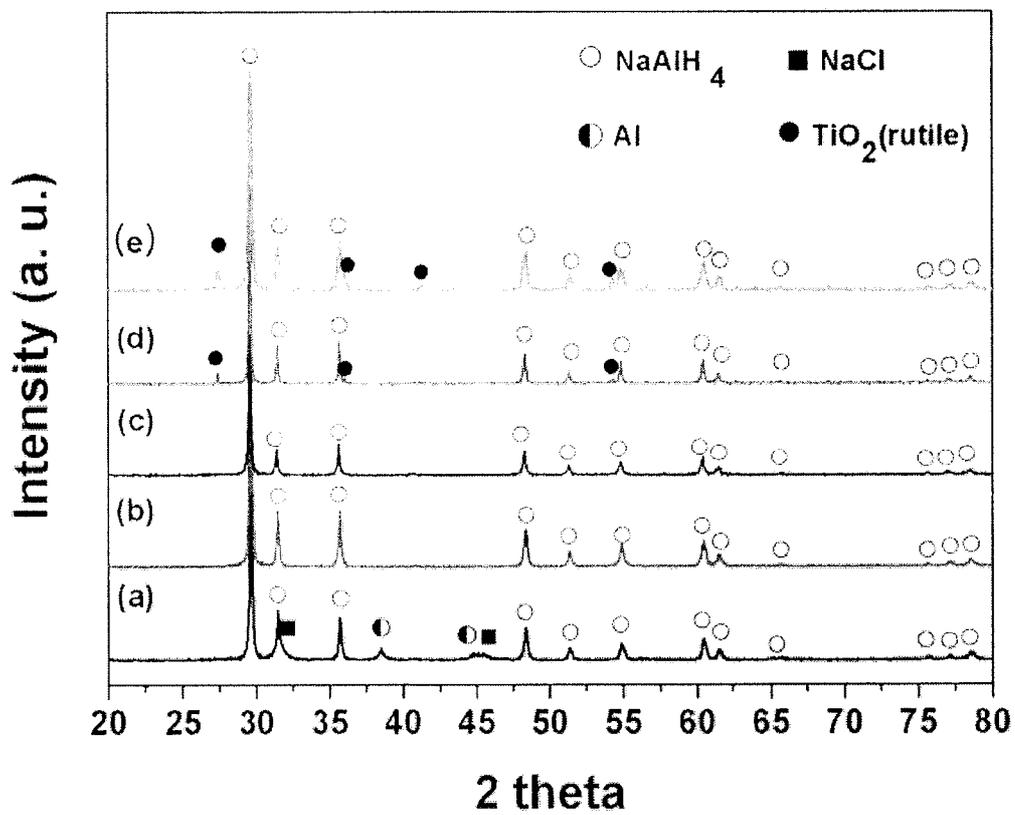


Fig. 62. XRD patterns of as milled NaAlH₄ with TiO₂ or TiCl₃.

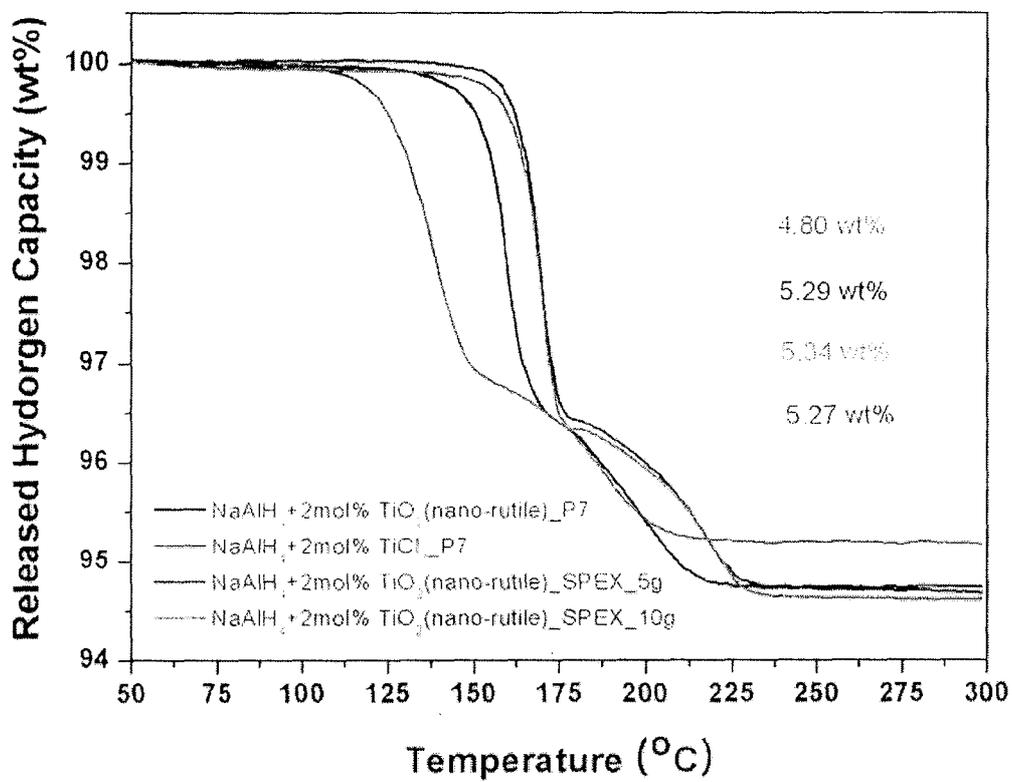


Fig. 63. H₂ storage capacity of NaAlH₄ with TiO₂ or TiCl₃.

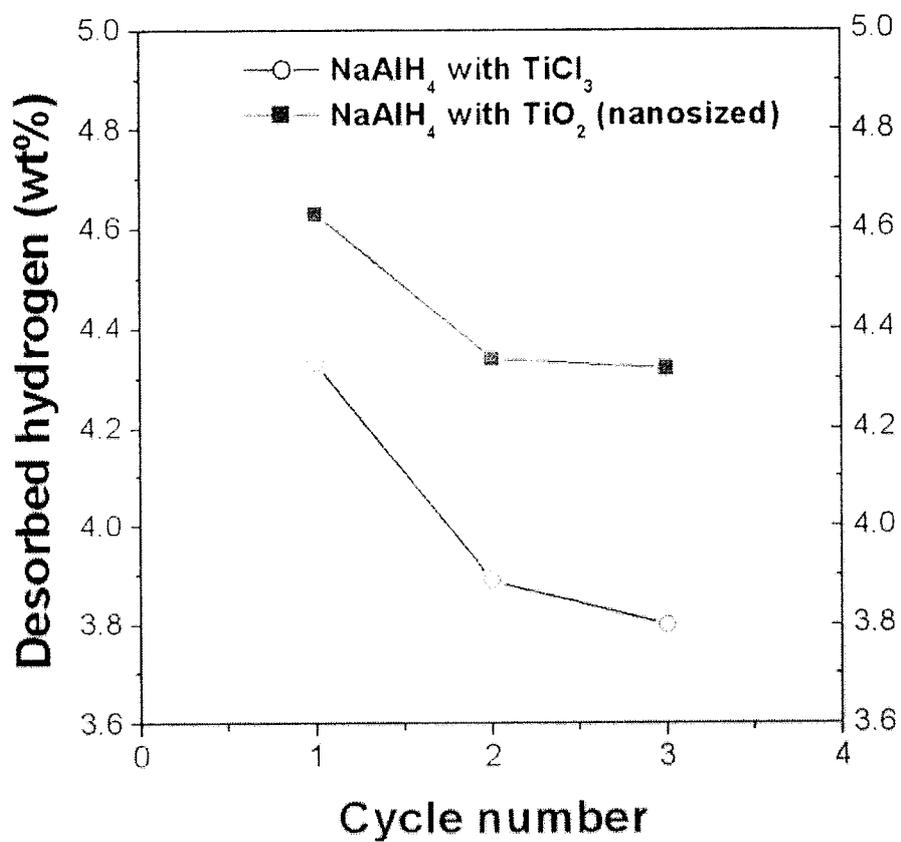


Fig. 64. Cycle property of NaAlH₄ with TiO₂ or TiCl₃.

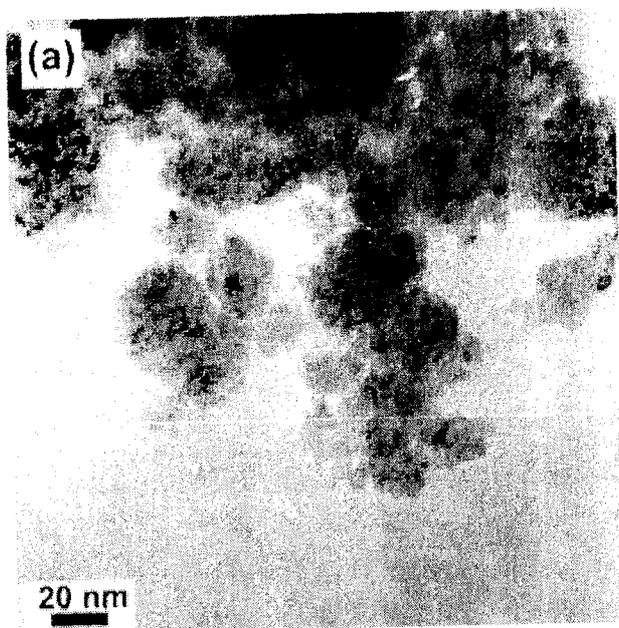


Fig. 65. TEM photo of nano-TiN powder synthesized from $\text{TiCl}_3 + \text{Li}_3\text{N}$ mixture.

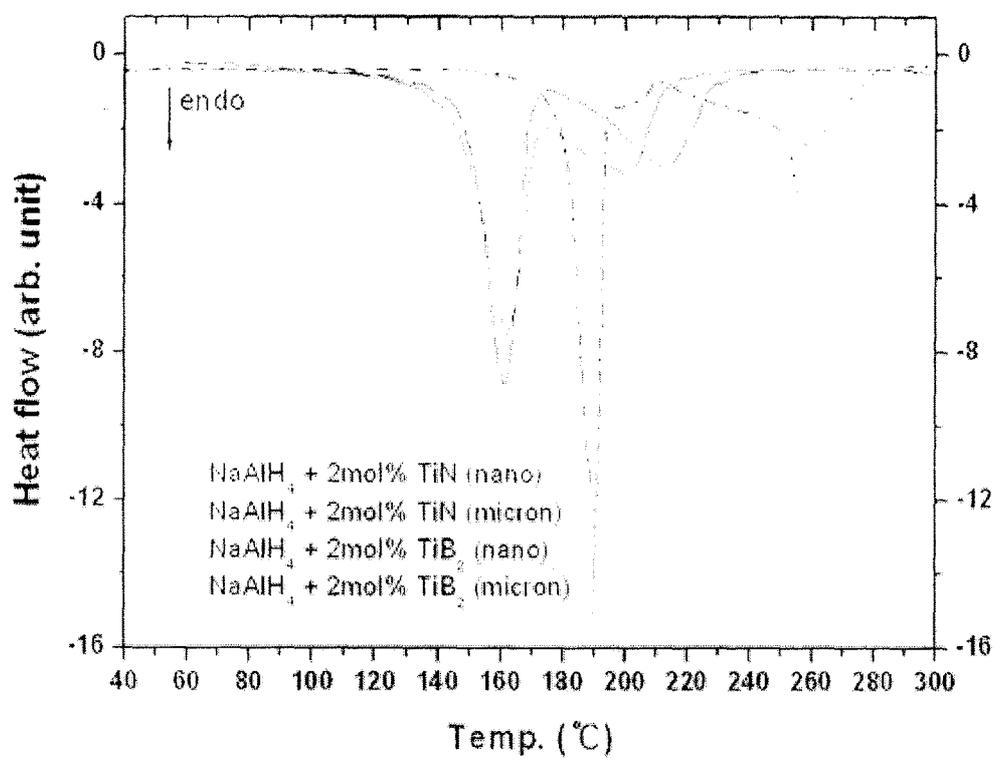


Fig. 66. DSC curves of NaAlH₄ catalysed with TiN or TiB₂.

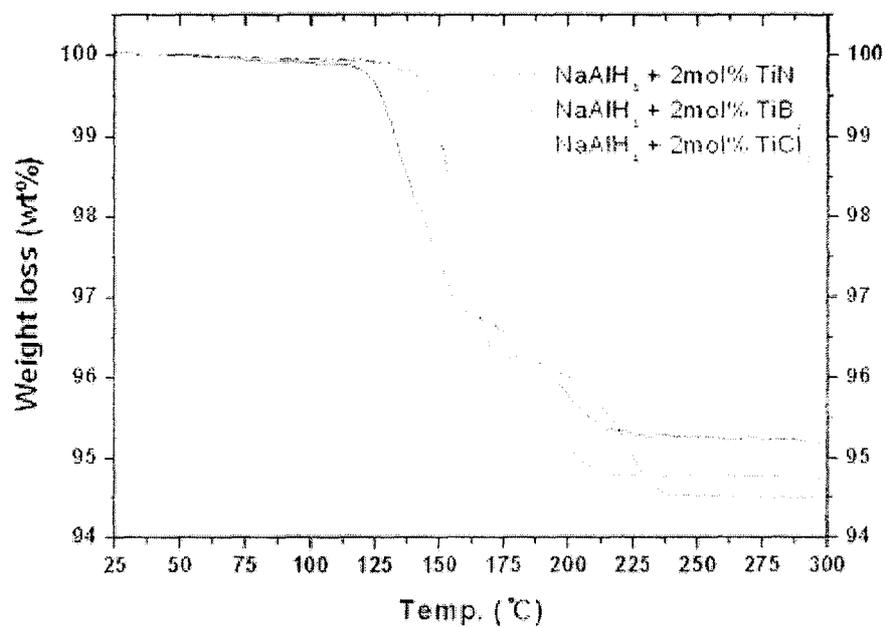


Fig. 67. TGA curves of NaAlH₄ with TiN, TiB₂, or TiCl₃.

Fig. 68에 TiN nanopowder를 첨가한 NaAlH₄의 cycle property를 나타냈다. 2cycle 이후에는 저장용량 감소가 거의 없으며 3cycle 이후에도 4.3wt% 이상의 가역저장용량을 유지하고 있는 것을 알 수 있다. TiCl₃와 비교해 가역수소저장용량은 3.7wt%에서 4.3 wt%로 향상되었으며 분해 및 저장반응속도는 TiCl₃와 비슷해 약 4시간 이내에 4.3wt%의 수소가 저장되었다. 특히 10분 이내에 3 wt% 이상의 수소를 저장할 수 있어 초기 저장속도 측면에서는 큰 진전을 이루었다.

다. 대용량 물질 합성

실험실에서 1-2 gr/batch 규모로 합성한 catalyzed-NaAlH₄의 수소저장 특성이 당초 연구 목표에 근접했기 때문에 본 연구사업의 주관연구기관인 현대자동차에서 소형 수소저장탱크 시스템을 제작하고 여기에 catalysed-NaAlH₄ 분말을 충전해 수소저장방출 특성을 조사하는 연구를 수행할 목적으로 2.5 kg의 catalysed-NaAlH₄ 분말을 합성했다. 우선 밀링용기의 내용적 및 볼 개수를 약 2배로 늘리고 원료혼합분말 장입량은 5, 10, 15 gr/batch까지 늘려 1-2 gr/batch와 같은 조건에서 밀링한 결과 분해반응온도 및 수소방출량이 거의 동일하게 유지됨을 확인했다(Fig. 69).

Fig. 70에는 15 gr/batch로 합성한 catalysed-NaAlH₄의 cycle 특성으로 2cycle 이후에는 저장용량 감소가 거의 없으며 3.7wt% 이상의 수소저장용량을 유지하는 것을 확인했다. Fig. 71은 15 gr/batch milling 방법을 적용해 합성한 2.5 kg의 catalysed-NaAlH₄ 분말인데 1 liter 용적의 PE 병에 600-700 g의 분말이 담겨있다.

(2) Ca(BH₄)₂

NaAlH₄는 평형분해온도 및 수소방출 속도와 가역성 및 반복성능 등 다양한 측면에서 유망한 수소저장물질이지만, 최대 저장용량이 5.6wt%로 저장시스템 기준으로 6.5wt% 이상을 요구하는 연료전지자동차용 수소저장탱크에 적용하기엔 저장용량이 낮다. 더구나 촉매물질을 첨가하고 순도 등을 고려하면 가역수소저장용량은 5 wt%를 넘기 어려우며 실제로 현재까지 보고된 바에 의하면 ScCl₃와 같은 고가의 희귀화합물을 사용해도 4.5 ~4.7 wt% 이상을 얻지 못하고 있다. 물론 본 연구에서처럼 nano-TiN 같은 촉매물질을 이용하면 가역수소저장용량을 5 wt%까지 높일 가능성은 있으나 분해온도가 다소 올라가는 문제점 등은 아직 해결해야할 숙제다.

NaAlH₄보다 수소저장용량이 높은 금속착수소화물로는 LiAlH₄, Mg(AlH₄)₂, LiBH₄, Mg(BH₄)₂, Ca(BH₄)₂ 등이 있는데 LiAlH₄와 Mg(AlH₄)₂는 역반응이 일어나지 않아 비가역적이고 LiBH₄는 유효수소저장용량은 13.8 wt%로 매우 높지만 분해온도가 370 이상으로 높아 수소연료전지 자동차에 적용하기에는 문제가 있다. Mg(BH₄)₂와 Ca(BH₄)₂는 최근 활발한 연구가 되고 있는 물질인데 Mg(BH₄)₂는 분해온도는 비교적 낮지만 (200-350℃) 아직까지 완전한 역반응에 성공했다는 연구 결과가 발표된 적이 없다. Ca(BH₄)₂는 Mg(BH₄)₂보다는 분해온도가 약간 높지만 LiBH₄보다는 낮으며 불충분하지만 알려진 열역학 data를 고려해보면 Mg(BH₄)₂에 비해 역반응 가능성이 높을 것으로 예상되어 본 과제에서 3단계 연구를 위한 선행 연구로서 Ca(BH₄)₂의 합성, 열분해 특성 및 역반응 가능성에 대해 연구했다.

