

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

H01M 4/62

(45) 공고일자 2004년 11월 08일

(11) 등록번호 10-0435004

(24) 등록일자 2004년 05월 28일

(21) 출원번호	10-1998-0702254	(65) 공개번호	10-1999-0063787
(22) 출원일자	1998년 03월 27일	(43) 공개일자	1999년 07월 26일
번역문제출일자	1998년 03월 27일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1996/015621	(87) 국제공개번호	WO 1997/12410
(86) 국제출원일자	1996년 09월 27일	(87) 국제공개일자	1997년 04월 03일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 아이슬란드 일본 북한 대한민국 AP AR IPO특허 : 캐나다 레소토 말라위 수단 스와질랜드 캐나다 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 오스트리아 스위스 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국		

(30) 우선권주장 60/004553 1995년 09월 29일 미국(US)
08/581,298 1995년 12월 28일 미국(US)

(73) 특허권자 어드밴스드 파워 디바이스, 인코포레이티드
미국, 디씨 20037, 워싱톤, 엔더블유, 2300 엠. 에스티.

(72) 발명자 제임스 데이비드
미국, 메릴랜드 21821, 디일 아일랜드, 마리나 드라이브 9302
앨리슨 다니엘 비. II
미국, 버지니아 22102, 맥린, 밀 폰드 벨리 드라이브 9116
켈레이 존 제이.
미국, 뉴저지 08054, 라우렐, 엠티, 앤더슨 레인8
도우 제임스 비.
미국, 펜실바니아 19067, 야드레이, 페어웨이 드라이브 5

(74) 대리인 강명구

심사관 : 김수미

(54) 전도성세라믹섬유를 사용한 전기에너지장치

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 배터리, 연료전지, 축전지 및 센서와 같은 전기화학 장치에 관계하는데, 이 장치는 전기화학 장치의 성능을 향상시키는 전기 전도성 세라믹재, 섬유, 분말, 칩 및 기질을 사용한다.

배경기술

<2> 금속 도체에 대해 대단히 부식성인 환경에서 전류전달이 관계되는 수많은 응용이 있다. 고 부식성 조건 및 고온하에서 작동하는 전기화학 장치가 가장 주목할만하다. 이러한 응용의 예는 염소가스를 제조하는 염소-알카리전지용 전극, 금속 회수용 전극, 수소/산소 연료전지의 전극, 오존제조용 전극, 물의 전기분해용 전극 및 고온 고체산화물 연료전지의 전극이다. 이들 응용의 대개는 연장된 사용동안 전극을 쓸모없게 만드는 조건하에서 전극이 전해질과 접촉한다. 효용성의 상실은 점차적일 수 있으며 이러한 상실은 전극의 감소된 전류운반능력으로 드러난다. 전극이 전류운반 분야에 사용될 때 전극을 쓸모없게 만드는 조건의 예가 아래에 기술된다.

<3> 이러한 조건중 하나는 사용중 분해될 때 전해질로부터 발생되는 부식성 가스에 의한 전극의 화학적 공격이다. 예컨대, 염소-알카리 전지와 같은 수성 염소이온 함유 전해질로부터 대단히 부식성인 물질인 염소가스의 발생이 그 예이다.

<4> 또 다른 조건은 전극이 전해질의 음이온과 조합하여 표면상에 불용성 층을 형성하는 전극의 부동태화이다. 이러한 부동태화 상태는 전기화학반응의 생성물이 전극표면으로부터 확산할 수 없어서 전기화학반응 자리나 기공을 차단시킬 경우에 발생한다. 최종 결과는 전극의 전류 운반능력의 감소이다. 이러한 부동태화의 예는 수성 황산용액에 있는 이산화납 전극이다.

<5> 전극을 쓸모없게 만드는 또 다른 조건은 전해질에 의한 전극의 용해이다. 수성 수산화칼륨 용액에

서 아연전극의 사용이 그 예이다.

<6> 납-산(Pb/PbO_2), NaS , Ni/Cd , $NiMH$ (금속수소화물), Ni/Zn , Zn/AgO , Zn/MnO_2 , Zn/Br_2 와 같은 이차(재충전)배터리: Zn/MnO_2 , $AgCl/Mg$, Zn/HgO , $Al/\text{공기}(O_2)$, $Zn/\text{공기}(O_2)$, Li/SO_2 , Li/Ag_2CrO_4 및 Li/MnO_2 와 같은 일차(재충전 불능) 전지 등의 다양한 종류의 배터리가 존재한다.

<7> 다양한 배터리를 이용할 수 있지만 납-산 배터리는 내연기관, 전기 자동차 동력원 및 산업 및 군 사용 휴대가능 비상동력원과 같은 용도에 선호된다.

<8> 납-산 배터리는 PbO_2 활성물질이 상부에 있는 납합금 그리드(활성물질 지지 구조물 및 배터리 터미널과의 전기 네트워크 구조 접촉부)를 포함한 양극; 그리드상에 스폰지 납을 포함한 음극으로 구성된다. 그리드상의 활성물질은 플레이트라 부르며 음극(Pb) 플레이트는 전기적으로 음성이며 양극(PbO_2) 플레이트는 양성이다. 유리섬유나 다공성 플라스틱인 격리판은 플레이트가 황산 전해질에 있을 때 음극과 양극이 직접 접촉하는 것을 막아준다. 납-산 배터리에서 정격용량(암페어-시간)은 배터리 플레이트에 있는 전기화학적 활성물질의 총량, 황산 전해질의 양 및 농도, 활성물질의 활용률(활성물질의 암페어-시간으로의 전환율)(양극 또는 PbO_2 가 제한인자이다) 및 방전속도이다.

<9> 납-산 배터리의 방전중에 납 및 이산화납 활성물질은 황산납으로 전환된다. 황산납은 양극 활성물질 주위에 바람직하지 않은 절연층 또는 부동태층을 생성할 수 있어서 방전중에 활성물질의 활용율을 감소시킨다. 이러한 부동태층은 부적절한 배터리 충전, 저온 작동, 또는 과도한(고전류) 방전속도의 결과일 수 있다. 배터리 성능에 바람직한 양극활성물질의 활용도를 증가시키기 위해서, 활성물질이 황산과 접촉하는 양을 증가시키는 양극 활성물질의 다공성 또는 활성물질입자의 저항 및 전기적 고립을 최소화시키는 활성물질의 전도성을 증가시키는 수단이 유통하다. 그러나 양극활성물질의 다공성을 상승시키면 플레이트로부터 활성물질의 손실 경향 및 활성물질의 그리드 구조물과의 전기적 분리경향을 증가시킨다. 양극 플레이트를 유리매트로 감싸는 것은 느슨해진 활성물질을 플레이트에 단단히 유지시키고 배터리용기 바닥에 활성물질이 침전하는 경향(전기화학적으로 손실된 활성물질)을 최소화시킨다. 양극 활성물질의 전도성을 증가시키기 위해서 전도성 물질(탄소, 코크스, 흑연)을 첨가하는 것은 공지되지만 이들 물질은 충전중에 양극에서 발생된 산소로 인해 빠르게 가치가 떨어진다.

<10> 납-산 배터리 음극은 대단히 전도성이기 때문에 스폰지 납 활성물질에 대한 첨가제는 저온 배터리 성능 및 순환 수명을 향상시키면서 농축된다. 음극에 대한 기본적인 첨가제는 램프블랙, 황산바륨, 납산화물(PbO) 운반제와 혼합된 리그노솔폰산으로 구성된 증량제이다. 스폰지 납에 중량제 첨가는 스폰지납의 다공성을 감소시키거나 치밀화를 막는다. 만약 음극 활성물질이 너무 치밀하면 저온에서 작동할 수 없으며 더 이상 전류방전을 지속할 수 없다.

<11> 납-산 배터리의 제조에 있어서, 양전극은 황산과 섞인 납 산화물을 포함한 활성 페이스트가 채워진 납합금 그리드로부터 제조된다. 이러한 황산과 섞인 납산화물은 이후에 음극용 스폰지납과 양극용 이산화납으로 전환된다. 관형 양극 플레이트로 알려진 또 다른 구조에서 양극 활성물질은 황산에 섞인 납산화물 분말이며, 이것은 돌출한 납합금 봉을 포함한 비전도성 투브(직조된 유리 또는 폴리에틸렌)에 부어진다. 여러개의 이러한 투브는 그리드 구조를 만들며 돌출한 납합금봉에 의해 터미널에 대한 전기연결부가 형성된다. 관형 양극 및 플레이트형 음극은 이후에 요소로 조립되고 배터리 용기에 놓인다. 전지에 전해질이 채워지고 배터리는 형성 공정을 받는다. 납-산 배터리에 대한 세부사항은 "Encyclopedia of Chemical Technology, 3권 (1978), 640-663 페이지를 참조하시오(Doe, Kirk-Othmer).

<12> 납-산 배터리 형성중에 그리드와 접촉하는 활성물질 입자가 먼저 형성되고 그리드와 멀리있는 입자는 나중에 형성된다. 이것은 형성을 감소시킨다. 이러한 문제에 대한 해결책은 활성물질 페이스트에 전도성물질을 첨가하는 것이다. 첨가제는 전지의 충전 및 방전동안 겪는 전위에서 산화 및 환원, 황산용액에 의한 화학적 공격 측면에서 납-산 시스템에서 전기화학적으로 안정적이어야 한다. 바륨 메타플럼베이트(*metaplumbate*), 기타 세라믹 폴로브스카이트(*perovskite*) 분말 및 도금첨가제를 납-산 배터리 음극 및 양극에 사용하는 것은 납-산 배터리의 형성을 증진시키는 것으로 보고된다(US 특허 5,045,170, Bullock and Kao 참조). 그러나, 이러한 첨가제는 납-산 배터리 시스템에 국한되며 효과적이 될려면 최대 50중량%까지 첨가를 필요로 한다.

<13> 다른 배터리 시스템의 경우에 일차 리튬 배터리에서 사용되는 MoO_3 , V_2O_5 , Ag_2CrO_4 및 $(CF_x)_n$ 과 같은 양극재료가 전체 양극 전기전도성 및 양극재료 활용도 향상을 위해서 탄소, 금속 또는 흑연 분말과 혼합된다. 배터리 디자인에 따라서 전류수집기는 양극재료 자체이거나 양극재료에 압축된 니켈 스크린이다. 음극(리튬)에 대한 전류 수집기는 리튬금속에 압축된 니켈 스크린이다. 리튬 배터리의 음극과 양극간의 격리판은 대체로 폴리에틸렌 부직포, 테프론 또는 폴리염화비닐막이다. 리튬 배터리용 전해질은 프로필렌 카보네이트, 디메틸 솔록사이드, 디메틸포름아미드, 테트라하이드로퓨란과 같은 유기용매와 용액의 이온전도성을 증진시키기 위해 첨가된 $LiClO_4$, $LiCl$, $LiBr$, $LiAsF_6$ 와 같은 무기염이다. Hughes, Hampson 및 Karunathilaka (J. Power Sources, 12 (1984), 83-144 페이지)는 리튬 음극전지에 대한 양극 전지전도성 증진을 위해 사용되는 기술을 발표한다. 양극의 전도성 및 활용도를 증가시키기 위해 이러한 물질을 첨가하는 것은 가능하지만 필요한 첨가제 물질의 양은 훨씬 적은 양의 전기화학 장치 양극활성물질이 이용가능하다는 것을 의미하며 일부 리튬 배터리 디자인에서는 크기 한계 때문에 이러한 측면은 중요하다.

