

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C01B 6/00
H01N 4/00

(45) 공고일자 1991년03월02일
(11) 공고번호 특1991-0001298

(21) 출원번호	특1988-0002261	(65) 공개번호	특1989-0014378
(22) 출원일자	1988년03월04일	(43) 공개일자	1989년10월23일
(30) 우선권주장	07/122042 1987년11월17일	미국(US)	
(71) 출원인	구오찌히 흥		
	미합중국 미시건주 트로이 갬버 4853		

(72) 발명자 구오찌히 흥
미합중국 미시건주 트로이 갬버 4853
(74) 대리인 장용식

심사관 : 정훈 (책자공보 제2210호)

(54) 수소저장방법 및 수소화물 전극물질

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

수소저장방법 및 수소화물 전극물질

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 수소저장물질(hydrogen storage materials) 및 그 전기화학분야의 적용에 관한 것이다. 보다 상세히 말하면 본 발명은 재충전 가능한 수소화물 전극물질을 위한 신규한 물질의 조성에 대한 것이다. 또 본 발명은 수소화물 전극 적용을 위하여 사용가능물질(potential candidate)로서 복합성 분 합금을 결정하기 위한 간단하면서도 유효한 방법에 관한 것이다.

수소는 상온에서 기체로서 고압에서 중실린더에 저장될 수 있거나 초저온에서 액체로서 저압의 완전 절연된 용기에 저장될 수 있다. 고압저장법은 심각한 안전성 문제점을 지니며 비교적 적은 수소가 용기의 소정부피내에 저장될 수 있다. 초저온 저장법은 저온 액화장치에 동력을 공급하기 위해서 많은 전류가 손실되며 증발로 인하여 수소는 불확정하게 저장될 수 없다.

수소를 저장하는 바람직한 방법은 가역방식으로 수소를 흡수할 수 있는 고형물질을 사용하는 것이다. 이 공정은 수소화로 알려져 있다.

수소화공정의 두실례는 다음과 같다.



식에서 M(5)는 고형수소 저장물질이고 MH(5)는 고형수소화물이며 e⁻는 전자이고 OH⁻는 수산이온이다. 방정식(1)은 열에너지를 저장하는데 사용될 수 있는 고체-기체 반응공정이다. 방정식(2)는 전기에너지를 저장하는데 사용될 수 있는 전기화학반응이다. 두 방정식에서 수소는 충전반응 동안에 저장되며 방전반응동안에 방출된다.

상기 수소화 공정에서 모든 금속합금이 사용될 수 있는 것은 아니다. 또 고체-기체반응(방정식 1)에서 활용될 수 있는 모든 금속합금이 전기화학반응(방정식 2)에 사용될 수 있는 것은 아니다. 예를들면 미국특허 제4,160,014호에 기술된 수소저장물질 : Ti-Zr-Mn-Cr-V 합금은 배터리 작용에 관련된 전기화학반응에는 적절하지 않다. 수소저장물질의 또다른 실례는 다음 조성식 (V_{1-x}Ti_x)₃Ni_{1-y}M_y(식에서 M은 Cr, Mn 또는 Fe이며 x 및 y는 0.05 ≤ x ≤ 0.8과 0 ≤ y ≤ 0.2로 규전된다)의 합금이 기술된 일본 특공소 55-91950호에 기재되어 있다. 이들 물질은, Ni+M의 양이 M을 5원자% 이하로 지니면서 25원자%이고 Ti+V 양이 75원자%이도록 제한된다. 그 결과 이들 물질을 사용함으로써 유도된 잠재적부식 문제점으로 이들 물질의 수소화물이 주위 온도에서 매우 안정하며 고가이다. 따라서 이들 물질은 전기 화학적응에 용이하게 사용할 수 있다.

개발된 많은 수소화물질 가운데서 단지 그것들 몇몇만이 전기화학적으로 시험되어 왔다. 그러한 연구 실례는 미국특허 제3,824,131호, 제4,112,199호, 제4,511,400호이다. 본 발명자가 처음 발명하여

미국특허제4,551,400호에 기재된 수소화물 전극물질은 상기 인용된 다른 특허에 기재된 수소화물 전극물질과 비교할 때 우수한 성질을 지닌다. 미국특허 제4,551,400호에 기재된 물질은 (a) $TiV_{2-x}Ni_x$, 식에서 $0.2 \leq x \leq 1.0$; (b) $Ti_{2-x}Zr_xV_{4-y}Ni_y$, 식에서 $0 \leq x \leq 1.50$, $0.6 \leq y \leq 3.50$.

이것은 Ti_{1-x} , Zr_x , V_{2-y} , Ni_y , 식에서 $0 \leq x' \leq 0.75$, $0.3 \leq y' \leq 1.75$ 로 표시될 수 있다; (c) $Ti_{1-x}Cr_xV_{2-y}Ni_y$ 식에서 $0.2 \leq x \leq 0.75$, $0.2 \leq y \leq 1.0$ 으로 분류된다. 이들물질은 다음 조성한정을 지닌 의사 TiV_2 타입 합금으로 모두 한정된다.

그룹(a) : $Ti=33.3$ 원자%, $V+Ni=66.7$ 원자% ; 그룹(b) : $Ti+Zr=33.3$ 원자%, $V+Ni=66.7$ 원자% ; 그룹(c) : $Ti+Cr=33.3$ 원자%, $V+Ni=66.7$ 원자% ; 이 한정은 모든 물질이 하나 또는 여러 단점 특히 고가, 짧은 수명 및 낮은 용량과 빈약한 속도를 초래한다.

