(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0041203
(43) 공개일자 2022년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 14/00 (2006.01) *C21D 9/00* (2014.01)
C22C 22/00 (2006.01) *C22C 27/06* (2006.01)
C22C 30/00 (2006.01) *C22F 1/18* (2006.01)
H01M 8/04082 (2016.01) *H01M 8/1007* (2016.01)
(52) CPC특허분류
C22C 14/00 (2013.01)
C21D 9/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7007308
(22) 출원일자(국제) 2020년08월05일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년03월03일
(86) 국제출원번호 PCT/AU2020/050804
(87) 국제공개번호 WO 2021/022330
국제공개일자 2021년02월11일
(30) 우선권주장
2019902796 2019년08월05일 오스트레일리아(AU)

(71) 출원인
뉴사우스 이노베이션스 피티와이 리미티드
호주, 뉴 사우스 웨일스, 유니버시티 오브 뉴 사우스 웨일스 2052, 게이트 14 바커 스트리트, 루퍼트 마이어스 빌딩
(72) 발명자
아구이-진소우 콘도-프랑수아
오스트레일리아 뉴 사우스 웨일즈 2017 워털루 당크스 스트리트 17/9-15
류 웨이
오스트레일리아 뉴 사우스 웨일즈 2210 리버우드 워싱턴 애브뉴 7 407
모디 푸잔 지텐드라
오스트레일리아 뉴 사우스 웨일즈 2217 코가라 백스터 애브뉴 유닛 13/7
(74) 대리인
리앤목특허법인

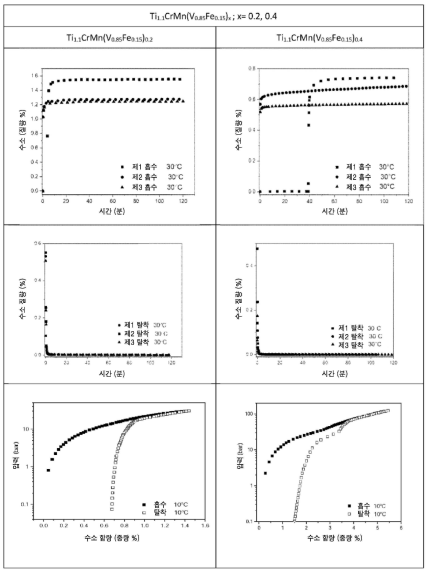
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **수소 저장 합금**

(57) 요 약

본 개시는 수소를 흡수 및 방출할 수 있는 TiMn계 또는 TiCrMn계 수소 저장 합금에 관한 것이다. 바람직한 구현예에서, 본 개시는 페로바나듐 (VFe)을 포함하는 TiMn계 또는 TiCrMn계 수소 저장 합금에 관한 것이다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
C22C 22/00 (2013.01)
C22C 27/06 (2013.01)
C22C 30/00 (2021.01)
C22F 1/183 (2013.01)
H01M 8/04201 (2013.01)
H01M 8/1007 (2016.02)

명 세 서

청구범위

청구항 1

화학식 $Ti_xZr_yMn_zCr_u(VFe)_vM_w$를 갖는 수소 저장 합금으로서, 여기서

M은 V, Fe, Cu, Co, Mo, Al, La, Ni, Ce 및 Ho 중 하나 이상으로부터 선택되고;

*x*는 0.6 내지 1.1이고;

*y*는 0 내지 0.4이고;

*z*는 0.9 내지 1.6이고;

*u*는 0 내지 1이고;

*v*는 0.01 내지 0.6이고;

*w*는 0 내지 0.4인, 수소 저장 합금.

청구항 2

제1항에 있어서, *v*가 0.02 내지 0.6인, 수소 저장 합금.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, *v*가 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.50, 0.55 또는 0.60인, 수소 저장 합금.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, *x*가 0.9 내지 1.1인, 수소 저장 합금.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, *y*가 0.1 내지 0.4인, 수소 저장 합금.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, *z*가 1.0 내지 1.6인, 수소 저장 합금.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, *z*가 1.0, 1.05, 1.1, 1.15, 1.2, 1.25, 1.3, 1.35, 1.4, 1.45, 1.5, 1.55 또는 1.6인, 수소 저장 합금.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, *u*가 0, 0.1, 0.15, 0.18, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.75, 0.8 또는 0.95인, 수소 저장 합금.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, *w*가 0, 0.02, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.1, 0.2 또는 0.4인, 수소 저장 합금.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수소 저장 합금이 900℃ 내지 1200℃의 온도에서 어닐링되는,

수소 저장 합금.

청구항 11

하기로부터 선택된 수소 저장 합금:

$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$, $Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$, $Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}$, $Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.3}$, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}$, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.3}$, $Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$, $Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$, $Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$, $Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$, $Ti_{1.1}Zr_{0.2}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$, $Ti_{1.1}Zr_{0.3}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$, $Ti_{1.1}\ Zr_{0.4}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$, $Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}V_{0.1}$, $Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}V_{0.2}$, $Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}V_{0.4}$, $Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$, $Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$, $Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.2}$, $Ti_{1.1}Zr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$, $Ti_{1.1}Zr_{0.2}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.2}$, $TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$, $TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$, $Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-900, $Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}Fe_{0.2}$-900, $Ti_{1.1}Zr_{0.3}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-900, $TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$, $TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.06}$, $TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.07}$, $TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.09}$, $TiZr_{0.15}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$, $TiZr_{0.2}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$, $TiZr_{0.25}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$, $(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1.05}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$, $(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1.05}MnCr_{0.75}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.05}Fe_{0.2}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.25}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.35}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.1}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.1}Fe_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.1}Mo_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.5}Cr_{0.2}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.4}Cr_{0.3}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.3}Cr_{0.4}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.6}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.18}Mo_{0.02}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.15}Mo_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.1}Mo_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.15}Mo_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.1}Mo_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.15}Cr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.05}Cr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.15}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.5}Co_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}MnCr_{0.5}Co_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{0.9}Cr_{0.5}Co_{0.2}Mo_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$, $Ti_{0.88}Zr_{0.17}Mn_{1.15}Cr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.18}Cr_{0.5}Co_{0.1}V_{0.02}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$, $TiZr_{0.1}Cr_{0.95}Mn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}Al_{0.05}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.15}Cr_{0.5}Co_{0.1}V_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.6}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.35}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.6}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$, $Ti_{0.91}Zr_{0.14}Mn_{1.1}Cr_{0.6}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.05}Cr_{0.6}Co_{0.1}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{0.95}Cr_{0.6}Co_{0.1}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$, $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.05}Cr_{0.6}Co_{0.1}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.35}$, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$, $TiZr_{0.05}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$, $TiZr_{0.1}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$, $TiZr_{0.2}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}V_{0.1}$, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}V_{0.2}$, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}V_{0.4}$, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.2}$, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$, $TiMn_{1.5}$-900, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$-900, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$-900, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-900, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-900, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.05}$-900, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.1}$-900, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}$-900, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.2}$-900, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$-900, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$-900, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.35}$-1100, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-1100, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.55}$-1100, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.6}$-1100, $TiMn_{1.48}V_{0.02}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100, $TiMn_{1.45}V_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100, $TiMn_{1.4}V_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100, $Ti_{0.95}Zr_{0.05}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-1100, $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-1100, $Ti_{0.85}Zr_{0.15}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-1100, $Ti_{0.95}Zr_{0.05}Mn_{1.45}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-1100, $TiMn_{1.45}Co_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100, $TiMn_{1.4}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100, $TiMn_{1.35}Co_{0.15}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100, $Ti_{0.9}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100, $Ti_{1.1}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100,

$Ti_{0.95}Zr_{0.05}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100, $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100, $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.45}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 30 bar에서 1.5 중량% H_2, 또는 적어도 1.6 중량% H_2, 또는 적어도 1.7 중량% H_2, 적어도 1.8 중량% H_2, 또는 적어도 1.9 중량% H_2, 또는 적어도 2.0 중량% H_2, 또는 적어도 2.1 중량% H_2, 또는 적어도 2.2 중량% H_2, 또는 적어도 2.3 중량% H_2, 또는 적어도 2.4 중량% H_2, 또는 적어도 2.5 중량% H_2, 또는 적어도 2.6 중량% H_2, 또는 적어도 2.7 중량% H_2, 또는 적어도 2.8 중량% H_2, 또는 적어도 2.9 중량% H_2, 또는 적어도 3 중량% H_2, 또는 적어도 3.25 중량% H_2, 또는 적어도 3.5 중량% H_2, 또는 적어도 3.75 중량% H_2, 또는 적어도 4 중량% H_2의 수소 저장 용량을 갖는 수소 저장 합금.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 100 bar에서 적어도 4.5 중량% H_2, 또는 적어도 5 중량% H_2, 또는 적어도 6 중량% H_2의 수소 저장 용량을 갖는 수소 저장 합금.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 온도가 50℃ 이하, 40℃ 이하, 30℃ 이하, 20℃ 이하 또는 10℃ 이하인, 수소 저장 합금.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 30 bar에서 저장된 수소의 적어도 65%, 또는 적어도 75%, 또는 적어도 80%, 또는 적어도 85%, 또는 적어도 90%, 또는 적어도 95%를 탈착하도록 적합화된 수소 저장 합금.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 약 0.5 g H_2/min, 또는 적어도 약 0.75 g H_2/min, 또는 적어도 약 1.0 g H_2/min, 또는 적어도 약 1.25 g H_2/min, 또는 적어도 약 1.4 g H_2/min의 수소 흡수 및 방출 속도가 가능한 수소 저장 합금.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, C14 라베스상(Laves phase) 구조를 갖는 수소 저장 합금.

청구항 18

수소의 저장 및 방출을 위한, 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 수소 저장 합금의 용도.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 2019년 8월 5일에 제출된 'Hydrogen Storage Alloys'라는 명칭의 호주 가특허 출원 번호 2019902796으로부터의 우선권을 주장하며, 이의 전체 내용은 상호 참조에 의해 본원에 통합된다.

[0002] **기술분야**

[0003] 본 발명은 수소를 흡수 및 방출할 수 있는 수소 저장 합금에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은 적당한 온도 및 압력에서 수소를 흡수 및 방출할 수 있는 수소 저장 합금에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 수소는 재생가능한 에너지원으로서 매력적인 제안이며, 화학 배터리, 원격 발전(remote electricity generation), 가정용 난방 및 휴대용 전력 발생에 대한 비용 효과적인 대안으로서 잠재력을 갖는다. 수소는 매우 반응성인 기체이며, 임의의 화학 연료의 단위 중량당 가장 높은 에너지 밀도를 갖지만, 이는 매우 낮은 부피

에너지 밀도를 갖는다.

[0005] 상업적으로 실행가능한 수소 저장 시스템은 이상적으로, 높은 수소 저장 용량, 적합한 탈착 온도/압력 프로파일, 우수한 동역학, 우수한 가역성, 오염물질에 의한 중독(poisoning) 또는 산화에 대한 저항성, 비교적 낮은 비용 또는 이들 성질 중 임의의 둘 이상의 조합을 갖는 수소 저장 재료를 요구한다. 특히, 낮은 탈착 온도는 수소를 방출하기 위해 요구되는 에너지의 양을 감소시키기 위해 바람직하고, 우수한 가역성은 수소 저장 재료가 수소 저장 능력의 현저한 손실 없이 반복되는 흡수-탈착 사이클이 가능하도록 하며, 우수한 동역학은 수소가 적합한 기간에 흡수 또는 탈착되는 것을 가능하게 한다.

[0006] 수소의 가역적 저장에 대해 특정 금속 및 합금이 알려져 있다. 금속 또는 합금 시스템에서 수소의 고체상 저장은, 특정 온도/압력 또는 전기화학적 조건 하에 금속 수소화물의 형성을 통해 수소를 흡수하고, 이들 조건을 변화시켜 수소를 방출함으로써 작용한다. 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속 및 희토류 금속 형태의 금속 수소화물에 결합되는 경우, 수소는 안전하게 저장될 수 있다. 금속 수소화물 시스템은 금속 결정 격자 내로의 수소 원자의 삽입을 통해 고밀도 수소 저장의 이점을 제공한다.

[0007] AxBy (여기서, A 및 B는 전형적으로 각각 수소화물을 형성하는 원소 및 비(non)수소화 원소를 나타냄)로서 표시되는 다양한 금속간 화합물이 알려져 있다. 그러나, 이러한 합금은, 저장된 수소의 완전한 방출을 방해하는 높은 히스테리시스(hysteresis) (Peq_abs >> Peq_des), 산화에 대한 높은 민감도, 불순물에 대한 민감도, 자연발화성(pyrophoricity), 낮은 수소 저장 용량, 높은 수소 탈착 플래토 압력(plateau pressure), 전해조, 증기 개질기 등을 포함하는 수소를 생성하는 수소 유닛 및 연료 전지를 포함하는 수소 소모 유닛 내로 플러그되는(plug) 능력을 포함하는 특정 적용 요구사항을 충족하도록 수소를 흡수 및 방출할 수 없는 불능 및 특히 높은 비용을 비롯한 다양한 문제점 또는 결점을 겪는다.

[0008] 금속 수소화물 합금의 조성은 상기 합금이 수소를 얼마나 잘 결합하고, 저장하고, 방출할 수 있는지에 영향을 미친다. 현재까지, 상업적 규모를 포함하여 전해조 및 연료 전지에 사용하기에 적합한 수소 흡수/탈착 프로파일 및 다른 성질을 갖는 금속 수소화물 합금이 개발되지 않았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 대안적인 수소 저장 합금에 대한 필요성이 있다. 또한, 당업계에 알려져 있는 합금의 하나 이상의 단점 또는 결점을 개선하거나 또는 실질적으로 극복할 수 있는 수소 저장 합금에 대한 필요성이 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 광범위하게 TiMn계 및 TiCrMn계 수소 저장 합금에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은, 페로바나듐(VFe) 및 선택적으로(optionally) 하나 이상의 추가적인 수정자 원소(modifier element)를 포함하는 TiMn계 및 TiCrMn계 수소 저장 합금에 관한 것이다.

[0011] 제1 측면에서, 본 발명은 화학식 $Ti_xZr_yMn_zCr_u(VFe)_vM_w$를 갖는 수소 저장 합금에 관한 것이며, 여기서

[0012] M은 V, Fe, Cu, Co, Mo, Al, La, Ni, Ce 및 Ho 중 하나 이상으로부터 선택되고;

[0013] x는 0.6 내지 1.1이고;

[0014] y는 0 내지 0.4이고;

[0015] z는 0.9 내지 1.6이고;

[0016] u는 0 내지 1이고;

[0017] v는 0.01 내지 0.6이고;

[0018] w는 0 내지 0.4이다.

[0019] 바람직한 구현예에서, v는 0.02 내지 0.6이다. 예를 들어, 하나 이상의 구현예에서, v는 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.50, 0.55 또는 0.60이다.

[0020] 바람직한 구현예에서, x는 0.9 내지 1.1이다.

[0021] 바람직한 구현예에서, y는 0.1 내지 0.4이다.

[0022] 바람직한 구현예에서, z는 1.0 내지 1.6이다. 예를 들어, 하나 이상의 구현예에서, z는 1.0, 1.05, 1.1, 1.15, 1.2, 1.25, 1.3, 1.35, 1.4, 1.45, 1.5, 1.55 또는 1.6이다.

[0023] 하나 이상의 구현예에서, u는 0, 0.1, 0.15, 0.18, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.75, 0.8 또는 0.95이다.

[0024] 하나 이상의 구현예에서, w는 0, 0.02, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.1, 0.2 또는 0.4이다.

[0025] 하나 이상의 구현예에서, 합금은 30 bar에서 적어도 1.5 중량% H_2, 또는 적어도 1.6 중량% H_2, 또는 적어도 1.7 중량% H_2, 또는 적어도 1.8 중량% H_2, 또는 적어도 1.9 중량% H_2, 또는 적어도 2 중량% H_2, 또는 적어도 2.1 중량% H_2, 또는 적어도 2.2 중량% H_2, 또는 적어도 2.3 중량% H_2, 또는 적어도 2.4 중량% H_2, 또는 적어도 2.5 중량% H_2, 또는 적어도 2.6 중량% H_2, 또는 적어도 2.7 중량% H_2, 또는 적어도 2.8 중량% H_2, 또는 적어도 2.9 중량% H_2, 또는 적어도 3 중량% H_2, 또는 적어도 3.25 중량% H_2, 또는 적어도 3.5 중량% H_2, 또는 적어도 3.75 중량% H_2, 또는 적어도 4 중량% H_2의 수소 저장 용량을 갖는다.

[0026] 하나 이상의 구현예에서, 합금은 100 bar에서 적어도 4.5 중량% H_2, 또는 적어도 5 중량% H_2, 또는 적어도 6 중량% H_2의 수소 저장 용량을 갖는다.

[0027] 하나 이상의 구현예에서, 합금은 30 bar에서 저장된 수소의 적어도 65%, 또는 적어도 75%, 적어도 80%, 또는 적어도 85%, 또는 적어도 90%, 또는 적어도 95%를 탈착하도록 적합화된다.

[0028] 하나 이상의 구현예에서, 합금은 적어도 약 0.5 g H_2/min, 또는 적어도 약 0.75 g H_2/min, 또는 적어도 약 1.0 g H_2/min, 또는 적어도 약 1.25 g H_2/min, 또는 적어도 약 1.4 g H_2/min의 수소 흡수 및 방출 속도가 가능하다.

[0029] 바람직한 구현예에서, 수소 저장 합금은 C14 라베스상(Laves phase)을 갖는다.

[0030] 또 다른 측면에서, 본 발명은 수소의 저장 및 방출을 위한, 본 발명의 제1 측면에 따른 합금의 용도에 관한 것이다.

[0031] **정의**

[0032] 본 명세서 전체에 걸쳐, 문맥이 명확히 달리 요구하지 않는 한, 단어 "포함하다(comprise)" 또는 변형어, 예컨대 "포함하다(comprises)" 또는 "포함하는"은 언급된 요소, 정수 또는 단계, 또는 요소들, 정수들 또는 단계들의 그룹의 포함을 의미하지만, 임의의 다른 요소, 정수 또는 단계, 또는 요소들, 정수들 또는 단계들의 그룹의 배제를 의미하는 것은 아닌 것으로 이해될 것이다.

[0033] 본 명세서 전체에 걸쳐, 용어 '~로 본질적으로 이루어지는'은, 열거된 특징이 필수적인 특징이지만, 본 발명이 작용하는 방식을 실질적으로 변경하지 않는 다른 비필수적 또는 비기능적 특징이 존재할 수 있음을 의미한다.

[0034] 본 명세서 전체에 걸쳐, 용어 '~로 이루어지는'은 "~로만 이루어지는" 것을 의미한다.

[0035] 본 명세서에 포함된 문헌, 행위, 재료, 장치, 물품 등에 대한 임의의 논의는 오직 본 기술에 대한 문맥을 제공하는 목적을 위한 것이다. 이러한 사항 중 임의의 것 또는 모두가 본 명세서의 각각의 청구항의 우선일 이전에 존재했기 때문에 선행기술 기초의 일부를 형성하거나 또는 본 기술과 관련된 분야에서 통상적인 일반 지식이었다는 것을 인정하는 것으로서 간주되어서는 안 된다.

[0036] 문맥이 달리 요구하거나 또는 반대로 구체적으로 언급되지 않는 한, 단수 정수, 단계 또는 요소로서 본원에 인용된 기술의 정수, 단계 또는 요소는 인용된 정수, 단계 또는 요소의 단수 및 복수 형태 둘 모두를 명확히 포함한다.

[0037] 본 명세서의 문맥에서, 용어 'a' 및 'an'은 상기 관사의 문법적 목적어 중 하나 또는 하나 초과 (즉, 적어도 하나)를 지칭하기 위해 사용된다. 예로서, '요소' 또는 '정수'에 대한 지칭은 하나의 요소 또는 정수, 또는 하나 초과의 요소 또는 정수를 의미한다.