<14> 향상된 전도성 및 활용도를 갖는 양극($NiOOH/Ni(OH)_2$)을 필요로 하는 다른 배터리 시스템은 Ni/Cd , Ni/Zn , Ni/MH (금속수소화물)과 같은 이차 니켈 배터리이다. 니켈 배터리 시스템의 전해질은 보통 수산화칼륨이며 음극과 양극간의 격리판은 폴리에틸렌 부직포이다. 양극 전도성 증진을 위해서 흑연이 첨가되지만 이 물질은 점차적으로 이산화탄소로 산화되므로 오래 지속되지 않는다. 흑연의 가치 저하에 추가적으로 전도성을 감소시키는 카보네이트 이온의 점차적인 축적이 있다. 니켈 배터리에 대해서는 "Maintenance-Free Batteries" (Berndt)를 참조하시오.

<15> 나트륨-황 배터리는 양극으로 용융된 황 또는 용융된 폴리황화나트륨, 음극으로 용융된 나트륨,

나트륨 이온만을 통과시키는 베타 알루미나로 제조된 비다공성 고체 전해질을 포함한다. 양극의 황이나 폴리황화나트륨은 본질적으로 열등한 전기전도성을 가진다. 따라서 용융된 황 또는 폴리황화나트륨에 금속섬유 또는 탄소섬유와 같은 전도성 섬유를 첨가함으로써 문제를 해결하고자 한다. 일반적인 정보는 미국특허 3,932,195 및 4,649,022 를 참조하시오. 그러나 이러한 섬유는 나트륨-황 배터리의 전기화학적 환경에서 부식하는 경향이 있다. 그러므로 화학적으로 안정한 전도성 세라믹재를 사용하는 나트륨-황 배터리에 대한 필요성은 계속된다.

<16> 또 다른 형태의 전기에너지 발생장치는 산연료전지, 용융된 카보네이트 연료전지와 같은 연료전지, 고체 폴리머 전해질 연료전지 및 고체 산화물 연료전지이다. 연료전지는 연료를 산화제와 전기화학반응시켜서 계속해서 전류를 생성하는 장치이다. 특히, 연료전지는 직류 전기 출력을 얻기 위해서 전극에서 촉매작용으로 반응하는 수소 또는 탄화수소와 산화제와 같은 연료를 화학적으로 전환시키는 갈바니 에너지 전환장치이다. 하나의 연료전지에서 양극재료는 산화제 통로를 한정하고 음극재료는 연료 통로를 한정한다. 대체로 가스인 연료 및 산화제는 반응을 위해 전지 통로를 연속으로 통과한다. 연료전지와 배터리간의 본질적인 차이는 연료전지 외부로부터 연료 및 산화제가 연속 공급된다는 것이다. 연료전지는 이상값보다 작고 부하증가(전류밀도증가)시 감소하는 전압출력을 일으킨다. 이러한 감소된 출력은 전극, 접촉부 및 전류 수집기를 통한 전자적 임피던스를 포함하여 연료전지내의 저항손실 때문이다. 그러므로 감소된 저항손실을 가지는 연료전지의 필요성이 존재한다. 인산 및 고체 폴리머 전해질 연료전지에 사용된 흑연 전류 수집기, 고체산화물 연료전지에 사용된 프라세오디뮴 산화물, 인듐산화물과 같은 양극 금속산화물 및 용융된 카보네이트 연료전지에 사용된 양극 니켈 산화물이 전도성 첨가제의 필요성의 실례이다 ("Handbook of Batteries and Fuel Cells", Linden 참조).

<17> 전기에너지를 저장하는 다층표면장착 세라믹침 축전지는 전자산업의 회로보오드에 광범위하게 사용된다. 전형적인 다층 표면장착침 축전지는 교대하는 다층 유전체(BaTi₃ 와 같은 세라믹) 전극(Pd 또는 Pd-Ag 와 같은 금속)으로 구성된다. 축전지의 단부 캡은 전도성유리와 조합으로 대체로 금속(Ag/Pd)이다. 이러한 단부캡은 다층 세라믹 축전지의 내부전극에 대한 접촉수단이다. 비용을 감소시키는 니켈 및 구리 와 같은 다른 전극의 개발과 유리에 저비용 전도성 첨가제의 사용이 활발히 추구되고 있다(American Ceramic Society Bulletin, Vol. 72, 45-57 페이지, 1993, Sheppard; American Ceramic Society Bulletin, 72, 88-93 페이지, 1993, Selcuker and Johnson 참조).

<18> 초축전지는 축전지와 배터리 요소를 포함하는 혼성이다. 다양한 초축전지가 "Ultracapacitors, Friendly Competitors and Helpmates for Batteries" (A.F. Burke, Idaho National Engineer Laboratory, 1994. 2월)에 나타난다. 초축전지와 관련된 문제점은 높은 제조단가이다.

<19> 당해분야에 공지된 센서는 자극에 응답하여 전위를 일으킨다. 예컨대, 산소센서와 같은 가스센서는 산소와 센서재료의 상호작용으로 인해 전위를 일으킨다. 산소 센서의 실례는 Takami 에 의해 발표된 것이다(Ceramic Bulletin, 67, 1956-1960 페이지, 1988). 이러한 디자인에서 센서 재료인 티타니아(TiO₂) 가 기질과 티타니아 성분에 대한 도선 연결부를 갖는 알루미나(Al₂O₃) 기질상에 코팅된다. 산소 센서 반응을 향상시키기 위해 더 높은 전기 전도성 티타니아의 개발이 진행중이다. MgCr₂O₄-TiO₂ 다공성 세라믹의 전기 전도성에 기초한 습도센서가 Nitta에 의해 발표된다(J. American Ceramic Society, 63, 295-300 페이지, 1980). 습도감지를 위해 도선이 다공성 세라믹 플라크 양면에 위치되고 센서는 비저항(전기 전도도의 역) 측정을 위해 공기-습기 흐름에 위치된다. 상대 습도값이 측정된 비저항값에 관계된다. 이러한 디자인에서 가능한 낮은 다공성 세라믹 비저항값이 정확한 상대습도값에 관계될 수 있는 신속한 측정응답시간(초)의 필요성 때문에 중요하다.

<20> 당해분야에 공지된 또 다른 전기장치는 2극 배터리이다. 이러한 배터리는 양극과 음극 활성 재료가 전기 전도성 플레이트(즉, 2극 플레이트)의 반대면에 배치되도록 구성된 전극쌍을 포함한다. 이러한 전극쌍을 가지는 전지는 전자대-전지 방전경로가 비교적 짧고 큰 단면적에 걸쳐 분산되어서 자동차 배터리와 같은 단극 배터리에 비해서 더 낮은 저항과 향상된 전력출력을 제공하도록 구성된다. 전해질과 격리판이 인접한 2극 플레이트 사이에 놓이도록 2극 전극이 다중전지 배터리에 쌓인다. 납-산 배터리는 높은 전력출력, 공지된 화학, 탁월한 열적 특성, 안전작동 및 광범위한 사용 때문에 2극 구성의 선호되는 후보이다. 그러나, 2극구성을 갖는 이러한 납-산 배터리는 활성물질과 접촉시 전기 전도성 플레이트의 부식으로 인해 종종 고장된다. 그러므로 향상된 내식성, 낮은 비저항 및 감소된 중량을 갖는 2극 배터리가 필요하다. 2극 배터리에 대한 일반적인 정보는 J. Electrochemical Society, 142, 1726-1731 페이지, 1995 (Bullock), 미국특허 5,045,170 및 4,353,969 를 참조하시오.

<21> 공지기술의 장치가 전기에너지를 발생 및 저장하고 산소 및 상대습도 센서로서 작용할 수 있을지라도 감소된 부식성, 공지기술의 단점을 극복하는 더 높은 용량 또는 전기전도성을 이유로 개선된 구축재료가 필요하다.

<22> 언급된 재료에 추가적으로, 고온(1000°C 이상)에서 수소 또는 일산화탄소 환원가스에서 이산화티타늄의 환원으로부터 형성된 티타늄 산화물과 같은 전기 전도성 세라믹의 전기화학적 사용을 열거하는 여러 미국특허가 있다. 예컨대, 미국특허 5,126,218 는 납-산 배터리용 플레이트에서 분말, 배터리 전극상의 전도성 페인트 및 지지구조물(그리드, 벽, 전도성 핀 격리판)로서 Ti₀x(x=1.55 내지 1.95)의 사용을 설명한다. Ti₀x에서 x가 1.67 내지 1.85, 1.7 내지 1.8, 1.67 내지 1.8 및 1.67 내지 1.9일 때 벌크재료로부터 전극이 가장 잘 형성된다는 것을 제시하는 미국특허 4,422,917 이 있다.

<23> 상기 전극재료는 백금족 금속, 백금족 금속합금, 백금족 금속산화물, 납 및 이산화납에서 선택될 때 전기촉매적 활성표면으로 적합하다. 이러한 전극은 영소전지용 2극 전극 타일 구축, 무기 및 유기 화합물의 전기화학적 합성, 금속 도금, 양극 보호 및 전해채취에도 적합하다.

<24> 티타늄 산화물은 Magneli 상으로 이상적인 모양은 약 $1\mu(10^{-6} \text{m})$ 이상의 직경과 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 이하의 표면적을 가진 입자이다는 것을 제시한 미국특허 5,173,215 에 발표된다.

<25> 미국특허 5,281,496 은 전기화학전지에 사용하기 위해 분말형태의 Magneli 상 화합물의 사용을

열거한다. 분말의 사용은 단지 전극구조용이다.

<26> 미국특허 4,931,213 은 구리, 니켈, 백금, 크롬, 탄탈룸, 아연, 마그네슘, 루테늄, 이리듐, 니오븀 또는 백금이나 이들 금속의 혼합물 및 티타늄의 전도성 Magneli 상 산화물을 함유한 분말을 발표한다.

