



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년03월08일
(11) 등록번호 10-1822666
(24) 등록일자 2018년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/24 (2006.01) H01M 10/24 (2006.01)
H01M 10/30 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7005886
(22) 출원일자(국제) 2010년08월06일
심사청구일자 2015년07월28일
(85) 번역문제출일자 2012년03월06일
(65) 공개번호 10-2012-0099373
(43) 공개일자 2012년09월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/044773
(87) 국제공개번호 WO 2011/017655
국제공개일자 2011년02월10일
(30) 우선권주장
61/232,271 2009년08월07일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1019980030975 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
파워지닉스 시스템즈, 인코포레이티드
미국, 캘리포니아 92121, 샌디에고, 스위트 104,
플랜더스 드라이브 6727
(72) 발명자
필립스, 제프리
미국, 캘리포니아 92037, 라 호야, 칼레 미라마
5740
모한타, 사마레쉬
미국, 캘리포니아 94588, 플레산톤, 커티스 서클
3278
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
강명구, 김현석

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김은진

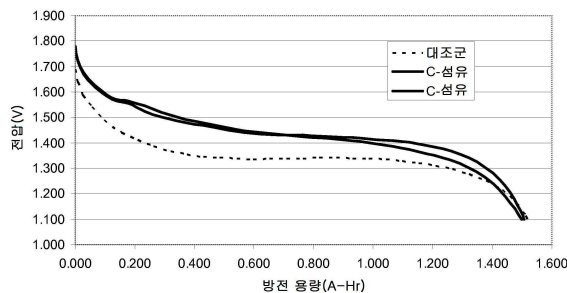
(54) 발명의 명칭 탄소 함유 아연 음극

(57) 요약

계면활성제가 코팅된 탄소 함유의 사용을 통하여 아연 음극의 전도도가 증가된다. 탄소 함유는 예컨대 비스무스 산화물, 아연 등과 같은 또 다른 활물질과 함께 아연 음극 내의 전자 전도성 매트릭스를 형성한다. 본 명세서에 기재된 아연 음극은 특히 니켈 아연 이차 배터리에 유용하다.

대표도

152 사이클에서 20Amp 방전 곡선



(72) 발명자

도세, 디판

미국, 캘리포니아 92126, 샌 디에고, 카미니토 알
바레즈 10834

마스케, 세실리아

미국, 캘리포니아 92131, 샌 디에고, 카미니토 도
하 9716

(56) 선행기술조사문헌

KR100432056 B1*

JP01209664 A*

JP58163172 A*

JP2006179430 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

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

- (i) 납 및/또는 주석을 아연 및 아연 산화물 중 적어도 하나를 포함하는 아연 입자에 코팅하는 단계;
 - (ii) 탄소 입자를 계면활성제로 코팅하여 코팅된 탄소 입자를 생성하는 단계;
 - (iii) 코팅된 상기 아연 입자, 상기 코팅된 탄소 입자, 비스무스 산화물, 분산제, 결합제, 및 액체로부터 페이스트를 형성하는 단계; 및
 - (iv) 상기 페이스트를 아연 전극에 혼입(incorporating)하는 단계;
- 를 포함하는, 아연 음극 제조 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 상기 탄소 입자는 탄소 함유임을 특징으로 하는, 아연 음극 제조 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 상기 탄소 함유는 금속화됨(metallized)을 특징으로 하는, 아연 음극 제조 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서, 상기 탄소 함유는 납, 주석, 인듐, 비스무스 및 은 중 적어도 하나에 의해 금속화(metallize)됨을 특징으로 하는, 아연 음극 제조 방법.

청구항 24

제 20 항에 있어서, 상기 코팅된 아연 입자는 크기가 40 마이크로미터 미만임을 특징으로 하는, 아연 음극 제조 방법.

청구항 25

제 23 항에 있어서, 상기 아연 입자는 납으로 코팅되며, 상기 납은 아연 음극 활물질의 0.05중량% 미만을 구성함을 특징으로 하는, 아연 음극 제조 방법.

청구항 26

제 21 항에 있어서, 상기 아연 음극은 아연 음극의 건조 중량에 대하여 3 중량% 미만의 탄소 함유를 포함하는 것을 특징으로 하는, 아연 음극 제조 방법.

청구항 27

제 21 항에 있어서, 상기 탄소 함유는 길이가 10 μm 내지 500 μm 이며, 지름이 1 μm 내지 50 μm 이며, 50:1 내지 10:1의 길이 대 폭의 비율을 가짐을 특징으로 하는, 아연 음극 제조 방법.

청구항 28

제 21 항에 있어서, 상기 계면활성제는 트리톤(Triton), 폴옥사머 및 플루오로계면활성제 중 적어도 하나를 포함함을 특징으로 하는, 아연 음극 제조 방법.

청구항 29

제 21 항에 있어서, 상기 액체는 물, 알코올 및 에테르 중 적어도 하나를 포함함을 특징으로 하는, 아연 음극 제조 방법.

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원의 상호 참조

[0002] 본 출원은 미국 가출원 일련번호 61/232,271(2009.8.7. 출원)에 대한 이익 및 우선권을 주장하며, 상기 문헌의 내용은 그 전체가 모든 목적을 위하여 본 명세서에 참고문헌으로 수록된다.

[0003] 분야

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

배경 기술

[0005] 배경

[0006] 전동 공구와 같은 무선 휴대용 장치의 유행이 또한 고 전력을 전달할 수 있는 고 에너지 밀도 이차 배터리에 대한 수요 및 요구를 증가시켰다. 전력 및 에너지 밀도 요구가 증가함에 따라, 긴 사이클 수명 이차 전극에 대한

수요 또한 증가한다. 알칼리 아연 전극은 고 전압, 저 당량 및 저 비용으로 알려져 있다. 충전 및 방전 과정과 관련된 빠른 전기화학적 속도론은 아연 전극이 고 전력 및 고 에너지 밀도 둘 모두를 전달할 수 있도록 하지만, 고 전력 및 고 에너지 밀도 이차 배터리에 대한 더욱 새로운 기술이 요구된다.

[0007] 고 전력 및 고 밀도에 대한 요구가 증가하면서, 니켈-아연 배터리의 조성물 및 이와 관련된 그 제조 방법에 있어서 그 성능이 더욱 중요하게 되었다. 전기 자동차(electric vehicle, EV), 플러그-인 하이브리드 전기 자동차(PHEV), 소비 가전(consumer electronics) 및 다른 응용분야에 적합한 고전력/고에너지 밀도 배터리뿐만 아니라 이러한 배터리 제조 방법이 요구된다.

발명의 내용

[0008] **개요**

[0009] 아연 음극의 전도도는 계면활성제가 코팅된 전도성 입자의 사용을 통하여 개선된다. 일부 구체 예에서, 전도성 입자는 섬유 형태일 수 있는 탄소 입자이다. 탄소 섬유는 단독으로 또는 비스무스 산화물, 아연 등과 같은 또 다른 활물질과 함께 아연 음극 내 전자 전도성 매트릭스를 형성한다. 본 명세서에서 기재되는 아연 음극은 특히 니켈 아연 이차 배터리에서 유용하다.

[0010] 따라서, 본 발명의 한 양상은 전기화학적 활성 아연 및 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유를 갖는 아연 음극; 및 니켈 양극;을 포함하는, 이차 니켈 아연 전지이다. 일부 구체 예에서, 전기화학적 활성 아연은 적어도 1종의 아연 및 아연 산화물을 포함한다. 일부 구체 예에서, 전기화학적 활성 아연은 약 40 마이크로 미만의 크기를 가지며 주석 및/또는 납으로 선택적으로 코팅된 입자 형태이다. 납이 아연 입자를 코팅하기 위하여 사용되는 일부 구체 예에서, 납은 아연 음극 활물질의 약 0.05 중량% 미만으로 존재한다. 일부 구체 예에서 아연 음극은 음극의 건조 중량에 대하여 약 3 중량% 이하의 탄소 섬유를 포함한다. 일부 구체 예에서, 본 명세서에서 기재되는 니켈 아연 전지의 니켈 양극은 일부 경우에 니켈 수산화물 입자에 코팅되는(또는 또 다른 방법으로 혼입되는) 코발트 및/또는 코발트 화합물을 포함한다.

[0011] 탄소 섬유가 사용될 때, 탄소 섬유의 치수(dimension)가 중요할 수 있다. 일부 구체 예에서, 탄소 섬유는 길이가 약 10 μm 내지 500 μm 이며, 지름이 약 1 μm 내지 50 μm 이다. 일부 실시예, 탄소 섬유는 길이가 약 100 μm 내지 400 μm 이며, 지름이 약 2.5 μm 내지 40 μm 이며, 더욱 구체적인 실시예에서 길이가 약 100 μm 내지 300 μm 이며, 지름이 약 5 μm 내지 20 μm 이다. 일부 구체 예에서, 섬유는 약 50:1 내지 약 10:1, 특정 실시예에서 약 40:1 내지 약 10:1, 그리고 더욱 특정한 실시예에서 약 30:1 내지 약 10:1의 길이 대 폭의 비율을 가진다.

[0012] 여러 구체 예에서, 본 명세서에서 기재된 바와 같이 음극용으로 사용되는 전자 전도성 입자는 계면활성제로 코팅된다. 탄소 입자가 사용되는 경우, 탄소 입자는 또한 금속화(metallized)될 수 있다. 따라서 본 발명의 또 다른 양상은 전기화학적 활성 아연; 및 계면활성제로 코팅된 탄소 입자;를 포함하는 아연 음극이다. 일부 구체 예에서 탄소 입자는 전술한 탄소 섬유이다. 특정 구체 예에서, 탄소 섬유는 아연으로 금속화되고 계면활성제로 코팅된다.

[0013] 본 발명의 또 다른 양상은 아연 음극을 제조하는 방법인데, 상기 방법은 (i) 전기화학적 활성 아연을 수령하는 단계; (ii) 계면활성제로 코팅된 전도성 입자를 수령하는 단계; (iii) 상기 전기화학적 활성 아연, 상기 코팅된 전도성 입자, 및 액체로부터 페이스트 또는 슬러리를 형성하는 단계; 및 (iv) 상기 페이스트 또는 슬러리를 아연 전극에 혼입(incorporating)시키는 단계를 포함한다. 다음 단계를 특징으로 하는 또 다른 방법이 제시된다: (i) 납 및/또는 주석을 아연 금속 입자에 코팅하는 단계; (ii) 탄소 입자를 계면활성제로 코팅하여 코팅된 탄소 입자를 생성하는 단계; (iii) 상기 코팅된 아연 입자, 상기 코팅된 탄소 입자, 비스무스 산화물, 분산제, 결합제, 및 액체로부터 페이스트를 형성하는 단계; 및 (iv) 상기 페이스트를 아연 전극 기판에 코팅하는 단계. 일부 구체 예에서 탄소 입자는 전술한 탄소 섬유이다. 이러한 방법을 사용하여 제조된 일부 아연 음극은 전술한 아연 음극의 양상, 예컨대 탄소 입자 치수 등을 공유한다. 페이스트된 전극은 전형적으로 권취형(wound) 및 각기등형(prismatic) 전지에 대하여 사용되는 한편, 겔화된 전극은 전형적으로 펜슬 전지(pencil cell)에 대하여 사용된다.

[0014] 본 발명의 또 다른 양상은 아연 음극을 제조하는 방법이며, 상기 방법은 (i) 탄소 입자를 계면활성제로 처리하여 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유를 생성하는 단계; (ii) 상기 계면활성제가 코팅된 탄소 입자를 적어도 전기화학적 활성 아연과 혼합시켜 균일하게 분산된 혼합물을 생성하는 단계; 및 (iii) 기판 전류 집전체를 상기 균일하게 분산된 혼합물로 코팅하는 단계를 포함한다. 일부 구체 예에서, 탄소 입자는 탄소 섬유이다. 상기 방법의 또 다른 양상은 상기 단계 (iii) 이후에 상기 기판 전류 집전체를 가열하여 일부 유기 성분을 제거하는

단계, 및 상기 아연 음극을 배터리에 통합시키기 이전에 상기 기관 전류 집전체를 약 주위 온도까지 냉각시키는 단계를 포함한다. 일부 구체 예에서 배터리는 니켈 아연 배터리인데, 여기서 니켈 양극은 일부 경우 니켈 수산화물 입자에 코팅된(또는 혼입된) 코발트 및/또는 코발트 화합물을 포함한다. 상기 방법의 일부 양상은 아연 음극을 니켈 아연 이차 배터리에서의 사용을 위한 젤리롤(jellyroll) 구성으로 통합시킨다.

[0015] 한 구체 예는 겔화된 아연 음극을 제조하는 방법인데, 상기 방법은 (i) 탄소 입자를 계면활성제로 처리하여 계면활성제가 코팅된 탄소 입자를 생성하는 단계; (ii) 상기 계면활성제가 코팅된 탄소 입자와 적어도 전기화학적 활성 아연을 혼합시켜 균일하게 분산된 혼합물을 생성하는 단계; 및 (iii) 상기 균일하게 분산된 혼합물을 겔화제(gelling agent)와 혼합시키는 단계를 포함한다. 구체 예는 선택적으로 금속화된, 계면활성제가 코팅된 탄소 입자를 비롯하여 본 명세서에 기재된 탄소 입자를 포함한다.

[0016] 이러한 특징 및 또 다른 특징 그리고 장점들을 관련된 도면을 참조하여 이하에서 더욱 기술한다.

도면의 간단한 설명

[0017] **도면의 간단한 설명**

도 1A, 1B 및 1C는 원통형 니켈 아연 전지 전력 전지의 주요 부품의 도식적인 표현이다.

도 2는 니켈 아연 펜슬 배터리 제조 방법을 도시한다.

도 3은 젤리롤 또는 각기동형 전지 구조를 위한 음극-분리막-양극 샌드위치 구조 내 층을 도시한다.

도 4A 및 4B는 대조군 전지(알루미늄나 섬유 포함) 대 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유 전지의 사이클링 행동을 나타낸다.

도 5A - 5D는 전압 (V) 대 방전 용량(A-Hr)의 그래프이며, 8, 54, 104 및 152 사이클에서, 20 amp 방전 곡선 상에서 측정치를 취하였다.

도 6은 10 amp 내지 20 amp 방전 하에서, 대조군 전지와 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유를 함유하는 전지의 중간점(mid-point) 전압의 비교를 나타낸다.

도 7은 30 amp 방전(15C) 하에서, 대조군 전지와 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유를 함유하는 전지에 대한 방전 용량 대 사이클 지수(cycle index)를 나타낸다.

도 8은 20 amp 및 30 amp(50 사이클 마다) 방전(10C 및 15C)에서, 알루미늄나 섬유를 함유하는 대조군 전지에 대한 방전 용량 대 사이클 지수를 나타낸다.

도 9는 20 amp 및 30 amp(50 사이클 마다) 방전(10C 및 15C)에서, 6개-전지 팩 내의 도 8의 대조군 전지에 대한 방전 용량 대 사이클 지수를 나타낸다.

도 10은 30 amp 방전(15C)에서 탄소 섬유를 함유하는 전지에 대한 방전 용량 대 사이클 지수를 나타낸다.

도 11은 20 amp 방전(10C)에서, 9개-전지 팩 내의 도 10의 전지에 대한 방전 용량 대 사이클 지수를 나타낸다.

도 12는 20 amp 방전(10C)에서 대조군 전지(알루미늄나 섬유) 대 탄소 섬유 전지를 나타낸다.

도 13은 20 amp 방전(10C)에서, 9개-전지 팩 내의 대조군 전지(알루미늄나 섬유) 대 탄소 섬유 전지를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] **상세한 설명**

[0019] **A. 정의**

[0020] 본 명세서에 사용된 일부 용어는 해당 업계에서 통상적으로 사용되는 것이 아니다. 또 다른 용어는 해당 업계에서 여러 의미를 가질 수 있다. 그러므로, 이하의 정의는 본 발명의 설명을 이해하는 것을 돕기 위하여 제공된다. 청구범위에 제시된 발명은 이러한 정의에 제한되어서는 안된다.

[0021] "입자(Particle)"는 구형(sphere), 타원형(spheroid), 불규칙 형상 및 섬유를 비롯하여 다양한 형상의 입자를 포함한다.

[0022] "섬유(Fiber)"는 일반적으로 길이에 비하여 작은 지름을 갖는 연장된 구조물을 의미한다. 섬유는 일반적으로 중

횡비(즉, 길이 대 폭(또는 지름)의 비율)에 의해 특징이 지워진다. 일부 경우에, 섬유는 적어도 약 1.5 내지 1 또는 적어도 약 2 대 1의 중횡비를 가진다. 섬유는 이러한 섬유와 동일한 재료의 비-섬유성 성분과 혼합되어 존재할 수 있다. 예를 들면, 탄소 섬유의 공급원(source)은 섬유성 및 비-섬유성 입자 둘 모두를 함유할 수 있다. 전형적으로, 섬유와 비-섬유성 입자의 혼합물을 "섬유"로서 간주하기 위하여는 혼합물 내에 대부분을 섬유로 함유하여야 한다. 섬유는 실질적으로 규칙적인, 예를 들면 원형 또는 직사각형, 또는 불규칙한 횡단 영역 및/또는 매끄러운 또는 거친 불규칙한 표면을 가질 수 있다. 섬유는 선형적으로, 또는 실질적으로 선형적으로, 또는 뒤틀려서 연장될 수 있다. 섬유의 예에는 실(thread), 필라멘트(filament), 휘스커(whisker) 등이 있다.

[0023] "지름(Diameter)"은 예를 들면 실질적으로 구형인 입자에서 또는 예를 들면 섬유(이 경우 지름은 축 치수에 수직인 가로 치수에 대하여 보존됨)에서, 표현되는 지름으로부터 관련 표준 편차를 갖는 평균 지름을 의미한다.

[0024] "길이(Length)"는 섬유의 주요 치수 또는 축 치수를 의미한다. 전형적으로 이러한 용어는 표현되는 길이로부터 관련 표준 편차를 갖는 평균 길이를 의미한다.

[0025] "계면활성제가 코팅된(surfactant-coated)"은 기재된 입자, 섬유 또는 또 다른 구조물이 계면활성제에 노출되어 이러한 계면활성제의 적어도 일부가 상기 구조물의 표면에 잔류하는 것을 의미한다.

[0026] "TritonTM"은 친수성 폴리에틸렌 산화물 그룹 및 탄화수소 호지성 또는 소수성 그룹을 함유하는 일련의 비-이온성 계면활성제를 의미한다(Triton 계면활성제는 Rohm and Haas of Philadelphia, Pennsylvania 사의 상표이다). 일반적으로 상기 용어는 비-이온성 계면활성제의 폴리글리콜 패밀리를 의미하는데, 즉 이러한 비-이온성 계면활성제는 예를 들면 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜 및/또는 유사한 폴리글리콜 서브유닛을 함유한다. 예를 들면, 폴록사머(poloxamer)(트리블록 코폴리머)가 또한 폴리글리콜 패밀리의 구성원이다. "IgepalTM"은 St. Louis Missouri에 위치한 Sigma Aldrich사가 시판중인 이러한 패밀리의 또 다른 계면활성제, tert-옥틸페녹시폴리(옥시에틸렌)에탄올에 대한 상표명이다.

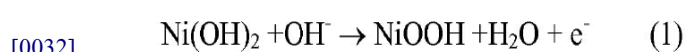
[0027] **B. 개요**

[0028] 아연 음극의 전도도는 계면활성제가 코팅된 입자의 사용을 통하여 개선된다. 일부 구체 예에서 이러한 입자는 탄소 입자이다. 탄소 입자, 또는 또 다른 입자는 섬유 형태일 수 있다. 본 명세서에 기재되는 탄소 섬유는 단독으로 또는 비스무스 산화물, 아연 등과 같은 또 다른 활물질과 함께 아연 음극 내 전자 전도성 매트릭스를 형성한다. 본 명세서에서 기재되는 아연 음극은 특히 니켈 아연 이차 배터리에서 유용하다. 본 발명의 산출된 이차 전지는 다음과 같은 특징 중 하나 또는 그 이상을 가진다: 장기간의 저장 수명, 장기간의 사이클 수명, 큰 중간점(midpoint) 전압, 적은 누출, 및 거의 없거나 전혀 없는 팽창(bulging). 장기간의 저장 수명은 60°C에서 1개월 이후 잔존하는 10% 이상의 용량을 갖는 것으로 정의된다. 누출(Leakage)은 일반적으로 벤트(vent) 장치로부터 유출되는 화학약품에 의해 특징지어진다. 캔의 팽창(bulging)은 내부 기체 압력 상승을 의미하는 캔의 바닥(또는 측면)의 일부 팽창에 의해 특징이 지워질 수 있다.

[0029] 이하에서 본 발명과 관련된 니켈 아연 배터리 화학에 대하여 간단히 논의하며, 이후 전술한 니켈 아연 배터리와 관련된 본 발명의 구체적인 특징에 중점을 두면서 배터리 설계의 더욱 상세한 설명을 논의한다.

[0030] **니켈 아연 배터리의 전기화학적 반응**

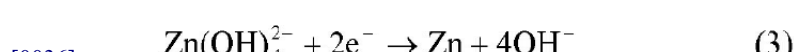
[0031] 알칼리 전기화학 전지 내 니켈 수산화물 양극에 대한 충전 과정은 다음 반응식에 의해 지배된다:



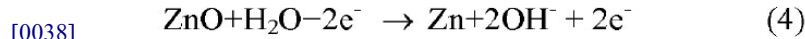
[0033] 알칼리 전해질은 Zn 전극에서 이온 수송자(carrier)로서 작용한다. 이차 Zn 전극에서, 출발 활물질은 ZnO 분말 또는 아연 및 아연 산화물 분말의 혼합물이다. ZnO 분말은 반응식 (2)와 같이 KOH 용액에 용해되어서 아연산염(zincate) Zn(OH)_4^{2-} 을 형성하고 이는 반응식 (3)과 같은 충전 과정에서 아연 금속으로 환원된다. Zn 전극에서의 반응은 다음과 같이 표현할 수 있다:



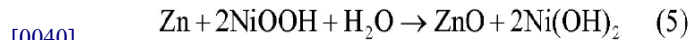
[0035] 및



[0037] 따라서, 음극에서의 알짜 전극은 다음과 같다:



[0039] 따라서, 전체적인 Ni/Zn 배터리 반응은 다음과 같이 표현될 수 있다:



[0041] 아연 전극의 방전 과정에서, 아연 금속은 전자를 방출하여 아연산염(zincate)을 형성한다. 동시에, KOH 용액 중의 아연산염의 농도는 증가한다.

