



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C22C 27/06 (2006.01)		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년02월22일 10-0684392 2007년02월12일
(21) 출원번호	10-2000-7014051	(65) 공개번호	10-2001-0052758
(22) 출원일자	2000년12월11일	(43) 공개일자	2001년06월25일
심사청구일자	2005년03월24일		
번역문 제출일자	2000년12월11일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2000/009608	(87) 국제공개번호	WO 2000/61828
국제출원일자	2000년04월11일	국제공개일자	2000년10월19일
(81) 지정국	국내특허 : 오스트레일리아, 브라질, 캐나다, 중국, 인도, 일본, 대한민국, 멕시코, 러시아, 싱가포르, 우크라이나, EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,		
(30) 우선권주장	09/290,633	1999년04월12일	미국(US)
(73) 특허권자	오보닉 배터리 컴퍼니, 아이엔씨. 미국, 미시건 48084, 트로이, 1707 노스우드		
(72) 발명자	페첸코,마이클,에이. 미국,미시건48307,로체스터힐즈,429데이틸리드라이브 영,크위 미국,미시건48098,트로이,4131모어헤드드라이브 오브슨스키,스탠포드,알. 미국,미시건48013,볼룸필드힐즈,2700스퀘럴로드 리치먼벤자민 미국,미시건48116,웨스트볼룸필드,3740맥니콜트레이 코치존 미국,미시건48116,브라이트,6150쓰리레이크스드라이브 메이스윌리엄 미국,미시건48154,리보니아,14850아콜라		
(74) 대리인	목영동 목선영 리엔목특허법인		
(56) 선행기술조사문헌	US 05840440 * US 5532076		
		US 05888317 * US 5407761	

US 5330861

US 5278001

* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 김수성

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 용량, 레이트 케이퍼빌리티 및 촉매 활성이 증가된 개선된 전기화학 수소 저장 합금

(57) 요약

본 발명은 다음과 같은

- 1) 수소를 저장하는 기본적인 Ti-V-Zr-Ni-Mn-Cr 전기 화학 합금보다 증가된 충전/방전 레이트 케이퍼빌리티 ;
- 2) 수소를 저장하는 기본적인 Ti-V-Zr-Ni-Mn-Cr 전기 화학 합금의 1/10 정도까지 줄어든 생성 주기 조건(formation cycling requirement);
- 3) 완전한 작동 용량을 얻기 위해, 수소를 저장하는 기본 Ti-V-Zr-Ni-Mn-Cr 전기 화학 합금에서 필요로 하는 변형된 합금의 열적/화학적 활성화 과정이 필요 없는 것;
- 4) 수소를 저장하는 기본 Ti-V-Zr-Ni-Mn-Cr 전기 화학 합금 보다 더 큰 수소를 저장하는 전기 화학적 촉매 활성을 가지는 표면 산화물 층;

특성 중 최소한 하나를 가지는 수소를 저장하는 변형된 VTiZrNiCrMn 합금에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

삭제

청구항 25.

삭제

청구항 26.

삭제

청구항 27.

삭제

청구항 28.

삭제

청구항 29.

삭제

청구항 30.

삭제

청구항 31.

원자%로, 0.1-60% Ti, 0.1-40% Zr, 0.1-57% Ni, 5-22% Mn, 0.1-10% Al, 및 0.1-3.0% Sn을 포함하는 전기 화학 수소 저장 합금으로서,

상기 금속성 촉매 입자들이 분산된 산화물 표면을 가지며,

상기 금속성 촉매 입자들은 Ti, Zr, V, Ni, Cr, Mn, Co, Fe, Al, 및 Sn으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 포함하며, 상기 금속성 촉매 입자들은 크기가 10-40Å인 것을 특징으로 하는 전기화학 수소 저장 합금.

청구항 32.

삭제

청구항 33.

제 31 항에 있어서, 상기 금속성 촉매 입자들의 크기가 10 - 30Å인 것을 특징으로 하는 전기화학 수소 저장 합금.

청구항 34.

제 33 항에 있어서, 상기 금속성 촉매 입자들의 크기가 10 - 20Å인 것을 특징으로 하는 전기화학 수소 저장 합금.

청구항 35.

삭제

청구항 36.

제 31 항에 있어서, 상기 금속성 촉매 입자들이 상기 산화물에 10 - 20Å 간격으로 미세하게 분산된 것을 특징으로 하는 전기화학 수소 저장 합금.

청구항 37.

제 31 항에 있어서, 상기 금속성 촉매 입자들이 면심 입방 결정 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 전기화학 수소 저장 합금.

청구항 38.

제 31 항에 있어서, 상기 산화물이 다가 MnO_x 를 포함한 것을 특징으로 하는 전기화학 수소 저장 합금.

청구항 39.

삭제

청구항 40.

제 31 항에 있어서, 상기 산화물 표면이 Fe의 산화물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학 수소 저장 합금.

청구항 41.

삭제

청구항 42.

제 31 항에 있어서, 상기 산화물은 각각 크기가 10-20Å인 미립자 산화물 및 크기가 50-70Å인 소립자 산화물의 혼합 산화물을 포함한 것을 특징으로 하는 전기화학 수소 저장 합금.

청구항 43.

삭제

청구항 44.

삭제

청구항 45.

제 31 항에 있어서, 9.0원자%의 Ti, 26.2원자%의 Zr, 5.0원자%의 V, 38.0원자%의 Ni, 3.5원자%의 Cr, 1.5원자%의 Co, 15.6원자%의 Mn, 0.4원자%의 Al 및 0.8원자%의 Sn을 포함한 것을 특징으로 하는 전기화학 수소 저장 합금.

청구항 46.

제 31 항에 있어서, 상기한 산화물 표면이 TiZr 산화물, 면심 입방 니켈 입자 및 NiCoMnTi 영역을 포함하고, 상기 TiZr 산화물, 면심 입방 니켈 입자 및 NiCoMnTi 영역이 상호작용하여 이온 확산 및 반응을 촉진시키는 초격자를 형성하는 것을 특징으로 하는 전기화학적 수소 저장 합금.

청구항 47.

삭제

청구항 48.

삭제

청구항 49.

삭제

청구항 50.

삭제

청구항 51.

제 31 항에 있어서, 원자%로, 60% 이하의 V을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학 수소 저장 합금.

청구항 52.

제 31 항에 있어서, 원자%로, 10% 이하의 Co를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학 수소 저장 합금.

청구항 53.

제 31 항에 있어서, 원자%로, 3.5% 이하의 Fe를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학 수소 저장 합금.

청구항 54.

제 31 항에 있어서, 원자%로, 56% 이하의 Cr을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학 수소 저장 합금.

명세서

기술분야

본 발명은 수소를 저장하는 전기 화학 합금(이하, "전기화학 수소 저장 합금"이라고도 함) 및 보다 구체적으로 변형된 VTiZrNiCrMn 합금을 포함한다. 가장 엄밀하게 말하면 본 발명은

- 1) 수소를 저장하는 기본적인 VTiZrNiCrMn 전기 화학 합금보다 증가된 충전/방전 레이트 캐패빌리티,
- 2) 수소를 저장하는 기본적인 VTiZrNiCrMn 전기 화학 합금의 1/10 정도까지 줄어든 생성 주기 조건(formation cycling requirement),
- 3) 수소를 저장하는 기본 Ti-V-Zr-Ni-Mn-Cr 전기 화학 합금 보다 더 큰 수소를 저장하는 전기 화학적 촉매활성을 가지는 표면 산화물 층; 중 최소한 하나를 가지는 변형된 VTiZrNiCrMn 합금으로 구성된다.

배경기술

재충전 가능한 알카리 전지에서는 이것의 무게와 휴대 가능성이 고려해야할 중요한 항목이다. 재충전 가능한 전지는 또한 주기적으로 보수하지 않으면서 작동 수명이 긴 것이 좋다. 재충전 가능한 알카리 전지는 휴대용 컴퓨터, 비디오 카메라 및 셀룰라 폰 같은 다양한 소비자용 기구(device)에 사용된다. 이들은 때때로 특정 기구의 일체형(integral part)으로 디자인 된 밀봉된 전원함(power pack)형태를 취한다. 재충전 가능한 알카리 전지는 또한 예를 들면 산업용, 항공 우주 산업용 및 전기 자동차용으로 사용될 수 있는 더 큰 전지의 형태를 가질 수 있다.

수소를 저장하는 2차 전지용 음극 물질로서 선행 기술에서 제안되었던 물질은 기본적으로 간단한 결정 구조를 갖는 물질이다. 간단한 결정 물질에서, 결정 격자의 주기성을 깨뜨리는, 불시에 발생하는 표면의 무질서(disorder, 불규칙)로 인해 제한된 수의 촉매 부위(catalytic site)만을 사용할 수 있다. 이러한 표면 불규칙성의 예로는 단층(dislocation)부위, 결정 단계, 표면 불순물들 및 외부 흡수 물질이 있다. 30년 이상동안 사실상 전세계의 모든 배터리 제조업자들은 전기 화학용

로 이러한 결정형전극 물질들을 고집하여왔지만 Ovshinsky의 전극 물질 디자인의 기본적인 새로운 원리를 기재한 Ovshinsky와 그의 동료의 미국 특허 제 4,623,597호(이후로는 `597호 특허라 하겠다)가 공개될 때까지는 아무도 상업적으로 실행 가능한 니켈 금속 하이드라이드 배터리를 생산해 내지는 못하였다.

`597호 특허(그 내용이 본문의 참고 문헌으로 포함됨)에서의 개념과 같이, 간단히 배열된 결정 구조에 의거한 음극 물질의 주된 결점은 비교적 희귀하게 발생되어 결과적으로 상술한 바와 같이 촉매적으로 활성인 부위를 만드는 불규칙성이다. 이렇게되면 결과적으로 촉매 부위 및/또는 저장 부위의 밀도가 비교적 낮게되고 따라서 안정성이 나빠진다. 이와 유사하게 중요한 점은 이용 가능한 촉매적 활성 부위의 타입이 우발적 성질을 가지며 비교적 수가 적고 본 발명의 것과 같은 물질로 디자인되지 않는다는 점이다. 그러므로, 수소를 저장하고 곧이어 방출하는 물질의 효율은 이용 가능한 부위의 수가 많고 다양한 경우에서 보다 훨씬 떨어지게 된다.

Ovshinsky와 그의 동료의 기본 원리는 효율적이고 경제적인 배터리용에 필요로 하는 가역적 수소 저장 특성을 크게 증가시키기 위하여 무질서한 물질을 사용하여 음극의 특성을 향상시키므로서 선행 기술의 한계를 극복하였다. 무질서의 원리를 적용함으로써, 음극 물질이 구조적인 변화, 독성에 견디며 알카리 조건에 대한 내성도 향상되며 자기-방전 특성도 좋고 주기 수명(cycle life)도 길어지며 끝까지 방전시키는 능력을 갖는, 높은 에너지를 저장하고 효과적으로 가역적이며 전기적 효율이 높은 배터리를 얻을 수 있게 만든다. 초기에는 비-평형인 준 안정 상태의 상을 형성하게 하므로서 결과적으로 적은 비용으로 높은 에너지 및 전류 밀도를 만드는 기술을 이용하여 가볍고 값이 싼 성분들로부터 무질서한 음극 물질을 만들어낸다. 비-평형인 준 안정 상태의 상들은 만일 적합하게 만들어진다면 무질서의 특별한 정도가 물질의 구조적 및 조성적 불규칙함에서부터 온 것일 수 있는 국소적 상태를 형성하게 만든다.

`597호 특허에 일반적으로 기재된 물질들은 수소를 빠르고 안정하게 저장 및 방출하도록 만드는 촉매적으로 활성을 갖는 부위의 밀도가 크게 향상된 물질이다. 이것은 전기 화학적 충전/방전 효율을 크게 향상시키며 수소 저장 용량도 증대시키는 것으로 나타났다. 이것은 일반적으로, 결합력이 2차 전지용으로 사용하기에 적당한 가역적 기전력 범위 안에 있는 수소 원자들을 대량 저장하므로서 이를 수 있었다. 보다 구체적으로, 이러한 음극 물질들은 국소적인 화학적 배열 및 국소적인 구조적 배열을 조작하여 제조되었는데 이러한 조작은 원하는 불규칙성, 국소적 배열의 타입 및 금속 수소 결합력을 만들어 내기 위해 선택된 조절용 원소들을 호스트 매트릭스 안으로 함침시키므로서 이루어진다. 결과의 무질서화된 다성분 물질들의 구조는 무정형, 미소결정형, 다중상(multiphase), 다결정형(그러나 긴 범위에서의 조성적 규칙성은 부족한)이거나 또는 이들 구조의 혼합된 형태이다.

