(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월11일
(11) 등록번호 10-2819919
(24) 등록일자 2025년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*B22D 21/04* (2006.01) *C22C 1/03* (2023.01)
*C22C 23/00* (2006.01) *C22F 1/02* (2006.01)
*C22F 1/06* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*B22D 21/04* (2013.01)
*C22C 1/03* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0108195
(22) 출원일자 2024년08월13일
심사청구일자 2024년08월13일
(56) 선행기술조사문헌
JP2001262247 A*
JP2002105564 A*
JP2009102691 A*
KR1020070086995 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
**한국재료연구원**
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
**서병찬**
경상남도 창원시 성산구 용지로 229 (용호동, 롯데맨션)
**김영민**
경상남도 창원시 의창구 중동로 34 (중동, 창원중동유니시티1단지)
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**남건필, 차상윤**

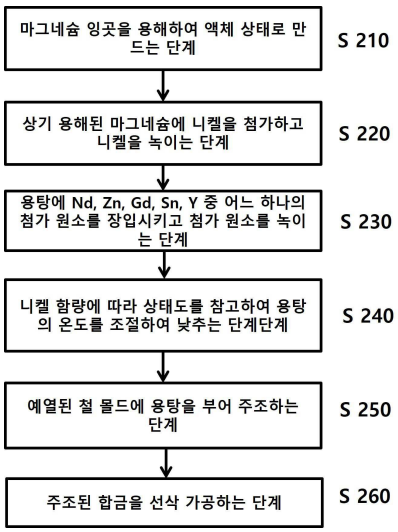
전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 백진욱

(54) 발명의 명칭 **복합상을 포함하는 수소저장합금 및 이의 제조 방법**

## (57) 요 약

본 발명은 균일한 미세구조와 우수한 수소 저장 특성을 가진 복합상을 포함하는 수소저장합금에 관한 것으로써, 니켈 함량에 따른 상태도를 참고하여 용탕 온도를 조절함으로써 최적의 합금 구조를 형성할 수 있다. 본 발명에 따른 복합상을 포함하는 수소저장합금의 경우, 주석(Sn), 아연(Zn), 네오디뮴(Nd), 이트륨(Y), 가돌리늄(Gd) 등의 첨가원소를 추가하여 수소 흡수 및 방출 속도를 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면 주조 및 선삭 가공 과정을 통해 고품질의 칩 형태 합금을 제조할 수 있고, 이를 통해 다양한 산업적 응용에 적합한 수소 저장 합금을 효율적으로 생산할 수 있을 것으로 기대된다.

*대 표 도* - 도2



(52) CPC특허분류
*C22C 23/00* (2013.01)
*C22F 1/02* (2013.01)
*C22F 1/06* (2013.01)
*C22C 2202/04* (2013.01)

(72) 발명자
**문영훈**
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9 (가음동, 창원 가음 한화 꿈에그린)
**배준호**
경상남도 김해시 팔판로 71 (관동동, 팔판마을5단지푸르지오아파트)
**김재연**
서울특별시 도봉구 도당로19길 8 (방학동)
**김하식**
경상남도 창원시 의창구 도계두리길 16-14 (도계동)
**문병기**
경상남도 창원시 성산구 창이대로881번길 8 (대방동, 대동디지털황토아파트)
**서종식**
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495 (반림동, 트리비앙아파트)
**유봉선**
부산광역시 사하구 사리로 106 (괴정동, 괴정한신더휴)
**이상은**
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9 (가음동, 창원 가음 한화 꿈에그린)
**임창동**
경상남도 창원시 성산구 창원대로780번길 23 (외동, 두산아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | 1711195979 |
| 과제번호 | 2022M3D1A2083799 |
| 부처명 | 과학기술정보통신부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단 |
| 연구사업명 | 나노소재기술개발 |
| 연구과제명 | 에너지 저장용 Mg계 수소저장합금 저비용 제조 및 저장시스템 개발 |
| 과제수행기관명 | 한국재료연구원 |
| 연구기간 | 2024.01.01 ~ 2024.12.31 |

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

복합상을 포함하는 수소저장합금의 제조 방법으로써,

마그네슘 잉곳을 용해하여 액체 상태로 만드는 단계;

상기 용해된 마그네슘에 니켈을 첨가하고 니켈을 녹이는 단계;

용탕에 Nd, Zn, Gd, Sn, Y 중 어느 하나 이상의 첨가 원소를 장입시키고 첨가 원소를 녹이는 단계;

니켈 함량에 따라 상태도를 참고하여 용탕의 온도를 조절하여 낮추는 단계; 및

예열된 철 몰드에 용탕을 부어 주조하는 단계를 포함하고,

상기 복합상을 포함하는 수소저장합금에서 15 내지 30at%의 니켈을 포함하며,

상기 첨가 원소는 상기 복합상을 포함하는 수소저장합금에서 0 초과 1.1 at% 이하로 포함되는,

복합상을 포함하는 수소저장합금의 제조 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 마그네슘 잉곳을 용해하여 액체 상태로 만드는 단계는,

마그네슘이 산화되지 않도록 $CO_2$ 및 $SF_6$의 혼합 보호 가스 하에서 마그네슘을 700 내지 900℃ 온도에서 용해시키는,

복합상을 포함하는 수소저장합금의 제조 방법.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 용해된 마그네슘에 니켈을 첨가하고 니켈을 녹이는 단계는,

니켈을 $1cm^3$ (또는 $1,000mm^3$) 이하로 준비하여 첨가하고 니켈이 녹을 수 있도록 1 내지 2시간 대기하는,

복합상을 포함하는 수소저장합금의 제조 방법.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 용탕에 Nd, Zn, Gd, Sn, Y 중 어느 하나 이상의 첨가 원소를 장입시키고 첨가 원소를 녹이는 단계는,

첨가 원소의 녹는점 이상으로 용탕의 온도를 유지하면서 첨가 원소를 추가하고 첨가 원소가 용탕에 녹을 수 있도록 용탕을 유지하는,

복합상을 포함하는 수소저장합금의 제조 방법.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

상기 예열된 철 몰드에 용탕을 부어 주조하는 단계는,

200℃로 예열된 철 몰드를 준비하고,

상기 몰드에 용탕을 부어 냉각시켜 고체화하는,

복합상을 포함하는 수소저장합금의 제조 방법.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

상기 예열된 철 몰드에 용탕을 부어 주조하는 단계 이후,

주조된 합금을 선삭 가공 또는 파쇄하는 단계를 추가로 포함하는,

복합상을 포함하는 수소저장합금의 제조 방법.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

제 1 항에 있어서,

상기 복합상을 포함하는 수소저장합금에서 20at%의 니켈을 포함하는,

복합상을 포함하는 수소저장합금의 제조 방법.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 6 항 및 제 9 항 중 어느 한 항의 제조 방법에 따라 제조된,

복합상을 포함하는 수소저장합금.

**청구항 12**

마그네슘(Mg), 니켈(Ni) 및 첨가 원소 구성된 합금으로써,

니켈의 함량이 15 내지 30 at%이며,

상기 첨가 원소는 Nd, Zn, Gd, Sn, Y 중 어느 하나 이상이고,

상기 첨가 원소는 복합상을 포함하는 수소저장합금에서 0 초과 1.1 at% 이하로 포함되는,

복합상을 포함하는 수소저장합금.

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

제 12 항에 있어서,

상기 니켈의 함량이 20 at%인,

복합상을 포함하는 수소저장합금.

