



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년09월17일
 (11) 등록번호 10-1441498
 (24) 등록일자 2014년09월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C22C 19/03 (2006.01) C22C 1/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0161545
 (22) 출원일자 2013년12월23일
 심사청구일자 2013년12월23일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR101268370 B1*
 KR101299434 B1
 JP10050309 A
 JP2002501665 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국지질자원연구원
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)
 (72) 발명자
 권한중
 대전 서구 둔산로 15, 108동 1005호 (둔산동, 향
 촌아파트)
 김지웅
 인천 부평구 경원대로 1269, 108동 1201호 (산곡
 동, 현대1차아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 5 항

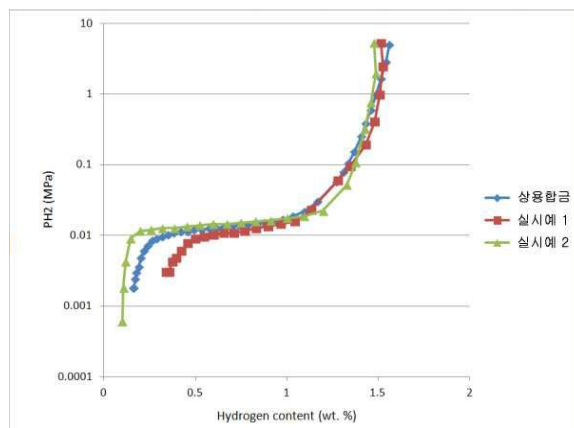
심사관 : 김수성

(54) 발명의 명칭 **저비용 AB₅계 수소저장용 합금 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 AB₅계 수소저장용 합금 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로 란타넘(La), 세륨(Ce), 네오디뮴(Nd) 및 프라세오디뮴(Pr)을 포함하는 금속군(A) 및 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 알루미늄(Al)을 포함하는 금속군(B)을 포함하고, 상기 네오디뮴(Nd) 및 코발트(Co)의 함량은 0.01 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 AB₅계 수소저장용 합금에 관한 것이다.

대표도 - 도7



(72) 발명자

노기민

대전 서구 만년로 45, 109동 806호 (만년동, 초원아파트)

조성욱

대전 유성구 엑스포로 501, 104동 1006호 (전민동, 청구나래아파트)

유정현

전남 순천시 금곡길 32, (행동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NP2011-014

부처명 미래창조과학부

연구사업명 연구회-협동사업

연구과제명 국내산 함회토류광으로부터 회토류소재 제조기술 개발_용융염 전해에 의한 회토류금속 제조 및 활용

기여율 1/1

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2011.07.01 ~ 2014.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

란타넘(La) 22.80 - 27.06 중량%, 세륨(Ce) 4.83 - 7.80 중량% 및 프라세오디뎴(Pr) 0.90 - 0.95 중량%를 포함하는 금속군(A) 및 니켈(Ni) 61.50 - 62.80 중량%, 망간(Mn) 2.74 - 5.40 중량% 및 알루미늄(Al) 1.60 - 1.62 중량%를 포함하는 금속군(B)을 포함하는 것을 특징으로 하는 AB₅계 수소저장용 합금.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 AB₅계 수소저장용 합금은 (La_a, Ce_b, Nd_c, Pr_d)(Ni_x, Co_y, Mn_z, Al_w)(여기서, a, b, c, d, x, y, z 및 w는 몰비율이고, a, b, c 및 d의 합은 1이며, x, y, z 및 w의 합은 5이고, c 및 y는 0이다)의 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 AB₅계 수소저장용 합금.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 AB₅계 수소저장용 합금의 평탄압은 0.001 내지 1MPa인 것을 특징으로 하는 AB₅계 수소저장용 합금.

청구항 5

란타넘(La) 22.80 - 27.06 중량%, 세륨(Ce) 4.83 - 7.80 중량%, 프라세오디뎴(Pr) 0.90 - 0.95 중량%, 니켈(Ni) 61.50 - 62.80 중량%, 망간(Mn) 2.74 - 5.40 중량% 및 알루미늄(Al) 1.60 - 1.62 중량%로 칭량하는 단계; 및

상기 금속들을 아크 용해법 또는 고주파 용해법으로 용융시키고 냉각시켜 합금을 제조하는 단계를 포함하는 AB₅계 수소저장용 합금의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 아크 용해법 및 고주파 용해법은 용융 중 산화를 방지하기 위해 Ar 또는 진공 분위기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 AB₅계 수소저장용 합금의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 저비용 AB₅계 수소저장용 합금 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 환경문제의 해결과 화석연료의 대체를 위해 수소 활용의 필요성이 대두되면서 수소 연료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그런데 수소는 상온의 대기압 상태에서 기체로 존재하기 때문에 체적당 에너지밀도가 낮고 운반 및 저장이 불편할 뿐 아니라 안전성이 떨어진다.

[0003] 이러한 수소의 저장 방법으로는 수소 기체를 압축시켜 저장하는 방법, 액체화시켜 저장하는 방법 또는 수소저장용 합금을 이용한 방법 등이 알려져 있다.

