

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
H01M 10/30

(11) 공개번호 특2001 - 0061348
(43) 공개일자 2001년07월07일

(21) 출원번호 10 - 1999 - 0063842
(22) 출원일자 1999년12월28일

(71) 출원인 한국과학기술원
윤덕용
대전 유성구 구성동 373 - 1

(72) 발명자 김진호
대전광역시 유성구 구성동 한국과학기술원
김승희
대전광역시 유성구 구성동 한국과학기술원
이호
대전광역시 유성구 구성동 한국과학기술원
이상민
대전광역시 유성구 구성동 한국과학기술원
장국진
대전광역시 유성구 구성동 한국과학기술원
이재영
대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 107동 902호

(74) 대리인 황이남
박형준

심사청구 : 있음

(54) 지르코늄합금 스크랩을 이용한 N I /MH 2차 전지용수소저장합금

요약

본 발명은 Ni/MH 2차 전지용 음극 활물질인 수소저장합금의 가격을 절감하기 위해서 수소저장합금 원소중에서 높은 가격비를 차지하는 원소인 지르코늄(Zr) 대신 저가격의 지르코늄합금 스크랩(Zircaloy scrap, Zr - s)을 사용한 Ni/MH 2차 전지용 수소저장합금에 대한 것이다.

본 발명은 원자로에 사용되고 폐기되는 지르코늄합금(Zircaloy)을 지르코늄합금 스크랩(Zircaloy scrap)으로 가공하고 이것을 순수한 지르코늄 대신 치환하여 순수한 지르코늄을 사용한 수소저장합금의 열역학적인 성질과 전기화학적인 성질의 변화 없이 저가격의 Zr계 수소저장합금의 제공을 목적으로 한다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 지르코늄합금 스크랩(Zircaloy scrap)(-○-)과 순수한 지르코늄(Zr)(-●-)을 사용하여 제조된 수소저장합금의 P C 아이소씨머(Isotherms).

도 2는 지르코늄합금 스크랩(-○-)과 순수한 지르코늄(-●-)을 사용하여 제조된 수소저장합금의 방전곡선.

도 3은 지르코늄합금 스크랩을 사용한 수소저장합금의 주사전자현미경 사진.

도 4는 순수한 지르코늄을 사용한 수소저장합금의 주사전자현미경사진.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 Ni/MH 2차 전지용 음극 활물질인 수소저장합금의 가격을 절감하기 위해서 수소저장합금 원소중에서 높은 가격비를 차지하는 원소인 지르코늄(Zr) 대신 저가격의 지르코늄합금 스크랩(Zircaloy scrap, Zr-s)을 사용한 Ni/MH 2차 전지용 수소저장합금에 대한 것이다.

Ni/MH 2차 전지용 음극활물질로 상용화 가능성이 가장 높은 대표적인 수소저장합금은 Zr계라고 할 수 있는데 현재 상용화되고 있는 Mm계 수소저장합금에 비해서 가역적인 수소저장용량이 크고 전기화학적인 방전용량이 약 350 400mAh/g의 높은 방전용량을 가지며 전기화학적인 성능은 Mm계 수소저장합금 전극과 비슷한 특성을 갖는다.

이러한 Zr계 수소저장 합금을 실용화하기 위해서는 비용절감을 위해서 상용화된 Mm계(Mm-Ni-Al-Co-Mn)의 원소보다 높은 가격의 원소를 다량 포함한 Zr계(Zr-Ni-V-Mn-Cr) 수소저장합금의 구성원소를 스크랩(scrap)으로 치환하는 연구가 필요하다.

현재까지 이에 대한 연구는 Zr계 수소저장합금에서 비교적 높은 가격비를 차지하는 바나듐(V)원소를 바나듐이 포함된 모합금으로 치환하는 연구가 수행되었는데 이와 관련된 종래기술로서 일본 특개평(特開平) 6-41663호에서 V-Ni 모합금(母合金)(V="60" wt%)을 순수한 바나듐(순도 99.7%이상)으로 치환한 결과를 보고하였는데 이 경우 수소저장용량의 감소가 없었으며 전기화학적인 방전용량의 변화 역시 없었음을 알 수 있었다.