[0042] 재충전되면, 반응 (1) - (5)가 반복된다. 니켈 아연 배터리의 수명 동안, 이러한 충전-방전 사이클은 수 많이 반복된다. 본 발명은 아연 음극의 효율을 개선하는데, 예를 들면 본 명세서에 기재된 전도성 섬유를 함유하는 아연 전극을 사용하는 배터리 전지는 여러 방면에서 우수한 성능을 제공한다.

[0043] **C. 구체 예**

[0044] 종래 아연 음극은, 음극을 관수(irrigating)시킴으로써, 즉 전해질의 흐름 및 분배를 촉진하기 위한 흡상제(wicking agent)로서 작용함으로써, 균일한 전류 밀도를 촉진하기 위하여, 활물질 중에 알루미늄, 세라믹, 셀룰로오스, 탄소 또는 또 다른 입자, 예를 들면, 섬유를 포함한다. 이들은 또한 수지상(dendrite) 형성 방지에 도움이 될 수 있으며 전극에 대한 구조적 요소로서 작용할 수 있다. 일부 섬유들은 또한 전도성이다.

[0045] 계면활성제가 코팅된 입자를 음극에 도입시키는 것이 전극의 전체적인 전류 운반 능력을 증가시킨다는 것을 본 발명자들이 밝혀냈다. 따라서, 본 발명의 한 양상은 계면활성제가 코팅된 입자를 포함하는 음극이다. 계면활성제가 코팅된 섬유는 네트워크를 형성할 수 있는 자신들의 연장된 구조 및 능력으로 인하여 매우 우수하게 작동한다. 계면활성제가 코팅된 입자, 특히 섬유는 또한 또 다른 기능, 예를 들면 전술한 관수제(irrigating agent)로서 기능을 하거나 및/또는 또 다른 입자 또는 섬유와 결합되어 사용될 수 있다.

[0046] 일부 기재된 구체 예에서, 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유는 전자 전도성 매트릭스를 형성하기 위하여 비스무스 산화물, 아연, 등과 같은 또 다른 활물질과 함께 사용된다. 본 발명의 발명자들은 또한 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유 함유 전극이 고속 방전 하에서, 알루미늄 섬유를 함유하는 대조군 전극에 비하여 더욱 평탄하고 더 큰 전압 방전 곡선을 가진다는 것을 밝혀냈다. 본 발명자들은 또한 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유가 페이스트 공정 동안 전극 전반에서 균일하게 분배된다고 결정하였다. 이론적으로 제한하고자 하는 의도 없이, 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유가 전자 전도도를 증가시킴으로써 전극 표면에서의 균일한 반응을 촉진하는 것으로 여겨진다. 또한 계면활성제가 코팅된 섬유가 계면활성제가 코팅되지 않은 입자에 비하여 섬유의 소수성을 증가시켜서 이에 따라 음극 내 수성 전해질의 관수(irrigation)를 돕는 것으로 여겨진다. 또한 탄소 섬유는 이러한 섬유를 사용하는 음극에 구조적 요소를 추가하며, 한편 세라믹, 금속 또는 또 다른 중질(heavier) 입자 또는 섬유에 비하여 중량을 감소시킨다고 여겨진다.

[0047] 계면활성제가 코팅된 입자를 사용하는 음극은 예를 들면 이차 니켈 아연 전지에서 사용된다. 따라서, 본 발명의 한 양상은 다음을 포함하는 이차 니켈 아연 전지이다: i) 전기화학적 활성 아연 및 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유를 함유하는 아연 음극; 및 ii) 니켈 양극. 이러한 전극들은 권취형(젤리롤), 각기동형, 및 롤셀 전지로서 사용될 수 있다. 전극 및 구성성분 구체 예, 특히 음극 및 구성성분의 설명을 포함하는 니켈 아연 배터리의 더욱 상세한 설명을 후술한다.

[0048] **니켈-아연 배터리 및 배터리 구성성분**

[0049] 도 1A 및 1B는 한 구체 예에 따르는 원통형 전력 전지의 주요 구성성분의 도시적인 제시이며, 도 1A는 전지의 분해도를 나타낸다. 교대로 있는 전극 및 전해질 층이 원통형 어셈블리(101) (또한 "젤리롤"이라 불림) 내에 제공된다. 원통형 어셈블리 또는 젤리롤(101)은 캔(113) 또는 또 다른 보관 용기 안쪽에 위치한다. 음성 컬렉터 디스크(103)(예컨대, 선택적으로 예를 들어 주석으로 도금된 구리)와 양성 컬렉터 디스크(105)(예컨대, 예를 들어 발포체 형태의 니켈)가 원통형 어셈블리(101)의 양 반대쪽 끝단에 부착된다. 음성 및 양성 컬렉터 디스크는 내부 단자로서 역할을 하는데, 음성 컬렉터 디스크는 음극과 전기적으로 연결되고 양성 컬렉터 디스크는 양극과 전기적으로 연결된다. 캡(109)과 캔(113)이 외부 단자로서의 역할을 한다. 도시된 구체 예에서, 음성 컬렉터 디스크(103)는 음성 컬렉터 디스크(103)를 캡(109)에 연결하기 위한 탭(107)을 포함한다. 양성 컬렉터 디스크(105)는 캔(113)에 용접되거나 또는 또 다른 방법으로 전기적으로 연결된다. 또 다른 구체 예에서, 음성 컬렉터

디스크는 캔에 연결되고 양성 컬렉터 디스크는 캡에 연결된다.

- [0050]

천공을 갖는 음성 컬렉터 디스크(103) 및 양성 컬렉터 디스크(105)가 제시되며, 이는 젤리톨과의 결합 및/또는 전지의 한 부분에서 다른 부분으로의 전해질의 이동을 촉진하기 위하여 사용될 수 있다. 또 다른 구체 예에서, 디스크는 슬롯(방사형 또는 주변장치용), 그루부(groove), 또는 결합 및/또는 전해질 분배를 촉진하기 위한 또 다른 구조물을 사용할 수 있다. 음성 컬렉터 디스크는 전형적으로 선택적으로 주석으로 코팅된 구리이며, 양성 컬렉터 디스크는 전형적으로 니켈이거나 또는 그 조성물에 적어도 니켈을 포함하는 것이다.
- [0051]

유연성(flexible) 개스킷(111)이 캔(113)의 상단 부분에서 주변 가장자리를 따라 제공된 원주 구슬(circumferential bead)(115) 위에 놓이고, 캡(109)에 들어맞는다. 개스킷(111)은 캡(109)을 캔(113)으로부터 전기적으로 격리시키는 역할을 한다. 일부 구체 예에서, 그 위에 개스킷(111)이 놓인 구슬(115)은 폴리머 코팅으로 코팅된다. 개스킷은 캡을 캔으로부터 전기적으로 격리시키는 임의 물질로 제조될 수 있다. 바람직하게는 상기 물질은 고온에서 인지가능할 정도로 비틀리지 않으며; 이러한 한 가지 물질은 나일론이다. 또 다른 구체 예에서, 알칼리 전해질을 이동시켜서 결국 봉합부분 또는 또 다른 가능한 누출점에서 전지로부터 누출되도록 하는 추진력을 감소시키는 비교적 소수성인 물질을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 덜 습윤성(wettable) 물질의 예는 폴리프로필렌이다.
- [0052]

캔 또는 또 다른 누출억제 용기를 전해질로 채운 이후에, 구슬(115) 상부의 캔의 일부분을 사용하여 이러한 캔(113)의 일부분의 환상 부분을 개스킷(111)의 상단 영역 위로 그리고 안쪽으로 클램핑하는 클램핑 공정을 사용하여 상기 용기를 밀봉함으로써 전극 및 전해질을 주위환경으로부터 격리시킨다. 일부 구체 예에서, 밀봉제(sealing agent)를 사용하여 누출을 방지한다. 적절한 밀봉제의 예에는 역청질 밀봉제, 타르 및 Cognis of Cincinnati, OH사로부터 구입가능한 VERSAMID™가 포함된다.
- [0053]

도 1C는 본 명세서에 기재되는 젤리 톨 니켈 아연 전지의 더욱 구체적인 구성을 도시한다. 이러한 전지는 젤리 톨 전극 어셈블리(101), 캔(113), 캡(109), 유연성 개스킷(111), 등을 포함하는 점에서 도 1A 및 1B에 도시된 것과 유사하지만, 본 실시예에서, 음성 컬렉터 디스크(103a)가 삽입되고, 젤리톨(101) 상단의 권회(wound) 음성 전류 집전체에 대한 전기적 연결을 형성하기 위한 수직(하강) 탭, 즉 에너지 유도부(108)가 존재한다. 탭(108)이 음성 전류 집전체에 대하여 압착되고 음성 전류 집전체 디스크(103a)의 최상단 부분이 캡(109)에 대하여 압착하여 음성 전류 집전체와 캡(109) 사이의 전기적 연결을 형성함으로써, 상기 전지가 조립된다. 한 구체 예에서, 탭(108)은 음성 전류 집전체를 찢거나 파열시키지 않도록 구성된다(도시된 바와 같이, 탭(108)은 곡선 부분, 예를 들면 도시된 도면에서 스키와 같은 부분을 가지며, 이는 음성 전류 집전체에 안착한다). 한 구체 예에서, 탭(108)은 음성 전류 집전체를 물도록(bite) 구성되며, 예를 들어 스키는 갖지 않는다. 또 다른 구체 예에서, 탭(108)은 음성 전류 집전체를 물도록(bite) 의도되는 곡선 부분 및 돌출부를 가질 수 있다. 음성 전류 집전체 디스크(103a)는 또한 전해질을 젤리톨로 유도하기 위한 중앙 홀(hole)을 가진다. 양성 전류 집전체 디스크가 또한 디스크(103a) 처럼 구성될 수 있는데, 여기서 중앙 홀이 전류 흐름을 촉진시키도록 사용되며, 예를 들어 전해질 저장소가 젤리톨의 하단과 캔의 하단 사이에서 전지의 하부 영역에 유지된다. 그렇지만 이러한 구체 예에서, 양성 전류 집전체 디스크(105a)가 도 1A의 디스크(105)에 대하여 도시된 바와 같이 천공될 수 있으나, 디스크(105a)는 또한 젤리톨(101)의 하단에서 권회 양성 전류 집전체와의 전기적 접촉을 형성하는 돌출부(112)를 포함할 수 있다. 한 구체 예에서, 권회 양성 전류 집전체는 젤리톨(101)의 하단에 대하여 접혀지게되고, 접힌 상기 양성 전류 집전체를 돌출부(112)가 뚫어서 전기적 접촉을 달성하게 된다.
- [0054]

일부 구체 예에서, 전지는 전해질 "부족(starved)" 상태에서 작동하도록 구성된다. 또한, 일부 구체 예에서, 본 발명의 니켈-아연 전지는 부족한 전해질 양상(starved electrolyte format)을 사용한다. 이러한 전지는 활성 전극 물질의 양에 비하여 비교적 적은 양의 전해질을 가진다. 이들은 전지의 내부 영역에 자유 액체 전해질을 갖는 침수형 전지(flooded cell)와는 쉽게 구별될 수 있다. 본 명세서의 참고문헌으로 수록된 미국 특허 출원 11/116,113(2005.04.26. 출원), 발명의 명칭 "Nickel Zinc Battery Design"에 개시된 바와 같이, 다양한 이유 때문에, 부족 상태(starved condition)에서 전지를 작동시키는 것이 바람직할 수 있다. 부족형 전지(starved cell)는 일반적으로 전지 전극 스택 내 전체 공극 부피가 전해질에 의해 완전하게 채워지지 않은 것을 의미하는 것으로 이해된다. 전형적인 예에서, 전해질이 채워진 이후의 부족형 전지의 공극 부피는 채워지기 전의 전체 공극 부피의 최소 약 10%일 수 있다.
- [0055]

본 발명의 배터리 전지(battery cell)는 많은 서로 다른 모양 및 크기를 가질 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 원통형 전지는 종래의 AAA 전지, AA 전지, D 전지, C 전지 등의 지름 및 길이를 가질 수 있다. 종래의 전지 설계가 일부 응용에서 적절하다. 특정 구체 예에서, 전지 크기는 22mm 지름 및 43mm 길이의 서브-C 전지

크기이다. 본 발명은 또한 비교적 소규모의 각형 전지 양상, 뿐만 아니라 다양한 비-휴대용 응용분야에서 사용되는 여러 더 큰 양상의 전지에서 사용될 수도 있다. 예를 들어 전동 공구 또는 잔디용 공구용 배터리 팩의 특징이 종종 배터리 전지의 크기 및 모양을 규정한다. 본 발명은 또한 본 발명의 1종 이상의 니켈-아연 배터리 및 전기 장치에서 충전과 방전을 가능하게 하는 적절한 케이스, 접촉장치, 및 전도성 배선을 포함하는 배터리 팩에 관한 것이다.

[0056] 도 1A, 1B 및 1C에 제시된 구체 예는 종래 전지에서 극성 역전(polarity reverse)을 가지는데, 즉 캡이 음성이고 캔이 양성임에 주목하라. 종래 전력 전지에서, 전지의 극성은 캡이 양성이고 캔 또는 용기가 음성이다. 환언하면, 전지 어셈블리의 양극은 캡과 전기적으로 연결되고, 전지 어셈블리의 음극은 전지 어셈블리를 지지하는 캔과 전기적으로 연결된다. 본 발명의 일부 구체 예에서, 도 1A, 1B 및 1C에 도시된 것을 포함하여, 전지의 극성은 종래 전지의 극성과 반대이다. 따라서, 음극은 캡과 전기적으로 연결되며 양극은 캔과 전기적으로 연결된다. 본 발명의 구체 예에서, 극성이 양성 캡을 갖는 종래 설계와 동일하게 유지됨을 이해하여야 한다.

[0057] 도 1A, 1B 및 1C가 젤리를 설계를 도시하지만, 본 발명은 여기에 제한되지 않는다. 한 구체 예에서, 본 발명에 기재된 배터리는 또한 펜슬 전지(pencil cell) 구성을 가진다. 도 2는 예컨대 본 발명에 도시된 것과 같은 펜슬 배터리 제조의 한 가지 방법을 도시한다. 도 2를 참조하면, 양극 물질(활물질 및 부가된 성분)은 예를 들면 펠렛의 스택(201) 내에, 작은 실린더 및 중공형 펠렛으로 형성된다. 본 실시예에서, 4개의 펠렛이 캔(202)으로 도입된다. 본 실시예에서 튜브를 형성하기 위하여 서로 융합된 튜브(203a) 및 하단 캡(203b)으로 제조된 분리막 튜브가 애노드 캐비티 내부(캔(202) 내부에 있는 환상 애노드 스택의 내부)에 배치되어 점선 화살표로 표시된 것과 같이 형성된다. 본 명세서에 기재된 분리막은 또한 여기에 도시된 것과 같은 2개의 부품으로부터 조립되기 보다는 오히려 단일 부품으로 압출 또는 몰딩될 수 있다. 펠렛(201, 202) 및 분리막의 어셈블리가 어셈블리(204)로서 도시된다. 본 명세서에 기재된 계면활성제가 코팅된 입자를 함유하는 젤화된 음극 물질이 이후 분리막 튜브 내에 도입된다. 한 구체 예에서, 계면활성제가 코팅된 입자는 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유이다. 젤화된 음극 물질은 미리 성형되고 그 후 분리막 튜브 내로 도입될 수 있거나, 또는 젤화된 음극 물질의 성분들이 분리막 내에서 인-시츄로 혼합될 수 있다. 일부 구체 예에서, 분리막의 최상단 부분은 중공 실린더형 양극의 최상단 부분의 상부에 있고, 차례로 상기 중공 실린더형 양극의 최상단 부분은 젤화된 음극의 최상단 부분 상부에 위치한다. 또 다른 구체 예에서, 분리막의 최상단 부분은 중공 실린더형 양극의 최상단 부분의 약 2 mm 내지 약 5 mm (예를 들면, 약 3 mm) 상부에 위치하고, 차례로 상기 중공 실린더형 양극의 최상단 부분은 젤화된 음극의 최상단 부분의 약 0.5 mm 내지 약 2 mm (예를 들면, 약 1 mm) 상부에 위치한다. 이러한 배열은 아연이 분리막 상부를 지나서 양극에 도달하는 것을 방지하는 것을 돕는다.

[0058] 대안적인 방법에서, 펠렛화된 애노드 물질의 스택 대신에, 양성 물질이 캔 내로 도입되고 그 후 분리막의 도입 이전에 또는 도입과 동시에 중공 실린더형 모양으로 압축될 수 있다. 이는 예를 들면 더미 로드(dummy rod)를 캔 내부로 삽입하는 단계, 양극 물질을 상기 로드 주위에 압축하는 단계 및 상기 로드는 제거하는 단계로 달성될 수 있다. 한 실시예에서, 더미 로드는 애노드 물질의 압착 동안 그 위에 분리막을 가지며 이에 따라 일단 로드가 제거되면, 어셈블리(204)가 효과적으로 달성된다.

[0059] 도 2를 다시 참고하면, 전류 집전체(205), 예를 들면 황동, 스테인리스 강, 또는 주석 코팅된 황동 구조물이 젤화된 음극 내부 도입된다. 전류 집전체의 양상이 이하의 별도의 영역에서 더욱 상세하게 설명될 것이다. 일부 경우에, 전류 집전체(205), 예를 들면 "네일(nail)"가 마감부(206)에 용접되며, 배터리를 밀봉하기 위하여 사용될 때 상기 마감부는 네일을 젤화된 음극의 중앙에 위치시킨다. 일단 밀봉되면, 배터리(207)의 어셈블리가 완료된다. 어셈블리에 후속하여, 형성(formation), 충전, 방전 및 재충전이 일어날 수 있다.

[0060] 본 명세서에 기재된 이차 Ni-Zn "펜슬" 배터리는 실린더 형상을 가지며 여기서 배터리 길이가 그 지름보다 더 크며, 배터리의 길이 대 배터리의 지름의 비율이 최소 약 1.5:1, 일부 구체 예에서 약 1.5:1 내지 약 20:1이다. 더욱 구체적인 구체 예에서, 배터리의 길이 대 배터리의 지름의 비율은 약 1.5:1 내지 10:1이다. 또 다른 구체 예에서, 배터리의 길이 대 배터리의 지름의 비율은 약 1.5:1 내지 5:1이다. 일부 실시에서, 본 명세서에 기재된 배터리의 지름은 약 5 mm 내지 약 100 mm이다. 일부 구체 예에서, 배터리의 길이 대 배터리의 지름의 비율은 약 5.5:1 이상이며 지름은 약 10 mm 내지 50 mm이다. 일부 구체 예에서, 본 명세서에 기재된 배터리는 상업적으로 시판 가능한 크기, 예컨대 AAAA, AAA, AA, C, D, 서브-C 등으로 구성될 수 있다. 또 다른 구체 예에서, 본 명세서에 기재된 배터리는 종래 상업적으로 구입 가능한 배터리와 실질적으로 동일하거나 또는 더 큰 지름을 가질 수 있다.

[0061] 일부 구체 예에서, 본 명세서에 기재된 이차 펜슬 배터리는 약 1C 또는 그 이상의 방전률에서 완전히 충전된 상

태에서 완전히 방전된 상태까지 약 50 내지 100 사이클, 또는 약 1C 또는 그 이상의 방전률에서 완전히 충전된 상태에서 완전히 방전된 상태까지 약 100 내지 800 사이클, 또는 약 1C 또는 그 이상의 방전률에서 완전히 충전된 상태에서 완전히 방전된 상태까지 약 20 내지 50 사이클이 가능하다. 일부 구체 예에서, 이러한 사이클 범위는 약 0.5C 또는 그 이상의 방전률에서 완전히 충전된 상태에서 완전히 방전된 상태까지 본 명세서에 기재된 배터리에 의해 달성될 수 있다.

[0062] **배터리 캔**

[0063] 배터리 캔은 최종 전지의 외부 하우징 또는 케이싱으로서 작용하는 용기이다. 캔이 음성 단자인 종래 전지에서, 캔은 전형적으로 니켈-플레이트 강(nickel-plated steel)이다. 지적인 바와 같이, 본 발명에서 캔은 음성 또는 양성 단자 중 어느 하나일 수 있다. 캔이 음성인 구체 예에서, 캔 물질은, 상기 물질이 아연 전극의 전위와 상응하는 또 다른 물질로 코팅되는 한, 종래 니켈 카드뮴 배터리에서 사용된 물질, 예를 들면 강(steel)과 유사한 조성일 수 있다. 예를 들면, 음성 캔은 구리와 같은 물질로 코팅되어서 부식을 방지할 수 있다. 캔이 양성이고 캡이 음성인 구체 예에서, 캔은 종래 니켈-카드뮴 전지에서 사용된 것과 유사한 조성물, 전형적으로 니켈-플레이트 강일 수 있다.

[0064] 일부 구체 예에서, 양성 극성 캔의 내부는 수소 재결합에 조력하는 물질로 코팅될 수도 있다. 수소 재결합에 촉매작용하는 임의 물질이 사용될 수 있다. 이러한 물질의 예는 은 산화물이다.

