



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월25일

(11) 등록번호 10-1571909

(24) 등록일자 2015년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/26 (2006.01) C25D 3/60 (2006.01)

H01M 10/30 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7007621

(22) 출원일자(국제) 2008년09월30일

심사청구일자 2013년09월09일

(85) 번역문제출일자 2010년04월08일

(65) 공개번호 10-2010-0082776

(43) 공개일자 2010년07월19일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/078335

(87) 국제공개번호 WO 2009/046031

국제공개일자 2009년04월09일

(30) 우선권주장

11/868,337 2007년10월05일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

FR2796496 A1

JP2001085018 A

WO2006118791 A1

(73) 특허권자

파워지닉스 시스템즈, 인코포레이티드

미국, 캘리포니아 92037, 라 호야, 스위트 1000, 이그제큐티브 스퀘어 4275

(72) 발명자

뽕, 뽕

미국, 캘리포니아 92129, 샌 디에고, #비, 아베니 다 몬투오사 15032

필립스, 제프리

미국, 캘리포니아 92037, 라 줄라, 칼레 미라마 5740

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

강명구, 이경민

전체 청구항 수 : 총 21 항

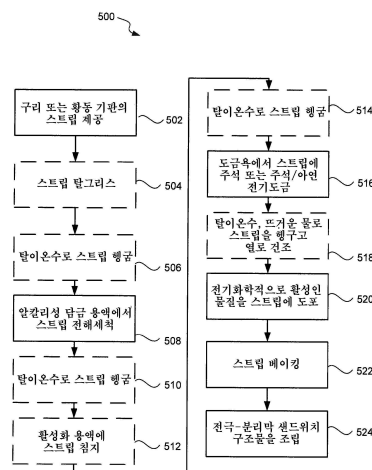
심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 Ni-Zn 셀 성능을 개선하기 위한 주석 및 주석-아연으로 도금된 기판

### (57) 요약

주석 또는 주석과 아연으로 도금된 음극 기판을 가지는 개선된 Ni-Zn 셀이 제조 동안 감소된 가스발생률을 가진다. 구리 또는 황동 기판은 전해세척되고, 활성화되고, 무광택 표면으로 한정된 두께 범위까지 전기도금되고, 산화아연 전기화학적 활물질이 도포되고, 베이킹된다. 40-80  $\mu$  In의 한정된 도금 두께 범위는 도금층 아래로부터 표면으로의 구리 확산 억제에 도움을 주는 금속간 화합물  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 의 형성을 최대화하고, 베이킹 동안 금속간 화합물  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 의 형성을 억제하여 배터리 작동 동안 적절한 부식 저항성을 제공한다.

### 대표도 - 도5



(72) 발명자

**모한타, 사마레쉬**

미국, 캘리포니아 92121, 샌 디에고, 윈드워드 리  
지 웨이 6546

**바톤, 제프**

미국, 캘리포니아 92126, 샌 디에고, 카미니토 베  
이우드 10508

**문타세르, 제이아드, 엠.**

미국, 캘리포니아 92131, 샌 디에고, 스크립스 랜  
치 블레바드 10991

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

니켈 아연 배터리 셀을 위한 아연 전극 기관 제조 방법에 있어서, 다음 단계를 포함하는 방법:

- (a) 기관 물질의 스트립(strip)을 제공하는 단계, 상기 기관 물질은 구리를 포함함;
- (b) 스트립을 전해적으로 세척하는 단계;
- (c) 40-80  $\mu$  In의 주석 포함 금속을 전착시키기 위하여 전기도금욕(electroplating bath)에서 스트립을 전기도금(electroplating)하는 단계; 및
- (d) 적어도 한 가지의 주석과 구리의 금속간 화합물을 형성하기 위하여 도금된 기관을 베이킹(baking)하는 단계, 여기서 주석과 구리의 금속간 화합물은 적어도 90%의  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  및 10% 이하의  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 를 포함함.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 전착된 금속은 아연을 추가로 포함하는 아연 전극 기관 제조 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 전착된 금속은 75-100 중량% 주석 및 0-25 중량% 아연을 포함하는 아연 전극 기관 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 기관 물질은 아연을 추가로 포함하고, 구리와 아연은 황동 합금을 형성하는 아연 전극 기관 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 전해적으로 세척하는 단계는 알칼리성 담금 용액(alkaline soaking solution)에서 5-10 분의 시간 동안 수행되는 아연 전극 기관 제조 방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 알칼리성 담금 용액은 10-13의 pH를 가지는 아연 전극 기관 제조 방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 알칼리성 담금 용액은 알칼리금속 수산화물, 알칼리금속 탄산염 및 알칼리금속 인산염을 포함하는 아연 전극 기관 제조 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 스트립 활성화 단계를 추가로 포함하고, 여기서 활성화 단계는 산을 포함하는 활성화 용액에 스트립을 침지(immersing)하는 것을 포함하는 아연 전극 기관 제조 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 활성화 용액은 0.2-3의 pH를 가지는 아연 전극 기관 제조 방법.

#### 청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 활성화 용액은 4-20%의 산 농도의 황산인 아연 전극 기관 제조 방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 전기도금 단계는 40-80 A/ $\text{m}^2$ 의 전류밀도에서 4-6 분의 시간 동안 일어나는 아연 전극 기관 제

조 방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 전기도금욕은 주석 이온 공급원 및 전류 운반체(current carrier) 공급원을 포함하고, 광택제(brightening agent)를 포함하지 않는 아연 전극 기판 제조 방법.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 도금욕은 0.1-3의 pH를 가지는 아연 전극 기판 제조 방법.

#### 청구항 14

제12항에 있어서, 전기도금욕은 산화 지연제(oxidation retardant) 및 트링 방지제(anti-treeing agent)를 추가로 포함하는 아연 전극 기판 제조 방법.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 주석 이온 공급원은 황산제일주석이고, 전류 운반체 공급원은 산이고, 산화 지연제는 설펜산이고, 트링 방지제는 나프톨, 아교, 젤라틴, 또는 크레졸인 아연 전극 기판 제조 방법.

#### 청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 전기도금욕은 주석 이온 공급원, 아연 이온 공급원 및 전류 운반체 공급원을 포함하고, 광택제를 포함하지 않는 아연 전극 기판 제조 방법.

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 전기도금욕은 산화 지연제 및 트링 방지제를 추가로 포함하고, 여기서 주석 이온 공급원은 황산제일주석이고 아연 이온 공급원은 황산아연이고, 전류 운반체 공급원은 산이고, 산화 지연제는 설펜산이고, 트링 방지제는 나프톨, 아교, 젤라틴, 또는 크레졸인 아연 전극 기판 제조 방법.

#### 청구항 18

제1항 또는 제8항에 있어서, 다음 단계를 추가로 포함하는 아연 전극 기판 제조 방법:

베이킹에 앞서 전기화학적으로 활성화된 산화아연계 물질의 층을 기판에 도포하는 단계.

#### 청구항 19

제18항에 있어서, 베이킹 단계는 기판을 200-350℃의 온도에서 30 분 내지 2 시간 동안 유지하는 것을 포함하는 아연 전극 기판 제조 방법.

#### 청구항 20

삭제

#### 청구항 21

다음에 포함하는 음극 구조물:

(a) 다음을 포함하는 집전체,

i) 구리 또는 황동 기판,

ii) 적어도 한 가지의 구리와 주석의 금속간 화합물을 포함하는 금속간 화합물층, 여기서 주석과 구리의 금속간 화합물은 적어도 90%의  $Cu_3Sn$  및 10% 이하의  $Cu_6Sn_5$ 를 포함함; 및,

(b) 전기화학적으로 활성화된 산화아연계 층.

#### 청구항 22

삭제

## 청구항 23

삭제

## 청구항 24

다음을 포함하는 니켈 아연 배터리 셀:

- (a) 집전체 및 전기화학적으로 활성인 산화아연계 층을 포함하는 음극층;
- (b) 니켈을 포함하는 양극층; 및
- (c) 양극층과 음극층을 격리하기 위한 격리막 층;

여기서 집전체는 구리 또는 황동 기관 및 적어도 한 가지의 구리와 주석의 금속간 화합물을 포함하는 금속간 화합물층을 포함하고, 주석과 구리의 금속간 화합물은 적어도 90%의  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  및 10% 이하의  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 를 포함함.

## 청구항 25

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 재충전 가능 배터리, 특히 니켈 아연 재충전 가능 배터리 셀에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 아연 전극에서 음극 페이스트(paste)를 위한 집전체(current collector)의 조성물 및 구조물에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

원통형 배터리 셀은 교대로 존재하는 전극과 전해질 층들을 사용한다. 각 전극은 집전체 기관 및 하나 이상의 전기화학적으로 활성인 층을 포함할 수 있다. 다음 사항들이 집전체 설계에 대한 고려사항에 속한다: (a) 높은 전기 전도도; (b) 사용되는 전해질에 의한 부식에 대한 저항성; (c) 지나치게 빨리 소모되지 않기 위한, 전기화학적 반응에 대한 저항성; (d) 제조 조업(예를 들어, 도포(pasting) 및 압연(rolling))을 견딜 수 있게 하는 기계적 강도 및 가요성(flexibility); (e) 재료 비용 및 제조 비용을 포함하는 낮은 전체 비용; 및 (f) 원활한 물리적 접촉, 또는 "접속성(connectivity)"을 전기화학적으로 활성인 층에 제공하는 표면 구조(예를 들어, 재료가 원활한 물리적 접촉을 방해하지 않도록 부동태 피막(passivating film)을 형성하지 않아야 하고, 전기화학적으로 활성인 층에 잘 접촉해야 한다). 이러한 특성들 중 임의로 하나 이상의 특성이 반드시 충족되어야 하는 것은 아니다. 예를 들면, 집전체가 하나 이상의 카테고리에서는 우수할 수 있지만 다른 카테고리에서는 표준 이하일 수 있다. 따라서 재료의 단점이 전체 배터리 설계에 의하여 극복될 수 있을 경우, 한 양태에서 단점을 가지는 재료가 여전히 사용될 수 있다. 아연 음극 집전체용으로 현재 사용되는 통상적인 재료에는 구리 및 황동이 포함된다.

[0003]

셀 성능을 평가하고 집전체의 특성과 셀 성능 사이의 관계를 확립하기 위한 한 방법은 특정 조건하에서 집전체 스트립(strip)의 가스발생률(gassing rate)을 측정하는 것이다. 배터리가 작동하는 동안, 수소와 같은 기체가 방출될 수 있다. 비록 방출된 수소의 일부가 산소와 재결합하여 물을 생성할 수 있기는 하지만, 남아 있는 수소가 셀에 축적되어 셀 과열 또는 전도경로(전도경로) 손상을 야기할 수 있다. 낮은 가스방출률(out-gassing rate)을 가지는 셀 구성요소를 설계하는 것이 바람직하다.

### 발명의 내용

[0004]

집전체 기관을 포함하는 개선된 Ni-Zn 셀은 가스발생률 감소를 달성하기 위하여 주석 또는 주석과 아연 도금을 하여 제조된다. 구리 또는 황동 기관은 전해세척되고, 무광택(matte) 표면으로 활성화되고, 한정된 두께 범위까지 전기도금되고, 산화아연 기초의 전기화학적 활물질이 도포되고, 베이킹(baking)된다. 40-80  $\mu\text{In}$ 의 한정된 두께 범위는 베이킹 동안 금속간 화합물  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 의 형성을 방지하고, 도금층 안정성을 개선하며, 배터리가 작동하는 동안 충분한 부식 저항성을 제공한다. 개선된 집전체는 높은 전기 전도도, 부식 및 전기화학 반응에 대한 저

항성, 우수한 기계적 강도 및 가요성, 그리고 전기화학적으로 활성인 층에 대한 원활한 접속(interface)을 제공한다.

