



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월25일

(11) 등록번호 10-2126597

(24) 등록일자 2020년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/88 (2006.01) **H01M 12/06** (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/8885 (2013.01)
H01M 12/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7008042

(22) 출원일자(국제) 2013년10월09일

심사청구일자 2018년10월08일

(85) 번역문제출일자 2015년03월30일

(65) 공개번호 10-2015-0068370

(43) 공개일자 2015년06월19일

(86) 국제출원번호 PCT/IL2013/000076

(87) 국제공개번호 WO 2014/057483

국제공개일자 2014년04월17일

(30) 우선권주장

61/711,234 2012년10월09일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP07114927 A

(뒷면에 계속)

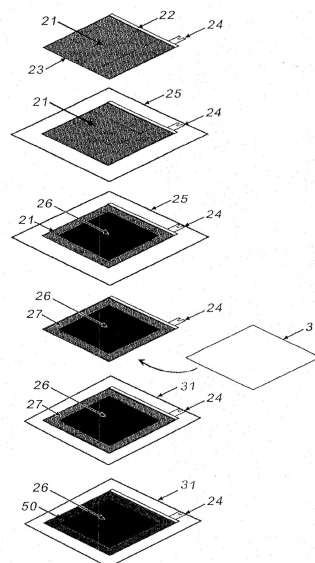
전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 전극 조립체 및 그 제공 방법

(57) 요약

본 발명은 에어 전극으로서 이용되기 적합한 전극과, 이를 제공하기 위한 프로세스 및 에어 캐소드로서 이 전극을 이용하는 금속/에어 셀을 제공한다. 본 발명은 소수성 다공 필름의 한쪽 표면에 인가된 촉매 활성 레이어와 촉매 활성 표면 상에 압착된 전도성 집전기를 포함하고, 상기 표면의 주변 영역의 적어도 일부분은 촉매가 없고, 실란트는 촉매 활성 레이어의 둘레의 적어도 일부분의 주변에 제공되고, 실란트는 소수성 필름의 촉매없는 주변 영역 상에 코팅을 형성한다.

대표도 - 도5

- | | |
|------------------------------|-------------------|
| (52) CPC특허분류 | (56) 선행기술조사문헌 |
| <i>H01M 4/8668</i> (2013.01) | JP2006100268 A |
| <i>Y02E 60/12</i> (2018.05) | JP2011071122 A |
| (72) 발명자 | KR1020040028590 A |
| 페인폴드, 오프리 | US04756980 A |
| 이스라엘 70700 제데라 데레흐 하네차림 24에이 | W02012017225 A1 |
| 지던, 오리 | |
| 이스라엘 62996 텔 아비브 헬싱키 스트리트 8 | |
-

명세서

청구범위

청구항 1

에어 전극으로 이용하기 적합한 전극 조립체에 있어서,

소수성 다공 PTFE 필름(31)의 일표면에 도포된 촉매 활성 레이어(26)와 상기 촉매 활성 표면 상에 압착된 전기 전도성 집전기(23)를 포함하고, 상기 촉매 활성 레이어의 둘레부(perimeter)의 적어도 일부분의 주변에 실란트가 제공되고, 상기 표면의 주변 영역(27) 적어도 일부분은 촉매가 없고, 상기 실란트는 상기 소수성 필름의 촉매가 없는 주변 영역상에 코팅(50)을 형성하며, 상기 실란트는 필름의 다공이 부분적으로 충전되도록 소수성 다공 PTFE 필름 내로 침투되고(penetrating), 상기 실란트는 촉매 활성 레이어를 둘러싸는 연속적인 경계 레이어(boundary layer)를 형성하는 것을 특징으로 하는 에어 전극으로 이용하기 적합한 전극 조립체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 실란트는 에폭시 실란트를 포함하는 것을 특징으로 하는 에어 전극으로 이용하기 적합한 전극 조립체.

청구항 3

제1항에 있어서,

전극의 측면을 주사 전자현미경(scanning electron microscopy) 및 에너지 분산형(energy dispersive) X-레이 분석에 의해 판단되는 바와 같이, 전극의 측면 사이드에 걸쳐 불소 농도가 변화되며, 상기 실란트는 소수성 다공 필름의 구멍들의 적어도 일부분에 존재하는 것을 특징으로 하는 에어 전극으로 이용하기 적합한 전극 조립체.

청구항 4

청구항 1에 따른 에어 전극으로 이용하기 적합한 전극 조립체를 형성하기 위한 프로세스에 있어서,

소수성 필름(31)과 촉매 활성 레이어(26)를 집전기(23)와 함께 조립하는 단계 - 촉매 활성 레이어(26)와 집전기는 소수성 필름의 한쪽 면에 배치되고, 촉매 활성 표면의 주변 영역(27)의 적어도 일부분은 촉매가 없음 - ;

형성된 구조물을 열처리하는 단계;

소수성 필름의 주변 영역 상에 실란트 코팅(50)을 형성하도록 상기 구조물의 상기 촉매 활성 표면의 촉매 없는 주변 영역 상에 실란트를 도포하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 조립체를 형성하기 위한 프로세스.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 실란트는 에폭시 실란트이고, 상기 에폭시 실란트는 2성분 시스템이고, 에폭시계(epoxy base) 및 경화제(hardener)를 포함하고, 에폭시계, 경화제 또는 이들 모두는 하나 이상의 유기 솔벤트를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 조립체를 형성하기 위한 프로세스.

청구항 6

제5항에 있어서,

에폭시 실란트를 도포하기 이전에 에폭시 실란트에 유기 희석제(diluant)를 첨가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 조립체를 형성하기 위한 프로세스.

청구항 7

금속/에어 셀 내 전해질 누출(seepage)을 최소화하기 위한 방법에 있어서,

상기 셀 내에, 투기성의(air permeable) 소수성 PTFE 필름(31)의 내부 표면의 중앙 영역상에 도포된 촉매 활성 레이어(26)를 포함하는 에어 캐소드 어셈블리를 사용하는 단계 - 소수성 필름의 내부 표면의 중앙의 주변 영역(27)에는 촉매가 없고, 집전기 금속 그리드(23)는 내부 촉매 활성 표면 상에 압착됨 - ;를 포함하고, 실란트 코팅(50)은 상기 소수성 필름의 내부 표면의 촉매없는 주변 영역 상에 형성되고, 실란트는 촉매 활성 레이어를 둘러싸는 연속적인 경계 레이어를 형성하고, 상기 실란트는 에폭시 실란트이고, 상기 에폭시 실란트는 에폭시계(epoxy base) 및 경화제(hardener)를 포함하는 2성분 시스템이고, 에폭시계, 경화제 또는 이들 모두는 하나 이상의 유기 용매를 포함하고, 필요시 에폭시 실란트를 도포하기 이전에 에폭시 실란트에 유기 희석제(diluant)를 첨가되는 금속/에어 셀 내 전해질 누출(seepage)을 최소화하기 위한 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전극 조립체, 그 중에서도 금속/에어(metal/air) 배터리 및 알칼리 전해질(electrolyte)을 함유한 연료 전지(fuel cells) 내의 에어 캐소드로서 사용하기 적합한 전극 조립체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 가장 일반적인 형태에 있어서, 금속/에어 전기화학 셀(electrochemical cell)의 동작은, 캐소드에서 발생하는 대기중 산소 환원작용(reduction)과 금속 애노드의 산화 작용에 기반한다. 셀 내에 존재하는 수성 전해질(aqueous electrolyte)은 높은 알칼리 용액, 예를 들면, 고농도의 수산화칼륨(potassium hydroxide) 용액이다. 금속/에어 배터리의 통상적인 구조가 도 1에 개략적으로 도시되는데, 도 1에는 에어 캐소드, 소모성의 금속 애노드, 및 전해질이 도시된다.

[0003] 공통으로 사용되는 에어 캐소드는, (i) 집전기(current collector)로서 기능하는, 전자적으로(electronically) 전도성인 스크린, 확장된 포일 또는 금속성 폼(metallic foam), (ii) 집전기 내에 제공된 활성 전극 입자(산소의 환원을 촉진하는 촉매 포함) 및 (iii) 상기 스크린 또는 포일의 한쪽 면에 지지된 소수 다공성(hydrophobic porous) 필름(PTFE, Teflon[®])으로 이루어진다. 에어 캐소드의 마주보는 양쪽면은 대기와 알칼리 전해질에 각각 노출된다. 에어 캐소드는 공기에 대해 투과성을 갖는 반면, 그 외측면은 소수성이며 수성 전해질에 대해 비투과성을 가진다.

- [0004] 전해질에 침지된 애노드는 알루미늄, 아연, 망간, 마그네슘, 이리온 및 그들의 합금과 같은 금속으로 제조된다. 알루미늄 애노드가 사용된 경우 셀은 1차 셀(primary cell)이다. 아연 애노드의 경우에 있어서 1차 셀과 2차 셀 모두 알려져 있다.
- [0005] 공기/알루미늄 셀에 대한 방전 반응(discharge reaction)은 다음과 같다.
- [0006] $4Al + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3$
- [0007] 에어 캐소드의 제조는, US7,226,885호 기재된 바와 같이, 일반적으로 파우더 볼러 내에서 적당한 전극 재료(예를 들면, 탄소에 담지된(supported) 백금 또는 은, 코발트 포르피린(porphyrin), 탄소 서포트와 혼합된 이산화 망간)를 프로세싱하여 얇은 포일을 제조하고, 이어서 기계적 강도와 전류 집전도를 향상시키기 위해 이를 다른 한쌍의 볼러를 이용하여 금속 서포트(예를 들면, 스크린 또는 우븐넷(woven net)의 형태) 상에 패킹하는 것에 기반한다.
- [0008] 하기의 방법에 의해 형상화되는 직사각형 또는 정사각형의 전극은, 전극 재료가 두개의 평행한 사이드 상의 금속 서포트 에지에 필연적으로 도달되는 것으로 특징된다. 따라서 이러한 전극은, 두개의 사이드 상에서만, 집전기의 성능 향상을 위한 목적의, 활성 전극 재료가 전혀 없는 다른 전도성 금속에 전자적으로 결합된다.
- [0009] US4,756,980호는 다음의 단계를 통해 카본 블랙 전극의 제조에 대해 설명하고 있다. 먼저, 탄소 레이어가 준비되고, 탄소 레이어는 바인더와 코발트 촉매를 포함하고 있다. 이어서 은 도금 니켈 메쉬가 상기 레이어의 양쪽면에 배치된다. 더블-그리드 레이어(double-gridded layer)가 납작하게 눌러지고, 이어서 300℃에서 소결된다. 수평 및 수직 에지를 구비한 은 도금 구리 프레임이 탄소 전극의 외주에 제공된다.
- [0010] US8,142,938호는 에어 전극에 대해 개시하고 있다. 실버/지르코늄 옥사이드 입자 및 바인더로 이루어진 활성 재료가 집전기와 전극의 지지부재로 사용된 우븐(woven) 스테인레스 스틸 그리드 상에 로딩된다. PTFE 가스 발산 멤브레인이 전극의 한쪽면에 부착된다. 이어서 프레스-몰드의 다이(dye)에서 치밀화(compaction)되고, 전극 조립체가 340℃의 공기에서 소결된다.
- [0011] W003/71563호 및 W007/13077호에는, 바이폴라 커패시터의 제조의 일부분으로서, 인쇄 기술의 수단에 의한 전극의 제공이 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 전류 집전도가 향상된 캐소드 조립체를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한 본 발명은 전해질 누출을 방지하거나 최소화할 수 있는 전극 조립체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 전류 집전도가 향상된 캐소드 조립체의 제조를 위한 공정에 관한 것이다. 그러나, 본 발명의 캐소드 조립체는 특정한 셀 구성으로 한정 또는 제한되는 것은 아니며, 일차 및 이차 금속/에어 셀 및 기타 전기화학적 소자 내에서 캐소드로서 이용될 수 있다는 것에 주의해야 한다.