[0065] **누출 캡**

[0066] 일반적으로 전지가 주변환경으로부터 밀봉되지만, 전지에 있어서, 충전 및 방전 동안 발생하는 기체를 배터리로부터 누출시키도록 하는 것이 가능하다. 전형적인 니켈 카드뮴 전지는 약 200 파운드/제곱인치(PSI)의 압력에서 기체를 누출시킨다. 일부 구체 예에서, 니켈 아연 전지는 상기 압력 및 심지어 더 높은 압력(예를 들면 최대 약 300 PSI)에서, 누출 필요 없이, 작동하도록 설계된다. 이는 전지 내에서 발생한 산소와 수소의 재결합을 촉진할 수도 있다. 일부 구체 예에서, 전지는 최대 약 450 PSI 및 심지어 최대 약 600 PSI의 내부 압력을 유지하도록 제조된다. 또 다른 구체 예에서, 니켈 아연 전지는 비교적 낮은 압력에서 기체를 누출하도록 설계된다. 이는 전지 내에서의 수소와 산소의 재결합 없이 수소 및/또는 산소 기체의 제어된 방출을 도모하는 설계의 경우 적절할 수 있다.

[0067] 누출 캡 및 디스크, 뿐만 아니라 캐리어 기관 자체의 구조에 대한 일부 상세한 사항은 다음 특허출원에 기재되어 있다: PCT/US2006/015807 (2006.04.25. 출원), 및 PCT/US2004/026859 (2004.08.17. 출원) (공개공보 WO 2005/020353 A3), 이들은 모두 참고문헌으로 본 명세서에 수록된다.

[0068] **전극 및 분리막 구조**

[0069] 도 3은 음극-분리막-양극 샌드위치 구조물 내 층을 나타내며 이는 젤리롤 또는 각형 전지 구조에서 사용될 수 있다. 분리막(305)은 기계적으로 그리고 전기적으로 음극[구성성분(301) 및 (303)]과 양극[구성성분(307) 및 (309)]을 분리시키면서 전극들 사이에서 이온 전류가 흐르는 것을 허용한다. 음극은 전기화학적 활성층(301) 및 전극 기관(303)을 포함한다. 아연 음극의 전기화학적 활성층(301)은 전형적으로 전기화학적 활물질로서 아연 산화물 및/또는 아연 금속뿐만 아니라 전술한 계면활성제가 코팅된 입자를 포함한다. 층(301)은 또한 또 다른 첨가제 또는 전기화학적으로 활성인 화합물 예를 들면 칼슘 아연산염, 비스무스 산화물, 알루미늄 산화물, 인듐 산화물, 하이드록시에틸 셀룰로오스, 및 분산제를 포함할 수도 있다. 일부 구체 예에 따르는 아연 음극의 조성물을 이하에서 더욱 상세하게 설명할 것이다.

[0070] 음극 기관(303)은 음극 물질(301)과 전기화학적으로 호환가능하여야 한다. 전술한 바와 같이, 전극 기관은 천공된 금속 시트, 신장된 금속, 금속 발포체, 또는 패터화된 연속 금속 시트의 구조를 가질 수 있다. 일부 구체 예에서, 기관은 단순히 예컨대 금속 호일과 같은 금속 층일 수 있다.

[0071] 음극 반대쪽의 분리막(305)의 또 다른 측면은 양극이다. 양극은 또한 전기화학적 활성층(307) 및 전극 기관(309)을 포함한다. 양극의 층(307)은 전술한 바와 같은, 전기화학적 활물질로서 니켈 수산화물, 니켈 산화물, 및/또는 니켈 옥시수산화물 및 다양한 첨가제를 포함할 수 있다. 전극 기관(309)은 예를 들면 니켈 금속 발포체 매트릭스 또는 니켈 금속 시트일 수 있다. 니켈 발포체 매트릭스가 사용되는 경우, 층(307)은 하나의 연속 전극을 형성할 수 있는데 이는 이들이 금속 발포체의 공극을 채우기 때문이다. 층을 이룬 아연 음극 및 니켈 양극 구조물은 도 1A 및 1B에 도시된 젤리롤, 즉 구조물(101)로 권취되거나(wound), 또는 이러한 권취(winding)가 없는 각기동형 전지에서 사용된다.

- [0072] 전술한 바와 같이, 펜슬 전지 구성에서, 페이스트 물질보다는 겔화된 음극이 전형적으로 사용되며, 이는 필수적인 것은 아니다. 한 구체 예는 본 명세서에 기재된 음성 활물질 페이스트가 펜슬 전지의 음극에 사용되는 펜슬 전지를 포함한다.
- [0073] 젤리롤 및 펜슬 전지 구성에 대한 양극, 분리막, 전해질 및 음극의 더욱 상세한 특성을 이하에서 설명한다.
- [0074] **양극**
- [0075] 니켈 수산화물 전극이 고 전력 및 고 에너지 니켈-금속 하이브리드 배터리, 니켈-카드뮴 배터리 및 니켈-아연 배터리에서의 양극으로서 사용되어왔다. 니켈 양극은 일반적으로 전기화학적 활성 니켈 산화물 또는 수산화물 또는 옥시수산화물 및 제조, 전자 수송, 습윤, 기계적 물성 등을 촉진하기 위한 1종 이상의 첨가제를 포함한다. 예를 들면, 양극 제제는 니켈 수산화물 입자, 아연 산화물, 코발트 산화물 (CoO), 코발트 금속, 니켈 금속, 및 및 요변제(thixotropic agent) 예컨대 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)를 포함할 수 있다. 금속성 니켈 및 코발트가 화학적으로 순수한 금속 또는 이들의 합금으로서 제공될 수 있음에 주목하라. 양극은 이들 물질 및 결합제 예컨대 폴리머성 플루오로카본(예를 들면, 테플론(Teflon™))을 함유하는 페이스트로부터 제조될 수 있다.
- [0076] 일부 구체 예에서, 니켈 수산화물 전극은 니켈 수산화물(및/또는 니켈 옥시수산화물), 코발트/코발트 화합물 분말, 니켈 분말 및 결합제 물질을 포함한다. 코발트 화합물은 니켈 전극의 전도도를 증가시키기 위해 포함된다. 한 구체 예에서, 니켈 양극은 코발트 산화물, 코발트 수산화물, 및/또는 코발트 옥시수산화물 중 적어도 하나를 포함하며, 이들은 선택사항으로서 니켈 수산화물(또는 옥시수산화물) 입자에 코팅된 것이다.
- [0077] 니켈 발포체 매트릭스는 전자-활성 니켈 산화물(예를 들면, Ni(OH)₂) 전극 물질을 지지하기 위하여 사용될 수 있다. 발포체 기판 두께는 15 내지 60 mils일 수 있다. 전기화학적 활성 전극물질 및 또 다른 전극 물질로 채워진 니켈 발포체를 포함하는 양극의 두께는 약 16 - 24 mils, 바람직하게는 약 20 mils 두께이다. 한 구체 예에서, 약 350 g/m²의 밀도 및 약 16 - 18 mils 두께의 니켈 발포체가 사용된다.
- [0078] 일부 구체 예에서, 배터리는 비-니켈 양극(예를 들면, 은 또는 공기 전극)을 포함한다. 은-아연 시스템은 양극으로서 은-산화물을 사용하는 반면, 아연-공기 시스템은 산소 환원-생성을 위한 촉매를 함유하는 기체-확산 전극을 사용한다.
- [0079] 펜슬 전지 구성에 관하여, 양극 물질은 본 명세서에 기재된 유형의 전기화학적 활성 니켈 수산화물을 포함한다. 더욱이, 전극은 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 알루미늄, 셀룰로오스, 알루미늄/실리카 복합체 및 나일론 섬유와 같은 소량의 "관수제(irrigative agent)"를 포함할 수 있다. 한 구체 예에서, 신문용지(newsprint)가 관수제로서 사용된다. 존재하는 경우, 관수제는 약 1중량% 내지 약 6중량%, 일부 구체 예에서 약 2중량% 내지 약 3중량%의 농도이다. 관수제는 사이클링 동안 양극이 충분히 습윤하게 유지되는 것을 돕는다. 반복되는 사이클링 동안, 전극의 두께가 전해질이 전극의 내부 영역으로 이동하는 것을 방해할 수 있기 때문에, 우수한 장기간의 성능을 확보하기 위하여 관수제가 충분한 양으로 존재할 필요가 있다. 양극은 또한 선택사항으로 약 0.1-2중량% 농도로 결합제, 예컨대 Teflon(R) (일반적으로 불화 폴리올레핀, 예컨대 PTFE)을 포함한다.
- [0080] 또한, 양극은 니켈 금속, 탄소, 전도성 세라믹, 코발트 금속성 분말 또는 코발트 화합물, 및 전도성 폴리머와 같은 고도 전도성 첨가제를 함유할 수 있다. 전도성 첨가제는 전체 양극 물질의 약 2부피% 내지 8부피%의 양으로 첨가된다. 양극 중의 전도성 첨가제의 최종 농도는 최소 약 10부피%이다. 일부 구체 예에서 전도성 첨가제의 최종 농도는 최소 약 20부피%이다. 전도성 물질은 분말, 발포체, 섬유 또는 이들의 조합 형태일 수 있다. 전도성 첨가제는 본 명세서에 기재된 상대적으로 두꺼운 전극(예를 들면 젤리롤 구성과 비교하여)의 우수한 성능, 특히 고비용 성능을 유지하기 위하여 필수적일 수 있다.
- [0081] 양극 물질의 나머지는 니켈 수산화물(또는 개질된 니켈 화합물)일 것이다. 일부 구체 예에서, 니켈 수산화물은 약 60-95 중량%의 양으로 존재한다. 여기에 인용된 양극 구성성분의 모든 농도 및 함량은 양극의 건조 중량에 기초한 것이며, 상기 건조 중량에는 어셈블리 또는 작동 동안 전극으로 침투하는 전해질이 포함되지 않는다.
- [0082] 구체적인 실시예에서, 페이스트된 니켈 수산화물 전극 조성물은 약 1 내지 약 5중량% Co 분말, 약 2 내지 약 10 중량% Ni₂O 분말과 함께 약 0.4 내지 약 2 중량% 소듐 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC), 및 약 0.1 내지 약 2 중량% 폴리(테트라플루오로에틸렌)(PTFE)으로 제조된다. 니켈 수산화물 분말이 나머지를 차지한다.
- [0083] 니켈 수산화물, 니켈 및 코발트 분말의 구성성분 물질을 적절한 결합제로 건조상태에서 함께 혼합하고 호퍼(hopper) 내로 도입한다. 한 구체 예에서, 건조 혼합물을 사용하여 본 명세서에 기재된 특정 배터리를 제조하기

위하여 사용되는 전술한 애노드 펠렛을 형성한다. 또 다른 구체 예에서, 브러쉬를 회전시켜 건조 물질을 발포체 공극 내에 도입시키면서, 발포체 니켈의 연속 스트립(strip)을 분말을 통하여 수행한다. 그 후 압축 단계, 예컨대 발포체를 전술한 바와 같은 환상 펠렛을 압착시키는 단계가 수행될 수 있다.

[0084] 본 명세서에 기재된 양극은 중공의 실질적인 실린더형 모양을 가진다. 전술한 바와 같이, 양극은 한-단편의 구성일 수 있으나, 일부 구체 예에서 양극은 양극 물질(활물질 및 전술한 또 다른 시약을 함유함)의 고리를 적층시켜 구성된다. 이하의 실험 실시예에서 기재하는 바와 같이, 많은 얇은 고리가 스택에 사용되어 바람직한 전극 높이를 달성하며거나 또는 일부 실시예에서, 도 1에 도시된 바와 같이, 조금 더 키가 큰 고리가 사용되어 스택을 형성할 수도 있다.

[0085] 양극 스택을 구성하기 위하여 사용되는 고리의 폭이 중요한 관심사항인데 왜냐하면 일단 적층되며, 이들은 음극에 의해 점유된 중공을 형성하기 때문이다. 중공(hollow)은 음극이 (분리막을 통한)전기적 접촉을 형성하는 표면적을 정의하며, 분리막을 포함하고(비록 애노드에 비하여 상대적으로 얇음), 부피를 결정하여 이에 따라 전지 내에서 사용될 수 있는 음극의 최대 양을 결정한다. 양극 및 음극 둘 모두, 그리고 이들의 전기 전도도를 위한 전술한 바와 같은 다양한 제제는 음성 대 양성 전기 소통 표면적의 바람직한 균형을 달성하기 위한 특정한 양성 고리 두께를 요구하며, 상기 표면적은 경계면 면적의 제곱 센티미터 당 활용가능한 mAh를 결정한다. 양성 두께는 중공 지름 대 전지 지름의 상대 비율로서 표현될 수 있다. 한 구체 예에서, 중공 지름 대 전지 지름의 상대 비율은 약 0.4 내지 약 0.95이다. 또 다른 구체 예에서, 중공 지름 대 전지 지름의 상대 비율은 약 0.5 내지 약 0.9이다. 또 다른 구체 예에서, 중공 지름 대 전지 지름의 상대 비율은 약 0.6 내지 약 0.85이다. 일부 구체 예에서, 본 명세서에 기재된 전지는 약 5mm 내지 100mm의 지름을 가진다. 따라서 한 실시예에서, 고 에너저 밀도에서 긴 사이클 수명 및 큰 비율(rate)을 위하여, AA 전지(예를 들면 14mm 지름)가 약 1 mm 내지 약 3 mm 두께의 실린더형 양극을 가질 것이며, 또 다른 실시예에서, AA 전지가 약 1.5 mm 내지 2.5 mm 두께의 실린더형 양극을 가질 것이며, 또 다른 실시예에서, AA 전지는 약 2.1 mm 내지 2.5 mm 두께의 실린더형 양극을 가질 것이다(중공 지름 대 전지 지름의 상대 비율은 약 0.6 내지 약 0.7이다). 큰 지름을 갖는 전지에서, 예를 들면 D 또는 비-전형적인 크기의 전지에서, 애노드는 더 큰 경계면 면적으로 인하여 더 두꺼울 수 있으나 전력-에너지 교환에서 하나의 필수 인자가 제외된다.

[0086] **분리막**

[0087] 전형적으로, 분리막은 작은 공극을 가질 것이다. 일부 구체 예에서 분리막은 다중 층을 포함한다. 공극 및/또는 라미네이트 구조는 아연 수지상(zinc dendrite)에 대하여 뒤틀린(tortuous) 경로를 제공하며 그에 따라 수지상(dendrite)에 의한 침투 및 단락을 효과적으로 방지한다. 바람직하게는, 다공성 분리막은 약 1.5 내지 10, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 5의 만곡도를 갖는다. 평균 공극 지름은 바람직하게는 최대 약 0.2 마이크론(micron)이며, 더욱 바람직하게는 약 0.02 내지 0.1 마이크론이다. 또한, 공극 크기는 바람직하게는 분리막 내에서 상당히 균일하다. 특정 구체 예에서, 분리막은 약 35 내지 55%의 공극도를 가지며 바람직한 물질은 45% 공극도 및 0.1 마이크론의 공극 크기를 갖는다.

[0088] 일부 구체 예에서, 분리막은 최소 두 개의 층(바람직하게는 정확하게 두 개의 층)을 포함하는데, 아연 침투를 방지하는 장벽층 및 전해질로 전지를 습윤하게 유지하여 이온 전류가 흐르는 것을 허용하는 습윤층(wetting layer)이다. 이는 일반적으로 이웃하는 전극 층 사이에 단지 단일 분리막 물질을 사용하는 니켈 카드뮴 전지의 경우는 아니다.

[0089] 전지의 성능은 양극을 습윤하게 유지하고 음극을 비교적 건조하게 유지함으로써 향상될 수 있다. 따라서, 일부 구체 예에서, 장벽층은 음극에 인접하여 위치하고, 습윤층은 양극에 인접하여 위치한다. 이러한 배치는 전해질을 양극과 밀접하게 접촉하여 유지시킴으로써 전지의 성능을 향상시킨다.

[0090] 또 다른 구체 예에서, 습윤층은 음극과 인접하여 위치하고 장벽층은 양극과 인접하여 위치한다. 이러한 배치는 전해질을 통하여 음극으로의 산소 전달을 촉진함으로써 음극에서의 산소의 재결합을 촉진한다.

[0091] 장벽층은 전형적으로 미세다공성 막(microporous membrane)이다. 이온 전도성인 임의 미세다공성 막이 사용될 수 있다. 종종 약 30 내지 80%의 공극도와 약 0.005 내지 0.3 마이크론의 평균 공극 크기를 갖는 폴리올레핀이 적절할 것이다. 바람직한 구체 예에서, 장벽층은 미세다공성 폴리프로필렌이다. 장벽층은 전형적으로 약 0.5 - 4 mils 두께이며, 더욱 바람직하게는 약 1.5 내지 4 mils 두께이다.

[0092] 습윤층은 임의의 적절한 습윤가능 분리막 물질로 제조될 수 있다. 전형적으로 습윤층은 비교적 큰 공극도, 예를 들면 약 50 내지 85% 공극도를 갖는다. 예로서는 나일론계뿐만 아니라 습윤가능 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 물

질과 같은 폴리아마이드 물질이 있다. 일부 구체 예에서, 습윤층은 약 1 내지 10 mils 두께, 더욱 바람직하게는 약 3 내지 6 mils 두께이다. 습윤 물질로서 사용될 수 있는 분리 물질의 예는 NKK VL100 (NKK Corporation, Tokyo, Japan), Freudenberg FS2213E, Scimat 650/45 (SciMAT Limited, Swindon, UK), 및 Vilene FV4365를 포함한다.

[0093] 해당 업계에 공지된 또 다른 분리막 물질을 사용할 수도 있다. 지적인 바와 같이, 나일론계 물질 및 미세다공성 폴리에틸렌(예를 들면 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌)이 매우 적절하다. 전술한 펜슬 전극에 있어서, 예컨대 도 2와 관련하여 설명한 실질적인 관형(tubular) 분리막이 사용된다.

[0094] 전극/분리막 설계에서 또 다른 고려 사항은 전극 및 전류 컬렉터 시트와 대략 동일한 폭으로 분리막을 단순 시트로 제공할 것인가, 아니면 하나 또는 둘 모두의 전극을 분리막 층에 넣을 것인가를 결정하는 것이다. 후자의 예에서, 분리막은 전극 층을 효과적으로 인캡슐화하는 전극 시트 중 하나를 위한 "봉지(bag)"로서의 역할을 한다. 일부 구체 예에서, 음극을 분리막 층 내에 인캡슐화하는 것은 수지상 형성을 방지하는 것을 돕는다. 그러나, 또 다른 구체 예에서, 전극을 인캡슐화하지 않으면서 장벽층 시트를 사용하는 것은 수지상 침투에 대한 충분한 예방이 된다.

[0095] 분리막은 본 발명에 기재되는 배터리 내에 구성된 젤리롤 및 펜슬 전지에 대한 도 2 및 도 3과 관련하여 본 발명에 기재되는 전지에 포함된다.

[0096] 전해질

[0097] 니켈-아연 전지에 관한 일부 구체 예에서, 전해질 조성물은 아연 전극 내 수지상 형성 및 또 다른 형태의 물질 재분배를 제한한다. 적절한 전해질의 예는 M. Eisenberg의 미국 특허 5,215,836 (1993.06.01. 공고)에 개시되어 있으며, 참고문헌으로 본 명세서에 수록된다. 일부 경우, 전해질은 (1) 알칼리 또는 알칼리토 수산화물, (2) 용해성 알칼리 또는 알칼리토 불화물, 및 (3) 보레이트, 아세네이트(arsenate), 및/또는 포스페이트 염(예를 들면, 포타슘 보레이트, 포타슘 메타보레이트, 소듐 보레이트, 소듐 메타보레이트, 및/또는 소듐 또는 포타슘 포스페이트)을 포함한다. 한 특정 구체 예에서, 전해질은 약 4.5 내지 10 당량/리터의 수산화 포타슘, 약 2 내지 6 당량/리터의 붕산 또는 소듐 메타보레이트 및 약 0.01 내지 1 당량의 포타슘 플루오라이드를 포함한다. 고비율(high rate) 응용을 위한 특정하게 바람직한 전해질은 약 8.5 당량/리터의 수산화물, 약 4.5 당량의 붕산 및 약 0.2 당량의 포타슘 플루오라이드를 포함한다.

[0098] 본 발명은 Eisenberg 특허에서 제시된 전해질 조성물에 한정되는 것은 아니다. 일반적으로, 관심 응용분야에 대하여 특화된 조건을 만족하는 임의 전해질 조성물이면 족하다. 고전력 응용이 요구된다면, 전해질은 매우 우수한 전도도를 가져야 한다. 장기간의 사이클 수명이 요구된다면, 전해질은 수지상 형성을 방지하여야 한다. 본 발명에 있어서, KOH 전해질을 함유하는 보레이트 및/또는 플루오라이드와 함께 적절한 분리막 층을 사용하여 수지상의 형성을 감소시키고 이에 따라 더욱 강하고 긴-수명의 전력 전지를 달성한다.

[0099] 특정 구체 예에서, 전해질 조성물은 과량인 약 3 내지 5 당량/리터 수산화물(예를 들면, KOH, NaOH, 및/또는 LiOH)을 포함한다. 이는 음극이 아연 산화물계 전극임을 가정한 것이다. 칼슘 아연산염 음극에 대하여, 또 다른 전해질 제제가 적절할 수 있다. 한 예에서, 칼슘 아연산염에 대한 적절한 전해질은 다음의 조성을 갖는다: 약 15 내지 25 중량% KOH, 약 0.5 내지 5.0 중량% LiOH.

[0100] 여러 구체 예에 따르면, 전해질은 액체 및 겔(gel)을 포함할 수 있다. 겔 전해질은 Noveon of Cleveland, OH사로부터 구입 가능한 CARBOPOL[®]과 같은 증점제를 포함할 수 있다. 바람직한 구체 예에서, 활성 전해질 물질의 일부분이 겔 형태이다. 특정 구체 예에서, 약 5-25 중량%의 전해질이 겔로서 공급되며 겔 성분은 약 1-2 중량% CARBOPOL[®]을 포함한다.