전기화학 적용에 적당한 기술된 종류의 우수한 수소저장물질은 과학문헌 및 특허중에는 보고되어 있지 않다. 특히 수소를 저장하고 수소화물 전극을 위한 수소화물질을 개발하거나 최적화 하기 위한 간단한 정성접근을 제공하는 방법은 기재되어 있지 않다. 그 결과 보통 방법은 여러 시행착오중 하나였으며 시간, 돈과 인력의 상당한 낭비를 초래한다.

따라서 필요한 것은 최소한 다음성질을 지니는 우수한 수소저장 전극물질이다.

우수한 수소저장용량 ; 수소산화반응의 뛰어난 전자화확속매 ; 높은 수소확산률 ; 적당한 수소평형압력 ; 적당한 단가.

상기 한정에 합치하기 위하여 본 발명은 열역학, 운동학 및 전기화학분야를 망라하여 전기화학적용에 적절한 좋은 수소화 가능물질을 선택하는 방법을 제공한다. 보다 상세히 말해서 진보된 수소화물 전극물질의 조성과 그들 제조방법이 본 발명에서 기술된다.

본 발명은 수소저장 및 수소화물 전극적용을 위한 다음식으로 표시된 물질을 발표한다.

$Ti_a Zr_b Ni_c Cr_d M_x$

(식에서 M은 Al, Si, V, Mn, Fe, Co, Cu, Nb, Ag, Pd 및 희토류금속중 어느하나에 해당하며 a,b,c,d,x는 $0.1 \leq a \leq 1.4$, $0.1 \leq b \leq 1.3$, $0.25 \leq c \leq 1.96$, $0.1 \leq d \leq 1.4$, $a+b+c+d=3$ 및 $0 \leq x \leq 0.2$ 로 규정한다.)

$Ti_a Cr_b Zr_c Ni_d V_{3a-b-c-d} M_x$

(식에서 M는 Al, Si, Mn, Co, Cu, Fe, Nb, Ag, Pd 및 희토류금속중 어느하나에 해당하며, a,b,c,d 및 x는 $0.1 \leq a \leq 1.3$, $0.1 \leq b \leq 1.2$, $0.1 \leq c \leq 1.3$, $0.2 \leq d \leq 1.95$, $0.4 \leq a+b+c+d \leq 2.9$, $0 \leq x \leq 0.2$ 로 규정된다.)

$Ti_a Zr_b Ni_c V_{3-a-b-c} M_x$

(식에서 M는 Al, Si, Cr, Mn, Co, Cu, Fe, Nb, Ag, Pd 및 희토류금속중 어느하나에 해당하며, a,b,c,d 및 x는 $0.1 \leq a \leq 1.3$, $0.1 \leq b \leq 1.3$, $0.25 \leq c \leq 1.95$, $0 \leq x \leq 0.2$ 및 $0.6 \leq a+b+c \leq 2.9$ 로 규정된다.)

$Ti_a Mn_b V_c Ni_d M_x$

(식에서 M는 Al, Si, Cr, Mn, Co, Cu, Fe, Nb, Ag, Pd 및 희토류금속중 어느하나에 해당하며, a,b,c,d 및 x는 $0.1 \leq a \leq 1.6$, $0.1 \leq b \leq 1.6$, $0.1 \leq c \leq 1.7$, $0.2 \leq d \leq 2.0$, $a+b+c+d=3$, $0 \leq x \leq 0.2$ 로 규정된다.)

본 발명에 발표, 기술된 물질은 불활성 분위기하에서 전기아아크, 유도 또는 플라즈마용융에 의하여 제조될 수 있다. 본 발명은 또 기술된 물질에 의해 수소를 저장하는 방법도 제공한다.

본 발명은 또 수소저장 및 재충전 가능한 수소화물 전극적용을 위하여 포텐셜 복합성분합금 $A_aB_bC_c...$ 을 개발하기 위한 일반적인 방법을 기술한다. 본 발명은 다음 두단계로 이루어진다.

단계 1 후보합금 $A_aB_bC_c...$ 는 조성물에서 니켈금속을 적어도 5몰%를 함유하나 85몰% 이하 함유시키며, 바람직하게는 니켈을 15 내지 45몰% 함유시키고, 단계 2. 합금 $A_aB_bC_c...$ 에서 a,b,c...의 적정한 수가 -3.5 내지 -9.0Kcal/mole H 사이에서, 바람직하게는 -4.5 내지 -8.5Kcal/mole H의 수소화물형성의 산출열(H_h)을 지니도록 설정한다. H_h 산출을 위한 방정식은

$$H_h = (aH_h(A) + bH_h(B) + cH_h(C) + \dots) / (a+b+c+\dots) + k \quad (3)$$

식에서 $H_h(A)$, $H_h(B)$, $H_h(C)$...는 Kcal/mole H 단위의 각기 금속 A,B,C,...의 수소화물형성의 일이고, K는 합금 $A_aB_bC_c...$ 형성열 및 A,B,C,...의 수소화물 혼합물에 관한 상수이다. K의 값을 a+b+c...가 각각 2,3,6이면 0.5, -0.2 및 -1.5이다. 그러나 실제목적을 위해서 K값은 제로로 설정될 수 있다. 금속원소의 수소화물 형성열의 값은 그밖에 다른 것일 수 있으며 다음과 같이 예증될 수 있다.

Mg : -9.0, Ti : -15.0, V : -7.0, Cr : -1.81, Mn : -2.0, Fe : 4.0, Co : 4.0, Ni : 2.0, Al : -1.38, Y : -27.0, Zr : -19.5, Nb : -9.0, Pd : -4.0, Mo : -1.0, Ca : -21.0 및 희토류금속 : -25.0(모두 단위는 Kcal/mole H)

2,3 및 6 이외의 a+b+c...를 지닌 합금을 위하여 K는 제로로 간편히 설정될 수 있거나 공식은 거의의사타입으로 정상화 될 수 있으므로 수소화물 형성의 그 열은 방정식(3)에 의하여 얻어질 수 있다.

