

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
H01M 4/24

(45) 공고일자 1992년08월31일
(11) 공고번호 92-007380

(21) 출원번호	특1988-0001509	(65) 공개번호	특1988-0010513
(22) 출원일자	1988년02월 15일	(43) 공개일자	1988년10월 10일
(30) 우선권 주장	33903 1987년02월 17일 일본(JP) 64737 1987년03월 19일 일본(JP) 82028 1987년04월02일 일본(JP) 122308 1987년05월 19일 일본(JP) 144891 1987년06월 10일 일본(JP) 167293 1987년07월03일 일본(JP) 167294 1987년07월03일 일본(JP)		
(71) 출원인	산요 덴끼 가부시끼가이샤	이우에 사또시	
	일본국 오오사카후 모리구찌시 게이한 혼도오리 2조메 18반지		
(72) 발명자	이도오 쓰까사		
	일본국 효오고겐 스모도시 지구사미 422-23		
	가키세 류우지		
	일본국 효오고겐 스모도시 모노베 3-12-1		
	모리 오까 유우지		
	일본국 효오고겐 쓰나군 쓰나조오 시오 742-12		
	마시오 이찌바		
	일본국 효오고겐 스모도시 모노베 3-12-1		
	다찌하라 후미쓰구		
	일본국 효오고겐 스모도시 모노베 3-12-1		
	아와지 다니 다카히사		
	일본국 효오고겐 스모도시 모노베 3-12-1		
(74) 대리인	남계영		

심사관 : 조현석 (책자공보 제2924호)

(54) 알칼리 축전지 및 그 제조방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

알칼리 축전지 및 그 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 알칼리 축전지의 종단면부를 보인 사시도.

제2도는 본 발명의 전지 A₁ 및 A₂, A₃의 충전시간과 전지내 가스압과의 관계를 나타낸 그래프.

제3도는 본 발명전지 A₁의 전극 a₁ 및 비교전지 A₃의 전극 a₃의 방전시간과 전극전위의 관계를 나타낸 그래프.

제4도는 본 발명전지 B₁ 및 비교전지 B₂의 싸이클수와 전지용량 비의 관계를 나타낸 그래프.

제5도는 본 발명전지 C₁ 및 비교전지 C₂, C₃, C₄, C₅의 충전 시간과 전지내 가스압과의 관계를 나타낸 그래프.

제6도는 본 발명전지 C₁의 전극 C₁ 및 비교전지 C₂, C₄, C₅의 전극 C₂, C₄, C₅의 방전시간과 전극전위와의 관계를 표시한 그래프.

제7도는 본 발명전지 D₁, D₂ 및 비교전지 D₃, D₄, D₅의 충전시간과 전지내 가스압의 관계를 나타낸 그래프.

제8도는 본 발명전지 D₁의 전극 d₁, 본 발명전지 D₂의 전극 d₂ 및 비교전지 D₃, D₄의 전극 d₃, d₄의 방전시간과 전극전위의 관계를 나타낸 그래프.

제9도는 본 발명전지 E₁, E₂, E₉ 및 비교전지 E₁₁, E₁₂의 충전시간과 전지내 가스압의 관계를 나타낸 그래프.

제10도는 본 발명전지 E₃, E₄, E₈ 및 비교전지 E₁₁, E₁₂의 충전시간과 전지내 가스압의 관계를 나타낸 그래프.

제11도는 본 발명전지 E₅, E₆, E₇, E₁₀ 및 비교전지 E₁₃, E₁₄의 충전시간과 전지내 가스압의 관계를 나타낸 그래프.

제12도는 본 발명전지 E₁, E₂, E₉의 전극 e₁, e₂, e₉ 및 비교전지 E₁₁, E₁₂의 전극 e₁₁, e₁₂의 방전시간과 전극전위의 관계를 나타낸 그래프.

제13도는 본 발명전지 E₃, E₄, E₈의 전극 e₃, e₄, e₈ 및 비교전지 E₁₁, E₁₂의 전극 e₁₁, e₁₂의 방전시간과 전극전위의 관계를 나타낸 그래프.

제14도는 본 발명전지 E₅, E₆, E₇, E₁₀의 전극 e₅, e₆, e₇, e₁₀ 및 비교전지 E₁₃, E₁₄의 전극 e₁₃, e₁₄의 방전시간과 전극전위의 관계를 나타낸 그래프.

★ 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

- | | |
|--------------|--------------|
| 1 : 양극 | 2 : 음극 |
| 3 : 격리판 | 4 : 전극군 |
| 6 : 외장캔 | 7 : 패킹 |
| 8 : 덮개 | 9 : 코일스프링 |
| 10 : 양극용 집전체 | 11 : 음극용 집전체 |

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 카드뮴 전극을 음극으로 사용한 알칼리 축전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

니켈-카드뮴 축전지등의 밀폐형 알칼리 축전지에 사용되는 카드뮴 전극으로서는 제조공정이 간편하고, 제조원가가 저렴한 페이스트(paste)식과 같이 비소결식의 카드뮴 전극이 공업적으로 널리 사용되고 있다.

이러한 종류의 카드뮴전극 산화카드뮴 분말과 수산화 카드뮴 분말등의 활성물질(active material)을 결합제(binder)와 함께 혼합반죽하여 형성한 페이스트를 도전체에 도포부착 또는 충전하고 다음에 건조를 하여 제조되고 있다.

그러나 이런 종류의 비소결식 카드뮴 전극은 산소가스의 흡수능력이 낮고 전지내압이 상승하기 쉽다는 문제점이 있고, 이를 해결하고자 여러가지의 제안이 나오고 있다.

본 발명의 제 1 안으로서, 미합중국 특허 제4,614,696호에 산화카드뮴을 주성분으로 하는 활성물질 페이스트를 도전체에 도포부착하고, 활성물질 페이스트의 표면에 폴리비닐알코올등의 친수성 결합제의 수용액에 탄소분말을 분산시킨 슬러리를 코팅, 건조하여 견고한 도전성을 갖는 탄소분말층을 형성시키는 것을 제안한 것이다.

이 제안에 의하면, 도전성을 갖는 탄소층에 의하여 전지충전에 카드뮴 전극표층의 활성물질이 우선적으로 충전되어, 하기 ①식에 따른 화학전 산소가스 흡수속도를 향상시키는 것이 가능하게 된다.



그러나 이와같은 방법에 있어서도 전혀 문제가 없는 것은 아니다.

즉, 탄소분말로된 도전층을 형성시키기 위하여 폴리비닐알코올등의 친수성 결합제를 사용하고 있어서 전극표면이 젖기 쉽고, 탄소분말층 표면에 산소가 도달하기 어렵게 되기 쉽다.

특히 전지특성을 높이도록 전해액량을 충분히 확보한 경우에는 화성(formation)을 행한 페이스트식 카드뮴 전극에 비교하여 산소가스 흡수능에 있어서 떨어지는 문제점이 발생된다.

여기서 전해액을 충분히 존재시키면 카드뮴 전극표면에는 산소가스 흡수반응에 필요 이상의 전해액이 막위에 존재하게 되고, 산소가스와 금속 카드뮴의 접촉이 저해되어 특히 충전전 싸이클 초기에 산소 가스흡수 성능이 화성처리를 실시한 페이스트식 전극에 비교하여 열세하다는 것이다.

또한 전지의 전해액량과 산소가스 흡수성능, 방전특성 및 싸이클 수명등의 사이에는 다음과 같은 관계가 있다.

즉, 산소가스 흡수성능을 향상시키기 위해 전해액량을 적게하면 다른 특성이 나쁘게 되고, 반대로 다른 특성을 향상시키기 위해 전해액량을 증가시키면 산소가스 흡수성능이 저하한다는 상반하는 문제가 있는 것이다.

제 2 안으로서, 전극표면을 발수(water repellent)처리하여 전극표면의 젖는 것을 억제하여 산소가스 흡수 성능을 향상시키는 것이 여러가지로 제안되고 있는바, 그 하나가 일본국 특개소 57-96463호 공보에 제안되어 있다.

이는 산화카드뮴 분말을 주체로 하는 활성물질에 친수성 결합제를 첨가하여 페이스트상으로 하고 도전체에 도포부착 건조한후 가압하고, 이어서 불소수지의 분산액을 침투시키는 것이며, 활성물질 표층부에 중점적으로 하면서도 일부는 활성물질 표층부에 까지 불소수지가 들어가서 산소가스 흡수 성능과 병행하여 전극의 강도향상을 도모한 것이다.

이 방법에 의하면, 확실히 전극표면에 발수성을 부여함으로써 산소가스 흡수성능을 향상시킬 수 있으나, 활성물질층을 가압한 정도에서는 전극의 잔여의 기공율이 50%이상이고, 또 이 잔여기공에 불소수지가 침입하고, 이 침입한 불소수지의 발수작용을 갖게 되며, 또한 불소수지는 절연성이라고 한 성질에 의하여 전극 반응이 저해되기 쉬워 현실적으로는 채용하기 어렵다.

