[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 12, No. 8 (2002)

과잉 Zr을 첨가한 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$(x=0, 0.025, 0.05, 0.1) 합금의 수소용기 적용에 관한 연구

강길구† · 박승갑* · 강세선** · 권호영***

동명산업(주)
*충남대학교 금속공학과
**한밭대학교 공동재료실험실
***대덕대학 시스템안전설계과

Study on the Application for Hydrogen Storage Tank of $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$ (x=0, 0.025, 0.05, 0.1) Alloys Containing Excess Zr

Kil-Ku Kang†, Sung-Gap Park*, Sei-Sun Kang** and Ho-Young Kwon***

Dong Myung Ltd. Co
**Dept. of Metal engineering Chungnam national University*
***Materials Testing Center, Hanbat National University*
****System Safety Design Engineering Daeduk College*

(2002년 7월 12일 받음, 2002년 8월 8일 최종수정본 받음)

Abstract In order to improve the hydrogen storage capacity and the activation properties of the hydrogen storage alloys, the rare-earth metal alloy series, $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$(x=0, 0.025, 0.05, 0.1), are prepared by adding excess Zr in $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ alloy. The various parts in hydrogen storage vessel consisted of copper pipes reached the setting temperature within 4~5 minutes after heat addition, which indicated that storage vessel had a good heat conductivity required in application. The performance test on storage vessel filled with rare-earth metal alloys of 1000 gr was also conducted after hydrogen charging for 10 min at 18℃ under 10 atm. It showed that the average capacity of discharged hydrogen volume was found to be for $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ and $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$ samples indicated that the released amount of hydrogen for this AB_5 type alloys was more than 92 % of theoretic value, and also it was found that the optimum discharging temperature for obtaining an appropriate pressure of 3 atm was determined to be 70℃ for $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$(X =0, 0.025, 0.05, 0.1) hydrogen storage alloys. The released amount of these hydrogen storage samples was 125 ℓ, 122.4 ℓ and 108.15 ℓ/kg for $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.025}$, $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.05}$, and $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.1}$, at 70℃ respectively. Amount of the 2nd phases increase with increase on Zr contents in $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.1}$ alloy. This phenomenon indicates that $ZrNi_3$ in $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$ phase, which shows the maximum storage capacity and the strong resistance to intrinsic degradation, is considered as a proper alloy for hydrogen storage. As the Zr contents increase, the activation time and the plateau pressure decreases and sloping of the plateau pressure increases.

Key words: Hydrogen storage capacity, Hydrogen storage alloys, Heat conductivity, $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$, Plateau pressure

1. 서 론

미래의 유망한 대체에너지원인 수소에너지의 경우 수소의 저장 및 응용기술 그 자체가 국가자원으로서 활용될 수 있다. 현재 수소를 저장하는 방법으로는 고압기체저장, 저온액체저장, 금속수소화물을 이용한 고체저장방법 등이 있다.[1] 수소저장합금을 이용한 저장방법은 액체저장 및 고압기체 저장법에 비하여 안전하고 단위 부피 당 저장용량이 더 큰 효율적인 저장방법으로 알려지고 있어 많은 연구가 진행되고 있다.[2,3]

이와 같이 많은 장점과 가능성을 가지고 있는 수소를 실용에너지로 활용하기 위해서는 수소저장합금 재료뿐만 아니라, 저장기술이 중요한데 기체상태로 수소를 저장하는 경우에는 제한된 체적의 용기에 많은 양의 수소를 저장하기 위해 150~200atm의 고압으로 수소를 저장한다. 이 방법은 고압용 두꺼운 철강의 무게 때문에 단위 부피 당 무게가 크다. 150atm의 고압용 50 ℓ 용기의 수소저장량은 상압으로 환산하여 약 7m^3이며, 용기 총 중량은 55kg에 달하므로 다른 연료에 비해 단위 체적 및 단위 무게 당 저장된 에너지량이 상대적으로 적다.[4]

수소의 극저온 저장은 수소를 1atm하에서 -253℃까지 냉각시켜 액화수소상태로 저장하는 것을 말한다. 액체수소

† E-mail: kggg@hanmir.com

의 체적은 상압에서 수소가스 체적의 약 1/800이고, 액체 수소의 중량 밀도는 고압수소가스(150~200기압)의 4~5배이다. 그러나 액체 수소의 극저온 저장방법도 몇 가지 단점이 있다. 즉, 액체수소를 만들려면 먼저 수소를 고순도로 정제해야 하고, 수소를 액화하는데 수소 1kg당 10~14kWh의 전력이 필요하다. 또한 액체 수소의 증발을 막기 위해 단열이 뛰어난 특수 용기를 필요로 하는 등 취급이 복잡하고 비용이 높으므로 우주 로케트 연료 등의 특수한 용도로만 제한적으로 이용되고 있다.[4)]

일반적으로 수소저장합금은 금속 혹은 합금이 수소와 가역적으로 반응하여 형성된 금속수소화합물을 이용하여 수소흡수 평형압력보다 높은 수소압력을 합금에 가해줌으로써 저장된다. 또한 저장된 수소를 이용하기 위해서는 수소저장용기 내 압력을 합금의 수소방출 평형압력보다 낮추어 수소를 방출시키거나(압력유기 수소이용법), 합금의 온도를 높여 합금의 수소방출 평형압력을 용기 내 압력보다 높게 하여 수소를 방출시키는 방법(온도유기 수소이용법)이 있다.[4)]

따라서, 본 연구에서는 수소저장시 안전성이 비교적 높고, 단위 부피 당 수소저장량이 크며, 또한 장시간 수소저장 시 미분화에 대한 단점을 보완한 Zr이 첨가된 희토류계 수소저장합금을 개발하였다. 그리고 본 연구에서 개발된 합금을 이용하여 기존의 수소저장용기의 단점을 보완하고, 특히 수소 이동과 열전달 효율이 우수한 내 · 외부 냉열형 수소저장용기를 개발하기 위한 일환으로 자체 설계 제작한 용기를 적용하여 설계하여 제 특성을 검토하였다.

2. 실 험 방 법

2.1 수소저장용기의 설계 및 제작

희토류계 수소저장합금을 이용한 수소저장용기를 실험실 규모로 설계하여 제작하였다. 희토류계 수소저장합금을 이용한 수소저장용기 재질로서는 수소화 반응 시 발생되는 반응열을 효과적으로 내 · 외부와 교환시키기 위해 열 전달이 가장 좋고, 약 20~30기압으로 수소저장 및 방출에 따른 기계적 강도를 고려하여 구리관을 사용하였다. 반응관 내부의 압력분포가 균일하게 가해지고, 수소압력에 지탱할 수 있도록 cylinder형태로 설계하였다. 또한 반응관 내부에서 수소의 이동을 용이하게 하기 위해서 250mesh의 opening size (0.026㎜)를 갖는 stainless망을 둥글게 감은 형태로 반응관 길이의 네 방향에 각각 삽입하였다.

Fig. 1은 본 연구에서 희토류계 수소저장합금에 적용하기 위해 수소저장용기로 설계 및 제작한 단면도이다. 저장용기의 반응관은 각각 다른 직경을 갖는 3개의 동파이프를 사용했으며, 이 때 사용한 동파이프 규격은 Table. 1과 같다.

