



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월18일
 (11) 등록번호 10-1769630
 (24) 등록일자 2017년08월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 10/30 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
 H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/134 (2010.01)
 H01M 4/1395 (2010.01) H01M 4/24 (2006.01)
 H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7030313
 (22) 출원일자(국제) 2010년05월18일
 심사청구일자 2015년05월07일
 (85) 번역문제출일자 2011년12월19일
 (65) 공개번호 10-2012-0023806
 (43) 공개일자 2012년03월13일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2010/035266
 (87) 국제공개번호 WO 2010/135331
 국제공개일자 2010년11월25일
 (30) 우선권주장
 12/467,993 2009년05월18일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP10144313 A*
 JP2006179430 A*
 KR1020020053807 A*
 JP2006004903 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
파워지닉스 시스템즈, 인코포레이티드
 미국, 캘리포니아 92121, 샌디에고, 스위트 104,
 플랜더스 드라이브 6727
 (72) 발명자
필립스, 제프레이
 미국, 캘리포니아 92037, 라 홀라, 칼레 미라마
 5740
모한타, 사마레쉬
 미국, 캘리포니아 94588, 플레아산트, 큐티스 서
 클 3278
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
강명구, 김현석

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 장정아

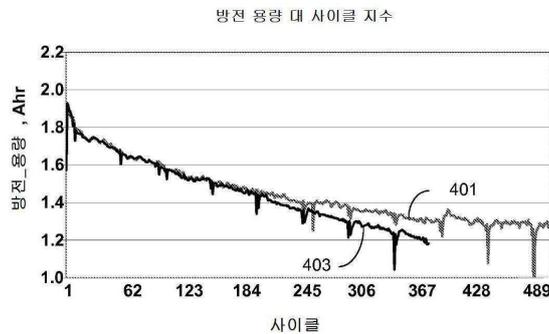
(54) 발명의 명칭 **이차 아연 배터리의용의 페이스트된 아연 전극**

(57) 요약

이차 아연 알칼리 전기화학 전지의 음극용 활물질을 주석 및/또는 납이 코팅된 아연 금속 입자를 사용하여 제조하였다. 납 및 주석 염을 아연 입자, 증점제 및 물을 함유하는 슬러리에 첨가함으로써 아연 입자를 코팅할 수 있다. 아연 산화물 (ZnO), 비스무스 산화물(Bi₂O₃), 분산제, 및 결합제 예컨대 Teflon과 같은 나머지 아연 전극 구

(뒷면에 계속)

대표도 - 도6a



도 6A

성성분을 그 후 첨가한다. 수득된 슬러리/페이스트는 안정한 점도를 가지며 아연 전극의 제조 동안 작업하기 용이하다.

또한, 아연 전극은, 코발트가 전해질 내에 존재할 때, 기체 발생하는 경향이 훨씬 덜하다. 본 발명에 따라 생성된 전극으로부터 제조된 전지는 종래 전지보다 60~80%만큼 훨씬 적은 수소 기체 발생을 나타낸다. 아연 전도성 매트릭스가 손상되지 않은 채로 유지하고 보관 방전이 감소되므로, 전지의 사이클 수명 및 보관 기간이 또한 개선된다.

(72) 발명자

마스케, 세실리아

미국, 캘리포니아 92131, 샌 디에고, 카미니토 도하 9716

보세, 디관, 샤카라바르타이

미국, 캘리포니아 92126, 샌 디에고, 카미니토 알바레즈 10834

후, 제임스, 제이.

미국, 캘리포니아 92126, 샌 디에고, 카를 캐년 로드 #52 9494

미킨네이, 브라이언, 엘.

미국, 캘리포니아 92128, 샌 디에고, 코르테 포토시 17628

명세서

청구범위

청구항 1

이차 니켈 아연 전지로서, 상기 전지는

아연 분말 입자를 갖는 아연 음극으로서, 상기 아연 분말 입자는 크기가 100 마이크로미터 미만이며 주석 및 납 중 적어도 하나로 코팅되는 상기 아연 음극; 및

코발트 금속 및 코발트 화합물 중 적어도 하나의 물질을 포함하는 니켈 양극

을 포함하고,

상기 주석은, 존재하는 경우, 아연 음극 활물질의 1 중량% 미만을 구성하며, 그리고 상기 납은, 존재하는 경우, 아연 음극 활물질의 0.05 중량% 미만을 구성하는, 이차 니켈 아연 전지.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 아연 음극 활물질은 아연 산화물, 비스무스 산화물, 및 결합제를 더욱 포함하는, 이차 니켈 아연 전지.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서, 니켈 양극은, 코발트 산화물, 코발트 수산화물, 및 코발트 옥시수산화물 중 적어도 하나인 코발트 화합물로 코팅된 니켈 수산화물 입자를 포함하는, 이차 니켈 아연 전지.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 코발트 금속 및 코발트 화합물 중 적어도 하나의 물질은 코발트 금속, 코발트 산화물, 코발트 수산화물, 및 코발트 옥시수산화물 중 적어도 하나의 물질의 입자를 포함하고, 상기 양극은 니켈 수산화물 입자를 더욱 포함하는, 이차 니켈 아연 전지.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 아연 분말 입자는 40 마이크로미터 미만의 크기인, 이차 니켈 아연 전지.

청구항 8

이차 니켈 아연 전지를 제조하는 방법으로서, 상기 방법은

(a) 납 및 주석 중 적어도 하나로 아연 금속 입자를 코팅하는 단계;

(b) 코팅된 아연 입자, 아연 산화물, 비스무스 산화물, 분산제, 결합제, 및 액체로부터 페이스트를 제조하는 단계; 및

(c) 상기 페이스트를 전극 기판 상에 코팅함으로써 상기 페이스트를 아연 전극에 삽입(incorporating)시키는 단계,

(d) 상기 아연 전극을 니켈 전극과 연결하는 단계 - 상기 아연 전극과 니켈 전극 사이에 격리판 층이 존재하며, 상기 니켈 전극은 코발트 금속 및 코발트 화합물 중 적어도 하나의 물질을 포함함 - 를 포함하며,

상기 주석은, 존재하는 경우, 아연 음극 활물질의 1 중량% 미만을 구성하며, 그리고 상기 납은, 존재하는 경우, 아연 음극 활물질의 0.05 중량% 미만을 구성하는, 이차 니켈 아연 전지를 제조하는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 코팅 작업은 아연 금속 입자를 용해성 주석 염 및 용해성 납 염 중 적어도 하나의 용해성 염을 포함하는 용액과 접촉시키는 것을 포함하는, 이차 니켈 아연 전지를 제조하는 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 사전-용해된 주석 염 용액을 상기 페이스트에 첨가하는 것을 더욱 포함하는, 이차 니켈 아연 전지를 제조하는 방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서, 상기 납 및 주석 중 적어도 하나로 아연 금속 입자를 코팅하는 단계는 아연 금속 입자를 주석 셀페이트, 주석 아세테이트, 주석 클로라이드, 주석 플루오보레이트, 및 주석 나이트레이트로 구성된 군으로부터 선택되는 최소 1종의 용해성 주석 염을 포함하는 용액과 접촉시키는 것을 포함하는, 이차 니켈 아연 전지를 제조하는 방법.

청구항 12

제 8 항에 있어서, 상기 납 및 주석 중 적어도 하나로 아연 금속 입자를 코팅하는 단계는 아연 금속 입자를 납 아세테이트, 납 클로라이드, 납 플루오보레이트, 및 납 나이트레이트로 구성된 군으로부터 선택되는 최소 1종의 용해성 납 염을 포함하는 용액과 접촉시키는 것을 포함하는, 이차 니켈 아연 전지를 제조하는 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

제 8 항에 있어서, 상기 페이스트는 용해된 주석 염을 더욱 포함하는, 이차 니켈 아연 전지를 제조하는 방법.

청구항 16

제 8 항에 있어서, 상기 아연 금속 입자는 40 마이크론 미만의 크기를 갖는, 이차 니켈 아연 전지를 제조하는 방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

제 1 항에 있어서, 상기 아연 분말 입자는 비스무스 및 인듐 중 적어도 하나와 아연의 합금을 포함함을 특징으로 하는, 이차 니켈 아연 전지.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 비스무스 및 인듐 중 적어도 하나와 아연의 합금을 포함하는 상기 아연 분말 입자는 크기가 40 마이크로 미만이인, 이차 니켈 아연 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] **관련 출원의 상호 참조**

[0002] 본 출원은 미국 특허 출원 제12/467,993호, 발명의 명칭 "PASTED ZINC ELECTRODE FOR RECHARGEABLE NICKEL-ZINC BATTERIES"(2009.05.18. 출원)에 대한 우선권을 주장하며, 상기 문헌은 그 전체가 모든 목적을 위하여 본 명세서에 참고문헌으로 수록된다.

[0003] **발명의 분야**

[0004] 본 발명은 일반적으로 이차 배터리(rechargeable battery)에 관한 것이며, 특히 이차 니켈-아연 배터리에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 이차 니켈-아연 배터리에서 사용되는 아연 음극용 조성물 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] **배경**

[0006] 전통 공구와 같은 무선 휴대용 장치의 유행이 또한 고 전력을 전달할 수 있는 고 에너지 밀도 이차 배터리에 대한 수요 및 요구를 증가시켰다. 전력 및 에너지 밀도 요구가 증가함에 따라, 긴 사이클 수명 이차 전극에 대한 수요 또한 증가한다. 알칼리 아연 전극은 고 전압, 저 당량 및 저 비용으로 알려져 있다. 충전 및 방전 과정과 관련된 빠른 전기화학적 속도론은 아연 전극이 고 전력 및 고 에너지 밀도 둘 모두를 전달할 수 있게 한다.

[0007] 아연과 관련된 낮은 산화환원 전위는 전극을 수소 생성과 관련하여 불안정하게 만든다. 아연을 사용하는 일차 알칼리 배터리는 아연을 특정 원소와 합금처리하고 기체발생 억제제를 사용함으로써 이러한 문제를 해결하였다. 아연과 접촉하게 되는 물질의 순도가 중요하며, 또한 모든 수소 생성 촉매에 대한 아연의 노출을 제한하는 것이 중요하다. 일차 전지와 이차 전지에 대한 출발 물질 사이의 차이는 모든 부식 억제 접근 기술 및 효율성에 영향을 미친다. 아연 일차 배터리는 충전된 상태에서 제조되는 반면 아연 이차 배터리는 상당히 방전된 상태에서 제조된다. 아연 일차 배터리에서, 활물질은 100 내지 300 마이크로미터의 입자를 갖는 고휘화된 분말 형태의 금속 아연이다. 아연 이차 배터리에서, 활물질은 소량의 아연 금속을 가지며, 대략 0.2 내지 0.3 마이크로미터의 입자 크기인, 아연 산화물 (ZnO)이다. 이차 전지의 음극에서 사용되는 작은 아연 산화물 입자는 일차 배터리에서 사용되는 아연 전극 내 입자보다 10의 2승 더 큰 표면적을 야기한다. 아연의 부식 속도는, 일단 초기 충전 이후에 형성되면, 이차 배터리에서 상당히 더 크다. 부식을 최소화하고 제조가능성을 개선하기 위한 이차 아연 전극 조성물 및 그 제조 방법에 대한 개발이 지속적으로 추고되고 있다.

발명의 내용

[0008] **발명의 개요**

[0009] 이차 아연 알칼리 전기화학 전지의 음극용 활물질은 주석 및/또는 납으로 코팅된 아연 금속 입자로 제조된다. 아연 입자, 증점제 및 물을 함유하는 혼합물에 납 및 주석 염을 첨가함으로써 아연 입자를 코팅할 수도 있다. 나머지 아연 전극 구성성분 예를 들면 아연 산화물 (ZnO), 비스무스 산화물(Bi₂O₃), 분산제, 및 결합제 예컨대 Teflon을 그 후 첨가한다. 아연 금속을 아연 산화물 및 또 다른 전극 구성성분의 존재 하에서 코팅할 수 있다. 수득된 슬러리/페이스트는 안정한 점도를 가지며 아연 전극의 제조 동안 작업하기 용이하다. 또한, 아연 전극은, 코발트가 전해질 내에 존재할 때, 기체 발생하는 경향이 훨씬 덜하다. 본 발명에 따라 생성된 전극으로부터 제조된 전지는 종래 전지보다 60~80%만큼 훨씬 적은 수소 기체 발생을 나타낸다. 아연 전도성 매트릭스가 손상되지 않은 채로 유지하고 보관 방전이 감소되므로, 전지의 사이클 수명 및 보관 기간이 또한 개선된다.

