



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0148476

(43) 공개일자 2014년12월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C22C 14/00 (2006.01) C22C 16/00 (2006.01)

C22C 19/00 (2006.01) C22C 27/02 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7031090

(22) 출원일자(국제) 2013년04월18일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2014년11월05일

(86) 국제출원번호 PCT/US2013/037125

(87) 국제공개번호 WO 2013/158850

국제공개일자 2013년10월24일

(30) 우선권주장

13/450,763 2012년04월19일 미국(US)

(71) 출원인

오보닉 배터리 컴퍼니, 아이엔씨.

미합중국, 미시건 48309, 로체스터 힐즈, 워터뷰
드라이브 2983

(72) 발명자

영 귀

미국 48085 미시간주 트로이 모어헤드 드라이브
4131

레이치만 벤자민

미국 48323 미시간주 웨스트 블룸필드 매니컬 트
레일 3740

멧첸코 마이클 에이.

미국 48307 미시간주 로체스터 폰드사이드 코트
1513

(74) 대리인

유미특허법인

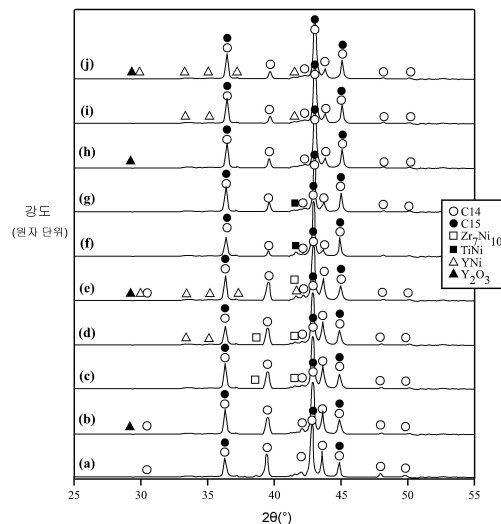
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 개선된 활성화 및 고속 성능을 갖는 금속 수소화물 합금

(57) 요약

수소를 가역적으로 흡수 및 탈리할 수 있는 다상 금속 수소화물 합금 재료는 AB_x형 결정 구조를 갖는 제 1 상 또는 일군의 상 및 상기 제 1 상 또는 일군의 상 내의 조절제 원소의 농도보다 큰 조절제 원소의 농도를 갖는 제 2 상을 포함한다. 조절제 원소는 제 2 상의 형성을 촉진하도록 기능하고, 이트륨과 같은 가벼운 희토류 원소를 포함할 수 있다. 제 1 상 또는 일군의 상은 C14, C15, 및/또는 C36 상과 같은 하나 이상의 라베스 상을 포함할 수 있다. 더욱이 이 합금을 포함하는 금속 수소화물 배터리가 개시된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

조절제 원소를 포함하는 다상의 금속 수소화물 합금 재료로서, 상기 합금 재료는,

AB_x형 결정 구조를 갖는 주요 상(main phase)인 제 1 상 또는 일군의 상; 및

상기 제 1 상 또는 일군의 상 내의 상기 조절제 원소의 농도보다 큰 상기 조절제 원소의 농도를 갖는 제 2 상을 포함하고, 상기 합금은 수소를 가역적으로 흡수 및 탈리(desorbing)할 수 있는, 금속 수소화물 합금 재료.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 상 내의 상기 조절제 원소의 농도는 상기 제 1 상 또는 일군의 상 내의 상기 조절제 원소의 농도보다 적어도 10 배 더 큰, 금속 수소화물 합금 재료.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 상 내의 상기 조절제 원소의 농도는 상기 제 1 상 또는 일군의 상 내의 상기 조절제 원소의 농도보다 적어도 50 배 더 큰, 금속 수소화물 합금 재료.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 상 내의 상기 조절제 원소의 농도는 상기 제 1 상 또는 일군의 상 내의 상기 조절제 원소의 농도보다 적어도 100 배 더 큰, 금속 수소화물 합금 재료.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 상은 비결정질이고, 또는 상기 주요 상과 동일한 결정 구조를 갖지 않는, 금속 수소화물 합금 재료.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 합금 재료의 벌크 내의 상기 조절제 원소의 농도는 0 초과 내지 4 원자% 이하인, 금속 수소화물 합금 재료.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 조절제 원소는 가벼운 희토류 원소인, 금속 수소화물 합금 재료.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 조절제 원소는 이트륨인, 금속 수소화물 합금 재료.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 합금은 Ti, Zr, V, Ni 및 상기 조절제 원소를 포함하는, 금속 수소화물 합금 재료.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 상 또는 일군의 상은 라베스(Laves) 상 결정 구조를 갖는, 금속 수소화물 합금 재료.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 제 2 상은 상기 라베스 상 결정 구조를 갖지 않는, 금속 수소화물 합금 재료.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 상은 AB_2 결정 구조를 갖는, 금속 수소화물 합금 재료.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

일반식,

$Ti_AZr_{B-X}Y_XV_CNi_DMe_E$ 을 갖고,

여기서, A, B, C 및 D는 각각 독립적으로 0 초과 내지 50 원자% 이하이고; X는 0 초과 내지 4 원자% 이하이고; M은 Co, Cr, Sn, Al 및 Mn으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속이고; 그리고 E는 0 내지 30 원자%의 범위인, 금속 수소화물 합금 재료.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 A, B, C 및 D는 각각 독립적으로 5 내지 50 원자%의 범위인, 금속 수소화물 합금 재료.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 M은 상기 금속들 중 적어도 2 개를 포함하고, 상기 적어도 2 개의 금속 중 어느 것도 10 원자%를 초과하는 양으로 상기 합금 내에 존재하지 않는, 금속 수소화물 합금 재료.

청구항 16

제 13 항의 합금을 포함하는 재충전가능한 금속 수소화물 배터리.

청구항 17

조절제 원소를 포함하는 다상의 금속 수소화물 합금 재료로서, 상기 합금 재료는,

AB_2 형 결정 구조를 갖는 주요 상인 제 1 상, 또는 일군의 상; 및

상기 제 1 상 또는 일군의 상 내의 상기 조절제 원소의 농도보다 큰 상기 조절제 원소의 농도를 갖는 제 2 상을 포함하고, 상기 합금은 수소를 가역적으로 흡수 및 탈리할 수 있는, 금속 수소화물 합금 재료.

명세서

기술분야

본 발명은 합금 재료 및 그 제조를 위한 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 수소의 흡수 및 탈리(desorbing)가 가능한 금속 수소화물 합금 재료에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 조절 원소를 포함하는 다상 금속 수소화물형 합금 재료에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 이 기술분야에서 공지된 바와 같이, 특정 합금 재료는 수소를 흡수 및 탈리할 수 있다. 이들 재료는 수소 저장 매체로서 및/또는 금속 수소화물 배터리, 연료 전지, 금속 수소화물 공기 배터리 시스템 등을 위한 전극 재료로서 사용될 수 있다. 이와 같은 재료는 일반적으로 금속 수소화물 재료로서 공지되어 있다.
- [0003] 금속 수소화물 배터리 시스템에서 효율을 갖는 하나의 특정 등급의 금속 수소화물 재료는 그것의 구성재 성분 원소가 점유하는 결정화 사이트를 참조하여 AB_x 등급의 재료로서 공지되어 있다. AB_x 형 재료는, 예를 들면, 미국 특허 5,536,591 및 미국 특허 6,210,498에 개시되어 있고, 이들 특허의 양자 모두의 개시는 참조에 의해 본원에 포함된다. 현재, 금속 수소화물 배터리 시스템에서 AB_2 합금이라고 부르는 특정 그룹의 AB_x 재료를 사용하는 것에 상당한 관심이 존재한다. 이것은 현재 사용되는 많은 AB_5 합금 재료와 달리 AB_2 형 재료는 일반적으로 상당한 양의 고가의 희토류 원소를 포함하지 않는다는 사실에 기인한다. 게다가, AB_2 재료를 포함하는 배터리는 일반적으로 높은 전하 저장 용량을 보인다.
- [0004] 본 기술분야에서 인정되는 바와 같이, 사용되기 전에 금속 수소화물 배터리는 활성화 공정을 거쳐야 한다. 이 공정은 전형적으로 배터리를 하나 이상의 특정 프로파일의 충전/방전 사이클을 거치는 단계를 포함하고, 그리고 최대 전하 저장 용량을 나타내는 것을 보장하기 위해 필요하다. 고속 성능은 임의의 배터리 시스템의 다른 중요한 파라미터이고, 고속으로 에너지를 전달하는 배터리의 능력의 크기이다. 고속 성능은 다량의 전력이 신속하게 공급되어야 하는 전기 자동차, 전력 공구 등과 같은 고전력의 적용예에서 매우 중요한 파라미터이다.
- [0005] 종래에, 금속 수소화물 배터리 시스템에서 AB_2 재료의 사용은 이들 재료가 활성화되기 곤란하고, AB_5 재료 등에 비해 낮은 고속 방전 속도 성능을 보인다는 사실에 의해 제한되어 왔다. 이하에서 상세히 설명되는 바와 같이, 본 발명은 AB_2 금속 수소화물 합금의 활성화 및 고속 특성은 이들 합금이 촉매적 2차상을 포함하는 경우에 상당히 개선된다는 것을 인지한다. 더욱 본 발명에 따르면, 이들 상은 합금 재료 내에 조절제 원소의 도입에 의해 형성될 수 있다는 것이 밝혀졌다.
- [0006] 본 발명의 재료는 적어도 제 1 및 제 2 상을 포함한다. 제 1 상(이것은 일군의 상을 포함할 수 있음)은 AB_2 형 결정 구조를 갖고, "주요 상"이라고도 지칭된다. 제 2 상은 제 1 상에서의 농도에 비해 상당히 더 높은 조절제 원소의 농도를 포함한다. 본 발명의 재료는 비교적 비용이 저렴하고, 금속 수소화물 배터리 시스템에 포함되었을 때, 상당히 개선된 활성화 및 고속 방전 특성과 함께 큰 전하 저장 용량을 보여준다. 본 발명의 이들 및 기타 이점은 다음의 도면, 논의 및 설명으로부터 분명해질 것이다.

