



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월04일  
(11) 등록번호 10-2173880  
(24) 등록일자 2020년10월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 2/16 (2006.01) B60L 50/50 (2019.01)  
H01M 10/10 (2006.01) H01M 2/18 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01M 2/166 (2013.01)  
B60L 50/50 (2019.02)
- (21) 출원번호 10-2019-7037736(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2011년09월22일  
심사청구일자 2019년12월20일
- (85) 번역문제출일자 2019년12월20일
- (65) 공개번호 10-2019-0143478
- (43) 공개일자 2019년12월30일
- (62) 원출원 특허 10-2019-7004172  
원출원일자(국제) 2011년09월22일  
심사청구일자 2019년02월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2011/052674
- (87) 국제공개번호 WO 2012/040409  
국제공개일자 2012년03월29일
- (30) 우선권주장  
61/385,285 2010년09월22일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP평성05089868 A  
US6632561 B1  
US20020004166 A1

- (73) 특허권자  
다라믹 엘엘씨  
미합중국 노스 캐롤라이나 28277 샬럿, 슈트 350,  
노스 커뮤니티 하우스 로드, 11430
- (72) 발명자  
웨이어, 제이., 케빈  
미합중국 켄터키 42376 유타카 포플러 스피어 로드  
9261  
티몬스, 존, 알.  
미합중국 켄터키 42303 오웬스보로 페어몬트 코트  
6107  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 20 항

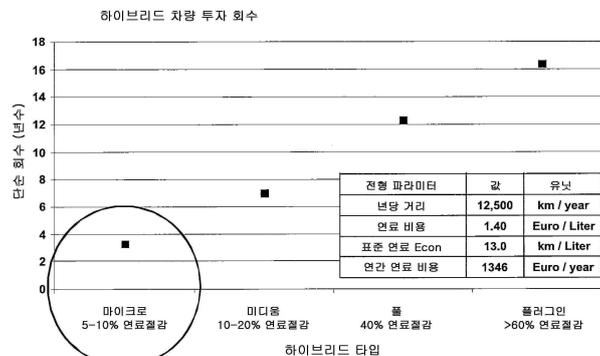
심사관 : 강연무

(54) 발명의 명칭 아이들 스타트 스톱 차량을 위한 개선된 분리막, 배터리, 시스템 및 방법

(57) 요약

본 발명이 한 실시예에 따르면, 개선되고, 독특하며, 및/또는 고성능의 ISS 납산 배터리 분리막, 예를 들면 개선된 ISS 개방형 납산 배터리 분리막, 이러한 분리막을 포함하는 ISS 차량용 배터리, 제조 방법 및 사용 방법이 제공된다. 바람직한 ISS 분리막은 네거티브 교차 리브 및/또는 PIMS 미네랄을 포함할 수 있다. 본 발명의 실시예에 (뒷면에 계속)

대표도



따르면, PIMS 미네랄, 바람직하게는 피시 밀, 바이오 미네랄은 실리카 충전 납산 배터리 분리막, 바람직하게는 폴리에틸렌/실리카 분리막 포물레이션에서 실리카 필러의 일부를 대체한다. 본 발명의 실시예에 따르면, 중금속 제거 능력을 가지는 새롭거나 개선된 배터리, 분리막, 컴포넌트, 및/또는 컴포지션, 및/또는 그들의 제조 방법 및/또는 사용 방법이 다루어진다.

(52) CPC특허분류

*H01M 10/10* (2013.01)

*H01M 2/1653* (2013.01)

*H01M 2/18* (2013.01)

*H01M 2220/20* (2013.01)

*Y02E 60/10* (2020.08)

*Y02T 10/70* (2020.08)

(72) 발명자

**캠버스, 제프리, 케이.**

미합중국 켄터키 42366 필랏 오크랜 드라이브 3456

**샤아, 티저스, 알.**

미합중국 메사추세츠 01803 버닝턴 팜스 드라이브  
813

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

양의 전극들 및 음의 전극들이 교번하는 어레이; 그리고  
 상기 어레이 내 양의 전극들 및 음의 전극들 각각 사이에 배치되는 분리막;을 포함하고,  
 상기 분리막은 폴리머와 필러의 혼합물로 이루어지는 다공성 막을 포함하고,  
 필러 대 폴리머의 중량비는 5:1 이하의 범위이며,  
 상기 필러는 실리카를 포함하고,  
 상기 막은 한 면에는 수직 리브들을 가지고, 다른 면에는 네거티브 교차 리브들(negative cross ribs)을 가지는  
 납산 배터리.

**청구항 2**

제1항에 있어서,  
 상기 폴리머는 폴리올레핀, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE), 페놀 수지, 폴리비닐  
 클로라이드(PVC), 고무 및 이들의 조합으로 구성된 그룹의 하나를 포함하는 납산 배터리.

**청구항 3**

제1항에 있어서,  
 상기 분리막은 라텍스, 고무 유도체 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 고무를 더 포함하는 납  
 산 배터리.

**청구항 4**

제3항에 있어서,  
 상기 고무는 상기 다공성 막의 표면의 적어도 일부 상에 코팅되는 납산 배터리.

**청구항 5**

제3항에 있어서,  
 상기 고무는 상기 다공성 막의 적어도 일부로 함침되는 납산 배터리.

**청구항 6**

제3항에 있어서,  
 상기 고무는 상기 폴리머와 섞이며, 다공성 막을 형성하기 위하여 사용되는 납산 배터리.

**청구항 7**

제1항에 있어서,  
 상기 분리막은 계면활성제를 포함하는 납산 배터리.

**청구항 8**

제1항에 있어서,  
 상기 배터리는 일부 충전 상태, 동작 중, 정지 중, 백업 파워 애플리케이션, 사이클링 애플리케이션 및 이들의  
 조합으로 구성된 그룹 중 적어도 하나에서 동작하는 납산 배터리.

