



- (51) 국제특허분류:
B32B 15/06 (2006.01) C22C 1/00 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/008273
- (22) 국제출원일: 2011년 11월 2일 (02.11.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0054049 2011년 6월 3일 (03.06.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 연세대학교 산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC CO-OPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) [KR/KR]; 서울특별시 서대문구 신촌동 134 연세대학교, 120-749 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 이우영 (LEE, Woo Young) [KR/KR]; 서울특별시 마포구 성산동 601 대림

아파트 108 동 1905 호, 121-250 Seoul (KR). 이준민 (LEE, Jun Min) [KR/KR]; 경기도 성남시 수정구 양지동 451 번지 102 호, 461-815 Gyeonggi-do (KR). 이은영 (LEE, Eun Young) [KR/KR]; 경기도 성남시 분당구 경자동 42-10, 463-010 Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 김영갑 (KO, Young Kap); 경기도 성남시 분당구 수내동 21-1 MS 프라자 809 호, 463-825 Gyeonggi-do (KR).

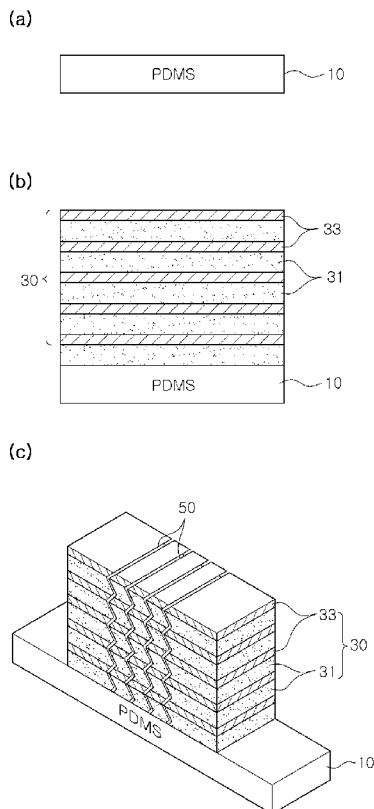
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR A HYDROGEN STORAGE ALLOY HAVING NANOGAPS, AND HYDROGEN STORAGE ALLOY

(54) 발명의 명칭 : 나노 갭을 갖는 수소저장합금의 제조방법, 및 수소저장합금

[Fig. 1]



(57) Abstract: Provided are a production method for a hydrogen storage alloy having nanogaps, and the hydrogen storage alloy. The present invention relates to a production method for a hydrogen storage alloy having nanogaps, the method comprising: a first process of preparing a resilient substrate; a second process of forming a first thin film of either Mg or an Mg alloy on the substrate; a third process of forming a second alloy thin film of one or more types selected from Ti, Ni, Al, Fe, Pd, Cu, V, Sc, Co, Mn and Ce on the first thin film; a fourth process of repeating the second process and the third process and thereby forming an array of a plurality of the first thin films and second thin films in which the second thin film is the outermost layer on the resilient substrate; and a fifth process of forming a plurality of nanogaps from the surface to the interior of the thin film array formed on the resilient substrate surface by making a tensile force act on the resilient substrate. The present invention also relates to the hydrogen storage alloy produced by means of the production method.

(57) 요약서: 나노 갭을 갖는 수소저장합금의 제조방법, 및 수소저장합금이 제공된다. 본 발명은, 탄성기판을 마련하는 제 1 공정; 상기 기판 상에 Mg 또는 Mg 합금의

[다음 쪽 계속]



(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

제 1 박막을 형성하는 제 2 공정; 상기 제 1 박막상에 Ti, Ni, Al, Fe, Pd, Cu, V, Sc, Co, Mm 및 Ce 중 선택된 1 종 이상의 제 2 합금 박막을 형성하는 제 3 공정; 상기 제 2 공정과 제 3 공정을 반복함으로써 상기 탄성기판상에 상기 제 2 박막을 최 외층으로 하는 다수의 제 1 박막-제 2 박막의 배열체를 형성하는 제 4 공정; 및 상기 탄성 기판에 인장력을 작용시켜 상기 탄성 기판 표면에 형성된 상기 박막 배열체의 표면에서 내부로 다수의 나노 갭을 형성하는 제 5 공정;을 포함하는 나노 갭을 갖는 수소저장합금의 제조방법과, 상기 제조방법으로 제조되는 수소저장합금에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 나노 갭을 갖는 수소저장합금의 제조방법, 및 수소저장합금

기술분야

- [1] 본 발명은 나노 갭을 갖는 수소저장합금의 제조에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 그 표면에서 내부로 형성된 다수의 나노 갭을 갖는 수소저장합금의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 현재 주된 연료로 사용되는 화석연료의 경우에 여러 가지 환경문제에 수반하여 자원고갈문제가 대두 되면서 새로운 에너지 자원에 대한 연구가 활발해지고 있다. 이러한 새로운 에너지 자원중 수소는 연소 시 공해를 유발하지 않으며, 중량당 에너지 밀도가 높고 지구의 70%를 차지하는 물을 분해하여 제조할 수 있어 자원이 무한하다는 장점이 있다.
- [3] 그러나 수소는 상온과 상압에서 기체로 존재하기 때문에 체적당 에너지밀도가 낮을 뿐만 아니라 저장과 운반이 불편하다는 문제점이 있다. 따라서 상기 문제점을 해결할 수 있는 수소저장기술을 개발하기 위한 연구가 지속적으로 이어지고 있다.
- [4] 수소저장기술은 압축기체 저장법, 액체수소 저장법과 수소 저장재를 이용하는 방법 등으로 분류할 수 있으며, 각각 장단점을 가지고 있어 목적에 맞는 연구가 이루어지고 있다. 이들 중 수소 저장재를 이용하는 방법은 저장밀도가 크며 저장과정에서 에너지 손실이 상대적으로 작을 뿐만 아니라 안전성도 높다는 장점을 가지고 있어, 다양한 방면에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행중에 있다.
- [5] 한편 수소 저장재 중에서 마그네슘계 수소저장합금은 중량당 수소저장량이 매우 높고 자원이 풍부하여 경제성이 우수할 뿐만 아니라 경량이라는 장점을 가지고 있다. 그러나 마그네슘계 수소저장합금은 수소와 강한 이온결합을 형성함으로써 안정성이 높아 저온에서 수소 흡,탈착 반응이 느릴 뿐만 아니라 활성화에너지가 높은 단점이 있다. 즉, 순수 마그네슘의 경우 수소 저장에 350도 정도의 높은 온도가 필요하게 되고 시간도 굉장히 오래 걸린다는 단점이 있다.
- [6] 이것을 해결하기 위해, 팔라듐 또는 니켈을 멀티레이어로 하여 수소 저장량이 조금 줄어드는 대신에 낮은 온도와 빠른 반응속도를 얻을 수 있는 기술이 문헌상 보고되고 있으나, 우수한 수소 저장능 및 빠른 반응속도 측면에서 이용에 다소 한계가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 따라서 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 기판상에