[0004] 이중, 수소저장용 합금을 이용한 방법은 수소와 가역적으로 반응하여 금속수소화물을 형성하는 합금을 이용하는 것으로, 수소의 흡수 및 방출 특성을 이용하여 수소를 저장하고 방출하는데 사용한다. 수소저장용 합금의 수소 흡수 및 방출 특성은 일정 온도에서 수소 압력에 따른 금속 내의 평형 수소 농도를 나타내는 압력-조성 등은 곡선(Pressure-Composition curve)으로 나타내지며, 이 곡선에서 금속 내의 수소 농도가 증가하더라도 평형 수소 압력이 변하지 않고 일정하게 유지되는 영역을 평탄영역이라 하고, 이때의 평형 수소 압력을 평탄압이라고 한다. 평탄압은 수소를 저장하거나 다시 방출시켜 사용할 때 중요한 것으로 수소 저장을 위한 수소 압력과 방출 시 수소 압력을 결정해준다.

[0005] 수소저장용 합금의 특성 중 위에서 언급한 평탄압은 수소를 저장하거나 사용할 때 중요한 특성이 된다. 만약 수소저장용 합금의 평탄압이 너무 높게 되면 수소를 수소저장용 합금에 저장할 때 필요한 수소 압력이 커 수소 저장이 용이하지 않다. 수소저장용 합금 중 AB₅계 수소저장용 합금의 경우 최초로 개발된 LaNi₅ 합금은 평탄압이 40 ℃에서 30 기압으로 커 수소저장이 어렵기 때문에 다른 원소를 첨가하여 평탄압이 낮은 합금을 개발하기 위한 연구가 진행되어 왔다. 이 연구들은 주로 수소저장용 합금의 평탄압은 합금의 격자 부피에 따라 단조 감소한다는 사실에 기초해서 격자 부피를 증가시킬 수 있는 원소를 첨가하는 방식을 사용하였다. 이에 현재 상용으로 판매되고 있는 수소저장용 합금은 8가지 원소가 포함된 합금인 (La,Ce,Nd,Pr)(Ni,Co,Mn,Al)₅이다. 하지만 상용 합금 중 포함되어 있는 Nd와 Co는 고가여서 일반적으로 AB₅계 수소저장용 합금의 가격의 높은 실정이다.

[0006] 이와 관련된 선행문헌으로는 대한민국 공개특허공보 제10-2010-0116477호(2010.11.01. 공개)에 개시되어 있는 Ti-V-Cr-Mn-Mg계 합금 및 그 제조방법이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명은 목표 평탄압에 맞는 조성을 예측하는 방법을 고안하여 고가인 네오디뮴(Nd) 및 코발트(Co) 함량은 낮고 저가인 망간(Mn)의 함량이 높은 저비용의 AB₅계 수소저장용 합금 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제(들)로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제(들)는 이하의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 란타넘(La), 세륨(Ce), 네오디뮴(Nd) 및 프라세오디뮴(Pr)을 포함하는 금속군(A) 및 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 알루미늄(Al)을 포함하는 금속군(B)을 포함하고, 상기 네오디뮴(Nd) 및 코발트(Co)의 함량은 0.01 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 AB₅계 수소저장용 합금을 제공한다.
- [0010] 이때, 상기 AB₅계 수소저장용 합금은 (La_a, Ce_b, Nd_c, Pr_d)(Ni_x, Co_y, Mn_z, Al_w)(여기서, a, b, c, d, x, y, z 및 w는 몰비율이고, a, b, c 및 d의 합은 1이며, x, y, z 및 w의 합은 5이다)의 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 AB₅계 수소저장용 합금을 제공한다.
- [0011] 상기 망간(Mn)의 함량은 2.70 - 5.40 중량%인 것을 특징으로 하고, 상기 네오디뮴(Nd)의 함량은 0.01 중량% 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0012] 상기 AB₅계 수소저장용 합금의 평탄압은 0.001 내지 1MPa인 것을 특징으로 한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 란타넘(La) 22.80 - 27.06 중량%, 세륨(Ce) 4.83 - 7.80 중량%, 네오디뮴(Nd) 0.01 중량% 이하, 프라세오디뮴(Pr) 0.90 - 0.95 중량%, 니켈(Ni) 61.50 - 62.80 중량%, 코발트(Co) 0.01 중량% 이하, 망간(Mn) 2.74 - 5.40 중량% 및 알루미늄(Al) 1.60 - 1.62 중량%로 칭량하는 단계; 및 상기 금속들을 아크 용해법 또는 고주파 용해법으로 용융시키고 냉각시켜 합금을 제조하는 단계를 포함하는 AB₅계 수소저장용 합금의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 이때, 상기 아크 용해법과 고주파 용해법은 용해 중 산화를 방지하기 위해 Ar 또는 진공 분위기에서 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 목표 평탄압을 갖는 AB₅계 수소저장용 합금에서 하기 수학적 1의 원자 반경 인자를 측정하는 단계; 및 상기 원자 반경 인자와 근사값을 갖는 AB₅계 수소저장용 합금을 설계하고 제조하는 단계를 포함하는 AB₅계 수소저장용 합금의 제조방법을 제공한다:
- [0016] [수학적 1]
- [0017] 원자 반경 인자(ARF, atomic radius factor)=(a×La의 원자 반경) + (b×Ce의 원자 반경) + (c×Nd의 원자 반경) + (d×Pr의 원자 반경) + (x×Ni의 원자 반경) + (y×Co의 원자 반경) + (z×Mn의 원자 반경) + (w×Al의 원자 반경)
- [0018] 여기서, a, b, c, d, x, y, z 및 w는 몰비율이다.
- [0019] 상기 목표 평탄압은 0.001 내지 1 MPa 범위인 것을 특징으로 하고, 상기 근사값은 오차범위가 ±0.5인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명에 따르면, 목표 평탄압에 맞는 조성을 예측할 수 있는 방법을 이용하여 목표 평탄압에 적합한 수소저장용 합금을 저비용으로 제조할 수 있으며, 특히 단가가 비싼 네오디뮴(Nd) 및 코발트(Co)를 제외하고 저가 원소인 망간(Mn) 함량을 높인 수소저장용 합금을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명에 따른 AB₅계 수소저장용 합금의 제조방법을 나타낸 순서도이다.
- 도 2는 제일원리 계산 수행시 사용된 격자 모델을 나타낸 그림이다.
- 도 3은 조성 1에서 12까지의 합금의 XRD 결과이다.
- 도 4는 조성 1에서 12까지의 압력-조성 그래프이다.
- 도 5는 표 3의 원자 반경 인자와 도 4의 평탄압 간의 관계를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 상용합금, 실시예 1 및 2의 합금의 XRD 결과이다.