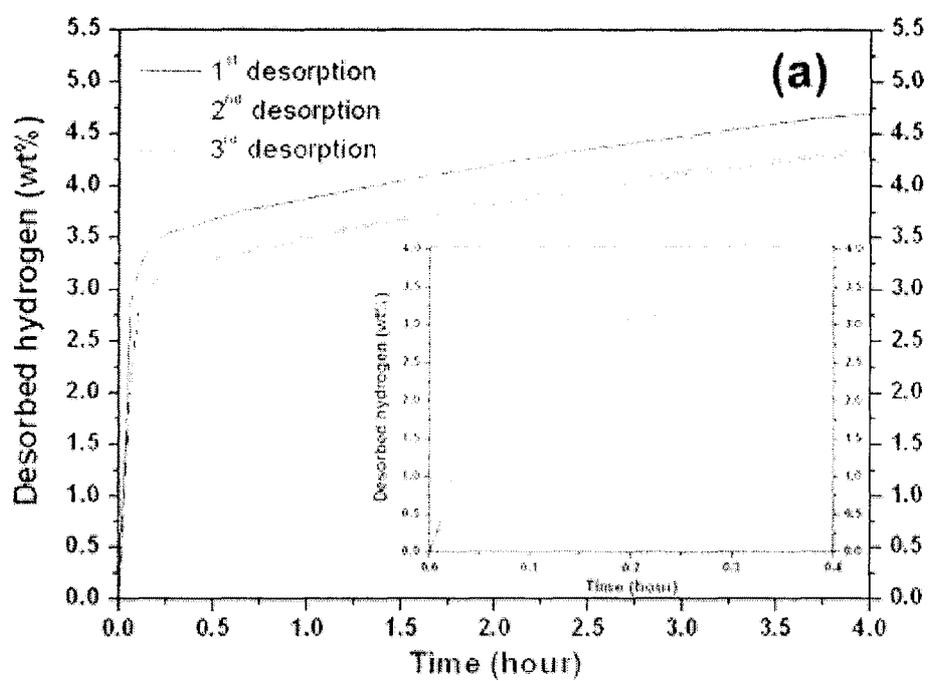


Fig. 68. Cycle property of TiN catalysed- NaAlH_4 .

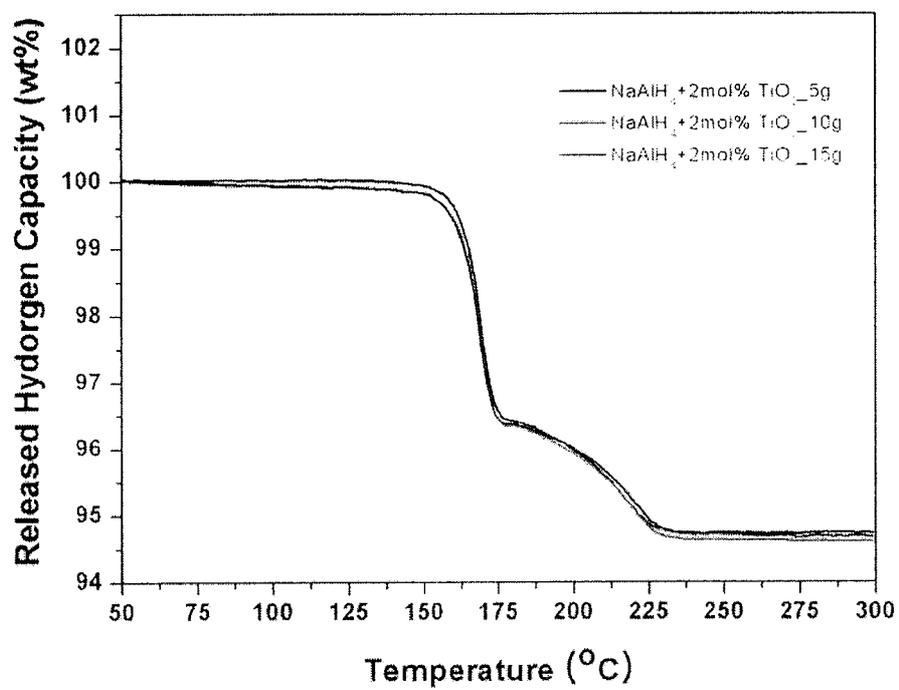


Fig. 69. TGA data of NaAlH₄ with TiO₂ using different charge weight.

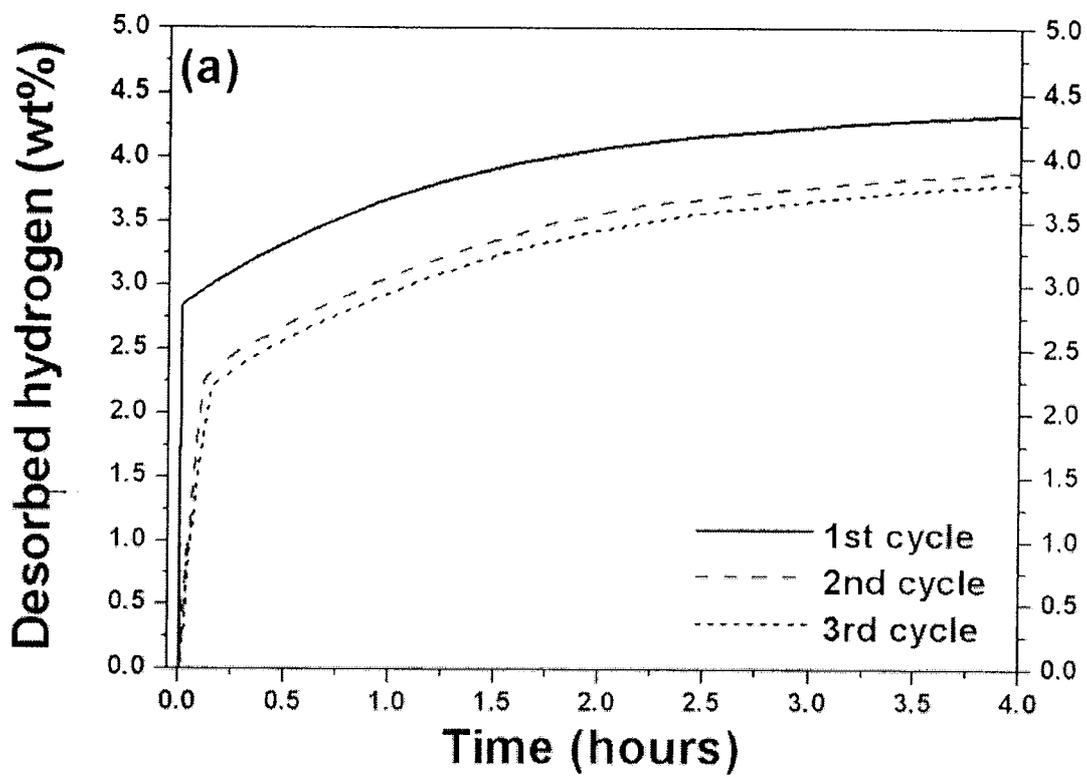


Fig. 70. Cycle property of catalysed-NaAlH₄ synthesized by large-batch milling.

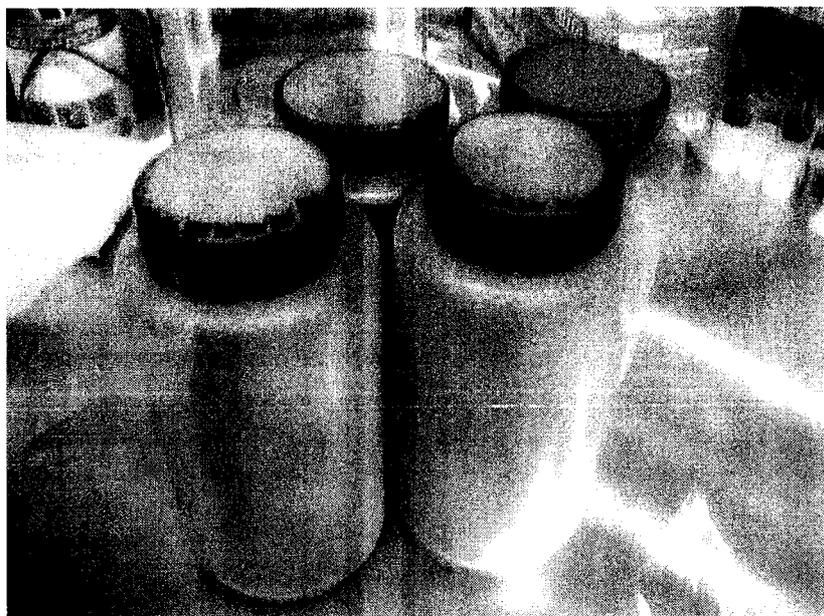
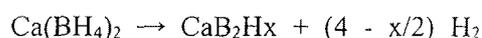
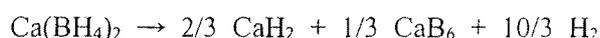


Fig. 71. 2.5 kg of catalyzed- NaAlH_4 with $> 3.7\text{wt}\%$ H_2 .

Fig. 72는 진공 건조를 통해 제조한 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 의 XRD pattern인데 대부분 β 상이고 일부 α 상이 존재함을 알 수 있다. 특히 최대 가열 온도 및 냉각 속도 등에 따라 서로 다른 동소체가 얻어지는 것을 발견했으며 일부 γ 상도 존재한다는 것을 확인했다. 한편, alpha 상과 beta 상 중간에 gama 상이 존재하는 것도 최근 확인했다. 이상을 종합해보면 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{THF}$ 를 진공 건조하면 낮은 온도에서는 상이 얻어지나 약 170°C 이상에서 가열하면 고온상인 beta 상이 형성된다. 또한 alpha 상을 가열하면 beta 상이 형성되기 전에 중간 온도 영역에서 gama 상이 형성되는데 가열 속도가 빠르면 gama 상의 형성이 관찰되지 않을 수도 있다.

약 330°C 이상이 되면 beta 상이 분해되기 시작하는데 이 때 수소분압에 따라 아래 두 반응 경로를 거쳐 분해하는 것을 알 수 있었다(Fig. 73).



CaB_2H_x 의 정확한 화학식 및 결정구조는 아직 밝혀내지 못한 상태이지만 수소분압에 따라 $\text{CaH}_2 + \text{CaB}_6$ 와 경쟁하는 것으로 보인다. 한편, Fig. 73에서는 분해생성물로 CaH_2 가 뚜렷하게 보이나 CaB_6 는 명확하게 보이지 않는다. 그 이유로는 CaB_6 가 존재하나 결정 크기가 매우 미세하거나 비정질 형태로 있을 가능성이 있으며 경우에 따라서는 CaB_6 로 존재하지 않고 free B로 존재할 가능성을 배제할 수 있다. 분해반응 생성물에 CaB_6 가 포함되는지를 확인하기 위해 Raman spectroscopy 분석을 한 결과 Fig. 74와 같이 CaB_6 가 명확하게 존재한다는 것을 확인했다.

한편, NaAlH_4 의 경우와 마찬가지로 적절한 catalytic additive를 첨가할 경우 분해온도가 낮아지고 역반응이 쉽게 일어나는지를 조사해보았다. Fig. 75는 TiCl_3 가 첨가된 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 와 순수한 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 의 DSC curves인데 catalytic additive를 첨가해도 분해온도는 크게 낮아지지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러나 역반응에 미치는 catalytic additive의 영향은 매우 컸다. CA를 첨가하지 않은 순수한 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 는 분해 반응 종료 온도가 높았으며 $350^\circ\text{C}/90 \text{ bar}$ 에서 24시간 유지해도 역반응이 전혀 일어나지 않았으나 TiCl_3 와 같은 CA를 첨가하면 같은 조건에서 역반응이 일어나 약 4 wt%의 수소가 저장될 수 있음을 확인했다(Fig. 76).

NbF_5 를 CA로 첨가하면 TiCl_3 보다 역반응 특성이 향상되며 최대 약 5 wt%의 수소가 저장됨을 확인했다 (Fig. 77). 이 결과는 SNL의 최근 연구 결과와 비교해 상대적으로 낮은 온도와 수소압력에서도 약 60% 정도의 역반응이 일어나는 것을 확인했다. 향후 catalytic additive 어떤 기구에 의해 역반응 과정에서 촉매 효과를 나타내는가를 정확히 규명하고 이를 바탕으로 촉매 효과가 우수하면서 halides처럼 비가역 반응을 일으켜 가역저장용량을 감소시키는 문제가 작은 촉매를 선택하고 첨가량을 최적화해 분해온도를 낮추고 역반응 시간과 가역저장용량을 향상시키는 연구를 3단계에서 계속할 계획이다.

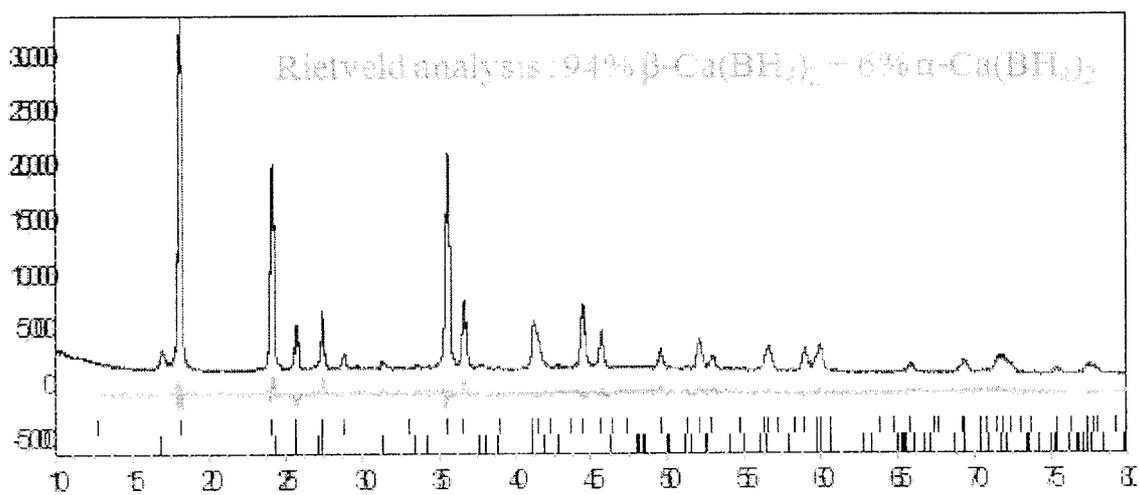
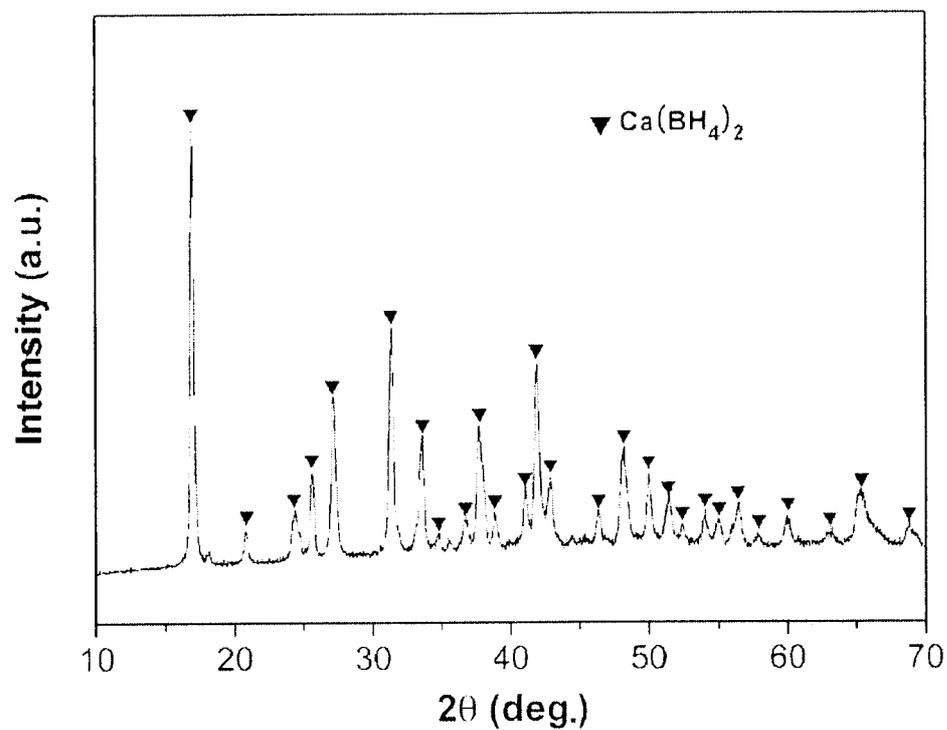


Fig. 72. XRD patterns of α and β - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ obtained by vacuum drying $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{THF}$.