`597호에 기재된 물질의 호스트 매트릭스는 수소를 저장할 수 있으므로서 하이드라이드 형성제로 여겨지는 원소들로 만든 것이다. 하이드라이드 형성제일 수 있는 선택된 변형용 원소들을 이 호스트 매트릭스에 또한 함침시키므로서 변형시킬 수 있다. 이 변형제들은 최종 물질의 무질서 정도를 증대시키므로서 수소 저장 부위의 수가 증가된 촉매적으로 활성인 부위의 스펙트럼 및 수를 매우 크게 만든다. 다궤도(multiorbital) 변형제들(전이 원소 같은)은 이용 가능한 다양한 결합 구조로 인해 부위의 수를 크게 증가시킨다. 수소의 보다 효과적인 저장 및 방출 때문에, 또 촉매 부위가 고밀도 이기 때문에, 수소는 보다 쉽게 저장 부위를 찾게된다. 불행하게도, 미국 특허 제 5,840,444호(`440호) 이전까지는 물질의 수소 저장 능력을 현저히 증가시키기 위해 무질서하게 하여 만든 새로운 수소 저장 부위의 밀도가 불충분하였다.

`597호에는 그 중에서도 특히 구성원자들과 이들의 여러 가지 오비탈 사이의 3차원적 상호 반응을 변화시킨 결과인, 특수한 전자 구조를 가지는 무질서화된 물질을 형성하기 위해 빠르게 급냉시키는 방법을 이용하는 것이 기재되어있다. 그러므로, 구성 원자들의 조성적, 위치적 및 이행적(traslational) 관계가 이들이 자유롭게 상호 작용하는데 있어 결정 대칭에의해 제한 받지 않는다고 생각되었다. 원하는 위치에서의 내부의 화학적 환경을 만들기 위해 물질과 오비탈 사이의 상호 반응에 의한 무질서를 더 제어하기 위해 선택된 원소들을 사용할 수 있다. 이러한 다양하고도 최소한 부분적으로 특수한 구조들은 물질의 표면 위에서뿐만 아니라 전체를 통해 수많은 촉매적 활성 부위와 수소 저장 부위를 만들어낸다. 이러한 다양한 구조에 의해 만들어진 내부 지세(topology)로 인해 수소 원자를 선택적으로 확산시키게 된다.

일반적으로, 변형된 물질 안에서의 무질서는 물질 전체를 통해 또는 물질의 여러 영역 또는 상(phases)들을 통해 제공된 조성적 또는 구조적 무질서 형태의 원자적 성질을 갖는 것일 수 있다. 한 상과 또 다른 상 사이의 관계로 인해 원자 수준에서의 조성적 또는 구조적 무질서를 모방하는 미세한 상을 물질 안에 만들어 내므로서 호스트 매트릭스 안에 무질서를 만들어 낼 수도 있다. 예컨대, 다른 종류 또는 종류들의 결정형 상들의 미세한 영역 또는 상들을 삽입하거나 또는 무정형상(들)의 영역을 삽입하거나 또는 결정형 상(들)의 영역 이외에 무정형 상(들)의 영역을 삽입하므로서 무질서화된 물질을 만들어 낼 수도 있다. 수소 저장 특성을 향상시키기 위해 국소적이고 구조적인 화학적 환경을 제공하는 무질서화된 구조물의 타입에는 무정형 물질, 미소 결정형 물질, 긴 범위에서의 조성적 질서가 부족한 다성분, 다상의 다중 결정형 물질 또는 무정형 상과 결정형 상을 모두 가지고있는 다중상 물질이 포함된다.

짧은 범위의 또는 국소적인 무질서는 그 내용이 본원의 참고 문헌으로 포함된 Ovshinsky의 조성적으로 변화된 물질 및 이의 합성 방법이란 제목의 미국 특허 제 4,520,039호에 기재되어 있다. 이 특허에는 무질서화된 물질들은 주기적인 국소 배열을 필요로 하지 않으며 이러한 증가된 정확도를 가지고 유사하거나 또는 상이한 원자들 또는 원자들의 그룹들을 공간적 또는 배향적 배치가 가능한 방법 및 질적으로 새로운 현상을 만들어낼 수 있는 국소적 구조를 제어하는 방법이 기재되어 있다. 이외에도 이 특허는 사용되는 원자들은 "d-밴드"나 또는 "f-밴드" 원자로만 제한될 필요는 없으나, 물질의 물리적 성질에 영향을 미치게 하므로써 기능에도 영향을 미치게 하기 위하여 국소적인 환경과의 반응 및/또는 오비탈 오버랩의 제어적 측면이 중요한 물리적, 전기적 또는 화학적 역할을 수행하는 모든 원자일 수 있다는 것을 기재하고 있다. 이 물질들의 원자들은 f-오비탈, d-오비탈 또는 쌍이 긴 전자들의 다방향성으로 인해 다양한 결합 가능성을 제공한다. d-오비탈의 다방향성("porcupin 효과")으로 인해 부위(site), 부위의 타입의 스펙트럼의 밀도가 크게 증가되게 되고 그러므로써 활성 저장 부위의 존재도 증가하게 된다. 이러한 방법을 따르면 동시에 여러 가지 다른 측면에서의 무질서화된 새로운 물질을 합성하는 방법을 얻을 수 있다.

597호가 본 발명의 결론이 된 조사의 시발점을 제공하기 때문에 앞서 자세히 설명하였다. 상기 특허는 무질서화된 다성분 합금에서부터 니켈 금속 하이드라이드 배터리를 음극 물질을 만들기 위한 개념을 소개한다. 하지만 이 방법은 배터리 제조업자들의 통상적인 "지식"과는 완전히 정 반대였다. 상기한 제조업자들이 이러한 개념을 생산 공정에 적용한 후에야 촉매적 활성 부위의 수가 증가된 음극이 생산되고 니켈 금속 하이드라이드 배터리가 상업적으로 이용되었다. 597호 특허는 캡슐 형태로(수소를 빠르게 저장 및 방출시키게 하고 안정성을 크게 향상시키기 위해) 수소 촉매 작용을 하기 위한 또 다른 많은 부위들을 만들고(선행 기술의 균질하고 규칙적인 다결정형 물질과 반대되는) 무질서한 음극 물질을 고의로 제조하므로써 이용 가능하게 된다는 것을 가르키고 있다. 597호는 또한 수소 저장 부위를 더 얻기 위해 무질서한 방법을 이용하는 것을 제한하였다. 그러나, 이러한 통상적이지 않은 저장 부위에서부터 수소 저장 용량을 크게 증가시키기 위해서는 저장 부위의 수를 약 3배정도 증가시킬 필요가 있다는 것을 인정하지 않았다.

모든 니켈 금속 하이드라이드 제조업자들이 597호의 가르침을 적용했을 뿐만 아니라 최근에는 이들 제조업자들 중 일부가 음극 합금 조제물 안에서의 무질서도를 증가시키기 위해(Ovshinsky의 가르침과 같은) 빠른 고화 기법을 이용하기 시작하였다. 예컨대, 이제까지의 배터리 회사들은 크게 변형된 LaNi_5 -타입의 전기 화학적 음극 물질을 빠르게 급냉시켜왔다. 비평형의 처리 기법을 이용하므로써 만들어진 음극 물질들은 평균 크기가 2000Å 정도 되는 수소 저장 상들과 촉매 상들을 포함한다. 음극 물질의 수소 저장 용량은 크게 향상되지는 않지만 레이트 케이퍼빌리티와 산화에 대한 안정성이 향상된 것으로 촉매적 활성이 크게 향상되었다는 것이 증명되었고 내부식성도 향상되어 결과적으로 주기 수명이 증가되게 된다.

앞서 언급한 바와 같이, 어떤 배터리 회사들은 전기 화학용으로 사용하기 위한 빠르게 급냉된, 크게 변형시킨 LaNi_{55} 타입의 수소 저장용 물질을 개발하기 시작하였다. 예컨대, Phys. Chem. 96(1992) No. 5pp 656-667, P.H.L. Notten et al., Philips Research Laboratories의 논문 "Melt-Spinning of AB_{55} -Type hydride Forming Compound & the influence of Annealing on Electrochemical and Crystallographic Properties"에 나와있다. 이 논문에서, 화학 평형식에 맞지 않는 변형된 LaNi_{55} 물질들, $\text{La}_6\text{Nd}_2\text{Ni}_3\text{Co}_{24}\text{Si}_1$ 및 $\text{La}_6\text{Nd}_2\text{Ni}_{26}\text{Co}_{24}\text{Mo}_1$ 가 빠르게 고화 되었다. 이러한 화학 평형식에 맞지 않는 물질들은 이들의 화학 평형식에 맞는 대응하는 물질과 비교해 보았을 때 결과적으로 더 우수하지만 일반적이지 않은 수소 저장 용량을 나타냈다. 그러나, 화학 평형식에 맞지 않는 화합물들은 597호에 예견되었듯이 화학 평형식에 맞는 물질의 예에서 발견된 특성들과 비교해 볼 때 전기 화학적 특성이 향상된 것에 책임이 있는 촉매 상의 부피 퍼센트가 더 많다는 것을 보여주었다. 다시 한번, 보다 중요하게 통상적이지 않은 수소 저장 부위의 밀도가 크게 높아지지 않았다. 본문의 참고 문헌으로 포함된 미국 특허 제 440호에 기재된 바와 같은 크게 변형시킨 TiNi-타입의 전기 화학적 음극 물질로 Energy Conversion Devices, Inc.에서 연구 및 개발한 작업에서, 빠르게 급냉시킨 전극 물질들을 용융 방사(melt spun)시켰다. 이 작업의 결과로 산화와 부식에 대한 저항성이 극적으로 향상되었고 수명 또한 5배정도 향상되었다. 다른 한편으로 상술한 일본인의 작업의 경우에서도 그러하였듯이 수소 저장 용량이 크게 증가된 것으로 나타나지는 않았으며 존재하는 음극 물질의 상들 또한 비교적 컸었다.

그러므로, 수소 저장 용량은 훌륭하게 유지시키면서 상업적으로 살아남을 수 있는 방전률 및 주기 수명 안정성을 갖는 상업용 배터리를 만들기 위해 597호에 기재된 무질서의 원리를 음극 물질에 적용시키는 것을 배우는 업계의 일반적인 숙련자들에게 597호의 가르침은 혁명적인 것이지만 597호는 수소 저장 용량(촉매적 활성에 반대되는)을 더 많이 증대시키는 방법에 관한 특별한 공정, 공정 기술, 합금의 조성, 이 조성물 내에서의 화학 평형식 등에 관심이 있는 기계적인 작업자들에게는 거의 대부분 일반적인 원칙만을 제공한다. 결합 부위를 삽입하고 동시에 생기는 기타 통상적이지 않거나 또는 저장 부위의 존재를 생각하므로써 음극 물질의 수소 저장 능력을 현격하게 증가시키는데 필요한 또다른 활성 저장 부위의 성질과 정량화에 관한 가르침이 440호 특허에 와서야 비로서 제공되었다.

현재 크게 무질서화된 니켈 금속 하이드라이드 시스템(수소 저장 용량이 통상적인 NiCd 시스템의 두배인)에 의해 제공되는 전기 화학적 성능이 굉장히 좋음에도 불구하고 소비자들은 이러한 재충전 가능한 배터리 시스템에서부터 작동시간이 더 길어지고 안정성 및 힘이 더 많이 증가될 것을 요구한다. 따라서, 안전하고 용량이 극도로 크며, 전하 보유량이 크고, 전력 전달이 잘되고, 수명이 길고, 합리적인 가격의, 재충전 가능한 배터리 시스템을 필요로 한다.

미국 특허 제 5,840,440호(`440호)는 결합 밀도가 크고 결정 크기가 작은 것을 이용함으로 인한 전기 화학적 음극 물질 안에서의 이용 가능한 저장 부위에 관한 혁신적인 아이디어를 제공하지만 `440호의 초점은 수소 저장 합금의 전체적 특성에 있다. 거기에서의 주된 논의는 표면 부위를 늘이는 것이다. 그러나 기술된 또 다른 부위란 합금 안에서의 내부 표면, 또는 그레인(grain) 경계면에 관계된 것이다. `440호는 금속 하이드라이드 합금과 전해질 사이의 경계면, 소위 산화물 층에 관해서는 언급하지 않았다.

본 발명과 가장 관계 깊은 것은 미국 특허 제 5,536,591호(`591호)로 여기에는 산화물(금속/전해질) 경계면에 관해 자세히 기술되어있으며 산화물 경계 안에서의 촉매 부위의 분포, 크기 및 조성에 관해 먼저 기재되어있다.

`591호에는 호스트 매트릭스 물질의 타입 및 양에 따라서 또 음극 물질을 만드는데 사용된 변형제 성분들에 따라서 전극 물질의 수소 저장 및 전기 화학적 특성이 조절될 수 있다는 것을 가르키고 있다. `591호의 음극 합금들은 수명을 길게 하는데 또한 기여하는 선택적으로 디자인된 저장 및 촉매적 활성 부위의 수가 크게 증가함으로 인한 독성 작용에 의한 분해에 견딘다. 물질 안으로 디자인된 어떤 부위들은 서로 결합되고 활성 수소 부위에 해를 끼치지 않으면서 독성 작용에 견딘다. 그러므로 이 물질들은 거의 스스로 방전하지 않으며 따라서 저장 수명 또한 좋아지게 된다.

