

본 발명의 목적은 신규한 저가의 고전도성 이온 전도성 매트릭스, 즉, 산, 염기 또는 염으로부터 유도된 이온이 이동될 수 있는 매트릭스를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 신규한 저가의 고전도성 이온 전도성 막 및 전극을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 본 발명의 매트릭스를 포함하는 전기화학 전지를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 막 및 전극을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

또한, 본 발명의 목적은 본 발명의 이온 전도성 막 및 전극에 대한 용도를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 본 발명을 기술함에 따라 분명해질 것이다.

그러므로, 본 발명의 제1면은

- (i) 수성 전해질 흡수 용량이 양호한 무기 분말 5 내지 60 부피%,
- (ii) 수성 전해질과 화학적으로 상용성인 중합체 결합제 5 내지 50 부피%, 및
- (iii) 수성 전해질 10 내지 90 부피%

를 포함하고, 상기 무기 분말이 기본적으로 미크론 이하의 입자, 바람직하게는 약 5 내지 약 150 nm 크기의 입자를 포함하는 것인 이온 전도성 매트릭스를 제공한다. 본 발명의 매트릭스는 매트릭스 중의 모든 성분과 화학적으로 상용성인 비휘발성 액체 윤활제 약 0.1% 내지 약 25%를 임의로 포함할 수 있다.

본 발명의 바람직한 실시태양에 따르면, 무기 분말은 표면적이 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이고 수성 전해질에 대해서 양호한 흡수 용량을 갖는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 다른 일면은, 본 발명의 매트릭스로 제조된 필름인 막을 제공한다.

본 발명의 또 다른 일면은, 본 발명의 매트릭스 10 내지 70 부피%를 포함하고, 나머지는 전극 제조에 적합한 재료로서 그 자체로 당업계에 공지되어 있는 전극 재료, 예를 들면 탄소, 흑연, 공기, 산소, H_2 , 메탄올 전극, Zn, Cd, Ni, Pb, Fe, Cu 또는 이들의 합금, 금속 산화물 전극, 예를 들면 RuO_2 , WO_x , MnO_2 , NiOOH , AgO 및 Ag_2O 등의 전극으로 기본적으로 이루어지는 복합 전극을 제공한다.

본 발명의 매트릭스가 복합 전극 중의 이온 전도성 매트릭스로서 사용되는 경우, 무기 분말은 전기적으로 전도성일 수 있다.

바람직하게는, 본 발명의 매트릭스의 무기 분말은 SiO_2 , ZrO_2 , B_2O_3 , TiO_2 및 Al_2O_3 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다.

본 발명의 매트릭스 중에 사용되는 중합체 결합제는 사용되는 수성 전해질과 화학적으로 상용성인, 즉 전해질 중에 불용성인 재료로서, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF), PVDF-헥사플루오로프로필렌 (PVDHFP), 폴리(테트라플루오로에틸렌) (PTFE), 폴리(메틸메타크릴레이트) (PMMA), 폴리술폰 아마이드, 폴리(아크릴아미드), 폴리비닐 클로라이드 (PVC), 폴리(아크릴로니트릴), 폴리비닐 플루오라이드 및 이들의 임의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다.

본 발명의 수성 전해질은 염, 염기 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 수용성 화합물로 이루어진다. 수용성 염의 예로는 알칼리 금속염, 알칼리토 금속염, R_4NX (여기서, R은 수소 또는 유기 라디칼이고 X는 무기산으로부터 유도된 음이온임), NH_4Cl , ZnCl_2 및 이들의 임의 배합물이 있다.

본 발명에서 사용하기 위한 수용성 염기의 예로는 R_4NOH (여기서, R은 수소 또는 유기 라디칼임), 알칼리 또는 알칼리토 기체 화합물 및 이들의 염의 배합물이 있다.

본 발명의 매트릭스가 양성자 전도성 매트릭스로서 사용되는 경우, 이하 "PCM"으로 칭한다. 산의 혼합물일 수 있는 본 발명에 따른 산은, 순수한 산 또는, 물 또는 그 자체로 당업계에 공지되어 있는 다른 적합한 비수성 용매 중에 용해된 산일 수 있다. 본 발명에 따른 적합한 산은 $CF_3(CF_2)_nSO_3H$, $HO_3S(CF_2)_nSO_3H$ (여기서, n은 0 내지 9의 정수임), 황산, HCl, HBr, 인산 및 HNO_3 등이다. 바람직한 산은 n이 0, 1, 2, 3 또는 4인 $CF_3(CF_2)_nSO_3H$ 또는 $HO_3S(CF_2)_nSO_3H$ 이다. 이러한 바람직한 산은 순수한 형태 또는 물 농도가 10 내지 99%, 바람직하게는 25% 내지 99%인 수용액으로서 사용될 수 있다.

본 발명의 ICM은 양호한 기계적 성질을 갖는 플라스틱 필름의 일반적 외관을 갖는다. 이는 전형적으로, 실질적인 균열이 발생하지 않으면서 약 180° 까지 굽어질 수 있고, 약 10 내지 약 1000 마이크로 이상 범위의 두께로 제조될 수 있다. 그의 안정성 및 양호한 이온 전도성으로 인하여, $0^\circ C$ 이하 내지 약 $150^\circ C$ 의 광범위한 온도에서 사용될 수 있다.

매트릭스가 막의 제조시에 존재하는, 본 발명의 바람직한 실시태양에 따르면, 매트릭스 중에 포함된 무기 분말은, 바람직하게는 입자의 크기가 150 nm 미만인 매우 미세한 전기적 비전도성 분말이다. 이러한 실시태양에 따라, 수성 전해질이 흡수되는 ICM 기공은 매우 작고, 그의 특징적인 치수는 기본적으로 50 nm 미만이다.

사용되는 산 또는 수성 전해질에 대한 막의 흡수 용량 또는 보유 용량은 몇 몇 매개변수에 의존하며, 그 중에서도 무기 분말, 중합체 결합체의 조성 및 종류, 및 용해된 산 또는 전해질의 종류에 의존한다. 이러한 매개변수들의 조합은 생성물을 각각의 용도에 대해 맞추기 위해 최적화되어야 한다. 이러한 최적화를 수행하는 동안, 무기 분말의 함량이 높아질수록 기계적 성질이 열등해진다는 사실에 주의해야 한다. 매트릭스의 무기 분말의 함량이 증가되면 그의 전해질 보유 특성이 증가되지만, 동시에 그의 기계적 강도는 감소된다. 반면에, 매트릭스 중의 중합체 결합체가 증가되면, 매트릭스의 강도는 증가되지만, 매트릭스의 습윤성이 감소되어 덜 전도성인 것으로 변하게 된다.