[0101] 일부 경우, 전해질은 J.Phillips 및 S. Mohanta의 미국 특허 7,550,230, 발명의 명칭 "Electrolyte Composition for Nickel Zinc Batteries"(2006.2.1. 출원)에 개시된 바와 같이 비교적 높은 농도의 포스페이트를 함유할 수 있으며, 상기 문헌은 모든 목적을 위하여 참고문헌으로 수록된다.

[0102] 음극

[0103] 니켈-아연 전지에 적용될 때, 음극은 본 명세서에 기재된 계면활성제가 코팅된 입자, 부식 방지제, 습윤제와 같은 1종 이상의 추가적인 물질과 선택적으로 결합된 아연 또는 아연산염 이온의 1종 이상의 전기활성 공급원을 포함한다. 전극이 제조될 때, 전극은 쿨롬 용량, 활성 아연의 화학적 조성, 공극도, 만곡도(tortuosity) 등과

같은 특정한 물리적, 화학적 및 모폴로지 특성에 의해 특징 지워진다.

- [0104] 일부 구체 예에서, 전기화학적으로 활성인 아연 공급원은 다음 성분 중 1종 이상을 포함할 수 있다: 아연 산화물, 칼슘 아연산염, 아연 금속, 및 다양한 아연 합금. 이러한 물질 중 임의 것이 제조 과정 동안 제형되거나 및/또는 정상 전지 사이클링 동안 생성될 수 있다. 특정 실시예로서, 칼슘 아연산염을 고려하면, 칼슘 아연산염은 예를 들면 칼슘 산화물 및 아연 산화물을 함유하는 페이스트 또는 슬러리로부터 생성될 수 있다.
- [0105] 이차 아연 알칼리 전기화학 전지의 음극용 활물질은 아연 금속(또는 아연 합금) 입자를 포함할 수 있다. 아연 합금이 사용되는 경우, 일부 구체 예에서 상기 아연 합금은 비스무스 및/또는 인듐을 포함한다. 일부 구체 예에서, 상기 아연 합금은 최대 약 20 ppm 납을 포함할 수도 있다. 이러한 조성 조건을 만족하는 상업적으로 구입가능한 아연 합금 공급원은 Noranda Corporation of Canada 사에 의해 공급되는 PG101이다. 한 구체 예에서, 본 명세서에 기재된 니켈 아연 전지의 전기화학적 활성 아연 금속 구성성분은 약 0.05중량% 미만의 납을 함유한다. 주석이 또한 아연 음극 내에서 사용될 수 있다.
- [0106] 일부 구체 예에서, 아연 금속 입자를 주석 및/또는 납으로 코팅할 수 있다. 납과 주석 염을 아연 입자, 증점제 및 물을 함유하는 혼합물에 첨가하여 아연 입자를 코팅할 수 있다. 아연 금속을 아연 산화물 및 전극의 또 다른 구성성분의 존재 하에서 코팅할 수 있다. 납 또는 주석이 코팅된 아연 입자를 함유하는 아연 전극은 일반적으로 코발트가 전해질에 존재할 때 기체발생 경향이 더 적다. 아연 전도성 매트릭스가 완전하게 잔류하며 보존 방전이 감소하기 때문에, 전지의 사이클 수명 및 보존 수명이 증가된다. 본 발명의 음극에 적절한 대표적인 활물질 조성물이 J. Phillips et.al.의 미국 특허 출원 일련번호 12/467,993, 명칭 "Pasted Zn Electrode for Rechargeable Nickel-Zinc batteries"(2009.5.18. 출원)에 기재되어 있으며, 상기 문헌은 전체 목적을 위하여 참고문헌으로 수록된다.
- [0107] 아연 활물질은 분말, 과립 조성물, 섬유 등의 형태로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 아연 전극 페이스트 제제에 사용되는 각 구성성분은 비교적 작은 입자 크기를 갖는다. 이는 입자가 양극과 음극 사이의 분리막을 관통하거나 또는 또 다른 방법으로 손상을 가하는 경향을 감소시킨다.
- [0108] 특히 전기화학적 활성 아연 구성성분(및 또 다른 미립자 전극 구성성분)을 고려하면, 이러한 구성성분들은 바람직하게는 약 40 또는 50 μm 이하의 입자 크기를 가진다. 한 구체 예에서 입자 크기는 약 40 마이크로미터 미만이며, 즉 평균 지름이 약 40 마이크로미터 미만이다. 이러한 크기 양상은 납 코팅된 아연 또는 아연 산화물 입자를 포함한다. 일부 구체 예에서, 물질은 약 50 μm 초과와 주요 치수(예를 들면, 지름 또는 주축)를 갖는 자신의 입자를 약 1% 이하로 갖는 것에 의해 특징이 지워질 수 있다. 이러한 조성물은 예를 들면 더 큰 입자를 제거하기 위하여 아연 입자를 체질(sieve)하거나 또는 또 다르게 처리함으로써 생성될 수 있다. 여기서 인용된 입자 크기 양상은 아연 산화물 및 아연 합금뿐만 아니라 아연 금속 분말에 적용됨에 주목하라.
- [0109] 전기화학적으로 활성인 아연 성분에 추가하여, 음극은 이온 전달, 전자 전달 (예를 들면, 전도도를 증가시킴), 습윤화, 공극도, 구조 집약도(예를 들면 결합), 기체발생, 활물질 용해도, 장벽 특성(예를 들면 전극을 떠나는 아연의 양 감소), 부식 방지 등과 같은 전극 내 특정 과정을 촉진하거나 또는 또 다른 방법으로 영향을 미치는 1종 이상의 추가적인 물질을 포함할 수 있다.
- [0110] 다양한 유기 물질이 결합, 분산의 목적을 위하여, 및/또는 분리막에 대한 대체물로서 음극에 첨가될 수 있다. 실시예는 하이드록실에틸 셀룰로오스(HEC), 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC), 카르복시메틸 셀룰로오스(HCMC)의 유리산 형태, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리스티렌 설포네이트(PSS), 폴리비닐 알코올(PVA), 녹코스퍼스 분산제(nopcosperse dispersant)(일본 교토에 위치한 San Nopco Ltd.사로부터 구입 가능), 등을 포함한다.
- [0111] 일부 구체 예에서, PSS 및 PVA와 같은 폴리머성 물질을, 분리막에 손상을 가할 수 있는 예리하거나 큰 입자를 전극 내에 매립시킬 목적으로, 페이스트 형태(코팅과 대조적임)로 혼합할 수 있다.
- [0112] 본 명세서에서 전극 조성물을 정의할 때, 이러한 조성물은, 예컨대 휴대용 기기에 전력 공급하는 것과 같이 전지를 사용하면서, 조립 시점에 갖 생성된 조성물(예를 들면, 페이스트, 슬러리, 또는 건조 조립 체제의 조성물), 뿐만 아니라 형성(formation) 사이클 동안 또는 그 이후 또는 1회 이상의 충전-방전 사이클 동안 또는 그 이후 산출될 수 있는 조성물에 적용가능하다는 것이 이해된다.
- [0113] 본 발명의 범위 내의 다양한 음극 조성물들은 이하의 문헌에 기재되며, 이들 문헌은 참고문헌으로 수록된다: PCT 공개공보 WO 02/39517 (J. Phillips), PCT 공개공보 WO 02/039520 (J. Phillips), PCT 공개공보 WO 02/39521, PCT 공개공보 WO 02/039534 (J. Phillips), 및 US 특허 공보 2002182501. 상기 문헌들의 음극 첨가

제는 실리카, 및 다양한 알칼리토 금속, 전이 금속, 중금속, 및 귀금속의 불화물을 포함한다.

- [0114] 마지막으로, 특정한 특성을 부여하기 위하여 많은 물질을 음극에 첨가할 수 있는 한편, 이러한 물질 또는 특성들 중 일부는 음극 이외의 배터리 구성성분을 통하여 도입될 수도 있음에 주목하라. 예를 들면, 전해질 중의 아연의 용해도를 감소시키기 위한 특정 물질을 전해질 또는 분리막(음극에 제공되거나 또는 제공되지 않음)에 제공할 수 있다. 이러한 물질의 예에는 포스페이트, 플루오라이드, 보레이트, 아연산염(zincate), 실리케이트, 스테아레이트 등이 있다. 전해질 및/또는 분리막에 제공될 수 있는 앞서 정의된 또 다른 전극 첨가제는 계면활성제, 그리고 인듐, 비스무스, 납, 주석, 칼슘 등의 이온을 포함한다.
- [0115] 예를 들면, 일부 구체 예에서, 음극은 비스무스 산화물, 인듐 산화물, 및/또는 알루미늄 산화물과 같은 산화물을 포함한다. 비스무스 산화물 및 인듐 산화물은 아연과 반응하여 전극에서의 기체발생을 감소시킨다. 비스무스 산화물은 건조 음극 제제의 약 1 내지 10 중량%의 농도로 제공될 수 있다. 이는 산소의 재결합을 촉진할 수 있다. 인듐 산화물은 건조 음극 제제의 약 0.05 내지 1 중량%의 농도로 존재할 수 있다. 알루미늄 산화물은 건조 음극 제제의 약 1 내지 5 중량%의 농도로 제공될 수 있다.
- [0116] 일부 구체 예에서, 1종 이상의 첨가제가 아연 전기활물질의 부식 내성 개선 및 그로 인한 장기간의 보관 기간을 촉진하기 위하여 포함될 수도 있다. 보관 기간은 배터리 전지의 상업적 성공 또는 실패에 대하여 결정적일 수 있다. 배터리가 본질적으로 화학적으로 불안정한 장치임을 고려하면, 음극을 비롯한 배터리 성분을 화학적으로 유용한 형태로 보존하는 단계가 필요하다. 전극 물질이 사용되지 않은 채 수 주 또는 수 개월에 걸쳐 상당한 정도로 부식되거나 또는 또 달리 품질저하된다면, 그 가치는 짧은 보관 기간에 의해 제한되게 된다.
- [0117] 전해질 중의 아연의 용해도를 감소시키기 위해 포함될 수 있는 음이온의 구체적인 예는 포스페이트, 플루오라이드, 보레이트, 아연산염(zincate), 실리케이트, 스테아레이트 등을 포함한다. 일반적으로, 이러한 음이온들은 건조 음극 제제의 최대 약 5 중량%의 농도로 음극 내에 존재할 수 있다. 전지 사이클링 동안 이들 음이온 중 최소한 일부가 용액 내로 들어가고 그에 따라 이들이 아연의 용해도를 감소시키는 것으로 여겨진다. 이러한 물질을 포함하는 전극 제제의 예는 다음의 특허 및 특허 출원에 포함되며, 이들 각각은 모든 목적을 위하여 본 명세서에 참고문헌으로 수록된다: Jeffrey Phillips의 미국 특허 6,797,433, 2004.09.28. 공고, 명칭 "Negative Electrode Formulation for a Low Toxicity Zinc Electrode Having Additives with Redox Potentials Negative to Zinc Potential"; Jeffrey Phillips의 미국 특허 6,835,499, 2004.12.28. 공고, 명칭 "Negative Electrode Formulation for a Low Toxicity Zinc Electrode Having Additives with Redox Potentials Positive to Zinc Potential"; Jeffrey Phillips의 미국 특허 6,818,350, 2004.11.16. 공고, 명칭 "Alkaline Cells Having Low Toxicity Rechargeable Zinc Electrodes"; 및 Hall et al에 의해 2002.03.15. 출원된 PCT/NZ02/00036 (공개 번호 WO 02/075830).
- [0118] 펜슬 전지 구성은 전술한 바와 같이 예컨대 전도도 증강 물질, 부식 억제제, 습윤제(또는 관수제), 및 겔화제 등과 같은 1종 이상의 추가 물질과 선택적으로 결합된 아연 또는 아연산염(zincate) 이온의 1종 이상의 전기활성 소스를 포함하는 겔화된 음극을 함유할 수 있다. 전극이 조립될 때, 이러한 전극은 컬롱 용량, 활성 아연의 화학적 조성, 공극도, 굴곡도(tortuosity) 등과 같은 특정한 물리적, 화학적, 그리고 모폴로지 특징에 의해 특징지어질 것이다.
- [0119] 한 구체 예에서, 겔화된 음극은 겔화제 및 알칼리 전해질과 결합된 고체 혼합물을 포함한다. 고체 혼합물은 아연 및/또는 아연 산화물을 포함한다. 한 실시예에서, 고체 혼합물은 0중량% 내지 약 30중량%의 아연, 및 약 65중량% 내지 100중량%의 아연 산화물을 포함한다. 고체 혼합물은 전기화학적 활성 아연 구성성분 이외에, 또한 소량의 예컨대 전술한 관수제, 결합제, 등을 함유할 수 있다. 고체 혼합물을 전해질 및 겔화제와 결합시켜 겔화된 음극을 형성한다. 여기에 인용된 음극 구성성분의 모든 "중량" 농도는 추가된 전해질 없는 건조 구성성분에 기초하여 제공된다.
- [0120] 전기화학적 활성 아연 구성성분에 부가하여, 겔화된 음극은 이온 운반, 전자 운반(예컨대, 전도도 증강), 습윤, 공극도, 구조적 집약도(예컨대, 결합시킴), 기체발생, 활물질 용해도, 장벽 특성(예컨대 전극에서 누출되는 아연의 양 감소시킴), 부식 억제 등과 같은 전극 내 특성 공정을 촉진하거나 또는 다른 방법으로 영향을 미치는 1종 이상의 부가적인 물질을 포함할 수 있다.
- [0121] 도전제(conductive agent)는 겔화된 음극의 최대 약 35부피%를 구성할 수 있다(특정 실시예에서 약 5 내지 30 부피%). 전자 전도력(conductance)을 향상시키기 위하여 음극에 첨가할 수 있는 물질의 예는 큰 내부 전자 전도성을 갖는 다양한 전극 호환성 물질을 포함한다. 물론 정확한 농도는 선택된 첨가제의 특성에 의존할 것이다.

겔화된 음극을 위한 도전체는 탄소(계면활성제가 코팅되거나 코팅되지 않음), 티타늄 질화물, 전도성 세라믹 예컨대 티타늄 서브-산화물, 비스무스, 주석 분말 또는 비스무스 및 주석의 산화물(이들은 형성과정(formation) 동안 금속으로 전환될 것이다)을 포함한다. 전도성 물질은 분말, 발포체, 섬유 또는 이들의 조합 형태일 수 있다. 일부 구체 예에서, 선택적으로 주석 또는 아연으로 코팅된 구리 발포체가 전도성 매트릭스로서 사용된다. 본 명세서에 기재된 비교적 두꺼운 음극의 우수한 성능, 특히 고 비율 성능을 유지하기 위해 비교적 고농도의 전도성 첨가제가 필수적일 수 있다.

[0122] 본 명세서에 기재된 겔화된 음극을 위한 겔화제는 카르복시메틸셀룰로오스, 가교형 측쇄 폴리아크릴산, 천연검(natural gum), CARBOPOL^(R)을 포함한다. 음극을 본 명세서에서 "겔화된(gelled)" 전극으로 기재하지만, 본 발명이 여기에 제한되는 것은 아니다. 펜슬 전지용 음극은 그 대신에 슬러리, 페이스트, 고체 혼합물 등으로서 제공될 수 있다.

[0123] 한 실시예에서 다음 단계를 포함하는 겔화된 아연 음극 제조 방법에 제시된다: (i) 탄소 입자를 계면활성제로 처리하여 계면활성제가 코팅된 탄소 입자를 생성하는 단계; (ii) 상기 계면활성제가 코팅된 탄소 입자를 적어도 전기화학적 활성 아연과 결합시켜 균일하게 분산된 혼합물을 생성하는 단계; 및 (iii) 상기 균일하게 분산된 혼합물과 겔화제를 결합시키는 단계. 구체 예는 계면활성제가 코팅된 탄소 입자를 비롯하여 본 명세서에 기재된 탄소 입자를 포함한다.

[0124] 전술한 바와 같이, 음극에 추가되는 전도성 섬유는 또한 전극을 관수 또는 습윤시키는 목적의 역할을 할 수 있다. 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유가 이러한 물질의 한 예이다. 그렇지만, 또 다른 물질이 습윤을 촉진시키기 위하여 포함될 수 있음을 이해하여야 한다. 이러한 물질의 예는 티타늄 산화물, 알루미늄, 실리카, 알루미늄 및 실리카 등을 포함한다. 일반적으로, 존재할 때, 이러한 물질은 건조 음극 체계의 최대 약 10중량%의 농도로 제공된다. 이러한 물질의 추가 논의는 Jeffrey Phillips의 미국 특허 6,811,926(2004.11.2. 공고), 명칭 "Formulation of Zinc Negative Electrode for Rechargeable Cells Having an Alkaline Electrolyte"에서 찾을 수 있으며, 본 문헌은 모든 목적을 위하여 참고문헌으로 수록된다.

[0125] 본 명세서에 기재된 아연 음극은, 아연 음극의 전기화학적 활성 성분과 니켈 양극 사이의 전도성 소통을 달성하는 물질을 함유한다. 전술한 바와 같이, 계면활성제가 코팅된 입자를 음극에 도입하는 것이 전극의 전반적인 전류 이동 용량을 증가시킨다는 것을 본 발명의 발명자들이 밝혀냈다. 따라서, 본 발명의 한 양상은 계면활성제가 코팅된 입자를 포함하는 음극이다. 전도성 입자, 특히 섬유를 위한 물질은 탄소, 세라믹, 금속, 금속 산화물, 및 이들의 조합을 포함한다. 이러한 조합은 예를 들면 탄소 섬유, 금속화된 탄소 섬유, 주석, 및 납(특히 주석 및 납 코팅된 아연 섬유)을 포함하나, 여기에 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 한 양상은 계면활성제로 코팅된 탄소 입자 및 전기화학적 활성 아연을 포함하는 아연 음극이다. 특정 구체 예에서, 탄소 입자는 탄소 섬유이다. 또 다른 구체 예에서, 탄소 섬유는 전술한 바와 같이 금속화된다.

[0126] 계면활성제가 코팅된 섬유는 자신들의 연장된 구조 및 네트워크를 형성할 수 있는 능력 때문에 매우 우수하게 작동한다. 본 명세서에 기재된 계면활성제가 코팅된 입자, 특히 섬유는 또한 또 다른 기능, 예를 들면 전술한 바와 같은 관수체로서 기능을 하거나 및/또는 또 다른 입자 또는 섬유와 결합되어 사용될 수 있다. 일부 구체 예에서, 계면활성제가 코팅된 섬유는 탄소 섬유이다.

[0127] 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유는 비스무스 산화물, 아연 등과 같은 또 다른 활물질과 함께 매우 우수한 전도성 매트릭스를 형성하기 위하여 음극 내의 균일한 분배를 보장하는 것을 돕는다. 이는 예를 들면, 약 11C 또는 17C 비율 또는 그 이상에서 약 10C 또는 그 이상과 같은 매우 높은 비율의 방전을 산출한다.

[0128] 지시된 바와 같이, 탄소 섬유가 사용될 때, 탄소 섬유의 치수가 주의깊게 제어될 수 있다. 길이는 분리막 관통(piercing) 상황을 증가시키지 않도록 선택되어야 한다. 젤리롤 구성의 경우, 예를 들면, 일반적으로 2 mm는 너무 길며, 특히 예컨대 400 마이크로미터의 넓은 지름과 쌍을 이루는 경우 너무 길다. 일부 구체 예에서, 탄소 섬유는 길이가 약 10 μm 내지 500 μm이며, 지름이 약 1 μm 내지 50 μm이며, 길이 대 폭의 비율은 약 50:1 내지 약 10:1이다. 또 다른 구체 예에서, 탄소 섬유는 길이가 약 100 μm 내지 400 μm이며, 지름이 약 2.5 μm 내지 40 μm이며, 길이 대 폭의 비율은 약 40:1 내지 약 10:1이다. 또 다른 구체 예에서, 탄소 섬유는 길이가 약 100 μm 내지 300 μm이며, 지름이 약 5 μm 내지 20 μm이며, 길이 대 폭의 비율은 약 30:1 내지 약 10:1이다. 작은 크기의 탄소 섬유는 전극 내에 균일하게 분포되어 전도도를 더욱 강화시킬 수 있다. 일부 구체 예에서 섬유는 코팅 또는 전극 혼합물에 대한 추가 이전에, 체질(sieving), 필터링, 또는 또 다른 크기 조정 과정을 요구하지 않는 형태로 제공될 수 있다.