[0005]

한 양태에서, 본 발명은 니켈 아연 배터리 셀을 위한 아연 전극 기판을 제조하는 방법에 관한 것이다. 이러한 방법은 기판 물질의 천공(perforated) 스트립을 제공하는 단계, 스트립 탈그리스 단계, 스트립을 전해세척하는 단계, 스트립을 활성화하는 단계 및 주석 또는 주석-아연을 포함하는 금속 또는 합금의 층을 약 40-80  $\mu\text{In}$ 의 두께로 전기도금하는 단계를 포함할 수 있다. 기판 물질은 구리 또는 황동일 수 있다. 기판에 전기도금되는 금속은 주석 또는 주석과 아연 모두일 수 있고, 후자는 약 75-100 중량% 주석 및 약 0-25 중량% 아연일 수 있다.

[0006]

특정 시간 동안 변성 알코올 또는 다른 유기 용매를 사용하여 천공 스트립이 탈그리스될 수 있고, 이러한 시간은 5-15 분일 수 있다. 그리스 제거 조업과 전해세척 조업 사이에서, 천공 스트립이 탈이온수(DI water)로 행구어질 수 있다. 전해세척 조업은 천공 스트립을 알칼리성(alkaline) 담금 용액(soak solution)에 침지(immersing)하는 단계 및 스트립을 통하여 전류를 흐르게 하는 단계를 포함한다. 예를 들어, 세척이 5-10 분 동안 수행될 경우 15 인치 천공 스트립을 위한 전류는 1-3 amp일 수 있다. 표면을 깨끗하고, 균일하고, 매끄럽게 하기 위하여 얼마간의 전류가 사용될 수 있다. 알칼리성 담금 용액은 10-13의 pH를 가질 수 있고, 알칼리금속 수산화물, 알칼리금속 탄산염, 알칼리금속 인산염, 또는 이들 중 둘 또는 모두의 조합으로 이루어질 수 있다. 알칼리금속 수산화물은 수산화소듐 또는 수산화포타슘일 수 있다. 알칼리금속 탄산염은 탄산소듐 또는 탄산포타슘일 수 있다. 알칼리금속 인산염은 인산소듐 또는 인산포타슘일 수 있거나, 아세트산소듐으로 대체될 수 있다.

[0007]

천공 스트립은 약 5-10 분의 시간 동안 활성화 용액에서 활성화될 수 있다. 활성화 조업은 무광택 표면을 생성한다. 활성화 용액은 산일 수 있다. 특히, 활성화 용액은 농도가 4-20%인 황산일 수 있다. 황산 대신 다른 강산으로 대체될 수 있다. 활성화 용액은 1-3 미만의 pH를 가질 수 있다. 활성화 조업 전과 후에, 천공 스트립 기판이 이전의 조업에서 유래한 화학물질을 제거하기 위하여 탈이온수로 행구어질 수 있다.

[0008]

천공 스트립은 40-80  $\mu\text{In}$ 의 금속을 전착하도록 전기도금된다. 금속은 주석 또는 주석과 아연 모두일 수 있다. 기판에 전기도금된 층은 선택적으로 아연을 포함하는 구리와 주석의 합금일 수 있다. 전류밀도는 약 4-6 분의 시간 동안 40-80 A/m<sup>2</sup>일 수 있다. 특정 구체예에서, 전류밀도는 약 4-6 분 동안 40-70, 또는 약 60 A/m<sup>2</sup>일 수 있다. 전기도금욕(electroplating bath)은 주석 이온 또는 아연 이온 공급원 및 전류 운반체(current 운반체) 공급원을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 전기도금욕이 산화 지연제(oxidation retardant), 트링 방지제(anti-treeing agent)를 또한 포함하고, 광택제(brightening agent)를 포함하지 않는다. 주석 이온 공급원은 황산제일 주석(SnSO<sub>4</sub>)일 수 있고, 이의 농도는 리터당 약 50-300 그램일 수 있다. 주석 이온의 다른 공급원, 예를 들어 염화제일주석(SnCl<sub>2</sub>), 붕불화주석(Sn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) 또는 메탄설폰산주석(Sn(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)이 사용될 수도 있다. 아연 이온 공급원은 리터당 약 10-100 그램 농도의 염화아연(ZnCl<sub>2</sub>), 황산아연(ZnSO<sub>4</sub>) 또는 파이로인산아연(Zn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)일 수 있다. 전류 운반체 공급원은 도금욕에 충분한 전도도를 제공할 수 있는 임의의 산일 수 있다. 예를 들어, 전류 운반체 공급원은 리터당 약 50-250 그램 농도의 황산, 아세트산, 붕산, 황산소듐, 불화붕소산, 크레졸 설폰산, 메탄설폰산(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H) 또는 설파산일 수 있다. 산화 지연제는 제일주석인 주석(stannous tin)의 산화를 지연시키는 역할을 하고, 크레졸설폰산 또는 페놀설폰산일 수 있다. 농도는 리터당 약 50-100 그램일 수 있다. 트링 효과는 덴드라이트(dendrite) 및 다른 불규칙한 형상을 형성하는 과도한 전착이다. 트링은 원하지 않는 전도경로를 생성하거나 전기화학적 활물질의 불균일한 고갈을 야기할 수 있기 때문에 셀의 수명을 감소시킬 수 있다. 트링 방지제는 나프톨, 디하이드록시디페닐설폰, 아교(glue), 젤라틴, 또는 크레졸일 수 있다. 나프톨 또는 디하이드록시디페닐설폰은 리터당 0.5-10 그램의 농도로 사용될 수 있다. 아교, 젤라틴, 또는 크레졸은 리터당 0.2-12 그램의 농도로 사용될 수 있다. 도금욕은 0.1-3의 pH를 가질 수 있다.

[0009]

전기화학적 활물질, 바람직하게는 산화아연을 포함하는 페이스트(paste)가 기판에 도포될 수 있다. 이후 기판과 산화아연 기초의 페이스트가 약 30 분 내지 2 시간 동안 온도를 약 200-350℃로 유지하여 베이킹될 수 있다. 특정 구체예에서, 베이킹은 약 45 분의 시간 동안 온도를 260℃로 유지하여 이루어질 수 있다. 베이킹되지 않은 주석 도금된 기판에 있어서, 한 달 동안의 실온 보관은 기판 표면으로 구리 확산을 일으킨다. 기판 표면의 구리 양은 도금 두께에 따라 2 내지 35%에서 변한다. 실온 보관 동안에는 금속간 화합물이 형성되지 않는다. 베이킹은 전기도금된 층으로 기판 물질의 구리 확산을 촉진하여 높은 구리 함량을 가지는 구리/주석 합금 및 금속간 화합물(Cu<sub>3</sub>Sn 및/또는 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>)을 형성한다. 기판이 주석의 두꺼운 층(예를 들어, 200  $\mu\text{In}$  이상)으로 전기도금되고 200-350℃에서 30 분 내지 2 시간 동안 베이킹될 경우, 주석-구리 금속간 화합물이 도금층에 형성되고 표면이 블리스터링(blistering)을 야기할 수 있다. 블리스터링은 더 큰 가스발생률을 초래하고 셀 성능에 해롭다.

20  $\mu$  In 미만의 도금된 두께에서, 도금된 층에 금속간 화합물이 형성되지 않는다. 약 40-80  $\mu$  In의 도금된 두께에서, 도금층은 주로 주석/구리 합금 및 금속간 화합물( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ )의 얇은 층(~10-40%)을 포함한다. 200  $\mu$  In 초과인 도금된 두께에서, 화합물  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ (~5-15%) 및  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ (~85-95%)가 모두 형성되고, 이들은 SEM 사진에서 색상 또는 형상 차이로 명확하게 식별될 수 있다.

[0010] 금속간 화합물  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  층은 베이킹 동안 도금층 아래로부터 표면으로의 구리 확산 억제층을 돕고,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  화합물은 고르지 않고, 취성이며(brittle),  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 보다 덜 전도성이기 때문에, 기판/도금층 계면에서  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 보다  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 의 형성이 바람직하다.  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 는 밀도가 작으므로 압축 응력(compression stress)을 발생시키는 큰 부피를 가진다. 추후의 제조 조업 동안  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 에 균열이 일어나 부식에 취약한 지점이 발생하고 전도도가 감소될 수 있다.

[0011] 다른 양태에서, 본 발명은 개선된 기판 집전체를 가지는 니켈 아연 배터리 셀에 관한 것이다. 셀은 음극층(negative electrode layer), 니켈을 포함하는 양극층(positive electrode layer) 및 격리막층(separator layer)을 포함한다. 음극층은 집전체 및 산화아연 기초의 전기화학적으로 활성인 층을 포함한다. 집전체는 베이킹 후 해로운 금속간 화합물(즉  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ )이 형성되지 않는 구리 또는 황동 기판일 수 있다. 도금층은 기판과 페이스트 부식으로부터 최대한 보호하고 우수한 도금층 안정성을 제공하도록 약 40-80  $\mu$  In의 두께를 가질 수 있다. 한 구체예에서, 두께는 약 60  $\mu$  In일 수 있다. 특정 구체예에서, 금속간 화합물이 단지  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  만을 포함할 수 있다.

[0012] 다른 양태에서, 본 발명은 음극 구조물에 관한 것이다. 구조물은 집전체 및 산화아연 기초의 전기화학적으로 활성인 층을 포함한다. 집전체는 약 40-80  $\mu$  In의 두께의 주석 또는 주석/아연 도금을 가지는 구리 또는 황동 기판일 수 있다. 특정 구체예에서, 집전체는 약 60  $\mu$  In의 두께로 주석 도금을 포함하는 구조물을 보유할 수 있다. 다른 구체예에서, 집전체는 약 55  $\mu$  In의 두께로 주석/아연 도금을 포함하는 구조물을 보유할 수 있다.

[0013] 이들을 비롯한 본 발명의 특성과 장점이 관련 도면을 참조하여 아래에서 더욱 상세히 기재될 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0014] 도 1A는 본 발명에 따른 니켈 아연 배터리 셀의 분해도이다.

도 1B는 본 발명에 따른 조립된 니켈 아연 배터리 셀의 개략적 횡단면도이다.

도 2는 본 발명의 한 구체예에 따른 캡 및 벤트 메커니즘의 도식을 나타낸다.

도 3은 본 발명의 구체예에 따른 음극-격리막-양극 샌드위치 구조물 내의 여러 층을 도해한다.

도 4A-4C는 상이한 두께로 전기도금된, 도금 및 베이킹된 기판의 SEM 확대한 횡단면도를 도해한다.

도 5는 본 발명에 따른 방법 구체예의 공정 흐름도이다.

도 6은 다양한 산정 두께로 전기도금된 기판에 대하여 측정된 가스발생률의 플롯이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 서론

[0016] 다음의 본 발명의 상세한 설명에서, 본 발명의 완전한 이해를 돕기 위하여 여러 특정 구체예들이 설명된다. 그러나 당업자에게 명백할 것과 같이, 본 발명은 본 발명의 사상과 범위를 사용하여 이러한 구체적인 세부사항이 없이 또는 대안의 요소 또는 공정을 이용하여 실행될 수 있다. 다른 사례의 공지 공정에서, 본 발명의 양태를 불필요하게 모호하게 하지 않도록 절차 및 구성요소를 자세히 기재하지 않는다.

[0017] 본 발명은 니켈 아연 셀 제조 방법, 특히 음극 제조 공정에 관한 것이다. 음극은 금속 구리 또는 황동 기초의 기판 집전체를 가질 수 있다. 제조 공정 동안, 기판은 전해세척되고, 주석 또는 주석과 아연 모두로 전기도금된다. 이후 산화아연 기초의 전기화학적 활성물질이 도금된 기판에 도포된다. 기판과 페이스트는 베이킹되어 주석/구리 합금 및 금속간 화합물을 형성한다. 공정은 주석/구리 합금 및 특정 금속간 화합물의 형성을 선호하며, 이러한 형성은 부식력으로부터 기판 물질을 보호하고 다른 제조 조업에도 적합하다. 공정은 전극 성능에 부정적인 영향을 미치는 특정 금속간 화합물의 형성을 선호하지 않는다. 선호되지 않는 금속간 화합물은 고르지 않고, 취성이며, 및/또는 다른 화합물보다 덜 전도성일 수 있다. 본 발명의 공정을 사용하여 제조한 니켈 아연 배터리는



결과로서 감소된 가스발생률을 가지며, 저율(low rate) 및 고율(high rate) 적용 모두에 대하여 더 우수한 용량(capacity)을 나타낸다.