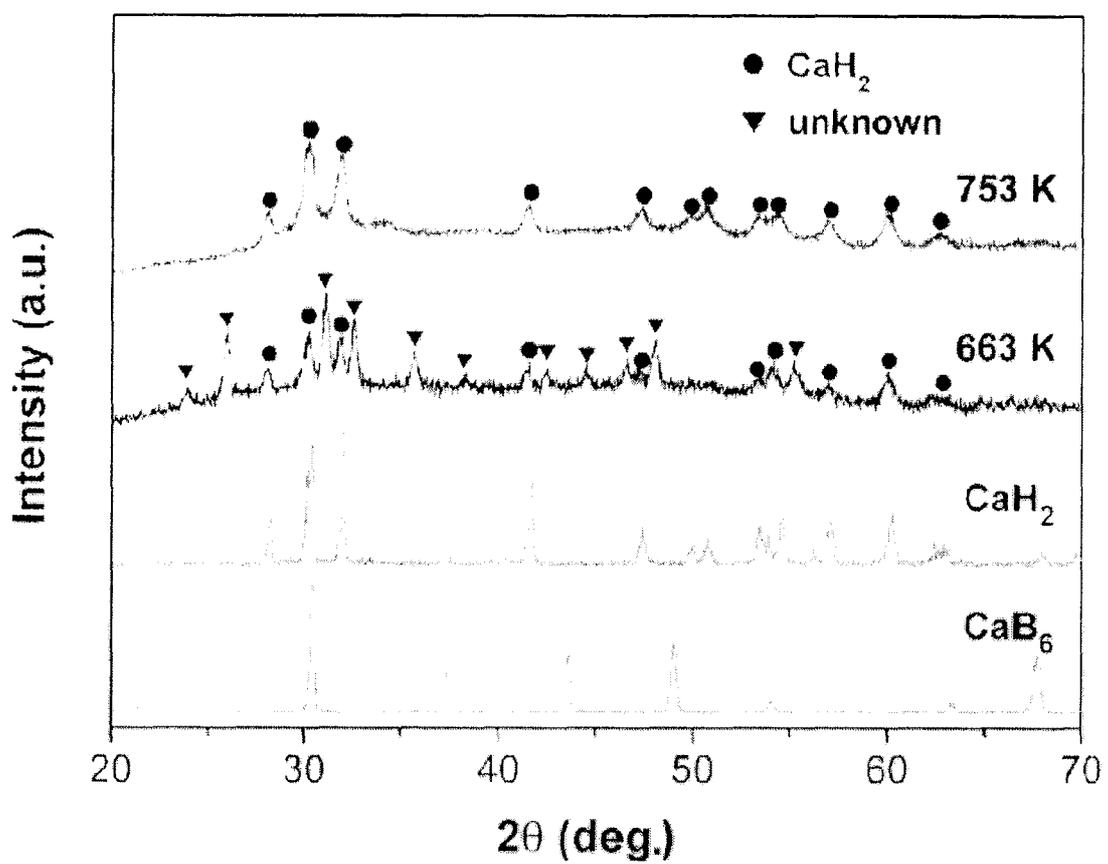


Fig. 73. XRD patterns of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ after dehydrogenation at different temperature.

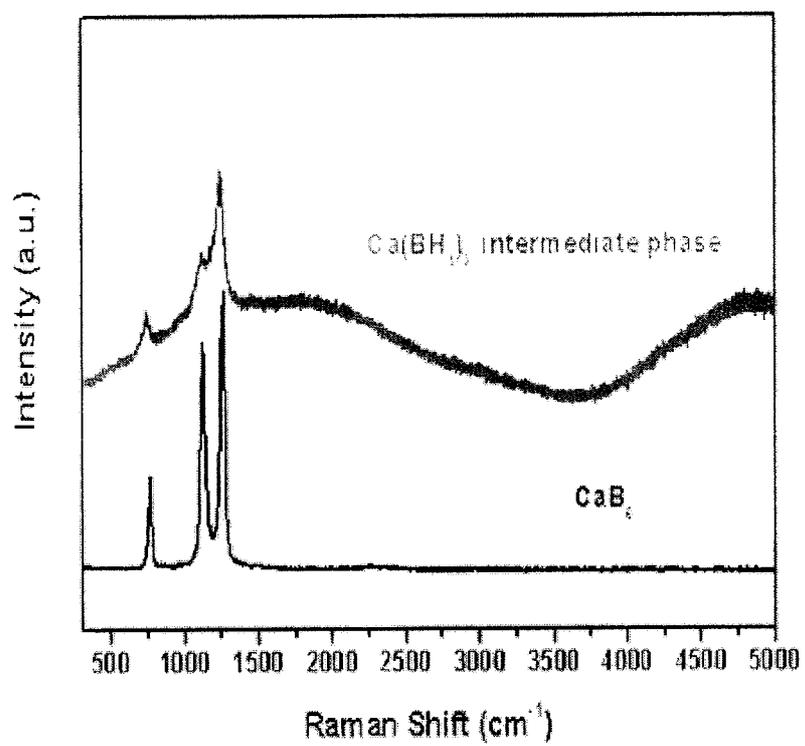


Fig. 74. Raman spectroscopy of intermediateduring dehydrogenation of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$

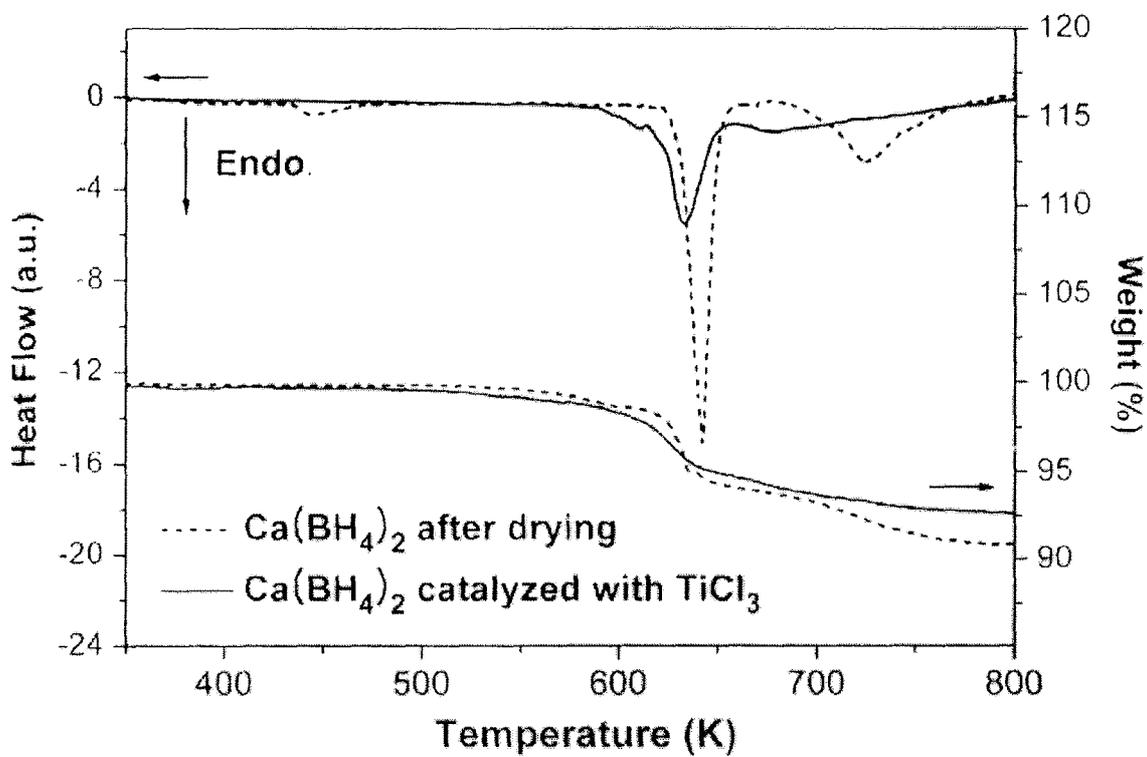


Fig. 75. Effect of catalytic additive on dehydrogenation reaction of Ca(BH₄)₂.

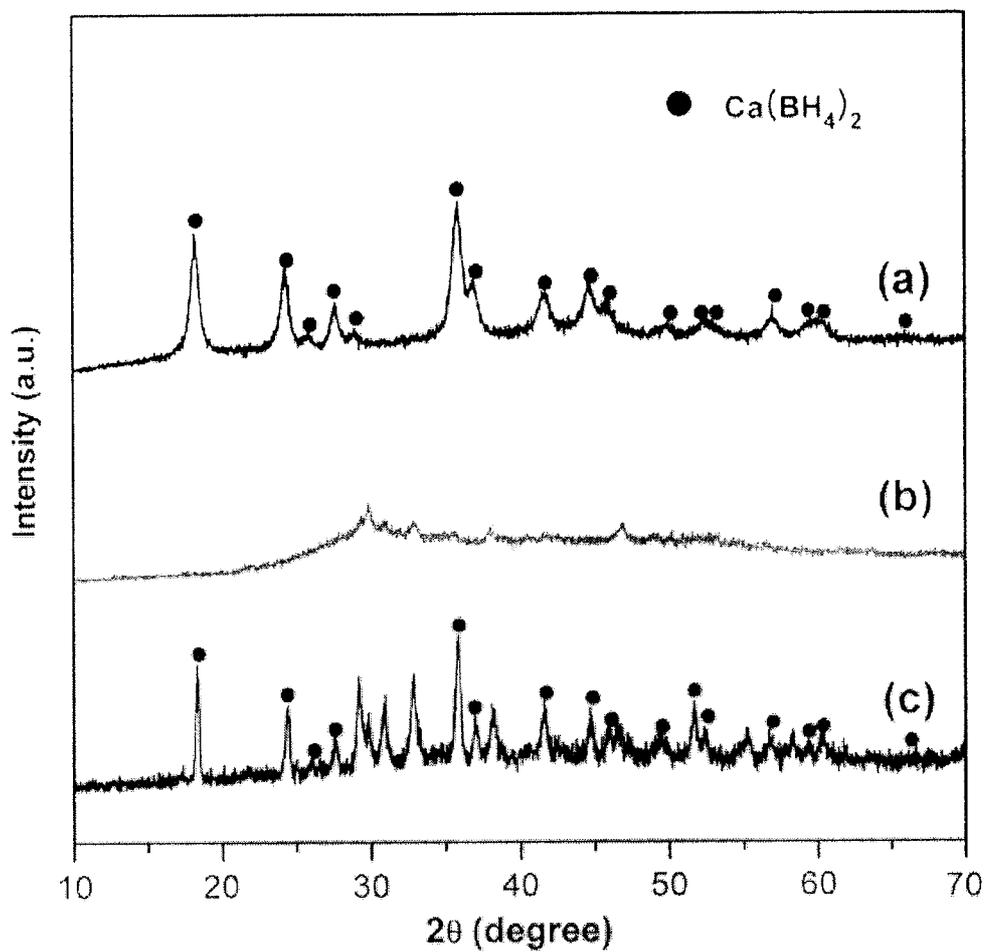


Fig. 76. XRD patterns of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ with TiCl_3 ; a) as-milled, b) after dehydrogenation, and c) after rehydrogenation.

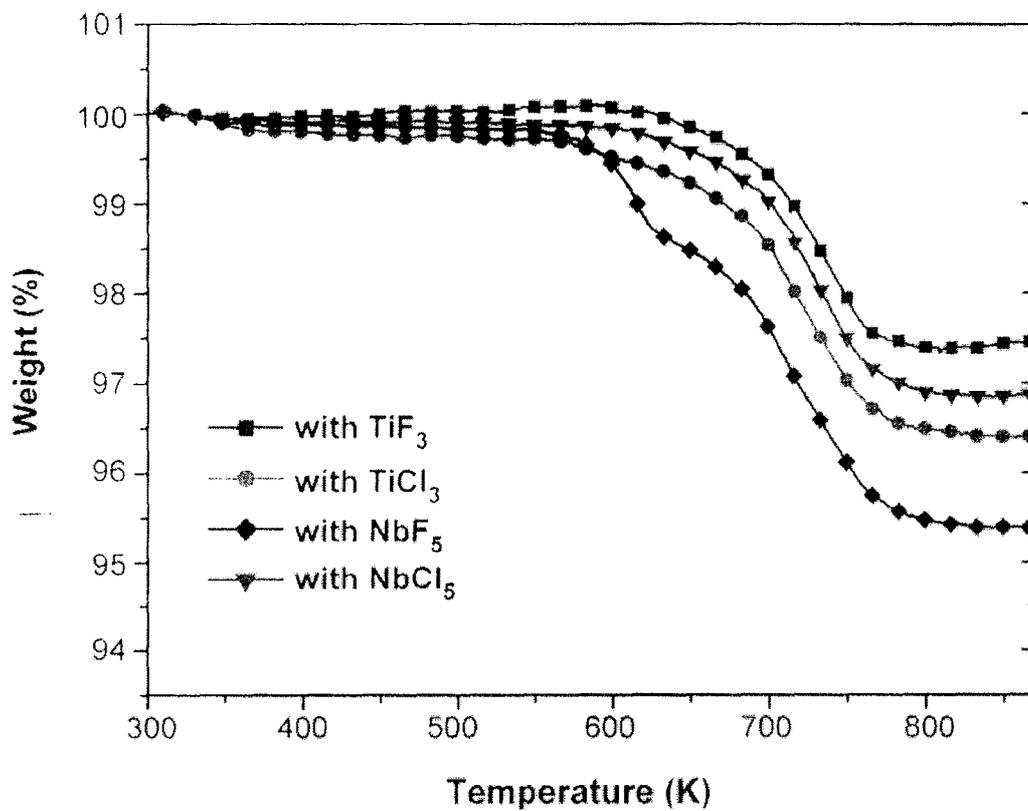


Fig. 77. TGA curves of catalysed $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ after hydrogen absorption at 623K for 24 h under 90 bar hydrogen.

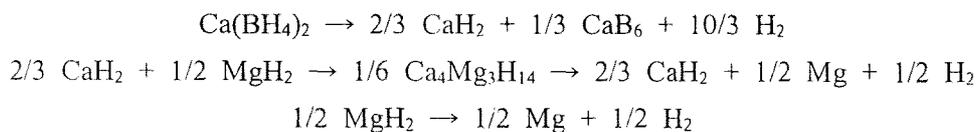
Ca(BH₄)₂는 이론수소저장용량이 최대 9.6wt%로 상당히 높고 역반응도 LiBH₄에 비해 낮은 온도와 압력 조건에서 가능하다는 점에서 매우 고무적이지만 기대했던 것보다 분해온도가 높다는 점은 아직도 해결해야할 문제다. 물론 분해반응속도가 워낙 느릴 뿐 실제 Ca(BH₄)₂의 평형 분해온도는 현재까지 관찰된 약 330°C 보다 훨씬 낮은 가능성은 있으나 정확한 열역학 data

가 없어 결론을 내릴 수 없는 상대다. 따라서 catalytic additive 사용을 최적화해 분해 및 역반응속도를 향상시키는 연구가 여전히 중요하다. 그런데 Ca(BH₄)₂의 평형분해온도가 높다면 LiBH₄의 경우와 마찬가지로 적절한 금속수소화물을 첨가해 소위 destabilizing reaction을 유도함으로써 분해온도를 낮출 수 있을 것이다.

Ca(BH₄)₂에 MgH₂를 혼합해 아래 반응을 유도하면 분해온도를 낮출 수 있다는 연구결과에 보고되었는데 실제 분해 과정에서 MgB₂가 형성되는 온도가 450°C 이상으로 매우 높으며 더구나 적절한 촉매를 첨가해야만 MgB₂가 형성된다고 한다. Fig. 78은 Ca(BH₄)₂ + x MgH₂의 열분해 특성 측정 결과인데 순수한 Ca(BH₄)₂와 비교해 분해시작 온도는 큰 차이가 없으나 분해종료 온도가 400°C 이하로 상당히 낮아진 것을 알 수 있으며 분해반응도 2단계가 아닌 single step인 것처럼 보인다. 분해 후 350°C, 90 bar H₂ 조건으로 24시간 역반응시킨 다음 수소저장량을 측정한 결과 초기 수소저장량의 약 55% 이상 역반응이 일어난 것을 알 수 있다. 특히 촉매를 첨가하지 않고 역반응이 일어난 것은 순수한 Ca(BH₄)₂와 비교해 매우 고무적인 결과다.

Fig. 79는 분해과정에서 형성된 결정상의 XRD 분석 결과인데 분해 과정에서 결정 구조를 알 수 없는 중간상과 Ca₄Mg₃H₁₄가 나타나며 최종 분해생성물은 CaH₂와 CaB₆ 및 Mg가 형성된 것을 알 수 있다. 이것은 Ca(BH₄)₂+MgH₂ 혼합분말에 CA를 첨가해 분해시키면 CaH₂와 MgB₂가 형성된다는 다른 연구자의 연구 결과와 상이한데 분해 과정의 수소분압과 승온 속도 및 촉매 첨가 유무에 따라 반응 경로가 크게 달라질 수 있다는 것을 보여주고 있다. 이상의 연구 결과를 종합하면 Ca(BH₄)₂ + x MgH₂의 분해과정은 아래 반응식으로 표현할 수 있다.

한편, static vacuum 조건의 분해과정에서는 결정구조를 알 수 없는 중간상이 관찰되었으나 수소분압을 적절히 조절하면 중간상이 나타나지 않았다.