**청구항 15**

삭제

## 발명의 설명

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 마그네슘, 니켈 및 첨가 원소를 포함한 복합상을 포함하는 수소저장합금에 대한 것이고, 또한 이러한 복합상을 포함하는 수소저장합금의 제조 방법에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

[0003] 재생에너지 발전 비중이 증가하고 있으며, 2030년까지 재생에너지 발전 비율이 20%로 증가할 것으로 전망된다. 이 과정에서 태양광과 풍력의 비중이 큰 비중을 차지하고 있다. 재생에너지의 원천별 발전량 전망에 따르면, 2030년까지 태양광과 풍력이 전체 재생에너지의 85% 이상을 차지할 것으로 예상된다. 그러나 재생에너지는 지역마다 풍속과 일조량의 차이가 커서 발전 효율에 큰 영향을 받는다. 또한 재생에너지는 발전량이 계절과 주기에 따라 크게 달라지는 간헐성 문제가 있어 안정적인 에너지 공급이 어렵다.

[0004] 이를 해결하기 위해 다양한 에너지 저장 기술이 필요하다. 에너지 저장 기술에는 화학적 저장, 전자기적 저장, 열역학적 저장, 물리적 저장 등이 있으며, 이 중 수소 저장 기술이 특히 주목받고 있다. 수소는 장기 저장과 대량 저장이 가능하여 배터리보다 우수한 특성을 가진다. 그린 수소는 재생에너지를 이용해 생산되며, 이를 통해 전력을 저장하고 필요할 때 사용할 수 있다. 수소 에너지 저장 방식은 기체, 액체, 고체 등 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 각각의 방식마다 장단점이 있다. 따라서 재생에너지의 간헐성 문제를 해결하고 안정적인 에너지 공급을 위해 수소 기반의 에너지 저장 기술이 필요하다.

[0005] 수소 기반의 에너지 저장 기술에서 Mg 기반의 금속수소저장 소재는 고저장밀도와 빠른 반응 속도를 갖추고 있어 유망하다. 그러나 기존 소재는 높은 제조 비용과 저중량당 저장밀도의 문제를 가지고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 분말 제조 기술이 필요하며, 이는 표면적을 증가시켜 반응 효율을 높인다. 상용 금속수소저장소재는 $AB_5$($LaNi_5$), AB(FeTi, FeMn) 계열이 대표적이며, 고압가스 및 액화수소 저장에 비해 저장밀도가 현저히 낮다. 최적의 수소저장소재 개발을 위해 지속적인 연구가 필요하다.

[0006] 도 1은 종래 기술에 따른 마그네슘계 수소저장합금의 제조 방법을 도시한다. 도 1과 같은 종래 기술에 따른 마그네슘계 수소저장합금의 제조 방법은 가스 아토마이징(Gas Atomizing), Mg와 Ni 분말 혼합, 600℃ 진공에서의 신터링(sintering), 그리고 40시간 볼 밀링 단계를 포함한다. 이 방법의 장점은 미세한 분말 크기를 유지하여 높은 마그네슘 비율에서도 유사한 수소 저장량을 얻을 수 있다는 점이다. 그러나 다음과 같은 여러 문제점이 존재한다. 첫째, 가스 아토마이징 분말 제조가 어려워 비용이 상승한다. 특히 산업체에서는 마그네슘 합금에 따라 분말 제조를 꺼리는 경향이 있다. 둘째, 신터링 및 볼밀링 과정에서 상당한 시간이 소요되어 추가 비용이 발생한다. 셋째, 수소 저장 특성이 분말 크기에 민감하여 50㎛ 이하의 미세한 분말을 제조하고 유지하는 것이 어렵다. 넷째, 분말이 미세해질수록 분말 보관 및 처리의 어려움과 일부 마그네슘의 발화 및 폭발 문제가 있다. 이

러한 이유로, 상용 $AB_5$계 수소 저장 합금은 현재 이 방법으로 제조되어 비용이 상당히 높다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 배경 기술에서 설명한 종래 기술에 따른 마그네슘계 수소저장합금의 제조 방법의 문제점을 해결하기 위함이다.

[0009] 본 발명은 Mg / $Mg_2Ni$ 복합상의 시너지 효과를 확인하고 이를 이용해 Mg + $Mg_2Ni$ 복합상 금속 수소저장합금을 제공하고자 하며, 특히 이 경우 첨가 원소를 통해 복합상을 포함하는 수소저장합금을 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합상을 포함하는 수소저장합금의 제조 방법은, 마그네슘 잉곳을 용해하여 액체 상태로 만드는 단계; 상기 용해된 마그네슘에 니켈을 첨가하고 니켈을 녹이는 단계; 용탕에 Nd, Zn, Gd, Sn, Y 중 어느 하나 이상의 첨가 원소를 장입시키고 첨가 원소를 녹이는 단계; 니켈 함량에 따라 상태도를 참고하여 용탕의 온도를 조절하여 낮추는 단계; 및 예열된 철 몰드에 용탕을 부어 주조하는 단계를 포함한다.

[0012] 상기 마그네슘 잉곳을 용해하여 액체 상태로 만드는 단계는, 마그네슘이 산화되지 않도록 $CO_2$ 및 $SF_6$의 혼합 보호 가스 하에서 마그네슘을 700 내지 900℃ 온도에서 용해시킨다.

[0013] 상기 용해된 마그네슘에 니켈을 첨가하고 니켈을 녹이는 단계는, 니켈을 $1cm^3$ (또는 $1,000mm^3$) 이하로 준비하여 첨가하고 니켈이 녹을 수 있도록 1 내지 2시간 대기한다.

[0014] 상기 용탕에 Nd, Zn, Gd, Sn, Y 중 어느 하나 이상의 첨가 원소를 장입시키고 첨가 원소를 녹이는 단계는, 첨가 원소의 녹는점 이상으로 용탕의 온도를 유지하면서 첨가 원소를 추가하고 첨가 원소가 용탕에 녹을 수 있도록 용탕을 유지한다.

[0015] 상기 예열된 철 몰드에 용탕을 부어 주조하는 단계는, 약 200℃로 예열된 철 몰드를 준비하고, 상기 몰드에 용탕을 부어 냉각시켜 고체화한다.

[0016] 상기 예열된 철 몰드에 용탕을 부어 주조하는 단계 이후, 주조된 합금을 선삭 가공 또는 파쇄하는 단계를 추가로 포함한다.

[0017] 상기 복합상을 포함하는 수소저장합금에서 12 내지 31at%의 니켈을 포함한다.

[0018] 상기 복합상을 포함하는 수소저장합금에서 15 내지 30at%의 니켈을 포함한다.

[0019] 상기 복합상을 포함하는 수소저장합금에서 20at%의 니켈을 포함한다.

[0020] 상기 첨가 원소는 상기 복합상을 포함하는 수소저장합금에서 0 초과 1.1 at% 이하로 포함한다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합상을 포함하는 수소저장합금은, 마그네슘(Mg), 니켈(Ni) 및 첨가 원소 구성된 합금으로써, 니켈의 함량이 12 내지 31 at%이고, 상기 첨가 원소는 Nd, Zn, Gd, Sn, Y 중 어느 하나 이상이다.

[0022] 상기 니켈의 함량이 15 내지 30 at%이고, 바람직하게 니켈의 함량이 20 at%이다.

[0023] 상기 첨가 원소는 상기 복합상을 포함하는 수소저장합금에서 0 초과 1.1 at% 이하로 포함된다.

### 발명의 효과

[0025] 본 발명에 따르면, 균일한 미세구조와 우수한 수소 저장 특성을 가진 복합상을 포함하는 수소저장합금을 생산할 수 있다. 이 경우 니켈 함량에 따른 상태도를 참고하여 용탕 온도를 조절함으로써 최적의 합금 구조를 형성할 수 있다.

[0026] 본 발명에 따른 복합상을 포함하는 수소저장합금의 경우, 주석(Sn), 아연(Zn), 네오디뮴(Nd), 이트륨(Y), 가돌리늄(Gd) 등의 첨가원소를 추가하여 수소 흡수 및 방출 속도를 향상시킨다.