수소저장용기 길이는 약 1kg의 희토류계 수소저장합금을 충진하기 위해 외부의 동파이프 길이는 380mm, 내부 2개의 동파이프 길이를 각 350mm로 하였다. 수소저장용기의 상단은 직경 150mm, 두께 12.5mm 황동 2개를 가공하여 하부 황동은 동 파이프와 용접하여 기밀성을 유지하였다. 또한 저장용기가 냉 · 온수에 의해 수소를 저장과 방출

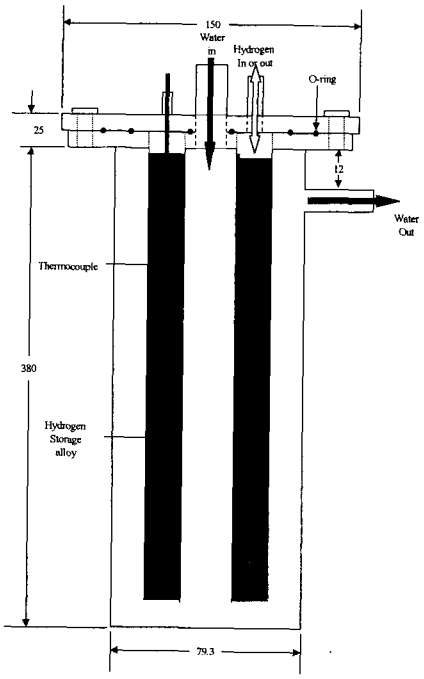

Fig. 1. The cross section of vessel for hydrogen storage.

Table. 1 Specification of copper-pipe.

Type	호칭경 (A)	호칭경 (B)	실외경 (mm)	두께 (mm)	중량 (kg/m)	상용압력 (kgf/㎠) 경질
K	32	1 1/4	34.92	1.65	1.54	56.6
	50	2	53.98	2.11	3.07	46.1
	80	3	79.38	2.77	5.96	42.4

을 하므로 중앙에 내경 16.3mm의 냉 · 온수파이프를 삽입하여 용접하였다. 상부 황동은 내부온도를 측정하기 위한 열전대와 수소의 저장과 방출을 위한 파이프 라인으로 구성되었다. 그리고 상 · 하부 황동의 수소와 냉 · 온수 기밀성을 유지하기 위해 3개의 O-ring을 사용하고, 상 · 하부 황동을 네 방향에서 직경 6.5mm 구멍을 가공하여 볼트로 조여 완전한 기밀성을 갖도록 하였다. 이와 같이 제작한 수소저장용기의 무게는 약 7kg 정도이었다.

2.2 수소저장용기 성능평가 시스템 제작

수소 전달과 열 전달을 최적화시킨 희토류계 수소저장합금 용기를 제작하고, 수소저장용기의 특성을 평가하고자 수소저장용기 성능평가 시스템을 제작하였다. 성능평가 시스템을 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 시스템은 수소봄베, mass flow meter(MFM), 수소저장용기, gas flow controller, 항온조, 냉 · 온수순환펌프, 열전대, 압력게이지, flow meter, 진공펌프, 밸브 및 1/4" stainless파이프 등으로 구성되어 있다.

Mass flow meter(Brooks Instrument 5860E)는 수소를 방출 할 때 방출량을 정확히 측정하기 위해 5 ℓ/min으

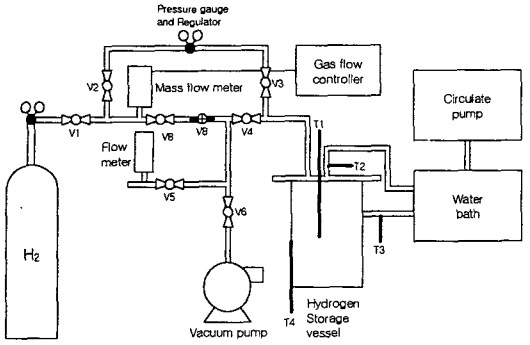

Fig. 2. The performance test system of vessel for hydrogen storage.

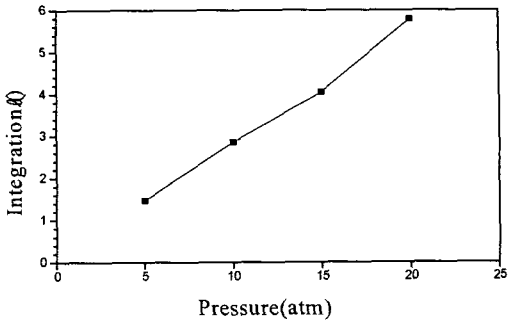

Fig. 3. The integrated amount of stored hydrogen with pressure at 18℃.

로 고정시켜 사용했으며, gas flow controller (LOKAS, GMATE 2000)에 의해 적산되도록 하였다. 수소저장합금을 수소저장용기에 충진하고 일정시간 진공 후 냉수를 4 ℓ/min로 흘려 저장용기 온도를 18℃로 한 다음 수소를 저장하였다. 그리고 수소를 방출 할 때에는 항온조의 온수를 4 ℓ/min흘려 보내 저장용기의 온도를 상승시켜 방출시켰다. 수소저장용기의 온도 측정은 냉·온수의 입구 및 출구, 저장용기의 내부 및 외부에 각 네 위치에 열전대를 부착하여 온도를 측정하였다. 또한, 저장과 방출을 완료한 후에 수소저장용기 내부를 진공으로 하기 위해 진공펌프(300 ℓ/min)를 사용하였다.

수소를 저장시킬 때는 수소봄베의 압력을 regulator로 조절하여 10atm으로 하고, V1, V4, V8을 열어 수소를 저장용기에 저장시켰다. 저장용기의 압력은 V3를 열어 압력게이지를 통해 확인하였다.

수소 방출 시에는 모든 밸브를 닫고, V5, V8을 열어 파이프 내의 수소압력을 제거한 후 V5, V8을 닫고, V3, V2, V5를 열은 다음 V8을 조금씩 열어 수소의 방출량이 5 ℓ/min이 되도록 조절하여 방출시켰다. 이 때 수소의 적정한 방출량 및 적산량은 mass flow meter 및 gas flow controller 그리고 flow meter를 통해 확인하였다. 수소방출이 모두 완료되면 V1, V2, V3, V5, V8을 닫고 V4와 V6를 열어 진공펌프를 작동시켜 파이프 내와 수소저장용기를 진공으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수소저장용기의 저장량

자체 설계하여 제작한 빈 수소저장용기의 내부 저장용량을 측정하기 위해서 각 압력에 따른 수소저장용량을 측정하였다. 먼저 수소저장용기 내부를 진공펌프를 작동시켜 진공상태로 유지하였다. 이어서 수소를 저장할 때와 같은 온도 18℃에서 수소를 5, 10, 15 및 20atm의 압력으로 가한 다음 방출하여 수소저장용기의 내부저장용량을 구하였다. 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 5atm의 경우 1.47 ℓ, 10atm의 경우 2.84 ℓ, 15atm의 경우 4.05 ℓ, 20atm의 경우 5.78 ℓ를 저장 할 수 있으며, 압력이 증가할수록 저장량도 증가함을 확인할 수 있었다. 본 실험의 수소저장용기는 수돗물을 이용하여 온도를 낮추어 수소를 저장시키고, 방출할 때에는 온수를 이용하여 온도를 높여 수소를 방출을 한다.

따라서 수소를 저장할 때 저장압력이 20atm 이상인 경우에는 수소방출 시 온도가 상승함에 따라 수소의 탈착 및 팽창으로 압력게이지의 최대 사용압력 25atm을 상회하게 되어 측정하기가 매우 곤란하여 본 실험에서는 저장용기의 저장압력을 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$합금은 10atm, $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$합금은 20atm으로 설정하였다.