도 7은 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 상용합금의 등온에서의 압력-조성 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0023] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0024] 그러나 본 발명은 이하에 개시되는 실시예들에 의해 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0025] 또한, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0026] 본 발명은 란타넘(La), 세륨(Ce), 네오디뮴(Nd) 및 프라세오디뮴(Pr)을 포함하는 금속군(A) 및 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn) 및 알루미늄(Al)을 포함하는 금속군(B)을 포함하고,
- [0027] 상기 네오디뮴(Nd) 및 코발트(Co)의 함량은 0.01 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 AB₅계 수소저장용 합금을 제공한다.
- [0028] 본 발명에 따른 AB₅계 수소저장용 합금은 목표 평탄압에 맞는 조성을 예측할 수 있는 방법을 이용하여 목표 평탄압에 적합한 수소저장용 합금을 저비용으로 제조할 수 있으며, 특히 고가의 네오디뮴(Nd) 및 코발트(Co) 금속을 제외하고 망간(Mn) 함량을 높은 수소저장용 합금을 제조할 수 있다.
- [0029] 본 발명에 따른 AB₅계 수소저장용 합금은 (La_a, Ce_b, Nd_c, Pr_d)(Ni_x, Co_y, Mn_z, Al_w)의 조성을 가지며, 여기서, a, b, c, d, x, y, z 및 w는 몰비율이고, a, b, c 및 d의 합은 1이며, x, y, z 및 w의 합은 5이다. 수소저장용 합금으로 사용되고 있는 대표적인 금속간 화합물은 AB₅, AB₂, A₂B, AB 등이 있는데, 본 발명에 따른 수소저장용 합금은 AB₅계이다. 여기서 A는 수소화물을 안정하게 형성하는 금속으로 La, Ce, Nd 및 Pr 등과 같은 희토류 금속이고, B는 수소화물을 형성하지 않는 금속으로 Ni, Co, Mn 및 Al 등의 전이금속이다. 본 발명에 따른 AB₅계 수소저장용 합금은 첨가 원소에 따라 수소 흡·방출 조건을 다양하게 조절할 수 있는 특징이 있다.
- [0030] 본 발명에 따른 AB₅계 수소저장용 합금에서 상기 망간(Mn)의 함량은 2.70 - 5.40 중량%인 것을 특징으로 한다. 상기 망간의 함량이 2.70 중량% 미만인 경우에는 수소저장용 합금 내 고가 원소인 Co 함량이 높아져 합금 가격이 비싸지는 문제가 있고, 5.40 중량%를 초과하는 경우에는 합금의 격자 부피가 커져 평탄압이 0.0001MPa 이하로 너무 낮아지는 문제가 있다.
- [0031] 또한, 상기 네오디뮴(Nd)의 함량은 0.01 중량% 이하인 것이 바람직하다. 상기 네오디뮴 역시 코발트와 마찬가지로 고가이므로 함량을 최소화하여 합금의 제조원가를 크게 줄일 수 있다.
- [0032] 본 발명에 따른 AB₅계 수소저장용 합금은 수소 저장 및 방출시의 수소 압력인 평탄압의 범위가 0.001 내지 1 MPa이다. 수소저장용 합금 내의 수소 농도가 증가하더라도 수소 압력이 변동되지 않고 일정하게 유지되는 영역을 평탄 영역이라 하고, 이때의 평형 수소 압력을 평탄압(plateau pressure)이라고 한다. 평탄압은 수소 저장 합금에 수소를 저장하거나 방출시의 수소 압력을 결정할 수 있다. 수소저장을 위한 목적으로 사용되는 합금에서의 평탄압은 합금을 사용하는 용도에 따라 조절될 수 있으며, 만약 대용량의 수소 저장이 필요한 목적으로 합금을 사용하는 경우에는 평탄압이 낮은 것이 적절하고, 소용량으로 빠르게 수소를 사용해야 하는 경우에는 평탄압이 높은 것이 적절하다.
- [0033] 본 발명에 따른 AB₅계 수소저장용 합금에서 수소저장용 합금의 평탄압은 단위 격자 부피에 따라 감소하고, 단위 격자 부피는 합금을 구성하는 금속들의 원자 반경에 따라 증가하는 것을 발견하고, 이를 바탕으로 목표 평탄압에 맞는 합금 조성을 예측할 수 있다. 목표 평탄압을 갖는 수소저장용 합금의 조성을 예측하기 위해 추가적으로 원자 반경 인자를 도입하였으며, 이때 원자 반경 인자는 수소저장용 합금을 구성하는 각 금속들의 원자 반경과

단위 격자 내 각각의 원자의 몰비율을 곱한 후 합한 값이다(하기 수학적 1 참고).