[0027] 또한, 본 발명에 따르면 주조 및 선삭 가공 과정을 통해 고품질의 칩 형태 합금을 제조할 수 있고, 이를 통해 다양한 산업적 응용에 적합한 수소 저장 합금을 효율적으로 생산할 수 있을 것으로 기대된다.

## 도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 종래 기술에 따른 마그네슘계 수소저장합금의 제조 방법을 도시한다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합상을 포함하는 수소저장합금의 제조 방법의 순서도를 도시한다.

도 3은 마그네슘 및 니켈 합금의 상평형 상태도를 도시한다.

도 4는 열역학 계산에 의한 Mg/$Mg_2Ni$ 분율을 계산한 후 상분율에 따른 수소 저장량을 이론적으로 예측한 데이터이다.

도 5는 마그네슘-니켈 이원계 수소저장합금에서 니켈의 함량에 따른 수소 저장량의 실험 결과와 이론 값의 비교를 도시한다.

도 6은 마그네슘-니켈 이원계 수소저장합금에서 Ni의 첨가량 증가에 따른 미세조직의 변화를 도시한다.

도 7a-7c는 마그네슘-니켈 이원계 수소저장합금에서 Ni의 함량 및 온도에 따른 수소 저장 능력을 도시한다.

도 8 내지 13은 각각 Y, Sn, Gd, Ag, Nd, Zn을 첨가 원소로 첨가한 삼원계 합금의 미세조직을 도시한다.

도 14a-14c는 복합상을 포함하는 수소저장합금에서 첨가 원소 및 온도에 따른 수소 저장 능력을 도시한다.

도 15는 Ni의 함량별 및 첨가 원소별 시간에 따른 수소 활성화 정도 및 수소 저장 능력을 도시한다.

도 16은 Ni의 첨가 원소별 시간에 따른 수소 농도를 도시한다.

다양한 실시예들이 이제 도면을 참조하여 설명되며, 전체 도면에서 걸쳐 유사한 도면번호는 유사한 엘리먼트를 나타내기 위해서 사용된다. 설명을 위해 본 명세서에서, 다양한 설명들이 본 발명의 이해를 제공하기 위해서 제시된다. 그러나 이러한 실시예들은 이러한 특정 설명 없이도 실행될 수 있음이 명백하다. 다른 예들에서, 공지된 구조 및 장치들은 실시예들의 설명을 용이하게 하기 위해서 블록 다이아그램 형태로 제시된다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.

[0031] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0032] 본 발명은 균일한 미세구조와 우수한 수소 저장 특성을 가진 복합상을 포함하는 수소저장합금에 관한 것으로써, 니켈 함량에 따른 상태도를 참고하여 용탕 온도를 조절함으로써 최적의 합금 구조를 형성할 수 있다. 본 발명에 따른 복합상을 포함하는 수소저장합금의 경우, 주석(Sn), 아연(Zn), 네오디뮴(Nd), 이트륨(Y), 가돌리늄(Gd) 등의 첨가원소를 추가하여 수소 흡수 및 방출 속도를 향상시킬 수 있다.

[0033] 본 발명에 따른 복합상을 포함하는 수소저장합금의 경우, Mg / $Mg_2Ni$ 복합상의 시너지 효과를 확인하고 이를 이용해 Mg + $Mg_2Ni$ 복합상 금속 수소저장합금(마그네슘-니켈 이원계 수소저장합금)을 설계하였으며, 이러한 마그네슘-니켈 이원계 수소저장합금에 첨가 원소를 추가함으로써 복합상을 포함하는 수소저장합금을 설계한 것이다.

[0034] 따라서, 이하에서는 마그네슘-니켈 이원계 수소저장합금에 대해서 설명을 하면서 동시에 본 발명의 실시예에 따른 복합상을 포함하는 수소저장합금을 설명하도록 하겠다.

[0035] 마그네슘-니켈 이원계 수소저장합금의 경우 그 제조 방법은, 마그네슘 잉곳을 용해하여 액체 상태로 만들고, 용해된 마그네슘에 니켈을 첨가하고 니켈을 녹이며, 니켈 함량에 따라 상태도를 참고하여 용탕의 온도를 조절하여 낮추고, 예열된 철 몰드에 용탕을 부어 주조함으로써 제조한다. 이러한 마그네슘-니켈 이원계 수소저장합금의

제조 방법을 이용하여 본 발명에서는 다음과 같이 복합상을 포함하는 수소저장합금의 제조 방법을 설명한다.

[0036] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합상을 포함하는 수소저장합금의 제조 방법의 순서도를 도시한다.

[0037] 도 2에서 도시된 것처럼, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합상을 포함하는 수소저장합금의 제조 방법은, 마그네슘 잉곳을 용해하여 액체 상태로 만드는 단계(S 210); 상기 용해된 마그네슘에 니켈을 첨가하고 니켈을 녹이는 단계(S 220); 용탕에 Nd, Zn, Gd, Sn, Y 중 어느 하나 이상의 첨가 원소를 장입시키고 첨가 원소를 녹이는 단계(S 230); 니켈 함량에 따라 상태도를 참고하여 용탕의 온도를 조절하여 낮추는 단계(S 240); 및 예열된 철 몰드에 용탕을 부어 주조하는 단계(S 250)를 포함한다.

[0038] S 210 단계에서는 마그네슘 잉곳을 용해하여 액체 상태로 만든다. 순수 마그네슘 잉곳을 사용하고, 마그네슘이 산화되지 않도록 $CO_2$ 및 $SF_6$의 혼합 보호 가스 하에서 마그네슘을 800 내지 900℃ 온도에서 용해시킨다. 이 경우 $CO_2$ 및 $SF_6$를 10:1의 비율로 혼합하여 보호 가스로 사용한다.

[0039] S 220 단계에서는 용해된 마그네슘에 니켈을 첨가하고 니켈을 녹인다. 니켈을 $1cm^3$ (또는 $1,000mm^3$) 이하의 작은 크기 형태로 준비하여 마그네슘 용탕에 니켈을 삽입한 후 니켈이 마그네슘 용탕에서 충분히 녹을 수 있도록 1 내지 2 시간 동안 대기한다.

[0040] S 230 단계에서는 용탕에 Nd, Zn, Gd, Sn, Y 중 어느 하나 이상의 첨가 원소를 장입시키고 첨가 원소를 녹인다. 첨가 원소의 녹는점 이상으로 용탕의 온도를 유지하면서 첨가 원소를 추가하고 첨가 원소가 용탕에 녹을 수 있도록 용탕을 유지한다.

[0041] S 240 단계에서는 니켈 함량에 따라 상태도를 참고하여 용탕의 온도를 조절하여 낮춘다. 니켈이 충분히 녹았다고 판단되면, 원하는 니켈 함량에 따라 상태도를 참고하여 용탕의 온도를 조절하여 낮춘다. 도 3은 마그네슘 및 니켈 합금의 상평형 상태도를 도시한다.

[0042] S 250 단계에서는 예열된 철 몰드에 용탕을 부어 주조한다. 약 200℃로 예열된 철(Fe) 몰드를 준비하고, 몰드에 용탕을 부어 냉각시켜 고체화한다.

[0043] S 250 단계 이후 주조된 합금을 선삭 가공하는 단계(S 260)를 추가로 포함할 수 있다. 주조된 합금은 원하는 두께(<300 μm)와 표면 품질을 얻기 위해 선삭가공(선반 가공) 공정을 거친다. 가공 후 남은 소재는 벌크로 보관하여 필요시 추가 가공에 이용할 수 있다.