[0038] 본 명세서에서 값 또는 정수의 범위가 제공되는 경우, 인용된 범위는 범위 종점을 구분하는 값 또는 정수를 포함하여 해당 범위 내의 임의의 단일 값 또는 정수를 포함하도록 의도된다. 따라서 그리고 예시로서, 본 명세서에서 '1 내지 6' 범위에 대한 지칭은 1, 2, 3, 4, 5 및 6, 및 이들 사이의 임의의 값, 예를 들어 2.1, 3.4,

4.6, 5.3 등을 포함한다. 유사하게, '0.1 내지 0.6' 범위에 대한 지칭은 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 및 0.6, 및 이들 사이의 임의의 값, 예를 들어 0.15, 0.22, 0.38, 0.47, 0.59 등을 포함한다.

[0039] 본 명세서의 문맥에서, 용어 '약'은 숫자 또는 값에 대한 지칭이 절대적인 숫자 또는 값으로서 간주되어서는 안 되지만, 숙련된 기술자가 전형적인 오차 범위 또는 기기 제한 내를 포함하여 해당 기술에 따라 이해할 것에 의거하여 숫자 또는 값 위 또는 아래의 변동 차이를 포함하는 것을 의미한다. 즉, 용어 '약'의 사용은 동일한 기능 또는 결과를 달성하는 문맥에서 당업계의 통상의 기술자 또는 숙련자가 인용된 숫자 또는 값과 동등하다고 간주할 근사치를 지칭하는 것으로 이해되어야 한다.

[0040] 본 명세서의 문맥에서, 수소 저장 합금을 '조정하는 것'에 대한 지칭은, 목적하는 성질 프로파일을 달성하기 위해 수소 합금의 특성 또는 특징, 예컨대 수소 합금의 조성 또는 구조, 및/또는 수소 합금이 어닐링되는 온도를 조절하거나, 수정하거나(modifying) 또는 개선하는 것을 지칭한다. 이러한 문맥에서, '성질 프로파일'은 수소 저장 성질 프로파일을 지칭하며, 수소 저장 용량, 수소 흡수/방출 압력, 수소 흡수 또는 방출의 속도, 플래토 압력, 플래토 기울기 및 히스테리시스를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

[0041] 당업계의 통상의 기술자는 본원에 기재된 기술이 구체적으로 기재된 것 이외의 변형 및 수정을 허용한다는 것을 이해할 것이다. 상기 기술은 모든 이러한 변형 및 수정을 포함한다는 것이 이해되어야 한다. 의심의 여지를 피하기 위해, 상기 기술은 또한 개별적으로 또는 집합적으로 본 명세서에서 언급되거나 또는 명시된 단계, 특징 및 화합물 모두, 및 상기 단계, 특징 및 화합물 중 임의의 둘 이상의 임의의 및 모든 조합을 포함한다. 즉, 본 발명의 다양한 개별적 또는 바람직한 구현예가 개시되었지만, 본 개시는 본원에 개시된 구현예의 모든 과학적으로 실현가능한 조합 (이러한 조합이 명시적으로 개시되지 않은 경우라 할지라도)을 암시적으로 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0042] 본 기술이 보다 명확히 이해될 수 있도록, 하기 도면 및 실시예를 참조하여 바람직한 구현예가 기술될 것이다.

[0043] **약어**

[0044] Peq 평형 플래토 압력

[0045] Peq_abs 흡수 플래토 압력

[0046] Peq_des 탈착 플래토 압력

[0047] PCT 압력-조성-온도

도면의 간단한 설명

[0048] 도 1은, 수소 저장 성질을 특정한 최종 용도, 예컨대 예를 들어 전해조/연료 전지 적용에 적합하도록 조정하기 위한 본 발명에 따른 합금 조성의 수정 및 다용도 공정을 예시한다.

도 2는 베이스 합금 $Ti_{1.1}CrMn$에 대한 (A) 수소 흡수 속도, (B) 수소 탈착 속도 및 (C) H_2 방출/흡수 플래토 압력을 나타낸다.

도 3은 합금 조성 $Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$ (LHS) 및 $Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$ (RHS)에 대한 수소 흡수 속도, 수소 탈착 속도 및 H_2 방출/흡수 압력을 나타낸다.

도 4는 합금 조성 $Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$에 대한 (A) 수소 흡수 속도, (B) 수소 탈착 속도 및 (C) H_2 방출/흡수 압력을 나타낸다.

도 5는 합금 조성 $Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}$ (LHS) 및 $Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.4}$ (RHS)에 대한 수소 흡수 속도, 수소 탈착 속도 및 H_2 방출/흡수 압력을 나타낸다. 지르코늄의 첨가는 플래토 압력 성질을 조정하며, 예를 들어 수소 방출/흡수 압력을 감소시킨다.

도 6은 $TiMn_{1.5}$ 합금 (비(non)어닐링됨)에 대한 (A) 수소 흡수 속도, (B) 수소 탈착 속도 및 (C) H_2 방출/흡수 압력을 나타낸다.

도 7은 $TiMn_{1.5}$ 합금 (어닐링됨)에 대한 (A) 수소 흡수 속도, (B) 수소 탈착 속도 및 (C) H_2 방출/흡수 압력을 나타낸다. 어닐링은 플래토 기울기를 감소시킨다.

도 8은 $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$ 합금 (비어닐링됨)에 대한 H_2 방출/흡수 압력을 나타낸다. 페로바나듐의 첨가는 수소 저장 용량을 증가시킨다.

도 9는, > 95% 효율의 완전 흡수 및 완전 수소 방출 및 수소 수착(sorption)의 매우 빠른 속도 (완전 용량에 도달하는 데 <2분)를 나타내는, 합금 $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.6}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$의 실온에서의 수소 흡수 (30 bar) 및 방출 (0.5 bar)의 예를 나타낸다.

도 10은 합금 제제가 달라지는 온도-압력 작용 범위를 충족하기 위해 본 발명에 따라 어떻게 조정될 수 있는지를 예시한다.

도 11은 자연발화성 없이 공기 중에서 처리되는 본 발명에 따른 합금의 대표적인 샘플을 나타낸다.

도 12는 대략 2분 인큐베이션 시간을 가지면서 30 bar 수소 압력 하에 실온에서의 본 발명에 따른 대표적인 합금 $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.05}Cr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.15}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$의 활성화를 나타낸다.

도 13은 대표적인 TiCrMn계 합금의 수소 저장 용량을 수정하는 것에서 페로바나듐 ($V_{0.85}Fe_{0.15}$)의 효과를 입증한다. 페로바나듐의 첨가는 수소 저장 용량을 증가시킨다.

도 14는 TiCrMn계 합금의 평형 플래토 압력에 대한 Fe의 효과를 입증한다.

도 15는 TiCrMn계 합금의 플래토 기울기를 제어하는 것에서 Zr로의 Ti의 부분 치환의 효과를 나타낸다: (a) $Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$; (b) $TiZr_{0.1}$ $CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$. 이는 플래토 압력의 기울기를 제어하기 위한 첨가 및 미세 조정의 예시이다.

도 16은 TiCrMn계 합금의 히스테리시스를 제어하는 것에서 Mn/Cr 비의 효과를 나타낸다.

도 17은 $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$이 전해조 및 연료 전지와 결합된 수소 저장에 적합한 높은 저장 용량 및 플래토 압력을 가짐을 나타낸다.

도 18은 합금의 C14 라베스상을 나타내는 $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 19는 TiMn계 합금의 수소 저장 용량을 증가시키는 것에서 페로바나듐 ($V_{0.85}Fe_{0.15}$)의 효과를 나타낸다.

도 20은 TiMn계 합금의 플래토 기울기를 제어하는 것에서 어닐링 공정의 효과를 나타낸다. 900℃보다 더 높은, 특히 1000℃ 초과의 온도에서의 어닐링 처리는 TiMn계 합금의 플래토 기울기를 감소시키는 것에 특히 효과적인 것으로 확인되었다.

도 21은 TiMn계 합금의 히스테리시스를 제어하는 것에서 어닐링 공정의 효과를 나타낸다. 어닐링 공정은 탈착 플래토 압력을 증가시키면서 흡수 플래토를 감소시켜, 감소된 히스테리시스를 낳았다.

도 22는 $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$가 전해조 및 연료 전지와 결합된 수소 저장에 사용하기에 적합한 높은 저장 용량 및 플래토 압력을 가짐을 나타낸다.

도 23은, 합금의 C14 라베스상을 나타내는, 1100℃에서 어닐링된 $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 24는 150 사이클 후 열화가 없음을 나타내는 합금 $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$의 사이클링을 나타낸다. 이는, 합금이 > 90% 효율적이고, 이의 저장 용량을 잃지 않으며, 수소를 완전히 방출/흡수함을 나타내는 긴 수명 주기의 입증이다.

도 25는 압력-조성-온도에 대한 수소 저장의 이상적인 경우를 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] **구현예의 상세한 설명**

[0050] 본 발명은 광범위하게, 바람직하게는 주위 온도 및 적당한 압력에서 수소의 가역적 저장을 위한 수소 저장 합금에 관한 것이다. 이에 따라, 본 발명의 수소 저장 합금은 전해조 및/또는 연료 전지와 함께 실제적인 적용을 가질 수 있다. 본원에 개시된 본 발명의 다른 측면은, 공기 중에서의 안정성을 개선하는 것을 포함하여, 수소 저장 금속 합금을 제조 및 취급하기 위한 접근법에 관한 것이다. 본원에 개시된 본 발명의 추가 측면은 수소

저장 합금의 성질을 수정하거나 또는 조정하기 위한 방법에 관한 것이다.

[0051] 본원에 개시된 본 발명의 구현예는, 합금 재료의 하나 이상의 성질을 조절하기 위해 VFe 및 선택적으로 하나 이상의 추가적인 수정자 원소 (M)의 첨가에 의해 본 발명에 따라 수정될 수 있는 TiMn계 합금 또는 TiCrMn계 합금에 관한 것이다.

[0052] 일 측면에서, 본 발명은 화학식 $Ti_xZr_yMn_zCr_u(VFe)_vM_w$를 갖는 수소 저장 합금에 관한 것이며, 여기서

[0053] M은 V, Fe, Cu, Co, Mo, Al, La, Ni, Ce 및 Ho 중 하나 이상으로부터 선택된 수정자 원소이고;

[0054] x는 0.6 내지 1.1이고;

[0055] y는 0 내지 0.4이고;

[0056] z는 0.9 내지 1.6이고;

[0057] u는 0 내지 1이고;

[0058] v는 0.01 내지 0.6이고;

[0059] w는 0 내지 0.4이다.

[0060] 정수 x, y, z, u, v 및 w는 합금 화학식에서의 몰수를 지칭한다. 정수 w는 단일 원소 또는 2종 이상의 원소의 조합으로 구성될 수 있는 수정자 원소 M의 총 비율 (몰수)을 나타낸다. M이 2종 이상의 원소의 조합을 포함하는 경우, 각각의 원소는 총합이 값 w를 초과하지 않도록 임의의 양 또는 비로 존재할 수 있다. 바람직한 구현예에서, w는 0.01 내지 0.4이다.

[0061] 본원에 개시된 또 다른 측면은 성질 프로파일을 갖는 TiMn계 또는 TiCrMn계 수소 저장 합금의 제조 방법에 관한 것이며, 상기 방법은 성질 프로파일을 달성하기 위해 합금의 조성을 수정하는 단계를 포함하고,

[0062] 상기 합금의 조성을 수정하는 단계는 하기 단계 중 적어도 하나를 포함한다:

[0063] (a) 상기 합금에 VFe 및 선택적으로 하나 이상의 추가적인 수정자 원소 (M)를 포함하는 단계;

[0064] (b) 상기 합금 내의 2종 이상의 원소의 비를 수정하는 단계; 및

[0065] (c) 900℃ 내지 1200℃의 어닐링 온도에서 상기 합금을 어닐링하는 단계.

[0066] 본 명세서에서, 합금 조성은 성분 원소의 몰수뿐만 아니라 특정한 어닐링 온도를 나타내도록 표기될 수 있다. 예를 들어, 화학식 $TiMn_{1.4}V_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100에서, 접미사 '-1100'은 합금이 1100℃의 온도에서 어닐링되었음을 나타낸다.

[0067] 하나 이상의 구현예에서, 성질 프로파일은 증가된 H_2 저장 용량, 증가된 H_2 흡수/방출 압력, 감소된 H_2 흡수/방출 압력, 감소된 플래토 기울기, 감소된 히스테리시스 및 실질적으로 평탄한 평형 플래토 압력으로부터 선택된 적어도 하나의 성질을 포함한다.

[0068] 본원에 개시된 또 다른 측면은 수소 저장 합금의 성질을 조정하기 위한 방법에 관한 것이며, 상기 수소 저장 합금은 TiMn계 합금 또는 TiCrMn계 합금이고, 상기 방법은 하기 단계 중 하나 이상을 포함한다:

[0069] (a) 상기 수소 저장 합금에 VFe 및 선택적으로 하나 이상의 추가적인 수정자 원소 (M)를 포함하는 단계로서, 여기서 M은 Fe, Cu, Co, Ti, Zr, Al, Cr, La, Ni, Ce, Ho, V, Mo 중 임의의 하나 이상으로부터 선택되고;

[0070] (b) 상기 합금 내의 2종 이상의 성분 원소의 비를 수정하는 단계;

[0071] (c) 적절한 어닐링 처리를 사용하여 상기 합금을 어닐링하는 단계.

[0072] 바람직한 구현예에서, 어닐링 처리는 약 800℃ 내지 약 1200℃, 바람직하게는 약 850℃ 내지 약 1150℃, 보다 바람직하게는 약 900℃ 내지 약 1100℃의 온도에서의 어닐링을 포함한다.

[0073] 본원에 개시된 구현예는 Ti (18-40%), Mn (25-60%), Cr (0-25%), M (0.1-35%)의 원소 조성 범위를 포함하는 수소 저장 합금에 관한 것이며, 여기서 M은 VFe, Fe, Cu, Co, Ti, Zr, Al, Cr, La, Ni, Ce, Ho, Mo 및 V 중 하나 이상으로부터 선택된 수정자 원소이다. 바람직한 구현예에서, 합금은 Ti (18-40 중량%), Mn (25-60 중량%), Cr (0-25 중량%), M (0.5-35 중량%)의 원소 조성 범위를 포함한다.

[0074] 바람직한 구현예에서, 수정자 원소 M은 페로바나듐 (VFe), Fe, Cu, Co, Ti, Zr, Al, Cr, La, Ce, Mo, Ho 중 임의의 하나 이상으로부터 선택된다. 특히 바람직한 구현예에서, 수정자 원소 M은 VFe, Fe 및 Zr, 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다. 바람직한 구현예에서, 합금은 VFe를 포함한다. 바람직한 구현예에서, 합금은 VFe 및 선택적으로 하나 이상의 추가적인 수정자 원소를 포함한다. 바람직한 구현예에서, 합금은 VFe, 및 Zr, V, Fe, Co, Mo로부터 선택된 하나 이상의 추가적인 수정자 원소를 포함한다.

[0075] 바람직한 구현예에서, 페로바나듐은 $Fe_{(15-65)}V_{(35-85)}$, 예를 들어 $Fe_{(15-50)}V_{(50-85)}$의 원소 조성 범위를 갖는다. 바람직한 구현예에서, 페로바나듐은 ($V_{0.85}Fe_{0.15}$) 또는 ($V_{0.5}Fe_{0.5}$)이다. 특히 바람직한 구현예에서, 페로바나듐은 ($V_{0.85}Fe_{0.15}$)이다.

[0076] 바람직한 구현예에서, 수정자 원소 M은 VFe (0-10 중량%), Fe (0-10 중량%) 및 Zr (10-15 중량%), 바람직하게는 VFe (1-10 중량%), Fe (0-10 중량%) 및 Zr (10-15 중량%)을 포함하거나 또는 이로 본질적으로 이루어진다.

[0077] 다른 바람직한 구현예에서, 수정자 원소 M은 VFe (0-50 중량%), Fe (0-10 중량%) 및 Zr (10-15 중량%), 바람직하게는 VFe (1-50 중량%), Fe (0-10 중량%) 및 Zr (10-15 중량%)를 포함하거나 또는 이로 본질적으로 이루어진다.

[0078] 합금에서의 하나 이상의 수정자 원소의 포함은 수소 저장 합금의 성질이 수정되거나 또는 조정되는 것을 가능하게 한다. 예를 들어, 하나 이상의 구현예에서, 페로바나듐 (VFe)의 포함은 수소 저장 용량을 증가시킨다. 하나 이상의 구현예에서, Fe, Cu, Co 및 Ti 중 임의의 하나 이상의 포함은 수소 흡수/방출 압력을 증가시킨다. 하나 이상의 구현예에서, Zr, Al, Cr, La, Ni, Ce, Ho, Mo 및 V 중 임의의 하나 이상의 포함은 수소 흡수/방출 압력을 감소시킨다. 하나 이상의 구현예에서, 플래토 기울기의 감소는, Zr로의 Ti의 부분 치환 또는 Co로의 Mn의 부분 치환에 의해 달성될 수 있다. 대안적인 구현예에서, 플래토 기울기의 감소는 합금의 적절한 어닐링 처리를 선택함으로써 달성될 수 있다. 다른 구현예에서, 히스테리시스는, 합금에의 하나 이상의 수정자 원소 (M)의 첨가, 예를 들어 V의 첨가 또는 Zr로의 Ti의 부분 치환에 의해, 또는 합금 내의 원소의 비를 수정함으로써, 예를 들어 Mn/Cr 비를 수정함으로써 감소될 수 있다.

[0079] 바람직한 구현예에서, 금속 합금은 적어도 2 중량% H_2, 또는 적어도 2.5 중량% H_2, 또는 적어도 3 중량%, 또는 적어도 3.5 중량%, 또는 적어도 4 중량%, 또는 적어도 4.5 중량%, 또는 적어도 5 중량%, 또는 적어도 5.5 중량%, 또는 적어도 6 중량%의 수소 저장 용량을 갖는다. 대안적인 구현예에서, 금속 합금은 30 bar에서 적어도 2 중량% H_2, 또는 적어도 2.5 중량% H_2, 또는 적어도 3 중량%, 또는 적어도 3.5 중량%, 또는 적어도 4 중량%의 수소 저장 용량을 갖는다. 다른 구현예에서, 금속 합금은 100 bar에서 적어도 5 중량%, 또는 적어도 5.5 중량%, 또는 적어도 6 중량%의 수소 저장 용량을 갖는다.

[0080] 하나 이상의 바람직한 구현예에서, 본 발명의 금속 합금은 연료 전지에 적합한 30 bar의 수소 입력 압력 및 적어도 3 bar의 수소 출력 압력의 요구사항을 충족한다.

[0081] 하나 이상의 바람직한 구현예에서, 본 발명은 적당한 온도 및 압력에서 수소를 흡수 및 방출할 수 있는 수소 저장 합금에 관한 것이다. 유리하게는, 하나 이상의 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 금속 합금은 수소의 신속한 흡수 (예를 들어, 30 bar) 및 방출 (예를 들어, 0.5 bar)이 가능할 수 있고, 바람직한 구현예에서 이는 적당한 온도 (예를 들어, 실온)에서 달성될 수 있다. 하나 이상의 바람직한 구현예에서, 본 발명의 합금은 적어도 약 0.5 g H_2/min, 또는 적어도 약 0.75 g H_2/min, 또는 적어도 약 1.0 g H_2/min, 또는 적어도 약 1.25 g H_2/min, 또는 적어도 약 1.4 g H_2/min의 충전/방전 속도를 달성할 수 있으며, 이는 알려져 있는 합금에 비해 상당한 이점을 제공한다.

[0082] 본 발명의 하나 이상의 바람직한 구현예의 추가 이점은, 원료 출발 재료/원소가 풍부한 수소의 벌크 저장을 위한 비용 효과적인 합금의 제공이다. 추가적인 이점으로서, 본 발명의 하나 이상의 바람직한 구현예에 따른 합금은 적당한 조건 하에 많은 양의 수소를 흡수 및 방출할 수 있다.

[0083] 본 발명에 따른 금속 합금은 $TiMn_2$ 또는 $TiCr_2$ 합금을 기반으로 하며, 이는 합금 재료의 성질을 조절하거나 또는 조정하기 위해 하나 이상의 수정자 원소 (M)를 첨가함으로써 본 발명에 따라 수정될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 본 발명은 TiMn계 합금 (예를 들어, $TiMn_{1.5}$계 합금) 또는 TiCrMn계 합금 (예를 들어, $Ti_{1.1}CrMn$계 합금)에 관한 것이며, 이는 합금 재료의 성질을 조절하거나 또는 조정하기 위해 하나 이상의 수정자 원소 (M)를 첨가함

으로써 본 발명에 따라 수정될 수 있다.