[0010] 한 양상에서, 본 발명은 아연 음극을 갖는 니켈 아연 전지에 관한 것이다. 전극은 납, 주석 또는 둘 모두로 코팅되고 약 100 마이크로 미만의 크기, 약 40 마이크로 미만의 크기, 약 25 마이크로미터의 크기, 또는 약 5-15 마이크로미터의 크기인 아연 분말 입자를 포함한다. 금속 아연 입자를 전극에 첨가하여 전도성 매트릭스를 생성하고 사이클링 동안 유지시킨다. 아연보다 더 귀금속인 납과 주석은 아연 전위에서 방전되지 않을 것이며 이들이 코팅

하고 있는 아연 입자를 보호할 것이다. 전극은 방전 동안 더 우수한 접촉성(connectivity)을 유지할 것이다. 단지 소량의 납 및 주석이 사용된다. 다양한 구체 예에 따르면, 납은 아연 전극 활물질의 약 0.05% 미만일 수 있으며 주석은 아연 전극 활물질의 약 1% 미만일 수 있다. 니켈 아연 전지는 또한 니켈 양극을 포함한다. 양극은 코발트 및/또는 코발트 화합물을 함유할 수 있으며, 이들은 니켈 수산화물 입자에 코팅되거나 또는 코발트 금속, 코발트 산화물, 코발트 수산화물, 코발트 옥시수산화물, 및/또는 또 다른 코발트 화합물 중 어느 하나로서 개별적으로 양극에 첨가될 수 있다. 양극은 또한 코팅되지 않은 니켈 수산화물 입자를 포함할 수도 있다.

[0011] 본 발명의 또 다른 양상은 니켈-아연 전지용 아연 음극을 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 바람직하게는 슬러리에서, 아연 입자를 사용하여 아연 금속 입자 상에 납 및/또는 주석을 코팅하여 활물질 슬러리/페이스트를 형성하는 단계, 및 상기 활물질을 아연 전극 내에 삽입(incorporate)시키는 단계를 포함한다. 다양한 구체 예에 따라, 적어도 1종의 용해성 주석 염 및 적어도 1종의 용해성 납 염을 액체 매질에서, 바람직하게는 물에서 아연 금속 입자에 첨가하여 아연 금속 입자를 코팅한다. 액체 매질은 또한 증점제(요변성제), 및/또는 결합제를 포함할 수 있다. 주석 및 납을 사용하여 아연 입자를 코팅할 수 있다. 주석 염은 주석 설페이트, 주석 아세테이트, 주석 플루오보레이트, 주석 클로라이드, 및 주석 나이트레이트 중의 하나 또는 그 이상일 수 있다. 납 염은 납 아세테이트, 납 클로라이드, 납 플루오보레이트, 또는 납 나이트레이트 중의 하나 또는 그 이상일 수 있다. 코팅 작업으로 활물질을 형성하기 위하여 사용될 수 있는 슬러리를 수득할 수 있다. 일부 구체 예에서, 슬러리를 활물질에 삽입시키기 전에 처리할 수 있다. 예컨대, 슬러리를 농축시키거나, 가열하거나 또는 세척할 수 있다. 아연 입자 슬러리는 또한 용액 내 일부 잔류 주석 및 납 염을 포함할 수 있다. 잔류 주석 및 납 염은 후속하여 전기화학적으로 형성된 염을 (전지 형성(cell formation) 이후) 코팅하여 부식으로부터 아연을 더욱 보호할 수도 있다.

[0012] 활물질 슬러리/페이스트를 아연 입자 슬러리를 사용하여 형성한다. 나머지 아연 전극 구성성분을 슬러리에 첨가한다. 이러한 구성성분은 아연 산화물, 비스무스 산화물, 분산제, 결합제, 및 액체를 포함할 수 있다. 불용성 부식 방지제와 같은 또 다른 첨가제가 포함될 수 있다. 이러한 구성성분은, 슬러리에 첨가될 때, 혼합 후에 작동할 수 있는 슬러리 또는 페이스트를 형성하는, 사전-혼합된 분말 형태일 수 있다. 음극 제조의 한 양상은 제조 기간 동안에 걸친 슬러리 및 페이스트의 안정성이다. 페이스트/슬러리는 4-6 시간 또는 그 이상 소요될 수 있는 공정인 슬러리 제조에서부터 기관상에서의 페이스트화까지의 기간 동안에 걸쳐 안정할 필요가 있다. 극히 소량의 납 및 주석의 첨가가 페이스트/슬러리를 안정화시킨다는 것이 밝혀졌다. 일부 구체 예에서, 용해성 납 및 용해성 주석을 별도로 첨가할 수 있다. 예컨대, 사전-용해된 주석 염 용액을 나머지 아연 전극 구성성분의 첨가 후에 활물질 페이스트에 첨가할 수도 있다. 페이스트에서의 납 농도는 최대 약 0.05 중량%일 수 있으며, 납 농도는 최대 약 1중량%일 수 있다.

[0013] 60°C 온도에서 시험하여, 완전히 충전된 전지에서 아연의 부식으로 인한 기체발생이 전지가 아연 전극을 포함할 때 60-80% 만큼 감소한다는 것을 밝혔다. 적은 기체발생은 자가-방전 및 전지 내 압력을 감소시켜 감소된 전해질 누출 및 가시적인 돌출을 야기한다.

[0014] 아연 입자를 제조과정에서 전극에 첨가하여 사이클링 동안 전극 내에서 전도성 매트릭스를 생성하고 유지시킨다. 사용된 금속 아연 입자는 아연 산화물 입자보다 더 크며 약 100 마이크론 미만, 또는 약 40 마이크론의 크기이다. 금속 아연 입자의 크기는 완전 방전을 방지하여 손상되지 않은 내부 코어를 남겨둘 수 있으며, 상기 내부 코어는 자신의 금속적 특성에도 불구하고 절연성 표면 산화물로 인하여 접촉성을 상실할 수도 있다. 불활성이나 전도성인 층, 즉 주석 및 납을 아연 입자의 표면에 유지시키는 것은 아연 입자의 보전성을 유지하는 것을 도울 것이다.

[0015] 또 다른 양상에서, 본 발명은 갓-제조된(as-fabricated) 아연 전극에 관한 것이다. 전극은 아연 산화물, 납 및/또는 주석으로 코팅된 아연 입자, 비스무스 산화물, 및 결합제를 갖는 활물질 층 및 전도성 기관 층을 포함한다. 아연 입자는 전술한 공정을 사용하여 코팅될 수 있거나 또는 특정함량의 납 및/또는 주석으로 사전코팅되어 수득될 수 있다. 활물질에서 납의 농도는 최대 약 0.05중량%일 수 있으며, 납 농도는 최대 약 1중량%일 수 있다.

[0016] 이러한 그리고 또 다른 특징 및 장점이 관련된 도면을 참고하여 이하에서 더욱 기술된다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도면의 간단한 설명

도 1A는 본 발명의 다양한 구체 예를 포함하기에 적절한 원통형 배터리 전지의 분해도이다.

도 1B는 본 발명의 다양한 구체 예를 포함하기에 적절한 원통형 배터리 전지의 횡단면도이다.

도 2는 격리판의 다양한 층의 단면도이다.

도 3은 아연 입자 상의 주석 및 납 코팅을 갖는 그리고 갖지 않는 음성 활물질 페이스트를 비교하는 점도 그래프이다.

도 4A는 알칼리 용액 중의 아연의 부식 속도에 대한 납의 효과를 나타내는 막대 그래프이다.

도 4B는 코발트를 갖는 알칼리 용액 중의 아연의 부식 속도에 대한 납의 효과를 나타내는 막대 그래프이다.

도 5는 음성 페이스트 중의 주석 및 납의 서로 다른 함량에 대한 부식 감소의 백분율을 나타내는 그래프이다.

도 6A는 납 코팅된 아연 입자를 갖는 전지와 코팅안된 아연 입자를 갖는 대조군 전지의 방전 용량의 그래프이다.

도 6B는 주석 코팅된 아연 입자를 갖는 전지와 코팅안된 아연 입자를 갖는 대조군 전지의 방전 용량의 그래프이다.

도 7은 납 및 주석 코팅된 아연 입자를 갖는 전지와 코팅안된 아연 입자를 갖는 대조군 전지의 방전 용량의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명의 상세한 설명

[0019] 본 발명의 구체 예를 니켈-아연 전지를 위한 아연-아연 산화물 음극의 제조와 관련하여 그리고 음성 아연-아연 산화물 활물질과 관련하여 본 명세서에서 설명한다. 해당 기술분야의 통상의 기술자는 후술하는 본 발명의 상세한 설명이 단지 예시적인 것이며 어떠한 방식으로든 제한적으로 의도되지 않음을 이해할 것이다. 본 발명의 또 다른 구체 예가 본 문헌의 이익을 갖는 통상의 기술자에게 용이하게 제안될 수 있다. 예컨대, 본 발명은 은-아연 또는 아연-공기 배터리와 같은 또 다른 이차 배터리에서 사용될 수도 있다. 본 문헌에서 용어 "배터리(battery)" 및 "전지(cell)"는 상호 교환적으로 사용될 수 있다.

[0020] 도입

[0021] 본 발명은 이차 아연 전지에서 사용을 위한 음극 제조를 위한 개선된 방법을 제공한다. 본 발명은 제조 방법을 훨씬 더 관리가능하도록 만든다. 본 발명의 수득된 이차 전지는 오랜 보관 기간, 오랜 사이클 수명, 적은 누출 및 거의 없거나 전혀 없는 돌출 중 하나 또는 그 이상의 특징을 가진다.

[0022] 종래 니켈 양극은 활물질 내에 코발트 입자를 포함한다. 코발트 입자는 코발트 금속 및/또는 코발트 산화물 (또는 가끔 코발트 수산화물 또는 코발트 옥시수산화물)로서 제공될 수 있다. 용해된 코발트가 셀의 형성 과정 (formation process)이 완결되기 이전에 양극으로부터 이동할 수 있음을 발명자들은 인식하였다. 전지에 전해질을 채우고 첫 번째 충전을 적용하는 사이의 기간 동안 또는 전기화학 전지의 형성 과정의 일부인 첫 번째 충전 동안 이동(migration)이 일어날 수 있다. 코발트 이동은 페이스트된 양극보다 소결된 양극에 있어서 덜 중요하다. 코발트 공급원이 또한 코발트가 전해질에 용해되어 양극으로 이동하는지 여부에 대하여 영향을 미친다. 일반적으로, 유리되어 첨가된 코발트/코발트 화합물이, 전형적인 양극을 형성하는 또 다른 입자, 예를 들면 니켈 수산화물 입자 상에 코팅되거나 또는 그 안에 삽입된 코발트보다 더욱 이동하는 경향이 있다. 음극의 코발트가 음극에서의 수소 생성에 촉매작용할 수 있음을 발명자들은 밝혔다. 본 발명의 특정한 특징은 이러한 코발트의 촉매적 효과를 완화시키는 것이다.

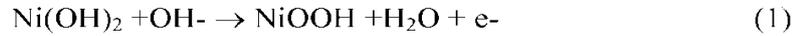
[0023] 밀봉된 이차 Ni-Zn 배터리가 전동 공구 및 하이브리드 전기 자동차와 같은 고 전력 응용을 위하여 개발되었다. 이러한 배터리는 2000W/kg 초과와 최대 전력 밀도를 갖는 예외적인 고-비율 충전 및 방전 능력을 나타낸다. 용해성 코발트 화학종의 이러한 효과는 작동 및 배터리 보관 둘 모두 동안 수소 생성을 촉진함으로써 이러한 유형의 배터리에서 특히 해로울 수 있다. 촉진된 수소 생성은 다중-전지 배터리에서의 전지-대-전지 불균형을 야기할 수 있으며, 조기 고장을 야기할 수 있는 수지상 단락(dendritic shorts)의 발생을 촉진시킬 수 있다.

