(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월15일
(11) 등록번호 10-1528940
(24) 등록일자 2015년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 4/88* (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)
(21) 출원번호 10-2009-7014782
(22) 출원일자(국제) 2007년12월26일
심사청구일자 2012년10월11일
(85) 번역문제출일자 2009년07월15일
(65) 공개번호 10-2009-0102800
(43) 공개일자 2009년09월30일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/026332
(87) 국제공개번호 WO 2008/085479
국제공개일자 2008년07월17일
(30) 우선권주장
60/877,251 2006년12월27일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US6248476 B1
US20030146414 A1
JP2007516574 A

(73) 특허권자
에버레디 배터리 컴퍼니, 인크.
미국 미주리주 (우편번호 63141) 세인트 루이스 메리빌 유니버시티 드라이브 533
(72) 발명자
도프, 로버트, 브라이언
미국 조지아주 30068 매리에타, 필드 폰드 글렌드 1925
레이시, 게리, 에이.
미국 오하이오주 44138, 옴스테드 폴스, 쿡 로드 27142
(74) 대리인
김진희

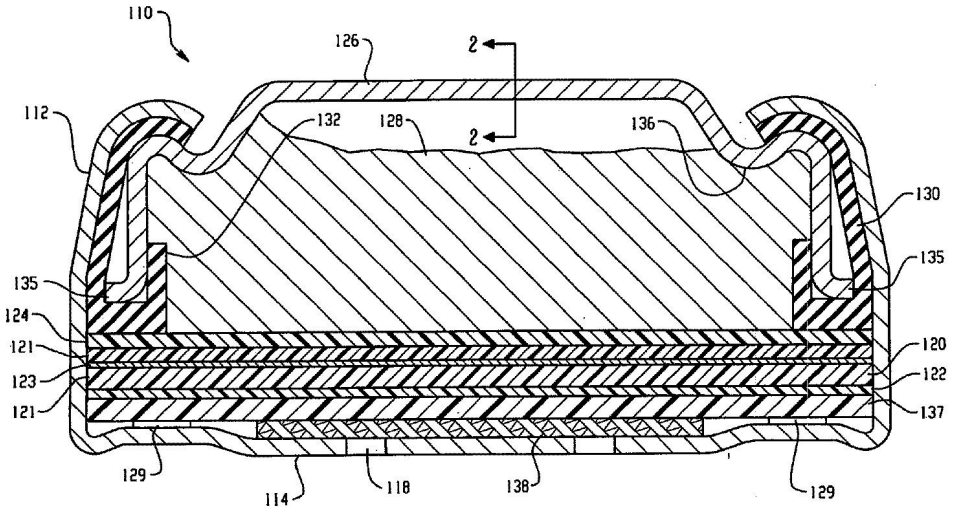
전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 최준영

(54) 발명의 명칭 **전극을 이용한 전기화학 전지 및 촉매 전극 제조 방법**

(57) 요 약

촉매 전극 제조 방법, 촉매 전극을 갖는 전기화학 전지 제조 방법 및 본 방법에 따라 제조된 전기화학 전지. 촉매 전극은 촉매 재료, 전기적으로 전도성 재료 및 결합제를 포함하는 활성층 및 전지내로 유입되는 가스 또는 전지로부터 배출되는 가스에 투과성이나 본질적으로는 전해질에 비투과성인 재료를 포함하는 가스 확산층을 갖는다. 가스 확산층은 패턴 압력 결합 공정에 의해 활성층에 부착되어 상대적으로 높은 부착 영역 및 상대적으로 낮은 부착 영역을 수반하면서 활성층에 부착되는 전체 가스 확산층내에 촉매 전극을 제공한다. 전극은 높은 전체 결합 세기를 가지며, 활성층에 부착되어 있는 가스 확산층의 투과성은 높은 상태로 유지되어 우수한 고 전력능을 제공한다.

대 표 도



명 세 서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는, 전기화학 전지용 촉매 전극 제조 방법:

(a) 활성 재료를 산화시키거나 또는 환원시키기 위한 촉매 재료를 전기 전도성 재료 및 결합제와 혼합하는 단계;

(b) (a) 단계의 혼합물을 활성층 시트 내로 형성시키는 단계;

(c) 활성층 시트의 제1 표면에 대하여 가스 확산층 시트의 제1 표면을 배치시키는 단계;

(d) 활성층 시트의 제2 표면 및 가스 확산층 시트의 제2 표면에 압력을 가하여 활성층 시트에 가스 확산층 시트를 결합하여 가스 확산 영역을 통해 활성 영역으로의 가스의 확산을 위한 가스 확산 영역을 생성함으로써, 전체 가스 확산 영역 내 가스 확산층 시트는 가스 확산층과 활성층 사이에 상대적으로 높은 부착성 영역 및 상대적으로 낮은 부착성 영역을 갖도록 활성층에 결합되는 단계로서,

여기서 (i) 압력은 두개의 판, 압반(platen) 또는 롤러의 조합에 의해 가해지며, 이들 중 하나 이상은 텍스쳐 표면을 가져 상대적으로 높은 부착성 영역 및 상대적으로 낮은 부착성 영역을 생성하거나, (ii) 압력은 텍스쳐 인터리프 시트와 가스 확산층 시트의 제2 표면에 가해지며, 여기서 상기 텍스쳐 인터리프 시트의 제1 표면은 가스 확산층 시트의 제2 표면에 대하여 배치되어, 상대적으로 높은 부착성 영역 및 상대적으로 낮은 부착성 영역을 생성하거나 또는 (i)과 (ii) 모두인 것인, 단계; 및

(e) 결합된 층의 전체 인접한 제2 표면들 사이에 부착을 갖는 전극내로 결합된 층을 형성하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 텍스쳐 인터리프 시트는 직물 실(woven thread), 섬유, 필라멘트, 헤어 또는 와이어를 포함하는 것인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 인터리프 시트는 직물 실크 패브릭을 포함하는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 활성층 시트에 대한 가스 확산층 시트의 부착은 25.4 mm 당 65 그램 내지 25.4 mm 당 250 그램의 전체 결합 세기를 특징으로 하는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 가스 확산층 시트는 소수성 재료를 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 소수성 재료는 플루오르화 폴리머를 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 가스 확산층 시트는 폴리테트라플루오로에틸렌 시트를 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 활성층 시트에 가스 확산층 시트가 결합하기 전에 폴리테트라플루오로에틸렌 시트는 1 내지 300 초의 투기도 값 및 1.5 내지 1.7 g/cm^3의 겉보기 밀도를 갖는 것인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 방법은 단계 (d)에 앞서 전기 전도성 집전체를 활성층 시트에 편입시키는 단계를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 집전체는 니켈을 포함하는 익스팬디드 금속으로 제조되며, 그라파이트를 포함하는 코팅을 갖는 것인 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 집전체는 활성층 시트의 제2 표면 내로 임베딩되는 것인 방법.

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

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

발명의 설명

[0001] **기술분야**

[0002] 본 발명은 촉매 전극, 특히 나노-촉매 재료를 갖는 전극, 촉매 전극을 함유하는 전기화학 전지, 및 촉매 전극과 전기화학 전지를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0003] **배경기술**

[0004] 촉매 전극을 갖는 전기화학 전지는 광범위하며 다양하다. 예들은 연료 전지, 금속 공기 배터리 전지(metal-air battery cell), 가스(예를 들어, 수소) 발생 전지 및 전기화학 센서 전지를 포함하나 이에 제한되지 않는다. 이러한 전지의 예는 미국 특허 5,242,565; 5,308,711; 5,378,562; 5,567,538; 5,707,499; 6,060,196; 6,461,761; 6,602,629; 6,911,278; 7,001,689 및 7,001,865; 그리고 국제 특허 출원 공보 WO 00/36677에 개시되어 있다.

[0005] 촉매 전극을 갖는 전지의 장점은 전지 또는 배터리 하우징내에 함유되지 않은 하나 이상의 활성 재료를 사용함으로써 최소한의 부피를 갖는 전지로 긴 사용 시간(예를 들어, 방전 용량)을 제공할 수 있다는 점이다. 제조시 전기적 특성(예를 들어, 작동 전압, 출력 전력, 에너지 밀도, 방전 용량, 충전 효율, 활동 주기 및 소멸), 저장 특성, 누설 내성, 비용, 쓰레기 폐기의 환경적인 영향 및 안전성을 개선하는 것과 같은 이러한 전기화학 전지의 성능을 개선하는 것이 지속적으로 요구되고 있다.

[0006] 전기적 특성을 향상하기 위한 한가지 방법은 큰 촉매 활성을 갖는 촉매 재료를 사용하는 것이다. 이를 이용하는 한가지 접근법은 나노-촉매(이들의 큰 표면적은 더욱 반응성인 부위를 제공하기 때문에, 1 마이크로미터(㎛)보다 작은 입자를 이용하는 촉매 재료)를 사용해 왔다. 촉매 전극내에서 좋은 전기 전도성과 낮은 내부 저항을 제공하고, 전극과의 큰 반응 표면적을 제공하기 위해, 촉매 재료는 종종 우수한 전기 전도성을 갖는 다공성 재료와 조합된다. 이러한 노력의 예들은 미국 특허 7,087,341; 미국 특허 공개 2006/0226564; 미국 특허 공개 2006/0269823; 미국 특허 공개 2007/0092784; 2006년 7월 7일자 출원된, 미국 특허 출원 11/482,290; 및 일본 특허 공개 2006-252,797에서 찾을 수 있다.

[0007] 나노-촉매 재료의 고 반응성 때문에, 아르곤 분위기와 같은, 불활성 환경에서 나노-촉매 재료를 제조하는 것이 필수적일 수 있다. 이것은 제조 공정에 있어서 제약이 되고 비용이 추가되어 바람직하지 못할 수 있으며, 특히 대규모의 고속 제조에 있어서 그러하다. 나노-미립자 촉매 조성물의 반응성을 조절하기 위한 이전의 노력들은 기재 입자(예를 들어, 활성탄) 및 나노-촉매 입자(예를 들어, 나노-금속)를 액체 매질(예를 들어, 메탄올과 같은 저급 알콜)에서 처리하고, 액체 매질을 제거하고 나노-입자를 산화제와 접촉시켜 나노 입자를 산화하는 공정을 포함한다.

[0008] 이전의 노력들은 수행 특성을 개선하고, 제조에 용이하며, 경제적이고 안전한 촉매 전극을 이용한 촉매 전극 및 전기화학 전지를 생산하는데 완전히 성공적이지는 못했다.

[0009] **발명의 개요**

[0010] 일부 개시되는 구체예는 촉매 전극을 이용하여, 용이하고, 경제적이며 안전한 방식으로 촉매 전극 및/또는 전기화학 전지를 제조하는 방법을 제공한다. 일부 구체예는 전극의 활성층을 제조하는데 사용되는 촉매 재료의 성분 또는 생성된 촉매 조성물을 불활성 분위기에서 혼합해야 하는 필요성을 줄인다. 일부 구체예에서는 작업자의 건강에 대한 잠재적인 위험 또는 환경에 위험으로 노출될 수 있는, 매우 휘발성이며, 가연성 및/또는 폭발성인 액체의 사용을 줄인다.

[0011] 일부 구체예에서는 전기적 특성을 개선한 나노-촉매 재료의 촉매 전극을 제공하며, 이는 높은 전력에서 작동될 때 전기화학 전지내에서 잘 작동할 것이다.

[0012] 일부 구체예는 종래 기술에 따라 제조된 전지보다 개선된 성능(예를 들어, 향상된 에너지 밀도, 개선된 방전 용량, 및 방전시 고전력) 및 좋은 누설 내성을 갖는 전기화학 전지를 제공하며, 이는 또한 저장기간 및 사용하지 않는 기간 동안 안정하다.

[0013] 종래 기술의 단점은 하기 기술되는 공정, 나노-촉매 입자를 포함한 촉매 재료의 성분을 혼합하고, 촉매 재료로부터 촉매 전극을 형성하고, 전기화학 전지내로 전극을 어셈블링하는 공정, 및 재료의 사용을 통해 극복된다.

[0014] 그러므로, 본 발명의 일 양태는 촉매 전극, 반대 전극, 촉매 전극과 반대 전극 사이의 세퍼레이터 및 전해질을 포함하며, 이들 모두는 가스가 하우징내로 유입되거나 하우징으로부터 배출되도록 하는 하나 이상의 개구(opening)를 갖는 하우징내에 배치되는 전기화학 전지로서; 여기서 (a) 촉매 전극은 활성층과 가스 확산층을 포함하는 다층 구조를 가지며; (b) 활성층은 활성 재료, 전기 전도성 재료 및 결합제를 산화시키거나 환원시키는 촉매 재료를 포함하고; (c) 가스 확산층은 하우징내로 유입되거나 배출되는 가스에 투과성이며 본질적으로 전해질에는 비투과성인 재료를 포함하여 하우징내에서 전해질을 밀봉하고; 그리고 (d) 가스 확산층은 거기를 통과하는 가스의 확산을 위한 가스 확산 영역의 표면을 가지며, 전체 가스 확산 영역은 활성층에 부착되고, 활성층에 대한 가스 확산 영역의 부착은 상대적으로 높은 부착성 영역 및 상대적으로 낮은 부착성 영역을 갖는다.