[0084] 일 측면에서, 본 발명은 Ti (18-40%), Mn (25-60%), Cr (0-25%), M (0.5-35%)의 원소 조성 범위를 포함하는 수소 저장 합금에 관한 것이며, 여기서 M은 VFe, Fe, Cu, Co, Ti, Zr, Al, Cr, La, Ni, Ce, Ho 및 V 중 하나 이상으로부터 선택된 수정자 원소이다. 따라서, 다양한 구현예에서, 금속 수소화물 수소 저장 합금은 원소 조성 TiMn-M 또는 TiMnCr-M을 가질 수 있다.

[0085] 바람직한 구현예에서, 수정자 원소 M은 페로바나듐 (VFe), Fe, Cu, Co, Ti, Zr, Al, Cr, La, Ce, Ho 중 임의의 하나 이상으로부터 선택된다. 특히 바람직한 구현예에서, 수정자 원소 M은 VFe, Fe 및 Zr, 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다. 특히 바람직한 구현예에서, 수정자 원소 M은 VFe이다. 다른 바람직한 구현예에서, 합금은 VFe 및 선택적으로 하나 이상의 추가적인 수정자 원소를 포함한다.

[0086] 바람직한 구현예에서, 수정자 원소 M은 VFe (0-10 중량%), Fe (0-10 중량%) 및 Zr (10-15 중량%), 보다 바람직하게는 VFe (0.5-10 중량%), Fe (0-10 중량%) 및 Zr (10-15 중량%)를 포함한다.

[0087] 수정자 원소의 포함은 수소 저장 합금의 성질이 수정되거나 또는 조정되는 것을 가능하게 한다. 예를 들어, 하나 이상의 구현예에서, 페로바나듐 (VFe)의 포함은 수소 저장 용량을 증가시킨다. 하나 이상의 구현예에서, Fe, Cu, Co 및 Ti 중 임의의 하나 이상의 포함은 수소 흡수/방출 압력을 증가시킨다. 하나 이상의 구현예에서, Zr, Al, Cr, La, Ni, Ce, Ho, Mo 및 V 중 임의의 하나 이상의 포함은 수소 흡수/방출 압력을 감소시킨다.

[0088] VFe로 약칭되는 페로바나듐의 조성은 각각의 성분 원소의 양에 따라 달라질 수 있다. 본 명세서 전체에 걸쳐, 용어 "페로바나듐" 및 "VFe"는 모든 이러한 변형을 포함한다. 예시적인 구현예에서, 페로바나듐은, 페로바나듐 내의 바나듐 함량이 35% 내지 85% 범위이고, 페로바나듐 내의 철이 15% 내지 65% 범위인 ($Fe_{15-65}V_{35-85}$)에 상응한다. 바람직한 구현예에서, 페로바나듐은 ($V_{0.85}Fe_{0.15}$) 또는 ($V_{0.5}Fe_{0.5}$)에 상응한다. 페로바나듐은, 더 접근가능하며 덜 고가인 점을 포함하여, 순수한 바나듐에 비해 이점을 갖는다. 또한, 많은 양의 바나듐은 상당한 히스테리시스를 낳으며, 이는 수소 저장 적용에서 단점이다.

[0089] 바람직한 구현예에서, 본 발명의 TiMn계 합금은 약 30 bar의 수소 입력 압력 및 적어도 3 bar의 수소 출력 압력을 갖는다. 이러한 합금은 연료 전지에 사용하기에 특히 적합할 수 있다.

[0090] 본 발명은, 합금의 다양한 성질의 균형을 맞추기 위해 합금의 조성을 조정함으로써, 숙련가가 요구되는 수소 저장 성질 프로파일을 갖는 수소 저장 합금을 제조하는 것을 가능하게 하는 일반적인 적용의 원리를 제공한다. 유리하게는, 본 발명은 광범위하게 적용될 수 있으며, 특정 합금 조성, 선택되거나 또는 바람직한 성질, 또는 달성하고자 하는 목적하는 결과에 적합화될 수 있다. 본원에 제공된 교시를 기반으로 어떠한 수정이 합금의 어떠한 성질에 영향을 미치는지 이해함으로써, 숙련가는 수소 저장 합금을 제조하기 위해 본 발명을 적용할 수 있다. 유리하게는, 본 발명은, 특정한 최종 용도에 적합하게 합금이 선택되거나 또는 제조되는 것을 가능하게 하는 수소 저장 성질의 범위의 수정 또는 조정을 가능하게 한다. 본 발명에 따른 수소 저장 합금의 성질을 수정하거나 또는 조정하는 능력은 본 발명의 특히 바람직한 구현예를 도시하는 도 1에 예시되어 있다. 도 1은 본 발명의 다용도성을 요약하며, 이는 합금의 수소 저장 성질을 조정하기 위한 상이한 접근법의 발명자 인식, 개발 및 적용을 전제로 한다. 유리하게는, 다양한 성질을 조정하기 위한 메커니즘 중 하나 또는 모두는 요구 시 경우에 따라 임의의 순서로 수행될 수 있다.

[0091] 본 발명의 하나 이상의 구현예에 따르면, TiMn계 합금은 $TiMn_{1.5}$이다. 다른 구현예에서, TiCrMn계 합금은 $Ti_{1.1}CrMn$이다. 하나 이상의 구현예에서, 수정자 원소는, VFe, Fe, Cu, Co, Ti, Zr, Al, Cr, La, Ce, Ho, V, Mo 중 임의의 하나 이상, 바람직하게는 VFe 및 선택적으로 적어도 하나의 추가적인 수정자 원소로부터 선택된다.

[0092] 하나 이상의 구현예에서, 수소 저장 용량은 합금에 페로바나듐 (VFe)을 첨가함으로써 증가될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 페로바나듐은 조성 화학식 Fe (15-65%)V (35-85%) 또는 Fe (15-50%)V (50-85%)를 갖는다. 하나 이상의 구현예에서, $[Fe\ (15\text{-}65\%)V\ (35\text{-}85\%)]_x$ 또는 $[Fe\ (15\text{-}50\%)V\ (50\text{-}85\%)]_x$ (여기서, x = 0.1-0.8 또는 0.2-0.6임)가 합금에 포함된다. 하나 이상의 바람직한 구현예에서, $(V_{0.85}Fe_{0.15})_x$ (여기서, x = 0.2-0.6)가 합금에 포함된다.

[0093] 하나 이상의 구현예에서, 수소 흡수/방출 압력은 합금에 하나 이상의 수정자 원소 (M)를 포함함으로써 증가될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 수정자 원소는 Zr, Fe, Cu, Co 및 Ti로부터 선택된다. 바람직한 구현예에서,

Zr_y, Fe_w, Cu_w, Co_w 및 Ti_w (여기서, y = 0.1-0.6 및 w = 0.1-0.6이며, 바람직하게는 y = 0.1-0.4 및 w = 0.1-0.4임)가 합금에 포함된다.

[0094] 하나 이상의 구현예에서, 수소 흡수/방출 압력은 합금에 하나 이상의 수정자 원소 (M)를 첨가함으로써 감소될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 수정자 원소는 Zr, Al, Cr, La, Ni, Ce, Ho, V 및 Mo로부터 선택된다. 바람직한 구현예에서, Zr_y, Al_w, Cr_u, La_w, Ni_w, Ce_w, Ho_w, V_w 및 Mo_w (여기서, y = 0.1-0.6, u = 0.01 - 1, 및 w = 0.01-0.6이며, 바람직하게는 y = 0.1-0.4 및 w = 0.01-0.4임)가 합금에 첨가된다.

[0095] 하나 이상의 구현예에서, 플래토 기울기의 감소는 합금에 하나 이상의 수정자 원소 (M)를 첨가함으로써 달성될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 플래토 기울기의 감소는 Zr로의 Ti의 부분 치환에 의해 달성될 수 있다. 예를 들어, Ti는 Zr_y (여기서, y = 0.02-0.40, 바람직하게는 y = 0.05-0.35임)로 부분 치환될 수 있다. 대안적인 구현예에서, 플래토 기울기의 감소는 Co로의 Mn의 부분 치환에 의해 달성될 수 있다. 예를 들어, Mn은 Co_w (여기서, w = 0.05-0.3, 바람직하게는 w = 0.1, 0.2임)로 부분 치환될 수 있다. 대안적인 구현예에서, 플래토 기울기의 감소는 합금의 적절한 어닐링 처리를 선택함으로써 달성될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 어닐링은 약 800℃ 내지 약 1200℃, 바람직하게는 약 850℃ 내지 약 1150℃, 보다 바람직하게는 약 900℃ 내지 약 1100℃의 온도에서 수행된다.

[0096] 추가적인 구현예는 히스테리시스를 감소시키는 방법에 관한 것이다. 하나 이상의 구현예에서, 이는 합금에 하나 이상의 수정자 원소 (M)를 첨가함으로써 또는 합금 내의 원소의 비를 수정함으로써 달성될 수 있다. 예를 들어, 히스테리시스는 Mn/Cr 비를 약 1.6/0.2 내지 약 1.0/0.8, 바람직하게는 약 1.5/0.2 내지 약 1.1/0.6의 비로 수정함으로써 감소될 수 있다. 대안적인 구현예에서, 히스테리시스는 합금에 바나듐을 첨가함으로써 감소될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 바나듐은 양 V_y (여기서, y = 0.05-0.5, 바람직하게는 0.1-0.4임)으로 합금에 첨가될 수 있다. 대안적인 구현예에서, 히스테리시스는 Zr로의 Ti의 부분 치환에 의해 감소될 수 있다. 예를 들어, Ti는 Zr_y (여기서, y = 0.02-0.40, 바람직하게는 y = 0.05-0.35임)로 부분 치환될 수 있다. 대안적인 구현예에서, 히스테리시스의 감소는 합금의 적절한 어닐링 처리를 선택함으로써 달성될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 어닐링은 약 800℃ 내지 약 1200℃, 바람직하게는 약 900℃ 내지 약 1100℃의 온도에서 수행된다.

[0097] 본원에 개시된 다른 구현예에서, 본 발명은 하나 이상의 수정자 원소를 첨가함으로써 수소 평형 플래토 압력을 조절하는 방법을 제공한다. 본원에 개시된 추가의 구현예는 합금에 수정자 원소를 첨가함으로써 수소 흡수/방출을 위한 온도를 조정하는 방법에 관한 것이다.

[0098] 유리하게는, 합금 조성의 성질은 하나 이상의 수정자 원소의 첨가에 의해 조정될 수 있다. 적합한 수정자 원소는 바나듐, 페로바나듐, 철, 지르코늄, 코발트, 구리, 구리, 팔라듐, 몰리브덴, 니오븀, 텅스텐, 백금, 은 또는 이들의 조합을 포함한다. 바람직한 구현예에서, 적합한 수정자 원소는 페로바나듐 (VFe), 철 (Fe) 및 지르코늄 (Zr)으로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 구현예에 따르면, 일반적으로 바나듐에 비해 페로바나듐이 선호되는데, 고농도의 순수한 바나듐은 제조하기에 고가이고, 페로바나듐이 얻기에 더 용이할 수 있기 때문이다. 바람직한 구현예에서, 페로바나듐은 $V_{0.85}Fe_{0.15}$이다. 대안적인 구현예에서, 페로바나듐은 $V_{0.5}Fe_{0.5}$이다.

[0099] 본 발명의 하나 이상의 구현예에서, 합금 조성물은 니켈을 포함하지 않는다.

[0100] 본 발명의 하나 이상의 구현예에서, 합금 조성물은 순수한 바나듐을 포함하지 않는다.

[0101] 본 발명의 구현예에 따르면, 합금에의 페로바나듐의 첨가는 수소 저장 용량을 증가시킨다. 유리하게는, 용량을 개선하는 것은 주위 온도에서 수소 방출을 용이하게 한다.

[0102] 본 발명의 구현예에 따르면, Fe의 첨가는 플래토 압력을 증가시키는 반면, Zr의 첨가는 플래토 압력을 감소시킨다. 이는 배치(deployment)의 특정한 환경을 반영하도록 특정한 합금의 프로파일이 조정되는 것을 가능하게 하는 이점을 갖는다. 바람직한 구현예에서, 본 발명의 금속 합금은 수소 흡수 압력 및 수소 탈착 압력 사이에 비교적 작은 차이를 나타낸다. 본 발명의 바람직한 구현예는, 낮은 히스테리시스를 반영하는 실질적으로 평탄한 플래토 압력 및 흡수/탈착을 위한 실질적으로 일정한 압력을 갖는 합금이 고안되는 것을 가능하게 한다.

[0103] 본 발명의 예시적인 구현예에서, 합금은 하기 원소 조성 범위를 포함하거나 또는 이로 본질적으로 이루어진다: Ti (18-40 중량%), Mn (25-60 중량%), Cr (0-25 중량%), VFe (0-10 중량%), Fe (0-10 중량%) 및 Zr (10-15 중량%), 바람직하게는 Ti (18-40 중량%), Mn (25-60 중량%), Cr (0-25 중량%), VFe (0.5-10 중량%), Fe (0-10 중

량%) 및 Zr (10-15 중량%).

[0104] 본 발명에 따른 $Ti_{1.1}CrMn$ 또는 $TiMn_{1.5}$ 베이스 합금으로부터 유도된 예시적인 합금 조성은 하기를 포함한다:

$Ti_{1.1}CrMn$	$TiMn_{1.5}$
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}$	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}$
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.3}$	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.3}$
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.4}$	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.4}$

[0105]

[0106] 바람직한 구현예에서, 금속 수소화물 합금은 조성 $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$를 갖는다.

[0107] 유리하게는, 본 발명의 바람직한 구현예에 따른 금속 합금은 적당한 온도 및 압력을 포함하여 비교적 많은 양의 수소 (예를 들어, 적어도 2 중량% H_2, 또는 적어도 2.5 중량% H_2, 또는 적어도 3 중량%, 또는 적어도 3.5 중량%, 또는 적어도 4 중량%, 또는 적어도 4.5 중량% H_2, 또는 적어도 5 중량% H_2, 또는 적어도 5.5 중량% H_2, 또는 적어도 6 중량% H_2)를 저장할 수 있다. 바람직한 구현예에서, 적합한 온도는 40℃ 이하, 30℃ 이하, 25℃ 이하, 20℃ 이하, 15℃ 이하 또는 10℃ 이하일 수 있다. 바람직한 구현예에서, 압력은 최대 100 bar, 예를 들어 30 bar 내지 100 bar, 또는 30 bar 내지 50 bar 범위의 압력일 수 있다. 예시적인 바람직한 구현예에서, 수소 저장 조건은 30 내지 100 bar의 압력에서 약 10℃, 보다 바람직하게는 약 30 bar에서 약 10℃이다.

[0108] 바람직한 구현예에서, 본 발명의 금속 수소화물 합금은 비교적 낮은 압력, 예를 들어 약 30 bar의 압력에서 상당한 양의 수소 (예를 들어, >65%, 또는 >70%, 또는 >75%, 또는 >80%, 또는 >85%, 또는 >90%)를 탈착할 수 있다.

[0109] 본 발명은 수소의 가역적 저장을 위한 수소 저장 합금에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은, 바람직하게는 각각 전해조 및 연료 전지의 엄격한 입력/출력 조건 하에 수소를 흡수 및 방출할 수 있는 금속 수소화물 합금에 관한 것이며, 이는 일반적으로 시간당 500 리터 범위의 수소 유량 (이는 분당 0.749 g의 H_2와 같음)으로 ~25℃에서 30-3 bar의 압력으로 작용한다. 따라서, 본 발명의 특히 바람직한 구현예의 이점은 금속 수소화물 합금이 수소의 신속한 흡수 및 방출이 가능하다는 것이다. 예를 들어, 바람직한 구현예에서, 금속 수소화물 합금은 적어도 약 0.5 g H_2/min, 또는 적어도 약 0.75 g H_2/min, 또는 적어도 약 1.0 g H_2/min, 또는 적어도 1.25 g H_2/min, 또는 적어도 약 1.4 g H_2/min의 충전/방전 속도를 가질 수 있으며, 이는 이전에 알려져 있는 합금에 비해 상당한 이점을 제공한다.

[0110] 본 발명의 특히 바람직한 구현예는 약 10℃의 온도에서 수소 흡수 또는 방출의 측면에서 분당 적어도 1.44 g을 달성할 수 있는 금속 수소화물 합금에 관한 것이다. 유리하게는, 본 발명의 합금의 바람직한 구현예에서, 약 10℃의 온도에서 수소의 적어도 70% 또는 적어도 75% 또는 적어도 80%가 흡수되거나 또는 방출된다.

[0111] 본 발명자들은 놀랍게도, 적합한 수소 저장 합금이 이의 평형 플래토 압력 (이는 또한 압력-조성-온도 (PCT)로 명명됨)에 의해 확인되고 특성화될 수 있다는 것을 발견하였다. 이는, 적절한 수정자 원소의 첨가에 의해 및/또는 합금 내의 다양한 원소의 비를 수정함으로써, 합금의 조성이 특정한 최종 용도 또는 환경에 적합한 목적하거나 또는 이상적인 PCT에 따라 조정되는 것을 가능하게 한다.

[0112] 도 25 (문헌 [Klebanoff, L. *Hydrogen storage technology: materials and applications*; CRC Press, 2012]로부터 추출됨)는 압력-조성-온도 PCT 상에서 수소 저장의 이상적인 경우를 예시한다.

[0113] 따라서, 본 발명에 따른 합금은 도 25에 도시된 바와 같이 이상적인 수소 저장 성질에 따라 확인되거나 또는 특성화될 수 있다.

[0114] 도 25에 예시된 바와 같이, 이상적인 경우는 최적의 수소 저장 재료를 사용하여 수소를 흡수하는 경우이다. 그래프는 2종의 단일상 (α 및 β) 및 하나의 평형 플래토 (α + β) 영역을 나타낸다. 특정 온도에서 순수한 금속 또는 합금을 유지하는 저장 용기에 수소 기체가 도입되는 경우, 수소 기체가 먼저 금속의 표면 상에서 해리

되어, 원자 수소를 형성한다. 이어서, 이 원자 수소는 금속 내에서 확산되어 고용체 (금속 중에 용해된 수소), 소위 α상을 형성한다.

[0115] 평형 플래토 위의 수소 압력의 추가 증가는 더 많은 수소가 금속에 의해 흡수되도록 한다. 이 과정 동안, 용기 내의 압력은 일정하게 유지되고 (평탄한 플래토), 금속 중에 용해된 수소는 금속과 결합하여 금속 수소화물 (MHx) 및 소위 β상을 형성하기 시작한다. 상기 과정 동안, α상 및 β상 둘 모두는, 모든 금속 부위가 수소와 결합할 때까지, 즉 금속이 완전히 수소화물로 전환될 때까지 공존한다. 이 단계에 도달할 때, 용기 내 압력은 증가한다.

[0116] 평탄한 플래토 압력을 갖는다는 것은 수소가 일정한 압력에서 흡수될 수 있다는 것을 의미한다 (전해조에 의해 전달됨). 그 반대도 마찬가지로, 평탄한 플래토를 갖는다는 것은 수소가 일정한 유동 및 압력에서 연료 전지에 전달될 수 있다는 것을 의미한다. 히스테리시스 (즉, 평형 흡수 및 탈착 플래토 사이의 압력 갭(gap))를 갖지 않거나 또는 최소의 히스테리시스를 갖는 것은 실제 적용에 바람직하고, 전해조/수소 저장 시스템/연료 전지를 결합하고자 시도하는 경우 전해조 및 연료 전지의 공학 설계 및 경제적 작동을 단순화하는 데 바람직하다.

[0117] 놀랍게도, 본 발명자들은, 페로바나듐 (VFe), 철 (Fe), 구리 (Cu), 코발트 (Co) 및 티타늄 (Ti)을 포함하는 특정한 수정자 원소의 첨가에 의해 TiMn계 및 TiCrMn계 합금을 조정하여 수소 흡수/방출 플래토 압력을 증가시키는 것이 가능하다는 것을 발견하였다. 또한, 본 발명자들은 또한 지르코늄 (Zr), 알루미늄 (Al), 크롬 (Cr), 란탄 (La), 세륨 (Ce), 홀뮴 (Ho), 몰리브덴 (Mo) 및 바나듐 (V)을 포함하는 수정자 원소의 첨가에 의해 수소 흡수/방출 플래토 압력을 감소시키는 것이 가능하다는 것을 발견하였다.