제 3 안으로서, 일본국 특개소 58-186161호 공보에서는, 페이스트상의 활성물질을 도전체에 도포부착한 형성한 극판표면에, 불소수지 분말을 도포한 후, 가압성형하는 곳이 기재되어 있으며, 산소가스 흡수성능을 향상시킴과 동시에 방전특성의 개량을 계획하고 있다.

그러나, 불소수지분말, 특히 소결되지 않은 불소수지 분말이 입자끼리 부착하여 2차 입자를 형성하여 입경이 크게 되며, 이를 전극표면에 도포, 가압하면, 전극표면에 절연층이 형성되어, 활성물질의 반응성이 저하한다는 문제가 있는 것이다.

제 4 안으로서 일본국 특개소 54-109143호에서는, 음극판의 양면에 금속으로된 다공판을 밀착시켜서 설치하고, 화성에 의하여 미리 극판표면에 금속카드뮴을 생성시켜 산소가스 흡수성능 및 방전성능을 향상시키는 것이 제안되고 있다.

이 제안에 의하면, 확실히 전극표면에 생성된 금속카드뮴에 의하여 전기한 ①식에 따른 화학적 산소가스 흡수속도를 향상시키는 것이 가능하게 된다.

그러나, 이와같은 방법에 있어서도 전혀 문제가 없는 것은 아니다. 즉, 화성처리라는 복잡한 제조공정을 필요로하기 때문에, 이 방법에서는 페이스트식 제법의 장점인 제조공정이 간편하고, 제조원가가 저렴하다는 특징이 상실되게 된다.

또, 전지특성을 향상시키도록 전해액량을 충분히 확보한 경우, 전극표면에는 산소가스 흡수반응에 필요이상의 전해액이 막위에 존재하는 것이되며, 산소가스와 금속카드뮴의 접촉이 저해되어, 특히 전지조립 직후의 초기충방전 싸이클 때의 산소가스 흡수에 문제가 있으며, 아무리하여도 전지내의 전해액량을 제한할 수 밖에 없었다.

제 5 안으로서 일본국 특개소 61-10857호에서는, 산화카드뮴과 접착제(결합제)를 혼합한 페이스트를 도전 재료에 도포부착하여 건조시킨후, 금속카드뮴과 폴리비닐알코올 수용액을 혼합한 페이스트를 도포부착하여, 활성물질 이용율을 향상시켜서 고율방전 특성 및 저온방전특성을 향상시키는 것이 제안되어 있다.

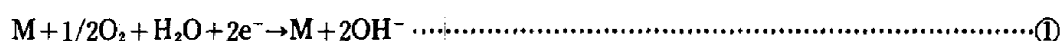
이 방법에 의하면, 화성처리를 생략하여, 전극표면에 금속카드뮴을 생성시킬 수가 있으나, 역시 제 1 안과 제 4 안과 같아, 전해액량을 충분히 확보한 경우, 전극표면에는 폴리비닐알코올의 친수성 결합제가 존재하기 때문에 전극 표면이 젖기 쉽게되어 산소가스와 금속카드뮴의 접촉이 저해되어서, 특히 전지조립 직후의 초기충방전 싸이클 때의 산소가스 흡수에 문제가 있어 여하간 전해액량을 제한하지 않을 수 없었다.

따라서, 본 발명은 활성물질의 반응성을 저하시킴이 없이 산소가스 흡수성능을 높이고, 이렇게 하여 전해액량을 증가시킨 경우의 전지의 재반 특성, 특히 하일라이트 때의 충전특성 및 싸이클 수명을 향상시키는 것을 목적으로 하는 것이다.

상기한 목적은 본 발명의 특허청구의 범위 제1항 및 제21항에 의하여 달성된다. 이것은 이하에 나타내는 이유에 의한 것으로 생각된다. 즉, 특허청구의 범위 제1항 및 제21항의 구성이면, 전극표면이 전해액과 접하기에 적합한 친수성 및 산소가스와 접하기에 적합한 발수성이 동시에 얻어지기

때문에, 활성물질의 반응성을 저하시킴이 없이 산소가스 흡수성능을 향상시키는 것이 가능하게 된다.

또한, 본 발명에 의한 카드뮴 전극에 있어서는, 도전성 분말로된 도전층의 전위가, 카드뮴의 반응전위에 근접하고 산소가스가 전기한 도전성분말(M)와 접촉하여,



으로 된 반응을 진행시키는 것으로 추정된다.

이와같이 하여 생성된 OH^- 가 금속카드뮴과 반응하여,



이 되며, 금속카드뮴이 수산화카드뮴[$\text{Cd}(\text{OH})_2$]으로 산화된다. 이는 본 발명의 구성, 즉 전극표면에 형성된 도전층의 도전성 분말 및 반수성 고분자에 의하여 형성된 산소가스와 접하기 쉬운 정도의 발수성 부분에 의하여, 도전성 분말과 물과 산소와의 3상계면이 유효하게 형성되며, 산소가스 흡수반응의 율속단계인 것으로 생각된다. ②식의 반응이 극히 용이하고 또한 신속하게 진행함에 기인하는 것으로 생각된다. 따라서, ②·③식으로 된 산소가스 흡수반응이 촉진되는 것이다.

또한, 특허청구의 범위 제2항에 의하면, 탄소분말과 친수성 결합제로된 도전층의 표층에 미시적인 발수성 고분자에 의한 발수점을 균일하고 또한 다수 얻을 수가 있어서 상기 한 효과가 한층 발휘된다.

그리고, 특허청구의 범위 제5항에 따르면, 도전층이 도전성 분말과 친수성 결합제에 의하여 형성되어 있으므로, 전기한 도전층내에는 친수성 결합제의 막이 존재하고, 이 막에 의하여 발수성 고분자가 도전성 분말과 친수성 결합제로 된 도전층을 관통하여 활성물질층 내부에 들어가는 것을 저지할 수 있기 때문에 활성물질층 표면은 도전층중의 친수성 결합제에 의하여 충분한 액량을 유지할 수 있는 동시에 활성물질층내에 발수성 고분자가 들어가는 것에 기인하는 전해액의 보액성 저하가 해소되며, 카드뮴 전극의 반응성의 저하를 방지할 수 있다.

한편, 특허청구의 범위 제7항에 따르면, 발수성 고분자의 전극표면으로의 분산공정을 효율이 양호하게 하며, 발수성 고분자에 의한 발수점을 균일하게 또한 다수 얻을 수가 있다.

또한, 특허청구의 범위 제10항에 의하면, 소결되지 않은 폴리테트라플루오로 에틸렌은 상호 응집이 안되고 미세한 상태로 유지되기 때문에, 도전성 분말과 결합제로된 도전층의 표면에 용이하게 폴리테트라 플루오로 에틸렌의 발수점이 분산한 박층을 형성할 수 있다.

특허청구의 범위 제22항에 따르면, 상기한 목적을 한층 달성시킬 수 있는 것이다. 이는 이하에 나타내는 이유에 의한 것으로 생각된다. 즉, 도전층에 함유되는 발수성 고분자가 소성된 것이 아닌 경우, 발수성 고분자의 미립자는 도전성 입자와 견고하게 밀착되어 있지 않고, 도전층 전체로서는 발수성을 갖고 있으나, 개개의 도전성 입자에는 그다지 발수성이 없는 것이다.

그런데, 도전성 입자와 발수성 고분자를 소성하여 발수성 고분자와 결합한 도전성 분말로 된 도전층에 있어서는, 발수성 고분자는 도전성 입자에 견고하게 밀착한 상태로 부착하여 있기 때문에, 마이크로(micro)적으로 보는 경우 개개의 도전성 입자가 충분한 발수성을 갖고 있으며, 도전성 입자상에서 상기 ②식에 따른 산소의 이온화가 비정상하게 용이하게 일어난다.

또한, 특허청구의 범위 제23항 또는 제25항에 따르면, 도전층은, 발수성 고분자와 도전성 분말을 소성하여 발수성 고분자와 결합한 도전성 분말과 결합제, 즉, 친수성 결합제 또는 유기성 결합제에 의해 형성되어 있으므로 전기한 도전층내에 결합제의 막이 존재함과 동시에, 발수성 고분자는 도전성 입자에 덮혀 결합한 상태로 되어 있기 때문에, 불소수지등의 발수성 고분자가 활성물질층 내부로 들어가는 것 및 활성물질과 직접 접하는 것을 저지할 수 있다.

그 결과, 활성물질 층내에 불소수지등의 발수성 고분자가 들어가는 것에 기인하는 전해액의 보액성 저하가 해소되며, 카드뮴 전극의 반응성의 저하를 방지할 수 있다.

또한, 특허청구의 범위 제30항 및 제31항에 따르면, 한층 현저한 효과가 얻어진다. 그 이유는 완전 소결온도(폴리테트라플루오로 에틸렌 : 370°C)보다 높은 온도로 소성된 경우, 불소수지와 결합된 도전성 입자는 소성시의 응집에 의하여 입자가 크게된다.