발명의 내용

- [0007] 조절제 원소를 포함하는 금속 수소화물 합금 재료가 개시된다. 합금은 AB_x 형 결정 구조를 갖는 제 1 상 또는 일군의 상 및 상기 제 1 상 또는 일군의 상 내의 조절제 원소의 농도보다 큰 조절제 원소의 농도를 갖는 제 2 상을 포함한다. 합금은 수소를 가역적으로 흡수 및 탈리(desorbing)할 수 있다. 특정의 사례에서, 주요 상인 제 1 상 또는 일군의 상은 AB_2 형 결정구조를 갖는다. 특정의 사례에서, 제 2 상 내의 조절제 원소의 농도는 제 1 군의 상 내의 조절제 원소의 농도보다 적어도 10 배, 일부의 사례에서 적어도 50 배 또는 100 배 더 크다. 특정 실시형태에서, 제 2 상은 비결정질 상이고, 또는 이것이 결정질인 경우, 이것은 주요 상의 결정 구조와 상이한 결정 구조를 갖는다.
- [0008] 합금의 벌크 내의 조절제 원소의 농도는, 일부의 사례에서, 0 초과 내지 4 원자% 이하이다. 조절제 원소는 이트륨과 같은 가벼운 희토류 원소일 수 있다. 합금은, 일부의 사례에서, Ti, Zr, B, Ni, 및 조절제 원소를 포함할 수 있다. 특정의 사례에서, 제 1 상 또는 일군의 상은 C14, C15, 및/또는 C36 상과 같은 하나 이상의 라베스 상을 포함할 수 있다.
- [0009] 특정의 사례에서, 합금은 일반식:
- [0010] $Ti_xZr_{B-x}Y_xV_cNi_DM_E$ 을 갖고,
- [0011] 여기서, A, B, C 및 D는 각각 독립적으로 0 초과 내지 50 원자% 이하이고; X는 0 초과 내지 4 원자% 이하이고; M은 Co, Cr, Sn, Al 및 Mn으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속이고; 그리고 E는 0 내지 30

원자%의 범위이다.

[0012] 또한 이 합금 재료를 포함하는 배터리가 개시된다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 원리를 예시하는 일련의 10 가지 합금의 X선 회절 데이터의 묘사도이고;

도 2는 본 발명에 따른 일련의 합금의 조절제 원소 농도의 함수로서 단위 격자 체적의 변화의 묘사도이고;

도 3a 내지 3h는 본 발명을 예시하는 일련의 합금의 후방산란 전자 이미지(BEI)를 보여주는 일련의 현미경사진 이고;

도 4a 및 4b는 그 조절제 원소 농도의 함수로서 본 발명을 예시하는 합금의 조성을 묘사하는 그래프이고;

도 5a 내지 5d는 본 발명을 예시하는 일련의 합금의 수소 저장 등온선을 도시하고;

도 6a 및 6b는 본 발명을 예시하는 합금을 포함하는 일련의 금속 수소화물 배터리의 완전 방전 용량 대 사이클 수를 묘사하는 그래프이고;

도 6c 및 6d는 본 발명을 예시하는 합금을 포함하는 일련의 금속 수소화물 배터리의 사이클 수의 함수로서 완전 방전 용량을 묘사하는 그래프이고; 그리고

도 7은 본 발명을 예시하는 합금의 조절제 농도의 함수로서 전하 전송 저항과 이중층 커패시턴스의 곱을 묘사하는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명은 향상된 활성화 및 고속 방전 성능을 보이는 다상 AB_2 합금을 대상으로 한다. 이 기술분야에서 공지된 바와 같이, AB_2 형 금속 수소화물 합금 재료는 본 기술분야에서 공지된 C_{14} 및 C_{15} 상과 같은 수종의 구별되는 상을 종종 포함할 수 있다. 그러나, 이들 상 모두는 AB_2 결정 구조를 보인다는 것에 주목해야 한다. 따라서, 본 개시에서 합금의 AB_2 주요 상 성분은 "제 1 상 또는 일군의 상"으로 지칭된다. 종래 기술과 달리, 본 발명의 합금은 본 명세서에서 "촉매상" 또는 "제 2 상"이라고 지칭되는 구별되는 상의 형성을 촉진하는 조절제 원소를 포함한다. 이하에서 상세히 설명되는 바와 같이, 이 제 2 상 내의 조절제 원소의 농도는 AB_2 결정 구조를 갖는 주요 상인 제 1 상 또는 일군의 상보다 상당히 더 높다. 추측에 구속되는 것을 원하지 않으면서, 출원인은 이 촉매적인 제 2 상의 존재는 본 발명의 합금의 향상된 활성화 및 고속 특성의 원인이 된다는 것을 제안한다.

[0015] 이 기술분야에서 공지된 바와 같이, AB_2 형 금속 수소화물 재료를 형성하기 위해 이용될 수 있는 다수의 원소가 존재하고, 이들 원소는 이들에 한정되지 않지만 Ti, Zr, V, Cr, Mn, Co, Ni, Sn, Si, B, Al, 뿐만 아니라 소량의 다른 금속 및 비금속을 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명에서 조절제로서 이용될 수 있는 다수의 원소가 있다. 조절제 원소는 AB_2 결정 구조 내의 A 사이트를 점유하도록 선택되고, 그 사이트에 보통 제공되는 AB_2 구조의 원소 또는 원소들을 대체한다. 추측에 구속되는 것을 원하지 않으면서, 출원인은 조절제 원소의 존재는 AB_2 재료의 부분의 결정 구조를 파괴 또는 왜곡시킬 수 있고, 그 결과 그 전기화학 특성을 유익하게 변화시킬 수 있다고 생각한다. 본 명세서에 제시되는 교시를 전제로 하여, 조절제 원소가 AB_2 합금 내에서 특정한 A 사이트를 대체하는 것을 허용하도록, 당업자는 그 원자 반경 및 전기음성도의 지식에 기초하여 적절한 조절제 원소를 쉽게 선택할 수 있다. 본 발명에서 효용을 갖는 일군의 조절제 원소는 희토류 원소, 및 이트륨(Y)과 같은 특히 가벼운 희토류 원소를 포함한다.

[0017] 전형적으로, 조절제 원소는 10 원자% 이하의 농도, 특정한 사례에서는 5 원자% 이하의 농도로 합금의 벌크 내에 제공된다. 일부의 특정한 사례에서, 최적 농도는 2 내지 4 원자%의 범위임이 밝혀졌다. 이하에서 상세히 설명되는 바와 같이, 본 발명의 재료의 분석은 조절제 원소의 농도는 주요 AB_2 구조화 상 또는 일군의 상에서보다 본 발명의 재료의 촉매상인 제 2 상에서 상당히 더 높다는 것을 시사한다. 많은 사례에서, 제 2 상 내의 조절제의 농도는 제 1 상 또는 일군의 상에서보다 적어도 10 배 더 크다. 특정의 사례에서, 제 2 상에서의 농도는 제 1 상 또는 일군의 상에서보다 적어도 50 배이고, 일부의 사례에서, 제 2 상에서의 농도는 제 1 상 또는 일군의 상

에서보다 적어도 100 배 더 크다. 제 2 상은, 일부의 사례에서, AB₂ 주요 상 또는 상들의 결정질 미세구조와 다른 미세구조를 갖는다. 이 점에서, 제 2 상의 구조는 또한 결정질일 수 있고, 또는 이것은 비결정질일 수 있다.

[0018] 본 발명은 10 개의 별개의 군의 AB₂ 합금 재료가 준비되고 평가되는 일련의 실험에 의해 설명된다. 합금 재료는 전형적인 AB₂ 재료였고, Ti, Zr, V, Cr, Mn, Co, Ni, Sn 및 Al의 기초 조성을 포함하였다. 본 실험 시리즈에서, 이트륨이 조절제 원소로서 사용되었고 그 농도는 0 내지 4 원자%의 범위에 걸쳐 변화되었다. (다르게 표시되지 않는 한, 본 개시에서 언급되는 모든 농도는 원자%를 단위로 한다.) 177 시리즈로 표시된 제 1 일군의 재료는 그 코발트 농도에 비해 비교적 높은 크로뮴 농도를 포함하였고, 한편 193 시리즈로 표시된 제 2 시리즈의 재료는 코발트 농도에 비해 더 낮은 크로뮴을 가졌다. 재료는 본 기술분야의 표준 기법에 따라 준비되었고, 그 특성은 구조, 조성, 및 수소 흡수 및 탈리 특성에 관하여 평가되었다. 재료는 또한 금속 수소화물 배터리 전지 내에 포함되었고, 그 전기화학 성능에 관하여 평가되었다.

[0019] 특정한 다상 AB₂ MH 재료를 참조하여 설명된 바와 같이 본 발명은 또한 AB₃, 및 A₂B₇, A₅B₁₉ 및 AB₄ 합금과 같은 A₂B₄ 층 사이에 다양한 수(1 내지 4)의 AB₅ 층을 삽입함으로써 제조되는 유사한 파생 합금과 같은 다른 다상 MH 재료에 관하여 구현될 수 있다.

[0020] **실험**

[0021] 본 연구에서 사용되는 합금 샘플은 비소모성 텅스텐 전극 및 수냉식 구리 트레이를 이용하여 연속 아르곤 유동 하에서 실행되는 아크 용융 공정에 의해 준비되었다. 각각의 실행 전, 하나의 회생 티타늄은 잔류 산소 농도를 감소시키기 위해 다수의 용융-냉각 사이클을 받았다. 각각 12 g 잉곳은 재용융되었고, 화학 조성의 균일성을 보장하기 위해 몇 회에 걸쳐 반전되었다. 각각의 샘플의 화학 조성은 Varian Liberty 100 유도 결합 플라즈마(ICP) 시스템을 이용하여 시험되었다. 필립스 X'Pert Pro X선 회절계(XRD)가 미세구조를 연구하기 위해 사용되었고, 에너지 분산 분광법(EDS) 성능을 갖는 JOEL-JSM6320F 주사 전자 현미경법(SEM)이 상 분포 및 조성을 연구하기 위해 사용되었다. 각각의 샘플의 PCT 특성은 스키-쇼칸 다채널 PCT 시스템을 이용하여 측정되었다. PCT 분석에서, 먼저 각각의 샘플은 25 기압 H₂ 압력에서 300℃ 내지 실온에서 2 시간의 열 사이클에 의해 활성화되었다. 다음에 30 및 60 ℃의 PCT 등온선이 측정되었다. 다음에 재료는, 예를 들면, 간행물(K. Young, M.A. Fetcenko, T. Ouchi, F. Li, J. Koch, *J. Alloys Compd.* 464 (2008) 238; and K. Young, M.A. Fetcenko, J. Koch, K. Morii, T. Shimizu, *J. Alloys Compd.* 486 (2009) 559)에 개시된 바와 같은 종래 기술 기법에 따라 급수배전 내에 포함되었고, 상기 간행물의 개시내용은 참조에 의해 본 명세서에 포함된다.