[0015] 본 발명의 다른 양태는 촉매 전극, 반대 전극, 촉매 전극과 반대 전극 사이의 세퍼레이트 및 수용성 알칼리 전해질을 포함하며, 이들 모두는 산소가 하우징내로 유입되도록 하는 하나 이상의 개구를 갖는 하우징내에 배치되는 전기화학 전지로서; 여기서 (a) 촉매 전극은 활성층, 가스 확산층 및 집전체(current collector)를 포함하는 다층 구조를 가지며; (b) 활성층은 촉매 재료, 전기 전도성 탄소 및 결합제를 포함하고; (c) 가스 확산층은 하우징에 유입되는 산소에 투과성이며 본질적으로 전해질에 비투과성인 폴리테트라플루오로에틸렌 재료를 포함하여 하우징내에서 전해질을 밀봉하고; (d) 가스 확산층은 확산층을 통과하는 산소의 확산을 위한 가스 확산 영역의 표면을 가지며, 전체 가스 확산 영역은 활성층에 부착되고, 활성층에 대한 가스 확산 영역의 부착은 상대적으로 높은 부착성 영역 및 상대적으로 낮은 부착성 영역을 갖으며; (e) 촉매 전극은 하프 전지 AC 임피던스/포텐셜 동적 스캔 테스트(Half Cell AC Impedance/Potential Dynamic Scan test)에서 220 mW/cm^2 내지 700 mW/cm^2의 최대 전력을 제공할 수 있는 충분한 투과성을 가지며; (f) 집전체는 그라파이트로 코팅된, 니켈을 포함하는 익스팬디드 금속(expanded metal)을 포함하고; 그리고 (g) 전지는 추가의 수은을 포함하지 않는다.

[0016] 본 발명의 또 다른 양태는 하기를 포함하는 전기화학 전지용 촉매 전극을 제조하는 공정이다: (a) 활성 재료를 산화시키거나 환원시키기 위한 촉매 재료를 전기 전도성 재료 및 결합제와 혼합하는 단계; (b) 단계 (a)에서 얻은 혼합물을 활성층 시트내로 형성하는 단계; (c) 활성층 시트의 제1 표면에 대하여 가스 확산층 시트의 제1 표면을 배치하는 단계; (d) 활성층 시트의 제2 표면 및 가스 확산층 시트의 제2 표면에 압력을 가하여 활성층 시트에 가스 확산층 시트를 결합하여 확산층과 활성층 사이 상대적으로 높은 부착성 및 상대적으로 낮은 부착성 영역을 갖는 활성층에 결합된 가스 확산 영역을 생산하는 단계; 및 (e) 본질적으로 결합된 층의 전체 인접한 제2 표면들 사이에 부착을 갖는 전극내로 결합된 층을 형성하는 단계.

[0017] 본 발명의 이들 및 다른 특징, 잇점 및 목적은 다음의 설명, 청구항 및 첨부 도면에 의해 당해 기술 분야의 통상의 지식을 갖는 자에 의해 더욱 이해되며 인식될 것이다.

[0018] 다른 설명이 없는 한, 다음의 정의 및 방법이 본 명세서에 사용된다:

[0019] 1. 애노드(anode)는 전기화학 전기의 음극을 의미한다.

[0020] 2. 캐소드(cathode)는 전기화학 전지의 양극을 의미한다.

[0021] 본 명세서에 다른 설명이 없는 한, 기술된 모든 특성 및 범위는 실온(20-25℃)에서 측정된다.

[0022] **도면의 간단한 설명**

[0023] 도면에서:

[0024] 도 1은 촉매 전극을 갖는 프리즘형 금속 공기 전지의 단면 부분의 입면도이다.

[0025] 도 2는 도 1의 라인 2-2의 애노드 케이싱의 재료 구조를 확대한 단면도이며, 애노드 케이싱 재료의 일 구체예를 예시한다.

[0026] 도 3은 촉매 전극을 갖는 버튼형 금속 공기 전지의 단면 부분의 입면도이다.

[0027] 도 4는 나노-망간 촉매를 함유한 전극의 전지와 통상의 망간 산화물 촉매를 함유한 전극의 아연 공기 전지(zinc-air cell)를 비교한 타펠(Tafel) 곡선을 보여주는 그래프로, x축은 관찰한 전류, y축은 사용한 포텐셜이다.

[0028] 도 5는 나노-망간 촉매가 있는 경우와 없는 경우, 활성탄을 함유하는 촉매 전극을 갖는 하프 전지(half-cell)에 대한 전력 곡선을 보여주는 그래프로, x축은 전류 밀도, y축은 전압 vs. 아연이다.

[0029] 도 6는 나노-망간 촉매를 함유한 전극을 갖는 전지와 통상의 망간 산화물 촉매를 함유한 공기 전극을 갖는 아연 공기 전지를 비교한 분극(polarization) 곡선을 보여주는 그래프로, x축은 전류, y-축은 전압이다.

[0030] **발명의 상세한 설명**

[0031] 본 발명에 따른 전기화학 전지는 예를 들어, 금속 공기, 수소 발생 또는 산소 발생 전지일 수 있다. 본 발명은 하기 기술되는 금속 공기 배터리 전지에 의해 예시된다. 버튼 전지, 실린더형 전지 및 프리즘형 전지를 포함하는 금속 공기 배터리는 다양한 형태와 크기로 제조될 수 있다.

[0032] 프리즘형 및 버튼 금속 공기 전지의 예는 각각 도 1 및 3에 도시된다. 일반적으로 컵 형태의 금속 성분인 애노드 케이싱(26)을 포함하는 버튼 전지(10)의 구체예는 도 3에 예시된다. 전지(10)는 컵 형태의 캐소드 케이싱(12)을 포함하는 공기 전지이며, 바람직하게는 니켈 도금 강(nickel-plated steel)으로 형성되어, 균일한 높이의 직립 벽(16)으로 둘러싸여 있으며 연속적이며 상대적으로 평편한 중심 구역(14)을 갖는다. 대안적으로 일 구체예에서, 캔 바닥의 중심 구역(14)은 캔 바닥의 주변부로부터 외부방향으로 뻗어나갈 수 있다. 캐소드 캔(12)의 바닥에 존재하는 하나 이상의 구멍(18)은 공기 유입 포트로서 작용한다. 가능하다면, 케이싱(12), (26)은 일단 또는 다단을 포함할 수 있다.

[0033] 본 발명의 애노드 케이싱(126)을 포함하는 프리즘형 전지(110)의 구체예는 도 1에 도시된다. 예시된 전지(110)는 캐소드 케이싱(112), 바람직하게는 니켈 도금 강으로 형성된 캐소드 케이싱(112)를 포함하는 공기 전지이다. 애노드 케이싱(126) 및 캐소드 케이싱(112)은 일반적으로는 프리즘형, 바람직하게는 직사각형이며, 각 케이싱(126), (112)는 베이스 또는 중심 구역, 바람직하게는 평면으로 연결된 4개의 선형 또는 비선형 측벽으로 구분된다. 대안적으로 캐소드 케이싱(112)은 케이싱 베이스의 주변부로부터 외부방향으로 뻗은 영역의 베이스를 가질 수 있다. 캐소드 캔(112)의 바닥에 있는 하나 이상의 구멍(118)은 공기 유입 포트로 작용한다. 가능하다면, 케이싱(112), (126)은 일단 또는 다단을 포함할 수 있다.

[0034] 도 1 및 3과 관련하여, 공기 전극(20), (120)과 같은 촉매 양 전극은 캐소드 케이싱(12), (112)의 바닥 근처에 배치된다. 도 1의 보다 구체적인 도시에 따르면, 공기 전극(120)은 탄소, 나노-촉매 및 결합제의 혼합물을 함유하는 촉매층을 포함할 수 있다. 공기 전극(20), (120) 또한 바람직하게는 그 위에 라미네이트된 소수성 멤브레인 또는 필름과 같은 소수성 층(22), (122)을 갖는다. 소수성 층(22), (122)은 도 1과 2에서 보이는 바와 같이 배향될 때, 전지 바닥에 가장 가까운 공기 전극의 측면에 라미네이트된다. 공기 전극(20), (120)은 또한 바람직하게는 공기 전극에 매입된, 바람직하게는 소수성 층(22), (122)의 반대쪽 전극의 측면상에 니켈 또는 니켈 도금 또는 클래드 철(clad iron) 또는 강과 같은 전기 전도성의 집전체(123)(도 1), 전형적으로 금속 스크린 또는 익스팬디드 금속을 함유한다. 공기 전극은 또한 선택적으로 케이싱(12), (112) 바닥의 라미네이트된 소수성 층(22), (122)과 평편한 중심 구역(14), (114) 사이 PTFE 필름과 같은 배리어 멤브레인을 함유할 수도 있다.

[0035] 바람직한 구체예에서, 촉매층(121)은 매우 다공성의 탄소 기재 입자의 외부 및 내부 표면(열린 세공의 표면 포함)에 부착(예, 표면상에 흡착)되는 나노-촉매 입자를 포함하는 복합 입자를 포함하는 촉매 조성물을 함유한다.

[0036] 탄소 재료는 활성탄, 바람직하게는 증기(steam) 활성탄, 더욱 바람직하게는 석유로부터 유래된 증기 활성탄일 수 있다. 활성탄은 약 500 m^2/g 이상, 가능하게는 1500 m^2/g의 비표면적(BET 방법)을 갖는 탄소이다. 증기 활성

탄의 예는 타입 PWA 탄소(Calgon Carbon Corp., Pittsburgh, PA, USA) 및 (모두 American Norit Co., Inc., Marshall, TX, USA의) NORIT® 수프라 탄소, NORIT® 수퍼 탄소 및 DARCO® G-60 탄소이며, DARCO® G-60 탄소가 바람직한 증기 활성탄이다. DARCO® G-60 탄소의 일반적인 특성은 다음을 포함한다: No. 100 시브를 통과하나 No. 325 시브를 통과하지 못하는 탄소 입자(ASTM E-11 당 US 표준 시리즈 시브); 약 34㎛의 d_{50}, 약 5.5 ㎛의 d_5 및 약 125 ㎛의 d_{95}의 입자 크기 분포; 약 600 내지 약 1000 m^2/g의 비표면적(BET 방법); 약 0.95 ml/g의 세공 부피, 건조 기준; 약 40 g/ml의 부피 밀도(조밀); 및 탄소 중 철 함량은 200 백만분율(ppm) 이하.

[0037] 나노-촉매는 3-12족의 전이금속(불완전 d 쉘을 갖는 금속), 13-16족의 금속, 란탄 계열, 이의 혼합물, 조합 및/또는 합금으로부터 선택될 수 있는 하나 이상의 금속, 바람직하게는 모든 금속으로 미크론이하 크기의 입자의 금속, 금속 합금 또는 금속 산화물일 수 있다. 바람직한 금속은 망간, 니켈, 코발트, 및 은을 포함하며, 특히 바람직하게는 망간이다. 본 명세서에서 나노-입자로 언급되는 나노-촉매는 약 1 nm 내지 약 999 nm(0.999 ㎛)의 최대 치수를 갖는 1차 입자를 갖는다. 본 명세서에 사용되는 1차 입자는 물리적(예, 정전기적 전하, 반데르 발스 힘 또는 수분) 보다는 화학적으로 결합된 입자이다. 1차 입자는 물리적으로도 함께 모여 1차 입자의 응집체를 형성할 수 있다. 바람직하게 대다수의 나노-촉매 입자는 일반적으로 50 nm 미만, 더욱 바람직하게는 20 nm 미만, 가장 바람직하게는 10 nm 미만의 최대 치수를 갖는 구형이다. 나노-촉매는 산화된 나노-입자를 포함할 수 있다. 산화된 나노 입자는 완전히 또는 부분적으로 산화된 금속일 수 있다. 부분적으로 산화된 나노-입자는 산화 쉘(oxide shall)을 갖는 금속 코어를 가질 수 있다. 산화 쉘은 바람직하게는 본질적으로 입자의 외부 표면 전체가 커버링된 본질적으로 완전한 쉘이다. 바람직하게는 적어도 대다수의 1차 나노-입자는 적어도 하나의 산화 쉘(즉, 적어도 이들의 외부 표면에서 산화됨)을 가져, 제1 입자의 응집화를 최소화하고 균일 혼합을 촉진한다. 더욱 바람직하게는 80% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 90% 이상의 1차 나노 입자가 적어도 하나의 산화 쉘을 갖는다. 가장 바람직하게는 5% 이하의 나노-입자는 적어도 하나의 산화 쉘을 갖지 않는다. 산화된 나노- 입자를 포함하는 나노-촉매는 QuantumSphere, Inc. (QSI), Santa Ana, CA, USA로부터 입수가능하다.