이 입자를 사용하여 카드뮴 극판의 표면에 도전층을 형성한 경우, 도전성 입자에 의한 치밀한 도전망이 형성되지 않고, 도전층 본래의 효과인 도전성이 저하하여 버린다.

여기서, 이 응집한 입자를 미세하게 분쇄하는 조작이 필요하게 되며, 분쇄를 행한 경우, 완전소결된 불소수지는 유연성을 상실하고 있기 때문에, 도전성 분말과 밀착한 상태에서 소결된 불소수지로부터 분쇄시에 일부도전성 입자가 빠져 버린다.

그런데, 불소수지의 용점으로부터 완전소결 온도의 사이에 소성된 불소수지는 한번 용해하며, 도전성 분말과 밀착한 상태에서 재차 고체화된다. 그러나, 완전 소결상태에서는 도달되지 않기 때문에 불소수지 그 자체가 유연성을 갖고 있고, 분쇄시에 도전성 분말의 탈락을 제어할 수 있다.

따라서, 불소수지의 소성처리의 온도에 관하여는 완전소결 온도를 초월한 온도로 소성한 것보다 용점부터 완전소결온도의 사이에서 소성한 것이 산소가스 흡수능력을 향상한다. 또한, 전기한 목적은 특허청구의 범위 제13항의 제조방법에 의하여 작성된 알칼리 축전지에 의하여 달성할 수가 있다. 이는 이하에 나타내는 이유에 의한 것으로 생각된다. 즉, 이 제조방법으로 제조하면, 도전층에 발수성 고분자의 미립자가 존재하기 때문에, 음극판 표면의 도전층내에 미시적인 발수점을 균일하게 또한 무수히 형성할 수가 있다.

이들의 발수점의 형성에 의하여 음극판 표면의 도전성 분말 박층에 예를들면 전지내의 전해액량을 많게 하여도 양극으로부터 발생하는 산소가스가 용이하게 접근할 수가 있기 때문에 전기한 ②·③식의 반응이 신속하게 일어난다.

또한, 도전성 분말보다 발수성 고분자의 것이 큰 입경을 갖고 있기 때문에, 결합제, 도전성 분말 및 발수성 고분자로된 슬러리를 카드뮴 전극 표면에 도포부착 건조시킨 경우, 입경이 극히 작은 도전성 분말 미립자가 발수성 고분자의 주위를 필연적으로 포위한 상태로 배치된다. 그 결과, 발수성 고분자는 음극활성 물질과는 접촉함이 없으며, 그러기에 전극반응을 저해하는 일이 없다.

즉, 본 발명의 제조방법에 의하면, 슬러리를 도포부착하여 형성한 도전층이 건조할 때에 카드뮴 활성물질 슬러리 표면부터 건조가 시작하며, 입경이 큰 발수성 고분자로부터 고정되어가며, 입경이 작은 도전성 분말은 용매중에 부유하여 잔존하고 고정되기 어려워서 최종적으로 카드뮴 활성물질층과 도전성 분말층 사이에, 발수성 고분자를 거의 함유하지 않은 도전성 분말단독층이 형성되고, 이것에

의하여 발수성 고분자가 활성물질 층내에 침입하여 보액성을 저하시키는 것을 방지할 수 있는 것으로 생각된다.

또, 본 발명의 음극판은, 도전성 분말 및 발수성 고분자가 결합체에 의하여 고정되어 있기 때문에, 충방전 사이클을 거듭하여 음극판 표면에 계속고정되며, 산소 가스 흡수능력을 계속유지할 수 있다.

그리고, 발수성 고분자의 미립자에는 아무런 전단력등이 걸리지 않기 때문에 발수성 고분자 입자의 방향에 의한 섬유상 매트릭스(Matrix)는 기본적으로 형성되지 않는다. 또한, 특허청구의 범위 제20항에 따르면, 침지법과 같은 활성물질의 탈락의 염려도 없다.

본 발명의 알칼리 축전지는 1-2C이라는 금속충전시에도 산소가스 발생과 산소가스 흡수반응의 시간적인 차가 작게되기 때문에 전지내압의 상승을 억제할 수 있다. 또한, 활성물질과, 절연물질인 불소 수지가 직접 접하는 일이 없기 때문에 전극 반응을 저해하는 일이없다. 따라서, 산소가스 흡수능을 저하시키지 않고, 전해액량을 증대시키는 것이 가능하여 전지의 제반특성, 특히 하일라이트시의 방전 특성 및 사이클 수명의 향상을 도모할 수 있다.

이하, 실시예, 비교예 및 실험예에 의하여 본 발명을 좀더 상세히 설명하기로 한다.

[실시예 1]

제1도는, 알칼리 축전지의 단면도 이며, 양극(1), 음극(2) 및 이들 양극(1)과 음극(2)사이의 삽입된 격리판(3)으로된 전극군(4)은 소용돌이 모양으로 감겨있다. 외장캔(6)의 상부 개구부에는 패킹(7)에 의하여 덮개(8)이 장착되어 있으며, 이 덮개(8)의 내부는 코일스프링(9)이 설치되어 있다. 이 코일스프링(9)은 전지내부의 내압이 이상하게 상승할때 압축되어 내부의 가스가 대기중에 개방되도록 구성되어 있다. 또한 상기한 덮개(8)과 양극(1)은 양극용 집전체(10)으로 접속되어 있으며, 외장캔(6)과 음극(2)는 음극용 집전체(1)로 접속되어 있다.

상기한 구조를 갖는 전지는 이하와 같이하여 제작된다. 또한 상기의 구조는 본 실시예 2-5에 대하여도 적용된다.

[카드뮴 극판(기초전극X)의 작성]

산화카드뮴 분말 900g을 금속카드뮴 분말 100g으로 된 활성물질 덴드라이트 방지제로서의 산화마그네슘 20g, 결합제로서의 하이드록시 프로필셀룰로오스 6g, 버강제로서의 나이론 섬유 10g 및 수화방지제로의 5%인산나트륨 수용액 300cc를 혼합반죽하여 활성물질 페이스트를 얻어, 천공금속(punched metal)으로된 도전체의 양쪽표면에 도포부착하고 건조를 하여 카드뮴 극판을 얻었다. 이것을 기초전극 X라 했다. 이 표면에 물 90.9중량%, 탄소분말(아세틸렌 블랙)4.55중량% 및 친수성 결합제인 폴리비닐알코올 4.55중량% 혼합반죽하여 얻어진 슬러리를 코팅하여 건조한다.

이어서, 발수성 고분자인 폴리테트라 플루오로에틸렌

[polytetrafluoroethylene $\leftarrow \text{CF}_2 - \text{CF}_2 \rightarrow \text{n}$] 분산액(상품명 : 테프론 41-J, 미쓰이 듀오폴 플로로 케이칼사 제품, 계면활성제 없음)(여기서, 상품명 테프론 41-J 분산액은 후술하는 실시예 5에서 사용된 동일회사의 제품인 상품명 테프론 30-J를 순수로 20-30배 희석한 제품임)을 공기에 노출해 석출되는 것을 방지하기 위하여 형성되어 있는 저비점 오일의 막을 제거한후에, 진탕하여 순수로 20-30배 희석한 것을 분무상으로 분무하고, 건조시켜 본 발명에 의한 카드뮴 전극 a₁를 얻었다.

[비교예]

기초전극 X를 사용하고, 발수성 고분자를 분무하지 않는 이외는 실시예 1과 동일하게 제작하여 비교전극 a₂를 얻었다. 또 기초전극 X를 사용하고, 탄소분말과 친수성 결합제로된 도전층을 형성하지 않고 직접 발수성 고분자를 분무한 외는 실시예 1과 동일하게 제작하여 비교전극 a₃를 얻었다. 이들 전극 a₁, a₂, a₃를 사용하여 공지의 소결식 니켈전극과 조합시켜서 격리판을 통해 감소 소용돌이 모양의 전극체를 구성하고, 공칭용량 1200mAh의 SC 크기 [KR 23/43(IEC 규격, 285), 일본공업규격(JIS)에서는 KR-SC 해당]의 A₂, A₃를 얻었다.

[실험 1]

이들 전지 A₁-A₃을 사용하여 실온에서 400mA의 전류로 연속하여 충전을 행한때의 전지내 가스압의 변화를 제2도에 나타낸다. 이 결과로부터 본 발명전지 A₁는 극히 낮은 전지내 가스압을 나타내고 있음을 알수 있다. 이는 발수성 고분자에 의하여 전극표면이 산소가스와 접촉하기가 적당한 발수성이 부여되고, 전극표면에서의 화학적 및 전기화학적 산소가스를 흡수반응이 촉진된 것에 따른 것이다.

이에 대하여 비교전지 A₂는 탄소분말과 친수성 결합제로된 도전층을 갖고 있으나, 본 발명전지 A₁와 같은 전극에 적합한 발수점이 되는 발수성 고분자를 갖고 있기 않기 때문에 산소가스 흡수성능에 있어서 열세인 것이고, 또 한편 비교전지 A₃은 표면에 도전층을 갖고 있지 않기 때문에 산소가스 흡수성능은 다시 떨어지는 것이다.