[0022] 2 개의 시리즈의 합금((177)-Ti₁₂Zr_{21.5-x}Y_xV₁₀Cr_{8.5}Mn_{5.6}Co_{1.5}Ni_{40.2}Sn_{0.3}Al_{0.4} 및 (193)-Ti₁₂Zr_{21.5-x}Y_xV₁₀Cr_{3.5}Mn_{4.1}Co_{8.0}Ni_{40.2}Sn_{0.3}Al_{0.4}, $x = 0$ 내지 4)이 Y에 의한 Zr의 부분적 치환을 이용하여 설계되었다. 이들 2 개의 시리즈의 기초 합금(177 및 193)은 C14/C15-혼합된 구조의 선행 연구 및 상 존재비 및 화학양론으로부터의 영향에 기초하여 선택되었다. 설계된 조성, 평균 전자 밀도 (e/a), 및 각각의 합금의 B/A 화학양론비는 표 1에 기입되었다.

[표 1]
설계된 조성 및 ICP 결과, 원자%

합금 번호		Ti	Zr	V	Cr	Mn	Co	Ni	Sn	Al	Y	<i>e/a</i>	B/A
177	설계	12.0	21.5	10.0	8.5	5.6	1.5	40.2	0.3	0.4	0.0	6.951	1.99
	ICP	12.2	21.6	10.2	8.4	4.8	1.5	40.6	0.3	0.5	0.0	6.954	1.96
177Y1	설계	12.0	20.5	10.0	8.5	5.6	1.5	40.2	0.3	0.4	1.0	6.941	1.99
	ICP	12.2	20.5	10.0	8.4	5.2	1.5	40.4	0.3	0.4	1.0	6.935	1.96
177Y2	설계	12.0	19.5	10.0	8.5	5.6	1.5	40.2	0.3	0.4	2.0	6.931	1.99
	ICP	12.4	19.8	10.0	8.2	4.8	1.5	40.5	0.4	0.5	1.9	6.929	1.93
177Y3	설계	12.0	18.5	10.0	8.5	5.6	1.5	40.2	0.3	0.4	3.0	6.921	1.99
	ICP	12.4	18.5	10.1	8.3	4.1	1.5	41.2	0.3	0.6	2.9	6.928	1.96
177Y4	설계	12.0	17.5	10.0	8.5	5.6	1.5	40.2	0.3	0.4	4.0	6.911	1.99
	ICP	12.3	17.6	10.2	8.5	4.4	1.5	40.9	0.4	0.5	3.8	6.934	1.97
193	설계	12.0	21.5	10.0	3.5	4.1	8.0	40.2	0.3	0.4	0.0	7.131	1.99
	ICP	12.0	21.4	10.1	3.6	3.5	8.1	40.5	0.4	0.4	0.0	7.149	1.99
193Y1	설계	12.0	20.5	10.0	3.5	4.1	8.0	40.2	0.3	0.4	1.0	7.121	1.99
	ICP	11.9	20.4	10.2	3.6	3.7	8.1	40.3	0.3	0.3	1.1	7.120	1.99
193Y2	설계	12.0	19.5	10.0	3.5	4.1	8.0	40.2	0.3	0.4	2.0	7.111	1.99
	ICP	12.0	19.2	10.0	3.5	3.5	8.0	40.8	0.3	0.5	2.2	7.126	1.99
193Y3	설계	12.0	18.5	10.0	3.5	4.1	8.0	40.2	0.3	0.4	3.0	7.101	1.99
	ICP	12.2	18.5	10.0	3.5	3.4	8.0	40.7	0.4	0.5	2.9	7.124	1.98
193Y4	설계	12.0	17.5	10.0	3.5	4.1	8.0	40.2	0.3	0.4	4.0	7.091	1.99
	ICP	12.1	17.6	10.1	3.5	3.0	8.0	41.0	0.3	0.6	3.7	7.104	1.99

설계된 조성에 따르면, 2 개의 시리즈의 합금은 화학양론적 AB₂ 합금이었고, Cr 및 Co는 상이한 수의 외각 전자 (각각 6 개 및 9개)를 가지는 것에 기인하여 177-시리즈의 지배적 상은 C14이고, 그리고 193-시리즈의 지배적 상은 C15이다. 동일한 표에서 보여진 ICP 결과는 아크 용융된 샘플 내에 나타나는 작은 Mn-불균질성을 제외하고 설계된 값에 근접하였다. 계산된 *e/a* 값 및 ICP 분석으로부터의 평균 합금 조성에 기초한 B/A 비율은 설계된 값에 매우 근접하였다.

이렇게 분비된 합금의 구조적 분석이 실행되었고, 10 개의 합금의 XRD 패턴 도 1에 도시되어 있다. 모든 주요 피크는 많은 중복부분을 갖는 육방정계 C14 (MgZn₂) 및 면심입방 C15 (MgCu₂) 구조에 속할 수 있다. 라베스 (Laves) 상 외에도, TiNi, Zr₇Ni₁₀, YNi, 및 Y₂O₃과 같은 비주요(minor) 상도 존재하였다. 각각의 합금의 XRD 패턴으로부터 계산된 C14 및 C15 상의 격자 상수, *a/c* 종횡비, 및 단위 격자 체적은 이하의 표 2에 기입되었다.

[표 2]
본 연구에서의 합금의 XRD 및 기체상 자장 특성의 요약.

합금 번호	C14 격자 상수 a (Å)	C14 격자 상수 c (Å)	a/c 비	C14 단위 격자 체적 (Å ³)	C14 결정립 크기 (Å)	C15 격자 상수 a (Å)	C15 단위 격자 체적 (Å ³)	C15 결정립 크기 (Å)	C14 상 존재비 (%)	C15 상 존재비 (%)	Zr-Ni ₁₀ 상 존재비 (%)	TiNi 상 존재비 (%)	Y-Ni 상 존재비 (%)	Y ₂ O ₃ 상 존재비 (%)
177	4.977	8.138	0.6115	174.6	638	7.017	345.6	407	74	11	ND	15	ND	ND
177Y1	4.970	8.110	0.6128	173.5	503	7.012	344.8	505	40	60	ND	ND	ND	0.6
177Y2	4.970	8.113	0.6126	173.5	514	7.013	344.9	453	37	56	4	ND	3	ND
177Y3	4.966	8.121	0.6116	173.4	430	7.011	344.7	470	41	54	2	ND	3	ND
177Y4	4.963	8.104	0.6124	172.8	479	7.008	344.2	458	40	54	1	ND	4	0.7
193	4.978	8.112	0.6137	174.1	872	7.003	343.4	647	32	67	ND	1	ND	ND
193Y1	4.961	8.088	0.6133	172.4	> 1000	6.998	342.7	595	13	84	ND	3	ND	ND
193Y2	4.956	8.092	0.6124	172.1	> 1000	6.994	342.1	646	17	83	ND	ND	ND	0.6
193Y3	4.954	8.069	0.6140	171.5	859	6.989	341.4	736	11	89	ND	ND	ND	ND
193Y4	4.952	8.073	0.6134	171.5	667	6.987	341.0	672	18	79	ND	ND	2	0.5

양자 모두의 합금 시리즈에서 Y-함량이 증가할 때, C14 및 C15 상의 양자 모두의 격자 상수 a 및 단위 격자 체적이 감소하였다. Si-함유 합금의 격자 상수 c 는 Si-비함유 합금의 격자 상수보다 작다. 대체된 Zr(1.771 Å)과 비교했을 때 라베스 상 합금 내에서 더 큰 금속 반경(1.990 Å)을 갖는 Y는 단위 격자 체적을 증가시키는 것이 기대되었다(Y의 분포가 합금의 전체를 통해 균일한 것으로 가정함). Y-첨가에 의한 단위 격자 위축의 조사 결과(도 2에 도시됨)는 이하에서 더욱 설명된다.

각각의 합금의 C14 및 C15 결정립 크기는 XRD 패턴에서 C14(103) 및 C15(220) 피크의 반치전폭(FWHM)을 이용하는 시어러 식(Scherrer equation)에 의해 추정되었고, 표 2에 기입되었다. 177-시리즈의 Y-함유 합금은 기초 합금에 비해 더 작은 C14 결정립 및 더 큰 C15 결정립을 갖고, 한편 193-시리즈의 합금의 결정립 크기의 변화는 어떤 경향도 따르지 않는다.

2 가지 시리즈의 합금의 미세구조는 SEM을 이용하여 연구되었고, Y-도핑된 합금의 후방 산란 전자 이미지(BEI)가 도 3a 내지 3h에 제시되어 있다. 샘플은 에폭시 블록 상에 장착되고, 폴리싱되고, 다음에 린싱되고, 건조된 후 SEM 챔버 내에 도입되었다. 수 영역의 조성(현미경사진에서 번호로 특정됨)이 EDS로 연구되었고; 결과는 표 3에 기입되었다. 조성에 기초하여 계산되는 B/A 비율 및 e/a 값은 동일한 표 내에 기입되었다. 모든 합금은 주요 상으로서의 AB₂ 및 하나 이상의 2차상(AB, ZrNi₁₀, (Y, Sn)-부화, 또는 Y₂O₃)으로 구성되었다. 주요

AB₂ 상의 조성은 표에서 굵은 글자체로 강조되었고, 그 것의 Zr, Ti, 및 Y-함량은 설계된 Y-함량으로서 도 4a 및 4b에 도시되었다.

[표 3]
SEM 현미경사진(도 3)에서 특정된 영역의 EDS 결과, 원자%.