[0038] 바람직한 나노-촉매는 2006년 7월 6일자로 출원된, 미국 특허 출원 11/482,290에 개시된 QSI-NANO® 망간/망간 디옥시드 분말과 같은 나노-망간이다. 일 구체예에서, 나노-망간은 MnO, Mn_2O_3 및 Mn_3O_4과 같은 금속성 망간과 하나 이상의 망간 산화물과 같은 상(phase)의 혼합물을 포함할 수 있다. 나노 망간의 전체 조성은 MnO_x일 수 있으며, 여기서 x는 약 0.5 내지 약 2.0, 바람직하게는 약 0.7 내지 약 1.3, 더욱 바람직하게는 약 0.9 내지 약 1.1 이다. 1차 산화 입자는 일반적으로 최대 치수 약 20-30 nm의 크기의 구 유사 형태이며, 일부 작은 입자는 10 nm 이하로 작다. 1차 금속성 망간 입자는 일반적으로 막대 유사형이며, 전형적으로 약 20 nm의 너비 및 약 100 내지 200 nm 길이이다. 1차 입자는 응집되어 더 큰 클러스터(cluster)를 형성할 수 있다. 일반적으로 응집화를 최소화하거나 응집체를 분해하여 촉매 조성물 중 나노 촉매의 가장 균일한 분포를 얻는 것이 바람직하다.

[0039] 촉매 조성물은 탄소 입자를 함께 결합하기 위한 결합제를 포함할 수 있다. 결합제는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)와 같은 플루오르화탄소 재료일 수 있다. 촉매층 조성물을 제조하는데 사용될 수 있는 적절한 PTFE 재료는 TEFLON® 7C과 같은 분말을 포함하는 TEFLON® 재료(E.I. duPont de Nemours & Co., Polymer Products Div., Wilmington, DE, USA로부터 입수가능), 및 바람직하게는 TEFLON® T30B, T30N, TE3857, TE3859 및 이의 변형과 같은 분산제를 포함한다. 더욱 바람직하게는 PTFE 재료는 TE3859의 변형(예, TE3859 플루오르화탄소 수지에 TE3859의 중량에 기초하여 2%의 TRITON™ X-100 옥틸페놀 에톡실레이트 비이온성 계면활성제(Dow Chemical Company, Midland, MI, USA)를 더함) 또는 T30B이다. 플루오르화탄소 결합제는 촉매 재료 혼합 공정에서 피브릴화될 수 있다.

[0040] 바람직한 구체예에서, 전극(120)의 촉매층(121)은 약 0.01/1 내지 약 0.10/1 중량비의 산화된 나노-망간 및 활성탄과 1-25 중량%의 PTFE 결합제(최소량은 더욱 바람직하게는 2 이상, 보다 더욱 바람직하게는 5 이상, 가장 바람직하게는 7 중량% 이상이며; 최대량은 더욱 바람직하게는 15 이하, 가장 바람직하게는 12 중량% 이하임)를 함유한다.

[0041] 소수성 층(22), (122)은 전해질에 의한 습윤성에 내성을 가지나 충분히 낮은 표면 장력을 가지나 소정의 기체(예, 금속 공기 전지의 경우, 공기 중 산소)가 소정의 전지 반응 속도를 유지하기에 충분한 비율로 전극으로 들어가기게 충분한 다공성인 소수성 재료이다. 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)과 같은 플루오르화탄소 멤브레인은 소수성 층용으로 사용될 수 있다. 바람직한 PTFE 재료는 1 내지 300초의 투기도(air permeability) 값을 갖는 고 투과성 재료이다. 바람직한 PTFE 재료는 약 1.5 내지 1.7 g/cm^3의 겉보기 밀도(apparent density)를 갖는

다. 바람직한 재료의 예는 약 100-200초의 투기도 값 및 약 1.60±0.5 g/cm^{3}의 겉보기 밀도를 갖는 (Performance Plastics Product (3P), Houston, TX, USA의) 0.10 mm (0.004 인치) 두께의 PTFE 멤브레인, 제품 번호 N6389A와 같은 미소결(unsintered) 천연 PTFE 필름; 및 (W.L. Gore & Associates, Inc., Elkton, MD, USA의) 0.076 mm (0.003 인치) 두께의 익스팬디드 필름 샘플 번호 12850830.1과 같은 익스팬디드 TEFLON® 필름이다. 투기도 값은 30.94 g/cm^{2}의 일정한 압력(물 12.2 인치 또는 0.44 파운드/in^2)하에서, 2.5 cm^{3}의 공기가 0.645 cm^2 (0.1 in^2)의 면적을 통과하는데 필요한 시간으로, 예를 들어, Gurley Densometer, Model 4150로 측정할 수 있다.

[0042] 세퍼레이터(24), (124)의 하나 이상의 층은 애노드(28), (128)을 향해 있는 공기 전극(20), (120)의 측면에 위치한다. 세퍼레이터(24), (124)는 이온적으로 전도성이며 전기적으로는 비전도성이다. 세퍼레이터(24), (124)의 총 두께는 바람직하게는 이의 부피를 최소화하기 위해 얇지만, 애노드(28), (128)와 공기 전극(20), (120) 사이의 단락(short circuit)을 방지하기에 충분히 두꺼워야만 한다. 단일 층은 장점을 갖긴 하지만, 2 (이상) 층이 재료의 단일 세공, 구멍 또는 째진틈(tear)을 통한 단락을 방지하기 위해 필요할 수 있다. 수용성 알칼리 금속 공기 전지의 경우, 레이온, 면 및 목섬유(예, 종이)와 같은 섬유질성 재료 및 이의 조합이 바람직하다. 바람직한 세퍼레이터의 예는 (애노드(28), (128)에 인접한) 계면활성제로 처리된 수-습윤성 부직포 폴리프로필렌 멤브레인의 층, 및 Celgard, Inc., Charlotte, NC, USA의 CELGARD® 5550 및 CELGARD® 3501 세퍼레이터와 같은 각각의 (공기 전극(20), (120)에 인접한) 소수성 폴리프로필렌 멤브레인 층의 조합이다. 바람직한 세퍼레이터 재료의 다른 예는 폴리아크릴산(예, Carl Freudenberg KG, Weinheim, Germany의 FS22824AB 등급 세퍼레이터, 및 Hollingsworth & Vose, East Walpole, MA, USA의 BVA 02530 등급 세퍼레이터)과 결합된 레이온이다. 세퍼레이터(24), (124)는 바람직하게는 공기 전극(20), (120)의 전체 표면에 부착되어, 전극사이에 최적의 이온 전달을 제공하고, 공기 전극(20), (120) 및 세퍼레이터(24),(124) 사이에서 공기 포켓의 형성을 방지한다. 유사하게, 세퍼레이터(24), (124)의 인접층은 서로 부착된다.

[0043] 다공성 재료(138)의 층은 공기 전극(20), (120) 및 케이싱 바닥(12), (112) 사이에 위치하여, 공기를 전극(20), (120)에 고르게 분포시킬 수 있다. 열가소성 열용융 부착제(hot melt adhesive), 예를 들어, (Forbo Adhesives, LLC of Research Triangle Park, NC, USA의) SWIFT® 82996와 같은 봉함제(129)는 캐소드 부분을 캐소드 케이싱(112) 결합하는데 사용할 수 있다.

[0044] 전지(10), (110)는 전지의 상부를 형성하는 애노드 케이싱(26), (126)을 또한 포함한다. 도 1의 애노드 케이싱(126)은 이의 오픈 말단에서 바깥 방향으로 플레어된 림(rim)(135)을 갖는다. 도 3의 애노드 케이싱(26)은 바깥 방향으로의 플레어가 없거나 거의 없는 림(35)을 갖으며 본질적으로 곧은 측벽을 갖는다. 대안적으로, 전지는 바깥 방향으로 폴드되고 측벽을 따라 뒤쪽으로 폴드된 림내에 리폴드 애노드 케이싱을 가져 케이싱의 오픈 말단에서 둥근 모서리의 실질적으로 U-자형 측벽을 형성할 수 있다.

[0045] 애노드 케이싱(26), (126)은 의도하는 용도를 위해 충분한 기계적 세기를 갖는 재료를 포함하는 기재로부터 형성될 수 있다. 애노드 케이싱(26), (126)은 스테인리스 강, 연강, 냉간 압연 강, 알루미늄, 티타늄 또는 구리와 같은 재료의 단일 층일 수 있다. 애노드 케이싱(26), (126)의 내부 표면이 애노드(28), (128) 또는 전해질과 접촉하는 경우, 바람직하게는 애노드 케이싱이 하나 이상의 추가 재료 층을 포함하여, 애노드 케이싱(26), (126)의 외부 표면에 대한 좋은 전기적 접촉, 부식에 대한 외부 표면의 내성, 및 내부 전지 가스 발생에 대한 내성을 제공한다. 각각의 추가층은 니켈, 주석, 구리 또는 인듐과 같은 금속, 또는 이의 조합 또는 합금일 수 있으며, 층들은 동일하거나 상이한 금속 또는 합금일 수 있다. 판형 기재의 예는 니켈 도금 강, 니켈 도금 연강 및 니켈 도금 스테인리스 강을 포함한다. 클래드 재료(즉, 금속의 다른 층에 결합된 하나 이상의 금속 층의 라미네이트 재료)의 예는 외부층에서 내부층의 순서로 나열되는, 스테인리스 강/구리와 같은 2층(바이클래드) 재료, 니켈/스테인리스 강/구리 및 니켈/연강/니켈과 같은 3층(트리클래드) 재료, 및 3 클래드 층 이상의 재료를 포함한다.

[0046] 애노드 케이싱(26), (126)은 후-도금(즉, 소정의 형태로 애노드 케이싱을 형성한 후 도금)한 층을 포함할 수 있다. 후-도금 층은 바람직하게는 고 수소 과전압의 금속 층으로 전지(10), (110)내에서 수소 가스 발생을 최소화한다. 이러한 금속의 예는 구리, 주석, 아연, 인듐, 및 이의 합금이다. 바람직한 금속은 주석이며, 바람직한 합금은 구리, 주석 및 아연을 포함하는 합금이다.

[0047] 일 구체예에서, 도 2에 예시된, 도 1의 애노드 케이싱(126)의 재료는 각 측면상의 니켈(142)의 층으로 전-도금된 강 층(144) 뿐만 아니라 예를 들어, 주석 또는 구리-주석-아연 합금의 후-도금 층(140)을 갖는 기재를 갖는다. 이 구체예에서 애노드 케이싱(126)은 기재와 후-도금 층(140)사이에 스트라이크 층(146)을 제공할 수 있다.

바람직한 스트라이크 층(146)은 기재과 최종 후-도금 층(140)사이의 부착을 촉진하는 구리 후-도금 층이다.

[0048] 도 3에서 보여지는 구체예에서, 애노드 케이싱(26)은 내부에 구리 층과 주석 또는 구리, 주석 및 아연의 합금으로 후-도금한 니켈-스테인리스 강-구리 트리클래드 재료로 만들어진다. 구리, 주석 및 아연의 합금 층의 바람직한 조성은 50 내지 70 중량%의 구리, 26 내지 42 중량%의 주석 및 3 내지 9 중량%의 아연을 포함한다. 구리 스트라이크 층은 최종 후-도금한 층 이전에 애노드 케이싱(26)상에서 후-도금되어 트리클래드 기재 재료에 대한 이의 부착을 개선할 수 있다. 구리-주석-아연 합금은 2007년 11월 1일자로 출원된, 미국 특허 출원 11/933,552에 자세히 기술된 바와 같이, 표면 층보다 많은 구리 함량을 갖은 하층(들)으로 다중층에 사용될 수 있으며, 이의 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0049] 애노드 케이싱(26), (126)은 임의의 적절한 공정을 이용하여 형성될 수 있다. 일 예는 스탬핑 공정(stamping process)이다. 버튼 전지 애노드 케이싱(26)은 바람직하게는 3개 이상의 점진적인 크기의 스탬핑 다이를 이용하여 형성된 후 케이싱(26)이 트리클래드 스트립 코일로부터 타발된다.

[0050] 전지 제조 동안, 애노드 케이싱(26), (126)은 반전될 수 있고, 이후 음극 조성물 또는 애노드 혼합물(28), (128) 및 전해질은 애노드 케이싱(26), (126)내로 놓여질 수 있다. 애노드 혼합물 삽입은 두 단계 공정일 수 있으며, 이때 건조 애노드 혼합물 재료는 우선 애노드 케이싱(26)내로 분배되고, 이어 KOH 용액에 의해 분배된다. 프리즘형 전지에서, 애노드 혼합물의 습윤 및 건조 성분은 바람직하게는 미리 블렌딩되고, 이후 일 단계로 애노드 케이싱(126)내로 분배된다. 전해질은 애노드 혼합물(28), (128) 및/또는 전해질내 함유된 재료과 함께 운반되어 애노드 케이싱(26), (126)의 내부 표면(36), (136)을 따라 흐르거나 기어들어갈 수 있다.