[0044] 선삭가공(선반 가공)은 금속이나 플라스틱과 같은 재료의 공작물을 회전시키고, 그에 따라 고정된 절삭 도구를 이동시켜 원하는 형상으로 가공하는 제조 공정이다.

[0045] 마그네슘-니켈 이원계 수소저장합금을 제조하는 경우에 있어서 기존 분말 제조 방법에 따른 수소 저장 특성을 예측해보면, 이론상으로는 도 4와 같이 Ni의 함량이 증가함에 따라 수소 저장량은 감소할 것으로 예측이 된다. 도 4는 열역학 계산에 의한 $Mg/Mg_2Ni$ 분율을 계산한 후 상분율에 따른 수소 저장량을 이론적으로 예측한 데이터이다. 그러나, 본 발명에 따른 마그네슘-니켈 이원계 수소저장합금의 경우 이러한 이론상의 예측과는 달리 Ni의 함량에 따른 수소 저장량의 증가 모습도 확인할 수 있었으며, 이하에서는 Ni의 함량에 따른 수소 저장 능력에 대해 살펴보도록 하겠다.

[0046] 이하에서는 마그네슘-니켈 이원계 수소저장합금에서 니켈의 함량에 따라 설명을 하겠으며, 이러한 마그네슘-니켈 이원계 수소저장합금에서 니켈의 함량은 첨가 원소를 추가한 복합상을 포함하는 수소저장합금에서도 동일하게 적용이 가능하며, 그 부분은 이하의 실시예 2에서 추가로 설명하도록 하겠다.

[0047] 본 발명에 따른 복합상을 포함하는 수소저장합금의 경우 수소 저장 능력을 나타내기 위해 12 내지 31at%의 니켈을 포함할 수 있고, 12 내지 31at%의 니켈을 포함할 수도 있으며, 바람직하게는 15 내지 30at%의 니켈을 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 20at%의 니켈을 포함할 수 있다. 이 경우 첨가 원소는 복합상을 포함하는 수소저장합금에서 0 초과 1.1 at% 이하로 포함될 수 있다.

[0048] 도 5는 마그네슘-니켈 이원계 수소저장합금에서 니켈의 함량에 따른 수소 저장량의 실험 결과와 이론 값의 비교를 도시한다. 도 5에서 보는 것처럼, 수소 저장 능력의 경우 마그네슘-니켈 이원계 수소저장합금에서 니켈의 함유량이 12at%부터(또는 12at% 초과에서부터) 수소 저장 능력이 나타나기 시작했고, 넓게는 12 내지 31at%의 범위에서, 그리고 15 내지 30at% 범위에서 나타났다. 이 경우 도 5에서 보는 것처럼, 특히 이 경우 20at%에서 가장 높은 수소 저장량을 나타내었다.

[0049] 마그네슘-니켈 이원계 수소저장합금은 12at% 이상(초과)의 Ni 함유량에서 수소 저장 능력을 나타내었으며, 이 경우 합금은 초정(primary) $Mg_2Ni$ 상을 포함한다. 이러한 이유의 일 예로는 Ni의 함유량이 12at% 이하(미만)에서는 초정 α-Mg 상이 나타나서 수소 저장 활성화(First Activation) 과정이 잘 되지 않는 것으로 해석될 수 있다. 따라서 12at% 이상(초과)의 Ni 함유량에서 환원 및 수소화가 용이하고, 이는 수소 저장 활성화가 잘 이루어져 수소 저장 특성이 우수하게 나타났다. 이는 후술하는 실시예 1에서 도 6과 함께 더욱 자세히 설명하도록 하겠다.

[0050] 실시예 1은 마그네슘-니켈 이원계 수소저장합금에 대한 설명이다. 먼저 마그네슘-니켈 이원계 수소저장합금을 설명하고 이후 실시예 2에서 복합상을 포함하는 수소저장합금에 대해서 설명하도록 하겠다.

## *실 시 예 1*

[0052] 소재는 유도로를 활용하여 흑연 도가니에 730℃ 부근에서 pure-Mg 잉곳을 충분히 녹인 뒤, 용탕을 850~900℃까지 온도를 올린 후 Ni을 첨가하였다. Ni을 충분히 용탕에 용해시킨 뒤 55㎜ 직경의 원통 형상의 Fe 몰드에 용탕을 부어서 빌렛 형태로 주조하여 공기중에 냉각시켰다. 칩을 제조하기 위해서는 주조된 빌렛을 선삭 가공 장비에 고정시키고 돌리면서 바이트(bite)가 지나감에 따라서 칩 형태로 제조하였다. 이러한 칩을 레진을 사용하여 마운팅하고, 마운팅된 시편을 폴리싱하여 SEM을 통하여 미세조직을 관찰하였습니다.

[0053] 도 6은 마그네슘-니켈 이원계 수소저장합금에서 Ni의 첨가량 증가에 따른 미세조직의 변화를 도시한다.

[0054] 도 6을 살펴보면, Pure Mg의 경우 Mg-0Ni의 경우로써 니켈이 첨가되지 않은 순수한 마그네슘 미세조직이다. 이는 주로 α-Mg 결정을 형성하고 미세구조는 균일한 α-Mg 결정을 나타낸다.

[0055] Mg-6Ni의 경우 니켈 6%가 첨가된 마그네슘 합금의 미세조직으로써, 마그네슘과 니켈이 결합하여 일부 공정(eutectic) 구조가 형성된다. α-Mg 결정 사이에 공정 조직이 형성된 것을 볼 수 있고, 니켈이 첨가됨에 따라 공정 구조가 점차 증가한다.

[0056] Mg-10.1Ni의 경우 니켈 10.1%가 첨가된 마그네슘 합금의 미세조직으로써 공정 조성을 나타낸다. 마그네슘과 니켈이 공정 혼합물로 존재하며, α-Mg와 $Mg_2Ni$가 균일하게 분포한다. 공정 구조가 더욱 뚜렷해지며, α-Mg와 공정 혼합물의 균일한 분포를 나타낸다.

[0057] Mg-20Ni의 경우 니켈 20%가 첨가된 마그네슘 합금의 미세조직이고, 니켈 함량이 높아짐에 따라 공정 조직 외에 1차 $Mg_2Ni$ 결정이 형성된다. 1차 $Mg_2Ni$ 결정이 뚜렷하게 나타나며, 공정 조직과 함께 분포한다.

[0058] Mg-30Ni의 경우 니켈 30%가 첨가된 마그네슘 합금의 미세조직으로써 미세구조는 더 많은 $Mg_2Ni$ 상을 형성한다. 미세조직은 주로 초정 $Mg_2Ni$ 상과 공정 구조를 포함하고, 공정 구조는 Mg와 $Mg_2Ni$의 혼합물로 나타난다.

[0059] 마그네슘-니켈 이원계 수소저장합금의 경우 도 6에서 보는 것처럼, Ni의 함량이 증가할수록 선삭 가공 동일 조건에서 칩의 사이즈가 줄어듦을 알 수 있다. 종래 기술의 제조 공정(gas atomizing + sintering + ball milling)의 경우 공정 중에 볼 밀링 공정은 분말의 크기를 줄이기 위함인데, 분말의 크기가 크게 되면 깊이방향으로 수소화되는 양이 제한되기 때문에 저장량이 줄어들기 때문이다. 따라서, 미세하게 만들수록 수소저장특성이 향상된다고 예측된다. 이와 같이 수소 저장 특성을 향상시킬 수 있도록 본 발명의 제조 방법과 같이 칩 형태로 제조시에도 칩의 크기가 작을수록 수소저장특성을 최대로 구현될 것이며, $Mg_2Ni$이 증가함에 따라서 깨지기 쉽기 때문에 더 미세한 칩을 얻을 수 있는 것이다. 참고로 실제 수소저장특성을 평가한 시편들은 예를 들어 200um 내외의 두께로 제작하여 평가할 수 있다. 참고로 실제 수소저장특성을 평가한 시편들은 예를 들어 200um 내외의 두께로 제작하여 평가할 수 있다.