본 발명의 다른 실시태양에 따르면, 매트릭스 습윤성 및 그에 따른 전해질 보유의 개선은, 막에 다가 금속염, 예를 들면 Al, Zr, B 및 Ti 등을 첨가함으로써 성취된다.

본 발명의 다른 실시태양에 따르면, 매트릭스 습윤성 및 그에 따른 전해질 보유의 개선은 막의 제조 전에 무기 분말을 산 또는 염기로 예비 처리함으로써 성취된다.

무기 분말이 풍부한 ICM의 탄성을 및 신장율 및 이러한 재료를 기체로 하는 전극의 탄성을 및 신장율은 중합체 결합체의 분자들 사이의 내부 윤활제로서 작용하는, 낮은 분자량 내지 중간 분자량 (전형적으로 100 내지 7500 질량 단위)의 오일 또는 오일 유사 액체 재료를 첨가함으로써 개선된다. 내부 윤활제의 주요 효과는 중합체 쇄들 사이의 거리를 증가시킴으로써 중합체 분자들 사이의 인력을 감소시키고(거나) 중합체 분자들 사이의 본래의 인력을 내부 윤활제 분자들 사이의 더 작은 인력으로 대체하고(거나) 중합체 분자들 사이의 분리층을 이루는 것이다. 내부 윤활제를 함유하는 ICM은, 중합체 쇄가 서로에 대해 보다 용이하게 미끄러질 수 있기 때문에 외부의 힘에 대한 저항이 더 적다. 이러한 재료들은 증기압이 낮고 적용되는 온도에서 모든 다른 성분들과 상용성인 것이 필수적이다. ICM으로부터 내부 윤활제가 누출되는 효과를 감소시키기 위하여 (이러한 재료들의 중합체 표면으로의 이동 비율을 감소시키기 위하여), 본 발명에 따르면, 증기압이 낮은 내부 윤활제의 사용, 액체 중합체 내부 윤활제의 사용 또는 내부 윤활제의 중합체 분자에의 화학적 결합이 추천된다. 이러한 윤활제의 일부는 실온 및 온화한 조건 (예를 들면, 강산 또는 강 염기 중이 아닌)에서만 유용할 수 있다.

본 발명에 따르면, 제조 공정 동안 하기의 계수 중 하나가 제어되어야 함이 밝혀졌다.

a) 내부 윤활제의 용해도 매개변수 (δ -계수)가 중합체의 용해도 매개변수와 $5 \text{ (cal/cc)}^{1/2}$ 단위 이상 상이하지 않아야 한다.

b) 내부 윤활제 또는 윤활제들 (윤활제의 배합물의 경우)과 용매 또는 용매들 (용매의 배합물의 경우)의 혼합물의 용해도 매개변수 (δ -계수)가 매트릭스의 중합체의 용해도 매개변수와 5 단위 이상 상이하지 않아야 한다.

(용해도 매개변수는 문헌 [Polymer Handbook, Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, 1996, pp.IV-344 - IV367; J.E. Mark, Physical Properties of Polymers Handbook, American Institute of Physics, Woodbury, New York, 1996. pp. 231-237 및 R.C. Weast CRC Hand Book of Chemistry and Physics, 56th Edition, 1975-1976, CRC Press]에 정의되어 있다.)

14 (cal/cc)^{1/2} 이하, 바람직하게는 10 (cal/cc)^{1/2} 이하의 용해도 계수를 성취하도록 수 중 용해도가 낮은 내부 윤활제를 사용하는 것이 유리하다. 낮은 용해도는 ICM이 세정 상(phase) 또는 산 적재 상에서 물과 접촉하는 경우 내부 윤활제가 ICM의 외부로 이동하는 것을 방지한다.

내부 액체 윤활제 재료는 예를 들면, 하기의 재료, 지방족 또는 방향족 2가 산, 예를 들면, 아디프산, 프탈산 및 세박산의 디에스테르, 인산의 에스테르, 탄화수소 및 합성 탄화수소, 예를 들면, 데칸, 도데칸 등, 기계 오일, 실리콘 오일, 플루오로카본, 예를 들면, 퍼플루오로폴리에테르, 예를 들면: CF₃O[-CF(CF₃)-CF₂O-]_x(-CF₂O-)_yCF₃ (여기서 x는 1 내지 50이고, y는 1 내지 100임)로부터 선택된다. 이러한 윤활제를 첨가하면, 일부 경우에 ICM의 전도율이 30% 이상 증가하는 것으로 밝혀졌다.

본 발명의 다른 실시태양은 기계적으로 강화된 상기한 바와 같은 막을 제공한다. 강화는 그 자체로 당업계에 공지되어 있는 임의의 방식에 의해, 예를 들면, 막 내에 전기적으로 비전도성 스크린, 펠트, 섬유 또는 당업계에 공지된 임의의 강화 부재를 포함시킴으로써 수행될 수 있다.

본 발명의 이온 전도성 막은 본 발명에 속하는 몇몇 방법 중 임의의 하나, 그 중에서도 캐스팅 및 압출에 의해 제조될 수 있다. 본 발명에 따른 ICM의 캐스팅 방법은 하기의 단계:

- (i) 무기 분말, 수성 전해질과 화학적으로 상용성인 중합체 결합제, 100°C 이상의 고비점을 갖는 것을 특징으로 하는 1종 이상의 용매 및 고비점 용매(들)보다 비점이 낮은 1종 이상의 저비점 용매를 포함하고, 상기 중합체 결합제가 캐스팅 온도에서 가용성이거나 겔을 형성하는 혼합물을 제조하는 단계,
- (ii) 혼합물로부터 필름을 캐스팅하는 단계,
- (iii) 저비점 용매를 혼합물로부터 증발시켜 고체 필름을 형성하는 단계, 및
- (iv) 고체 필름을 세정하고, 고비점 용매를 막 중에 포함될 목적하는 수성 전해질 용액으로 대체시키는 단계를 포함한다.

본 발명의 바람직한 실시태양에 따르면, 혼합물을 페이스트 유사 겔 또는 겔 형태로 제조하고 몰드 내로 도입하여 목적하는 필름 형태를 얻는다. 상기의 단계 (iii)에 기재된 바와 같은 저비점 용매의 증발은 단계 (iv)의 진행에 앞서 반드시 완결되지 않아도 더 가공될 수 있는 고체 필름을 얻기에 충분할 수 있다. 이어서 필름을 바람직하게는 우선 물로, 이어서 매트릭스에 흡수될 전해질로 세정하여 목적하는 막을 형성한다. 이 단계는 바람직하게는 150°C 미만의 온도에서 수행된다. 물 또는 전해질의 사용은 필름을 그 중에 반복 침수시킴으로써 수행되어 물 또는 고비점 용매를 적용가능하도록 대체시킬 수 있다. 바람직하게는, 마지막 침수는 승온에서 수행되어 용매를 증발시키고 수성 전해질 용액이 형성된 막 중에서 용매를 대체하도록 한다. 수 불용성 고비점 용매를 사용하는 경우, 공정은 고체 필름을 수용성인 다른 용매로 세정하고 이어서 고체 필름을 물로 세정하는 단계를 포함한다.

