

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C22C 14/00

(45) 공고일자 2002년11월23일
(11) 등록번호 10 - 0361908
(24) 등록일자 2002년11월08일

(21) 출원번호 10 - 2000 - 0034243
(22) 출원일자 2000년06월21일

(65) 공개번호 특2002 - 0003889
(43) 공개일자 2002년01월16일

(73) 특허권자 한국에너지기술연구원
대전 유성구 장동 71 - 2

(72) 발명자 성재석
대전광역시유성구어은동한빛아파트132 - 602
추고연
대전광역시유성구장동71 - 2
김태환
대전광역시유성구전민동464 - 1번지엑스포아파트106 - 1501
김중휘
대전광역시유성구도룡동431번지공동관리아파트10 - 203
김지동
대전광역시유성구전민동엑스포아파트307 - 1704
베르베스키빅터
러시아모스크바베르나드스키프로스펙트466 - 9
미트로킨세르게이
러시아모스크바코소모다미안스카야213 - 40/42

(74) 대리인 최영규
김경식

심사관 : 소현영

(54) 수소 저장용 T i - Z r 계 라베스 상 합금

요약

본 발명은 수소 저장용 T i - Z r 계 라베스 상 합금에 관한 것으로, 그 구성은 Ti - Zr 계 수소 저장 합금에 있어서, Ti - Zr - Mn - Cr - M 계 수소저장용 합금으로 조성하되, M은 Fe, Ni, V로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 금속으로 이루어지며, 그 조성식은 $Ti_{1-x}Zr_x(Cr_{1-a}Mn_{1-b}(Fe_y, Ni_z, V_w))_n$ 로 이루어지되, 이 식에서 $1.9 \leq n \leq 1.95$, $0.25 \leq x \leq 0.4$, $0 \leq a \leq 0.2$, $0 \leq b \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.1$, $0 < z \leq 0.1$, $0 < w \leq 0.1$ 인 것을 특징으로 하는데, 이 수소저장합금은 hexagonal MgZn₂ (C14) 계 Laves 상을 가지며 열처리 등의 전처리 없이 실온 및 10 ~ 35atm의 수소압 하에서 빠른 속도로 수소를 저장한다.

대표도

도 1

색인어

수소저장합금, Ti - Zr계, 평형수소압력, 플래토(plateau), 페로 바나듐

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 은 본 발명의 합금 $Ti_{0.7} Zr_{0.3} Mn_{0.95} Cr_{0.95} Fe_{0.05}$ 및 $Ti_{0.7} Zr_{0.3} Mn_{0.95} Cr_{0.95} Ni_{0.1}$ 의 20°C에서의 평형수소압력 - 수소흡수능의 관계를 나타낸 그래프

도 2 는 본 발명의 합금 $Ti_{0.7} Zr_{0.3} Mn_{0.95} Cr_{0.95} Ni_{0.02} Fe_{0.03}$, $Ti_{0.8} Zr_{0.2} Mn_{0.95} Cr_{0.95} Ni_{0.02} (FeV)_{0.05}$, $Ti_{0.8} Zr_{0.2} Mn_{0.95} Cr_{0.95} Ni_{0.02} (FeV)_{0.07}$, $Ti_{0.75} Zr_{0.253} Mn_{1.0} Cr_{0.9} Ni_{0.02} (FeV)_{0.03}$ 및 $Ti_{0.7} Zr_{0.3} Mn_{0.95} Cr_{0.98} Ni_{0.02} (FeV)_{0.03}$ 의 20°C에서의 평형수소압력 - 수소흡수능의 관계를 나타낸 그래프

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 수소 저장용 Ti - Zr계 라베스(Laves) 상 합금에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 Ti - Zr - Mn - Cr - M계의 수소 저장용 소재로서 M은 V, Ni, Fe로 구성된 금속 단체들 중의 적어도 1개 이상의 원소를 나타내며, 조성식 $Ti_{1-x} Zr_x (Cr_{1-a} Mn_{1-b} Fe_y Ni_z V_w)_n$ 로 된 라베스(Laves) 상을 갖는 수소저장합금에 관한 것이다.

일반적으로, 환경 친화적 청정 연료인 수소의 사용상 문제점은 저장과 수송이 어렵다는 것이다. 수소를 액상으로 저장하기 위해서는 상당한 액화 에너지가 필요하고 또 소형 극 저온용기(Cryostat)에서도 쉽게 증발하므로 손실이 크다. 고압수소용기는 특별한 안전 대책이 마련되어야 하고 수송시에는 폭발에 대한 안전장치가 요구된다.