[0018] 본 발명의 배경을 규정하기 위하여, 이제 일반적인 배터리 셀 구조를 기재할 것이다.

# [0019] 일반적인 셀 구조

[0020] 도 1A 및 1B는 본 발명의 구체예에 따른 원통형 파워 셀의 주요 구성요소의 도식적 표현이고, 도 1A는 셀의 분해도를 나타낸다. 교대로 존재하는 전극 및 전해질 층들이 원통형 조립체(assembly)(101)("젤리롤"이라고도 함)로 제공된다. 원통형 조립체 또는 젤리롤(101)은 캔(113) 또는 다른 격납 용기 안에 위치한다. 음극 집전체(negative collector) 디스크(103) 및 양극 집전체(positive collector) 디스크(105)는 원통형 조립체(101)의 양쪽 끝에 부착된다. 음극 및 양극 집전체 디스크는 내부 단자(terminal)로서 기능을 하며, 음극 집전체 디스크는 음극에 전기적으로 연결되고 양극 집전체 디스크는 양극에 전기적으로 연결된다. 캡(109)과 캔(113)은 외부 단자 역할을 한다. 설명된 구체예에서, 음극 집전체 디스크(103)와 캡(109)의 연결을 위하여 음극 집전체 디스크(103)가 탭(tab)(107)을 포함한다. 양극 집전체 디스크(105)는 캔(113)에 용접되거나 그렇지 않으면 전기적으로 연결된다. 다른 구체예에서, 음극 집전체 디스크가 캔에 연결되고 양극 집전체 디스크가 캡에 연결된다.

[0021] 천공을 가지는 음극 및 양극 집전체 디스크 (103) 및 (105)가 나타나고, 이들은 젤리롤에 대한 결함 및/또는 셀의 한 부분에서 다른 부분으로 전해질의 통과를 용이하게 하기 위하여 사용될 수 있다. 다른 구체예에서, 디스크는 결함 및/또는 전해질 분배를 용이하게 하기 위하여 슬롯(slot)(방사형(radial) 또는 원주형(peripheral)), 그루브(groove), 또는 다른 구조물을 사용할 수 있다.

[0022] 가요성 개스킷(gasket)(111)은 캡(109) 가까이에서 캔(113)의 상부 둘레를 따라 갖추어진 원주 비드(circumferential bead)(115)에 놓인다. 개스킷(111)은 캔(113)으로부터 캡(109)을 전기적으로 절연시킨다. 특정 구체예에서, 개스킷(111)이 놓인 비드(115)는 고분자 코팅제로 코팅된다. 개스킷은 캔으로부터 캡을 전기적으로 절연시킬 수 있는 임의의 물질일 수 있다. 물질이 고온에서 두드러지게 변형되지 않는 것이 바람직하며; 이러한 한 가지 물질은 나일론이다. 다른 구체예에서, 이음새 또는 다른 배출 가능 지점에서 알칼리성 전해질이 셀로부터 스며나오고 궁극적으로는 누출되는 것을 야기하는 구동력을 감소시키기 위하여 비교적 소수성인 물질을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 덜 습윤성(wettable)인 물질의 예로는 폴리프로필렌이 있다.

[0023] 캔 또는 격납 용기가 전해질로 채워진 후, 전극과 전해질을 주위로부터 격리하기 위하여 용기가 도 1B에 나타나는 것과 같이 밀봉된다. 개스킷은 전형적으로 크리핑(crimping) 공정에 의하여 밀봉된다. 특정 구체예에서, 누출을 막기 위하여 밀봉제가 사용된다. 적절한 밀봉제의 예에는 역청(bituminous) 밀봉제, 타르 및 오하이오 신시내티 소재의 Cognis에서 구입 가능한 VERSAMID®가 포함된다.

[0024] 특정 구체예에서, 셀이 전해질 "결핍(starved)" 상태에서 작동하도록 구성된다. 더욱이 특정 구체예에서, 본 발명의 니켈-아연 셀이 결핍된 전해질 포맷을 사용한다. 이러한 셀은 활성 전극 물질의 양에 비하여 비교적 적은 양의 전해질을 가진다. 이들은 셀의 내부 영역에 자유 액체 전해질을 가지는 침수형(flooded) 셀과 쉽게 구분될 수 있다. 2005년 4월 26일에 출원되고 발명의 명칭이 "Nickel Zinc Battery Design"인 미국 특허 출원번호 제 11/116,113호에 논의된 바와 같이 다양한 이유로 결핍 상태에서 셀을 작동시키는 것이 바람직할 수 있다. 상기 특허는 본 명세서에 참고문헌으로 수록된다. 일반적으로 결핍 셀은 셀 전극 스택 내의 총 공극(void) 부피가 전해질로 완전히 채워지지 않은 것으로 이해된다. 전형적인 예에서, 전해질 충전 후 결핍 셀의 공극 부피가 충전 전의 총 공극 부피의 적어도 약 10%일 수 있다.

[0025] 본 발명의 배터리 셀은 여러 상이한 형태와 크기를 가질 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 원통형 셀은 통상적인 AAA 셀, AA 셀, A 셀, C 셀 등의 지름과 길이를 가질 수 있다. 일부 용도에서 맞춤 셀 설계가 적합하다. 특정 구체예에서, 셀 크기는 지름 22 mm 및 길이 43 mm의 서브-C(Sub-C) 셀 크기이다. 본 발명이 또한 비교적 소형의 각형(prismatic) 셀 포맷, 그리고 다양한 비휴대용 적용예에서 사용되는 다양한 더 큰 포맷의 셀로 사용될 수 있음에 유념하라. 예를 들어 전동 기구 또는 잔디 깎기 기구를 위한 배터리 팩의 프로파일 흔히 배터리 셀의 크기와 형태를 결정할 것이다. 또한 본 발명은 전기 장치에서 충전과 방전을 가능하게 하는, 본 발명의 하나 이상의 니켈 아연 배터리 셀과 적절한 케이스, 접촉부(contacts), 및 전도 라인(conductive line)을 포함하는 배터리 팩에 관한 것이다.

[0026] 도 1A 및 1B에 나타나는 구체예가 통상적인 NiCd 셀과 반대의 극성을 가짐에 유의하라. 즉 캡이 음극이고 캔이 양극이다. 통상적인 파워 셀에서, 셀의 극성은 캡이 양극이고 캔 또는 용기가 음극이다. 즉, 셀 조립체의 양극이 캡과 연결되고, 셀 조립체의 음극이 셀 조립체를 수용할 수 있는 캔과 전기적으로 연결된다. 도 1A 및 1B에



나타나는 것을 포함하는 본 발명의 특정 구체예에서, 셀의 극성은 통상적인 셀의 반대이다. 따라서 음극이 캡과 전기적으로 연결되고, 양극이 캔과 전기적으로 연결된다. 본 발명의 특정 구체예에서, 극성이 양극 캡을 가지는 통상적인 설계와 동일하게 유지될 수도 있음을 이해해야 한다.

[0027]

#### 셀 캔

[0028]

캔은 최종 셀의 외부 하우징(housing) 또는 케이스 역할을 하는 용기이다. 캔이 음극 단자인 통상적인 니켈-카드뮴 셀에서, 캔은 전형적으로 니켈-도금된 강(steel)이다. 지적인 바와 같이, 본 발명에서 캔은 음극 또는 양극 단자일 수 있다. 캔이 음극인 구체예에서, 캔 물질이 아연 전극의 전위와 양립 가능한 또 다른 물질로 코팅되는 한, 캔 물질은 통상적인 니켈 카드뮴 배터리에서 사용되는 것과 유사한 조성물, 예컨대 강일 수 있다. 예를 들면, 음극 캔은 부식을 방지하기 위하여 구리와 같은 물질로 코팅될 수 있다. 캔이 양극이고 캡이 음극인 구체예에서, 캔은 통상적인 니켈-카드뮴 셀에서 사용되는 것과 유사한 조성물일 수 있고, 전형적으로 니켈-도금된 강이다.

[0029]

일부 구체예에서, 캔의 내부가 수소 재결합을 돕는 물질로 코팅될 수 있다. 수소 재결합을 촉매화하는 임의의 물질이 사용될 수 있다. 이러한 물질의 예에는 산화은이 있다.

[0030]

#### 벤팅 캡(Venting Cap)

[0031]

비록 일반적으로 셀이 주위로부터 밀봉되기는 하지만, 충전과 방전 동안 생성되는 가스를 배터리로부터 배출하도록 허용될 수 있다. 전형적인 니켈 카드뮴 셀은 대략 200 제곱인치당 파운드(PSI)의 압력에서 가스를 배출한다. 일부 구체예에서, 본 발명의 니켈 아연 셀은 배출을 할 필요 없이 상기 압력에서, 그리고 더 높은 압력(예를 들어, 최대 약 300 PSI)에서도 작동하도록 설계된다. 이는 셀 안에서 생성된 산소와 수소의 재결합을 촉진할 수 있다. 특정 구체예에서, 셀이 최대 약 450 PSI, 심지어 최대 약 600 PSI의 내부 압력을 유지하도록 구성된다. 다른 구체예에서, 니켈 아연 셀이 비교적 낮은 압력에서 가스를 배출하도록 설계된다. 이는 셀 안에서 수소와 산소의 재결합이 일어나지 않고 수소 및/또는 산소 가스의 제어된 방출을 촉진하는 설계의 경우 적절할 수 있다.

[0032]

도 2는 본 발명의 한 구체예에 따른 캡(201)과 벤트 메커니즘(vent mechanism)의 표현이다. 벤트 메커니즘은 가스는 빠져나가지만 전해질은 빠져나가지 않도록 설계되는 것이 바람직하다. 캡(201)은 개스킷에 놓인 디스크(208), 벤트(203) 및 캡(201)의 상부(205)를 포함한다. 디스크(208)는 가스가 빠져나가지도록 하는 구멍(207)을 포함한다. 벤트(203)는 구멍(207)을 덮고 있으며, 빠져나가는 가스에 의하여 위치가 변한다. 벤트(203)는 가스가 빠져나가지도록 하고 고온에 견딜 수 있는 임의의 물질로 만들어질 수 있지만 전형적으로 고무이다. 정사각형 벤트가 잘 작동하는 것으로 밝혀졌다. 상부(205)는 용접 지점(209)에서 디스크(208)에 용접되고, 가스가 빠져나가지도록 하는 구멍(211)을 포함한다. 용접 지점(209) 및 (211)의 위치는 순전히 예시적으로 나타난 것이며 이들은 임의의 적합한 위치일 수 있다. 바람직한 구체예에서, 벤트 메커니즘은 소수성 가스 투과성 막으로 만들어진 벤트 커버(213)를 포함한다. 벤트 커버 물질의 예에는 미세다공성(microporous) 폴리프로필렌, 미세다공성 폴리에틸렌, 미세다공성 PTFE, 미세다공성 FEP, 미세다공성 플루오로중합체 및 이들의 혼합물과 공중합체가 포함된다 (예를 들어, 2005년 9월 27일에 등록된 미국 특허 제6,949,310호 (J. Phillips), "Leak Proof Pressure Relief Valve for Secondary Batteries" 참조, 이는 본 명세서에서 참고문헌으로 수록됨). 상기 물질은 고온에 견딜 수 있어야 한다.