본 발명의 매트릭스를 포함하는 복합 전극을 캐스팅할 때, 상기 방법의 단계 (i)에서 제조되는 혼합물은 적합한 전극 재료의 다른 분말을 포함한다. 공정의 나머지 단계는 필요한 변경을 가하여 ICM을 캐스팅하는 방법에 기재된 바와 같이 수행된다.

본 발명의 다른 실시태양에 따르면, 고비점 용매는 수용성 용매이고, 바람직하게는 프로필렌 카르보네이트(PC), 에틸렌 카르보네이트(EC), 디메틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트, 디부틸 프탈레이트 및 이들의 임의의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다.

본 발명의 다른 실시태양에 따르면, 저비점 용매는 테트라히드로퓨란(THF), DME, 시클로펜타논, 아세톤, N-메틸 피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAC), 메틸에틸케톤(MEK) 및 디메틸포름아미드 등 및 이들의 임의의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이다.

본 발명에 따른 ICM의 압출 방법은 하기의 단계:

- (i) 무기 분말, 수성 전해질과 화학적으로 상용성인 중합체 결합제 및 90°C 이상의 비점을 갖는 것을 특징으로 하는 1종 이상의 용매를 포함하고, 중합체 결합제가 압출 온도에서 적어도 부분적으로 가용성이거나 겔을 형성하는 혼합물을 제조하는 단계,
- (ii) 혼합물을 연화점까지 가열하는 단계,
- (iii) 연화된 혼합물을 고온 압출시킴으로써 혼합물로부터 필름을 형성하는 단계,
- (iv) 이렇게 형성된 필름을 냉각시키는 단계,
- (v) 고체 필름을 세정하고, 용매를 목적하는 수성 전해질 용액으로 대체시켜 막 중에 포함시키는 단계를 포함한다.

본 발명의 매트릭스를 포함하는 복합 전극을 압출하는 경우, 상기 방법의 단계 (i)에서 제조된 혼합물은 적합한 전극 재료의 추가의 분말을 포함한다. 공정의 나머지 단계는 필요한 변경을 가하여 ICM을 압출하는 방법에 기재된 바와 같이 수행된다.

본 발명의 바람직한 실시태양에 따르면, 압출 방법에 적합한 용매는 프로필렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 부티롤락톤, 메틸 이소아밀 케톤, 시클로헥사논, 디알킬 프탈레이트 및 글리세롤 트리아세테이트 등 또는 이들의 임의의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 수용성 용매이다.

단계 (v)에 기재된 필름의 세정은 바람직하게는 우선 물로, 이어서 매트릭스 중에 용해될 수성 전해질로 수행되어 목적하는 막을 형성한다. 물 또는 전해질은 필름을 그 중에 반복 침수시킴으로써 적용하여 물 또는 용매를 적용가능하도록 대체시킴으로써 수행될 수 있다.

본 발명의 다른 면은 본 발명의 매트릭스의 가능한 용도에 관한 것이다. 이러한 용도 중 하나는 실질적으로 이동성 액체 전해질 용액이 없는 전기화학 전지의 제조이다. 전기화학 전지는 2개의 전극 사이에 의해 끼워진 ICM을 포함할 수 있다. 이러한 전극은 탄소 또는 흑연, Zn, Fe, Cd, Ni, Cu, Al 및 그들의 합금 전극 또는 금속 산화물 전극, 예를 들면, RuO₂, WO_x, MnO₂, NiOOH, AgO, Ag₂O 전극 등이다. 이러한 종류의 전지는 고온 압착 기술을 사용함으로써 제조될 수 있다. 이러한 공정에서, 2개의 전극 및 그 사이의 ICM은 용매와 함께 또는 용매 없이 결합제의 연화점, 전형적으로 약 60°C 내지 150°C 범위의 온도에서 20 내지 1000 Kg/cm²하에 약 1 내지 10 분 동안 함께 압착되어 기계적 강도 및 성능이 향상된 단일 구조 전지 단위가 얻어진다.

본 발명의 바람직한 실시태양에 따라, Zn 전지는 또한 캐소드, 애노드 및 그 사이의 ICM을 함께 고온 압착시킴으로써 제조될 수도 있다. 이러한 공정에서 애노드는 세라믹 분말 결합제, 예를 들면 PVDF 및 미세한 분말 형태의 Zn으로 이루어지고, 캐소드도 또한 PVDF, 세라믹 분말, MnO₂와 같은 금속 산화물 및 소량의 탄소 또는 흑연으로 이루어질 수 있다. Zn 공기 전지가 조립되는 경우, 캐소드는 탄소 또는 흑연 입자, 종이 또는 펄트 상에 지지된 백금 또는 다른 촉매로 제조된 시판되는 공기 전극이다.

Zn/공기 또는 Zn/산소 전지와 같은 전지는, 1) 전형적으로 약 30 부피/부피%의 ICM 매트릭스와 70 부피/부피%의 미세한 분말 형태의 Zn으로 제조되는 복합 Zn 전극 (바람직한 Zn 분말은 부식 방지를 위해 0.1 중량/중량% 이하의 Hg, Sn, In, Bi, Pb 또는 이들의 혼합물로 이루어짐); 2) ICM; 및 3) 산소 또는 공기 전극으로 이루어진다.

공기 또는 산소 전극은 탄소 또는 흑연 분말에 의해 지지된 Pt, Pd, W, Mn, Cu, Ag, Ni 또는 이들의 혼합물 또는 이들의 산화물로부터 선택되는 촉매로 이루어진다. 촉매의 양은 탄소 또는 흑연 분말에 대해 약 5 중량/중량% 내지 약 50 중량/중량%이다.

공기 또는 산소 전극의 한쪽 면은 친수성이고 나머지 한쪽 면은 소수성이다. 시판되는 공기 또는 산소 전극을 사용할 수 있거나, 소수성 면이 25 부피/부피% 이상의 중합체, 바람직하게는 테플론 (Teflon)을 함유하고 세라믹 분말을 함유하지 않는 ICM 매트릭스로 제조할 수 있다.