[0024] 알칼리 전해질이 수지상(dendrite) 성장을 확인하기 위하여 개발되었으나 그 효율은 코발트 오염의 존재하에서

감소된다. 이차 Ni-Zn 배터리의 개선된 알칼리 전해질의 예는 Jeffrey Phillips의 미국 특허 공개공보 US20060127761, 발명의 명칭 "Electrolyte Composition For Nickel-Zinc Batteries"에 기재되어 있으며, 상기 문헌은 본 명세서에 참고문헌으로 수록된다.

[0025] 니켈 아연 배터리의 전기화학적 반응

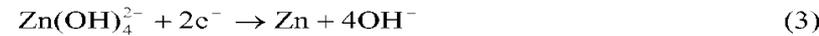
[0026] 알칼리 전기화학 전지에서 니켈 수산화물 양극에 대한 충전 과정은 다음 반응식에 따라 수행된다:



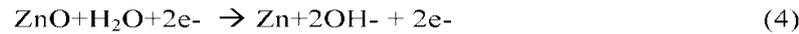
[0028] 알칼리 전해질은 Zn 전극내에서 이온 캐리어로서 작용한다. 이차 Zn 전극에서, 출발 활물질은 ZnO 분말 또는 아연과 아연 산화물 분말의 혼합물이다. ZnO 분말은 KOH 용액에 용해되어 아연산염(zincate) (Zn(OH)_4^{2-})을 형성하고, 상기 아연산염은 충전 과정 동안 아연 금속으로 환원된다. Zn 전극에서의 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다:



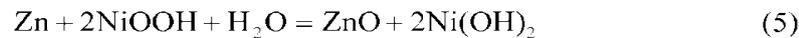
[0030] 및



[0032] 따라서, 음극 알짜 전극은 다음과 같다:



[0034] 따라서, 전체 Ni/Zn 배터리 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다:



[0036] 아연 전극의 방전 과정에서, 아연 금속은 전자를 제공(donate)하여 아연산염을 형성한다. 동시에, KOH 용액에서의 아연산염의 농도가 증가한다. 아연산염 농도의 증가는 아연산염의 침전을 야기하여 ZnO를 형성하며, 이는 반응 (103)으로 제시된다. 아연 전극에서 일어나는 이러한 전이(transformation) 및 응집(agglomeration)은 많은 충전 및 방전 사이클에 따라 전극 활성의 종국적인 상실에 대한 주된 요인이다. 격리판에서의 아연산염의 침전을 제거하기 위한 Ni-Zn 배터리 기술에서의 일부 개선사항이 전술한 미국 특허 공개공보 US20060127761 및 미국 특허 공개공보 US20060207084, 및 Jeffrey Phillips의 발명의 명칭 "Method of Manufacturing Nickel-Zinc Batteries"에 기재되어 있으며, 이는 본 명세서에서 참고문헌으로 수록된다.

[0037] 니켈 배터리 및 배터리 구성성분

[0038] 도 1A 및 1B는 본 발명의 구체 예에 따르는 원통형 전력 전지의 주된 구성성분의 도시적인 제시이며, 도 1A는 전지의 분해도를 나타낸다. 교대로 있는 전극 및 전해질(격리판) 층이 원통형 어셈블리(101) (또한 "젤리롤"이라 불림) 내에 제공된다. 원통형 어셈블리 또는 젤리롤(101)은 캔(113) 또는 또 다른 보관 용기 안쪽에 위치한다. 음성 컬렉터 디스크(103)와 양성 컬렉터 디스크(105)가 원통형 어셈블리(101)의 양 반대쪽 끝단에 부착된다. 음성 및 양성 컬렉터 디스크는 내부 단자로서 역할을 하는데, 음성 컬렉터 디스크는 음극과 전기적으로 연결되고 양성 컬렉터 디스크는 양극과 전기적으로 연결된다. 캡(109)과 캔(113)이 외부 단자로서의 역할을 한다. 도시된 구체 예에서, 음성 컬렉터 디스크(103)는 음성 컬렉터 디스크(103)를 캡(109)에 연결하기 위한 탭(107)을 포함한다. 양성 컬렉터 디스크(105)는 캔(113)에 용접되거나 또는 또 다른 방법으로 전기적으로 연결된다. 또 다른 구체 예에서, 음성 컬렉터 디스크는 캔에 연결되고 양성 컬렉터 디스크는 캡에 연결된다.

[0039] 친공을 갖는 음성 컬렉터 디스크(103) 및 양성 컬렉터 디스크(105)가 제시되며, 이는 젤리롤과의 결합 및/또는 전지의 한 부분에서 다른 부분으로의 전해질의 이동을 촉진하기 위하여 사용될 수 있다. 또 다른 구체 예에서, 디스크는 슬롯(방사형 또는 주변장치용), 그루브(groove), 또는 결합 및/또는 전해질 분배를 촉진하기 위한 또 다른 구조물을 사용할 수 있다.

- [0040] 가요성(flexible) 개스킷(111)이 캔(113)의 상단 부분에서 주변 가장자리를 따라 제공된 원주 구슬(circumferential bead)(115) 위에 놓이고, 캡(109)에 들어맞는다. 개스킷(111)은 캡(109)을 캔(113)으로부터 전기적으로 격리시키는 역할을 한다. 일부 구체 예에서, 그 위에 개스킷(111)이 놓인 구슬(115)은 폴리머 코팅으로 코팅된다. 개스킷은 캡을 캔으로부터 전기적으로 격리시키는 임의 물질로 제조될 수 있다. 바람직하게는 상기 물질은 고온에서 인지가능할 정도로 비틀리지 않으며; 이러한 한 가지 물질은 나일론이다. 또 다른 구체 예에서, 알칼리 전해질을 이동시켜서 결국 봉합부분 또는 또 다른 가능한 누출점에서 전지로부터 누출되도록 하는 추진력을 감소시키는 비교적 소수성인 물질을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 덜 습윤성(wettable) 물질의 예는 폴리프로필렌이다.
- [0041] 도 1B에 도시된 바와 같이, 캔 또는 또 다른 보관 용기를 전해질로 채운 후, 용기를 밀봉하여 전극과 전해질을 주위환경으로부터 격리시킨다. 개스킷을 전형적으로 크립핑 공정(crimping process)으로 밀봉한다. 일부 구체 예에서, 밀봉제(sealing agent)를 사용하여 누출을 방지한다. 적절한 밀봉제의 예에는 역청질 밀봉제, 타르 및 Cognis of Cincinnati, OHS로부터 구입가능한 VERSAMID®가 포함된다.
- [0042] 일부 구체 예에서, 전지는 전해질 "부족(starved)" 상태에서 작동하도록 구성된다. 또한, 일부 구체 예에서, 본 발명의 니켈-아연 전지는 부족한 전해질 양상(starved electrolyte format)을 사용한다. 이러한 전지는 활성 전극 물질의 양에 비하여 비교적 적은 양의 전해질을 가진다. 이들은 전지의 내부 영역에 자유 액체 전해질을 갖는 침수형 전지(flooded cell)와는 쉽게 구별될 수 있다. 본 명세서의 참고문헌으로 수록된 미국 특허 출원 공개공보 US2006-0240317A1(2005.04.26. 출원), 발명의 명칭 "Nickel Zinc Battery Design"에 개시된 바와 같이, 다양한 이유 때문에, 부족 상태(starved condition)에서 전지를 작동시키는 것이 바람직할 수 있다. 부족형 전지(starved cell)는 일반적으로 전지 전극 스택 내 전체 공극 부피가 전해질에 의해 완전하게 채워지지 않은 것을 의미하는 것으로 이해된다. 전형적인 예에서, 전해질이 채워진 이후의 부족형 전지의 공극 부피는 채워지기 전의 전체 공극 부피의 최소 약 10%일 수 있다.
- [0043] 본 발명의 배터리 전지(battery cell)는 많은 서로 다른 모양 및 크기를 가질 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 원통형 전지는 종래의 AAA 전지, AA 전지, A 전지, C 전지 등의 지름 및 길이를 가질 수 있다. 종래의 전지 설계가 일부 응용에서 적절하다. 특정 구체 예에서, 전지 크기는 22mm 지름 및 43mm 길이의 서브-C 전지 크기이다. 본 발명은 또한 비교적 소규모의 각형 전지 양상, 뿐만 아니라 다양한 비-휴대용 응용분야에서 사용되는 여러 더 큰 양상의 전지에서 사용될 수도 있다. 예를 들어 전동 공구 또는 잔디용 공구용 배터리 팩의 특징이 종종 배터리 전지의 크기 및 모양을 규정한다. 본 발명은 또한 본 발명의 1종 이상의 니켈-아연 배터리 및 전기 장치에서 충전과 방전을 가능하게 하는 적절한 케이스, 접촉장치, 및 전도성 배선을 포함하는 배터리 팩에 관한 것이다.
- [0044] 도 1A 및 1B에 제시된 구체 예는 종래 니켈-카드뮴 전지에서 극성 역전(polarity reverse)을 가지는데, 즉 캡이 음성이고 캔이 양성임에 주목하라. 종래 전력 전지에서, 전지의 극성은 캡이 양성이고 캔 또는 용기가 음성이다. 환언하면, 전지 어셈블리의 양극은 캡과 전기적으로 연결되고, 전지 어셈블리의 음극은 전지 어셈블리를 지지하는 캔과 전기적으로 연결된다. 본 발명의 일부 구체 예에서, 도 1A 및 1B에 도시된 것을 포함하여, 전지의 극성은 종래 전지의 극성과 반대이다. 따라서, 음극은 캡과 전기적으로 연결되며 양극은 캔과 전기적으로 연결된다. 본 발명의 구체 예에서, 극성이 양성 캡을 갖는 종래 설계와 동일하게 유지됨을 이해하여야 한다.
- [0045] 캔은 최종 전지의 외부 하우징 또는 케이싱으로서 작용하는 용기이다. 캔이 음성 단자인 종래 전지에서, 캔은 전형적으로 니켈-플레이트 강(nickel-plated steel)이다. 지적인 바와 같이, 본 발명에서 캔은 음성 또는 양성 단자 중 어느 하나일 수 있다. 캔이 음성인 구체 예에서, 캔 물질은, 상기 물질이 아연 전극의 전위와 상응하는 또 다른 물질로 코팅되는 한, 종래 니켈 카드뮴 배터리에서 사용된 물질, 예를 들면 강(steel)과 유사한 조성일 수 있다. 예를 들면, 음성 캔은 구리와 같은 물질로 코팅되어서 부식을 방지할 수 있다. 캔이 양성이고 캡이 음성인 구체 예에서, 캔은 종래 니켈-카드뮴 전지에서 사용된 것과 유사한 조성물, 전형적으로 니켈-플레이트 강일 수 있다.
- [0046] 일부 구체 예에서, 캔의 내부는 수소 재결합에 조력하는 물질로 코팅될 수도 있다. 수소 재결합에 촉매작용하는 임의 물질이 사용될 수 있다. 이러한 물질의 예는 은 산화물이다.
- [0047] **누출 캡**
- [0048] 일반적으로 전지가 주변환경으로부터 밀봉되지만, 전지에 있어서, 충전 및 방전 동안 발생하는 기체를 배터리로

부터 누출시키도록 하는 것이 가능하다. 전형적인 니켈 카드뮴 전지는 약 200 파운드/제곱인치(PSI)의 압력에서 기체를 누출시킨다. 일부 구체 예에서, 니켈 아연 전지는 상기 압력 및 심지어 더 높은 압력(예를 들면 최대 약 300 PSI)에서, 누출 필요 없이, 작동하도록 설계된다. 이는 전지 내에서 발생한 산소와 수소의 재결합을 촉진할 수도 있다. 일부 구체 예에서, 전지는 최대 약 450 PSI 및 심지어 최대 약 600 PSI의 내부 압력을 유지하도록 제조된다. 또 다른 구체 예에서, 니켈 아연 전지는 비교적 낮은 압력에서 기체를 누출하도록 설계된다. 이는 전지 내에서의 수소와 산소의 재결합 없이 수소 및/또는 산소 기체의 제어된 방출을 도모하는 설계의 경우 적절할 수 있다.