[0033]

특정 구체예에서, 소수성 기체 투과성 막이 굴곡진(tortuous) 가스 배출 경로와 함께 사용된다. 그 밖의 다른 배터리 벤팅 메커니즘이 당해 기술분야에서 공지이며 본 발명에서 사용하기에 적절하다. 특정 구체예에서, 셀의 구성 물질은 수소 배출 영역을 제공하도록 선택된다. 예를 들어, 셀 캡 또는 개스킷이 수소 투과성 고분자 물질로 만들어질 수 있다. 한 구체적인 실시예에서, 셀 캡의 외부 고리형 영역이 수소 투과성 물질, 예컨대 아크릴 플라스틱 또는 앞서 나열한 고분자 중 하나 이상으로 만들어진다. 이러한 구체예에서, (캡의 중심에 제공되고 수소 투과성 물질에 의하여 감싸진) 실제 단자만이 전기적으로 전도성일 필요가 있다.

[0034]

벤트 캡과 집전체 디스크 구조, 및 운반체 기관 자체의 일부 세부사항이 본 명세서에 참고문헌으로 수록되는 다음의 특허 출원에서 발견된다: 2006년 4월 25일에 출원된 PCT/US2006/015807 및 2004년 8월 17일에 출원된 PCT/US2004/026859 (공개 WO 2005/020353 A3).

[0035]

#### 전극-격리막 샌드위치 구조물

[0036]

도 3은 감지기 전의 음극-격리막-양극 샌드위치 구조물의 다양한 층을 도시한다. 격리막(305)은 음극(구성요소 (301) 및 (303))과 양극(구성요소 (307) 및 (309))을 기계적으로 분리하면서 전극과 전해질 사이에 이온 교환이

일어나도록 한다. 음극은 전기화학적으로 활성인 층(301)과 집전체(303)를 포함한다. 아연 음극의 전기화학적으로 활성인 층(301)은 전기화학적 활물질로서 전형적으로 산화아연 및/또는 아연 금속을 포함한다. 부록에서 설명되는 것과 같이, 층(301)은 또한 아연산칼슘, 산화비스무트, 산화알루미늄, 산화인듐, 하이드록시에틸 셀룰로오스와 같은 전기화학적으로 활성인 화합물 또는 다른 첨가물, 및 분산제(dispersant)를 포함할 수도 있다.

[0037] 집전체(303)는 음극 물질(301)과 전기화학적으로 양립 가능해야 한다. 앞에서 기재한 것과 같이, 집전체는 천공된 금속 시트(sheet), 전신금속(expanded metal), 금속 폼(foam), 또는 패턴화된 연속 금속 시트의 구조를 가질 수 있다.

[0038] 음극에서 반대편인, 격리막(305)의 다른 한 쪽은 양극이다. 양극 또한 전기화학적으로 활성인 층(307)과 집전체(309)를 포함한다. 양극의 층(307)은 전기화학적 활물질로서 수산화니켈, 산화니켈, 및/또는 니켈 옥시하이드록사이드를 포함할 수 있다. 첨가제는 산화아연 및 산화코발트 또는 코발트 금속을 포함할 수 있다. 집전체(309)는 니켈 금속 폼 매트릭스(matrix) 또는 니켈 금속 시트일 수 있다. 니켈 폼 매트릭스가 사용될 경우, 층(307)이 매트릭스에 흡착됨에 유념하라.

[0039] 격리막

[0040] 격리막은 전극과 전해질 사이의 이온 교환을 허용하면서 양극과 음극을 기계적으로 격리하는 역할을 한다. 격리막은 또한 아연 덴드라이트 형성을 차단한다. 덴드라이트는 금속 전착에서 빠대 또는 나뭇가지형의 성장 패턴("덴드라이트 성장")을 가지는 결정 구조이다. 실제로, 덴드라이트는 셀의 수명 동안 파워 셀의 전도성 매질에서 형성되며, 음극과 양극을 효과적으로 연결하여 단락을 야기하고 이에 따른 배터리 기능의 손실을 초래한다.

[0041] 전형적으로 격리막은 작은 기공을 가질 것이다. 본 명세서에 기재한 특정 구체예에서, 격리막은 다중층을 포함한다. 기공 및/또는 적층(laminate) 구조가 아연 덴드라이트에 굴곡진 경로를 제공하고, 따라서 덴드라이트에 의한 투과와 단락을 효과적으로 방지할 수 있다. 바람직하게는, 다공성 격리막이 약 1.5 내지 10, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 5의 굴곡도(tortuosity)를 가진다. 평균 기공 지름은 바람직하게는 최대 약 0.2 미크론(micron), 더욱 바람직하게는 약 0.02 내지 0.1 미크론이다. 또한, 기공 크기가 격리막에서 상당히 균일한 것이 바람직하다. 특정 구체예에서, 격리막은 약 35 내지 55%의 기공률(porosity)을 가지고, 한 바람직한 물질은 45% 기공률과 0.1 미크론의 기공 크기를 가진다.

[0042] 바람직한 구체예에서, 격리막은 적어도 두 층(바람직하게는 정확히 두 층)을 포함하는데 - 아연 투과를 차단하기 위한 배리어층(barrier layer) 및 전해질로써 셀을 습윤하게 유지하며 이온 교환을 가능하게 하기 위한 습윤층(wetting layer)이 이에 해당한다. 이는 인접하는 전극층 사이에 단일한 격리막 물질만을 사용하는 니켈 카드뮴 셀의 경우에는 일반적인 것이 아니다.

[0043] 셀의 성능은 양극을 가능한 한 습윤하게 유지하고 음극은 상대적으로 건조하게 유지하여 보조될 수 있다. 따라서 일부 구체예에서, 배리어층은 음극에 인접하게 위치하고, 습윤층은 양극에 인접하게 위치한다. 이러한 배열은 전해질을 양극과 밀접하게 접촉하도록 유지하여 셀의 성능을 개선한다.

[0044] 다른 구체예에서, 습윤층은 음극에 인접하게 위치하고, 배리어층은 양극에 인접하게 위치한다. 이러한 배열은 전해질을 통한 음극으로의 산소 수송을 용이하게 하여 음극에서의 산소 재결합을 돕는다.

[0045] 배리어층은 전형적으로 미세다공성 막이다. 이온 전도성인 임의의 미세다공성 막이 사용될 수 있다. 흔히 약 30 내지 80 퍼센트의 기공률 및 약 0.005 내지 0.3 미크론의 평균 기공 크기를 가지는 폴리올레핀이 적합할 것이다. 바람직한 구체예에서, 배리어층은 미세다공성 폴리프로필렌이다. 배리어층은 전형적으로 약 0.5-4 밀(mil)의 두께, 더욱 바람직하게는 약 1.5 내지 4 밀의 두께를 가진다.

[0046] 습윤층은 임의의 적절한 습윤성 격리막 물질로 만들어질 수 있다. 전형적으로는 습윤층이 비교적 높은 기공률, 예를 들어 약 50 내지 85%의 기공률을 가진다. 예에는 나일론-기초 물질과 같은 폴리아미드 물질, 또한 습윤성 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 물질이 포함된다. 특정 구체예에서, 습윤층은 약 1 내지 10 밀의 두께, 더욱 바람직하게는 약 3 내지 6 밀의 두께를 가진다. 습윤 물질로서 사용될 수 있는 격리 물질의 예에는 NKK VL100 (일본 도쿄 소재의 NKK Corporation), Freudenberg FS2213E, Scimat 650/45 (영국 스윈던 소재의 SciMAT Limited) 및 Vilene FV4365가 포함된다.

[0047] 당해 기술 분야에서 공지인 다른 격리막 물질이 사용될 수 있다. 지적인 바와 같이, 나일론-기초의 물질 및 미세다공성 폴리올레핀(예를 들어, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌)이 매우 많은 경우에 적합하다.

[0048] 대안의 구체예에서, 단일 격리막 물질이 아연 투과를 차단하고 전해질로써 셀을 습윤하게 유지하도록 사용될 수

있다. 단일 격리막 물질은 통상적인 리튬 이온 셀에서 사용되는 격리막일 수 있지만 니켈 아연 셀에서 사용하기 위하여 변형할 수도 있다. 예를 들어, 리튬 이온-유형 격리막의 습윤성(wettability) 특징을 개선하기 위하여 격리막에 젤이 스며들게 할 수 있다. 이러한 한 예는 오레곤 레바논 소재의 Entek Membranes LLC에서 구입 가능한 폴리에틸렌 Teklon 물질이다. 이 물질은 두께가 20 미크론이며 약 40%의 기공률을 가진다. 젤이 격리막에 직접적으로 제공되거나, 간접적으로, 예컨대 젤을 아연 전극에 첨가하여 제공될 수 있다.

[0049] 특정 구체예에서, 격리막은 산화전극(anode)/환원전극(cathode) 구조물에 통합되기에 앞서 계면활성제로 처리될 수 있다. 이는 습윤성을 향상시키고 전류밀도를 균일하게 한다. 특정 예에서, 격리막은 우선 미시간 미들랜드 소재의Dow Chemical Corporation에서 구입 가능한 Triton 계면활성제(예를 들어, X100)와 같은 계면활성제의 약 0.5-5% 용액으로 처리된다. 계면활성제와의 접촉 시간과 건조 시간, 계면활성제의 선정 및 계면활성제의 농도는 모두 처리의 유효성에 영향을 미칠 수 있는 요인이다. 희석 수용액에 몇 시간 동안 담그고 이후 공기-건조하는 것이 아주 좋은 결과를 가져올 수 있다; 또한 메탄올과 같은 다른 용매의 사용이 계면활성제의 흡수를 촉진하는 것으로 밝혀졌다.

[0050] 미세다공성 폴리프로필렌을 습윤성으로 만들기 위한 다른 접근법은 특정 친수성 화학 그룹을 고분자의 표면에 방사 그래프트(radiation graft)하는 것이다. 이러한 한 접근법이 Shanghai Shilong Hi-Tech Co. Ltd, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences에 의하여 사용된다. 이러한 경우에는 코발트 60 조사기(cobalt 60 irradiators)를 사용하여 활성화 공정이 이루어진다.

[0051] 전극/격리막 설계에서 다른 고려사항은 격리막을 전극 및 집전체 시트와 대략 동일한 폭의 단순한 시트로 제공하는가 (예를 들어, 도 2), 또는 하나 또는 두 전극 모두를 전극 격리막 층에 내장하는가이다. 후자의 예에서, 격리막은 전극 시트 중 하나를 위한 "백(bag)" 역할을 하여, 전극층을 효과적으로 캡슐화(encapsulating)한다. 일부 구체예에서, 격리막 층에서 음극을 캡슐화하는 것은 덴드라이트 형성 방지에 도움이 될 것이다. 그러나 다른 구체예에서, 전극을 캡슐화하지 않고 배리어층 시트를 사용하는 것이 덴드라이트 투과에 대하여 충분한 보호가 된다.

[0052] 양극

[0053] 양극은 전기화학적으로 활성인 산화니켈 또는 수산화니켈 및 제조, 전자 수송, 습윤, 기계적 특성 등을 촉진하기 위한 하나 이상의 첨가제를 일반적으로 포함한다. 예를 들어, 양극 형성은 적어도 전기화학적으로 활성인 산화니켈 또는 수산화니켈(예를 들어, 수산화니켈( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ )), 산화아연, 산화코발트( $\text{CoO}$ ), 코발트 금속, 니켈 금속, 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)와 같은 흐름조절제(flow control agent)를 포함할 수 있다. 금속 니켈 및 코발트가 화학적으로 순수하거나 합금일 수 있음에 유념하라. 특정 구체예에서, 비록 니켈 아연 배터리를 위한 몇 가지의 중요한 최적화가 존재할 수 있기는 하지만, 양극은 통상적인 니켈 카드뮴 배터리에서 니켈 전극 제작에 사용되는 것과 유사한 조성물을 가진다.