발명의 상세한 설명

<27> 본 발명은 배터리, 연료전지, 축전지, 센서 및 기타 전기화학 장치를 개선함으로써 공지기술의 문제를 해결하는 것에 관계한다. (1) 배터리에서 전기화학적 활성물질의 형성동안 방전속도가 향상되고 전기화학적 활성물질의 활용도가 증진되고 전기에너지가 감소되며 전기화학적 활성물질 매트릭스의 전기 저항이 감소되고; (2) 연료전지에서 전류수집기 및 양극재료의 저항이 감소되고 반응물의 전기화학적 효율이 증가되며; (3) 축전지에서 덜 비싼 전극 및 전도성 유리가 개발되며; (4) 센서에서 산소센서의 경우에 더 낮은 비저항의 이산화티타늄, 상대습도 센서의 경우에 더 낮은 비저항의 이산화티타늄 함유 2성분화합물이 개발되며; 기타 전기화학적 장치에서, 전기분해 및 전기합성용으로 더 큰 내식성 및 전류효율적 전극이 개발된다.

<28> 전도성 세라믹 재료는 금속함유 첨가제 및 금속코팅을 가진 전도성 세라믹 조성물로 제조되거나 금속함유 첨가제 및 금속코팅이 위에 분산된 비-전도성 세라믹 조성물로 제조된 기질(위이빙, 니팅, 펠팅, 종이형 재료로 성형, 압출, 테이프 주조 또는 슬립 주조와 같은 공지방법으로 제조된 그리드와 같은 성분에 사용하는 복잡한 모양, 벌집, 발포물, 격리판, 전류수집기, 전극, 그리드) 및 칩, 고체, 플라크, 쉬이트(다공성 및 치밀구조), 섬유, 분말과 같은 전도성 세라믹 조성물을 포함한다.

<29> 본 발명에 사용하는 전기전도성 세라믹 재료는 섬유, 분말, 칩 또는 기질형태로 불활성이고 경량이며 단위중량당 높은 표면적을 가지며 높은 내식성 및 적당한 전기전도성을 가진다. 전기전도성 세라믹 섬유, 분말, 칩 또는 기질은 $0.1(\text{오옴} - \text{cm})^{-1}$ 이상의 전기전도성을 가진다.

<30> 본 발명에 유용한 전기전도성 세라믹 섬유, 분말, 칩 또는 기질은 특히 금속함유 첨가제 또는 금속코팅을 갖는 전기전도성 또는 비-전도성 세라믹 매트릭스를 포함한다. 사용될 수 있는 세라믹 매트릭스 재료는 티타늄, 바나듐, 지르코늄 및 알루미늄의 산화물을 포함한다. 티타늄 및 바나듐의 축소된 (reduced) 산화물은 특정량의 고유 전기전도성을 가지며 지르코늄 및 알루미늄의 산화물은 절연체이다. 언급된 모든 세라믹 산화물은 상이한 물리적 및 화학적 기여를 하며 이들 재료는 광범위하게 적용된다. 세라믹 금속산화물은 금속성 d-블럭 전이원소(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au), 란탄족(Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu)을 단독 또는 혼합물로 첨가, 도금, 코팅 또는 침적시키거나 선택된 원소(B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te) 또는 상기 원소의 산화물, 할로겐화물, 탄화물, 질화물 및 봉소화물을 단독 또는 혼합물로 첨가, 도금, 코팅 또는 침적시켜 전기전도성이 증가될 수 있다. 선택된 혼합물의 화학적 환원공정은 세라믹을 최종 전기전도성 형태로 환원시킨다. 유사하게, 화학적 산화 공정은 티타늄에 대한 산소원자의 비가 2보다 약간 큰 초화학양론적 티타늄 산화물을 형성하는데 사용될 수 있다.

<31> 본 발명에서 언급되는 전기전도성 세라믹재료, 섬유, 분말, 칩은 다음과 같은 일차 및 이차 배터리 시스템용 양극에서 전기화학적 활성물질의 전기전도성 및 활용도를 증가시키는데 사용될 수 있다: 리튬 배터리, 아연 공기 배터리, 알루미늄 공기 배터리, 알카리 배터리, Leclanche 배터리, 니켈 배터리, 납-산 배터리, 나트륨-황 배터리. 본 발명에서 언급된 전기전도성 세라믹 기질은 연료전지 전극, 전류 수집기, 2극 플레이트 배터리용으로 적합하다. 또한 본 발명에 따른 전기 전도성 세라믹 재료, 섬유, 분말, 칩 및 기질은 산소 및 습도센서와 다층침 축전지 및 초축전지용으로 적합하다. 본 발명으로부터 제조된 전극은 배터리를 포함한 전기화학장치, 오존, 염소가스 또는 나트륨 발생 전지, 폐수에서 금속회수 전지, 전기분해에 의한 금속정제 전지에서 음극 또는 양극으로서 유용하다.

<32> 전기전도성 세라믹 재료, 섬유, 분말, 칩 또는 기질은 우월한 배터리 방전 및 충전 성능, 배터리 순환수명, 배터리 전하 보유력, 배터리 중량감소, 딥 배터리 방전 회수, 배터리 구조의 내진동성 및 내충격성을 부여한다. 전기전도성 세라믹 재료, 섬유, 분말, 칩 또는 기질을 사용하는 납-산 배터리와 같은 배터리는 형성동안 감소된 전기에너지를 필요로 한다. 전류수집기 및 전극용으로 전기 전도성 세라믹 재료, 섬유, 분말 또는 기질을 활용하는 연료전지는 탁월한 내식성 때문에 더 오랜 작동수명을 가지며 탁월한 전기 전도성 때문에 향상된 성능을 가진다. 본 발명의 전기전도성 세라믹 재료, 섬유, 분말, 칩 또는 기질은 다층침 축전지, 초축전지, 산소 및 습도 센서에서 저렴한 제조비용, 탁월한 전기 비저항성을 부여한다.

<33> 본 발명에 따라서, 전기 전도성 세라믹 재료, 섬유, 분말, 칩 및 기질이 배터리, 연료전지, 축전지, 센서 및 기타 전기화학장치의 성분에 첨가되거나 성분 구축에 사용된다. 사용된 전도성 세라믹 재료의 종류는 전도성 세라믹 재료가 받는 화학적, 전기적 및 전기화학적 환경의 종류에 달려있다.

선후되는 세라믹 재료

<35> 본 발명에 따른 전기전도성 티타늄 아산화물(sub-oxide) 세라믹의 선후되는 출발재료는 다음과 같다: TiO_2 (루틸구조), Ti, Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , 흑연이 삽입된 금속(크롬, 구리, 니켈, 백금, 탄탈룸, 아연, 마그네슘, 루테늄, 이리듐, 니오븀, 바나듐 또는 상기 금속의 혼합물), 흑연 및 탄소, 또한 금속성 d-블럭 전이원소(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au), 란탄족(Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu)을 단독 또는 혼합물로 첨가하거나 선택된 원소(B, Al, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te) 또는 이의 산화물, 할로겐화물, 탄화물, 질화물 및 봉소화물을 단독 또는 혼합물로 첨가할 수 있다. 사용된 모든 재료는 본 공정 및 의도된 용도에 저해가 되는 물질을 배제하는 순도를 가진다.

<36> 본 발명에 따른 전기전도성 바나듐 아산화물 세라믹에 선후되는 출발물질은 다음과 같다: V_2O_5 ,

V_2O_3 , VO_2 , V, 흑연이 삽입된 금속(크롬, 구리, 니켈, 백금, 탄탈룸, 아연, 마그네슘, 루테늄, 아리듐, 니오븀 및 바나듐 또는 이의 혼합물), 흑연 및 탄소 또한 금속성 d-블럭 전이원소(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au), 란탄족(Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu)을 단독 또는 혼합물로 첨가하거나 선택된 원소(B, Al, In, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te) 또는 이의 산화물, 할로겐화물, 탄화물, 질화물 및 봉소화물을 단독 또는 혼합물로 첨가할 수 있다. 사용된 모든 재료는 본 공정 및 의도된 용도에 저해가 되는 물질을 배제하는 순도를 가진다.

<37> 미국특허 4,422,917은 티타늄 아산화물로 선택되는 전도성 재료가 전도성을 최대화하기 위해서 Ti_{40} 및 Ti_{50} 으로 구성되어야 한다고 기술한다. 미국특허 5,173,215는 일반식 Ti_nO_{2n-1} (n=4 이상)을 갖는 Magneli 상으로서 전도성 티타늄 아산화물을 기술한다. TiO 는 불안정성과 화학적 공격에 대한 기대이하의 저항성 때문에 중요성분으로서 고려되지 않았다. 티타늄 아산화물에서 Ti_{40} 의 전도성은 1585(옴 - cm)⁻¹이고 Ti_{50} 의 전도성은 553(옴 - cm)⁻¹이며 TiO 의 전도성은 3060(오옴 - cm)⁻¹이다. TiO 의 전도성은 Magneli 상 Ti_{40} 의 거의 두배이다. 본 발명에서 TiO 는 전기 전도성의 중요 성분으로 간주된다. 잘 한정된 TiO 구조를 만들기 위해 티타늄 아산화물 환원조건의 사려깊은 선택과 티타늄 산화물의 출발물질에 언급된 금속화합물의 첨가를 통해서 가공동안 상승효과가 일어나서 티타늄의 아산화물 세라믹 매트릭스내에 안정하고 내화학성인 TiO 구조가 형성된다. 상기 두 특허는 티타늄에 대한 산소의 비의 2보다 약간 큰 티타늄의 초산화물(초화학양론적 " TiO_2 ")을 제시하지 못한다.

<38> 티타늄 아산화물과 첨가제로된 전기전도성 세라믹 재료, 섬유, 분말, 칩 및 기질의 선호되는 조성은 다음과 같다:

성분	중량%
Ti_nO_{2n-1} (n=4 이상)	80-90
TiO	0-10
Ti_2O_3 및 Ti_3O_5	>>>1
M 산화물, 봉소화물, 탄소화물, 질화물 또는 자유 금속	0-10

<40> 상기 백분율의 합은 100% 이하이며 M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, B, Al, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te.

<41> 금속화합물 첨가제가 없고 출발물질이 단지 TiO_2 (루틸구조)와 흑연이 삽입된 금속일 경우에 티타늄 아산화물로 된 전기 전도성 세라믹 재료, 섬유, 분말, 칩 및 기질의 또다른 조성은 다음과 같다:

성분	중량%
Ti_nO_{2n-1} (n=4 이상)	90-100
M 산화물 또는 자유 금속	0-10

<43> M은 Cr, Cu, Ni, Pt, Ta, Zn, Mg, Ru, Ir, Nb, V이다.

<44> 바나듐 아산화물과 첨가제로 된 전기 전도성 세라믹 재료, 섬유, 분말, 칩 및 기질의 선호되는 조성은 다음과 같다:

성분	중량%
VO_x (x=1 내지 2.5)	50-90
M 산화물, 봉소화물, 탄화물, 질화물 또는 자유금속	10-50

<46> 상기 종량%의 합은 100 이하이며 M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ta, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, b, Al, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te.