[0118] 따라서, 본 발명에 따른 하나 이상의 수정자 원소(들)의 포함은, 합금 재료가 수소를 방출할 수 있는 압력 수준이 수정되거나 또는 조정되는 것을 가능하게 하는 이점을 부여한다. 예를 들어, 수소가 더 높은 압력 수준에서 흡수 및 방출되는 것을 가능하게 하도록 플래토 압력을 위쪽으로 이동시키기 위해 하나 이상의 수정자 원소가 합금 조성물 내로 혼입될 수 있거나, 또는 반대로, 수소가 더 낮은 압력 수준에서 흡수 및 방출되는 것을 가능하게 하도록 플래토 압력을 아래쪽으로 이동시키기 위해 하나 이상의 수정자 원소가 합금 조성물 내로 혼입될 수 있다. 이는 합금 및 이의 성질이 상이한 환경에 적합하도록 수정되거나 또는 조정되도록 한다. 또한, 수정자 원소는 또한 추가적인 수소화물 상을 형성할 수 있으며, 이는 합금의 저장 용량 및 플래토 압력을 조정하는 데 도움이 될 수 있다.

[0119] 특히 바람직한 구현예에서, 본 발명자들은 TiMn계 및 TiCrMn계 합금의 수소 저장 용량이 페로바나듐 (VFe)의 첨가에 의해 증가될 수 있음을 발견하였다. 페로바나듐은 고순도 바나듐보다 용이하게 입수가능하며 덜 고가라는 이점을 갖는다. 또한, 과도하게 순수한 바나듐은 큰 히스테리시스를 초래하며, 이는 수소 저장 적용에 불리하다.

[0120] 본 발명의 추가 이점은, 이것이 용이하게 접근가능하며 비교적 저렴한 금속의 사용을 포함하고, 따라서 합금이 산업 및 주거 환경에서 전해조 또는 연료 전지를 포함하는 다양한 상업적 적용에 적합할 수 있다는 것이다.

[0121] 또 다른 측면에서, 본 발명은 수소를 저장하기 위한, Ti (18-40 중량%), Mn (25-60 중량%), Cr (0-25 중량%), M (0.1-35 중량%) (여기서, M은 VFe, Fe, Cu, Co, Ti, Zr, Al, Cr, La, Ni, Ce, Ho, Mo 및 V 중 하나 이상으로부터 선택된 수정자 원소임)의 원소 조성 범위를 포함하는 합금의 용도에 관한 것이며, 여기서 각각의 수정자의 양 또는 비율은 독립적으로 선택된다.

[0122] 추가 측면에서, 본 발명은, Ti (18-40 중량%), Mn (25-60 중량%), Cr (0-25 중량%), M (0.1-35 중량%) (여기서, M은 VFe, Fe, Cu, Co, Ti, Zr, Al, Cr, La, Ni, Ce, Ho, Mo 및 V 중 하나 이상으로부터 선택된 수정자 원소임)의 원소 조성 범위를 포함하는 합금의 제조 방법에 관한 것이며, 상기 방법은, 하나 이상의 아크 용융 단계에서 성분 금속을 아크 용융하여 합금을 형성하는 단계 및 합금을 어닐링하는 단계를 포함한다.

[0123] 수소 흡수 및 탈착

[0124] 희토류 금속 및 전이 금속은 진공 기술을 사용하여 합금으로 용융될 수 있다. 합금은 기상으로부터 수소를 흡수할 수 있다. 이러한 합금은 실온에서 그리고 특정 수소 압력 하에 고체 금속 수소화물의 형성을 통해 많은 양의 수소를 흡수할 수 있다. 수소 압력이 특정한 값 미만으로 낮아지는 경우 수소 흡수 과정이 역전될 수 있다. 수소화물 형성 및 수소 흡수와 관련된 화학 반응은 환경으로의 열의 방출을 동반하는 반면, 수소 기체의 탈착은 환경으로부터의 열 흡수를 동반한다.

[0125] 본 발명의 하나 이상의 구현예의 특징

[0126] 특히 바람직한 구현예에서, 본 발명은, 적어도 2 중량%의 가역적 수소 중량측정 저장 용량 및 적어도 100 kg m^{-3}의 부피 밀도를 갖는 Ti-Mn 합금에 관한 것이다. 바람직한 구현예에서, Ti-Mn 합금은 적어도 2.5 중량%, 또는 적어도 2.75 중량%, 또는 적어도 3 중량%, 또는 적어도 3.5 중량%, 또는 적어도 4 중량%, 또는 적어도 4.5 중량%, 또는 적어도 5 중량%, 또는 적어도 5.5 중량%, 또는 적어도 6 중량%의 가역적 수소 중량측정 저장 용량을 갖는다.

[0127] 바람직한 구현예에서, 본 발명은 주위 온도 및 적당한 압력 조건 하에 수소를 흡수 및 방출할 수 있는 Ti-Mn 합금에 관한 것이다. 바람직한 구현예에서, 합금의 성질을 조정하는 공정은 수소 흡수/방출을 위한 평형 플래토 압력을 감소시키는 하나 이상의 수정자 원소를 첨가하는 단계를 포함한다.

[0128] 바람직한 구현예에서, 합금은 약 -20℃ 내지 약 50℃의 온도 범위에서 수소를 방출하기 위해 이의 주변으로부터의 주위 열을 사용할 수 있다.

[0129] 바람직한 구현예에서, 합금은 이상적으로는, 수소 흡수 및 수소 방출 평형 플래토 사이에서 최소의 (예를 들어, 거의 0에 가까운) 히스테리시스를 나타낸다. 이 성질은, 합금이 전해조 및 연료 전지와 함께 작용하기에 더 용이할 수 있기 때문에 특히 유리하다.

[0130] 바람직한 구현예에서, 본 발명은 약 3 bar의 압력에서 H_2를 전달할 수 있는 합금에 관한 것이다. 유리하게는, 이러한 합금은 시간당 약 500 리터의 유량에서 시판되는 현재의 연료 전지를 공급할 수 있다.

[0131] 또 다른 바람직한 구현예에서, 본 발명은, 30 bar의 최대 압력에서 시간당 적어도 250 리터, 또는 시간당 적어도 300 리터, 또는 시간당 적어도 350 리터, 또는 시간당 적어도 400 리터, 또는 시간당 적어도 450 리터, 또는 시간당 적어도 500 리터, 바람직하게는 시간당 적어도 500 리터의 유량에서 H_2를 흡수할 수 있는 합금에 관한 것이다.

[0132] 바람직한 구현예에서, 본 발명의 금속 수소화물 합금은 약 10분 미만, 바람직하게는 약 5분 미만의 기간 내에 적어도 70% (최대 용량에 대해)의 수소 흡수를 달성할 수 있다. 특히 바람직한 구현예에서, 본 발명의 금속 수소화물 합금은 약 3분 내에 적어도 80%의 수소 흡수를 달성할 수 있다.

[0133] 본 발명에 따른 합금의 추가 이점은, 이들이 비교적 저렴하고, 고가이거나 또는 희소한 금속, 예컨대 순수한 바나듐에 의존성이지 않은 용이하게 접근가능한 재료로 구성된다는 점이다.

[0134] 본 발명의 하나 이상의 구현예에 따르면, 합금은 온도의 함수로서 H_2 압력 흡수/방출의 변화하는 요구에 응답하도록 조정될 수 있으며, 즉 주위 열이 합금으로부터 수소를 방출하기 위한 에너지원으로서 사용될 수 있도록 수소 저장 시스템의 지리적 위치가 조정될 수 있다. 바람직한 구현예에서, 주위 열은 합금으로부터 수소를 방출하기 위한 유일한 에너지원으로서 사용될 수 있다.

[0135] 추가 구현예에서, 본 발명은, 활성화되면 자연발화되지 않는 합금에 관한 것이다. 이는, 합금 재료를 수용하는 용기가 우연히 천공되거나 또는 손상되는 경우에 존재하는 화재의 위험성 또는 안전성을 손상시키지 않으면서 용이하게 유지될 수 있기 때문에 추가 이점을 제공한다.

[0136] 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 합금은 유리하게는, 활성화되면 실질적으로 산화 없이 그리고 최소의 수소 저장 용량 손실로 공기에 노출될 수 있다.

[0137] 바람직한 구현예에서, 본 발명은 H_2 활성화 및 저장 용량을 손상시키지 않으면서 공기 중에서 제조될 수 있는 Ti-Mn 합금에 관한 것이다.

[0138] 유리하게는, 하나 이상의 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 합금은, 예를 들어 저장 용량의 90% 초과에서 흡수/방출에 대해 15분 미만의 빠른 수소 동역학을 나타낼 수 있다. 특히 바람직한 구현예에서, 이들 동역학은 촉매의 사용 없이 달성된다. 이는, 알려져 있는 합금이 전형적으로 고가의 전이 금속, 예를 들어 Pd, Pt, Ru 등을 기반으로 하는 촉매를 요구하고 이를 사용하기 때문에, 중요한 이점이다.

[0139] 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 합금은 다수의 (예를 들어, 5,000 사이클 초과, 10,000 사이클 초과 또는 15,000 사이클 초과) 사이클을 견딜 수 있고, 사이클링 후에 불균화(disproportionation)가 발생하는 경향이 없다. 즉, 본 발명의 바람직한 구현예에서, 저장된 수소의 적어도 80%, 또는 적어도 85%, 또는 적어도 90%, 또는 적어도 95%는 다중 수소 흡수/탈착 사이클링 시 가역적으로 방출될 수 있다.

[0140] 본원에 개시된 본 발명의 하나 이상의 바람직한 구현예의 이점은, 원료 출발 재료/원소가 풍부한 수소의 벌크 저장을 위한 비용 효과적인 합금을 제공한다는 점이다.

[0141] 하나 이상의 바람직한 구현예에서, 본 발명은, 연료 전지 (즉, 적어도 2 bar의 수소를 전달함) 및 전해조 (즉, 적어도 35 bar에서 수소를 흡수함)의 엄격한 요구사항을 충족하고 두 장치 모두와 함께 효과적으로 작용하도록 특정하게 조정될 수 있는 합금에 관한 것이다.

[0142] 하나 이상의 바람직한 구현예에서, 본 발명은, 전해조 및 연료 전지와 함께 작용하도록 조정되거나 또는 적합화된 합금에 관한 것이다. 합금의 적합한 성질은, 합금이 전해조에 의해 전달되는 일정한 수소 공급으로부터 수소를 흡수하고 일정한 압력에서 연료 전지로 수소를 방출할 수 있도록 하는 평탄한 평형 플래토 압력을 포함한다. 본원에 개시된 바와 같이 그리고 본 발명에 따르면, 이는, 예를 들어 Zr을 사용한 Ti의 부분 치환, Co로의 Mn의 부분 치환, Mo로의 Mn의 부분 치환, 800℃ 내지 1200℃, 바람직하게는 900℃ 내지 1100℃, 예를 들어 적어도 1000℃ 및 이들의 조합의 온도에서의 어닐링을 통한 V 및 Al 함량의 조절을 포함하는 하나 이상의 메커니즘에 의해 달성될 수 있다.

[0143] 하나 이상의 바람직한 구현예에서, 본 발명은, 수소를 방출하거나 또는 흡수하기 위해 추가적인 열을 요구하지 않으며 따라서 > 80%, 바람직하게는 > 85%, > 90% 또는 > 95%의 효율로 주위 온도에서 수소를 완전히 저장할 수 있는 실온 합금에 관한 것이다. 즉, 수소의 실질적으로 전부가, 바람직하게는 수소 흡수 및 방출의 빠른 속도로 완전히 흡수될 수 있으며, 합금에 수소가 실질적으로 남아 있지 않으면서 합금으로부터 완전히 방출될 수 있다. 이는 본 발명에 따른 대표적인 합금에 대해 도 9에 예시되어 있다. 도 9는 대표적인 합금 $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.6}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$에 대한 실온에서의 수소 흡수 (30 bar) 및 방출 (0.5 bar)을 입증하며, 이는 > 95%의 효율의 완전한 흡수 및 완전한 수소 방출 및 수소 수착의 매우 빠른 속도 (최대 용량에 도달하는 데 < 2분)를 나타낸다.

[0144] 하나 이상의 바람직한 구현예에서, 본 발명은, 주위 온도 (및 압력)의 함수로서 이의 수소 흡수 및 방출 조건을 조절하여, 달라지는 온도-압력 작용 범위, 예컨대 지역적 온도 변화, 예를 들어 50 내지 -10℃, 또는 38 내지 -40℃의 작용 온도를 충족하도록 조정될 수 있는 합금에 관한 것이다. 유리하게는, 도 10에 예시된 바와 같이, 이는 본 기술이 전해조 및/또는 연료 전지와 함께 사용되어야 하는 경우에 특히 유용하다 (나타낸 예에서, 전해조로부터 30 bar 공급 및 연료 전지로 1 bar 공급).

[0145] 하나 이상의 바람직한 구현예에서, 본 발명은 평형 흡수 및 탈착 플래토 사이에 좁은 히스테리시스를 갖는 합금에 관한 것이다. 유리하게는, 이러한 합금은 전해조 및 연료 전지와 함께 작용하기 위한 요구사항을 충족할 수 있다. 특히, 좁은 히스테리시스를 갖는 이러한 합금은 주위 온도 조건과 관련된 규정된 온도 범위 내에서 작용하기에 적합하고, 수소 흡수 또는 방출을 돕기 위한 추가적인 열 관리를 요구하지 않는다. 이는, Mn/Cr 비의 변화, Ti의 Zr 부분 치환, Mn의 Co, V 부분 치환, Co 조절, Al 및 합금 어닐링을 포함하는, 본원에 개시된 본 발명의 구현예에 따른 다양한 전략 또는 이의 조합에 의해 달성될 수 있다.

[0146] 하나 이상의 바람직한 구현예에서, 본 발명은, 전해조 및 연료 전지와 함께 작용하기 위한 요구사항을 충족하면서 30 bar 수소 수착 압력에서 25℃에서 적어도 1.5 중량%, 바람직하게는 적어도 1.8 중량% 및 2 중량%보다 더 양호한 가역적 수소 저장 용량을 갖는 합금에 관한 것이다. 이는, 예를 들어 Ti, Zr, Mn, Cr, VFe, V, Fe, Co 및 Al 함량을 포함하는 원소 범위 중 하나 이상을 미세 조정함으로써 본원에 개시된 구현예에 따라 달성될 수 있다.

[0147] 하나 이상의 바람직한 구현예에서, 본 발명의 합금은 C14 라베스상 결정질 미세구조를 갖는다. C14 라베스상은, 예를 들어 수소 저장 용량 및 플래토 압력을 포함하는, 합금의 유리한 수소 저장 성질을 제공할 수 있다.

[0148] 하나 이상의 바람직한 구현예에서, 본 발명은 비자연발화성인 합금에 관한 것이다. 이러한 합금은 안전성 측면에서 이점을 가지며, 또한 대규모 제조에 적합하고 제조 비용 절감의 추가적인 이점을 가질 수 있다. 예를 들어, 개별 원소가 용융되어 합금을 형성하는 로(furnace)로부터 합금이 제거되면, 합금은 공기 중에서 완전히 처리되고, 저장 용기에서 최종 사용 전에 추가 가공될 수 있다. 도 11은 자연발화성을 나타내지 않으면서 공기에 노출된 본 발명에 따른 대표적인 합금을 예시한다.

[0149] 하나 이상의 바람직한 구현예에서, 본 발명은, 실온에서 몇 분 내에, 예를 들어 약 1 내지 10분, 보다 바람직하게는 약 1 내지 5분 내에, 예를 들어 약 1분, 약 1.5분, 약 2분, 약 2.5분, 약 3분, 약 3.5분, 약 4분, 약 4.5분, 약 5분, 약 6분, 약 7분, 약 8분, 약 9분 또는 약 10분 내에 활성화될 수 있는 합금에 관한 것이다. 이 구

현예에 따르면, 합금은, 표준 전해조의 압력에 상응하는 적합한 수소 압력, 예를 들어 약 30 bar의 수소 압력을 간단히 적용함으로써 추가적인 열의 필요 없이 제1 사이클 시 수소를 완전히 그리고 가역적으로 저장할 수 있다. 이는, 겨우 약 2분의 인큐베이션 시간으로 30 bar 수소 압력 하에 실온에서 대표적인 합금 $(Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.05}Cr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.15}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3})$의 활성화를 나타내는 도 12에 의해 예시된다. 이는 대규모 제조에 대해 비용과 관련된 것을 포함하여 추가 이점을 제공한다.

[0150] 합성

[0151] 본 발명의 합금은 당업계의 통상의 기술자에게 잘 알려져 있는 종래 방법, 예컨대 유도로(induction furnace), 진공 기술, 예를 들어 아크 용융, 플라즈마 로 또는 유사한 공정에 의해 제조될 수 있으며, 이는 전형적으로 불활성 분위기, 예를 들어 99.99%의 아르곤 등에서 수행된다. 당업계의 통상의 기술자에게 알려져 있는 다른 방법론은 하기를 포함한다:

[0152] · 플라즈마 분무를 포함하는, 합금 분말 제조를 위한 기체 분무;

[0153] · 전자빔 용융 ('e-빔' 또는 'EBM')을 포함하는 적층 제조 및 분말 출발 원소로부터 출발하는 방법; 및

[0154] · 건식제련(pyrometallurgy) (연소 합성을 포함함).

[0155] 아크 용융은 소규모 또는 실험실 규모의 합금 제조에 특히 유용할 수 있다. 산업 규모의 제조를 위해, 유도 용융 및 플라즈마 전자빔 용융이 사용될 수 있다. 산업 규모의 용융을 위한 일반적인 절차는 하기와 같다:

[0156] 1) 원료 건조 - 용융로 내로 충전되기 전에, 원료를 일반적으로 오븐 내 100 내지 150℃에서 밤새 건조시켜, 흡수된 수분을 제거한다.

[0157] 2) 유도 용융 또는 플라즈마 용융 - 원료를 일반적으로 용융로 내로 층별로 충전한다. 이어서, 로 챔버를 적어도 3회 동안 고순도 Ar (99.99%)로 퍼징하여, 로 챔버 내부의 공기를 제거한다. 이어서, 원료를 단계별로 1 내지 6회, 전형적으로 2 내지 6회 용융하여 용융력(melting power)을 증가시킨다.

[0158] 3) 냉각 - 이어서, 합금을 실온으로 냉각한 후 로를 개방하여 합금 잉곳(ingot)을 회수한다.

[0159] 실시예를 포함하여 본원에 개시된 바람직한 구현예에서, 합금은 아크 용융 공정에 의해 합성된다.

[0160] 본 발명에 따른 합금 조성물에 사용되는 다양한 원소의 용융 온도는 하기와 같다: Ti: 1668℃; Mn: 1246℃; Cr: 1907℃; VFe: 1480℃; Fe: 1538℃ 및 Zr: 1855℃.