**청구항 9**

제1항에 있어서,  
 상기 필러는 실리카 및 PIMS(Phosphate induced metal stabilization) 물질의 혼합물인 납산 배터리.

**청구항 10**

제9항에 있어서,  
 상기 PIMS 물질은 인회석을 포함하는 납산 배터리.

**청구항 11**

아이들 스탱/스타트(ISS) 차량 배터리를 배터리 분리막에 있어서,  
 폴리머와 필러의 혼합물로 이루어지는 다공성 막을 포함하고,  
 필러 대 폴리머의 비는 5:1 이하의 범위이며,  
 상기 필러는 실리카를 포함하고,  
 상기 막은 한 면에는 수직 리브들을 가지고, 다른 면에는 네거티브 교차 리브들(negative cross ribs)을 가지며,  
 상기 수직 리브들은 톱니 형상(serrated) 리브들 또는 성벽 형상(battlement) 리브들인 배터리 분리막.

**청구항 12**

제11항에 있어서,  
 상기 수직 리브들은 톱니 형상 리브들이고, 상기 네거티브 교차 리브들은 수직의 톱니 형상 리브들보다 더 타이 트하게 이격된 배터리 분리막.

**청구항 13**

제11항 또는 제12항의 ISS 배터리 분리막을 포함하는 개방형 납산 배터리.

**청구항 14**

제13항의 개방형 납산 배터리를 포함하는 ISS 전기 시스템.

**청구항 15**

아이들 스탱/스타트(ISS) 차량 배터리를 배터리 분리막에 있어서,  
 폴리머와 필러의 혼합물로 이루어지는 다공성 막을 포함하고,  
 필러 대 폴리머의 비는 5:1 이하의 범위이며,  
 상기 필러는 실리카를 포함하고,  
 상기 막은 한 면에는 수직 리브들을 가지고, 다른 면에는 미니 리브들을 가지는 배터리 분리막.

**청구항 16**

아이들 스탱/스타트(ISS) 차량 배터리를 배터리 분리막에 있어서,  
 폴리머와 필러의 혼합물로 이루어지는 다공성 막을 포함하고,  
 필러 대 폴리머의 비는 5:1 이하의 범위이며,  
 상기 필러는 실리카를 포함하고,  
 상기 막은 한 면에는 수직 리브들을 가지고, 상기 수직 리브들은 톱니 형상(serrated) 리브들 또는 성벽 형상(battlement) 리브들인 배터리 분리막.

**청구항 17**

아이들 스탑/스타트(ISS) 차량 배터리를 배터리 분리막에 있어서,  
 폴리머와 실리카로 이루어지는 미세다공성 막을 포함하고,  
 실리카 대 폴리머의 중량비는 5:1 이하의 범위이며,  
 상기 막은 한 면에는 적어도 하나의 교차 리브를 가지고, 상기 교차 리브는 다른 면 상의 리브에 수직하며, 상기 교차 리브는 음의 전극과 마주보는 배터리 분리막.

**청구항 18**

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,  
 상기 폴리머는 폴리올레핀인 분리막.

**청구항 19**

글래스 매트와 함께 또는 글래스 매트 없이 제18항의 분리막을 포함하는 개방형 납산 배터리.

**청구항 20**

제19항의 개방형 납산 배터리를 포함하는 차량.

**발명의 설명**

**기술 분야**

- [0001] 출원 관련 상호 참조
- [0002] 본 출원은 2010년 9월 22일에 출원된 Whear 등의 미국 가출원 No. 61/385,285 및 2011년 9월 9일에 출원된 Whear 등의 No.61/532,598을 우선권으로 주장하며, 여기에서 참조에서 의하여 포함된다.
- [0003] 본 발명의 한 실시예는 새롭거나 개선된 배터리 분리막, 배터리, 시스템, 컴포넌트, 컴포지션, 및/또는 제조 방법 및/또는 사용 방법에 관한 것이다. 본 발명의 한 실시예는 새롭고, 개선되며, 독특하고, 및/또는 복잡한 성능을 가지는 배터리 분리막, 납산 배터리 분리막, 개방형 납산 배터리 분리막, 강화 개방형 납산 배터리 분리막, ISS 또는 마이크로-하이브리드 배터리 분리막, ISS 개방형 납산 배터리 분리막, ISS 강화 개방형 납산 배터리 분리막, 이러한 분리막을 포함하는 배터리 또는 이러한 배터리 또는 분리막을 포함하는 시스템 또는 차량, 및/또는 제조 방법, 및/또는 사용 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0004] 연료 소비 및 배기 가스의 생성을 줄이기 위하여, 자동차 제조업자는 전기 하이브리드화의 단계를 변화시켜 왔다(도 1 참조). 하이브리드 전기 자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV)의 한 형태는 마이크로 HEV로 종종 언급된다. 이러한 마이크로 HEV 또는 컨셉에서, 자동차는 아이들 스탑/스타트(ISS) 기능 및 종종 재생 회동 기능을 가진다. 비용 절감을 위하여, 많은 자동차 제조업자들은 ISS 기능과 연관된 전기 기능성을 충족시키는 개방형 납산 배터리(flooded lead acid battery)를 고려하고 있다. 이 배터리와 연관된 기능은 SLI(Starting Lighting and Ignition) 배터리와 같은 표준 자동차 애플리케이션과 다소 상이하므로, ISS 차량용 배터리 분리막 및 ISS 차량용 배터리의 기능의 차별화 또는 성능의 개선이 얻어질 수 있다.
- [0005] ISS 개방형 납산 배터리는 100% 충전 상태에서 동작하는 전형적인 SLI 배터리와 달리, 약 50 내지 80%의 부분 충전 상태(Partial State of Charge, PSoC)에서 동작할 수 있다. 재생 회동 및 잦은 재시동으로, 배터리는 얕은 충전(shallow charge) 및 재충전 사이클을 경험하게 될 것이다. 전기 시스템의 디자인에 따라, ISS 차량용 배터리는 정상적으로 과충전되지 않으며, 이로 인하여 산 혼합에 사용될 수 있는 산소 및 수소 가스를 생성하지 않을 것이다.
- [0006] ISS 차량용 배터리의 선택이 ISS 또는 강화 개방형 납산 배터리일지라도, ISS 차량용 배터리는 젤, 폴리머 또는 다른 배터리, 커패시터, 슈퍼커패시터, 축압기(accumulator), 배터리/커패시터 조합 등일 수 있다.
- [0007] 재생 회동이 있거나 없는 마이크로 HEV 및 ISS의 출현은 배터리 및 배터리 분리막에 대하여 새로운 요구를 설정