다수의 박막층의 배열체를 형성한 후 상기 기판에 인장 응력을 부여함으로써 상기 금속층에 나노 갭을 형성시켜 우수한 수소 저장능 및 빠른 반응속도를 갖는 수소저장합금 제조방법을 제공함을 그 목적으로 한다.

- [8] 또한 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 그 표면에서 내부로 형성된 다수의 나노갭을 수소저장합금을 제공함을 그 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [9] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은,
 [10] 탄성 기판을 마련하는 제1 공정;
 [11] 상기 기판상에 Mg 또는 Mg합금의 제1 박막을 형성하는 제2 공정;
 [12] 상기 제1 박막상에 Ti, Ni, Al, Fe, Pd, Cu, V, Sc, Co, Mm 및 Ce중 선택된 1종 이상의 제 2 합금 박막을 형성하는 제3 공정;
 [13] 상기 제2 공정과 제3 공정을 반복함으로써 상기 탄성 기판상에 상기 제2 박막을 최외층으로 하는 다수의 제1 박막-제2 박막의 배열체를 형성하는 제4 공정; 및
 [14] 상기 탄성 기판에 인장력을 작용시켜 상기 탄성 기판 표면에 형성된 상기 박막 배열체의 표면에서 내부로 다수의 나노 갭을 형성하는 제5 공정;을 포함하는 나노 갭을 갖는 수소저장합금의 제조방법에 관한 것이다.
 [15] 본 발명에서 상기 인장력의 인가 시에, 상기 박막층은 인장력이 작용한 방향으로 인장되는 동시에, 인장력이 작용한 방향의 수직 방향으로 압축되고, 상기 인장력의 회수 시에, 상기 박막층은 인장력이 회수된 방향으로 다시 압축되는 동시에, 인장력이 회수된 방향의 수직방향으로 다시 인장되는 것에 의해 상기 나노 갭이 형성될 수 있다.
 [16] 본 발명에서 상기 탄성 기판은 0.3~0.7의 프와송 비(poisson's ratio)를 가질 수 있다.
 [17] 또한 상기 인장력은 상기 탄성기판이 1.05 내지 1.50배로 신장되도록 인가될 수 있다.
 [18] 본 발명에서 상기 탄성기판을 이루는 탄성 소재는 천연고무, 합성고무, 또는 폴리머 일 수가 있다.
 [19] 또한 상기 합성고무는 부타디엔계 고무, 이소프렌계 고무, 클로로프렌계 고무, 니트릴계 고무, 폴리우레탄계 고무, 및 실리콘계 고무로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있고, 상기 실리콘계 고무는 PDMS(polydimethylsiloxane)일 수 있다.
 [20] 상기 Mg합금은 Mg와, Ti, Ni, Al, Fe, Pd, Cu, V, Sc, Co, Mm 및 Ce중 선택된 1종 이상의 금속의 합금인 것이 바람직하다.
 [21] 상기 박막 배열체의 전체 두께는 100nm~10 mm인 것이 바람직하다.
 [22] 박막 배열체를 이루는 제1 박막과 제2 박막은 그 두께가 각각 1nm ~ 100 μ m 범위에 있는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 3nm ~ 100nm, 그리고 가장 바람직하게는 5nm ~ 15nm범위에 있는 것이다.

- [23] 상기 나노갭은 그 폭이 1nm ~ 10 μ m범위에 있음이 바람직하다.
 [24] 또한, 본 발명은,
 [25] 탄성 기판;
 [26] 상기 탄성 기판상에 형성된 Mg 또는 Mg합금의 제1 박막과, 상기 제1 박막상에 형성된 Ti, Ni, Al, Fe, Pd, Cu, V, Sc, Co, Mm 및 Ce중 선택된 1종 이상의 제 2 합금 박막의 반복으로 이루어진, 상기 제2 박막을 최외층으로 하는 다수의 제1 박막-제2 박막의 배열체; 및
 [27] 상기 박막 배열체의 표면에서 내부로 형성된 다수의 나노갭;을 포함하는 나노갭을 갖는 수소저장합금에 관한 것이다.