[실험 2]

전지 A₁, A₂에 있어서 전지에 주입하는 전해액의 양을 여러가지로 변화시켜서 검토를 하였다. 이 실험 2의 결과로부터 다음의 것을 알게 되었다. 먼저, 동일전해액량에서 전지 A₁, A₂의 전지내 가스압을 비교하면, 본 발명전지 A₁는 비교전지 A₂에 대하여 1/2정도의 가스압이 된다. 또 전지 A₁, A₂의 전지내 가스압을 동일하게 설정한 경우, 본 발명전지 A₁는 비교전지 A₂에 대하여 전해액량을 10-15%만큼 더 많이 주입하는 것이 가능하게 되어 방전특성이 전반적으로 향상되었다. 또한 사이클 수명에

관하여 검토하여 보면, 본 발명전지 A₁은 비교전지 A₂에 비교하여 1.5배 이상의 장수명이 되는 것이 확인되었다.

이는 전극 반응에 필요한 매체인 전해액량을 많게한 것에 따른 것이며, 본 발명 전극 a₁의 특성, 즉, 우수한 산소가스 흡수성능을 갖는다는 점에 기인한다.

[실험 3]

본 발명 전극 a₁와 비교전극 a₃를 사용하여, 실온에서 1.2A의 전류로 90분 충전한 후 1.2A로 방전을 한때의 결과를 제3도에 나타낸다. 제3도에 있어서 횡축은 방전시간이며, 또 종축은 Hg/HgO극에 대한 카드뮴 전극의 전위를 나타낸 것이다.

비교전극 a₃는 본 발명 전극 a₁에 비하여 전극 표면이 발수성 고분자에 의하여 덮혀져 있고, 전극 표면의 전해액량이 적게 되며, 이 부분에 있어서의 반응성이 저하하여 방전용량이 적게된 것으로 생각된다.

이상의 실험검토 결과로부터 이하의 것이 판명되었다. 탄소분말과 친수성 결합제로된 도전층의 표면에 발수성 고분자를 분산시키면, 소량의 사용량으로 이 발수성 고분자의 첨가효과가 산소가스 흡수 반응에 있어서 극히 유효하게 발휘되기 때문에 전지특성 및 원가면에서도 극히 우수한 것을 얻게 된다.

실시예와 같이 분무기로 발수성 고분자를 분무하면 이 공정시의 활성물질의 탈락을 억제함과 동시에 균일하고, 더구나 다수의 발수점을 분산시키는 것이 가능하게 된다.

또한 발수성 고분자인 폴리테트라플루오로 에틸렌의 분산매로 물을 들고 있으나, 어떤 물에 한정되는 것이 아니며, 예를들면 크실렌을 분산매로 이 안에 폴리테트라 플루오로에틸렌의 미립자를 분산시킨 네오프론(다이킹 고오교(주)제품)을 사용하는 것도 가능하다.

[실시예 2]

활성물질로서의 산화 카드뮴 90중량%와 금속카드뮴 10중량%를 혼합하고, 보강제로서 폴리에틸렌 섬유, 결합제로 폴리비닐 알코올 및 물을 가하여 혼합반죽하고, 활성물질 페이스트를 얻었다. 이 활성물질 페이스트를 천공 금속 강판으로된 도전체에 도포부착하고, 건조하여 카드뮴 극판을 제작하였다. 이 카드뮴 극판의 표면에 탄소분말인 아세틸렌 블랙 71.4중량% 및 친수성 결합제 28.6중량%로 된 혼합물과 물을 혼합반죽한 슬러리를 도포하고, 탄소분말로된 도전층을 형성하여 카드뮴 전극을 얻었다.

한편, 나일론제 부직포인 격리판의 한쪽면에 농도 1.0중량%의 폴리테트라플루오로 에틸렌 분산액을 분무도포 했다. 이 격리판의 분소수지를 유지시킨면을 카드뮴 전극의 도전층과 대향하도록 하여, 공지의 소결식 니켈 양극과 조합하여 소용돌이로 감긴형태의 전극체를 구성하여 공칭용량 1200mAh의 본 발명전지 B₁를 얻었다.

[비교예]

실시예에서 사용한 탄소분말로된 도전층을 갖는 카드뮴 전극을 사용하고 불소수지에 의한 발수성 처리를 하지 않은 나일론제 격리판을 사용한 이외는, 전지 B₁과 동일한 비교전지 B₂를 제작하였다.

실시예 1에서 사용한 탄소분말로된 도전층을 갖지 않은 카드뮴 극판을 사용한 이외는 전지 B₁과 동일한 비교전지 B₃를 제작하였다.

탄소분말로된 도전층을 갖지 않은 카드뮴 극판을 사용하고 불소수지에 의한 발수성 처리를 하지 않은 나일론제 격리판을 사용한 이외는 전지 B₁과 동일한 비교전지 B₄를 제작하였다.

이들 전지 B₁, B₂, B₃, B₄를 사용하여 실온에서 1.5C의 전류로 60분간 충전을 한때의 전지내압을 측정하였다.

이 결과를 다음표에 표시한다.

[표]

	탄소분말로된 도전층 (전극표면)	불소수지에 의한 발수 성 처리(격리판)	전지내압(kg/Cm ²)
본 발명전지 B ₁	유	유	4
비 교 전 지 B ₂	유	무	11
비 교 전 지 B ₃	무	유	16
비 교 전 지 B ₄	무	무	25

이 표로부터 본 발명전지 B₁는 비교전지 B₂, B₃, B₄에 비하여, 전지내압이 극히 낮게 억제되고 있음이 이해된다.

이는 불소수지에 의하여 발수성 처리를 한 격리판을 사용하여, 이 처리에 의해 발수성을 갖는 부분이 탄소분말로된 도전층과 접하므로써 산소가스와 접하기에 적합한 발수성 및 전해액과 접하기에 적합한 친수성의 상승효과에 기인하는 산소 가스 흡수에 유효한 3상 계면이 형성된다. 그리고 산소가

스 흡수가 탄소분말로된 도전층에 의하여 효율적으로 행하여지는 결과, 전지내압이 낮게 억제된 것이다. 그 다음, 본 발명전지 B₁ 및 비교전지 B₂를 사용하여 싸이클 특성비교 시험을 하였다.

이 싸이클 특성 비교시험은, 1.5C의 전류로 55분간 충전하고, 1C의 전류로 방전종지 전압인 1V까지 방전한다는 급속충방전 조건으로 행한 것이다. 이 결과를 제4도에 표시한다.

제4도로부터, 본 발명전지 B₁은 비교전지 B₂에 비하여 싸이클 열화가 억제된 것임을 알 수 있다. 이는 비교전지 B₂에 있어서는 싸이클 수가 진행함에 따라 음극에 방전 불능한 불활성인 금속카드뮴이 축적하고, 금속카드뮴은 수산화 카드뮴 보다도 비중이 크기 때문에, 음극에서 활성물질의 변화에 따라 잔여 기공이 증가하고, 격리판으로부터 음극으로 전해액의 이동이 발생하며, 격리판의 보액량이 감소한다. 그 결과, 격리판이 건조하여 내부 저항이 증대하여 싸이클 수지의 진행에 따른 전지 용량의 저하가 발생하는 것이다.

한편, 본 발명전지 B₁는 격리판의 음극과 접하는 쪽에 불소수지에 의한 발수성 부분이 존재하기 때문에, 격리판으로부터 음극으로 전해액의 이동이 억제된다. 그 결과, 싸이클 수 진행에 수반되는 격리판의 보액량의 감소가, 비교전지 B₂에 비하여 작기 때문에, 싸이클 특성이 향상 된 것이다.

여기서, 본 발명에 사용한 불소수지에 의하여 발수성 처리를 한 격리판에 있어서, 불소수지는 격리판 표면으로부터 근소하나마 내부에 침입되고 있으며, 이 부분의 공간의 발수성에 의하여 산소가스 저장부로서의 작용을 갖기 때문에 음극이 산소가스 흡수반응이 촉진된 것으로 생각된다.

실시예에 있어서 불소수지의 분산액의 농도가 1.0중량%인 것을 사용했지만, 0.5-3.0중량%의 범위에서 사용하면 불소수지에 의한 발수성 부분의 형성이 용이하게 된다. 또한 불소수지의 사용량은 1셀(공칭용량 1200mAh)당 100mg 이하가 양호하며, 수mg-수십mg의 범위가 특히 적합하다.

그리고, 실시예에서 나타난 바와같이 1매의 격리판의 한쪽면에 불소수지에 의한 발수성 부분을 형성하였으나, 양, 음극사이에 끼워져 있는 격리판 200 μ 와 50 μ 의 나이론 부직포 2매로 구성하고 음극과 대향하는 쪽의 격리판을 얇은것(50 μ)으로 하여 이 얇은 격리판을 불소수지의 분산액에 담궈서 불소수지에 의한 발수성을 부한 격리판 구성인 것이라도 실시예와 동일한 효과를 얻을 수 있다.