3.2 수소저장용기의 열 전달 특성

수소를 수소저장합금에 의해 수소저장용기에 금속수소화물로 저장할 때 중요한 것은 수소의 이동과 열 전달이다. 본 실험에 사용한 수소저장용기는 수소의 이동 효율을 증가시키기 위해서 내부에 250mesh의 Stainless망을 말아 수소저장용기 길이의 네 방향에 각각 삽입하였다. 또한 열 전달 효율을 증가시키기 위해 열전도도가 우수한 동 파이프로 수소저장용기를 제작하였다. 이 열 전달 효율을 평가하기 위해서 수소저장합금을 수소저장용기에 충진한 후 저장용기의 냉·온수 입구 및 출구, 내부 및 외부에 열전대를 각각 설치한 다음 냉 온수를 4 ℓ/min로 순환시켜 저장용기의 온도를 40℃와 70℃로 각각 상승시켰을 때, 그리고 각각 상승된 온도에서 18℃로 낮출 때 수소저장용기 네 위치의 시간에 따른 온도변화를 측정하여 각각 Fig. 4~5에 나타내었다.

Fig. 4(a)는 수소저장용기에 수소저장합금을 충진한 상태에서 냉각수의 온도인 18℃에서 40℃로 상승시킬 때 각 네 위치의 시간에 따른 온도 변화를 나타낸 것으로 약 300초 정도에서 네 위치 온도가 40℃에 모두 일치하였다.

Fig. 4(b)는 수소저장용기에 수소저장합금을 충진하고, 40℃로 온도가 상승된 상태에서 냉각수를 순환시켜 저장용기의 온도를 18℃로 낮출 때 시간에 따른 온도변화를 나타낸 것으로 역시 네 위치의 온도가 모두 18℃로 일치하는 시간은 약 300초 정도가 소요되었다.

Fig. 5(a)와 (b)의 경우를 보면 수소저장합금을 수소저장용기에 충진한 상태에서 온도를 18℃에서 70℃로 상승 및 70℃에서 18℃로 낮출 때 시간에 따른 온도 변화를 나타낸 것으로 모두 다른 경우와 비슷한, 상승은 240초, 낮출 때는 약 270초 정도에서 네 위치 온도가 설정한 온도에 모두 일치되었다.

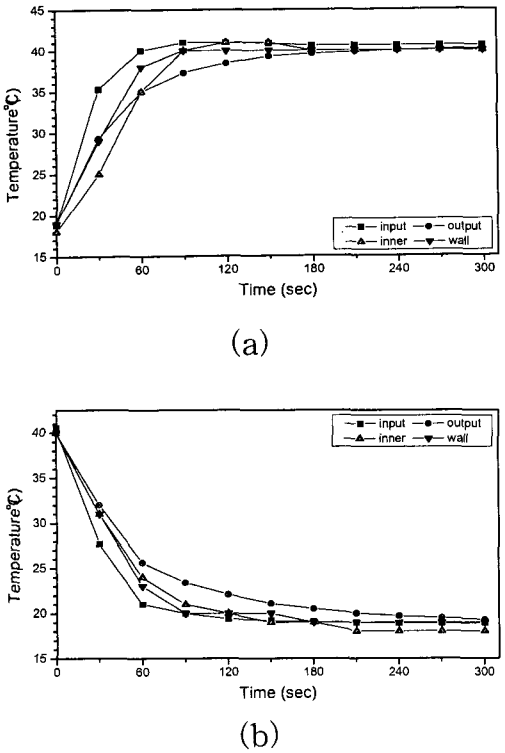

Fig. 4. The distribution of temperatures in various parts of vessel filled with hydrogen storage alloy during heating to 40℃ (a) and cooling to 18℃ (b).

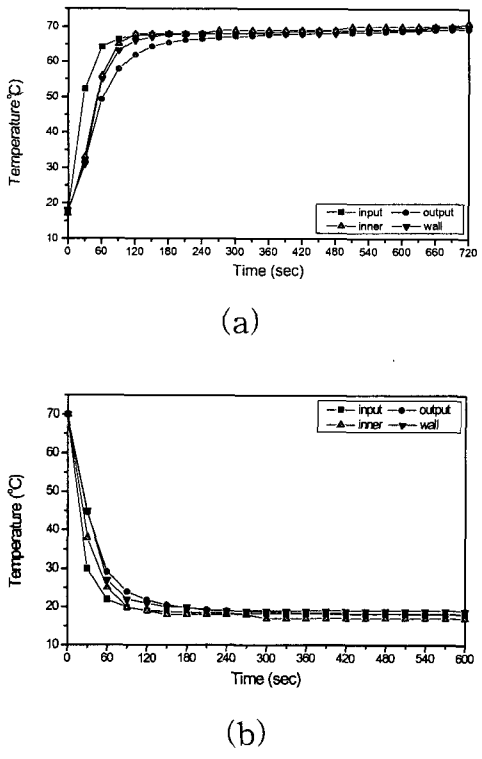

Fig. 5. The distribution of temperatures in various parts of vessel filled with hydrogen storage alloy during heating to 60℃ (a) and cooling to 18℃ (b).

이와 같은 결과에서 알 수 있듯이 열 전달효율을 증가시키기 위해 동파이프로 제작한 수소저장용기의 열 전달은 수소저장합금을 수소저장용기에 충진한 다음 40℃와 70 로 각각 상승시킬 때는 약 240~300초가 소요되고, 18℃로 낮출 때는 약 270~300초가 소요되었다. 따라서 네 위치 온도가 설정한 온도에 일치하는 시간은 4~5분 이내이므로 열 전달 효율은 우수한 것으로 생각된다.

3.3 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$(x=0, 0.025, 0.05, 0.1)계 합금의 수소저장 특성

3.3.1 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$합금

$MmNi_5$의 수소저장특성을 개선할 목적으로 합금 중 Ni의 일부를 다른 원소로 치환된 $MmNi_{45}Mn_{0.5}$합금은 Ni대신에 원자반경이 큰 Mn으로 치환되어 합금수소화물의 해리압을 낮추는 효과를 갖는 것으로 알려져 있다. 이것은 $MmNi_5$에 대해 강한 안정효과를 갖는 Mn을 첨가함에 따라 합금의 격자정수가 증대하여 합금의 격자간에 위치하는 수소원자의 열역학적 안정성이 증가하여 $MmNi_5$보다 낮은 압력상태까지 수소가 결정 내에 잔류하기 때문에 해리압을 낮추는 효과로 알려져 있으며[5], $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$합금은 $LaNi_5$ 및 $MmNi_5$와 동일하게 육방정구조를 갖고 있으며, $MmNi_5$에 비해서 활성화가 용이하다.

본 연구에서는 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$를 활성화처리하기 위해 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$합금 1000g을 수소저장용기에 충진하고, 3차례에 걸쳐 약 2시간 동안 활성화처리를 실시하였다. 즉, 1차 활성화처리는 70℃에서 1시간동안 진공을 한 후 수소를 20atm, 온도는 70℃로 시간동안 활성화 한 다음, 다시 70℃에서 1시간동안 진공을 하고, 동일한 압력과 온도에서 12시간동안 활성화처리를 하였다. 그 후 수소 방출량을 측정한 결과 이론 저장량보다 적은 65 ℓ 에 불과하여, 다시 70℃에서 1시간 진공을 한 후 동일한 압력과 온도에서 약 10시간 동안 활성화처리를 행함으로써 완료되었다. 활성화처리가 완료된 다음 70℃에서 1시간동안 진공을 한 후 수소저장용기에 냉각수를 순환시켜 18±0.5℃로 한 상태에서 수소를 10atm으로 10분간 저장시켰다. 그 후 수소저장용기에 각각 설정된 방출온도로 온수를 순환시켜 탈착반응에 의해 수소를 5 ℓ /min으로 방출시켰다.