그 내용이 본문의 참고 문헌의 특별히 포함된 미국 특허 제 4,716,088호(`088호)에서 논의되었듯이 V-Ti-Zr-Ni 합금의 안정 상태의 표면 조성은 농축된 니켈의 다공성인 촉매 구역으로서 특징 될 수 있다. `591호의 일면은 이 니켈 구역이 더욱 확실하게 자리잡을 뿐 아니라 발생 빈도도 확실히 증가한다는 것을 보여준다. 보다 구체적으로, `591호의 물질들은 산화물 경계면을 통해 직경이 50 - 70Å인 개별적인 니켈 구역이 분포되어있고 구역과 구역 사이의 거리는 약 2 - 300Å 또는 바람직하게 50 - 100Å 이다. 이것은 `591호의 제 1도에 나타나 있는데, 여기서 니켈 구역 1 은 178,000 배에서 산화물 경계 2의 표면 위에 점으로서 나타난다. 이 니켈 구역의 발생 빈도가 증가한 결과로서 `591호의 물질들은 촉매 작용 및 전도도가 크게 증가되었음을 나타낸다.

`591호의 니켈 구역의 밀도가 높은 물질은 촉매적 니켈 표면이 많은 금속 하이드라이드 분말 가루를 제공한다. `591호 이전에, 마이크로캡슐로 싸는 방법을 이용하거나 니켈을 농축시키려는 시도가 있었으나 성공하지 못하였다. 니켈을 캡슐화하는 방법은 결과적으로 금속-전해질 경계면에 값비싼 니켈 층을 물리적, 화학적 또는 전기 화학적으로 침적시키게 만든다. 층 전체를 침적시키는 것은 값이 비싸며 과도한 것이며 결과적으로 성능도 향상시키지 못하는데 그 이유는 이런 종류의 캡슐로 싸여진 층은 다공성 매트릭스 안에 50 - 70Å 정도의 국소적으로 미세하게 분포된 니켈 구역을 생산하지 못하기 때문이다.

`591호의 농축된 니켈 구역은 두 가지의 일반적 제조 방법을 통해 생산할 수 있다. 이 두 방법 중 첫 번째는 상술한 농축된 니켈 구역을 만들어내기 위한 활성화(activation)를 시키는 동안 대부분 부식되는 표면 구역을 갖고있는 금속을 특수하게 제조하기 위한 것이었다. 니켈은 특정 표면 구역에서 Al 같은 성분과 연합되었고 이 성분이 활동하는 동안 크게 부식되어 `591호에 기재된 농축된 니켈 구역을 남기는 것으로 생각되어진다. 여기서, "활성화"라는 뜻은 구체적으로 "에칭" 또는 전극 합금 파우더에, 마무리된 전극에, 또는 수소 전달물을 향상시키기 위한 어떤 시점에 사용된 `088호에 기재된 바와 같은 과량의 산화물을 제거하는 기타 방법을 가르키는 것이다.

두 번째 방법은 하이드라이드 배터리 합금에 대한 2차 합금을 기계적으로 합금화하기 위한 것으로 여기서 2차 합금은 대부분 부식되어 풍부한 니켈 구역만 남긴다. 이러한 2차 합금의 한 예가 NiAl이었다. 풍부한 니켈 구역을 가지고있는 가장 바람직한 합금은 (기본 합금) $a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Fe}_d\text{Sn}_e$ 와 같은 조성을 갖는 것으로 ; 여기서 기본 합금은 0.1 - 60 원자%의 Ti, 0.1 - 40 원자%의 Zr, 0 - 60 원자%의 V, 0.1 - 57 원자%의 Ni과 0 - 56 원자%의 Cr으로 구성되며 b는 0 - 7.5 원자 %, c는 13 - 17원자%, d는 0 - 3.5 원자%, e는 0 - 1.5 원자% 이며 $a+b+c+d+e=100$ 원자% 이다.

`591호에서의 니켈 구역을 생산하는 방법은 표면에서 티타늄과 지르코늄 산화물이 침전되면 빠른 속도로 제거하고 니켈은 훨씬 느린 속도로 제거되어 표면에 일정한 정도의 다공성을 갖게 하는 것과 같다. 결과의 표면에서의 니켈의 농도는 수소를 저장하는 음극의 전체 조성물에서 예상했던 것보다 더 높았다. 금속 상태의 니켈은 전기적으로 전도성이 있으며 촉매 작용도 하므로써 표면이 이러한 성질을 갖게 만든다. 결과적으로, 수소를 저장하는 음극의 표면은 절연용 산화물이 고농도

로 들어간 표면의 경우 보다 더 촉매적이고 전도성이 있다. `591호에 합금들 중 다수가 Mn을 포함한다. 이러한 합금에 Mn을 넣었을 때의 효과가 본문의 참고 문헌으로 포함된 미국 특허 제 5,096,667호에 기재되어있다. Mn을 부가하면 일반적으로 충전 효율이 향상된다. 이러한 효과는 산화에 대한 저항성 및 산소 재결합을 향상시키므로서 부가된 합금의 충전 효율을 향상시키는 망간의 능력으로 인한 결과로 나타나는 것이다. 금속 하이드라이드 전극의 표면에서 재결합된 니켈 수산화물 양극에서 수소 가스가 발생되었음이 관찰되었다. 산소 재결합은 알카리 전해질과 비교해 보아도 이것의 주변환경에 특별히 공격적인 산화제이다.

`591호 특허의 기본 합금에 대한 변형체 성분들 특히, Mn 및 Fe, 가장 바람직하게는 Co 단독, 또는 Mn 및/또는 Al과 조합된 상태의 Co가 예컨대 산소를 줄이는 촉매 작용을 하므로서 금속 하이드라이드 합금 안에서의 주변 성분들이 산화되는 것을 피하거나 또는 줄일 수 있게 만든다. 이러한 변형된 합금의 이러한 기능은 유해한 표면 산화물이 형성 및 성장되는 것을 줄이거나 제거하므로서 더 얇고 보다 안정한 표면을 제공하는 것으로 생각되어진다.

본 발명의 기본 합금 안에서의 Mn과 Fe의 예상하지 못했던 행동은 다음의 여러 가지 부가적인 요소들로서 설명될 것이라 생각되어진다 ;

(1)Mn 과 Fe가 결합되면 그레인 경계면에 영향을 미치거나 그렇지 않으면 금속 안에서의 수소의 평형 결합 세기에 나쁜 영향을 미치므로서 복잡한 상 구조물을 형성하는 동안 금속 안에서의 수소의 전체 확산 속도를 억제하므로서 합금 전체에 영향을 미치게 된다. 다시 말해서, 수소 결합의 세기의 온도 의존도가 증가하므로서 저온에서 방전할 때 이용 가능한 전압과 용량이 감소되게 된다. (2) Mn 과 Fe를 결합시키면 결과적으로 합금의 연성(ductility)이 증가되므로서 활성화 공정동안 생성되는 표면적의 양이 줄어들게되어 전극의 표면적이 줄어들게 되는 것으로 믿어진다. (3)이러한 합금들에 Mn 과 Fe를 결합시키면 전도성, 다공성, 두께 및/또는 촉매적 활성에 있어 산화물 층 자체를 조정하므로서 저온에서의 방전을 억제할 수 있는 것으로 생각되어진다. 이 산화물 층은 방전 반응에서 중요한 인자이며 본 발명의 기본 합금에서부터의 수소와 전해질에서부터의 하이드록실과의 반응을 촉진시킨다. 이 반응은 촉매적 활성을 어느 정도 가지고있는 얇고 전도성이 있는 다공성 산화물에 의해 촉진되는 것으로 믿어진다. Mn 과 Fe를 결합시키면 실온에서의 방전에는 문제가 없으나 저온 반응을 지연시키는 의외의 경향을 나타냈다. 산화물 콤플렉스를 형성하면 공극의 크기 분포 또는 공극률 같은 산화물 구조가 미묘하게 변하게된다. 방전 반응이 일어나면 금속 하이드라이드 표면과 산화물 안에 물이 생기기 때문에 공극의 크기가 작으면 K^+ 및 OH^- 이온이 전해질 전체에서부터 산화물로 천천히 확산되게 만든다. 분극 현상이 거의 전적으로 음적인 (Ohmic) 실온 방전에서부터 활성화 및 농축 분극 성분들이 우세한 저온 방전 상태까지, Mn 과 Fe를 가지는 산화물의 물리적 구조는 Mn만을 갖는 산화물 경우와 완전히 달랐다.

또 다른 가능한 설명으로는 Mn 과 Fe가 다가의 산화 상태를 갖는다는 점이다. 사실상, 산화물 안에 있는 어떤 원소들은 방전 속도의 함수로서 정상 상태로 전하가 변화하는 동안 산화 상태를 변화시키며 이는 모두 온도, 제조 방법 및 조성에 따라서 달라질 수 있다. 이러한 여러 가지의 산화 상태는 촉매 활성도 다를 뿐아니라 밀도도 다른데 이 둘은 산화물의 공극률에 영향을 미치는 것이다. Mn 과 Fe를 모두 함유하는 콤플렉스 산화물에서 일어날 수 있는 문제점은 만일 대량의 존재한다면 Mn이 산화 상태로 변화되는 능력을 Fe가 지연시킨다는 점이다.

산화물에 관하여 앞서 논의한 부분에 있어 산화물은 V, Ti, Zr, Ni 및/또는 기타 변형체 성분들 같은 기본 합금 이외의 다른 성분들을 함유할 수도 있다는 점에 유의하여야 한다. Mn 과 Fe의 콤플렉스 산화물에 관한 논의는 단지 간략하게 하기 위함이며 업계의 숙련자들은 실제 메카니즘이 다른 이러한 설명을 포함할 수 없다고 추측하지 아니하여야 한다.

선행 기술의 단점

선행 기술의 수소 저장 합금들은 이들의 성능을 증대시키기 위해 여러 가지 개별적인 변형체들 및 이들의 조합을 포함시켜 왔지만 어느 누구도 모든 개별적인 변형체의 역할, 어떤 변형체와 합금의 기타 성분들 사이의 반응, 또는 어떤 변형체가 특이한 작동 파라메타에 미치는 영향 등에 대해 명확히 가려내지는 못하였다. 크게 변형된 LaNi₅ 합금은 이것이 잘 배열된 결정형 물질이라는 배경을 가지고 분석되었기 때문에 특히, 이 변형체들의 효과는 명확하게 해석되지 못하였다.

선행 기술의 수소 저장 합금은 이것을 배터리에 포함시켰을 때 주기 수명, 방전률, 방전압, 분극화, 자기-방전, 저온 용량 및 저온 전압 같은 성능을 향상시키는 것을 나타냈다. 그러나, 선행 기술의 합금들은 배터리를 다른 성능 특성을 양적으로 줄이는 대신 하나 또는 두 개의 성능 특성만을 양적으로 증대시키게 만든다.

전기를 생성하는 것은 배터리의 성능을 극대화시키는데 필요한 충전/방전 사이클링으로서 정의된다. 선행 기술의 합금의 경우, 전기를 생성하는 것은 방전율이 높고 낮은 두 경우에 있어 배터리의 성능을 최대화 시키는데 필수적이다. 예를 들면,

선행 기술의 VTiZrNiCrMn 합금은 전기 자동차용 배터리를 완전하게 만들기 위해서는 여러 가지 속도에서 32회 정도로 많은 충전 및 방전 주기가 필요하다. 이러한 전기가 생성되면 음극 합금 물질이 수소를 번갈아 가며 저장, 방출할 때 이들이 팽창, 수축을 하게된다. 이렇게 팽창 및 수축을 하게되면 스트레스가 생기고 합금 물질 안에서 자체적으로 균열이 생기게된다. 이러한 균열로 인해 합금 물질의 표면적, 격자 결함 및 공극률이 커지게 된다. 이것은 이러한 전기 생성 처리법에서 NiMH 배터리를 만드는데 일반적인 방법이 되었다.

전기를 생성시키는데 정해진 방법은 없다. 그 이유는 다른 조건 하에서 다른 방법으로 제조되었고 다른 방법으로 전극으로 만들어진 다른 작용 물질들에는 다른 전기 생성 공정이 필요하기 때문이다. 따라서, 모든 배터리에 적당한 전기를 생성하는 자세한 방법에 관해서는 기술할 수가 없다. 그러나, 일반적으로 전기 생성 방법에는 만들어진 배터리를 충전/방전의 깊이를 달리하기 위해 충전/방전 속도를 달리하여 여러 번 충전/방전시키는 비교적 복잡한 방법이 포함된다.