예를 들면, 본 발명에 따르면, 니켈-카드뮴 및 니켈-철 배터리는 NiOOH 분말 및 ICM 매트릭스로 제조된 캐소드와, 카드뮴 기재의 분말 및 ICM 매트릭스 또는 철 기재의 분말 및 ICM 매트릭스로 제조된 애노드로 이루어진다.

모든 경우에, 중합체 결합체는 전해질 및 전극 재료 모두와 화학적으로 상용성이어야 한다. 알칼리 용액의 경우, 예를 들면 테플론 (PTFE), 폴리카르보네이트, PVC, 폴리프로필렌 및 고무 등의 결합체가 바람직하다.

본 발명에 따른 다른 용도는 한쪽 또는 양쪽 전극이 본 발명의 양성자 전도성 매트릭스를 포함하는 복합 전극인 납 축전지를 포함한다. 또한, 본 발명은 본 발명의 PCM을 포함하는 납 축전지도 포함한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따라 제조된 PCM에 대한 전도율 측정 결과를 나타내고,

도 2는 실시예 10에서 개시된 커패시터의 충전-방전 사이클을 설명한다.

하기의 실시예들은 본원에 기재된 발명을 제한하고자 하는 것으로 해석되면 안된다.

실시예

실시예 1

분말 키나르 (Kynar) PVDF 2801-00 0.170 g과 고표면적의 무정형 훈연 입자 크기 400 m²/g의 산화규소 (IV) 0.147 gr (에이 존슨 매티 캠페니 (A. Johnson Matthey Company) 사로부터의 99.8% 알파 에어자르 (Alfa Aesar))와 시클로펜타논 20 ml 및 프로필렌 카르보네이트 (PC) 0.48 ml를 혼합함으로써 막 필름을 제조하였다. 얻어진 점성 혼합물을 테플론 플레이트 상에 쏟아붓고 실온에서 24 시간 동안 건조시켰다. 그후, 가요성의 경질 투명 필름을 얻었다.

PC를 제거하기 위하여 필름을 이중 증류된 물을 사용하여 세정하였다. 세정에 따라, 필름은 덜 투명하게 되었지만, 더 높은 기계적 강도를 가졌다. 진행되는 실시예들에서 제시된 표에서, 기계적 특성을 기재하기 위해 하기의 용어들이 사용된다. 불량 - 막이 손으로 쉽게 찢어짐을 나타냄, 양호 - 막이 손으로 쉽게 찢어지지 않는 것을 나타냄, 매우 양호 - 막의 파단을 위해 신장력이 요구됨을 나타냄.

동일한 방식으로, 다른 시료들을 표 1에 제시된 바와 같은 상이한 조성물로 제조하였다.

[표 1]

ICM 조성물 및 기계적 특성

시료 번호	SiO ₂ 부피%	PVDF 부피%	다공도 부피%	ICM 기계적 특성
1	0.5	24.5	75%	매우 양호
2	0.5	24.5	75%	매우 양호
3	1.0	24.0	75%	매우 양호
4	2.8	37.2	60%	—
5	2.5	22.5	75%	매우 양호
6	3.5	21.5	75%	양호
7	5.0	37.2	75%	—
8	9.6	22.4	68%	불량
9	10.0	15.0	75%	매우 양호
10	12.8	19.2	68%	불량
11	8.0	12.0	80%	매우 양호
12	12.5	12.5	75%	불량
13	5.0	5.0	90%	불량
14	15.0	10.0	75%	불량

시료 9 및 11번은 최상의 습윤 및 모세관 특성을 나타내었다. 이 시료들은 물 세정 후 필름에 어떤 손상도 없이 180% 굽어질 수 있었다. 또한, 산 습윤 필름을 수 시간 동안 110℃로 가열하여도 그의 구조는 그대로 유지되었고 그의 모세관 특성은 변하지 않았다. 이 ICM의 기공 크기 분포를 퀀타크롬 (Quantachrome) NOVA 2200 표면적 분석기 (Surface Area Analyser)를 사용하여 측정하였다. 상당한 부피 (15% 이상)의 나노크기의 기공이 3 nm 미만의 직경을 갖는 것으로 밝혀졌다.

표 1에 제시된 ICM의 두께는 0.05 내지 1 mm의 범위이었다.

실시예 2

PC 2.4 ml와 함께 시클로펜타논 25 ml 중에서 분말 키나르 PVDF 2810-00 0.850 gr을 고표면적의 티타니아 1.363 gr과 혼합함으로써 막 필름을 제조하였다. 이 점성 혼합물을 실시예 1에 기재된 바와 같이 테플론 플레이트 상에 쏟아붓고 실온에서 24 시간 동안 건조시켰다. 그후, 매우 양호한 기계적 강도를 갖는 가요성 불투명 백색 필름을 얻었다.

이 필름을 실시예 1에서의 처리와 유사하게 이중 증류된 물로 세정하였다. 동일한 방식으로, 다른 조성을 사용하여 나머지 시료들을 제조하였다. 얻어진 결과를 표 2에 제시하였다.

[표 2]

ICM 조성물 및 기계적 특성

시료 번호	TiO ₂ 부피%	PVDF 부피%	다공도 부피%	ICM 기계적 특성
1	2.5	22.5	75%	매우 양호
2	7.5	17.5	75%	매우 양호
3	10.0	15.0	75%	매우 양호

실시예 3

PC 2.4 ml와 함께 아세톤 20 ml 중에서 키나르 PVDF 2801-00 0.85 gr을 부에러 (Buehler) 사에 의해 제조된 마이크로 폴리쉬 (micropolish) 0.05 마이크론 감마 알루미나 1.270 gr과 혼합함으로써 막 필름을 제조하였다. 이 점성 혼합물을 이전의 실시예들에 기재된 바와 같이 테플론 플레이트 상에 쏟아부었다. 매우 양호한 기계적 강도를 갖는 가요성 불투명 백색 필름을 얻었다.

실시예 4

실시예 1의 시료 9번에 대해 기재된 바에 따라 제조된 필름을 산 대 물의 부피비 1:1, 1:1.5, 1:2 및 1:3의 트리플루오로메탄 황산 (TFMSA)의 몇몇 수용액 중에 3 시간 동안 실온 조건에서 침수시켰다. 이렇게 얻어진 PCM의 전도율을 AC 임피던스 분광법 솔라트론 (Solartron) 모델 SF 1260을 사용하여 측정하였다. 2개의 1 cm²의 스테인레스 강 전극을 사용하여 측정하였다. 도 1에 나타낸 결과는 산 대 물의 부피/부피 비 1:1 내지 1:3의 범위인 모든 PCM에 대한 전도율이 실질적으로 동일하고, 산 대 물의 부피/부피 비 1:2인 PCM의 경우 25°C에서 0.132 S/cm의 약간 높은 전도율을 가짐을 보여준다.