[0049] 누출 캡 및 디스크, 뿐만 아니라 캐리어 기관 자체의 구조에 대한 일부 상세한 사항은 다음 특허출원에 기재되어 있다: PCT/US2006/015807 (2006.04.25. 출원), 및 PCT/US2004/026859 (2004.08.17. 출원) (공개공보 WO 2005/020353 A3), 이들은 모두 참고문헌으로 본 명세서에 수록된다.

[0050] **전극 및 격리판 구조**

[0051] 도 2는 음극-격리판-양극 샌드위치 구조물 내 층을 나타내며 이는 젤리롤 또는 각형 전지 구조에서 사용될 수 있다. 격리판(205)은 기계적으로 그리고 전기적으로 음극[구성성분(201) 및 (203)]과 양극[구성성분(207) 및 (209)]을 분리시키면서 전극들 사이에서 이온 전류가 흐르는 것을 허용한다. 음극은 전기화학적 활성층(201) 및 전극 기관(203)을 포함한다. 아연 음극의 전기화학적 활성층(201)은 전형적으로 전기화학적 활성물질로서 아연 산화물 및/또는 아연 금속을 포함한다. 층(201)은 또한 또 다른 첨가제 또는 전기화학적으로 활성인 화합물 예를 들면 칼슘 아연산염, 비스무스 산화물, 알루미늄 산화물, 인듐 산화물, 하이드록시에틸 셀룰로오스, 및 분산제를 포함할 수도 있다. 일부 구체 예에 따르는 아연 음극의 조성물을 이하에서 더욱 상세하게 설명할 것이다.

[0052] 음극 기관(203)은 음극 물질(201)과 전기화학적으로 호환가능하여야 한다. 전술한 바와 같이, 전극 기관은 천공된 금속 시트, 신장된 금속, 금속 발포체, 또는 패턴화된 연속 금속 시트의 구조를 가질 수 있다. 일부 구체 예에서, 기관은 단순히 예컨대 금속 호일과 같은 금속 층일 수 있다.

[0053] 음극 반대쪽의 격리판(205)의 또 다른 측면은 양극이다. 양극은 또한 전기화학적 활성층(207) 및 전극 기관(209)을 포함한다. 양극의 층(207)은 전술한 바와 같은, 전기화학적 활성물질로서 니켈 수산화물, 니켈 산화물, 및/또는 니켈 옥시수산화물 및 다양한 첨가제를 포함할 수 있다. 전극 기관(209)은 예를 들면 니켈 금속 발포체 매트릭스 또는 니켈 금속 시트일 수 있다. 니켈 발포체 매트릭스가 사용되는 경우, 층(207)은 하나의 연속 전극을 형성할 것임에 주목하라.

[0054] **격리판**

[0055] 전형적으로, 격리판은 작은 공극을 가질 것이다. 일부 구체 예에서 격리판은 다중 층을 포함한다. 공극 및/또는 라미네이트 구조는 아연 수지상(zinc dendrite)에 대하여 뒤틀린(tortuous) 경로를 제공하며 그에 따라 수지상(dendrite)에 의한 침투 및 단락을 효과적으로 방지한다. 바람직하게는, 다공성 격리판은 약 1.5 내지 10, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 5의 만곡도를 갖는다. 평균 공극 지름은 바람직하게는 최대 약 0.2 마이크로미터(micron)이며, 더욱 바람직하게는 약 0.02 내지 0.1 마이크로미터이다. 또한, 공극 크기는 바람직하게는 격리판 내에서 상당히 균일하다. 특정 구체 예에서, 격리판은 약 35 내지 55%의 공극도를 가지며 바람직한 물질은 45% 공극도 및 0.1 마이크로미터의 공극 크기를 갖는다.

[0056] 일부 구체 예에서, 격리판은 최소 두 개의 층(바람직하게는 정확하게 두 개의 층)을 포함하는데, 아연 침투를 방지하는 장벽층 및 전해질로 전지를 습윤하게 유지하여 이온 전류가 흐르는 것을 허용하는 습윤층(wetting layer)이다. 이는 일반적으로 이웃하는 전극 층 사이에 단지 단일 격리판 물질을 사용하는 니켈 카드뮴 전지의 경우는 아니다.

[0057] 전지의 성능은 양극을 습윤하게 유지하고 음극을 비교적 건조하게 유지함으로써 향상될 수 있다. 따라서, 일부 구체 예에서, 장벽층은 음극에 인접하여 위치하고, 습윤층은 양극에 인접하여 위치한다. 이러한 배치는 전해질을 양극과 밀접하게 접촉하여 유지시킴으로써 전지의 성능을 향상시킨다.

[0058] 또 다른 구체 예에서, 습윤층은 음극과 인접하여 위치하고 장벽층은 양극과 인접하여 위치한다. 이러한 배치는 전해질을 통하여 음극으로의 산소 전달을 촉진함으로써 음극에서의 산소의 재결합을 촉진한다.

- [0059] 장벽층은 전형적으로 미세다공성 막(microporous membrane)이다. 이온 전도성인 임의 미세다공성 막이 사용될 수 있다. 종종 약 30 내지 80%의 공극도와 약 0.005 내지 0.3 마이크론의 평균 공극 크기를 갖는 폴리올레핀이 적절할 것이다. 바람직한 구체 예에서, 장벽층은 미세다공성 폴리프로필렌이다. 장벽층은 전형적으로 약 0.5 - 4 mils 두께이며, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 3 mils 두께이다.
- [0060] 습윤층은 임의의 적절한 습윤가능 격리판 물질로 제조될 수 있다. 전형적으로 습윤층은 비교적 큰 공극도, 예를 들면 약 50 내지 85% 공극도를 갖는다. 예로서는 나일론계 뿐만 아니라 습윤가능 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 물질과 같은 폴리아마이드 물질이 있다. 일부 구체 예에서, 습윤층은 약 1 내지 10 mils 두께, 더욱 바람직하게는 약 3 내지 6 mils 두께이다. 습윤 물질로서 사용될 수 있는 분리 물질의 예는 NKK VL100 (NKK Corporation, Tokyo, Japan), Freudenberg FS2213E, Scimat 650/45 (SciMAT Limited, Swindon, UK), 및 Vilene FV4365를 포함한다.
- [0061] 해당 업계에 공지된 또 다른 격리판 물질을 사용할 수도 있다. 지적인 바와 같이, 나일론계 물질 및 미세다공성 폴리올레핀(예를 들면 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌)이 매우 적절하다.
- [0062] 전극/격리판 설계에서 또 다른 고려 사항은 전극 및 전류 컬렉터 시트와 대략 동일한 폭으로 격리판을 단순 시트로 제공할 것인가, 아니면 하나 또는 둘 모두의 전극을 격리판 층에 넣을 것인가를 결정하는 것이다. 후자의 예에서, 격리판은 전극 층을 효과적으로 인캡슐화하는 전극 시트 중 하나를 위한 "봉지(bag)"로서의 역할을 한다. 일부 구체 예에서, 음극을 격리판 층 내에 인캡슐화하는 것은 수지상 형성을 방지하는 것을 돕는다. 그러나, 또 다른 구체 예에서, 전극을 인캡슐화하지 않으면서 장벽층 시트를 사용하는 것은 수지상 침투에 대한 충분한 예방이 된다.
- [0063] **전해질**
- [0064] 니켈-아연 전지에 관한 일부 구체 예에서, 전해질 조성물은 아연 전극 내 수지상 형성 및 또 다른 형태의 물질 재분배를 제한한다. 적절한 전해질의 예는 M. Eisenberg의 미국 특허 5,215,836 (1993.06.01. 공고)에 개시되어 있으며, 참고문헌으로 본 명세서에 수록된다. 일부 경우, 전해질은 (1) 알칼리 또는 알칼리토 수산화물, (2) 용해성 알칼리 또는 알칼리토 불화물, 및 (3) 보레이트, 아세네이트(arsenate), 및/또는 포스페이트 염(예를 들면, 포타슘 보레이트, 포타슘 메타보레이트, 소듐 보레이트, 소듐 메타보레이트, 및/또는 소듐 또는 포타슘 포스페이트)을 포함한다. 한 특정 구체 예에서, 전해질은 약 4.5 내지 10 당량/리터의 수산화 포타슘, 약 2 내지 6 당량/리터의 붕산 또는 소듐 메타보레이트 및 약 0.01 내지 1 당량의 포타슘 플루오라이드를 포함한다. 고비율(high rate) 응용을 위한 특정하게 바람직한 전해질은 약 8.5 당량/리터의 수산화물, 약 4.5 당량의 붕산 및 약 0.2 당량의 포타슘 플루오라이드를 포함한다.
- [0065] 본 발명은 Eisenberg 특허에서 제시된 전해질 조성물에 한정되는 것은 아니다. 일반적으로, 관심 응용분야에 대하여 특화된 조건을 만족하는 임의 전해질 조성물이면 족하다. 고전력 응용이 요구된다면, 전해질은 매우 우수한 전도도를 가져야 한다. 장기간의 사이클 수명이 요구된다면, 전해질은 수지상 형성을 방지하여야 한다. 본 발명에 있어서, KOH 전해질을 함유하는 보레이트 및/또는 플루오라이드와 함께 적절한 격리판 층을 사용하여 수지상의 형성을 감소시키고 이에 따라 더욱 강하고 긴-수명의 전력 전지를 달성한다.
- [0066] 특정 구체 예에서, 전해질 조성물은 과량인 약 3 내지 5 당량/리터 수산화물(예를 들면, KOH, NaOH, 및/또는 LiOH)을 포함한다. 이는 음극이 아연 산화물계 전극임을 가정한 것이다. 칼슘 아연산염 음극에 대하여, 또 다른 전해질 체제가 적절할 수 있다. 한 예에서, 칼슘 아연산염에 대한 적절한 전해질은 다음의 조성을 갖는다: 약 15 내지 25 중량% KOH, 약 0.5 내지 5.0 중량% LiOH.
- [0067] 여러 구체 예에 따르면, 전해질은 액체 및 겔(gel)을 포함할 수 있다. 겔 전해질은 Noveon of Cleveland, OH사로부터 구입 가능한 CARBOPOL®과 같은 증점제를 포함할 수 있다. 바람직한 구체 예에서, 활성 전해질 물질의 일부분이 겔 형태이다. 특정 구체 예에서, 약 5-25 중량%의 전해질이 겔로서 공급되며 겔 성분은 약 1-2 중량% CARBOPOL®을 포함한다.
- [0068] 일부 경우, 전해질은 전술한 미국 특허 공개공보 US20060127761에 개시된 바와 같이 비교적 높은 농도의 포스페이트를 함유할 수 있다.