- [0034] [수학적 1]
- [0035] 원자 반경 인자(ARF, atomic radius factor)= (a×La의 원자 반경) + (b×Ce의 원자 반경) + (c×Nd의 원자 반경) + (d×Pr의 원자 반경) + (x×Ni의 원자 반경) + (y×Co의 원자 반경) + (z×Mn의 원자 반경) + (w×Al의 원자 반경)
- [0036] 또한, 본 발명은 란타넘(La) 22.80 - 27.06 중량%, 세륨(Ce) 4.83 - 7.80 중량%, 네오디뮴(Nd) 0.01 중량% 이하, 프라세오디뮴(Pr) 0.90 - 0.95 중량%, 니켈(Ni) 61.50 - 62.80 중량%, 코발트(Co) 0.01 중량% 이하, 망간(Mn) 2.74 - 5.40 중량% 및 알루미늄(Al) 1.60 - 1.62 중량%로 칭량하는 단계; 및
- [0037] 상기 금속들을 아크 용해법 또는 고주파 용해법으로 합금을 제조하는 단계를 포함하는 AB₅계 수소저장용 합금의 제조방법을 제공한다.
- [0038] 본 발명에 따른 AB₅계 수소저장용 합금의 제조방법에서 아크 용해법은 Cu, W 또는 흑연으로 만든 전극봉과 금속과의 사이에 플라즈마 아크(Plasma arc) 방전을 일으켜 금속을 용융시키며, 금속의 증발을 방지하기 위해 아르곤 분위기에서 수행할 수 있다. 이때, Cu 몰드 속에 아크를 발생시키면 W 전극봉 선단으로부터 순차적으로 금속이 용융하여 몰드 내에 적하하는데 적하 도중에 H₂, N₂, Co 등의 가스가 금속으로부터 빠져나오면서 순도가 높은 잉곳을 제조할 수 있다.
- [0039] 또한, 고주파 용해법은 고주파를 이용하여 금속을 용융시키는 방법으로 고주파 유도로 챔버를 진공 처리한 후 챔버 내에 아르곤 가스를 상압으로 채우고 고주파를 이용하여 금속을 용융시킨다.
- [0040] 상기 아크 용해법 또는 고주파 용해법으로 용융된 금속은 냉각하여 합금으로 제조한다.
- [0041] 또한, 본 발명은 목표 평탄압을 갖는 AB₅계 수소저장용 합금에서 하기 수학적 1의 원자 반경 인자를 측정하는 단계; 및
- [0042] 상기 목표 평탄압을 갖는 AB₅계 수소저장용 합금의 원자 반경 인자와 근사값을 갖는 AB₅계 수소저장용 합금을 설계하고 제조하는 단계를 포함하는 AB₅계 수소저장용 합금의 제조방법을 제공한다:
- [0043] [수학적 1]
- [0044] 원자 반경 인자(ARF, atomic radius factor)= (a×La의 원자 반경) + (b×Ce의 원자 반경) + (c×Nd의 원자 반경) + (d×Pr의 원자 반경) + (x×Ni의 원자 반경) + (y×Co의 원자 반경) + (z×Mn의 원자 반경) + (w×Al의 원자 반경)
- [0045] 여기서, a, b, c, d, x, y, z 및 w는 몰비율이다.
- [0046] 도 1은 본 발명에 따른 AB₅계 수소저장용 합금의 제조방법을 나타낸 순서도이다. 도 1을 참고하면, 본 발명에 따른 AB₅계 수소저장용 합금의 제조방법은 목표 평탄압을 갖는 AB₅계 수소저장용 합금에서 원자 반경 인자를 측정하는 단계(S100) 및 상기 목표 평탄압을 갖는 AB₅계 수소저장용 합금의 원자 반경 인자와 근사값을 갖는 AB₅계 수소저장용 합금을 설계하고 제조하는 단계(S200)를 포함한다.
- [0047] 본 발명에 따른 AB₅계 수소저장용 합금의 제조방법은 전술한 바와 같이 평탄압이 원자 반경 인자와 반비례한다는 관계를 바탕으로 목표 평탄압을 갖는 AB₅계 수소저장용 합금을 설계 및 제조할 수 있다. 이때, 상기 목표 평탄압은 0.01 내지 1 MPa 범위이고, 상기 근사값은 오차범위가 ±0.5인 것이 바람직하다. 상기 오차범위가 ±0.5를 벗어나는 경우에는 목표 평탄압이 상이하여 목표 평탄압을 갖는 AB₅계 수소저장용 합금을 제조할 수 없는 문제가 있다.

[0048] 실시예 1: AB₅계 합금 제조 1

[0049] 란타넘(La) 27.06 중량%, 세륨(Ce) 4.83 중량%, 프라세오디뮴(Pr) 0.95 중량%, 니켈(Ni) 62.80 중량%, 망간(Mn) 2.74 중량% 및 알루미늄(Al) 1.62 중량%로 칭량하여 아크 용해법 또는 고주파 용해법을 이용하여 상기 금속들을 용해시킨 후 냉각시켜 합금을 제조하였다.

[0050] 실시예 2: AB₅계 합금 제조 2

[0051] 란타넘(La) 22.80 중량%, 세륨(Ce) 7.80 중량%, 프라세오디뮴(Pr) 0.90 중량%, 니켈(Ni) 61.50 중량%, 망간(Mn) 5.40 중량% 및 알루미늄(Al) 1.60 중량%로 칭량하여 아크 용해법 또는 고주파 용해법을 이용하여 상기 금속들을 용해시킨 후 냉각시켜 합금을 제조하였다.