위 분해반응 과정에 의하면 MgH₂가 Ca(BH₄)₂의 분해반응을 직접 촉진시키지는 않으며 분해 과정에서 생성된 CaH₂가 MgH₂와 반응해 Ca₄Mg₃H₁₄를 형성하므로 MgH₂의 분해는 오히려 약간 지연됨에도 불구하고 전체적으로는 MgH₂를 첨가하지 않은 Ca(BH₄)₂보다 낮은 온도에서 반응이 종료되었다. 이것은 순수한 Ca(BH₄)₂가 분해될 때는 CaB₂H_x라는 상대적으로 안정한 중간상이 형성되어 분해종료 온도가 높지만 MgH₂를 첨가하면 중간상 형성 없이 바로 CaH₂와 CaB₆로 분해되기 때문에 상대적으로 덜 안정한 Ca₄Mg₃H₁₄의 분해반응이 최종 분해반응 종료 온도를 결정하기 때문이라고 볼 수 있다.(Fig. 80)

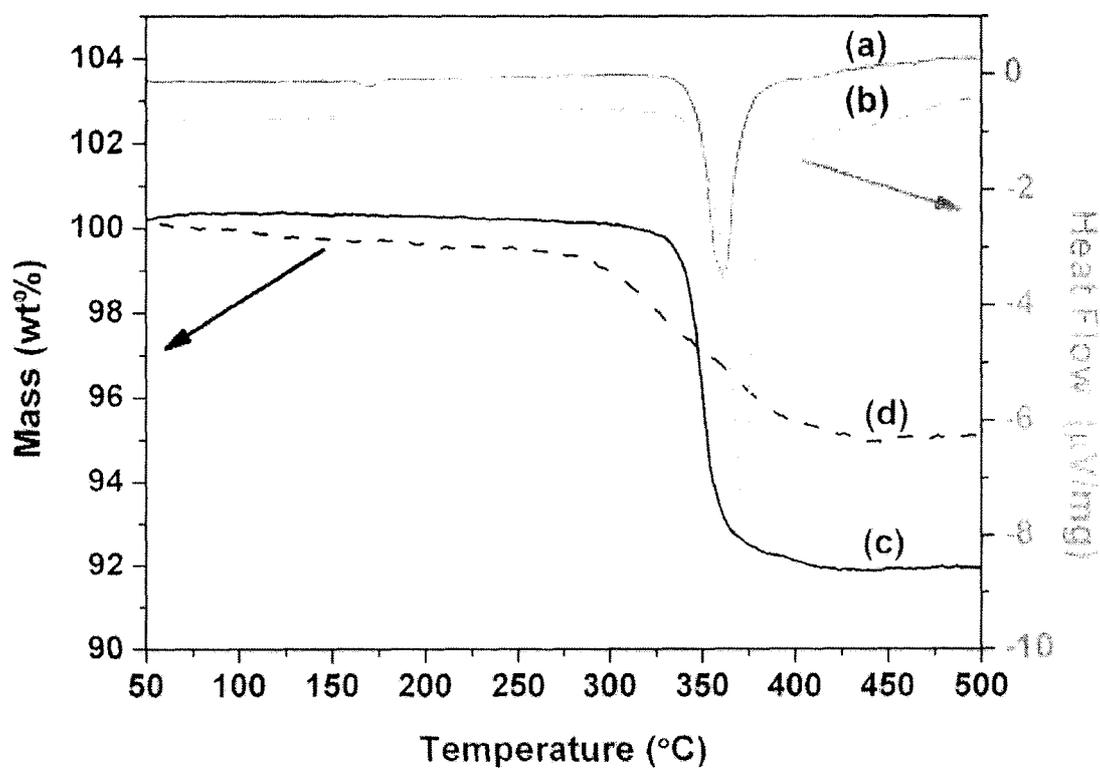


Fig. 78. DSC curves of the first dehydrogenation of (a) $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$ and (b) $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + 0.2 \text{ Mg}$ composite. TGA curves of (c) first and (d) second dehydrogenation of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$ composite; rehydrogenation was done under 90 bar H_2 pressure at 350 °C for 24 h.

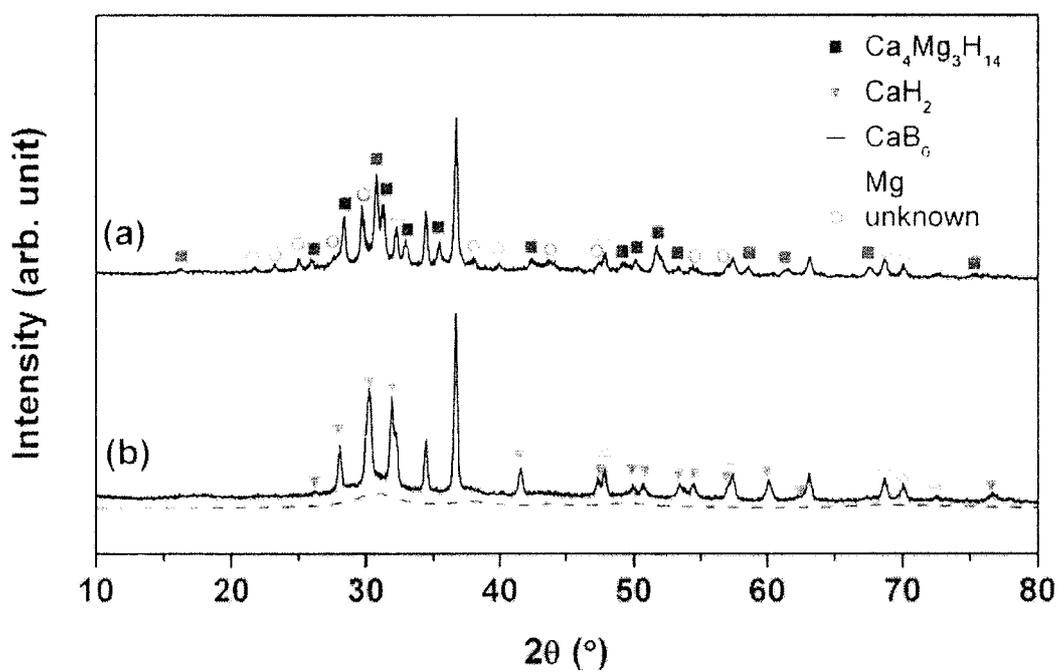


Fig. 79. XRD patterns of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$ composite after dehydrogenation under static vacuum (a) at 350 °C and (b) at 400 °C. The dashed blue line indicates the broad background coming from nanocrystalline CaB_6 .

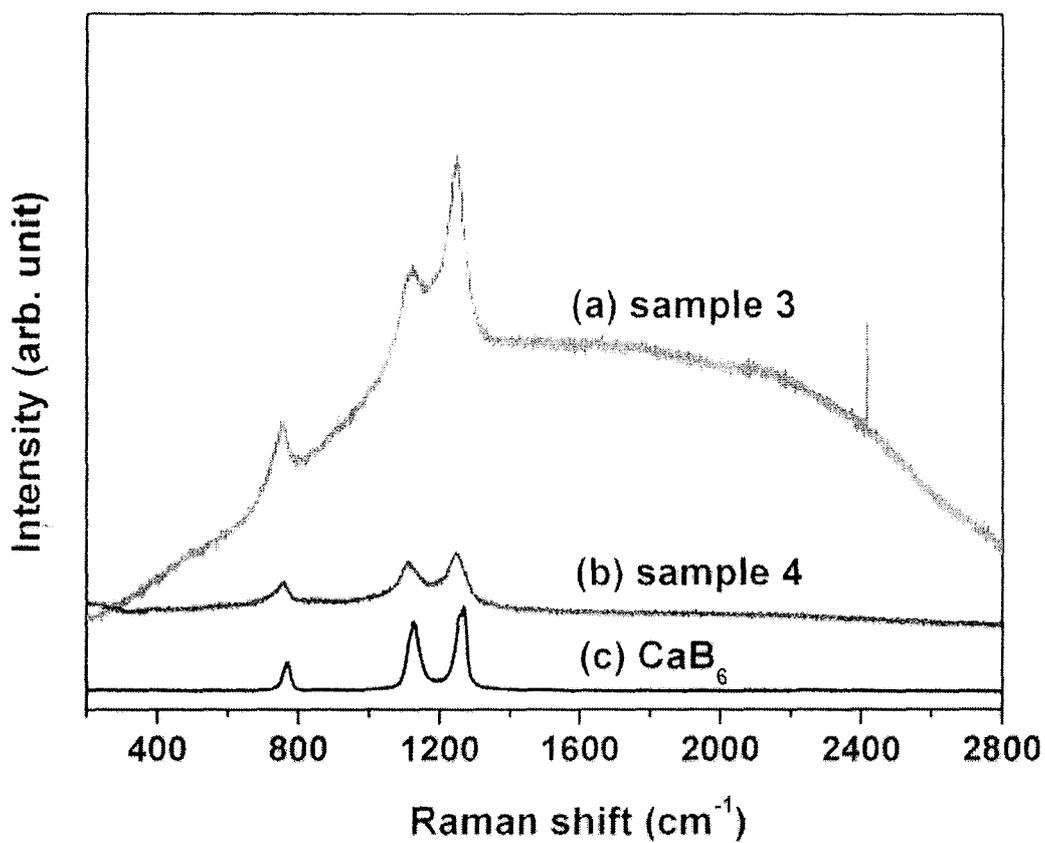


Fig. 80. Raman spectra of $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 + \text{MgH}_2$ composite after dehydrogenation under static vacuum (a) at 350 °C and (b) at 400 °C. The Raman spectrum of CaB_6 reference is compared in (c).

제 2 절 시스템 개발 및 성능평가

1. 시스템 제작 및 평가 장비 구축

(1) MH 수소저장시스템 및 재료 평가 장비

해의 MH탱크 성능 평가 및 2, 3차년도에 제작할 시스템 평가를 위해 필요한 성능 평가 장비를 Table. 3과 같이 사양을 확정하였고, Kinetics, Activations, Cycling 시험이 가능한 장비를 제작하였다. 수소 충전·방출 시 냉각 및 가열을 수행하는 항온유지 장비의 작동 온도 범위는 개발되는 재료의 특성을 고려하여 -50 ~ 250℃로 결정하였으며, 향후 추가적인 확장이 필요하지 않도록 최대 측정 수소 유량은 800LPM로 설계하였다. Fig. 81은 이와 같은 사양으로 제작된 평가 장비 사진이다.

Table 3. Specifications of metal hydride hydrogen storage tank test station.

항 목	사 양
작동압력	0 ~ 100 bar
작동온도	-50 ~ 250 ℃
열교환용량	Heating: 20,000 kJ/h Cooling: 25,000 kJ/h
진공펌프용량	1,000 LPM
최대수소유량	800 LPM (@50bar) 100 LPM (@100bar)
고압수소탱크용량	1.77kg (@350bar) Watervolume: 74L
평가모드	Kinetics/Activation/Cycling

저장 재료의 수소저장량 및 Kinetics 평가를 위해 PCT 장비를 도입 하였다. 수소저장 및 방출 압력은 0 ~ 200bar, 저장 및 방출 온도는 0 ~ 400 ℃ 까지 조절 가능하다. 장비 구성 및 사양은 Fig. 82, Table. 4에 나타내었다.

Table 4. Specifications of the PCT instrument.

항 목	사 양
작동압력	0.01~200bar
작동온도	0~400 ℃
압력센서	Lowpressure:0~5bar HighPressure:0~200bar
압력센서오차	±1%(readingvalue)
Gas manifold	Temp controlled enclosure
Reservoir 부피	5,12,160,1000,1200ml
평가모드	PCT/Kinetics Activation/Cycling

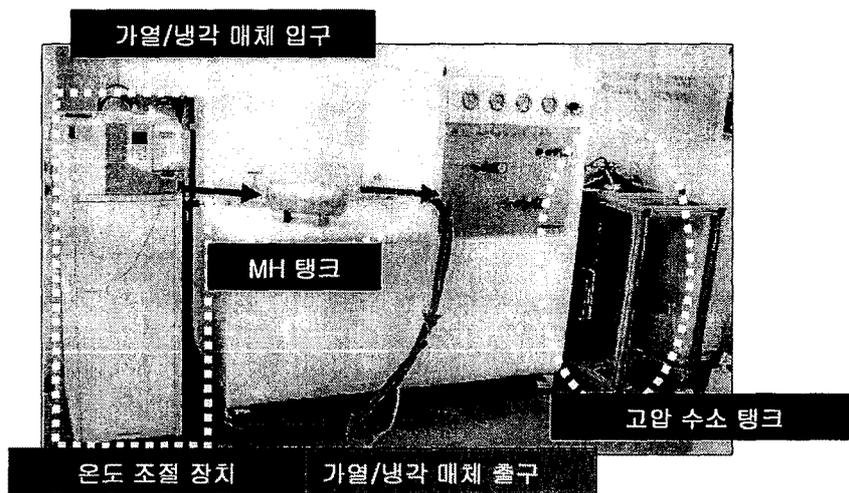


Fig. 81. Metal hydride hydrogen storage tank test station.

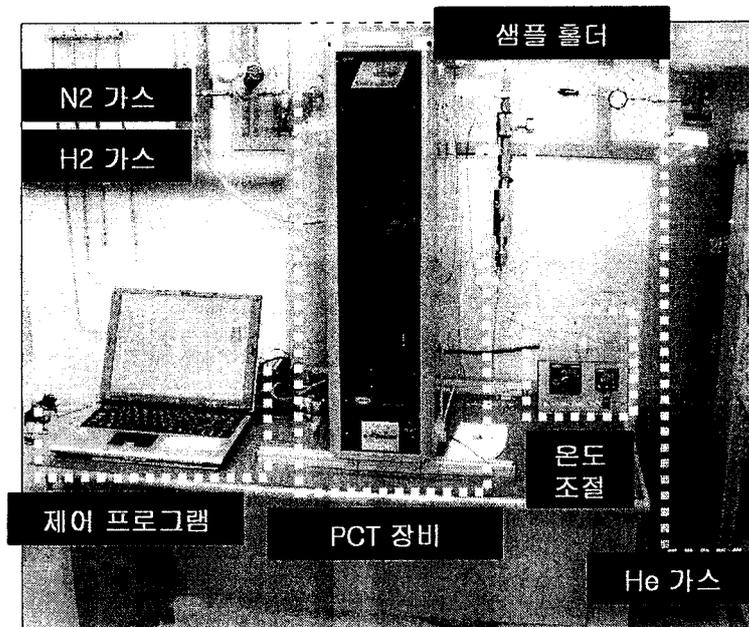


Fig. 82. PCT apparatus

(2) 대용량 글로브 박스

MH 수소저장 탱크를 제작하기 위해서는 특수 사양의 글로브박스가 필요하였다. 수소 저장 합금 및 금속착수소화물은 산소 및 수분에 취약한 특성을 가지고 있으므로 불활성 분위기에서 취급해야 한다. 또한 수소 저장용량을 향상시키기 위해서는 저장용기의 크기가 커지므로 대형 글로브박스를 필요로 한다. 글로브박스 내에서는 사람의 힘으로 움직일 수 있는 중량에 한계가 있으므로, 향후 규모가 큰 탱크 제작을 고려하여 호이스트를 사용하도록 하였고, 최대 250kg 까지 시스템 이송이 가능하도록 설계하였다. 또한, 분말 충진을 용이하게 하기 위해 진동기를 글로브 박스 하부에 장착하였으며, 수분 센서 및 산소 센서를 설치하여 글로브박스 내부의 불활성 분위기 정도를 확인할 수 있도록 하였다. Fig. 83에 제작된 글로브박스를 나타내었다.

2. 해외 MH탱크 평가를 통한 수소 저장·방출 특성 연구

1차년도에는 이전의 기초 연구 경험이 전무한 상태였기 때문에 평가 장비 구축 및 해외 MH 탱크의 성능 평가를 통한 시스템 평가 방법 연구 및 벤치마킹을 수행하였다. 이를 위해 일본 JMC사의 MH탱크를 도입하여 수소 저장·방출 특성을 평가하였으며, 평가 시에는 위에서 제작한 성능 평가 장비를 사용하였다.

성능 평가 결과, 수소저장합금에 수소가 저장되는 과정은 크게 3단계로 이루어지는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 84에서 볼 수 있는 것처럼 저장 초기에는 저장합금에 수소가 빠른 속도로 저장되면서 발열 반응인 수소화 반응에 의해 분말 및 탱크내부 온도가 급격히 상승하였다. 이후 수소가 공급되는 속도보다 합금 분말에 저장되는 속도가 낮아지면서 충전 유량이 급격히 감소하였다. 두 번째 단계에서는 수소화 반응으로 인해 발생된 열이 냉각 장치에 의한 냉각 속도가 평형을 이루면서 충전이 진행되는 것을 알 수 있었다. 마지막 단계에서는 저장 속도가 현격히 감소되어 총저장량의 나머지 5%를 저장하기 위해 총 충전 시간의 30% 이상이 소요되는 것을 확인하였다. 차량용에서 충전 시간은 수소 저장용량 만큼이나 중요한 요소임을 고려할 때, 저장 시스템 설계 시에는 재료가 가진 저장량보다 더 많은 양의 재료를 사용하여야 한다는 것을 유추할 수 있었다.

방출 성능 평가는 스택 냉각수 출구 온도 (70℃)를 기준으로 수행하였다. 수소 방출 시에는 스택에서 요구하는 수소 유량 및 압력조건을 만족시키기 위해서 가열이 필요함을 확인할 수 있었다. Fig. 85는 방출 성능 평가 결과인데, 저장된 수소 전부를 이용할 수 있는 것이 아니라 스택에서 요구하는 수소 유량과 방출압력을 동시에 만족시킬 수 있는 유효수소방출구간의 수소만을 사용할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 유효 수소 방출률은 유효수소 방출률에 대한 총 수소 방출률의 비율로 정의할 수 있으며, 유효 수소 방출률이 높을수록 유효 수소 사용량은 증가할 것으로 예상할 수 있었다.



Fig. 83. Glove box for manufacturing the metal hydride hydrogen storage tank.