합금 번호	영역	Ti	Zr	V	Cr	Mn	Co	Ni	Sn	Al	Y	B/A	e/a	상
177	1	17.7	26.6	1.1	0.4	1.3	0.4	48.1	4.0	0.4	0.0	1.3	7.36	AB/ZrNi ₁₀
	2	23.5	21.0	1.2	0.4	1.7	0.6	50.5	0.7	0.4	0.0	1.2	7.20	AB
	3	12.6	23.3	9.5	4.8	5.5	1.3	42.5	0.2	0.3	0.0	1.8	6.99	AB ₂
	4	9.9	22.9	14.1	10.5	7.2	1.6	33.0	0.2	0.6	0.0	2.0	6.64	AB₂
	5	5.0	82.0	2.2	1.0	0.8	0.2	8.5	0.3	0.0	0.0	0.1	4.62	ZrO ₂
177Y1	도 3a-1	9.5	11.8	4.1	2.9	2.2	0.9	32.0	15.1	0.8	20.5	1.4	7.42	Y, Sn- 부화
	도 3a-2	11.9	20.8	11.0	8.7	4.8	1.6	40.2	0.2	0.5	0.3	2.0	6.93	AB ₂
	도 3a-3	9.5	21.4	13.4	14.6	6.1	1.9	32.5	0.1	0.5	0.1	2.2	6.66	AB₂
	도 3a-4	11.4	20.7	11.7	9.4	5.4	1.7	39.0	0.2	0.5	0.1	2.1	6.91	AB ₂
	도 3a-5	12.7	20.9	8.9	6.2	4.4	1.3	44.6	0.1	0.5	0.3	1.9	7.08	AB ₂
	도 3a-6	11.0	20.8	12.2	10.9	5.5	1.8	37.1	0.1	0.6	0.1	2.1	6.83	AB ₂
	도 3a-7	13.5	20.7	8.2	5.8	4.1	1.4	45.5	0.0	0.5	0.3	1.9	7.11	AB ₂
177Y2	도 3b-1	9.7	14.3	5.8	4.4	2.5	0.8	33.5	12.3	0.8	15.8	1.5	7.34	Y, Sn- 부화
	도 3b-2	13.8	20.3	8.4	5.9	3.8	1.4	45.3	0.1	0.5	0.5	1.9	7.10	AB ₂
	도 3b-3	11.5	17.1	7.7	5.7	3.5	1.1	42.8	3.8	0.6	6.3	1.9	7.23	혼란
	도 3b-4	12.6	20.2	11.1	8.1	4.7	1.7	40.8	0.0	0.5	0.2	2.0	6.94	AB₂
177Y3	도 3b-5	13.1	19.8	8.0	5.6	4.0	1.3	46.1	0.1	0.5	1.5	1.9	7.13	AB ₂ -2
	도 3b-6	11.4	20.4	13.1	10.6	5.1	1.7	37.0	0.1	0.5	0.1	2.1	6.81	AB ₂
	도 3b-7	12.4	20.7	8.9	6.6	4.0	1.5	44.8	0.0	0.6	0.5	2.0	7.09	AB ₂
	도 3c-1	12.0	21.9	10.0	6.5	5.6	2.1	40.9	0.1	0.6	0.3	1.9	6.96	AB ₂
	도 3c-2	13.8	25.9	0.8	0.2	0.8	0.7	56.6	0.0	0.3	1.0	1.5	7.46	ZrNi ₁₀
	도 3c-3	20.6	17.9	1.3	0.7	2.1	1.4	51.2	0.1	0.7	4.0	1.4	7.20	AB
	도 3c-4	11.3	17.0	5.9	4.1	3.0	1.0	47.5	0.2	0.5	9.4	1.6	7.05	AB/AB ₂ -2

[0030]

[0031]

합금 번호	영역	Ti	Zr	V	Cr	Mn	Co	Ni	Sn	Al	Y	B/A	e/a	상
177Y4	도 3e-5	11.6	19.9	11.0	8.0	6.1	2.5	40.1	0.1	0.6	0.2	2.2	6.99	AB ₂
	도 3e-6	5.9	8.4	29.1	29.0	5.5	1.3	20.1	0.1	0.2	0.2	5.9	6.31	BCC
	도 3d-1	4.0	5.5	2.0	1.6	1.0	0.5	14.2	35.4	0.4	35.3	1.2	8.14	Y, Sn- 부화
	도 3d-2	6.0	8.7	2.3	1.7	1.4	0.5	53.2	0.5	0.7	24.5	1.5	7.09	AB
	도 3d-3	9.7	12.7	4.4	3.5	2.4	0.8	50.4	0.2	0.9	15.1	1.7	7.11	AB
	도 3d-4	11.4	17.5	9.0	7.4	4.0	1.4	44.4	0.1	0.7	4.0	2.0	7.05	AB ₂ -2
	도 3d-5	13.0	18.7	11.5	8.8	4.4	1.6	40.8	0.0	0.5	0.6	2.1	6.94	AB ₂
193	도 3d-6	11.3	12.1	6.1	4.5	3.2	1.1	36.2	0.0	0.4	25.2	1.1	6.22	Y ₂ O ₃
	도 3d-7	10.9	7.3	2.7	1.9	1.6	0.4	61.1	0.3	0.7	13.1	2.2	7.69	Y ₂ O ₃
	1	17.5	25.1	1.5	0.4	1.2	2.5	50.7	0.9	0.2	0.0	1.2	7.30	Zr ₂ Ni ₁₀
	2	11.6	22.3	12.2	7.6	5.8	5.4	34.6	0.1	0.4	0.0	1.9	6.80	AB ₂
	3	20.1	20.9	3.7	1.5	2.5	3.4	47.2	0.4	0.3	0.0	1.4	7.18	AB
	4	6.0	72.0	3.1	1.3	1.4	1.3	14.4	0.3	0.3	0.0	0.3	5.06	ZrO ₂
	도 3e-1	18.6	15.4	3.2	0.8	1.6	4.4	46.3	2.3	0.5	6.9	1.4	7.25	Zr ₂ Ni ₁₀
193Y1	도 3e-2	24.1	17.1	2.1	0.5	1.3	5.0	48.6	0.0	0.5	0.7	1.4	7.22	Zr ₂ Ni ₁₀
	도 3e-3	10.5	21.1	12.5	4.5	3.9	9.3	37.4	0.2	0.4	0.1	2.2	7.05	AB ₂
	도 3e-4	11.7	21.0	10.2	3.3	3.3	8.2	41.1	0.1	0.5	0.3	2.0	7.13	AB ₂
	도 3e-5	21.6	17.0	2.8	0.6	1.5	4.9	48.9	0.3	0.5	1.7	1.5	7.26	Zr ₂ Ni ₁₀
	도 3e-6	20.1	12.1	2.4	0.5	1.3	4.1	38.7	16.9	0.4	3.4	1.8	8.25	SnO ₂
	도 3f-1	8.5	12.0	6.4	2.0	2.0	5.1	29.5	18.8	0.5	15.3	1.8	7.92	Y, Sn- 부화
	도 3f-2	16.4	17.8	5.6	1.7	2.2	5.6	47.7	0.1	0.6	2.2	1.7	7.28	AB/AB ₂
193Y2	도 3f-3	12.2	20.0	9.1	3.1	2.9	7.5	43.1	0.1	0.7	1.4	2.0	7.19	AB ₂ -2
	도 3f-4	12.6	19.8	10.4	3.8	3.2	8.4	40.7	0.0	0.5	0.5	2.0	7.12	AB ₂
	도 3f-5	12.1	19.9	8.9	3.0	2.8	7.6	43.6	0.1	0.5	1.5	2.0	7.22	AB ₂ -2
	도 3f-6	10.8	21.0	11.2	3.5	3.3	8.8	40.3	0.2	0.4	0.4	2.1	7.15	AB ₂

합금 번호	영역	Ti	Zr	V	Cr	Mn	Co	Ni	Sn	Al	Y	B/A	c/a	상
193Y3	도 3g-1	11.5	16.8	7.3	2.4	2.7	5.9	45.6	0.8	0.6	6.4	1.9	7.24	AB ₂ -2
	도 3g-2	12.1	19.5	12.1	4.1	3.6	9.2	38.2	0.1	0.5	0.6	2.1	7.06	AB ₂
	도 3g-3	11.6	19.6	11.4	4.0	3.7	8.9	39.2	0.3	0.4	0.8	2.1	7.12	AB ₂
	도 3g-4	12.4	22.6	10.4	3.3	3.3	8.0	38.6	0.1	0.5	0.7	1.8	6.98	AB ₂
193Y4	도 3g-5	18.8	15.0	4.9	1.5	2.4	5.7	47.3	0.2	0.5	3.5	1.7	7.25	AB/AB ₂
	도 3h-1	11.0	17.7	6.1	1.6	2.6	5.4	48.6	0.6	0.8	5.6	1.9	7.35	AB ₂ -2
	도 3h-2	9.5	14.4	3.6	1.0	2.3	3.3	54.3	0.1	1.1	10.6	1.9	7.45	AB ₂ -2
	도 3h-3	5.5	8.7	2.3	0.7	1.5	2.3	52.5	0.2	0.9	25.3	1.5	7.10	AB
	도 3h-4	12.4	19.0	10.2	3.3	2.8	8.3	42.3	0.0	0.6	1.1	2.1	7.19	AB ₂
	도 3h-5	25.6	11.1	1.4	0.2	1.3	4.5	49.1	0.1	0.9	5.7	1.4	7.17	AB/AB ₂
	도 3h-6	11.6	19.7	11.4	3.6	3.2	9.0	40.3	0.0	0.5	0.6	2.1	7.14	AB ₂
	도 3h-7	12.7	18.9	10.7	3.3	3.1	8.5	41.5	0.0	0.6	0.7	2.1	7.17	AB ₂
	도 3h-8	5.8	6.2	2.7	1.0	1.2	2.3	25.4	0.1	0.8	54.6	0.5	5.18	Y ₂ O ₃

[0032]

[0033]

설계된 Y-수준이 1 원자%보다 높은 합금에서 더 높은 Y-함량 및 비교적 낮은 V-함량 및 Cr-함량을 갖는 다른 AB₂ 상(표 3에서 AB₂-2로 표시됨)이 존재하였다. 가장 밝은 콘트라스트를 보이는 상은 Sn 및 Y의 양자 모두가 매우 풍부하였다(a-1, b-1, d-1, 및 f-1). 대응하는 XRD 피크는 그것의 낮은 존재비 및 EDS에 의해 특정되는 조성에 근접하는 Sn-Y 상태로부터의 Y₁₁Sn₉ 및 Y₅Sn₄ 상의 많은 XRD 피크와의 중복으로 인해 특정하는 것이 곤란하였다. AB 상은 TiNi(Y-비함유 합금) 또는 YNi(Y-도핑된 합금)일 수 있다. 때때로, 합금 내에서 ZrO₂, SnO₂, 및 Y₂O₃와 같은 금속 산화물 개재물도 발견되었다.