이러한 전기를 만들기 위해서는 배터리 제조업자들에게 재정적 부담을 지우게 된다. 즉, 제조업자들이 배터리 충전기 형태의 자본 설비를 구입해야하며 임금 및 장비를 운용하기 위한 유틸리티가 필요하다. 이런 비용은 굉장하며 이는 모두 소비자들에게 부담되는 것이다. 따라서, 전기를 약간 만 생성하거나 또는 전혀 생성할 필요가 없는 수소를 저장하는 전기 화학 합금의 필요성이 남아있다.

수소를 저장하는 전기 화학 합금을 화학적/열적으로 활성화시키는데는 합금 물질(파우더 또는 전극 형태의)을 바람직하게는 높은 온도에서 진한 수산화칼륨 또는 수산화나트륨 용액에 비교적 오랜 시간동안 담겨 놓는 방법이 포함된다. 배터리 안에 있는 전극을 자체 처리하는 것은 그 온도를 약 60°C 까지 제한하는데 그 이유는 그 안에 있는 분리 장치 때문이다. 파우더 형태일 때는 온도 한계는 더 높다. 수산화칼륨의 정상적인 최고 농도는 물 내의 약 30 wt% KOH 이다. 필요로 하는 체류 시간은 온도와 농도에 따라서 다르지만 보통 최종 배터리의 경우에는 몇 일이 걸린다. 수소를 저장하는 전기 화학 합금을 화학적/열적으로 활성화시키는 것에 관한 정보가 본문의 참고 문헌으로 포함된 '088호 특허에 나와있다. 이것 또한 제조자들에게 비용 부담을 주게된다. KOH 또는 NaOH 같은 원료 물질과 물 비용, 쓰고 난 화학물질의 처리비용, 합금 물질과 KOH 용액을 가열하는데 드는 에너지 비용, 임금 및 연구비용 및 시간 비용 등 이 모두가 이러한 활성화 공정을 줄이거나 또는 없애는 것이 바람직하다. 그러므로, 화학적/열적 활성화 단계를 약간 또는 전혀 필요로 하지 않는 수소를 저장하는 전기 화학적 합금을 개발할 필요가 있다.

게다가, 선행 기술의 합금은 용량을 최대화시키기 위한 의도로만 디자인되었으며 HEV를 높은 비율로 사용하도록 디자인 되지는 않았다. 선행 기술의 VTiZrNiCrMn 합금은 전극 형태로 380 - 420 mAh/g의 고유 용량(specific capacity)을 갖는다. 최근에는 고에너지 뿐만 아니라 전력도 높고 레이트 케이퍼빌리티로 높은 재충전 가능한 배터리의 요구가 증대되었다.

마지막으로, 선행기술의 높은 전기 화학적 저장 용량을 갖는 합금들은 촉매적 표면이 매우 크게 부족하다. 기존의 어떤 합금들은 촉매적 표면을 가지고있으나 제한적이다. 촉매적 활성이 클수록 교환 전류가 크며 따라서 레이트 케이퍼빌리티가 커지게 된다. 또한 합금의 표면적이 교환 전류에 영향을 미친다. 즉, 표면적이 클수록 교환 전류가 커진다. 그러므로, 표면의 촉매적 활성이 클 뿐만 아니라 표면적이 더 큰, 수소를 저장하는 전기 화학 합금이 필요하다.

발명의 요약

다음과 같은 특성 : (1) 수소를 저장하는 기본 Ti-V-Zr-Ni-Mn-Cr 전기 화학 합금 보다 증가된 충전/방전 레이트 케이퍼빌리티;(2) 수소를 저장하는 기본 Ti-V-Zr-Ni-Mn-Cr 전기 화학 합금보다 훨씬 줄어든 생성 주기 조건 ; (3) 수소를 저장하는 기본 Ti-V-Zr-Ni-Mn-Cr 전기 화학 합금 보다 더 많은 수소를 저장하는 전기 화학적 촉매 활성을 갖고있는 산화물 표면; 중 최소한 하나의 특성을 갖는 수소를 저장하는 변형된 Ti-V-Zr-Ni-Mn-Cr 전기 화학 합금으로 상기한 단점들을 교정할 수 있다.

수소를 저장하는 변형된 Ti-V-Zr-Ni-Mn-Cr 전기 화학 합금은; (원자 %로)(기본 합금)_aCo_bFe_cAl_dSn_e, 기본 합금은 0.1 - 60% Ti, 0.1 - 40% Zr, 0 - 60% V, 0.1 - 57% Ni, 5 - 22% Mn, 0 - 56% Cr 으로 구성되고; b는 0 - 10.0%, c는 0 - 3.5%, d는 0.1 - 10.0%; e는 0.1 - 3.0%; a + b + c + d + e = 100% 이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 수소를 저장하는 변형된 VTiZrNiCrMn 전기 화학 합금으로 선행 기술의 단점을 극복하였다. 선행 기술의 음극 하이드라이드 합금의 촉매적 활성을 향상시키기 위해서, 열에 의해 활성화된 합금의 표면적을 증가시키고 또 물질 표면의 촉매적 성질을 증대시키기 위한 하나 이상의 원소들을 부가함으로써 기본 합금 물질을 변형시켰다. VTiZrNiCrMn 이외에

도, 합금에는 Al, Co 및 Sn이 포함된다. 이 합금은 수소를 저장하는 기본 합금보다 증가된 충전/방전 레이트 케이퍼빌리티를 갖는다. 이것은 또한 수소를 저장하는 기본 VTiZrNiCrMn 전기 화학 전지의 1/10 정도 까지 줄어든 전기 생성 주기 조건을 갖는다. 수소를 저장하는 기본 VTiZrNiCrMn 전기 화학 합금은 화학적/열적으로 활성화시킬 필요가 있다. 마지막으로, 이 합금은 수소를 저장하는 기본 VTiZrNiCrMn 전기화학 합금 보다 수소를 저장하는 전기 화학적 촉매적 활성이 더 크고 더 큰 표면적을 가지는 산화물 표면층을 갖는다. 이러한 각각의 성질들은 이후에 자세히 논의하겠다.

촉매적 활성

금속 하이드라이드 물질의 금속/전해질 경계면 또는 표면 산화물의 바람직한 특성을 가르키는 최상의 선행 기술을 나타내는 상기한 `591호 특허는 촉매적 부위로서 금속 니켈 부위의 역할에 대한 특별한 연구를 제공한다. `591호 특허에는 또한 대략적인 근접 범위(broad proximity range)가 2 - 300Å이고 사이즈가 대략 50 - 70Å인 니켈 부위에 대해 기재되어 있다. 근접성에 관하여, 제공된 STEM 현미경 사진은 `591호 특허의 가르침과 같이 약 100 - 200Å 정도로 근접해있다는 것을 제안한다.

본 발명의 합금을 `591호의 것과 구분 짓기 위하여 발명자들은 다음과 같은 하나 이상의 훌륭한 촉매 작용 및 높은 속도의 방전 성능을 이룰 수 있다는 것을 발견하였다 :

- 1) 본 발명의 합금의 금속성 촉매 부위는 Ni 단독보다는 NiMnCoTi 같은 니켈 합금으로부터 만들어진다.
- 2) 본 발명의 합금의 금속성 촉매 부위는 선행 기술의 Ni 부위의 BCC에서부터 원소를 치환시켜 FCC 구조로 전환된다.
- 3) 본 발명의 합금의 금속성 촉매 부위는 그 크기가 선행 기술의 합금 (50 - 70Å) 보다 더 작으며(10 - 50Å, 바람직하게는 10 - 40Å, 가장 바람직하게는 10 - 30Å) 미세한 분포를 가진다(거의 근접해있다).
- 4) 본 발명의 합금의 금속성 촉매 부위는 게다가 선행 기술의 Ni 부위를 둘러싼 ZrNi 산화물과는 대조적으로 촉매작용을 할 수 있을 거라 생각되는 다가 물질의 산화물(MnO_x포함하고 있는)로 에워싸져 있다.
- 5) 이 산화물은 MnCoTi 산화물 매트릭스 안에 매우 작은(10 - 20Å) 니켈 입자들이 미세하게 분포되어있는 다중 상일 수 있다.
- 6) 이 산화물은 미세하게 분포된 금속성 촉매 부위와 미세하고 굵은 그레인 형태의 산화물들(이하, "미립자 또는 소립자 산화물"이라고도 함 : fine and coarse grained oxides)이 혼합된 것일 수 있다.
- 7) 알루미늄으로 합금을 변형시키면 큰(50 - 70Å) 금속성 촉매 부위(근접 거리 100Å에서)가 보다 바람직한 "촉매 덩어리"(크기가 10 - 20Å이고 근접 거리가 10 - 20 Å인)로 핵화되는 것을 억제시킬 수 있다.
- 8) NiMn 산화물이 산화물 내에서 우세한 미세 결정형 상이고 금속성 촉매 부위는 NiMn 산화물로 피복된 것일 수 있다.

따라서, 본 발명은

- 1) 금속성 촉매 부위가 여전히 존재하지만 이것이 니켈 합금이고 그 크기가 더 작고 더 미세하게 나뉘어져 있으며; 2) 오래된 TiZr 산화물 지지체를 보다 촉매적이고 더 다공성인 NiMnCoTi 산화물로 대체시키고; 3) 알루미늄 금속으로 도핑하여 그레인이 매우 미세한 금속성 촉매부위 환경을 만든다는: 점에서 `591호 특허와 구별된다.

실시예 I

기본 AB₂ 합금에 대한 부가제로서 Sn, Co, Al 및 Fe에 대해 고찰하였다. 매트릭스의 디자인을 완성하는데 필요로하는 합금의 총 수를 최소화시키기 위해 Taguchi 방법에 사용되었던 직각 배열법에 따라 16 가지의 다른 화학 구조물을 고안하였다. 표 I에 나타난 바와 같이 각 원소들의 수준을 4 가지로 만들었다 ; 즉, Sn(0.4, 0.6, 0.8, 1.0), Co(0, 0.5, 1.0, 1.5), Al(0, 0.4, 0.8, 1.2), Fe(0, 0.4, 0.8, 1.2)(모든 수치는 원자%이다). 원료비를 줄이기 위해 원료 물질(지르코늄대신 Zircalloy) 중 하나에 0.4% Sn을 넣은 기본 구조식(비교 대조용)을 갖는 것이 합금-01 이다.

표 I

합금 #	원소의 농도 (원자 %)										용량 (mAh/g)
	Sn	Co	Al	Fe	V	Ti	Zr	Ni	Cr	Mn	
01	0.4	0.0	0.0	0.0	5.0	9.0	26.6	38.0	5.0	16.0	390
02	0.4	0.5	0.4	0.4	5.0	9.0	26.6	38.0	4.5	15.2	382
03	0.4	1.0	0.8	0.8	5.0	9.0	26.6	38.0	4.0	14.4	375
04	0.4	1.5	1.2	1.2	5.0	9.0	26.6	38.0	3.5	13.6	375
05	0.6	0.0	0.4	0.8	5.0	9.0	26.4	38.0	5.0	14.8	379
06	0.6	0.5	0.0	1.2	5.0	9.0	26.4	38.0	4.5	14.8	387
07	0.6	1.0	1.2	0.0	5.0	9.0	26.4	38.0	4.0	14.8	376
08	0.6	1.5	0.8	0.4	5.0	9.0	26.4	38.0	3.5	14.8	389
09	0.8	0.0	0.8	1.2	5.0	9.0	26.2	38.0	5.0	14.0	401
10	0.8	0.5	1.2	0.8	5.0	9.0	26.2	38.0	4.5	14.0	374
11	0.8	1.0	0.0	0.4	5.0	9.0	26.2	38.0	4.0	15.6	370
12	0.8	1.5	0.4	0.0	5.0	9.0	26.2	38.0	3.5	15.6	385
13	1.0	0.0	1.2	0.4	5.0	9.0	26.0	38.0	5.0	14.4	369
14	1.0	0.5	0.8	0.0	5.0	9.0	26.0	38.0	4.5	15.2	369
15	1.0	1.0	0.4	1.2	5.0	9.0	26.0	38.0	4.0	14.4	335
16	1.0	1.5	0.0	0.8	5.0	9.0	26.0	38.0	3.5	15.2	339

시판되고있는 원료 물질들을 가지고 아르곤 대기 하에서 인덕션 용융시켜 16개의 합금 모두를 만들었다. 용융물의 크기는 사용된 도가니의 크기에 따라서 20 - 60 Kg 사이였다. 1600℃에 달한 후에 그 온도에서 용융물을 20 분간 유지시켜 균질하게 만들었다. 그 후에 액체를 1300℃ 까지 식히고 카본 스틸 몰드에 따라 부었다. 이렇게 하여 얻어진 잉곳(ingot)을 본문의 참고 문헌으로 포함된 '수소 저장물질의 분말 제조 방법'이라는 제목으로 1998년 8월 27일에 출원된 미국 출원 제 09/141,668호에 지시된 바와 같이 기계식으로 분해하지 않고 하이드라이드/디하이드라이드 방법으로 분쇄하였다. 다른 전도성 금속 파우더 또는 무기물 부가제가 없이 Ni-메쉬 기관 위에 200 메쉬 이하의 파우더를 롤-밀링 하였다. 그라프트된 PE/PP 분리기, 부분적으로 미리 충전된 Ni(OH)₂ 카운터 전극, 및 전해질로서 30% KOH 용액을 이용하여 용액 충전 전지(Flooded full cell)를 만들어 각 합금의 전기 화학적 용량을 측정하였다. 이 전지들을 13 시간 동안 50 mA/g로 충전시키고 난 뒤 50 mA/g로 방전시키고 마지막으로 12 mA/g에서 전류를 끊었다.