[0051] 버튼 전지의 경우, 애노드 혼합물(28)의 예는 아연, 전해질 및 유기 화합물의 혼합물을 포함한다. 애노드 혼합물(28)은 바람직하게는 약 99.7 중량%의 아연 중 약 0.25 중량%의 결합제 및 약 0.045 중량%의 산화인듐의 양으로, 아연 분말, SANFRESH™ DK-500 MPS, CARBOPOL® 940 또는 CARBOPOL® 934와 같은 결합제, 및 산화 인듐($In(OH)_3$)과 같은 가스 발생 저해제를 포함한다. SANFRESH™ DK-500 MPS는 New York, New York의 Tomen America Inc.의 가교 소디움 폴리아크릴레이트이며, CARBOPOL® 934 및 CARBOPOL® 940는 Ohio. Cleveland의 Noveon Inc.로부터 입수가능한 100% 산 형태의 아크릴산 폴리머이다.

[0052] 버튼 전지용 전해질 조성물은 약 97 중량%의 수산화칼륨(KOH)용액(여기서, 수산화칼륨 용액은 28-40 중량%, 바람직하게는 30-35 중량%, 더욱 바람직하게는 약 33 중량%의 수용성 KOH 용액임), 약 3.00 중량%의 산화아연(ZnO) 및 극소량의 (Union Carbide Corp.로부터 입수가능한 폴리에틸렌 글리콜계 화합물인) CARBOWAX® 550의 혼합물일 수 있으며, CARBOWAX® 550의 양은 애노드의 아연 조성물 중량에 대하여 바람직하게는 10 내지 500 ppm, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 100 ppm 이다.

[0053] 프리즘형 전지용 애노드 혼합물(128)은 아연, 전해질 및 유기 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다. 애노드 혼합물(128)은 바람직하게는 아연 분말, 전해질 용액, CARBOPOL® 940과 같은 결합제 및 산화 인듐($In(OH)_3$)와 같은 가스 발생 저해제및 DISPERBYK® D190를 포함하며, 약 60 내지 약 80 중량%의 아연 중, 약 20 내지 약 40 중량%의 전해질 용액, 약 0.25 내지 약 0.50 중량%의 결합제, 약 0.045 중량%의 산화인듐 및 극소량의 DISPERBYK® D190이 포함되며, DISPERBYK® D190의 양은 아연 중량에 대하여 바람직하게는 약 10 내지 500 ppm, 더욱 바람직하게는 약 100 ppm 이다. DISPERBYK® D190은 Connecticut, Wallingford의 Byk Chemie로부터 입수가능한 음이온성 폴리머이다.

[0054] 프리즘형 전지용 전해질 조성물은 약 97 중량%의 수산화칼륨(KOH) 용액(여기서, 수산화칼륨 용액은 약 28 내지 약 40 중량%, 바람직하게는 약 30 내지 약 35 중량%, 더욱 바람직하게는 약 33 중량%의 수용성 KOH 용액임)과 약 1.00 중량%의 산화아연(ZnO)의 혼합물이다.

[0055] 바람직한 아연 분말은 수은이 첨가되지 않은 알칼리성 전지의 사용에 적합한 저-가스 발생 아연 조성물이다. 예들은 미국 특허 6,602,629(Guo 등), 5,464,709 (Getz 등) 및 5,312,476(Uemura 등)에서 개시되고 있으며, 이들은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0056] 저-가스 발생 아연의 일 예는 Zinc Corporation of America, Monaca, PA, USA 의 ZCA 등급 1230 아연 분말로서, 이는 약 400 내지 약 550(ppm)의 납을 함유하는 아연 합금이다. 아연 분말은 바람직하게는 최대 1.5 (더욱 바람직하게는 최대 0.5)중량%의 산화아연(ZnO)를 함유한다. 추가적으로 아연 분말은 특정 불순물을 가질 수 있다. 크롬, 아연, 몰리브덴, 비소, 안티모니 및 바나듐의 불순물은 바람직하게는 아연 중량에 대하여 최대 총 25 ppm 이다. 또한 크롬, 아연, 몰리브덴, 비소, 안티모니, 바나듐, 카드뮴, 구리, 니켈, 주석 및 알루미늄

의 불순물의 총량은 바람직하게는 아연 분말 조성물의 68 중량 ppm 이하이다. 더욱 바람직하게, 아연 분말은 아연 중량에 대하여 아연, 카드뮴, 구리, 주석, 크롬, 니켈, 몰리브덴, 비소, 바나듐, 알루미늄 및 게르마늄을 다음의 양 이하로 포함한다: Fe-3.5 ppm, Cd-8 ppm, Cu-8 ppm, Sn-5 ppm, Cr-3 ppm, Ni-6 ppm, Mo-0.25 ppm, As-0.1 ppm, Sb-0.25 ppm, V-2 ppm, Al-3 ppm, 및 Ge-0.06 ppm.

[0057] 다른 구체예에서, 아연 분말은 바람직하게는 비스무스, 인듐 및 알루미늄을 함유하는 아연 합금 조성물이다. 아연 합금은 바람직하게는 약 100 ppm의 비스무스, 200 ppm의 인듐, 및 100 ppm의 알루미늄을 함유한다. 아연 합금은 바람직하게는 약 35 ppm 이하의 낮은 수준의 납을 함유한다. 바람직한 구체예에서, 평균 입자크기(D_{50})는 약 90 내지 약 120 미크론이다. 적절한 아연 합금의 예는 N. V. Umicore, S.A., Brussels, Belgium로부터 입수 가능한 제품 등급 NGBIA 100, NGBIA 115, 및 BIA을 포함한다.

[0058] 전지(10), (110)는 또한 봉인(seal)으로 작용하는 엘라스토머 재료로 제조되는 가스켓(gasket)(30), (130)을 포함한다. 가스켓(30), (130)의 바닥 모서리는 내부 방향으로 향한 립(32), (132)를 생성하기 위해 형성되고, 이는 애노드 케이싱(26), (126)의 림에 접하고 있다. 선택적으로 봉함제는 캐소드 케이싱, 애노드 케이싱 및/또는 가스켓의 표면을 밀봉하는데 사용될 수 있다. 당업자는 적절한 봉함제 재료를 인식할 것이다. 예는 아스팔트, 엘라스토머 재료 단독 또는 엘라스토머 재료 또는 에틸렌 비닐 아세테이트, 지방족 또는 지방 폴리아미드, 및 폴리올레핀, 폴리아민, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리이소부텐과 같은 열가소성 엘라스토머를 포함한다. 바람직한 봉함제는 상술한 SWIFT® 82996이다.

[0059] 삽입된 공기 전극(20), (120) 및 관련 멤브레인을 포함하는 캐소드 케이싱(12), (112)은 애노드 컵/가스켓 어셈블리에 대하여 전화하고 가압될 수 있으며, 이는 전화된 케이싱과 미리 어셈블링되어 케이싱의 림을 위로 향하게 할 수 있다. 전화되는 동안, 캐소드 케이싱(12), (112)의 모서리가 내부 방향으로 변형되어 캐소드 케이싱(12), (112)의 림(34), (134)은 캐소드 케이싱(12), (112)과 애노드 케이싱(26), (126)사이의 엘라스토머 가스켓(30), (130)에 대하여 압축됨으로써 애노드 케이싱 (26), (126) 및 캐소드 케이싱(12), (112) 사이의 전기적 배리어 및 밀봉을 형성한다.

[0060] 필요하다면, 크림핑(crimping), 콜렉팅(collecting), 스웨이징(swaging), 리드로잉(redrawing) 및 이의 조합을 포함하는 임의의 적절한 방법을 사용하여 케이싱 모서리를 내부 방향으로 변형하여 전지를 밀봉할 수 있다. 바람직하게 버튼 전지는 세그먼트 다이(segmented die)로 콜렉팅 또는 크림핑하여 밀봉되고, 개선된 밀봉이 얻어지고, 전지는 다이로부터 용이하게 제거될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 세그먼트 다이는 폐쇄시키려는 전지가 삽입 또는 제거되는 개구를 확장하기 위해 간격을 넓힐 수 있는 세그먼트가 그 성형 표면에 포함되어 있는 다이이다. 개별 세그먼트가 독립적으로 이동하는 것을 방지하고, 전지가 손상되거나 전지의 삽입 또는 제거가 방해되는 것을 방지하기 위하여 세그먼트 부분은 자유 유동하지 않도록 서로 결합되거나 유지되는 것이 바람직하다. 바람직한 크림핑 기전 및 공정은 동일한 소유의 미국 특허 6,256,853에 개시되어 있으며, 이는 참고로서 본원에 포함된다. 바람직한 프리즘형 전지는 크림핑에 의해 밀봉된다.

[0061] 적절한 탭(도시 않음)은 전지(10), (110)가 사용 준비가 될 때까지 개구(18), (118)위에 존재하여 사용하기 전에 공기가 전지(10), (110)내로 들어가는 것을 막을 수 있다.

[0062] 촉매 전극의 활성층을 위한 촉매 조성물은 나노-촉매 또는 전구물질을 이용하여 촉매 혼합물로부터 제조되어 탄소 입자의 외부 표면 및 내부 표면(세공 표면)에 부착되는 적어도 부분적으로 산화된 나노-촉매 입자를 함유하는 복합 촉매 재료를 제공한다. 전구물질로부터의 나노-촉매 입자의 산화 또는 산화된 나노-촉매 입자의 형성은 혼합 공정 이전 또는 혼합 공정 동안에 일어날 수 있다. 산화의 정도는 조절될 수 있다. 산화물은 촉매 반응의 원조, 안정성 부여 및/또는 나노-입자의 응집화 감소와 같은 하나 이상의 기능을 할 수 있다.

[0063] 촉매 믹스 요소를 혼합하는 동안, 나노-촉매가 산화되는 공정에서, 나노-금속 입자는 나노-금속 입자를 액체 매질, 바람직하게는 탈산소화 저급 알콜과 같은 탈산소화 액체 매질과 모두 별개로 혼합하는 단계, 나노-금속 및 탄소 혼합물을 함께 혼합하는 단계, 및 이후 나노-금속 입자를 탄소 입자 표면에 부착한 후 나노-입자를 산화제와 접촉함으로써 나노-금속 입자를 부분적으로 산화하는 단계에 의해, 탄소 입자에 부착한 후 적어도 부분적으로 산화된다. 플루오르화탄소 재료와 같은 결합제는 나노-금속 입자를 탄소에 부착하기 위해 사용될 수 있다. 탈산소화 액체 매질은 산화제를 가하기 전에 제거되거나 또는 액체 매질을 제거하기 전에 산화제가 가해질 수 있다. 산화제를 가하기 전에, 나노-금속의 조절 불가능한 산화를 방지하기 위해, 산화제 첨가 이전의 혼합 단계는 나노-금속의 산화가 실질적으로 방지되는 환경, 예컨대 불활성 기체(예, 아르곤) 분위기에서 수행될 수 있다. 임의의 적절한 산화제, 예컨대, O_2, O_3, 질소 산화물(예, N_xO_y, 여기서 x = 1-2 및 y = 1-5), 및 할로겐

산화물이 사용될 수 있다. 일부 구체예에서, 물이 산화제로서 사용될 수 있다. 산화제 혼합물이 사용될 수도 있다.

[0064] 나노-촉매는 액체 매질에 용해된 과망간산칼륨의 환원에 의해 전구물질로부터 형성되어, 탄소 입자의 내부 및 외부 표면상에서 불용성 나노-촉매(산화망가니즈)의 입자를 형성할 수 있다. 일 구체예에서, 전극 활성층용 촉매 조성물은 다음과 같이 제조될 수 있다: 양은 대표적인 것며, 양과 비율은 변경될 수 있다. 약 400 g 내지 1500 g의 증류수를 물 부피의 약 3배 부피의 큰 비이커에 담는다. 수 중량의 약 1/3의 활성탄(예, American Norit Corp.의 DARCO® G-60 또는 등가물)을 물에 가한다. 약 탄소 중량 이하의 양(예, 탄소 중량의 약 1/3)으로 과망간산칼륨($KMnO_4$)을 교반하면서 천천히 혼합물에 가하여, 최종 건조 촉매 조성물 중 망간(Mn)으로 약 15 중량% 이하를 얻는다. $KMnO_4$은 건조 결정 또는 수 중 약 20% $KMnO_4$의 예비 용액으로 가해질 수 있다. 상기 성분들을 계내에서 활성탄이 $KMnO_4$를 Mn(+2)로 환원시키기에 충분한 시간 (예, 20분 이상)동안 혼합하고, 혼합물이 너무 점성이여서 쉽게 교반이 어려운 경우, 물을 가할 수 있다. 혼합물을 교반하면서, 탄소 그램 당 약 0.07 g 내지 약 0.44 g의 PTFE 분산액(E.I. DuPont de Nemours & Co., Polymer Products Division의 TEFLON® 30b)을 가하여, 총 혼합물 약 3 중량% 내지 약 25 중량%의 건조 PTFE 함량을 제공한다; 약 50 중량% PTFE 이하를 함유하는 전극은 일부 응용에 유용하다. 모든 PTFE 입자 자체가 탄소 입자에 부착될 수 있도록 혼합물을 예를 들어, 적어도 약 30분 동안 더 혼합한다. 이후 혼합물을 여과하여, 실질적으로 액체 부분을 제거하고, 바람직하게는 습한 믹스 두께를 약 5.1 cm(2 인치) 이하로 하여 비부식성 팬으로 옮기고, 75℃의 예열한 벤틸레이션 오븐에서 적어도 24시간 동안 건조하고, 이후 120℃의 예열한 오븐에서 12시간 동안 더 건조하고 오픈 컨테이너에서 건조 테플론화 탄소(Teflonated carbon)를 생성한다. 테플론화 탄소를 도포하고, 100℃ 미만으로 냉각한 후, 플라스틱 백으로 밀봉한다. 나노-촉매 재료(생성 촉매 조성물 중 약 0.01 내지 약 20 중량%의 나노-촉매)를 테플론화 탄소에 가한다. 촉매 조성물을 약 30초 내지 약 5분 동안 매우 높은 전단 블렌더로 블렌딩할 수 있다.