[0060] 도 6에서 처럼, 초정 α-Mg가 존재하는 경우 First Activation 과정이 잘 진행되지 않아서 수소 저장 특성이 저하된다. 그 이유는 초정 α-Mg는 안정적이고 두꺼운 산화층을 형성하기 쉽고, 이 산화층은 수소의 침투를 방해하여 환원 및 수소화 과정을 어렵게 만들기 때문이다. 두꺼운 산화층으로 인해 수소가 마그네슘 내부로 침투하기 어렵기 때문에, 수소 저장 특성이 저하된다.

[0061] 반면에, 도 6에서 초정 $Mg_2Ni$가 존재하는 경우 First Activation 과정이 원활하게 진행되어 수소 저장 특성이 향상된다. 예를 들어 그 이유 중 하나로 해석되는 것은 초정 $Mg_2Ni$는 불안정한 산화막을 형성하여 쉽게 환원될 수 있는데, 산화막이 얇고 불안정하여 수소가 쉽게 침투할 수 있는 경로를 제공하는 것으로 해석될 수 있다. 예

를 들어얇고 불안정한 산화막으로 인해 수소가 $Mg_2Ni$ 내부로 쉽게 침투하여 환원 및 수소화 과정을 원활하게 진행할 수 있다고 해석될 수 있기 때문이다.

[0062] 도 7a-7c는 마그네슘-니켈 이원계 수소저장합금에서 Ni의 함량 및 온도에 따른 수소 저장 능력을 도시한다. 도 7의 그래프는 PCT(Pressure-Composition-Temperature) 그래프로써, 일정 압력에서 수소가 얼마나 흡수되고 방출되었는지를 보여주는 그래프이다. 직선으로 연결된 그래프는 수소를 흡수하는 방향으로 측정시의 그래프이고, 점선은 수소를 방출시키는 방향으로 측정시의 그래프이다.

[0063] 수소 저장 특성의 측정은 수소 저장 활성화(First Activation: 탈산화 및 수소화)을 통해서 진행하며, 일례로 300℃에서 60bar 수소 분위기에서 마그네슘 산화물을 환원시키고 수소화하였다. 충분히 수소화되면 수소 압력의 변화가 없다. 이후 다시 진공분위기에서 충분히 탈수소화한 뒤에 온도와 압력별 수소 저장량을 측정하여 PCT(Pressure-Composition-Temperature) 커브를 완성하였다. 이 경우 초정 α-Mg가 있는 경우 첫 번째 활성화가 전혀 진행되지 않아서 수소 60bar가 전혀 줄어들지 않았는데, 이는 산화층이 안정해지고 두꺼워져서 환원이 거의 되지 않았기 때문으로 판단된다. 한편, 초정 $Mg_2Ni$가 형성된 경우 산화막이 불안정하여 환원이 쉽게 이루어졌다. 그 이유와 관련하여 예를 들어 하나의 해석으로 수소가 산화막 사이로 침투하기 용이하고, 따라서 탈산화 및 수소화가 가능하여 수소 저장 특성이 구현되는 것으로 해석될 수 있다.

## *실 시 예 2*

[0065] 실시예 2는 실시예 1과 동일한 방식으로 제조하였으며, 마그네슘에 니켈을 첨가하여 용해시킨 용탕에 첨가 원소를 넣고 첨가 원소의 녹는점 이상의 온도에서 용융시켜 용탕을 제조한 것을 몰드에 부어서 제조하였다. 첨가 원소로는 Nd, Zn, Gd, Sn, Y, Ag를 첨가하여 제조하였다. 도 8 내지 13은 각각 Y, Sn, Gd, Ag, Nd, Zn을 첨가 원소로 첨가한 삼원계 합금의 미세조직을 도시한다. 이 경우 미세조직은 주조를 마친 이후의 미세조직이다. Ni이 충분히 녹은 뒤에 첨가 원소로 Mg-30Y, Mg-38.43Gd, Mg-15Nd 모합금(wt.%)이나 pure Ag, Zn, Sn을 넣어서 제조하였다. 이 경우 Ni의 함량은 20at%로 고정을 시키고 실험을 진행하였다.

[0066] 도 8은 Y를 첨가 원소로 첨가한 삼원계 합금의 미세조직으로써 2차상을 형성함을 확인할 수 있다.

[0067] 도 9는 Sn을 첨가 원소로 첨가한 삼원계 합금의 미세조직으로써 2차상을 형성하지 아니함을 확인할 수 있다.

[0068] 도 10은 Gd를 첨가 원소로 첨가한 삼원계 합금의 미세조직으로써 2차상을 형성함을 확인할 수 있다.

[0069] 도 11은 Ag를 첨가 원소로 첨가한 삼원계 합금의 미세조직으로써 2차상을 형성함을 확인할 수 있다.

[0070] 도 12는 Nd를 첨가 원소로 첨가한 삼원계 합금의 미세조직으로써 2차상을 형성하지 아니함을 확인할 수 있다.

[0071] 도 13은 Zn을 첨가 원소로 첨가한 삼원계 합금의 미세조직으로써 2차상을 형성하지 아니함을 확인할 수 있다.

[0072] 도 14a-14c는 복합상을 포함하는 수소저장합금에서 첨가 원소 및 온도에 따른 수소 저장 능력을 도시한다. 도 14의 그래프는 PCT(Pressure-Composition-Temperature) 그래프로써, 일정 압력에서 수소가 얼마나 흡수되고 방출되었는지를 보여주는 그래프이다.

[0073] 도 15는 Ni의 함량별 및 첨가 원소별 시간에 따른 수소 활성화 정도 및 수소 저장 능력을 도시한다. 300℃ 및 수소 60bar 조건에서 오랜시간 두면서 수소압력이 줄어드는 것을 측정하여 활성화정도를 파악할 수 있고, 빠른 시간에 활성화가 되면 사용하기 더욱 좋은 소재가 될 수 있을 것으로 예측된다. 300℃ 및 60bar의 조건은 수소 저장 합금의 실험 및 적용에서 수소화 반응을 촉진시키기 위해 설정된 특정 온도와 압력으로써 이 조건에서 합금의 수소 저장 능력 및 특성을 평가하였다.

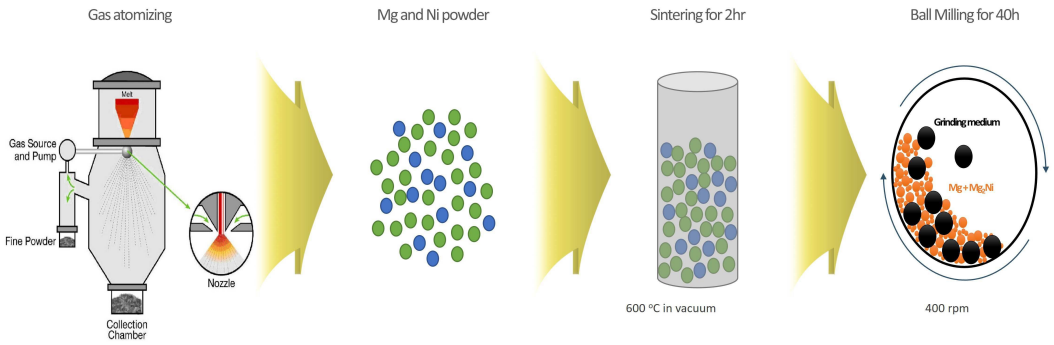
[0074] 도 15의 실시예에서 Mg-20Ni일때의 Mg 기지내의 최대 고용량으로 최대첨가함량은 Sn은 1.16at%, Y은 0.98at%, Zn는 0.76at%, Ag는 1.07at%, Gd은 1.13at%, Nd은 0.1at% 이다. 따라서, Sn의 경우 0 초과 1.16 at% 이하이고, Y의 경우 0 초과 0.98at% 이하이며, Zn의 경우 0 초과 0.76at% 이하이고, Gd의 경우 0 초과 1.13at% 이하이며, Nd의 경우 0 초과 0.1at% 이하인 것이 바람직하다. Sn의 경우를 예시로 들면 wt%로는 대략 0 초과 5 wt% 이하이고, 바람직하게는 약 3wt%가 바람직하다.(도 16 참고)