[0052] 실험예 1: LaNi₅ 합금에 대한 Mn과 Co의 치환 효과 분석

[0053] LaNi₅ 합금 내 Ni에 대한 Mn과 Co의 치환 효과를 알아보기 위해 제일원리 계산을 수행하였다. 계산시 사용된 격자 모델은 도 2에 나타내었으며, 제일원리 계산 결과 도출된 격자 상수 및 격자 부피를 표 1에 나타내었다. 도 2의 (a)는 La(Ni_{4.25},Mn_{0.75})이고, (b)는 La(Ni_{2.75},Mn_{2.25})이며, (c)는 LaMn₅이고, (d)는 La(Ni_{4.25},Co_{0.75})이며, (e)는 La(Ni_{2.75},Co_{2.25})이고, (f)는 LaCo₅이다.

표 1

[0054]

| x 값 | | x=0.75 | x=2.25 | x=5 | |
|---|--------------------------|--------|---------|---------|---------|
| La(Ni _{5-x} ,Mn _x) | 격자상수(Å) | a | 9.98986 | 10.0753 | 9.94876 |
| | | c | 7.97833 | 7.80963 | 8.0188 |
| | 결정격자 부피(Å ³) | | 689.543 | 686.562 | 687.35 |
| La(Ni _{5-x} ,Co _x) | 격자상수(Å) | a | 9.98265 | 9.97585 | 9.9159 |
| | | c | 7.92901 | 7.89909 | 7.83558 |
| | 결정격자 부피(Å ³) | | 684.293 | 680.782 | 667.215 |

[0055] 표 1에 나타난 바와 같이, LaNi₅ 내 Ni의 자리에 Mn 및 Co를 치환하게 되면 La(Ni,Mn)₅ 합금의 격자 부피가 La(Ni,Co)₅의 격자 부피보다 큰 것을 알 수 있다. 이는 Mn이 Co에 비해 상대적으로 큰 원자 변경(Mn: 140 pm, Co: 135 pm)을 가지기 때문에 (La,Ce,Nd,Pr)(Ni,Co,Mn,Al)₅ 합금에서 Mn의 함량이 커지고 Co의 함량이 작아지게 되면 합금의 격자 부피는 커질 것으로 예상할 수 있다.

[0056] 실험예 2: 다양한 평탄압을 갖는 합금 제조 및 평탄압과 원자 반경 인자의 관계 분석

[0057] 표 2는 다양한 평탄압을 갖는 합금을 제조하기 위해 투입된 금속별 투입량을 나타낸 것으로, 원자 반경이 큰 원자들(La, Mn)의 함량(중량%)을 증가시키면서 조성 1에서 12까지 변화시켰다. 조성 번호가 증가할수록 제조된 합금의 격자 부피는 증가할 것으로 예상하였다.

표 2

[0058]

| 조성 번호 | La | Ce | Nd | Pr | Ni | Co | Mn | Al |
|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|------|
| 조성 1 | 5.23 | 25.82 | 0.00 | 0.18 | 54.90 | 8.20 | 3.84 | 1.81 |
| 조성 2 | 4.76 | 27.25 | 0.00 | 0.22 | 54.84 | 6.21 | 5.12 | 1.59 |
| 조성 3 | 13.00 | 18.69 | 0.00 | 0.46 | 54.16 | 8.10 | 3.79 | 1.79 |
| 조성 4 | 10.95 | 20.73 | 0.00 | 0.51 | 54.87 | 6.21 | 5.12 | 1.60 |
| 조성 5 | 27.04 | 4.82 | 0.00 | 0.95 | 53.41 | 11.00 | 1.00 | 1.77 |
| 조성 6 | 27.04 | 4.82 | 0.00 | 0.95 | 53.41 | 10.00 | 2.00 | 1.77 |
| 조성 7 | 27.04 | 4.82 | 0.00 | 0.95 | 53.41 | 9.00 | 3.00 | 1.77 |
| 조성 8 | 27.12 | 4.84 | 0.00 | 0.95 | 53.56 | 8.00 | 3.75 | 1.78 |

| | | | | | | | | |
|-------|-------|------|------|------|-------|------|-------|------|
| 조성 9 | 27.14 | 4.84 | 0.00 | 0.96 | 53.57 | 7.23 | 4.50 | 1.77 |
| 조성 10 | 27.16 | 4.85 | 0.00 | 0.96 | 53.67 | 4.83 | 6.73 | 1.77 |
| 조성 11 | 27.22 | 4.86 | 0.00 | 0.96 | 53.77 | 2.40 | 9.00 | 1.80 |
| 조성 12 | 27.27 | 4.87 | 0.00 | 0.96 | 53.83 | 0.00 | 11.27 | 1.80 |

[0059] 도 3은 조성 1에서 12까지의 합금의 XRD 측정 결과를 나타낸 것으로, 조성 번호가 커질수록 메인 피크의 위치가 2θ 값이 낮아지는 방향으로 이동하므로 격자 부피는 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0060] 또한, 도 4는 조성 1에서 12까지의 합금에 대해 수소 흡수 및 방출 특성을 측정한 것으로, 가로축은 수소저장용 합금에 흡수된 수소 원자의 함유량(hydrogen content, 중량%)을 나타내고, 세로축은 평형 수소 분압(P_{H₂}, MPa)을 나타낸다. 도 4에 나타난 바와 같이, 조성 번호가 커질수록(격자 부피가 커질수록) 평탄압이 작아지는 것을 확인하였고, 조성 10, 11 및 12의 합금은 평탄압이 너무 낮아 측정할 수 없었다.