본 발명은 가역 수소저장적용을 위한 수소화물로서 더욱 상세하게는 전기화학적용을 위한 마이너스

전극 활성물질로서 작용할 수 있는 물질의 4가지 주요 군을 기술한다.

제 1군의 물질에는 티탄, 지르코늄, 니켈 및 크롬이 포함되며 알루미늄, 바나듐, 망간, 철, 코발트, 동, 니오브, 실리콘, 은 및 팔라듐 또는 희토류금속과 같은 또다른 원소, 원소들도 포함할 수 있다. 이 군에서 합금의 조성은 다음식으로 표시될 수 있다.

Tia Zrb Nic Crd Mx

식에서 M은 Al, Si, V, Mn, Fe, Co, Cu, Nb, Ag, Pd 및 희토류금속중 어느하나에 해당하며 a,b,c,d,x는 $0.1 \leq a \leq 1.4$, $0.1 \leq b \leq 1.3$, $0.25 \leq c \leq 1.95$, $0.1 \leq d \leq 1.4$, $a+b+c+d=3$, $0 \leq x \leq 0.2$, 바람직하게는 $0.25 \leq a \leq 1.0$, $0.2 \leq b \leq 1.0$, $0.8 \leq c \leq 1.6$ 및 $0.3 \leq d \leq 1.0$ 으로 규정된다.

본 발명의 제2군 물질에는 티탄, 크롬, 지르코늄, 니켈 및 바나듐이 함유되며, 또다른 원소 또는 원소들이 첨가될 수 있는데, 예를들면 알루미늄, 실리콘, 망간, 철, 코발트, 동, 니오브, 은, 팔라듐, 또는 희토류금속들이다. 이 군에서 합금의 조성은 다음식으로 표시된다

Tia Crb Zrc Nid V3-a-b-c-d Mx

여기서 M은 Al, Si, Mn, Fe, Co, Cu, Nb, Ag, Pd 및 희토류금속중 어느하나에 해당하며 a,b,c,d,x는 $0.1 \leq a \leq 1.3$, $0.1 \leq b \leq 1.2$, $0.1 \leq c \leq 1.3$, $0.2 \leq d \leq 1.95$, $0.4 \leq a+b+c+d \leq 2.9$, $0 \leq x \leq 0.2$, 바람직하게는 $0.15 \leq a \leq 1.0$, $0.15 \leq b \leq 1.0$, $0.2 \leq c \leq 1.0$, $0.4 \leq d \leq 1.7$ 및 $1.5 \leq a+b+c+d \leq 2.3$ 으로 규정된다.

본 발명에 기술된 제3군 물질에는 티탄, 지르코늄, 니켈 및 바나듐이 포함된다. 알루미늄, 실리콘, 망간, 철, 코발트, 동, 니오브, 은, 팔라듐 또는 희토류금속과 같은 또다른 원소 또는 원소들이 첨가될 수 있다. 이 군에서 합금의 조성은 다음식으로 표시된다

Tia Zrb Nic V3-a-b-c Mx

여기서 M은 Al, Si, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Nb, Ag, Pd 및 희토류금속중 어느하나에 해당하며 a,b,c,x는 $0.1 \leq a \leq 1.3$, $0.1 \leq b \leq 1.3$, $0.25 \leq c \leq 1.95$, $0 \leq x \leq 0.2$ 및 $0.6 \leq a+b+c \leq 2.9$; x=0이면 $a+b \neq 1$ 이고 $0.24 \leq b \leq 1.3$, 바람직하게는 $0.15 \leq a \leq 0.8$, $0.2 \leq b \leq 0.8$, $0.5 \leq c \leq 1.5$ 및 $1.5 \leq a+b+c \leq 2.5$ 로 규정된다.

본 발명에 따른 제4군의 물질에는 티탄, 망간, 니켈 및 바나듐이 포함되며 또다른 원소 또는 원소들, 예를들면 알루미늄, 실리콘, 철, 코발트, 동, 지르코늄, 니오브, 은, 팔라듐 또는 희토류금속이 첨가될 수 있다. 이 군에서 합금의 조성은 다음식으로 표시된다

Tia Mnb Vc Nid Mx

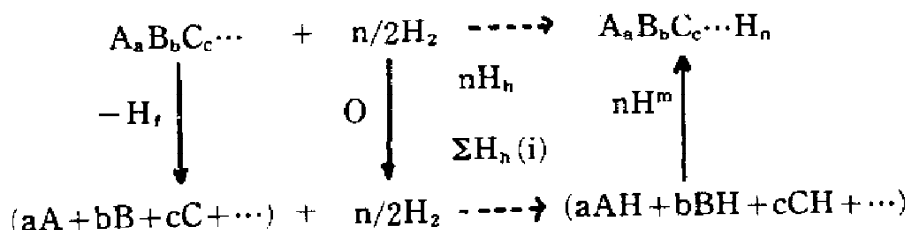
여기서 M은 Al, Si, Cr, Fe, Co, Cu, Nb, Zr, Ag, Pd 및 희토류금속중 어느하나에 해당하며 a,b,c,d,x는 $0.1 \leq a \leq 1.6$, $0.1 \leq b \leq 1.6$, $0.1 \leq c \leq 1.7$, $0.2 \leq d \leq 2.0$, $a+b+c+d=3$ 및 $0 \leq x \leq 0.2$, 바람직하게는 $0.5 \leq a \leq 1.3$, $0.3 \leq b \leq 1.0$, $0.6 \leq c \leq 1.5$ 및 $1.4 \leq a+b+c \leq 2.7$ 로 규정된다.

본 발명은 또 수소저장 및 재충전가능한 수소화물전극 적용을 위한 복합성분합금의 조성을 선정하기 위한 간단한 방법을 제공한다.