[0034]

제이드(Jade) 9 소프트웨어에 의해 분석된 상 존재비는 표 2에 기입되었다. 양자 모두의 시리즈에서, Y의 첨가는 C15 상 존재비를 증가시켰다. 177-시리즈의 미세구조는 C14-지배상으로부터 C14:C15 ≃ 2:3의 혼합물로 변화되고, 동시에 193-시리즈는 Y-첨가 시 C15-지배상을 유지하였다. C15 상 존재비의 증가는 주요 상의 화학 조성과 관련되었다. 2차상에 관하여, 비교적 많은 Y-함량(2 원자% 이상의 Y)을 갖는 177-시리즈의 합금에서 소량의 Zr₇Ni₁₀ 및 YNi 상이 발견되었다. 또한, 177-시리즈의 기초 합금에서 발견되는 주요 2차상인 TiNi는 0 또는 낮은 Y-함량을 갖는 193-시리즈의 합금에서 발견되었다. 마지막으로, 극소량의 Y₂O₃ 상(1 % 미만)이 소수의 합금에서 발견되었다.

[0035]

합금의 기체 수소 저장 특성은 PCT에 의해 연구되었다. 30 및 60℃에서 측정된 흡수 및 탈리 등온선은 도 5a

내지 5d에 표시되었다. PCT 연구로부터 얻어진 정보는 표 4에 요약되어 있다.

[표 4]

본 연구에서의 합금의 기체 수소 저장 특성의 요약
*는 이종상의 존재에 기인되는 큰 히스테리시스를 나타낸다.

합금 번호	30 °C에서 최대 H-저장	60°C에서 최대 H-저장	30 C에서 가역적 H-저장	30 C에서 중간점 압력 탈리	30 C PCT 히스테리시스	30 C PCT 경사 인자
	(종량%)	(종량%)	(종량%)	(토르)		
177	1.40	1.21	1.16	502	0.11	0.79
177Y1	1.38	1.32	1.11	410	0.17	0.77
177Y2	1.36	1.27	1.04	391	0.16	0.77
177Y3	1.31	1.28	1.04	404	0.20	0.75
177Y4	1.20	1.15	0.95	386	0.24	0.73
193	0.93	0.93	0.83	1820	0.07	0.74
193Y1	0.96	0.90	0.88	1234	0.34*	0.69
193Y2	0.98	0.85	0.85	900	0.46*	0.70
193Y3	1.10	0.87	1.00	1246	0.11	0.66
193Y4	1.08	0.86	0.94	1333	0.11	0.65

이들 2 개의 시리즈의 합금의 높은 정체기 압력에 기인되어, 177-시리즈의 30°C PCT만이 완전한 a (금속)- b (수소화물) 천이를 보여주었고, 다른 3 세트의 등온선의 정체기 영역의 중점은 PCT 장치의 가용 최대 수소 압력 (8500 토르)을 초과하였다. 177-시리즈의 합금에서, 최대 및 가역적 수소 저장 용량의 양자 모두는 Y-함량이 증가할 때 감소되었다. 이러한 감소는 주요 상 내에서 Zr-함량의 감소에 기인하는 것으로 생각되는 XRD에서 발견되는 단위 격자 위치에 기인되었다. 193-시리즈에서, 30°C에서 측정된 최대 및 가역적 수소 저장 용량의 양자 모두는 Y-함량이 증가될 때 증가되었고, 이후에 감소되었다. 이러한 조사결과는 단위 격자 위치에 의해 예측되었던 것과 달랐으나, 높은 정체기 압력에 의해 유발되는 PCT 등온선의 불안정성에 의해 설명될 수 있다. 동일한 이유로, Y-함량의 증가에 의한 수소 저장 용량의 증가는 60°C 등온선(도 5d)에서 관찰되지 않았다. 양자 모두의 시리즈에서, Y-도핑된 합금의 탈리 등온선의 30°C 중간점은 Y-비함유 기초 합금의 것보다 낮았다. Y-도핑된 합금에서 발견된 더 작은 단위 격자는 통상적으로 더 높은 정체기 압력에서 덜 안정한 수소화물과 관련되기 때문에, 이러한 조사결과는 흥미로운 것이었다. 하나의 제어 인자를 갖는 도 5a에서와 같은 일련의 PCT 등온선의 교차부는 거의 볼 수 없었다. 또한, 계산 of the heat of 수소화물 형성 for the 합금 합금의 수소화물 형성의 열의 계산(주요 상 내에서 구성 원소의 수소화물 형성의 원자% 및 대응하는 열에 기초함)은 Y-도핑된 합금이 Y-비함유 기초 합금이 갖는 것보다 많은 수소화물 형성의 열(더 작은 음의 값)을 가진다는 것을 보여주었고, 이것은 금속-수소 결합 강도가 Y의 첨가와 함께 감소된다는 논거를 지지하였다.

표 4에 기입된 PCT 등온선의 히스테리시스는 관습적으로 $\ln(P_a/P_d)$ 로서 정의되어 왔고, 여기서 P_a 및 P_d 는 각각 흡수 및 탈리 중간점 압력이다. 히스테리시스의 양은 사이클링 중 합금의 분쇄율과 정의 상관관계를 갖는다(따라서 사이클링 중 합금의 분쇄율을 예측하기 위해 사용될 수 있다). 전류 연구에서, Y-도핑된 합금은 약간 더 큰 히스테리시스를 가졌고, 그러므로 수소화물/탈수소화물 사이클링 중 더 높은 분쇄율이 Y의 첨가에 의해 기대되었다.

경사 인자(slope factor; SF)는 관습적으로 76 내지 3800 토르의 저장 용량 대 총 용량의 비로서 정의되어왔고, 합금 내의 무질서도에 관련될 수 있다. 전류 연구에서, 단지 소량의 Y가 주요 상 내에 포함되었으므로 SF 값은 Y-첨가에 의해 많이 변화되지 않았고, 이것은 Y첨가는 합금 내의 무질서도를 변화시키지 않았다는 것을 시사하였다.

각 합금의 방전 용량은 부분적으로 예비 충전된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 양의 전극에 대해 플러디드-셀(flooded-cell) 구성에서 측정되었다. 하프-셀(half-cell) 측정 전에 알칼리 전처리 는 적용되지 않았다. 각각의 샘플 전극은 10 시간 동안 50 mA g^{-1} 의 일정한 전류 밀도에서 충전되었고, 다음에 50 mA g^{-1} 의 전류 밀도로, 다음에 2 개의 풀회로(pull)에 의해 12 및 4 mA g^{-1} 로 방전되었다. 처음의 13회의 사이클로부터 얻어진 전용량(4 mA g^{-1})은 각각

177-시리즈 및 193-시리즈의 합금에 대해 도 6a 및 6b에 표시되었다. Y-비함유 기초 합금은 안정화된 전용량에 도달하기 위해 1회 또는 2 회의 사이클을 필요로 하지만, 거의 모든 Y-도핑된 합금은 첫번째 사이클에서 동일한 상태에 도달함으로써 더 신속한 활성화를 입증하였다. 177-시리즈에서, 완전 용량은 Y-함량의 증가에 의해 감소되었고, 이것은 PCT 측정에서 발견되는 기체 수소 저장 용량의 감소 및 XRD 분석에서 발견되는 단위 격자 체적의 위축과 일치하였다. 193-시리즈에서, Y-함유 합금의 전용량은 Y-비함유 기초 합금의 전용량 이하였다. 이 조사결과는 XRD 결과(더 작은 단위 격자)와 일치하였으나, 30℃에서 측정된 기체 수소 저장 용량과는 달랐다. 50 mA g⁻¹ 및 4 mA g⁻¹의 방전 전류 밀도에서 측정되는 용량비로서 정의되는 HRD는, 첫번째 13 회의 사이클에서, 각각 177-시리즈 및 193-시리즈의 합금에 대해 도 6c 및 6d에 표시되었다. 양자 모두의 시리즈의 합금에서, 합금 내의 Y-함량이 증가할 때, HRD는 더 신속하게 안정화되었고, 더 높은 값에 도달하였다. 사이클 10에서의 완전 용량 및 HRD 값은 표 5에 기입되었다.

[표 5]
본 연구에서의 합금의 전기화학 특성의 요약.

합금 번호	10번째 사이클에서 전용량 (mAh g ⁻¹)	10 번째 사이클에서 고속 방전정	90% HRD에 도달하는 사이클 수	확산 계수 D ($\times 10^{-11}$ cm ² s ⁻¹)	교환 전류 I ₀ (mA g ⁻¹)	-40℃에서 전하 전송 저항 (Ω g)	-40℃에서 이중층 커패시턴스 (μF g ⁻¹)	-40℃에서 RC정성률 (%)
177	399	89%	11	5.6	23.8	184	0.12	22.1
177Y1	359	92%	10	10.8	5.6	261	0.29	75.7
177Y2	370	91%	8	12.4	19.1	97	0.40	38.8
177Y3	342	94%	5	12.4	19.3	44	0.43	18.9
177Y4	313	94%	1	12.5	16.3	42	0.56	23.5
193	335	90%	6	12.1	26.3	128	0.17	21.8
193Y1	305	91%	4	12.8	24.5	97	0.20	19.4
193Y2	310	93%	4	33.5	31.8	74	0.18	13.3
193Y3	305	95%	2	31.9	41.6	49	0.27	13.2
193Y4	298	98%	1	54.4	36.3	23	0.66	15.2

177-시리즈에서, HRD 값은 Y-함유 2차상으로부터의 촉매적 기여에 기인되어 Y-함유 합금의 증가에 의해 증가된다. 193-시리즈의 합금에서, HRD 값은 177-시리즈에서와 동일한 이유로 Y-함량의 증가에 의해 더 현저하게 증가하였다. HRD가 90%에 도달하는 사이클 수는 활성화 거동을 평가하기 위해 사용될 수 있고, 각각의 합금에 대해 표 5에 기입되었다. 양자 모두의 시리즈에서, 활성화 사이클의 수는 Y-함량의 증가에 의해 감소하였다. Y-함유 2차상 및 C15-존재비의 증가의 양자 모두는 더 용이한 활성화에 기여하였다. 지금까지 얻어진 전기화학 결과를 요약하면, Y에 의한 Zr의 부분적 치환이 활성화 및 증가된 HRD를 촉진하였으나, 이것은 양자 모두의 시

리즈의 합금에서 전용량을 감소시켰다.