발명의 효과

- [28] 상술한 바와 같은 구성의 본 발명의 수소저장합금은 나노 갭의 형성에 따라 넓은 표면적으로 수소와의 접촉 면적을 확대할 수 있으므로 우수한 수소 저장능을 나타내며, 아울러 Mg기반 합금이용으로 비교적 저렴한 가격에 제품을 공급할 수 있다.
 [29] 또한 그 표면에 Pd 등 박막층을 형성함으로써 표면산화물의 형성을 억제할 수 있음과 아울러, 활성화에너지의 감소를 도모할 수 있으므로 보다 낮은 온도에서 수소의 저장이 가능하다.
 [30] 아울러, co-sputtering공정으로 상기 박막 배열체를 손쉽게 제조할 수 있으므로 경제적인 기술로 평가할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [31] 도 1은 본 발명의 수소저장합금의 제조공정을 나타내는 공정개략도이다.
 [32] 도 2는 탄성 기판에 인장력을 작용시킬 때, 탄성 기판 및 상기 탄성 기판에 형성된 박막 배열체가 변형되는 양태를 도시한 설명도이다.
 [33] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 인장응력 인가방향에 따른 나노 갭 형성패턴을 보여주는 그림이다.
 [34] 도 4는 본 발명의 실시예에 이용된 Mg-Pd 박막 배열체가 형성된 PDMS기판을 보여주는 개략도이다.
 [35] 도 5는 본 발명의 실시예에서 100°C에서 수소흡수능을 비교예에 대비하여 나타낸 그래프이다.
 [36] 도 6은 본 발명의 실시예에서 100°C에서 시간에 따른 수소흡수능을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [37] 이하, 첨부도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다.
 [38] 도 1은 본 발명의 수소저장합금의 제조공정을 나타내는 공정 개략도이다.
 [39] 도 1 (a)에 나타난 바와 같이, 본 발명에서는 먼저 탄성 기판(10)을 마련한다. 상기 기판(10)은 인장력을 인가할 때 그 방향으로 신장 될 수 있고, 다시 인장력을 제거하면 본래의 형상으로 회복될 수 있는 탄성 소재로 이루어질 수 있다.

- [40] 본 발명에서 상기 탄성 기관(10)을 이루는 탄성 소재로는 인장력을 인가할 때 그 방향으로 신장 될 수 있고, 다시 인장력을 제거하면 본래의 형상으로 회복될 수 있는 어떠한 소재라도 사용 가능한데, 그 예로는 천연고무, 합성고무, 또는 폴리머를 이용하는 것 등이 있다.
- [41] 상기 합성 고무의 예로는 부타디엔계 고무, 이소프렌계 고무, 클로로프렌계 고무, 니트릴계 고무, 폴리우레탄계 고무, 및 실리콘계 고무중 선택된 1종을 이용할 수 있으며, 바람직하게는 접촉 자유 에너지(interfacial free energy)가 낮아 후속하는 공정에서 기관상에 형성된 박막 배열체를 성형 가공하기 좋고, 내구성이 좋은 실리콘계 고무 탄성체인 PDMS(polydimethylsiloxane)를 사용할 수 있다. 상기 PDMS 이외에도 폴리아미드(Polyimide)계 고분자 물질, 폴리우레탄(Polyurethane)계 고분자 물질, 플루오로카본(Fluorocarbon)계 고분자 물질, 아크릴(Acrylic)계 고분자 물질, 폴리아닐린(Polyaniline)계 고분자 물질, 폴리에스테르(polyester)계 고분자 물질 등도 상기 박막 배열체에 인장력을 전달할 수 있다면 탄성을 적절하게 조절하여 사용할 수 있다.
- [42] 도 2를 참조하면, 탄성 소재에서 흔히 볼 수 있는 바와 같이, 탄성 소재를 종 방향(x 방향)으로 인장할 때, 종 방향의 인장변형을 성분 이외에, 다른 아무런 조건이 없는 한, 탄성 소재는 종 방향으로 늘어남에 따라 횡 방향(y 방향)의 수축이 일어날 것으로 예상된다. 그리고, 상기 횡 방향(y 방향)의 수축변형율은 종 방향 인장변형율과 일정한 비율을 유지하면서 수축하게 된다. 다시 인장된 탄성 소재에 인가된 인장력을 회수하거나, 탄성 소재를 단축방향으로 압축시키는 경우, 횡 방향으로 인장변형율이 발생하게 되고, 이때 횡 방향 인장변형율과 종 방향 수축변화율 사이에도 인장시와 동일한 일정비를 유지하면서 변형되게 된다. 이러한 횡 방향 인장변형율과 종 방향 수축변화율이 갖는 일정 비의 값을 탄성 소재의 프와송 비(poisson's ratio)라 한다.
- [43] 본 발명에서 상기 탄성기관(10)은 0.2내지 0.8의 프와송 비(poisson's ratio)를 갖는 것이 바람직하고, 0.3 내지 0.7의 프와송 비(poisson's ratio)를 갖는 것이 더욱 바람직하며, 0.5의 프와송 비(poisson's ratio)를 갖는 것이 가장 바람직하다.
- [44] 그리고 도 1 (b)에 나타난 바와 같이, 상기 기관(10)상에 Mg 또는 Mg합금의 제1 박막(31)을 형성한다. 그리고 상기 제1 박막(31)상에 Ti, Ni, Al, Fe, Pd, Cu, V, Sc, Co, Mm 및 Ce중 선택된 1종 이상의 제 2 합금 박막(33)을 형성한다.
- [45] 계속하여, 본 발명에서는 상기 공정들을 반복함으로써 상기 탄성기관(10)상에 상기 제2 박막(33)을 최외층으로 하는 다수의 제1 박막-제2 박막의 배열체(30)를 형성한다.
- [46] 즉, 본 발명에서 상기 박막 배열체(30)는 제1 박막(31)과 제2 박막(33)이 다수로 교대 배열되어 있으며, 그 최외층은 표면층의 산화를 방지하기 위하여 제2 박막(33)으로 이루어져 있다.
- [47] 상기 박막 배열체(30)를 이루는 제1 박막(31)과 제2 박막(33)을 탄성기관(10)상에 형성하는 방법으로는 당업계에서 통상 사용되고 있는 어떠한

방법도 사용 가능하며, 그 예로는 통상 사용되는 스퍼터링(Sputtering), 이베포레이션(Evaporation) 등의 물리적 증착법과, 화학기상법(CVD: chemical vapor deposition), 원자층 증착법(ALD: atomic layer deposition) 등의 화학적 증착법이 사용될 수 있다. 본 발명에서는 상기 탄성 기관(10)상에 제1 박막층(31)과 제2 박막층(33)을 번갈아 형성함으로써 용이하게 박막 배열체(30)에 이를 수 있다.