수소화물 전극에 대한 반응메카니즘은 물전기분해 또는 연료전지에 사용되는 것과 같은 전기촉매전극의 메카니즘과는 아주 다르다. 수소화물 전극은 수소산화(방전동안) 및 물전기분해(충전동안)를 위한 전기촉매로서 작용할 뿐만 아니라 수소의 저장 및 해체를 위한 매체로서 작용한다. 이들 이중 작용때문에 몇몇 연구원은 속도(rate capability)를 증진시키기 위하여 수소화물전극의 표면촉매성질을 증가시키기 위한 표면피복의 사용을 제시하였다. 그러나 이 접근은 매우 한정된 증가만을 부여할 수 있다. 표면피복은 매우 한정된 범위만을 지녀서 이들 사이클동안 각각 물질의 수반수소화 및 탈수소화로 인하여 충전 및 방전사이클공정동안에 팽윤 및 수축공정에 의하여 쉽게 파괴될 수 있다. 전극의 우수한 속도를 보장하기 위한 가장 좋은 방법은 수소저장합금의 고유성질을 증진시켜서 물질 몸체의 전부분이 좋은 촉매작용과 수소저장작용을 지니도록 하는 것이다.

본 발명에 따르면 A,B,C...원소들의 합금 $A_aB_bC_c$...은 적당한 수소를 지니기 위해서 니켈을 적어도 5몰 % 함유하여야 하나, 수소저장용량의 적당한 양을 보증하기 위하여 니켈을 85몰% 이상 함유해서는 않는다. 니켈함량이 15 내지 45몰% 사이 범위가 바람직하다.

또 니켈함량의 한정외에 본 발명에 따르면 합금은 상술된 수소압력과 부피확산속도 필요조건을 합치시켜야 한다. 물질 $A_aB_bC_c$...는 -3.5 내지 -9.0 Kcal/mole H 사이 범위내에서 수소화물형성의 산출열 (즉, 수소의 부분 몰 엔탈피) H_h 을 지녀야 한다. 이 열 H_h 가 -4.5 내지 -8.5 Kcal/mole H 사이인 것이 바람직하다. 합금 $A_aB_bC_c$...의 수소화물 형성열 H_h 는 다음 열역학 사이클을 통하여 산출될 수 있다.



여기서, H_f 는 합금 $A_aB_bC_c$...의 형성 열이고, H^m 은 수소화물 AH, BH, CH, ...의 혼합열이며, 각각의 수소화물 형성의 해당열 $H_h(i)$, 즉 $H_h(A)$, $H_h(B)$, $H_h(C)$...을 지니며 단위는 Kcal/mole H이다.

$a+b+c+\dots=n$ 이면 합금 $A_aB_bC_c\dots$ 의 수소화물 형성열 H_h 이 $H_h = (aH_h(A) + bH_h(B) + cH_h(C)+\dots)/(a+b+c+\dots) - H_f/(a+b+c+\dots) + H^\circ$ 이라는 것은 상기 열역학 사이클로부터 명백하다.

수소화물의 혼합은 통상 종류로서 수소와 금속과의 혼합을 할 수 있다. 이 공정은 플루오르화이온이 통상종류일 경우 이원 플루오르화물이 혼합과 유사하다. 플루오르화 시스템의 지식으로부터 비교적 안정한 복합성분 수소화물을 형성하기 위한 이원 수소화물 혼합열 값은 사용된 금속에 따라 -2 내지 -5Kkcal/mole H이어야 한다. H° 은 -2.5Kcal/mole H로 한다. 일반적으로 안정한 금속합금의 형성열 H_f 은 약 -6.0 ± 3.0 Kcal/mole H 이다.

H° 및 H_f 의 값을 비교하여 상기 방정식 3을 얻을 수 있다. 그러므로 합금 $A_aB_bC_c\dots$ 의 수소화물 형성열 H_h 은 산출될 수 있다.

따라서 상술된 단계 1 및 2는 수소저장 및 수소화물 전극적용을 위하여 복합성분합금의 조성을 선정하는 간단한 정량적 방법을 제공하는데 사용될 수 있다. 군 1-4에서 M으로 인한 작은 분배를 무시하면 수소화물 형성열은 다음 방정식으로 산출될 수 있다.

다음식으로 표시된 조성을 지니는 물질의 제1군에서 합금의 수소화물 형성열은 다음 방정식에 의하여 산출될 수 있다.

Tia Zrb Nic Crd Mx

$$H_h = -5.0a - 6.5b + 0.67c - 0.67d \text{ kcal/mole H}$$

여기서 $a+b+c+d=3$.

이군에서 적당한 합금은 -3.5 내지 -9.0Kcal/mole H 바람직하게는 -4.5 내지 -8.5Kcal/mole H 범위에서 H_h 값을 지녀야 한다.

다음식으로 표시된 조성을 지니는 물질의 제2군에서 합금의 수소화물 형성열은 다음 방정식에 의하여 산출될 수 있다.

Tia Crb Zrc Nid V3-a-b-c-d-Mx

$$H_h = -2.65a + 1.66b - 4.14c + 2.98d - 7.0 \text{ kcal/mole H}$$

이군에서 적당한 합금은 -3.5 내지 -9.0Kcal/mole H, 바람직하게는 -4.5 내지 -8.5Kcal/mole H사이 범위에서 H_h 값을 지녀야 한다.

다음식으로 표시된 조성을 지니는 물질의 제3군에서 합금의 수소화물 형성열은 다음 방정식에 의하여 산출될 수 있다.

Tia Zrb Nic V3-a-b-c Mx

$$H_h = -2.65a - 4.14b + 2.98c - 7.0 \text{ kcal/mole H}$$

이군에서 적당한 합금은 -3.5 내지 -9.0 Kcal/mole H, 바람직하게는 -4.5 내지 -8.5Kkcal/mole H범위 내에서 H_h 값을 지녀야 한다.