- [0014] 본 발명의 프로세스는 원하는 형태와 크기가 직접 얻어지는 이산(discrete) 전극 조립체의 제조를 포함한다. 각각이 평면의 집전기(직사각형 또는 정사각형 금속 메쉬의 형태로 제공됨)의 중앙 영역에는 활성 전극 입자가 로딩되고, 집전기의 외주 영역의 상당 부분, 또는 바람직하게 전체 외주 영역은 활성 재료가 없는 상태로 남겨진다. 따라서 전자적 전도성 금속 바(bars)가 외주 영역에 적용될 수 있고, 이는 전체적인 레지스턴스(resistance)를 감소시켜 전압 강하를 낮게 하고 동시에 전극으로부터 전류를 많이 추출하는 것을 허용한다. 본 발명의 프로세스는 또한 전극 표면 상에 소수성 다공질 필름 또는 레이어의 효율적인 도포(application)를 허용한다. "소수성 다공질 필름 또는 레이어를 전극 표면에 도포하는 것"이란 문장의 의미는, 전극 표면 상으로의 상업적으로 이용가능한 소수성 필름의 부착에 의해, 또는 전극 표면 상에 얇은 소수성 레이어의 현장 형성(in-situ formation)을 통해, 수성의(aqueous) 전해질-비침투성 필름 또는 레이어를 결합하는 모든 방식을 포함하는 것을 의미한다.
- [0015] 따라서, 본 발명은 전극 조립체를 준비하기 위한 프로세스에 관한 것으로, 평면 천공 부재(planar perforated member)와 상기 평면 천공 부재를 둘러싼 전도성 금속 프레임을 구비한 집전기를 제공하는 단계; 상기 평면 천공 부재의 구멍(pores) 내에 촉매 조성물(catalyst composition)을 도입(introducing)하는 단계; 상기 촉매 구성요소의 도입 이전, 이후 또는 동시에 상기 집전기의 일측면 상에 수성(aqueous) 전해질-비투과성 필름 또는 레이어를 도포(applying)하는 단계; 및 획득된 전극 조립체를 소결(sintering)하는 단계를 포함한다.
- [0016] 본 프로세스에 이용되는 집전기는, 천공된, 바람직하게는 직사각형 또는 정사각형 모양의 평면 부재를 포함한다. 천공 부재는 바람직하게, 니켈, 니켈 도금 구리, 스테인레스 스틸, 주석, 창연(bismuth), 은 및 이들의 합금으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 금속(바람직하게는 니켈)으로 만들어진 전자적으로 전도성인 메쉬 또는 확장된 포일로 제공된다. 메쉬 크기는 10 내지 500 메쉬 사이에 있고, 그 두께는 20 μ m 내지 500 μ m 사이에 있다. 적당한 천공 부재가 마켓, 예를 들면 제라드 다이얼 월드와이드(Gerard Daniel Worldwide)에서 이용가능한데, 70-75 μ m 와이어 직경과 200 μ m 메쉬 구멍을 가진 니켈 그리드 또는 텍스메트사(Dexmet Corporation)의 확장된 포일(5Ni5-050P) 등이 있다. 전극 조립체는 알칼리 전해질과 함께 동작하는 금속-에어 전기화학 셀 내의 에어 캐소드로서 이용되고, 집전기의 구멍 중앙 영역의 면적(촉매가 로딩되고, 전기화학적 활성 영역으로 변경됨)은 대략 10-2500cm²의 범위 내에 있다.
- [0017] 집전기로서 기능하는 천공 부재는 메쉬, 확장 포일(expanded foil), 발포체(foam) 또는 천공 포일(perforated foil)의 형태일 수 있다. 확장 포일은 금속 포일 내에 구멍이 형성되고 이어서 구멍이 기계적으로 확장되는 프로세스로부터 얻어진다. 발포체(foam)는 금속 타입의 3차원 다공질 구조물이다. 천공 부재는, 그 특정 형태와 상관없이, 본 명세서에서 "메쉬" 또는 "그리드"로서 간략하게 기재될 수 있다.
- [0018] 집전기의 외주부는 고전도성의 금속 프레임에 의해 제공되고, 금속 프레임의 개방된 영역(open area)은 전술한 바와 같은 메쉬에 대한 형상과 크기에 대응한다. 금속 프레임의 외측 치수는 3~40cm \times 3~40cm 정도이고, 금속 프레임의 내측 치수는 외측 치수보다 약간 작은데, 예를 들면 내측 치수는 외측 치수보다 0.5~2cm 정도 짧다. 금속 프레임은 바람직하게 구리, 니켈, 또는 니켈 도금 구리로 만들어지고, 그 두께는 25 μ m 내지 3mm 사이에 있다.
- [0019] 메쉬, 예를 들면, 니켈 메쉬는 프레임의 개방 영역에 배치되고, 2개의 부재들이 전도성 접착제(예를 들면, 전도성 에폭시) 또는 용접(예를 들면, 포인트 용접(point welding), 레이저 용접, 초음파 용접, 솔더 용접)과 같은 적당한 기술적 수단에 의해 서로 부착되어 집전기를 형성한다. 적당한 기술은 낮은 전기 저항과 전류의 여러 흐름 경로를 보장하도록 적용되는데, 예를 들면 포인트 용접이 적용된 경우, 용접은 충분한 수의 지점(예를 들면, 전술한 바와 같은 예시적인 치수를 가진 정사각형 구조의 각각의 사이에 2~50개 사이)에서 이루어져야만 한다.

- [0020] 도 2는 전술한 바와 같은 준비 방법과 이 방법에 의해 형성된 집전기를 나타낸다. 참조번호 21과 22는 메쉬와 메쉬 프레임 각각을 나타낸다. 집전기의 다공성 중앙 영역(즉, 메쉬(21))의 면적은 집전기(23)의 전체 면적의 75~97% 정도이다. 전기 전도성 탭(24)은 집전기의 일측 사이드에 제공된다. 탭(24)은 집전기와 일체화된 부분이거나 집전기에 본딩 또는 용접되거나, 집전기에 기계적으로 부착된 부분일 수 있다. 바람직하게, 메쉬(21)는 니켈로 제조되고, 전도성 금속 프레임(22)은 니켈 도금 구리인데, 구리 프레임 상에 1~50 μ m의 두께의 니켈 도금이 제공된다.
- [0021] 다음 단계에서, 도 3에 도시된 바와 같이, 집전기의 다공성 중앙 영역(21)은 활성 입자를 그 내부로 도입시키는 것을 통해 전기화학-반응 영역으로 변환된다. 전극이 에어 캐소드로서 이용될 때, 활성 입자는 산소 환원을 촉진하는 촉매를 포함한다. 이를 위해, 촉매는 인쇄 기술을 통해 집전기 사에 인가되는 인쇄가능 조성물(composition)의 형태로 제공된다.
- [0022] 본 발명에 따른 용도에 적합한 인쇄가능 조성물은, 수성(aqueous) 또는 유기 캐리어(예를 들면 물-혼합(water-miscible) 알콜) 또는 이들의 혼합물 내에 촉매 입자를 하나 이상의 바인더와 함께 완전히 혼합하는 것으로 제공된다. 본 명세서에서, "인쇄가능 조성물"은 필수적인 특성, 예를 들면, 스크린 인쇄, 스텐실 인쇄, 잉크젯 인쇄 및 롤러 코팅 등의 인쇄 기술있어서의 어플리케이션을 위한 유동성(flowability)과 틱소트로피시티(thixotropicity)의 성질을 나타내는 혼합물로 언급된다.
- [0023] 본 발명의 인쇄가능 조성물에서의 촉매의 농도는 바람직하게 1%보다 작지 않고, 대략 5% ~ 80%(w/w) 범위에 있다. 본 발명의 프로세스에서 동작가능한 촉매는, US8,142,938호에 개시된 지르코늄 옥사이드와 연계된 은 분말과 같은 은 입자를 포함하지만 이에 한정되는 것은 아니다. 이 특정 타입의 은 입자의 특성은 다음과 같다. 평균 주입자(primary particle) 크기는 40~60nm이고, 평균 집괴(agglomerate) 크기는 1~25 μ m이며, 평균 집괴 다공성(porosity)은 38~45%이고, 지르코늄 옥사이드 함량은 0.2~4%(w/w)이고, 특정(specific) 표면 면적은 4~10m²/g이다. 입자는 고순도인데, 즉 은과 ZrO₂ 함량은 99.9%보다 작지 않다.
- [0024] 산소 환원을 촉진하는 다른 적합한 촉매는 백금, 텅스텐 카바이드(carbide), 코발트, 이산화망간(manganese dioxide), 스핀넬형(spinel type) 콤파운드, 페로브스카이트형(perovskite type) 콤파운드(예를 들면, 공식 ABO₃을 가지는 혼합된 금속 옥사이드, 여기서 A와 B는 두개의 상이한 금속의 양이온(cation)이고, A 양이온은 12개 산소 원자에 배위결합(coordinated)되는 반면, B 양이온은 팔면체 사이트(octahedral site)를 점령하고 6개의 산소 원자에 배위결합됨), 백금, 팔라듐 및 은과 결합된 카본 블랙과 같은 탄소 기반 입자를 포함한다. 전술한 다양한 촉매 세트의 혼합물이 이용될 수도 있다.
- [0025] 본 발명의 인쇄가능 조성물 내에서 바인더의 농도는 바람직하게 1% 보다 작지 않은, 약 1%~30%(w/w) 범위에 있다. 인쇄가능 조성물을 형성하도록 촉매 입자와 결합되는 바인더는 소수성(hydrophobic)일 수 있고, 몇가지 유용한 목적으로 기능될 수 있다. 바인더는 페이스트와 유사한(paste-like) 농도(consistency)를 가진 균일한 조성물의 형성을 허용한다. 바인더는 소수성일 수 있으며, 그에 따라 본 발명의 전극 조립체의 일부분을 형성하는 소수성 시트(sheet)의 부착(attachment)을 돕는다. 또한 바인더는 고상(solid) 촉매(예를 들면 은 입자), 알칼리 전해질 및 에어로 이루어진 전기화학적 반응 존의 소수성 특성에 기여한다. 적합한 바인더는 불소계(fluorinated) 중합체 및 공중합체, 예를 들면 불소계 에틸렌 프로필렌 공중합체(약어로 "FET")를 포함하고, 이는 헥사플루오로프로필렌과 테트라플루오로에틸렌의 공중합체이고, 도포된 PTFE 세퍼레이터(separator)와 호환 가능하다. 다른 적합한 바인더는 PVDF(polyvinyl difluoride), PFA(perfluoroalkoxy), THV(a copolymer of tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, vinylidene fluoride), 및 코에틸렌(coethylene) 또는 클로로트리플루오로에틸렌(chlorotrifluoroethylene) 등의 폴리에틸렌을 포함한다.
- [0026] 인쇄가능 조성물은, 바람직하게 예를 들면, 물과 에탄올 또는 물과 이소프로판올의 혼합물 등의 수성 알콜로 이