한다. 즉, 새롭거나 개선된 배터리 분리막, 배터리, 시스템, 컴포넌트, 컴포지션, 및/또는 제조 방법 및/또는 사용 방법; 새롭고, 개선되며, 독특하고, 및/또는 복잡한 성능의 배터리 분리막, 납산 배터리 분리막, 개방형 납산 배터리 분리막, 강화 개방형 납산 배터리 분리막, ISS 또는 마이크로-하이브리드 배터리 분리막, ISS 개방형 납산 배터리 분리막, ISS 강화 개방형 납산 배터리 분리막, 이러한 분리막을 포함하는 배터리, 이러한 배터리 또는 분리막을 포함하는 시스템 또는 차량, 및/또는 제조 방법, 및/또는 사용 방법 등이 요구되고 있다.

[0008] 무기, 즉 미네랄 화합물 그룹은 납, 카드뮴, 철, 아연 및 구리 등의 중금속을 효과적으로 결속(bind)하는 것으로 알려져 있다. 미네랄이 중금속을 결속하는 메커니즘은 PIMS(Phosphate Induced Metal Stabilization)로 지칭되며, 오염된 토양 및 물로부터 중금속의 환경 복원을 위하여 널리 이용되고 있다. 환경 복원 애플리케이션에서, 중금속 오염을 줄이기 위하여 독성 금속에 대한 PIMS 친화도를 처리하는 대량의 미네랄이 오염된 토양과 혼합되거나 오염된 물이 벌크 PIMS 미네랄 케이크를 통과하는 하우징 내에 포함될 수 있다.

[0009] 납산 또는 납-칼슘 배터리 산업의 흔한 실패 유형은 “하이드레이션 쇼트” 현상이다. 이러한 유형의 쇼트 회로는 긴 시간 동안 매우 낮은 산 농도, 즉 낮은 충전으로 머무는 배터리에서 흔히 일어난다. 충전 상태에서, 예를 들어, 1.28g/cm<sup>3</sup>로 산 밀도가 높고, 황산 납의 용해도가 낮다. 낮은 충전(low charge)에서, 산 밀도가 줄어들고 황산 납의 용해도가 높아진다. 낮은 충전에서, 황산 납(PbSO<sub>4</sub>)은 전극 판으로부터 전해질 용액(황산 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)으로 들어간다. 재충전되면, 황산 납은 침전되고 많은 분리막 공극의 아래에 층을 형성할 수 있다. 이때, 분리막 공극은 납 및 황산의 이온 반경보다 크다. 배터리의 추가 재충전 및 배터리의 음극과 접촉 후, 침전된 황산 납은 납으로 줄어들 수 있고, 전극 사이의 수천 개의 마이크로 쇼트가 발생할 수 있다. 즉, 하이드레이션 쇼트 및 배터리 고장이 발생할 수 있다.

[0010] 전형적으로, 이러한 “하이드레이션 쇼트” 현상은 배터리의 충전이 유지되지 않은 상태에서 오랜 기간 동안 저장되는 경우처럼, 느린 방전 시에 발생할 수 있다. 하이드레이션 쇼트를 방지하는 전통적인 접근은 배터리 생산 동안 전해질 용액으로 황산나트륨(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을 추가하는 것이다. 이러한 접근은 황산나트륨을 전해질에 추가하는 추가 제조 공정을 필요로 하며, 배터리 생산의 복잡성을 증가시킨다. 황산나트륨 추가는 공통 이온 효과를 통하여 하이드레이션 쇼트를 “막는” 작용을 하지만, 녹는 납 생성 문제를 해결하지는 못한다.

[0011] 이와 같이, 특정 배터리 애플리케이션에 대한 새롭거나 개선된 배터리 분리막 등, 특정 용도 및/또는 납산 배터리의 “하이드레이션 쇼트” 현상을 다루거나, 줄이거나 제거할 필요가 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0012] 본 발명의 한 실시예에 따르면, 새롭거나 개선된 배터리 분리막, 배터리, 시스템, 컴포넌트, 컴포지션, 및/또는 제조 방법 및/또는 사용 방법: 새롭고, 개선되며, 독특하고, 및/또는 복잡한 성능을 가지는 배터리 분리막, 납산 배터리 분리막, 개방형 납산 배터리 분리막, 강화 개방형 납산 배터리 분리막, ISS 또는 마이크로-하이브리드 배터리 분리막, ISS 개방형 납산 배터리 분리막, ISS 강화 개방형 납산 배터리 분리막, 이러한 분리막을 포함하는 배터리, 이러한 배터리 또는 분리막을 포함하는 시스템 또는 차량, 및/또는 제조 방법, 및/또는 사용 방법 등에 관한 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0013] 본 발명의 바람직한 배터리 실시예가 ISS 개방형 납산 배터리일지라도, 본 배터리는 겔, 폴리머 또는 다른 배터리, 커패시터, 슈퍼커패시터, 축압기(accumulator), 배터리/커패시터 조합 등인 것으로 이해될 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 개선된 분리막이 ISS 차량용 배터리에서의 특별한 응용일지라도, 다른 배터리 또는 장치에도 이용될 수 있다.