[0161] 합금을 제조하는 데 사용되는 합성 온도는 특정한 재료 조성에 따라 달라질 수 있다. 전형적인 합성 온도는 대략 1300℃ 내지 2000℃, 바람직하게는 1200℃ 내지 900℃ 범위 내에 있을 것이다. 본 발명에 따른 합금을 위한 어닐링 공정에 대한 바람직한 상한선은 Mn의 용융 온도 (1246℃) 미만인 약 1200℃이다. 따라서, 어닐링 공정은 약 800℃ 내지 약 1200℃ 범위, 예를 들어 약 800℃, 또는 약 850℃, 또는 약 900℃, 또는 약 950℃, 또는 약 1000℃, 또는 약 1100℃, 또는 약 1150℃, 또는 약 1200℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0162] 일반적으로, 아크 용융 공정을 수행하는 경우, 더 높은 용융 온도를 갖는 금속이 먼저 용융되어, 다른 금속으로부터의 연기(fume)를 감소시키고 원소 손실을 최소화하여 적절한 조성에 도달하도록 한다. 당업계의 통상의 기술자는, 다른 금속에 요구되는 더 높은 용융 온도에 노출되는 경우 손실을 처리하기 위해 혼합물에 첨가되는 더 낮은 용융 온도의 금속의 양을 조절하는 것이 필요할 수 있다는 것을 알 것이다. 예시로서, 예시적인 합금, 예컨대 $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$를 제조하기 위한 공정은 먼저 성분 원소 각각을 아크 용융기 내로 모두 함께 첨가하는 것을 포함할 것이다. 일반적인 접근법은 높은 온도의 금속, 예를 들어 Ti (및 사용되는 경우 Cr 또는 V)에 용융을 집중시킨 다음, 높은 용융 온도의 금속이 용융되는 동안 저온 금속, 예컨대 Mn이 용융 원소 내로 융합되어 합금을 형성할 것이다. 일반적인 공정 단계는 하기와 같다:

[0163] 1) 합금의 요구되는 조성을 형성하기 위해 모든 원소의 적절한 양을 준비한다.

[0164] 2) 모든 원소를 불활성 분위기 하에 아크 용융기에 위치시킨다.

[0165] 3) 더 높은 온도의 금속, 예를 들어 Ti를 용융하기 시작하고, 이어서 더 낮은 용융 온도의 원소, 예를 들어 VFe, Cr, Zr, Mn를 용융한다.

[0166] 바람직한 구현예에서, 공정은 개별 원소, 예컨대 Mn의 증발 속도를 0.2% 미만, 바람직하게는 0.1% 미만으로 관리하는 (즉, 제어하거나 또는 바람직하게는 감소시키는) 단계를 포함한다. 바람직한 구현예에서, 이는 다양한

원소를 합금화하는 데 사용되는 전력 출력 및 열의 양을 제어함으로써 달성될 수 있다. 전력 출력은 증분 전력 증가에 의해 제어될 수 있다. 예로서, 일 구현예에서, 전력 출력은 증분 전력 증가, 예를 들어 약 1 내지 5분 동안 0에서 30% 전체 전력 출력으로, 이어서 약 1 내지 5분 동안 30%에서 50% 전체 전력 출력으로, 및 최종적으로 1 내지 5분 동안 50%에서 80% 최대 전력 출력으로의 증가에 의해 제어될 수 있다. 저비점 원소는 최종 재용융 동안 합금에 첨가되어 이들의 증발을 제한하고, 바람직하게는 0.2% 이하, 보다 바람직하게는 0.1% 이하의 최종 원소 조성의 제어로 최종 합금을 달성할 수 있다.

[0167] 바람직하게는, 공정은 고순도, 예를 들어 99% 순도 이상의 출발 원소를 이용한다. 바람직한 구현예에서, 출발 재료의 순도 및 이들의 재가공은 산소, 질소 및 염화물을 포함하는 휘발성 물질을 제거하기 위해 진공 하에 재용융함으로써 제어될 수 있다.

[0168] 바람직한 구현예에서, 공정은 고진공을 사용한다. 이러한 구현예에서, 공정은 여러 퍼징 단계를 포함할 수 있으며, 상기 퍼징 단계는 로를 진공처리(vacuuming)하는 단계 및 불활성 기체, 예컨대 아르곤, 헬륨 또는 질소로 재충전하여, 로 용융 챔버로부터 산소 및 잔류 물을 제거하는 단계를 포함한다.

[0169] 합금의 균질성을 개선하기 위해, 합금은 1회 이상 재용융될 수 있다. 예를 들어, 합금은 전형적으로 상황에 따라 적절하거나 또는 요구되는 대로 2 내지 10, 2 내지 8, 또는 4 내지 6 용융 사이클을 겪을 수 있다. 예를 들어, 공정은 잉곳의 크기 (예를 들어, 1g 내지 1 Kg)에 따라 아크 용융기로 매회 3 내지 15분의 용융에 대해 적어도 3회의 재용융 단계를 포함할 수 있다. 유리하게는, 합금의 높은 균질성 및/또는 바람직한 미세구조를 달성하기 위해 용융 시간 및 재용융 횟수를 조절하는 것이 사용될 수 있다. 특히 바람직한 구현예에서, 본 발명에 따른 합금은 C14 라베스상, 바람직하게는 162 내지 169 $Å^3$의 결정질 셀 부피를 갖는 C14 라베스상을 갖는다.

[0170] 공정은 바람직한 미세구조, 예를 들어 C14 라베스상 미세구조를 달성하기 위해 냉각 속도 (예를 들어, 합금 그램당 분당 100℃ 내지 70℃)를 제어하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0171] 용융되면, 용융된 합금은 합금 잉곳으로 냉각될 수 있다. 일 구현예에서, 아크 용융로는, 예를 들어 구리 도가니 아래에 물-냉각 시스템을 가질 수 있으며, 이는 잉곳을 냉각시키는 것을 돕고, 급속 켄칭 단계의 사용을 피하며, 이는 제조 공정을 단순화하는 이점을 갖는다. 따라서, 본 발명의 하나 이상의 바람직한 구현예에 따르면, 합금을 제조하기 위한 합성 공정은 급속 켄칭 단계를 포함하지 않는다.

[0172] 아크 용융 단계 후, 합금은, 바람직하게는 10 ㎜ 이하, 보다 바람직하게는 5 ㎜ 이하의 입자 크기를 갖는 작은 입자를 형성하기 위해 분쇄되거나, 연마되거나 또는 미분될 수 있다. 이상적인 입자 크기는 필요한 경우 수소화물 층(bed) 팽창을 고려하여 결정 및 조절될 수 있다.

[0173] 전형적으로, 합금의 활성화는 다중 (예를 들어, 10 이상, 15 이상 또는 20 이상) 완전 충전/방전 수소 사이클을 통해 수행된다. 전형적으로, 고순도 수소는 약 30 bar의 압력 및 약 25℃의 온도에서 합금을 수용하는 용기 내로 공급되고, 약 1 bar에서 용기로부터 방출된다. 용기의 각각의 완전한 흡수 또는 탈착은 전형적으로 대략 1시간이 걸린다. 활성화 공정 동안 사용되는 수소는 바람직하게는 99.999% 이상의 순도를 갖는다.

[0174] 금속 합금은 산소 및 수증기에 노출되는 경우 부식되는 경향이 있을 수 있다. 또한, 활성화된 금속 합금은 공기에의 노출 시 발화되는 경향이 있을 수 있다. 따라서, 추가 구현예에서, 본 발명은, 산화를 감소시키거나 또는 완화하고, 상당한 부식 또는 발화의 위험성 없이 합금이 공기 및 다른 독 (즉, 산소, 수증기, 일산화탄소 등)에 노출되는 것을 가능하게 하기 위한 방법을 제공한다. 본 발명의 이러한 구현예에 따르면, 중합체 및 계면활성제를 사용하여 합금 조성물을 코팅하여 산화에 대한 저항성을 제공하고, 수소 활성화 후 합금이 공기에 노출되는 경우 연소를 방지할 수 있다. 적합한 중합체는 소수성 중합체이고, 예를 들어 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE, 예를 들어 Teflon®), 아크릴로니트릴 부타디엔 고무 (Buna N), 플루오로엘라스토머 (예를 들어, Viton A®) 등을 포함한다. 적합한 계면활성제는, 소수성 표면을 형성하기 위해 티타늄에 우선적으로 결합하는 실란계 계면활성제를 포함한다. 추가 이점으로서, 합금에 중합체 코팅을 적용함으로써 중독 및 부식에 대한 저항성을 개선하는 것은 또한 수소 흡수-탈착 사이클 성능을 개선할 수 있다. 바람직하게는, 중합체 또는 계면활성제 코팅은 합금의 활성화 전에 적용될 수 있다.

[0175] **추가 구현예**

[0176] 본원에 개시된 추가 구현예는 TiMn계 또는 TiCrMn계 수소 저장 합금의 제조 방법에 관한 것이며, 상기 제조 방법은 합금의 성질을 수정하거나 또는 조정하기 위해 합금에 페로바나듐 (VFe) 및 선택적으로 하나 이상의 수정

자 원소 (M)를 포함하는 단계를 포함한다.

[0177] 하나의 추가 구현예는 성질 프로파일을 갖는 TiMn계 또는 TiCrMn계 수소 저장 합금의 제조 방법에 관한 것이며, 상기 제조 방법은 성질 프로파일을 달성하기 위해 합금의 조성을 수정하는 단계를 포함하고,

[0178] 상기 합금의 조성을 수정하는 단계는 하기 단계 중 적어도 하나를 포함한다:

[0179] (a) 상기 합금에 하나 이상의 수정자 원소 (M)를 포함하는 단계;

[0180] (b) 상기 합금 내의 2종 이상의 원소의 비를 수정하는 단계; 및

[0181] (c) 900℃ 내지 1200℃의 어닐링 온도에서 상기 합금을 어닐링하는 단계.

[0182] 하나 이상의 구현예에서, 합금의 조성을 수정하는 단계는 합금에 VFe 및 선택적으로 하나 이상의 추가적인 수정자 원소 (M)를 포함하는 단계를 포함한다.

[0183] 하나 이상의 구현예에서, 성질 프로파일은 증가된 H_2 저장 용량, 증가된 H_2 흡수/방출 압력, 감소된 H_2 흡수/방출 압력, 감소된 플래토 기울기, 감소된 히스테리시스 및 실질적으로 평탄한 평형 플래토 압력으로부터 선택된 적어도 하나의 성질을 포함한다.

[0184] 하나 이상의 구현예에서, 성질 프로파일은 증가된 H_2 저장 용량을 포함하고, 조성을 수정하는 단계는 합금에 VFe를 포함하는 단계를 포함한다.

[0185] 하나 이상의 구현예에서, 성질 프로파일은 증가된 H_2 흡수/방출 압력을 포함하고, 조성을 수정하는 단계는 Fe, Cu, Co 및 Ti로부터 선택된 적어도 하나의 수정자 원소를 포함하는 단계를 포함한다.

[0186] 하나 이상의 구현예에서, 성질 프로파일은 감소된 H_2 흡수/방출 압력을 포함하고, 조성을 수정하는 단계는 Zr, Al, Cr, La, Ni, Ce, Ho, V 및 Mo로부터 선택된 하나 이상의 수정자 원소를 포함하는 단계를 포함한다.

[0187] 하나 이상의 구현예에서, 성질 프로파일은 감소된 플래토 기울기를 포함하고, 조성을 수정하는 단계는 Zr 및 Co로부터 선택된 적어도 하나의 수정자 원소를 포함하는 단계를 포함한다. 하나 이상의 구현예에서, Zr은 Ti의 부분 치환으로서 첨가된다. 하나 이상의 구현예에서, Co는 Mn의 부분 치환으로서 첨가된다.

[0188] 하나 이상의 구현예에서, 성질 프로파일은 감소된 히스테리시스를 포함하고, 조성을 수정하는 단계는 하기 단계 중 적어도 하나를 포함한다:

[0189] (i) 합금 내의 Mn 및 Cr의 비를 수정하는 단계,

[0190] (ii) 합금에 VFe를 포함하는 단계, 및

[0191] (iii) Ti의 부분 치환으로서 Zr을 포함하는 단계.

[0192] 하나 이상의 구현예에서, 상기 방법은 900℃ 내지 1100℃의 온도에서 합금을 어닐링하는 단계를 포함한다.

[0193] 하나 이상의 구현예에서, 성질 프로파일은 합금이 전해조 및 연료 전지와 함께 작용하기에 적합하다. 하나 이상의 구현예에서, 합금의 성질 프로파일은 실질적으로 평탄한 평형 플래토 압력을 포함한다. 하나 이상의 구현예에서, 실질적으로 평탄한 평형 플래토 압력은, 합금이 전해조에 의해 전달되는 일정한 수소 공급으로부터 수소를 흡수하고 일정한 압력에서 연료 전지로 수소를 방출하는 것을 가능하게 한다.

[0194] 하나 이상의 구현예에서, 합금은 30 bar에서 적어도 1.5 중량%, 1.6 중량%, 1.7 중량%, 1.8 중량%, 1.9 중량%, 또는 2 중량%, 또는 적어도 2.25 중량% 또는 적어도 2.5 중량%, 또는 적어도 2.75 중량%, 또는 적어도 3 중량%의 가역적 수소 저장 용량을 갖는다.

[0195] 하나 이상의 구현예에서, 합금은 적어도 80%, 적어도 85%, 적어도 90% 또는 적어도 95%의 효율로 주위 온도에서 수소를 저장할 수 있다.

[0196] 하나 이상의 구현예에서, 수소 저장 합금은 화학식 $Ti_xZr_yMn_zCr_u(VFe)_vM_w$를 가지며, 여기서

[0197] M은 V, Fe, Cu, Co, Mo, Al, La, Ni, Ce 및 Ho 중 하나 이상으로부터 선택된 수정자 원소이고;

[0198] x는 0.6 내지 1.1이고;

[0199] y는 0 내지 0.4이고;

[0200] z는 0.9 내지 1.6이고;

[0201] u는 0 내지 1이고;

[0202] v는 0 내지 0.6이고 (바람직하게는, v는 0.01 내지 0.6임);

[0203] w는 0 내지 0.4이다.

[0204] 하나 이상의 구현예에서, v는 0.05 내지 0.6이다. 하나 이상의 구현예에서, VFe는 ($V_{0.85}Fe_{0.15}$)이다. 하나 이상의 구현예에서, x는 0.9 내지 1.1이다. 하나 이상의 구현예에서, y는 0.1 내지 0.4이다. 하나 이상의 구현예에서, z는 1.0 내지 1.6이다. 하나 이상의 구현예에서, u는 0.1 내지 1이다. 하나 이상의 구현예에서, w는 0.02 내지 0.4이다.

[0205] 하나 이상의 구현예에서, 합금은 C14 라베스상 구조를 갖는다.

[0206] **실시예**

[0207] **실시예 1: 예시적인 $TiMn_{1.5}$ 합금의 제조 (실험실 규모)**

[0208] 단계 1 - 아크 용융

[0209] 아크 용융을 불활성 고순도 분위기 (예를 들어, 99.99% 아르곤) 하에 구리 노상 도가니(hearth crucible)에서 수행하였다.

[0210] $TiMn_{1.5}$의 경우, 합금에서 1:1.5의 화학량론적 비를 달성하도록 티타늄 및 망간이 용융될 필요가 있다. 용융 공정 동안, 높은 용융 온도의 금속이 먼저 용융되어, 다른 금속으로부터의 연기를 감소시킨다. 본 실시예에서, 티타늄을 먼저 용융하고, 망간을 티타늄 금속과 밀접하게 접촉된 상태로 유지하여, 모든 티타늄 및 망간이 함께 용융된 것을 보장하기에 충분한 시간 동안 망간이 용융된 티타늄 금속 내로 융합되도록 하였다. 용융 단계를 6회 반복하였고, 균질화된 합금을 형성하기 위해 합금을 각각의 사이클에 뒤집었다(flip).

[0211] 주목 1: 망간은 티타늄보다 훨씬 더 낮은 온도에서 용융되기 때문에, 약간 더 많은 양을 사용하는 것이 필요하였다.

[0212] 주목 2: 티타늄은 산소에 강한 친화도를 가지며, 따라서 티타늄의 산화를 최소화하기 위해 불활성 분위기 하에 용융을 수행하는 것이 중요하다.

[0213] 단계 2 - 어닐링 처리

[0214] 어닐링을 고순도 불활성 분위기 (99.99%의 아르곤) 하에 900℃의 온도 (10℃/min의 상승(ramp) 속도)에서 수행하였다. 합금의 균질화를 용이하게 하기 위해 2 내지 24시간 범위의 기간 동안 900℃의 온도에서 합금을 가열하고, 유지하였다. 이어서, 합금을 자연적으로 냉각되도록 하였다.

[0215] 단계 3 - 분쇄

[0216] 합금은 선택적으로, 정상적인 주위 분위기 하에 대략 5 ㎜의 직경을 갖는 입자로 분쇄될 수 있다.

[0217] 하기 표 1은 상기 공정에 따라 제조된 다양한 대표적인 합금 조성을 요약한다.

[0218] <표 1>

합금 조성	질량 백분율 (%)					
	Ti	Cr	Mn	V	Fe	Zr
$Ti_{1.1}CrMn$	33	33	34	-	-	-
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	31	31	32	5	1	-
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	29	29	30	10	2	-
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}$	26	26	28	9	2	9
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.3}$	25	25	26	8	2	13
$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.4}$	24	24	25	8	2	17
$TiMn_{1.5}$	37	-	63	-	-	-
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	34	-	59	6	1	-
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	32	-	55	11	2	-
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}$	28	-	49	10	2	11
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.3}$	29	-	49	5	1	16
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.4}$	27	-	47	5	1	20

[0219]

[0220] **실시예 2 - 일반적인 방법: 합금 조성의 수소 저장 성질의 특성화**

[0221] 본 발명에 따른 수소 저장 합금을 이들의 수소 흡수 성질을 결정하기 위해 시험하였다. 흡수-탈착 동역학 및 압력-조성-온도 (PCT)를 측정하기 위해, 이들 재료를 시버트(Sievert) 장치 원리를 기반으로 하는 자동화된 기체 수착 기기 상에 설치하였다. 용기에 위치시킨 재료를 10℃에서 유지되는 수조의 도움으로 일정한 온도에서 유지하였다. 모든 합금에 대한 수소 흡착-탈착 속도를 각각 30 내지 1 bar의 H_2 기체 (99.999% 순도) 압력에서 측정하였다. PCT 측정은 2 내지 5 bar H_2 기체 압력의 작은 증분 용량을 제공함으로써 수행하였다 (흡수의 경우 용량 증가 및 탈착의 경우 용량 감소). $Ti_{1.1}CrMn$계 및 $TiMn_{1.5}$계 합금의 수소 저장 용량은 최대 100 bar의 H_2 기체 압력에서 결정하였다. (주목: $TiMn_{1.5}$와 비교하여 높은 플래토 압력으로 인하여 $Ti_{1.1}CrMn$이 수소를 흡수하기 위해 더 높은 압력이 요구됨).

[0222] **실시예 3 - TiCrMn계 합금의 수소 저장 성질**

[0223] 하기 표 2는 예시적인 TiCrMn계 합금 조성에 대한 수소 저장 (흡수/탈착) 성질을 요약한다. 도 2 내지 5 및 도 13 내지 15는 대표적인 합금에 대한 결과를 나타낸다.

[0224] <표 2>

합금		$^{1}T_{anneal}$	$^{2}T_{test}$	H_{2_max}	ΔH_{2_rev}	$^{3}P_{eq_Abs}$	$^{4}P_{eq_Des}$	수착 시간
		°C	°C	wt.% @ 100-50bar	wt.% @ 1 bar	bar @10 °C	bar @10 °C	min
	$Ti_{1.1}CrMn$	NA	10	0.5	0.2	30	-	
저장 용량 증가	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	NA	10	1.4	0.8	30	-	
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	10	4.9	0.5	36	32	
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	10	4.6	2.0	30	25	
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$	NA	10	4.0	2.0	20	20	
평탄 플래토 압력 및 플래토 압력 감소	$Ti_{1.1}Zr_{0.2}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	10	4.0	2.0	10	1	
	$Ti_{1.1}Zr_{0.3}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	10	2.2	1.2	7	0.3	
	$Ti_{1.1}Zr_{0.4}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	10	1.9	1.0	<0.1	<0.1	
플래토 압력 감소	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}V_{0.1}$	NA	10		1.6	17	15, 3	
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}V_{0.2}$	NA	10		1.5	15	12, <1	
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}V_{0.4}$	NA	10		0.2	-	-	
플래토 압력 증가	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$	NA	10		1.8	32	27	3
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$	NA	10		1.7	39	34	
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.2}$	NA	10		2.0	70	60	
평탄 플래토 압력 및 플래토 압력 유지	$Ti_{1.1}Zr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$	NA	10		1.6	10	-	
	$Ti_{1.1}Zr_{0.2}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.2}$	NA	10		1.1	3	2	
	$TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$	NA	10		1.6	9	8	
	$TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$	NA	10		1.7	13	12	
플래토 기울기 감소	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-900	900	10		1.1	25	15	
	$Ti_{1.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}Fe_{0.2}$-900	900	10		1.8	3.0	2	
	$Ti_{1.1}Zr_{0.3}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-900	900	10		0.8	0.4	<1	

[0225]

[0226] [1]어닐링 온도

[0227] [2]수소 흡수 및 방출 시험에 대한 온도

[0228] [3]흡수 플래토 압력

[0229] [4]탈착 플래토 압력

[0230] 도 2 내지 4 및 도 13은 TiCrMn계 합금의 수소 저장 용량을 수정하는 것에서 페로바나듐 ($V_{0.85}Fe_{0.15}$)의 첨가의 효과를 나타낸다. 페로바나듐의 첨가는 수소 저장 용량을 증가시킨다. 도 5는 지르코늄 첨가가 플래토 압력 성질을 조정함을 나타내며, 예를 들어 수소 방출/흡수 압력을 감소시키는 것을 나타낸다. 도 14는 TiCrMn계 합금의 평형 플래토 압력을 제어하는 것에 대한 Fe의 효과를 나타낸다. 도 15는 TiCrMn계 합금의 플래토 기울기를 제어하는 것에서 Zr로의 Ti의 부분 치환의 효과를 나타낸다.