각 합금에 대한 50 및 12 mA/g에서의 세 번째 싸이클에 대한 방전 용량을 제 1 도에 플롯 하였다. 이 도면에서 합금-12가 50 과 12 mA/g에서의 용량 사이의 차이가 가장 작게 나타나는데 이는 이것이 레이트가 좋은 물질이라는 것을 가르킨다.

전기 생성 싸이클링

상술한 바와 같이 NiMH 타입 배터리의 전기 생성 또는 workup 싸이클링은 알카리 타입 배터리에 필요한 것이었다. 이 전기 생성은 배터리의 용량을 완전하게 하고 특히 전력을 완전하게 만드는데 필요하였다. 이러한 전기 생성이 없다면 배터리는 최대 가능 출력 이하로 실행된다. 일반적인 전기 생성은 사용하지 않은 배터리를 다른 충전/방전 속도로 여러 번 싸이클링시키게 만든다. 예컨대, 공칭 조성이(원자%); Ti 9.0%, Zr 27.0%, V, 5.0%, Ni, 38.0%, Cr 5.0% 및 Mn, 16.0% 인 기본 합금의 경우 완전한 전력을 이루기 위해서는 32회의 충전/방전 싸이클이 필요하다. 특히, 전기 자동차 분야에서는 전력이 자동차를 가속화시키는 것으로 바뀌는 경우, 생성 싸이클링은 장비, 처리시간 및 재고 조절 면에 있어서 값비싼 공정이다. 배터리가 이것의 완전한 가능 출력이 되는데 필요로하는 싸이클의 수를 줄이면 제조 비용도 줄어들게 된다.

본 발명의 합금 물질들은 빠르게 생성되도록 특별히 고안되었다. 마지막으로 본 발명의 합금 물질들은 소비자용 원통형 전지 및 EV 배터리에서 전기 생성 조건이 단지 3회까지로 줄어든다. 생성 싸이클은 선행 기술의 기본 합금보다 10배 감소되었다. 따라서, 생산 시간과 비용이 줄어들었으며 처리량은 증가하였다.

실시예 II

음극으로서 실시예 I에서 제조한 합금을 사용하여 사이즈 C의 원통형 배터리를 만들었다. 이 전지에는 양극으로서 Ni(OH)₂ 페이스트와 전해질로서 30% KOH 용액이 포함되었다. 펄스식 하전(pulse discharge) 방법으로 배터리의 피크 전력(peak power)을 측정하였고 몇몇 합금의 결과를 싸이클 수의 함수로서 제 2 도에 플로팅하였다. 도면으로부터 합금-0.2, -0.3, -0.4, -0.5, -12 및 -13이 비교 대조용(합금-01) 보다 더 큰 피크 전력을 갖는다는 것을 알 수 있다. 특히, 합금-12는 전기 생성 싸이클이 3회 지난 후에 완전한 레이트 캐패빌리티에 도달하였다. 이것은 15회 이상 싸이클을 필요로 하는 합금-1 보다 현저히 향상된 것이다.

실시예 III

합금-01과 -12로 만든 전극들을 가지고 동일한 전기 자동차용(90 Ah) 각기둥 형태의 전지를 만들었다. 이 전지들의 시험 결과를 3a, 3b 및 3c도에 요약하였다. 두 전지는 모두 60℃에서 5일 동안 열처리하고 전기를 생성하기 위한 미니-싸이클 수를 여러 가지로 한 후에 이들의 디자인된 용량 및 전력에 다달았다. 합금-12를 사용한 전지가 용량과 전력 모두에서 장점을 갖는 것으로 나타났다. 그러나, 가장 중요한 발견을 최대 전력을 얻는데 필요한 미니-싸이클의 수가 39(합금-01)에서 9(합금-12)로 크게 줄어들었다는 것으로 이는 자본 설비와 전기 비용을 크게 줄일 수 있게 만든다.

합금-12의 장점을 완전히 알아내기 위하여 전기 생성에 관해 더 연구하였다. 합금-01의 경우, 전기 생성이 보통 37 시간 인 대신 합금-12를 이용하면 전체 생성 공정이 12 시간까지 줄어들 수 있다. 최종 용량 및 고유 전력은 제 4 도에서와 같이 공격적인 형성 방법에 의해 영향을 받지 않았다.

화학적 / 열적 활성화

실시예 IV

실시예 I에서 얻은 16개의 합금 모두를 여러 가지 조건으로 에칭시킨 후에 시험하였다. 이 알카리 에칭은 배터리를 제조하는 동안 열 생성 공정을 자극하도록 고안되었다. 전극을 적당한 크기(2×5인치)로 자르고 100℃, 30% KOH 용액에 넣어 1, 3 및 4 시간 동안 에칭하였다. 에칭한 전극과 에칭하지 않은 전극을 가지고 그래프트 PE/PP 격막, 부분적으로 미리-충전된 Ni(OH)₂ 카운터 전극, 및 30% KOH 전해액을 이용하여 용액 충전 전지를 만들었다. 이 전지를 50 mA/g에서 13시간 동안 충전시킨 뒤 50 mA/g에서 방전시키고 12mA/g에서 마지막으로 끊었다. 에칭 조건을 달리 하였을 때의 용량을 싸이클 수에 대한 함수로서 각각 제 5a와 5b도에(합금-01), 제 6a와 6b도(합금-12)에 플로팅 하였다. 합금-01과 비교해 보았을 때 합금-12가 생성하기가 더 쉽다(몇 싸이클 안에 완전한 용량 및 레이트 캐패빌리티에 다다른다)는 것을 발견하였다.

촉매적 활성 및 레이트 캐패빌리티

본 발명의 합금 물질들은 Misch 금속 니켈을 기본으로 하는 금속 하이드라이드 합금을 훨씬 능가한다. 본 발명의 합금의 촉매적 표면 활성 레이트와 이에 대한 수소의 전체 확산 속도가 비슷하다. 따라서, 어느 방법도 서로 비교해 보았을 때 충전/방전 속도를 억제하지 않는다. 사실상, 촉매적 표면 활성의 향상으로 인해 본 발명의 합금은 방전 레이트 캐패빌리티가 크게 향상되었는데 즉, 캐패빌리티가 300% 이상 커졌다. 이것은 이후에 더 논의되겠지만 본 발명의 합금 물질의 산화물 층이 증대된 때문에 생기는 현상이다. 새롭게 개발된 변형된 합금을 특성화시키고 이들의 성질을 기본 합금-01 물질과 비교하기 위한 전기 화학적 연구가 실시되었다. 이 연구가 조성적, 구조적으로 변형시킨 결과로서 합금-01 기본 물질의 표면에서 일어나는 변화의 성질을 더 잘 이해할 수 있도록 돕고 이러한 변화가 물질의 촉매적 활성과 레이트 캐패빌리티를 증가시키는 것과의 관계를 잘 이해할 수 있도록 돕는다.

AC 임피던스-표면의 동역학적 성질 및 확산 성질

제 1 도는 기본 합금-01과 합금-12로 만든 열적/화학적으로 활성화된 음극 물질들의 85% 충전 상태(state of charge, SOC)에서의 AC 임피던스 플롯(Nyquist plot)을 나타낸다. 제 1 도의 임피던스 플롯에서의 주요 반원(main semicircle)은 MH 전극의 표면에서 발생하는 전하 전달에 의한 것이다. 이 단계에서 형성된 수소는 전극 표면에 흡착된다. 이 원의 직경은 하이드라이드 반응의 전하 전달 저항(charge transfer resistance) R_{ct} 를 나타낸다. 전하 전달 반원 보다 낮은 주파수에서, 임피던스는 금속 표면 아래의 수소가 흡수되는 것에 기여한다. 이 단계 이후에는 흡수된 수소가 금속 하이드라이드 물질 전체로 확산되는 전체 확산 단계이다. 흡수 단계로 인해 임피던스 플롯의 더 낮은 주파수 범위에서 작은 반원이 생기게 되며 전체 확산 단계로 인해 임피던스 플롯의 더 낮은 주파수 범위에서 직선의 Warburg 행동이 목격된다. Warburg 구역을 지나면 임피던스는 정해진 길이를 통해 수소의 확산이 일어나는 사실로 인해 90. 용량 라인(capacitive line)으로 변하게 된다.

따라서, 제 1 도에 나타난 임피던스의 변화는 다음과 같은 식으로 기술되는 바와 같은 세 가지 단계의 메커니즘을 제공한다:



(B) MH_{ad}] $MhabS$ 흡수

(C) MH_{abS}] $MhabB$ 전체 확산

여기서 MH_{ad} 는 흡착된 수소, MH_{abS} 는 표면 바로 아래에서 흡수된 수소이며 MH_{abB} 는 음극 물질 전체에서 흡수된 수소이다.

전하 이동 단계(A)는 높은 주파수 범위에서 전극의 임피던스를 조절한다. 더 낮은 주파수에서는 전체 확산 과정이 임피던스를 지배한다.

표면 동역학

하이드라이드 반응의 표면 동역학은 전하 전달 저항(R_{ct}) 또는 교환 전류(I_o)로 측정하였다. I_o 는 다음과 같은 식으로 R_{ct} 와 관련된다.

$$(1) I_o = RT/nFR_{ct}$$

표 II는 제 7도의 임피던스 플롯에서 얻은 전하 이동 저항을 나타낸다. 2.7% Co, Al, Sn에 대한 교환 전류를 나타내는 표 II에서와 같이 합금-12는 합금-01의 경우보다 2 - 3 배 더 컸는데 이는 동일한 비율에서 전하의 이동성이 더 빠르다는 것을 나타낸다.

표 II

합금	$R_{ct}(\text{ohm.g})$	$I_o(\text{mA/g})$
합금-01	0.4	65
합금-12	0.17	155

교환 전류(I_o)의 정도는 교환 전류 밀도(i_o)와 전극의 고유 표면적(A)에 의해 측정된 전극 표면의 촉매적 활성화에 의해 결정된다. 이러한 파라메타들이 변형된 합금에서 목격된 전하 이동성을 증가시키는데 어떻게 기여했는가를 더 잘 이해하기 위해서, 다른 전극들에 대한 I_o 와 A 값을 또한 측정하였다. 다른 전극들의 표면적 A를 측정하기 위하여 제 7 도의 ac 임피던스에서부터 전극의 이중 층(double layer) 용량(C_{dl})를 계산하였다. C_{dl} 에서부터 표면적을 계산하기 위해 고유 용량을 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ (일반적이 문헌치)로 가정하였다. 다음과 같은 관계식을 이용하여 다른 전극들의 교환 전류 밀도를 계산하였다.

$$(2) i_o = I_o / A \times 100$$

여기서, 식 (2)에서의 i_o 는 mA/cm^2 , I_o 는 mA/g , A는 m^2/g 이다.

표 III은 본 발명의 합금과 기본 합금에 대한 I_o , C_{dl} A 및 i_o 값을 보여준다.

표 III

합금	$I_o(\text{mA/g})$	$C_{dl}(\text{Far/g})$	$A(\text{m}^2/\text{g})$	$10^2 \times i_o(\text{mA}/\text{cm}^2)$
합금-01	65	0.16	0.8	0.8
합금-12	155	0.26	1.3	1.2

표 III에서 볼수 있듯이 합금-01 전극과 비교해 보았을 때 합금-12 전극에서의 표면적과 교환 전류 밀도가 모두 높았다. 표 III에서 부터의 계산은 합금-01 과 비교해 보았을 때 교환 전류(I_o)가 증가된 50%는 이 물질의 표면적이 크기 때문이고 나

머지 50%는 이 물질들의 교환 전류 밀도가 컸기 때문이라는 것을 보여준다. ac 임피던스 측정 결과 이 전극들의 표면적은 초기에는 서로 비슷하였기 때문에 전극이 열에 의해 활성화되는 동안 합금-01 전극에 비해 합금-12 전극의 표면적이 더 커지는 현상이 일어난다. 열-활성화 공정은 전극의 표면적이 증가되게 만든다.

여기에 나타난 결과는 합금-01에 추가되는 변형용 성분들은 열-활성화 공정동안 이들이 표면에서 용해되므로써 표면적을 더 크게 만드는 중요한 역할을 제공한다는 것을 보여준다. 합금-01에 비해 합금-12의 교환 전류 밀도가 더 큰 것은 추가된 성분들이 전극의 표면적을 증기시키는 것 뿐아니라 표면의 조성을 변화시키므로써 물질의 촉매적 성질을 향상시키는데 기여한다는 것을 가르키는 것이다.