[0015] 재생 회동이 있거나 없는 마이크로 HEV 및 ISS의 출현은 배터리 및 배터리 분리막에 대하여 새로운 요구를 설정한다(도 2 참조). 이러한 새로운 요구는 본 발명의 배터리 또는 분리막의 적어도 일부의 실시예에 의하여 만족될 수 있다.

[0016] \*ISS 개방형 납산 배터리는 100% 충전 상태에서 동작하는 전형적인 SLI 배터리와 달리, 약 50 내지 80%의 부분 충전 상태(Partial State of Charge, PSoC)에서 동작할 수 있다. 재생 회동 및 잦은 재시동으로, 배터리는 얕은 충전(shallow charge) 및 재충전 사이클을 경험하게 될 것이다. 전기 시스템의 디자인에 따라, ISS 차량용 배터

리는 정상적으로 과충전되지 않으며, 이로 인하여 산 혼합에 사용될 수 있는 산소 및 수소 가스를 생성하지 않을 것이다.

- [0017] 본 발명의 실시예에 따른 전술한 새로운 요소가 분리막, 배터리 및/또는 전기 시스템에 대한 특별한 가능하게 바람직한 변형을 이끌 수 있다:
- [0018] 1) 충전 수용/파워 전달-납산 배터리는 에너지에 대한 훌륭한 저장 매체이지만, 배터리가 높은 충전 상태에 있을 때 빠른 충전을 받아들이는 능력에 있어서 한계가 있다. ISS 애플리케이션에서, 빠른 충전은 재생 회동의 사용으로부터 얻어질 수 있으며, 차량의 속도를 늦추는데 사용되는 많은 양의 에너지를 회복할 것이다. 이러한 이유로, 배터리는 일반적으로 낮은 충전 상태에서 동작할 것이다. 배터리 분리막은 또한 빠른 충전을 수용하는 배터리의 능력에 기여할 것이다. 아래는 충전 수용/파워 전달을 증가시키기 위하여 분리막에 대한 몇몇 바람직한 변형을 나타낸다.
- [0019] a. 낮은 전기 저항(ER)-내부 연소 엔진의 재시작 시 파워 전달 및 재생 회동 동안 충전 수용을 최대화하기 위하여, 분리막 ER을 최소화하는 것이 중요하다. 분리막 ER은 하기 방법을 통하여 낮아질 수 있다:
- [0020] i. 백웹(Back-Web, BW) 두께를 낮춤-BW 두께가 분리막 ER의 주된 요인이므로, 150 내지 250 마이크론의 전형적인 값으로부터 줄어들 수 있다. 그러나, 이로 인해, 물질이 전형적인 포장 공정에 적용되기 어려울 수 있다. 여기서, BW 두께를 75 내지 150 마이크론으로 낮추고 네거티브 교차 리브를 사용하여 횡단 강성(transversal stiffness)를 강화하는 방법이 추천된다(도 5 및 6 참조).
- [0021] ii) 실리카 대 폴리머 비 증가-분리막 ER을 줄이기 위한 두 번째 방법은 폴리머 내용물에 대하여 실리카의 로딩을 증가시키는 것이다. 이러한 변경에 대하여 가능한 중요 이슈는 분리막의 산화 저항이 수 단계 낮아질 수 있다는 것이다. 표준 SLI 배터리에서, 배터리는 심한 과충전의 대상이며, 산화 종이 양극판에서 생성된다. 그러나, ISS 애플리케이션에서, 과충전 상황이 전기 시스템의 디자인에 의하여 제한되므로, 배터리는 산화 종을 생성하지 않을 것이고, 분리막은 전형적인 SLI 애플리케이션에서 요구되는 만큼의 많은 산화 저항을 요구하지 않을 것이다. 실리카 대 폴리머의 비율은 3.0/1.0에서 5.0/1.0일 수 있다.
- [0022] iii. 높은 오일 흡수용 실리카를 사용-ER을 줄이는 세 번째 접근은 높은 표면적(예, >200g/m<sup>2</sup>)을 가져, 높은 오일 흡수율을 얻는 실리카를 이용하는 것이다. 이러한 유형의 실리카와 함께, 사출 공정에서 공극 형성체의 양은 60 내지 65 중량%에서 70 내지 80중량%로 증가될 수 있으며, 현저히 높아진 최종 공극률 및 낮아진 전기 저항성을 얻을 수 있다(도 11)
- [0023] b. 가스 포획(Gas Entrapment)을 최소화-충전 및 방전 동안 배터리 활성 물질에 의하여 생성되는 수소 및 산소가 분리막에 의하여 갇혀, 플레이트의 일부를 절연하며, 이를 충전 및 방전 반응에 이용될 수 없도록 하는 것으로 인식된다. 이는 충전을 수용하고 파워를 전달하는 배터리의 능력에 큰 제한이 될 수 있다. 다음은 가스 포획 기회를 줄이기 위한 특별한 변경이다:
- [0024] i. 라미네이트 구조-ISS 차량용 배터리를 위하여 제안된 많은 디자인에서, 라미네이트 구조는 양극판에서 포지티브 활성 물질(PAM)을 보유하기 위하여 분리막 내로 포함된다. 일반적으로, 이러한 라미네이트는 셀 내에서 포획된 가스의 양을 증가시키는 경향이 있다(도 12 및 13 참조). 라미네이트 구조를 변형하는 것에 의하여, 가스 포획을 현저하게 줄일 수 있다. 가능한 바람직한 변형은 다음과 같다:
- [0025] 1. 가스 버블을 웨딩(shedding)하는 표면 에너지를 바꾸기 위하여 화학물질 또는 플라즈마로 라미네이트를 처리
- [0026] 2. 버블이 응집하여 라미네이트 매트릭스를 탈출하도록 천공
- [0027] 3. 핵생성제의 첨가
- [0028] 4. 포메이션동안 라미네이트 구조의 변경
- [0029] 5. 라미네이트 구조로 폴리머 화이버의 첨가
- [0030] 6. 습윤제의 첨가
- [0031] 7. 가스 버블이 구조에 덜 부착되도록 라미네이트의 화이버 구조에 대한 방향 변경
- [0032] 8. 버블 부착을 위한 자리를 줄이도록 구조의 두께를 최소화
- [0033] ii. 습윤제 선택-폴리에틸렌 분리막에 사용하기 위한 습윤제의 선택이 셀 내 가스 버블의 정체에 큰 영향을 줄