- [0129] 본 명세서에 기재된 전극에 사용되는 탄소 섬유는 일반적으로 대부분 탄소 원자로 구성된 얇은 섬유이다. 탄소 원자는 섬유의 장축에 다소 평행하게 배열된 미세 결정(microscopic crystal)으로 함께 결합될 수 있다. 결정 배열은 섬유를 그 크기에 대하여 매우 강하게 만든다. 큰 인장 강도, 적은 중량, 및 낮은 열 팽창과 같은 탄소 섬유의 특성은, 전술한 바와 같은 개선된 전도도, 흡습(wicking), 등뿐만 아니라 아연 음극에 더욱 가벼운 중량 및 구조적 집약성을 부여하는 능력으로 인하여, 본 명세서에 기재된 바와 같은 전극에 대하여 상기 탄소 섬유를 매우 유용하게 만든다. 한 구체 예에서, 본 명세서에 기재된 아연 음극은 음극의 건조 중량에 대하여 3중량% 미만의 탄소 섬유를 가지며, 또 다른 구체 예에서, 음극의 건조 중량에 대하여 2중량% 미만의 탄소 섬유를 가진다.
- [0130] 본 발명에 적합한 탄소 섬유는 해당 업계의 통상의 기술자에 의해 인식되는 여러 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들면, 탄소 섬유는 가끔 흑연으로 변환되는 탄소의 길고 얇은 필라멘트로 제조될 수 있다. 탄소 필라멘트를 제조하는 통상적인 방법은 폴리아크릴로니트릴(PAN)의 산화 및 열분해이다. 통상적인 제조 방법은 PAN을 약 300 °C까지 공기 중에서 가열하는 것을 포함하며, 이는 많은 수소 결합을 깨뜨리고 상기 물질을 산화시킨다. 산화된 PAN을 그 후 아르곤과 같은 불활성 기체 분위기를 갖는 노 안에 배치하고 약 2000 °C까지 가열하며, 이는 물질의 흑연화(graphitization)를 유발하고, 분자 결합 구조를 변화시킨다. 가열할 때, 이들 사슬들은 측면끼리(side-to-side)(즉, 사다리꼴 폴리머) 결합하여, 좁은 그래핀(graphene) 시트를 형성하는데 이들은 최종적으로 융합되어 전형적으로 93-95% 탄소 함량을 갖는 단일의 등근 필라멘트를 형성한다. 탄소 섬유는 또한 PAN 대신에 피치(pitch) 또는 레이온(rayon)과 같은 또 다른 탄소질 전구체를 사용하여 제조될 수 있다. 탄소는 예를 들면 모듈러스, 강도 또는 전도도를 개선시키기 위하여 열 처리 공정에 의해 더욱 강화될 수 있다. 1500 °C 내지 2000 °C 범위(탄화(carbonization))에서 가열된 탄소는 매우 큰 인장 강도(820,000 psi 또는 5,650 MPa 또는 5,650 N/mm²)를 나타내는 한편, 2500 °C 내지 3000 °C(흑연화(graphitizing))에서 가열된 탄소 섬유는 큰 탄성률(77,000,000 psi 또는 531 GPa 또는 531 kN/mm²)을 나타낸다. 비록 sp² 및 sp³의 상대량이 탄소 섬유의 전도도를 변화시킬 수 있지만, 전도도는 본 명세서에 기재된 장점의 주요한 양상이다. 흑연성 탄소의 모폴로지에 의존하여, 더 큰 흑연 성질이 섬유에 더 큰 전도도를 부여할 수 있다.
- [0131] 전술한 바와 같이, 본 명세서에 기재된 아연 음극에서 사용되는 입자는 일반적으로 계면활성제로 코팅된다. 계면활성제는, 액체의 표면 장력을 감소시키고, 더욱 용이한 살포를 가능하게 하고, 그리고 두 물질, 예를 들어 기체-액체, 액체-액체 및 고체-액체 계면 사이의 계면 장력을 감소시키는 습윤제이다. 본 명세서에 기재된 계면활성제는 이온성이거나 비이온성일 수 있다. 한 구체 예에서 계면활성제는 폴리모의 폴리글리콜 페틸리의 비이온성 구성원이다. 특정 구체 예에서, 계면활성제는 트리톤(Triton)이다. 더욱 특정한 구체 예에서, 계면활성제는 트리톤(Triton) X-100이다. 트리톤(Triton) X-100 (C₁₄H₂₂O(C₂H₄O))은
- [0132] 친수성 폴리에틸렌 산화물 그룹(평균 9.5 에틸렌 산화물 단위체) 및 탄화수소 호지성 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페닐 그룹을 갖는 비이온성 계면활성제이다. 해당 분야의 통상의 기술자들은 다른 트리톤(Triton)을 비롯하여 또 다른 계면활성제가 본 명세서에 기재된 계면활성제가 코팅된 섬유를 제조하기에 적합할 수 있음을 인식할 수 있다. 본 발명에 적합한 계면활성제는 트리톤(Triton), 폴옥사머 및 플루오로계면활성제(예를 들면 Dupont Corporaton of Wilmington DE로부터 구입 가능한 상표명 Zonyl™인 일종의 플루오로계면활성제) 중 적어도 하나를 포함한다.
- [0133] 계면활성제는 다음을 포함하여 본 명세서에 기재된 아연 음극에 다양한 장점을 부여한다: (1) 전극 제조 동안의 우수한 혼합(미처리된 탄소는 전극을 제조하기 위하여 사용된 액체 매질 위를 부유하는 것으로 관찰되었음), (2) 계면활성제가 탄소 표면에 친수성을 부여함에 따른 우수한 관수(irrigation), (3) 탄소 상부의 아연 증착에 대한 개선된 저항성(이에 따라 탄소가 전도성 증강제 및 관수제로서 지속적으로 기능을 하는 것을 가능하게 함), 및 (4) 아연 전극의 정상 작동 동안의 수소 기체의 감소된 발생.
- [0134] 전술한 바와 같이, 일부 열처리된 탄소 섬유 및/또는 큰 표면 에너지를 생성하기 위한 방식으로 제조된 탄소 섬유, 예를 들면 열분해 방법에 의한 더욱 큰 산소 함량으로 인한 더욱 친수성인 표면을 갖는 탄소 섬유는, 더욱 우수한 전도도(및 흡습 활동(wicking action))을 나타낼 수 있다. 계면활성제 코팅을 갖는 탄소 섬유는 개선된 흡습 특성을 가진다. 전술한 바와 같이, 이론적 제한에 구애됨이 없이, 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유는 전자 전도도를 증가시킴으로써 전극 표면에서의 균일한 반응(reaction)을 촉진하는 것으로 여겨진다. 또한 계면활성제 코팅은 탄소 섬유의 열 처리에 의해 부여될 수 있는 개선된 전도도 등을 유지하는 역할을 하는 것으로 여겨진다. 따라서, 본 발명의 한 양상은 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유이며, 여기서 탄소 섬유는 약 2000 °C 내지

약 3000℃로 사전 열처리된다. 계면활성제 코팅은 섬유의 친수성을 증가시켜서 증가된 전해질 이동을 통하여 전도도를 유지하는 것을 돕고, 활성 아연이 용해되어 탄소 섬유상에 증착되는 것을 방지한다. 본 발명의 또 다른 양상은 다음 단계를 포함하는, 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유의 제조 방법이다: i) 탄소 섬유를 약 2000℃ 내지 약 3000℃로 열처리하는 단계; 및 ii) 열처리된 상기 탄소 섬유를 계면활성제에 노출시키는 단계. 한 구체 예에서 계면활성제는 폴리글리콜 패밀리의 비-이온성 계면활성제이다. 또 다른 구체 예에서 계면활성제는 트리톤(Triton)이다. 또 다른 구체 예에서 계면활성제는 트리톤(Triton) X-100이다.

[0135] 본 명세서에 기재된 아연 음극에서, 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유는 전극 전반에 균일하게 분포하며, 즉 현미경을 사용한 육안 관찰에 의하면 명백한 덩어리(lump) 또는 응집체가 존재하지 않는다. 탄소 섬유의 부가는 전극 전극에서 균일하게 분배된다. 혼합은 우수한 구성성분 분포를 보장하기 위하여 고전단 블레이드를 사용하여 수행되며; 현미경 분석으로 탄소 섬유의 균일한 분포를 확인한다. 균일한 분포는 아연 및 비스무스 산화물과 같은 또 다른 활물질과 함께 전도성 매트릭스를 형성한다. 탄소 섬유를 갖는 전극은 방전/충전 사이클 동안 우수한 전도도 및 접촉성을 유지할 것이다.

[0136] 전술한 바와 같이, 아연 입자를 코팅하기 위하여 납을 사용하는 일부 구체 예에서, 납은 아연 음극 활물질 중량의 약 0.05중량% 미만이다. 아연 음극 활물질 및 다른 물질 중의 납의 전체 함량은 약 0.05% 미만이다. 본 명세서에 기재된 탄소 섬유는 또한 다른 금속에 의해 금속화될 수 있다. 한 구체 예에서 탄소 섬유는 납, 주석, 인듐, 비스무스, 은 및 이들의 혼합물 또는 합금 중 적어도 하나에 의해 금속화된다. 한 구체 예에서, 탄소 섬유는 납에 의해 금속화된다. 더욱 특정 구체 예에서, 탄소 섬유를 금속 염의 용액에 슬러리화시켜서 탄소 섬유를 금속화시킨다. 더욱 특정 구체 예에서, 탄소 섬유를 납 및/또는 주석으로 금속화시키기 위하여 탄소 섬유를 납 염 및/또는 주석 염으로 처리한다.

[0137] 전술한 바와 같이, 적절한 점도를 가지며 아연 전극의 제조 동안 작업하기 용이한 슬러리/페이스트를 사용하여 아연 음극을 제조할 수 있다. 이러한 슬러리/페이스트는 납 및 주석 염을 아연 입자, 증점제 및 액체 예컨대 물을 함유하는 혼합물에 첨가하여 선택적으로 코팅된 아연 입자를 가진다. 아연 산화물(ZnO), 비스무스 산화물(Bi₂O₃), 분산제, 및 결합제 예컨대 테플론(Teflon)과 같은 구성성분이 또한 첨가된다. 본 발명의 이러한 양상에 적합한 결합제는 비제한적으로 P.T.F.E., 스티렌 부타디엔 고무(styrene butadiene rubber), 폴리스티렌, 및 HEC 등을 포함한다. 본 발명의 이러한 양상에 적합한 분산제는 비제한적으로 소우프(soap), 유기 분산제, 암모늄 염 분산제, 왁스 분산제를 포함한다. 본 발명의 이러한 양상에 따르는 상업적으로 구입가능한 분산제의 예는 NopcosperseTM (Nopco Paper Technology Australia Pty. Ltd.사로부터 구입가능한 분산제인 액체 시리즈의 상표명)이다. 본 발명의 이러한 양상에 적합한 액체는 비제한적으로 물, 알코올, 에테르 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0138] 계면활성제가 코팅된 입자가 아연 음극 내에 혼입될 수 있다. 또한 전술한 바와 같이, 입자는 선택적으로 금속화된 탄소 섬유일 수 있다. 일반적으로, 탄소 섬유는 계면활성제, 및 선택적으로 금속으로 코팅되고, 일부 경우 또 다른 구성성분에 첨가되어 음성 전류 집전체에 적용하기 위한 슬러리/페이스트를 제조한다. 탄소 섬유를 예를 들면 금속 염 함유 용액에 대한 노출, 플라즈마 기상 증착(PVD), 화학 기상 증착(CVD), 및 해당 업계의 통상의 기술자에게 공지된 또 다른 방법에 의해 먼저 금속화하고; 그 후 계면활성제에 노출시킬 수 있다. 또는 탄소 섬유를 계면활성제로 처리하고, 그 후 금속화 공정을 수행할 수 있다. 또는 탄소 섬유를 단일 단계에서 금속화 및 계면활성제로 코팅시킬 수도 있다.

[0139] 한 실시예에서, 금속 염과 계면활성제를 증점제, 및 액체를 함유하는 혼합물에 첨가함으로써 탄소 섬유를 코팅한다. 계면활성제는 전술한 것 중 어느 하나, 예컨대 트리톤(Triton)일 수 있다. 금속 염은 임의 적절한 금속 염, 예컨대 납 염, 주석 염 등일 수 있다. 금속 염의 상대 이온은 코팅에 도움이 되도록 선택될 수 있으며, 예컨대 액체에 더욱 가용성인 상대 이온일 수 있다. 증점제는 전극을 형성하기 위해 사용되는 최종 페이스트 또는 슬러리의 형성에 도움을 준다. 증점제는 비제한적으로 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 하이드록시에틸셀룰로오스(HEC), 하이드록실프로필메틸셀룰로오스(HPMC) 등을 포함한다. 액체는 수성(aqueous), 유기성(organic), 또는 이들의 혼합일 수 있다. 예를 들면, 혼합물의 구성성분을 용해시키거나 및/또는 현탁시키는 것을 돕기 위하여 물을 단독으로 또는 알코올 또는 에테르와 혼합하여 사용할 수 있다. 요변제(thixotropic agent)가 선택적으로 첨가될 수 있다. 특정 실시예에서, 탄소 섬유는 이들을 물 중에서 납 염, 예를 들면 납 아세테이트, CMC, 및 트리톤(Triton) X-100와 혼합시킴으로써 코팅될 수 있다. 또 다른 구체 예에서, 탄소 섬유를 별도로 12시간 동안 2% 수용액 중에서 Triton X-100으로 처리한다. 그 후 금속 염, 예를 들면 납 아세테이트를 증점제, 예를 들면 CMC와 함께 첨가하여 혼합물을 형성하며 여기서 탄소 섬유가 계면활성제로 코팅된다. 그 대신에, 또는 또한, 아

연을 함유하는 페이스트의 구성성분에 혼합물이 첨가될 때 금속화 과정이 일어날 수 있으며, 이는 산화물 환원에 필요한 음성 산화환원(redox) 전위를 아연상의 금속 또는 아연과 접촉하는 섬유상의 금속에 제공한다.

[0140] 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유를 그 후 음성 전류 집전체에 대한 적용을 위한 슬러리/페이스트를 형성하기 위하여 또 다른 시약과 함께 혼합시켜 아연 음극에 혼입시킨다. 먼저, 아연 산화물(ZnO), 비스무스 산화물(Bi₂O₃), 분산제, 및 결합제 예컨대 테플론(Teflon)과 같은 나머지 아연 전극 구성성분을 섬유 코팅 혼합물에 첨가한다. 그 후, 산출된 슬러리를 음극에 혼입시킨다. 음성 전류 집전체를 코팅하기 위하여 사용되는 슬러리/페이스트를 형성하기 위해 예컨대 불용성 부식 방지제와 같은 또 다른 첨가제를 포함시킬 수도 있다. 이러한 구성성분들은 슬러리에 첨가될 때 사전-혼합된 분말 형태일 수 있으며, 혼합 이후에 처리되는 슬러리 또는 페이스트를 형성한다. 음극 제조의 한 양상은 제조 기간에 걸친 슬러리 및 페이스트의 안정성이다. 다양한 구체 예에서, 페이스트/슬러리는 슬러리 제조에서부터 기판상으로 페이스팅되는 시간 기간에 걸쳐 안정하여야 하며, 이 과정은 4-6시간 또는 그 이상 소요될 수 있다. 극히 소량의 납 및/또는 주석의 첨가가 페이스트/슬러리를 안정화시키는 것으로 밝혀졌다. 일부 구체 예에서, 용해성 납 및 용해성 주석은 별도로 첨가될 수 있다.

[0141] 아연 음극 제조를 위한 일부 방법은 다음을 특징으로 할 수 있다: (i) 납 및/또는 주석을 아연 및 아연 산화물 중 적어도 하나를 포함하는 아연 입자에 코팅하는 단계; (ii) 탄소 입자를 계면활성제로 코팅하여 계면활성제가 코팅된 탄소 입자를 생성하는 단계; (iii) 코팅된 상기 아연 입자, 상기 계면활성제가 코팅된 탄소 입자, 비스무스 산화물, 분산제, 결합제, 및 액체로부터 페이스트를 형성하는 단계; 및 (iv) 상기 페이스트를 아연 전극내로 혼입시키는 단계. 탄소 입자, 특히 탄소 섬유를 코팅하기 위한 본 명세서에 기재된 방법이 이러한 방법에 적용가능하다. 본 발명의 이러한 양상에 적합한 결합제는 비제한적으로 P.T.F.E., 스티렌 부타디엔 고무, 폴리스티렌, 및 HEC를 포함한다. 본 발명의 이러한 양상에 적합한 분산제는 비제한적으로 소우프(soup), 유기 분산제, 암모늄 염 분산제, 왁스 분산제를 포함한다. 본 발명의 이러한 양상에 따르는 상업적으로 구입가능한 분산제의 예는 NopcosperseTM (Nopco Paper Technology Australia Pty. Ltd. 사로부터 구입가능한 분산제인 액체 시리즈의 상표명)이다. 본 발명의 이러한 양상에 적합한 액체는 비제한적으로 물, 알코올, 에테르 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0142] 또 다른 구체 예에서, 아연 음극 제조 방법은 다음 단계를 포함한다: (i) 탄소 입자를 계면활성제로 처리하여 계면활성제가 코팅된 탄소 입자를 생성하는 단계; (ii) 상기 계면활성제가 코팅된 탄소 입자를 적어도 전기화학적 활성 아연과 혼합시켜 균일하게 분산된 혼합물을 생성하는 단계; 및 (iii) 기판 전류 집전체를 상기 균일하게 분산된 혼합물로 코팅하는 단계. 한 구체 예에서 탄소 입자는 탄소 섬유이다. 또 다른 구체 예에서, 기판 전류 집전체는 균일하게 분산된 혼합물로 코팅된 이후에 가열된다. 한 구체 예에서, 균일하게 분산된 혼합물로 코팅된 기판 전류 집전체는 번 아웃(burn out) 과정을 거치게 되는데 여기서 아연 전극은 400°C만큼 높은 온도에서 최대 1시간 동안 가열될 수 있다. 일부 구체 예에서, 전극은 불활성 분위기 하에서 약 250°C 내지 약 300°C에서 약 30분 내지 약 60분 동안 가열된다. 또 다른 구체 예에서, 기판 전류 집전체는 불활성 분위기 하에서 약 260°C에서 약 45분 동안 가열된다. 전극이 번 아웃(burn out) 단계에 의해 제조되는 일부 구체 예에서, 번 아웃 단계는 계면활성제 일부를 제거할 수도 있다. 최적으로, 계면활성제 모두를 제거하지 않는 조건이 선택된다. 계면활성제, 예를 들면 트리톤(Triton)이 다양한 분자량으로 상업적으로 구입가능하기 때문에, 특히 예를 들면 분자량에 의해 계면활성제가 선택될 수 있으므로 번아웃 과정 동안 완전히 제거되는 것을 방지할 수 있다. 한 실시예에서, 페이스트된 전류 집전체를 약 200°C 내지 약 400°C에서 약 30분 내지 약 120분 동안 가열한다. 또 다른 실시예에서, 페이스트된 전류 집전체를 약 250°C 내지 약 300°C에서 약 30분 내지 약 60분 동안 가열한다. 트리톤(Triton) X-100가 계면활성제로 사용되는 한 특정 실시예에서, 페이스트된 전류 집전체를 약 260°C에서 약 45분 동안 가열한다(Triton X-100의 끓는점은 약 270°C이다). 이러한 가열 공정을 공기 중에서 수행되나, 또한 전류 집전체 물질(예컨대 구리)의 산화 및 계면활성제의 분해를 제한하기 위해 불활성 분위기 하에서 또는 진공 하에서 수행될 수도 있다.

[0143] 전형적으로 아연 음극을, 예를 들면, 니켈 아연 배터리의 젤리를 전극 어셈블리로 합체하기 이전에, 기판을 약 실온으로 냉각할 수 있다. 한 구체 예에서, 이러한 젤리를 어셈블리는 열처리된 아연 음극으로 권취된(wound) 니켈 양극(전술함)을 포함한다. 이러한 구체 예에 적합한 계면활성제는 비이온성 및 이온성 둘 모두를 비롯하여 본 명세서에 기재된 것들을 포함한다.

[0144] 펜슬 전지 구성과 관련하여, 음극 전류 집전체를 예를 들면 도 2와 관련하여 설명한 바와 같이 겹쳐진 음극 내에 배치한다. 제조 단가를 고려하면서 집전 효율을 최대화하는 것을 고려하여야 한다. 한 실시예에서, 음극 전류 집전체는 황동, 구리, 강(steel), 및 이들의 조합 중 어느 하나 또는 합금으로 제조된다. 일부 구체 예에서, 음

성 전류 집전체는 선택사항으로 수소 발생 억제제를 포함한다. 본 명세서에 기재된 수소 발생 억제제는 주석, 납, 비스무스, 은, 인듐, 및 탄소 중 적어도 하나를 포함한다. 전류 집전체 내에 사용되는 일부 물질은 단지 표면 코팅을 형성할 수도 있다. 일부 구체 예에서, 코팅은 도금(전기도금 및 무전기 도금), 페인팅, 분사(spraying) 등에 의해 도포될 수 있다.

[0145] 전형적으로, 그러나 필수적인 것은 아니게, 음극 전류 집전체는 겔화된 음극에 삽입된 "네일(nail)" 유형의 구조로서 구성된다. "네일"은 좁고 실질적으로 실린더형 모양이며, 선택적으로, 겔화된 전극쪽의 말단을 향하여 점점 좁아진다(tapered).

[0146] 집전 효율과 겔화된 음극 중의 활물질 함량의 균형이 중요하다. 전류 집전체가 실질적으로 실린더 모양일 때, 겔화된 음극과 실제적으로 접촉하는 전류 집전체의 지름 및 길이가 전류 집전체와 겔화된 음극 사이의 경계면 표면적을 결정한다. 일부 실시에서, 전류 집전체의 지름은 배터리 지름의 약 5% 내지 약 20%이거나, 또는 배터리 지름의 약 10% 내지 약 15%이거나, 또는 배터리 지름의 약 10% 내지 약 12%이다. 따라서 겔화된 음극과 실제적으로 접촉하는 전류 집전체의 길이가 중요한 파라미터이다. 전술한 전류 집전체 지름을 고려하면, 일부 구체 예에서, (중공 실린더형 양극에 존재하는) 분리막 내 겔화된 음극의 길이 L^1 및 겔화된 음극 내에 배치된 음극 전류 집전체 부분에 대응하는 길이 L^2 는 다음 관계를 만족한다: $0.5 \leq L^2/L^1 \leq 0.95$, or $0.6 \leq L^2/L^1 \leq 0.9$, 또는 $0.75 \leq L^2/L^1 \leq 0.85$.