Fig. 6은 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$합금이 충진된 수소저장용기에 냉각수를 순환시켜 18±0.5℃로 유지하며 수소를 10atm으로 10분간 저장시켰다. 방출 시에는 방출온도 40℃, 50℃, 60℃, 70℃ 및 80℃에서 수소를 5 ℓ /min 유속으로 방출시켰을 때 시간에 따른 방출압력변화를 나타낸 것으로서 방출 온도가 높을수록 방출압력은 높게 나타났다. 그리고 방출온도 40℃인 것을 제외한 50℃, 60℃, 70℃ 및 80℃를 보면 각각 설정된 방출온도로 상승함에 따라 반응초기에는 방출압력이 급속하게 상승하나, 시간이 경과할수록 감소하면서 각각의 평형압력을 갖게 되는 것을 알 수 있다. 모든 방출반응은 약 28분 정도에서 반응이 완료되는 것을 알 수 있었다.

또한, 각 방출온도에 따른 평형압력은 80℃에서 7atm, 70℃에서 5atm, 60℃에서 3atm, 50℃에서 1atm, 40℃에서 0.5atm을 각각 나타내었으며, 수소저장용기에서 금속수소화물이 수소탈착 반응에따른 방출압력은 2~3atm이

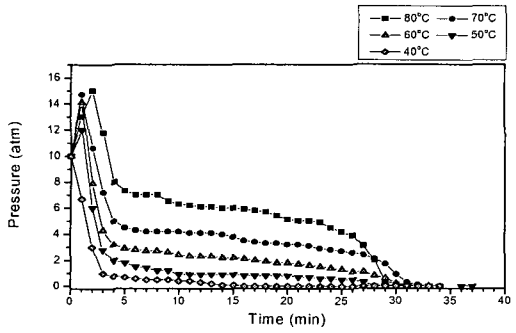

Fig. 6. The change of desorption hydrogen pressure with time at various temperatures for $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ under 5 ℓ/min.

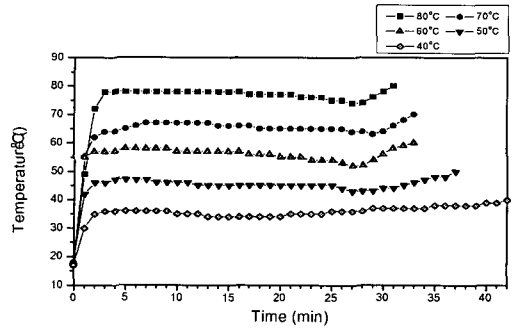

Fig. 7. The change of temperature with time during desorption process at different temperatures under constant flow of 5 ℓ/min for $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$.

적합함으로 본 실험의 조건에서는 만족하는 방출압력을 나타내는 온도는 60℃이었다

Fig. 7은 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$합금을 충진한 수소저장용기에 냉수를 순환시켜 18±0.5℃로 유지하며 수소를 10atm으로 10분간 저장시키고, 방출온도는 40℃, 50℃, 60℃, 70℃ 및 80℃에서 수소를 5 ℓ/min 유속으로 방출시켰을 때 시간에 따른 반응온도 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 수소방출 시 모든 반응온도는 각각 설정된 방출온도보다 약 5℃정도씩 낮은 경향을 보이고 있다. 방출온도 40℃를 제외한 50℃, 60℃, 70℃ 및 80℃는 약 28분 정도에서 각각 최저 반응온도를 나타내고, 그 이후에 반응온도는 설정된 방출온도로 모두 상승하였다. 이는 방출반응이 흡열반응을 수반하므로 반응온도가 설정된 방출온도에 도달하지 못하고 반응이 완료되기 직전에 최저온도에 도달한 후 방출반응이 완료되면 반응온도는 상승하는 것으로 볼 수 있다. 또한 방출반응이 완료되는 시점에 흡열이 없기 때문에 설정된 방출온도에 도달하는 것으로 생각되었으며, 반응시간은 방출온도 40℃에서 가장 긴 약 43분 정도를 나타냈다.

방출이 완료되기 직전 최저 반응온도는 80℃인 경우에 74℃, 70℃는 63℃, 60℃의 경우는 52℃, 50℃의 경우는 43℃, 40℃는 34℃로 방출온도에 약 7~8℃ 정도 씩 낮은 것을 알 수 있었다.

Fig. 8은 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$합금을 충진한 수소저장용기에

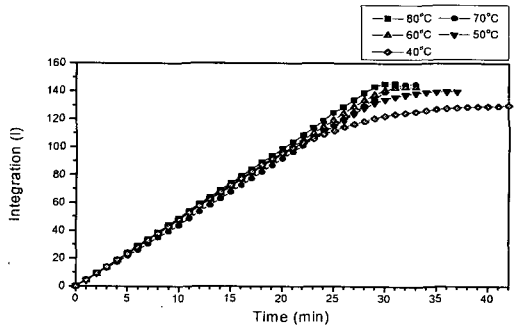

Fig. 8. The change of hydrogen discharge volume with time at various temperatures for $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$.

냉각수를 순환시켜 18±0.5℃로 유지하며 수소를 10atm으로 10분간 저장시키고, 방출 시에는 방출온도 40℃, 50℃, 60℃, 70℃ 및 80℃에서 수소를 5 ℓ/min 유속으로 방출시켰을 때 시간에 따른 적산량변화를 나타낸 것이다.

$MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$합금의 수소저장량의 이론치는 1.3 wt.%로 148 ℓ/kg에 해당하며, $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ 합금의 시료 양은 1kg 충진시켜 실험하였다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 방출온도가 높을수록 방출하는 수소의 적산량은 증가하게 되는 것을 알 수 있고, 또한 방출온도가 높을수록 반응시간은 점차 짧아졌다. 80℃에서 수소의 방출량이 가장 많은 145.6 ℓ로 이론적인 저장량의 97.97%를 나타내었으며, 40℃에서 130 ℓ로 87.84%의 가장 낮은 이론적인 저장량을 나타내었다. 평균적인 방출 적산량은 140.7 ℓ로 이론적인 저장량의 95.09%에 해당함을 알 수 있었다.

3.3.2 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.025}$합금

$MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$합금은 일반적으로 $MmNi_{4.5}$합금에 Mn 치환하면 합금수소화물의 해리압을 낮추는 효과를 갖는 것으로 알려져 있다. 전술한 바와 같이 이는 $MmNi_5$에 대해 강한 안정효과를 갖는 Mn을 첨가함에 따라 합금의 격자정수가 증대하여 합금의 격자간에 위치하는 수소원자의 열역학적 안정성이 증가하여 $MmNi_5$보다 낮은 압력상태까지 수소가 결정 내에 잔류하기 때문에 해리압을 낮추는 효과로 알려져 있다.[5] 그러나, 본 연구에서는 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$합금은 미분화의 문제가 있어서 이를 방지하기 위해서는 Zr을 첨가하는 것이 미분화의 방지책으로 유용할 것으로 판단되어 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$합금에 Zr을 소량 첨가하였다.