[48] 본 발명에서 상기 제1 박막(31)을 이루는 Mg합금은 Mg와, Ti, Ni, Al, Fe, Pd, Cu, V, Sc, Co, Mn 및 Ce중 선택된 1종 이상의 금속의 합금인 것이 바람직하다.

[49] 본 발명에서는 상기 박막 배열체(30)의 전체 두께는 100nm~10 mm로 제한함이 바람직하다. 만일 그 두께가 너무 크면 하층의 탄성 기관의 인장 응력 부여에도 나노갭의 크랙의 형성이 곤란하고, 너무 작으면 수소 저장능이 문제가 되기 때문이다.

[50] 또한 본 발명에서는 상기 형성되는 제1 박막(31)층과 제2 박막(33)층의 두께를 각각 1nm ~ 100 μ m 범위에 있는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 3nm ~ 100nm, 그리고 가장 바람직하게는 5nm ~ 15nm범위에 있는 것이다.

[51] 후속하여 본 발명에서는, 도 1 (c)와 같이 탄성기관(10)에 인장응력을 부여함으로써 상기 박막 배열체(30)의 표면에서 내부로 나노 갭(50)을 형성하며, 이때, 상기 나노 갭은 100nm 내지 100 μ m의 폭을 갖는 것이 바람직하다.

[52] 즉, 상기 탄성기관(10)에 형성된 상기 박막 배열체(30)는 인장력 작용방향으로 인장됨과 동시에 그 수직 방향으로 압축된다. 또한, 상기 탄성 기관(10)에 인가된 인장력을 다시 회수하게 되면, 상기 박막 배열체(30)는 인장력이 회수된 방향으로 압축됨과 동시에, 그 수직방향으로는 다시 인장된다.

[53] 따라서, 본 발명은 상기 탄성 기관(10)에 인장력을 부과하는 간단한 방법으로 상기 박막 배열체에 물리적인 스트레인을 부과하며, 이를 통해 단시간에 값싸고 손쉽게 나노 갭을 갖는 박막 배열체(30)를 제조할 수 있다.

[54] 다시 말하면, 상기 탄성 기관(10)에 인장력을 부과하는 간단한 방법으로 상기 탄성 기관(10)의 표면에 일체로 형성된 박막 배열체(30)에 물리적인 스트레인을 부과할 수 있고, 물리적인 스트레인이 부과된 상기 박막 배열체(30)에는, 수직으로 교차하여, 나노 갭(11)이 형성되게 된다.

[55] 상기 탄성 기관(10)에 작용된 인장력은 상기 박막 배열체(30)에 그대로 전달되기 때문에, 상기 탄성 기관(10)이 갖는 프와송 비(poisson's ratio)에 의해 상기 박막 배열체(30)의 인장방향(x 방향), 또는 그 수축 방향(y 방향)으로의 인장과 수축의 비율이 결정되게 된다.

[56] 본 발명에서, 상기 박막 배열체는 인장력이 작용한 x 방향으로 인장됨과 동시에, 인장력이 작용한 방향의 수직 방향인 y 방향으로 수축하게 된다. 따라서, 상기 박막 배열체(30)에 작용하는 물리적인 스트레인, 및 스트레인에 의한 나노 갭(50)의 효율적인 형성을 종합적으로 고려하여 상기 탄성 기관(10)에 작용하는 인장력의 크기를 조절할 필요가 있다.

- [57] 또한, 상기 탄성 기관(10)에 작용하는 인장력은 상기 탄성 기관의 특성과 상기 탄성 기관의 표면에 일체로 형성된 상기 박막 배열체(30)의 두께, 재질 및 성질 등을 종합적으로 고려하여, 상기 배열체(30)에 균일하게 나노 갭(50)이 형성될 수 있도록, 상기 탄성 기관(10)이 인장되는 것이 바람직하며, 상기 탄성 기관(10)이 1.05 내지 1.50 배로 신장되도록 인가되는 것이 가장 바람직하다.
- [58] 상기 박막 배열체(30)가 형성된 탄성 기관(10)에 인장력을 인가하게 되면, 상술한 바와 같이, 상기 박막 배열체(30)는 인장력이 인가된 x 방향으로 인장함과 동시에 y 방향으로 수축하여 물리적인 스트레인을 받게 되어 나노 갭(50)을 형성하게 된다. 이때, 단 1회라도 인장력을 인가하더라도 상기 박막 배열체에는 나노 갭(50)이 형성될 수 있으나, 나노 갭(50)이 형성될 때의 방향성 및 균일성을 고려하면, 상기 탄성 기관(10)에 작용하는 인장력은 1회 이상 반복하여 작용하는 것이 바람직하다.
- [59] 또한, 상기 인장력의 인가는 단순히 하나의 특정 방향으로만 인가될 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 도 3에 도시된 바와 같이, 하나 이상의 방향, 예를 들면, 2 방향, 3 방향으로 인장력을 인가하여 상기 박막 배열체에 나노 갭이 형성하는 것을 촉진할 수도 있다.
- [60] 상기 3 방향으로 인장력이 인가되는 경우에는, 제1방향, 상기 제1방향과 수직을 이루는 제2방향, 및 상기 제1방향 및 상기 제2방향과는 다른 방향을 이루는 제3방향으로 1회 이상 반복하여, 상기 박막 배열체에 작용하는 스트레인을 효과적으로 집중시킬 수 있고, 이를 통해 상기 박막 배열체에 나노 갭을 형성시킬 수 있으며, 이때 상기 인장력이 인가되는 제2방향은 상기 제1방향과 90°의 각도를 갖고, 상기 인장력이 인가되는 제3방향은 상기 제1방향 및 제2방향과 $\pm 0^\circ$ 보다 크거나 $\pm 90^\circ$ 보다 작은 각도를 갖는 경우에 상기 박막 배열체에 작용하는 스트레인을 효과적으로 집중시킬 수 있다.
- [61] 상술한 바와 같은 공정으로 제조된 본 발명의 나노갭을 갖는 수소저장합금은, 탄성 기관(10); 상기 탄성 기관(10)상에 형성된 Mg 또는 Mg합금의 제1 박막(31)과, 상기 제1 박막상에 형성된 Ti, Ni, Al, Fe, Pd, Cu, V, Sc, Co, Mm 및 Ce중 선택된 1종 이상의 제 2 합금 박막(33)의 반복으로 이루어진, 상기 제2 박막(33)을 최외층으로 하는 다수의 제1 박막-제2 박막의 배열체(30); 및 상기 박막 배열체(30)의 표면에서 내부로 형성된 다수의 나노 갭(50);을 포함하여 구성된다.