[실시예 3]

물 45.5중량%, 탄소분말(입경 200-300 \AA) 4.5중량%, PVA 4.5중량%로 된 슬러리에, 폴리테트라플루오로 에틸렌 분산액(상품명 : 테프론 41-J, 미쓰이 듀두폰 플로로케미칼사제품)(입력 약 0.2m)을 순수 10중량% 용액에 희석한 것 45.5중량%를 혼합하고 슬러리를 조정한다.

한편, 기초전극 X를 사용하여 이 표면에 전술한 슬러리를 코오팅하고 건조시켜서 본 발명 음극 C₁을 얻었다.

[비교예]

폴리테트라 플루오로 에틸렌 분산액(상품명 : 테프론 41-J)를 순수한 2중량%로 희석한 것을 전기한 실시예에 사용한 기초 전극 X와 동일한 전극표면에 분무하고 건조시켜서 비교음극 C₂을 얻었다. 폴리테트라플루오로 에틸렌 분산액(상품명 : 테프론 41-J)를 순수한 10중량% 용액으로 희석한 것 90.9중량%에 탄소분말 9.1중량%를 혼합한 후, 건조시키고, 이어서 여기에 전단력을 주어 박막상으로한 것을 전기한 실시예와 동일한 기초전극 X표면에 도포부착하여, 비교음극 C₃을 얻었다.

물 90.9중량%, 탄소분말 4.55중량%, PVA 4.55중량%로 된 슬러리를 전기한 실시예와 동일한 기초전극 X표면에 코오팅, 건조하여 비교음극 C₄를 얻었다.

전기한 실시예에서 상요한 기초전극 X를 하등의 처리도 하지 않고 그대로 사용한 것을 비교음극 C₅로 하였다.

이와같이 하여 제작된 페이스트식 카드뮴 음극 C₁, C₂, C₃, C₄, C₅를 각각 격리판에 의하여 공지의 니켈음극을 조합하여 감고, 전지상자에 수납하여 공칭용량 1.3AH의 SC 크기의 밀폐형 니켈 카드뮴 축전지를 제작하고 각각 본 발명전지 C₁, 비교전지 C₂, 비교전지 C₃, 비교전지 C₄, 비교전지 C₅를 얻었다.

[실험 1]

이들의 전지 C₁-C₅를 사용하여 25℃에서 1.3A(1C)의 전류로 충전을 하였을 때의 전지내부압의 비교를 하였다.

이 결과를 제5도에 표시한다. 이것으로부터, 탄소박층에 불소수지를 함유한 것(본 발명전지 C₁)은, 다른 전지에 비하여 극히 내부압이 낮게 되어 있다. 이는 음극판 표면의 탄소층내에 미세적인 발수점이 균일하고 또한 무수히 형성된 것에 의하여 양극으로부터 발생하는 산소가스가 용이하게 접근할 수 있으며, 소비가 가능하기 때문이다.

또 비교전지 C₃는 불소수지의 미립자를 전단력에 의하여 배향시켜 섬유상 매트릭스를 형성시킨 것이나, 가스흡수성능은 본 발명전지 C₁ 보다 열세이다. 이는 불소수지의 발수성에 의해 형성된 3상계면(고-액-기)의 형성면적이 불소수지의 섬유화에 의하여 감소한 것으로 생각되며, 이로부터 불소수지의 존재형태는 섬유상 보다 미립자상의 것이 산소 가스 흡수에 바람직한 것임을 알 수 있다.

[실험 2]

전기한 극 C₁-C₅를 사용하여 25℃에서 1.3A의 전류로 90분간 충전한 후 1.3A의 전류로 방전을 하고, 방전용량을 비교하였다.

이때의 결과를 제6도에 나타낸다. 이 결과로부터 비교극 C₂은 전극표면이 절연물질인 불소수지에 의하여 덮혀 있어서, 이 부분에서의 반응성이 저하하고, 방전용량이 적게된 것으로 생각된다. 그러나, 본 발명극 C₁은 전술한 바와같이 입경이 극히 작은 탄소분말 미립자가 불소수지 미립자의 주위를 포위한 상태로 위치하기 때문에 불소수지는 활성물질과 접촉함이 없고, 그러므로 전극반응을 저해함이 없으며, 극판의 방전용량을 증대시킨다.

이상의 실험결과로부터 이하의 것이 판명되었다. 탄소분말과 불소수지로된 박막박(탄소층)의 형성에 관하여는 침지법에 의하지 않고, 로울러에 의한 도포부착 혹은 분무방식에 의하여 형성할 수가 있기 때문에 활성물질 탈락의 염려도 없다.

[실시예 4]

[실시예 I]

물 45.5중량%, 탄소분말 4.5중량%, PVA 4.5중량로된 슬러리에, 폴리테트라 플루오로 에틸렌 분산액(상품명 : 테프론 41-J, 미쓰이 듀오폴 플로로 케미칼사 제품)을 순수로 10중량% 용액으로 희석한 것 45.5중량%를 혼합하여 슬러리를 조정한다.

한편, 기초전극 X를 사용하여 이 표면에 전술한 조정전의 슬러리를 코오팅, 건조시킨후, 다시 조성후의 슬러리를 코오팅, 건조시켜서 본 발명 음극 d₁를 얻었다.

[실시예 II]

전기한 실시예 I에서 사용한 기초전극 X에, 전기한 조성후의 슬러리만을 코오팅, 건조한 것을 본 발명 음극 d₂로 하였다.

[비교예 D]

전기한 실시예 I에서 사용한 기초전극 X에 전기한 조정전의 슬러리만을 코오팅, 건조한 것을 비교음극 d₃로 했다. 전기한 실시예 I에서 사용한 기초전극 X표면에 폴리테트라 플루오로 에틸렌 분산액(상품명 : 테프론 41-J)를 순수로 2중량%로 희석한 것을 분무, 건조시켜서 비교음극 d₄를 얻었다.

전기한 실시예에서 사용한 기초전극 X를 하등의 처리도 하지 않고 그대로 사용한 것을 비교음극 d₅로 하였다.

이와같이 하여 제작된 페이스트식 카드용 음극판 d₁-d₅를 각각 격리판을 통하여 공지의 니켈음극과 조합하여 감고, 전지 케이스에 수납하여 공칭용량 1.3AH의 SC 크기의 밀폐형 니켈카드용 축전지를 제작하여, 각각 본 발명전지 D₁, 본 발명전지 D₂, 비교전지 D₃, 비교전지 D₄, 비교전지 D₅를 얻었다.

[실험 1]

이들 전지 D₁-D₅를 사용하여 25℃로 1.3A(1C)의 전류로 충전을 한때의 전지 내부압을 비교하였다.

이 결과를 제7도에 표시한다. 이로부터 본 발명전지 D₁, D₂는, 비교전지에 비하여 극히 내부압이 낮게 되어 있다. 이는 본 발명전지의 음극표면의 탄소층내에 미세적인 발수점이 균일하고, 또한 무수하게 형성된점 및 탄소층의 도전성이 향상된 점에 의하여, 양극으로부터 발생하는 산소가스가 용이하게 접근할 수 있으며, 소비할 수 있는 것에 기인하고 있다.

또 본 발명전지 D₂는 불소수지분말을 함유한 탄소층이 카드용 전극상에 존재하고 있는 음극판 d₂를 갖으며, 이 음극 d₂는 탄소 단독층을 갖은 본 발명 전극 D₁보다 도전성이 낮기 때문에 산소가스 흡수성에 있어서 차가 생긴다.

[실험 2]

전기한 음극 d₁-d₅를 사용하여 25℃에서 1.3A의 전류로 90분간 충전한 후 1.3A의 전류로 방전을 하고 방전용량을 비교하였다. 그 결과를 제8도에 나타낸다.

이 결과로부터 본 발명 극 d₁은 불소수지를 함유한 탄소층 하부에 불소수지를 함유하지 않은 탄소단독층이 있기 때문에, 불소수지와 음극 활성물질이 직접 접촉함이 없으며, 전극반응을 저해하지 않기 때문에 방전용량이 크게 된다.

이상의 실험결과로부터 이하의 것이 판명되었다. 불소수지는 결합제에 의하여 음극표면에 고정되어 있으므로, 충방전 사이클을 반복하여도 층내에 계속 고정되며, 산소가스흡수 능력을 계속 유지할 수 있고, 더구나 불소수지의 미립자는 극히 미세한 탄소입자에 의하여 주위를 포위한 상태이며, 또한 탄소분말의 단독층이 존재하고 있기 때문에 음극활성물질과 접촉함이 없고 전극반응을 저해하는 일도 없다.

[실시예 5]

[실시예 I]

폴리테트라플루오로 에틸렌 분산액(상품명 : 테프론 30-J, 미쓰이 듀오폴 플로로 케미칼사 제품)을 순수로서 2중량%로 희석한 것 96.2중량%에 탄소분말 3.8중량% 분산시킨후, 100-120℃로 완전 건조하

고 이어서 질소 분위기 중에서 340℃로 30분간 열처리 하였다.