하지만 현재까지 본 발명과 같이 수소저장합금에서 높은 가격비를 차지하는 지르코늄을 가격이 싼 지르코늄이 포함된 다른 모합금으로 치환하는 연구가 진행되지 않았으며 이는 지르코늄을 포함한 모합금이 수소저장합금의 특성에 나쁜 영향을 미칠 수 있는 불순물을 다량 포함하고 있기 때문이라고 할 수 있다. 따라서 지르코늄의 순도가 매우 높으면서 상대적으로 가격이 저렴한 지르코늄합금 스크랩(Zircaloy Scrap)을 이용하여 수소저장합금을 제조하는 것이 필요하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 원자로에 사용되고 폐기되는 지르코늄합금(Zircaloy)을 지르코늄합금 스크랩(Zircaloy scrap)으로 가공하고 이것을 순수한 지르코늄 대신 치환하여 순수한 지르코늄을 사용한 수소저장합금의 열역학적인 성질과 전기화학적인 성질의 변화 없이 저가격의 Zr계 수소저장합금의 제공을 목적으로 한다.

지르코늄합금 스크랩은 거래가 이루어지지 않고 폐기되므로 정확한 가격은 책정된바 없으나 순도가 높은 정제된 지르코늄을 사용하는 것보다 가격을 1/3이하로 낮출 수 있을 것으로 기대된다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에서 사용하는 지르코늄합금 스크랩(Zircaloy scrap, Zr - s)(입수처: 한전 원자력연료주식회사)의 조성을 살펴보면 98 at.% Zr과 1.1 at.% Sn 및 Hf, C, Nb와 같은 불순물(Impurity)로 구성되어 있는데 비교적 지르코늄의 순도가 높고 Sn과 같은 불순물은 수소저장특성이나 전기화화학적 특성에 큰 영향을 미치지 못한다. 즉, 지르코늄합금 스크랩을 이용한 Ni/MH 2차 전지용 수소저장합금(MH)은 순수한 지르코늄을 이용한 Ni/MH 2차 전지용 수소저장합금의 수소저장 특성과 전기화화학적 특성이 거의 비슷하다.

이하 본 발명의 지르코늄합금 스크랩을 이용한 Ni/MH 2차 전지용 수소저장합금을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

지르코늄합금 스크랩과 순수한 금속원소로 티타늄 - 바나듐 - 망간 - 니켈 - 크롬 - 철 (Ti - V - Mn - Ni - Cr)을 (Zr - s)_{1-x}Ti_x(V_{0.4} Mn_{0.45} Ni_{1.0} Cr_{0.1})_{0.95} (0.1 ≤ x < 1)의 조성비로 조절하고 아크용해(arc - melting)한 후 38 μm 이하의 분말로 분쇄하여 반쪽전지의 음극으로 실험하기 위해 펠렛(pellet)을 만든다. 이때 펠렛의 조성은 활물질(MH) : Ni 분말(38 μm 이하) : PTFE(polytetra fluoroethylene) = "1" : 3 : 0.1으로 구성한다. 반쪽전지의 구성은 대극으로 플래티넘(platinum) 선을 사용하고 기준전극으로 Hg/HgO를 사용하였다. 전지의 충/방전 실험조건은 100mA/g 으로 6시간 충전하고 - 0.75V(기준전극에 대해)까지 50mA/g으로 방전한다. P - C Isotherms를 사용한 열역학적인 특성의 평가는 MH 분말을 기상(gas phase)에서 수소 흡/방출을 통한 활성화 후에 automatic siver's type P - C Isotherms를 사용하여 측정한다.

이하 본 발명을 다음의 실시예에 의하여 설명하고자 한다. 그러나 이들이 본 발명의 내용을 한정하는 것은 아니다.

< 실시예 1 >

본 발명의 지르코늄합금 스크랩을 이용한 Ni/MH 2차 전지용 수소저장합금을 음극으로 시험한 방법은 다음과 같다.

지르코늄합금 스크랩을 포함한 순수한 금속원소인 티타늄, 바나듐, 망간, 니켈, 크롬을 (Zr - s)_{0.7} Ti_{0.3} (V_{0.4} Mn_{0.45} Ni_{1.0} Cr_{0.1})_{0.95}의 조성비로 조절하고 아크용해(arc - melting)한 후 38 μm 이하의 분말로 분쇄하여 반쪽전지의 음극으로 실험하기 위해 펠렛(pellet)을 만든다. 이때 펠렛의 조성은 활물질(MH) : Ni 분말(38 μm 이하) : PTFE(polytetra fluoroethylene) = "1" : 3 : 0.1으로 구성한다. 반쪽전지의 구성은 대극으로 플래티넘(platinum) 선을 사용하고 기준전극으로 Hg/HgO를 사용하였다.

본 발명의 지르코늄합금 스크랩을 이용한 Ni/MH 2차 전지용 수소저장합금을 음극으로 사용한 것과 순수한 지르코늄을 이용한 Ni/MH 2차 전지용 수소저장합금을 음극으로 사용한 것을 수소저장특성에 대한 비교를 하여 그 결과를 도 1에 나타내었다.