[0044] Y-함량의 증가에 의한 HRD의 증가의 기원을 더욱 이해하기 위해, 벌크 확산 계수(D) 및 표면 교환 전류(I_0)의 양자 모두가 측정되었고, 이 값은 표 5에 기입되었다. 177-시리즈의 합금에서, HRD의 증가는 주로 더 높은 C15 상 존재비로부터 더 우수한 벌크 확산에 기인되었다. 193-시리즈의 합금에서, HRD의 증가는 증가된 벌크 확산 및 표면 반응의 조합으로부터 유래되었다.

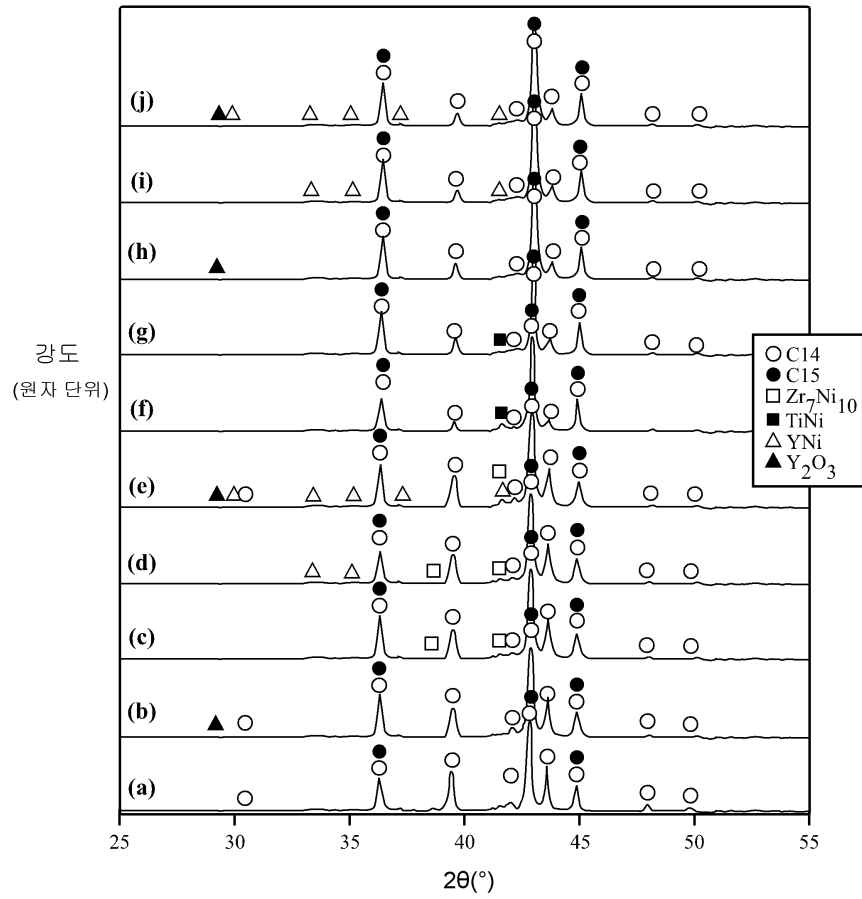
[0045] 저온 특성은 -40°C 의 온도에서 실시된 AC 임피던스 측정에 의해 연구되었다. 가압된 전극은 측정 전에 4 시간 동안 100°C 에서 30% KOH에서 활성화되었다. 각각의 합금의 전하-전송 저항(R), 이중층 커패시턴스(C), 및 RC 생성물이 콜-콜 플롯(Cole-Cole plot)으로부터 계산되었고, 표 5에 기입되었다. 177-시리즈에서, Y-함량이 증가할 때, -40°C 저항은 이중층 커패시턴스의 증가로부터 보았을 때 증가된 표면적에 기인되어 감소되었다(낮은 실은 교환 전류를 보이는 합금 177Y1은 제외). RC 생성물(표면적의 기여를 제외함)은 설계된 Y-함량의 함수로서 도 7에 표시되었다. 곡선은 Y-함량이 증가할 때 초기의 큰 증가 및 그 후의 감소를 보여주었다. 177-시리즈의 합금의 -40°C 전기화학 성능은 증가된 표면적으로부터 주로 이익을 얻었다. 193-시리즈에서, 표면적의 증가는 193Y4를 제외하면 그렇게 명백하지 않았다. 도 7의 RC 플롯으로부터 판단하면, -40°C 전하 전송 저항의 감소는 표면적의 증가에 기인된 것이 아니고, 오히려 더 많은 반응성 표면에 기인될 수 있다. Y-함유 2차상은 활성화, HRD, 및 저온 성능을 향상시키는데 중요한 역할을 할 수 있다.

[0046] 앞선 실험 시리즈는, 종래 기술의 전형적인 AB_2 금속 수소화물 합금 재료 내에 이트륨 조절제 원소를 함유시키면 이것이 금속 수소화물 배터리 전지 내에 포함되었을 때, 활성화 및 고속 성능에 관하여 이들 합금의 성능을 상당히 향상시켰다는 것을 보여주었다. 본 실험 시리즈는 몇 가지 특정한 군의 합금 재료 및 이트륨 조절제를 포함하였으나, 본 명세서의 교시에 비추어, 본 실험 시리즈는 본 발명의 다른 실시형태를 가능하게 하고 또한 예측된다. 예를 들면, 본 명세서에 제시된 교시에 비추어, 당업자는 또한 다른 조절제 원소가 사용될 수 있다는 것을 이해할 수 있다. 이들 원소에 대한 요건은 이것이 합금의 주요 상 내에 혼입될 수 있어야 하고, 그리고 도핑되지 않은 합금에서는 볼 수 없는 다른 2차상의 성장을 촉진시킬 수 있어야 한다는 것이다.

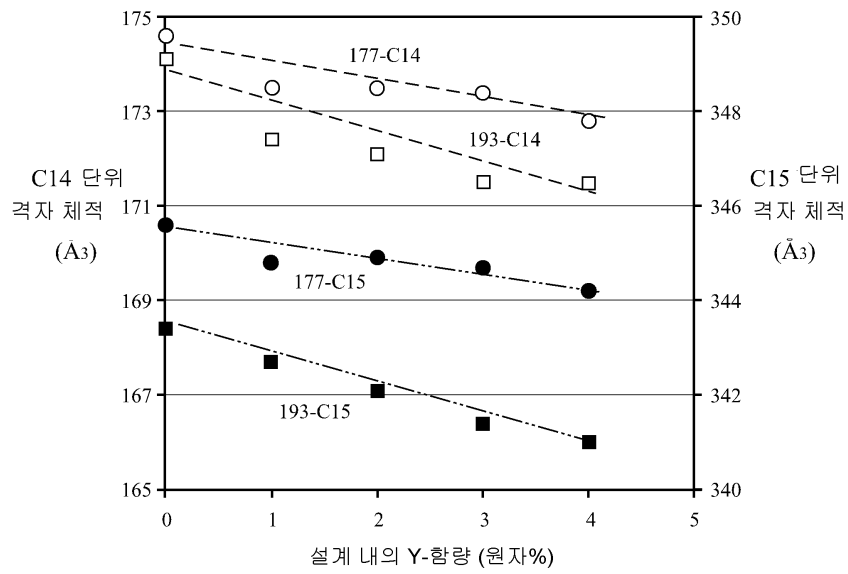
[0047] 전술한 도면, 논의, 및 설명은 본 발명의 일부의 특정 실시형태를 예시하는 것으로서, 그 실시 상의 제한을 의미하는 것이 아니다. 본 발명의 다른 개조 및 변경은 본 명세서에 제시된 교시에 비추어 당업자에게 용이하게 이해될 수 있을 것이다. 모든 등가를 포함하는 다음의 청구항은 본 발명의 범위를 한정한다.