투여된 또한 액상 캐리어(liquid carrier)를 포함한다. 바람직하게, 물과 알콜은 거의 동일한 부피로 이용된다.

- [0027] 인쇄가능 조성물은 촉매, 바인더 및 액상 캐리어를 함께 결합하는 것으로 준비된다. 이를 위해, 바인더는 촉매와 처음 혼합되는 수성 분산재(aqueous dispersion)의 형태로 적당하게 도포되고, 이어서 물과 알콜을 추가하고, 얻어진 조성물을, 페이스트(paste)가 형성될 때까지 강하게 교반한다. 혼합은 간헐적으로 인터럽트될 수 있는데, 조성물을 뒤이어진 인터럽트에 대해 60분을 넘기지 않은채 그대로 둘 수도 있다.
- [0028] 인쇄가능 조성물 내에 예를 들면 카본, 그래핀, 니켈, 니켈 코팅 카본, 텅스텐 카바이드, 또는 옥사이드 또는 티타늄 니트라이드 등의 전기 전도성 파우더와 같은 하나 이상의 추가적인 성분이 존재할 수도 있음에 주의할 필요가 있다. 통상적으로 인쇄가능 조성물 내에 상기 첨가제의 중량 밀도는 0~80% 사이에 있다. 집전기의 중앙 영역의 다공 내부로의 인쇄가능 조성물의 도입과, 얇은 소수성 필름(예를 들면, PTEE 필름)의 부착은 연속적으로 또는 동시에 수행될 수 있다. 집전기의 구멍 내로의 인쇄가능 조성물의 도입은 인쇄 기술의 어플리케이션을 내포한다. 집전기의 단위 면적당 인쇄가능 조성물의 량은 바람직하게 $10\text{mg}/\text{cm}^2 \sim 150\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 범위 내에 있다.
- [0029] 본 발명의다른 변형에 따르면, 전술한 바와 같은 동작들, 즉 촉매 도입, 치밀화(compaction), 소수성 필름 결합은, 복수의 일련의 단계를 통해 수행된다. 이를 위해, 일시적이고(temporary) 제거가능한 "트레이(tray)"가 스텐실 또는 스크린 인쇄 기술을 채용한 전극의 제조에 이용된다.
- [0030] 첫번째 스테이지에서, 비교적 두꺼운 소수성 지지 시트(예를 들면, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 실리콘 또는두꺼운 PTFE 시트)의 형태인 트레이, 집전기 및 두께가 50 미크론에서 1mm 정도의 범위에 있는 스텐레스 스틸 스텐실이 인쇄 머신의 작업 표면 상에 순차적으로 적층되어 배치된다. 이어서 인쇄가능 조성물은 스텐레스 스틸 스텐실의 표면에 도포되고, 이후 스텐실이 제거되고, 적당한 커버(예를 들면 복수의 페이퍼)가 집전기의 위에 배치된다. 프레스에서 촉매 치밀화가 수행된다. 이런 목적으로, 기계적 트레이, 전극 입자가 로딩되는 집전기, 커버로 이루어진 구조물(structure)은 0.5-35톤 압력이 인가되는 프레스로 전달되고, 전극 입자가 집전기의 중앙 다공성 영역 내에 내포된 압축된 매스(compressed mass)로 전환된다. 이어서 커버가 촉매-로딩된 집전기로부터 박리(peeled off)되고, 다음으로 집전기가 기계적 트레이로부터(예를 들면 폴리프로필렌 시트로부터) 분리된다. 그 중앙 영역에 촉매 입자가 부착된 집전기로 이루어진 엘리먼트가 얻어지고, 본 명세서에서는 이를 전극으로 언급한다.
- [0031] 전술한 스테이지는 복수의 단계(예를 들면, 기계적 트레이와 집전기 결합, 촉매 형성을 위한 인쇄)로 이루어지고, 이들 단계들의 순서는 변경될 수 있다. 예를 들면, 도 3에 도시한 실시예에서, 촉매 조성물(26)은 기계적 트레이(25)의 표면 상에(예를 들면, 폴리프로필렌 시트(25) 상에) 직접 인쇄된다. 이어서 전도성 금속 프레임(22)의 사이드들이 인쇄된 영역의 사이드와 정렬되도록 정사각형 또는 직사각형의 형태를 가진 집전기(23)가 인쇄 영역에 배치된다. 이어서 집전기가 촉매 인쇄 영역에 대향해 가압되고 그에 따라 촉매가 집전기의 구멍으로 투입된다. 임시적인 폴리에틸렌 시트 트레이가 전극으로부터 분리되고, 초과 전해질이 제거된다.
- [0032] 도 4에 도시한 다음 스테이지에서, 전극(30)과 다공 소수성 필름(31)이 프레스에서의 가압에 의해 서로 부착된다. 이를 위해서, 라이너(liner)(예를 들면, PTFE 필름: 10~400 미크론의 두께를 가지며, Saint Gobain 또는 Gore로부터 상업적으로 이용가능) 상의, 전극(30)의 형상에 대응하고, 옵션적으로 약간 더 큰 치수를 가진 다공 소수성 필름(31)이 전극 상에 배치되고, 1-2톤 보다 작지 않은 압력이 PTFE 필름과 전극 사이에 양호한 접촉을 형성하도록 인가된다. 그 결과 얻어진 전극 조립체는 참조번호 33으로 지시되는데, 도면에서 상면은 소수성 필름(31)으로 이루어진 표면이고, 전극 조립체(33)의 바닥면(미도시)은 촉매 활성 표면으로 이루어진다.
- [0033] 본 발명의 다른 변형에 따르면, 전술한 바와 같은 동작들, 즉 촉매 도입, 치밀화(compaction), 소수성 필름 결합은, 근본적으로 동시적으로 이루어지며, 따라서 일시적인 제거가능한 트레이를 이용할 필요가 없다. 이 변형

예에서, 소수성 PTFE 필름은 적당한 기판(substrate), 예를 들면 PTFE 필름이 약하게 부착되어지는 실리콘-코팅 기판에 지지된다. 인쇄가능 조성물이 PTFE 필름의 상면에 도포된다. 이어서 집전기가 PTFE 필름 상에 배치되고 (인쇄 가능 조성물의 도포와 집전기의 배치는 역순으로 수행될 수도 있음), 얻어진 단일-그리드 캐소드가 전술한 조건하에서 가압된다.

[0034] 프레스 내에서의 치밀화에서, 전극 조립체는 230-360℃ 정도, 바람직하게는 230-300℃ 정도, 더 바람직하게는 250-280℃ 정도의 최대 공차 온도(tolerable temperature)에서 대략 5-30분 동안 오븐-소결(oven-sintered)된다. 소수성 PTFE 필름은 소결 스테이지에서 겪는 조건을 쉽게 견디지 못해 집전기로부터 떨어지는 경향이 있다. 집전기의 표면 상으로의 PTFE 필름의 부착은, 해제가능한 고정 수단, 예를 들면, PTFE 필름 전극 조립체의 주변에 홀딩하는 단순한 클립 등을 이용하는 기계적인 방법, 전극을 형성하는데 이용된 인쇄가능 조성물 내 존재하는 바인더의 양을 증가시키는 화학적인 방법에 의해 구현된다. 특히, 인쇄가능 조성물 내의 바인더로서 FEP의 사용은 비교적 낮은 실행가능한 소결 온도를 허용한다.

[0035] 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 인쇄 스테이지에서, 인쇄가능 조성물은 집전기의 중앙 영역 전체에 도포되지 않는다. 즉, 촉매 입자가 로딩되는 전극 조립체의 활성 중앙 영역은 향상된 집전기로서 기능하는 프레임에 접하지 않는다. 인쇄 스테이지에서, 1-7mm 정도의 좁은 갭이 프레임의 내부 바운더리와 활성 재료가 충전되는 영역의 바운더리 사이에 남는다. 소결 스테이지의 이전 또는 이후 중 어느 하나에서, 갭은 활성 영역을 프레임으로부터 분리하도록 활성 영역의 둘레 주변에 제공되며, 적어도 부분적으로, 에폭시, 실리콘, 폴리우레탄, 아크릴레이트, 고무, 또는 부타디엔 등의 고무 유사 콤파운드로 이루어진 그룹으로부터 바람직하게 선택될 수 있는 실란트(sealant)로 채워진다. 그러나, 본 발명의 다른 변형예에서, 실란트-수용 갭은 전술한 바와 같이, 인쇄 단계에서 제공되지 않고, 도면에 도시된 본 발명의 특정 실시예에서 도시된 바와 같이, 전극 조립체의 활성 중앙 영역이 프레임에 인접된다. 그 경우, 실란트는 전극 표면에 도포될 수 있고 또한 소수성 다공 필름을 가진 면의 반대면에 도포될 수도 있다. 실란트는 전극 조립체를 오븐에 배치하는 것에 의해 최종적으로 경화(cured)될 수 있다.