[0075] 도 15에서 보는 것처럼 첨가 원소 중 Ag를 제외하고 나머지 Nd, Zn, Gd, Sn, Y의 경우 시간에 따른 수소 활성화가 첨가 원소를 넣지 않았을 때 보다 좋게 나타남을 확인할 수 있었다. 따라서, 합금원소가 첨가되어 Mg-20Ni보다 더욱 빠르게 활성화가 가능하기 때문에 실제 상용화시에도 훨씬 더 가격경쟁력을 확보할 수 잇을 것으로 기대된다. 특히, Zn 및 Sn이 활성화 및 수소 저장 속도를 크게 향상시키는 것으로 확인되었다.

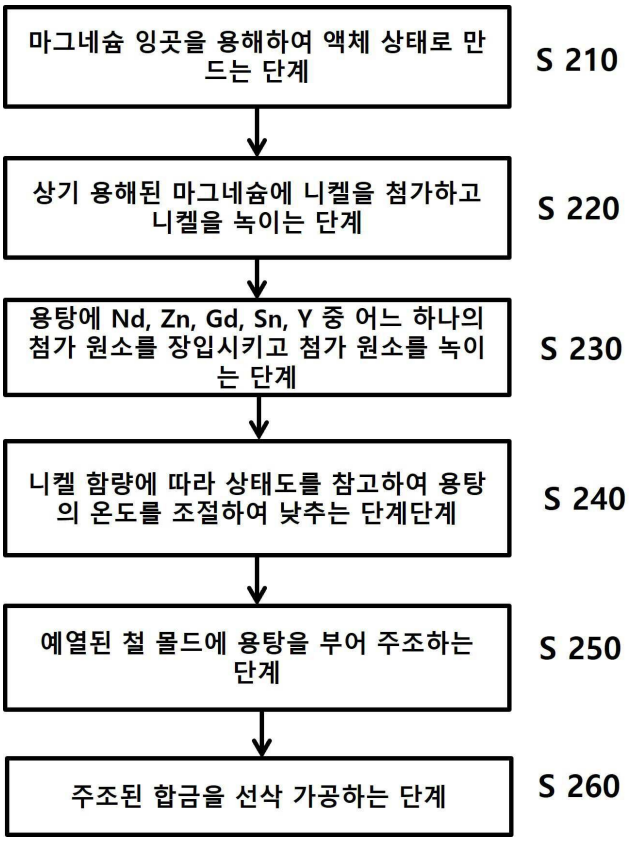
[0076] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

## 도면

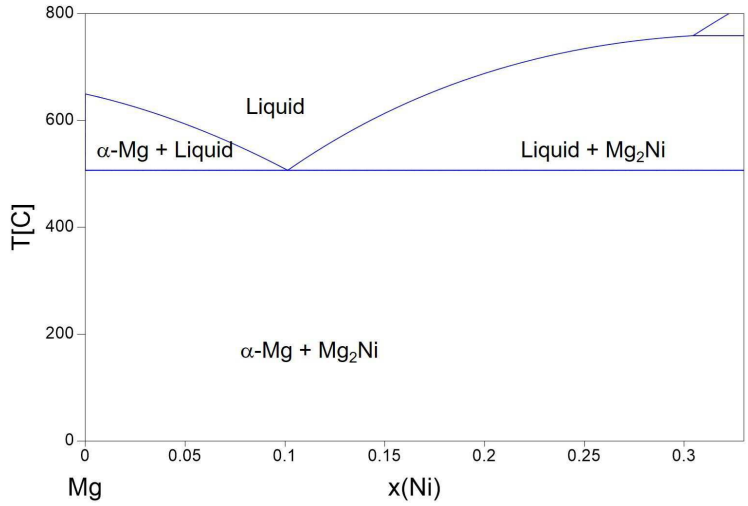
### 도면1



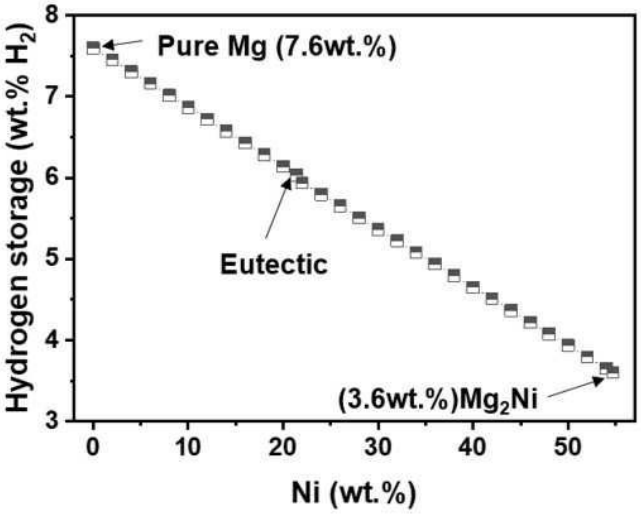

### 도면2



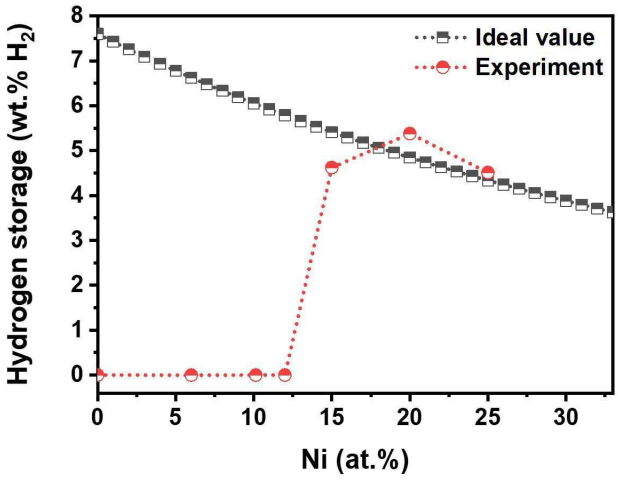
도면3


800
600
400
200
0
T[C]
Liquid
α-Mg + Liquid
Liquid + Mg2Ni
α-Mg + Mg2Ni
0
0.05
0.1
0.15
0.2
0.25
0.3
Mg
x(Ni)

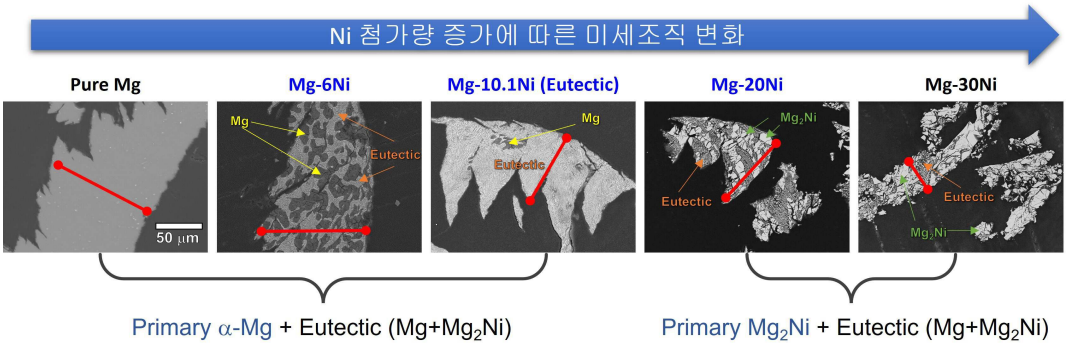
도면4


Hydrogen storage (wt.% H2)
Pure Mg (7.6wt.%)
Eutectic
(3.6wt.%)Mg2Ni
Ni (wt.%)