이론적으로 국한시키려는 것은 아니지만 산화물 표면적은 니켈 촉매 부위를 50 - 70Å에서 10Å까지 줄이는 Co, Al, Sn 변형으로 인한 동일한 메카니즘으로 증가될 수 있다. 선행 업계의 VTiZrNiCrMn 물질에서는 두 가지 메카니즘이 50 - 70Å 크기의 부위를 조절하는 것이 가능하다.

먼저, 전체 합금 안에서의 미소 결정의 크기가 남아있는 성분들이 산화되고 난 후에 만들어진 Ni 부위에 영향을 미칠 수 있다. 그러나, 이것의 화학적인 조성에 의하여 결과의 산화물의 용해, 부식 및 침식이 영향을 받기가 쉽다. 예컨대, Sn, Al, Co 변형된 물질들은 10Å 크기의 원자 수준에서 부식이 되는 반면 선행 기술의 비교적 불용성인 TiZr 산화물이 대부분인 산화물 매트릭스가 부식/침식되며 그 크기가 50 - 70Å 정도로 커지게된다. Al 과 Sn은 이들이 산화물 안에 있는 Ni와 결합은 하지만 VTiZr 산화물 보다 "미세하게, 덜 덩어리지는" 방식으로 용해한다는 점에서 특히 중요하다.

전 체 확 산

제 7 도의 임피던스 플롯에서부터 전체 물질 내에서의 수소의 확산 속도를 알아낼 수 있다. 표면 동역학이 파우어 케이퍼 빌리티 및 이를 사용한 배터리를 결정하는 반면 확산 속도가 레이트 케이퍼빌리티를 결정한다. 수소의 확산 속도는 제 7도의 임피던스 플롯의 낮은 주파수 범위에서 전극의 임피던스를 반영한다. R_d 는 식 3과 같이 수소의 확산 계수(D_H) 및 확산 거리(l)와 관계를 갖는다.

$$(3) R_d = V_M / ZFa(dE/dy)(l/3D)$$

V_M 은 전극 물질의 몰 부피, Z 는 흡수된 수소 원자 당 전하, F 는 페라데이 수, a 는 전극의 지형적 표면적이며 (dE/dy) 는 수소 흡수의 단위 변화 당 전극의 이퀄리브리엄 포텐셜(equilibrium potential)의 변화이다. 이 파라메타는 이퀄리브리엄 포텐셜 대 전극의 하전 상태의 측정된 데이터로부터 얻은 것이며 85 - 50% 사이의 하전 상태에서 대략 0.06V로 계산되었다. D 및 l 는 각각 확산 계수와 확산 거리이다. 확산 거리가 전극의 두께와 같다고 가정하고, 다른 합금 물질들의 수소 확산 계수를 계산한다. 표 IV는 합금-01 과 12에 대해 계산된 확산 계수 및 제 7 도의 Nyquist plot에서부터 얻은 확산 저항을 보여준다. 합금-12의 확산 계수가 커질수록 이에 비례하여 확산 속도도 커지게 되고 합금-12의 레이트 케이퍼빌리티가 더 좋아지게 된다.

이론적으로 국한하려는 것은 아니지만, Sn, Co, Al 변형된 합금들의 전체 수소 확산 속도가 향상되는 메카니즘은 다음의

1. 미세 구조물의 미셀(crystallite)이 더 작게 정제되어 그레인 경계면과 수소의 이동을 촉진시키는 것;
2. 높은 수소 평형 압력; 또는
3. 벌크 안에서의(표면 산화물과 유사한)촉매 부위의 미세한 분산중 하나 이상과 관련이 있을 것이다;

표 IV

합금	$R_d(\text{ohm})$	$D(\text{cm}^2/\text{sec})$
합금-01	1.4	3.9×10^{-8}
합금-12	0.97	5.6×10^{-8}

전지의 성능

다른 음극들의 성능을 원통형 C-전지로 연구하였다. 제 8 도는 합금-01과 합금-12로 만든 음극들을 이용하여 제조한 C-전지들의 2C 레이트에서의 방전 커브를 나타낸다. 제 8 도에 보여지는 바와 같이 합금-12를 이용한 전지가 더 큰 작동 전압(Operating Voltage)를 나타내는데 이는 파워 에너지 밀도가 더 우수하다는 것을 나타내는 것이다. 제 9 도는 합금-01과 합금-12로 만든 전극의 용량을 나타낸다. 합금-12 전극을 이용한 C-전지의 레이트 캐패빌리티가 더 좋은 것으로 나타났다.

산화물 표면의 분석적 연구

본 발명의 합금의 산화물 표면의 두께는 선행 기술의 합금의 것과 동일하였다. 그러나, 본 발명의 발명자들은 합금을 변형시키면 여러 가지 이로운 방식으로 산화물 표면에 영향을 미친다는 것에 주목하였다. 첫 번째로 산화물 접근성이 영향을 받았다. 기본 합금에 부가제들을 넣으면 산화물의 공극률과 표면적이 증가하게 된다. 이것은 Al, Sn 및 Co에 의한 것이라고 생각되어진다. 합금에 부가된 변형제들은 전해질에 쉽게 용해되며 표면에서부터 합금 물질이 "용해"되어 나오게 만들므로서 밀도가 낮아지게 만들고 공극이 많아진 표면 안으로 전해질과 이온들이 쉽게 확산된다고 생각된다.

두 번째로, 본 발명자들은 변형된 합금이 선행 기술의 합금보다 더 큰 표면적을 갖는다는 것을 가르켰다. 합금의 기계적 성질(즉, 경도, 연성 등)이 영향을 받은 것으로 생각된다. 이렇게 되면 물질들은 더 쉽게 부서지게 되고 합금 물질을 생산하는 동안 그 안에 더 많은 미세 균열이 만들어지게 되고 또한 전기 화학 작용을 하는 동안 자체적으로 미소 균열이 더 쉽게 일어나게 된다.

마지막으로, 본 발명자들은 본 합금들은 선행 기술의 합금보다 더 촉매적으로 활성이라는 것을 주장하였다. 이는 촉매적으로 활성이 더 큰 산화물 표면층에 의한 것이라고 생각되어진다. 이 표면층은 어떤 선행 기술의 물질로 된 경우에서와 같이 (예컨대, Fetcenko et.al., 미국 특허 제 5,536,591호 참조) 그 안에 니켈 미립자를 포함한다. 이 니켈 입자들은 합금의 표면에 촉매적 활성을 갖도록 만든다고 믿어진다. 본 발명의 합금에서, 발명자들은 촉매적 표면 활성을 순간적으로 증가시키는 여러 가지 인자들이 있다고 생각한다. 먼저, 발명자들은 니켈 입자가 더 작을수록 본 발명의 합금 물질의 산화물 표면에 더 균일하게 분산된다고 믿는다. 이 니켈 입자의 크기는 10 - 50Å 정도라고 생각된다.

두 번째로, 니켈 입자는 코발트, 망간, 및 철과 같은 다른 원소들을 포함할 수 있다고 믿는다. 이러한 부가적인 원소들은 니켈 촉매 부위의 거칠기와 표면적을 증가시키므로서 니켈 입자의 촉매적 활성을 증대시킬 수 있다. 세 번째로, 산화물 층은 그 자체가 미소 결정형이며 선행 기술의 산화물 보다 더 작은 결정을 갖는 것으로 생각된다. 알갱이 경계면들 안에 위치한 니켈 촉매 입자들 쪽으로 보다 쉽게 이동되는 수소 및 하이드록실 이온 같은 이온이 끼어있는 산화물 자체 내에 있는 알갱이 경계면들을 제공하므로서 촉매적 활성이 증가된다고 생각된다. 마지막으로, 본 발명자들은 산화물 표면 안에서의 코발트, 망간 및 철의 농도는 전체 합금에서 보다 높으며 산화물 층에서 예상했던 것보다 높다는 것에 주목하였다.

기본 합금의 표면적은 활성화 처리를 하는 동안 둘 중 어느 한 인자에 의해 증가되며 본 발명의 합금은 넷 중 어느 한 인자에 의해 표면적이 증가하게 된다. 앞서 논의했듯이, 본 발명의 표면적이 더 큰 것은 이 합금들의 촉매적 성질이 더 큰 것에 부분적인 이유가 있다. ac 임피던스를 측정하는 것이 예시하듯이 본 발명의 표면의 촉매적 활성이 더 좋을수록 이들의 촉매적 작용도 증대된다.

따라서, 본 발명의 합금의 전력 및 파워 및 레이트 캐패빌리티가 향상된 것은 표면 산화물 내의 표면적이 큰 결과일 뿐 아니라 선행 기술의 물질과 비교해볼 때 크기가 더 작고 더 미세한 니켈 촉매 입자의 분산물로 인한 산화물 내에서의 촉매적 활성이 향상된 결과이다. 고해상도의 스캐닝 트랜스미션 전자 현미경(STEM)으로 관찰한 결과 포함되어있는 니켈 촉매 "덩어리"는 그 크기가 10 - 30Å 사이이고 거리가 10 - 20Å 및 10 - 50Å 정도로 극히 가까이 근접하여 있었다. 산화물 내에서의 촉매 작용이 향상된 데 기여한 또 다른 요인은 니켈 입자가 가라앉아있는 지지용 산화물이 변형된 것이다. 선행 업계의 물질에서, 지지용 산화물은 기본적으로 희토류 또는 TiZr을 기본으로 하는 산화물인 반면 본 발명의 물질의 경우에 지지용 산화물은 최소한 NiCoMnTi "수퍼 촉매" 영역으로 이루어진다. 이것은 또한 TiZr 산화물로 둘러싸인 NiMn 영역일 수 있다. 이들 수퍼 촉매는 전자 에너지 손실 분광기(EELS)를 근거로 산소가 크게 부족하다는 것을 보여주었다. 이 구역들은 부분적으로 금속성이거나 또는 산화 상태가 낮은 영역일 수 있다.

본 발명의 물질을 달리 관찰하면 산화물 내에 있는 선행 기술의 니켈 촉매 구역이 선택된 영역 전자 회절법(SAED)을 근거로 결정 사진이 bcc 배향을 하는 반면 본 발명의 물질은 fcc 배향을 한다. 니켈의 촉매 영역은 Co, Al, Mn, Sn 또는 결정 배향을 바꾸는 기타 원소들로 부분적으로 치환될 수 있다. 실제로, 니켈의 bcc가 fcc로 바뀌는 것은 치환 정도가 커졌다는 것을 반영하는 것이다.

이론으로 국한하려는 것은 아니지만, fcc Ni를 NiCoMnTi 구역과 TiZr 산화물을 연합하면 이온성 확산 및 반응을 더 촉진시키는 훌륭한 격자를 형성할 수 있다. 분석적으로 입증된 것을 근거로 한 또 다른 이론은 Mn 산화물 지지체 안에 금속성 Ni 입자들이 존재한다는 것을 제안한다. Mn 산화물이 존재하므로서 MxO_x 가 다가이고 충전/방전 반응을 하는 동안 산화물 상태가 변하는 것을 통해 촉매 작용을 촉진시킨다.

마지막으로 분석 결과의 또 다른 해석은 다중상 표면 산화물까지도 제안한다. 금속성 Ni 또는 Ni 합금 이외에도, 알갱이가 미세한 지지체 산화물과 알갱이가 성긴 지지체 산화물 모두가 존재하는 것으로 나타났다. 표면에 접해있는 성긴 알갱이들은 대부분 선행 기술 스타일의 TiZr 산화물인 반면 본 발명의 물질 내에 나타난 알갱이가 미세한 지지체 산화물은 MnO_x 또는 NiMnCoTi 산화물 또는 MnCoTi 산화물일 수 있다. 본 발명의 이러한 구조를 보다 구체적으로 정하는 것은 이들의 크기가 극히 작고 미세하게 분포되었기 때문에 어렵다. 선행 기술에서도 전자 프로브 등을 이용한 분석 장치는 평균화가 일어나는 어떤 종류의 분석적 영역을 갖는다. 이렇게 규정하기가 어려운 것은 분석하는 동안에 주로 극히 미세한 영역이 다른 것과 겹치기 때문이다.

본문에서 이들 합금을 변형시키는 Al, Sn, Co의 주된 역할은 Ni가 큰 입자들로 성장하는 것을 억제하는 "표면에 대한 독"으로서의 역할이다. 다시 말하면 이들 특정 도펀트(dopant)는 금속성 촉매 및 지지체 산화물 분산체로서 의도 될 수 있다.

실시예 V

합금의 용융-캐스팅 조건을 조절하므로써 본 발명의 합금으로 생산된 음극의 성능을 더 최적화시킬 수 있다. 예컨대, 편평한 판상형(flat slab) 몰드를 사용하면 실시예 I에 사용된 통상적인 원통형 몰드에 비해 캐스팅하는 동안 급냉 속도를 증가시킨다. 판상형 몰드로 만든 잉곳은 원통형 몰드에서 만들어진 두께가 10 인치인 잉곳과 비교했을 때 평균 두께가 약 5 인치 작으며, 약 1 인치 작은 것이 바람직하다.