[0054] 니켈 폼 매트릭스는 바람직하게는 전기활성 니켈(예를 들어,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) 전극 물질을 지지하기 위하여 사용된다. 한 구체예에서, Inco, Ltd.에서 상용으로 구입 가능한 니켈 폼이 사용될 수 있다. 니켈 폼을 통한  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (또는 다른 전기화학적 활물질)로의 확산 경로는 높은 방전율을 필요로 하는 적용을 위하여 짧아야 한다. 높은 방전율에서, 이온이 니켈 폼을 투과하는 데 걸리는 시간이 중요하다.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (또는 다른 전기화학적 활물질) 및 다른 전극 물질로 충전된 니켈 폼을 포함하는 양극의 폭은, 니켈 폼이 폼 단락을 통한  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 로의 이온의 확산 경로를 유지하면서  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  물질을 위한 충분한 공극 공간을 제공하도록 최적화되어야 한다. 폼 기관 두께는 15 내지 60 밀일 수 있다. 바람직한 구체예에서, 전기화학적으로 활성인 물질 및 다른 전극 물질로 충전된 니켈 폼을 포함하는 양극의 두께는 약 16-24 밀 범위이다. 특히 바람직한 구체예에서, 양극 두께는 약 20 밀이다.

[0055] 니켈 폼의 밀도는 전기화학적 활물질이 폼의 공극 공간을 균일하게 투과하도록 최적화되어야 한다. 바람직한 구체예에서, 약 300-500 g/m<sup>3</sup> 밀도 범위의 니켈 폼이 사용된다. 더욱더 바람직한 범위는 약 350-500 g/m<sup>3</sup>이다. 특히 바람직한 구체예에서 약 350 g/m<sup>3</sup> 밀도의 니켈 폼이 사용된다. 전극층의 폭이 감소함에 따라, 충분한 공극 공간을 확보하도록 폼이 덜 조밀하게 제조될 수 있다. 바람직한 구체예에서, 약 350 g/m<sup>3</sup> 밀도 및 약 16-18 밀 두께 범위의 니켈 폼이 사용된다.

[0056] 음극 조성물

[0057] 일반적으로 음극은, 아래에 기재한 바와 같이 전도도 향상 물질, 부식 저해제, 습윤제 등과 같은 하나 이상의

추가 물질과 선택적으로 조합되는, 하나 이상의 아연 이온 또는 아연산염 이온의 전기활성 공급원을 포함한다. 전극이 제작될 때 전극은 특정한 물리적 특성, 화학적 특성, 쿨롱 용량(coulombic capacity)과 같은 형태적 특성, 활성 아연의 화학적 조성, 기공률, 굴곡도 등에 의하여 규정될 것이다.

[0058] 특정 구체예에서, 전기화학적으로 활성인 아연 공급원은 다음의 성분 중 하나 이상을 포함할 수 있다: 산화아연, 아연산칼슘, 아연 금속 및 다양한 아연 합금. 이러한 물질 중 임의의 것이 제작 동안 제공될 수 있고 및/또는 보통의 셀 사이클링(cycling) 동안 생성될 수 있다. 특정 예로서, 예를 들어 산화칼슘 및 산화아연을 포함하는 페이스트 또는 슬러리로부터 생성될 수 있는 아연산칼슘을 고려하라. 아연 합금이 사용될 경우, 특정 구체예에서 아연 합금은 비스무트 및/또는 인듐을 포함할 수 있다. 특정 구체예에서, 아연 합금은 약 20 ppm까지의 납을 포함할 수 있다. 이러한 조성물 요건을 충족하는 상용으로 구입 가능한 아연 합금의 공급원은 캐나다의 Noranda Corporation에 의하여 제공되는 PG101이다.

[0059] 아연 활물질은 분말, 입자 조성물 등의 형태로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 아연 전극 페이스트 배합물(formulation)에서 사용되는 각 성분이 비교적 작은 입자 크기를 갖는다. 이는 입자가 양극과 음극 사이의 격리막을 투과하거나 그렇지 않으면 손상시킬 수 있는 가능성을 줄이기 위한 것이다.

[0060] 음극은 전기화학적으로 활성인 아연 성분(들) 이외에도 이온 수송, 전자 수송과 같은 전극 내의 특정 과정 (예를 들어, 전도도 향상), 습윤, 기공률, 구조적 완전성 (예를 들어, 결합), 기체발생, 활물질 용해도, 배리어 특성 (예를 들어, 전극을 떠나는 아연의 양 감소), 부식 억제 등을 용이하게 하거나 이들에 영향을 미치는 하나 이상의 추가적인 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 구체예에서, 음극은 산화비스무트, 산화인듐 및/또는 산화알루미늄과 같은 산화물을 포함한다. 산화비스무트 및 산화인듐은 아연과 상호작용하여 전극에서 가스발생을 줄일 수 있다. 산화비스무트는 건조 음극 배합물의 약 1 내지 10중량%의 농도로 제공될 수 있다. 이는 수소와 산소의 재결합을 촉진할 수 있다. 산화인듐은 건조 음극 배합물의 약 0.05 내지 1중량%의 농도로 존재할 수 있다. 산화알루미늄은 건조 음극 배합물의 약 1 내지 5중량%의 농도로 제공될 수 있다.

[0061] 특정 구체예에서, 아연 전기활물질의 부식 저항성을 개선하여 이에 따라 저장 수명(shelf life)을 연장하기 위하여, 하나 이상의 첨가제가 포함될 수 있다. 저장 수명은 배터리 셀의 상업적인 성공 또는 실패에 매우 중요할 수 있다. 배터리가 본질적으로 화학적으로 불안정한 장치임을 인식하면, 음극을 포함하는 배터리 구성요소를 화학적으로 유용한 형태로 보존하는 조치가 취해져야 한다. 사용하지 않는 상태로 수 주 또는 수 개월에 걸쳐 상당한 정도까지 전극 물질이 부식되거나 열화될 경우, 이들의 유용성은 짧은 저장 수명에 의하여 제한된다. 부식 억제 첨가제의 예에는 인듐, 비스무트, 납, 주석, 칼슘 등의 양이온이 포함된다. 일반적으로, 이들은 음극에 염(예를 들어, 황산염, 불화물 등)의 형태로 건조 음극 배합물의 최대 약 25중량%, 전형적으로 최대 약 10중량%의 농도로 존재할 수 있다. 특정 구체예에서, 아연 전기활물질의 부식을 억제하기 위하여 유기 물질이 전극 배합물에 포함될 수 있다. 이러한 억제제의 예에는 계면활성제, 예컨대 상용으로 구입 가능한 Triton 및 RS600 계면활성제가 포함된다.

[0062] 전해질에서 아연의 용해도를 감소시키기 위하여 포함될 수 있는 음이온의 구체적인 예에는 인산염, 불화물, 붕산염, 아연산염, 규산염, 스테아르산염 등이 포함된다. 일반적으로, 이러한 음이온은 음극에 건조 음극 배합물의 최대 약 5중량%의 농도로 존재할 수 있다. 적어도 얼마간의 이러한 음이온이 셀 사이클링 동안 용액에 투입되고 아연의 용해도를 감소시키는 것으로 생각된다. 이러한 물질을 포함하는 전극 배합물의 예는 다음의 특허 및 특허출원에 포함되고, 이들 각각은 본 명세서에 참고문헌으로 수록된다: 2004년 9월 28일에 등록되고 발명의 명칭이 "Negative Electrode Formulation for a Low Toxicity Zinc Electrode Having Additives with Redox Potentials Negative to Zinc Potential"인 발명자 Jeffrey Phillips의 미국 특허번호 제6,797,433호; 2004년 12월 28일에 등록되고 발명의 명칭이 "Negative Electrode Formulation for a Low Toxicity Zinc Electrode Having Additives with Redox Potentials Positive to Zinc Potential"인 발명자 Jeffrey Phillips의 미국 특허번호 제6,835,499호; 2004년 11월 16일에 등록되고 발명의 명칭이 "Alkaline Cells Having Low Toxicity Rechargeable Zinc Electrodes"인 발명자 Jeffrey Phillips의 미국 특허번호 제6,818,350호; 및 2002년 3월 15일에 출원된 발명자 Hall 등의 PCT/NZ02/00036 (공개번호 WO 02/075830).

[0063] 습윤을 개선하기 위하여 음극에 첨가될 수 있는 물질의 예에는 산화티타늄, 알루미늄, 실리카, 알루미늄과 실리카 함께 등이 포함된다. 일반적으로, 이러한 물질은 건조 음극 배합물의 최대 약 10중량%의 농도로 제공된다. 이러한 물질에 대한 또 다른 논의를 2004년 11월 2일에 등록되고 발명의 명칭이 "Formulation of Zinc Electrode for Rechargeable Cells Having an Alkaline Electrolyte"인 발명자 Jeffrey Phillips의 미국 특허번호 제6,811,926호에서 찾을 수 있고, 상기 특허는 본 명세서에 참고문헌으로 수록된다.



- [0064] 전기적 컨덕턴스(conductance)를 개선하기 위하여 음극에 첨가될 수 있는 물질의 예에는 높은 고유 전기 전도도를 가지는 물질과 양립 가능한 다양한 전극이 포함된다. 예에는 산화티타늄 등이 포함된다. 일반적으로, 이러한 물질들은 건조 음극 배합물의 최대 약 10중량%의 농도로 제공된다. 물론 정확한 농도는 선택된 첨가제의 특성에 의존할 것이다.
- [0065] 다양한 유기 물질이 결합, 분산의 목적으로 및/또는 격리막 대용으로서 음극에 첨가될 수 있다. 예에는 하이드록시에틸 셀룰로오스(HEC), 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC), 카르복시메틸 셀룰로오스(HCMC)의 유리산 형태, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리스타이렌 설퍼네이트(PSS), 폴리비닐 알코올(PVA), 노프코스퍼스(nopcosperse) 분산제 (일본, 교토 소재의 San Nopco Ltd.에서 구입 가능) 등이 포함된다. 구체적인 실시예에서, PSS 및 PVA가 습윤 또는 다른 격리막-유사 특성 제공을 위하여 음극을 코팅하는 데에 사용된다. 특정 구체예에서, 전극을 위한 격리막-유사 코팅을 사용할 경우, 아연-니켈 셀은 단일층 격리막을 사용할 수 있으며, 일부 구체예에서는 독립적인 격리막이 전혀 없다. 특정 구체예에서, PSS 및 PVA와 같은 고분자 물질이 날카롭거나 큰 입자를 전극에 파묻을 (이렇게 하지 않으면 격리막에 대한 위험을 내포함) 목적으로 (코팅과 대조적으로) 페이스트 배합물과 혼합될 수 있다.
- [0066] 본 발명 범위 내의 다양한 음극 조성물이 다음 문헌에 기재되어 있고, 이 문헌들은 본 명세서에 참고문헌으로 수록된다: PCT 공개번호 WO 02/39517 (J. Phillips), PCT 공개번호 WO 02/039520 (J. Phillips), PCT 공개번호 WO 02/39521, PCT 공개번호 WO 02/039534 및 (J. Phillips), 미국 특허 공개번호 2002182501. 상기 참고문헌의 음극 첨가제에는, 예를 들어 다양한 알칼리토금속, 전이금속, 중금속, 및 귀금속의 실리카 및 불화물이 포함된다.
- [0067] 마지막으로, 여러 물질이 특정한 특성을 제공하기 위하여 음극에 첨가되는 동안, 이러한 물질 또는 특성의 일부가 음극 이외의 배터리 구성요소를 통하여 도입될 수 있음을 유념해야 한다. 예를 들어, 전해질에서 아연의 용해도를 감소시키기 위한 특정 물질이 전해질 또는 격리막에 제공될 수 있다 (음극에도 제공되거나 제공되지 않음). 이러한 물질의 예에는 인산염, 불화물, 붕산염, 아연산염, 규산염, 스테아르산염이 포함된다. 전해질 및/또는 격리막에서 제공될 수 있는, 앞에서 확인된 다른 전극 첨가제에는 계면활성제, 인듐, 비스무트, 납, 주석, 칼슘 등의 이온이 포함된다.
- [0068] **음극 전기전도경로**
- [0069] 음극 전기경로는 충전과 방전 동안 음극과 음극 단자 사이에서 전자를 운반하는 배터리 구성요소로 이루어진다. 이러한 구성요소 중 한 가지는 운반체 또는 집전 기관이고, 이들의 위에 음극이 형성되고 지지된다. 이는 본 발명의 요지이다. 원통형 셀 설계에서, 기관은 음극 물질, 셀 분리막 및 양극 구성요소(전극 자체 및 양극 집전 기관을 포함)를 포함하는, 나선형으로 감긴 샌드위치 구조물 내에 제공된다. 명시한 바와 같이, 흔히 이러한 구조물을 쉘리콜이라고 일컫는다. 음극 전기경로의 다른 구성요소는 도 1A에 나타난다. 비록 필수적이지는 않지만 전형적으로 이들은 집전체 디스크(흔히 전도성 탭이 구비됨) 및 음극 셀 단자를 포함한다. 설명한 구체예에서, 디스크는 음극 집전체 기관에 직접 연결되고, 셀 단자는 (흔히 전도성 탭을 통하여) 집전체 디스크에 직접 부착된다. 원통형 셀 설계에서, 음극 셀 단자는 보통 캡이거나 캔이다.
- [0070] 음극 전기전도경로의 각 구성요소는 조성물, 전기적 특성, 화학적 특성, 기하학적 및 구조적 특성 등에 의하여 규정될 수 있다. 예를 들어, 특정 구체예에서, 경로의 각 요소가 동일한 조성물을 가진다 (예를 들어, 아연 코팅된 구리 또는 주석/아연 코팅된 구리). 다른 구체예에서, 요소들 중 적어도 둘의 상이한 조성물을 가진다.
- [0071] **집전체**
- [0072] 본 출원발명의 요지인 전도경로의 요소는 음극을 위한 운반체 또는 기관이고, 이는 또한 집전체의 역할을 한다. 집전 기관은 천공 금속 시트, 전신금속, 금속 폼 등을 포함하는 다양한 구조적 형태로 제공될 수 있다. 특정 구체예에서, 기관은 구리 또는 황동 기초의 물질로 만들어진 천공 시트 또는 전신금속이다. 특정 구체예에서, 기관은 약 2 내지 5 밀의 두께를 가지는 천공 시트이다. 특정 구체예에서, 기관은 약 2 내지 20 밀의 두께를 가지는 전신금속이다. 다른 구체예에서, 기관은 약 15 내지 60 밀의 두께를 가지는 금속 폼이다. 특정 구체예에서, 운반체는 약 3-4 밀 두께의 천공된 구리이다. 운반체 금속 및 음극 물질을 포함하는 음극의 두께에 대한 구체적인 범위는 약 10 내지 24 밀이다.
- [0073] 사용된 구리 또는 황동 기초의 집전체의 유형에 관계 없이, 결과의\_집전체 구조물은 많은 상이한 물리적 구조물을 가질 수 있다. 특정 구체예에서, 집전체 구조물이 연속의 매끄러운 포일로 제공된다. 특정 구체예에서, 집전체 구조물이 천공될 수 있다. 집전체 구조물은 원 또는 달걀 모양 또는 직사각형 또는 다른 기하학적 형태로 천