실시예 5

시료 9번 (표 1)의 필름을 에테르 및 0.1 M 또는 1 M KOH 중에 1 분 또는 1 시간 동안 침수시키고, 이어서 실시예 4에 기재된 바와 같은 상이한 부피 농도의 TFMSA의 용액에 침수시켜 PCM을 형성하였다. PCM 전도율을 실시예 4에 기재된 바와 같이 측정하였다. 얻어진 결과는 염기 처리된 PCM의 전도율은 별로 변하지 않은 반면, 습윤 특성은 향상되었음을 나타낸다.

실시예 6

시료 9번 (표 1)의 필름을 TFMSA 대 물의 부피/부피 비가 1:2인 용액 중에 90°C에서 2.5 시간 동안 침수시킴으로써 PCM을 형성하였다. PCM의 전도율을 실시예 4에 기재된 바와 같이 측정하였고, 실온에서 산 처리된 PCM보다 그 온도에서의 전도율이 약 20% 증가되었음을 발견하였다.

실시예 7

시료 11번 및 13번 (표 1)의 필름을 산 대 물의 부피/부피 비 1:2인 용액 중에 실온에서 3.5 시간 동안 침수시킴으로써 PCM 필름을 형성하였다. PCM의 전도율을 실시예 4에 기재된 바와 같이 측정하였다. 시료 11번 및 13번에 대한 전도율은 각각 0.108 및 0.126 S/cm이었다.

실시예 8

시료 11번 및 13번 (표 1)의 필름을 H₂SO₄:H₂O의 부피/부피 비 1:3인 수용액 또는 진한 H₂SO₄ 중에 3.5 시간 동안 실온에서 침수시킴으로써 PCM 필름을 형성하였다. 이렇게 얻어진 PCM의 전도율을 실시예 4에 기재된 바와 같이 측정하였다. 측정 결과는 시료 11번의 경우 각각 진한 H₂SO₄에 대해 약 0.038 S/cm이고 H₂SO₄:H₂O가 1:3인 용액에 대해 약 0.179 S/cm이었고, 시료 13번에 대한 측정 결과는 각각 H₂SO₄에 대해 약 0.058 S/cm이고 H₂SO₄:H₂O가 1:3인 용액에 대해 약 0.207 S/cm이었다.

실시예 9

시료 9번 (표 1)의 필름을 CF₃SO₃H:H₂O가 1:3 (부피/부피)인 수용액 중에 2.5 시간 동안 침수시켰다. 이렇게 얻어진 PCM을 40 부피/부피%의 배합물을 포함한 탄소 전극과 함께 고온 압착시켰다. 스테인레스 강 펠릿에 접착되는 것을 방지하기 위하여, 2개 필름을 데칸이 분무된 2개의 마무리된 스테인레스 강 펠릿 사이에서 가열하였다. 이 공정은 130°C 및 7 기압 하에서 약 15 초 동안 수행하였다. PCM 및 탄소 전극이 양호한 형태로 서로 접착되었다.

실시예 10

전류 집전기로서 2개의 Ti 호일을 갖는 이중 층 커패시터를 조립하였다. 2개의 4.91 cm² 복합 탄소 전극을 실시예 6에 개시된 바에 따라 제조된 PCM의 양면에 탑재시켰다. 각각의 탄소 전극은 2개 층을 포함하였다: 제1층은 15%의 SiO₂, 5%의

산화된 쇼우닝 블라크 (Shawingm Blac), 50%의 산화된 흑연, 10%의 테플론 및 10%의 흑연 함유로 제조되고, 100 kg/cm² 하에 압착된 0.3 mm 두께의 다공성 층이다. 제2층은 65%의 흑연, 15%의 테플론 및 20%의 흑연 함유로 제조되고, 1000 kg/cm² 하에 압착된 1 mm의 불투과성 층이다. 전지를 조립하기 전에, 탄소 전극에 TFMSA:물의 비 1:2의 용액을 분무하였다. 커패시터를 20 mA의 전류하에, 전압이 0.01 내지 1.2V인 매크 (Maccor) 2000 시험기를 사용하여 충전 및 방전시켰다. 충전 및 방전을 나타내는 그래프는 도 2에 제시되었다.

실시예 11

키나르 PVDF 2801-00 0.85 gr과 데구싸 티탄디옥사이드 (Degussa Titandioxid) P25 0.682 gr, 존슨 매티의 산화규소 (IV) 0.368 gr, 시클로펜타논 15 ml 및 PC 2.4 ml를 혼합함으로써 막 필름을 제조하였다. 이 점성 혼합물을 이전의 실시예들에 기재된 바와 같이 테플론 플레이트 상에 쏟아부었다. 매우 양호한 기계적 강도를 갖는 가요성 불투명 백색 필름을 얻었다.

실시예 12

실시예 2, 3 및 11에 기재된 바와 같이 제조된 시료들을 TFMSA:H₂O의 부피/부피 비 1:2의 용액 중에 약 100°C에서 1 내지 1.5 시간 동안 침수시켰다. 이전의 실시예에 기재된 바와 같이 PCM의 전도율을 측정하였다. 결과는 하기와 같다: 시료 2 (표 2)의 PCM 전도율은 0.032 S/cm이고; 실시예 3의 PCM의 전도율은 0.020 S/cm이고, 실시예 11의 PCM의 전도율은 0.04 S/cm이다.

실시예 13

표 1의 시료 9번에 기재된 PCM의 기공 크기 분포를 퀴엔타크롬 NOVA 2200 표면적 분석기를 사용하여 측정하였다. 시험된 재료의 상당 부피가 8 nm 미만의 특징적인 척수를 갖는 나노크기의 기공을 갖는 것으로 밝혀졌다. 이러한 나노크기의 기공은 산에 대해 양호한 보유 용량을 갖고 기체 거품이 PCM을 통과하는 것을 방지할 만큼 충분히 작다. 이러한 특성은 본 발명의 PCM이 연료 전지로 사용될 때 중요하다.

실시예 14

실시예 1의 시료 9번에 대해 기재된 바에 따라 제조된 필름을 몇몇의 KOH 수용액 중에 침수시켰다. 결과를 표 3에 요약하였다.