이것을 분쇄하여 미분말한것 7.4중량%를 2중량%의 에틸렌초산비닐공중합수지(유기성 결합제)의 톨루엔 용액 92.6중량%에 분산하여 슬러리를 얻었다. 한편, 기초전극 X를 사용하여 이 표면에 전술한 슬러리를 코오팅, 건조시켜서 본 발명 전극 e₁를 얻었다.

[실시예 II]

전기한 실시예 I에서, 열처리시의 온도를 370℃로 한 이외는 동일한 카드뮴 전극을 얻어 본 발명 전극 e₂로 했다.

[실시예 III]

전기한 실시예 I에서, 2중량%의 에틸렌 초산비닐공중합수지의 톨루엔 용액 92.6중량%를 사용하는 대신에 5중량%의 폴리비닐 알코올(친수성 결합제)용액 92.6중량%에 분산하여, 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 사용한 이외는 전기한 실시예 I과 동일한 본 발명전극 e₃를 얻었다.

[실시예 IV]

전기한 실시예 III에서 소성시의 온도를 370℃로 한것 이외는 동일한 전극을 얻었고, 본 발명 전극 e₄로 하였다.

[실시예 V]

폴리테트라플루오로 에틸렌의 유기분산액(상품명 : 루프론 LD-100, 다이깁 고오교사 제품)(전기한 폴리테트라플루오로 에틸렌 분산액과의 차이점 : 분산매가 물이 아니고 유기용매임, 여기서는 톨루엔)을 톨루엔으로 2중량% 용액에 희석한것 90.9중량%에, 금속 카드뮴 분말 9.1중량%를 분산시킨후, 100-120℃에서 완전건조하고, 이어서 질소분위기 중에서 340℃로 30분간 열처리하였다.

이것을 분쇄하여 미분말로 한것 13.0중량%를 2중량%의 에틸렌 초산 비닐공중합수지(유기성 결합제)의 톨루엔 요액 87. 0중량%에 분산하여 슬러리를 얻었다. 이와같이 하여 얻는 슬러리를 전기한 실시예 I에 준하여 코이팅하여 본 발명 전극 e₅ 얻었다.

[실시예 VI]

전기한 실시예 V에서, 불소수지와 금속카드뮴 분말을 열처리후 분쇄하여 미분말로 한것 13.0중량%를 5중량%의 폴리비닐알코올(친수성 결합제)용액 87.0중량%에 분산하여 얻은 슬러리를 코오팅한 이외는 동일한 전극을 얻어 본 발명 전극 e₅로 했다.

[실시예 VII]

전기한 실시예 V에서, 열처리시의 온도를 370℃로 한 이외는 동일한 전극을 얻어 본 발명 전극 e₇로 했다.

[실시예 VIII]

전기한 실시예 I에서, 물 45.5중량%, 탄소분말 4.5중량% 및 폴리비닐알코올 4.5중량%로 된 혼합반죽 물에 전술한 폴리테트라플루오로 에틸렌 분산액(상품명 : 테프론 30-J)를 순서로 10중량% 용액에 희석한 것 45.5중량%를 혼합하여 얻는 슬러리를 코오팅한 것 이외는 동일한 전극을 얻어 본 발명 전극 e₈로 했다. 또한, 전극 e₈에 있어서 발수성 고분자는 미소결의 것으로 열처리를 하지 않았다.

[실시예 IX]

전기한 실시예 I에서, 톨루엔 46.7중량%, 탄소분말 4.7중량%와 에틸렌 초산비닐 공중합수지 1.9중량%로 된 혼합반죽물에 폴리테트라플루오로 에틸렌의 유기분산액(상품명 : 루프론 LD-100, 다이깁 고오교사제품)을 톨루엔으로 4중량% 용액에 희석한것 46.7중량%를 혼합하여 얻은 슬러리를 코오팅한 것 이외는 동일한 카드뮴전극을 얻어 본 발명 전극 e₉로 했다. 또한, 전극 e₉에서 발수성고분자는 미소결의 것이며, 열처리되어 있지 않다.

[실시예 X]

전기한 실시예 I에서 톨루엔 43.7중량%, 금속카드뮴 분말 10.9중량% 및 에틸렌-초산비닐공중합수지 1.7중량%로된 혼합반죽물에 폴리테트라플루오로 에틸렌의 유기분산액(상품명 : 루프론 LD-100)을 5중량% 용액에 조제한 것 43.7중량%를 혼합하여 얻은 슬러리를 코오팅한것 이외는 동일한 전극을 얻어 본 발명 전극 e₁₀으로 했다.

또한, 전극 e₁₀에 있어서 발수성 고분자는 미소결의 것으로 열처리되어 있지 않다.

[비교예 I]

전기한 실시예 I에서 물 87.0중량% 탄소분말 8.7중량% 및 폴리비닐알코올 4.3중량%를 혼합반죽하여 얻은 슬러리를 코오팅한 이외는 동일한 전극을 얻어 비교전극 e₁₁로 했다.

[비교예 II]

전기한 실시예 I에서, 사용한 카드뮴극판(활성물질의 표면에 도전층을 갖지 않은것)을 사용하여 이 표면에 전술한 폴리테트라 플루오로에틸렌 분산액(상품명 : 테프론 30-J)를 순수로 2중량%에 희석한 것을 분무, 건조하여 얻은 전극을 비교전극 e₁₂로 하였다.

[비교예 III]

전기한 실시예 I에서 물 85.1중량%, 금속카드뮴분말 10.6중량% 및 폴리비닐알코올 4.3중량%를 혼합 반죽하여 얻은 슬러리를 코팅한 이외는 동일한 전극을 얻어 비교전극 e_{13} (제 5 안에 의한 것)으로 했다.

[비교예 IV]

전기한 실시예 I에서 사용한 기초전극 X(활성물질의 표면에 도전층을 갖지 않은 것)을 사용하고, 이 표면에 전술한 폴리테트라플루오로 에틸렌의 유기분산액(상품명 : 루프론 LD-100)을 톨루엔으로 2중량%로 희석한 것으로 분무 건조하여 얻은 전극을 비교전극 e_{14} 로 하였다.

이와같이 하여 제작된 페이스트식 카드뮴전극 e_1 - e_{14} 를 각각 사용하여 격리판에 의하여 공지의 소결 식 니켈 양극과 조합시켜, 소용돌이로 감겨진 모양의 전극체를 얻고, 전지케이스에 수납하여 KOH의 전해액을 주입하고, 각각 동칭용량 1.3Ah의 SC 크기의 밀폐형 니켈카드뮴 축전지 E_1 , E_2 , E_3 , E_4 , E_5 , E_6 , E_7 , E_8 , E_9 , E_{10} , E_{11} , E_{12} , E_{13} , E_{14} 를 제작하였다.

이들 전기를 사용하여 이하의 실험을 하였다.

[실험 1]

상기한 전지 E_1 - E_{14} 를 25℃로 1.3A(1C)의 전류로 충전을 한때의 전지내부압의 비교를 하였다. 이때의 결과를 제9도, 제10도, 제11도에 표시한다.

이 결과로 부터 본 발명전지 E_1 - E_{10} 은 비교전지 E_{11} - E_{14} 에 비하여 내부가스압이 낮게 되어 있다.

특히 수소성분자와 도전성입자를 열처리하여 발수성 고분자와 결합한 도전성분말을 사용한 것(본 발명전지 E_1 , E_2 , E_3 , E_4 , E_5 , E_6 , E_7)은 발수성 고분자와 도전성 입자를 첨가하여 열처리 하지 않은 것을 사용한 본 발명전지 E_8 , E_9 , E_{10} 에 비하여 내부 가스압이 낮게 되어 있다. 이는 전술한 바와같이 발수성 고분자인 불소수지와 도전성 입자와의 밀착성에 기인하는 것이며, 도전성분말 자체의 발수성의 차에 의한 것이다.

또 제9도에 있어서, 불소수지의 완전소결 온도이하로 열처리된 불소수지와 결합한 도전성분말을 첨가한 본 발명전지 E_1 는, 불소수지의 완전소결온도를 초월한 온도로 열처리된 불소수지와 결합한 도전성분말을 첨가한 본 발명전지 E_2 보다도 내부가스압이 낮다.

이 이유는 전술한 바와같이 완전소결 온도를 초월한 온도로 열처리한 것은 불소수지와 도전성 입자를 열처리한 후의 분쇄시에 있어서, 불소수지의 유연성이 저하되어 있으며, 도전성 분말이 불소수지로부터 탈락하기 쉽게된 것이 기인한다.

이것은 제10도에 있는 본 발명전지 E_3 , E_4 , 제11도에 있는 본 발명 전지 E_5 , E_7 에 있어서도 동일한 경향이 관찰된다.

[실험 2]

전극 e_1 , e_2 , e_9 , e_{11} , e_{12} 를 사용하여 25℃에서 1.3A의 전류로 90분 충전한후, 1.3A로 방전을 하고 방전용량을 비교하였다.