[0231] 본 실시예는, 수소 저장 성질을 조정하는 것 (Zr로의 Ti의 부분 치환에 의한 플래토 압력의 기울기의 제어를 포함함)에 대한, TiCrMn계 합금에의 다양한 수정 원소의 첨가 및 어닐링의 효과를 입증하며, 따라서 합금의 수소 저장 성질은 특정 온도 범위 내에서 작용하도록 조정될 수 있다.

[0232] 이들 결과는, 예를 들어 전해조 및 연료 전지와 함께 사용하기 위한 적합성 쪽으로 합금의 수소 저장 성질을 조정하는 것에서 VFe ($V_{0.85}Fe_{0.15}$), V, Fe, Zr 및 Zr-Fe 첨가의 효과를 입증하며, 본 발명의 다용도성을 입증한다.

[0233] **실시예 4 - TiCrMn계 합금의 수소 저장 성질**

[0234] 하기 표 3은, 전해조 및 연료 전지와의 결합에 적합한 원소 변형에 따른 수소 용량, 플래토 압력, 플래토 기울기 및 히스테리시스의 조정의 함수로서 TiCrMn 합금 조성의 수소 저장 성질에 대한 요약을 제공한다. 도 16 및 17은 대표적인 합금에 대한 결과를 나타낸다.

[0235] <표 3>

합금	T_{anneal}	T_{test}	ΔH_{2_rev}	P_{eq_Abs}	P_{eq_Des}
	°C	°C	wt.% @ 1 bar	bar	bar
$TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$	NA	RT	1.6	16	15
$TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.06}$	NA	RT	1.6	17	15
$TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.07}$	NA	RT	1.4	18	17
$TiZr_{0.1}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.09}$	NA	RT	1.3	19	18
$TiZr_{0.15}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$	NA	RT	1.6	14	13
$TiZr_{0.2}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$	NA	RT	1.6	4	3
$TiZr_{0.25}CrMn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$	NA	RT	1.8	3	2
$(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1.05}MnCr_{0.8}Fe_{0.2}$	NA	RT	1.7	2	1
$(Ti_{0.65}Zr_{0.35})_{1.05}MnCr_{0.75}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.05}Fe_{0.2}$	NA	RT	1.9	2	1
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.25}$	NA	RT	1.8	13	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.9	9	4
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.35}$	NA	RT	1.8	10	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	RT	1.9	9	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.1}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	2.8	14	6
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.1}Fe_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.8	16	7
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.1}Mo_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.7	8	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.5}Cr_{0.2}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.9	12	6
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.4}Cr_{0.3}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.8	11	7
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.3}Cr_{0.4}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.8	10	6
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	2.8	9	6
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.6}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.8	8	7
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.18}Mo_{0.02}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	NA	RT	1.8	13	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.15}Mo_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	NA	RT	1.8	11	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.1}Mo_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	NA	RT	1.9	10	4
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.15}Mo_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	RT	1.7	8	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.1}Mo_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	RT	1.8	5.3	3.9
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.15}Cr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.9	10	7
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.8	11	8

[0236]

합금	T_{anneal}	T_{test}	ΔH_{2_rev}	P_{eq_Abs}	P_{eq_Des}
	°C	°C	wt.% @ 1 bar	bar	bar
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.05}Cr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.15}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.7	12	9
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.5}Co_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.7	12	9
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}MnCr_{0.5}Co_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	RT	1.8	6	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{0.9}Cr_{0.5}Co_{0.2}Mo_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	RT	1.6	5	4
$Ti_{0.88}Zr_{0.17}Mn_{1.15}Cr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.7	8	6
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.18}Cr_{0.5}Co_{0.1}V_{0.02}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.9	8	6
$TiZr_{0.1}Cr_{0.95}Mn(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}Al_{0.05}$	NA	10	1.5	13	13
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.15}Cr_{0.5}Co_{0.1}V_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.8	6	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.6}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.35}$	NA	RT	1.7	8	7
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.1}Cr_{0.6}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	RT	1.9	6	5
$Ti_{0.91}Zr_{0.14}Mn_{1.1}Cr_{0.6}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	RT	1.7	8	7
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.05}Cr_{0.6}Co_{0.1}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.7	9	7
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{0.95}Cr_{0.6}Co_{0.1}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	RT	1.7	5	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.05}Cr_{0.6}Co_{0.1}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	RT	1.8	8	7
$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.6}Cr_{0.2}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	RT	1.3	29	-

[0237]

[0238] 도 16은 TiCrMn계 합금의 히스테리시스를 제어하는 것에서 Mn/Cr 비의 효과를 나타낸다. 이는 히스테리시스를 감소시키기 위한 미세 조정의 예이며, 이는, 예를 들어 도 16에 나타낸 예에서 △P= 8 bar에서 △P= 0.8 bar로 낮춰질 수 있다.

[0239] 도 17은 $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$이 전해조 및 연료 전지와 결합된 수소 저장에 적합한 높은 저장 용량 및 플래토 압력을 가짐을 나타낸다. 이는 미세 조정 후 조성의 예이며, 이는 30 bar 수소 압력에서 2.8 중

량%의 저장 용량, △P=3 bar의 매우 좁은 히스테리시스 및 평탄한 플래토 압력을 낳는다.

[0240] 이들 결과는 합금 조성을 수정하여 전해조 및 연료 전지와 함께 사용하기 위한 적합성 쪽으로 수소 저장 성질을 조정하는 능력을 입증한다.

[0241] **실시예 5 - TiMn계 합금의 수소 저장 성질**

[0242] 하기 표 4는 대표적인 TiMn계 합금 조성의 수소 저장 성질을 요약하고, 예를 들어 전해조 및 연료 전지와 조합한 이들의 사용 쪽으로 합금의 수소 저장 성질을 조정하는 것에서 VFe ($V_{0.85}Fe_{0.15}$), V, Fe, Zr 및 Zr-Fe 첨가의 효과를 입증하며, 본 발명의 다용도성을 추가로 입증한다. 도 19는 TiMn계 합금의 수소 저장 용량을 제어하는 것에서 페로바나듐 ($V_{0.85}Fe_{0.15}$)의 효과를 나타낸다. $V_{0.85}Fe_{0.15}$의 첨가는 합금의 저장 용량을 증가시켰다.

[0243] <표 4>

합금		T_{anneal}	T_{test}	H_{2_max}	ΔH_{2_rev}	P_{eq_Abs}	P_{eq_Des}	수착 시간
		°C	°C	wt.% @ 100-50bar	wt.% @ 1 bar	bar	bar	min
	$TiMn_{1.5}$	NA	10	1.0	0.9	8	9	15
저장 용량 증가	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$	NA	10	1.2	1.7	10	6	10
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	10	3.7	1.6	13	6	10
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.35}$	NA	RT	-	1.7	19	11	10
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$	NA	10	2.3	1.9	13	7	20
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$	NA	10	1.2	1.4	10	7	5
플래토 압력 감소	$TiZr_{0.05}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	10	-	1.7	5	3	5
	$TiZr_{0.1}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	10	-	1.6	2	1	5
	$TiZr_{0.2}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$	NA	10	-	0.5	<0.1	<0.1	3
플래토 압력 감소	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}V_{0.1}$	NA	10	-	1.6	9	7	5
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}V_{0.2}$	NA	10	-	1.6	8	7	5
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}V_{0.4}$	NA	10	-	1.5	4	3	5
플래토 압력 증가	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.2}$	NA	10	-	1.5	50	20	5
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$	NA	10	-	1.8	20	12	10
	$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$	NA	10	-	0.3	-	-	10

[0244]

[0245] **실시예 6 - TiMn계 합금의 수소 저장 성질**

[0246] 하기 표 5는, 전해조 및 연료 전지와의 결합을 위한 원소 변형에 따른 수소 용량, 플래토 압력, 플래토 기울기 및 히스테리시스의 조정의 함수로서 TiMn계 합금 조성의 수소 저장 성질을 요약하며, 본 발명의 다용도성을 추가로 입증한다. 도 20 내지 22는 대표적인 합금에 대한 결과를 나타낸다.

[0247] <표 5>

합금	T_{anneal}	T_{test}	ΔH_{2_rev}	P_{eq_Abs}	P_{eq_Des}
	°C	°C	wt.% @ 1 bar	bar	bar
$TiMn_{1.5}$-900	900	10	1.5	20	10
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.2}$-900	900	10	1.5	10	5
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$-900	900	10	1.2	7	6
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-900	900	10	2.0	10	5
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-900	900	10	1.2	10	8
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.05}$-900	900	10	0.2	-	-
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.1}$-900	900	10	1.6	0.8	0.7
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Zr_{0.2}$-900	900	10	0.8	1	0.3
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.2}$-900	900	10	0.9	90	20
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.1}$-900	900	10	0.2	-	-
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}Fe_{0.05}$-900	900	10	0.2	-	-

[0248]

$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.35}$-1100	1100	10	1.7	10	6
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100	1100	10	1.8	10	6
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	10	3.0	10	6
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-1100	1100	10	1.8	10	6
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.55}$-1100	1100	10	1.8	10	7
$TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.6}$-1100	1100	10	1.7	9	6
$TiMn_{1.48}V_{0.02}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100	1100	RT	1.6	13	8
$TiMn_{1.45}V_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100	1100	RT	1.6	10	7
$TiMn_{1.4}V_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100	1100	RT	1.7	6	5
$Ti_{0.95}Zr_{0.05}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-1100	1100	RT	1.8	8	5
$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-1100	1100	RT	1.7	4	3
$Ti_{0.85}Zr_{0.15}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-1100	1100	RT	1.8	2	1
$Ti_{0.95}Zr_{0.05}Mn_{1.45}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$-1100	1100	RT	1.8	9	6
$TiMn_{1.45}Co_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100	1100	RT	1.4	-	-
$TiMn_{1.4}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100	1100	RT	1.3	23	14
$TiMn_{1.35}Co_{0.15}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.4}$-1100	1100	RT	1.4	23	14
$Ti_{0.9}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	RT	1.3	46	25
$Ti_{1.1}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	RT	1.6	5	4
$Ti_{0.95}Zr_{0.05}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	RT	1.7	8	6
$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	RT	1.7	4	3
$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.45}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	RT	1.8	5	3
$Ti_{0.85}Zr_{0.15}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	RT	1.74	2	1
$Ti_{0.85}Zr_{0.15}Mn_{1.45}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	RT	1.88	2	2
$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	RT	1.75	1	1
$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.45}Fe_{0.05}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$-1100	1100	RT	1.9	1	1

[0249]

[0250] 도 20은 TiMn계 합금의 플래토 기울기를 제어하는 것에서 어닐링 공정의 효과를 나타낸다. 900℃ 초과, 바람직하게는 1000℃ 초과의 온도에서의 어닐링 처리는 TiMn계 합금의 플래토 기울기를 감소시키는 효과적인 수단인 것으로 밝혀졌다.

[0251] 도 21은 TiMn계 합금의 히스테리시스를 제어하는 것에서 어닐링 공정의 효과를 나타낸다. 어닐링 공정은 흡수 플래토 압력을 감소시킨 반면, 탈착 플래토 압력을 증가시켜, 감소된 히스테리시스를 낳았다.

[0252] 도 22는, $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.45}$가 전해조 및 연료 전지와 결합된 수소 저장에 적합한 높은 저장 용량 및 적합한 플래토 압력을 가짐을 나타낸다. 이는 미세 조정 후 조성의 예이며, 이는 30 bar 수소 압력에서 2.9 중량%의 유리한 저장 용량, △P= 4 bar의 매우 좁은 히스테리시스 및 평탄한 플래토 압력을 낳았다.

[0253] **실시예 7 - TiCrMn계 합금 및 TiMn계 합금의 XRD 분석**

[0254] 아크 용융에 의해 얻어진 대표적인 합금을 단색화 Cu Kα 방사선 (λ = 1.541 Å)으로 45 kV 및 40 mA에서 작동하는 Philips X'pert 다목적 XRD 시스템 상에서 X선 회절 (XRD)을 통해 특성화하였다.

[0255] 도 18은 합금의 C14 라베스상을 나타내는 $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$의 XRD 패턴을 나타낸다. 이는 본 발명에 따른 이 새로운 TiCrMn 합금 계열의 전형적인 회절 패턴이며, 연료 전지 및 전해조의 요구사항을 충족할 수 있는 수소 저장 성질을 가능하게 하는 바람직한 결정질 구조를 나타낸다.

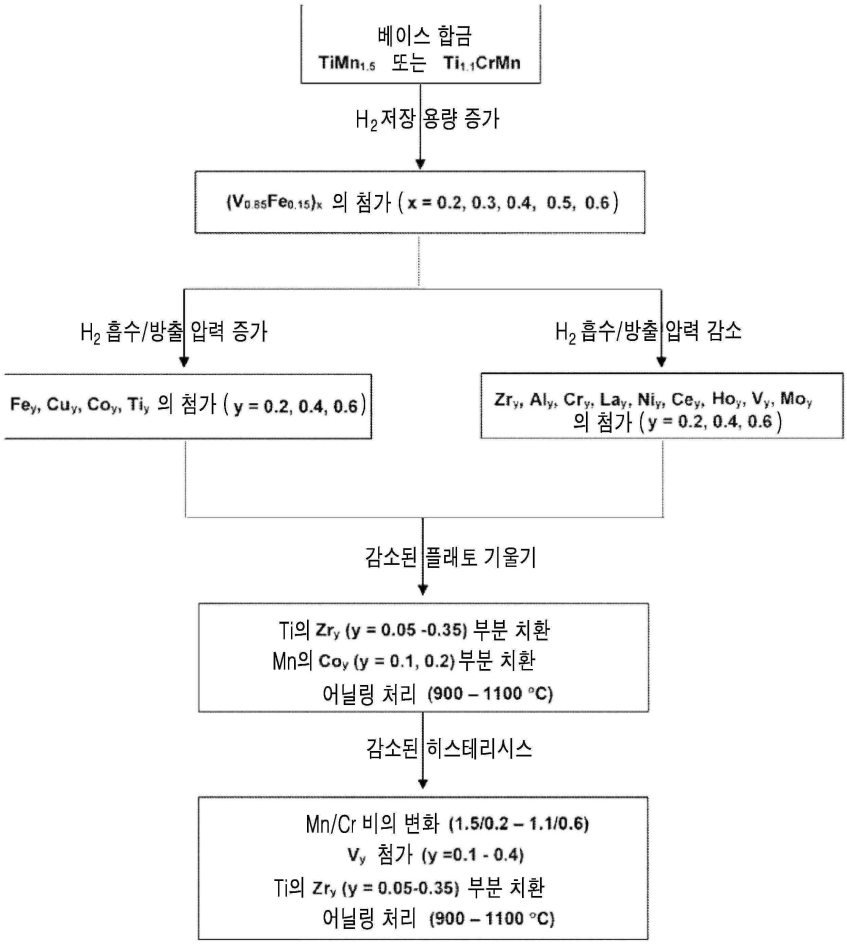
[0256] 도 23은, 합금의 C14 라베스상을 나타내는, 1100℃에서 어닐링된 $TiMn_{1.5}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.5}$의 XRD 패턴을 나타낸다. 이는 본 발명에 따른 새로운 합금 TiMn 계열의 전형적인 회절 패턴이다.

[0257] **실시예 8 - 추가적인 수소 성질**

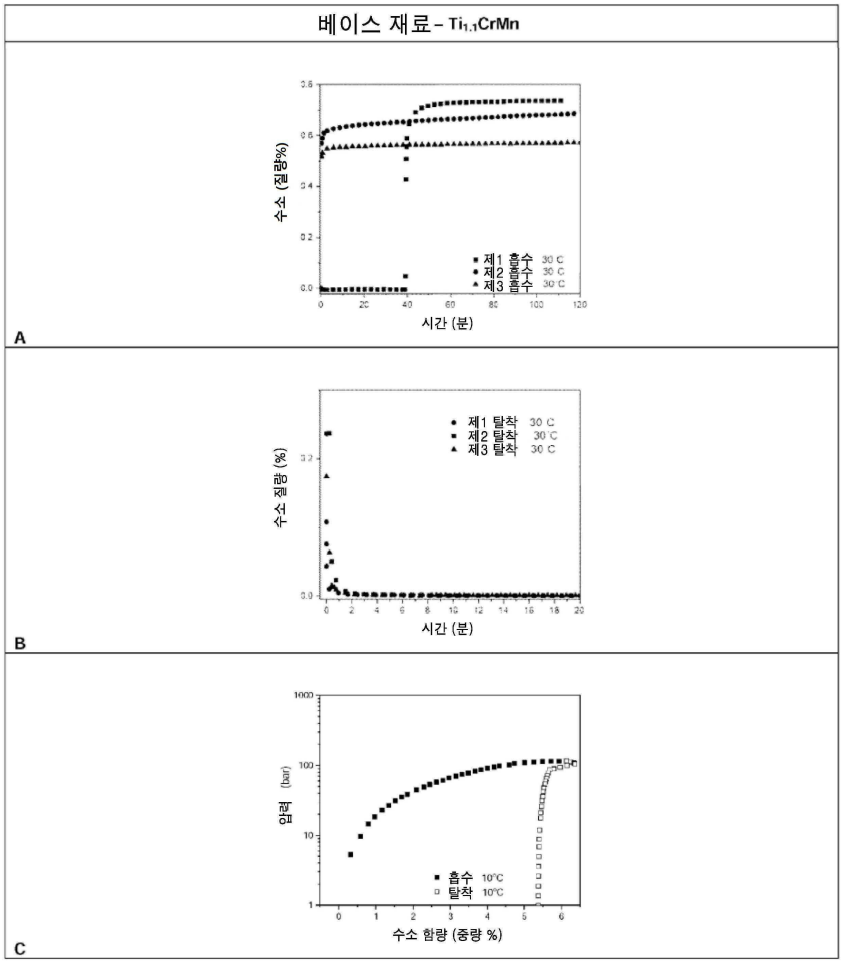
[0258] 도 24는 합금 $Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.2}Cr_{0.5}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$의 사이클링을 나타내고, 유리하게는 150 사이클 후에 열화가 없음을 입증한다. 이는, 합금이 > 90% 효율적이고, 이의 저장 용량을 잃지 않으며, 수소를 완전히 방출/흡수함을 나타내는 긴 수명 주기의 예이다.