수 있다는 것이 입증되었다. 소수성 특성이 큰 습윤제는 친수성 성향이 있는 습윤제보다 이러한 면에서 큰 성능을 나타낼 수 있다. 예를 들면, 에톡시화된 지방알코올은 일반적으로 치환된 셀포석시네이트보다 바람직하다.

- [0034] iii. 교차 리브(네거티브 및/또는 포지티브)-가스 특성을 시험하기 위하여 수행되는 테스트에서, 작은 네거티브 교차 리브는 핵 생성을 돕고, 및/또는 가스가 플레이트 사이를 탈출하도록 하여 가스 포획의 가능성을 줄임으로써 셀 외부로 가스 버블의 전달을 돕는 것으로 나타났다.
- [0035] iv. 가스의 핵생성-가스 버블이 분리막으로부터 해제되어 플레이트 간 영역을 이동하여 빠르고 효율적으로 성장할 수 있도록 핵생성 사이트로 작용하는 분리막 상의 영역을 제공하는데 도움을 주기 위하여 다양한 변형이 분리막에 만들어질 수 있다.
- [0036] 1. 모양-폴리에틸렌 분리막의 표면 상에 나노 구조를 포함시키는 것에 의하여, 가스 핵생성은 현저하게 증가할 수 있다. 이러한 나노 구조는, 예를 들면 피라미드, 세브론 또는 원통 형상일 수 있다. 이들은 캘린더링, 레이저 어블레이션 또는 제어된 화학적 산화에 의하여 형성될 수 있다.
- [0037] 2. 첨가제-첨가제는 표면 구조 또는 에너지를 바꾸는 표면 상의 영역을 제공하기 위하여 분리막의 매트릭스 내로 포함될 수 있다. 이러한 변화는 임계적 부피로 생성되는 작은 가스 버블의 핵생성을 촉진할 수 있다. 이들 첨가제의 예는, 카본 화이버, 카본 나노튜브 또는 황산바륨이다.
- [0038] 2) 하이드레이션 쇼트-이러한 유형의 쇼트 회로는 긴 시간 동안 매우 낮은 산 농도에서 머물러 있는 배터리에서 형성된다. 이 현상은 배터리 산업에서 잘 알려져 있으며, 이 현상의 잠재적인 치료제로 전해질 내 황산나트륨이 사용될 수 있다. 배터리가 완전 충전을 거의 수용하지 않는 ISS 애플리케이션에서, 하이드레이션 쇼트의 위험이 전형적인 SLI 배터리에서보다 훨씬 큰 것으로 믿어진다. 다음은 하이드레이션 쇼트의 발생을 줄일 수 있는 몇몇 분리막 변경이다:
  - [0039] a. 공통 이온 효과-배터리 전해질에 황산나트륨을 첨가하는 것은 공통 이온 효과를 통하여 하이드레이션 쇼트의 형성을 방해하는 것으로 알려져 있다. 이러한 변형에서, 황산나트륨은 분리막 매트릭스 및/또는 라미네이트에 포함되어, 황산나트륨이 적절한 위치에서 하이드레이션 쇼트의 형성 기회를 효율적으로 줄이도록 한다.
  - [0040] b. 중금속 제거-용액 내의 납 이온을 비가역적으로 흡수하고 제거하는 것에 의하여, 하이드레이션 쇼트 형성을 방해하기 위하여 첨가제가 분리막 내에 포함될 수 있다. 이를 위하여 사용될 수 있는 물질의 예는 인회석, 제오라이트, 리그닌 및 고무 유도체를 포함한다.
  - [0041] c. 첨가제의 위치-공통 이온 효과 또는 중금속의 제거에 관한 첨가제는 분리막의 매트릭스에 직접 첨가되거나 라미네이트 구조에 코팅되거나 포함되거나, 주입 몰딩 공정 전후에 배터리 케이스의 컨테이너에 코팅될 수 있다.
  - [0042] d. 낮은 산 이탈-분리막이 산 이탈을 낮출 수 있다면, 산 용액 내 황산 이온의 전체 양은 높아지며, 하이드레이션 효과를 저지할 것이다. 다시 말해서, 이는 배터리의 과방전에 대한 추가적인 버퍼일 수 있다. 이를 위하여, 가능한 바람직한 분리막에 대한 변형은 미리 설명한 바와 같은 낮은 백웹 두께, 높은 공극률 또는 분리막의 낮은 리브 질량을 포함할 수 있다.
  - [0043] i. 톱니 모양/성벽 모양 리브-톱니 모양 또는 성벽 모양 리브 디자인이 리브의 낮은 질량을 위하여 사용될 수 있다. 이러한 컨셉은 미국 특허 7,094,498에 상세하게 포함될 수 있다. 이러한 방법으로 리브 디자인을 변형하는 것에 의하여, 분리막은 적은 산 이탈을 가질 것이다.
- [0044] 3) 개선된 수명-배터리 및 차량 제조업자의 기대를 충족시키기 위하여, 특히 배터리가 고온 및 높은 사용율의 대상인 경우, 일반적인 납산 배터리의 수명이 개선되어야 한다. 양극판의 연속적인 부식 및 과충전의 양을 줄이기 위하여 배터리의 충전 상태를 줄일 수 있다. 그러나, 이러한 경우, 하이드레이션 쇼크의 확률은 크게 증가한다. 분리막을 변형하는 것에 의하여, 이러한 잠재적인 이슈는 제거될 수 있다. 몇몇 잠재적인 바람직한 변형들이 아래에서 기술된다.
- [0045] a. 라미네이트-많은 딥 사이클(deep cycle) 납산 배터리에서, 라미네이트는 포지티브 그리드에서 포지티브 활성 매스(mass)를 유지하는데 이용된다. 이러한 구조는 결국 사이클링 작업 동안 포지티브 활성 매스의 본연적인 확장으로 인하여 양극판에 포함되었다. 이는 포지티브 활성 매스가 밀접하여 유지되도록 하며, 이로 인하여 가능한 현저히 길어진 기간 동안 유지되도록 한다. 개방형 ISS 애플리케이션을 위한 분리막은 라미네이트를 포함하며, 예상되는 듀티 사이클 및 환경이 가혹할 것으로 예상된다.