[0061] 표 3은 조성 1에서 12까지의 합금 내 원자별 몰비율과 이에 따른 원자 반경 인자(ARF)를 ICP-AES로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

표 3

[0062]

| 조성 번호 | La | Ce | Nd | Pr | Ni | Co | Mn | Al | ARF |
|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|---------|
| 조성 1 | 0.19 | 0.81 | 0.00 | 0.00 | 3.90 | 0.55 | 0.27 | 0.27 | 860.518 |
| 조성 2 | 0.14 | 0.86 | 0.00 | 0.00 | 3.98 | 0.42 | 0.36 | 0.24 | 860.826 |
| 조성 3 | 0.40 | 0.60 | 0.00 | 0.01 | 3.99 | 0.55 | 0.18 | 0.28 | 862.066 |
| 조성 4 | 0.33 | 0.66 | 0.00 | 0.01 | 3.98 | 0.43 | 0.36 | 0.24 | 862.726 |
| 조성 5 | 0.82 | 0.16 | 0.00 | 0.02 | 3.76 | 0.83 | 0.13 | 0.27 | 866.090 |
| 조성 6 | 0.82 | 0.16 | 0.00 | 0.02 | 3.81 | 0.76 | 0.17 | 0.26 | 866.454 |
| 조성 7 | 0.82 | 0.16 | 0.00 | 0.02 | 3.86 | 0.69 | 0.20 | 0.26 | 866.588 |
| 조성 8 | 0.82 | 0.16 | 0.00 | 0.02 | 3.87 | 0.61 | 0.26 | 0.27 | 866.797 |
| 조성 9 | 0.82 | 0.16 | 0.00 | 0.02 | 3.86 | 0.55 | 0.33 | 0.26 | 867.224 |
| 조성 10 | 0.82 | 0.16 | 0.00 | 0.02 | 3.88 | 0.37 | 0.48 | 0.27 | 867.868 |
| 조성 11 | 0.81 | 0.17 | 0.00 | 0.02 | 3.86 | 0.20 | 0.65 | 0.28 | 868.540 |
| 조성 12 | 0.82 | 0.16 | 0.00 | 0.02 | 4.05 | 0.00 | 0.71 | 0.25 | 869.235 |

[0063] 표 3에 나타난 바와 같이, 조성 번호가 커질수록 원자 반경은 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 조성 번호가 커질수록 원자 반경이 큰 원자(La, Mn)의 비율이 커지기 때문이다.

[0064] 도 5는 표 3의 원자 반경 인자와 도 4의 평탄압 간의 관계를 나타낸 것으로, 원자 반경 인자와 평탄압은 반비례하는 것을 알 수 있다.

[0065] 실험예 3: 본 발명에 따른 AB₅계 수소저장용 합금의 원자 반경과 격자 부피에 따른 수소저장 특성 분석

[0066] 평탄압은 원자 반경 인자에 반비례한다는 사실에 기초하여 상용 합금과 동일한 원자 반경 인자를 가지며, 합금 내 Nd 및 Co의 함량은 0.01 중량% 이하로 하고, Mn 함량을 높인 실시예 1 및 2의 합금을 제조하였다.

[0067] 표 4는 상용 합금의 조성과 본 발명에 따른 AB₅계 수소저장용 합금 내 금속 원자들의 비율(중량%)을 나타낸 것으로, 실시예 1은 고가 원소인 Nd 및 Co를 제외시켰고, 실시예 2는 고가 원소인 Nd 및 Co를 제외시켰을 뿐 아니라 저가 원소인 Mn의 함량을 높였다.

표 4

[0068]

| | La | Ce | Nd | Pr | Ni | Co | Mn | Al |
|-------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|
| 상용합금 | 25.30 | 4.50 | 1.40 | 0.90 | 54.20 | 8.10 | 3.80 | 1.80 |
| 실시예 1 | 27.06 | 4.83 | 0.00 | 0.95 | 62.80 | 0.00 | 2.74 | 1.62 |
| 실시예 2 | 22.80 | 7.80 | 0.00 | 0.90 | 61.50 | 0.00 | 5.40 | 1.60 |

[0069] 표 5는 상용합금, 실시예 1 및 2를 ICP-AES 분석을 통해 확인된 합금 내 원자 비율로부터 계산된 원자 반경 인자를 나타낸 것이다.

표 5

| | La | Ce | Nd | Pr | Ni | Co | Mn | Al | ARF |
|-------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|---------|
| 상용합금 | 25.30 | 4.50 | 1.40 | 0.90 | 54.20 | 8.10 | 3.80 | 1.80 | 866.565 |
| 실시예 1 | 27.06 | 4.83 | 0.00 | 0.95 | 62.80 | 0.00 | 2.74 | 1.62 | 866.822 |
| 실시예 2 | 22.80 | 7.80 | 0.00 | 0.90 | 61.50 | 0.00 | 5.40 | 1.60 | 866.875 |

[0071] 표 5에 나타난 바와 같이, 상용합금과 실시예 1 및 2의 합금의 원자 반경 인자 값이 유사한 것을 알 수 있고, 이를 통해 격자 부피 및 수소 저장 특성이 유사할 것으로 판단하였다.

[0072] 도 6은 상용합금, 실시예 1 및 2의 XRD 결과를 나타낸 것이고, 표 6은 제일원리 계산 결과 도출된 격자 상수 및 격자 부피를 나타낸 것이다.