<47> 금속화합물 첨가제가 없으며 출발재료가 V_2O_3 와 흑연삽입 금속일 경우에 전도성 세라믹 재료, 섬유, 분말, 칩 및 기질의 또다른 조성은 다음과 같다.

<u>성 분</u>	<u>종량%</u>
------------	------------

VO_x (x=1 내지 2.5)	90-100
---------------------	--------

M산화물 또는 자유금속	0-10
---------------------	------

<49> M = Cr, Cu, Ni, Pt, Ta, Zn, Mg, Ru, Ir, Nb, V 단독 또는 혼합물.

<50> 금속 또는 전도성 세라믹의 도금, 코팅 및 침적에 의해 제조된 전기 전도성 세라믹의 조성은 다음과 같다:

<u>성 분</u>	<u>종량%</u>
------------	------------

Al_2O_3	85-90
-----------	-------

M산화물 또는 자유금속	5-15
---------------------	------

<52> M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ta, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, In, Ti, Sn, Pb, Sb, Bi, Se, Te 단독 또는 혼합물.

<u>성 분</u>	<u>종량%</u>
------------	------------

ZrO_2	85-95
---------	-------

M산화물 또는 자유금속	5-15
---------------------	------

<54> M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ta, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, B, Al, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te 단독 또는 혼합물.

<u>성 분</u>	<u>종량%</u>
------------	------------

Al_2O_3	40-48
-----------	-------

ZrO_2	40-48
---------	-------

M산화물 또는 자유금속	4-20
---------------------	------

<56> M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ta, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, B, Al, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te 단독 또는 혼합물.

<57> 본 발명의 전도성 세라믹 재료가 사용될 수 있는 분야의 예는 다음과 같다: (1) 납-산, 리튬, 니켈, Zn 및 금속 공기 배터리의 양극활성재료에 섬유, 분말 또는 침의 사용; (2) 전류 수집기 및 전극으로 사용하는 기질 제조와 연료전지용 전극제조에 섬유, 분말 또는 침의 사용; (3) 전기합성, 양극보호, 전기 촉매, 전기분해 및 금속회수용 전극으로 사용하는 기질을 제조하기 위해서 섬유, 분말 또는 침의 사용; (4) 납-산 배터리용 2극 전극구성으로 사용할 수 있는 기질을 제조하는데 섬유, 분말 및 침의 사용; (5) 전극으로 사용하는 기질제조에 섬유, 분말 및 침의 사용과 축전지용 유리에 섬유 및 분말의 사용; (6) 센서에서 전극으로 사용할 수 있는 기질제조에 섬유, 분말, 침의 사용. 필요시 본 발명으로부터 제조된 전극은 전기화학적 성질을 향상시키기 위해서 금속으로 도금, 코팅 또는 침적될 수 있다.

<58> 재료의 성형

<59> 전기 전도성 세라믹 재료 및 섬유는 금속함유 첨가제 및 환원제가 분산되거나 되지 않은 티타늄

또는 바나듐의 산화물 재료로부터 형성될 수 있다. 전기전도성 또는 비전도성 재료가 성형될 수 있다. 후자의 경우에 산화물의 전도상태로의 활성화가 성형된 재료에 수행된다. 티타늄 또는 바나듐 재료의 경우에 화학적 환원에 의해 활성화가 행해진다. Al_2O_3 및 ZrO_2 와 같은 비전도성 산화물이 전도성재료를 도금함으로써 전도성이 된다.

<60>

설유

<61>

세라믹 매트릭스는 흑연이 삽입된 금속을 첨가하거나 하지 않고 점성 혼탁액 방적공정(Cass, Ceramic Bulletin, Vol. 70, 424-429, 1991)이나 줄-겔 공정(Klein, Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes, Noyes Publications, 154-161 페이지) 또는 슬러리 또는 용액 압출공정(Schwartz, Handbook of Structural Ceramics, 4-55 페이지, 1992)과 같은 공지의 섬유제조 공정에 의해 섬유로 제조된다. 샘플 슬러리 또는 슬립 제조, 재료 압출 또는 인발, 물을 제거하기 위해서 건조, 유기물 연소를 위해 가열, 및 소결 절차가 이들 문현에 상세히 기술된다. 1000-2000 °C에서 소결작업 이후에 세라믹 섬유재료는 대기가 수소, 일산화탄소 또는 이들 가스의 혼합물인 1000-2000 °C의 로에서 환원을 통해 전기전도성이 된다. 또한, 초기 세라믹 매트릭스에 있는 금속함유첨가제에 따라서 탄소, 흑연삽입금속, 흑연과 같은 환원물질, 및 세라믹 매트릭스에 단독 또는 혼합물로 포함되는 금속분말을 사용하여 건조, 가열, 소결 및 환원단계동안 환원 또는 분해과정이 일어난다. 환원과정이 종결된 이후에 섬유는 건조대기에서 냉각되고 사용시까지 저장된다. 이제 전기전도성 세라믹 섬유가 사용될 수 있다. 모든 초기 출발재료는 분말형태이며 섬유제조공정에 앞서 슬러리 또는 슬립 제조이전에 균질한 재료 혼합물을 획득하기 위해서 세라믹 매트릭스 분말이 혼합된다. 세라믹 매트릭스 반응성 증진을 위해서 분말의 입자크기는 40 내지 150 μ 이다. 특히, 전기 전도성 세라믹 섬유는 1보다 큰 가로세로비와 0.1 (오옴 - cm)⁻¹ 이상의 전기 전도성을 가진다.

<62>

비전도성 세라믹 섬유는 금속함유 첨가제 또는 환원제 없이 알루미나(Al_2O_3), 지르코니아(ZrO_2) 또는 지르코니아-알루미나 재료로부터 형성된다. 이들 세라믹 매트릭스는 이후에 점성 혼탁액 방사공정, 줄-겔 공정, 슬러리 또는 용액공정에 의해 섬유로 제조된다. 샘플슬러리 또는 슬립 제조, 재료의 압출 또는 인발, 물 제거를 위한 건조, 유기물 연소를 위한 가열, 소결 및 저장조건은 전기전도성 세라믹 매트릭스에 대해 기술된 것과 동일하다. 모든 초기 출발재료는 분말형태이며 섬유제조공정에 앞서 슬러리 또는 슬립 제조 이전에 균질 혼합물을 획득하기 위해서 혼합된다. 출발 분말의 입자크기는 40 내지 150 μ 이다. 수득된 세라믹 섬유는 절연체 또는 비전도성으로 간주된다.

<63>

섬유 제조를 위한 방사 및 소결공정의 세부사항

<64>

용액 방사 및 소결에 의한 전도성 세라믹 섬유 형성에 있어서, 용매에 캐리어가 용해된 용액에 있는 세라믹 입자 혼탁액이 제조된다. 이후에 혼탁액을 습식 또는 건식 방사하여 섬유가 형성되고 캐리어를 제거하기 위해 건조 및 연소되고 섬유가 소결된다. 선호되는 입자크기는 5 μ 이하이며 폴리비닐알콜/물 시스템이 캐리어/용매로 사용된다.

<65>

앞서 언급한 성분이 필요로 하는 세라믹 재료에 특징적인 조성비로 혼합된 이후에 결과의 혼합물이 폴리머 용액에 분산 또는 용해된다. 이렇게 하여 방사 용액이 수득된다. 보조적으로, 상기 혼합물은 폴리머 함유 용액에 분산 또는 용해되기 이전에 1-5시간동안 900-1,100 °C의 승온에서 가열된다.

<66>

본 발명에서 사용될 수 있는 폴리머의 실례는 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리비닐알콜("PVA"), 셀룰로오스 유도체(예, 메틸 셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시메틸 셀룰로오스), 폴리비닐피리돈, 폴리아크릴아미드, 폴리에틸렌글리콜이다.

<67>

일반적으로, PVA 폴리머의 경화도는 70-100몰%, 특히 85-100몰%, 더더욱 95-100몰%이다. 폴리머의 중합도는 500-20,000, 특히 1,000-15,000이다.

<68>

사용될 수 있는 폴리비닐알콜은 비개질 폴리비닐알콜과 개질 폴리비닐알콜이다. 개질 폴리비닐알콜로서 경화된 비닐아세테이트와 코모노머의 공중합체가 사용될 수 있다. 이러한 코모노머의 예는 비닐프로피오네이트, 비닐 스테아레이트, 비닐 벤조에이트, 비닐 포화 측쇄형 지방산 염과 같은 비닐에스테르, 아크릴산, 메타크릴산, 크로뮴산과 같은 불포화 모노카르복실산 및 이들의 알킬 에스테르, 알레산, 알레산 무수물, 푸마르산, 이타콘산과 같은 불포화 폴리카르복실산 및 이들의 부분 에스테르 및 완전 에스테르, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 에틸렌술폰산, 알릴술폰산, 메타크릴술폰산과 같은 올레핀술폰산 및 이들의 염, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, α -옥텐, α -도데켄, α -옥타데켄과 같은 α -올레핀, 비닐 에테르, 실란 함유 모노머등이다. 공중합체에 있어서 코모노머의 농도는 20몰% 미만이다.

<69>

다른 개질 폴리비닐알콜로서, 비닐아세테이트 호모폴리머 또는 앞서 언급된 경화된 공중합체를 개질시켜 수득된 생성물이 사용될 수 있다. 개질 반응으로는 아세틸화, 우레탄화, 인산 에스테르화, 황산 에스테르화, 아황산 에스테르화 반응이 있다.

<70>

본 발명에서 사용하는 섬유 형성에 유용한 방사용액은 앞서 언급한 폴리머 용액에서 열처리함으로써 전도성 세라믹 재료로 전환될 수 있는 세라믹 재료 또는 물질을 분산 또는 용해하여 얻어진다.

<71>

폴리머 용액의 용매로서 폴리머를 용해시키는 물 또는 기타 용매가 사용가능하다.

<72>

물이외의 용매의 예는 알콜, 케톤, 에테르, 방향족 화합물, 아미드, 아민, 술폰등이다. 이들 용매는 물과 일정 비율로 혼합될 수 있다.

<73>

폴리비닐알콜이 폴리머로 사용될 수 있다. 물, 디메틸 술폰사이드, 글리세린, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, N-메틸피리돈, 디메틸포름아미드, 및 이들의 혼합물과 같은 용매가 사용가능하다.