[0036] 본 발명의 변형예에 따르면, 상업적으로 이용가능한 소수성 필름이 전극에 부착되어 전극 조립체를 형성한다. 그러나, 일부 경우에 있어서, 예를 들면, 수축율(shrinkage rate)이 높은 상업적 이용가능한 필름이 발견되거나 촉매 레이어와 소수성 레이어 사이에 향상된 콘택이 요구될 때, 필름을 이용하는 것 대신에 전극 표면 상에 현장에서 소수성 코팅을 형성하는 것이 유리할 수도 있다.

[0037] 소수성 코팅의 현장(in-situ) 형성은 전극의 촉매 영역 상에 소수성 입자(hydrophobic particles)를 포함하는 액상 캐리어의 형태로 경화가능한(curable) 코팅 조성물을 도포하고, 액상 캐리어를 제거하고 코팅을 경화시키는 것에 의해 수행될 수 있다.

[0038] 적당한 코팅 조성물은, FEP(예를 들면, Laurel사에서 생산된 Ultraflon FP-15) 또는 PTFE(예를 들면, Dupont사에서 생산된 Zonyl 1100) 등의 소수성 입자를 에탄올과 중량비율 1:3 내지 1:20에서 동질(homogeneous) 혼합물이 형성될 때 까지 혼합하는 것에 의해 준비된다. 혼합물은 이어서 스프레이 수단에 의해 전극 표면에 적당하게 도포된다.

[0039] 이어서 실온에서 건조시키고 이에 의해 액체 캐리어가 제거된다. 전극이 소결되어 코팅이 승온에서 건조되는데, 여기서 승온은 소수성 입자가 포함된 중합체의 녹는점보다 5-10℃ 정도 높은 온도이다. 예를 들면, FEP는 265℃의 온도에서 녹고, PTFE는 325℃의 온도에서 녹는다. 코팅의 경화처리는 일반적으로 2-25분 정도 지속된다. 코팅의 두께는 통상적으로 100 내지 500미크론 사이이다. 코팅의 양은 정방 센티미터당 10-50mg이다.

[0040] 전술한 코팅 절차를 반복하는 것이 유리할 수 있는데, 이는 첫번째 코팅 오퍼레이션 동안 발생될 수도 있는 결

함을 해소하고, 촉매 영역 상에 인가된 소수성 코팅의 균일성을 보장한다. 두번째 코팅의 두께는 5 내지 500 미클론 정도이다. 두번째 코팅의 중량은 통상적으로 정방 센티미터당 2~50mg이다. 이어서 경화/소결 단계가 전술한 조건하에서 반복된다. 또한 코팅/소결 사이클은 몇회 반복될 수 있다.

[0041] 다른 양태에서, 본 발명은 전극 조립체를 제공하는데, 전극 조립체는, 구멍 내에 도포된 전극 재료를 구비한, 다공성 부재의 평면형상 부재의 전체 주변을 감싸는 전기 전도성 금속 프레임을 포함하고, 그에 따라 중앙 전기화학 활성 영역이 제공되며, 전극 조립체는 그 일표면에 부착된 소수성 필름을 더 포함한다.

[0042] 상기 프레임은 평편한, 폴딩이 없는(non-folded) 테두리(border)이며, 다공성 부재와는 동일-평면으로, 상기 다공성 부재에 용접 또는 땀납된다. 본 발명의 일실시예에 따르면, 중앙 전기화학 활성 영역은 전기 전도성 금속 프레임에 인접한다. 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 옵션적으로 실란트를 포함하는 캡은 금속 프레임과 중앙 전기화학 활성 영역 사이를 분리하여, 전기화학 활성 영역은 상기 프레임과 접촉하지 않는다. 실란트는 전기화학 활성 영역 및/또는 프레임의 표면 상으로 연장될 수 있다. 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 전극 영역은 금속프레임의 표면 상으로 연장된다.

[0043] 전극은 산소 환원을 촉진하는 촉매와 바인더를 포함하고, 여기서 촉매는 전술한 바와 같이 지르코늄 옥사이드와 연관된(associated) 은으로 이루어지고, 바인더는 바람직하게 FEP이다. 여기서, 촉매와 바인더의 중량비율은 6:1 보다 작지 않다. 예를 들면, 촉매활성 조성물은 4~15%, 바람직하게는 5~14%, 더욱 바람직하게는 5~13%(w/w) 사이 양의 바인더를 포함한다.

[0044] 전술한 바와 같이, 본 발명의 전극 조립체는 에어 캐소드, 특히 당업자에게 공지된 구성을 가진 알루미늄/에어 배터리 내의 에어 캐소드로 이용하기 적합하다. 배터리는 통상적으로 복수의 셀을 스택 배열 내에 포함한다. 전극은 순환 수단과, 캐소드를 산소 대기에 노출시키기 위한 벤팅 수단이 제공된 적당한 탱크 내에 포함된 전해질에 침지된다. 이런 배터리는 전기 차량의 전원으로써 기능할 수 있다.

[0045] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 휘어진(curved) 전극 조립체를 준비하기 위한 프로세스에 관한 것으로, 이 프로세스는, 예를 들면, 직사각형, 정사각형의 평행사변형 형상을 가진 다공성 부재와, 다공성 부재의 3개 사이드를 감싸는 전도성 금속 프레임으로 이루어진 기본적으로 평면(planar) 집전기를 제공하는 단계; 촉매 조성물을 상기 다공성 부재의 구멍으로 도입하는 단계; 수성 전해질-비투과성 필름 또는 레이어를 상기 촉매의 도입 이전, 이후 또는 동시에 집전기의 한쪽 면에 인가하는 단계; 획득된 전극 조립체를 소결하는 단계; 및 평면 전극 조립체를, 상기 몸체의 외측면(외측면은 수성 전해질-비투과성 필름 또는 레이어임)가 휘어진, 예를 들면 원통형의, 휘어진 공간형 몸체로 변환하는 단계를 포함한다.

[0046] 평면 전극 조립체의 제조는 전술한 바와 같은 설명에 따라 수행된다. 평면 전극 조립체를 공간간적인, 예를 들면 관형상(tubular) 몸체로 변환하는 마지막 단계는, 평면 전극 조립체를 그 개방 사이드(프레임이 없는 사이드)를 따라 롤링(rolling)하는 것에 의해 수행된다. 개방 사이드는 직사각형의 짧은 변인 것이 바람직하다.

[0047] 본 발명은 또한 하나의 측면과 두개의 개방된 베이스(open bases)에 의해 정의되는 원통형 전극 조립체를 제공할 수 있으며, 여기서 측면의 외측 표면은 수성 전해질-비투과성 필름 또는 레이어에 의해 제공되고, 측면의 내측 표면은 그 구멍에 도포된 전극 재료를 구비한 다공성 금속 부재에 의해 제공되고, 전극 조립체는 원통의 두개의 개방된 베이스를 인서클링(encircling)하는 전기 전도성 금속 프레임과, 상기 원통의 축에 평행한 측면을 따라 연장하는 전기 전도성 금속 세그먼트를 더 포함한다.

[0048] 관형상 구조에 대한 전극 재료의 조성물과, 수성 전해질-비투과성 필름 또는 레이어는 평면 구성의 전극 조립체

에 대해 전술하여 설명한 것과 동일하다.