도면

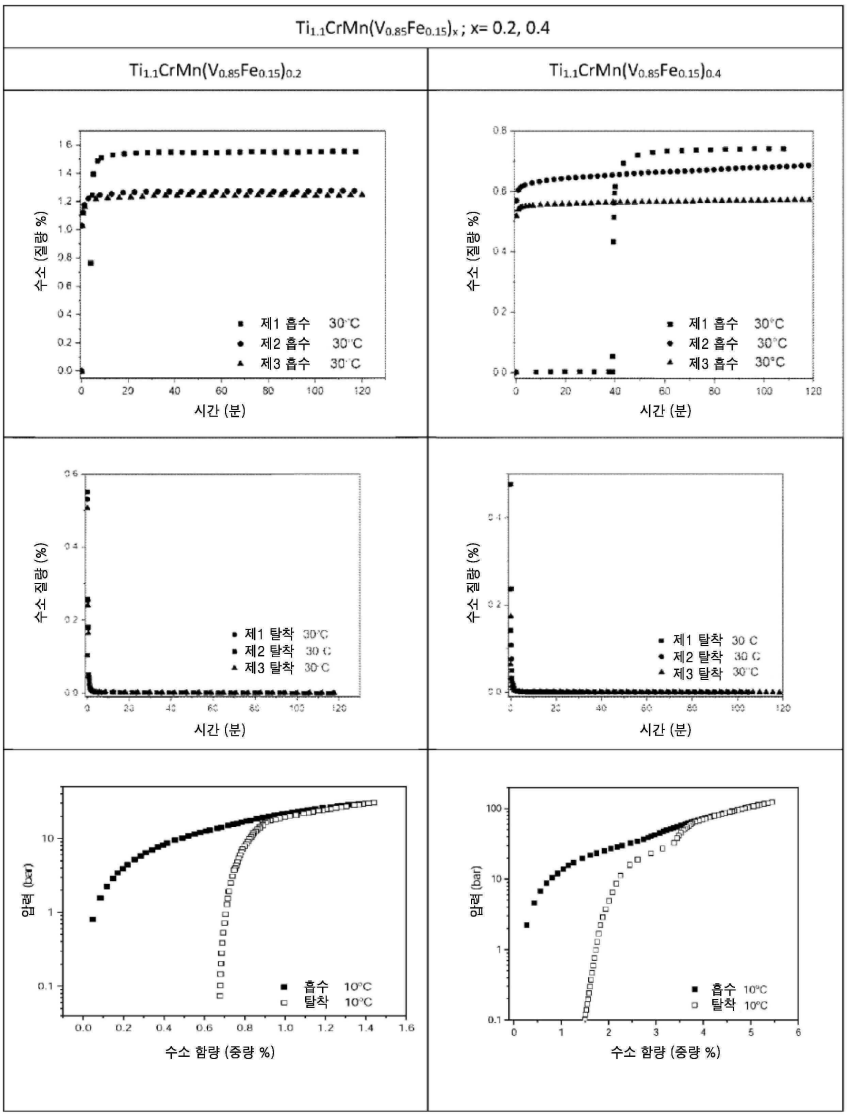
도면1


베이스 합금
TiMn1.5 또는 Ti1.1CrMn
H2저장 용량 증가
(V0.85Fe0.15)x 의 첨가 (x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6)
H2 흡수/방출 압력 증가
H2 흡수/방출 압력 감소
Fey, Cuy, Coy, Tiy 의 첨가 (y = 0.2, 0.4, 0.6)
Zry, Aly, Cry, Lay, Niy, Cey, Hoy, Vy, Moy
의 첨가 (y = 0.2, 0.4, 0.6)
감소된 플래토 기울기
Ti의 Zry (y = 0.05 -0.35) 부분 치환
Mn의 Coy (y = 0.1, 0.2) 부분 치환
어닐링 처리 (900 – 1100 °C)
감소된 히스테리시스
Mn/Cr 비의 변화 (1.5/0.2 – 1.1/0.6)
Vy 첨가 (y =0.1 - 0.4)
Ti의 Zry (y = 0.05-0.35) 부분 치환
어닐링 처리 (900 – 1100 °C)

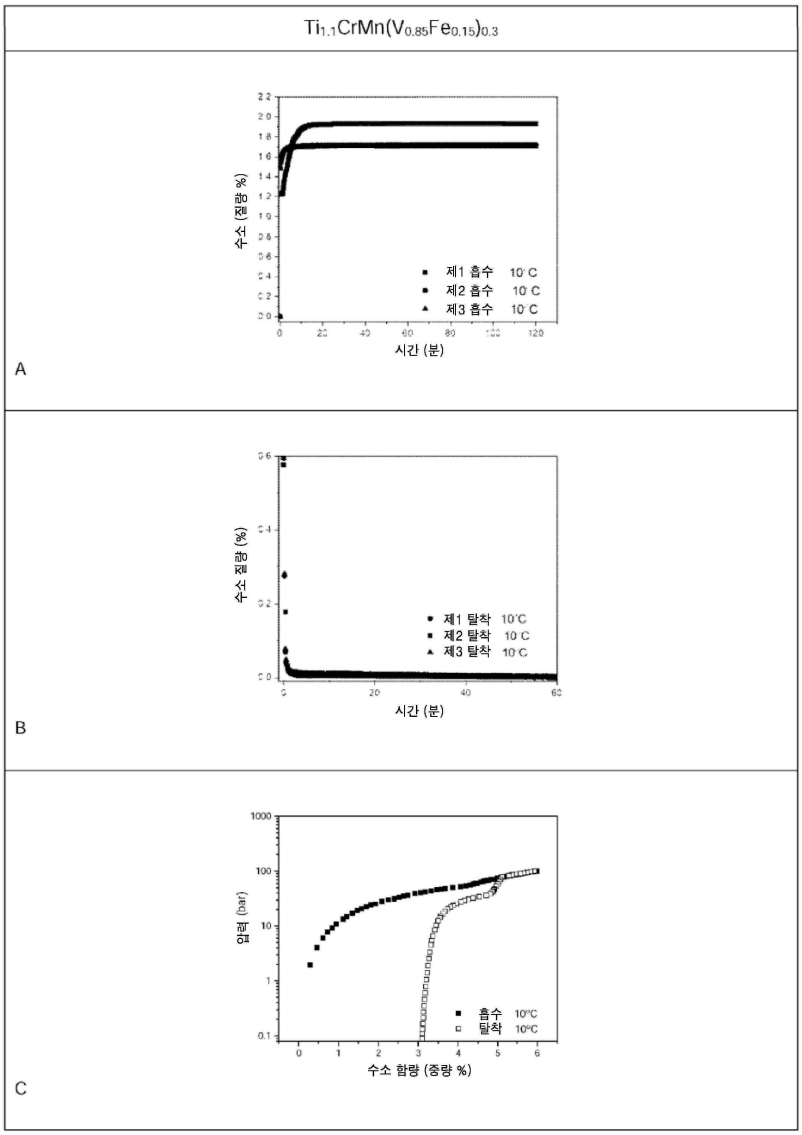
도면2


베이스 재료 - Ti1.1CrMn
수소 (질량%)
제1 흡수 30 C
제2 흡수 30 C
제3 흡수 30 C
시간 (분)
A
수소 질량 (%)
제1 탈착 30 C
제2 탈착 30 C
제3 탈착 30 C
시간 (분)
B
압력 (bar)
흡수 10°C
탈착 10°C
수소 함량 (중량 %)
C

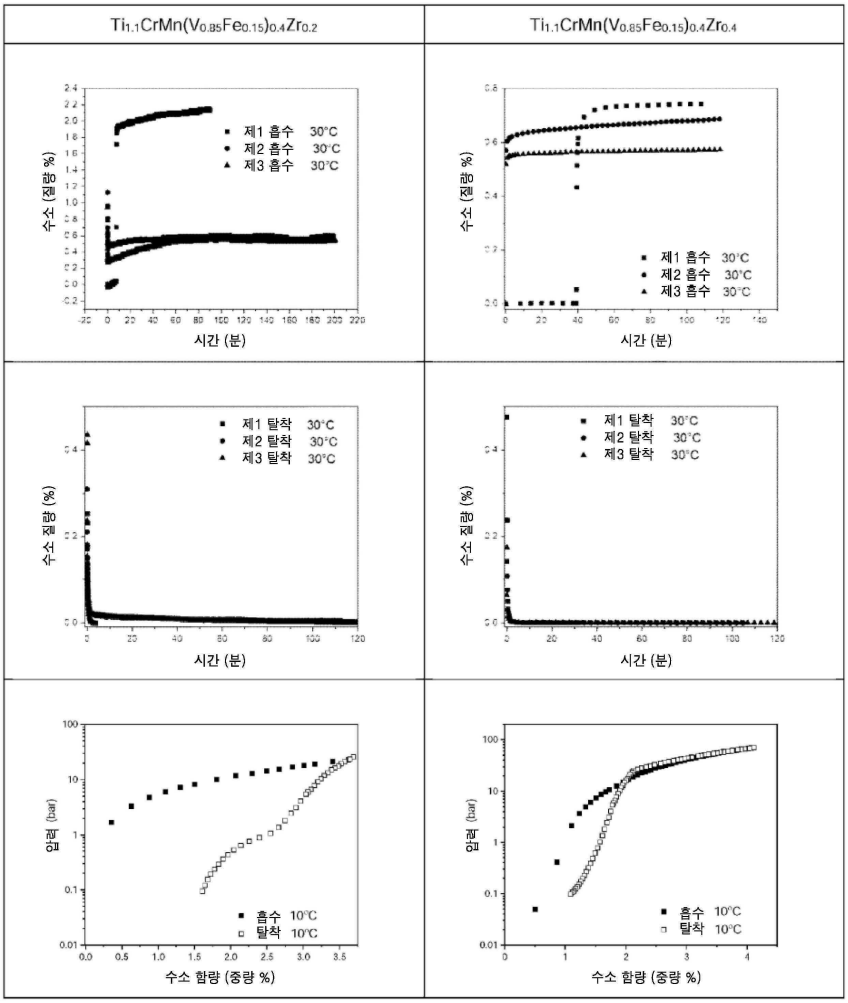
도면3


Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)x ; x= 0.2, 0.4
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.2
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4
수소 (질량 %)
시간 (분)
제1 흡수 30°C
제2 흡수 30°C
제3 흡수 30°C
수소 질량 (%)
제1 탈착 30°C
제2 탈착 30°C
제3 탈착 30°C
압력 (bar)
수소 함량 (중량 %)
흡수 10°C
탈착 10°C

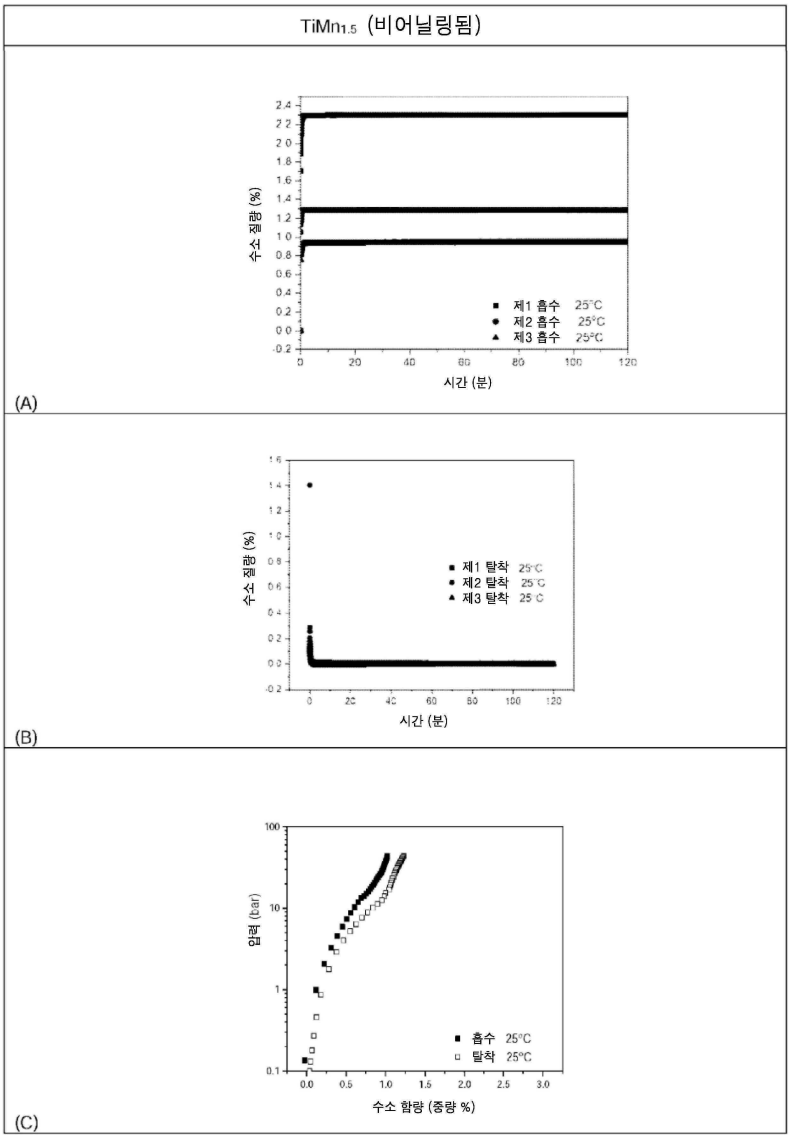
도면4


Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.3
수소 (질량 %)
제1 흡수 10°C
제2 흡수 10°C
제3 흡수 10°C
시간 (분)
A
수소 질량 (%)
제1 탈착 10°C
제2 탈착 10°C
제3 탈착 10°C
시간 (분)
B
압력 (bar)
흡수 10°C
탈착 10°C
수소 함량 (중량 %)
C

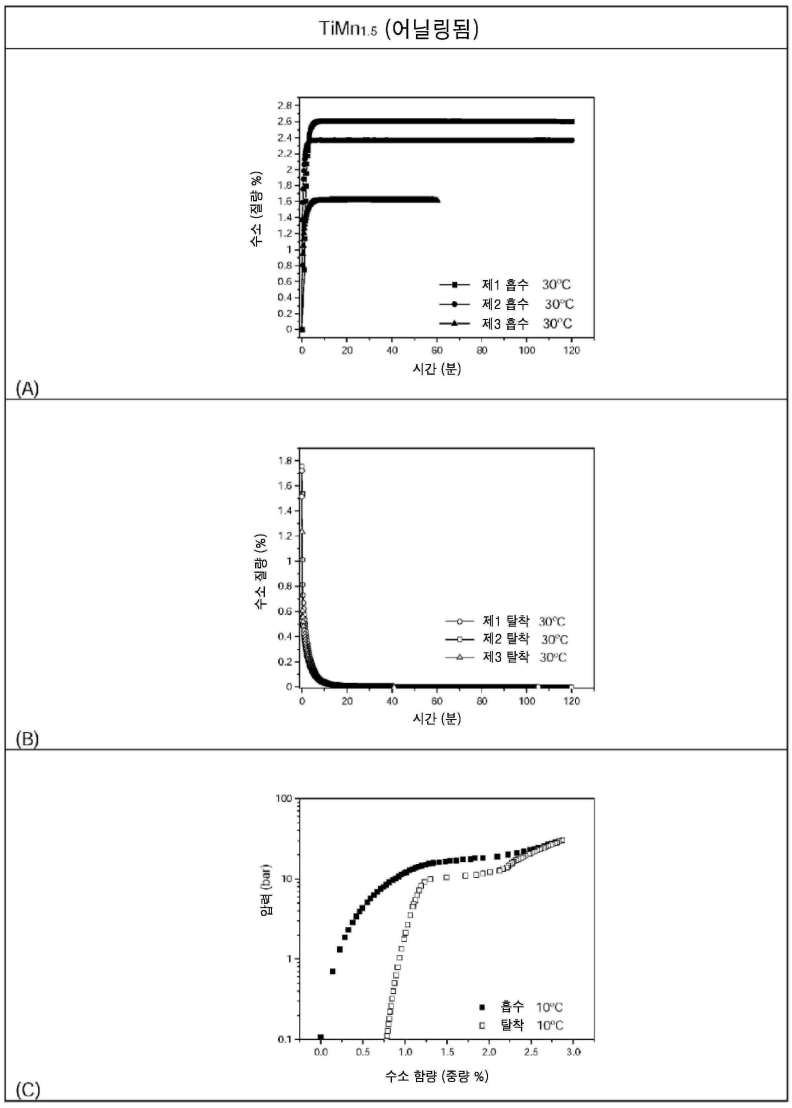
도면5


Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4Zr0.2
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4Zr0.4
수소 (질량 %)
제1 흡수 30°C
제2 흡수 30°C
제3 흡수 30°C
시간 (분)
수소 질량 (%)
제1 탈착 30°C
제2 탈착 30°C
제3 탈착 30°C
압력 (bar)
흡수 10°C
탈착 10°C
수소 함량 (중량 %)

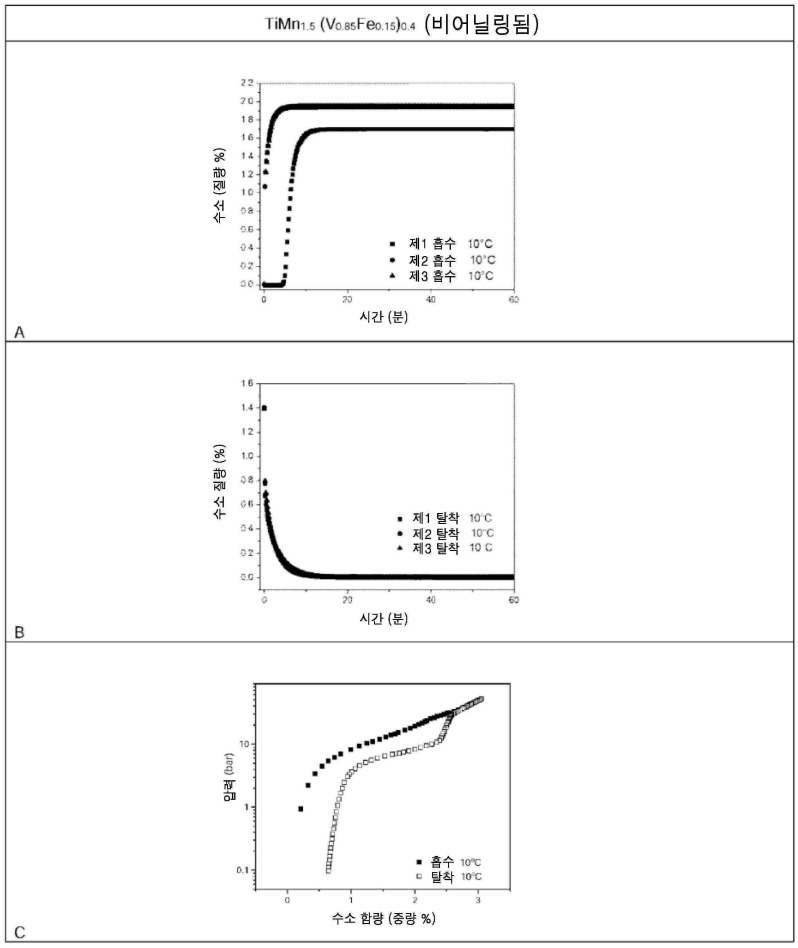
도면6


TiMn1.5 (비어닐링됨)
수소 질량 (%)
제1 흡수 25°C
제2 흡수 25°C
제3 흡수 25°C
시간 (분)
(A)
수소 질량 (%)
제1 탈착 25°C
제2 탈착 25°C
제3 탈착 25°C
시간 (분)
(B)
압력 (bar)
흡수 25°C
탈착 25°C
수소 함량 (중량 %)
(C)

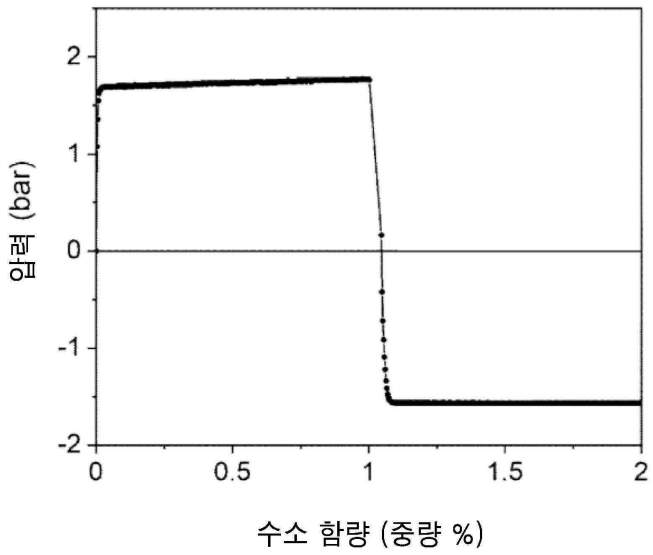
도면7


TiMn1.5 (어닐링됨)
수소 (질량 %)
시간 (분)
제1 흡수 30℃
제2 흡수 30℃
제3 흡수 30℃
(A)
수소 질량 (%)
시간 (분)
제1 탈착 30℃
제2 탈착 30℃
제3 탈착 30℃
(B)
압력 (bar)
수소 함량 (중량 %)
흡수 10℃
탈착 10℃
(C)