이 결과를 제12도에 나타낸다. 여기서, 종축은 Hg/HgO 참조전극에 대한 카드뮴 전극의 전위를 표시한 것이다. 비교전극 e_{12} 는, 활성물질 표면이 절연물질인 불소수지에 의하여 덮혀져 있기 때문에, 이 부분의 반응성이 저하하여 방전용량이 저하한 것으로 생각된다. 한편, 본 발명전극 e_1 , e_2 는 도전성 입자가 발수성 고분자인 불소수지의 주위를 포위한 상태로 되어 있어서 절연물질은 불소수지는 카드뮴 활성물질과 직접접촉함이 없으며, 그러므로 전극반응을 저해하는 일이 없다.

이것은 본 발명의 전극 e_3 , e_4 , e_5 , e_6 , e_7 에 있어서도 일치된다(제13도 및 제14도 참조).

이상의 실험검토 결과로부터, 발수성 고분자와 도전성분말을 열처리한 경우에는, 발수성고분자는 도전성 입자와 견고히 밀착하여 있으며, 도전성을 갖는 도전성 분말에 충분한 발수성을 부여할 수 있기 때문에, 도전성 분말상에서 산소의 이온화가 극히 활발히 진행되는 것이 판명되었다.

또 전도성 입자로서 금속카드뮴을 사용한 경우는, 전지의 싸이클 진행에 수반하여 충방전을 받은 다음에, 수산화 카드뮴으로 변화하여 도전성을 저하하는 바, 이에 대체하여 싸이클에 수반하여 활성물질층의 금속카드뮴의 매트릭스가 증가된다. 또 싸이클에 수반하여 양극이 증가에 따른 격리판 함액율의 저하(양극의 보액율이 증가하기 때문에)에 의하여 음극표면의 전해액이 감소하고, 산소가스 흡수에 유리하게 되는 등의 이유로 실용상 하등의 문제가 없는 것이다.

그러나, 극히 장기간에 걸쳐 사용하는 경우등, 화학적으로 안정성이 요구될 때에는 도전성분자로서 탄소입자를 사용하는 것이 타당하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

양극(1), 도전체상에, 카드뮴 활성물질로 된 활성물질층과, 결합제 및 도전성 분말을 함유하는 도전층이 차례로 형성된 음극(2), 상기한 양극(1)과 음극(2)사이에서 끼워져 있음과 동시에 알칼리 전해액

에 젖어있는 격리판(3) 및, 상기한 활성물질층과 접촉하지 않도록 격리판(3)과 도전층의 도전성 분말사이에 끼워진 발수성 고분자로 구성되고, 반복하여 충방전이 가능한 알칼리 축전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 발수성 고분자가 도전층의 표면에 분산되어 있는 알칼리 축전지.

청구항 3

제1항에 있어서, 발수성 고분자가 음극과 접촉하는 쪽의 격리판 표면에 유지되어 있는 알칼리 축전지.

청구항 4

제1항에 있어서, 발수성 고분자가 불소수지인 알칼리 축전지.

청구항 5

제1항에 있어서, 결합제가 친수성 결합제인 알칼리 축전지.

청구항 6

제1항에 있어서, 도전체가 천공금속으로 된 알칼리 축전지.

청구항 7

제2항에 있어서, 발수성 고분자의 분산이 분무기에 의한 분무로 행하여지는 알칼리 축전지.

청구항 8

제3항에 있어서, 불소수지의 보호유지를 농도 0.5-0.3중량%인 불소수지 분산액의 도포에 의하여 행하는 알칼리 축전지.

청구항 9

제3항에 있어서, 격리판이 적어도 2매로 구성되고, 음극과 접촉하는 쪽의 격리판을 양극과 접촉하는 쪽의 격리판 보다 얇게 형성하고, 음극과 접촉하는 쪽의 쪽의 격리판에 불소수지를 유지시킨 알칼리 축전지.

청구항 10

제4항에 있어서, 불소수지가 미소결 폴리테트라 플루오로 에틸렌의 입자인 알칼리 축전지.

청구항 11

제5항에 있어서, 친수성 결합제가 폴리비닐알코올, 카복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스 및 하이드록시 프로필셀룰로오스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 알칼리 축전지.

청구항 12

제5항에 있어서, 친수성 결합제가 폴리비닐알코올인 알칼리 축전지.

청구항 13

도전체에 카드뮴 활성물질로 된 페이스트를 도포부착하여 카드뮴 전극을 제작하는 제 1 공정, 도전성분말, 이 도전성분말 보다 큰 입경을 갖는 발수성 고분자 분말 및 결합제를 혼합반축하여 슬러리를 제작하는 제 2 공정 및 전기한 카드뮴 전극에 상기한 슬러리를 도포부착하는 제 3 공정으로 이루어지고, 반복하여 충방전이 가능한 알칼리 축전지의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 결합제가 친수성 결합제인 알칼리 축전지의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 친수성 결합제가 폴리비닐알코올, 카복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스 및 하이드록시 프로필셀룰로오스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 알칼리 축전지의 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 친수성 결합제가 폴리비닐알코올인 알칼리 축전지의 제조방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 도전체가 천공금속으로 된 알칼리 축전지의 제조방법.

청구항 18

제13항에 있어서, 제 3 공정에서 카드뮴전극에 슬러리를 도포부착한 후, 슬러리를 건조시키는 알칼리 축전지의 제조방법.

청구항 19

제13항에 있어서, 불소수지가 슬러리를 도포부착한후, 입자상으로 존재하는 알칼리 축전지의 제조방법.

청구항 20

제13항에 있어서, 제 3 공정의 도포부착이 로울러방식 또는 분무방식인 알칼리 축전지의 제조방법.

청구항 21

양극, 도전체상에, 카드뮴 활성물질로된 활성물질층과, 결합제, 도전성 분말 및 발수성고분자를 함유하는 도전층이 차례로 형성된 음극, 상기한 양극과 음극사이에 끼워져 있음과 동시에 알칼리 전해액에 젖어있는 격리판으로 구성되고 반복하여 충방전이 가능한 알칼리 축전지.

청구항 22

21항에 있어서, 발수성 고분자와 도전성분만을 소성하여 발수성 고분자와 결합시킨 도전성분말을 사용하는 알칼리 축전지.

청구항 23

제21항에 있어서, 결합제가 유기성 결합제인 알칼리 축전지.

청구항 24

제23항에 있어서, 유기성결합제가 에틸렌 초산비닐 공중합수지인 알칼리 축전지.

청구항 25

제21항에 있어서, 결합제가 친수성 결합제인 알칼리 축전지.

청구항 26

제25항에 있어서, 친수성결합제가 폴리비닐알코올, 카복시메틸 셀룰로오스, 메틸셀룰로오스 및 하이드록시프로필 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택되는 알칼리 축전지.

청구항 27

제25항에 있어서, 친수성 결합제가 폴리비닐알코올인 알칼리 축전지.

청구항 28

제21항에 있어서, 도전성분말이 탄소분말 혹은 금속카드뮴 분말인 알칼리 축전지.

청구항 29

제22항에 있어서, 발수성고분자가 불소수지인 알칼리 축전지.

청구항 30

제29항에 있어서, 불소수지의 소성이 불소수지의 융점이상에서 행하여진 알칼리 축전지.

청구항 31

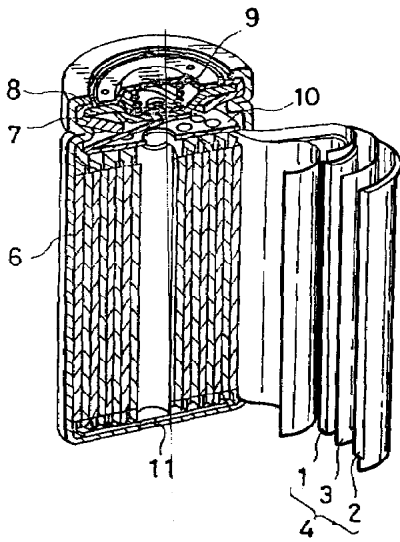
제29항에 있어서, 불소수지의 소성이 불소수지의 완전소결 온도이하에서 행하여진 알칼리 축전지.

청구항 32

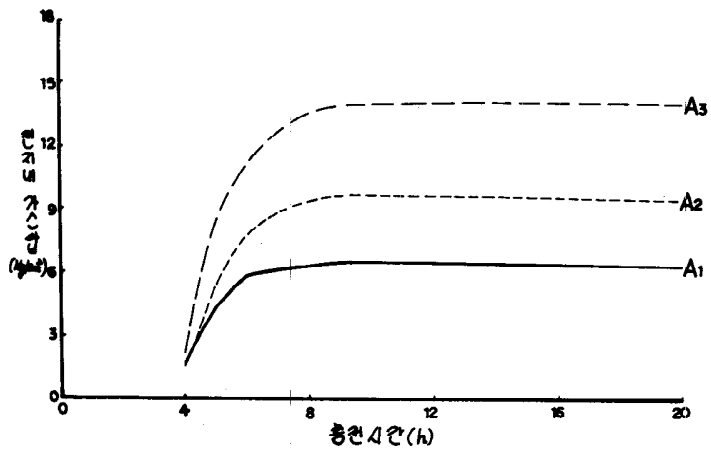
제21항에 있어서, 도전체가 천공금속으로 이루어진 알칼리 축전지.