[0147] 또 다른 구체 예에서, 표면적을 증가시키고 이에 따라 전류 집전체 효율을 증가시키기 위하여 음극 전류 집전체의 모양을 변화시키는 것이 바람직하다. 일부 구체 예에서, 음극 전류 집전체는 표면적 증강 기하 요소를 포함한다. 따라서, 전류 집전체는 핀, 메쉬, 천공, 나선, 코일, 지그-재그, 용기, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 한 구체 예에서 전류 집전체는 천공된 플레이트 또는 실린더이다. 또 다른 구체 예에서 전류 집전체는 예를 들면, 금속 또는 합금 메쉬를 전류 집전체로 압축시켜 형성된 단단한 메쉬이다. 또 다른 구체 예에서 전류 집전체는 천공된 금속 표면 상부 및/또는 안쪽(실린더의 경우)에 (강성을 제공하기 위하여) 메쉬 또는 발포체를 갖는 천공된 플레이트 또는 실린더이다. 표면적을 증가시키는 이러한 구체 예에서, 전류 집전체의 지름은 덜 중요해지나, 겔화된 전극에 삽입된 전류 집전체의 길이는 충전, 방전 및 재충전을 위하여 활용가능한 겔화된 전극의 양을 최대화하기 위하여 여전히 중요하다. 따라서, 표면적 증강 기하 요소로 인하여 (단순한 실린더 모양과 비교하여) 증가된 표면적을 갖는 본 명세서에 기재된 전류 집전체는 실질적으로 실린더형인 전류 집전체에 대하여 전술한 것보다 평균 지름이 더 작을 수 있다.

[0148] 마지막으로, 본 명세서에 기재된 펜슬 배터리는 음극 전류 집전체와 전기적으로 연결된 음극 단자 플레이트를 포함한다. 단자 플레이트는 도 2와 관련되어 기재한 바와 같이 마감부(206)에 일체화된다.

[0149] 전술한 바와 같이, 전도성 세라믹, 금속, 탄소 등일 수 있는 계면활성제가 코팅된 입자는 젤리롤 전극 구성 또는 펜슬 전지 전극 구성 둘 모두에서 사용될 수 있다. 본 발명의 음극에 적합한 젤리롤 아연 음극 제조 공정은 J. Phillips 및 J. Zhao의 미국 특허 출원 일련번호 10/921,062, 공개번호 US 2005-0064292 A1, 명칭 "Methods of Manufacturing Nickel-Zinc Batteries", (2004.8.17. 출원)에 더욱 기재되어 있으며, 본 문헌은 모든 목적을 위하여 참고문헌으로 수록된다.

[0150] **아연 전극 및 배터리의 성능**

[0151] 밀봉된 이차 Ni-Zn 배터리는 고전력 응용분야, 예컨대 전력 공구 및 하이브리드 전기 자동차용으로 개발되어 왔다. 이러한 배터리는 2000W/kg 이상의 최대 전력 밀도와 함께 매우 우수한 고비율의 충전 및 방전 능력을 나타낸다.

[0152] 전술한 바와 같이, 니켈-아연 전지의 음극에 계면활성제가 코팅된 섬유를 사용하는 것은 고비율 성능을 개선하고 사이클 수명을 증가시킨다. 탄소 섬유의 사용이 음극의 전도도를 개선시키고, 전극의 관수(irrigating)를 위한 (체질 단계로 인한) 고가의 알루미늄 섬유를 사용하는 것으로 밝혀졌다.

[0153] 본 명세서에 기재된 바와 같이 전도성 입자, 특히 섬유를 함유하는 아연 전극을 사용하는 배터리 전지는 여러 방면에서 매우 우수한 성능을 제공한다. 예를 들면, 이들은 전력 공구, 잔디 및 정원용 공구, 및 전기 자동차(하이브리드 전기 자동차 포함)과 같은 응용분야에서 고비율(high rate)로 사용될 때 오랜 사이클 수명을 제공한다. 일부 구체 예에서, 이러한 전지는 연속적으로 고비율(예를 들면, 적어도 약 5C 방전을 또는 적어도 약 10C 충전을, 또는 심지어 적어도 약 25C)로 작동할 때 적어도 약 250 충전-방전 사이클을 제공한다. 일부 경우에, 이들은 동일한 고비율 조건 하에서 적어도 약 500 사이클(및 심지어 최대 700 또는 그 이상 사이클)을 제공

한다.

- [0154] 또한, 형상 변화가 대조군 전지에 비하여 고비율 탄소 섬유 전지에서 개선되는 것으로 나타낸다. 탄소 섬유는 또한 전극 페이스팅 동안 이점을 제공한다. 아연 전위에서 수소 기체를 생성하는 탄소 입자의 본질적인 경향은 계면활성제 및 납, 주석 또는 납-주석 코팅의 사용을 통하여 본 발명에서 제어된다. 계면활성제는 또한 전극 물질 전반에 더욱 우수한 전해질 관수를 촉진하는 것을 돕는다.
- [0155] **실험**
- [0156] **실시예 1. 시험군 전지**
- [0157] 다음과 같이 조성물 1 및 2를 사용하여 음성 전류 집전체를 페이스팅하고 젤리롤-유형의 니켈 아연 전지를 제조하였다:
- [0158] 조성물 1 (시험군): 탄소 섬유(100 중량부, 100 마이크론 평균 길이, 7 마이크론 평균 지름, Toho Tenax America of Rockwood TN으로부터 구입 가능함)를 트리톤(Triton) X-100의 2% 수용액 200 중량부로 코팅하였다. 하이드록시에틸셀룰로오스(20 중량부), 및 1.4 중량부의 납 염을 1400 중량부의 물에 용해시키고 이것을 혼합물에 첨가하였다. 또한 3000 중량부의 ZnO, 97 중량부의 Bi₂O₃, 16 중량부의 Ca(OH)₂, 60% 테플론(Teflon) 결합체를 함유하는 240 중량부의 수성 슬러리, 및 900 중량부의 금속성 아연 분말을 추가하였다.
- [0159] 조성물 2 (대조군): 탄소 섬유, 납 또는 트리톤(Triton) X-100이 없고 알루미늄이나 섬유가 있는 것을 제외하고는 조성물 1과 동일하다.
- [0160] 조성물 1 및 2 각각을 최종적으로 표준 서브-C 크기 전지를 만들기 위하여 음성 전류 집전체 기판에 도포하였으며, 모든 다른 성분을 동일하게 유지시켰다. 전지는 760g H₂O, 1220g 45% 수산화포타슘 용액, 84.7g 소듐 포스페이트 (Na₃PO₄ · 12H₂O), 59g 수산화소듐, 16.8g 수산화리튬, 3.2g 아연 산화물 (ZnO)의 조성을 갖는 전해질을 사용하였다. UBE에 의해 제조된 미세다공성 50 마이크론 분리막 및 셀룰로오스 - 폴리비닐알코올 흡습 분리막을 두 개의 전극 사이에 사용하였다.
- [0161] 양극을 입자간 전도도를 제공하는 코발트(III) 코팅된 층을 포함하는 니켈 수산화물로 제조하였다. 고방전률 능력을 위한 추가적인 전도도를 제공하기 위하여 코발트 금속 분말(2%) 및 니켈 분말(9%)을 양성 페이스팅 혼합물에 첨가하였다.
- [0162] 전지 충전과 첫 번째 형성 충전(formation charge)의 적용 사이에 존재하는 1-2 시간 흡습 시간 동안, 부가된 코발트는 용해되고 음극으로 이동할 수 있다. 도 8 - 13의 데이터와 관련된 전지용 양극은 0% 코발트, 5% 니켈, 0.2% Ca(OH)₂ 및 0.5% 산화이트륨을 사용하였다.
- [0163] 앞서 나열된 모든 전지의 형성(formation)은 동일하게 수행되었다. 전지의 형성(formation)은 최초 전기 충전을 의미한다. 각각의 전지를 91mA에서 20.5시간 동안 충전하고 1A에서 1.0V까지 방전시켰다. 그 후 이들을 0.1A에서 18시간 동안, 그리고 0.075A에서 6.5시간 동안 충전시켰다. 전지를 그 후 사이클링 및 기체발생에 대하여 시험하였다. 사이클링 행위는 도면과 관련하여 이하에서 설명한다.
- [0164] 대조군 전지에서, 전지 작동 동안 전극을 습윤하게 유지하기 위하여 알루미늄과 같은 섬유를 음극의 관수를 위하여 사용하였다. 친수성 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유를 음극에 도입시킴으로써, 상기 섬유는 더욱 우수한 관수를 수행하며 또한 우수한 전자 전도도를 제공한다. 도 4A는 10 amp 방전에서 대조군 전지(알루미늄 섬유 가짐) 대 본 명세서에 기재된 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유의 사이클링 행위를 나타낸다. 도 4A의 상단 두 개의 곡선은 시험군 전지 곡선이다(굵은선). 대조군 전지 곡선은 아래 곡선(가는선)이다. 도 4B는 10 amp 및 20 amp 방전에서(매 50회 사이클마다 20 amp 방전, 24시간의 휴지 기간 있음), 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유를 갖는 전지와 비교한 대조군 전지(알루미늄 섬유 가짐, 가는선)의 사이클 수명을 나타낸다. 도 4A 및 4B는 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유 전지의 사이클링 행위가 (비-전도성)알루미늄 섬유를 갖는 대조군 전지와 상응하는 것을 나타낸다.
- [0165] 도 5A - 5D는 전압(V) 대 방전 용량(A-Hr)의 그래프이며, 여기서 측정치를 각각 8, 54, 104 및 152 사이클에서 20 amp 방전 곡선상에서 취했다. 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유 전극을 함유하는 전지를 알루미늄 섬유를 함유하는 음극이 있는 전지와 비교하였다(점선 곡선이 대조군이다). 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유가 특히 10C 비율 이상의 전류에서 높은 방전 성능을 개선시키는 것이 밝혀졌다. 전극 구조물의 전도도의 개선 및 전자-활물질의 우수한 연결성으로 인하여 전지 전압이 탄소 섬유에 의해 상당히 향상된다. 이는 전극의 음 강화를 감소시키

며 모든 전자-화물질의 참여도(degree of participation)를 향상시킨다. 도 6은 10 amp 및 20 amp 방전(매 50 번째 사이클에서 20 amp (10C)) 하에서, 대조군 전지(가는 곡선)와 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유를 함유하는 전지의 중간점 전압의 비교를 나타낸다. 중간점 전압은 전체 용량의 50%가 소모(drain)되었을 때의 전압이다. 중간점 전압이 두 전극 모두의 작동 전압에 의해 결정되므로, 이러한 중간점 전압은 이러한 지점에서 전체 전압 분극화의 반영이다. 전지가 사이클링함에 따라 변하지 않는 큰 중간점 전압은, 전극이 최소한의 물리적 변화를 진행한다는 징후이다. 중간점 전압은 탄소 섬유 전지에서 상당히 더 크며 250 사이클 이상까지 이러한 개선점이 유지된다.

[0166] 도 7은 30회 방전(15C) 하에서, 대조군 전지(아래 두 개의 가는 곡선)와 계면활성제가 코팅된 탄소 섬유를 함유하는 전지에 대한 방전 용량 대 사이클 지수를 나타낸다. 곡선들은 약 80 사이클 이상에서도 상응하지만, 그 이후에는, 탄소 섬유 전지가 특히 80 내지 최대 150 사이클에서, 방전 용량을 유지하는 상당한 개선점을 나타낸다.

[0167] 도 8은 20 amp 및 30 amp (매 50사이클 마다) 방전(10C 및 15C)에서, 알루미늄 섬유를 함유하는 대조군 전지(4 회 운전)에 대한 방전 용량 대 사이클 지수를 나타낸다. 데이터에 의하면, 곡선이 약 211 사이클 이후 1200 mAh 이하로 하강하는 것을 볼 수 있다.

[0168] 도 9는 20 amp 및 30 amp (매 50 사이클마다) 방전(10C 및 15C)에서, 6-전지 팩 내의 도 8에 도시된 대조군 전지에 대한 방전 용량 대 사이클 지수를 나타낸다. 이러한 조건 하에서의 대조군 전지 팩은 출력이 1200 mAh 이하로 하강하기 이전에 단지 약 160 사이클을 제공하였다.

[0169] 도 10은 30 amp 방전(15C)에서 탄소 섬유를 함유하는 전지에 대한 방전 용량 대 사이클 지수를 나타낸다. 데이터에 의하면, 시험군 전지는 약 1200 mAh에서 최소 260 사이클을 수행하였다. 이러한 조건, 즉 일정한 30 amp 방전 하에서, 덜 엄격한 조건 하의 대조군 전지가 단지 약 211 사이클 동안 1200 mAh를 유지하는 것을 나타내는 도 8의 데이터와 비교하여, 상기 전지는 상당한 스트레스 하에서 우수하게 작동한다.

[0170] 도 11은 20 amp 방전(10C)에서 9-전지 팩 내의 도 10에 도시된 전지에 대한 방전 용량 대 사이클 지수를 나타낸다. 이러한 데이터는 최소 240 사이클에 대하여 약 1200 mAh를 제공하고, 그리고 추가적인 20 사이클에 대하여 거의 유사한 수준을 제공하는 하나의 팩을 나타낸다. 또 다른 팩은 약 280 사이클에 대하여 거의 1200 mAh 출력을 유지하였으며, 최대 340 사이클에 대하여 거의 유사한 수준을 유지하였다. 최대 이론 출력(2000 mAh)의 50퍼센트가 여전히 360 사이클 이후에 명백하였다.

[0171] 도 12는 20 amp 방전(10C)에서, 대조군 전지(알루미늄 섬유) 대 탄소 섬유 전지를 나타낸다. 4개의 시험군 전지 및 대조군 전지를 작동시켰다. 탄소 섬유를 갖는 시험군 전지(굵은선)가 알루미늄 섬유를 갖는 대조군 전지에 비하여 우수한 성능을 나타냈다.

[0172] 도 13은 20 amp 방전(10C)에서, 9-전지 팩 내 대조군 전지(알루미늄 섬유) 대 탄소 섬유 전지를 나타낸다. 탄소 섬유 전지(굵은 곡선)는 181 사이클 이후 1200 mA 출력을 유지하였으며 196 사이클에 대하여 거의 같은 양을 유지하였다. 대조군 전지 팩은 약 175 사이클 이후에 출력을 상실하였다.

[0173] **실시예 2. 수소 발생의 감소**

[0174] 납, 주석을 갖는 전극으로부터 제조된 전지는 종래 전지에 비하여 40-70% 만큼 훨씬 감소된 수소 기체발생을 나타낸다. 또한, 알칼리 용액 중의 탄소가 수소를 발생하는 경향이 있다.

[0175] 아연 및 알칼리 전해질 존재 하에서 수소 기체를 발생하는 탄소 섬유의 촉매 활성의 감소에 대한 트리톤(Triton) 코팅의 효과를 결정하기 위하여, 0.5g의 탄소 섬유를 2g의 2% 수성 트리톤(Triton) X-100으로 코팅하였다. 코팅된 탄소 섬유를 그 후 5g의 아연과 함께 760g H₂O, 1220g의 45% 수산화포타슘 용액, 84.7g 소듐 포스페이트 (Na₃PO₄ · 12H₂O), 59g 수산화소듐, 16.8g 수산화리튬, 및 3.2g 아연 산화물 (ZnO)의 조성을 갖는 용액에 침적시켰다.

표 1

[0176]

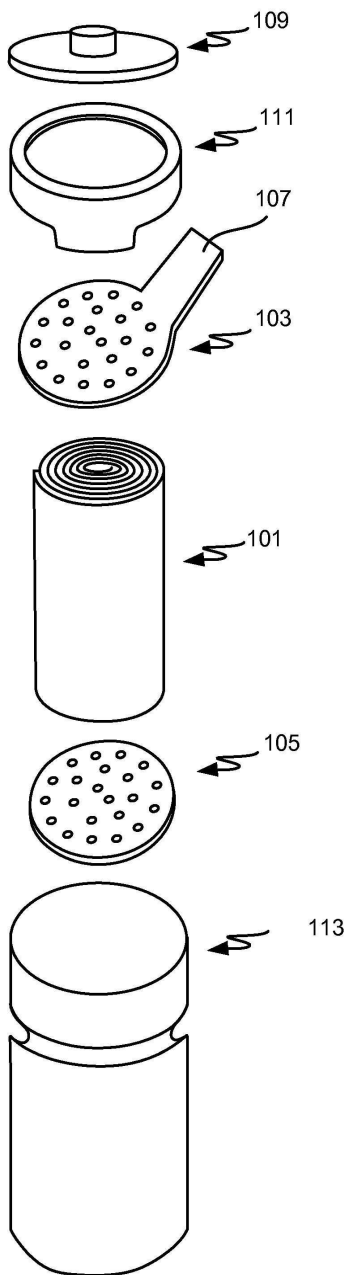
시료	cc/일(Day)
탄소 섬유 없음 (대조군)	0.06
탄소 섬유 (코팅되지 않음)	0.43

탄소 함유 (코팅됨)	0.06
-------------	------

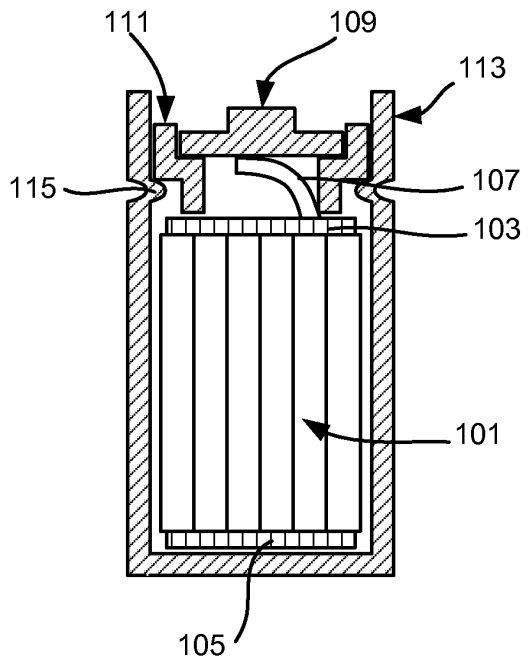
- [0177] 아연의 부식으로 인하여 발생한 기체를 3일 동안 수집하고 측정하였다. 병행하여, 동일한 시험을 함유가 첨가되지 않은 동일 용액에서 코팅되지 않은 탄소 함유에 대하여 수행하였다(5g의 아연을 어떠한 함유도 없는 진술한 용액에 침적하였으며 이를 대조군으로 사용한다).
- [0178] 표 1에 의하면, 트리톤(Triton) 코팅된 탄소 함유는 코팅되지 않은 것(탄소 함유가 첨가되지 않은 것과 동등)보다 감소된 기체발생을 나타낸다.
- [0179] 결과: 2% 트리톤(Triton) 및 납 염으로 코팅된 탄소 함유는 함유가 없는 것 및 코팅되지 않은 함유의 대조군과 비교하여 적은 수소 기체발생을 나타낸다.
- [0180] **결론**
- [0181] 계면활성제가 코팅된 탄소 함유의 사용을 통하여 아연 음극의 전도도가 증가된다. 본 명세서에 기재된 탄소 함유는 예컨대 비스무스 산화물, 아연 금속 등과 같은 또 다른 활물질과 함께 아연 음극 내의 전자 전도성 매트릭스를 형성한다. 본 명세서에 기재된 아연 음극은 특히 니켈 아연 이차 배터리에 유용하다. 계면활성제가 코팅된 탄소 함유 전지의 사이클링 행위는 (비전도성) 알루미늄 함유를 갖는 대조군 전지와 사용하지만, 계면활성제가 코팅된 탄소 함유는 고방전 성능을 향상시킨다. 중간점 전압은 계면활성제가 코팅된 탄소 함유 전지에서 상당히 더 크며 이러한 개선점은 250 사이클 이상에서 유지된다. 추가로, 계면활성제가 코팅된 탄소 함유 전지는 대조군 전지에 비하여 방전 용량을 유지하는데 있어서 상당한 개선점을 나타낸다.