제조된 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$(x=0.025, 0.05, 0.1)계 합금은 활성화처리하기 위해 1000g을 자체 설계 제작된 수소저장용기에 충진하고, 활성화처리는 80℃로 가열 10^{-2} mmHg로 감압탈가스 후 실온에서 2MPa의 수소압으로 수소저장 후 0.1MPa까지 수소 방출하고 동일한 압력과 온도에서 8시간 동안 활성화처리를 하였다. 그 후 수소저장용기에 각각 설정된 방출온도로 온수를 순환시켜 탈착반응에 의해 수소를 5 ℓ/min으로 방출시켰다.

$MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$(x=0.025, 0.05, 0.1)의 합금 중 먼저 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.025}$합금의 방출압력과 시간과의 관계를 Fig. 3-7에 나타내었다.

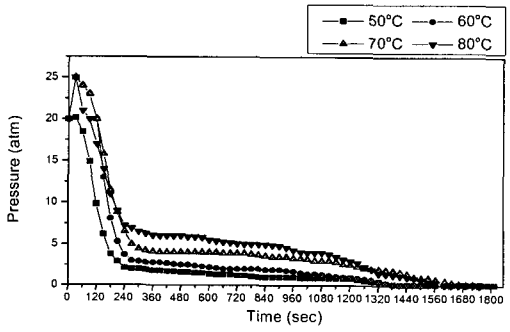

Fig. 9. The change of desorption hydrogen pressure with time at various temperatures for $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.025}$ under 5 ℓ /min.

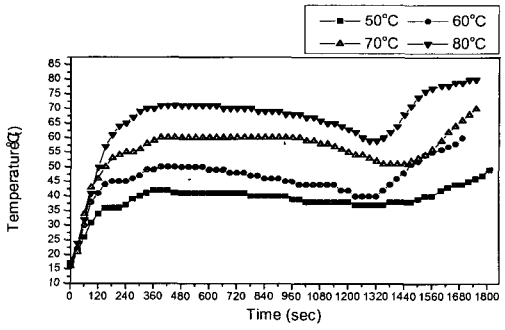

Fig. 10. The change of temperature with time during desorption process at different temperatures under constant flow of 5 ℓ /min for $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.025}$.

Fig. 9는 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.025}$합금이 충진된 수소저장용기에 냉각수를 순환시켜 18±0.5℃로 유지하며 수소를 20atm으로 10분간 저장시킨 후, 방출온도를 50℃, 60℃, 70℃ 및 80℃에서 수소를 5 ℓ /min 유속으로 방출시켰을 때 시간에 따른 방출압력변화를 나타낸 것으로서 방출 온도가 높을수록 방출압력은 높게 나타냄을 알 수 있었다. 그리고 방출온도 50℃를 제외한 60℃, 70℃ 및 80℃를 보면 각각 설정된 방출온도로 상승함에 따라 반응초기에는 방출압력이 급속하게 상승하나, 시간이 경과할수록 감소하면서 각각의 평형압력을 갖게 되는 것을 알 수 있다.

모든 방출반응은 약 29분 정도에서 반응이 완료되는 것을 볼 수 있었다. 각 방출온도에 따른 평형압력은 80℃에서 5atm, 70℃에서 3atm, 60℃에서 2atm, 50℃에서 1atm 각각 나타내고 있다. 수소저장용기에서 금속수소화물이 수소탈착 반응에 따른 방출압력은 2~3atm이 적합함으로 본 실험의 조건에서는 만족하는 방출압력을 나타내는 온도는 60℃와 70℃이었다.

Fig. 10은 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.025}$합금을 충진한 수소저장용기에 냉수를 순환시켜 18±0.5℃로 유지하며 수소를 20atm으로 10분간 저장시키고, 방출온도는 50℃, 60℃, 70℃ 및 80℃에서 수소를 5 ℓ /min 유속으로 방출시켰을 때 시간에 따른 저장 용기 내부의 반응온도 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 10에서 알 수 있는 바와 같이 수소방출 시 모든 반응온도는 5분 정도까지는 설정된 온도보다 약 10℃정도 낮은 온도까지 상승하였으나, 그 후 반응이 진행되면서 수소의 방출에 따른 흡열반응이 일어나게 되어 설정온도보다 80℃에서는 21℃ 낮은 59℃까지 반응온도가 저하한 후 설정된 온도로 상승하게 되었다. 그러나 온도가 낮을수록 최저 반응온도는 작아지게 됨을 알 수 있었으며, 최저온도의 도달시간은 약 22분 정도이었다. 이것은 방출반응이 흡열반응을 수반하므로 반응온도가 설정된 방출온도에 도달하지 못하고 반응이 완료되기 직전에 최저온도에 도달한 후 방출반응이 완료되면 반응온도는 상승하는 것으로 볼 수 있다. 즉, $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.025}$합금의 생성열은 -40.6kJ/mol H_2이므로 반응에 의한 흡열반응이 크므로 설정온도보다 낮은 온도에서 반응이 일어나는 것으로 판단되었으며, 또한 방출반응이 완료되는 시점에 더 이상의 흡열반응이 없기 때문에 설정된 방출온도에 도달하는 것으로 사료된다. 반응시간은 방출온도 50℃에서 가장 긴 약 30분 정도를 나타냈다. 방출이 완료되기 직전 최저 반응온도는 80℃인 경우에 59℃, 70℃는 51℃, 60℃의 경우는 40℃, 50℃의 경우는 38℃로 방출온도에 약 12~21℃ 정도씩 낮은 것을 알 수 있었다.

Fig. 11은 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.025}$합금을 충진한 수소저장용기에 냉각수를 순환시켜 18±0.5℃로 유지하며 수소를 20atm으로 10분간 저장시키고, 방출 시에는 방출온도 50℃, 60℃, 70℃ 및 80℃에서 수소를 5 ℓ /min 유속으로 방출시켰을 때 시간에 따른 적산량 변화를 나타낸 것이다.

$MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.025}$합금의 수소저장량의 이론값은 1.4wt.%로 132.3 ℓ /kg에 해당하며, 합금의 시료 양을 1kg 충진시켜 실험하였다. Fig. 3-9에서 보는 바와 같이 Fig. 8의 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$합금의 특성인 방출온도가 높을수록 방출하는 수소의 적산량은 증가하지 않았다. 즉, 60℃에 가장 작은 값을 나타내었고, 70℃에서 가장 많은 값을 나타내었다. 또한 온도가 가장 낮은 50℃에서 반응시간이 가장 길게 나타났고, 방출량이 적은 60℃가 가장 반응시간이 짧았다.

70℃에서 수소의 방출량이 가장 많은 125.4 ℓ 로 이론적인 저장량의 94.78%를 나타내었으며, 60℃에서 110.2 ℓ 로 83.3%로 가장 낮은 값을 나타내었다. 평균적인 방출 적산량은 118.85 ℓ 로 이론적인 저장량의 89.27%정도임을 알 수 있었다.