<74>

본 발명에서 건식방사가 섬유제조에 사용될 수 있다. 당해분야에 공지된 바와 같이 건식방사는 다이로부터 공기 또는 기타 가스로 인출된 용액을 방사하는 것이다. 방사 드래프트는 0.1-2.00이다. 다음에 결과의 섬유 전구체가 열처리된다. 섬유 전구체는 열처리 이전에 신장될 수 있다. 전형적인 열처리에

서 바람직한 대기에서 수분 내지 수시간 섬유가 열처리되어 섬유에 필요한 전도성을 얻게 된다. 이후에 섬유가 냉각된다.

<75> 수득된 전도성 섬유의 직경에 대한 특별한 제한은 없다. 대표적으로 섬유 직경은 $200\mu\text{m}$ 이하, 특히 $100\mu\text{m}$ 이하, 더더욱 $50\mu\text{m}$ 이하이며 $20\mu\text{m}$ 이하가 가장 선호된다. 하한값에 대한 제한은 없다.

<76> 방사용액에서, 열처리에 의해 전도성 세라믹재료로 전환될 수 있는 전도성 세라믹 재료 또는 물질에 대한 폴리머의 중량비는 3 내지 15중량%, 특히 3 내지 10중량%이다.

<77> 방사용액이 제조될 때 열처리에 의해 전도성 세라믹재료로 전환될 수 있는 전도성 세라믹재료 또는 물질에 대한 분산제가 사용될 수도 있다. 분산제의 예는 폴리옥시에틸렌(10) 옥틸페닐 에테르 및 난트륨 도데실슬레이트와 같은 양이온, 음이온 및 비이온 유화제이다. 게다가, 폴리아크릴산 및 이의 염, 폴리스티렌, 중화된 말레산무수물을 공중합체, 말레산 무수물-이소부텐 공중합체 및 기타 폴리머 분산 안정화제가 사용될 수 있다.

<78> 방사용액의 총 고형분함량에 대한 특별한 제한은 없다. 그러나, 일반적으로 말해서 고형분 함량은 20-70중량%이다. 방사용액이 건식 방사된 이후에 건조된다. 이렇게 하여 연속 섬유 전구체가 수득된다.

<79> 세라믹 분말 과금속 혼합물의 소결이 전도성 세라믹 섬유 제조에 사용될 수 있다. 소결에 의한 전도성 세라믹 재료 제조시 세라믹 매트릭스 재료 및 금속 첨가제는 바인더와 결합되고 선택된 대기에서 고열처리된다. 지정 온도 및 대기는 소결된 조성물에 달려있다. 예컨대, 미국특허 4,931,213은 Cu를 포함한 TiO_2 의 소결에 대해 기술한다. 소결에 의해 세라믹 매트릭스에 포함될 수 있는 금속함유 첨가제는 금속함유 첨가제의 손실을 최소화하기 위해서 비교적 높은 용융온도 및 낮은 증기압을 가진다. 본 발명에 사용하는 전도성 세라믹 재료를 제공하기 위해서 세라믹 매트릭스에 포함될 수 있는 금속은 Cu, Ni, Co, Ag, Pt, Ta, Zn, Mg, Ru, Ir, Nb, V, Sn, SnO_2 , SnO_2 , Pb 및 이의 합금뿐만 아니라 장치의 전기화학 시스템에 안정한 기타 금속이다. 예컨대, Cu가 포함된 Ti_{407} 또는 Ti_{509} 매트릭스와 같은 비-화학양론적 TiO_2 로부터 형성된 전도성 세라믹 섬유가 사용될 수 있다.

섬유의 코팅

<81> 본 발명에서 사용되는 전도성 세라믹 섬유는 Cu, Ni, Co, Ag, Pt, Ta, Zn, Mg, Ru, Ir, Nb, V, W, Sn, SnO_2 , SnO_2 , Pb 및 이들의 합금으로 코팅될 수 있다. 전도성 세라믹 재료 및 섬유를 코팅하는 금속의 선택은 활성물질이나 코팅된 전도성 세라믹 섬유가 사용되는 성분에 달려 있다. 예컨대, 납-산 배터리에서, 유용한 금속 코팅은 Sn-Pb를 포함하고, 여기서 Sn은 최대 90%이고 나머지는 Pb이며 Ti_{407} 또는 Ti_{509} 으로 된 전도성 세라믹 섬유재료상에 0.1-1.0 밀리의 두께이다.

<82> NiCd, NiMH, Ni-Fe, Ni-Zn 및 MnO_2 -Zn과 같은 알카리 배터리에서, 유용한 금속 코팅은 구리가 삽입된 Ti_{407} 또는 Ti_{509} 과 같은 비화학양론적 TiO_2 로 된 전도성 세라믹 섬유 매트릭스상에 0.1-1.0밀리의 두께로 코팅되는 Ni, Ag 및 Cu이다.

<83> Li- MnO_2 와 같은 리튬 배터리에서, 유용한 금속 코팅은 Ti_{407} 또는 Ti_{509} 과 같은 비화학양론적 TiO_2 로 된 전도성 세라믹 섬유 매트릭스상에 0.1-1.0밀리의 두께로 코팅되는 Ni, Ag, Cu, Li 및 SnO_2 이다.

<84> NiCd 및 NiMH와 같은 Ni 배터리에서 유용한 금속코팅은 Cu가 삽입된 Ti_{407} 또는 Ti_{509} 으로 된 세라믹 매트릭스상에 Co, Ni, NiCo 합금을 포함한다. 가스센서와 같은 센서에서 특히 유용한 코팅은 Cu가 삽입된 Ti_{407} 또는 Ti_{509} 세라믹 매트릭스상의 SnO_2 이다.

<85> 전도성 세라믹 매트릭스 재료 및 금속함유 첨가제, 또한 금속코팅의 조성의 선택은 섬유 또는 기타 전도성 세라믹재료가 사용되는 장치의 특정 전기화학 시스템에 따라서 당해분야 속련자에 의해 결정될 수 있다. 섬유 또는 기타 전도성 세라믹 재료와 금속코팅은 배터리의 전기화학과 조화하여야 한다. 따라서, 전도성 세라믹 섬유 또는 재료상의 금속코팅의 선택은 장치의 전기화학, 전도성 세라믹 섬유 또는 재료의 세라믹 매트릭스에 금속코팅의 부착에 따라 다르다. 일반적으로, 금속 코팅은 장치내 전해질에 의해 공격받아서는 안된다.

<86> 전도성 세라믹 섬유 또는 다른 전도성 세라믹재료상의 금속코팅의 두께 역시 전도성 세라믹 섬유나 다른 전도성 세라믹 재료가 사용되는 장치에 달려있다. 일반적으로 적용된 금속코팅의 두께는 무기공 코팅을 제공하기에 충분해야 한다. 예컨대, SnO_2 가 삽입된 Ti_{407} 또는 Ti_{509} 으로 형성된 전도성 세라믹 섬유를 사용하는 납-산 배터리는 약 0.001인치 두께의 Pb, Sn 또는 Sb 코팅을 가진다. 유사하게, Ni, Co, Cn 또는 NiCo 합금을 포함한 Ti_{407} 또는 Ti_{509} 매트릭스로 형성된 전도성 세라믹 섬유를 사용하는 NiCd와 같은 알카리 배터리는 0.001인치 두께의 Ni 코팅을 가진다. Li, Ni 또는 Mn을 포함한 Ti_{407} 또는 Ti_{509} 매트릭스로 형성된 전도성 세라믹 섬유를 사용하는 Li- MnO_2 와 같은 Li 배터리에서 0.001 인치 두께의 Cu 코팅을 가질 수 있다. Ni 또는 Co를 포함한 Ti_{407} 또는 Ti_{509} 매트릭스로 형성된 전도성 세라믹 섬유를 사용하는 Ni 배터리에서 약 0.001인치 두께의 Co 코팅이 된다.

<87> 화학증착, 플라즈마 분무, 레이저 침착 및 용액 디핑(dipping)과 같은 공지 방법이 전도성 세라믹 섬유나 다른 전도성 세라믹 재료상에 금속코팅을 적용하는데 사용될 수 있다. 단, 상기 방법은 아래에 놓인 기질을 공격해서는 안된다. 예컨대, 주석, 납 및 이들의 합금이 침지디핑에 의해 수 μ 내지 수 밀리의 코팅 두께를 제공하도록 적용될 수 있다.

<88> 본 발명의 또다른 측면에서, 전도성 세라믹 섬유 또는 다른 전도성 세라믹 재료가 상이한 조성의 금속 교대총을 써서 코팅될 수 있다. 위에 금속이 코팅된 전도성 세라믹 섬유 또는 다른 전도성 세라믹

재료의 유용한 조성이 표 1에 도시된다.

<89>

[표 1]

세라믹 매트릭스	세라믹 매트릭스에 부산된 금속함유 첨가제	제 1 금속 코팅	제 2 금속 코팅
Ti ₄ O ₇	Cu	Cu	무
Ti ₄ O ₇	Sn	Sn	무
Ti ₄ O ₇	Pb	Pb	무
Ti ₄ O ₇	Cu	Sn	Pb
Ti ₄ O ₇	Sn	Pb	무
Ti ₄ O ₇	Ag	Sn-Pb 합금	--
Ti ₄ O ₇	Sb	Pb	--
Ti ₄ O ₇	W	--	--
Ti ₄ O ₇	Ni	Ni	Co
Ti ₄ O ₇	Co	Ni	--
Ti ₄ O ₇	Ni-Co	Ni-Co	Ni
Ti ₄ O ₇	Li	Cu	--
Ti ₄ O ₇	Zn	Cu	
Ti ₄ O ₇	Pb-Sn	Pb-Sn	
Ti ₄ O ₇	SnO ₂	Pb	
Ti ₅ O ₉	Cu	Cu	무
Ti ₅ O ₉	Sn	Sn	무
Ti ₅ O ₉	Pb	Pb	무
Ti ₅ O ₉	Cu	Sn	Pb
Ti ₅ O ₉	Sn	Pb	무
Ti ₅ O ₉	Ag	Sn-Pb 합금	--
Ti ₅ O ₉	Sb	Pb	--
Ti ₅ O ₉	W	--	--
Ti ₅ O ₉	Ni	Ni	Co
Ti ₅ O ₉	Co	Ni	--
Ti ₅ O ₉	Ni-Co	Ni-Co	Ni
Ti ₅ O ₉	Li	Cu	--
Ti ₅ O ₉	Zn	Cu	
Ti ₅ O ₉	Pb-Sn	Pb-Sn	
Ti ₅ O ₉	SnO ₂	Pb	
SiC	Li	Cu	
ZrB	Li	Cu	

<92>

전도성 세라믹 섬유 또는 다른 전도성 세라믹 재료를 사용하는 활성 페이스트는 전도성 세라믹 섬유 조성물의 전도성에 따라 전도성 세라믹 섬유로서 0.1 내지 30%, 특히 5-20%의 활성 페이스트를 포함한다. 활성페이스트에서 섬유의 크기는 전체 페이스트에 세라믹 섬유 재료의 균일한 분포를 제공하기에 충분하다. 전도성 세라믹 섬유의 유용한 크기는 2-10 μ 직경이다.