도면

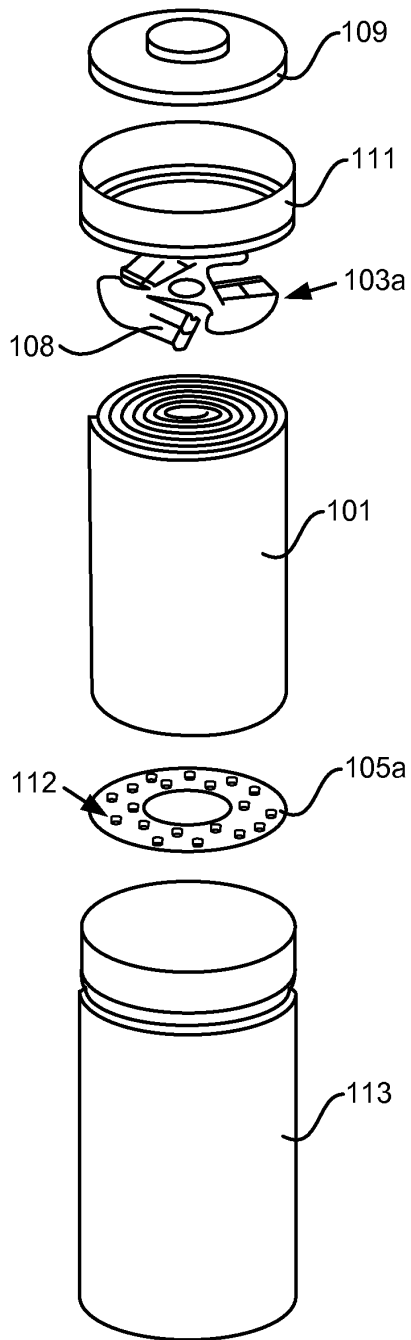
도면1a



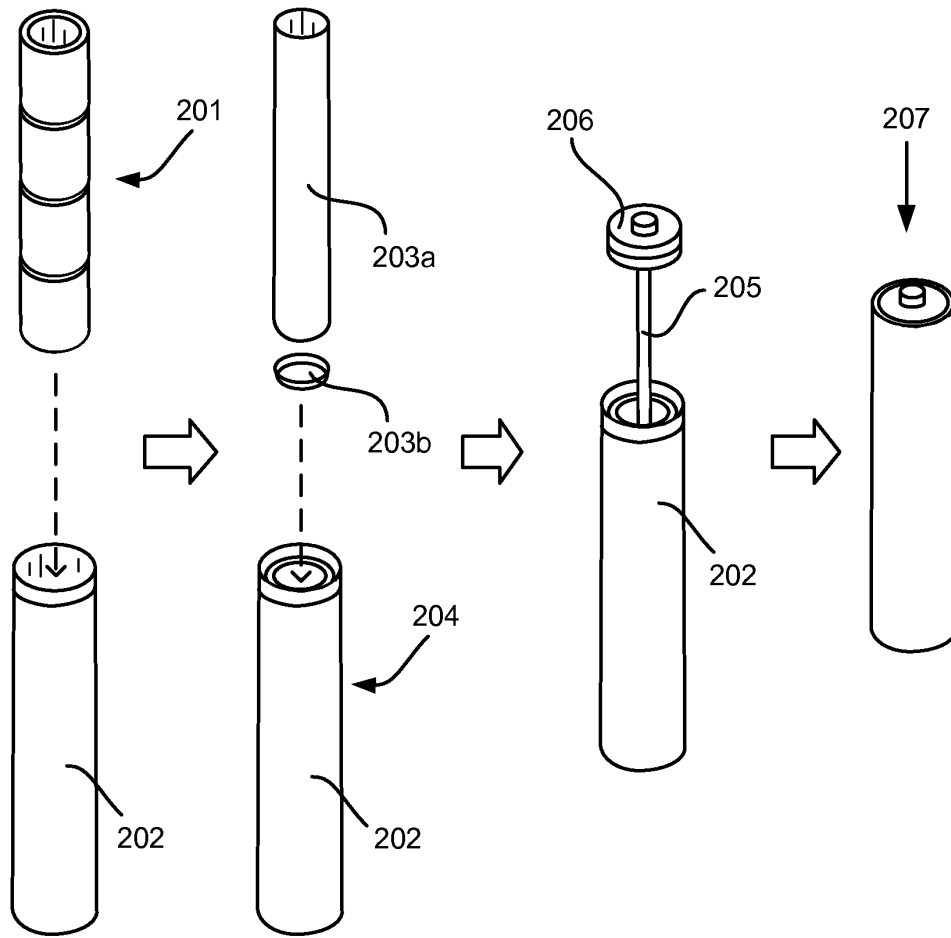
도면1b



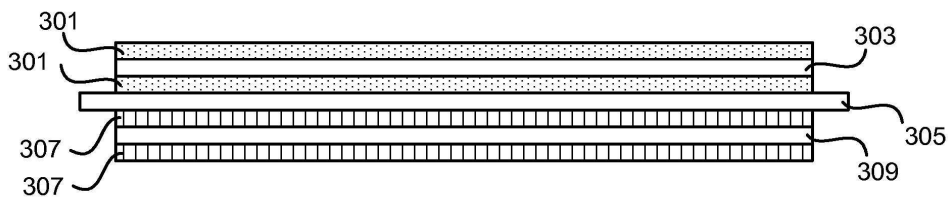
도면1c



도면2

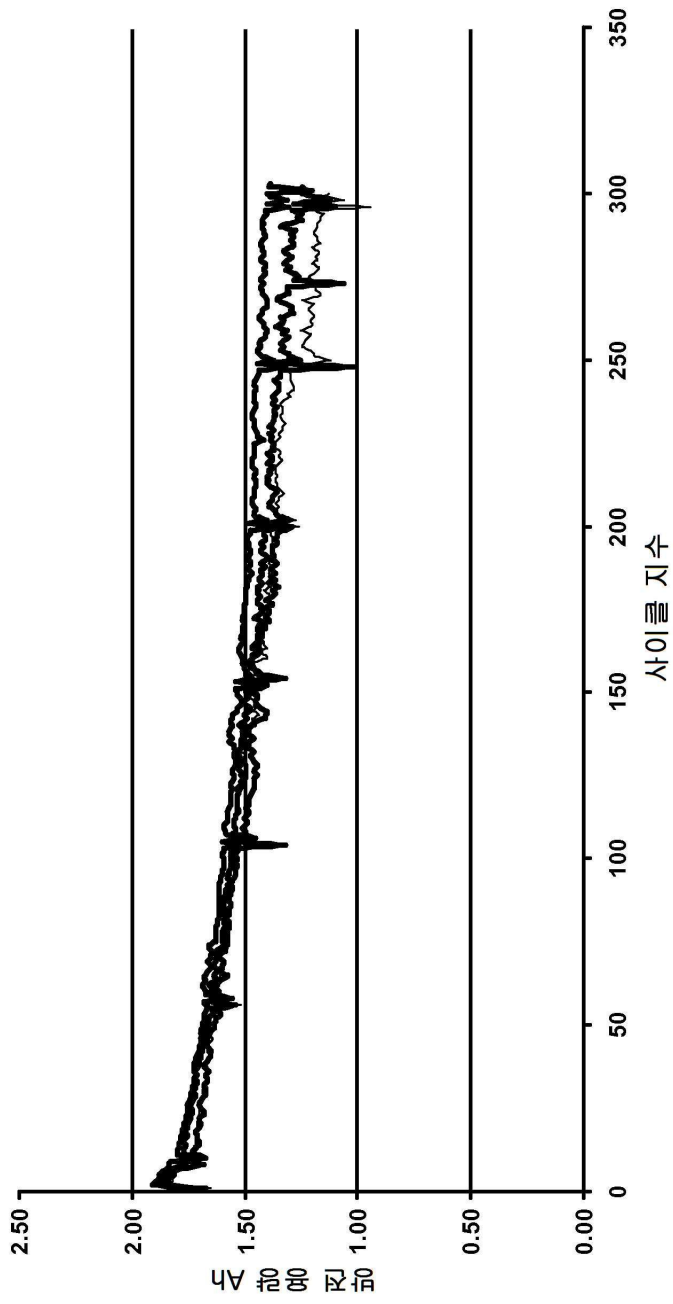


도면3



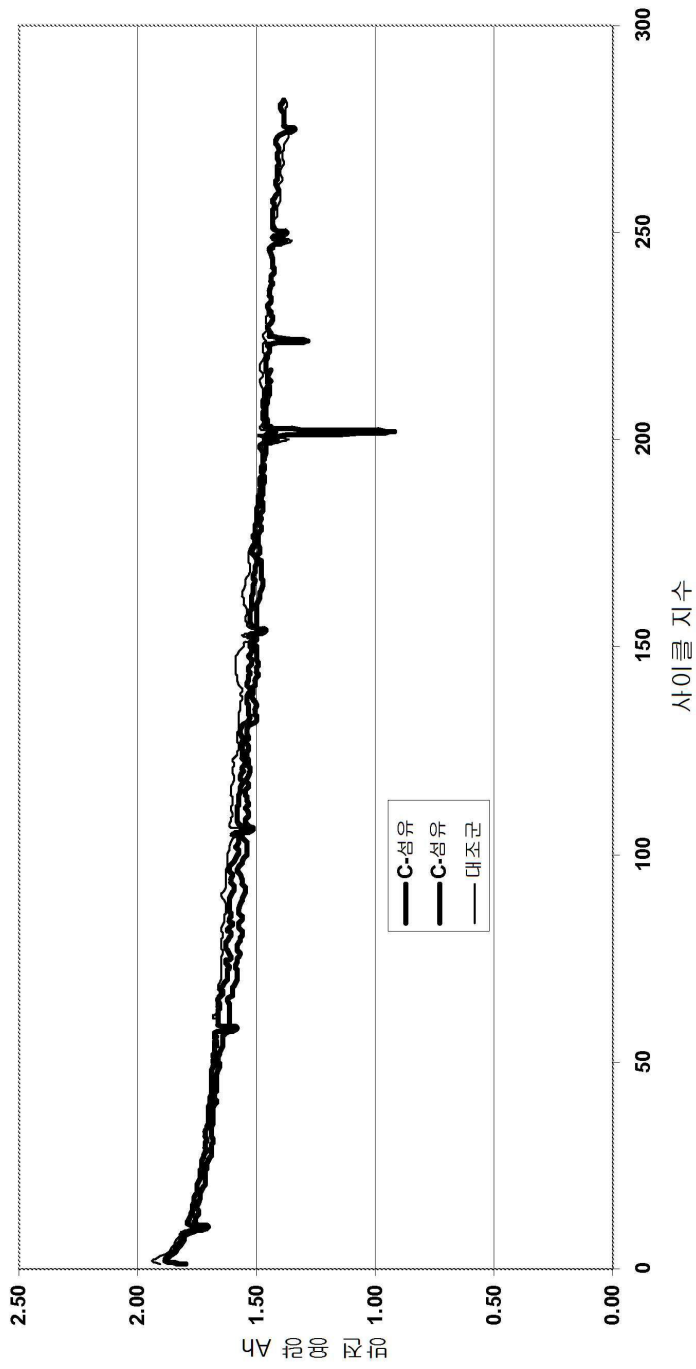
도면4a

10A 방전에서 대조군 대 C 섬유 전지의 사이클링 행위



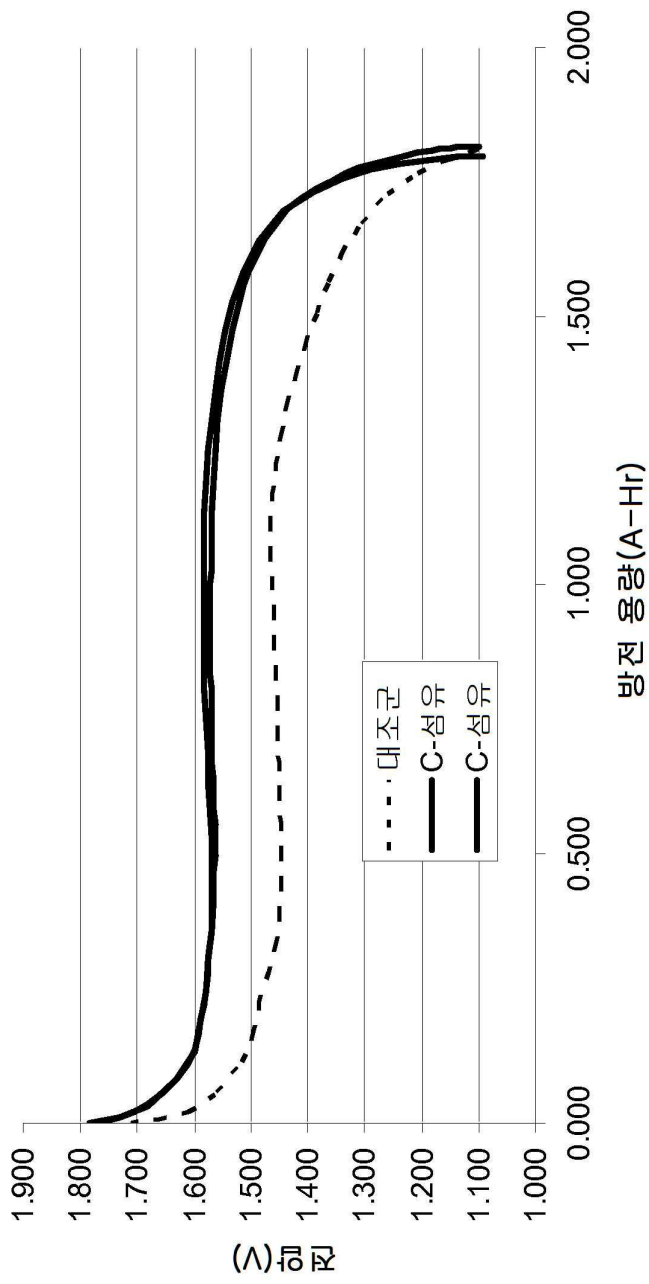
도면4b

10Amp 및 20Amp 방전하에서 대조군 전지 대 탄소 섬유 전지의 사이클 수명



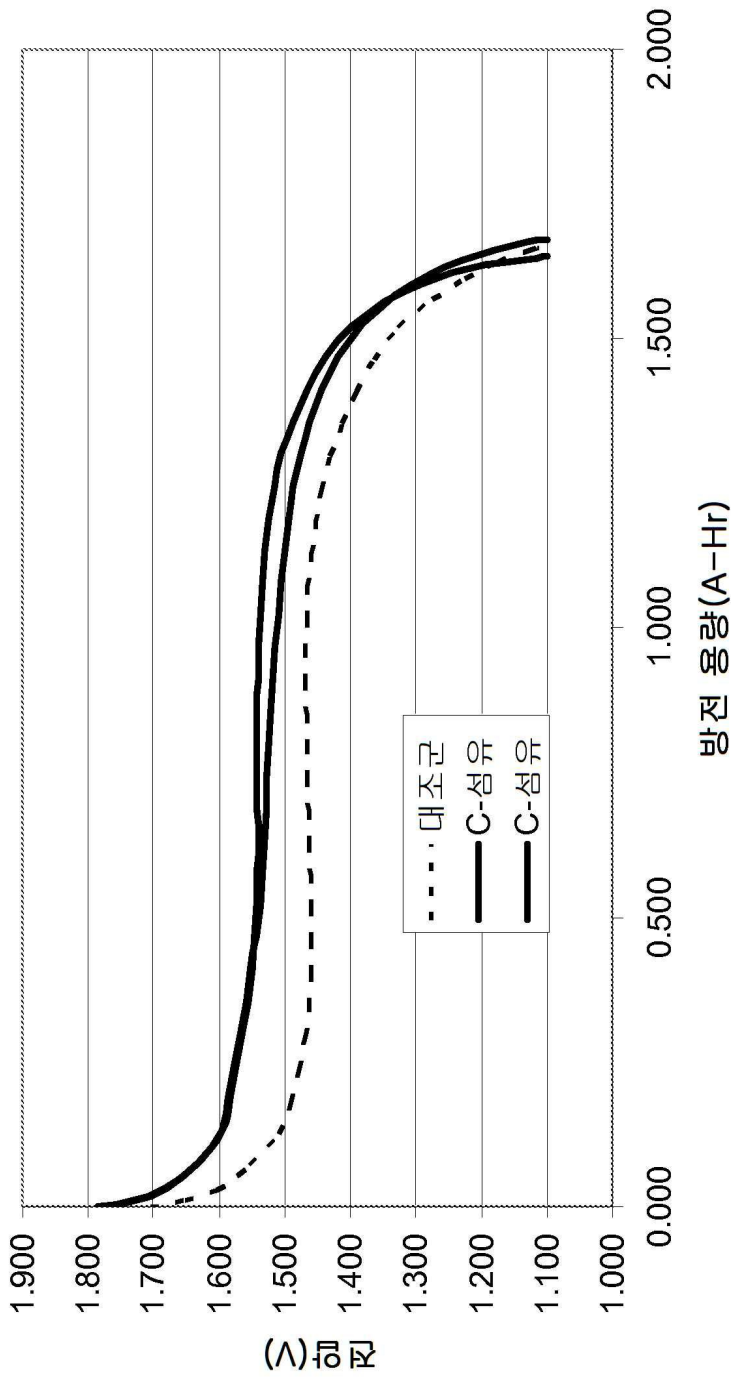
도면5a

8 사이클에서 20Amp 방전 곡선



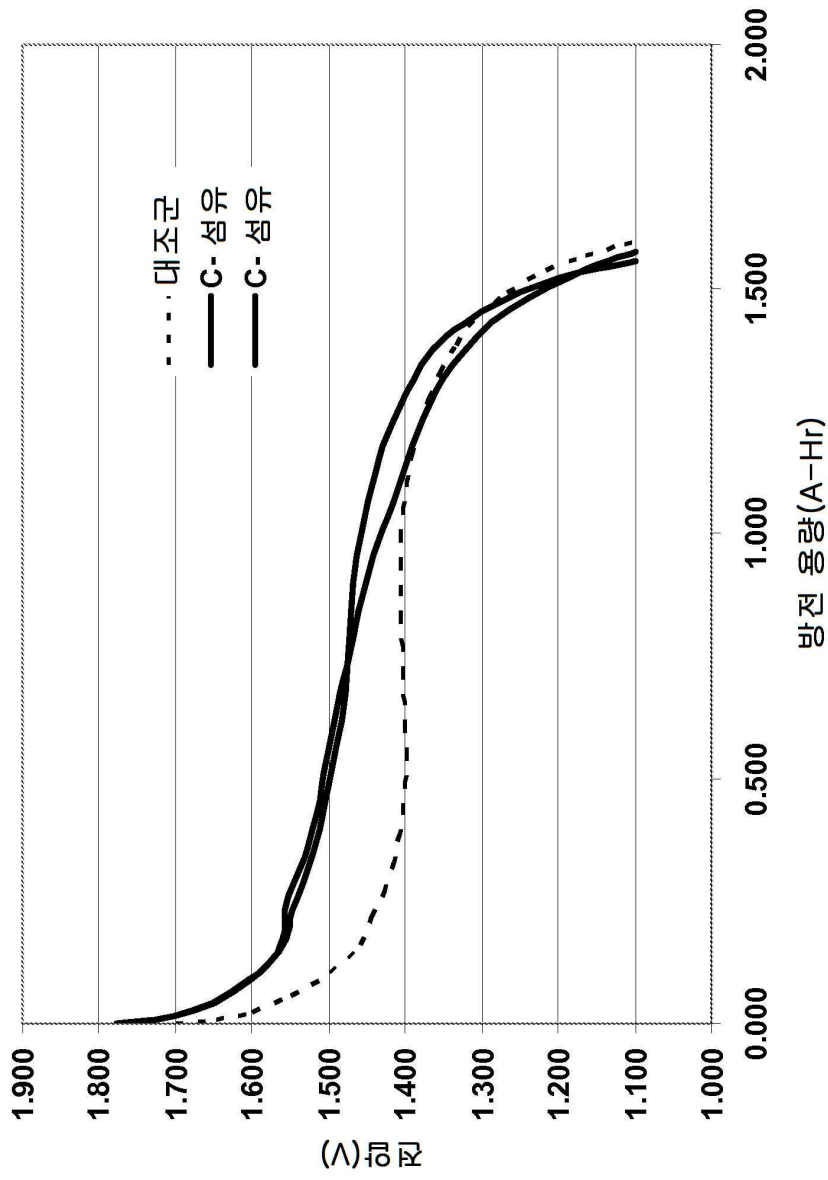
도면5b

54 사이클에서 20Amp 방전 곡선



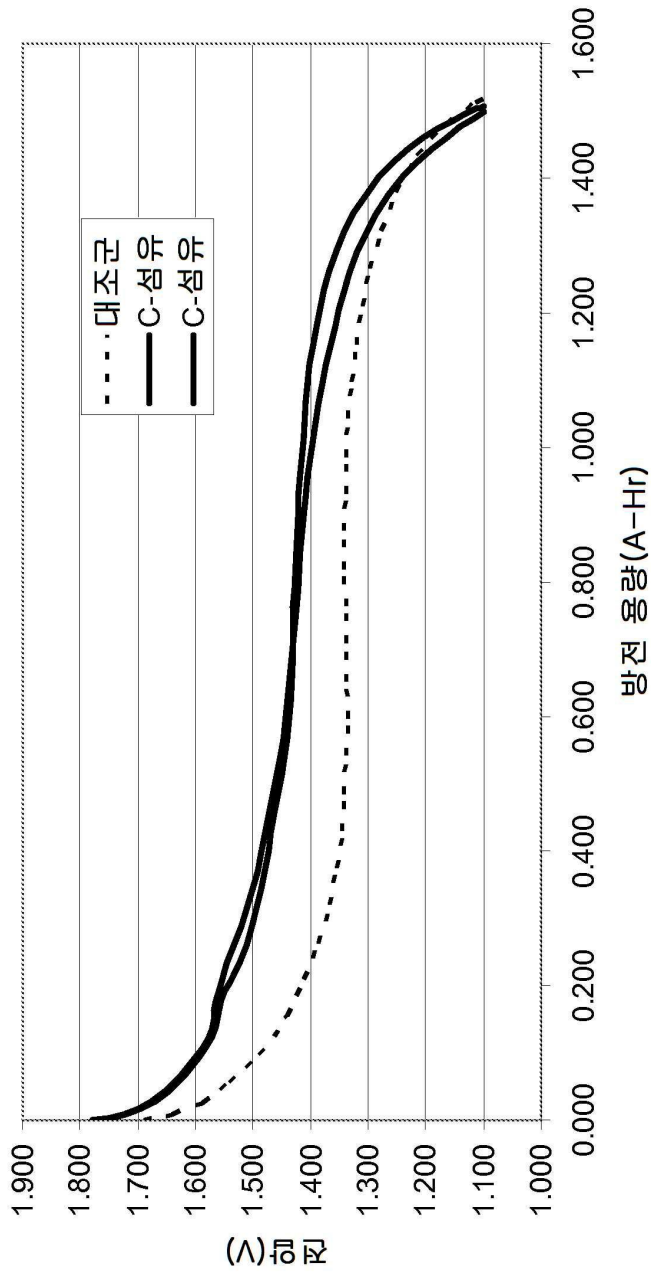
도면5c

104 사이클에서 20Amp 방전 곡선



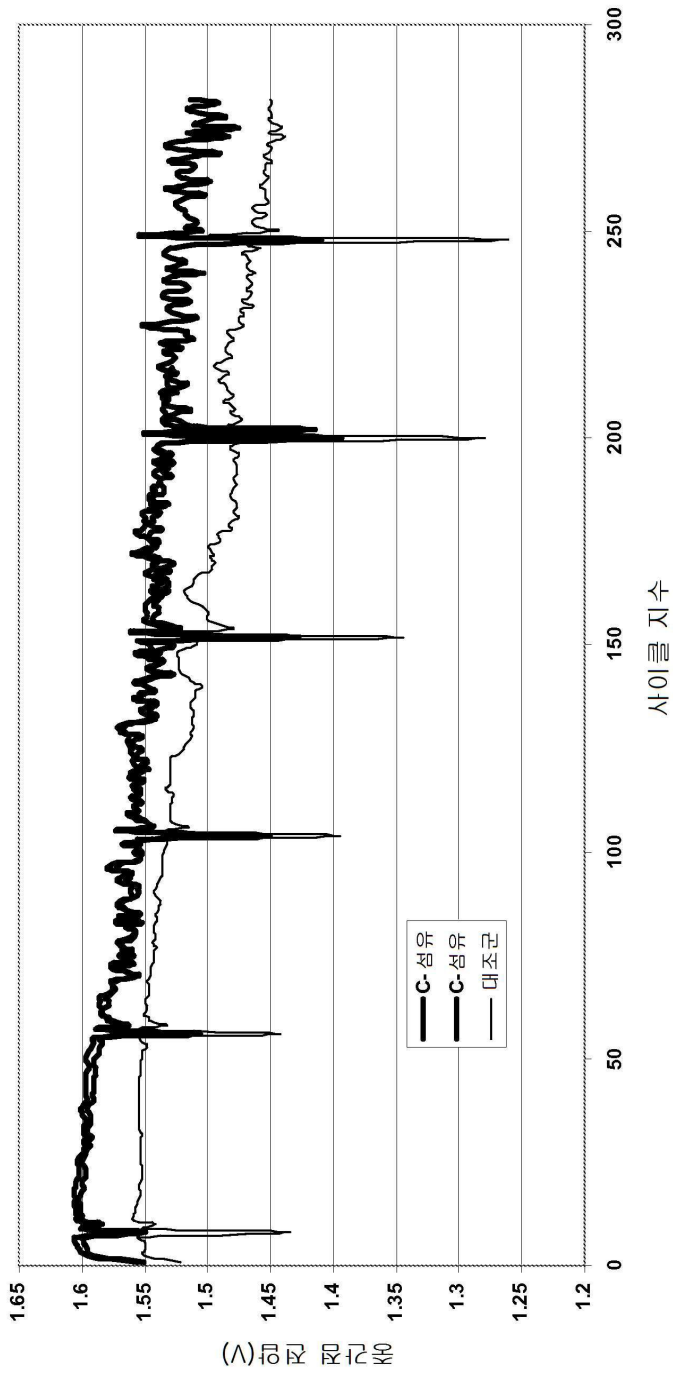
도면5d

152 사이클에서 20Amp 방전 곡선



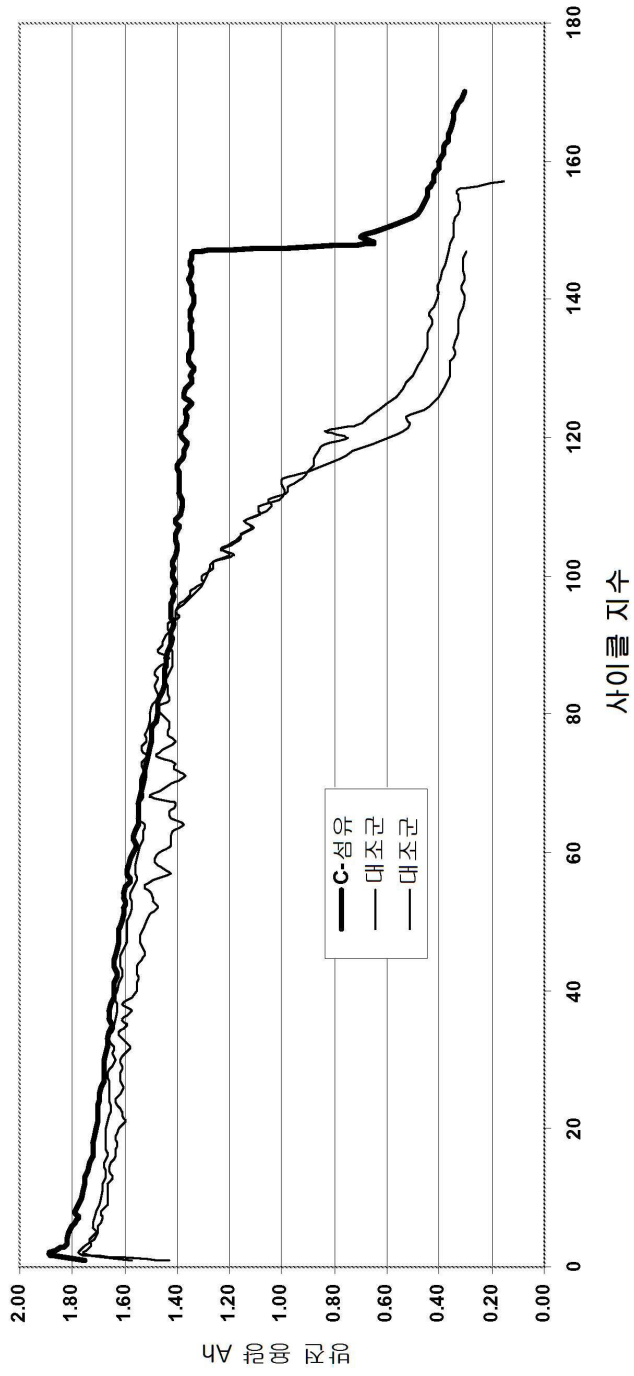
도면6