- [0046] i. 글래스 매트-많은 개방형 납산 배터리에서, 글래스 매트는 포지티브 활성 물질과 포지티브 그리드 간을 밀접하게 유지하기 위하여 이용된다. ISS를 위한 하나의 잠재적인 변형은 글래스 매트의 사용을 유지할 것이며, 비록 잠재적이긴 하지만 0.1mm 내지 1.0mm의 압축 두께로 매트 내 다른 화이버 길이 및 너비를 혼합할 것이다.
- [0048] \*ii. 합성 부직포-부직포 중합 매트는 또한 납산 배터리에 활성 물질 보유물로 이용되어 왔다. 이러한 물질들은 일반적으로 폴리에스터에 의하여 만들어진다(US 2006/0141350 A1에서 공개된 폴리매트를 의미).
- [0049] iii. 하이브리드-폴리머와 혼합된 글래스의 하이브리드는 하이브리드 매트 내에 포함될 수 있고, 이는 글래스의 강성 및 산화 저항성과 부직포의 인열 저항성 및 인성을 가진다. 양 물질의 특성을 결합하는 것에 의하여 우월한 특성을 가진 배터이용 매트가 제조될 수 있다.
- [0050] b. 프로파일 선택-프로파일 또는 리빙(ripping) 디자인의 선택은 전형적인 개방형 납산 배터리에 이점을 추가하는 것으로 생각되지는 않는다. 그러나, ISS 애플리케이션에서, 프로파일 디자인은 배터리 성능에 큰 영향을 가질 수 있는 것으로 믿어진다. 산 이탈을 낮추고자 하는 목표는 프로파일 디자인으로 얻어질 수 있다(도 26 참조). 역으로, 덩 사이클 애플리케이션을 위하여 더욱 타이트한 리브 공간이 유리하다. 둘 사이의 절충이 요구된다.
- [0051] 4) 산 성층화-다양한 개방형 납산 배터리에서, 전해질 내 산의 성층화는 높은 사이클링 요구 및 완전한 재충전이 이루어지지 않는 애플리케이션에서 이슈가 되어 왔다. 배터리 사이클이 반복적으로 완전히 충전 또는 과충전되지 않는 경우, 배터리의 산은 배터리 상부의 물 및 하부의 황산이 농축된 영역으로 분리될 수 있다. 일반적으로, 배터리 제조업자는 배터리가 물의 전기분해를 촉진하면서, 몇 단계로 과충전되어야 하는 것을 명시할 것이다. 과충전 동안 생성된 수소 및 산소는 물과 산을 혼합하면서 전해질을 교반할 것이다. 앞서 언급한 바와 같이, ISS 애플리케이션에서, 배터리는 과충전이 되지 않기 위하여 산을 혼합하며 PSoC 상태에서 유지될 것이다. 그러므로, 산 혼합 또는 분리막으로부터의 산 성층화 지연에 대한 잠재적인 이점이 중요하다.
- [0052] a. 프로파일 선택-앞서 언급한 바와 같이, 프로파일 선택은 많은 특성을 위한 중요한 속성이다. 다른 이점은 산 성층화에 대하여 물리적인 장벽으로 작용하기 위하여 분리막의 표면에 대하여 수평 리브를 포함시키는 것이다. 크로스 리브는 다양한 형태일 수 있다(앞서 언급된 네거티브 교차 리브 특허 출원 및 포지티브 크로스 리브 특허 참조).
- [0053] b. 라미네이트 구조-폴리에틸렌 분리막에 부착된 라미네이트 구조는 산 성층화를 막는 작용을 할 수도 있다. 상기 물질을 가로지르고 통과하는 패턴으로 화이버를 배열하는 것에 의하여, 글래스 매트는 산이 성층화되는 것을 막을 수 있다.
- [0054] c. 표면 영역-산 성층화를 최소화하는 것은 분리막 구조의 표면적을 증가시키는 것에 의하여 달성될 수도 있다. 이는 라미네이트 구조의 화이버 반지름을 줄이거나 실리카의 농도 또는 유형을 이용하여 분리막의 내부 표면을 증가시키는 것에 의하여 달성될 수 있다.
- [0055] 5) VRLA-VRLA(Valve-Regulated Lead Acid) 배터리는 자동차 ISS 애플리케이션을 위한 시장에서 중요한 역할을 하는 것으로 인식되고 있다. 이러한 유형에서, 전해질은 분리막의 매트릭스에서 흡수되고 유지된다. 이에 대한 주요 기술은 흡수성 글래스 매트(Absorptive Glass Mat, AGM) 분리막을 이용하거나, 바인딩제인 실리카와 전해질을 겔화하는 것이다. VRLA에 대한 몇몇 새로운 접근은 아래에서 상세하게 검토된다.
- [0056] a. 산 젤리화 분리막-산 젤리화 분리막(Acid Jellifying Separator, AJS)는 과거에 이용되어 왔던 개념이다. 폴리에틸렌 분리막에 높은 표면적을 가진 실리카를 높은 함량으로 포함시키는 것에 의하여, 새롭거나 개선된 물건은 분리막이 VRLA 디자인에 적용 가능하도록 산을 충분히 흡수할 수 있게 제조되었다. Daramic AJS 제품은 제조업자가 VRLA 제품을 생산하기 위하여 표준 개방형 배터리 구조 장비 및 기술을 사용하도록 할 수 있다. AJS 분리막은 사이클링을 개선하는데 있어 우수한 특성을 가지며, 양극판과 밀접하므로, 활성 물질의 쉼(shedding)을 막을 수 있다. 실리카와 폴리머 매트릭스가 전해질의 흐름 및 분리를 막으므로, 산 성층화 이슈를 방지할 것이다.
- [0057] b. 폴리에틸렌/흡수성 글래스 매트 하이브리드-AGM 분리막을 포함하는 배터리의 플레이트 공간을 줄이는 하나의 제한 요인은 플레이트 결합 및 쇼트 회로의 발생을 방지하는 AGM의 능력이다. 일반적으로, 쇼트 회로는 배터리가 완전히 조립되고 충전되기까지 나타나지 않아, 제품의 비용을 증가시킨다. AGM 분리막의 한 사이드 상 또는 내에 플랫(flat) PE 분리막을 포함시키는 것에 의하여, 배터리 내의 플레이트 공간은 초반 오류의 증가 없이 줄어들 수 있다. PE 분리막은 플레이트의 작은 결합이 쇼트 회로를 유발시킬 가능성을 줄이면서, 보호막으로