다음식으로 표시된 조성을 지니는 물질의 측 4군에서 합금의 수소화물 형성열은 다음 방정식에 의하여 산출될 수 있다.

Tia Mnb Vc Nid Mx

$$H_h = (-15.0a - 2.0b + 2.0c - 7.0d) / (a+b+c+d) \text{ kcal/mole H}$$

이군에서 적당한 합금은 -3.5 내지 -9.0Kcal/mole H, 바람직하게는 -4.5 내지 -8.5Kcal/mole H범위 내에서 H_h 값을 지녀야 한다

본 발명에 따른 복합성분 합금은 불활성분위기하에서 유도 가열, 아아크 또는 플라스마 용융에 의하여 제조될 수 있다. 보다 높은 온도와 수회 재용융 공정은 보다 균질한 물질을 얻는데 유용하다. 알칼리금속 또는 알칼리성금속의 소량은 용융공정동안에 탈산화제로서 사용될 수 있다.

기체상 수소를 저장하기 위하여 본 발명의 활성물질은 전체시스템에서 공기가 증발한 후에 수소 100 내지 300p.s.i로 충전될 수 있다. 100 내지 200°C의 적당한 온도는 수소화 또는 수소화 공정을 가속시킬 수 있다. 수소와 물질의 완전한 활성을 보증하기 위해서 작은 입자로 물질을 먼저 과립한 시키는 것이 바람직하다.

전기화학적용을 위하여 본 발명의 활성물질을 내포하는 전극이 먼저 제조된다. 전극은 다음 방식으로 제조된다. 순수한 니켈, 알루미늄 또는 동(100wt%까지)와 같은 바인더와 더불어 또는 바인더 없이 활성물질분말은 평방인치당 5 내지 20톤의 압력으로 니켈그리드 또는 니켈도금된 연철그리드에 대하여 냉각 압축된다. 결과 생성 전극은 소결공정 (보호분위기하에서 3 내지 10분동안 600 내지 1100°C에서)을 거쳐서 몸체구조의 강도를 증진시킬 수 있다. 마침내 전극은 알칼리성용액에서 돌 또는 여러사이클을 위하여 50 내지 100mA/g율(음극 충전에 이어 양극방전)까지 전류밀도에서 전기화학적으로 활성화된다. 그다음 전극은 전기화학적용을 위하여 Ni-플러스전극과 같은 플러스전극과 결합하도록 준비된다.

[실시예 1]

물질의 제1군은 다음으로 표시된다.

Tia Zrb Nic Crd Mx

여기서, M은 Al, Si, V, Mn, Fe, Co, Cu, Nb 및 희토류금속중 어느것에 해당되며 a,b,c,d와 x는 $0.1 \leq a \leq 1.4$, $0.1 \leq b \leq 1.3$, $0.25 \leq c \leq 1.95$, $0.1 \leq d \leq 1.4$, $a+b+c+d=3$, 및 $0 \leq x \leq 0.2$ 로 규정하였다.

이 제1군의 조성을 지니는 합금을 표1에 도시한다. 순수한 금속원소의 적정량을 달아서 혼합하고 압착하여서 펠렛을 형성하였으며, 그 다음 아르곤 분위기에서 아아크 또는 유도가열에 의하여 함께 용융하였다. 100 내지 300mg 범위의 작은 덩어리 샘플을 4M KOH 용액에서 전기화학적으로 시험하였다. 니켈와이어 또는 니켈플러스전극을 카운터전극으로서 사용하였다. 아래로 -700mV까지로 측정된 이들 합금의 100mA/g 방전율에서 전기화학용량 대 Hg/HgO 기준 전극 잘라버리기 포텐셜이 표1에 도시된다. 이 군의 물질은 높은 용량, 긴수명 및 우수한 속도를 지닌다. 이 제1군에서 표1에 주어진 물질은 상술된 규칙에 따라 -4.5 내지 -8.5Kcal/mole H 사이의 범위에서 수소화물형성의 산출열을 나타낸다.

[실시예 2]

물질의 제2군은 다음식으로 표시된다

Tia Crb Zrc Nid V3-a-b-c-d Mx

여기서, M은 Al, Si, Mn, Fe, Co, Cu, Nb 및 희토류금속중 어느하나에 해당되며 a,b,c,d와 x는 $0.1 \leq a \leq 1.3$, $0.1 \leq b \leq 1.2$, $0.1 \leq c \leq 1.3$, $0.2 \leq d \leq 1.95$, $0.4 \leq a+b+c+d \leq 2.9$ 및 $0 \leq x \leq 0.2$ 로 규정하였다.

이 제2군내의 조성을 지니는 합금을 실시예 1에 기술된 절차에 따라 제조하여 시험하였다. 몇몇 시험결과를 표 1에 나타낸다. 이군의 물질은 높은 용량, 긴수명 및 우수한 속도를 지닌다. 이 제2군에서 표1에 수록된 물질은 상술된 규칙에 일치하여 -4.5 내지 -8.5Kcal/mole H 범위내에서 수소화물형성의 산출열을 지닌다.

[실시예 3]

물질의 제3군은 다음식으로 표시된다.

Tia Zrb Nic V3-a-b-d Mx

식에서, M은 Al, Si, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Nb 및 희토류금속중 어느하나에 해당되며, a,b,c와 x는 $0.1 \leq a \leq 1.3$, $0.1 \leq b \leq 1.3$, $0.25 \leq c \leq 1.95$, $0 \leq x \leq 0.2$ 및 $0.6 \leq a+b+c \leq 2.9$ 로 규정하였다.