<93>

전도성 세라믹 섬유 또는 기타 전도성 세라믹 재료가 사용될 수 있는 성분의 예는 배터리용 전극의 그리드이다. 전도성 세라믹 섬유는 그리드 중량의 80 내지 100중량%의 양으로 그리드에 존재한다.

<94>

이중층 축전지 및 초축전지와 같은 축전지에서 Ti₄O₇ 및 Ti₅O₉과 같은 전도성 세라믹 재료 또는 섬유를 사용할 수 있으며 섬유는 축전지 플레이트 총중량의 30 내지 100%를 차지한다.

<95>

연료전지에서 전도성 세라믹 섬유 또는 다른 전도성 세라믹 재료를 사용하는 재료 및 성분과 이들 섬유 또는 다른 전도성 세라믹 재료로 형성된 전극과 같은 성형품은 H₂ 및 O₂ 전극을 포함한다.

<96>

O₂ 가스 또는 유기물 증기 센서와 같은 센서에서 전도성 세라믹 섬유나 다른 전도성 세라믹 재료를 사용하는 성분 및 재료는 전극을 포함한다.

<97>

납-산 2극 배터리와 같은 2극 배터리에서 전도성 세라믹 섬유나 다른 전도성 세라믹 재료를 사용

하는 성분 및 재료는 활성재료를 포함한다.

<98> 전도성 세라믹 섬유나 다른 전도성 세라믹 재료는 위이빙, 니팅, 압출 및 슬립 주조와 같은 공지 방법에 의해 그리드와 같은 성분에 사용하기에 적합한 복잡한 형태로 성형될 수 있다. 전도성 세라믹 섬유나 다른 전도성 세라믹 재료는 공지방법에 의해 다공성 종이형 재료로 성형될 수 있다. 방법의 선택은 그리드에서 필요한 다공성 및 강도에 달려있다. 예컨대, 전도성 세라믹 섬유의 액체 슬러리를 펠팅하여 형성된 그리드는 위이빙과 같은 공정에 의해 획득가능한 그리드보다 큰 표면적을 가진다.

<99> 압출에 의해 성분을 형성할 때 전도성 세라믹 전구 재료와 바인더의 블렌드가 혼합에 의해 형성된다. 전도성 세라믹 전구 재료와 바인더의 양은 압출된 형태 및 특정 세라믹재료와 바인더 조성물에 따라 다양하다. 유용한 바인더 조성물은 세라믹 압출품 제조에 통상 사용되는 것을 포함한다. 유용한 바인더의 예는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스테아레이트, 히드록시 프로필 셀룰로오스와 같은 셀룰로오스, 폴리에스테르이다. 복잡한 성형품 형성시 더 많은 양의 바인더 재료가 사용된다. 압출에 적합한 블렌드를 제공하기 위해서 특정 전도성 세라믹 전구재료와 함께 사용하는 바인더의 조성 및 양은 당해분야 속련자에 의해 쉽게 결정될 수 있다. 이후에 압출품은 건조 및 구워져서 플라크 또는 2극 전극과 같은 바라는 성분을 생성한다.

<100> 슬립 주조에서, 전도성 세라믹 전구재료, 물과 같은 액체 캐리어, 유리 바인더 및 계면활성제로 된 슬러리가 형틀에 주조되어서 원하는 모양의 물품이 된다. 세라믹 재료, 유기 바인더 및 액체 캐리어의 양은 주조품의 필요한 밀도에 따라 변화될 수 있다. 결과의 주조품은 당해분야에 공지된 기술에 의해 건조 및 구워진다.

<101> 전도성 세라믹 섬유나 다른 전도성 세라믹 재료의 펠팅은 배터리와 같은 전기화학 장치에서 사용하는 그리드와 같은 성분을 제조하는데 사용될 수 있다. 펠팅은 유리매트 격리판에 관련된 John Badger 특허에 도시된 대로 수행된다. 세라믹재료로된 무가공 섬유 및 소결섬유가 배터리와 같은 전기화학장치에서 사용하기 위해 나중에 구워지는 그리드와 같은 성분을 제조하기 위해서 공지의 위이빙 공정에 사용될 수 있다.

섬유 조건

<103> 본 발명에서 사용하는 전도성 세라믹 섬유는 전도성 세라믹 섬유가 사용되는 페이스트 또는 기타 성분의 가공조건과 조화가 되는 직경 및 길이를 가진다. 일반적으로, 섬유는 10 내지 10,000 μ 의 길이와 1 대 100의 직경대 길이의 비를 가진다. 전도성 세라믹 섬유가 활성 페이스트에 사용될 때 섬유는 0.125 인치(3175 μ) 내지 0.250 인치(6350 μ)의 길이와 0.002 내지 0.007인치의 직경을 가진다. 게다가, 섬유는 상당한 수준의 전단응력을 견딜 수 있어야 한다. 섬유는 전통적인 막서에 의해 활성재료 페이스트로 혼합된다.

<104> 배터리 또는 연료전지와 같은 장치의 전극에 사용하는 그리드는 장치의 종류에 따라 다양한 양의 세라믹 섬유나 다른 전도장치를 포함할 수 있다. 예컨대, 납-산 배터리에서 전류 수집기는 전도성이며 황산에 대해 안정하고 PbO_2 를 핵화할 수 있는 산화물을 내부에 포함한 $Ti_{40}O_7$ 또는 $Ti_{50}O_9$ 과 같은 전도성 세라믹 섬유재료 50 내지 100%로 형성될 수 있다. 이러한 산화물은 SnO_2 , WO_3 (TiO 및 $Ti_{40}O_7$ 또는 $Ti_{50}O_9$)을 포함한다. 유사하게, $NiCd$ 과 같은 알카리 배터리에서 내부에 Ni를 갖는 0.1-20%의 (TiO 및 ($Ti_{40}O_7$) 또는 $Ti_{50}O_9$)으로 된 전도성 세라믹 섬유가 사용될 수 있다.

<105> 세라믹 섬유가 액체 슬러리로부터 섬유를 침적시켜서 그리드로 형성될 때 섬유의 직경은 0.002-0.007 인치이며 길이는 0.125 내지 0.250 인치이다. 일반적으로, 전도성 세라믹 섬유는 교차연결을 시킬 정도로 충분히 길어야 하며 전도성 경로를 형성하도록 그리드의 메쉬 크기의 폭을 연결해야 한다. 그러므로, 한 주어진 섬유조성의 특정 용도에 따라서 섬유직경 및 길이가 당해 분야의 속련자에 의해 결정될 수 있다.

<106> 전도성 세라믹 섬유는 개선된 활성재료 페이스트를 제공하기 위해서 PbO 또는 $PbSO_4$ 와 같은 활성재료와 혼합될 수 있다. 전도성 세라믹 섬유는 활성재료 입자와 그리드간에 전자흐름을 위해 낮은 저항성 경로를 제공하도록 활성재료 페이스트에 고르게 분포된다. 이러한 낮은 저항성 경로는 활성 재료가 사용되는 장치의 내부저항을 특히 낮은 전하상태에서 감소시킬 수 있다.

<107> 전도성 세라믹 섬유나 타 전도성 세라믹 재료가 배터리, 연료전지, 축전지 및 센서와 같은 다양한 장치에 사용될 수 있다. 배터리는 전극의 모양에 따라 분류될 수 있다. 이러한 분류는 페이스트형 전극과 관형 전극을 포함한다. 페이스트형 전극은 납 또는 납합금 그리드 또는 편직된 전도성 세라믹 섬유로 형성된 그리드를 갖는다. 관형 전극은 그리드 주변에 유리섬유 및 폴리에스테르 섬유로된 관형 튜브를 삽입하고 튜브에 활성물질을 충진함으로써 제조된다. 관형 전극은 양전극으로 사용되는 반면에 페이스트형 전극은 양전극 또는 음전극이다. 본 발명에 따라서, 전도성 세라믹 섬유나 다른 전도성 세라믹 재료가 페이스트 및 관형 전극에 사용될 수 있다.

<108> 전도성 세라믹 섬유나 다른 전도성 세라믹 재료는 추가 섬유와 혼합되고 결과의 블렌드가 활성 페이스트 및 배터리의 전류 수집기에 사용된다. 페이스트 또는 전류 수집기에서 추가 섬유의 양은 원하는 물성에 따라 다양하다. 유용한 블렌드는 SnO_2 , Cu , Ni , Co 가 삽입된 $Ti_{40}O_7$ 또는 $Ti_{50}O_9$ 과 탄소섬유, 니켈 섬유, 스텐레스강 섬유, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 셀룰로오스 섬유와 같은 올레핀 섬유, 데크론과 같은 폴리에스테르 및 납 코팅된 유리섬유와 같은 복합 섬유를 포함한다. 추가 섬유의 양은 활성재료의 총량에 대해서 1 내지 30%이다. 이러한 추가섬유는 전도성 세라믹 섬유로 형성된 성분에 추가적인 기계적 강도 및 내식성을 부여하는데 사용될 수 있다. 유용한 블렌드의 예가 표 2에 주어진다.

<109>

[표 2]

실시예 번호	전도성 세라믹 섬유%	금속 섬유%	올레핀 섬유%
1	Ti ₄ O ₇ ¹ 30-70%	Ni 60-20%	폴리프로필렌 10%
2	Ti ₅ O ₉ ¹ 30-70%	스텐레스강 60-70%	폴리프로필렌 10-20%
3	SnO ₂ 90%	--	폴리프로필렌 10%
4	Ti ₄ O ₇ 90%	--	폴리프로필렌 10%
5	Ti ₄ O ₇ 50-90%	--	폴리에스테르 10-50%

¹ Cu가 삽입된 Ti₄O₇

² Nb 이 삽입된 Ti₅O₉

<111>

본 발명에 사용되는 전도성 세라믹 섬유나 다른 전도성 세라믹 재료는 활성재료의 전도성을 증진시키기에 충분한 전도성을 가지면서 충분히 다공성이면서 활성재료의 전기화학적 활용도를 증가시킨다. 전도성 섬유가 첨가되는 활성재료 페이스트는 사용된 전도성 세라믹 섬유의 양에 영향을 미칠 수 있다. 예컨대, 양극의 활성재료 페이스트가 SnO₂를 포함한 0.5-1.8% 금속을 가지는 Ti₄O₇ 또는 Ti₅O₉ 매트릭스로 된 5 내지 10% 전도성 세라믹 섬유를 가진 PbO 가 납-산 배터리에서 사용될 수 있다. Zn-MnO₂ 와 같은 알카리 배터리에서 덜 전도성인 MnO₂ 재료가 활성재료 페이스트로서 사용되며 Cu를 포함한 Ti₄O₇ 또는 Ti₅O₉ 매트릭스로된 1-30% 전도성 섬유가 활성재료에 사용될 수 있다. Li-MnO₂ 와 같은 리튬함유 배터리에서 Cu를 포함한 Ti₄O₇ 또는 Ti₅O₉ 매트릭스로된 1 내지 10%의 전도성 세라믹 섬유 또는 다른 전도성 세라믹 재료가 사용될 수 있다. NiMH 와 같은 니켈 함유 배터리에서 Co를 포함한 Ti₄O₇ 또는 Ti₅O₉ 매트릭스로 된 1 내지 10%의 전도성 세라믹 섬유가 사용될 수 있다. 대체로, 전도성 섬유는 0.1 내지 40중량%의 활성재료의 양으로 활성재료에 첨가제로서 사용될 수 있다.