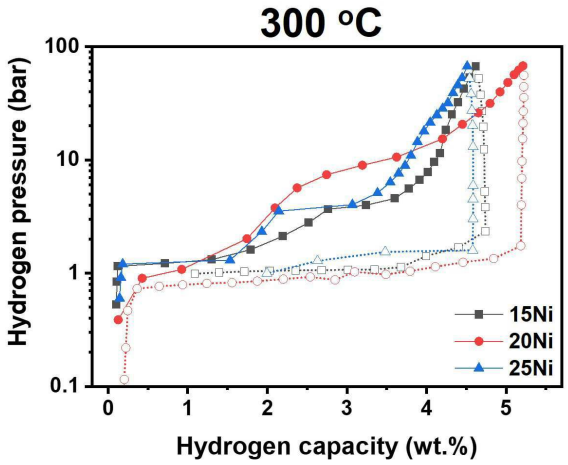
도면5


Hydrogen storage (wt.% H2)
Ideal value
Experiment
Ni (at.%)

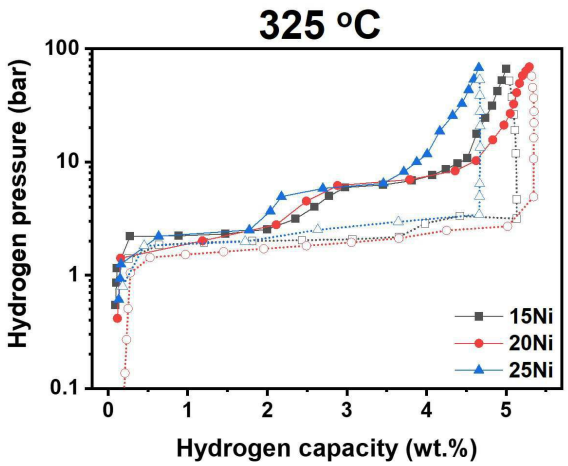
도면6



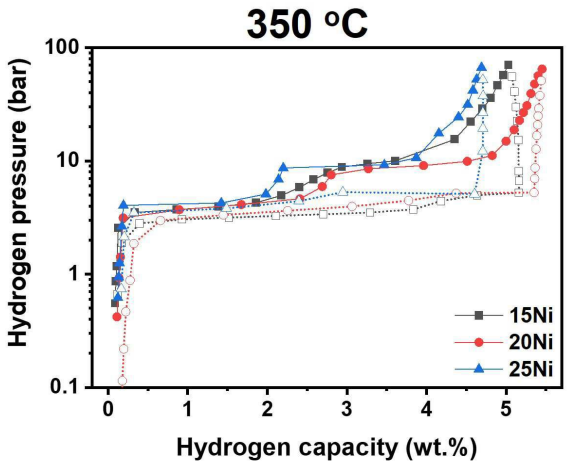

도면7a



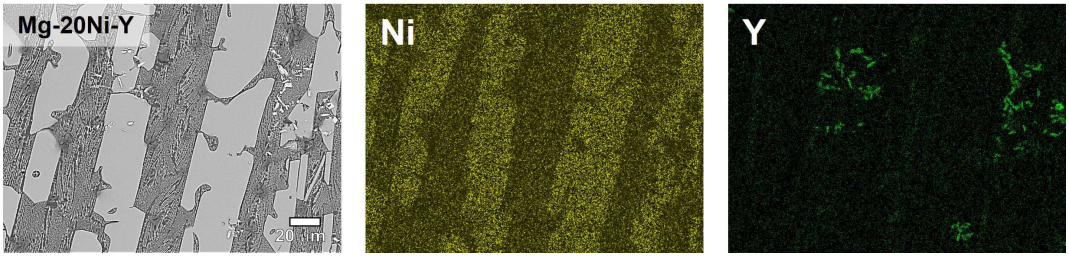

도면7b



도면7c



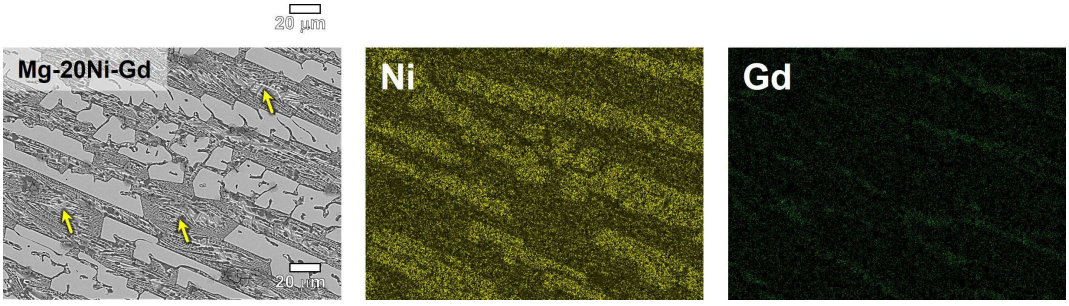

도면8



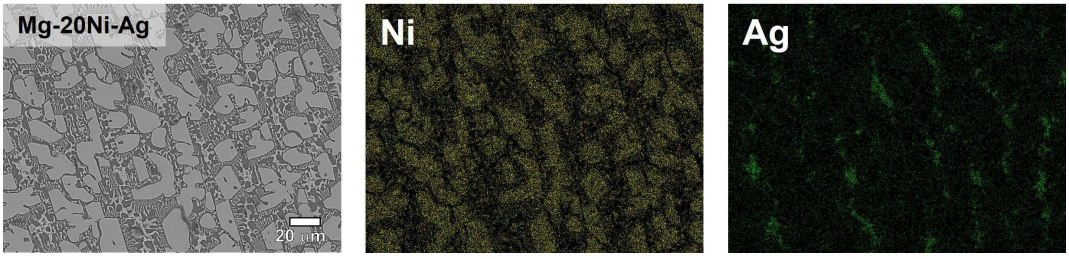

도면9



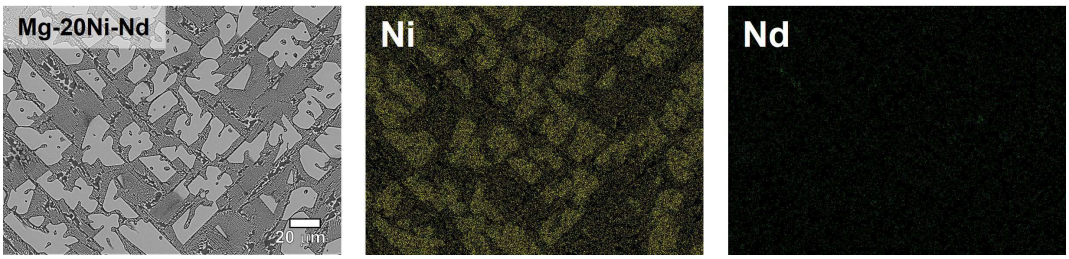

도면10



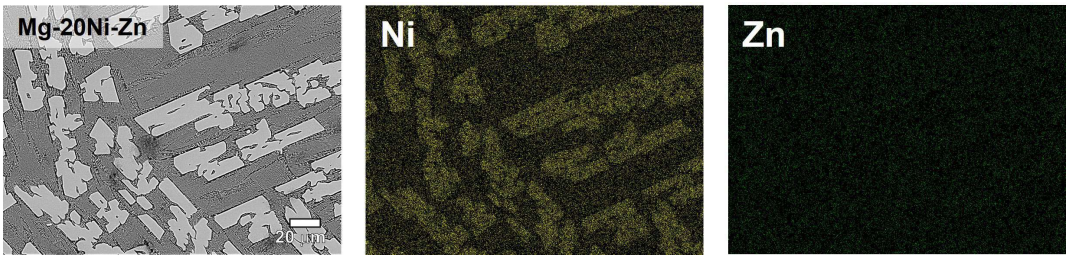
도면11



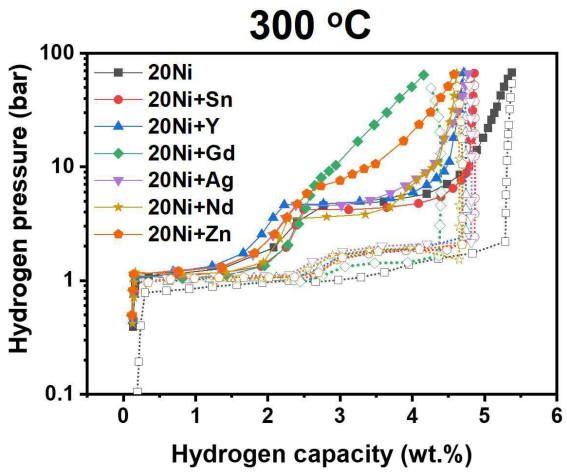

도면12



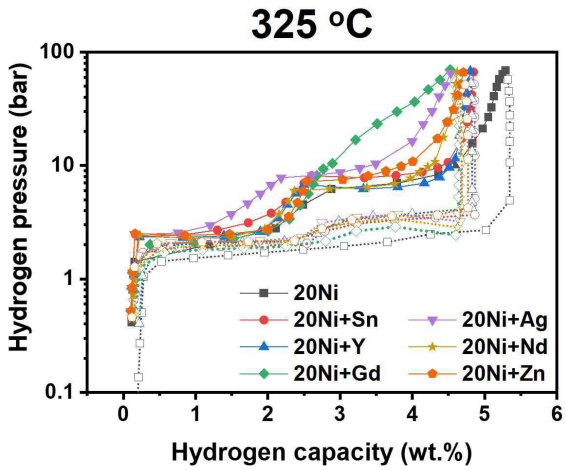

도면13