- [0049] 본 발명의 다른 양태는 금속/에어 셀에서 발생하는 전해질 누출을 방지하거나 최소화하는 것에 관한 것이다. 전술한 바와 같이, 대부분의 구성에 있어서, 에어 캐소드는 공기는 투과가능하지만 물은 투과되지 않는 소수성 필름과 촉매 활성 레이어를 포함한다. 이 구조는 평면형의 다공성 금속 부재, 예를 들면 금속 그리드 집전기에 의해 지지된다. 소수성 필름(PTFE)는 전기화학 셀의 외부에 대향하는 반면 촉매 활성 레이어는 수성 전해질측으로 대향한다.
- [0050] 통상적으로, 소수성 필름, 촉매 활성 레이어 및 금속 그리드는 기하학적 형태와 크기에 대응한다. 예를 들면, US3,553,024호는 백금(플라티늄) 블랙과 PTFE 필름의 한쪽 면에 도포되는 바인더(콜로이드형 PTFE)로 이루어진 페이스트 형태인 촉매 활성 재료의 제공에 대해 개시하고 있다. PTFE 필름과 동일한 크기의 백금 거즈(gauze) 조각(piece)이 PTFE 필름의 코팅 표면 상에 놓여지고 필름에 압착된다. 획득된 구조물은 건조되고 소결된다.
- [0051] 수성 전해질은 PTFE 필름의 높은 소수성 성질로 인해 PTFE 필름을 통해 스며나오거나 이를 통과해 흐를 수 없다. 그러나, 전해질 누출(seepage) 전해질이 PTFE 필름의 내부 표면의 하향으로 흘러 필름과 그 에지 또는 에지 근방에 형성된 기계적 가스켓(gasket) 사이의 경계를 통해 누출된다.
- [0052] 전해질 누출과 전해질 유실은 에어 캐소드와, 에어 캐소드가 사용된 금속/에어 셀의 성능에 악영향을 끼친다. 전해질 누출은, 필름의 한쪽 면에 제공된 촉매 활성 레이어가 실란트, 특히 다공 소수성 PTFE 필름으로 침투되는 실란트의 좁은 레이어에 의해 적어도 부분적으로 감싸지면 최소화될 수 있다. 실란트는 필름의 주변 영역 상에 인가된 연속적인 바운더리 레이어를 형성한다(예를 들면, 필름의 에지와 촉매 활성 영역의 바운더리 사이의 좁은 갭). 아래에 설명되는 바와 같이, 소수성 필름의 주변 영역에 직접 접촉되는 실란트 바운더리 레이어가 존재하면, 전극의 성능이 향상된다. 이런 전극은 오랜 테스트 기간 동안 안정적인 성능을 발휘하였다. PTFE 필름 내로의 실란트의 침투(필름의 구멍이 약간의 깊이까지 부분적으로 충전됨)는 전해질 누출에 대한 양호한 기계적 배리어의 형성을 허용한다.
- [0053] 따라서 본 발명의 일양태는 에어 캐소드로서 이용되는데 적합한 전극 조립체에 관한 것으로, 소수성 다공질 필름의 한쪽 면에 형성된 촉매 활성 레이어와, 촉매 활성 레이어 상에 압착된 전도성 집전기를 포함하고, 상기 촉매 활성 표면의 주변부분의 적어도 일부에는 촉매가 없고, 촉매 활성 레이어의 주변부의 적어도 일부분의 근방에 실란트가 제공되고, 실란트는 소수성 필름의 상기 표면의 촉매없는 주변 영역 상에 코팅을 형성한다. 실란트 코팅은 바람직하게 점착성(cohesive)이고, 즉, 필름에 부착되는 연속적인 코팅이다. 예를 들면, 실란트는 소수성 다공질 필름의 주변 영역의 구멍의 적어도 일부분에 존재하는 에폭시 실란트이다.
- [0054] 전극 조립체는 상이한 방식으로 제조될 수 있는데, 가장 편리하게는, 집전기와 함께 소수성 필름과 촉매 활성 레이어를 적층하기 위해 전술한 바와 같은 인쇄 기술을 채용하는 것이다. 예를 들면, 도 5에 도시된 바와 같이, 금속 그리드의 한쪽에 부착되는 하나의 고상 금속조각(22)을 가진 직사각형 또는 정사각형의 금속 그리드(21)는 집전기(23)로서 이용된다. 고상 금속 조각(22)은 그리드 치수의 길이에 대응하고, 탭(24)이 제공되어 있다. 도 5에 도시된 특정 실시예에서, 그리드의 한쪽 사이드에만 전류 수집을 향상하기 위한 금속조각(22)을 갖는 것으로 예시되었지만, 추가적인 사이드 역시 변형될 수 있다. 참조번호 25는 전술한 인쇄 단계에서 이용된 "트레이"를 지시한다. 집전기(23)는 "트레이" 상에 배치되고, 전술한 설명에서와 같이, 산소 환원 반응에 이용가능한 촉매와 바인더를 포함하는 인쇄가능 조성물이 금속 그리드 집전기의 중앙 영역 상에 도포되어 촉매활성 레이어(26)를 형성하게 된다. 금속 그리드 집전기의 주변 영역(27)은 촉매 활성 재료가 없다. 전기화학 활성 중앙 영역(26)을 둘러싼 촉매가 없는 주변 영역(27), 즉 집전기의 에지와 활성 재료로 충전된 중앙 영역 사이의 갭은 1 내지 14mm 폭을 가진다. 또한, 바람직하게 주변 영역(27)의 폭은 1 내지 10mm이고, 바람직하게 3 내지 8mm 정도이다.

- [0055] 금속 그리드의 촉매없는 주변 영역은 바인더(예를 들면 FEP)로 코팅되고, 이어서 금속 그리드(21) 보다 약간 더 큰 다공 소수성 PTFE 필름(31)이 금속 그리드에 부착되고, 소수성 필름(31)과 활성 촉매 레이어(26) 사이에 양호한 콘택이 형성되도록 구조물 상에 압력이 인가된다. 그러나 전술한 것과 상이한 순서의 단계가 수행될 수 있는데, 예를 들면 촉매 조성물(26)의 레이어가 먼저 PTFE 필름(31)에 인쇄되고, 이어서 금속 그리드 집전기(23)가 코팅된 PTFE 필름에 눌러질 수 있다. 상기 단계들의 순서와 무관하게, PTFE 필름, 촉매 활성 레이어, 및 집전기로 이루어진 최종적인 구조물이 가열 처리되고, 즉, 대략 1 내지 60 분 동안 240 내지 320℃ 정도의 온도에서 오븐-소결된다.
- [0056] 전극 조립체는 실온에서 냉각되고 이어서 실란트(50)가, 예를 들면, 전술한 바와 같이 인쇄 기술의 수단에 의해 주변 영역(27) 상에 도포되며, 전극은 다시 50 내지 100℃의 온도 범위 내에서 가열처리되어 실란트가 굳어진다. 실란트는 정방 센티미터당 20 내지 600mg 정도의 량으로 도포되고, PTFE 필름의 표면의 주변 영역 상에 형성되는 실란트 레이어의 두께는 10 내지 800 μ m 정도이다. 실란트는 바람직하게, 예폭시, 실리콘, 폴리우레탄, 아크릴레이트, 고무, 또는 부타디엔과 같은 고무 유사 화합물로 이루어진 그룹으로부터 바람직하게 선택된다.
- [0057] 따라서 본 발명의 다른 양태는 전극 조립체를 준비하는 프로세스에 관한 것으로, 집전기와 함께 소수성 필름과 촉매 활성 레이어를 조립하는 단계 - 여기서, 촉매 활성 레이어와 집전기는 소수성 필름의 한쪽 면에 배치되고, 소수성 필름의 촉매 활성 표면의 주변 영역 중 적어도 일부분에는 촉매가 없음 - ; 형성된 구조물을 가열하는 단계; 및 소수성 필름의 주변 영역 상에 실란트 코팅을 형성하기 위해 구조물의 촉매 활성 표면의 촉매없는 주변 영역 상에 실란트를 도포하는 단계를 포함한다.
- [0058] 예를 들면, 상기 프로세스는 금속 그리드의 주변 영역의 적어도 일부분이 상기 촉매 조성물을 포함하지 않도록 금속 그리드 집전기의 중앙 영역의 구멍에 촉매 조성물을 도입하고, 수성 전해질-비침투성의 소수성 필름을 집전기의 한쪽 면에 결합하고, 획득된 구조물을 열처리하고, 실란트를 상기 주변 영역에 도포하는 것에 의해 수행될 수 있다. 다른 변형예에 따르면, 상기 프로세스는 촉매 조성물을 소수성 필름의 한쪽 면에 도포하여(예를 들면, 인쇄 또는 롤링에 의해), 상기 촉매가 없는 주변 영역을 가진 촉매 활성 표면을 형성하고, 집전기를 촉매 활성 표면에 가압하고, 형성된 구조물을 열 처리하고, 주변 영역 상에 실란트를 도포하는 것에 의해 수행될 수 있다.
- [0059] 전술한 인쇄(예를 들면, 스텐실 프린팅) 기반 방법은 소수성 필름, 촉매 활성 레이어 및 집전기가 효율적으로 적층되는 것을 허용하며, 점착성(cohesive) 실란트 레이어가 촉매 활성 레이어의 둘레를 감싸면서 소수성 필름의 주변 영역 상에 부착되어 형성되는 것을 허용한다. 인쇄 기술에 대안적으로, 촉매 활성 입자와 바인더로 이루어진 촉매 조성물은 페이스트(paste)로 형성될 수 있으며, 종래의 공지된 임의 기술에 의해 소수성 필름의 중앙 영역 상에 직접 스프레이되거나, 촉매 및 바인더는 필름 상에 스프레이될 수 있는 디스퍼전(dispersion)의 형태로 인가될 수 있으며, 이어서 금속 그리드 집전기가 코팅된 필름 상에 압착된다. 이어서 얻어진 구조물은 가열되고, 이어서 실란트가 촉매없는 주변 영역에 도포되고 후속하여 경화단계가 수행된다.
- [0060] 특히 적합한 실란트로서 에폭시계와 경화제(hardener)로 이루어진 2성분계(two-component system)로서 도포되는 에폭시 실란트가 인가된다. 에폭시계, 경화제 또는 양자 모두는 바람직하게 하나 이상의 유기 용매를 포함한다. 적합한 2성분계 에폭시 시스템은 상업적으로 이용가능한데, 예를 들면 3M사 또는 Coates Screen Inks GmbH 사로부터 이용가능하다. 예를 들면, 에폭시계 성분은 비스페놀-A와 에피클로로하이드린(epichlorohydrin)의 반응 생성물인, 평균 분자량이 700 보다 작은 에폭시 수지를 포함할 수 있다. 에폭시계 성분은 또한 에스테르류(2-butoxyethyl acetate, 2-methoxy-1-methylethyl acetate), 키톤류(예를 들면, cyclohexanone), 나프타 및 아로마틱 하이드로카본(xylene) 등의 하나 이상의 추가적인 용매/희석제(diluents)를 더 포함할 수 있다. 경화 성분은 아민(amines), 산(acids), 산 무수물(acid anhydrides), 페놀, 알콜, 티올(thiols)로 이루어진 그룹

으로부터 선택될 수 있다.

[0061] 유기 회석제와 2성분 에폭시 시스템을 결합하는 것이 유용할 수 있다. 예를 들면, 에폭시계, 경화제와 유기 회석제는 도포전에 충분히 혼합된다. 이 방식에서, 실란트 액상 전구체(precursor)의 점도(viscosity)는 감소되는 반면, 소수성 필름의 표면 상에서의 실란트의 유동성(flowability)과 습윤성(wettability)은 향상된다. 회석 실란트는 소수성 필름의 구멍 내로 침투가능하며, 이어서 경화되며, 접착성, 점착성 실란트 레이어가 필름의 주변 영역 상에 형성된다. 적당한 회석제는, 2-butoxyethyl acetate 등의 에틸렌 글리콜 모노 알킬 에테르 아세테이트와 같은, 에스테르 용매의 하위 분류(sub-class)를 포함한 글리콜 에테르(ethers)의 그룹으로부터 선택될 수 있다. 추가된 회석제와, 에폭시계 및 경화제의 전체 량의 중량비율은 4:100 내지 10:100 범위에 있다. 회석제는 충분한 휘발성(volatility)을 띠며, 이는 최종 가열 처리의 조건 하에서 증발된다.

[0062] 특히, 유기 캐리어에 공급된 비스페놀 A-(에피클로로히드린) 에폭시 수지(스크린 인쇄 잉크로서 Z-65라는 상품명으로 Coat Screen Inks GmbH사에 의해 판매중), M-톨리리디엔(M-tolylidene) 디이소사이아네이트(diisocyanate) 및 n-부틸 아세테이트를 포함하는 경화제(Z/H라는 상품명으로 Coat Screen Inks GmbH사에 의해 판매중), 및 2-부톡시에틸(butoxyethyl) 아세테이트(VD60이라는 상품명으로 Coat Screen Inks GmbH사에 의해 판매중)는 70-80:20-30:4-10 중량비로 각각 혼합되어 저점도성의 신속하게 인쇄가능한 혼합물을 형성한다.