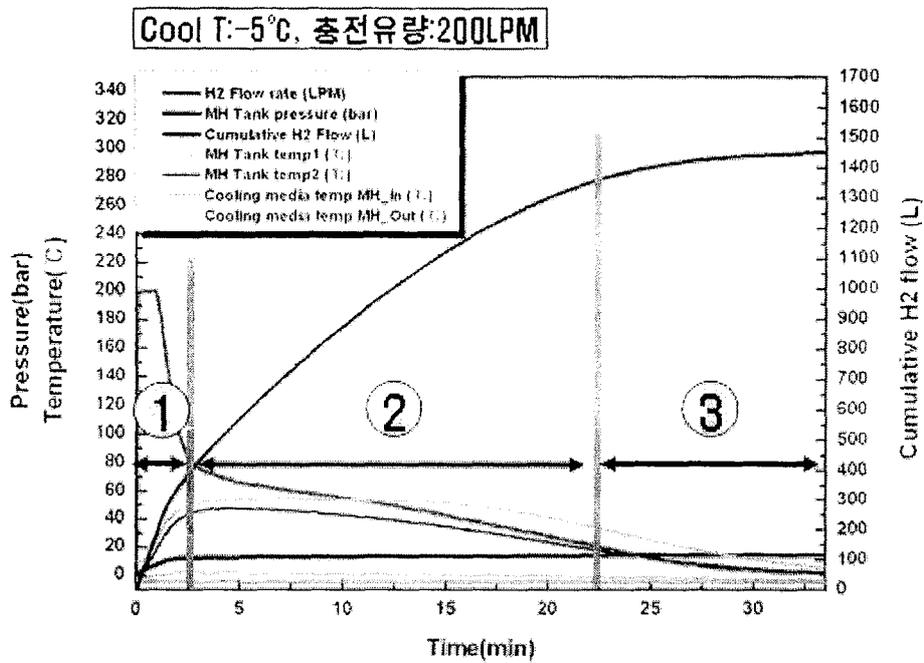


Fig. 84. Absorption data of MH hydrogen storage tank.

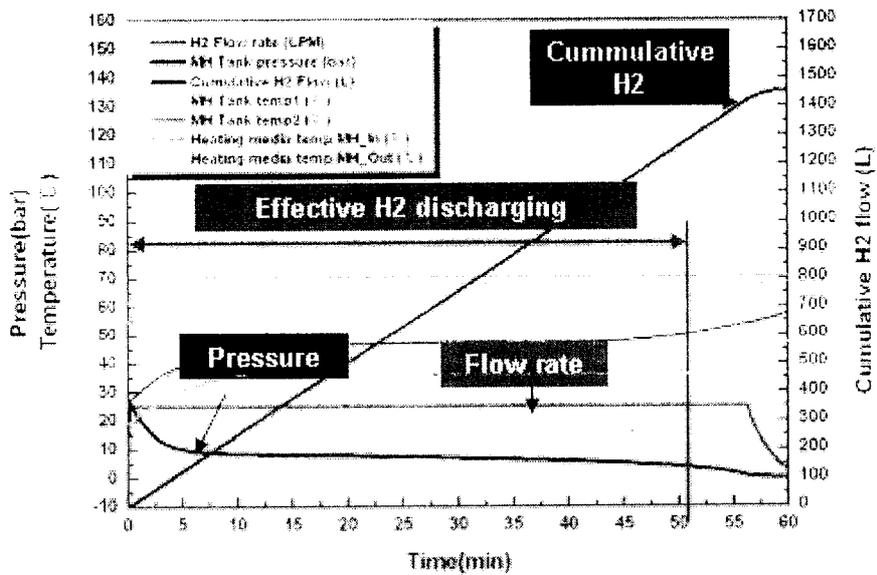


Fig. 85. Desorption data of MH hydrogen storage tank.

3. 차량용 MH 재료 및 시스템 설계 인자 도출

해외 제품의 성능 평가 결과와 연료전지 스택에서 요구하는 조건들을 분석하여 MH 수소 저장 탱크 설계에 필요한 조건들을 도출할 수 있었다. MH 시스템 설계 시에 중요하게 고려되어야 하는 부분은 열교환기 및 분말 충전 기술을 포함한 고효율 열전달 성능이었다. 또한, 충전 시간 및 수소 방출 유량/압력 조건을 만족시키기 위해서는 재료의 이론적인 저장용량보다 더 많은 양의 재료가 필요하다는 것을 고려해야 함을 확인할 수 있었다. 2단계 과제의 최종 목표는 현재까지의 연구 경험을 토대로 실현가능성을 분석하여, 시스템 수소 저장량 200g, 무게 저장밀도 0.8 wt%, 부피저장밀도 23g H₂/L 로 설정하였으며, 3kW급 스택에 사용이 가능한 수준으로 선정하였다. 각 년차별 MH 수소저장시스템 설계 목표는 Table. 5와 같다.

Table 5. Technical targets of the metal hydride hydrogen storage tank.

항 목 (System 기준)	2차년도	3차년도
무게저장밀도	0.7 wt.%	0.8 wt.%
부피저장밀도	20g H ₂ /L	23g H ₂ /L
수소저장량	80g	200g

4. MH 수소저장시스템 제작 및 성능평가

(1) 1차 시제품

수소저장시스템을 제작하기 위한 수소저장재료는 협동기관의 BCC Alloy 및 NaAlH₄이며, 재료에 대한 특성 파악을 통해 설계에 반영하였다. BCC Alloy의 경우 충전압력은 5MPa 이고 활성화를 위해서 진공 상태에서 400℃로 1시간 정도 가열 하였다. 충진을 용이하게 하기 위해 분말 크기는 0.5mm이하로 제작하였다. NaAlH₄는 수분과 반응하여 폭발적으로 반응하기 때문에 수분이 차단된 글로브 박스 내에서 분말 충진을 해야 하며, 충전조건은 120℃ 9~10MPa, 방출조건은 150℃로 알려져 있다. 용기와 열교환 튜브는 안전과 직결된 부분이므로, SUS재질을 열교환 fin은 열전달 효율을 고려하여 Al 재질을 사용하였다. 초기 탱크 설계안은 재료별 특성에 따라, Table. 6과 같이 설계안을 수립하였다.

Table 6. Draft design of the metal hydride hydrogen storage tank.

수소저장량 목표	0.1kg H ₂	
저장재료	BCC(Ti-Cr-V계)	NaAlH ₄
사용압력	5MPa	10MPa
사용온도	70℃	150℃
열교환기형태	Plate-fin	Tube-fin
탱크 재질	Al 또는 SUS	SUS
탱크 type	Box	Cylinder

박스 형태 탱크에 대한 응력해석 결과 (Fig. 86) 탱크 두께가 과다할 것으로 나타났으며, 두께를 고려할 때 제작 공정 상 용접 시 문제점이 발생할 것으로 예상되었다. 이와 같은 내용을 설계 시 반영 (Table. 7) 하여 실린더 형태로 공용화하여 제작하였다.

Table 7. Final design of the metal hydride hydrogen storage tank.

수소저장량 목표	0.1kg H ₂	
저장재료	BCC(Ti-Cr-V계)	NaAlH ₄
사용압력	5MPa	10MPa
사용온도	70℃	150℃
열교환기형태	Tube(SUS)-fin(Al)	
탱크 재질	SUS	
탱크 type	Cylinder(탄소섬유 보강)	

세 가지 열교환 fin구조에 따라 열전달 성능이 어떠한가를 확인하기 위해 열전달 해석을 실시하였다. Tube side 및 Thermal fin은 Solid로 Metal Hydride는 Porous media로 조건을 설정하여 해석을 수행하였는데, Fig. 87에서 확인할 수 있는 것과 같이 Case 1의 경우가 열전달 효율이 가장 높은 것으로 나타났다. 이 구조를 설계에 반영하여 제작하였다.

MH계 수소저장시스템은 크게 수소측 밸브, 열매(thermal media)측 밸브, 열교환기, 외부 탱크로 구성되었다. 열교환기는 SUS Tube 및 Al Fin을 사용하였으며 분말 충진을 위해 fin에 홀을 가공하여 충진이 용이하도록 설계하였다. Fig. 88에 최종 설계안을 나타내었다.

열교환 유닛은 Al 핀과 핀 사이 간격을 일정하게 유지하기 위해 금형을 사용하여 Al 핀을 제작하였으며, Al 핀과 SUS Tube간의 접합을 하기 위해 SUS Tube를 확관 하는 공정을 이용하였다. MH 수소저장탱크는 SUS 라이너를 스프링 하고, 내압 성능 강화를 위해 카본 파이버 필라멘트 와인딩을 실시하여 Type 3 용기로 제작 하였다.(Fig. 89)

MH 수소저장 탱크는 SUS 라이너를 제작하여 열교환 유닛을 내부에 넣기 위해 용접하여 제작하였다. 용접 부위는 육안 검사 및 비파괴 검사를 통하여 안전성을 확보하였고, 라이너 외부에 탄소 섬유를 보강하여, 탱크 안전성 확인을 위해 내압/기밀/파열/반복 시험을 실시하였다. 시험 스펙 및 결과는 Table. 8과 같고, 4가지 안전성 시험은 모두 통과 하였으며, 파열 시험 결과를 Fig. 90에 나타내었다.

Table 8. Certification test results of the metal hydride hydrogen storage tank.

시험항목	시험 Spec	시험 결과
내압 시험	10MPa x 1.5 (수압)	Pass
기밀 시험	10MPa x 1.25 (He)	Pass
파열 시험	10MPa x 2.35 (수압)	Pass
반복 시험	10MPa x 1.25 11250회 No leak 45000회 No burst	Pass

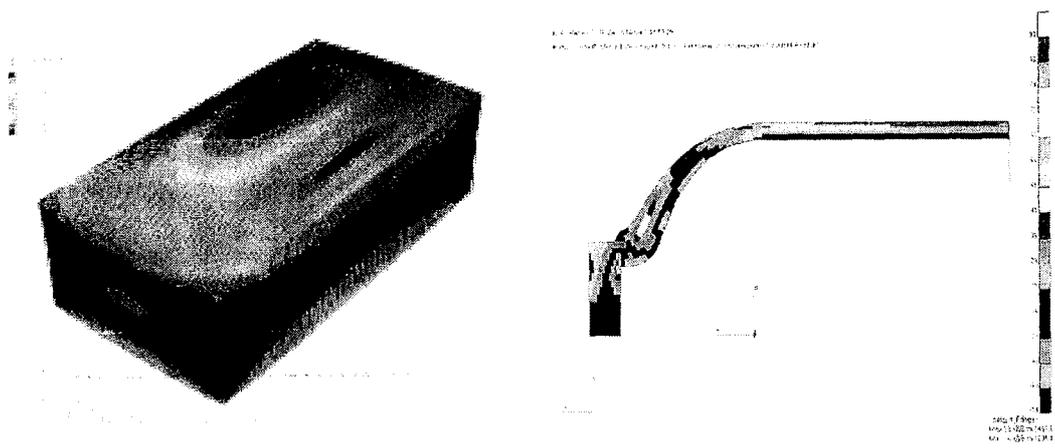


Fig. 86. Structural analysis of MH hydrogen storage tank(box type).

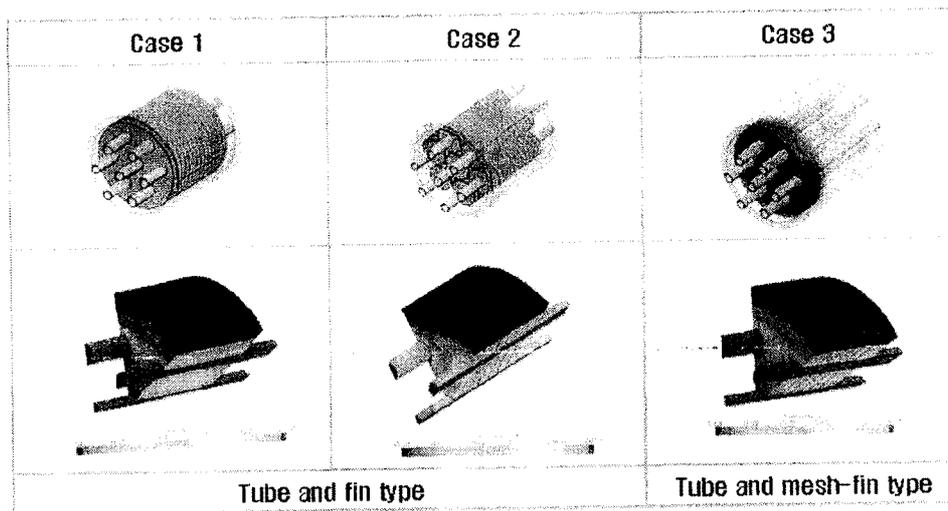


Fig. 87. Heat transfer analysis of MH hydrogen storage tank(cylinder type).

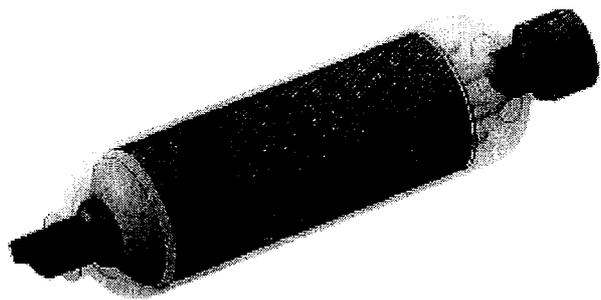


Fig. 88. Final 3D model of MH hydrogen storage tank.

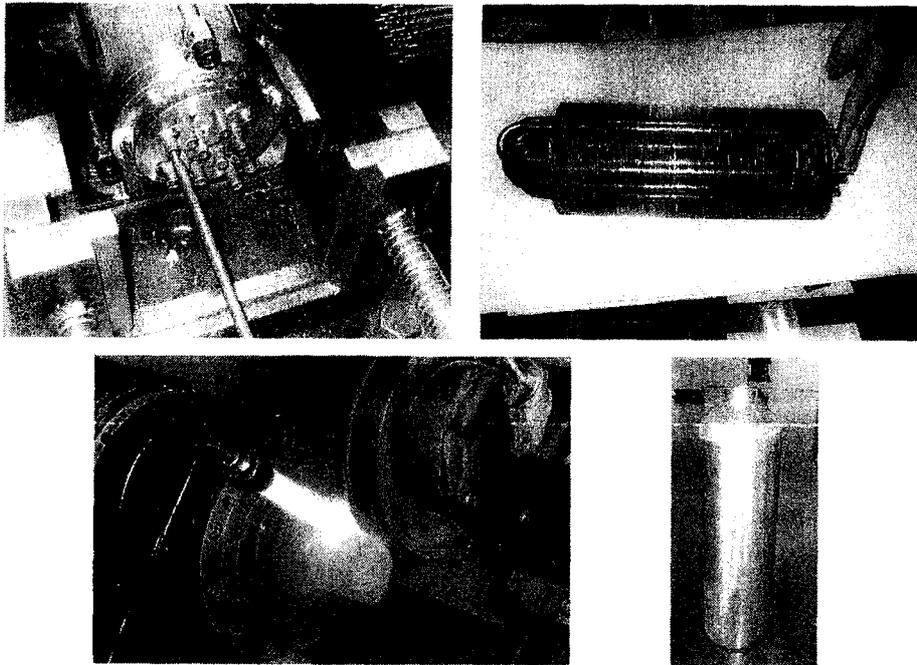


Fig. 89. Manufacturing process of the MH tank and the heat exchanger.

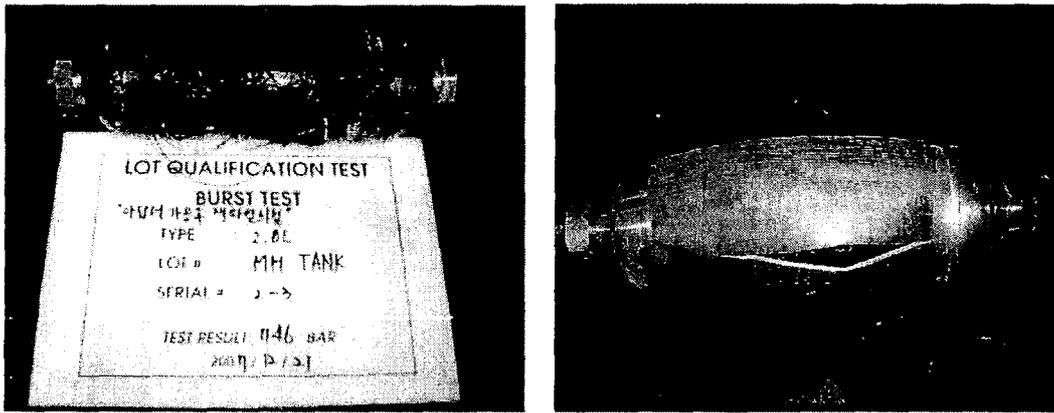


Fig. 90. Burst test results of the MH hydrogen storage tank.

1차년도 구축했던 MH 수소저장탱크 평가 장비(Fig. 91)를 이용하여 MH 탱크의 수소 저장량, 수소 충전량, 수소 방출량, 반복 시험 성능을 평가하였다. 충전 시 (Fig. 92) 냉각수 온도가 낮을수록 충전 시간은 단축되며 냉각수 온도가 10℃일 경우에도 총 수소저장량의 90%를 충전하는 데 걸린 시간은 20분 이내로 목표로 했던 충전시간을 만족시켰다. 방출 시 (Fig. 93) 스택 출구 온도를 유지할 경우 최대 방출 유량은 20~25 LPM으로 1.5 ~ 1.9kW급 연료전지에서 요구하는 유량 조건을 만족시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

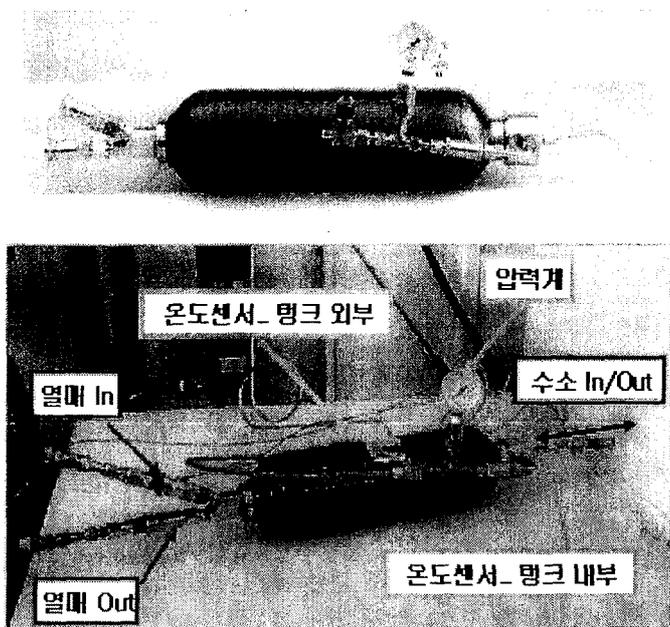


Fig. 91. MH tank and Test of the MH hydrogen storage tank.