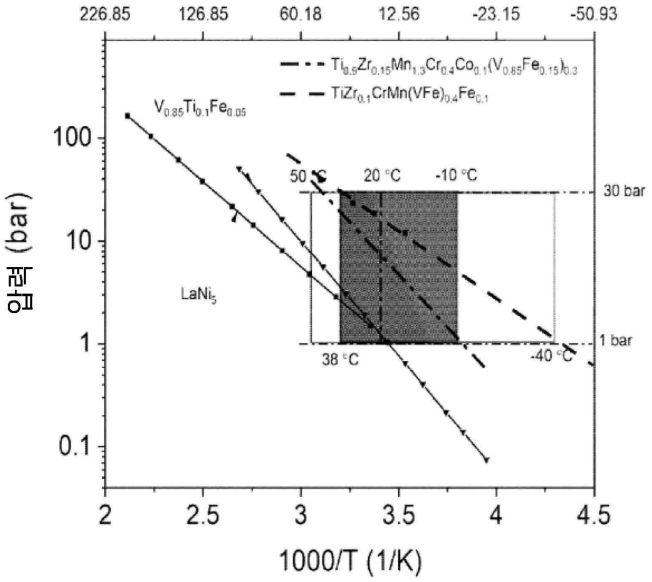
도면8


TiMn1.5 (V0.85Fe0.15)0.4 (비어닐링됨)
수소 (질량 %)
제1 흡수 10°C
제2 흡수 10°C
제3 흡수 10°C
시간 (분)
A
수소 질량 (%)
제1 탈착 10°C
제2 탈착 10°C
제3 탈착 10°C
시간 (분)
B
압력 (bar)
흡수 10°C
탈착 10°C
수소 함량 (중량 %)
C

도면9


압력 (bar)
수소 함량 (중량 %)

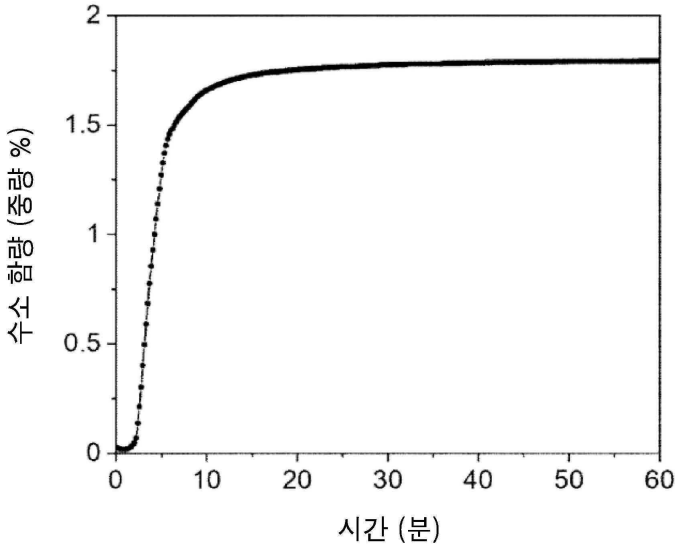
도면10


226.85
126.85
60.18
12.56
-23.15
-50.93
$Ti_{0.8}Zr_{0.15}Mn_{1.3}Cr_{0.4}Co_{0.1}(V_{0.85}Fe_{0.15})_{0.3}$
$TiZr_{0.1}CrMn(VFe)_{0.4}Fe_{0.1}$
$V_{0.85}Ti_{0.1}Fe_{0.05}$
50 °C
20 °C
-10 °C
30 bar
1 bar
38 °C
-40 °C
$LaNi_5$
압력 (bar)
100
10
1
0.1
2
2.5
3
3.5
4
4.5
1000/T (1/K)

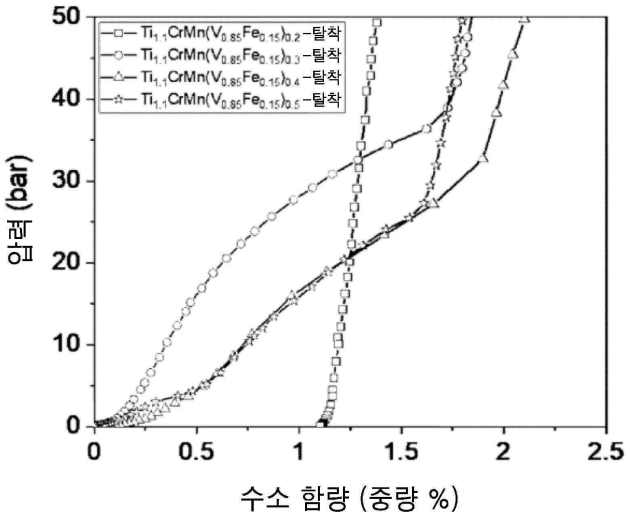
도면11



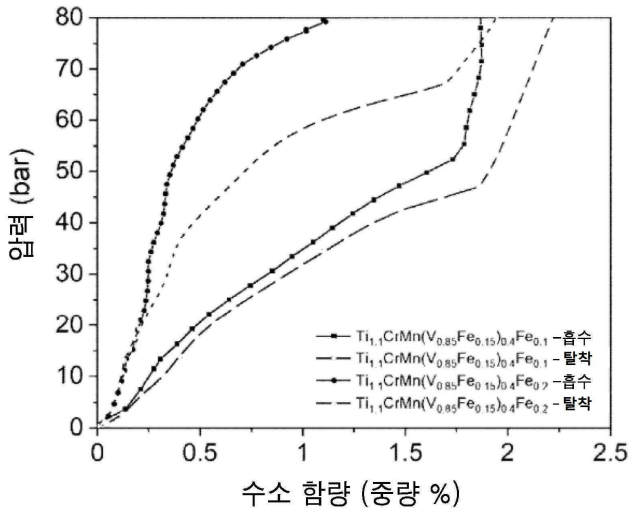
도면12



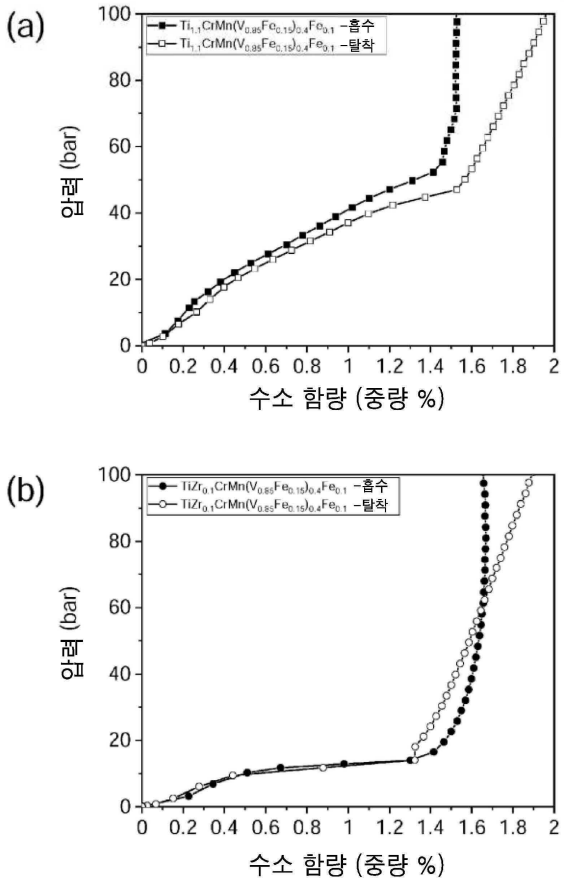
도면13



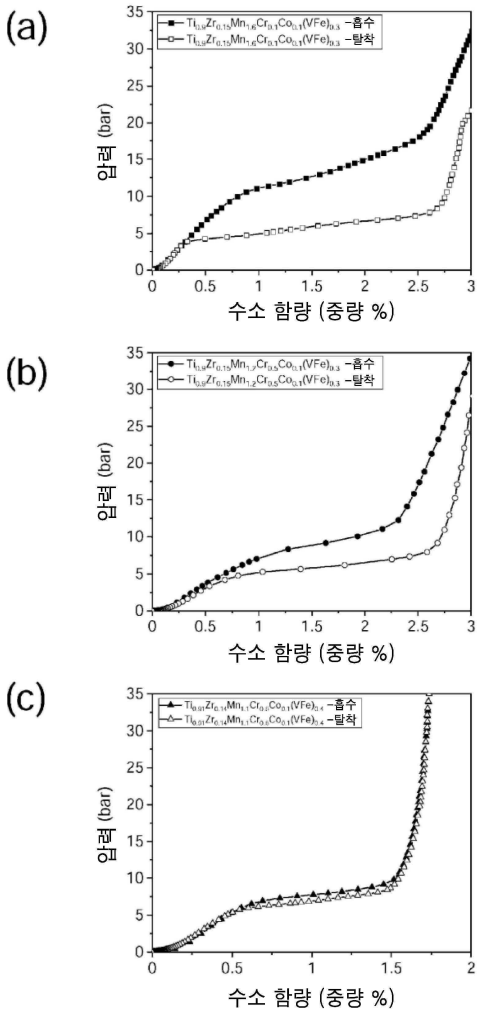
도면14



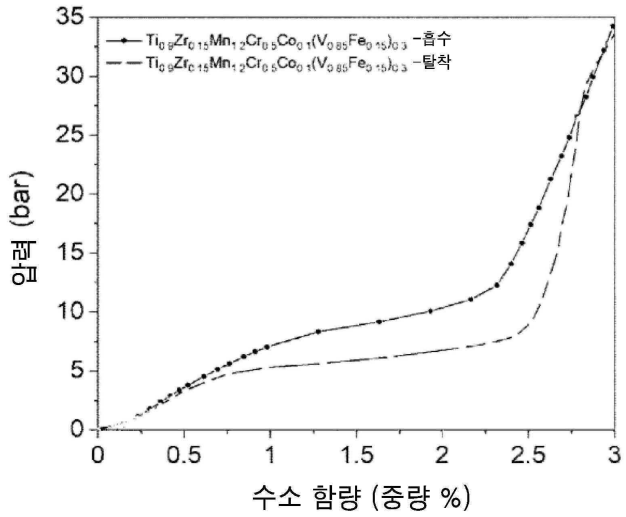
도면15


(a)
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4Fe0.1 -흡수
Ti1.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4Fe0.1 -탈착
압력 (bar)
수소 함량 (중량 %)
(b)
TiZr0.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4Fe0.1 -흡수
TiZr0.1CrMn(V0.85Fe0.15)0.4Fe0.1 -탈착
압력 (bar)
수소 함량 (중량 %)

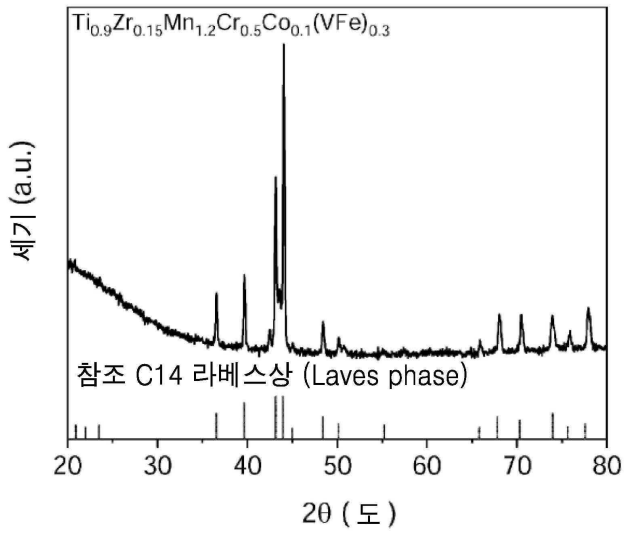
도면16


(a)
(b)
(c)
압력 (bar)
수소 함량 (중량 %)

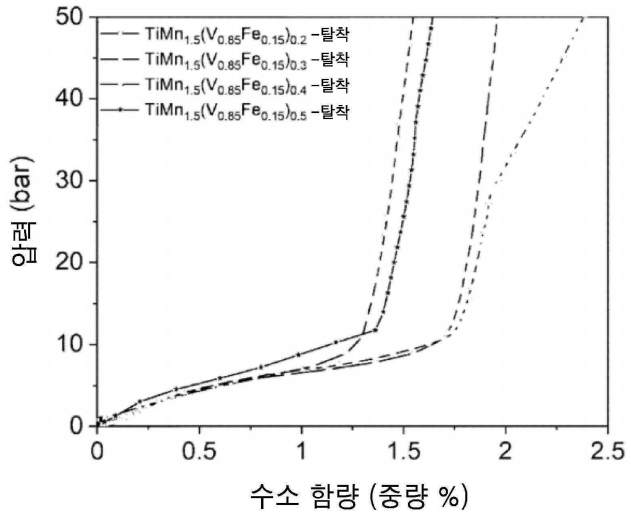
도면17


Ti0.9Zr0.15Mn1.2Cr0.5Co0.1(V0.85Fe0.15)0.3 -흡수
Ti0.9Zr0.15Mn1.2Cr0.5Co0.1(V0.85Fe0.15)0.3 -탈착
압력 (bar)
수소 함량 (중량 %)

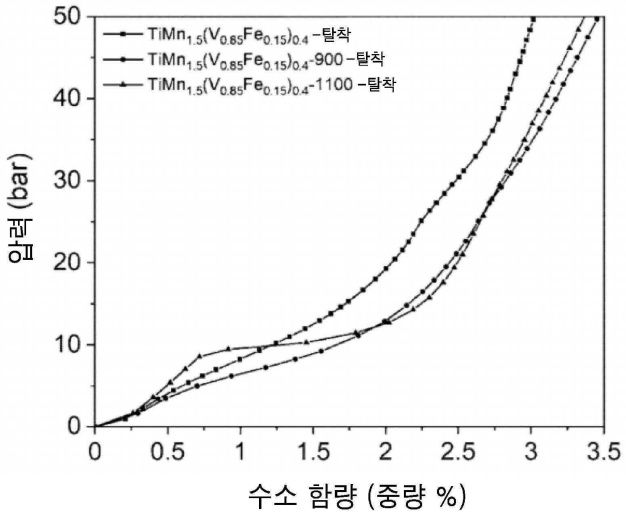
도면18



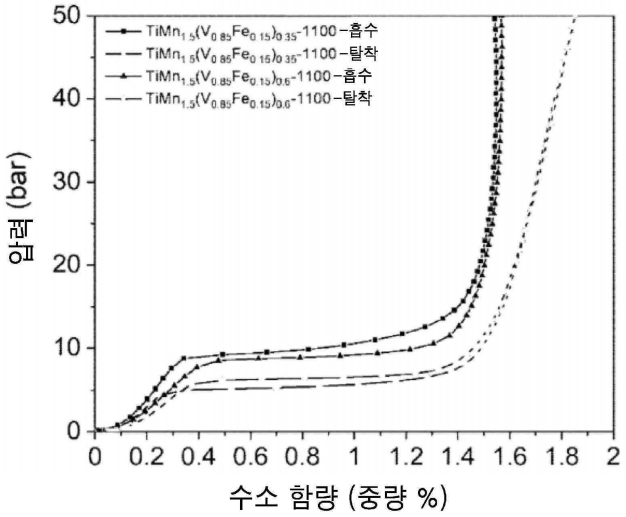
도면19



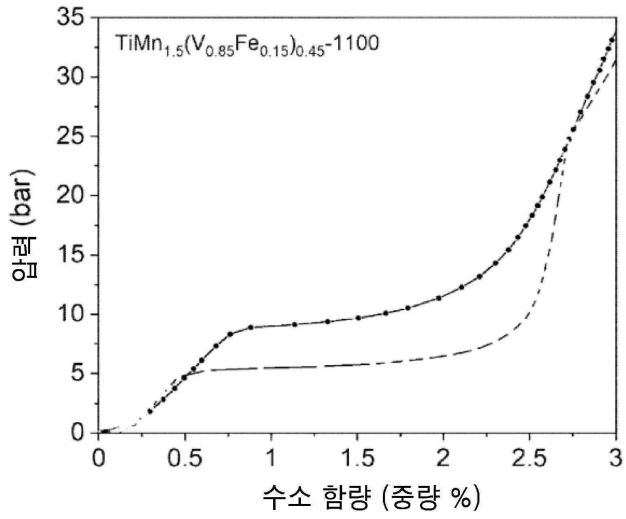
도면20



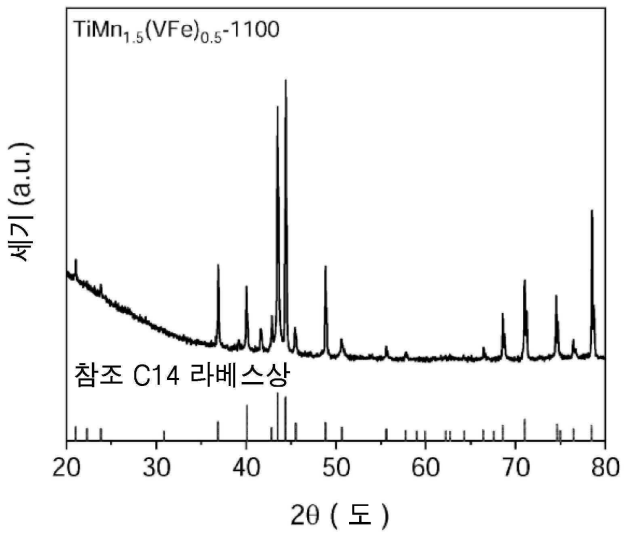
도면21



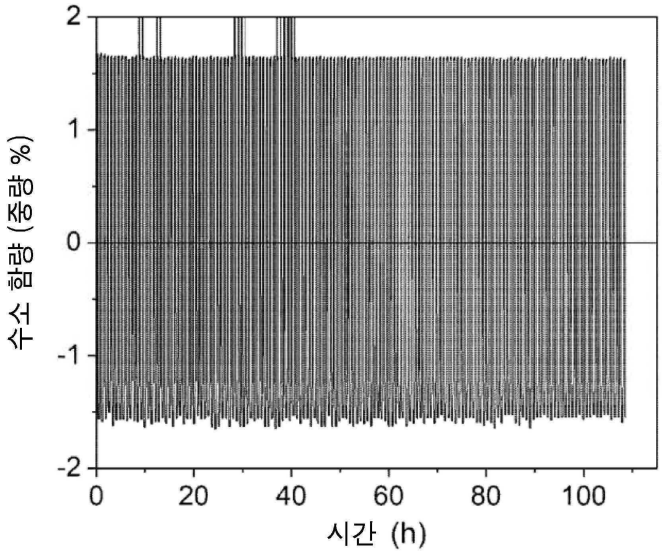
도면22



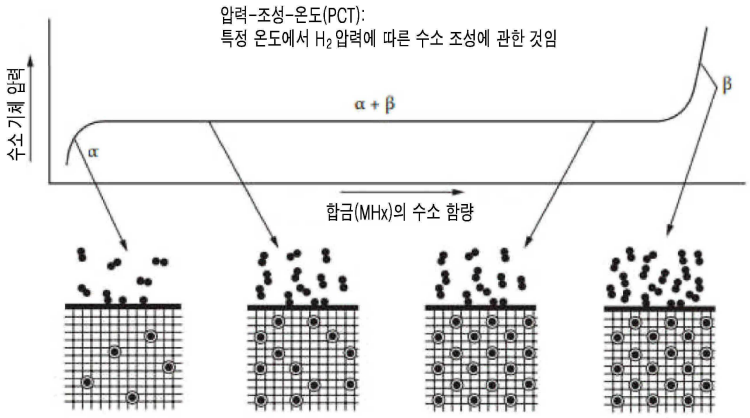
도면23



도면24


2
1
0
-1
-2
수소 함량 (중량 %)
0
20
40
60
80
100
시간 (h)

도면25


압력-조성-온도(PCT):
특정 온도에서 H2 압력에 따른 수소 조성에 관한 것임
수소 기체 압력
α
α + β
β
합금(MHx)의 수소 함량