수소저장합금을 이용하면 상기의 문제점들을 해결할 수 있어서 수소저장합금 개발 연구가 활발히 추진되어 왔다. 즉, 이미 30년 전에 $LaNi_5$ 계 금속간 화합물의 가역적인 수소저장능력과 빠른 흡/탈착 특성이 알려진 이후로 고효율 수소저장합금 기술이 새로운 과학 기술 분야를 차지하게 되었다.

수소저장합금과 수소는 아래 식(1)과 같은 가역적인 반응에 의해 수소가 합금에 저장된다.



상기, 식(1)에서 $P_1 > P_2$ 이고, $T_1 < T_2$ 이다. 즉, 높은 수소압력 및 낮은 온도에서는 합금에 수소가 흡수되고, 역으로 상대적으로 낮은 수소압력 및 높은 온도에서는 수소화물이 분해되어 흡수되었던 수소가 방출된다.

그리고, 수소저장합금은 아래와 같은 기본적인 요건을 갖추어야 한다.

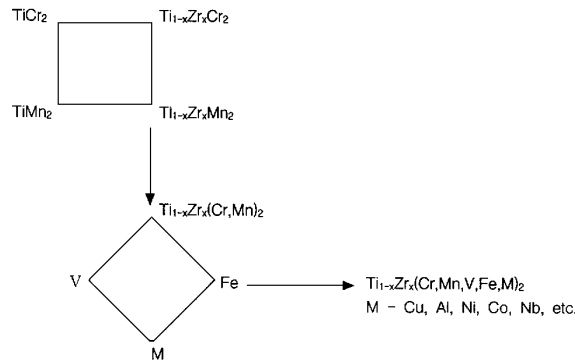
- 1) 단위 무게당 수소 저장 용량이 크고,
- 2) 활용상 안전하며,

3) 제조비용이 낮고,

4) 활성화가 용이해야 한다.

아래 < 그림 1과 같이 TiCr_2 합금과 TiMn_2 합금을 기초로 하여 고효율 수소저장합금을 개발하였다.

< 그림 1



< 참고문헌

1. T.Gamo, Y.Moriwaki, N.Yanagihara, T.Yamashita and T.Iwaki. 3rd World Hydrogen Energy Conf., Tokyo, 23 - 26 June, 1980, Oxford, 1981, vol.4, p.2127.
2. S.N.Klyamkin, A.A.Karikh, V.A.Demidov and V.N.Verbitsky. Nerganicheskie materialy (Rus.), 29, (1993), p.4.
3. US Patent 4069303, (T.Yamadaya, Y.Mashiko).
4. US Patent 4412982, (W.E.Wallace, V.K.Sinha, F.Pourarian).
5. Japan Patent Application 53 - 48011, (T.Gamo, Y.Moriwaki, T.Yamashita, M.Fukuda).
6. Japan Patent Application 53 - 146910, (T.Uraki, Y.Moriwaki, T.Yamashita, M.Fukuda).
7. German Application 3031471, (O.Bernauer, J.Springer, K.Ziegler).
8. Japan Patent Application 61 - 272340, (Y.Moriwaki, N.Yanagihara, K.Gamo, T.Iwasiro).

상기, < 그림 1을 참조하여 참고문헌(1,2)에 의하면 TiCr_2 합금과 TiMn_2 합금은 각각의 결점을 가지고 있는데 이를 서로 보완할 필요가 있다. 예를 들어 TiCr_2 합금은 저온에서 수소흡수량이 큰 수소화물을 형성한다. 한편, Ti - Mn계 라베스(Laves) 상 합금 중에서 TiMn_2 합금은 100기압 이하의 압력에서는 활성화가 잘 되지 않는 반면, $\text{TiMn}_{1.5}$ 합금은 수소흡수량이 1.8wt.%로 높고, 원료 금속 가격이 저렴하며 해리압도 20°C에서 0.5 - 0.8MPa로 수소저장합금으로 적합한 특성을 가지고 있으나 초기활성화가 어려우며 히스테리시스가 큰 단점이 있다.

상기, 참고문헌(3)에서 $Ti_{x-y}Zr_yCr_{2-z}Mn_z$ ($1 \leq x \leq 1.3$, $0 < y \leq 1$, $0 < z < 2$) 합금은 상기의 두 합금을 조합하여 결점을 보완한 것이며 더욱 적절한 조성은 $0.1 \leq y \leq 1$, $0.3 \leq z < 1.5$ 이다. 이 합금은 $LaNi_5$ 보다 저가인 장점이 있지만 수소화물로부터 탈착되는 수소량이 1.6 ~ 1.7wt.%로서 낮고, 탈착시 플래토(plateau) 영역의 등온선 기울기가 상당히 커서 합금의 안정성이 떨어지므로 실용화하는데 결점이 있다.