두 가지 캐스팅 방법으로부터 얻은 합금-12의 압력-농도-온도 단열(PCT) 커브를 제 10도에 나타내었다. 이 그림에서부터 커브를 수소 저장에 커지는데 까지 연장시키면 원통형 몰드의 냉각이 늦어지는데 비해서 판상형 몰드를 통해 고화가 훨씬 빠르게 일어난다는 것을 쉽게 알아낼 수 있다. 두 잉곳으로 만든 합금 물질로 전극들을 제조하고 실시예 I에서 가르친 바와 같은 반 전지 테스트를 하였다. 표 V에 수록된 결과는 용량에 관한 PCT의 예상을 확인시킨다. 완전 용량(full capacity)이 원통형 몰드의 경우 355 mAh/g에서부터 판상형 몰드의 395 mAh/g 까지 증가한 것뿐만아니라 고속 방전에서의 용량의 손실이 판상형 몰드의 경우 덜하였다. 이렇게 용량이 증가된 것은 최종 배터리의 전력이 높아진 것과 직접적인 관련이 있다.

표 V

성형 타입	50 mAh/g에서의 용량	12 mAh/g에서의 용량
원통	329 mAh/g	355 mAh/g
평판	376 mAh/g	395 mAh/g

도면의 간단한 설명

제 1 도는 알카리 에칭을 하지 않고 방전 전류 50 및 12mA/g에서 16개의 합금의 전기 화학적 용량을 표시한 것이다.

제 2 도는 합금 01, 02, 03, 04, 05, 12, 13에 대한 사이클의 수에 대한 피크 파워 W/Kg를 플로팅한 그림이다.

제 3a - 3c 도는 각각 합금 01과 12에 대한 전지의 용량, 전기 생성 사이클의 수 및 50% 방전되었을 때의 (실온에서) 피크 파워를 플로팅한 그림이다.

제 4 도는 합금 01과 12에 대한 방전을 50 및 80 %에서의 고유 전력(specific power)(W/Kg)을 플로팅한 그림이다.

제 5a 및 5b도는 알카리 에칭이 합금-01에 미치는 효과를 플로팅한 것으로 각각 방전량이 12 및 50 mA/g 일 때의 용량 대 사이클의 수를 플로팅한 그림이다.

제 6a 및 6b도는 알카리 에칭이 합금-12에 미치는 효과를 플로팅한 것으로 각각 방전량이 12 및 50 mA/g 일 때의 용량 대 싸이클의 수를 플로팅한 그림이다.

제 7 도는 본 발명의 기본 합금-01과 합금-12로 만든 열적으로/화학적으로 활성화된 음극을 85% 충전 상태에서(soc)의 AC 임피던스(Nyquist plot)를 플로팅한 그림이다.

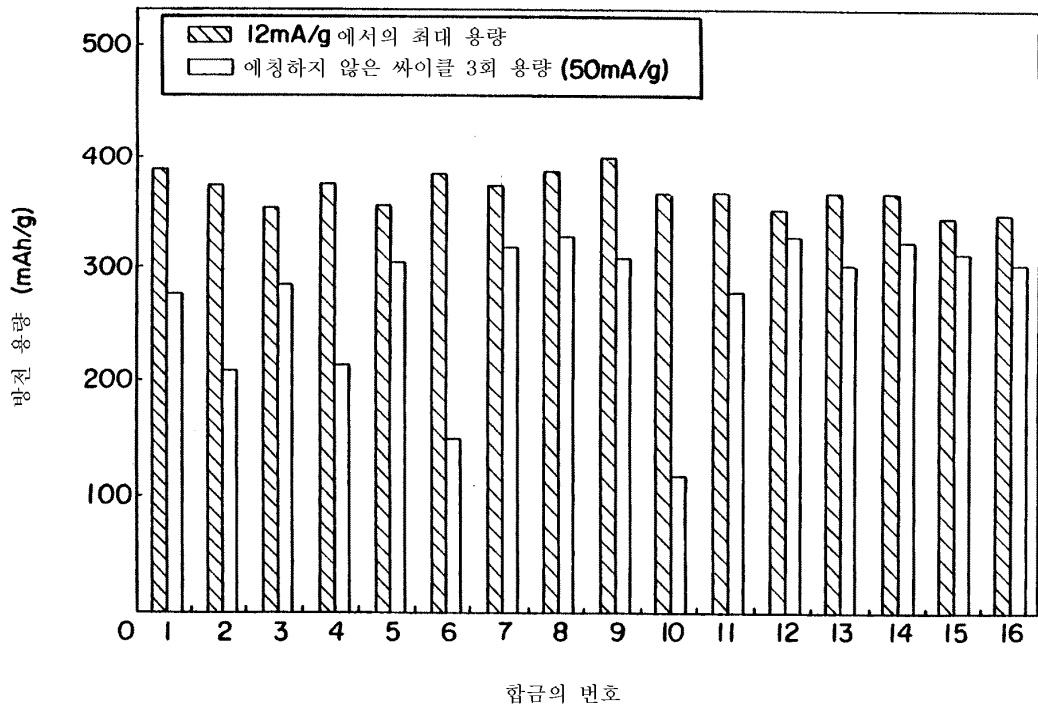
제 8 도는 본 발명의 기존 합금-01과 합금-12로 제조한 음극을 이용하여 만든 C-전지에 대한 속도 2C에서의 방전 커브를 플로팅한 것으로 반 전지(half cell) 측정(measurment)에서 합금-12에 의해 예시된 더 높은 전력 가능성은 C-전지의 성능을 반영한 것이라고 인식해야 한다.

제 9 도는 방전 속도의 함수로서의 반 전지 용량을 나타내는 것으로 합금-12 전극을 이용한 전극 또한 더 좋은 레이트 캐이퍼빌리티를 나타낸다.

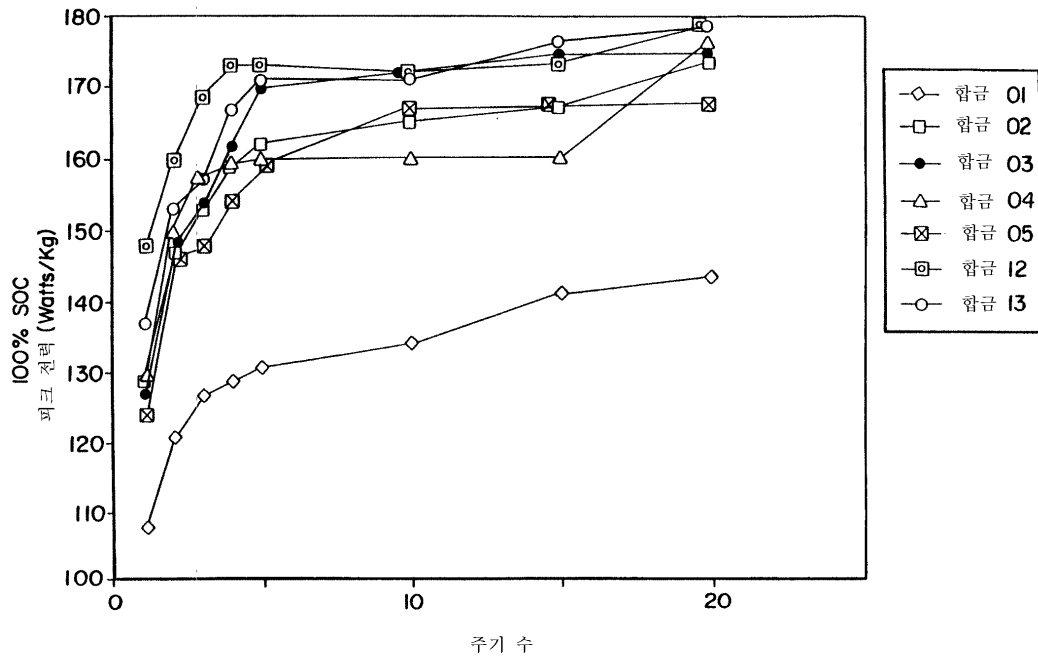
제 10 도는 전체적인 냉각 속도가 더 큰 편평한 판상형 몰드 대 원통형 몰드 안에서 냉각된 합금-12의 압력-농도 단열 (PCT) 커브를 플로팅한 그림이다.