발명의 실시를 위한 형태

- [62] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다.
- [63] (실시예)
- [64] PDMS 기관상에 Co-sputtering 공정을 이용하여 그 최외층을 Pd박막으로 하는 Mg-Pd 박막을 365개 교대로 적층하여 도 4와 같이, Mg-Pd박막 배열체를 형성하였다. 이때 상기 적층된 Mg-Pd 박막 배열체의 총 두께는 1 μ m로

- 관리하였으며, Pd막과 Mg(82%)막의 두께는 각각 1.0nm와 4.5nm로 관리하였다.
- [65] 한편 비교를 위하여 상기와 동일한 조건으로 Mg-Pd 박막 배열체를 Si기판상에 형성하였다.
- [66] 그리고 상기와 같이 그 상부에 Mg-Pd 박막 배열체가 형성된 PDMS기판을 일방으로 20% 인장시켜, 그 상부에 형성된 Mg-Pd 박막 배열체의 표면에서부터 내부로 나노갭 크랙을 형성하였다.
- [67] 상기와 같이 나노 갭이 형성된 Mg-Pd 박막 배열체를 갖는 PDMS기판의 수소흡수능을 100°C에서 측정하여 도 5에 나타내었으며, 이때 비교를 위하여 Si기판을 이용하고 나노 갭이 형성되지 않은 Mg-Pd 박막 배열체에 대한 수소흡수능도 동시에 측정하여 도 5에 나타내었다.
- [68] 도 5에 나타난 바와 같이, 100°C에서 그 표면에서 내부로 나노 갭이 형성된 Mg-Pd 박막 배열체를 갖는 PDMS기판이 Si기판의 경우보다 우수한 수소흡수능을 나타냄을 알 수 있다. 구체적으로, 100°C에서 1MPa에서 PDMS기판의 경우가 Si 기판에 비해 3.5배, 최대 3.7배의 수소 흡수능을 가짐을 알 수 있다.
- [69] 한편 도 6은 나노 갭이 형성된 Pd-Mg 박막 배열체를 갖는 PDMS기판의 시간에대한 수소흡수능을 나타내는 그래프로서, 모두 3분 이내의 짧은 시간내에 수소가 급격한 속도로 저장됨을 알 수 있다.
- [70] 본 발명은 상술한 실시형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니라, 첨부된 청구범위에 의해 해석되어야 한다. 또한, 본 발명에 대하여 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은 당해 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

산업상 이용가능성

- [71] 본 발명은 차세대 대체 에너지인 수소를 저장하는 수소저장재인 수소저장합금의 제조방법과 그에 의해 생산된 제품에 이용이 가능하다.

청구범위

- [청구항 1] 탄성 기판을 마련하는 제1 공정;
상기 기판상에 Mg 또는 Mg합금의 제1 박막을 형성하는 제2 공정;
상기 제1 박막상에 Ti, Ni, Al, Fe, Pd, Cu, V, Sc, Co, Mm 및 Ce중
선택된 1종 이상의 제 2 합금 박막을 형성하는 제3 공정;
상기 제2 공정과 제3 공정을 반복함으로써 상기 탄성 기판상에
상기 제2 박막을 최외층으로 하는 다수의 제1 박막-제2 박막의
배열체를 형성하는 제4 공정; 및
상기 탄성 기판에 인장력을 작용시켜 상기 탄성 기판 표면에
형성된 상기 박막 배열체의 표면에서 내부로 다수의 나노 갭을
형성하는 제5공정;을 포함하는 나노 갭을 갖는 수소저장합금의
제조방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 인장력의 인가 시에, 상기 박막층은
인장력이 작용한 방향으로 인장되는 동시에, 인장력이 작용한
방향의 수직 방향으로 압축되고, 상기 인장력의 회수 시에, 상기
박막층은 인장력이 회수된 방향으로 다시 압축되는 동시에,
인장력이 회수된 방향의 수직방향으로 다시 인장되는 것에 의해
상기 나노 갭이 형성됨을 특징으로 하는 나노 갭을 갖는
수소저장합금의 제조방법.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서, 상기 탄성 기판은 0.3~0.7의 프와송 비(poisson's
ratio)를 가짐을 특징으로 하는 나노 갭을 갖는 수소저장합금의
제조방법.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서, 상기 인장력은 상기 탄성기판이 1.05 내지
1.50배로 신장되도록 인가됨을 특징으로 하는 나노 갭을 갖는
수소저장합금의 제조방법.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서, 상기 탄성 기판을 이루는 탄성 소재는 천연고무,
합성고무, 또는 폴리머인 것을 특징으로 하는 나노 갭을 갖는
수소저장합금의 제조방법.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서, 상기 합성고무는 부타디엔계 고무, 이소프렌계
고무, 클로로프렌계 고무, 니트릴계 고무, 폴리우레탄계 고무, 및
실리콘계 고무로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있고,
상기 실리콘계 고무는 PDMS(polydimethylsiloxane)인 것을
특징으로 하는 나노 갭을 갖는 수소저장합금의 제조방법.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서, 상기 Mg합금은 Mg와, Ti, Ni, Al, Fe, Pd, Cu, V,
Sc, Co, Mm 및 Ce중 선택된 1종 이상의 금속의 합금인 것을
특징으로 하는 나노 갭을 갖는 수소저장합금의 제조방법.
- [청구항 8] 제 1항에 있어서, 상기 박막 배열체의 전체 두께는 100nm~10