상기, 참고문헌(4)에서 제안된 수소저장합금의 일반 조성식은 $Zr_{1-x}Ti_xMn_{2-y}Fe_y$ ($x=0.05 \sim 0.3$, $y=0.1 \sim 1$)이며 C14 라베스(Laves) 상 hexagonal 결정 구조를 가진다. 이 합금은 $ZrMn_2$ 계 합금에 비해 비교적 낮은 엔탈피와 매우 일정한 수소 흡/탈착 특성을 가지고 있으며, 최대 수소 저장 용량이 2wt.%이지만 1000°C에서 2시간의 열처리가 필요하고 합금을 완전히 활성화시키기 위해 25회 정도의 수소 흡/탈착 순환(cycles)이 필요하다.

유사한 합금조성을 가진 합금은 참고문헌(5,6)으로 참고문헌(5)는 $Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y-z}Cr_yV_z$ ($x=0.05 \sim 0.4$, $y=0 \sim 1.0$, $z=0 \sim 0.4$)의 일반 조성식을, 참고문헌(6)은 $Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y-z}Cr_yV_z$ ($x=0.05 \sim 0.22$, $y=0.16 \sim 0.75$, $z=0.18 \sim 0.32$)의 일반 조성식을 가지고 있다. 이 합금은 수소 흡착속도가 빠르지만 사전 분쇄 처리가 필요하다. 또, 탈착시의 플래토(plateau) 영역에서 등온선의 기울기가 크며 이러한 현상은 Zr의 함량이 낮은 합금에서 특히 심하다.

그리고, 참고문헌(7)의 일반 조성식 $Ti_{1-a}Zr_aMn_{2-x}Cr_{2y}(V_zNi_{1-z})_y$ ($0 \leq a \leq 0.3$, $0.02 \leq x \leq 1.0$, $0.2 \leq y \leq z$, $0.6 \leq z \leq 0.9$)인 합금과 참고문헌(8)의 일반 조성식 $Ti_{1-x}A_xMn_{a-y-z}Cr_yB_z$ (A - Zr, Hf; B - Ni, Cu, Fe, Nb, Mo, Ta, Mg, Ca, Zn, Al, Si, La, Ce 금속들중 한 원소 이상의 금속; $x=0.02 \sim 0.99$; $a=1.5 \sim 2.5$; $y=0.21 \sim 1.5$, $z=0.02 \sim 0.8$; $a-y-z \geq 0.5$)인 합금의 특성이 본 발명의 합금 특성에 매우 가깝다. 참고문헌(7,8)에 제안된 수소저장합금은 -30 ~ 300°C의 온도 범위에서 상당량의 수소를 저장할 수 있으며, 특성도 우수하다. 그러나 이러한 특성을 얻기 위해 1100 ~ 1300°C의 고온의 진공 또는 비활성 분위기에서 열처리를 행해야 하는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위하여 안출한 것으로서, 그 목적은 원료 가격이 낮고 수소흡수량이 높은 수소 저장용 Ti-Zr계 라베스 상 합금을 제공함에 있다. 일반적으로 $LaNi_5$ 계 합금 및 $MmNi_5$ 계 합금은 수소저장합금의 기본적인 요건을 갖추고 있지만 원료 금속 가격이 상당히 높다는 단점이 있으며, Ti-Zr계 라베스 상 합금은 $LaNi_5$ 계 합금 및 $MmNi_5$ 계 합금에 비해 조(粗)수소에 포함된 불순물에 대한 내구성은 떨어지나 원료 가격이 낮고 수소흡수량이 높은 장점이 있다.

발명의 구성 및 작용

이하, 첨부된 도면 도 1과 도 2 및 표 1을 참조하여 본 발명의 구성을 설명하면 다음과 같다.

도 1은 본 발명의 합금 $Ti_{0.7}Zr_{0.3}Mn_{0.95}Cr_{0.95}Fe_{0.05}$ 및 $Ti_{0.7}Zr_{0.3}Mn_{0.95}Cr_{0.95}Ni_{0.1}$ 의 20°C에서의 평형수소압력 - 수소흡수능의 관계를 나타낸 그래프이고, 도 2는 본 발명의 합금 $Ti_{0.7}Zr_{0.3}Mn_{0.95}Cr_{0.95}Ni_{0.02}Fe_{0.03}$, $Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{0.95}Cr_{0.95}Ni_{0.02}(FeV)_{0.05}$, $Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{0.95}Cr_{0.95}Ni_{0.02}(FeV)_{0.07}$, $Ti_{0.75}Zr_{0.253}Mn_{1.0}Cr_{0.9}Ni_{0.02}(FeV)_{0.03}$ 및 $Ti_{0.7}Zr_{0.3}Mn_{0.95}Cr_{0.98}Ni_{0.02}(FeV)_{0.03}$ 의 20°C에서의 평형수소압력 - 수소흡수능의 관계를 나타낸 그래프이다.