3.3.3 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.05}$합금

Fig. 12은 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.05}$합금이 충진된 수소저장용기에 냉각수를 순환시켜 18±0.5℃로 유지하며 수소를 20atm으로 10분간 저장시킨 후, 방출 시에는 방출온도 50℃, 60℃, 70℃ 및 80℃에서 수소를 5 ℓ /min 유속으로 방출시켰을 때 시간에 따른 방출압력변화를 나타낸 것이다. 방출 온도가 높을수록 방출압력은 높게 나타났다. 그리고 방출온도 50℃인 것을 제외한 60℃, 70℃ 및 80℃를 보면 각각 설정된 방출온도로 상승함에 따라 반응초기에는 방출압력이 급속하게 상승하나, 시간이 경과할수록 감소하면서

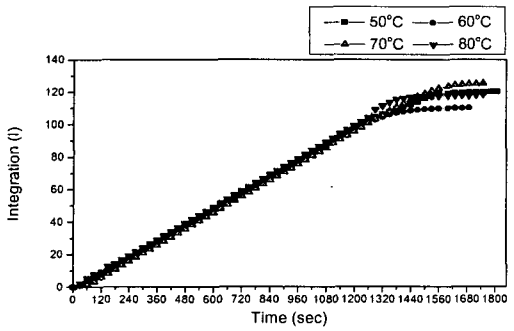

Fig. 11. The change of hydrogen discharge volume with time at various temperatures for $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.025}$

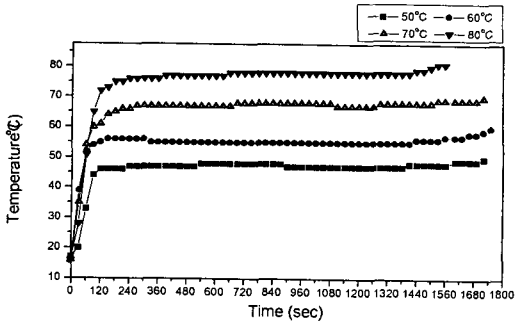

Fig. 13. The change of temperature with time during desorption process at different temperatures under constant flow of 5 ℓ /min for $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.05}$.

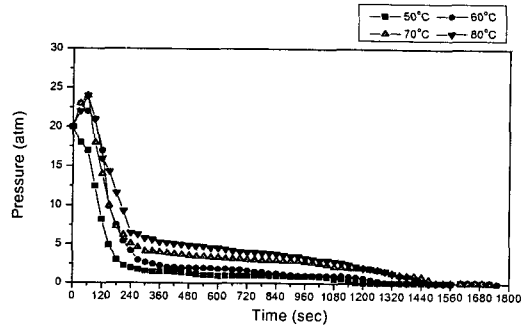

Fig. 12. The change of desorption hydrogen pressure with time at various temperatures for $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.05}$ under 5 ℓ /min.

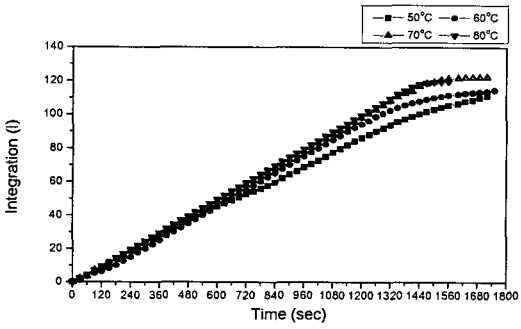

Fig. 14. The change of hydrogen discharge volume with time at various temperatures for $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.05}$

각각의 평형압력을 갖게 됨을 알 수 있었다.

모든 방출반응은 약 28분 정도에서 반응이 완료되는 것을 볼 수 있었다. 각 방출온도에 따른 평형압력은 80℃에서 4atm, 70℃에서 3atm, 60℃에서 2atm, 50℃에서 1atm 각각 나타내고 있다. 일반적으로 수소저장용기에서 금속수소화물이 수소탈착 반응에 따른 방출압력은 2~3atm이 적합함으로 본 실험의 조건에서는 만족하는 방출압력을 나타내는 온도는 60℃와 70℃이었다.

Fig. 13은 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.025}$합금을 충진한 수소저장용기에 냉수를 순환시켜 18±0.5℃로 유지하며 수소를 20atm으로 10분간 저장시키고, 방출온도는 50℃, 60℃, 70℃ 및 80℃에서 수소를 5 ℓ /min 유속으로 방출시켰을 때 시간에 따른 저장 용기 내부의 반응온도 변화를 나타낸 것이다. 이들 결과로부터 수소방출 시 모든 반응온도는 3분 정도까지는 설정된 온도보다 약 10℃정도 낮은 온도까지 상승하였다가 25분까지 계속적으로 온도를 유지한 후 반응이 완료될 때까지 온도가 상승하는 특징을 나타내고 있다. 이는 역시 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.05}$합금도 수소 방출 시 흡열반응을 수반하므로 설정된 온도보다 약 10℃ 낮은 온도에서 수소의 방출이 일어나지만, Fig. 9와 같이 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.025}$보다는 생성열이 작아 (-33.1kJ/mol H_2) 반응온도가 더 낮아지지 않고 반응이 완료되는 것으로 사료된다.

Fig. 13에서 보는 바와 같이 80℃에서 반응시간이 가장 짧았으며 60℃에서 가장 긴 반응시간을 나타내었다.

Fig. 14은 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.05}$합금을 충진한 수소저장용기에 냉각수를 순환시켜 18±0.5℃로 유지하며 수소를 20atm으로 10분간 저장시키고, 방출 시에는 방출온도 50℃, 60℃, 70℃ 및 80℃에서 수소를 5 ℓ /min 유속으로 방출시켰을 때 시간에 따른 적산량 변화를 나타낸 것이다.

$MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.05}$합금의 경우 수소저장량의 이론 값은 1.6wt.%로 156.97 ℓ /kg에 해당하며, $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.05}$ 합금의 시료 양은 1kg 충진시켜 실험하였다.

Fig. 14에서 보는 바와 같이 70℃를 제외하고는 Fig. 8의 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$합금의 특성인 방출온도가 높을수록 방출하는 수소의 적산량은 증가하는 것을 알 수 있었으며, 70℃에서 수소의 방출량이 가장 많은 122.4 ℓ 로 이론적인 저장량의 77.98%를 나타내었으며, 50℃에서 111.3 ℓ 로 70.91%로 가장 낮은 값을 나타내었다. 평균적인 방출 적산량은 117.075 ℓ 로 이론적인 저장량의 74.59%에 해당하는 것으로 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$계 합금중에서 가장 낮은 값을 나타내었다.

3.3.4 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.1}$합금

$MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$(x=0.025, 0.05, 0.1)의 합금 중 과잉의 Zr첨가가 가장 많은 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.1}$합금의 방출압력과 시간과의 관계를 Fig. 15에 나타내었다.

Fig. 15는 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.025}$합금이 충진된 수소저장용기에 냉각수를 순환시켜 18±0.5℃로 유지하며 수소를 20atm으로 10분간 저장시킨 후, 방출 시에는 방출온도

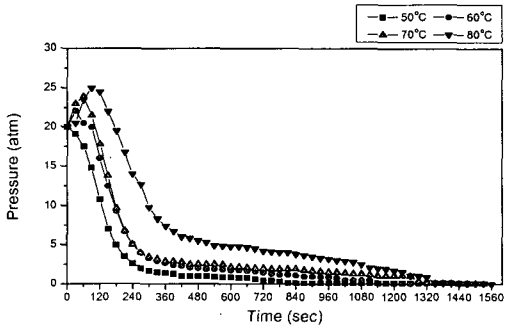

Fig. 15. The change of desorption hydrogen pressure with time at various temperatures for $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.1}$ under 5 ℓ /min.

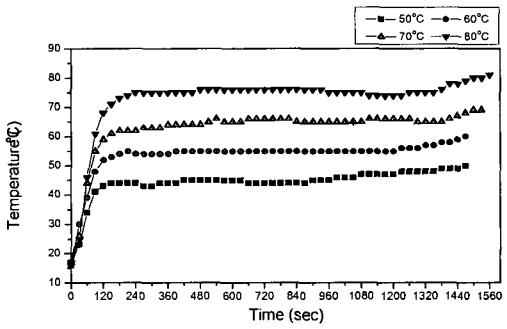

Fig. 16. The change of temperature with time during desorption process at different temperat-ures under constant flow of 5 ℓ /min for $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.1}$

50℃, 60℃, 70℃ 및 80℃에서 수소를 5 ℓ /min 유속으로 방출시켰을 때 시간에 따른 방출압력변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 방출 온도가 높을수록 방출압력은 높게 나타났다. 그리고 방출온도 50℃인 것을 제외한 60℃, 70℃ 및 80℃를 보면 각각 설정된 방출온도로 상승함에 따라 반응초기에는 방출압력이 급속하게 상승하나, 시간이 경과할수록 감소하면서 각각의 평형압력을 갖게 되는 것을 볼 수 있다.