[0065] 다른 구체예에서, 촉매 조성물은 다음과 같이 제조될 수 있다: 양은 대표적인 것이고, 양과 비율은 변경될 수 있다. 큰 비이커내에 있는 증류수(500 g)를 활성탄 분말(예, DARCO® G-60 또는 등가물 15g)에 천천히 가하고, 습윤 탄소에 천천히 혼합한다. 프로펠러 타입 믹서와 같은 믹서를 이용하여, 물과 탄소를 충분히 교반하고, 혼합물내로 공기가 유입되지 않도록(즉, 블레이드를 건드리는 와동 없이) 약 20분 동안 혼합하면서 안정한 와동을 얻는다. 약 250g의 20% $KMnO_4$ 용액을 천천히(약 30초에 걸쳐) 교반중인 혼합물에 가하고, 이어 약 30분을 더 계속하여 혼합한다. 교반하면서 25cc의 PTFE 분산액(TEFLON® 30b)을 매우 천천히(약 1분에 걸쳐) 가하고, 안정한 와동을 유지하면서 혼합물내로 공기가 유입되지 않도록 하면서 30분을 더 계속 교반한다. PTFE 분산액을 가할 때, 처음 혼합물은 매우 점성이 되나 이후 PTFE 입자가 탄소 입자에 부착함에 따라 점성이 덜해진다. 이후 혼합물을 여과하여 실질적인 액체 부분을 제거하고, 비부식성 팬으로 옮기고, 75℃의 예열된 벤틸레이션 오븐에서 24시간 동안 건조한 후, 120℃의 예열한 오븐에서 12시간 동안 더 건조시켜, 건조 테플론화 탄소를 생성한다. 테플론화 탄소를 도포하고, 100℃ 미만으로 냉각한 후 플라스틱 백으로 밀봉한다. 나노-촉매 재료(예, 생성 촉매 조성물 중 약 10 중량%의 나노-촉매)를 테플론화 탄소에 가한다. 촉매 조성물을 약 30초 내지 약 5분 동안 매우 높은 전단 블렌더로 블렌딩할 수 있다.

[0066] 또 다른 구체예에서, 촉매 조성물은 다음과 같이 제조될 수 있다; 양은 대표적인 것이며, 양과 비율은 변경될 수 있다. 증류수(약 500g)을 큰 비이커에 두고, 활성탄 분말(DARCO® G-60 또는 등가물 150그램)을 습윤 탄소에 가하고, 천천히 혼합한다. 프로펠러 타입의 믹서와 같은 믹서를 사용하여, 물과 탄소를 충분히 교반하여 혼합물내로 공기가 유입되지 않도록 하면서(즉, 블레이드를 건드리는 와동 없이) 약 20분 동안 혼합하면서 안정한 와동을 생성한다. 교반하면서, 25cc의 PTFE 분산액(TEFLON® 30b)을 매우 천천히(약 1분에 걸쳐) 가하고, 안정한 와동을 유지하고 혼합물내로 공기가 유입되지 않도록 하면서 30분을 더 계속 교반한다. PTFE 분산액을 가할 때, 혼합물은 처음에는 매우 점성이나 이후 PTFE 입자가 탄소 입자에 부착함에 따라 점성이 덜해진다. 이후 혼합물을 여과하고, 비부식성 팬에 옮기고, 110℃의 예열한 벤틸레이션 오븐에서 24시간 동안 건조하여, 건조 테플론화 탄소를 생성한다. 테플론화 탄소를 도포하고, 100℃ 미만으로 냉각하여 플라스틱 백으로 밀봉하고, 이를 불활성 분위기(예, 질소 및/또는 아르곤 가스로 충진된 챔버내)에서 저장한다. 불활성 분위기에서, 나노-촉매(바람직하게는 적어도 부분적으로 산화된 나노-망간 또는 나노-망간 합금 입자)는 탈산소화 메탄올(MeOH)의 약 3배 중량과 혼합되어 잉크(예, 검은, 실질적으로 불투명한 액체)를 형성하고, 잉크는 임의적으로 초음파로 혼합되고, 이후 잉크는 바이알내로 밀봉된다. 건조 테플론화 탄소 1부 및 MeOH 4부의 혼합물을 불활성 분위기하에서 제조하였다. 불활성 분위기하에서, 나노-촉매 잉크를 적어도 2분 동안 테플론화 탄소와 혼합한다; 잉크와 탄소의 양은 일반적으로 건조 기준으로 약 5 중량% 내지 약 15 중량%의 나노-촉매를 제공하도록 선택된다. 잉크

및 탄소 혼합물을 약 15분 동안 방치한 후, 불활성 분위기로부터 제거하고 나노-촉매를 탄소 입자내로 흡수시켜, 세공(즉, 탄소의 내부 표면)을 코팅한다. 혼합물이 105℃에 도달할 때까지 105℃의 예열된 벤틸레이션 오븐에 놓아 잉크와 탄소 혼합물을 건조한다(예, 혼합물 5g의 경우 약 100분 동안); 나노-촉매는 인시투 산화될 수 있다(예, 이 건조 단계에서 나노-망간은 촉매적으로 활성 MnO_x에 산화됨). 건조 촉매 조성물은 도포될 수 있고, 실온으로 냉각될 수 있다.

[0067] 촉매 전극의 활성층용 촉매 조성물, 인시투 적어도 부분적으로 산화되는 나노-촉매 금속은 다음 단계에 따라 제조될 수 있다:

[0068] 1. 증류수를 활성탄에 가하고, 도포하여 탄소를 습윤시킨다.

[0069] 2. 탄소 및 물을 고 강도, 다양한 속도의 믹서로 완전히 혼합하고, 믹서 속도를 조정하여 약 반정도 확장되나 컨테이너의 바닥에는 도달하지 못하는 와동을 생산한다.

[0070] 3. 계속 혼합하면서, 와동에 PTFE 분산액을 적가하고, 믹서 속도를 조정하여 소정의 와동을 유지하고, 믹서가 PTFE 분산액을 가하기 전과 동일한 속도에 도달할 때까지 계속 혼합한다.

[0071] 4. 혼합물에서 물을 여과하고, 증류수로 헹군다.

[0072] 5. 믹스가 90℃에 도달할 때까지, 남은 탄소 믹스를 90℃에서 건조하고, 건조 온도를 105℃로 증가시키고, 믹스가 105℃에 도달할 때까지 계속 건조하고, 추가 여러 시간 동안 105℃에서 계속 건조하고, 온도를 50℃로 낮추고 믹스가 50℃에 도달할 때까지 계속 건조한다; 건조 탄소 믹스를 고온일 때 밀봉 컨테이너에 넣고, 실온으로 냉각한다.

[0073] 6. 아르곤 분위기에서, 탄소 믹스 및 (적어도 부분적으로 산화된 입자가 있거나 혹은 없는) 나노-촉매 각각을 탈산소화 메탄올과 분리하여 혼합하고, 둘을 함께 혼합하고, 소량의 증류수를 가하고 잘 혼합한다; 도포하고, 아르곤 분위기하에서 제거한다.

[0074] 7. 믹스가 90℃에 도달할 때까지, 탄소-촉매 혼합물을 90℃에서 건조하고, 건조 온도를 105℃로 증가시키고, 믹스가 105℃에 도달할 때까지 계속 건조하고, 추가 여러 시간 동안 105℃에서 계속 건조하고, 온도를 50℃로 낮추고 믹스가 50℃에 도달할 때까지 계속 건조한다; 밀봉된 컨테이너내에 믹스를 두고 실온으로 냉각한다.

[0075] 촉매 조성물은 또한 촉매 조성물의 다른 성분들과 혼합되기 전에 부분적으로 산화되는 나노-촉매 입자를 이용하여 제조될 수 있다. 일부 구체예에서, 이것은 불활성 분위기에서 혼합 작동을 수행할 필요성 뿐만 아니라 탈산소화 알콜과 같은 액체를 사용할 필요성을 줄일 수 있다. 따라서, 일 구체예에서, 액체 매질은 20 중량% 이하의 알콜, 바람직하게는 10 중량% 이하의 알콜, 더욱 바람직하게는 5 중량% 이하의 알콜을 함유한다. 가장 바람직하게는 본질적으로 알콜이 없는 액체 매질이다.

[0076] 본 발명의 일 구체예에서, 촉매 전극의 활성층용 촉매 조성물은 다음 단계에 따라 제조된다:

[0077] 1. 증류수를 활성탄에 가하고, 도포하여 탄소를 습윤시킨다.

[0078] 2. 탄소와 물을 고 강도, 가변 속도의 믹서로 완전히 혼합하고, 믹서 속도를 조정하여 약 반정도 확장되나 컨테이너의 바닥에는 도달하지 않는 와동을 생성한다.

[0079] 3. 계속 혼합하면서, 천천히 (적어도 부분적으로 산화된 입자를 갖는) 나노-촉매를 가한다; 계속하여 완전히 혼합하고, 소정의 와동을 유지하기 위해 필요한 믹서 속도를 조정한다.

[0080] 4. 와동에 PTFE 분산액을 적가한다; 계속 혼합하고, 믹서가 PTFE 분산액을 가하기 전과 동일한 속도 근처에 도달할 때까지, 소정의 와동을 유지하기 위해 필요한 믹서 속도를 조정한다.

[0081] 5. 촉매 믹스로부터 물을 여과하고, 증류수로 헹구고, 다시 여과한다.

[0082] 6. 믹스가 90℃에 도달할 때까지, 90℃에서 건조하고; 건조 온도를 105℃로 증가시키고, 믹스가 105℃에 도달할 때까지 계속 건조하고; 추가 여러 시간동안 105℃에서 계속 건조하고; 온도를 50℃로 낮추고, 믹스 온도가 50℃에 도달할 때까지 계속 건조하고; 밀봉된 컨테이너에 믹스를 두고 실온으로 냉각한다.

[0083] 다른 구체예에서, 촉매 조성물의 많은 배치는 상업적으로 입수 가능한 믹서를 이용하여 위험한 용매 없이 공기 환경에서 제조될 수 있다. 사용될 수 있는 믹서의 예는 IKA® Universulmuhle M20 Mix Mill(IKA North America, Wilmington, NC, USA), 및 PK® blender(Patterson-Kelly, Stroudsburg, PA, USA)를 포함한다. 촉매

믹스는 다음 단계에 따라 제조될 수 있다:

[0084] 1. 소정의 (적어도 부분적으로 산화된 입자를 갖는) 나노-촉매, 활성탄, (무게 측량 전에 PTFE 분산액을 잘 혼합한) PTFE 분산액 및 물(선택)을 측량한다.

[0085] 2. 활성탄과 나노-촉매를 믹서내로 로딩하고 완전히 블렌딩한다.

[0086] 3. PTFE 분산액을 가하고 완전히 혼합한다.

[0087] 4. 촉매 믹스를 건조한다. 이것은 총 약 94분간, 381 mm(15인치) 진공, 분당 180 회전(RPM)의 플로우 블레이드 속도, 분당 3000 (RPM) 주기 20초의 참퍼 블레이드 속도 및 약 74 내지 85℃의 온도(165 내지 185 °F)의 온도로 설정된 Littleford Day, Inc.(Forence, KY, USA)의 FM50 PLOUGHSHARE® 수평 믹서와 같은 건조 믹서에서 행해질 수 있다. 믹서내 믹스를 건조하는 것은 일정한 동작으로 믹스를 유지하고 건조동안 PTFE를 피브릴화하는데 유리할 수 있다.

[0088] 본 발명의 일 구체예에서, 촉매 믹스를 분쇄하여 다음 단계에 따른 촉매 전극의 촉매층으로 사용되는 촉매 재료의 시트를 형성한다:

[0089] 1. 고 전단 블렌더내에서 건조 촉매 믹스를 혼합하여 믹스를 플러프한다.

[0090] 2. 소정의 두께로 분당 약 1.5 미터(5 피트)의 촉매 시트를 생산할 속도로 작동하는 롤러 분쇄기의 롤러(바람직하게는 상부)사이에 플러프화 믹스를 공급한다.