이군의 조성을 지니는 합금을 실시예 1에 기술된 절차에 따라 제조하여 시험하였다. 몇몇 시험결과를 표1에 나타낸다. 이 제3군에서 표 1에 수록된 물질은 상술된 규칙에 일치하여 -4.5 내지 -8.5Kcal/mole H 범위내에서 수소화물형성의 산출열을 지닌다.

[실시예 4]

물질의 제4군은 다음식으로 표시된다

Tia Mnb Vc Nid Mx

여기서, M은 Al, Si, Cr, Fe, Co, Cu, Nb, Zr 및 희토류금속중 어느것에 해당되며 a,b,c,d와 x는 $0.1 \leq a \leq 1.6$, $0.1 \leq b \leq 1.6$, $0.1 \leq c \leq 1.7$, $0.2 \leq d \leq 2.0$, $a+b+c+d=3$, $0 \leq x \leq 0.2$ 로 규정하였다. 이군의 조성을 지니는 합금을 실시예 1에 주어진 절차에 따라 제조하여 시험하였다. 몇몇 시험결과를 표 1에 도시한다. 이군의 합금의 수명 및 속도를 우수하다. 이 제4군에서 표 1에 도시된 물질은 상술된 규칙에 일치하여 -4.5 내지 -8.5Kcal/mole H 사이에 범위에서 수소화물형성의 산출열을 나타낸다.

[표 1]

물질의 전기화학용량 및 수소화물 형성열

물 질 조 성	용량 (mac/g)	H _m Kcal/mole H ₂
제 1 군 : T i a Z r b N i c C r d		
Ti 0.3 Zr 1.0 Ni 1.4 Cr 0.3	280	-7.27
Ti 0.4 Zr 0.8 Ni 1.4 Cr 0.4	290	-6.53
Ti 0.5 Zr 1.0 Ni 1.2 Cr 0.5	300	-7.23
Ti 0.5 Zr 0.7 Ni 1.3 Cr 0.5	290	-6.52
Ti 0.5 Zr 0.6 Ni 1.4 Cr 0.5	275	-5.80
Ti 0.5 Zr 0.8 Ni 1.1 Cr 0.5 Mn 0.1	265	-7.37
제 2 군 : T i a C r b Z r c N i d V 3-a-b-c-d M x'		
Ti 0.4 Cr 0.4 Zr 0.2 Ni 0.6 V 1.4	295	-6.43
Ti 0.3 Cr 0.3 Zr 0.5 Ni 0.45 V 0.46	268	-7.18
Ti 0.15 Cr 0.15 Zr 0.8 Ni 1.0 V 0.8	310	-7.25
Ti 0.35 Cr 0.35 Zr 0.5 Ni 1.0 V 0.8	285	-6.43
Ti 0.3 Cr 0.3 Zr 0.5 Ni 0.7 V 1.2 Cu 0.1	310	-7.28
제 3 군 : T i a Z r b N i c V 3-a-b-c M x'		
Ti 0.6 Zr 0.5 Ni 1.1 V 0.8	310	-7.38
Ti 0.7 Zr 0.6 Ni 1.3 V 0.4	290	-7.47
Ti 0.7 Zr 0.4 Ni 1.3 V 0.6	280	-6.63
Ti 0.65 Zr 0.35 Ni 1.30 V 0.70	305	-6.38
Ti 0.3 Zr 0.8 Ni 1.3 V 0.6	275	-7.23
Ti 0.5 Zr 0.5 Ni 1.1 V 0.7 Cu 0.2	250	-6.38
제 4 군 : T i a M n b V c N i d M x'		
Ti 1.0 Mn 0.5 V 0.6 Ni 0.9	280	-6.13
Ti 1.1 Mn 0.5 V 0.5 Ni 0.9	300	-6.40
Ti 1.2 Mn 0.45 V 0.45 Ni 0.9	310	-6.75
Ti 1.3 Mn 0.39 V 0.38 Ni 0.93	315	-7.03
Ti 1.1 Mn 0.5 V 0.5 Ni 0.9 Co 0.1	280	-6.40

1. mAh/g(100mA/g에서)

2. Kcal/mole H₂ 수소화물 형성열은 상술된 방정식 4 내지 7로부터 산출된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

수소화물 수소저장 및 수소화물 전극용 물질에 있어서, 상기 물질이 T i a Z r b N i c C r d M x(식에서, M은 Al, Si, V, Mn, Fe, Co, Cu, Nb, Ag, Pd 및 희토류금속중 어느것에 해당하며 a,b,c,d와 x는 0.1 ≤ a ≤ 1.4, 0.1 ≤ b ≤ 1.3, 0.25 ≤ c ≤ 1.95, 0.1 ≤ d ≤ 1.4, a+b+c+d=3 및 0 ≤ x ≤ 0.2로 규정된다.) ; T i a C r b Z r c N i d V 3-a-b-c-d M x(식에서, M은 Al, Si, Mn, Co, Cu, Fe, Nb, Ag, Pd 및 희토류금속중 어느 하나에 해당하며 a,b,c,d와 x는 0.1 ≤ a ≤ 1.3, 0.1 ≤ b ≤ 1.2, 0.1 ≤ c ≤ 1.3, 0.2 ≤ d ≤ 1.95, 0.4 ≤ a+b+c+d ≤ 2.9 및 0 ≤ x ≤ 0.2로 규정된다.) ; T i a Z r b N i c V 3-a-b-c M x(식에서 M은 Al, Si, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Nb, Ag, Pd 및 희토류금속중 어느것에 해당하며, a,b,c와 x는 0.1 ≤ a ≤ 1.3, 0.1 ≤ b ≤ 1.3, 0.25 ≤ c ≤ 1.95, 0 ≤ x ≤ 0.2 및 0.6 ≤ a+b+c ≤ 2.9로 규정된다.) ; T i a M n b V c N i d M x(식에서, M은 Al, Si, Cr, Fe, Co, Cu, Nb, Zr, Ag, Pd 및 희토류금속중 어느것에 해당되며 a,b,c,d와 x는 0.1 ≤ a ≤ 1.6, 0.1 ≤ b ≤ 1.6, 0.1 ≤ c ≤ 1.7, 0.2 ≤ d ≤ 2.0, a+b+c+d=3, 0 ≤ x ≤ 0.2로 규정된다.)와로 구성되는 군으로부터 선택된 조성식으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 물질.