모든 방출반응은 약 2분정도 까지는 상승하였다가 그 후 약 6분을 전후해서 급속히 감소하다가 평탄압력을 나타내었으며, 약 26분 정도에서 반응이 완료되어 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$합금 중에서 가장 빠른 반응시간을 나타내었다. 각 방출온도에 따른 평형압력은 80℃에서 가장 높은 5atm, 70℃에서 2atm, 60℃에서 2atm, 50℃에 서 1atm 각각 나타내고 있다. Fig. 15에서 보는 바와 같이 70℃에서 방출압력이 2atm으로 가장 안정된 형태의 평탄성을 나타냄을 알 수 있었다.

Fig. 16은 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.025}$합금을 충진한 수소저장용기에 냉수를 순환시켜 18±0.5℃로 유지하며 수소를 20atm으로 10분간 저장시키고, 방출온도는 50℃, 60℃, 70℃ 및 80℃에서 수소를 5 ℓ /min 유속으로 방출시켰을 때 시간에 따른 저장 용기 내부의 반응온도 변화를 나타낸 것이다.

이들 결과는 수소방출 시 모든 반응온도는 2분 정도까지

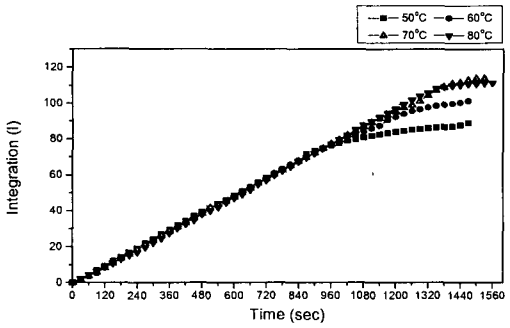

Fig. 17. The change of hydrogen discharge volume with time at various temperatures for $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.1}$.

는 설정된 온도보다 약 5℃정도 낮은 온도까지 상승하였다가 22분까지 계속적으로 온도를 유지한 후 반응이 완료될 때까지 온도가 상승하는 특징을 나타내고 있다.

이는 역시 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.1}$합금도 수소 방출 시 흡열반응을 수반하므로 설정된 온도보다 약 10℃ 낮은 온도에서 수소의 방출이 일어나지만, Fig. 10과 같이 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.025}$보다는 생성열이 작아(-38.1kJ/mol H_2) 반응온도가 더 낮아지지 않고 반응이 완료되는 것으로 사료된다. 또한, 50℃에서 반응시간이 가장 짧았으며 80℃에서 가장 긴 반응시간을 나타내었다.

Fig. 17은 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.1}$합금을 충진한 수소저장용기에 냉각수를 순환시켜 18±0.5℃로 유지하며 수소를 20atm으로 10분간 저장시키고, 방출 시에는 방출온도 50℃, 60℃, 70℃ 및 80℃에서 수소를 5ℓ /min 유속으로 방출시켰을 때 시간에 따른 적산량 변화를 나타낸 것이다.

$MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.1}$합금의 수소저장량의 이론값은 1.2wt.%로 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$계 합금 중에서 가장 작은 118.85 ℓ /kg에 해당하며, 합금의 시료 양은 1kg 충진시켜 실험하였으며, 70℃를 제외하고는 Fig. 6의 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$합금의 특성인 방출온도가 높을수록 방출하는 수소의 적산량은 증가하는 것을 알 수 있다.

70℃에서 수소의 방출량이 가장 많은 113.8 ℓ 로 이론적인 저장량의 95.75%를 나타내었으며, 60℃에서 101.7 ℓ 로 85.57%로 가장 낮은 값을 나타내었다. 평균적인 방출 적산량은 108.15 ℓ 로 이론적인 저장량의 90.99%에 해당하는 것으로 과잉의 Zr을 첨가시킨 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$계 합금 중에서 가장 높은 이론적 저장효율을 나타내었다.

이와 같은 결과로부터 실험에 사용한 수소저장용기에 과잉의 Zr을 첨가한 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$계 수소저장합금을 충진하여 수소를 저장한 후 방출온도를 50℃, 60℃, 70℃ 및 80℃에서 수소를 방출하였을 경우 각각 평균 방출량을 이론적인 저장량에 비교하면 각각 $Zr_{0.1} > Zr_{0.025} > Zr_{0.05}$ 순으로 근접하였다.

Table 2에 과잉 Zr을 첨가한 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$(x=0, 0.025, 0.05, 0.1)계 수소저장합금의 이론적인 방출량과 각 방출온도에 따른 수소 방출량을 나타냈다.

$MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.1}$합금의 각 방출온도에 따른 평균 방출

Table. 2 Amount of hydrogen discharge volume of samples.

$MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$ 수소저장합금	방출온도 (℃)	이론 방출량 (ℓ/kg)	측정 방출량 (ℓ/kg)	효율 (%)	평균 방출량 (ℓ/kg)	평균 효율 (%)
x=0	40	148.0	130.0	87.84	140.74	95.09
	50		139.8	94.46		
	60		143.0	96.62		
	70		145.3	98.18		
	80		145.6	98.38		
x=0.025	50	132.3	121.7	91.23	118.85	89.65
	60		110.2	83.30		
	70		125.4	94.78		
	80		118.1	89.27		
x=0.05	50	156.97	111.3	70.91	117.08	74.59
	60		114.6	73.01		
	70		122.4	77.98		
	80		120.0	76.45		
x=0.1	50	118.85	111.2	93.56	108.15	90.99
	60		101.7	85.57		
	70		113.8	95.75		
	80		105.9	89.10		

량은 108.15 ℓ 로 이론적인 저장량의 90.99% 효율을 나타냈으며, 70℃에서 113.8 ℓ 로 가장 큰 방출량 그리고 60℃에서 101.7 ℓ 로 가장 작은 방출량을 나타냈다. 따라서 본 실험 조건에서는 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.1}$합금을 수소저장용기에 적용 할 때 수소 저장온도 18±0.5℃로 하고, 방출온도를 70℃로 하는 경우가 최대 효율을 얻을 수 있는 것으로 생각된다.

또한, $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.5}$합금인 경우 각 방출온도에 따른 평균 방출량은 117.075 ℓ 로 이론적인 저장량의 74.59%이었으며, 최대 방출량은 70℃로 77.98%, 최소 방출량은 50℃로 70.91%의 효율이다. 수소저장용기에 적용할 때 수소 저장온도 18±0.5℃로 하고 방출온도 70℃로 하는 경우가 최대 효율을 얻을 수 있었다.

그러나, $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.05}$합금은 생성열이 -40.6kJ/mol H_2로 본 실험에서 사용한 과잉의 Zr을 첨가한 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$합금 중 가장 높은 생성열을 나타내므로 수소저장용으로 사용하기 보다는 축열용으로 사용하는 것이 적합할 것으로 사료된다.

$MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.025}$합금은 각 방출온도에 따른 평균 방출량은 118.85 ℓ 로 이론적인 저장량의 89.65%를 나타내었으며, 그 중에서 70℃에서 125.4 ℓ, 94.78%로 가장 높았고, 60℃에서 110.2 ℓ, 83.30%로 가장 낮은 효율을 나타냈다.

따라서, 본 실험에 사용한 Zr을 과잉 첨가한 수소저장용 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$계 수소저장합금 중 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.1}$합금이 수소저장온도를 18±0.5℃로 하고 방출온도를 70℃로 할 때 방출량이 이론적인 저장량에 95.75%로 가장 근접한 것으로 나타났다.

3.4 수소반응 후의 합금분말의 형상변화

본 연구에서는 수소반응 후 합금분말의 형상을 알아보기 위해 설계 및 제작한 수소저장용기에 열 전달효율을 좋게 하기 위해 동 파이프를 사용하고, 수소의 이동효율을 좋게 하기 위해 250mesh의 Stainless망을 말아 길이의 네 방향으로 각각 삽입을 하였다.

과잉의 Zr을 첨가한 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$계 수소저장합금을 이용한 수소의 저장과 방출 특성을 평가하기 위해 각 수소저장합금의 특성에 맞도록 활성화 처리를 한 후 수돗물에 의해 저장온도를 18±0.5℃로 유지하여 수소를 저장하였다. 그리고 항온조와 순환펌프를 이용하여 방출온도를 각각 50℃, 60℃, 70℃ 및 80℃에서 수소를 5 ℓ/min 유속으로 방출하였다. 이때 각각의 수소 특성을 평가한 다음 수소저장합금의 수소화 반응 전과 반응 후의 형상관찰을 위해 시료를 각각 수소저장용기의 중앙에서 채취하여 SEM으로 200배로 그 형상관찰한 결과를 Fig. 18에 나타냈다.

대부분의 시료는 활성화처리와 수소저장과 방출 전의 형상과는 다른 경향을 나타내고 있다.

Fig. 18(a)인 실험전의 보는 바와 같이 활성화처리 및 수소저장과 방출을 하지 않은 경우에 비해서 다른 형상임을 알 수 있다.

$MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$합금의 경우는 활성화처리와 수소 저장과 방출 후에 관찰한 형상을 보면 균열이 생겼고, 분쇄된 형상을 하고 있다. 이는 수소화 반응시 부피 팽창으로 시료입자

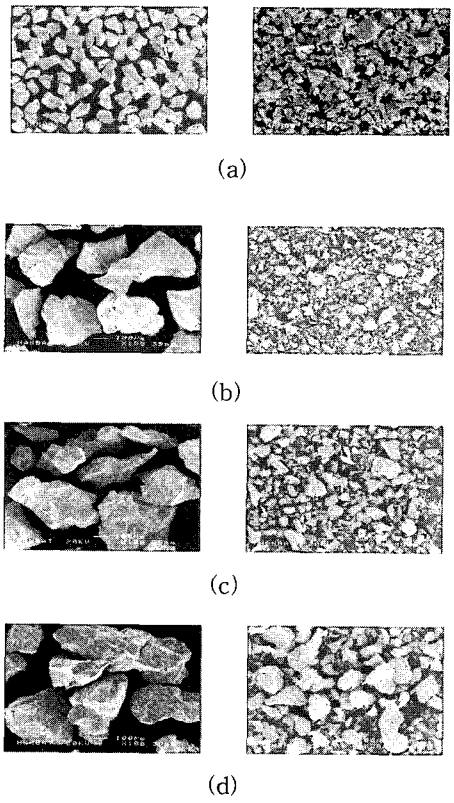

Fig. 18. SEM photographs of samples before and after hydrogen reaction tests.; (a) $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$, (b) $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.025}$, (c) $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.05}$, (d) $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.1}$

마다 균열을 형성시키거나, 분쇄를 유발시켜 생기며, 이에 따라 새로운 표면이 얻어져 수소화 반응을 지속적으로 유지하여 수소저장능력을 가지나, 이런 현상은 결국 수소저장합금의 문제인 미분화 요인이 된다.

그러나, Zr이 과잉 첨가된 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$계 수소저장합금의 경우에는 조직관찰로 부터 Zr의 첨가가 많을수록 미분화의 정도는 낮아짐을 알 수 있었다. 이것은 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$계 수소저장합금보다는 과잉의 Zr양을 많이 첨가시킴에 따라서 미분화가 억제됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 수소를 수소저장합금에 저장하기 위해 가장 중요한 요소인 수소 이동과 열 전달이 우수하고, 구조가 간단하며, 제작비용이 저렴한 수소저장용기를 개발하기 위한 일환으로 기존의 형식을 보완하여 내 · 외부 냉열형 형태로 자체 설계 및 제작하여 수소저장용기의 수소저장 특성을 평가하였다.

1) 저장합금분말을 충진하기 전의 빈 수소저장용기에 수소를 5, 10, 15, 20atm의 압력으로 저장할 때 저장량은 각각 1.47, 2.84, 4.05, 5.78 ℓ 이였으며, 저장용기의 저장압력과 빈 용기의 수소저장량은 각각 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$합금은 10atm, 2.84 ℓ 와 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$합금은 20atm, 5.78 ℓ 로 설정하였다.

2) 희토류계 수소저장합금과 반응시간은 저장온도 18±0.5℃, 저장압력 10atm에서 10분 이내로 수소의 이동효율은 매우 우수한 것으로 평가된다.

3) 동 파이프로 제작한 수소저장용기에 시료를 충진한 다음 열 전달특성을 평가하기 위해 온도를 18℃에서 40℃, 50℃, 60℃ 및 70℃로 상승시켰을 때 수소저장용기의 냉온수 입구 및 출구, 수소저장용기의 내부 및 외부에 열전대를 각각 설치하여 온도변화를 살펴본 결과 설정한 온도에 네 개 위치 온도가 일치하는데 소요시간은 약 4~5분 정도로서 열 전달은 매우 우수한 것으로 평가된다.

4) 수소 방출시 적절한 평형압력은 2~3atm일 때는 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$합금에서는 방출온도 60℃, 과잉의 Zr을 첨가한 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$(x=0.025, 0.05, 0.1)합금에서는 70℃일 때 방출 평형압력이 2atm 이었다.

5) 각 시료를 수소저장용기에서 수소화 반응 후 방출온도를 50℃, 60℃, 70℃ 및 80℃에서 수소를 방출시켰을 때 평균 방출량은 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}$ 합금이 140.7 ℓ/kg, 과잉의 Zr을 첨가한 경우인 각각의 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_x$(x=0.025, 0.05, 0.1)합금에서는 $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.025}$합금이 118.85 ℓ/kg이었고, 70℃에서 125.4 ℓ, $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.05}$합금이 117.075 ℓ/kg이었고, 70℃에서 122.4 ℓ, $MmNi_{4.5}Mn_{0.5}Zr_{0.1}$합금은 108.15 ℓ/kg이었고, 70℃에서 113.8 ℓ 로 가장 많았다.

참 고 문 헌

1. J.J. Reilly and R.H. Wiswall, Jr., Inorg.Chem., **13**, 218 (1974).
2. S. Suda, Int. J. Hydrogen Energy, **12**, 323 (1987).
3. O. Bernauer, Int. J. Hydrogen Energy, **13**, 181 (1989).
4. H.Y. Kwon, K.H. Lee, K.K. Kang : Application of hydrogen storage alloys Won Chang Pub. Co., Seoul (1998).
5. E. Lynh, J. Less-Common Met., **174**, 943 (1991).