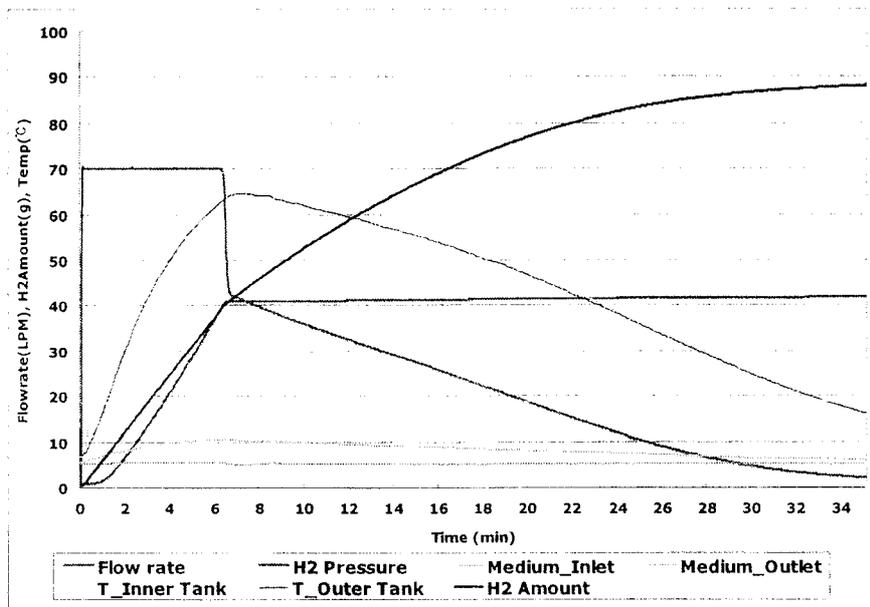


Fig. 92. Absorption data of the MH hydrogen storage tank.

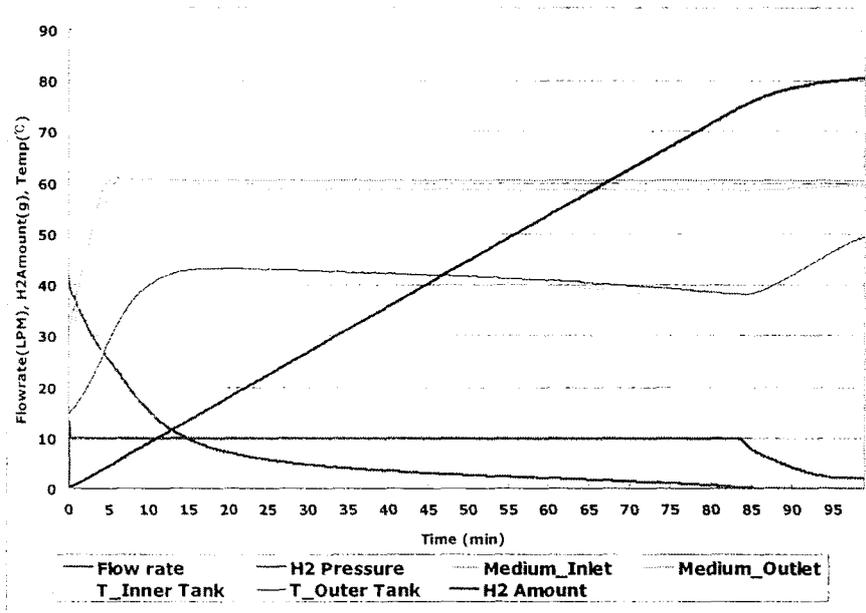


Fig. 93. Desorption data of the MH hydrogen storage tank.

(2) 2차 시제품

3차 년도에 제작한 2차 시제품은 2차 년도에 제작한 시제품의 수소 저장량 증가 및 부피/질량 저장밀도 향상에 중점을 두어 설계하였다. 수소저장량 목표는 1차 시제품 목표의 2배인 200g으로 설정하였으며, 3차년도 시제품은 BCC Alloy만 충전 하는 시스템으로 설계하여 2차년도 공용화 시스템 저장압력인 10MPa에서 4MPa로 낮추었다.

1차 시제품 대비 시스템 부피 저장 밀도 향상을 위해서 일자형 튜브를 적용하였으며, 질량 저장 밀도 향상을 위해서 밸브 유닛을 삭제하였다. 개발 목표치는 부피 저장 밀도는 23.6 g/L, 질량 저장밀도는 0.84 wt%로 설정하였다. 목표치는 1차 시제품 대비 질량 저장 밀도 대비 25% 향상, 부피 저장 밀도 대비 16% 향상된 값이다. 전체적인 시스템 개발 목표는 Table. 9와 같으며, 시스템 3D 모델은 Fig. 94와 같다.

Table. 9. Technical targets of the MH hydrogen storage tank.

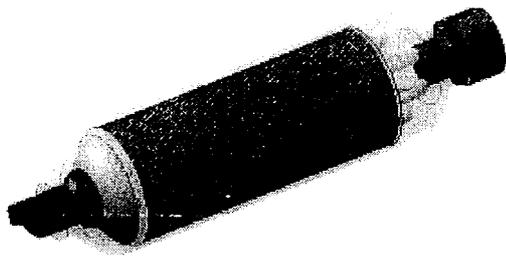
항목	단위	2차년도	3차년도	비 고
수소저장량	g	84.4	200.0	137%향상
재료저장밀도	wt%	2.1	2.0	-
시스템무게/부피	kg/L	11.59/4.15	23.8/8.47	-
질량저장밀도	wt%	0.67	0.84	25%향상
부피저장밀도	g/L	20.3	23.6	16%향상

MH 수소저장시스템 초안 설계 후 1차 구조해석을 실시하였다. Table. 10의 해석조건으로 구조 해석을 수행한 결과 탱크 실린더부의 최대 응력은 88MPa, 안전율 3.3으로 경량화 설계가 가능한 수준이었으며, 열교환기 및 탱크 접합부의 최대 응력은 340MPa로 항복이 발생하는 것으로 예측되었다.

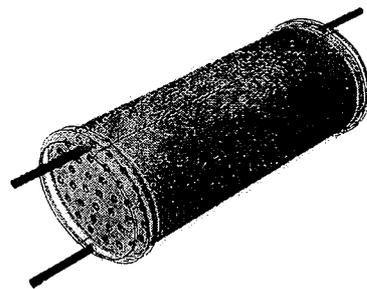
Table 10. Analysis conditions of the MH hydrogen storage tank.

구성부품	탱크		열교환기 유닛	
	내압부	열매체 챔버	Tube	Fin
두께	5	3	0.9	0.25
재질	SUS316	SUS316	SUS316	AL
무게	8.4	1.4	2.5	1.5

* 해석조건: Steady static, 사용압: 5MPa



< 1st model >



< 2nd model >

Fig. 94. 3D model of the MH hydrogen storage tank.

1차 구조 해석 결과를 반영(Fig. 95) 하여 수소 입·출구를 중앙으로 이동하여 비대칭에 의한 변형을 방지 하였다. 또한 실린더부의 두께를 5mm에서 3.8mm로 최적화 하였으며, 2차 구조 해석 시 실제 충전 압력인 4MPa 로 해석 조건을 변경 하였다. 2차 구조 해석 모델은 그림 14와 같다. 2차 구조 해석 결과 내압 평판의 최대 응력은 240MPa로 줄었으나 항복 응력의 80% 수준으로 충분한 안전율을 확보하기에는 부족한 수준으로 판단되었다.

2차 구조 해석 결과를 반영(Fig. 96) 하여 내압 평판의 변형을 방지하기 위한 Stiffner를 적용 하였으며, 해석 시 사용 압력 조건은 3MPa/ 4MPa/ 5MPa로 변경 하였다 (Table. 11). 3차 구조 해석 결과 (Table. 12) 최적화된 모델은 3번 모델로 실린더 두께는 3.8mm 내압 평판의 두께는 5mm로 설계하였다. Stiffner 적용에 따른 무게 증가는 76g 수준으로 시스템 질량저장밀도에 큰 영향을 주지 않고 내압 평판의 변형을 방지하는 역할을 수행하였다.

Table 11. Analysis conditions of the MH hydrogen storage tank.

설계 Ver.	총무게 (kg)	실린더		내압평판		유체관로		Fin		커버		Stiffener	
		두께	무게	두께	무게	두께	무게	두께	무게	두께	무게	두께	무게
Ver.1, Ver.2	14.6	5	7.8	5	1.3	0.9	2.5	0.25	1.5	3	1.4	-	-
Ver.3	12.4	3.8	5.9	5	1.3	0.9	2.5	0.25	1.5	3	1.1	3	0.08
Ver.4	14.3	5	7.8	5	1.3	0.9	2.5	0.25	1.5	3	1.1	3	0.08
Ver.5	15.6	5	7.8	10	2.6	0.9	2.5	0.25	1.5	3	1.1	3	0.08

<해석 Case>

- * Ver.1 : 1차 해석 모델
- Ver.2 : 2차 해석 모델
- Ver.3 : 3차 해석 모델 (실린더 3.8T, 내압평판 5T)
- Ver.4 : 3차 해석 모델 (실린더 5T, 내압평판 5T)
- Ver.5 : 3차 해석 모델 (실린더 5T, 내압평판 10T)

Table 12. Structural analysis results of the MH hydrogen storage tank.

구분		30 bar		40 bar		50 bar	
Ver.2	최대 응력	118		245		305	
	안전율	1.6		1.2		0.95	
Ver.3	최대 응력	114		147		185	
	안전율	2.5		1.9		1.5	
Ver.4	최대 응력	103		137		171	
	안전율	2.8		2.1		1.7	
Ver.5	최대 응력	91		122		153	
	안전율	3.1		2.3		1.8	

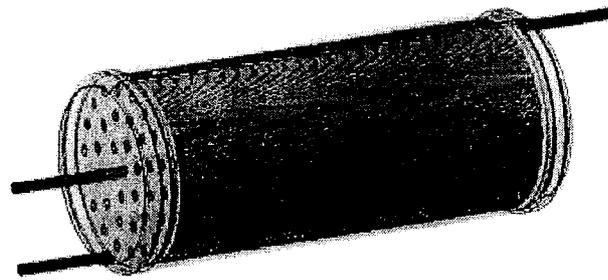


Fig. 95. 2nd modified 3D model of the MH hydrogen storage tank.



Stiffner : 무게 증가 76g,
탱크의 부피 증가 없음

Fig. 96. 3rd modified 3D model of the MH hydrogen storage tank.

3차 구조 해석 결과를 반영한 모델의 제작 방법을 Table 13과 같이 검토 하였다. 1차 시제품의 경우 강제 확장 방식을 이용한 U-tube 형태의 열교환기를 제작 하였으나, 2차 시제품의 경우 열교환 성능 개선 및 제작/조립성능 향상을 위해서 브레이징 공정을 적용하였다. 브레이징은 두 종류 이상의 금속에 대하여 filler metal을 이용하여 접합하는 기술로 온도를 제품 특성에 맞게 조절할 수 있다. 외부 탱크의 경우 사용 압력이 4MPa로 1차 시제 대비 낮으며 원가 절감을 위해 Type 1 용기로 제작 하였다.

Table 13. Manufacturing methods of the MH hydrogen storage tank.

항목		2차년도	3차년도
열교환기	Tube 재질	SUS	SUS
	fin	Al	SUS
	제작 방법	강제확관 방식	브레이징
외부 탱크		SUS 라이너 용접 /카본 파이버 wrapping	SUS 가공 및 용접

MH 수소저장 탱크의 구성요소는 Fig. 97에 나타낸 것과 같다. 핀은 금형을 제작하여 가공하였으며, 실린더 및 커버는 기계가공으로 제작하였다. 핀과 핀 사이는 브레이징 호일을 사용하여 브레이징 공정 시 핀과 튜브 사이에 잘 접합 될 수 있도록 제작 하였다. 제작 공정은 Fig. 98에서 확인할 수 있다. 먼저 튜브를 지그에 고정한 후 각 핀과 브레이징 호일을 교대로 결합시키고 핀 사이에는 핀 간 간격을 유지할 수 있도록 스페이서를 삽입하였다. 이후 외부 탱크를 결합하고 열교환 매체가 흐르는 헤더 부를 결합하는 과정을 거쳐 조립을 완료하였다. 조립된 탱크를 진공 브레이징 장비를 이용하여 브레이징하였다. 브레이징이 완료 된 후 핀, 튜브 및 탱크의 접합 상태를 확인하기 위하여 절개하여 단면을 확인하였는데, Fig. 99에 나타낸 것과 같이 접합 상태는 양호하였다.

제작이 완료된 탱크의 안전성을 확인하기 위하여 Table. 12의 조건으로 안전시험(Fig. 100)을 실시하였으며 모든 시험항목에 대하여 이상이 없음을 확인할 수 있었다.

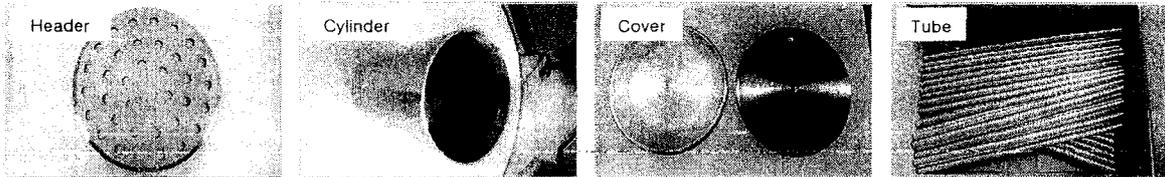
Table 12. Certification test results of the MH hydrogen storage tank.

시험항목	시험 Spec	시험 결과
내압 시험	4MPa x 1.5 (수압)	Pass
기밀 시험	4MPa x 1.25 (He)	Pass
파열 시험	4MPa x 2.25 (수압)	Pass
반복 시험	4MPa x 1.25 11250회 No leak 45000회 No burst	Pass

• 핀 금형 및 핀 제작



• 실린더 외 단품 제작



• Brazing Foil 가공

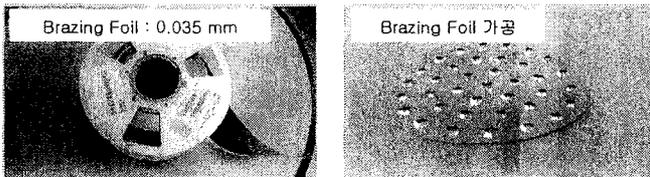
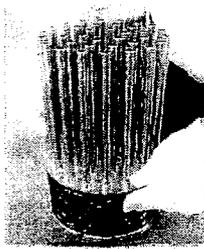


Fig. 97. Preparing the components of the MH hydrogen storage tank.



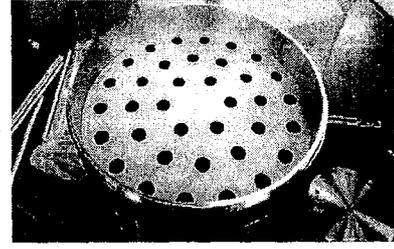
핀튜브조립



핀튜브조립

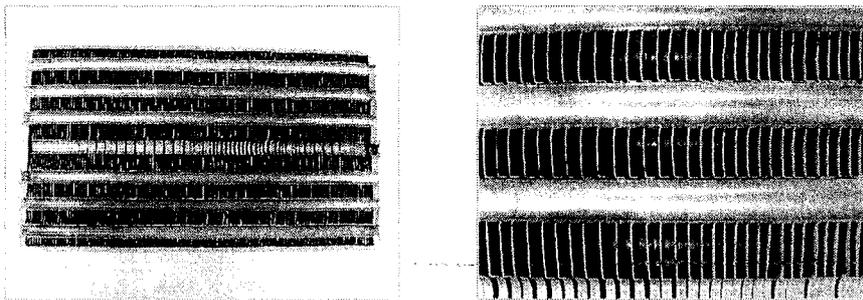


실린더조립



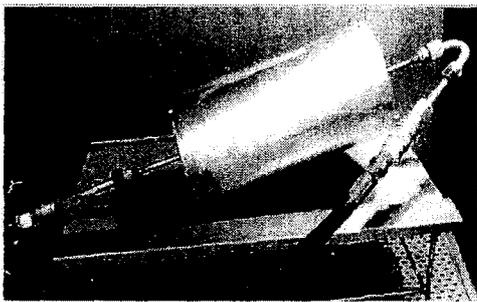
헤더/사이드링 조립

Fig. 98. Manufacturing process of the MH hydrogen storage tank.



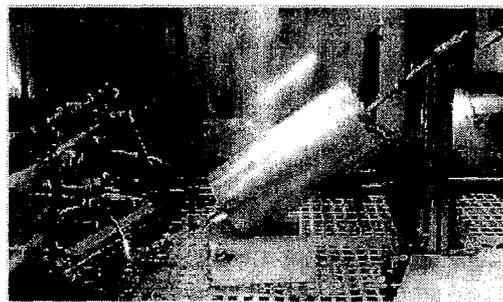
브레이징 단면

Fig. 99. Section view of the MH hydrogen storage tank after brazing.