[0063] 주사 전자현미경법(scanning electron microscopy)(SEM)은 전극의 측면의 피처(features)를 연구하는데 이용되는데, 즉 특정 실란트의 적합성 평가, 즉 전해질 누출에 대하여 양호한 배리어가 형성되도록 PTFE 필름의 구멍들 내로 실란트의 침투성을 판단하는데 이용된다. 기본적인 조성을 판단하기 위한 에너지 분산형(energy dispersive) X-레이 분석법(EDX;EDAX)은, 전극의 측면 사이드에 걸친 불소 농도(높은 불소 농도는 "본래의(natural)" PTFE 필름의 성질이고, 불소 농도가 감소된 영역은 "혼합된" 실란트-함유 PTFE 세그먼트에 대응함)의 변동을 밝히기 위해 이용된다.

[0064] 본 발명의 다른 양태는 금속/에어 셀 내의 전해질 침윤(seepage)을 최소화하는 방법에 관한 것으로, 내부 표면의 주변 영역에는 촉매가 없고, 집전기(금속 그리드의 형태)는 내부의 촉매 활성 표면에 압착되도록, 투기성(air permeable) 소수성 필름의 내부 표면의 중앙 영역 상에 인가된 촉매 활성 레이어를 포함하는 에어 캐소드를 셀 내에 이용하는 단계를 포함하고, 실란트 코팅은 상기 필름의 내부 표면의 촉매없는 주변 영역에 도포되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0065] 본 발명에 따르면 향상된 성능의 전극 조립체를 제공할 수 있고, 또한 전해질의 누출을 최소화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0066] 도 1은 금속/에어 셀을 나타낸 도면.

도 2는 집전기의 준비를 나타낸 도면.

도 3은 촉매 조성물의 인쇄를 나타낸 도면.

도 4는 소수성 다공 필름의 결합을 나타낸 도면.

도 5는 본 발명의 전극 조립체의 준비를 도시한 도면으로, 소수성 필름의 촉매없는 주변 영역 상에 실란트 코팅이 형성되어 있는 도면.

도 6은 도 5에 도시된 프로세스에 의해 제조된 전극 조립체의 측면의 SEM 도면.

도 7은 도 5에 도시된 프로세스에 의해 제조된 전극 조립체의 성능을 평가하는 전압 대 시간 플롯을 나타낸 도

면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0067] 준비 1(preparation 1)
- [0068] 인쇄가능 촉매 제제(catalyst formulation)
- [0069] 은 촉매(70 그램, US8,142,938호에 기재된 것으로 준비됨)를 FEP(수성 분산제의 형태로 Dupont사로부터 이용가능, TE-9568) 10 그램과 혼합한다. 혼합물을 1시간 동안 회전 셰이커(shaker) 내에 배치한다. 물(20 그램)과 이소프로판올(20 그램)을 혼합물에 추가하고 셰이커를 추가적으로 25분 동안 회전시킨다. 획득된 조성물을 1 시간 동안 그대로 두었다가, 이어서 25분간 재혼합한다. 획득된 조성물은 양호한 유동성과 틱소트로피(thixotropy)를 나타내며 인쇄가능 재료로서 이용하기 적합하다.
- [0070] 준비 2(preparation 2)
- [0071] 인쇄가능 촉매 제제
- [0072] 은 촉매(70 그램, US8,142,938호에 기재된 것으로 준비됨)과, 70그램의 니켈-코팅 카본 입자(60% w/w, Sulzer 사로부터 상업적으로 이용가능한 E-2701 또는 E-2702)을 14그램의 FEP(수성 분산제의 형태로 Dupont사로부터 이용가능, TE-9568)과 혼합한다. 혼합물을 1시간 동안 회전 셰이커(shaker) 내에 배치한다. 물(40 그램)과 에탄올(40 그램)을 혼합물에 추가하고 셰이커를 추가적으로 25분 동안 회전시킨다. 획득된 조성물을 1 시간 동안 그대로 두었다가, 이어서 25분간 재혼합한다. 이렇게 형성된 조성물은 양호한 유동성과 틱소트로피(thixotropy)를 나타내며 인쇄가능 재료로서 이용하기 적합하다.
- [0073] 실시예 1(Example 1)
- [0074] 에어 전극 어셈블리
- [0075] 집전기의 준비: 니켈 메쉬(Gerard Daniel Worldwide사의 Plain weave 200mesh, 상업적으로 이용가능함)를 길로틴 나이프(guillotine knife)로 절단하여 16.5cm×16.5cm 치수를 가진 정방형을 형성한다. 획득된 메쉬를 에탄올로 완전히 세정하고 금속 입자는 공기압을 이용하여 떨어뜨린다.
- [0076] 500 μ m 두께의 구리 시트를 스탬프(stamp)를 이용하여 절단하여 그 중앙 영역을 제거하여 니켈 메쉬의 면적보다 조금 작은 개방 영역을 가진 정방형 프레임을 제조한다. 프레임의 외부와 내부 치수는 각각 16.5cm×16.5cm와 14.5cm×14.5cm이다. 5cm×3cm의 직사각형상의 전기 도전 탭은 프레임의 한쪽 사이트에 제공된다. 이어서 무전해 도금을 이용하여 구리 프레임을 니켈로 도금하여 대략 20미크론 두께의 니켈 도금을 형성한다.
- [0077] 니켈 메쉬는 이어서 니켈-코팅 구리 프레임에 포인트 용접 수단에 의해 용접된다.
- [0078] 전극의 준비: 전술한 준비1의 촉매 제제는 다음과 같이 집전기 상에 형성된다. 200-300 μ m 두께의 폴리프로필렌 시트, 집전기 및 15cm×15cm의 캐비티를 가진 ~500 μ m 스테인레스 스틸 스텐실이 인쇄 머신(Ami Presco Model MSP-9155) 상에 차례대로 올려져서, 폴리프로필렌 시트와 스테인레스 스틸 스텐실이 각각 최저부와 최상부 레이어를 형성한다. 준비1의 촉매 제제를 스텐실 상부로 지나가는 블레이드(blade) 또는 스queegee(스queegee)를 이용하여 도포하여, 은 촉매 제제는 스텐실을 통해 집전기 메쉬의 구멍으로 침투된다. 스테인레스 스틸 스텐실을 제거하고, 10장의 표준 A4 종이를 집전기의 위로 배치하고 10톤 압력이 인가되는 프레스로 적층체를 전달한다. 종이는 조심스럽게 전극으로부터 박리되고, 이어서 전극을 폴리프로필렌 시트로부터 지긋이 벗겨낸다.
- [0079] 전극 조립체: 전극과 소수성 필름은 다음과 같이 결합된다. 전극보다 약간 큰 다공의 소수성 PTFE 필름(Saint Gobain 또는 Gore에 의해 제조됨)을 전극 위쪽에 배치하고, 프레스를 이용하여 10톤의 압력을 가압한다. 전극

조립체를 20분 정도 대략 280℃의 온도로 오븐-소결한다.

[0080] 실시예 2(Example 2)

[0081] 소수성 필름의 주변 영역 상에 실란트 층을 구비한 에어 전극 조립체

[0082] 실시예 1의 절차를 반복한다. 그러나, 전극 인쇄 단계에서, 촉매-함유 제제(formulation)가 집전기 상에 도포되어 중앙배치 전극을 형성하고, 중앙인쇄 전극의 둘레와 프레임의 내측 경계 사이에 1-7mm의 좁은 갭을 갖는다. 다음의 예는 상기 좁은 갭에 실란트를 도포하는 것을 나타낸다.

[0083] 이렇게 형성된 전극 조립체는 스크린 인쇄 테이블 상에 배치되는데, PTFE 필름을 가진 면이 인쇄 테이블을 대면하고, 반대 사이드, 즉 전극 사이드가 위쪽을 향하도록 배치된다. 촉매 영역과 도전성 금속 프레임 사이에 위치한 갭과 크기와 형태가 근본적으로 동일한 적합한 개방 영역을 가진, 10-30 메쉬의 폴리에스테르 스크린은(스크린의 개방 영역은 촉매 영역과 1-3mm 오버랩되고, 전도성 금속 프레임과 오버랩됨), 실란트를 갭 내로 전달하도록 이용된다.

[0084] 적당량의 에폭시, 예를 들면 3M사에서 제조된 DP270 등의 에폭시가 폴리에스테르 스크린상에 도포된다. 스크린은 200-400 미크론의 거리만큼 전극의 위체 배치되도록 스크린이 낮아진다. 50 듀로미터(durometer) 스퀴지가 3-5cm/sec의 속도로 스크린의 위를 지나간다. 스크린은 상승되고 에폭시-함유 전극 조립체가 스크린의 하부로부터 제거된다. 에폭시는 반시간 내지 한시간 동안 실온에서 겔화되고(gel), 이어서 전극 조립체는 1시간 동안 60℃의 온도에서 열처리(oven)되어 에폭시가 경화된다.

[0085] 실시예 3(Example 3)

[0086] 에어 전극 조립체

[0087] 실시예1의 절차가 반복된다. 그러나 전극을 조립하는 최종 단계는 (상업적으로 이용가능한 소수성 필름을 촉매 상에 부착하는 대신에) 촉매 레이어 상에 소수성 코팅의 현장 형성(in-situ formation)을 통해 수행된다.

[0088] FET 입자(Laurel사에 의해 제조된 Ultraflon FP-15)가 1:10의 중량 비율로 에탄올에 추가된다. 혼합물은 균질한 블렌드가 형성될 때 까지 강하게(vigorously) 교반된다. 혼합물은 이어서 스프레이 건내에 로딩된다. 건의 개구(opening)는 전극의 촉매 레이어의 표면 위에서 약 20 센티미터로 유지되고, 코팅 조성물이 촉매 영역 상에 균일하게 스프레이된다.

[0089] 전극 조립체는 이어서 솔벤트를 제거하기 위해 실온에서 30분 동안 건조되고, 20분 동안 275℃의 온도에서 코팅을 경화시키기 위해 오븐-소결된다.