표 6

| 예 | 격자상수(Å) | | 결정격자 부피(Å ³) |
|-------|---------|-------|--------------------------|
| | a | c | |
| 상용합금 | 5.024 | 4.043 | 102.051 |
| 실시예 1 | 5.027 | 4.036 | 101.976 |
| 실시예 2 | 50.24 | 4.052 | 102.275 |

[0074] 도 6 및 표 6에 나타난 바와 같이 실시예 1 및 2는 XRD 상에서 상용합금과 유사한 메인 피크 위치를 나타내는 것을 확인하였고, 결과적으로 격자 부피가 유사한 것을 알 수 있었다.

[0075] 도 7은 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 상용합금의 등온에서의 압력-조성 그래프를 나타낸 것이다. 도 7을 참고하면, 실시예 1, 2 및 상용합금의 수소 흡수 및 방출 특성을 확인한 결과 평탄압은 0.01 - 0.1의 범위에서 나타났으며 각각의 곡선 형태가 상용합금과 유사한 것으로부터 수소 방출 특성이 유사한 것을 알 수 있다. 따라서, 원자 반경 인자를 이용하여 상용 합금과 동일한 특성을 가지는 저비용 조성(Nd 및 Co는 제외하고, Mn 함량은 높음)의 합금을 제조할 수 있음을 확인하였다.

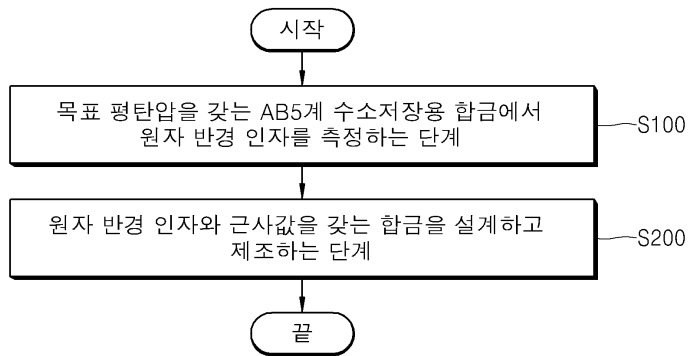
[0076] 지금까지 본 발명에 따른 저비용 AB₅계 수소저장용 합금 및 이의 제조방법에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.

[0077] 그러므로 본 발명의 범위에는 설명된 실시예에 국한되어 전해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

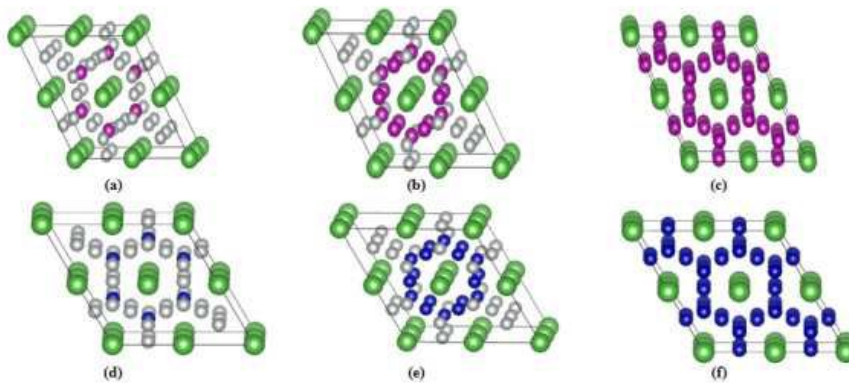
[0078] 즉, 기술된 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술될 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 그 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