도면

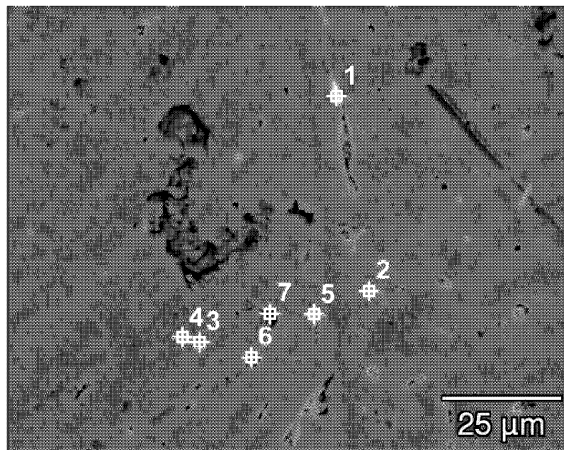
도면1



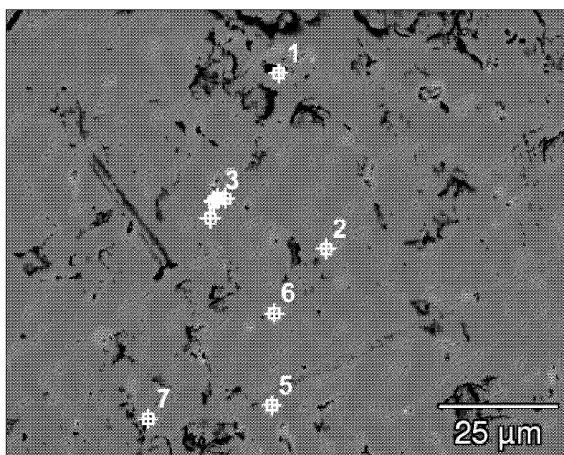
도면2



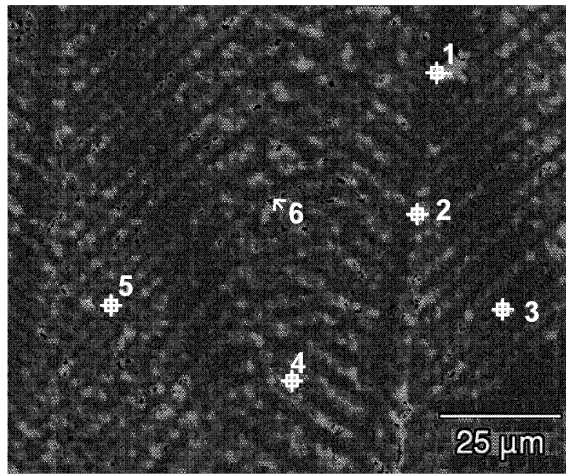
도면3a



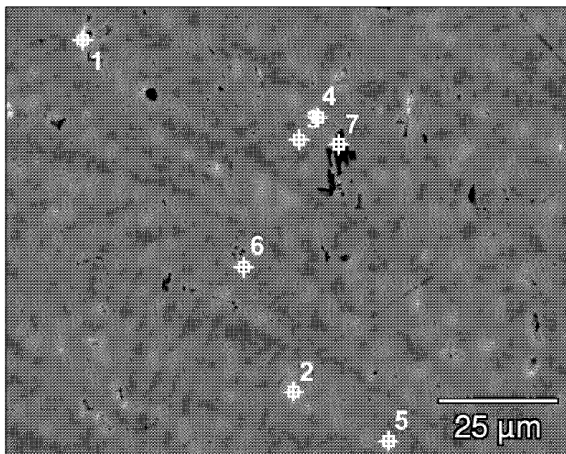
도면3b



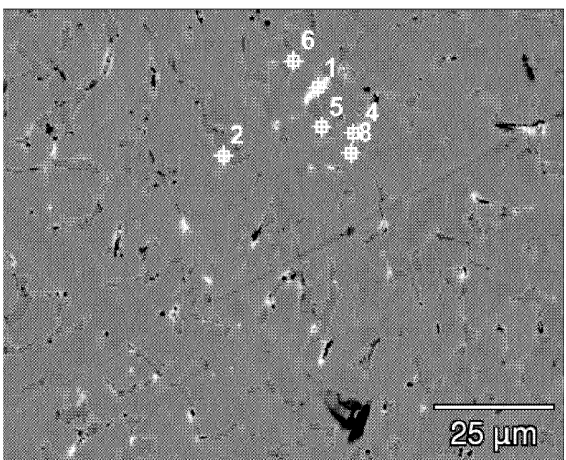
도면3c



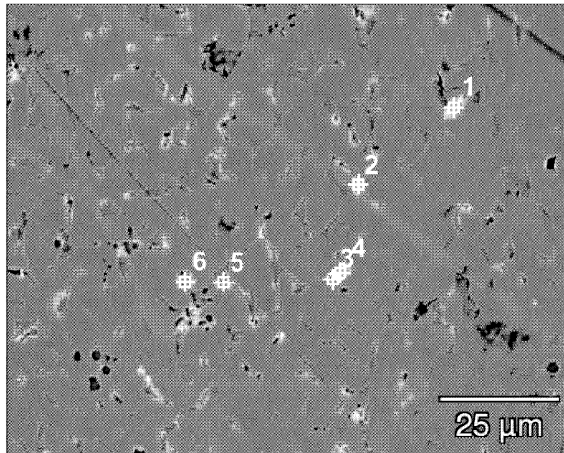
도면3d



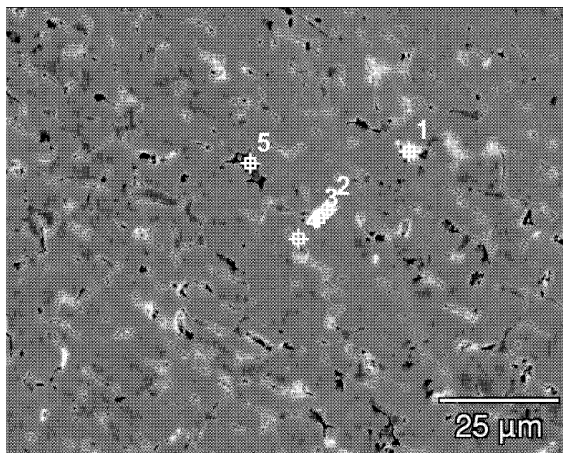
도면3e



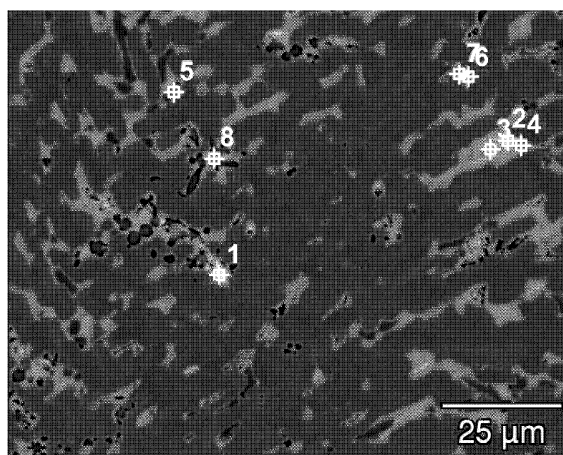
도면3f



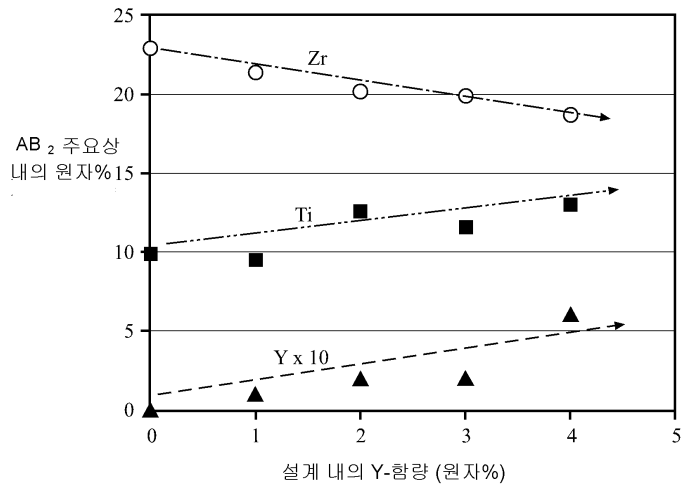
도면3g