도 1의 P C Isotherms를 통해 나타난 것처럼 지르코늄합금 스크랩을 이용한 Ni/MH 2차 전지용 수소저장합금과 순수한 Zr을 사용하여 제작한 Ni/MH 2차 전지용 수소저장합금(Zr - Ti - V - Mn - Ni - Cr : Zr을 제외한 다른 원소들은 모두 순수한 금속을 사용하여 제조 함)의 수소저장특성을 비교하여 보면 거의 동등한 곡선을 나타내며 히스테리시스(hysteresis)도 거의 관찰되지 않았다.

< 실시예 2 >

본 발명의 지르코늄합금 스크랩을 이용한 수소저장합금을 2차 전지 음극으로 사용한 것과 순수한 지르코늄을 이용한 수소저장합금을 2차 전지 음극으로 사용한 것의 전기화화학적 방전용량측정 시험을 하여 그 결과를 도 2에 나타내었다

. 전지의 충/방전 실험조건은 100mA/g 으로 6시간 충전하고 - 0.75V(기준전극에 대해)까지 50mA/g으로 방전한다. P - C Isotherms을 사용한 열역학적인 특성의 평가는 수소저장합금(MH) 분말을 기상(gas phase)에서 수소 흡/방출을 통한 활성화 후에 automatic siver's type P - C Isotherms을 사용하여 측정한다. 도 2의 결과에서처럼 충전 전류밀도는 100mA/g이며 방전전류밀도는 50mA/g로 방전하였을 경우 방전용량은 지르코늄합금 스크랩을 사용한 수소저장합금과 순수한 지르코늄을 사용한 수소저장합금과 거의 동일하며 에너지밀도에 중요한 영향을 미치는 방전전압 역시 비슷한 것으로 나타났다.

< 실시예 3 >

순수한 지르코늄과 본 발명의 지르코늄합금 스크랩을 사용한 수소저장합금의 표면 미세구조를 SEM을 사용하여 비교하였다. 도 3은 순수한 지르코늄을 사용하여 제작한 수소저장합금의 표면 미세구조를 SEM을 통해 나타낸 것이며 도 4는 순수한 지르코늄 대신에 지르코늄합금 스크랩을 사용하여 제작한 수소저장합금의 표면 미세구조를 SEM을 통해 나타낸 것이다. 도 3 및 도 4에서 볼 수 있듯이 모두 단상을 유지하고 있음을 알 수 있었으며 지르코늄합금 스크랩을 사용하였을 경우 불순물(Sn, Hf....)등의 석출이 일어나지 않았음을 알 수 있었다.

발명의 효과

Ni/MH 2차 전지의 음극재료인 수소저장합금의 구성원소중 큰 가격비중을 차지하는 지르코늄 원소 대신에 지르코늄합금 스크랩을 사용하게 되면 Ni/MH 2차 전지의 원료비중을 크게 절감할 수 있고 최근 전기자동차의 생산이 시작되면서 많은 수요가 예상되는 Ni/MH 2차 전지의 음극재료가 Zr계 수소저장합금으로 상용화 될 경우 대량생산에서 가격을 크게 낮출 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

지르코늄합금 스크랩(Zr - s)과 티타늄 - 바나듐 - 망간 - 니켈 - 크롬(Ti - V - Mn - Ni - Cr)이 $(Zr - s)_{0.7} Ti_{0.3} (V_{0.4} Mn_{0.45} Ni_{1.0} Cr_{0.1})_{0.95}$ 의 조성비로 구성된 것을 특징으로 하는 지르코늄합금 스크랩을 이용한 Ni/MH 2차 전지용 수소저장합금

청구항 2.