- [0069] **음극**
- [0070] 니켈-아연 전지에 적용될 때, 음극은 후술하는 바와 같이 전도도 강화 물질, 부식 방지제, 습윤제와 같은 1종 이상의 추가적인 물질과 선택적으로 결합된 아연 또는 아연산염 이온의 1종 이상의 전기활성 공급원을 포함한다. 전극이 제조될 때, 전극은 쿨롬 용량, 활성 아연의 화학적 조성, 공극도, 만곡도(tortuosity) 등과 같은 특정한 물리적, 화학적 및 모폴로지 특성에 의해 특징 지워진다.
- [0071] 일부 구체 예에서, 전기화학적으로 활성인 아연 공급원은 다음 성분 중 1종 이상을 포함할 수 있다: 아연 산화물, 칼슘 아연산염, 아연 금속, 및 다양한 아연 합금. 이러한 물질 중 임의의 것이 제조 과정 동안 제공되거나 및/또는 정상 전지 사이클링 동안 생성될 수 있다. 특정 실시예로서, 칼슘 아연산염을 고려하면, 칼슘 아연산염은 예를 들면 칼슘 산화물 및 아연 산화물을 함유하는 페이스트 또는 슬러리로부터 생성될 수 있다. 금속 아연 입자가 생성되고 사이클링 동안 전도성 매트릭스를 유지할 수 있다.
- [0072] 아연 합금이 사용되는 경우, 상기 아연 합금은 일부 구체 예에서 비스무스 및/또는 인듐을 포함한다. 일부 구체 예에서, 상기 아연 합금은 최대 약 20 부/백만(parts per million) 납(lead)을 포함할 수도 있음, 또 다른 구체 예에서 최대 10 부/백만 납을 포함할 수도 있다. 이러한 조성 조건을 만족하는 상업적으로 구입가능한 아연 합금 공급원은 Noranda Corporation of Canada 사에 의해 공급되는 PG101이다.
- [0073] 아연 활물질은 분말, 과립 조성물 등의 형태로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 아연 전극 페이스트 제제에 사용되는 각 구성성분은 비교적 작은 입자 크기를 갖는다. 이는 입자가 양극과 음극 사이의 격리판을 관통하거나 또는 또 다른 방법으로 손상을 가하는 경향을 감소시킨다.
- [0074] 전기화학적으로 활성인 아연 성분에 추가하여, 음극은 이온 전달, 전자 전달 (예를 들면, 물질이 전도도를 증가 시킴), 습윤화, 공극도, 구조 집약도(예를 들면 결합), 기체발생, 활물질 용해도, 장벽 특성(예를 들면 전극을 떠나는 아연의 양 감소), 부식 방지 등과 같은 전극 내 특정 과정을 촉진하거나 또는 또 다른 방법으로 영향을 미치는 1종 이상의 추가적인 물질을 포함할 수 있다.
- [0075] 예를 들면, 일부 구체 예에서, 음극은 비스무스 산화물, 인듐 산화물, 및/또는 알루미늄 산화물과 같은 산화물을 포함한다. 비스무스 산화물 및 인듐 산화물은 아연과 반응하여 전극에서의 기체발생을 감소시킨다. 비스무스 산화물은 건조 음극 제제의 약 1 내지 10 중량%의 농도로 제공될 수 있다. 이는 수소와 산소의 재결합을 촉진할 수 있다. 인듐 산화물은 건조 음극 제제의 약 0.05 내지 1 중량%의 농도로 존재할 수 있다. 알루미늄 산화물은 건조 음극 제제의 약 1 내지 5 중량%의 농도로 제공될 수 있다.
- [0076] 일부 구체 예에서, 1종 이상의 첨가제가 아연 전기활물질의 부식 내성 개선 및 그로 인한 장기간의 보관 기간을 촉진하기 위하여 포함될 수도 있다. 보관 기간은 배터리 전지의 상업적 성공 또는 실패에 대하여 결정적일 수 있다. 배터리가 본질적으로 화학적으로 불안정한 장치임을 고려하면, 음극을 비롯한 배터리 성분을 화학적으로 유용한 형태로 보존하는 단계가 필요하다. 전극 물질이 사용되지 않은 채 수 주 또는 수 개월에 걸쳐 상당한 정도로 부식되거나 또는 또 달리 품질저하된다면, 그 가치는 짧은 보관 기간에 의해 제한되게 된다. 소량의 납과 주석의 첨가가 아연 부식 저항성을 개선시키는 데 매우 효과적임을 발명자들이 밝혀냈다.
- [0077] 미국 특허 4,118,551에서 Chireau et al. 등은 아연의 부식을 감소시키기 위한 납 및 카드뮴의 염의 용도를 기술한다. 납 및/또는 주석을 첨가하는 본 발명의 방법은 아연의 부식을 감소시킬 뿐만 아니라 사이클 수명 및 음극 제조용 제조 혼합물(예컨대, 슬러리 또는 페이스트)의 안정성을 개선한다. 이는 Chireau에 기술된 것보다 훨씬 적은 양의 납으로 달성된다. 본 발명의 방법에서, 전형적인 납 첨가는 단지 0.02중량%인 반면, Chireau에서, 함량은 약 1중량%이다.
- [0078] 다양한 구체 예에 따르면, 아연 음극은, 먼저 아연 입자를 처리하는 단계, 나머지 페이스트 성분들을 혼합하는 단계, 및 상기 페이스트를 아연 전극에 삽입시키는 단계에 의해 제조한다. 납 및/또는 주석을 상기 첫 번째 단계에서 아연 입자 상에 코팅할 수도 있다. 납의 용해성 공급원 및/또는 주석의 용해성 공급원을 액체 매질, 바람직하게는 물 중의 아연 입자에 첨가한다. 결합제 및 분산제를 또한 첨가하여 코팅된 아연 입자 슬러리를 생성할 수도 있다. 용해성 납은 납 아세테이트, 납 클로라이드, 납 플루오보레이트, 및 납 나이트레이트 중 1종 이상일 수 있다. 용해성 주석은 주석 설페이트, 주석 아세테이트, 주석 클로라이드, 주석 플루오보레이트, 및 주석 나이트레이트 중의 1종 이상일 수 있다. 용해성 납 및 주석을, 분말 형태 또는 사전-용해된 형태로, 사전 혼합물로 함께 첨가하거나 또는 개별적으로 첨가할 수 있다. 일부 구체 예에서, 코팅된 아연 입자를 사전-제조된 형태로 수득하여 본 발명의 공정에서 초기 처리 작업에서 분배한다.

- [0079] 일부 구체 예에서, 음극에서 사용되는 코팅안된 아연 금속 (또는 아연 합금) 분말 입자는 약 40 마이크론 미만 크기, 또는 약 25 마이크론 미만 크기, 또는 약 5-15 마이크론 크기이다. 일부 경우, 이들을 체(sieve)를 통과시켜 크기에 따라 선택할 수도 있다. 따라서, 입자들이 많은 서로 다른 모양 및 중형비를 가질수 있기 때문에, 아연 입자의 "크기"는 종종 입자의 최소 치수(dimension)로서 관찰될 수 있다. 적절한 아연 합금 입자는 납, 비스무스, 및 인듐의 아연 합금을 포함한다.
- [0080] 코팅 작업 이후에, 아연 금속 입자는 완전하게 또는 부분적으로 코팅될 수 있다. 납 코팅은 코팅된 아연 입자의 약 0.25 중량% 미만일 수 있다. 주석 코팅은 코팅된 입자의 약 5중량% 미만일 수 있다. 아연 금속 입자는 건조 페이스트의 5-30 중량% 또는 약 20 중량%일 수 있다. 따라서, 건조 페이스트 중의 납 농도는 약 0.08중량% 미만 또는 약 0.05중량% 미만일 수 있으며, 주석 코팅은 건조 페이스트 중에 약 1.5중량% 미만 또는 약 1 중량% 미만일 수 있다.
- [0081] 용해성 화학종(주석 및/또는 납)이 완전히 용해된 이후, 코팅 반응을 위한 적절한 시간이 경과하고, 바람직한 점도에 도달하고, 나머지 아연 전극 구성성분을 슬러리 또는 페이스트에 혼합시켰다. 일부 용해된 납 및 주석 염이 슬러리 내에 잔류할 수 있음에 주목하라. 상기 나머지 아연 전극 구성성분은 아연 산화물, 그리고 선택적으로 비스무스 산화물, 알루미늄, 인듐, 및 포타슘 플루오라이드 또는 칼슘을 포함한다. 이 단계에서 더 많은 아연 입자를 첨가할 수도 있다. 이들 나머지 아연 전극 구성성분을 분말 형태로 사전혼합할 수도 있다. 그 후 음성 페이스트 또는 슬러리가 형성되고 이를 음극 기판을 코팅하기 위하여 사용한다. 이러한 페이스트 중에, 납은 바람직하게는 0 중량% 내지 약 0.05중량%이다. 주석은 바람직하게는 0 중량% 내지 약 1중량%이다.
- [0082] 일부 구체 예에서, 전술한 다양한 작업을 결과에 영향을 미치지 않으면서 변화시킬 수 있다. 예컨대, 페이스트 응집을 감소시키기 위하여 변화된 공정을 사용할 수 있다. 일부 구체 예에서, 응집 감소 공정은 결합제, 분산제, 및 납 아세테이트를 함께 먼저 예를 들면 약 5분 동안 혼합기에서 혼합시키는 단계를 포함한다. 결합제는 하이드록시-에틸 셀룰로오스일 수 있다. 분산제는 상업적으로 구입가능한 산화물 분산제 예컨대 San Nopco Ltd. of Kyoto Japan 사로부터 구입가능한 Nopcosperse 일 수 있다. 이러한 초기 혼합 이후에, 아연 전극 구성성분의 나머지를 상기 혼합물에 사전-혼합된 분말 형태로 첨가한다. 상기 나머지 구성성분은 아연 산화물, 아연 분말, 알루미늄, 비스무스 산화물, 인듐, 포타슘 플루오라이드 또는 칼슘을 포함할 수 있다. 이러한 성분들을 고속 rpm (예컨대, 2000 이상)에서 약 5분 동안 혼합시킨다. 마지막으로, 사전-용해된 주석 염, 예컨대, 주석 설페이트를 천천히 상기 혼합물에 첨가한다. 전체 성분을 추가로 최대 25분 동안 혼합시킬 수 있다. 이러한 응집-방지 공정에서, 용해된 주석 염은 더 일찍 첨가되었을 때와 같을 만큼 아연 입자를 코팅하지 않을 수 있다. 그러므로 납 증착이 산화환원 전위의 원인이 된다.
- [0083] 또 다른 구체 예에서, 첫 번째 혼합물은 아연 입자 없이 용해성 주석 아세테이트를 포함할 수 있으며, 이를 벌크 혼합 단계에서 첨가한다. 아연 입자는, 심지어 또 다른 구성성분과 함께 첨가될 때에도, 납 및/또는 주석으로 적절하게 코팅될 수 있다고 여겨진다. 용해성 주석 및/또는 납 염을 첨가하여 혼합물에서 사용되는 아연 분말을 코팅하고 또 다른 혼합물 성분과의 원치 않는 반응 또는 부식을 방지하는 것으로 간주된다. 비록 이론적으로 제한하고자 하는 의도는 아니지만, 부식 완화의 한 가지 방식은 납 및 주석을 코발트와 합금가능하도록 하는 것이며 여기서 수득된 합금은 아연 부식 반응에서 덜 촉매작용한다. 부식 완화의 다른 방식은 아연 입자를 물리적으로 코팅하여 그 표면을 부식 반응에 대하여 불활성이 되도록 하게 하는 것이다. 아연 입자 코팅 작업이 납 또는 주석과의 아연 합금을 생성하는 것으로 여겨지지 않는다. 반응은 아연 입자 표면에서의 치환 반응(displacement reaction)으로 나타난다.
- [0084] 전해질 내 아연의 용해도를 감소시키기 위해 포함될 수 있는 음이온의 구체적인 예는 포스페이트(phosphate), 플루오라이드(fluoride), 보레이트(borate), 아연산염(zincate), 실리케이트(silicate), 스테아레이트(stearate) 등을 포함한다. 일반적으로, 이러한 음이온들은 건조 음극 체계의 최대 약 5 중량%의 농도로 음극 내에 존재할 수 있다. 전지 사이클링 동안 이들 음이온 중 최소한 일부가 용액 내로 들어가고 그에 따라 이들이 아연의 용해도를 감소시키는 것으로 여겨진다. 이러한 물질을 포함하는 전극 체계의 예는 다음의 특허 및 특허 출원에 포함되며, 이들 각각은 모든 목적을 위하여 본 명세서에 참고문헌으로 수록된다: Jeffrey Phillips의 미국 특허 6,797,433, 2004.09.28. 공고, 명칭 "Negative Electrode Formulation for a Low Toxicity Zinc Electrode Having Additives with Redox Potentials Negative to Zinc Potential"; Jeffrey Phillips의 미국 특허 6,835,499, 2004.12.28. 공고, 명칭 "Negative Electrode Formulation for a Low Toxicity Zinc Electrode Having Additives with Redox Potentials Positive to Zinc Potential"; Jeffrey Phillips의 미국 특허 6,818,350, 2004.11.16. 공고, 명칭 "Alkaline Cells Having Low Toxicity Rechargeable Zinc

Electrodes"; 및 Hall et al에 의해 2002.03.15. 출원된 PCT/NZ02/00036 (공개 번호 WO 02/075830).