[0090] 실시예 4(Example 4)

[0091] 관형(tubular) 에어 전극 조립체

[0092] 7cm×12cm 치수를 가진 평편한 직사각형 전극이 전술한 실시예에서의 절차를 통해 제조된다. 프레임은 포인트 용접을 통해 메쉬의 3개 사이드에 부착되지만 직사각형 메쉬의 짧은 사이드들 중 하나에는 사이드 프레임이 형성되지 않는다. 니켈 코팅 구리 프레임의 두께는 0.35mm이고 그 폭은 4mm이다.

[0093] 소결 단계 이후에 획득된 전극은 원통을 형성하도록 롤링되는데, 원통의 외측면은 소수성 필름이 위치된다. 따라서 관형 구조물의 높이와 직경은 7cm와 대략 4cm로 각각 형성된다. 본래 직사각형 전극의 2개의 짧은 사이드는 원통의 축에 평행하게 연장하여 롤링되고, 상호 접속된다(한쪽 사이드에는 니켈 코팅 구리 프레임이 제공되

는 반면 다른 한쪽 사이드에는 제공되지 않음). 두개의 사이드는 예를 들면 포인트 용접에 의해 용접되는데, 메쉬 금속과 니켈 코팅 구리 프레임 사이에 최소 4개의 포인트에서 용접이 이루어진다.

[0094] 실시예 5(Example 5)

[0095] 알루미늄-에어 배터리

[0096] 본 발명의 에어 전극 조립체를 전기 차량의 캐소드로서 이용하는 예시적인 알루미늄-에어 셀은 아래와 같이 제조된다.

[0097] 대략 $160 \times 160 \text{mm}$ 의 면적을 가진 평편한 정사각형 블록의 알루미늄 애노드가, 각각의 에어 캐소드의 측면 사이드가 알루미늄 애노드에 대면하도록, 서로 20mm 정도 서로 평행하게 이격되어 배치된 본 발명의 한쌍의 에어 캐소드 사이의 공간에 대칭적으로 위치된다. 전극 배열체는 PTFE 다공성 필름을 가진 에어 캐소드의 사이드들이 공간에 대면하도록 플라스틱 하우징 내에 실장된다.

[0098] 사용된 전해질은 수산화칼륨(potassium hydroxide)(350-500g/L)의 수용 용액이며, 예를 들면 주석산염류(stannate salts), 글루코오스(glucose), 폴리아크릴산(polyacrylic acid) 또는 폴리아크릴레이트 등과 같은 효율 향상 첨가제를 더 포함할 수도 있다. 전해질은 적당한 탱크 내에 저장된다. 통상적인 전해질 부피는 시스템의 원하는 작업 리소스(work resource)에 의해 결정되는데, 대략 500-600Ah 당 1L 정도이다. 전해질은 에어 캐소드와 알루미늄 애노드 사이 공간에서 격막 펌프(diaphragm pump)에 의해 생성되는 압력하에서 0.05-0.1L/min의 유속으로 강제로 흐르게 된다.

[0099] 통상적인 동작 온도는 40 내지 80℃의 범위 내에 있다. 셀로부터 인출되는 전류는 전압 1.0-1.2V에서 100-200mA/cm²의 범위 내에 있다.

[0100] 실시예 6(Example 6)

[0101] 소수성 필름의 주변 영역에 실란트 레이어를 가진 에어 전극 조립체

[0102] 집전기의 준비: 니켈 메쉬(Haver&Bocker사로부터 상업적으로 이용가능(니켈 99.2 니켈 와이어, 34 메쉬, 와이어 두께 250 μm, 0.23mm 두께로 캘린더됨(calendered))는 길로틴 나이프(guillotine knife)로 절단하여 16.5cm×16.5cm 치수를 가진 정방형을 형성한다. 획득된 메쉬를 에탄올로 완전히 세정하고 금속 입자는 공기압을 이용하여 떨어뜨린다.

[0103] 500 μm 두께의 구리 시트를 절단하여 직사각형(16.5cm×0.5cm) 조각을 형성한다. 전극 전도 탭(2.5cm×3cm)을 구리조각의 한쪽 사이드에 부착한다. 구리 조각은 이어서 무전해 도금을 이용하여 니켈로 도금되고 도금의 두께는 대략 20미크론이다.

[0104] 직사각형 니켈 도금 구리 조각은 포인트 용접 수단에 의해 니켈 메쉬의 에지에 용접된다.

[0105] 전극의 준비: 전술한 준비1의 측면 제제는 다음과 같이 집전기 상에 형성된다. 200-300 μm 두께의 폴리프로필렌 시트, 집전기 및 15cm×15cm의 캐비티를 가진 ~500 μm 스테인레스 스틸 스텐실이 인쇄 머신(Ami Presco Model MSP-9155) 상에 차례대로 올려져서, 폴리프로필렌 시트와 스테인레스 스틸 스텐실이 각각 최저부와 최상부 레이어를 형성한다. 준비1의 측면 제제를 스텐실 상부로 지나가는 블레이드(blade) 또는 스퀴지(squeegee)를 이용하여 도포하여, 은 측면 제제는 스텐실을 통해 집전기 메쉬의 구멍으로 침투된다. 스테인레스 스틸 스텐실을 제거하고, 10장의 표준 A4 종이를 집전기의 위로 배치하고 10톤 압력이 인가되는 프레스로 적층체를 전달한다. 종이

는 조심스럽게 전극으로부터 박리되고, 이어서 전극을 폴리프로필렌 시트로부터 지긋이 벗겨낸다.

[0106] 전극 조립체: 전극과 소수성 필름은 아래와 같이 결합된다. Haber&Bocker 메쉬의 외측 둘레부가 얇은 페인트 블러시(thin paint blush)를 이용해서 Dupon사에 의해 생산된 TE9568 또는 FEPD121 등의 FEP의 수성 폼(aqueous form)으로 코팅되고, 에멀전(emulsion)은 10분간 건조된다. 다공 소수성 PTFE 필름(Saint Gobain 또는 Gore사에서 제조됨)은 전극보다 약간 큰 크기로 전극의 위에 배치되고, 프레스를 이용하여 10톤의 압력을 가압한다. 전극 조립체를 20분 정도 대략 280℃의 온도로 오븐-소결한다. 멤브레인이 쉬링크되거나 메쉬로부터 떨어지는 것을 방지하도록 집전기의 외측 영역과 일치하는 무거운 외부 금속 프레임이 메쉬와 멤브레인 상에 배치되어 280℃ 소결 프로세스 동안 멤브레인이 떨어지는 것이 감소된다.

[0107] 전극은 에폭시 실란트의 인쇄 이전에 실온에서 냉각된다. 에폭시 혼합물은 100g의 Z-65 베이스 에폭시와 25그램의 HM-Z/H 경화제로 준비되고, 6g의 VD 60 희석제(diluent)(이 제품은 Coates Screen Ink GmbH 사로부터 이용가능)로 더 희석되고, 14.5cm의 정방형 테두리(rim)와 0.7cm 폭을 가진 10개의 폴리에스테르를 통해 스크린 인쇄된다. 에폭시는 45 쇼어(shore) 폴리우레탄 스퀴지에 의해 니켈 메쉬의 테두리를 오버래핑하고 소수성 PTFE 필름을 언더라이닝(underlying)하면서 촉매 상에 인쇄된다. 에폭시는 한시간 동안 실온에서 겔화되고(gel), 이어서 전극 조립체는 1시간 동안 70℃의 온도에서 열처리(oven)되어 에폭시가 소결된다.

[0108] SEM 이미지는 에너지-분산형 X-레이(EDX) 분광기를 구비한 FEI 검사 SEM(USA) 장비에 의해 획득된다. 도 6은 전극의 측면의 SEM 이미지를 나타낸다. 획득된 SEM 이미지에서 보여지듯이, 전극의 주변 영역의 측면은 3개의 명확한 레이어로 이루어진다. 최하부에 위치되고, 균일성이 높으며, 결합(cohesive) 레이어가 본래의 PTFE 필름이다. 최상부의 결합 레이어는 실란트 코팅이며, 작은 캐비티들은 희석제의 증발로 인해 것으로 짐작된다. PTFE 필름과 에폭시 코팅 사이에 끼여진 중간 레이어는 다공질의 PTFE 필름 내부로의 실란트의 침투를 나타내는 "하이브리드" 특성을 나타낸다. EDX 분석은 최고의 불소 함량(PTFE 필름을 가르킴)이 필름의 최저 섹션에 있음을 보여준다.

[0109] 실시예 7(Example 7)

[0110] 전극의 성능 테스트

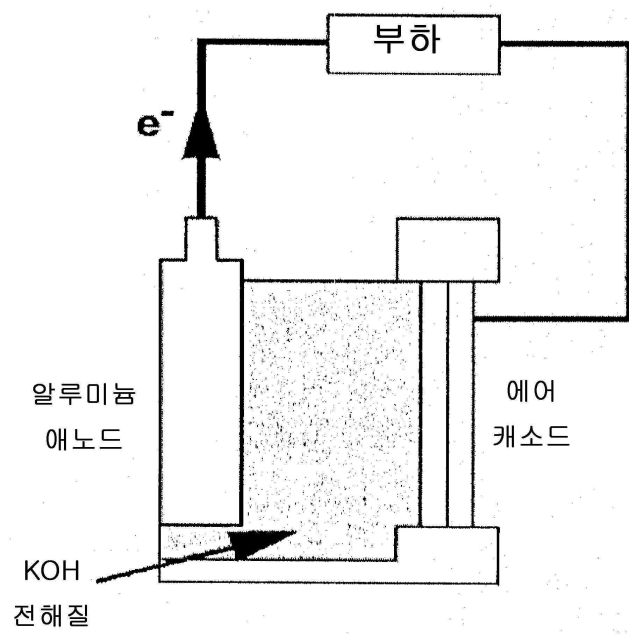
[0111] 실시예 6의 에어 캐소드는 아래와 같이 셋업된 하프-셀 3 전극에서 이용되었다.

[0112] 에어 캐소드와 니켈 전극은 2cm 이격되고 적당한 내부 로드(load)를 가진 파워 서플라이의 양극과 음극에 연결된다. 두개의 전극은 대략적으로 동일한 기하학적 형태와 크기를 가진다. 니켈 전극은 99.5%의 순도를 가지며 400 μ m 두께이다. 리퍼런스 전극은 아연 와이어의 루긴관(Luggin capillary)으로 이루어진다. 수성 수산화칼륨 용액(30% 중량 농도)은 60℃에서 스토리지 탱크 내에 유지된다. 외부의 조건은 다음과 같다. 인가된 전류 밀도는 175mA/cm²이고 전해질은 셀을 통해 순환된다. 소모된 전해질은 매일 새로운 전해질로 대체된다.