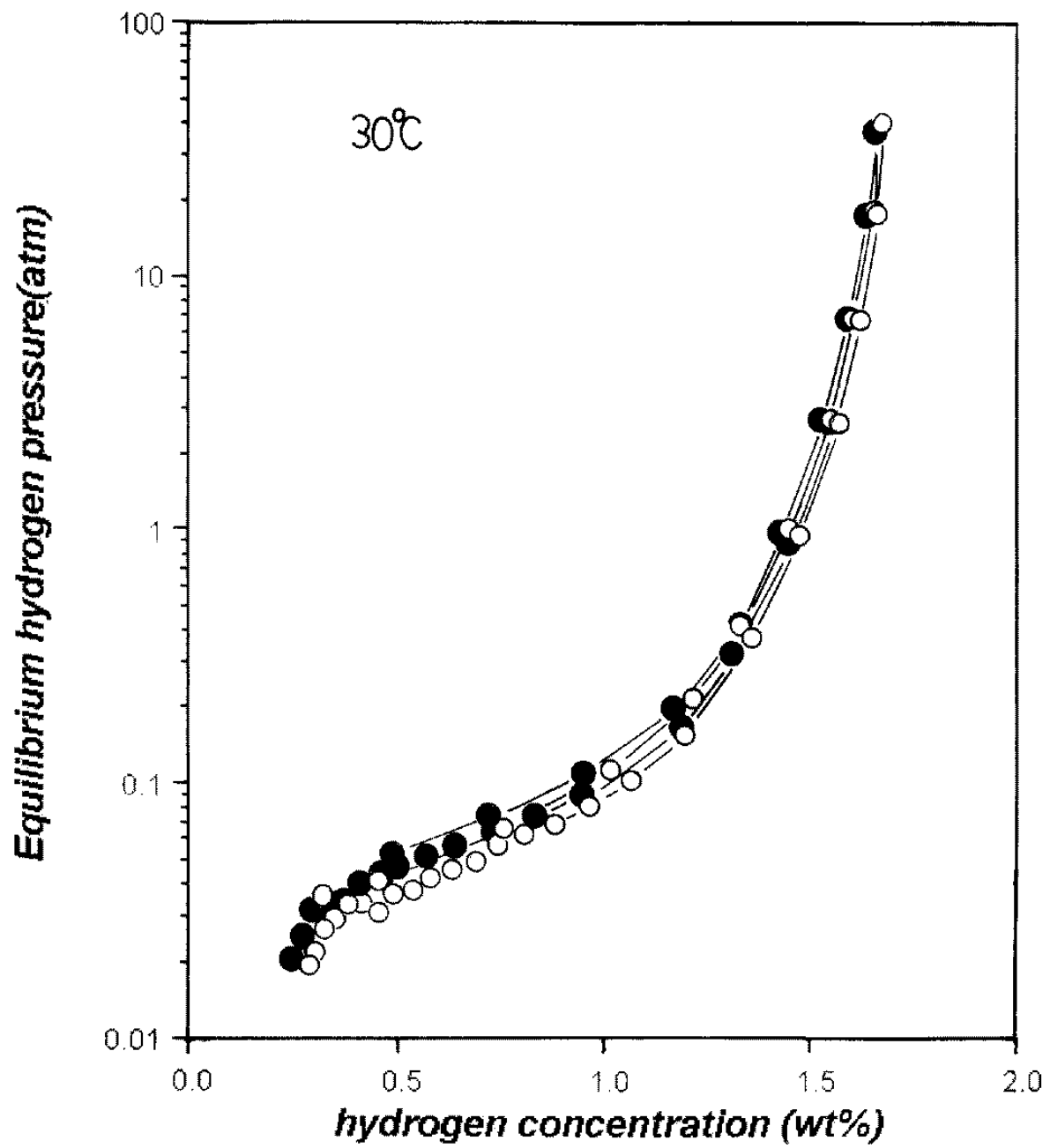
제 1항에 있어서, 지르코늄합금 스크랩(Zircaloy scrap, Zr - s)은 98 at.% Zr, 1.1 at.% Sn 및 기타 Hf, C, Nb로 구성됨을 특징으로 하는 지르코늄합금 스크랩을 이용한 Ni/MH 2차 전지용 수소저장합금

청구항 3.