[0091] 본 발명의 일 구체예에서, 촉매 전극은 다음 단계에 따라 제조된다:

[0092] 1. 촉매 시트의 표면내로 집전체 조각을 끼운다. 이것은 예를 들어, 2개의 평편한 판 사이 또는 바람직하게는 롤러 분쇄기의 롤러 사이를 가압하여 실시할 수 있다. 롤러 분쇄기를 이용할 때, (공급을 촉진하기 위해, 바람직하게는 바닥의 집전체를 갖는 수평의) 롤러, 바람직하게는 분당 약 1.5 미터(5 피트)의 속도로 작동하는 롤러 분쇄기를 갖는 롤러 사이에 집전체와 시트를 공급하여 촉매 시트내로 집전체를 끼운다. 전극에 대한 세퍼레이터층의 소정의 부착을 얻기 위해, 충분한 깊이로 집전체를 끼워 전극상에 상대적으로 부드러운 표면을 제공하는 것이 바람직하다.

[0093] 2. 소정의 경우, 촉매 시트 및/또는 집전체를 트리밍한다.

[0094] 3. 롤러 분쇄기를 이용하여, 바람직하게는 집전체의 반대 측면에 촉매 시트에 소수성 필름의 대응 시트를 가압 라미네이트한다. 바람직하게는 소수성 필름 및 촉매 시트를 상부의 소수성 필름과 함께 수평으로 롤러 분쇄기내로 공급한다. 선택적으로, 소수성 층과 촉매층의 결합 세기는 다음 중 하나 또는 둘 모두에 의해 증가할 수 있다:

[0095] a. 소수성 필름의 한 표면을 수 중 10 중량%의 T30 PTFE 분산액과 같이 희석한 플루오르화탄소 수지 에멀젼으로 분무하고, 건조시킨 후 소수성 필름을 촉매층에 가압 라미네이트한다; 그리고

[0096] b. 촉매층에 소수성 필름을 패턴 라미네이트하여, 소수성 필름과 촉매층의 투기도의 감소가 최소화되는 그 사이의 영역을 유지하면서 결합 세기가 증가된 영역을 생성한다. 촉매층에 소수성 층을 패턴-라미네이트하는 바람직한 방법은 소수성 필름에 대한 텍스쳐 롤러를 이용하는 것과 소수성 필름과 인접한 롤러 사이의 제거가능한 텍스처 인터리프(interleaf) 재료(예, 실크와 같이 고강도 실의 직물 재료)를 이용하는 것을 포함한다. 텍스처 롤러를 이용하는 경우, 매우 가는(예, 0.03 내지 0.1 mm) 미세 패턴은 그 사이에 위치한 소영역(예, 대각선으로 0.15 내지 0.25 mm)의 부분을 증가시킨다. 적절한 실크 재료의 예는 약 0.16 mm(0.006 인치)의 두께, 및 각 방향에서 2.54 cm(약 1.0 인치) 당 약 100 실 수(thread count)를 갖으며, 각 실은 실크의 약 50 가닥을 함유한다.

[0097] 본 발명의 일 구체예에서, 전극의 내부 저항을 최소화하기 위해 집전체의 표면을 처리한다. 특히 버튼 전지와 같이 작은 전지를 위한 바람직한 집전체 재료는 익스팬디드 니켈(예, Dexmet Corp., Naugatuck, CT, USA의 Nicket EXMET™)이며, 바람직하게는 0.05 내지 0.127, 더욱 바람직하게는 0.06 내지 0.08 mm의 베이스 금속 두께의 익스팬디드 니켈이다. 익스팬디드 니켈 재료는 바람직하게는 40 메쉬(인치당 40 개구) 스크린과 동일하다. 특히, 버튼 전지보다 큰 전지를 위한 다른 바람직한 집전체 재료는 가교 와이어(가교되어 결합된 와이어)의 직물 와이어 천, 바람직하게는 (Gerard Daniel Worldwide, Fontana, CA, USA로부터 입수가능한) 0.10 내지 0.15 mm 와이어 직경의 40 내지 50 메쉬(인치 당 40 내지 50 개구)의 가교 와이어의 직물 와이어 천이다. 집전체의 표면은 질산과 같은 산 에칭으로 처리되어 금속 표면을 거칠게 할 수 있다. 대안적으로 집전체는 그라파이트 코

팅과 같은 탄소 함유 재료로 코팅될 수 있다. 적절한 그라파이트 코팅 재료의 예는 하기를 포함한다: TIMREX® LB1000, LB1016 및 LB1090 수용성 그라파이트 분산액(TIMCAL America, Westlake, OH, USA), ECCOCOAT® 257(W. R. Grace & Co.), 및 ELECTROD AG® 109 및 112 및 EB0005(Acheson Industries, Port Huron, MI, USA).

[0098] 본 발명의 구체예에서, 소수성 시트의 라미네이션 이전의 촉매 시트의 밀도는 약 8 내지 20 mg/cm^3, 바람직하게는 9 내지 13 mg/cm^{3}이다. 밀도가 너무 높으면 최종 전극의 두께가 너무 클 수 있으며, 밀도가 너무 낮은 경우, 전극은 불충분한 세기를 가질 수 있다.

[0099] 본 발명의 구체예에서, 전극의 소수성 층과 촉매층간 결합 세기는 박리 강도 테스트로 측정시, 25.4 mm (1 인치) 당 바람직하게는 65 이상, 더욱 바람직하게는 75 이상, 가장 바람직하게는 85 g 이상이다. 충분한 투과도를 유지하고, 공기 전극에 대한 손상을 방지하기 위한 결합 세기는 25.4 mm (1 인치) 당 바람직하게는 250 이하, 더욱 바람직하게는 200 g 이하이다. 박리 강도 테스트는 공기 전극으로부터 소수성 층을 멀리 박리하는데 필요한 힘을 측정하는 것이며, 이는 25.4 mm (1 인치) 너비의 톱니바퀴 조우 클램프로 맞혀진, Chatillon Model TCD200 테스터를 이용하여 실시된다. 이 테스터는 클램프가 약 8.5 mm (1/3 인치) 떨어져 있는 바닥 정지(stop)와 클램프가 약 50.8 mm (2 인치) 분리되도록 하는 상부 정지로 프로그래밍된다. 상부 클램프가 바닥 정지 위치에 도달하면 힘 게이즈는 제로가 된다. 약 38.1 mm (1.5 인치) 길이로 전극 샘플 조각을 자르고, 소수성 멤브레인은 잘린 모서리로부터 소량(12.7 mm (1/2 인치) 이하)으로 고르게 다시 박리된다. 노출된 촉매층을 바닥 클램프에 클램프하고, 소수성 멤브레인의 느슨한 말단을 중심 샘플 및 스퀘어와 함께 상부 클램프에 클램프한다. 상부 클램프가 상승하여 초기 높은 게이즈 리딩을 기록한다. 박리 강도는 샘플의 단위 너비 당 초기 높은 게이지 리딩으로 계산된다.

[0100] 본 발명의 일 구체예에서, 촉매층, 집전체 및 소수성 층을 포함하는 촉매 전극은 약 0.15 내지 0.35 mm, 바람직하게는 0.19 내지 0.25 mm, 더욱 바람직하게는 0.19 내지 0.21 mm의 두께를 갖는다. 전극이 너무 두꺼우면, 전지내 과도한 용적을 차지할 것이다. 너무 얇으면, 약해 뒤틀리거나 손상을 유도할 수 있다. 바람직하게는 두께의 변화량은 0.03 mm 이하, 더욱 바람직하게는 0.015 mm 이하일 것이다. 변화량이 너무 크면, 시트의 치수 변화에 따른 전지 어셈블리 문제, 손상, 캠버 및 스크램 캔(scrap can)과 같은 제조상 문제가 야기될 수 있다. 도 1 및 3에서 보여지는 이러한 것과 같은 전지 디자인에서, 과도한 두께 변화량은 전해질 누수 증가에 기여할 수도 있다. 고압 및 저압의 영역이 전극 제조 동안 생성될 수 있고, 이는 라미네이트화된 전극의 높고 낮은 투과성 영역 및 촉매층에 대한 소수성 층의 높고 낮은 결합 세기 영역을 유도함으로써, 전지 성능과 누출 내성에 부정적으로 영향을 주게 된다.

[0101] 본 발명의 구체예에서, 세퍼레이터의 하나 이상의 층은 소수성 층에 반대 촉매 전극의 표면에 부착된다. 이것은 세퍼레이터 층의 인접한 표면, 및 세퍼레이터와 전극의 인접한 표면 한쪽 또는 양쪽에 사용되는 부착제를 이용하여 시행될 수 있다. 바람직한 부착제는 폴리비닐 알콜(PVA), 더욱 바람직하게는 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 또는 폴리아크릴 아세테이트(PAA)로 증점된 PVA를 포함한다. 바람직한 PVA 부착제는 가능한 한 적은 PVA를 함유한다. 바람직한 PVA 부착제의 예는 고 전단 믹서로 혼합하는 동안 찬물에 약 7 중량%의 PVA(예, PVA 52-22)를 천천히 가하고, 계속 혼합하면서 95℃로 천천히 가열하고, 계속 혼합하면서 약 1.4 중량%의 CMC를 천천히 가하여, 용액이 맑게 용해될 때까지 계속 혼합하고 멸균 유리 컨테이너내의 용액을 밀봉하고 실온으로 냉각하여 제조된다.

[0102] 본 발명의 구체예에서, 세퍼레이터 시트는 전극에 부착되고, 제2 세퍼레이터 층이 있는 경우, 세퍼레이터의 제2 시트는 전극 또는 전극의 세퍼레이터 층에 얇은 층의 부착제를 페인팅하고, 80℃에서 건조하고, 부착된 세퍼레이트 시트 위에 얇은 층의 부착제를 페인팅하고, 전극 또는 세퍼레이터-라미네이트 전극에 부착제-페인팅 세퍼레이터 시트를 가하여 건조하여 제1 층에 부착된다.

[0103] 본 발명의 구체예에서, 세퍼레이터 시트는 예를 들어, 롤러 분쇄기를 이용하여 촉매 전극에 가압 라미네이트된다. 소수성 층에 대한 손상을 피하기 위해서, 소수성 층을 라미네이트하기 전에 바람직하게는 세퍼레이터를 끼워진 집전체로 촉매층에 라미네이트하며, 이는 세퍼레이터 라미네이션에 보다 높은 압력이 필요하기 때문이다. 2층 세퍼레이터의 경우, 제2 층은 부착제를 이용하여 전극의 촉매층에 인접한 층에 부착된다. 이것은 제1 세퍼레이터 층을 전극에 가압 라이네이트한 후 시행될 수 있거나 또는 바람직하게는 2개의 세퍼레이터 층을 전극에 2층 세퍼레이터의 가압 라미네이션하여 부착제와 함께 라미네이트할 수 있다.

[0104] 본 발명의 구체예에서, 촉매 전극은 하기 기술되는 하프-전지 포텐셜 동적 스캔 테스트 상에서 220 mW/cm^2 내지

700 mW/cm^{2}의 최대 전력을 제공할 수 있다. 바람직한 최대 전력은 250 mW/cm^2 이상, 더욱 바람직하게는 275 mW/cm^2 이상이다.

[0105] **실시예 1**

[0106] 알칼리 아연 공기 전지용으로 통상의 공기 전극을 제조하였다. 전극은 70 중량%의 탄소(Calgon PWA), 25 중량%의 (TE30B의) 계면활성제를 갖는 PTFE 및 5 중량%의 MnO_x를 함유하는 촉매층을 갖는다. 촉매층은 약 0.203 mm (0.008 인치)의 두께 및 약 38%(성분 재료의 이론 밀도에 기초한 최대 이론 밀도 퍼센트)의 패킹으로 형성하였다. 익스팬디드 니켈 집전체(수용성 그라파이트 분산액(수 중 50 중량%의 TIMREX® LB1016)으로 페인팅된 Dexmet사의 4Ni5-060 P&L 0.127 mm (0.005 인치) 두께의 니켈 EXMET™)를 약 0.279 mm (0.011 인치)의 최종 두께를 갖도록 촉매층내로 684kg(1508 파운드)의 힘을 가하여 임베딩하였다. 0.076 mm (0.003 인치) 두께의 익스팬디드 PTFE 멤브레인 시트(W.L. Gore의 샘플 번호 12850830.1)는 임베딩된 집전체 표면의 반대 촉매층 표면으로 가압 라미네이트하여, 라미네이트 공기 전극 시트를 생산하였다.

[0107] **실시예 2**

[0108] 다음 단계에 따라 나노-MnO_x로 나노-촉매 공기 전극을 제조하였다:

[0109] 1. 300 g DARCO® G-60 탄소를 2000 ml 유리 컨테이너에 넣고, 1000g 증류수를 가하고, 컨테이너를 덮어 1시간 동안 방치하였다.

[0110] 2. 혼합물을 조절가능한 속도의 믹서로 약 30분 동안 혼합하고, 속도를 조정하여 컨테이너 바닥에 약 반정도 확장된 와동을 유지하였다.