[표 3]

KOH 기체의 ICM의 특성분석

ICM	KOH 농도 [M]	저항 [Ω]	두께 [μm]	σ [S/cm]
1	1	0.0869	65	0.0747
2	1	0.0808	65	0.0804
3	1	0.0862	65	0.0754
3	1	0.2140	175	0.0817
4	2	0.0473	65	0.1374
5	2	0.0467	75	0.1605
6	2	0.0486	70	0.1440
7	2	0.1372	155	0.1129

실시예 15

전류 집전기로서 2개의 Ti 호일을 갖는 이중 층 커패시터를 조립하였다. 2개의 4.91 cm² 복합 탄소 전극을 실시예 5에 개시된 바에 따라 제조된 ICM의 양면에 탑재시켰다. 각각의 탄소 전극은 2층을 포함하였다: 제1층은 15%의 SiO₂, 5%의 산화된 쇼우닝 블라크, 50%의 산화된 흑연, 10%의 테플론 및 10%의 흑연 함유로 제조되고, 100 kg/cm² 하에 압착된 0.3

mm 두께의 다공성 층이다. 제2층은 65%의 흑연, 15%의 테플론 및 20%의 흑연 함유로 제조되고, 1000 kg/cm² 하에 압착된 1 mm의 불투과성 층이다. 전지를 조립하기 전에, 탄소 전극에 1 M KOH의 용액을 분무하였다. 커패시터를 10 mA의 전류하에, 전압이 0.01 내지 1.0 V인 매코 2000 시험기를 사용하여 충전 및 방전시켰고, 커패시턴스는 0.1 F이었다.

실시예 16

시료 9번 (표 1)의 필름을 2 M NH₄Cl 수용액 중에 침수시킴으로써 이온 전도성 막(ICM)을 제조하였다. 실온에서 AC 임피던스 분광법 솔라트론 모델 SF 1260을 사용하여 전도율을 측정하였다. 2개의 1 cm²의 스테인레스 강 전극을 사용하여 측정을 수행하였다. 전도율은 0.04 S/cm이었다.

실시예 17

전류 집전기로서 2개의 Ti 호일을 갖는 전지를 조립하였다. 100 마이크론 두께의 애노드는 60% 다공성이고 고체 매트릭스는 35 부피/부피%의 PVDF 및 0.1%의 Hg를 함유하는 65 부피/부피%의 미세한 Zn 분말로 이루어졌다. 100 마이크론 두께의 캐소드는 60% 다공성이고 그의 고체 매트릭스는 35 부피/부피%의 PVDF, 5 부피/부피%의 미세 분말 흑연 및 60 부피/부피%의 미세 분말 MnO₂로 이루어졌다. 실시예 16에서 제조된 100 마이크론 두께의 ICM을 1 cm² 캐소드 및 1 cm² 애노드 사이에서 고온 압착시켰다. 모든 기공을 충전시키기 위하여 전체 전지를 2 M NH₄Cl 수용액 중에 침수시켰다. 과량의 전해질을 제거하고 전지를 2개의 Ti 전류 집전기 사이에 고정시켰다. 전지를 0.1 mA에서 15 시간 동안 0.7 V의 최종 전압으로 방전시켰다.

실시예 18

Zn 공기 전지를 실시예 17에 따라 조립하되, 전해질은 1 M KOH이었다. 사용한 캐소드는 일렉트로캠 (Electrochem) 사로부터 구입한 시판 공기 전극이었다. 전지를 0.1 mA에서 25 시간 동안 1.2 V의 평균 전압에서 방전시켰다.

실시예 19

분말 키나르 PVDF 2801-00 1.53 g과 고표면적 16 nm 입자 크기의 이산화규소 (99.8% 초과, 테구싸) 1.84 gr, 실리콘 오일 (웨커 케미 (Wecker Chemie) 500 AP) 0.3 ml와 시클로펜타논 43 ml 및 프로필렌 카르보네이트 (PC) 8 ml를 함께 혼합함으로써 막 필름을 제조하였다. 이렇게 얻어진 점성 혼합물을 K 조절 코터 (R K 프린트, 코트 인스트루먼트 (Coat Instruments)) 상에 쏟아붓고, 닥터 블레이드 방법을 사용하여 필름을 제조하였다. 필름을 실온에서 2 시간 동안 건조시켰다. 탄성의 경질 투명 필름을 얻었다.

PC를 제거하기 위하여 이 필름을 이중 증류된 물로 세정하고, 30 중량%의 H₂SO₄ 중에 100°C에서 1.5 시간 동안 침수시켰다. 이렇게 얻어진 PCM의 전도율을 AC 임피던스 분광법 솔라트론 모델 SF 1260을 사용하여 측정하였다. 2개의 1 cm² Ti 전극을 사용하여 측정을 수행하였다.

실시예 20

동일한 방식으로, 나머지 PCM 시료를 상이한 조성으로 제조하였다. 정성적인 신장을 및 전도율을 측정하였다 (표 4).

[표 4]

PCM 조성물, 전도율 및 신장율

시료 번호	PVDF 부피%	내부 윤활제	내부 윤활제의 부피%	전도율 [S/cm]	신장율
1	9	테칸	3	0.44	양호
2	9	이박(Yivac) 06/6	3	0.34	양호
3	10	파라핀	2	0.38	양호
4	6	실리콘 오일	6	0.38	불량
5	6	합성 오일	6	0.44	중간
6	6	테칸	6	0.47	중간
7	6	이박(Yivac) 06/6	6	0.37	중간

모든 PCM은 8 부피/부피%의 실리카를 함유하고, 약 80% 다공성이었다. 이박 (Yivac) 06/6은 화학식 $CF_3O[-CF(CF_3)CF_2O-]_x(-CF_2O-)_yCF_3$ 을 갖고 분자량이 1800인 퍼플루오로폴리에테르이며 에드워즈 (Edwards) 사로부터 구입하였다.

표 4에 기재된 PCM의 두께는 0.08 내지 0.1 mm 범위이었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- (i) 150 nm 미만 크기의 입자를 포함하는, 수성 전해질 흡수 용량이 양호한 무기 분말 5 내지 60 부피%,
 - (ii) 수성 전해질과 화학적으로 상용성인 중합체 결합제 5 내지 50 부피%, 및
 - (iii) 수성 전해질 10 내지 90 부피%
- 를 포함하고, 50 nm 미만의 크기를 갖는 기공을 포함하는 이온 전도성 매트릭스.

청구항 2.

- 제1항에 있어서,
- (i) 150 nm 미만 크기의 입자를 포함하는, 산 흡수 용량이 양호한 무기 분말 5 내지 50 부피%,
 - (ii) 산과 화학적으로 상용성인 중합체 결합제 5 내지 50 부피%, 및
 - (iii) 산 10 내지 90 부피%
- 를 포함하고, 50 nm 미만의 크기를 갖는 기공을 포함하는 양성자 전도성 매트릭스인 매트릭스.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 매트릭스 중의 모든 성분과 화학적으로 상용성인 비휘발성 액체 윤활제 약 0.1 내지 약 25 부피%를 추가로 포함하는 매트릭스.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 윤활제가 지방족 및 방향족 2가 산의 디에스테르, 인산의 에스테르, 탄화수소 및 합성 탄화수소, 실리콘 오일, 플루오로카본 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 매트릭스.