작용할 것이다.

- [0058] c. 다른 라미네이트 하이브리드-다른 라미네이트 시스템, 부직포 또는 다른 글래스 매트는 수용 가능한 VRLA 분리막을 만들기 위하여 플레 PE 분리막과 함께 사용될 수 있다.
- [0059] 납산 저장 배터리는 전기 자동차에 대한 주된 전력 공급원으로 전력을 공급할 뿐만 아니라, 하이브리드 전기 자동차, 단순화된 하이브리드 자동차 및 아이들 스탑 및 스타트(ISS) 기능을 가지는 ISS 호환성 자동차를 위한 회생 전류를 시작하고 복구하기 위한 전원으로 새로운 기능을 제공할 것이 요구된다.
- [0060] 2009년 10월 20일에 출원된 US 특허 출원 번호 61/253,096 “LEAD ACID BATTERY SEPARATORS WITH CROSS RIBS AND RELATED METHODS” 및 2010년 10월 14일에 출원된 US 특허 출원 번호 12/904, 371 “BATTERY SEPARATORS WITH CROSS RIBS AND RELATED METHODS” 의 네거티브 교차 리브를 가진 분리막에 관한 다양한 변형 및 방법에 대한 설명 및 도면은 여기에서 참조에 의하여 포함될 수 있다.
- [0061] 본 발명의 한 실시예는 납산 배터리의 “하이드레이션 쇼트” 현상을 줄이거나 제거하는 새롭거나 개선된 배터리 분리막, 특정 배터리 애플리케이션, 특정 용도 등에 관한 것이다.
- [0062] 본 발명의 한 실시예는 중금속 제거 능력을 가지는 새롭거나 개선된 배터리, 분리막, 컴포넌트 및/또는 컴포지션, 및/또는 그들의 제조 방법 및/또는 사용 방법; 중금속 제거 기능을 가지는 새롭거나 개선된 납산 배터리, 단일 또는 다중 레이어의 납산 배터리 분리막, 배터리 케이싱, 배터리 파트, 다공성 백, 라미네이트, 코팅, 표면, 필터, 전극 포물레이션, 전해질 등의 납산 배터리 컴포넌트 및/또는 폴리머 또는 레진 컴포지션 및/또는 그들의 제조 방법 및/또는 그들의 사용 방법; 중금속 제거 기능을 가지며 적어도 하나의 필터 컴포넌트로 적어도 하나의 PIMS 미네랄을 이용하는 새롭거나 개선된 납산 배터리, 단일 또는 다중 레이어의 납산 배터리 분리막, 배터리 케이싱, 배터리 파트, 다공성 백, 라미네이트, 코팅, 표면, 필터, 전극 포물레이션, 전해질 등의 납산 배터리 컴포넌트 및/또는 폴리머 또는 레진 컴포지션; PIMS 미네랄, 바람직하게는 그라운드 피쉬 밀, 바이오-미네랄이 실리카 충전 납산 배터리 분리막, 바람직하게는 폴리에틸렌/실리카 분리막 포물레이션 내 실리카 필터 컴포넌트를 위한 적어도 일부의 치환물로 제공되는 실리카 충전 납산 배터리 분리막 등이 제공된다.
- [0063] 본 발명의 한 실시예에 따르면, 본 발명은 PIMS 미네랄과 같이 중금속 결합 능력을 가지는 천연 또는 합성 수산화인회석의 원료를 이용하는 중금속 제거 능력을 가진 새롭거나 개선된 배터리, 분리막, 배터리 케이싱, 배터리 파트, 다공성 백, 라미네이트, 코팅, 표면, 필터, 전극 포물레이션, 전해질 등의 컴포넌트, 및/또는 컴포지션, 및/또는 그들의 제조 방법 및/또는 그들의 사용 방법에 관한 것이다.
- [0064] 본 발명의 한 실시예에 따르면 미세다공성 납산 배터리 분리막 내의 필터 컴포넌트으로써 PIMS 미네랄을 이용하는 새로운 개념이 제공되는 것이다. 가능성 있는 바람직한 실시예에 따르면, PIMS 미네랄, 바람직하게는 피시 밀, 바이오-미네랄은 당대의 실리카 충전 납산 배터리 분리막, 바람직하게는 폴리올레핀/실리카 또는 폴리에틸렌/실리카/오일 분리막 포물레이션에 실리카 필터 컴포넌트의 적어도 일부의 치환물로 제공된다.
- [0065] 본 발명의 한 실시예에 따르면, 다양한 PIMS(Phosphate Induced Metal Stabilization)이 확인되었으며, 이들 중 일부는 납 친화성이 있는 것으로 증명되었다. 상업적, 실험실용 그라운드 피시 밀과 같은 피시 본 유도 PIMS 미네랄은 다른 샘플들에 비하여 매우 높은 납 이온 친화성을 보여 주었다. 피시 본 파우더는 몇몇 로딩 농도에서 과일렛 작업을 통하여 전형적인 납산 배터리 분리막 포맷으로 추출되었다. 이러한 PIMS 포함 분리막은 납 제거 성능이 있는 것으로 평가되었고, 산성 용액에서 납 농도를 상당히 감소시키는 것으로 입증되었다. 예를 들면, 약17% 내지 100%의 % Pb 감소가 증명되었다. 본 발명의 한 실시예에 따르면, 피시 본 파우더는 실리카의 1% 내지 20%, 더욱 바람직하게는 2% 내지 10%, 가장 바람직하게는 2% 내지 5%의 치환 레벨로 실리카 필터의 일부를 대체하기 위하여 첨가될 수 있다. 본 발명의 한 실시예에 따르면, 그라운드 피시 본 파우더, 즉 그라운드 피시 밀이 실리카의 약 1% 내지 50%, 더욱 바람직하게는 약 5% 내지 30%, 가장 바람직하게는 10% 내지 20%의 치환 레벨로 실리카 필터의 일부를 대체하기 위하여 첨가될 수 있다.
- [0066] 배터리 분리막의 바이오-미네랄은 압출 성형된 폴리올레핀 폴리머 레진 및 다공성 폴리머 필름 또는 막으로 상업적으로 이용될 수 있다.
- [0067] 본 발명의 실시예에 따르면, 납 감소는 납산 배터리 분리막에 PIMS 미네랄, 바람직하게는 피시 본으로부터 유도된 PIMS 미네랄을 포함시키는 것에 의하여 달성될 수 있다.
- [0068] 본 발명은 화학적으로 활성인 새롭거나 개선된 미세다공성 막 기질을 제시한다. 다양한 범위의 화학적 활성 또는 반응성 미네랄 필터는 분리막 사출 및 추출 공정에 적용 가능하다. 이러한 미네랄은 원하는 수준의 순도로