- [0085] 습윤화를 개선하기 위하여 음극에 첨가될 수 있는 물질의 예는 티타늄 산화물, 알루미늄, 실리카, 알루미늄 및 실리카 혼합 등을 포함한다. 일반적으로, 이들 물질들은 건조 음극 제제의 최대 약 10 중량%의 농도로 제공된다. 이러한 물질에 대한 추가적인 논의는 Jeffrey Phillips의 미국 특허 6,811,926, 2004.11.02. 공고, 명칭 "Formulation of Zinc Negative Electrode for Rechargeable Cells Having an Alkaline Electrolyte"를 참조하며, 상기 문헌은 모든 목적을 위하여 본 명세서에 참고문헌으로 수록된다.
- [0086] 전자 전도도를 개선하기 위하여 음극에 첨가될 수 있는 물질의 예는 높은 고유 전자 전도도를 갖는 다양한 전극 적합 물질을 포함한다. 예에는 티타늄 산화물 등이 있다. 일반적으로, 이러한 물질들은 건조 음극 제제의 최대 약 10 중량%의 농도로 제공된다. 물론, 정확한 농도는 선택된 첨가제의 특성에 따라 변할 것이다.
- [0087] 다양한 유기 물질이 결합, 분산 목적을 위하여 및/또는 격리판의 대체물로서 음극에 첨가될 수도 있다. 예에는 하이드록실에틸 셀룰로오스(HEC), 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC), 카르복시메틸 셀룰로오스(HCMC)의 유리산 형태, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리스티렌 설포네이트(PSS), 폴리비닐 알코올(PVA), 노코스퍼스(nopcosperse) 분산제(San Nopco Ltd. of Kyoto Japan 사로부터 구입 가능) 등이 있다. 전극의 제조 동안 첨가되는 유기 물질 중 일부는 전지의 최종 어셈블리 이전에 제거될 수도 있음에 주목하라. 일부 구체 예에서, 일부 제조된 전극을 가열하여 유기 물질을 소각시킴으로써 적어도 부분적으로 상기 유기 물질을 제거할 수 있다.
- [0088] 일부 구체 예에서, 격리판에 위험이 될 수 있는 예리하거나 큰 입자를 전극 내에 매장하기 위한 목적을 위하여 PSS 및 PVA와 같은 폴리머 물질을 페이스트 제제와 혼합시킬 수 있다(코팅에 대비적으로).
- [0089] 본 명세서에서 전극 조성물을 정의할 때, 제조 시점에서 생성되는 조성물(예를 들면 페이스트, 슬러리, 또는 건조 제조 제제의 조성물)에 적용가능한 것으로 이해되며, 뿐만 아니라 예를 들면 휴대용 공구에 전력을 공급하는 것과 같이 전지가 사용되는 동안, 형성 사이클링 동안 또는 그 이후에, 또는 1회 이상의 충전-방전 사이클 동안 또는 그 이후에 생성되는 조성물에 적용가능한 것으로 이해되어야 한다.
- [0090] 본 발명의 범위 내의 다양한 음극 조성물은 PCT 공개공보 WO 02/039534 및 (J. Phillips) 및 또 다른 전술한 인용문헌에 개시되며, 이들은 모두 참고문헌으로 수록된다. 상기 참고문헌의 음극 첨가제는 예를 들면 다양한 알칼리 토금속, 전이 금속, 중금속, 및 귀금속의 불화물 또는 실리카를 포함한다.
- [0091] **양극**
- [0092] 니켈 수산화물 전극은 고 전력 및 고 에너지 니켈-금속 하이브리드 배터리, 니켈-카드뮴 배터리 및 니켈-아연 배터리에서의 양극으로서 사용되어왔다. 페이스트된 니켈 수산화물 전극은 전형적으로 니켈 수산화물, 코발트/코발트 화합물 분말, 니켈 분말 및 결합 물질을 포함한다. 니켈 전극의 전도도를 증가시키기 위하여 코발트 화합물이 포함된다. 그렇지만, 설명한 바와 같이, 아연 음극으로 이동하는 경우 동일 코발트 화합물이 해로운 영향을 미친다.
- [0093] 다양한 구체 예에 따르면, 양극 제제는 니켈 산화물 입자 및 코발트를 포함할 수 있다. 니켈 발포체 매트릭스가 바람직하게는 전자-활성 니켈 산화물(예컨대 Ni(OH)₂) 전극 물질을 지지하기 위하여 사용된다. 발포체 기판 두께는 15 내지 60 mils일 수 있다. 전기화학적으로 활성인 물질 및 또 다른 전극 물질로 채워진 니켈 발포체를 포함하는 양극의 두께는 약 16 - 24 mils 범위, 바람직하게는 약 20 mils 두께이다. 한 구체 예에서, 약 350 g/m²의 밀도 및 약 16 - 18 mils의 두께인 니켈 발포체가 사용된다.
- [0094] 양극은 일반적으로 전기화학적으로 활성인 니켈 산화물 또는 수산화물 및 제조, 전자 전달, 습윤화, 기계적 특성 등을 강화하기 위한 1종 이상의 첨가제를 포함한다. 예를 들어, 양극 제제는 니켈 수산화물 입자, 아연 산화물, 코발트 산화물 (CoO), 코발트 금속, 니켈 금속, 및 요변성제 예컨대 카르복시메틸 셀룰로오스 (CMC)를 포함할 수 있다. 금속 니켈 및 코발트는 화학적으로 순수하거나 또는 합금일 수 있음에 주목하라. 양극은 이러한 물질 및 결합제 예컨대 Teflon 현탁제를 함유하는 페이스트로부터 제조될 수도 있다.
- [0095] 일부 구체 예에서, 배터리는 비-니켈 양극을 포함한다. 물론, 양극 조성은 선택된 배터리 시스템에 의존한다. 예컨대, 은-아연 또는 아연-공기 배터리와 같은 시스템에서, 양성 물질은 Ni-Zn 배터리에서 사용된 것과 완전히 다르다. 은-아연 시스템은 양극으로서 은-산화물을 사용하는 반면, 아연-공기 배터리에서는 산소 감소-생성을 위한 촉매를 함유하는 기체-환산 전극이 사용된다. 이들 양극 중 임의의 것이 본 명세서에 기재된 유형의 아연 음극

과 함께 사용될 수 있다.

[0096] 실험

[0097] 아래 제시된 조성물과의 주석 및 납 혼합물을 갖거나 갖지 않는 두 가지 슬러리를 제조하였다:

[0098] 조성물 1 (도 1에서 (103)으로 제시됨)을 PbAc-SnSO₄를 갖는 점착제(Cohesive w/PbAc-SnSO₄)라 하고 3000 중량부의 ZnO, 97 중량부의 Bi₂O₃, 20 중량부의 하이드록시-에틸 셀룰로오스, 2100 중량부의 물, 60% Teflon 결합제를 함유하는 240 중량부의 슬러리, 600 중량부 금속 아연 분말, 55% 납을 함유하는 1.4 중량부 납 염 및 55% 주석을 함유하는 40 중량부 주석 염을 함유한다.

[0099] 조성물 2 (도 1에서 (101)로 제시됨)을 점착제 대조군이라 한다. 이는 첨가된 주석 및 납이 없는 점을 제외하고 조성물 1과 동일하다.

[0100] 도 3은 슬러리를 20 rpm에서 온화하게 교반하면서, 상기 두 조성물에 대한 시간에 따른 점도의 안정도를 비교한다. 도시된 바와 같이, 조성물 2(라인 (303))는 대조군보다 훨씬 더 그 점도를 유지하였다. 두 조성물은 매우 유사한 점도에서 출발하였으나, 대조군 페이스트(301)에 있어서, 처음 한 시간 동안 점도가 급격하게 증가하였으며 이후 상당히 일정하게 유지되었다. 단지 한 시간 이후의 증가된 점도는 한 시간 이후에 작동하게 될 페이스트에 대한 안정도를 감소시키며 제조가능성을 감소시킨다.

[0101] 납에 의한 아연 입자의 코팅과 관련된 감소된 부식은 도 4A에 제시된 실험에서 실증되었다. 약 25 마이크론 미만의 입자 크기인 5그램의 아연 분말을 0.015g 납 아세테이트 하이드레이트를 함유하는 용액을 사용하여 납으로 코팅시켰다. 코팅된 아연을 그 후 760g H₂O, 1220g 45% 수산화 포타슘 용액, 84.7g 소듐 포스페이트 (Na₃PO₄ · 12H₂O), 59g 수산화 소듐, 16.8g 수산화 리튬, 및 3.2g 아연 산화물 (ZnO)의 조성을 갖는 용액에 침적시켰다. 혼합물의 온도를 60℃까지 증가시키고 아연의 부식으로 발생한 기체를 수집하고 측정하였다. 동일한 시험을 대조군으로서 동일 용액 내에서 코팅안된 아연으로 수행하였다. 도 4A는 대조군 혼합물과 납 코팅된 아연을 갖는 혼합물에 대한 대략 동일한 기체 시험 결과를 나타낸다. 결과에 따르면 납 코팅은 부식에 영향을 미치지 않는다.

[0102] 동일한 비교를 동일 전해질에서, 그러나 0.05% Co(OH)₂를 첨가하여 다시 수행하였다. 결과를 도 4B에 나타냈다. 코팅안된 아연 입자를 갖는 대조군 샘플이 3.3 CC/hr의 수소 기체를 발생하였다. 납 코팅된 아연 입자를 갖는 샘플은 0.25 CC/hr의 수소 기체를 발생하였다. 도 4A의 기체 시험 결과와 비교하면 기체발생이 훨씬 많은데, 이는 아연 부식에 대한 코발트의 촉매작용 효과 때문이다. 납 코팅된 아연 혼합물은 코팅안된 아연을 갖는 대조군 혼합물에 비하여 10배 이상 더 적은 비율로 기체를 생성하였다. 이러한 결과에 따르면 부식에 대한 오염물의 촉매작용 효과가 납 코팅된 아연 입자를 사용함으로써 상당히 완화되었다.

[0103] 표준 서브-C 크기 전지를 다양한 농도의 주석 및 납을 가지며 다른 모든 구성성분은 동일하게 유지하는 음성 페이스트로 제조하였다. 전지에 대하여 760g H₂O, 1220g 45% 수산화 포타슘 용액, 84.7g 소듐 포스페이트 (Na₃PO₄ · 12H₂O), 59g 수산화 소듐, 16.8g 수산화 리튬, 3.2g 아연 산화물 (ZnO)의 조성을 갖는 전해질을 사용하였다. UBE에 의해 제조된 미세공극(microporous) 50 마이크론 격리판 및 격리판을 흡입하는 셀룰로오스-폴리비닐 알코올을 두 전극 사이에 사용하였다.

[0104] 그 후 전지를 사이클링 및 기체발생 감소에 대하여 시험하였다. 양극을 입자-간 전도도를 제공하는 코발트(III) 코팅된 층을 포함하는 니켈 수산화물로 제조하였다. 코발트 금속 분말 (2%) 및 니켈 분말 (9%)을 양성 페이스트 혼합물에 첨가하여 높은 방전 비율 능력을 위한 추가적인 전도도를 제공하였다. 전지를 채우고 첫 번째 형성 충전의 적용 기간인 1-2 시간의 침적 시간 동안, 첨가된 코발트는 용해할 수 있고 음극으로 이동할 수 있다.

[0105] 앞서 나열된 모든 전지의 형성(formation)은 동일하게 수행되었다. 전지의 형성(Formation of cell)은 최초 전기적 충전을 의미한다. 각각의 전지는 91mA에서 20.5 h 동안 충전되었고 1A에서 1.0V까지 방전되었다. 그 후 이들을 0.1A에서 18 h 동안 충전하고 0.075A에서 6.5 h 동안 충전하였다.

[0106] 아래 표는 전지 내에서 아연 전극의 기체발생이 주석 및 납을 개별적으로 그리고 함께 사용함으로써 감소된 실시예를 나타낸다. 시험은 부식 효과를 촉진하기 위하여 60℃에서 수행된다. 전지를 개방하고 미네랄 오일을 함유하는 뒤집힌 측정 실린더에서 유지시켰다. 측정 실린더에서 수집된 기체를 기록하였다. 기체를 기체 크로마토

그래프를 사용하여 분석하였으며 주로 수소임을 밝혔으며 따라서 반응에 따라 전해질 내에서 알칼리와 아연의 반응의 결과로써 발생한 것이다.