<112>

배터리, 연료전지, 센서, 및 축전지와 같은 장치에서 사용하는 전도성 세라믹 섬유의 길이 및 직경은 재료 및 형성된 성분뿐만 아니라 섬유가 사용될 페이스트 재료나 성분에 필요한 전도성에 따라 다르다. 세라믹 섬유가 사용되는 성분이나 특정 재료를 제조하는 방법 역시 전도성 세라믹 섬유의 길이 및 직경 결정에 한 인자이다.

<113>

전도성 세라믹 섬유를 포함하는 활성 페이스트의 형성시 섬유는 페이스트의 활성재료와 함께 가공하기에 충분한 크기를 가져야 한다. 대체로, 전도성 세라믹 섬유의 크기는 0.125-0.250 인치의 길이와 0.001-0.005인치의 직경이며 그 크기는 활성재료내에 섬유 형태를 유지시키기에 충분해야 한다.

<114>

전도성 세라믹 섬유를 사용함으로써 배터리가 개선될 수 있다. 예컨대, NiCd 배터리에서 Ni 발포물 전극은 Ni를 삽입한 Ti₄O₇ 또는 Ti₅O₉으로된 10% 전도성 세라믹섬유를 포함한 Ni(OH)₂ 활성재료와 반죽될 수 있다. NiMH 배터리에서, Ni 또는 Cu를 삽입한 Ti₄O₇ 또는 Ti₅O₉ 전도성 세라믹 섬유가 미슈메탈(mischmetal) 수소화물로 형성된 음극과 NiOH 양극에 첨가될 수 있다. NiZn 배터리에서 Cu가 삽입된 Ti₄O₇ 또는 Ti₅O₉ 전도성 세라믹 섬유가 ZnO 페이스트에 첨가될 수 있다.

<115>

니켈 전극은 섬유를 전극재료, NiOH에 첨가함으로써 전도성 세라믹 섬유를 사용할 수 있다.

<116>

니켈-카드뮴 알카리 전지에서 다공성 니켈 플레이트가 양극 및 음극에 사용된다. 양극 및 음극용 활성재료가 니켈 플레이트내에 포함된다. 양의 플레이트는 수산화 니켈을 포함하며 음의 플레이트는 수산화카드뮴을 포함한다. Ni-Cd 전지에서 사용하는 개선된 전극을 형성하기 위해서 Cu, Ni를 삽입한 Ti₄O₇ 또는 Ti₅O₉ 전도성 세라믹 섬유 0.5-5%, NiOH, CdOH 의 블렌드가 활성재료 페이스트를 제공하기에 충분한 수용액에 카르복시 메틸세를로오스와 같은 유기폴리머 바인더 0.5-5%와 혼합된다.

<117>

Li-AgV₂O₅, Li-CF, Li-CuO, Li-FeS, Li-FeS₂, Li-I₂, Li-MnO₂, Li-MoS₂, Li-V₂O₅, Li-SOCl₂ 및 Li-SO₂ 와 같은 리튬함유 배터리에서, 특히 유용한 전도성 세라믹 섬유는 Ti₄O₇ 또는 Ti₅O₉ 세라믹 매트릭스에 Li, Co, Cu, 또는 Ni를 포함한다. Co 또는 Cu가 삽입된 Ti₄O₇ 또는 Ti₅O₉ 과 같은 전도성 세라믹 섬유 또는 다른 전도성 세라믹 재료는 Ceramic Bulletin, No. 70, 424-429 페이지, 1991 에 기술된 점성 혼탁액 방사 공정을 사용하여 제조될 수 있다.

<118>

리튬금속보다 낮은 리튬 열역학적 활성을 가진 리튬 화합물이 음극재료(예컨대, J.M. Tarascon and D. Guyomard, *Electrochimica Acta*, 38: 1221-1231(1992)의 측면 또는 코크스에 삽입된 리튬)이며 양극재료가 AgV₂O₅, CF_x, CuO, MnO₂, FeS, FeS₂, TiS₂, MoS₂, V₂O₅, SOCl₂, SO₂, I₂ 및 이로부터 유도된 리튬 함유재료 ("Materials for Advanced Batteries", D. W. Murphy, J. Broadhead, and B. C. H. Steele, Plenum Press, New York, 160페이지에서 Michel Armand에 의해 기술된 것과 *Electrochimica Acta* 38:1221-1231 (1992), J.M. Tarascon and D. Guyomard에 의해 기술된 "rocking Chair" 배터리에 적합한 양극재료를 포함하는)로부터 선택되는 배터리에서, 세라믹 전도성 섬유가 전류 수집 향상을 위해서 양극재료에 첨가될 수 있다. 특히 유용한 세라믹 전도성 섬유는 TiO가 포함되거나 안된 Ti₄O₇ 또는 Ti₅O₉ 세라믹 매트릭스에 Ni, Co, Cu 및 NiCo 합금을 포함한다. Ti₄O₇-Ni, Ti₅O₉-Cu 와 같은 전도성 세라믹 섬유를 ACI 로부터 구매가능하다.

<119> 분말

<120> 전기 전도성 세라믹 분말은 금속함유 첨가제와 탄소, 금속삽입 흑연, 흑연 및 단독 또는 혼합물로 금속분말이 포함된 환원제를 포함하거나 안된 티타늄 또는 바나듐 재료의 산화물로부터 형성된다. 전기 전도성 세라믹 분말 제조용 재료는 분말형이며 혼합되어서 균질의 혼합물을 수득한다. 증진된 세라믹 매트릭스 반응성을 위해서 40 내지 150 μ 의 분말 입자크기가 선호된다. 이러한 분말 혼합물은 300°C의 로에서 유기물이 연소되고 이후에 수소 또는 일산화탄소나 이들의 혼합물 대기에서 1000-2000°C로 가열된다. 일반적으로, 환원된 분말 혼합물은 가로세로비 1의 입자로 분쇄될 필요가 있다.

<121> 칩

<122> 전기 전도성 칩은 금속함유 첨가제와 탄소, 금속삽입 흑연, 흑연 및 단독 또는 혼합물로 금속분말이 포함된 환원제를 포함하거나 안된 티타늄 또는 바나듐의 산화물로부터 형성된다. 전기 전도성 세라믹 칩 제조용 재료는 분말형이며 혼합되어 균질 혼합물을 얻는다. 이러한 혼합물로부터 슬립이 제조되고 건조 또는 불연소 세라믹 매트릭스 테이프를 제조하는 테이프 주조공정에 사용된다(Mistler, Tape Casting Chapter in Engineered Materials Handbook, Vol. 4, 1992 참조). 건조된 테이프는 절단기를 써서 세라믹 칩으로 절단된다. 칩은 유기물 연소를 위해 300°C의 로에 방치되고 이후에 로의 온도가 소결을 위해 1000-2000°C로 상승되고 이후에 온도는 그대로 두고 로의 대기가 수소 또는 일산화탄소 또는 이의 혼합물과 같은 환원가스로 변경된다. 전기화학장치에 적용하기 위해 건조된 테이프는 다층 칩 축전지에서 전극 또는 층으로 사용하는 칩으로 절단함이 없이 열가공 및 환원될 수 있다. 열가공 및 환원 이후에 칩은 직사각형이며 가로세로비는 8미만이다. 뜨거운 칩은 건조하고 불활성 대기에서 냉각되고 밀폐용기에 저장된다. 이 순간에 전기전도성 세라믹 칩을 사용할 수 있다.

<123> 전기 비전도성 세라믹 칩은 금속함유 첨가제나 환원제가 없이 알루미나 (Al_2O_3) 또는 지르코니아 (ZrO_2)로부터 형성된다. 전기 비전도성 세라믹 칩 제조용 재료는 분말형이며 혼합되어 균질 혼합물을 얻는다. 이러한 혼합물로부터 슬립이 제조되고 건조 또는 불연소 세라믹 매트릭스 테이프를 제조하는 테이프 주조공정에 사용된다. 건조된 테이프는 절단기를 써서 세라믹 칩으로 절단된다. 칩은 유기물 연소를 위해 300°C의 로에 방치되고 이후에 로의 온도가 소결을 위해 1000-2000°C로 상승되고 이후에 온도는 그대로 두고 로의 대기가 수소 또는 일산화탄소 또는 이의 혼합물과 같은 환원가스로 변경된다. 전기화학장치에 적용하기 위해 건조된 테이프는 칩으로 절단함이 없이 열가공될 수 있다. 건조 칩은 이후에 전극으로 절단되고 금속이 코팅된다. 열가공 및 환원 이후에 칩은 직사각형이며 가로세로비는 8미만이다. 뜨거운 칩은 건조하고 불활성 대기에서 냉각되고 밀폐용기에 저장된다. 이 순간에 전기 비전도성 세라믹 칩은 코팅, 도금 또는 금속 침적되어서 전기전도성 또는 촉매활성이 된다.

<124> 기질

<125> 기질(그리드, 전극, 전류 수집기, 격리판, 다공성 쉬이트, 밸포울, 벌집 쉬이트, 고형 쉬이트) 제조를 위해, 전기 전도성 세라믹 재료, 섬유, 분말 및 칩이 적당한 결합제 및 충진재와 혼합되고 결과의 혼합물이 램프레스로 성형되거나 필요한 형태로 압출된다. 이후에 티타늄 또는 바나듐의 아산화물의 산화를 방지하기 위해서 1000-2000°C의 비-산화 대기에서 유리화된다. 유리화 공정 이후에 냉각된 기질이 사용될 수 있다. 세라믹 밸포울은 Scotfoam 공정(Selee Corporation)에 의해 제조될 수 있다.