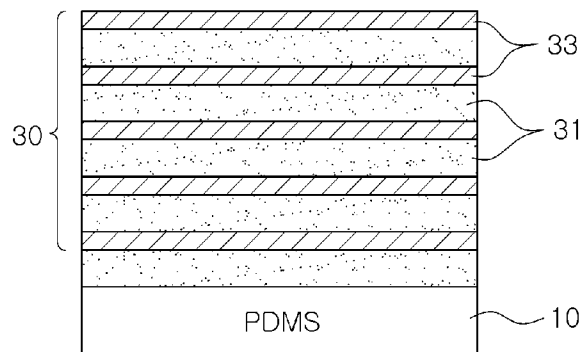
- mm인 것을 특징으로 하는 나노 갭을 갖는 수소저장합금의 제조방법.
- [청구항 9] 제 1항에 있어서, 상기 박막 배열체를 이루는 제1 박막과 제2 박막은 그 두께가 각각 1nm ~ 100 μ m범위에 있음을 특징으로 하는 나노 갭을 갖는 수소저장합금의 제조방법.
- [청구항 10] 제 1항에 있어서, 상기 나노 갭은 그 폭이 1nm ~ 10 μ m범위에 있음을 특징으로 하는 나노 갭을 갖는 수소저장합금의 제조방법.
- [청구항 11] 탄성 기관;
상기 탄성 기관상에 형성된 Mg 또는 Mg합금의 제1 박막과, 상기 제1 박막상에 형성된 Ti, Ni, Al, Fe, Pd, Cu, V, Sc, Co, Mm 및 Ce중 선택된 1종 이상의 제 2 합금 박막의 반복으로 이루어진, 상기 제2 박막을 최외층으로 하는 다수의 제1 박막-제2 박막의 배열체; 및 상기 박막 배열체의 표면에서 내부로 형성된 다수의 나노 갭;을 포함하는 나노 갭을 갖는 수소저장합금.
- [청구항 12] 제 11항에 있어서, 상기 탄성 기관은 PDMS기관인 것을 특징으로 하는 나노 갭을 갖는 수소저장합금.
- [청구항 13] 제 11항에 있어서, 상기 Mg합금은 Mg와, Ti, Ni, Al, Fe, Pd, Cu, V, Sc, Co, Mm 및 Ce중 선택된 1종 이상의 금속의 합금인 것을 특징으로 하는 나노 갭을 갖는 수소저장합금.
- [청구항 14] 제 11항에 있어서, 상기 박막 배열체의 전체 두께는 100nm~10 mm인 것을 특징으로 하는 나노 갭을 갖는 수소저장합금.
- [청구항 15] 제 11항에 있어서, 상기 박막 배열체를 이루는 제1 박막과 제2 박막은 그 두께가 각각 1nm ~ 100 μ m범위에 있음을 특징으로 하는 나노 갭을 갖는 수소저장합금.
- [청구항 16] 제 15항에 있어서, 상기 박막 배열체를 이루는 제1 박막과 제2 박막은 그 두께가 각각 3nm ~ 100nm범위에 있음을 특징으로 하는 나노 갭을 갖는 수소저장합금.
- [청구항 17] 제 11항에 있어서, 상기 나노 갭은 그 폭이 1nm ~ 10 μ m범위에 있음을 특징으로 하는 나노 갭을 갖는 수소저장합금.

[Fig. 1]

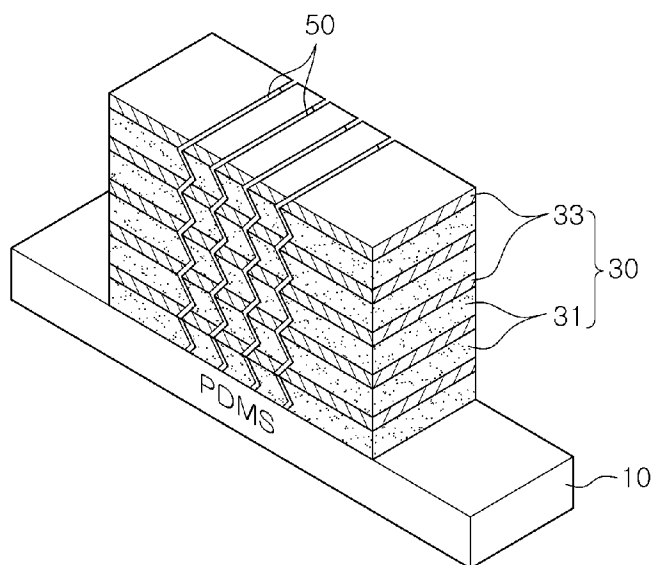
(a)