공될 수 있다. 일부 구체예에서, 집전체 구조물의 표면이 전기화학적으로 활성인 층과 더 원활하게 물리적으로 접촉하도록 패턴화되거나 거칠게 될 수 있다. 특정 구체예에서, 집전체는 예를 들어 약 2-20 밀의 두께를 가지는 전신금속일 수 있다. 다른 구체예에서, 집전체는 예를 들어 약 15 내지 60 밀의 두께를 가지는 폼 물질일 수 있다.

[0074] 기관 물질과 구조를 선택할 때 고려할 기준은 음극 물질과 전기화학적으로 양립 가능함, 비용, (음극 물질로써) 코팅의 용이성, 수소 발생의 억제, 및 전기화학적으로 활성인 전극 물질과 집전체 사이의 전자 수송을 용이하게 하는 능력이다. 본 발명의 집전체는 이러한 기준을 충족하고, 일부 구체예에서, 다른 설계의 집전체보다 더 우수하게 작동한다.

[0075] 집전체는 적어도 하나의 금속간 화합물 및 주석과 구리의 합금, 일부 구체예에서, 주석, 구리 및 아연의 합금으로 덮인 구리 또는 황동 기초의 기관을 사용한다. 합금과 금속간 화합물이 주석 또는 주석과 아연 모두로 도금된 기관 베이킹으로부터 형성된다. 베이킹 동안, 구리가 베이스 기관으로부터 도금된 금속으로 확산되고, 확산된 구리는 음극 페이스트에서 아연과 전기화학적으로 반응할 것이다. 그러므로, 이러한 확산 과정은 부식을 촉진하고 (즉, 더 많은 가스 발생) 배터리 성능을 떨어뜨릴 것이다. 뿐만 아니라 베이킹 과정 동안 구리 원자가 주석 원자와 반응하여 계면에 하나 이상의 금속간 화합물 층을 형성한다. 생성된 화합물의 유형은 도금 두께에 의존한다. 20  $\mu$  In 두께에 대하여, 금속간 화합물이 형성되지 않는다. 40-80  $\mu$  In 도금 두께에 대하여, 형성된 금속간 화합물은  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 이다. 200  $\mu$  In 도금 두께에 대하여, 형성된 금속간 화합물은  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ (~5-15%) 및  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ (~85-95%)이다. 금속간 화합물  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 의 형성이 바람직하고, 화합물  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 의 형성은 화합물들의 물리적 특성 차이 및 도금층 구조 차이로 인하여 방지되어야 한다.

[0076] 금속간 화합물  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  및/또는  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 가 도금된 두께에 따라 형성될 수 있음이 밝혀졌다. 한 경우에, 주석 도금된 구리 기관이 260°C에서 약 45 분 동안 베이킹되고, 주사전자현미경(SEM)으로 영상화되고, 에너지 분산형 X-선(EDX)으로 분석되었다. 다양한 두께의 베이킹된 기관의 SEM 영상이 도 4에 나타난다. 도 4A에 나타나는 것과 같은 약 20  $\mu$  In의 도금된 두께에서, 주석/구리 합금(403)이 형성되었다. 베이스 기관은 층(401)으로서 나타나고 모두 구리이다. 도 4B에 나타나는 것과 같이, 약 60  $\mu$  In의 도금된 두께에서, 주석/구리 합금(403) 및 금속간 화합물  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ (405)이 형성되었다. 도 4C에 나타나는 것과 같이, 약 200  $\mu$  In의 도금된 두께에서, 단지 매우 소량의  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ (층(405))이 발견되었고, 나머지는  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ (층(407)) 및 순수한 주석(층(409))이었다.

[0077] 본 명세서에서 사용한 금속간 화합물은 특정 원자 비율 또는 한 성분에 대하여 조성의 매우 작은 범위로, 둘 이상의 금속 원소를 포함하고, 선택적으로 하나 이상의 비금속 원소를 포함하는 고체상이고, 그 구조는 임의의 구성물과 구별된다. 금속간 화합물은 금속 특성을 가지거나 가지지 않을 수 있다. 예를 들어, 일부 금속간 화합물, 예를 들어  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 는 취성이고 구부러지지 않는다. 반면에 합금은 임의의 구성요소에 대한 어떠한 원자 비율 한정이 없는 둘 이상 원소의 균일 혼합물이고, 이들 중 하나는 금속이며, 결과의 물질이 금속 특성을 가진다.

[0078] 주석과 아연이 전기도금되고 베이킹될 경우, 유사한 도금층의 구조물은, 상이한 도금 두께, 즉 20  $\mu$  In 두께의 주석 도금과 비교하여, 화합물이 형성되지 않는 것으로 관찰되었다. 40-80  $\mu$  In 도금 두께에 대하여, 형성된 화합물은  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 이다. 200  $\mu$  In 도금 두께에 대하여, 형성된 화합물은  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ (~5-15%) 및  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ (~85-95%)를 포함한다. 아연은 두 유형의 화합물에 어느 정도까지 녹을 수 있다.

[0079] 금속간 화합물  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  및  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 는 상이한 특성을 가진다. 금속간 화합물  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 는 크고 불규칙한 형태를 형성한다.  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 는 또한 취성이며  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 보다 덜 전도성이다. 전에 언급한 것과 같이, 기관 설계 고려사항 중 하나는 제조 조업에 견디는 기관의 능력이다. 한 테스트에서, 추후의 전극 감기(winding) 과정 동안  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 에 균열이 발생한다. 균열된  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 는 코팅층을 손상시키고, 베이스 기관 표면에서 부식 반응이 더 일어나도록 한다. 물질이 제조 동안 기관으로부터 분리될 경우 추후의 조업에서 오염물질의 공급원이 될 수 있다. 균열된  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 는 배터리 작동 동안 더 많은 수소 발생을 야기할 수 있다. 앞에서 논의한 바와 같이, 벤딩 캡을 구비하고 있을지라도 수소 발생은 바람직하지 않다. 감소된 전도도는 셀 성능에 부정적인 영향을 미칠 것이다. 따라서,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 의 형성을 방지해야 한다.

[0080]  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  형성을 피하기 위하여, 도금된 두께가 얇아야 한다. 앞에서 논의한 바와 같이, 금속간 화합물 및 합금의

형성은 베이킹 전에 도금된 두께에 의하여 영향을 받는다. 그러나 도금된 두께가 지나치게 얇을 경우, 기관이 부식에 대하여 적절히 보호되지 않을 수 있다. 약 40-80  $\mu\text{In}$ 의 두께가 부식 저항성 우려에 적합하지만  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  층의 형성을 억제함이 밝혀졌다. 바람직하게는, 도금된 주석에 있어서 약 60  $\mu\text{In}$ 의 두께 및 도금된 주석과 아연에 있어서 약 55  $\mu\text{In}$ 의 두께가 사용될 수 있다.

[0081]

도금된 기관 표면은 무광택 마감을 가질 수 있다. 무광택 마감은 전기화학적 활물질이 도금된 기관의 표면에 접착하도록 돕는다. 또한, 상용의 도금욕에서 전형적으로 사용되는 광택제(brightener) 첨가제가 도금된 층에 혼입되어, 도금된 층을 열화할 수 있다. 광택제 첨가제가 없는 도금욕의 사용은 열화가 없는 무광택 마감을 보장한다.

[0082]

#### 제조 공정

[0083]

본 발명의 집전체는 도 5의 흐름도에 나타나는 공정으로써 제조될 수 있고, 상기 흐름도는 전극-격리막 샌드위치 구조물의 조립체까지의 니켈 아연 셀 제조 공정의 일부를 나타낸다. 단계(502)에서, 기관 천공 스트립이 제공된다. 기관 스트립은 구리 또는 황동과 같은 구리의 합금으로 만들어질 수 있다. 기관은 또한 소량의 하나 이상의 원소, 예컨대 비스무트, 인듐, 또는 납을 포함할 수 있다. 한 구체예에서, 기관은 약 4 밀 두께의 99.7% 구리 포일(foil)일 수 있다. 기관의 길이와 폭은 배터리의 크기(셀의 높이가 기관의 폭을 결정함) 및 제조 공정(다양한 욕(bath)의 크기가 기관의 길이를 결정함)에 따라 달라질 수 있다. 기관을 테스트하기 위하여, 6 인치 길이의 스트립이 사용되었다. 또 다른 경우에, 15 인치 길이의 스트립이 사용된다. 실제 규모의 제조 공정에서는 더 긴 스트립, 예를 들어 12,000 인치 또는 더욱더 긴 스트립을 사용할 수 있다. 서브-C 셀 제조에 있어서, 폭은 1.325 인치일 수 있다. 더 큰 배터리 셀은 더 넓은 스트립을 필요로 할 것이다. 일부 구체예에서, 스트립이 전기도금 후 적절한 크기의 조각으로 세로방향으로 절단될 경우, 한 셀에서 사용되는 폭의 두 배 내지 열 배로 넓은 스트립이 사용될 수도 있다.