10A 및 20A 방전 하에서, 대조군 대 C 섬유의 중간점 전압 비교



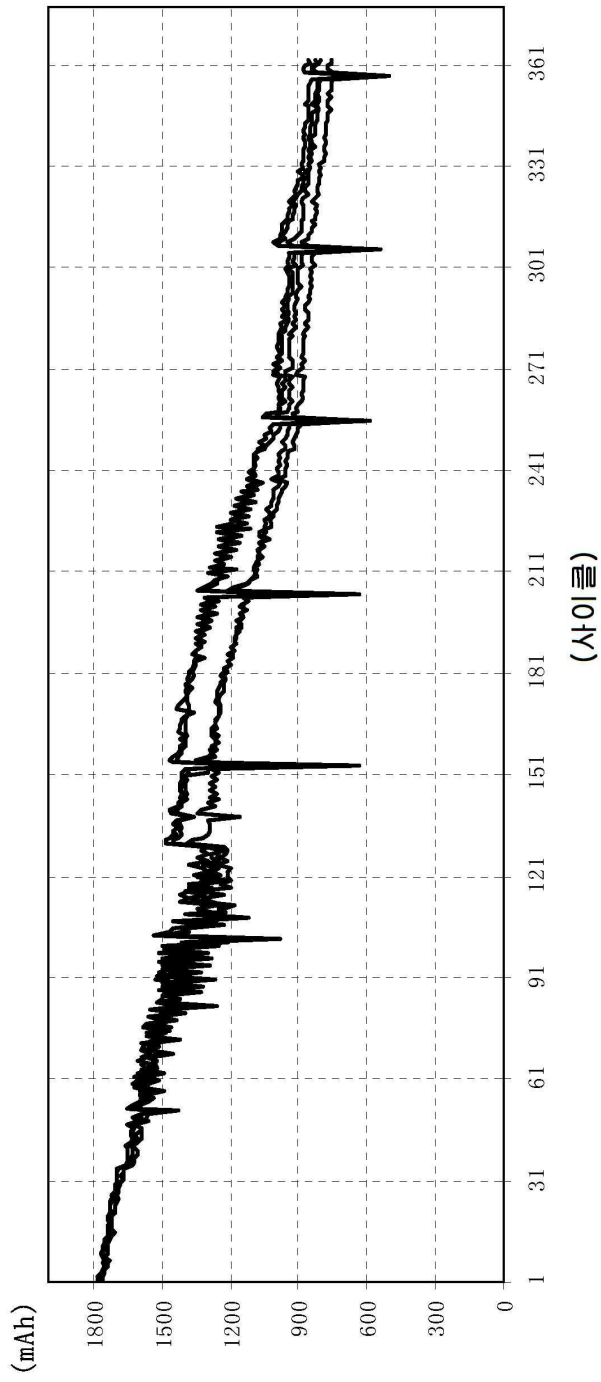
도면7

30A에서 대조군 대 C 섬유 전지의 사이클 수명



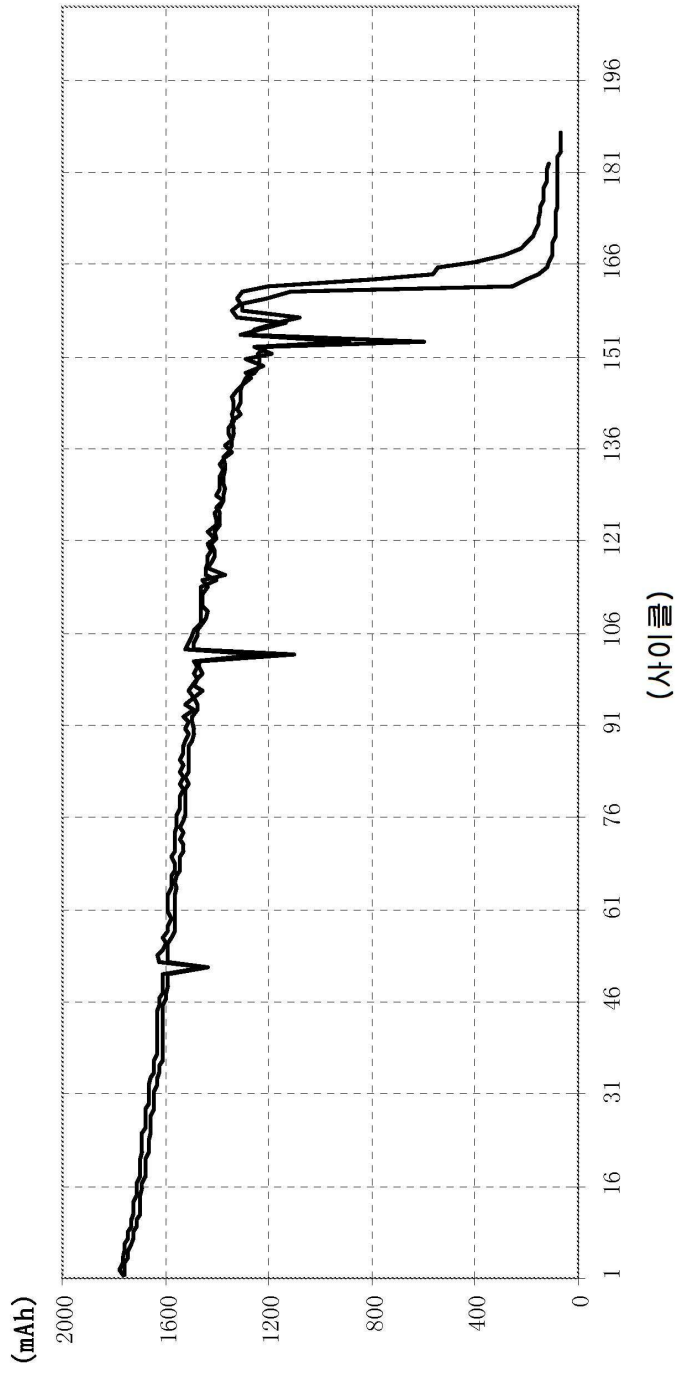
도면8

서브 C (2000 mAh) 1C 충전 - 20A/30A 방전 대조군



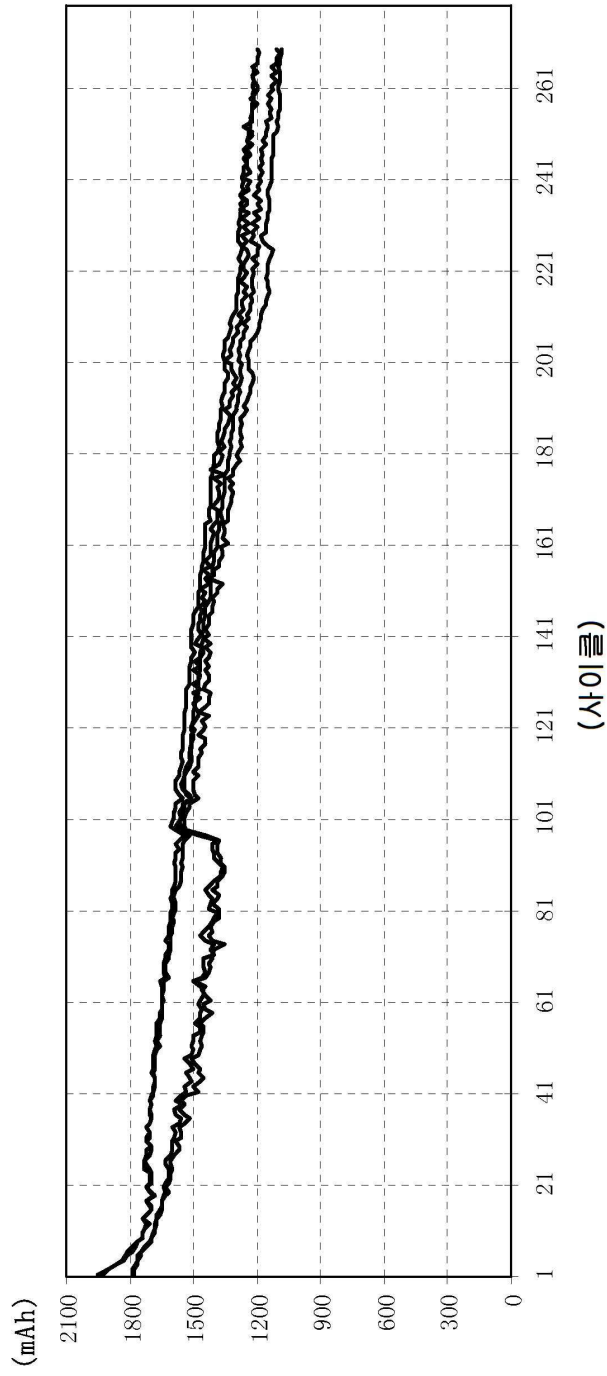
도면9

서브C (2000 mAh) 1C 충전 20/30A 방전
대조군 6-전지 팩



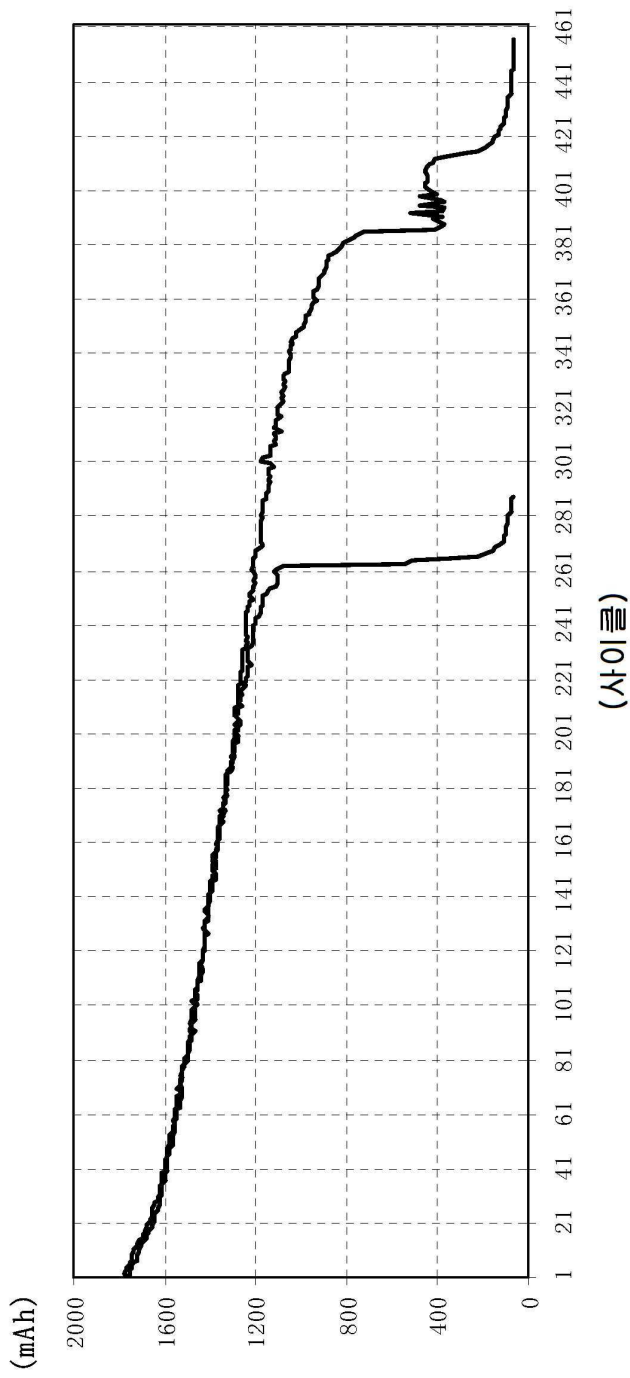
도면10

서브C (2000 mAh), 탄소 섬유 함유 단일 전지: 1C 충전/30A 방전



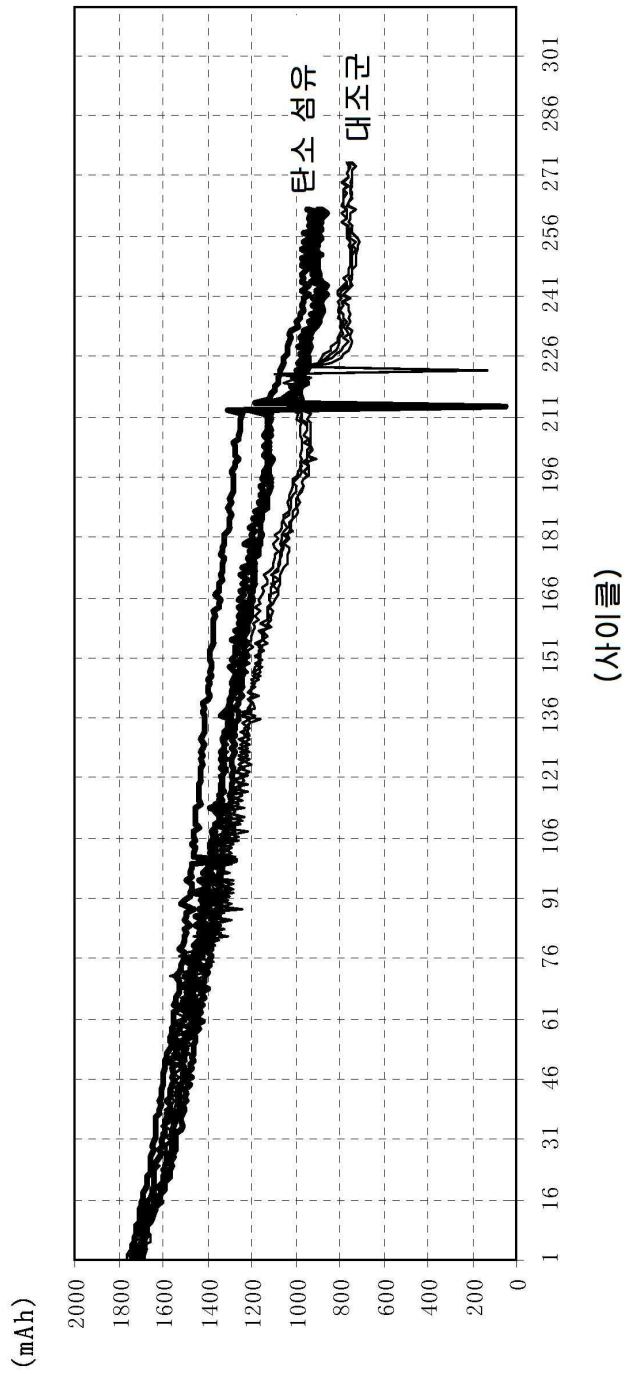
도면11

서브C (2000 mAh) 9-전지 팩: 1C 충전/20A 방전
탄소 섬유 전지



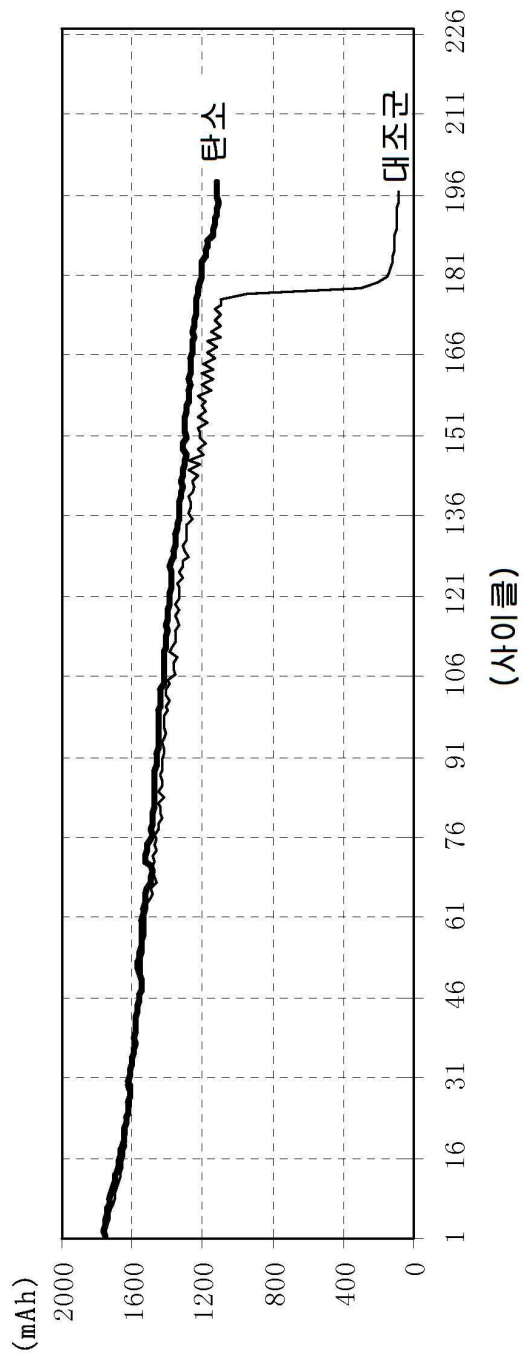
도면12

서브C (2000 mAh) 단일 전지: 1C 충전/20A 방전



도면13

서브C (2000 mAh) 9 셀 팩: 1C 충전/20A 방전



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 26

【변경전】

탄소 함유임을

【변경후】

탄소 함유를 포함하는 것을