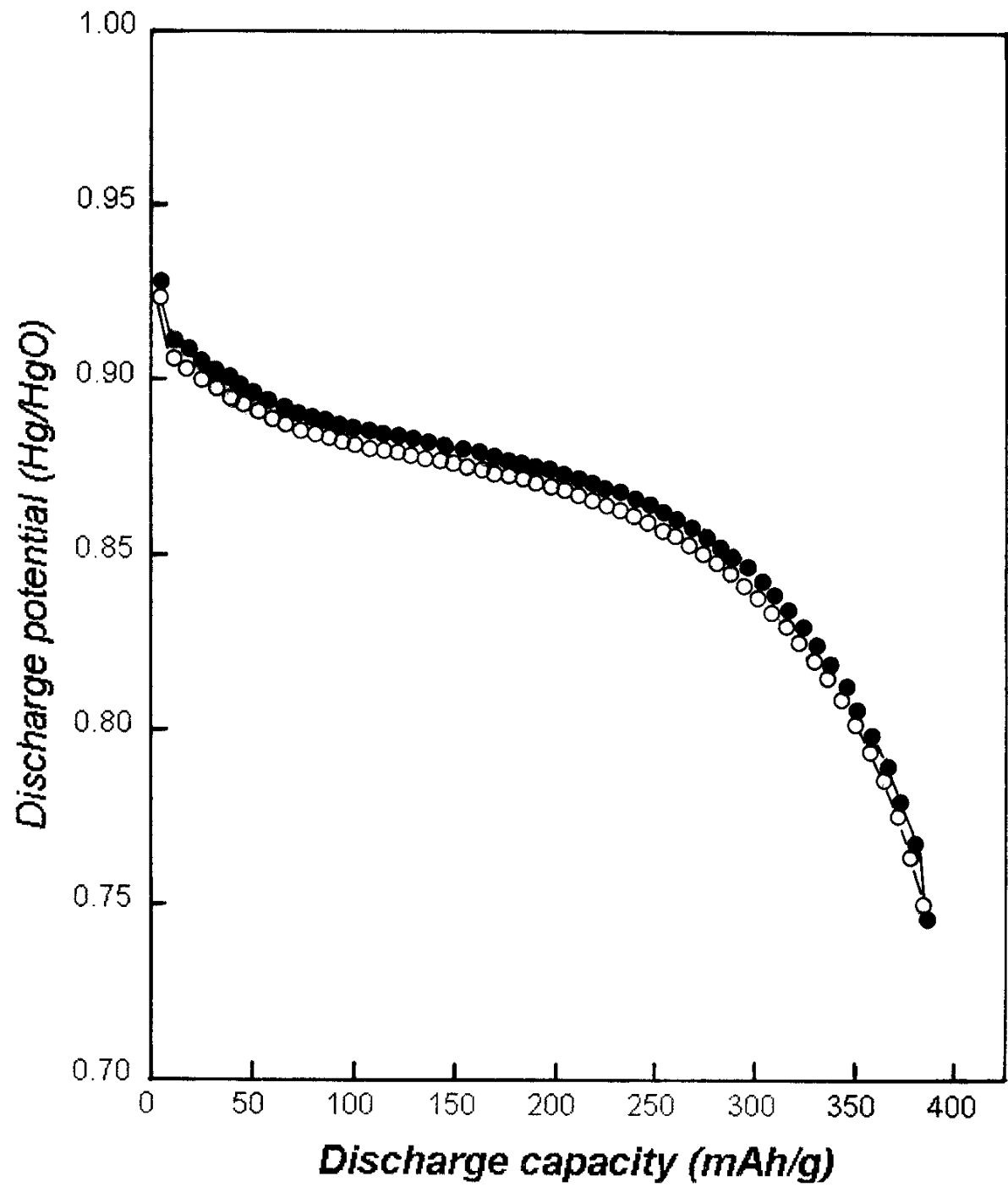
지르코늄합금 스크랩(Zr - s)과 티타늄 - 바나듐 - 망간 - 니켈 - 크롬(Ti - V - Mn - Ni - Cr)이 $(Zr - s)_{0.7} Ti_{0.3} (V_{0.4} Mn_{0.45} Ni_{1.0} Cr_{0.1})_{0.95}$ 의 조성비로 구성된 Zr계 수소저장 합금을 음극 재료로 이용하는 Ni/MH 2차 전지

도면

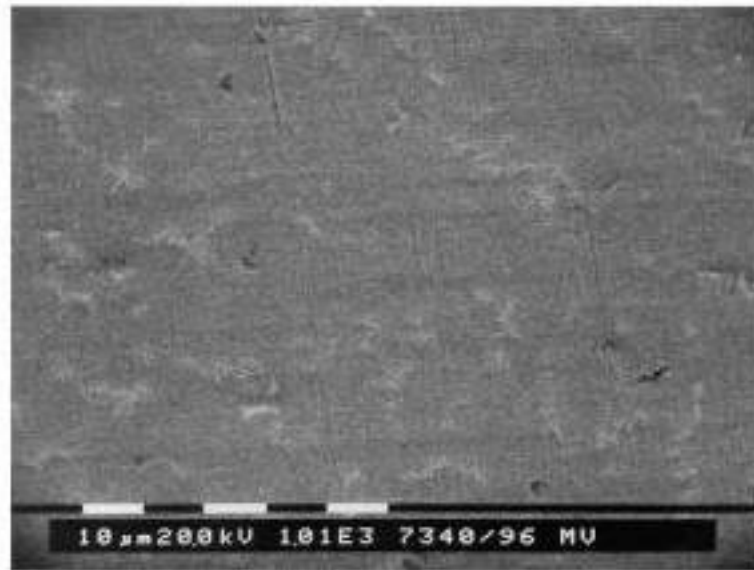
도면 1



도면 2



도면 3



도면 4