청구항 5.

제3항에 있어서, 상기 무기 분말이 10 m²/g 이상의 표면적을 갖고, 상기 수성 전해질에 대한 양호한 흡수 용량을 갖는 것인 매트릭스.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 무기 분말이 SiO₂, ZrO₂, B₂O₃, TiO₂, Al₂O₃ 및 임의로 Ti, Al, B 및 Zr의 수산화물 및 옥시-히드록시, 및 이들의 임의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 매트릭스.

청구항 7.

제3항에 있어서, 상기 중합체 결합체가 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드헥사플루오로프로필렌, 폴리(테트라플루오로에틸렌), 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리술폰아미드, 폴리(아크릴아미드), 폴리비닐 클로라이드, 폴리(아크릴로니트릴), 폴리비닐 플루오라이드 및 이들의 임의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 매트릭스.

청구항 8.

제3항에 있어서, 상기 수성 전해질이 염, 염기 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 수용성 화합물로 이루어지는 것인 매트릭스.

청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 수용성 염이 알칼리 금속염, 알칼리토 금속염, R₄NX (식 중, R은 유기 라디칼이고 X는 무기 산으로부터 유도된 음이온임), NH₄Cl, ZnCl₂ 및 이들의 임의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 매트릭스.

청구항 10.

제8항에 있어서, 상기 수용성 염기가 R₄NOH (식 중, R은 수소 또는 유기 라디칼임), 알칼리 또는 알칼리토 기체 화합물 및 이들의 임의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 매트릭스.

청구항 11.

제1항에 있어서, 상기 수성 전해질이 몰 농도 약 0.1 M 내지 약 10 M의 수용액으로 사용되는 것인 매트릭스.

청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 수성 전해질의 몰 농도가 약 1 M 내지 약 5 M인 매트릭스.

청구항 13.

제2항에 있어서, 상기 산이 $CF_3(CF_2)_nSO_3H$, $HO_3S(CF_2)_nSO_3H$ (식 중, n은 0 내지 9의 정수임), 황산, HCl, HBr, 인산, HNO_3 , 및 이들의 임의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 매트릭스.

청구항 14.

제13항에 있어서, 상기 산이 $CF_3(CF_2)_nSO_3H$ 또는 $HO_3S(CF_2)_nSO_3H$ (식 중, n이 0, 1, 2, 3 또는 4임)로부터 선택되는 것인 매트릭스.

청구항 15.

제14항에 있어서, 상기 산이 10 내지 99% 몰 농도의 수용액으로 사용되는 것인 매트릭스.

청구항 16.

제15항에 있어서, 상기 산이 25 내지 99% 몰 농도의 수용액으로 사용되는 것인 매트릭스.

청구항 17.

무기 재료가 전기적으로 비전도성 재료인 제1항, 제2항 및 제11항 내지 제16항 중 어느 한 항 기재의 이온 전도성 매트릭스를 포함하는 막.

청구항 18.

삭제

청구항 19.

제17항에 있어서, 8 nm 미만의 크기를 갖는 기공을 포함하는 막.

청구항 20.

제17항에 있어서, 매트릭스의 무기 분말이 막의 제조 전 산 또는 염기로 처리되는 것인 막.

청구항 21.

제17항에 있어서, 전기적으로 비전도성 강화 부재를 더 포함하는 막.

청구항 22.

제1항, 제2항 및 제11항 내지 제16항 중 어느 한 항 기재의 매트릭스를 10 내지 70 부피% 포함하고 나머지는 전극 재료인 복합 전극.

청구항 23.

(i) 무기 분말, 수성 전해질과 화학적으로 상용성인 중합체 결합제, 100°C 이상의 고비점을 갖는 것을 특징으로 하는 1종 이상의 용매 및 고비점 용매(들)보다 비점이 낮은 1종 이상의 저비점 용매를 포함하고, 상기 중합체 결합제가 캐스팅 온도에서 가용성이거나 겔을 형성하는 것인 혼합물을 제조하는 단계,

(ii) 혼합물로부터 필름을 캐스팅하는 단계,

(iii) 저비점 용매를 혼합물로부터 증발시켜 고체 필름을 형성하는 단계, 및

(iv) 고체 필름을 세정하고 고비점 용매를 막 중에 포함될 수성 전해질 용액으로 대체시키는 단계

를 포함하는 제17항 기재의 막의 캐스팅 방법.

청구항 24.

(i) 무기 분말, 수성 전해질과 화학적으로 상용성인 중합체 결합제, 100°C 이상의 고비점을 갖는 것을 특징으로 하는 1종 이상의 용매, 고비점 용매(들)보다 비점이 낮은 1종 이상의 저비점 용매, 및 전극 재료를 포함하는 추가의 분말을 포함하고, 상기 중합체 결합제가 캐스팅 온도에서 가용성이거나 겔을 형성하는 것인 혼합물을 제조하는 단계,

(ii) 혼합물로부터 필름을 캐스팅하는 단계,

(iii) 저비점 용매를 혼합물로부터 증발시켜 고체 필름을 형성하는 단계, 및

(iv) 고체 필름을 세정하고 고비점 용매를 막 중에 포함될 수성 전해질 용액으로 대체시키는 단계

를 포함하는 제22항 기재의 복합 전극의 캐스팅 방법.

청구항 25.

제23항에 있어서, 고비점 용매가 수용성 용매인 방법.

청구항 26.

제23항에 있어서, 고비점 용매가 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 디메틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트, 디부틸 프탈레이트 등 및 이들의 임의의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 27.

제23항에 있어서, 저비점 용매가 테트라히드로퓨란, DME, 시클로펜타논, 아세톤, N-메틸 피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 메틸에틸케톤, 디메틸-포름아미드 및 이들의 임의의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 28.

- (i) 무기 분말, 수성 전해질과 화학적으로 상용성인 중합체 결합제, 90°C 이상의 비점을 갖는 것을 특징으로 하는 1종 이상의 용매를 포함하고, 중합체 결합제가 압출 온도에서 적어도 부분적으로 가용성이거나 겔을 형성하는 것인 혼합물을 제조하는 단계,
- (ii) 혼합물을 그의 연화점까지 가열하는 단계,
- (iii) 연화된 혼합물을 고온 압출시킴으로써 필름을 혼합물로부터 형성하는 단계,
- (iv) 형성된 필름을 냉각시키는 단계,
- (v) 고체 필름을 세정하고, 용매를 막 중에 포함될 수성 전해질 용액으로 대체시키는 단계를 포함하는 압출에 의한 제17항 기재의 막의 제조 방법.