청구항 2

제1항의 물질의 수소화물.

청구항 3

전기화학적 에너지 저장시스템을 위하여 적어도 하나의 수소화물 전극으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 제1항의 물질.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 조성식이 $Tia\ Zrb\ Nic\ Crd$ (식에서 a, b, c, d 는 $0.1 \leq a \leq 1.4$, $0.1 \leq b \leq 1.3$, $0.25 \leq c \leq 1.95$, $0.1 \leq d \leq 1.4$ 및 $a+b+c+d=3$ 로 규정된다.)인 것을 특징으로 하는 물질.

청구항 5

제4항의 물질의 수소화물.

청구항 6

전기화학적 에너지저장시스템을 위하여 적어도 하나의 수소화물 전극으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 제4항의 물질.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 조성식이 $Tia\ Crb\ Zrc\ Nid\ V3-a-b-c-d$ (식에서, a, b, c, d 는 $0.1 \leq a \leq 1.4$, $0.1 \leq b \leq 1.2$, $0.1 \leq c \leq 1.3$, $0.2 \leq d \leq 1.95$, $0.4 \leq a+b+c+d \leq 2.9$ 로 규정된다.)인 것을 특징으로 하는 물질.

청구항 8

제7항의 물질의 수소화물.

청구항 9

전기화학적 에너지저장시스템을 위하여 적어도 하나의 수소화물 전극으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 제7항의 물질.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 조성식이 $Tia\ Zrb\ Nic\ V3-a-b-c$ (식에서 a, b, c 가 $0.1 \leq a \leq 1.3$, $0.24 \leq b \leq 1.3$, $a+b \neq 1$, $0.25 \leq c \leq 1.95$, $0.6 \leq a+b+c \leq 2.9$ 로 규정된다.)인 것을 특징으로 하는 물질.

청구항 11

제10항의 물질의 수소화물.

청구항 12

전기화학적 에너지저장시스템을 위하여 적어도 하나의 수소화물 전극으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 제10항의 물질.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 조성식이 $Tia\ Mnb\ Vc\ Uid$ (식에서 a, b, c, d 가 $0.1 \leq a \leq 1.6$, $0.1 \leq b \leq 1.6$, $0.1 \leq c \leq 1.7$, $0.2 \leq d \leq 2.0$ 및 $a+b+c=3$ 로 규정된다.)인 것을 특징으로 하는 물질.

청구항 14

제13항의 물질의 수소화물.

청구항 15

전기화학적 에너지저장시스템을 위하여 적어도 하나의 수소화물 전극으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 제13항의 물질.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 조성식이 $Tia\ Mnb\ Vc\ Nid\ Mx$ (식에서, M 은 $Al, Si, Cr, Fe, Co, Cu, Nb, Zr, Ag, Pd$ 및 희토류금속중 어느것에 해당되며 a, b, c, d 와 x 는 $0.1 \leq a \leq 1.6$, $0.1 \leq b \leq 1.6$, $0.1 \leq c \leq 1.7$, $0.2 \leq d \leq 2.0$, $a+b+c+d=3$, $0 \leq x \leq 0.2$ 로 규정된다.)인 것을 특징으로 하는 물질.

청구항 17

제16항의 물질의 수소화물.

청구항 18

전기화학적 에너지저장시스템을 위하여 적어도 하나의 수소화물 전극으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 제16항의 물질.

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 조성식이 $Tia\ Cra\ Zrc\ Nid\ V3-2a-c-d\ Mx$ (식에서, M 은 $Al, Si, Mn, Co, Cu, Fe, Nd, Ag, Pd$ 및 희토류금속중 어느하나에 해당하며 a, c, d 와 x 는 $0.1 \leq a \leq 1.2$, $0.1 \leq c \leq 1.2$, $0.2 \leq d \leq 1.95$, $0.9 \leq 2a+c+d \leq 2.8$ 및 $0 \leq x \leq 0.2$ 로 규정된다.)인 것을 특징으로 하는 물질.

청구항 20

제19항의 물질의 수소화물.

청구항 21

전기화학적 에너지저장시스템을 위하여 적어도 하나의 수소화물 전극으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 제19항의 물질.

청구항 22

제1항에 있어서, 조성식이 $Tia Crb Zrl-a-b Nid V2-d Mx$ (식에서, M은 Al, Si, Mn, Co, Cu, Fe, Nb, Ag, Pd 및 희토류금속중 어느하나에 해당하며 a,b,d와 x는 $0.1 \leq a \leq 0.8$, $0.1 \leq b \leq 0.8$, $0.25 \leq d \leq 1.95$ 및 $0 \leq x \leq 0.2$ 로 규정된다.)인것을 특징으로 하는 물질.

청구항 23

제22항의 물질의 수소화물

청구항 24

전기화학적 에너지저장시스템을 위하여 적어도 하나의 수소화물 전극으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 제22항의 물질.

청구항 25

제22항에 있어서, 조성식이 $Tia Cra Zrl-2a Nid V2-d Mx$ (식에서, M은 Al, Si, Mn, Co, Cu, Fe, Nb, Ag, Pd 및 희토류금속중 어느하나에 해당하며 a,d,x는 $0.1 \leq a \leq 0.45$, $0.25 \leq d \leq 1.95$ 및 $0 \leq x \leq 0.2$ 로 규정된다.)인것을 특징으로 하는 물질.