표 1

| 전지 기체발생: 음성 페이스트에 첨가된 납 아세테이트 | | | | |
|-------------------------------|---------|------|-----------------|--------------|
| 그룹 설명 | 조성 | | 기체발생 비율 CC/일 | % 기체발생 감소 |
| | 첨가 % Pb | % Sn | | |
| 83501 - 대조군 | 0 | 0 | 4.38 | 57.53 |
| 83507 - Pb 아세테이트 | 0.05 | 0 | 1.86 | |
| 84502 - 대조군 | 0 | 0 | 4.00 | 71.25 |
| 84503 - Pb 아세테이트 | 0.05 | 0 | 1.15 | |



[0107]

[0108]

표 1. 전지 기체발생 비율의 비교(대조군 대 납 함유 음극)

[0109]

표 1은 비교를 위한 두 세트에 대한 시험 결과를 나타낸다. 두 세트 모두에서, 대조군과 음성 페이스트에 0.05% 납을 함유하는 전지를 비교하였다. 아연 입자를 납 아세테이트로 코팅함으로써 음극 중의 납을 첨가하였다. 한 세트에서, 기체발생은 58% 감소하였다. 또 다른 세트에서, 기체발생은 71% 감소하였다.

표 2

| 전지 기체발생: 음성 페이스트에 첨가된 주석 설페이트 | | | | |
|-------------------------------|---------|-------|-----------------|--------------|
| 그룹 설명 | 조성 | | 기체발생 비율 CC/일 | % 기체발생 감소 |
| | 첨가 % Pb | % Sn | | |
| 83601 - 대조군 | 0 | 0 | 3.55 | 78.87 |
| 83606 - SnSO4 | 0 | 0.507 | 0.75 | |
| 84302 - 대조군 | 0 | 0 | 3.80 | 60.53 |
| 84304 - SnSO4 | 0 | 0.507 | 1.50 | |
| 84901 - 대조군 | 0 | 0 | 7.30 | 52.05 |
| 84902 - SnSO4 | 0 | 0.507 | 3.50 | |
| 85201 - 대조군 | 0 | 0 | 9.40 | 63.83 |
| 85202 - SnSO4 | 0 | 0.507 | 3.40 | |
| 90101 - 대조군 | 0 | 0 | 12.23 | 63.21 |
| 90103 - SnSO4 | 0 | 0.507 | 4.50 | |
| 90501 - 대조군 | 0 | 0 | 8.85 | 23.73 |
| 90502 - SnSO4 | 0 | 0.254 | 6.75 | |

[0110]

[0111]

표 2. 전지 기체발생 비율의 비교(대조군 전지 대 주석 함유 음극)

[0112]

비교를 위한 여섯 세트를 표 2에서 형성하였다. 이들 세트에서, 대조군 전지와 음극에서 주석을 함유하는 전지를 비교하였다. 아연 입자를 주석 설페이트로 코팅함으로써 음극 중의 주석을 첨가하였다. 다섯 개의 세트에서, 음성 페이스트는 0.5% 주석을 함유하였다. 한 세트에서, 음성 페이스트는 0.25% 주석을 함유하였다. 결과에 의하면 더 큰 주석 농도 전지에 대한 약 50-80% 및 더 적은 주석 농도 전지에 대한 24% 감소의 기체발생 감소를 나타냈다. 표 2에 따르면, 더 많은 주석 코팅이 아연 부식 완화를 증가시킨다.

표 3

| 전지 기체 발생: 음성 페이스트에 첨가된 납 아세테이트/주석 설페이트 | | | | |
|--|---------------|-------|-----------------|--------------|
| 그룹 설명 | 조성 첨가 % Pb | % Sn | 기체발생 비율 cc/일 | % 기체발생 감소 |
| 90601 - 대조군 | 0 | 0 | 6.95 | |
| 90602A - Pb 아세테이트 / SnSO4 | 0.050 | 0.507 | 1.45 | 79.14 |
| 90701 - 대조군 | 0 | 0 | 7.95 | |
| 90702 - Pb 아세테이트 / SnSO4 | 0.018 | 0.254 | 3.40 | 57.23 |
| 90801 - 대조군 | 0 | 0 | 6.40 | |
| 90802A - Pb 아세테이트 / SnSO4 | 0.018 | 0.254 | 2.25 | 64.84 |
| 90901 - 대조군 | 0 | 0 | 8.80 | |
| 90902A - Pb 아세테이트 / Sn 아세테이트 | 0.018 | 0.231 | 2.40 | 72.73 |
| 91143B - 대조군 | 0 | 0 | 8.90 | |
| 91101 - Pb 아세테이트 / SnSO4 | 0.018 | 0.254 | 3.10 | 65.17 |
| 91102A - Pb 아세테이트 / SnSO4 | 0.018 | 0.507 | 1.75 | 80.34 |

표 3. 전지 기체발생 비율의 비교(대조군 대 주석 및 납 함유 음극)

표 3은 다양한 납과 주석 농도의 조합에 대한 5 세트의 데이터를 나타낸다. 두 수준의 납과 대략 두 수준의 주석을 납 또는 주석이 없는 것과 비교하였다. 모든 경우에서 상당한 기체발생 감소가 달성되었다. 가장 우수한 기체발생 감소는 0.05% 또는 0.018% 농도의 납을 갖는 0.5%의 주석 설페이트 수준에서 밝혀졌다. 이들 전지에서 사용된 납의 낮은 수준은 RoHS' 환경 표준에 의해 금지되는 수준 이하임에 주목하라(유해 물질 제한 기관 (Restriction of Hazardous Substances Directive)은 균질한 물질 내에서 1000 ppm 이상의 납의 사용을 금지한다). 그렇지만, 이러한 소량의 납 코팅(약 400 ppm 또는 그 미만)은 아연 부식 방지에 효과가 있다. 표 1-3의 결과를 도 5에 요약하였다.

아연 입자를 코팅하는 것 대신에, 주석 산화물을 음성 혼합물에 직접 첨가하는 것에 대한 시험을 수행하기 위한 실험을 또한 실시하였다. 페이스트 혼합물에 대한 주석 산화물의 직접적인 첨가는 기체발생 비율의 감소에 효과가 없었다. 표 4는 0.5% 주석 산화물 첨가를 갖는 대조군과 비교하여 대조군의 기체발생 비율을 나타낸다. 이 실험에서, 대조군과 주석 산화물을 직접 갖는 전지 사이의 기체발생 비율은 매우 유사하였다.

표 4

| 전지 표시 | 설명 | 60°C에서의 기체발생 비율 (cc/hr) |
|----------|----------------|-------------------------|
| 84512-05 | 주석 산화물 첨가된 대조군 | 4 |
| 84513-05 | 대조군 | 4.4 |
| 84512-06 | 주석 산화물 첨가된 대조군 | 3.8 |
| 84513-06 | 대조군 | 3.8 |

표 4. 기체발생 비율 데이터

고 방전 비율 사이클링 시험을 앞서 제시된 바와 같이 제조된 많은 전지에 대하여 실온에서 수행하였다. 모든 전지를 2A에서 1.9V의 일정한 전압으로 충전하였다. 상기 전압을 90 mA의 충전-중지 전류까지 유지하였고 그 후 10A에서 1.0V의 방전-중지 전압까지 방전시켰다. 20A 방전을 8th, 56th, 106th, 156th, 등의 사이클링 회수에서 1.0V의 방전-중지에 부과하였다. 10A 및 20A 방전은 원형통과 같은 고-전력 공구의 사용에 일치하는 고 비율 방전이다.

도 6A, 6B, 및 7은 개별적으로 납과 주석이 첨가되어 제조된 전지와 그 후 납과 주석 둘의 조합이 첨가되어 제조된 전지의 사이클링 개선의 예이다. 그 후 이들을 주석 및 납이 첨가되지 않은 전지를 의미하는 대조군 전지

와 비교하였다. 각각의 경우에, 사이클 수명이 개선되었음이 제시된다. 도 6A는 대조군 전지(라인(403)으로 도시)와 0.05%의 납을 갖는 납 코팅된 아연 입자로 제조된 전지(라인(401))를 비교한다. 두 전지 모두 약 150 사이클까지 유사하게 작동하였다. 납 코팅된 아연을 갖는 전지는 더욱 일정한 방전 용량을 더 오래 지속하였다. 대조군 전지는 더 일찍 소모되었으며 훨씬 더 빠른 속도로 쇠퇴하였다. 도 6B는 대조군 전지(407)와 주석 코팅된 아연 입자로 제조된 전지(405)를 비교한다. 주석 설페이트로부터 유래한 주석 농도는 0.507% 이었다. 주석 코팅된 아연이 있는 전지(405)가 더 오래 지속하였다. 비록 주석 코팅된 아연을 갖는 전지(405)가 조금 더 낮은 초기 방전 용량을 갖는 것으로 여겨짐에도 불구하고, 그 용량은 또한 더 늦게 감소하였다.

[0121] 도 7은 대조군 전지와 음극 페이스트 내에 0.018% 납 및 0.254% 주석을 갖는 전지를 비교한다. 본 비교에서, 주석 및 납 코팅된 아연 입자를 갖는 전지가 일관되게 더 큰 방전 용량을 가진다. 이들 도면에 따르면, 사이클링 성능은 아연 입자를 납 또는 납과 주석으로 코팅함으로써 개선된다.

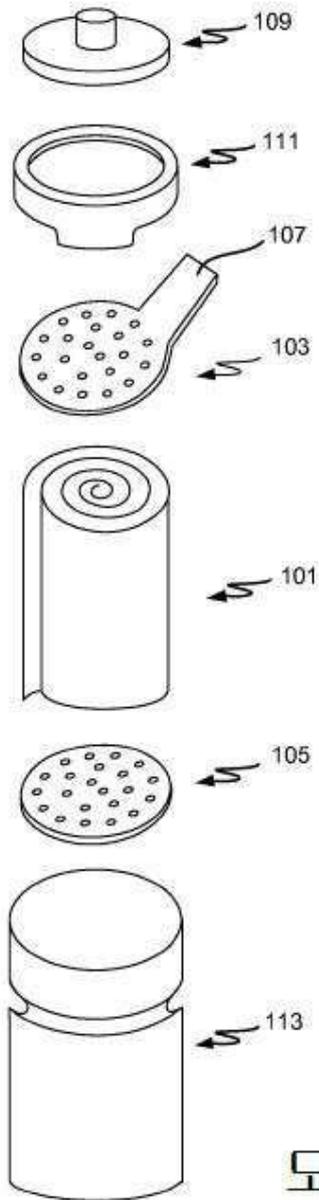
[0122] 전술한 바와 같이, 첨가제의 효과는 음극의 코발트 오염물의 촉매작용 효과를 완화시키는 것으로 여겨진다. 코발트 금속 또는 코발트 (II) 산화물 둘 중 한 가지가 페이스트에 첨가어 페이스트된 양극에 대하여 가장 유리한 것으로 여겨지지만, 니켈 수산화물 입자의 표면에 코발트가 주로 코발트 (III)로서 존재하는 니켈 아연 전지에 서도 유리한 것으로 예상된다. 비록 이러한 물질이 알칼리 전해질에서 비교적 불용성이어야 하지만, 수 시간의 침적 이후에 코발트가 음극으로 일부 이동하는 것으로 간주된다. 일부 경우에서, 표면 코발트가 완전히 산화되지 않거나 또는 양성 페이스트 내 또 다른 물질에 의해 시간이 경과함에 따라 환원되어 용해성 코발트 (II) 산화물로 된다는 것이 의심된다.