<126> 전기 비전도성 세라믹 재료의 활성화

<127> 전기 전도성 세라믹 섬유, 분말, 칩 및 기질은 금속화합물 첨가제 또는 금속 아산화물의 환원에 의한 고유 전기 전도성을 가지기 때문에 비전도성 세라믹 섬유, 분말, 칩 또는 기질만이 전기 전도성이 될 필요가 있다. 전기전도성 기질뿐만 아니라 전기 비전도성 세라믹 재료에 대한 전기전도성의 증가는 d-블록 전이원소(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au), 란탄족(Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu)을 도금 또는 코팅 또는 증착하거나 In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Se, Te에서 선택된 것을 첨가, 도금, 코팅 또는 증착함으로써 이루어진다. 사용된 모든 재료는 저해 물질이 없는 순도를 가져야 한다.

<128> 비전도성 재료 처리에 사용될 수 있는 금속도금, 금속증착 및 세라믹 코팅 기술은 다음과 같다: (1) 필요한 금속을 도금하기 위해서 포름알데히드 또는 히드라진 환원 용액을 사용하여 비전도체 무전해 도금(Lowenheim, Electroplating, 387-425 페이지, 1978, 1994 Products Finishing Directory, 112-130 페이지); (2) 필요한 금속 및 전기 전도성 세라믹의 열적 금속 분무(Thorp, Chemical Engineering Progress, 54-57 페이지, 1991 참조); (3) 총-총 침적: 이온 비임 스팍터링 및 레이저 침적(Beardsley, Scientific American, 32-33 페이지, 1995, Wasa, Science and Technology of Thin Film Superconductors-2, 1-2 페이지) 이것은, 본 발명에서 한정된 전기 전도성 세라믹 재료를 증착하여 적당한 도금, 코팅 또는 증착을 위해 다른 방법이 사용될 수 있다. 전기 비전도성 세라믹이 금속 또는 전도성 세라믹과 반응되면 이들은 사용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

10 내지 10,000 μ m의 길이와 1 내지 20의 직경대 길이비를 가지는 전도성 세라믹 섬유를 가지는 최소한 하나의 성분을 가지는 전기에너지 장치.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 전도성 세라믹 섬유가 세라믹 매트릭스내에 분산된 금속함유 첨가제를 포함함을 특징으로 하는 장치.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 장치가 전기에너지를 발생하거나 저장할 수 있음을 특징으로 하는 장치.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 장치가 배터리, 연료전지, 축전지 또는 센서임을 특징으로 하는 장치.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 장치가 배터리임을 특징으로 하는 장치.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 배터리가 납-산 배터리, 알카리 배터리, 황함유 배터리, 리튬 함유 배터리, 또는 니켈 함유 배터리임을 특징으로 하는 장치.

청구항 7

제 2 항에 있어서, 상기 전도성 세라믹 섬유가 적어도 하나의 금속코팅됨을 특징으로 하는 장치.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 금속 코팅이 상기 섬유에서 상기 금속함유 첨가제와 동일한 조성임을 특징으로 하는 장치.

청구항 9

제 6 항에 있어서, 상기 배터리가 납-산 배터리임을 특징으로 하는 장치.

청구항 10

제 6 항에 있어서, 상기 배터리가 알카리 배터리임을 특징으로 하는 장치.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 알카리 배터리가 $Zn-Ag_2O$, $Zn-AgO$, $Zn-AgNO_2$, $Zn-Ag_2PbO_2$, $Zn-HgO$, 또는 $Zn-MnO_2$ 임을 특징으로 하는 장치.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 알카리 배터리가 티타늄 아산화물 또는 티타늄 과산화물에서 선택된 최소한 하나의 전도성 세라믹 섬유를 포함함을 특징으로 하는 장치.

청구항 13

제 6 항에 있어서, 상기 황 함유 배터리가 나트륨-황 배터리임을 특징으로 하는 장치.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 나트륨-황 배터리가 Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , 구리삽입 Ti_4O_7 또는 Ti_5O_9 에서 선택된 산화물과 TiO 를 포함하는 적어도 하나의 전도성 세라믹 섬유를 포함함을 특징으로 하는 장치.

청구항 15

제 6 항에 있어서, 상기 장치가 리튬함유 $Li-AgV_2O_5$, $Li-CF$, $Li-CuO$, $LiFeS$, $Li-FeS_2$, $Li-I$, $Li-MnO_2$, $Li-MoS_2$, $Li-V_2O_5$, $Li-TiS_2$, $Li-SOCl_2$, 또는 $Li-SO_2$ 배터리임을 특징으로 하는 장치.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 상기 리튬함유 배터리가 티타늄 아산화물 또는 티타늄 과산화물에서 선택된 적어도 하나의 전도성 세라믹 섬유를 포함함을 특징으로 하는 장치.

청구항 17

제 6 항에 있어서, 상기 장치가 Ni 함유 $Ni-Cd$, $Ni-H_2$, $Ni-Zn$, $Ni-MH$ 또는 $Ni-Fe$ 배터리임을 특징으로 하는 장치.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 상기 배터리가 Cu가 삽입된 Ti_4O_7 또는 Ti_5O_9 에서 선택된 적어도 하나의 전도성 세라믹 섬유를 포함함을 특징으로 하는 장치.

청구항 19

제 3 항에 있어서, 상기 장치가 연료전지임을 특징으로 하는 장치.

청구항 20

제 3 항에 있어서, 상기 장치가 전도성 세라믹 섬유를 갖는 적어도 하나의 전극을 포함하며 상기 전극은 전류수집기나 활성재료를 포함함을 특징으로 하는 장치.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 상기 전도성 세라믹 섬유가 상기 전류 수집기나 상기 재료에 존재함을 특징으로 하는 장치.

청구항 22

제 19 항에 있어서, 상기 섬유가 상기 수집기의 5 내지 100중량%의 양으로 상기 수집기에 존재함을 특징으로 하는 장치.

청구항 23

제 22 항에 있어서, 상기 섬유가 페이스트 중량의 수%의 양으로 상기 페이스트에 존재함을 특징으로 하는 장치.

청구항 24

제 21 항에 있어서, 상기 매트릭스 재료가 산화물, 탄화물, 질화물 또는 불소화물에서 선택됨을 특징으로 하는 장치.

청구항 25

제 24 항에 있어서, 상기 산화물이 이산화티타늄 아산화물, 이산화티타늄 과산화물 또는 페로브스카이트 산화물에서 선택됨을 특징으로 하는 장치.

청구항 26

제 25 항에 있어서, 상기 페로브스카이트 산화물이 텅스텐 산화물임을 특징으로 하는 장치.

청구항 27

제 24 항에 있어서, 상기 금속함유 첨가제가 Cu, Ni, Co, Ag, Pt, Ta, Zn, Mg, Ru, Ir, Nb, V, Sn, SnO, SnO₂, Pb, Pd, Ir 또는 이의 합금에서 선택됨을 특징으로 하는 장치.

청구항 28

제 27 항에 있어서, 상기 산화물이 이산화티타늄 아산화물이며 상기 금속함유 첨가제가 Sn, SnO 또는 SnO₂에서 선택됨을 특징으로 하는 장치.

청구항 29

제 3 항에 있어서, 상기 장치가 축전지 형태임을 특징으로 하는 장치.

청구항 30

제 29 항에 있어서, 상기 축전지가 전도성 세라믹 섬유를 포함함을 특징으로 하는 장치.

청구항 31

제 30 항에 있어서, 상기 전도성 세라믹 섬유가 티타늄 아산화물 또는 티타늄 과산화물에서 선택됨을 특징으로 하는 장치.

청구항 32

제 3 항에 있어서, 상기 센서가 열센서 또는 화학 센서임을 특징으로 하는 장치.

청구항 33

제 32 항에 있어서, 상기 열센서가 도핑된 전도성 세라믹 섬유 다발이나 단일 섬유 형태임을 특징으로 하는 장치.

청구항 34

제 33 항에 있어서, 상기 화학센서가 주로 전도성 세라믹 섬유로 구성되며 쉬이트, 종이, 부직 또는 직물 매트형태임을 특징으로 하는 장치.

청구항 35

활성재료 조성물과 전류수집기를 포함하는 복수의 전극을 갖는 납-산 배터리에 있어서, 전도성 세라믹 섬유가 상기 활성재료나 상기 전류 수집기에 포함됨을 특징으로 하는 배터리.

청구항 36

제 35 항에 있어서, 상기 활성재료가 이산화납이고 상기 전도성 세라믹 섬유가 이산화 티타늄 아산화물 매트릭스와 상기 매트릭스에 분산된 Sn-Pb 합금을 가짐을 특징으로 하는 배터리.

청구항 37

제 36 항에 있어서, 상기 전류 수집기가 티타늄 아산화물 또는 티타늄 과산화물로 제조한 전도성 세라믹 섬유를 포함함을 특징으로 하는 배터리.

청구항 38

제 37 항에 있어서, 상기 전도성 세라믹 섬유가 Sn-Pb 합금을 내부에 포함한 이산화티타늄 아산화물로된 세라믹 매트릭스임을 특징으로 하는 배터리.

청구항 39

제 38 항에 있어서, 상기 이산화티타늄 아산화물이 Ti_4O_7 임을 특징으로 하는 배터리.

청구항 40

제 5 항에 있어서, 상기 배터리가 리튬금속보다 작은 열역학적 활성의 리튬재료를 가지는 음극을 포함함을 특징으로 하는 장치.

청구항 41

제 40 항에 있어서, 상기 배터리가 망간함유 재료를 포함함을 양극재료를 포함함을 특징으로 하는 장치.

청구항 42

제 40 항에 있어서, 상기 배터리가 유기 폴리머를 포함하는 전해질재료를 포함함을 특징으로 하는 장치.

청구항 43

제 40 항에 있어서, 리튬재료가 흑연 또는 석유 코크스에서 선택된 탄소재료에 삽입됨을 특징으로 하는 장치.

청구항 44

제 5 항에 있어서, 배터리가 2극 디자인을 가짐을 특징으로 하는 장치.

청구항 45

전기전도성 바나듐 산화물을 포함한 전도성 세라믹을 포함하는 배터리에 있어서,

상기 전기전도성 바나듐 산화물이 M산화물 또는 자유금속에서 선택되며 M은 Cr, Cu, Ni, Pt, Te, Zn, Mg, Ru, Ir, Nb, V 또는 이들의 혼합물에서 선택되며 상기 바나듐 산화물은 화학식 VO_x 를 가지며 x는 1 내지 2.5임을 특징으로 하는 배터리.

청구항 46

금속으로 코팅된 Al_2O_3 또는 ZrO_2 에서 선택된 산화물을 포함하는 전기 전도성 세라믹을 포함한 배터리.

요약

배터리, 연료전지, 축전지 및 센서와 같은 전기화학적 에너지 장치의 성능은 섬유, 분말, 칩 및 기질형태의 세라믹 재료를 포함시킴으로써 향상된다. 선호되는 섬유는 10 내지 $10,000\mu m$ 의 길이를 가진다. 이러한 섬유는 금속으로 코팅될 수 있다.