[0084]

탈그리스된 천공 스트립은 그리스와 먼지가 제거된다 (504). 변성 알코올, 아세톤, 또는 다른 유기 용매가 1 내지 15 분 동안 천공 스트립에 도포될 수 있다. 일부 구체예에서, 이 단계가 생략될 수 있는데, 예를 들어 스트립을 만지지 않아 스트립에 그리스 또는 먼지가 없는 경우에 그러하다. 그러나 흔히 스트립의 제조 공정은 제거되어야 하는 기계 그리스를 포함하는 구리 또는 황동 스트립을 생산한다. 스트립을 탈그리스한 후, 선택적으로 조업(506)에서 10-30 초 동안 탈이온수로 행구어질 수 있다.

[0085]

천공 스트립은 알칼리성 담금 용액에서 전해세척된다 (508). 전해세척 동안, 기관이 알칼라인 용액에 잠긴 채로 전류가 기관의 길이를 따라 인가된다. 전해세척은 도금될 표면을 깨끗하고, 균일하며, 매끄럽게 만든다. 15 인치 길이의 스트립에 대하여, 1-3 amp 또는 2 amp의 전류가 인가될 수 있다. 더 긴 스트립에 대해서는 전류가 더 커야 한다. 알칼리성 담금 용액은 약 10-13의 pH를 가질 수 있다. 상기 용액은 알칼리금속 수산화물, 알칼리금속 탄산염 및 알칼리금속 인산염을 포함할 수 있다. 예를 들어, 용액이 수산화소듐, 탄산소듐 및 인산소듐 또는 아세트산소듐을 포함할 수 있다. 또한 용액이 수산화포타슘, 탄산포타슘, 및 인산포타슘, 또는 수산화소듐, 수산화포타슘, 탄산소듐, 탄산포타슘, 인산소듐 및 인산포타슘의 조합을 포함할 수 있다. 한 구체예에서, 수산화소듐은 리터당 약 30-60 그램의 농도로 제공된다. 탄산소듐은 리터당 약 40-90 그램의 농도로 제공된다. 인산소듐은 리터당 50-90 그램의 농도로 제공된다. 전해세척 후, 천공 스트립은 조업(510)에서 10-30 초 동안 탈이온수로 행구어질 수 있다.

[0086]

표면이 전기도금에 더욱 준비되도록, 천공 스트립이 활성화 용액에 침지될 수 있다 (512). 활성화 용액은 약 1의 pH를 가지는 강산일 수 있다. 이러한 산의 예에는 약 4-20% 산 농도의 황산이 있다. 예를 들어, 염산, 질산 등의 다른 강산이 사용될 수도 있다. 예를 들어, 천공 스트립은 약 4%의 산 농도를 가지는 황산에 약 5-10 분 동안 침지될 수 있다. 일부 구체예에서, 약산이 더 높은 pH, 예를 들어, 약 3 또는 4의 pH로 사용될 수 있다. 예를 들어, 일부 경우에 브롬화수소산이 사용될 수 있다. 약산의 사용은 더 긴 침지 시간을 필요로 할 수 있다. 활성화 용액에 침지하는 것은 표면을 더욱 활성이 되게 하여, 추후 전기도금된 층이 더 잘 결합하도록 한다. 기관 표면은 덜 반사적 또는 광택성으로 되고, 황색 또는 적색을 덜 나타낼 수 있다. 활성화 후, 천공 스트립은 조업(514)에서 10-30 초 동안 탈이온수로 행구어질 수 있다.

[0087]

기관은 도금욕에서 주석 또는 주석과 아연 모두로 전기도금될 수 있다 (516). 주석 도금에 있어서, 전기도금욕은 주석 이온 또는 아연 이온 공급원, 전류 운반체 공급원을 포함하고, 광택제를 포함하지 않는다. 앞서 논의한 바와 같이, 광택제는 전기도금된 층에 혼입되어 열화를 야기할 수 있다. 또한 광택 표면이 전기화학적으로 활성인 층에 잘 접착하지 않을 수 있다. 또한 욕이 산화 지연제 및/또는 트링 방지제를 포함할 수 있다. 트링은 전기도금된 층이 과도하게 불규칙한 형태, 예를 들어 덴드라이트로 성장하는 현상이다. 트링은 원하지 않는 전도



경로를 생성하거나 전기화학적 활물질의 불균일한 고갈을 야기할 수 있기 때문에 셀의 수명을 감소시킬 수 있다. 상기 불규칙한 형태는 배터리 작동 동안 성장할 수 있고 격리막에 구멍을 내어 원하지 않는 전도경로를 형성하여 음극과 양극 사이에 단락회로(short circuit)를 야기할 수 있다. 또한 상기 불규칙한 형태는 특정 국소 영역에서 특정 입자, 예를 들어 아연의 농도를 증가시키고, 전기화학적 활물질의 불균일한 고갈을 야기할 수 있다.

[0088] 한 구체예에서, 주석 이온 공급원은 황산제일주석이고, 전류 운반체 공급원은 산이며, 산화 지연제는 설펡산이고, 트링 방지제는 나프톨, 아교, 젤라틴, 또는 크레졸이다. 주석 이온의 다른 공급원, 예를 들어, 염화제일주석( $\text{SnCl}_2$ ) 또는 메탄설펡산주석( $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ )이 사용될 수 있다. 전류 운반체 공급원은 도금욕에 충분한 전도도를 제공할 수 있는 임의의 산일 수 있다. 예를 들어, 전류 운반체 공급원은 리터당 약 50-100 그램 농도의 황산, 아세트산, 붕산, 황산소듐 또는 설펡산일 수 있다. 산화 지연제는 제일주석인 주석의 산화를 지연시키는데, 크레졸설펡산 또는 페놀설펡산일 수 있다. 농도는 리터당 약 50-100 그램일 수 있다. 트링 방지제는 나프톨, 디하이드록시디페닐설펡, 아교, 젤라틴, 또는 크레졸일 수 있다. 나프톨 또는 디하이드록시디페닐설펡은 리터당 0.5-10 그램의 농도로 사용될 수 있다. 아교, 젤라틴, 또는 크레졸은 리터당 0.2-12 그램의 농도로 사용될 수 있다.

[0089] 주석과 아연이 모두 전착되는 다른 구체예에서, 도금욕은 아연 이온 공급원을 또한 포함한다. 예를 들면 아연 이온 공급원은 리터당 약 10-100 그램 농도의 염화아연( $\text{ZnCl}_2$ ), 황산아연( $\text{ZnSO}_4$ ) 또는 파이로인산아연( $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ )일 수 있다. 다른 아연 이온 공급원으로 적절하게 대체될 수도 있다.

[0090] 대략 40-80  $\mu\text{In}$  두께의 금속 층이 기관에 전기도금될 수 있다. 전기도금 동안, 전체 기관 또는 기관의 일부가 욕에 침지될 수 있다. 연속 제조 환경에서, 기관의 일부가 전기도금욕에 대안으로 침지될 수 있다. 한 구체예에서, 약 60  $\mu\text{In}$ 의 주석이 양면에서 기관에 전기도금된다. 다른 구체예에서, 약 55  $\mu\text{In}$ 의 5 Sn : 1 Zn 비율의 주석과 아연이 양면에서 기관에 전기도금된다. 본 명세서에서 논의한 바와 같이, 전기도금의 두께는 베이킹 조업 동안 형성되는 금속간 화합물을 결정한다. 기관을 덮는 전기도금된 층은 주석 또는 주석 합금 또는 금속간 화합물일 수 있다. 또한 전기도금된 층이 주석 합금의 일부로서 약간의 구리를 포함할 수 있다. 전기도금된 층의 조성은 기울기가 있을 수 있는데 - 베이스 기관에 인접한 부분이 더 높은 백분율의 구리를 포함하고, 전기도금욕에 인접한 부분이 더 낮은 백분율의 구리를 포함하거나 구리를 포함하지 않는다.

[0091] 뜻밖에도 기관에 인가되는 전류밀도가 기관의 테스트 결과에 영향을 미침이 밝혀졌다. 본 발명의 발명자들은 동일한 두께가 전기도금될 경우에도 기관 가스발생을 감소에 특히 유리한 전류밀도를 발견했다. 전류밀도는 주석 및 주석-아연 도금 모두에 대하여 약 4-6 분의 시간 동안 40-80  $\text{A}/\text{m}^2$ 일 수 있다. 특정 구체예에서, 전류밀도는 주석 및 주석-아연 도금 모두에 대하여 약 4-6 분 동안 40-70, 또는 약 60  $\text{A}/\text{m}^2$ 일 수 있다.

[0092] 도금 공정은 특히 실온에서 조업되고, 도금된 스트립을 연속으로 제조하는 동안 도금욕의 여과 및 순환이 필요할 수 있다.

[0093] 전기도금 동안 사용되는 산화전극은 원소 금속의 조각일 수 있다. 주석과 아연 도금에 있어서, 주석과 아연의 합금 또는 주석 및 아연의 개별적 조각이 사용될 수 있다. 전기도금되는 물질은 약 75-100 중량% 주석 및 약 0-25 중량% 아연일 수 있다. 당업자는 도금된 주석과 아연의 원하는 비율에 도달하기 위하여 이러한 전기도금욕 조성과 도금 조건을 변화시킬 수 있을 것이다. 본 발명에 따른 집전체 제조를 위하여 약 4 Sn : 1 Zn 내지 7 Sn : 1 Zn, 또는 10 Sn 대 2 Zn의 비율로 전기도금될 수 있다.

[0094] 전기도금 후, 도금된 기관이 탈이온수, 뜨거운 물로 행구어지고, 열로 건조될 수 있다 (518). 열 건조는 구조적 또는 형태적 변화를 야기할 의도가 아니고 단지 기관의 모든 행금체를 완전히 증발시킬 의도이다. 따라서, 소량의 열이 가해질 수 있다.

[0095] 전기화학적 활물질은 도금된 기관 스트립에 도포될 수 있다 (520). 이러한 전기화학적 활물질의 조성물은 앞에서 논의된다. 보통 페이스트의 형태로 이러한 물질이 기관 스트립의 한 측면 또는 양 측면 모두에 도포된다. 매끄러운 도포를 위하여 압연기(roller)와 같은 기계 장치가 사용될 수 있다. 천공 스트립은 베이킹되어 특정 시간 동안 주위 온도보다 높은 온도로 유지될 수 있다 (522). 베이킹은 전기화학적 활물질로부터 고분자를 유도하고 전기도금된 기관과 금속의 확산을 촉진하는데, 이는 금속간 화합물을 형성한다. 200-350°C의 온도가 30 분 내지 약 2 시간 동안 유지될 수 있다. 한 구체예에서, 약 260°C의 온도가 약 45 분 동안 유지될 수 있다.

[0096] 음극 물질이 베이킹된 후, 이들은 위에서 논의한 전극-격리막 샌드위치 구조물(524)로 조립될 수 있다. 음극 물

질, 격리막, 및 양극이 서로의 위에 적층되어 이러한 샌드위치 구조물 형성한다. 전체 구조물은 압연되고 또 다른 셀 제조를 위하여 적절한 크기의 조각으로 절단될 수 있다. 일부 구체예에서, 노출된 구리 또는 황동 가장자리 또한 베이킹 될 수 있도록 절단 조업이 스트립을 베이킹하기 전에 일어날 수 있다. 다른 구체예에서, 기판은 다른 셀 구조물이 기판의 가장자리에 더 잘 부착하도록 베이킹 후에, 그리고 샌드위치 조립 전에 절단된다.

[0097] 본 발명을 불필요하게 모호하게 하지 않기 위하여 공지 공정 조업은 자세히 기재되지 않는다. 상세한 아연 음극 제조 방법은 2004년 8월 17일에 출원된 미국 특허 출원번호 제10/921,062호(J. Phillips)에 개시되고, 이는 전체가 본 명세서에 참조로 수록된다. 비록 본 발명이 예로서 니켈 아연 배터리를 사용하여 기재되기는 하지만, 본 발명은 이렇게 한정되지 않는다. 본 발명에 따른 집전체는 아연 전극을 사용하는 다수의 임의의 셀에서 사용될 수 있다. 여기에는 예를 들어, 아연 공기 셀, 은 아연 셀, 및 아연 이산화망간 셀이 포함된다.