[0123] **결론**

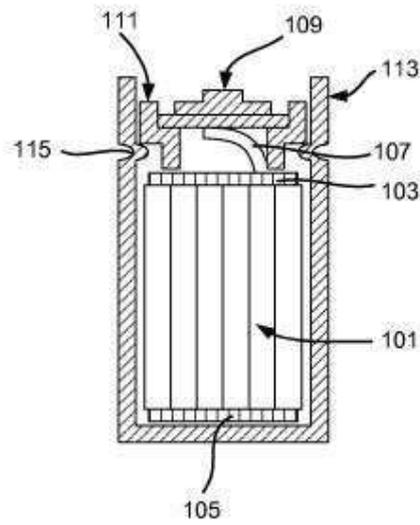
[0124] 이차 니켈-아연 전기화학 전지용의 슬러리 코팅된 아연 전극을 위한 페이스트 혼합물에 소량의 납 및 주석 염을 첨가하는 것은 페이스트의 제조가능성 및 최종 전지 구성에서 아연 부식의 감소에 대하여 많은 장점을 유발한다. 더욱 구체적으로, 슬러리 혼합물의 "보관(pot)" 수명이 4시간 이상 연장되었다. 이론적으로 제한하고자 하는 의도는 아니지만, 첨가제가 혼합물에 사용된 아연 분말을 코팅하고 부식 또는 다른 혼합물 성분과의 원치않는 반응을 억제한다. 일단 전지가 조립되고 형성되면, 전지 내에서 발생하는 수소의 양이 상당히 감소한다. 아연 부식에 의해 발생하는 수소는 최대 80% 감소하였다. 납 및/또는 주석이 수소 생성 반응에 대한 코발트의 촉매작용 효과를 감소시키는 것으로 여겨진다. 첨가제의 또 다른 이점은 전지가 사이클함에 따라 관찰되는 연속적인 용량 감소를 억제한다는 것이다. 특정 용량 값에 대한 사이클 수명은 33% 증가될 수 있다.

도면

도면1

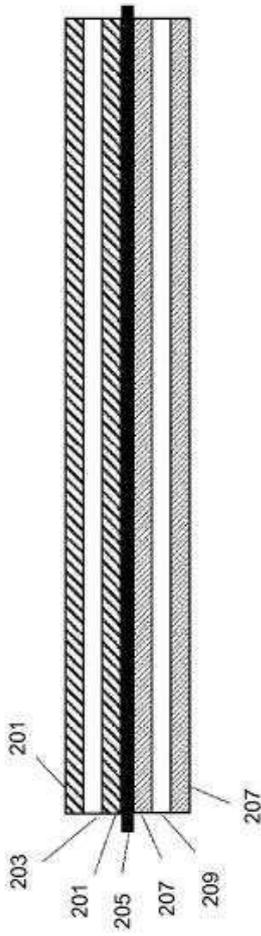


도 1A



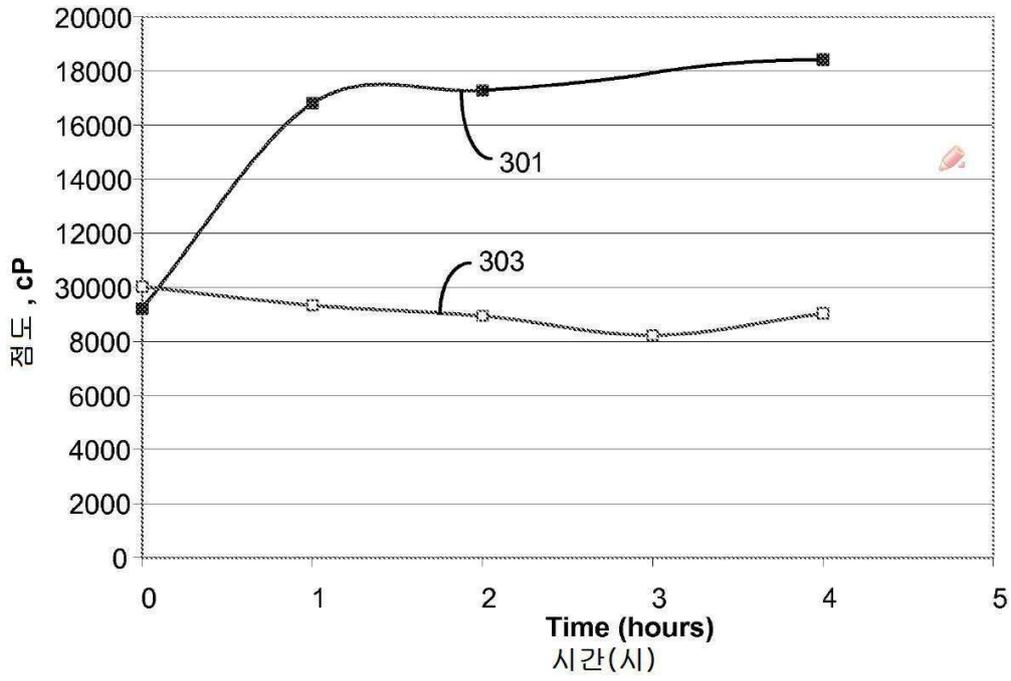
도 1B

도면2

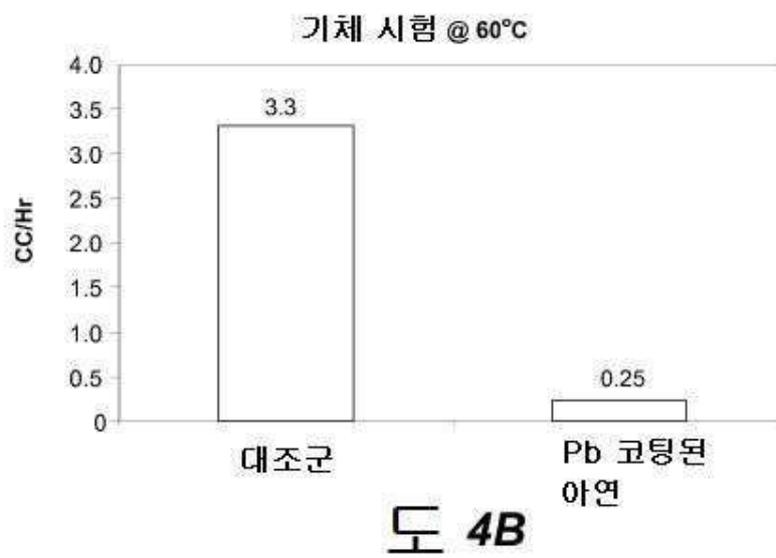
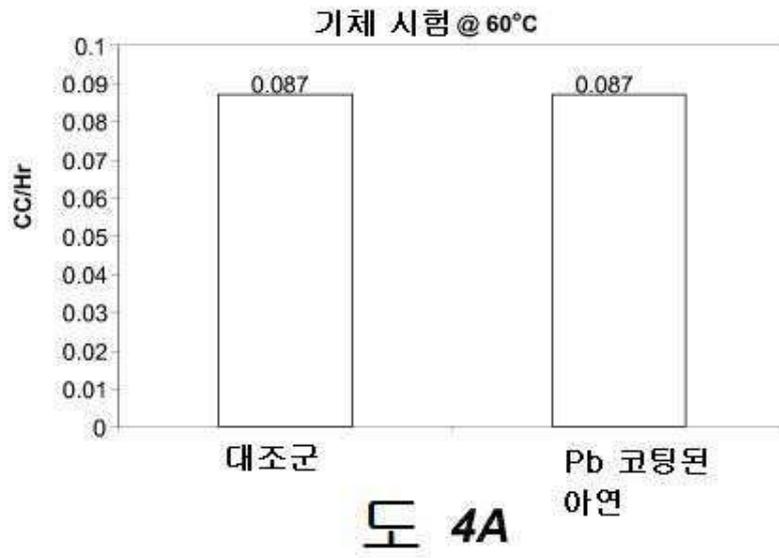


도면3

점착성 음성 페이스트 점도 @20 rpm

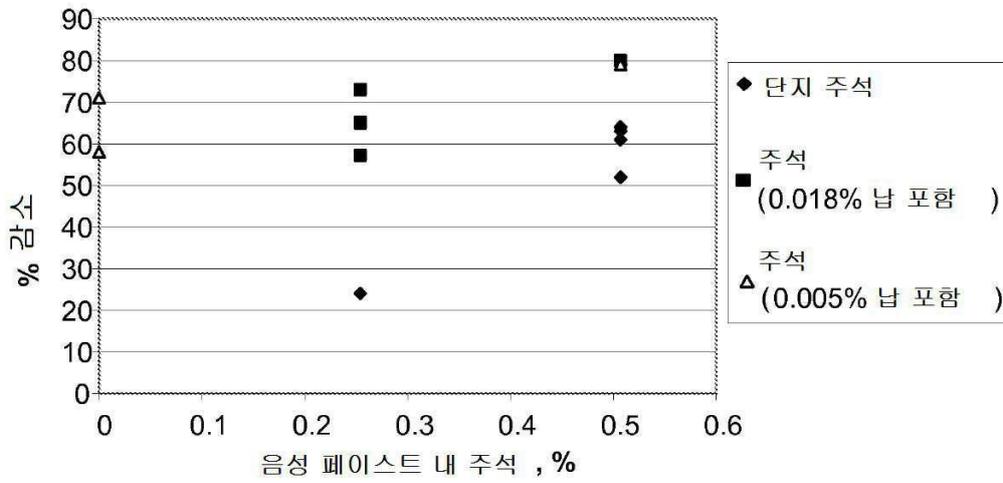


도면4



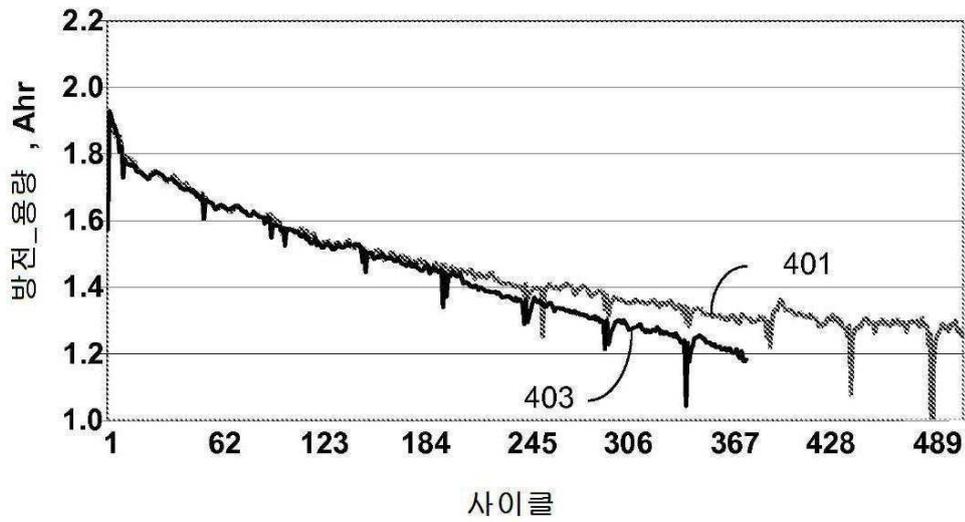
도면5

주석 및 납의 첨가에 의한 백분율 부식 감소



도면6a

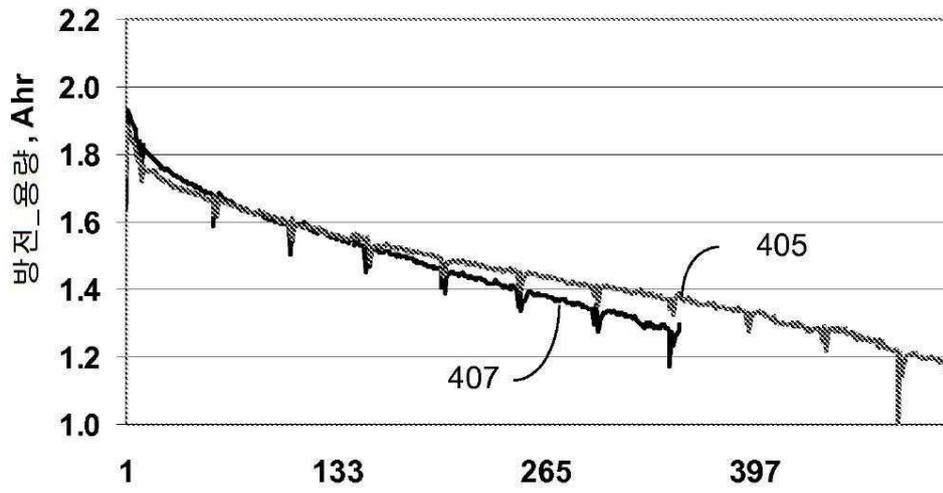
방전 용량 대 사이클 지수



도 6A

도면6b

방전 용량 대 사이클 지수



도 6B

도면7