[0111] 3. 혼합하면서, 55g의 T30B PTFE를 적가하고, 약 20분 동안 계속 교반하고, 속도를 조정하여 소정의 와동를 유지하였다.

[0112] 4. 약 200ml 증류수로 헹구면서 혼합물을 여과하였다.

[0113] 5. 남은 고체(믹스)를 약 16시간 동안 약 85-90℃에서 건조한 후, 이후 온도를 105℃로 올리고, 믹스의 온도가 105℃에 도달할 때까지 계속 건조하였다; 이후 믹스를 도포하고, 실온으로 냉각하였다.

[0114] 6. 아르곤 기체 분위기에서, 10 그램의 믹스를 법랑 사발내에 두고 50 그램의 탈산소화 메탄올과 혼합하였다.

[0115] 7. 아르곤에서, 0.256g의 나노-MnO_x(QSI-NANO® 망간)을 3그램의 탈산소화 메탄올과 혼합하였다.

[0116] 8. 아르곤에서, 탄소/메탄올 및 나노-MnO_x/메탄올 혼합물을 약 30초간 함께 혼합하고, 약 10ml 증류수를 넣어 혼합하고, 혼합물을 덮고 아르곤 분위기로부터 제거하였다.

[0117] 9. 믹스의 온도가 105℃에 도달할 때까지, 단계 8의 믹스를 105℃에 두고, 이후 도포하여 실온으로 냉각하였다.

[0118] 10. 믹스를 30초 동안 고 전단 블렌더에서 블렌딩하고 난 후 청소율(clearance) 0 및 분당 1.37 m(4.5 피트)의 속도로 작동하도록 세팅된 롤러 분쇄기의 롤러 사이에 공급하고, 2.50 중량%의 나노-망간을 함유하고, 0.213 mg/cm^3 밀도의 0.18 mm 두께의 촉매 재료의 시트를 형성하였다.

[0119] 11. 촉매 시트를 집전체(수용성 그라파이트 분산액(수 중 50 중량%의 TIMREX® LB1016)으로 페인팅한, 3Ni3.3-05P 니켈 EXMET™) 스트립 상부에 두고, 둘 모두를 분당 1.37 m(4.5 피트)의 속도로 작동하고, 684 kg(1508 파운드)의 힘을 가하는, 롤러 분쇄기의 롤 사이에 수평하게 공급하여 촉매 시트내로 집전체를 임베딩하고, 0.248 mm (0.00975 인치)의 두께를 갖는 시트를 형성하였다.

[0120] 12. 0.076 mm (0.003 인치) 두께의 익스팬디드 PTFE 멤브레인(W.L. Gore의 샘플 번호 12850830.1)의 시트를 임베딩된 집전체와 함께 촉매 시트의 상부에 두고, 100 메쉬(인치 당 100 실)의 실크 천 시트를 PTFE 멤브레인 위에 둔다. 세개 모두를 분당 1.37 m(4.5 피트)의 속도로 작동하고 684 kg(1508 파운드)의 힘을 가하는 롤러 분쇄기의 롤 사이에 수평하게 공급하여 촉매 층에 PTFE 멤브레인을 가압 라미네이트함으로써, 공기 전극 스톡을 형성한다.

[0121] **실시예 3**

[0122] PVA/CMC 부착제와 압력을 이용하여, PTFE 멤브레인의 반대 공기 전극의 표면에서 BVA 02530 세퍼레이터(Hollingsworth & Vose)의 시트를 실시예 1과 2 각각의 전극 시트에 붙였다. 샘플 전극을 시트 각각으로부터 자르고, PR44 크기의 알칼리 아연-공기 버튼 전지로 어셈블링하였다.

[0123] 실시예 1 및 2 각각의 전극을 갖는 전지를 개회로 전압(open circuit voltage), 이후 65 KHz 내지 0.1 Hz의 주파수 대역에 대하여, 10 mV의 피크 대 피크 포텐셜 전위를 갖는 AC 임피던스를 테스트하였다. 이것은 개회로 전압보다 큰 0.025V에서 시작하여 1 mV/sec의 속도로 0.7V까지 스캐닝하는, 캐소드 방향의 포텐셜 동적 스캔에 의하는 것이다. 이 초기 AC 임피던스와 포텐셜 동적 스캔 테스트는 촉매 전극의 조건으로 작용한다. 30분 후 개회로, AC 임피던스 및 포텐셜 동적 스캔 테스트를 반복하고 이들 결과를 사용하였다. 포텐셜 동적 전압 스캔으로부터 전류-전압 곡선(타펠 곡선) 및 분극 곡선을 플로팅하였다. 타펠 곡선을 도 4에 도시하고, 관찰된 전류(amps/전지)는 로그 대수로 x-축, 사용 포텐셜(볼트)는 y-축이다. AC 임피던스와 포텐셜 동적 전압 스캔의 테스트의 결과는 표 1에 요약하였다.

[0124] [표 1]

[0125]

파라미터	단위	실시예 1	실시예 2
4mA의 CCV	볼트	1.294	1.298
10mA의 CCV	볼트	1.221	1.255
1.0V 전력	mW	27.2	72.8
iR의 정지상태 R	옴(ohms)	9.52	5.27
10KHz 전기용량	μF	39.5	125
1KHz 전기용량	μF	491	1527
65KHz 임피던스	옴	0.554	0.510
10KHz 임피던스	옴	0.734	0.489
1KHz 임피던스	옴	1.310	0.612

[0126] 전지는 또한 연속적으로 100옴으로 방전되었다. 실시예 2의 전극을 갖는 전지의 폐회로 전압은 실시예 1의 전극을 갖는 전지보다 약 40 mV 높았다.

[0127] **실시예 4**

[0128] 다음 단계에 따라 나노-MnO_x로 나노-촉매 공기 전극을 제조하였다:

[0129] 1. 200g의 DARCO® G-60 탄소를 1500ml의 유리 컨테이너에 두고, 900g의 증류수를 가하고, 컨테이너를 덮고 약 15분 동안 방치하였다.

[0130] 2. 혼합물을 조절가능한 속도의 믹서로 약 15분 동안 혼합하고, 속도를 조정하여 컨테이너 바닥에 약 반정도 확장된 와동를 유지하였다.

[0131] 3. 5.6g의 나노-MnO_x(QSI-NANO® 망간)을 와동에 (약 30초에 걸쳐) 천천히 가하면서 계속 혼합하고, 탈이온수로 컨테이너의 측면을 헹구고 난 후 약 15분 동안 추가 혼합하고 믹서의 속도를 조정하여 소정의 와동을 유지하였다.

[0132] 4. 26g의 T30B PTFE를 와동에 적가하면서 계속 혼합하고, 약 20분의 추가 혼합 후, 믹서 속도를 조정하여 소정의 와동을 유지하였다.

[0133] 5. 약 500ml의 증류수로 헹구면서 혼합물을 여과하였다.

[0134] 6. 믹스의 온도가 90℃에 도달할 때까지 남은 고체(믹스)를 90℃에서 건조하고, 온도를 105℃로 올리고, 믹스의 온도가 105℃에 도달할 때까지 계속 건조하고, 약 추가 4-6시간 동안 105℃에서 계속 건조하고, 건조 온도를 50℃로 낮추었다; 이후 믹스를 컨테이너에서 밀봉하고, 실온으로 냉각하였다.

[0135] 7. 건조 믹스를 고 전단 믹서에서 블렌딩하여(5g의 경우 30초, 또는 50g의 경우 5 분) 유체화하고, 이후 분당 1.52m(5피트)의 속도로 작동하고 청소율 0으로 설정된 롤러 분쇄기의 롤러 사이에 공급하여, 2.50 중량%의 나노

-망간을 함유하며, 0.212 mg/cm^3 밀도를 갖는 촉매 물질 0.19 mm 두께의 시트를 형성하였다.

[0136] 8. 촉매 시트는 집전체(3Ni3.3-05P 니켈 EXMET™)의 스트립 상부에 두고, 둘 모두를 분당 1.52m(5피트)의 속도로 작동하는 롤러 분쇄기의 롤 사이에 수평으로 공급하여 촉매 시트내에 집전체를 임베딩시키고, 0.19 mm (0.0075 인치) 두께의 시트를 형성하였다.

[0137] 9. 0.076 mm (0.003 인치) 두께의 익스팬디드 PTFE 멤브레인(W.L. Gore의 샘플 번호 12850830.1)의 시트를 임베딩된 집전체를 갖는 촉매 시트의 상부에 두고, 100 메쉬의 실크 천의 시트를 PTFE 멤브레인 위에 두고, 세가지 모두를 분당 1.52 m(5피트)의 속도로 작동하는 롤러 분쇄기의 롤 사이에 수평하게 공급하여 촉매층에 PTFE 멤브레인을 가압 라미네이트함으로써 공기 전극 스톡을 형성하였다.

[0138] **실시예 5**

[0139] 공기 전극은 실시예 4에서 단계 3을 건너 뛴 것을 제외하고 다음의 동일한 단계를 거쳐 제조되고, 탄소 혼합물에 어떠한 촉매도 가해지지 않으며 단지 활성탄만이 촉매 재료로서 존재한다.

[0140] **실시예 6**

[0141] 실시예 4 및 5 각각의 전극을 백금 반대 전극 및 33 중량% KOH으로 충진된 아연 대조 전극의 하프 전지 고정물(fixture)에서 테스트하였다. 각 전극의 경우, 개회로 전압은 개회로 전압보다 큰 0.025V에서 시작하고, 1mV/sec에서 0.7V까지 스캐닝하는, 캐소드 방향의 주파수 대역에 대하여 10mV의 피크 대 피크 포텐셜 진폭으로 대조 전극에 대해 테스트하고 AC 임피던스도 뒤이어 테스트하였다. 이 초기 AC 임피던스와 포텐셜 동적 스캔 테스트는 촉매 전극의 조건으로 작용한다. 30분 후, 개회로, AC 임피던스 및 포텐셜 동적 스캔 테스트를 반복하여 이 결과를 사용하였다. 이 테스트를 본 명세서에서는 하프 전지 AC 임피던스/동적 포텐셜 스캔 테스트(Half Cell AC Impedance/Dynamic Potential Scan Test)라고 칭한다. 동적 포텐셜 스캔 데이타로부터, 분극 곡선(타펠 곡선과 유사하나, 전류 밀도에 대한 로그 대수보다는 직선임)을 플로팅하였다. AC 임피던스 및 포텐셜 동적 스캔 테스트의 결과를 표 2에 요약하였다.

[0142] [표 2]

[0143]

파라미터	단위	실시예 4	실시예 5
10mA의 CCV	볼트	1.363	1.311
100mA의 CCV	볼트	1.342	1.225
최대 전력	mW/cm^2	527	327
1.0V의 전력	mW	400	273
1.1V의 전류 밀도	mA/cm^2	268	188
1.0V의 전류 밀도	mA/cm^2	400	273
한계 전류	mA/cm^2	652	523
iR의 정상 상태 R	옴	1.52	1.06
65KHz 임피던스	옴	0.66	0.60
65KHz 전기용량	μF	5.87	7.12
10KHz 전기용량	μF	190	216
1KHz 전기용량	μF	8393	8842

[0144] **실시예 7**

[0145] 공기 전극 시트를 실시예 1에서 소수성 멤브레인이 3P의 0.10 mm (0.004 인치) 두께의 CD 123 PTFE 필름인 것을 제외하고, 실시예 1에 기술된 바와 같이 통상의 MnO_x 촉매로 제조하였으며 집전체는 3Ni3.3-05P nickel EXMET™으로 제조하였다. 세퍼레이터(전극 시트에 인접한 CELGARD® 3501과 CELGARD® 5550)의 2 층을 PVA 부착제를 이용하여 소수성 층의 반대 전극 시트의 표면에 라미네이트하였다. 개별 전극을 시트로부터 잘라 PR44 크기의 알칼리 아연-공기 버튼 전지로 어셈블리하였다.

[0146] **실시예 8**

[0147] 공기 전극 시트는 실시예 2에서 기술된 나노-MnO_x로 제조하였으나, 3Ni3.3-05P nickel EXMET™ 집전체를 이용하였다. 세퍼레이터의 2 층은 실시예 7에서와 같이 전극 시트의 표면에 라미네이트하였다. 개별 전극을 시트에서 잘라 PR44 크기의 알칼리 아연-공기 버튼 전지로 어셈블리하였다.

[0148] **실시예 9**

[0149] 실시예 7 및 8 각각의 전지를 실시예 3에 기술된 바와 같이 테스트하였다. 분극 곡선을 도 6에 도시하였다.