합금의 특성

[표 1]

No.	조 성	a(Å)	c(Å)	ρ (g/cm ³)
1	Ti _{0.7} Zr _{0.3} Mn _{0.95} Cr _{0.95} Fe _{0.05}	4.609	8.102	6.37
2	Ti _{0.7} Zr _{0.3} Mn _{0.95} Cr _{0.95} Ni _{0.1}	4.901	8.099	6.54
3	Ti _{0.7} Zr _{0.3} Mn _{0.95} Cr _{0.95} Ni _{0.02} Fe _{0.03}	4.920	8.075	6.49
4	Ti _{0.8} Zr _{0.2} Mn _{0.95} Cr _{0.95} Ni _{0.02} (FeV) _{0.05}	4.917	8.051	6.47
5	Ti _{0.8} Zr _{0.2} Mn _{0.95} Cr _{0.95} Ni _{0.02} (FeV) _{0.07}	4.902	8.051	6.59
6	Ti _{0.75} Zr _{0.253} Mn _{1.0} Cr _{0.9} Ni _{0.02} (FeV) _{0.03}	4.909	8.062	6.48
7	Ti _{0.7} Zr _{0.3} Mn _{0.95} Cr _{0.98} Ni _{0.02} (FeV) _{0.03}	4.912	8.052	6.62

상기, 표 1에 나타낸 바와 같이 본 발명은 Ti-Zr계 수소 저장 합금에 있어서, Ti-Zr-Mn-Cr-M계 수소저장용 합금으로 조성하되, M은 Fe, Ni, V로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 금속으로 이루어지며, 그 조성식은 $Ti_{1-x} Zr_x (Cr_{1-a} Mn_{1-b} (Fe_y, Ni_z, V_w))_n$ 로 이루어지되, 이 식에서 $1.9 \leq n \leq 1.95$, $0.25 \leq x \leq 0.4$, $0 \leq a \leq 0.2$, $0 \leq b \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.1$, $0 < z \leq 0.1$, $0 < w \leq 0.1$ 인 것을 특징으로 한다.

그리고, 합금 $Ti_{1-x} Zr_x (Cr_{1-a} Mn_{1-b} (Fe_y, Ni_z, V_w))_n$ 의 원료 금속의 농도 범위 즉, 수치한정의 이유는 다음과 같이 설명된다.

$x < 0.25$ 범위의 낮은 Zr 농도는 해리압을 증가시키고 활성화를 어렵게 한다. 또한, $x > 0.4$ 범위의 높은 Zr 농도에서는 해리압이 너무 낮아지며 합금의 가격이 급격히 증가된다.

Mn과 Cr 농도의 감소($a > 0.2$ 및 $b > 0.2$)는 합금의 활성화 시간을 증가시키며 Ni과 Fe의 농도 증가($y > 0.1$ 및 $z > 0.1$)는 수소 저장합금의 수소해리압 및 합금의 활성화 시간의 증가를 초래한다.

V의 농도 증가($w > 0.1$)는 해리압을 감소시키며 합금의 원료금속의 비용을 증가시킨다. 마지막으로 화학양론 계수(n)를 감소($n < 1.9$)시키면 2상(two-phase) 합금이 형성되고 화학양론 계수를 증가($n > 1.95$)시키면 합금의 활성화가 잘 되지 않는다.

본 발명에 따른 실시예를 상세히 설명하겠다.

조성식 $Ti_{0.7} Zr_{0.3} Mn_{0.95} Cr_{0.95} Fe_{0.05}$ 인 합금은 순수 아르곤 분위기의 전기 유도로에서 합금 성분의 원료 금속을 녹여 제조된다. 원료가 산화물 형태의 경우 미리 정량 계산하여 산소와 친화성이 높으며 용융상태에서 상대적으로 응고 온도가 높은 금속(Ce)으로 제거하고 기타 원료 금속을 투입하여 균일한 조성의 합금을 만든다. 이들 합금의 수소화 특성은 일반적인 PCT 측정장치를 이용하여 몇 가지 다른 온도에서 측정된다. PCT 측정을 위해 먼저 시료 10g 정도를 반응기에 넣고, 시스템 전체를 진공 배기시켜 계 내의 압력을 10^{-2} mmHg로 30분간 유지한 후, 계 내에 20atm의 수소를 도입하면 합금은 수소를 흡장하기 시작하여 30분 이내에 수소화 반응이 완료된다. 흡장된 수소량은 1.9~2.0wt.%에 달하며, 두 번째 수소 흡장 실험에서 수소화 반응은 15분 이내에 완료된다. 합금의 특성치는 상기의 < 표 1에 나타낸 바와 같으며, 20°C에서의 평형수소압력-수소흡수능의 관계를 도 1에 나타내었다.