도면

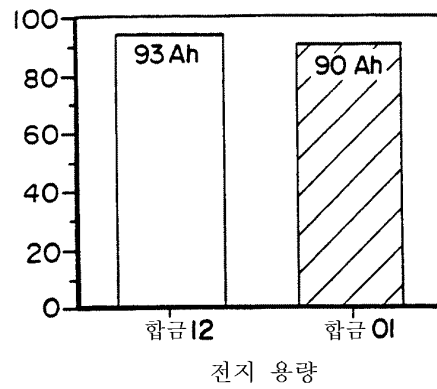
도면1



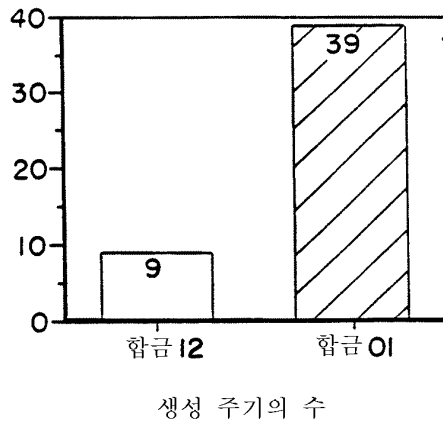
도면2



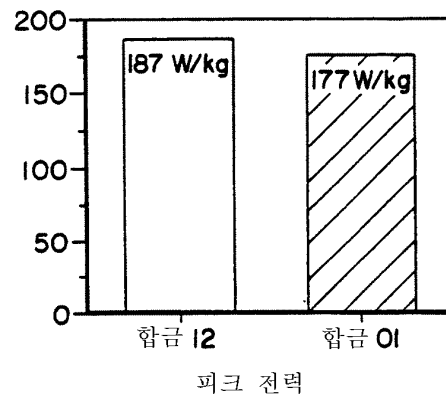
도면3a



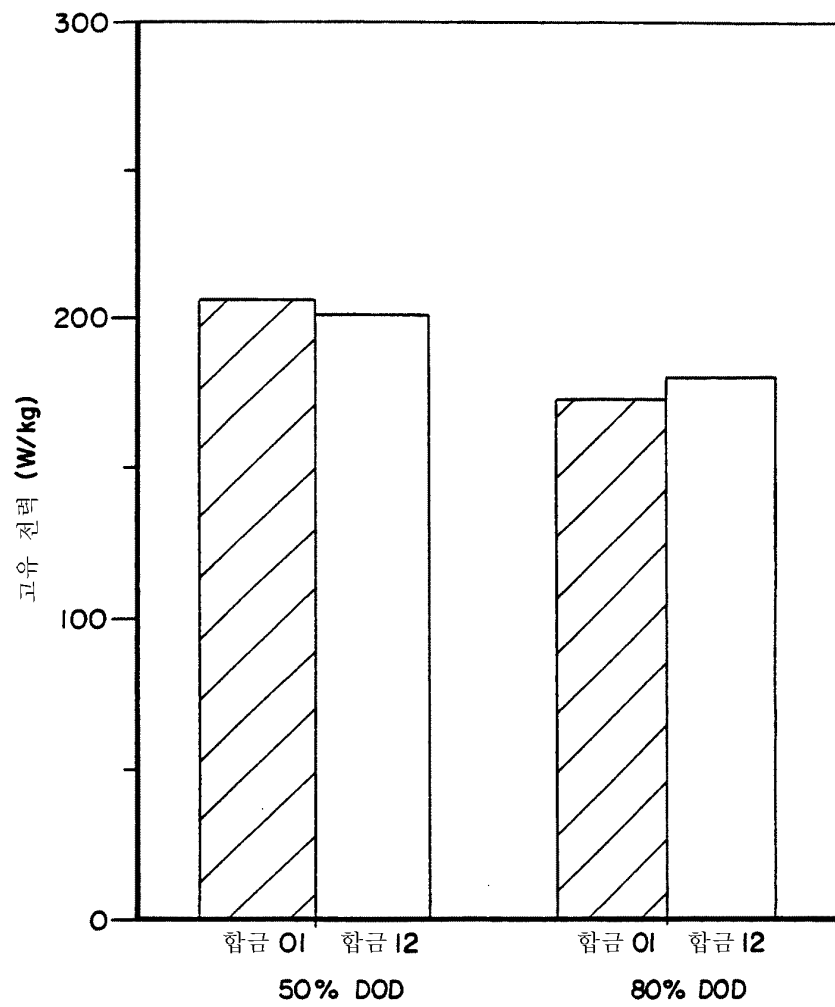
도면3b



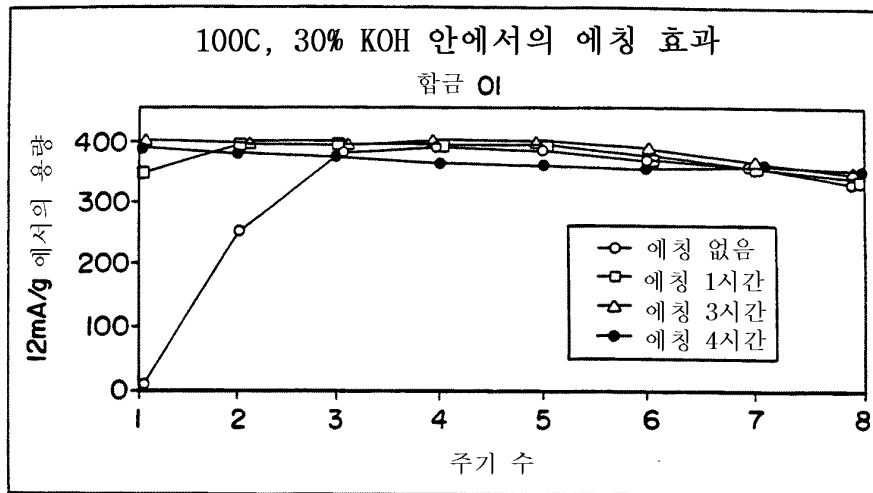
도면3c



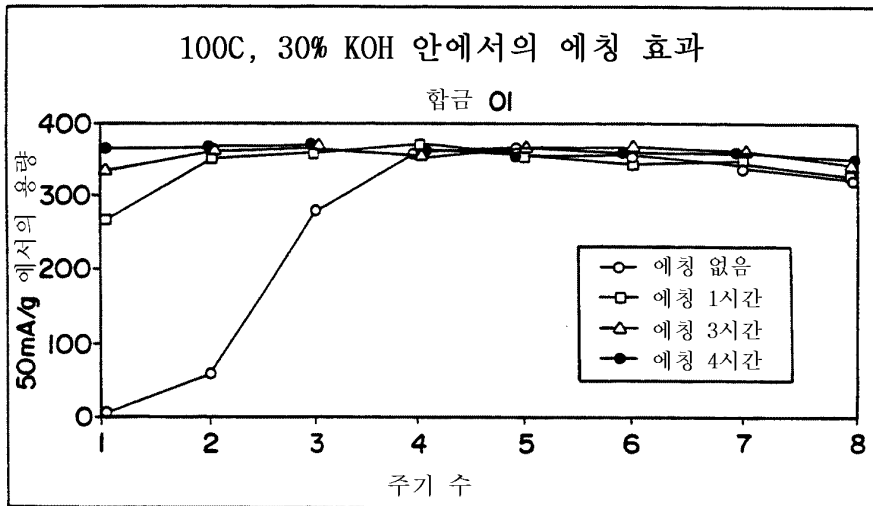
도면4



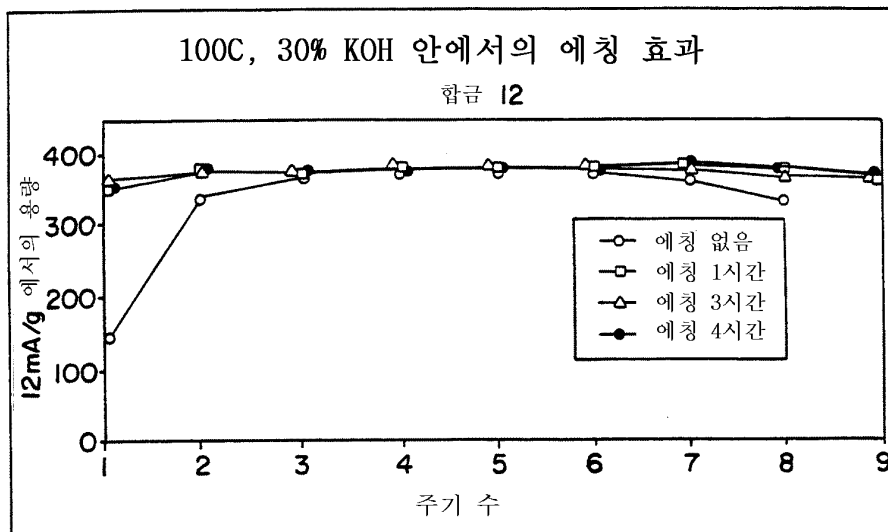
도면5a



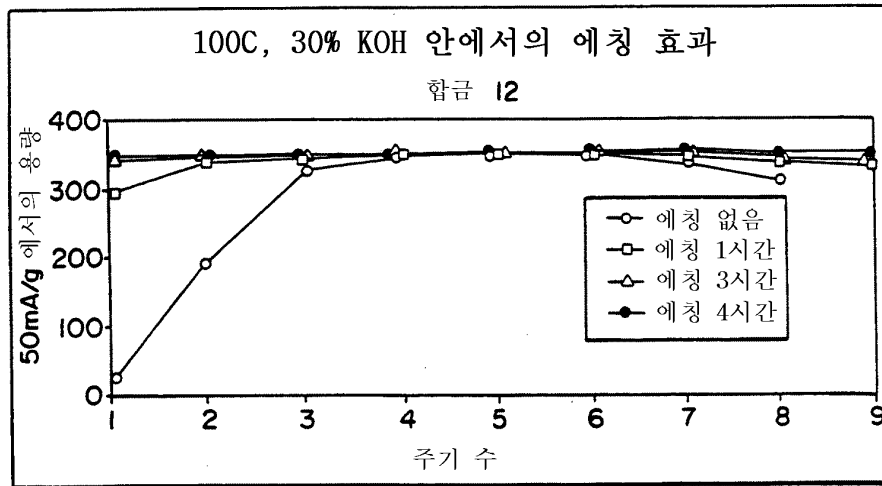
도면5b



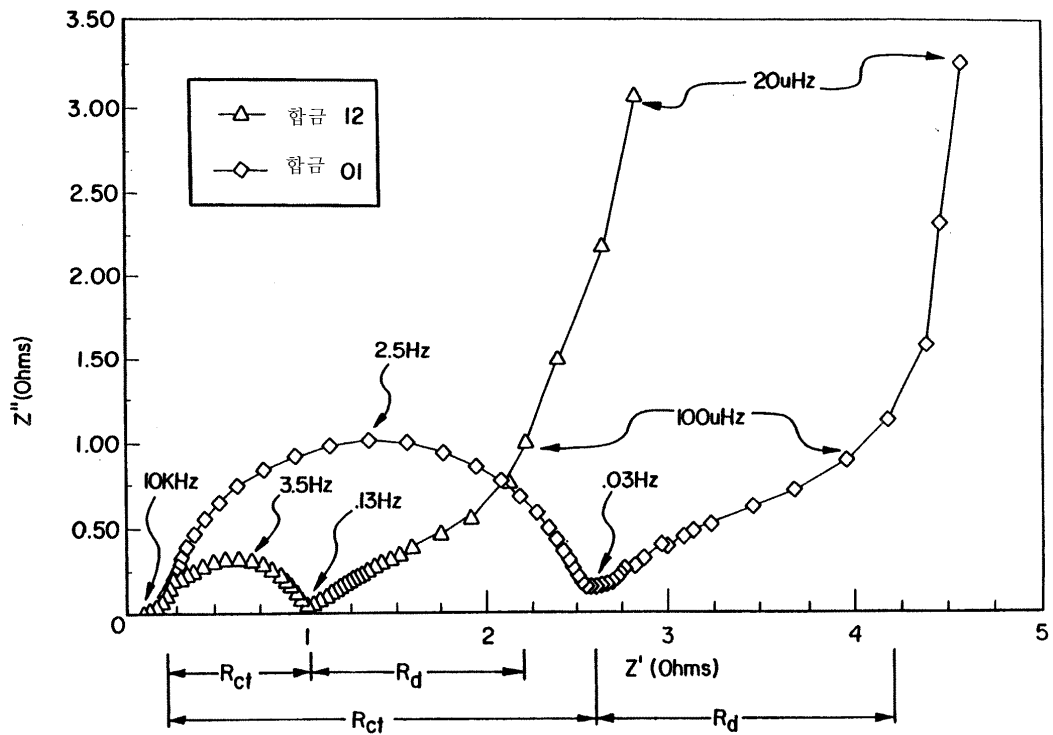
도면6a



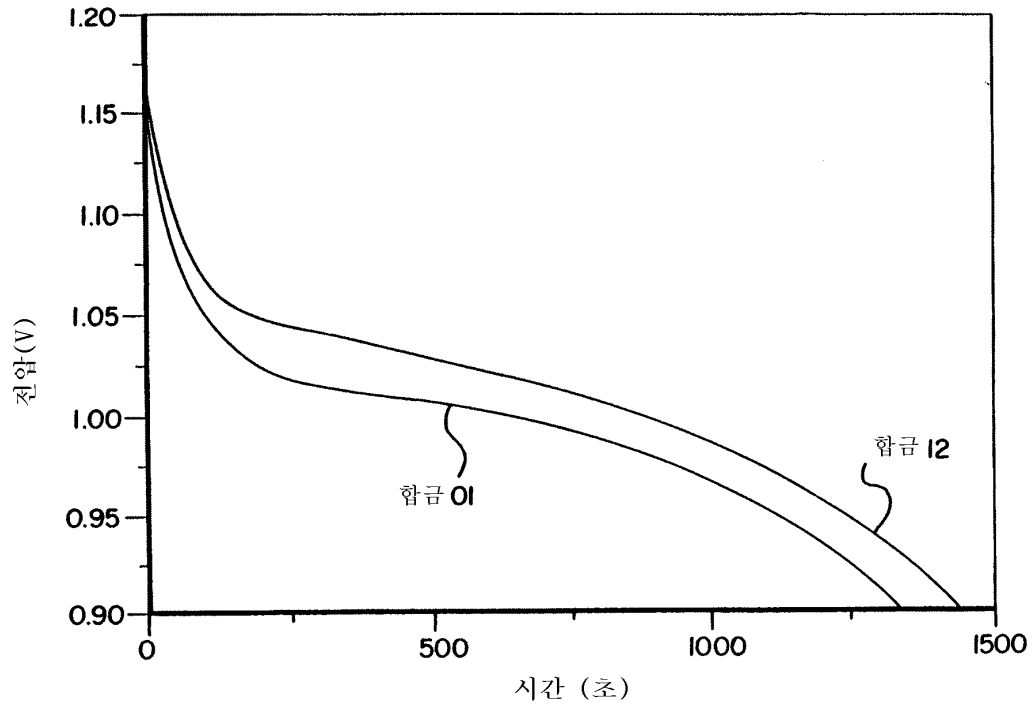
도면6b



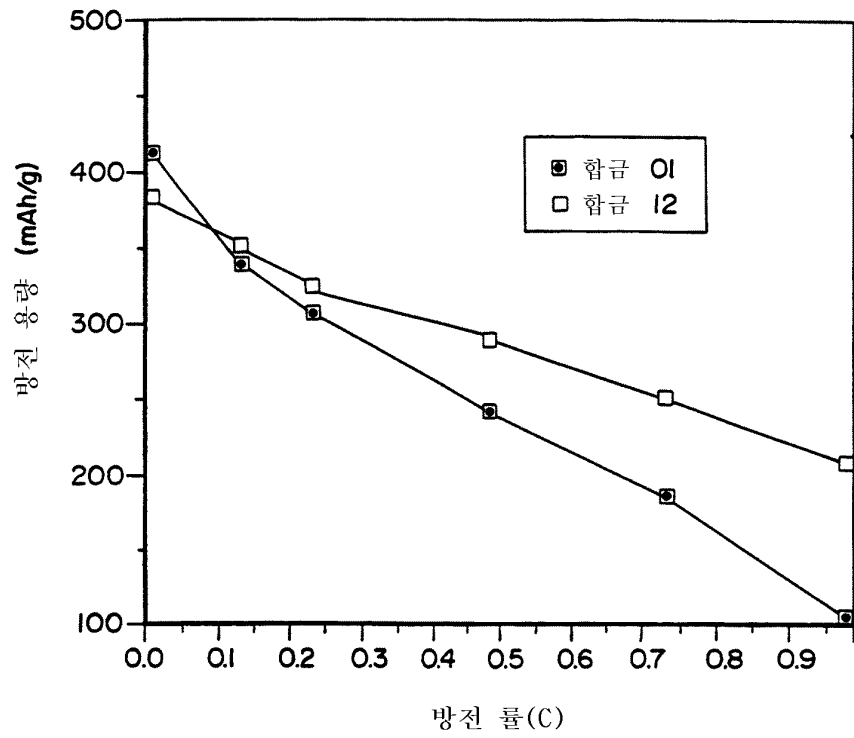
도면7



도면8



도면9



도면10