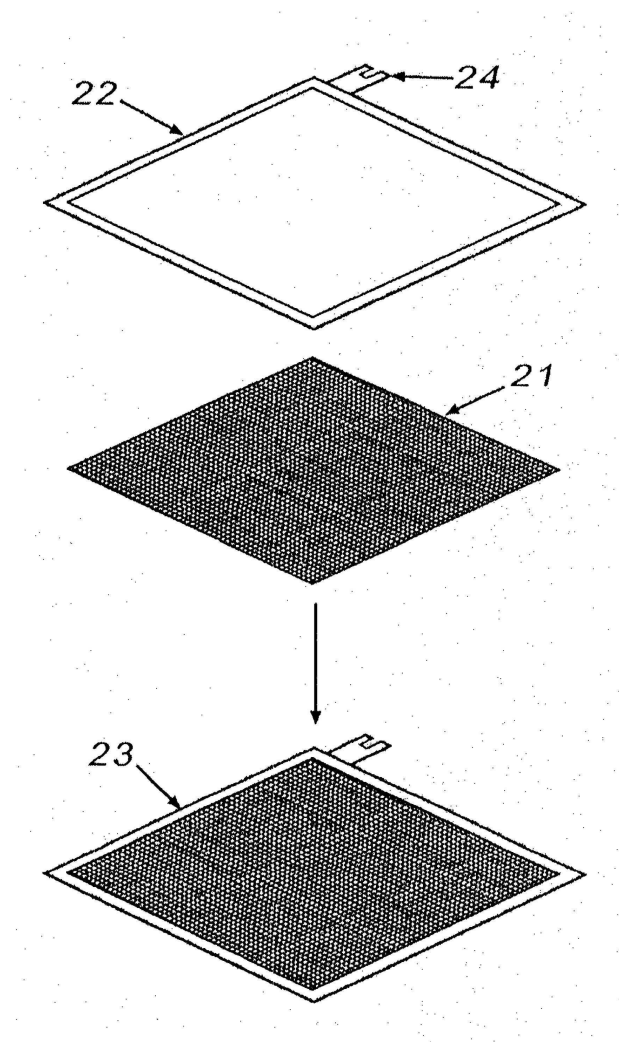
[0113] 도 7에 도시한 바와 같이 방전 커브는 본 발명의 성능을 추정하는데 이용되는데, 커브는 전압대 시간으로서 도시되며, 오랜 서비스 기간에 걸쳐 안정적인 전기화학 성능을 가지는 것이 확인되었다.

도면

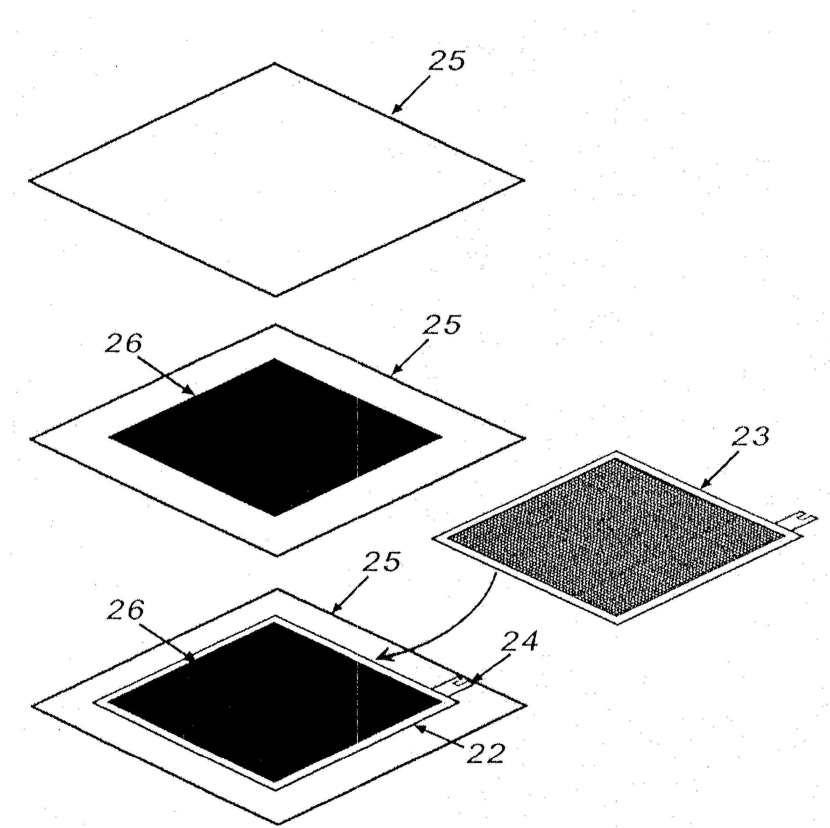
도면1



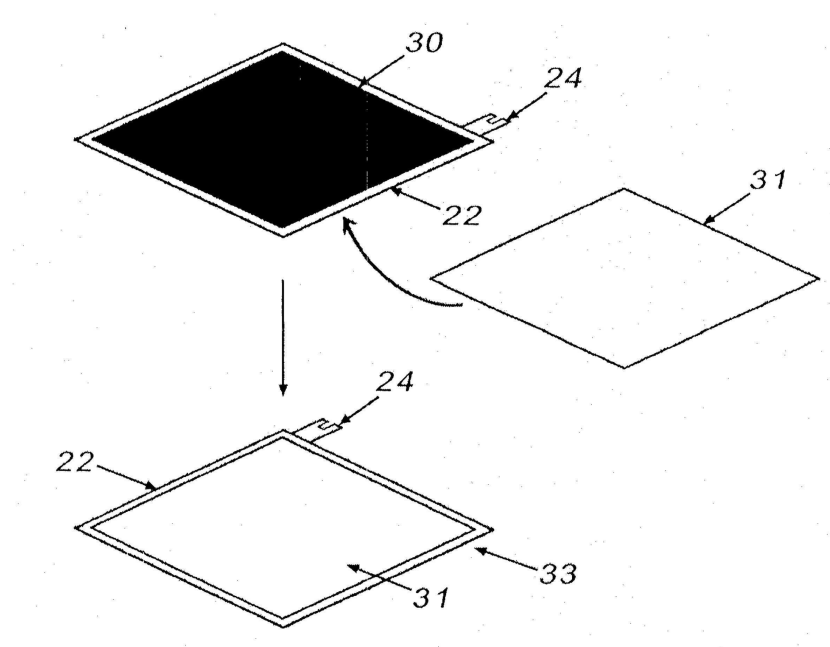
도면2



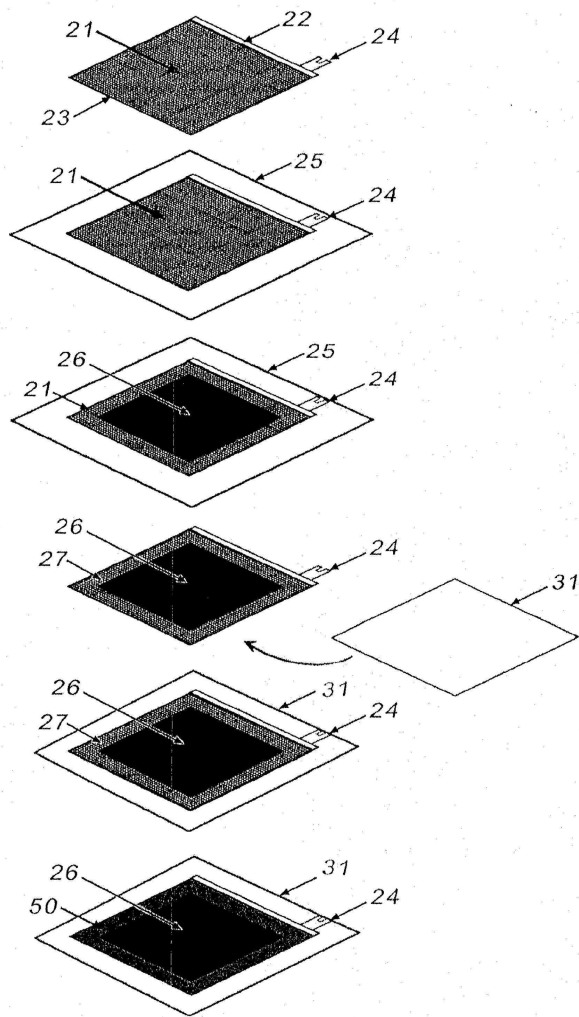
도면3



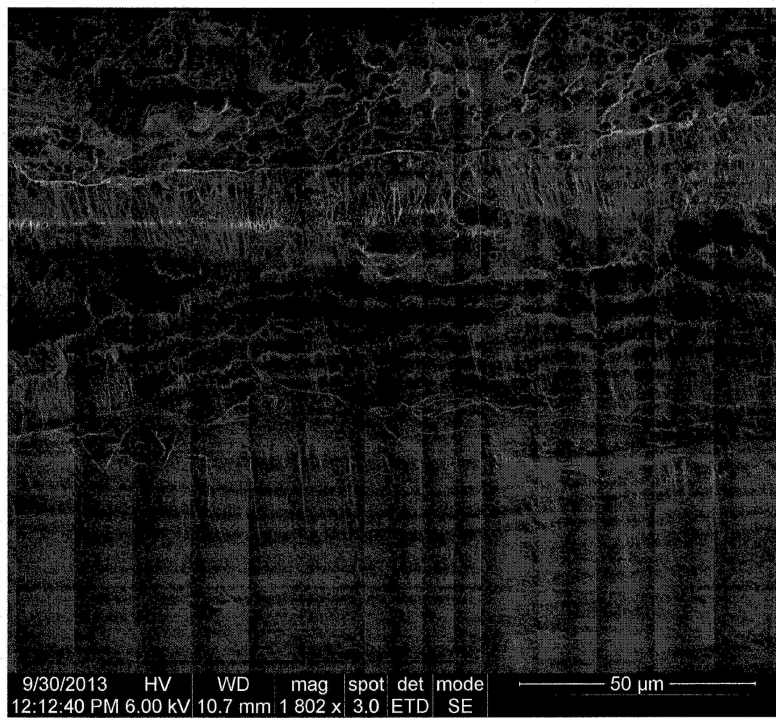
도면4



도면5



도면6



도면7