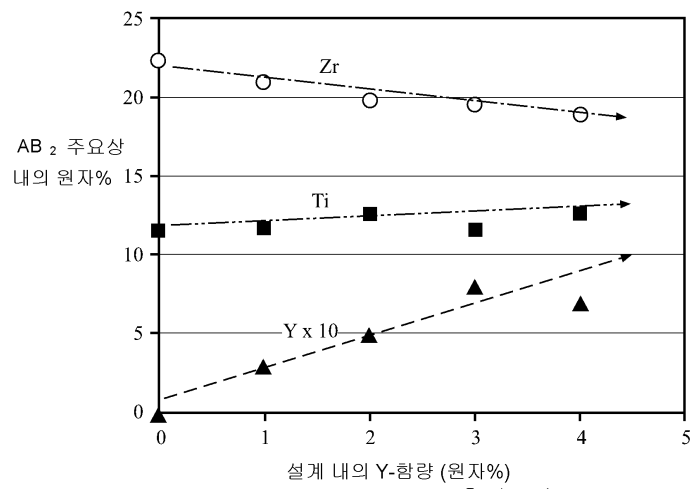
도면3h



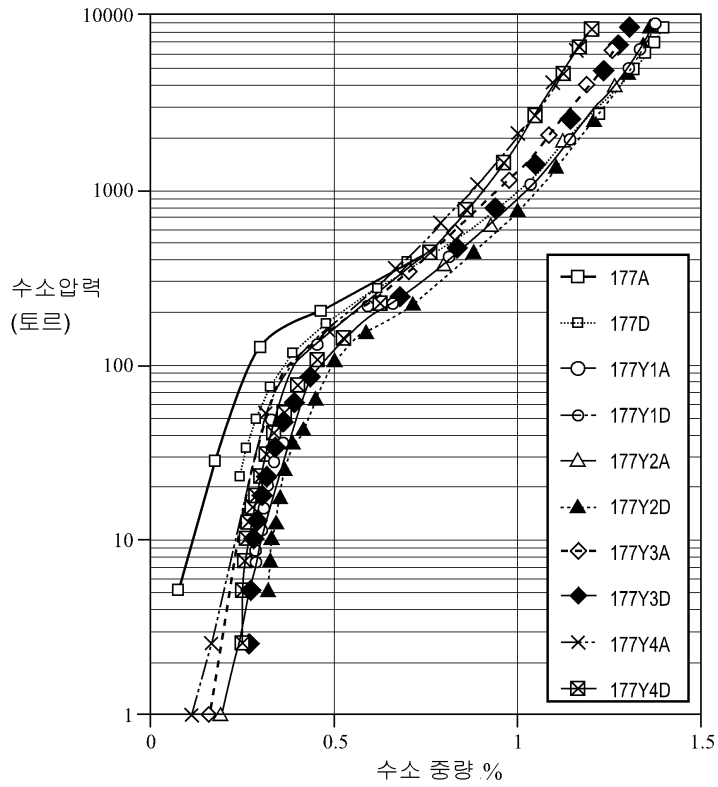
도면4a



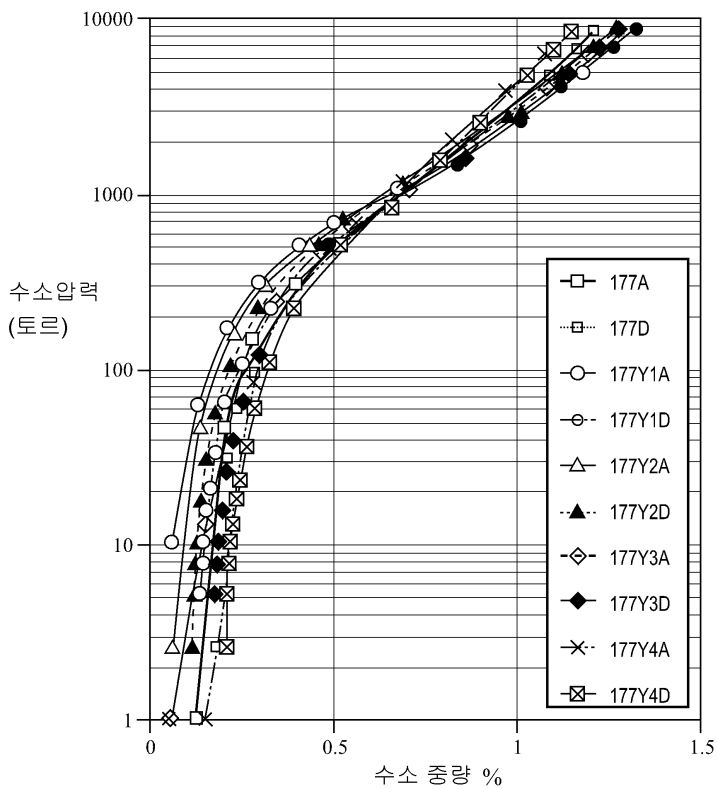
도면4b



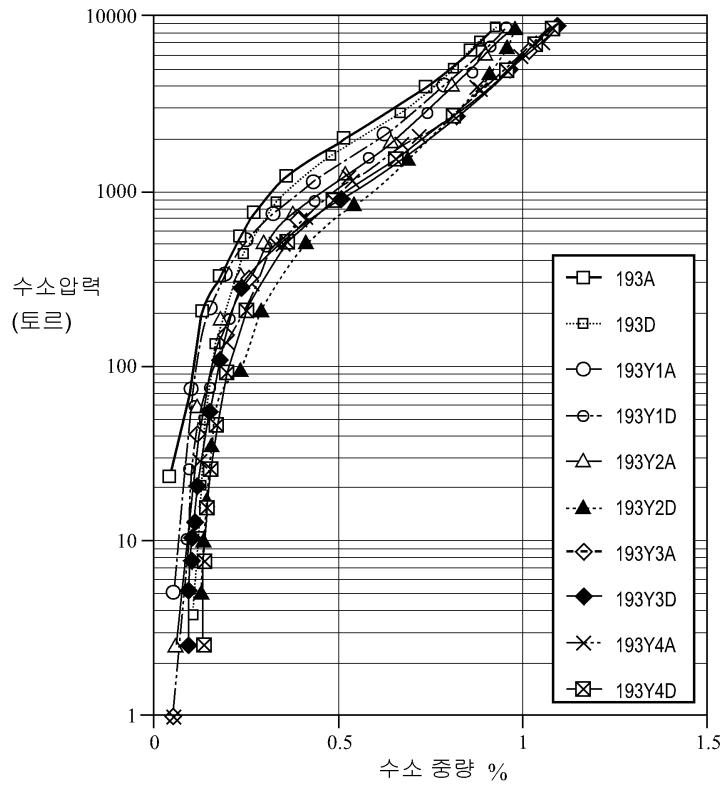
도면5a



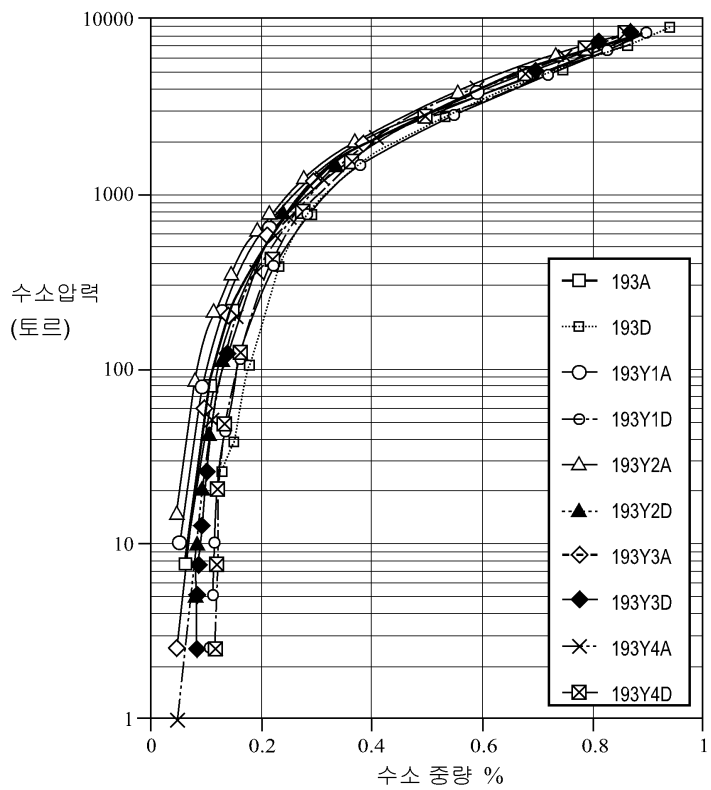
도면5b



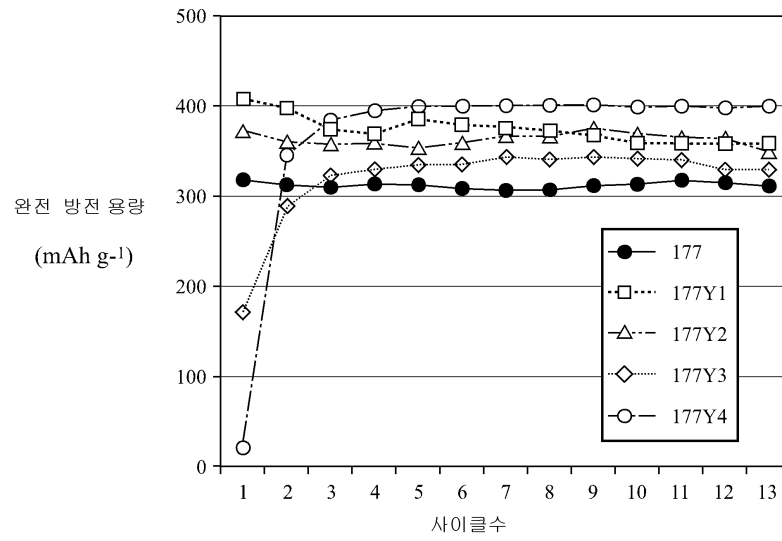
도면5c



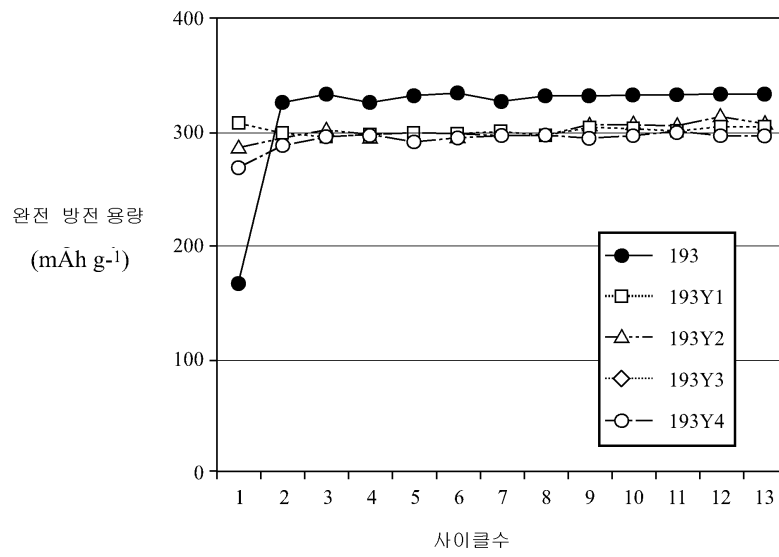
도면5d



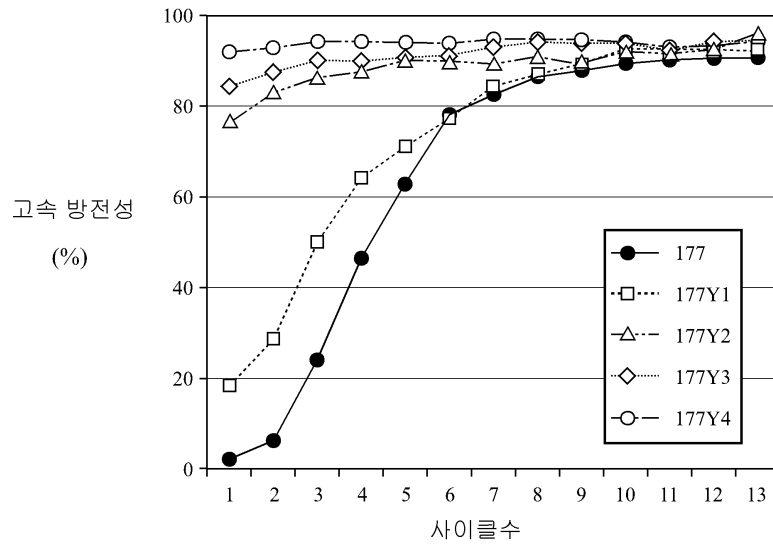
도면6a



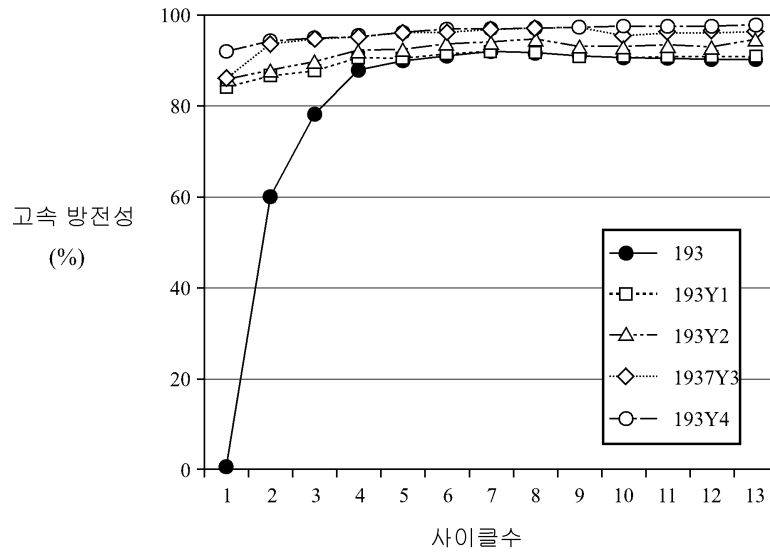
도면6b



도면6c



도면6d



도면7