[0150] **실시예 10**

[0151] 공기 전극의 시트를 두가지 타입의 집전체 재료(Gerard Daniel Worldwide, Fontana, CA, USA의 0.15 mm(0.006 인치)직경 와이어와 함께 가교된 40 메쉬 (인치당 40 개구) 니켈 스크린 및 Dexmet의 4Ni5-060 P&L nickel EXMET™)를 사용하여 실시예 4에서 기술한 바와 같이 제조하였다. 일부를 표 3에 기술한 수용성 그라파이트 분산액(수 중 50 중량%의 TIMREX® LB1016)으로 페인팅하였다. 각 시트로부터 전극을 자르고, 개회로 포텐셜에서 100 KHz 내지 0.1 Hz 주파수 대역에 걸쳐 10 mV의 피크 대 피크 포텐셜 진폭의 AC 임피던스 테스트를 하였다. 각각의 평균 옴 저항(Re), 전하 전송(Ret) 및 이중층 캐퍼시티(CdI)를 표 3에 기술한다.

[0152] [표 3]

[0153]

집전체	Re(옴)	Rct(옴)	Cdl(㎌)
비코팅 EXMET™	1.06	0.03	2568
코팅 EXMET™	0.64	0.07	2660
코팅 스크린	0.71	0.07	1337

[0154] **실시예 11**

[0155] 실시예 4에서 사용된 활성탄, 나노촉매 및 결합제의 양을 제외하고, 실시예 4에서 기술한 바와 같이 나노-MnO_x로 2개의 나노-촉매 믹스를 제조하였다. 사용량 및 생성 건조 전극의 촉매층의 조성을 표 4에 요약하였다.

집전체의 경우 사용된 재료가 4Ni5-060 EXMET™인 것을 제외하고 실시예 4에서 기술한 바와 같이 각각의 믹스로 2개의 촉매 전극을 제조하고, 집전체를 실시예 10에서 기술한 TIMREX® LB1016 그라파이트 분산액으로 코팅하고, 각각의 믹스로 제조한 전극 중 하나의 경우는 촉매 시트에 PTFE 멤브레인을 라미네이트하는데 실크천 인터리프 재료를 사용하지 않았다.

[0156] [표 4]

[0157]

	믹스 A	믹스 B
믹스 성분(그램)		
활성탄	205.8	205.9
나노-망간	5.3	7.1
PTFE 분산액	26.5	118.4
건조 조성(wt%)		
활성탄	90.5	72.5
나노-망간	2.5	2.5
PTFE	7.0	25.0

[0158] 4개 로트의 전극 각각을 실시예 6에 기술한 하프 전지 AC 임피던스/포텐셜 스캔 테스트로 테스트하였다. 테스트의 포텐셜 동적 스캔 부분의 결과를 표 5에 요약하였다.

[0159] [표 5]

[0160]

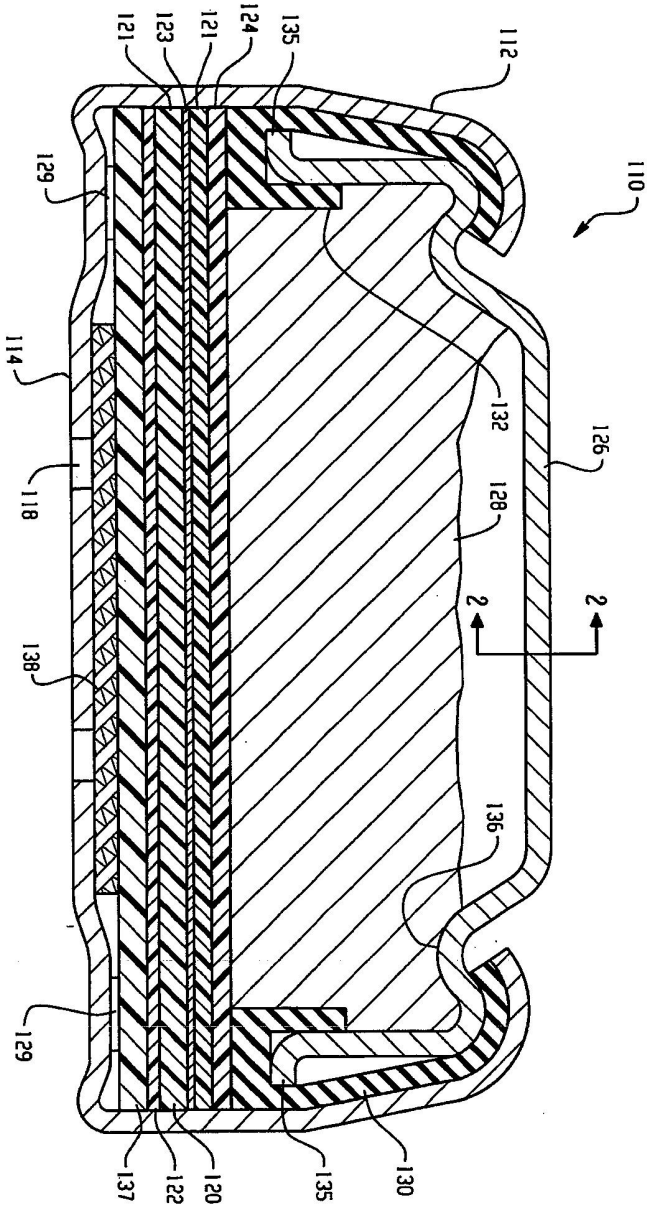
파라미터	단위	믹스 A		믹스 B	
		인터리프 없음	실크 인터리프	인터리프 없음	실크 인터리프
10mA의 CCV	볼트	1.380	1.380	1.359	1.377

100mA의 CCV	볼트	1.202	1.265	1.178	1.258
최대 전력	mW/cm^2	202	318	134	288

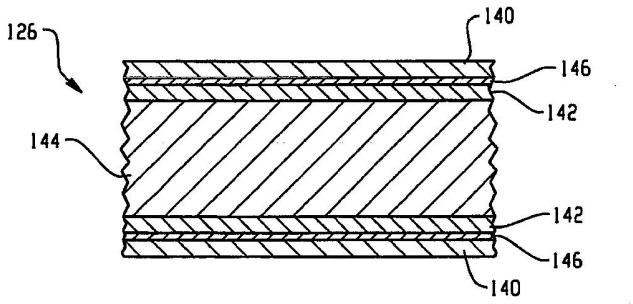
[0161] 본 발명을 실시하는 자 및 당해 분야의 숙련자는 개시된 개념의 개념의 범주에서 벗어나지 않으면서 다양한 변형 및 개선이 이루어질 수 있음을 이해할 것이다.

도면

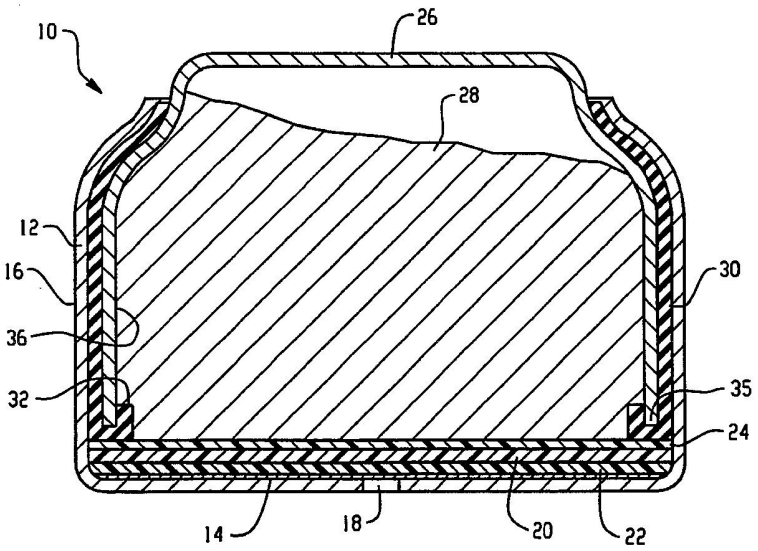
도면1



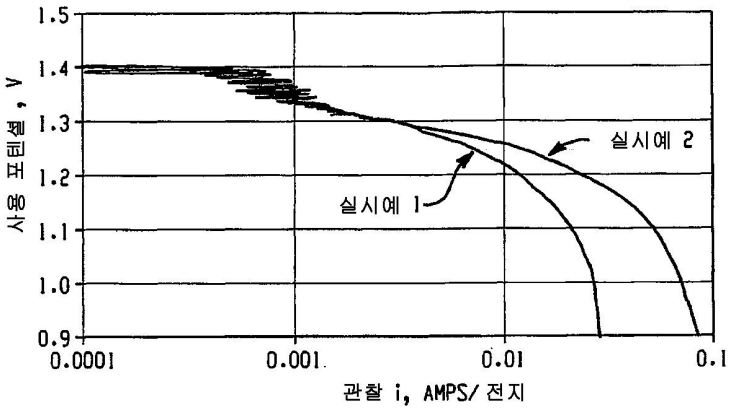
도면2


126
140
146
142
144
142
146
140

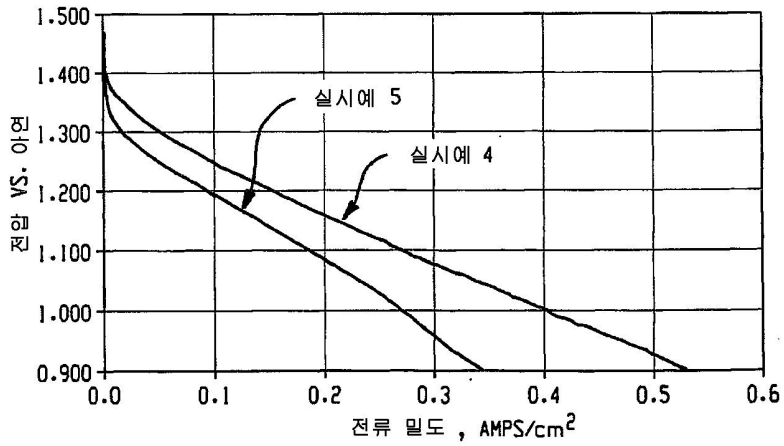
도면3


10
26
28
12
16
36
32
30
35
24
14
18
20
22

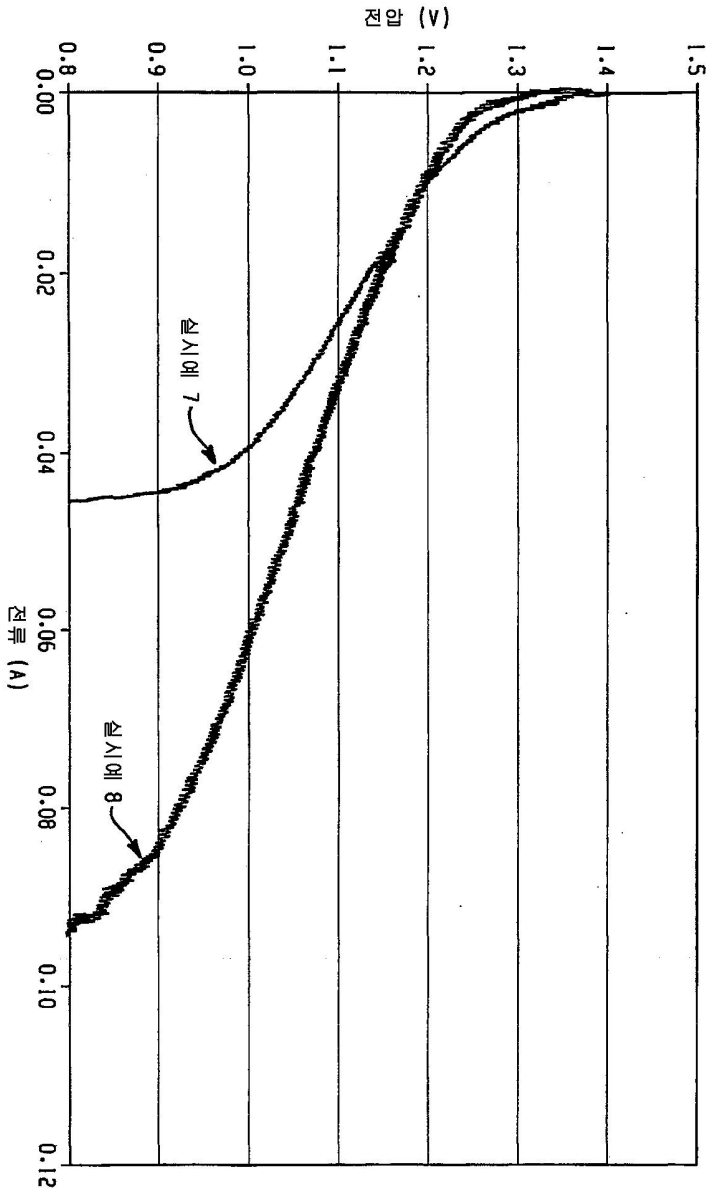
도면4


1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
사용 포텐셜, V
실시예 2
실시예 1
0.0001
0.001
0.01
0.1
관찰 i, AMPS/전지

도면5


1.500
1.400
1.300
1.200
1.100
1.000
0.900
전압 VS. 아연
실시예 5
실시예 4
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
전류 밀도 , AMPS/cm2

도면6


전압 (V)
0.8
0.9
1.0
1.1
1.2
1.3
1.4
1.5
전류 (A)
0.00
0.02
0.04
0.06
0.08
0.10
0.12
실시예 7
실시예 8