청구항 29.

- (i) 무기 분말, 수성 전해질과 화학적으로 상용성인 중합체 결합제, 90°C 이상의 비점을 갖는 것을 특징으로 하는 1종 이상의 용매, 및 전극 재료를 포함하는 추가의 분말을 포함하고, 상기 중합체 결합제가 압출 온도에서 적어도 부분적으로 가용성이거나 겔을 형성하는 것인 혼합물을 제조하는 단계,
- (ii) 혼합물을 그의 연화점까지 가열하는 단계,
- (iii) 연화된 혼합물을 고온 압출시킴으로써 필름을 혼합물로부터 형성하는 단계,
- (iv) 형성된 필름을 냉각시키는 단계,
- (v) 고체 필름을 세정하고, 용매를 막 중에 포함될 수성 전해질 용액으로 대체시키는 단계를 포함하는 압출에 의한 제22항 기재의 복합 전극의 제조 방법.

청구항 30.

제28항에 있어서, 상기 용매가 수용성 용매인 방법.

청구항 31.

제28항에 있어서, 상기 용매가 프로필렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 부티롤락톤, 메틸 이소아밀 케톤, 시클로헥사논, 디알킬 프탈레이트, 글리세롤 트리아세테이트 및 이들의 임의의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 32.

제17항 기재의 막을 포함하는 전기화학 전지.

청구항 33.

1개 이상의 제22항 기재의 전극을 포함하는 전기화학 전지.

청구항 34.

제32항에 있어서, 상기 전극 재료가 탄소, 흑연 및 이들의 임의의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 전기화학 전지.

청구항 35.

제32항에 있어서, 애노드 활성 재료가 Cd, Zn, Al 및 이들의 합금으로부터 선택되고, 캐소드 활성 재료가 MnO_2 , 산화은 및 NiOOH로부터 선택되는 것인 전기화학 전지.

청구항 36.

제17항의 정의에 따른 막, Zn 또는 Al 애노드, 및 이중 층의 필름으로 이루어진 산소 또는 공기 전극을 포함하고, 공기 측면이 소수성이고 이온 막에 가까운 측면이 친수성인 전기화학 전지.

청구항 37.

제36항에 있어서, 공기 전극 촉매가 이온 전도성 막의 수용액과 상용성이고, Pt, Pd, Au, Ag, Cu, Mn, W, 이들의 산화물 및 이들 임의 금속-포르피린 착물로부터 선택되는 것인 전기화학 전지.

청구항 38.

제32항에 있어서, 상기 전극 재료가 RuO_2 , WO_x 및 MnO_2 로부터 선택되는 금속 산화물인 전기화학 전지.

청구항 39.

제32항에 있어서, 제17항 기재의 막의 양면 상에 전극을 고온 압착시킴으로써 제조되는 단일 구조 단위인 전기화학 전지.

청구항 40.

제17항 기재의 이온 전도성 막을 포함하는 연료 전지.

청구항 41.

제17항 기재의 이온 전도성 막을 포함하는 수 전해조.

청구항 42.

제24항에 있어서, 고비점 용매가 수용성 용매인 방법.

청구항 43.

제24항에 있어서, 고비점 용매가 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 디메틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트, 디부틸 프탈레이트 등 및 이들의 임의의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 44.

제24항에 있어서, 저비점 용매가 테트라히드로푸란, DME, 시클로펜타논, 아세톤, N-메틸 피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 메틸에틸케톤, 디메틸-포름아미드 및 이들의 임의의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 45.

제29항에 있어서, 상기 용매가 수용성 용매인 방법.

청구항 46.

제29항에 있어서, 상기 용매가 프로필렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 부티롤락톤, 메틸 이소아밀 케톤, 시클로헥사논, 디알킬 프탈레이트, 글리세롤 트리아세테이트 및 이들의 임의의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 47.

제33항에 있어서, 상기 전극 재료가 탄소, 흑연 및 이들의 임의의 배합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 전기화학 전지.

청구항 48.

제33항에 있어서, 애노드 활성 재료가 Cd, Zn, Al 및 이들의 합금으로부터 선택되고, 캐소드 활성 재료가 MnO_2 , 산화은 및 $NiOOH$ 로부터 선택되는 것인 전기화학 전지.

청구항 49.

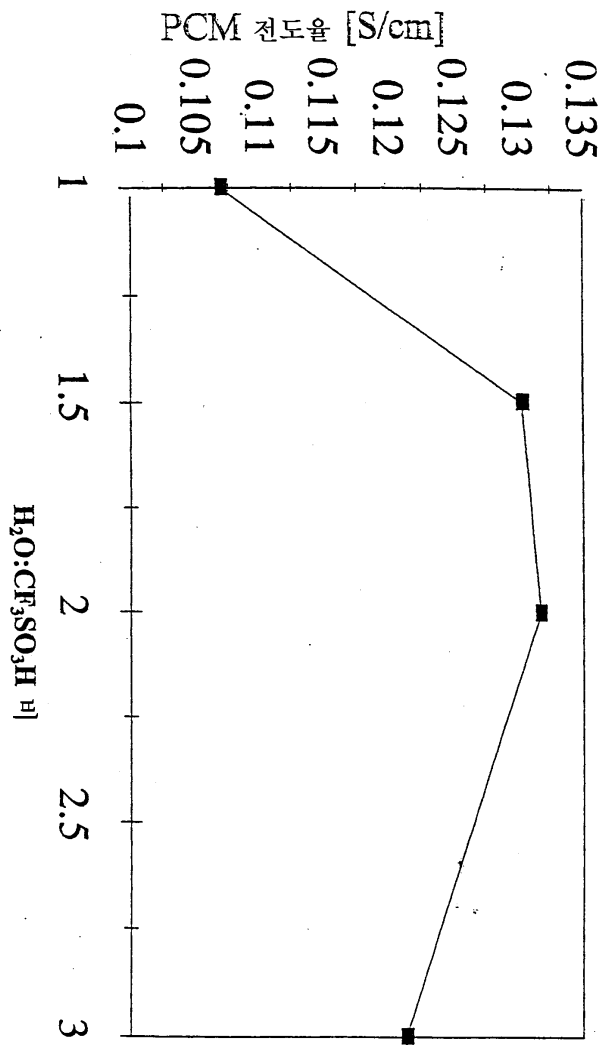
제33항에 있어서, 상기 전극 재료가 RuO_2 , WO_x 및 MnO_2 로부터 선택되는 금속 산화물인 전기화학 전지.

청구항 50.

제33항에 있어서, 제17항 기재의 막의 양면 상에 전극을 고온 압착시킴으로써 제조되는 단일 구조 단위인 전기화학 전지.

도면

도면1



도면2