[0098] 가스발생 테스트 결과

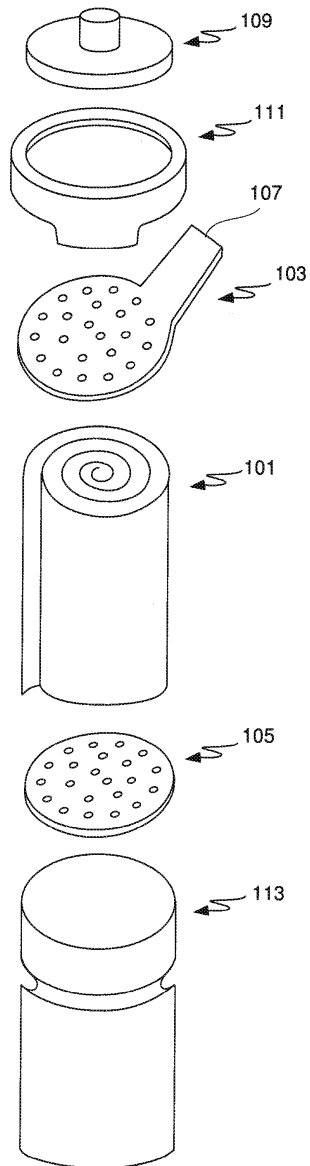
[0099] 가장 낮은 가스발생률을 산출하는 설계 및 제조 조건을 찾기 위하여, 가스발생 테스트를 다양한 조건에서 전기도금된 기판에 대하여 수행했다. 한 테스트에서, 다양한 두께로 도금된 기판을 비교했다. 도금되고 베이킹된 기판, 전해질 및 전기화학적 활물질을 밀폐된 병에서 조합하고 3일에 걸쳐 발생한 가스의 양을 측정하여 가스발생률을 평가했다. 테스트 병에 첨가된 물질의 양은 배터리 셀에서의 상대적 조성을 모의하도록 결정되었다. 따라서 가스발생률 결과는 제조된 배터리 셀의 가스발생률과 상관관계가 있을 것이다.

[0100] 도 6은 테스트 데이터의 플롯이다. 가스발생률을 3일에 걸쳐 측정하고 평균 24 시간당 밀리리터 비율을 찾기 위하여 평균하고 전기도금된 층의 두께에 대하여 플롯했다. 두께는 인가된 전류 및 시간 나누기 샘플 면적에 기초하여 산정되고, 따라서 이론적 값이며 어떠한 용량감소 반응(parasitic reaction)도 포함하지 않는다. 이러한 산정된 두께는 Sheffield Platers를 사용하여 측정한 두께와 상관관계가 있었고 측정한 두께와 근접한 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 58.7  $\mu\text{In}$ 의 이론적인 두께에 대하여, 26개의 측정치가 53.1의 평균과 9.81  $\mu\text{In}$ 의 표준편차를 가졌다. 두께 측정은 이론적인 (산정된) 두께가 측정된 값과 상당히 상관관계가 있음을 보여준다.

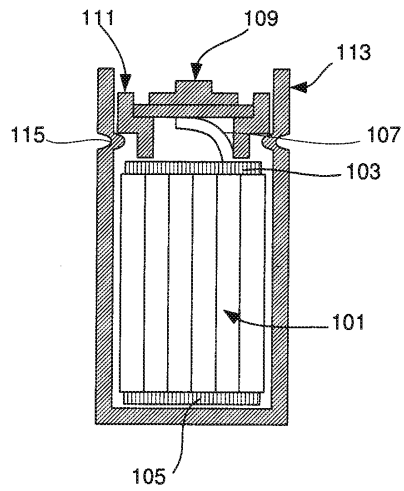
[0101] 가스발생률의 플롯은 매우 얇은 두께에서 가스발생률이 높았음을 나타냈다. 얇은 전기도금된 층은 전체 기판을 균일하게 코팅할 수 없고 노출된 기판을 남겨, 이것이 반응하고 수소를 발생시키는 것으로 생각된다. 그러나, 약 1.5  $\mu\text{m}$ , 또는 약 60  $\mu\text{In}$ 에서, 주석 도금에 대하여 가스발생률이 최저였고; 약 1.4  $\mu\text{m}$ , 또는 약 55  $\mu\text{In}$ 에서, 5 Sn : 1 Zn 비율의 주석-아연 도금에 대하여 가스발생률이 최저였다. 가스발생률은 더 많은 금속이 전기도금됨에 따라 천천히 증가한다. 증가된 가스발생률은 금속간 층  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 의 형성 증가와 일치한다. 두꺼운  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  층에 균열이 생겨 기판이 노출되어 수소를 발생시킬 수 있는 것으로 생각된다. 대안으로, 금속간 화합물  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 가 수소 발생에 직접 기여할 수 있다.

도면

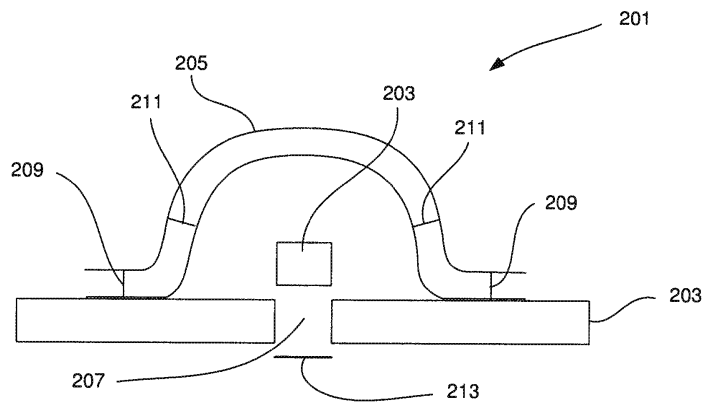
도면1a



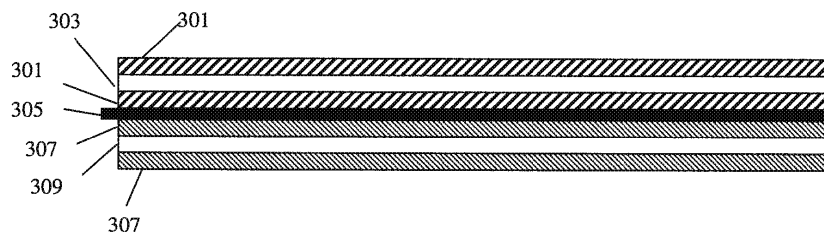
도면1b



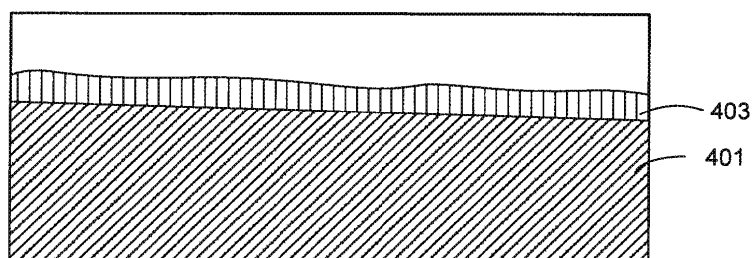
도면2



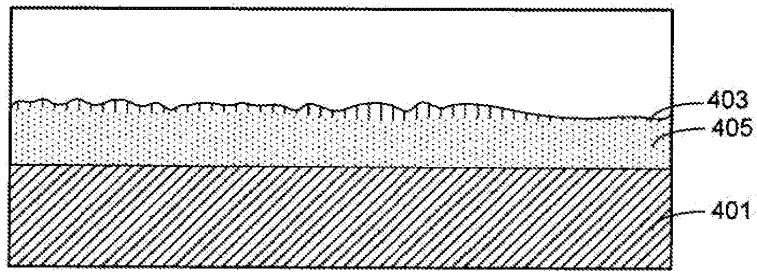
도면3



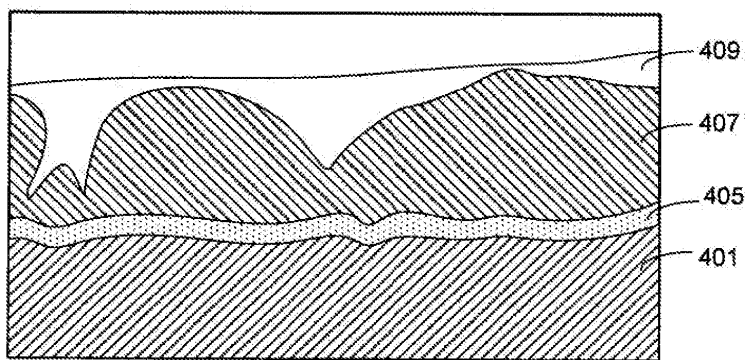
도면4a



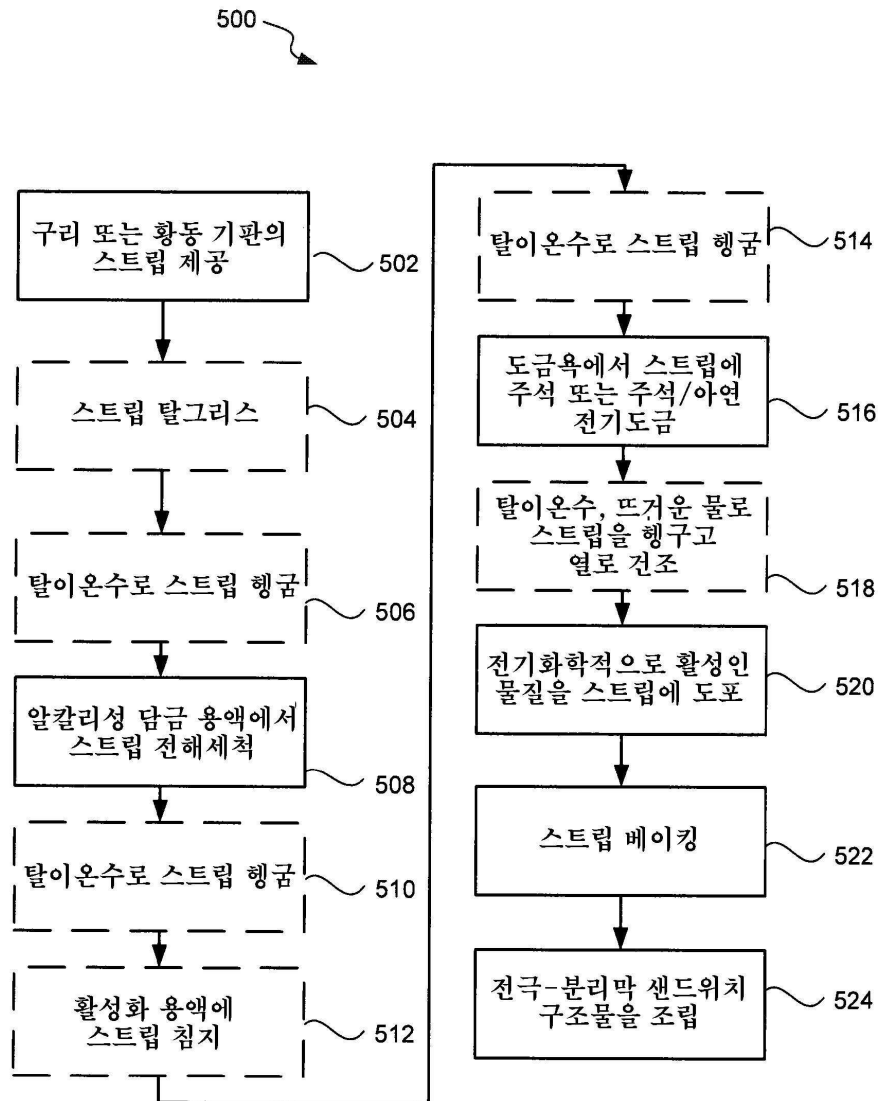
도면4b



도면4c



도면5



도면6