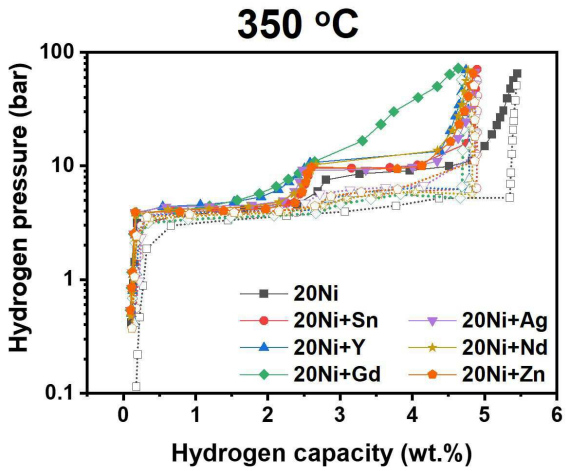

도면14a



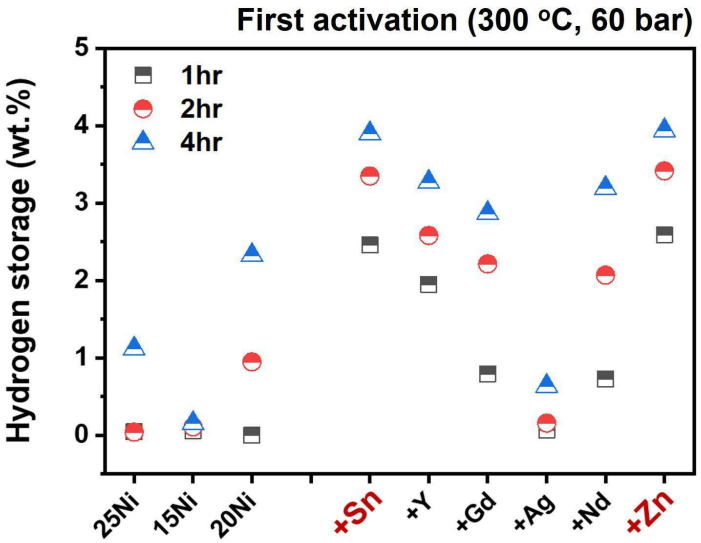
도면14b



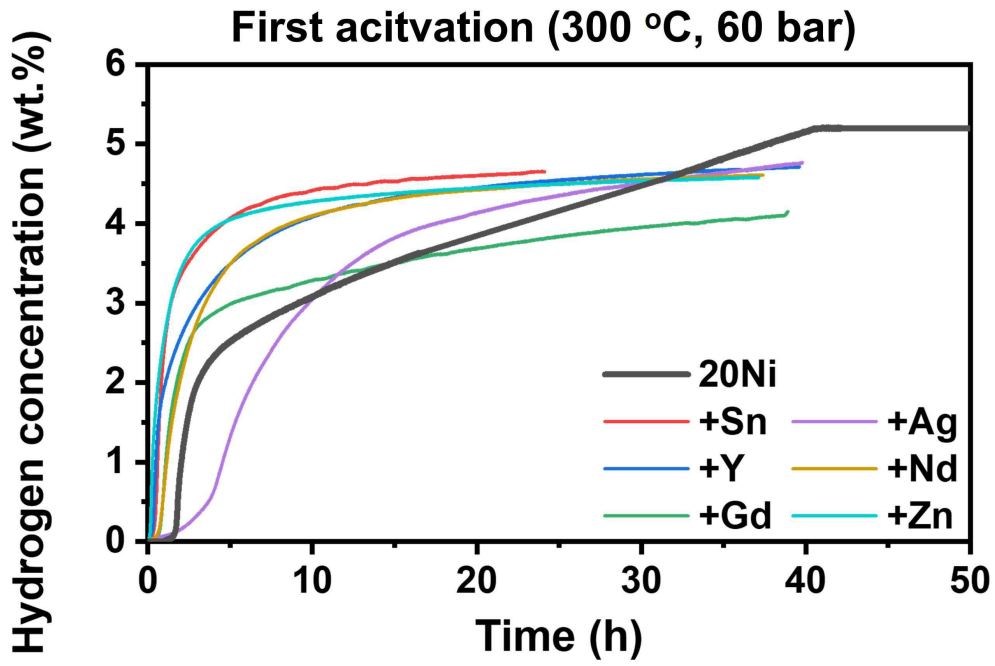

도면14c




도면15



도면16




【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 12

【변경전】

마그네슘(Mg), 니켈(Ni) 및 첨가 원소 구성된 합금으로써,

니켈의 함량이 15 내지 30 at%이며,

상기 첨가 원소는 Nd, Zn, Gd, Sn, Y 중 어느 하나 이상이고,

상기 첨가 원소는 상기 복합상을 포함하는 수소저장합금에서 0 초과 1.1 at% 이하로 포함되는,

복합상을 포함하는 수소저장합금.

【변경후】

마그네슘(Mg), 니켈(Ni) 및 첨가 원소 구성된 합금으로써,

니켈의 함량이 15 내지 30 at%이며,

상기 첨가 원소는 Nd, Zn, Gd, Sn, Y 중 어느 하나 이상이고,

상기 첨가 원소는 복합상을 포함하는 수소저장합금에서 0 초과 1.1 at% 이하로 포함되는,

복합상을 포함하는 수소저장합금.