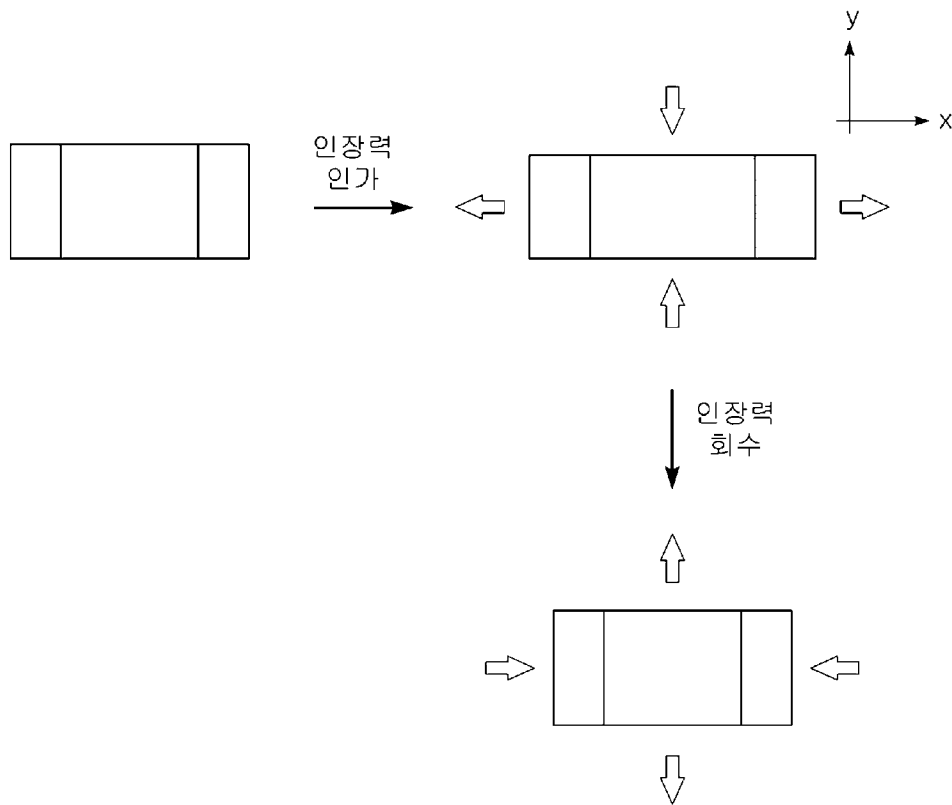
(b)



(c)

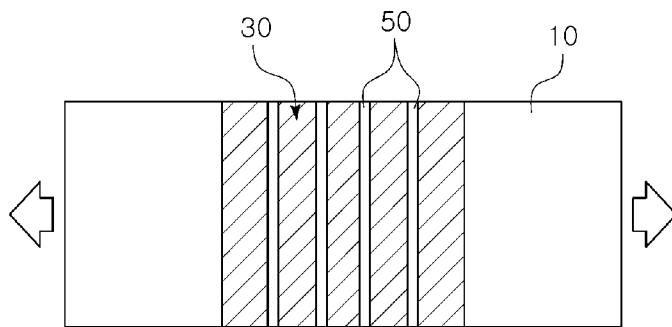


[Fig. 2]



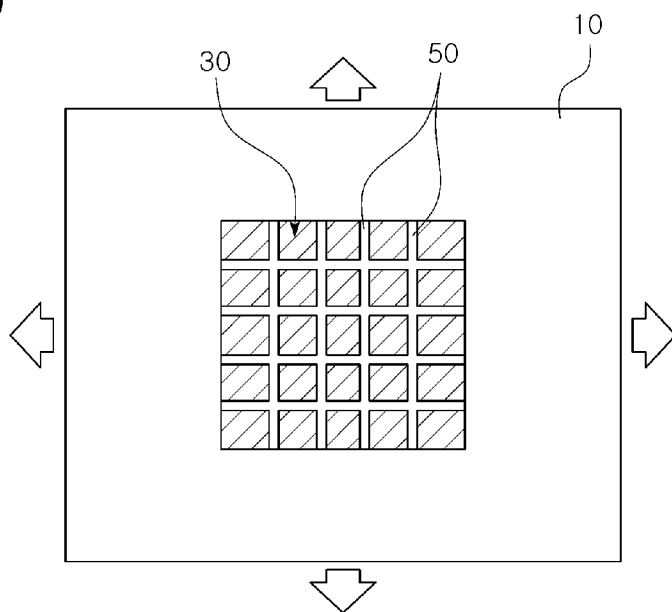
[Fig. 3]

(a)



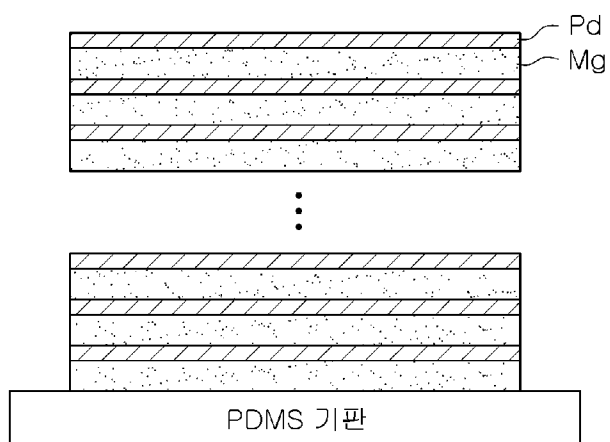
일방향 연신후

(b)