청구항 26

제25항의 물질의 수소화물.

청구항 27

전기화학적 에너지저장시스템을 위하여 적어도 하나의수소화물 전극으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 제25항의 물질.

청구항 28

제1항에 있어서, 조성식이 $Tia Cra Zrc Ni2-c V1-2a Mx$ (식에서, M은 Al, Si, Mn, Co, Cu, Fe, Nb, Ag, Pd 및 희토류금속중 어느하나에 해당하며 a,c,x는 $0.1 \leq a \leq 0.45$, $0.2 \leq c \leq 1.2$ 및 $0 \leq x \leq 0.2$ 로 규정된다.)인것을 특징으로 하는 물질.

청구항 29

제28항의 물질의 수소화물.

청구항 30

전기화학적 에너지저장시스템을 위하여 적어도 하나의 수소화물 전극으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 제28항의 물질.

청구항 31

제10항에 있어서, 상기 조성식이 $Tia Zrl.2+t-a-d Ni1.8-t Vd$ (식에서 a,d,t는 $0 \leq a \leq 0.3$, $0.62 \leq a \leq 1.3$, $0.2 \leq d \leq 1.8$, $0 \leq t \leq 1.55$ 및 $0 \leq t-a-d \leq 1.2$ 로 규정된다.)인것을 특징으로 하는 물질.

청구항 32

제31항의 물질의 수소화물

청구항 33

전기화학적 에너지저장시스템을 위하여 적어도 하나의 수소화물 전극으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 제31항의 물질.

청구항 34

제1항에 있어서, 조성식이 $Tia Zry-a Nic V3-y-c Mx$ (식에서 M은 Al, Si, Cr, Mn, Co, Cu, Nb, Ag, Pd 및 희토류금속중 어느것에 해당하며 a,c,x,y는 $0.1 \leq a \leq 1.3$, $0.2 \leq c \leq 1.95$, $0 \leq x \leq 0.2$ 및 $0.7 \leq y \leq 1.6$ 로 규정된다.)인것을 특징으로 하는 물질.

청구항 35

제34항의 물질의 수소화물.

청구항 36

전기화학적 에너지저장시스템을 위하여 적어도 하나의 수소화물 전극으로 이루어지는 것을 특징으로

하는 제34항의 물질.

청구항 37

제1항에 있어서, 조성식이 $Tia Zrb Ni_{2-b} V_{1-a}$ (식에서 a, b 는 $0.1 \leq a \leq 0.8$, $0.24 \leq b \leq 1.2$, $a+b \neq 1$ 로 규정된다.) ; $Tia Zrb, M_{1-a} V_{2-b}$ (식에서 a, b 는 $0.2 \leq a \leq 0.75$, $0.24 \leq b \leq 1.2$, $a+b \neq 1$ 로 규정된다.)로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 물질.

청구항 38

제37항의 물질의 수소화물.

청구항 39

전기화학적 에너지 저장시스템을 위하여 적어도 하나의 수소화물 전극으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 제37항의 물질.

청구항 40

제1항에 있어서, 조성식이 $Tia Crb, Zrc, Ni_{1.95-t} V_{1.05+t-a-b-c}$ (식에서 a, b, c, t 가 $0.1 \leq a \leq 1.2$, $0.1 \leq b \leq 1.2$, $0.1 \leq c \leq 1.2$, $0 \leq t \leq 1.75$ 로 규정된다.)인 것을 특징으로 하는 물질.

청구항 41

제40항의 물질의 수소화물.

청구항 42

전기화학적 에너지저장시스템을 위하여 적어도 하나의 수소화물 전극으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 제40항의 물질.

청구항 43

니켈 5 내지 85몰%을 함유하는 원소 A,B,C,...의 복합성분 합금 $A_aB_bC_c \dots$ 를 준비하는 단계,
 $H_h(aH_h(A)+bH_h(C)+\dots)/(a+b+c+\dots)+K$ (식에서 $H_h=(H_h(A)+H_h(B)+H_h(C), \dots)$ 가 Kcal/mole H 단위로 각기 상기 금속 A, B,C...의 수소화물 형성열이며, K는 $a+b+c+\dots$ 가 각기 2,3,6이면 0.5 내지 -1.5Kcal/mole H 사이의 값을 지니고 $a+b+c+\dots$ 가 2,3,6이 아니면 0Kcal/mole H 값을 지니는 상수이다.)으로 규정되는 상기 복합성분 합금 $A_aB_bC_c \dots$ 의 수소화물 형성열을 산출하는 단계와 상기 수소화물형성의 산출열이 -3.5 내지 -9.0Kcal/mole H 사이의 범위이내 이도록 상기 복합성분 합금 $A_aB_bC_c \dots$ 에서의 a, b, c, \dots 의 적정한값을 설정하는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 수소화물 수소저장 및 수소화물 전극용 복합성분 합금의 조성 선정 방법.

청구항 44

제43항의 방법에 따라 제조된 수소저장 및 수소화물 전극용 물질.

청구항 45

원소 A,B,C,...의 상기 복합성분 합금 $A_aB_bC_c \dots$ 가 니켈을 10 내지 50몰% 함유하며, 상기 수소화물형성열이 -3.5 내지 -9.0Kcal/mole H 사이의 범위내 이도록 상기 복합성분 합금 $A_aB_bC_c \dots$ 에서 a, b, c, \dots 에 대한 적당한 값을 설정하는 것을 특징으로 하는 제43항의 수소저장 및 수소화물 전극용 복합성분합금의 조성 선정 방법

청구항 46

제45항의 방법에 따라 제조된 수소저장 및 수소화물 전극용 물질.