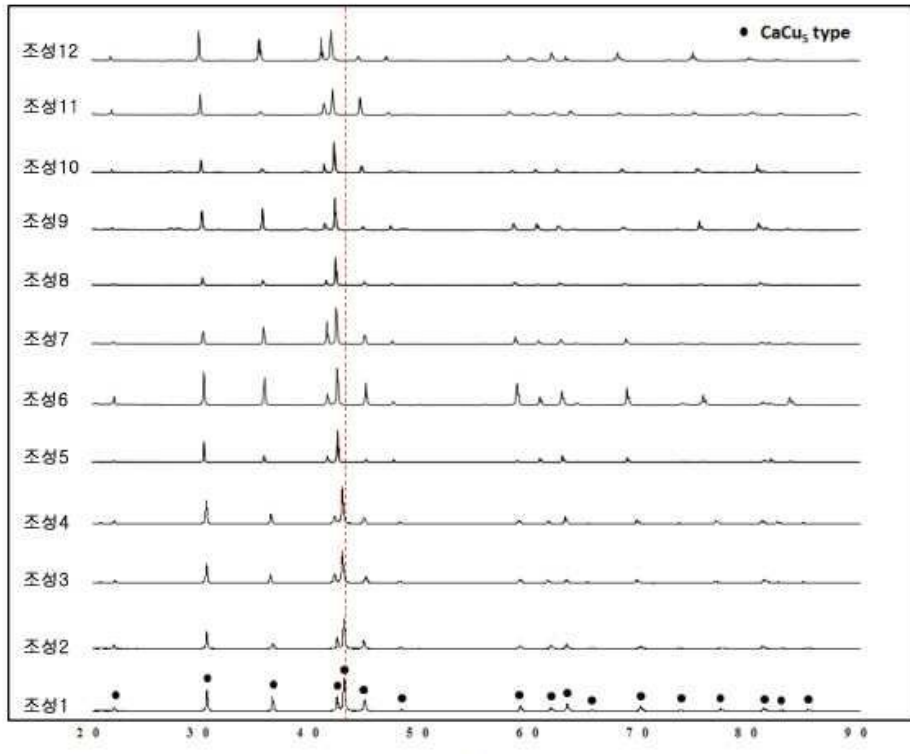
도면1



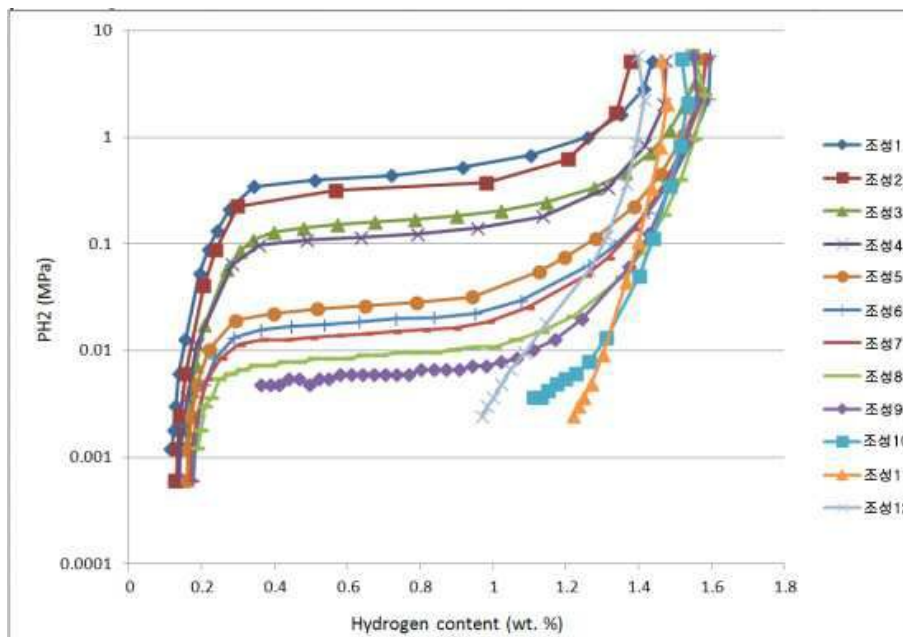
도면2



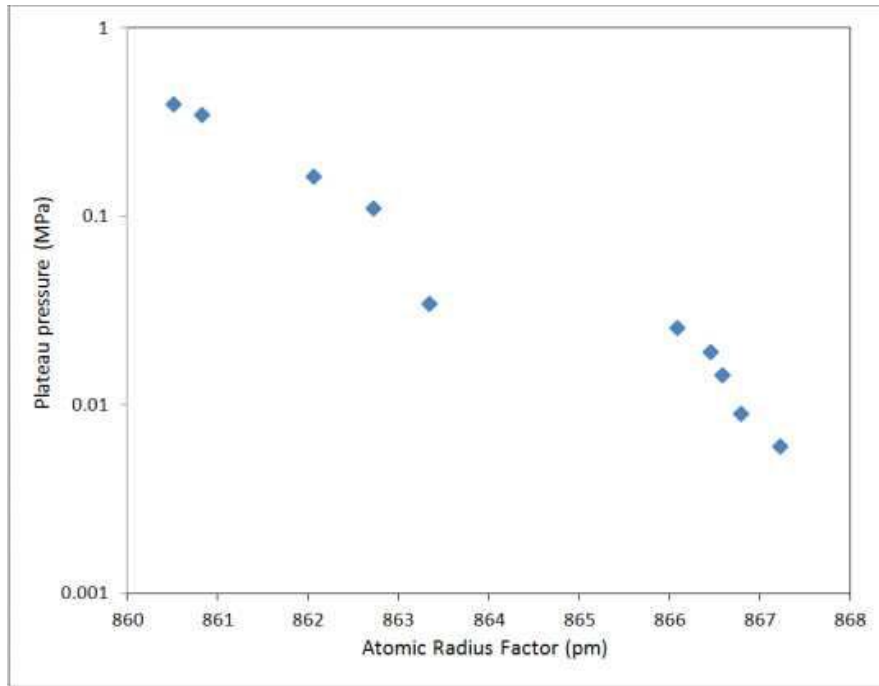
도면3



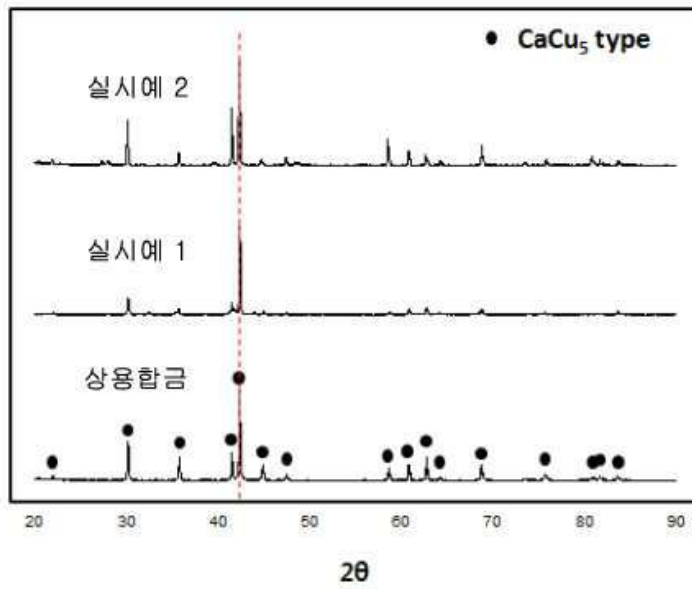
도면4



도면5



도면6



도면7