파열 시험

Burst Pressure: 10.5MPa



반복 시험

Leak Cycle: 63,431 cycles

Fig. 100. Burst and cycle tests of the MH hydrogen storage tank.

안전시험을 통과한 탱크에 저장합금 분말을 충전하였다. 한국지질자원연구원에서 제조한 BCC합금 10kg을 충전하였는데, 탱크 제작을 위해 제작한 대용량 글로브 박스를 이용하였으며, Fig. 101에 그 과정을 나타내었다. 탱크 내부의 열교환 편의 간격이 조밀하기 때문에 진동기를 이용하여 충진을 실시하였다. 충전 완료 후 성능 평가 장비를 이용하여 진공상태를 유지하면서 195℃로 가열하여 분말 활성화 처리를 하였다.

활성화 처리 후 Fig. 102와 같이 충전 및 방출 성능 시험을 실시하였다. 충전은 10℃의 냉각수를 흘려주면서 50lpm의 수소를 공급하여 수행하였으며, Fig. 103에서 볼 수 있는 것과 같이 최종적으로 219g의 수소가 저장되는 것을 확인하였다. Fig. 104는 방출 시험 결과인데, 연료전지 스택의 냉각수 출구의 온도를 모사한 70℃로 가열된 유체를 흐려주면서 수소를 방출 시키면 약 40~50lpm 정도로 방출되는 것을 알 수 있었고, 이는 약 3kW급의 연료전지 스택을 운전할 수 있는 수준이다. 최종적으로 방출된 수소의 양은 202g으로 3차 년도의 목표를 달성하였고, 수소 저장량을 기반으로 계산된 시제품의 저장밀도도 무게저장밀도 0.88wt.%, 부피저장밀도 25.8g/L로 목표 저장밀도를 달성하였다.



<호이스트 이용 시스템 이송>



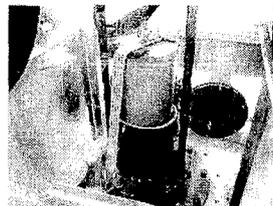
<호이스트 이용 시스템 이송>



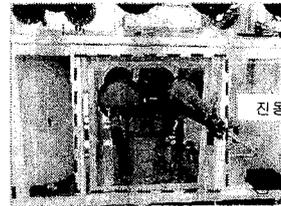
<호이스트 이용 시스템 이송>



<MH 수소저장시스템 진동지그 장착>



<MH 수소저장시스템>



<분말 충전용 진동기>

Fig. 101. Loading the BCC alloy of the MH hydrogen storage tank.

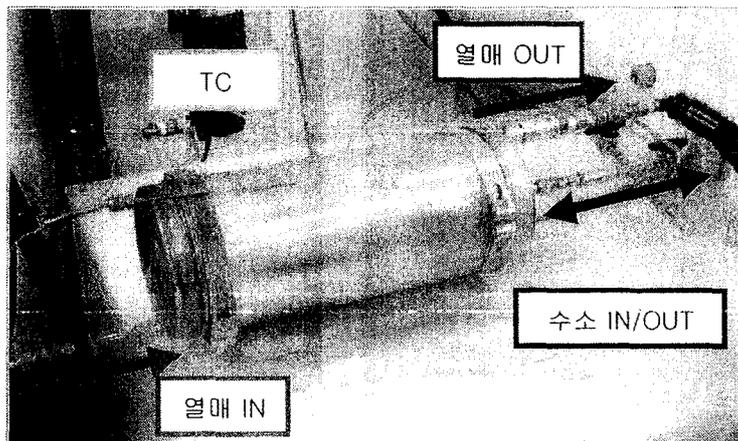


Fig. 102. Performance test of the MH hydrogen storage tank.

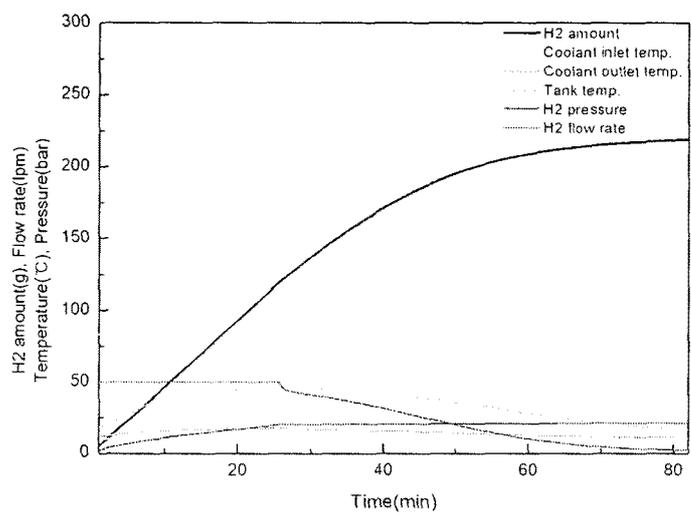


Fig. 103. Absorption data of the MH hydrogen storage tank.

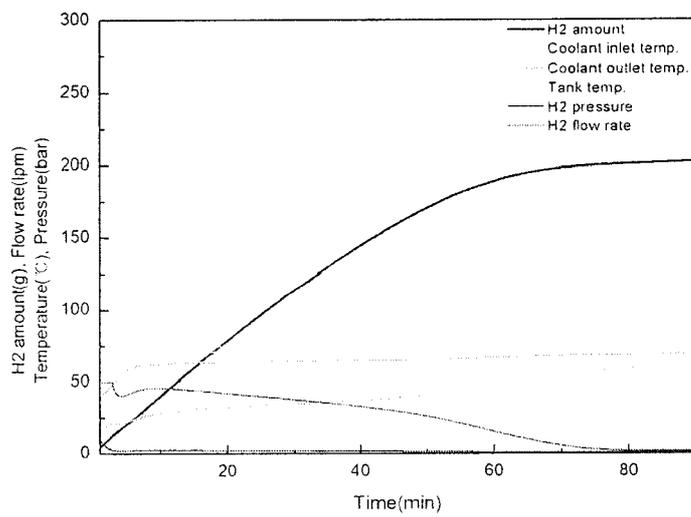


Fig. 104. Desorption data of the MH hydrogen storage tank.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1 절 연구개발 목표 달성도

제 1.1 절 금속수소화물계 수소저장재료 개발

구분	세부목표	연구내용 및 범위	달성도 (%)
1년차 (2006)	<ul style="list-style-type: none"> 유효수소중량저장밀도 : 2.5wt% 이상 수소흡수속도 : 초기 2분 이내 80% 이상 흡수 저장용기에 대한 온도해석 모델 개발 	<ul style="list-style-type: none"> 유효 수소저장밀도의 향상 : 1단계 개발합금의 온도 변화에 따른 제1 수소화물상의 수소이용 가능성 타진, 원소첨가, 복합화 등에 의한 조성개량, 구조 및 미세조직 분석 kg급 제조, 열처리, 분쇄방법 등에 관한 사전 연구 (방법, 장비 등) 용기 구조 해석 및 열 이동 촉진 방안 연구 	100
2년차 (2007)	<ul style="list-style-type: none"> 유효 수소 중량저장밀도 : 2.7wt% 이상 유효 수소 부피저장밀도 : 140kg of H₂/m³ 이상 반복수명 : 100회 이상 수소 흡수속도 : 초기 2분 이내 90% 이상 흡수 저장용기에 대한 흡방출 반응 속도 해석을 포함한 모델 개발 	<ul style="list-style-type: none"> 협동연구기관(현대차)의 재료 요구 특성 반영 촉매 활용, 재료의 제조공정 변화를 통한 유효 수소저장밀도 향상 연구 화합물의 수소저장특성 평가 화합물의 물리화학적 특성 분석 : 조성, 조직, 결정구조와 수소저장특성 간의 관계 연구 흡방출 반복능력 측정 : 100℃ 이하에서 반복능력 측정, 퇴화 시 퇴화 요인 분석 및 개선 연구 수소 흡방출 속도 측정 kg급 제조공정 연구 용기내 수소 흡방출속도 고려한 디자인제안 	100
3년차 (2008)	<ul style="list-style-type: none"> 작동온도 : 100℃ 이하 유효수소 저장밀도 : 3wt%, 150kg of H₂/m³ 이상 수소 흡수속도 : 초기 2분 이내 98% 이상 흡수 kg급 제조기술 개발 : 1단계 재료 또는 그 이상의 성능을 지닌 재료 최적의 저장용기 구조 제안 및 정량적 예측능력 확보 	<ul style="list-style-type: none"> 조성 최적화 : 목표량의 수소를 가역적으로 흡방출 할 수 있는 최적의 조성 설계 구조 및 미세조직 제어 : 조성 및 제조공정 변화에 따른 결정 구조 및 구성 조직 제어 kg급 재료의 제조 또는 합성 기술개발 : 동일 조성이라 하더라도 최적의 구조 및 조직을 갖기 위한 적절한 제조/합성 방법 제시 최적의 용기 구조 제안 및 온도 변화에 대한 정량적 예측 	90
2단계 (종합)	<ul style="list-style-type: none"> 작동온도 : 100℃ 이하 유효 수소 중량저장밀도 : 3wt% 이상 (총 수소중량저장용량 ~4wt%) 유효 수소 부피저장밀도 : 150kg of H₂/m³ 이상 수소 흡수속도 : 초기 2분 이내 98% 이상 흡수 kg급 제조기술 개발 : 1단계 재료 또는 그 이상의 성능을 지닌 재료 최적의 저장용기 구조 제안 및 정량적 예측능력 확보 	<ul style="list-style-type: none"> 유효 수소저장밀도의 향상 : 1단계 개발합금의 온도 변화에 따른 제1 수소화물상의 수소이용 가능성 타진, 원소첨가, 복합화 등에 의한 조성개량, 구조 및 미세조직 분석 조성 최적화 : 목표량의 수소를 가역적으로 흡방출 할 수 있는 최적의 조성 설계 구조 및 미세조직 제어 : 조성 및 제조공정 변화에 따른 결정 구조 및 구성 조직 제어 수소 흡방출 속도 측정 kg급 재료의 제조 또는 합성 기술개발 : 동일 조성이라 하더라도 최적의 구조 및 조직을 갖기 위한 적절한 제조/합성 방법 제시 최적의 용기 구조 제안 및 온도 변화에 대한 정량적 예측 	90

제 1.2 절 Alanate계 수소저장재료 개발

구분	세부목표	연구내용 및 범위	달성도 (%)
1차년도 (2006)	고순도 금속착수소화물 합성 기술 개발(유효 수소 저장 용량 4.3wt% 이상)	NaH와 Al 원료분말을 촉매물질과 함께 고압수소분위기에서 불밀링하여 유효 수소저장용량 4.0-4.3%인 NaAlH ₄ 합성	97
2년차 (2007)	- 유효 저장용량 향상 (4.5wt%) - 시험용 소형저장탱크 제작용 NaAlH ₄ 분말제조 (2.5 kg)	- 유효수소저장용량목표 달성 (가역수소저장용량 4.0-4.3wt%) - TiCl ₃ -catalyzed NaAlH ₄ 2.5 kg합성	95
3년차 (2008)	- NaAlH ₄ 의 가역수소저장 용량 향상 (4.5wt%) - 유효수소저장용량 6.5 wt% 이상 금속착수소화물 제조	- TiN 나노분말을 이용해 가역수소 저장용량 4.3wt% 확보 (진행중) - 유효수소저장용량 8.7-9.6wt%인 Ca ₂ (BH ₄) ₂ 합성 및 촉매물질 확보	100
2단계 (종합)	유효저장용량이 5 wt% 이상인 금속 착수소화물 제조기술 개발	- 유효수소저장용량 5wt% (가역수소 저장용량 4.5 wt%) 이상인 catalyzed-NaAlH ₄ 제조 및 수소저장 특성 향상 연구	95

제 1.3 절 금속수소화물계 수소저장시스템 개발

구분	세부목표	연구내용 및 결과	달성도 (%)
1년차 (2006)	MH 평가 장비 구축	- 수소 흡수/방출 속도 측정 및 초기 MH 시스템 수소 흡/방출을 통한 활성화 가능 - 수소 흡/방출 반복에 따른 성능 저하 측정 가능	100
	MH 수소저장시스템 특성 평가	- 충전특성 : 냉각 온도/충전 유량 변화에 따른 수소 충전 시간, 속도 및 수소 저장량 측정 완료 - 방출특성 : 가열온도 변화에 따른 수소 방출 압력, 유량 측정 완료	
	차량용 MH 재료 및 시스템 설계인자 도출	- 스택 용량(0.5kW, 3kW, 100kW)에 따른 질량저장 용량, 부피저장용량, 수소저장량, 충전시간, 방출조건, 내구성 항목에 대해 차량용 MH 저장재료 및 시스템의 요구조건 도출	
2년차 (2007)	0.5kW급 MH 수소저장시스템 설계, 해석, 제작	- 탱크 내장형 고효율 컴팩트 열교환기 설계 - 재료에 따른 사용압력을 만족 및 질량 저장 밀도 및 부피 저장밀도 향상을 위한 설계 - 열전달 해석 : 스택의 냉각수가 흐를 때 MH로의 열전달이 최고가 되도록 열교환기 설계에 활용 - 응력 해석 : 탱크 형상 (박스형, 실린더형)에 따른 응력해석 실시 - 열교환기 : AI편과 SUS튜브 접합을 위해 치구를 사용한 강제 확관 방법 사용하여 제작 완료 - 탱크 : SUS라이너를 용접한 후 탄소 섬유 와인딩을 통한 안전성 확보하여 제작 완료	100
	0.5kW급 MH 수소저장시스템평가	- 수소 저장량 및 수소 흡수/방출 특성(방출 유량) 측정 완료하였고, 1.5kW급 수소 공급유량 만족함	
3년차 (2008)	200g MH 수소저장시스템 설계, 해석, 제작	- 저장밀도 향상을 위해 분말 충전공간 효율화 및 열교환기/탱크 설계 최적화하고, 브레이징 공법을 이용하여 열교환기 및 탱크 제작	100
	200g MH 수소저장시스템 평가	- 수소 저장량 및 수소 흡수/방출 특성(방출 유량) 측정 완료하였고, 3kW급 수소 공급유량 만족함	
2단계 (종합)	연료전지차량용 소용량 MH계 수소저장시스템 개발	-연료전지차량용 소용량 MH계 수소저장시스템 개발을 완료하였으며 저장용량이 수소 200g으로 향상된 시스템 제작 완료	100

제 2 절 관련분야에의 기여도

본 연구는 수소 저장재료를 기반으로 하는 연료전지 자동차용 수소 저장시스템으로서의 가능성을 검토하고 적용에 필요한 재료 및 시스템 개발에 필요한 기초기술 연구를 목적으로 수행되기는 하였지만, 자동차용 수소저장시스템 이외에도 다양한 산업 분야에 응용 가능하다.

수소 저장합금의 경우, 산업용 및 하이브리드 자동차용 Ni-MH 전지에도 응용 가능하며, 특히 수소를 사용하는 연료전지가 응용 가능한 잠수함 및 선박용 수소저장시스템으로도 사용할 수 있다. 다양한 분야에 적용 가능한 기술이므로 수소 저장시스템과 직접 관련되어 있는 연료전지 산업 부문의 확장에 크게 기여할 수 있을 것으로 판단된다. 또한, 수소저장 합금의 대용량 제조 기술은 미약한 국내 재료 연구 및 응용 산업의 확대와 약진에 동기를 부여할 수 있을 것이다.

금속 착수소화물 수소저장재료 연구로부터 확보한 결과는 alanate 연구 분야의 선두 그룹인 독일 막스플랑크 연구소, GKSS 연구소 및 미국 SNL의 수준에 거의 근접한 것으로 판단된다. 4.3wt.%의 가역수소저장용량을 갖는 catalyzed NaAlH_4 합성 기술을 확보하였으며, 이는 선두 그룹의 연구결과와 비교하였을 때 약 90% 수준에 도달하여 선진국과의 기술 격차를 상당히 좁힐 수 있었다. NaAlH_4 의 반응 속도와 저장용량을 향상시킬 수 있는 나노 촉매 분산 기술은 다른 종류의 수소저장재료 연구에 동일하게 응용할 수 있을 뿐만 아니라, 기타 촉매 연구 분야에도 적용 가능한 기술로 평가된다. 수 kg 수준의 alanate를 합성할 수 있는 제조 기술을 확보하여 취약한 국내 재료 제조 연구에 진보를 가져올 수 있다.

저장재료를 이용한 시스템 개발 연구 역시 연료전지 자동차 분야뿐만 아니라 충전소 등과 같은 수소 공급 기반 시설 분야의 확대에도 기여할 수 있다. 저장합금을 이용하는 시스템에는 열관리 문제가 핵심이므로 본 과제를 통해 확보한 설계 및 해석 기술, 시스템 제작 기술 등은 타 분야 열관리 시스템에 기술 응용이 가능하므로 파급효과가 클 것으로 기대된다. 또한, 새로운 기술 적용에 따른 자동차 부품업체의 신기술 개발 의욕을 고취 시킬 수가 있고, 미래 기술에 대한 기술 확보의 필요성을 강조함으로써 중소기업 기술 발전에 기여할 수 있을 것으로 생각된다.