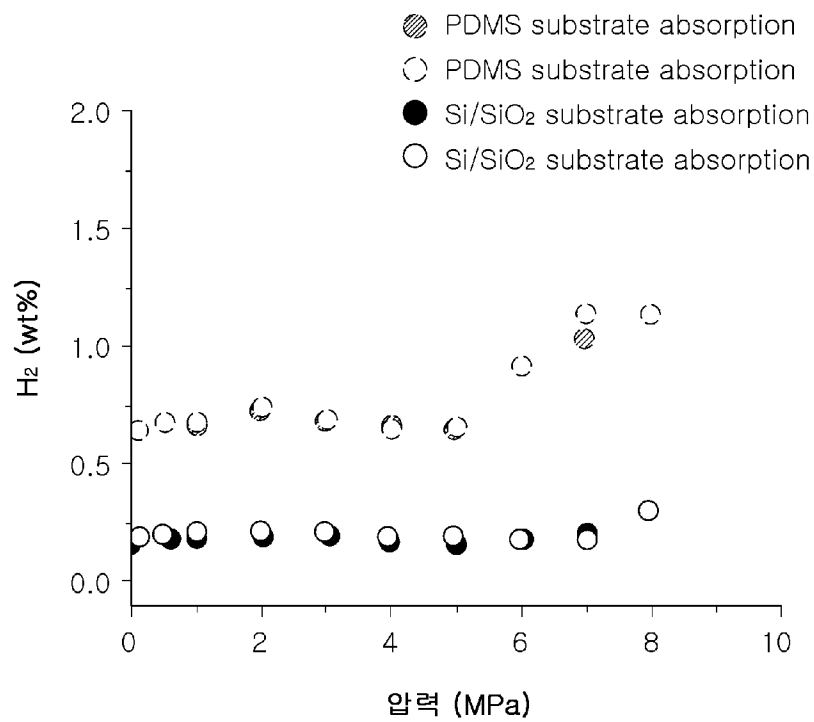


2방향 연신후

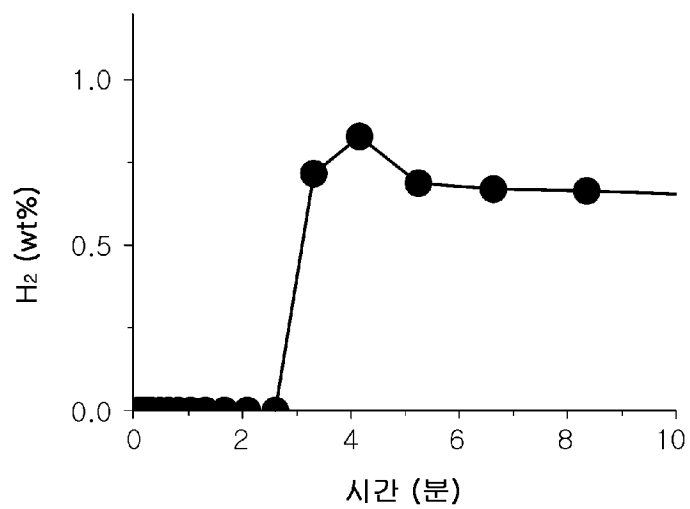
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/008273**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B32B 15/06(2006.01)i, B32B 15/08(2006.01)i, C22C 1/00(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B 15/06; H01M 8/04; B82B 1/00; G01N 33/15; C01B 3/00; C01B 31/02; G01N 27/27; F17C 11/00; B01J 20/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: nano gap, hydrogen storage, alloy, elastic substrate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2009-0101576 A (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) 29 September 2009 See the entire document	1-17
A	JP 2006-523591 A (KYUNGWON ENTERPRISE CO., LTD.) 19 October 2006 See the entire document	1-17
A	JP 2008-512611 A (GROSS, KARL) 24 April 2008 See the entire document	1-17
A	JP 2007-296421 A (NISSAN MOTOR CO LTD) 15 November 2007 See the entire document	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 APRIL 2012 (02.04.2012)

Date of mailing of the international search report

04 APRIL 2012 (04.04.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2011/008273

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0101576 A	29.09.2009	NONE	
JP 2006-523591 A	19.10.2006	CN 1774389 A	17.05.2006
		CN 1774389 C0	17.05.2006
		EP 1613550 A1	11.01.2006
		EP 1613550 A4	07.02.2007
		JP 2006-523591 T	19.10.2006
		JP 2006-523591 T	19.10.2006
		KR 10-0624084 B1	19.09.2006
		US 2006-0240256 A1	26.10.2006
		WO 2004-092052 A1	28.10.2004
JP 2008-512611 A	24.04.2008	AT 489740 T	15.12.2010
		CA 2579015 A1	16.03.2006
		DE 602005024979 D1	05.01.2011
		DK1784887T3	14.03.2011
		EP 1784887 A1	16.05.2007
		EP 1784887 A4	13.01.2010
		EP 1784887 B1	24.11.2010
		JP 2008-512611 T	24.04.2008
		JP 2008-512611 T	24.04.2008
		US 2006-0051638 A1	09.03.2006
		US 7781109 B2	24.08.2010
		WO 2006-029027 A1	16.03.2006
JP 2007-296421 A	15.11.2007	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B32B 15/06(2006.01)i, B32B 15/08(2006.01)i, C22C 1/00(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B32B 15/06; H01M 8/04; B82B 1/00; G01N 33/15; C01B 3/00; C01B 31/02; G01N 27/27; F17C 11/00; B01J 20/20 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 나노캡, 수소저장, 합금, 탄성기관		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2009-0101576 A (전자부품연구원) 2009.09.29 문서 전체 참조	1-17
A	JP 2006-523591 A (경원엔터프라이즈 주식회사) 2006.10.19 문서 전체 참조	1-17
A	JP 2008-512611 A (GROSS, KARL) 2008.04.24 문서 전체 참조	1-17
A	JP 2007-296421 A (NISSAN MOTOR CO LTD) 2007.11.15 문서 전체 참조	1-17
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2012년 04월 02일 (02.04.2012)		국제조사보고서 발송일 2012년 04월 04일 (04.04.2012)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 정해진 전화번호 82-42-481-8516 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0101576 A	2009.09.29	없음	
JP 2006-523591 A	2006.10.19	CN 1774389 A CN 1774389 C0 EP 1613550 A1 EP 1613550 A4 JP 2006-523591 T JP 2006-523591 T KR 10-0624084 B1 US 2006-0240256 A1 WO 2004-092052 A1	2006.05.17 2006.05.17 2006.01.11 2007.02.07 2006.10.19 2006.10.19 2006.09.19 2006.10.26 2004.10.28
JP 2008-512611 A	2008.04.24	AT 489740 T CA 2579015 A1 DE 602005024979 D1 DK1784887T3 EP 1784887 A1 EP 1784887 A4 EP 1784887 B1 JP 2008-512611 T JP 2008-512611 T US 2006-0051638 A1 US 7781109 B2 WO 2006-029027 A1	2010.12.15 2006.03.16 2011.01.05 2011.03.14 2007.05.16 2010.01.13 2010.11.24 2008.04.24 2008.04.24 2006.03.09 2010.08.24 2006.03.16
JP 2007-296421 A	2007.11.15	없음	