도면

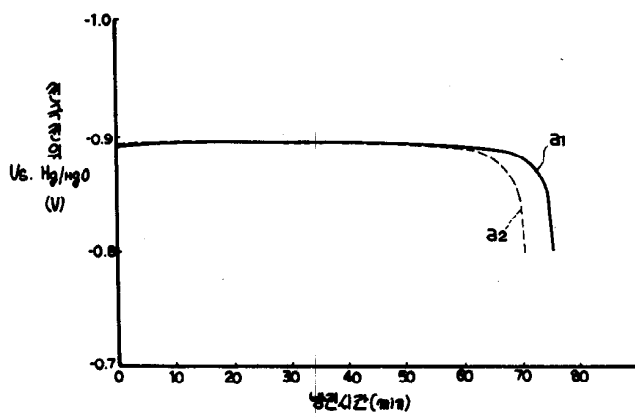
도면1



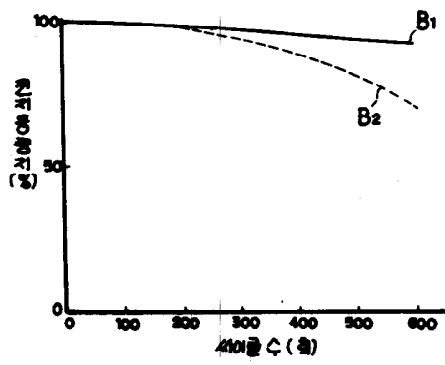
도면2



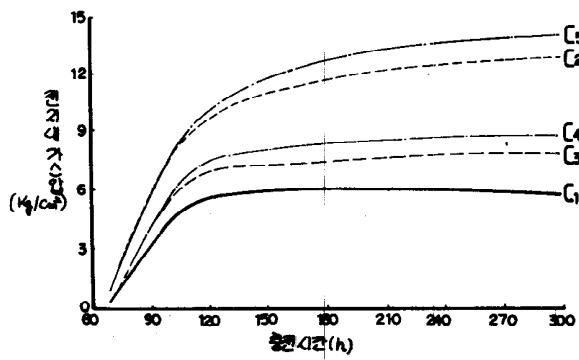
도면3



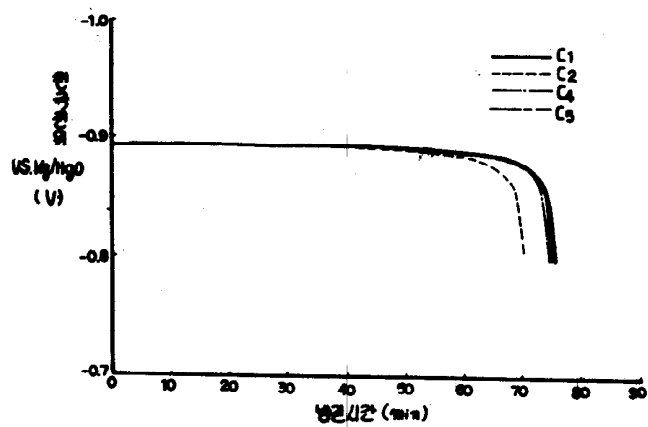
도면4



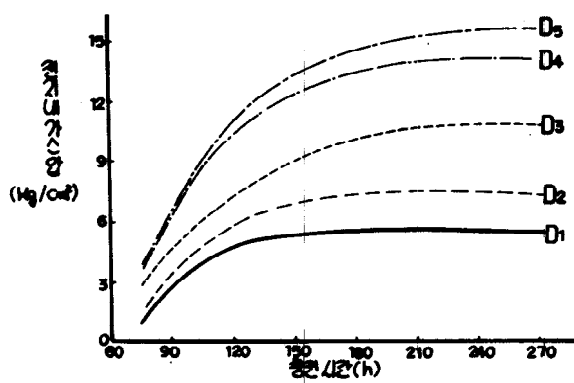
도면5



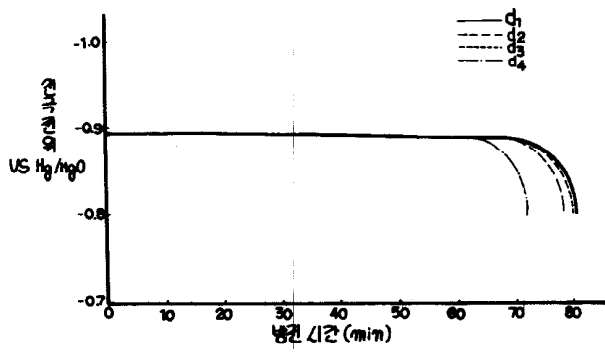
도면6



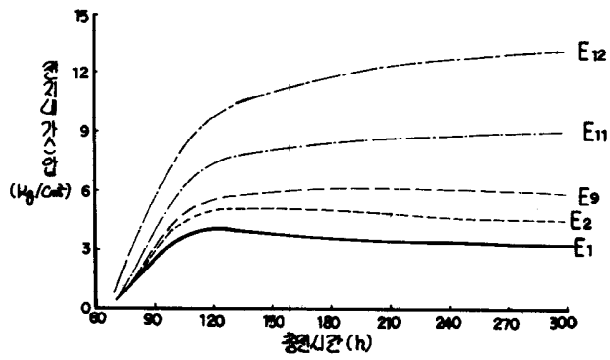
도면7



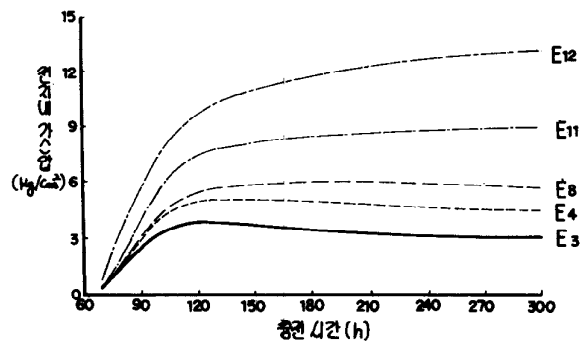
도면8



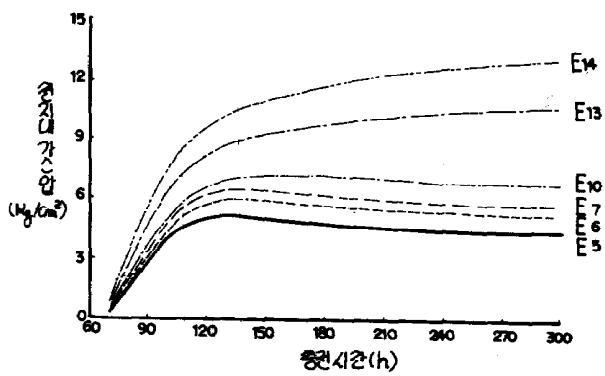
도면9



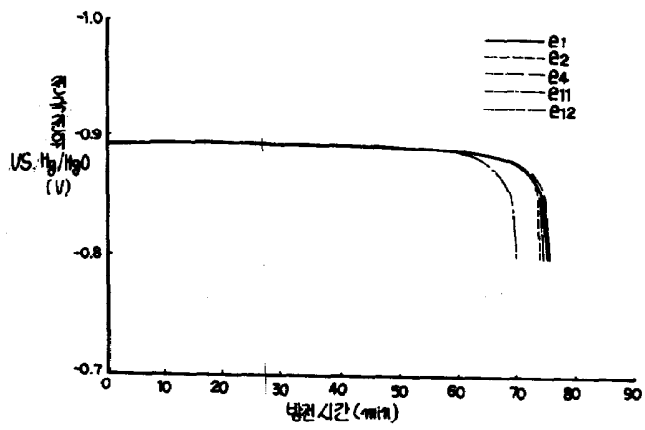
도면10



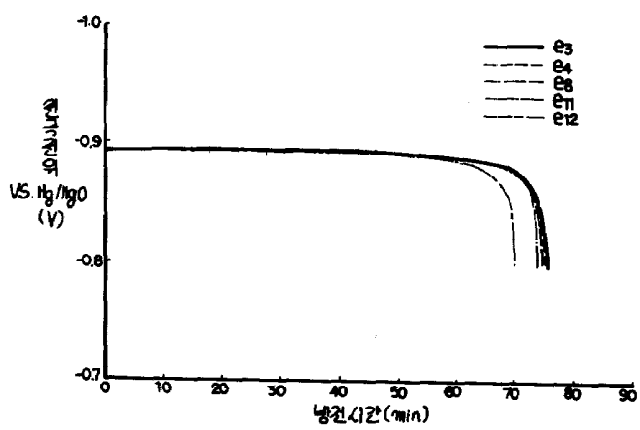
도면11



도면 12



도면 13



도면 14