위와 같은 유형적인 효과에 더하여, 본 과제를 수행하면서 경험하였던 기술 문제들에 대한 대처 방법, 또는 해결 방법 등과 같은 기술 노하우는 해당 기술 분야와 밀접하게 연결되어 있는 분야뿐만 아니라 기타 분야에서도 공통적으로 응용 가능한 것이다. 이를 통해 수치로 표현할 수 없지만 무형적 기술 노하우는 수소 저장 기술과 긴밀하게 연관되어 있는 수소 제조, 이용 기술의 발전에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

수소 저장합금은 실용성이 우수하여 최근 산업용, 하이브리드 자동차용 Ni-MH전지 및 다양한 off-board 연료전지, 잠수함, 선박 등에의 응용이 가시화되고 있으므로 본 연구 결과를 활용할 수 있을 것이다. 그러나 양산 기술에 있어서는 연구 기반 시설이 미비하기 때문에 활발히 연구되지 못하였다. 본 연구를 통해 검토한 대량 제조 기술 기초 연구는 향후 재료 대량 제조 및 원가 절감 기술 개발에도 활용할 계획이다. 또한, 화학반응을 수반하는 재료를 수납하고 있는 MH탱크에 대한 해석 모델은 향후 MH탱크 설계에 활용할 수 있을 것이다.

2단계 연구결과로부터 금속착수소화물의 분해 및 역반응 속도를 향상시키는데 효과적인 catalytic additive를 합성하고 금속착수소화물에 미세하고 균일하게 분산시키는 기술을 획득했으며 특히 수소저장물질과 화학적으로 비가역 반응을 일으키지 않아 가역수소저장용량을 감소시키지 않으면서도 촉매 효과가 우수한 전이금속 화합물 나노분말을 합성하는 기술을 개발했다. 아울러 유효수소저장용량이 최대 9.6 wt%인 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 를 합성하고 적절한 촉매를 첨가해 역반응을 가능하게 할 수 있는 방법을 개발했으며 MgH_2 를 첨가해 별도의 촉매 첨가 없이도 분해반응과 역반응을 동시에 향상시킬 수 있는 방법을 찾아냈다. 이상의 2단계 연구 결과를 활용해 3단계 연구에서는 역반응 속도를 더욱 향상시키고 연재 60% 이하의 역반응 수준을 90% 이상으로 향상시킬 수 있는 효과적인 촉매물질을 찾아 균일하게 분산시키는 기술을 획득하고 아울러 MgH_2 첨가량과 분산 상태를 최적화해 가역수소저장용량을 8wt% 이상으로 높이면서 역반응 속도를 동시에 향상시키는 연구를 수행할 계획이다.

아울러 3단계에서는 국내 대학과의 위탁연구를 통해 촉매효과를 보이는 물질의 실제 촉매반응기구를 명확히 밝혀 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 의 역반응 속도를 획기적으로 향상시키고 아직 역반응을 일으키지 못한 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 의 역반응 연구에도 적용할 계획이다.

수소 저장탱크 설계 및 해석 기술은 향후 저장밀도가 높은 재료가 개발될 경우 곧 바로 차량 시스템에 적용 가능할 수 있도록 본 연구결과를 통해 확보한 기초 기술을 지속적으로 개선할 계획이다. 또한, 재료를 기반으로 하는 수소저장시스템 연구에 있어 겪었던 다양한 경험은 이후 다른 종류의 재료를 응용하는 시스템 개발에도 적용할 계획이다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

1. Hydrogen Report Switzerland 08/09
Annual report published by Swiss Hydrogen Association
2. Advanced Fundamental Research on Hydrogen Storage Materials; Hydro Star
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology AIST
<http://unit.aist.go.jp/energy/hydro-star/>
3. JRC Annual Report 2006
Joint Research Centre, European Commission, ISSN 0376-5482
4. 2nd UK-Korea International Workshop on Hydrogen Storage
26-27 November, 2007, DBERR Conference Centre, London, UK
5. Novel Efficient Solid Storage for H₂ (NESSHy), FP6 Programme
<http://www.nesshy.net/>
6. Hydrogen Storage Research training Network (HyTRAIN)
<http://www.imr.salford.ac.uk/hytrain/index.html>
7. Novel Nano Composites for Hydrogen Storage Applications (NANOHy) FP 7 Programme
<http://www.nanohy.eu/>
8. United Kingdom Sustainable hydrogen Energy Consortium (UK-SHEC)
<http://www.uk-shec.org.uk/>
9. Metal Hydride Center of Excellence (MHCoE)
<http://www.ca.sandia.gov/MHCoE/>

제 7 장 참고문헌

1. J.F.Lynch, A.J.Maeland and G.G.Libowitz, Proc. 5th World Hydrogen Energy Conf., Toronto, Canada, (1984) 1327
2. J.J.Willema, Philips Tech. Rev., 42 (1986)
3. Frank e.Lynch, JALCOM, 174 (1991) 943
4. K.Numura, E.Akiba and S.One, J. Less-Common Metals, 89 (1983) 551
5. A.Pebler and W.E.Wallace, J.Phys. Chem., 66 (1962) 148
6. C.E.Lundin, Trans A.I.M.E.,242 (1968) 903
7. C.B.Macgee, J. Less-Common Metals, 72 (1983) 273
8. L.Schlapbach and T. Riesterer, Appl. phys, A32 (1983) 169
9. C. N. Park and J. Y. Lee, J. Less-Common Metals, 83 (1982) 39
10. R.L.Cohen, K.W.West and J.H.Wemick, J. Less-Common Metals, 70 (1980) 229
11. R.L.Cohen, k.w.West and K.H.J. Buschow, Solid State Communications, 25 (1978) 293
12. R.L.Cohen, K.W.West J. Less-Common Metals, 73 (1980) 273
13. R.L.Cohen, K.W.West J. Less-Common Metals, 95 (1983) 17
14. F.G.Eisenberg and P.D.Goodell, J. Less-Common Metals, 89 (1983) 55
15. P.D.Goodell, J. Less-Common Metals, 89 (1983) 45
16. Y. Osumi, H.Suzuki, A. Kato, M. Nakane, and Y. Miyake, Nippon Kakaku Kaishi, (1971) 45
17. Y. Komazaki, M. Uchida, S. Suda, A. Suzuki, S. Ono, and N.Nishimiya, J. Less-Common Metals, 89 (1983) 269
18. D.G. Ivey and D.O. Northwood, Hyd. Energy Progress V, (1984) p.1395
19. Oestereicher and H. Bittner, J. Less-Common Metals, 73 (1980) 339
20. W.A. Octes and T.B. Flangan, Scr. Met., 17 (1983) 983
21. H. Oesterreicher and J.Y. Lee, Materials Research Bulletin, 27 (1992) 1125
22. C.N. Park, S. Luo and T.B. Flanagan, J. Alloy Comp., 384 (2004) 203
23. S. Luo, C.N. Park and T.B. Flanagan, J. Alloy Comp., 384 (2004) 208
24. N.A. Scholtus and W.K. Hall, J. Chem. Phys., 39 (1963) 15
25. H.C. Jamieson, G.C. Weatherly, and F.D. Manchester, J. Less-Common Metals, 50 (1976) 85
26. T.B. Flanagan, B.S. Bowerman, and G.E. Biehi, Scr. Met, 14 (1980) 443
27. T.B. Flanagan and T. Kuji, J. Less-Common Metals, 152 (1989) 213
28. T.B. Flanagan and C.E. Biehi, J. Less-Common Metals, 82 (1981) 385
29. T.B. Flanagan and J.D. Clewley, J. Less-Common Metals, 83 (1982) 127
30. C.E. Lundin and F.E. Lynch, Proc. Int. Symp. on Hydrides for Energy Storage, Geilo, Norway, 1977, Pergamon, Oxford (1978) p395

31. K. Nomura, H. Uruno, S. Ono, H. Shinozuka, and S.Suda, *J. Less- Common Metals*, 107 (1985) 221
32. W. Luo and T.B. Flanagan, *J. Less-Comman Metals*, 142 (1988) 281
33. S. Qian and D.O. NorthWood, *Int. j. Hyd. Energy*, 13 (1988) 25
34. S. Qian and D.O. NorthWood, *J. Mat. Sci. Lett.*, 8(1989) 418
35. V.K. Sinha and W.E. Wallace, *J. Less-Comman Metals*, 91 (1983) 239
36. C.N. Park and T.B. Flanagan, *Scr. Met.*, 18 (1984) 683
37. A.L. Shilov and N.T. Kuznetsov, *J. Less-Comman Metals*, 152 (1989) 275
38. T.B. Flanagan and C.N. Park, *Mat. Sci. Forum*, 31 (1988) 297
39. E. Akiba, H. Iba, *Intermetallics*, 6 (1998) 461
40. A. J. Maeland, G. G. Libowitz, J. P. Lynch, *J. Less-Comman Metals*, 104 (1984) 361
41. J.Y. Park, C.N. Park, C.J. Park, J. Choi, *Int. J. Hyd. Energy*, 32 (2007) 4215
42. K. Shin, S. Seok, S.C. Ur, Y.J. Kim, T.W. Hong, *Journal of Power Sources*, 159 (2006) 149
43. B.K. Singh, G. Shim, S.W. Cho, *Int. J. Hyd. Energy*, 32 (2007) 4961
44. X.B. Yu, Z.X. Yang, S.L. Feng, Z. Wu, N.X. Xu. *Int. J. Hyd. Energy*, 31 (2006) 1176
45. K. Nomura and E. Akiba, *J. Alloy Comp.*, 231 (1995) 513
46. Y. Nakamura, E. Akiba, *J. Alloy Comp.*, 311 (2000) 317
47. Y. Nakamura, E. Akiba, *J. Alloy Comp.*, 345 (2002) 175
48. S.W. Cho, H. Enoki, T. Kabutomori, C.N. Park, E. Akiba, *J. Alloy Comp.*, 319 (2001) 196
49. S.W. Cho, C.S. Han, C.N. Park, E. Akiba, *J. Alloy Comp.*, 288 (1999) 294
50. S.W. Cho, C.N. Park, J.H. Yoo, J. Choi, J.S. Park, C.Y. Suh, G. Shim, *J. Alloy Comp.*, 403 (2005) 262
51. S.W. Cho, G. Shim, G.S. Choi, C.N. Park, J.H. Yoo, J. Choi, *J. Alloy Comp.*, 430 (2007) 136
52. C. Suryanarayana, M. Grant North, "X-Ray Diffraction a Practical Approach", Plenum Publishing Corporation, 1998
53. Th.H.De Keljser, J.I. Langford, E.J. Mittemeijer, A.B.P. Vogels, *J. Appl. Crystallogr.* 15 (1982) 308
54. S.W. Cho, H. Enoki, E. Akiba, *J. Alloy Comp.*, 307 (2000) 304
55. X.B. Yu., S.L. Feng, Z. Wu, B.J. Xia, N.X. Xu, *J. Alloy Comp.*, 393 (2005) 129
56. Liang, Y. Chen, Y. Yan, C. Wu, M. Tao, *Mater Sci Eng A* 459 (2007) 204
57. Y. Yigang, C. Yungui, L. Hao, W. Chaoling, T. Mingda, M. Tu, *J. Alloy Comp.*, 426 (2006) 253
58. Y. Fukai, in: E. Tamura(Eds.), *Hydrogen storage alloys (Fundamentals and Frontier Technologies)*, NTS inc. Tokyo, 1998, p. 76
59. J.L. Murray, P.K. Liao, K.E. Spear, *Phase Diagrams of Binary Titanium alloys*, J.L.

- Murray, ed., ASM International, Metals Park, OH, 33-38, (1987)
60. L. Schlapbach and A. Züttel, *Nature* **414** (2001) 353.
 61. B. Bogdanovic and M. Schwickardi, *J. Alloys Compd.* 253-254 (1997) 1.
 62. C.M. Jensen, R. Zidan, N. Mariels, A. Hee and C. Hagen, *Int. J. Hydrogen Energy* **24** (1999) 461.
 63. R.A. Zidan, S. Takara, A.G. Hee and C.M. Jensen, *J. Alloys Compd.* 285 (1999) 119.
 64. K.J. Gross, G.J. Thomas and C.M. Jensen, *J. Alloys Compd.* 330-332 (2002) 683.
 65. G. Sandrock, K. Gross and G. Thomas, *J. Alloys Compd.* 339 (2002) 299.
 66. J. Chen, N. Kuriyama, Q. Xu, H.T. Takeshita and T. Sakai, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 11214.
 67. V.P. Balema, J.W. Wiench, K.W. Dennis, M. Pruski and V.K. Pecharsky, *J. Alloys Compd.* 329 (2001) 108.
 68. E.H. Majzoub and K.J. Gross, *J. Alloys Compd.* 356-357 (2003) 363.
 69. J. Graetz, J.J. Reilly, J. Johnson, A.Yu. Ignatov and T.A. Tyson, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 500.
 70. A.G. Haiduc, H.A. Stil, M.A. Schwarz, P. Paulus and J.J.C. Greerlings, *J. Alloys Compd.* 393 (2005) 252.
 71. V.P. Balema and L. Balema, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** (2005) 1310.
 72. D. Sun, T. Kiyobayashi, H.T. Takeshita, N. Kuriyama and C.M. Jensen, *J. Alloys Compd.* 337 (2002) L8.
 73. J. Íñiguez, T. Yildirim, T.J. Udovic, M. Sulic and C.M. Jensen, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 060101(R).
 74. O.M. Løvvik and S.M. Opalka, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 054103.
 75. M. Resan, M.D. Hampton, J.K. Lomness and D.K. Slattery, *Int. J. Hydrogen Energy*, **30** (2005) 1417.
 76. K.I. Moon and K.S. Lee, *J. Alloys Compd.* 264 (1998) 258.
 77. L. Zaluski, A. Zaluska and J.O. Ström-Olsen, *J. Alloys Compd.* 290 (1999) 71.
 78. V.P. Balema, V.K. Pecharsky and K.W. Dennis, *J. Alloys Compd.* 313 (2000) 69.
 79. T. Hong, T.J. Watson-Yang, A.J. Freeman, T. Oguchi and J. Xu, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 12462.
 80. T. Klassen, M. Oehring, R. Bormann, *J. Mater. Res.* **9** (1994) 47.
 81. S.S. Nayak and B.S. Murty, *Mater. Sci. Eng. A367* (2004) 218.
 82. T. Tsuzuki and P.G. McCormick, *J. Mater. Sci.* **39** (2004) 5143.
 83. http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/annual04/iic2_wang.pdf
 84. B. Jansson, Ph.D. Thesis, Royal Inst. of Technology, Stockholm, Sweden, 1984.
 85. B. Sundman, B. Jansson and J.-O. Andersson, *CALPHAD* **9** (1985) 153.
 86. A.T. Dinsdale, *CALPHAD*, **15** (1991) 317.
 87. SUB97: SGTE substance database, <http://www.sgte.org>.
 88. P. Claudy, B. Bonnetot, G. Chahine and J.M. Letoffe, *Thermochim. Acta* **38** (1980) 75.
 89. M.W. Chase Jr. (Ed.), *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4th ed., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 9, 1998.
 90. B. Bogdanović, R.A. Brand, A. Marjarnović, M. Schwickardi, and J. Tölle, *J. Alloys*

- Compd., 302 (2000) 36.
91. Thomas, S.E. Guthrie, and K.J. Gross, Hydride development for hydrogen storage, in: Proceedings of the 1999 DOE Hydrogen Program Annual Peer Review, NREL/CP-570-26938, 452. Denver Co.
 92. Jensen and K.J. Gross, Appl. Phys. A 72 (2001) 213
 93. Dymova, Y.M. Dergachev, V.A. Sokolov, N.A. Grechanaya, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 224 (1975) 591.
 94. M.B. Smith and G.E. Bass Jr., J. Chem. Eng. Data 8 (1963) 342.
 95. W. Grochala and P. P. Edwards, Chem. Rev., 104 (2004) 1283.
 96. T.N. Dymova and S.I. Bakum, Russ. J. Inorg. Chem. 14 (1969) 1683.
 97. M.E. Arroyo y de Dompablo and G. Ceder, J. Alloys Comp. 364 (2004) 6.
 98. S.-C. Chung and H. Morioka, J. Alloys Comp. 372 (2004) 92.
 99. V. Ozolins, E.H. Majzoub and T.J. Udovic, J. Alloys Comp. 375 (2004) 1.
 100. A. Peles, J.A. Alford, Z. Ma, L. Yang and M.Y. Chou, Phys. Rev. B 70 (2004) 165105.
 101. S.R. Gunn and L.G. Green, J. Amer. Chem. Soc. 80 (1958) 4782.
 102. C.E. Messer, L.G. Fasolino and C.E. Thalmayer, J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 4524.
 103. A. F. Hollemann, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, 1995, p.1169.
 104. D.R. Lide (Ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 80th edition, CRC Press, Boca Raton, 2000.
 105. B. Bonnetot, G. Chahine, P. Claudy, M. Diot and J.M. Letoffe, J. Chem. Thermo. 12 (1980) 249.
 106. K.S. Gavrichev, Inorg. Mater. 39 (2003) S89.
 107. H.W. Brinks, A. Fossdal, J.E. Fonnelop, B.C. Hauback, J. Alloys Compd. 397 (2005) 291.
 108. A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, New York, 1985.
 109. T. N. Dymova, D. P. Aleksandrov, V. N. Konoplev, T. A. Silina, and A. S. Sizareva, Russ. J. Coord. Chem., 20 (1994) 263.
 110. P. Claudy, B. Bonnetot, J. M. Letoffe, and G. Turck, Thermochim. Acta 27 (1978) 213.
 111. H. R. Ihle and Ch. H. Wu, J. Inorg. Nucl. Chem. 36 (1974) 2167.
 112. C. E. Johnson, R. R. Heinrich, and C. E. Crouthamel, J. Phys. Chem. 70 (1966) 242.
 113. P. N. Anyalebechi, D. E. J. Talbot, and D. A. Granger, Metall. Mater. Trans. 20B (1989) 523.
 114. <http://edgar.jrc.ec.europa.eu>. Greenhouse gas emissions growing faster since 2000. (2009)
 115. International Energy Outlook 2009, EIA, (2009)

주 의

1. 이 보고서는 교육과학기술부에서 시행한 원천기술 개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 교육과학기술부에서 시행한 원천기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.