도 1에서 알 수 있듯이 플래토(plateau) 영역에서의 등온선의 경사가 많이 완만하게 되었으며, 실온에서의 수소흡장량은 거의 2.0wt.%에 가깝다.

조성식 $Ti_{0.7} Zr_{0.3} Mn_{0.95} Cr_{0.95} Ni_{0.1}$ 인 합금은 순수 아르곤 분위기의 전기 유도로서 합금 성분의 원료 금속을 녹여 제조된다. PCT 측정에 있어서 본 시료 10g을 미리 분쇄하지 아니하고 반응용기에 넣은 후, 시스템 전체를 진공 배기시켜 계 내의 압력을 10^{-2} mmHg로 한 상태로 30분간 유지한다. 그 다음 계 내에 20atm의 수소를 도입하면 합금은 수소를 흡장하기 시작하여 30분 이내에 수소화 반응이 완료된다. 흡장된 수소량은 1.9 ~ 2.0wt.%에 달하며, 두 번째 사이클(cycle)의 수소화 반응 실험도 실시예 1과 같은 조건에서 15분 이내에 반응이 완료된다. 합금의 특성치는 상기 < 표 1에, 20°C에서의 평형수소압력 - 수소흡수량 관계를 도 1에 나타낸다. 도 1로부터 알 수 있듯이 플래토(plateau) 영역에서 등온선 경사가 실시예 1과 비슷하며 흡수된 수소의 거의 100%의 수소가 탈착될 수 있음을 나타낸다.

그 외 본 발명의 합금들의 특성치 및 평형수소압력 - 수소흡수량 관계를 상기의 < 표 1 과 도 2에 나타내었다.

본 발명의 합금들의 주요 장점들 중 하나는 바나듐(V)이 순수 금속 상태로 용융 혼합물에 첨가되는 것이 아니라 페로바나듐(Fe-V)의 합금 상태로 첨가되므로 합금의 원료 가격을 낮출 수 있다는 것이다.

본 발명은 상술한 특징의 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

발명의 효과

본 발명은 수소를 Ti-Zr계 라베스(Laves) 상 합금에 저장함으로써 합금 원료의 가격을 낮출 수 있으며 또한, 수소흡수량을 극대화할 수 있도록 한 매우 유용한 발명인 것이다.

(57) 청구의 범위

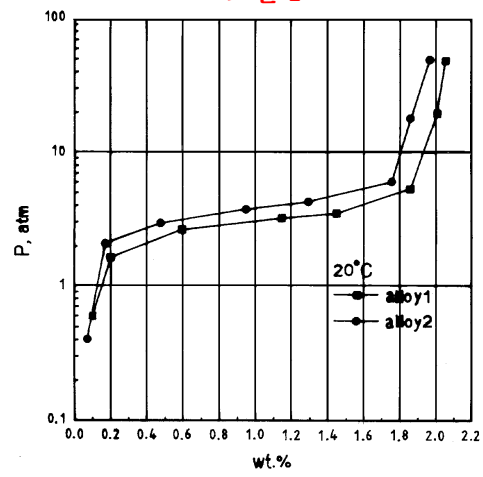
청구항 1.

Ti-Zr계 수소 저장 합금에 있어서,

Ti-Zr-Mn-Cr-M계 수소저장용 합금으로 조성하되, M은 Fe, Ni, V로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 금속으로 이루어지며, 그 조성식은 $Ti_{1-x} Zr_x (Cr_{1-a} Mn_{1-b} (Fe_y, Ni_z, V_w))_n$ 로 이루어지되, 이 식에서 $1.9 \leq n \leq 1.95$, $0.25 \leq x \leq 0.4$, $0 \leq a \leq 0.2$, $0 \leq b \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.1$, $0 < z \leq 0.1$, $0 < w \leq 0.1$ 인 것을 특징으로 하는 수소 저장용 Ti-Zr계 라베스 상 합금.

도면

도면 1



도면 2