낮은 비용으로 이용 가능하며, 피시 본의 경우 다양한 소스로부터 이용 가능한 산업 폐기물이다. 황산 나트륨을 포함하는 배터리 제조 공정을 간소화할 뿐만 아니라 원재료의 낮은 비용이 장점이다.

[0069] 본 발명의 바람직한 분리막은 예를 들어, 1마이크론 이하의 공극을 가지는 미세다공성 물질이다. 그렇지만, 다공성 또는 매크로다공성(macroporous)의 다른 물질들도 고려될 수 있다. 예를 들면, 1마이크론보다 큰 공극을 가지는 매크로다공성 분리막은 고무, PVC, 합성 목재 펄프(SWP), 글래스 화이버, 셀룰로오스 화이버, 폴리프로필렌 및 이들의 조합으로부터 만들어진 분리막을 포함할 수 있다.

[0070] 본 발명의 한 실시예에 따르면, 중금속 제거 능력을 가지는 다른 컴포넌트 및/또는 컴포지션 및/또는 제조 방법 및/또는 그들의 사용 방법이 제공된다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 중금속 제거 능력을 가진 새롭거나 개선된 배터리 컴포넌트, 예를 들면, 배터리 케이싱, 배터리 파트, 다공성 백, 라미네이트, 코팅, 표면, 필러, 전극, 전해질 등 및/또는 폴리머 또는 레진 컴포지션 및/또는 그들의 제조 방법 및/또는 그들의 사용 방법에 관한 것이다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 본 발명은 적어도 하나의 필러 컴포넌트로써 적어도 하나의 PIMS 미네랄을 사용하는 새롭거나 개선된 납산 배터리 컴포넌트, 예를 들면, 배터리 케이싱, 배터리 파트, 다공성 백, 라미네이트, 코팅, 표면, 필러, 전극, 전해질 등 및/또는 폴리머 또는 레진 컴포지션에 관한 것이다. 한 실시예에서, PIMS 미네랄, 바람직하게는 그라운드 피시 밀, 바이오-미네랄은 폴리올레핀/실리카 컴포지션과 같은 실리카 충전 폴리머 컴포지션, 예를 들면 슬롯 다이 사출(slot die extrusion)에 적합한 폴리에틸렌/실리카/오일 포블레이션에서 실리카 필러 컴포넌트를 위한 적어도 일부의 치환물로 제공된다.

[0071] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 납 제거, 결합, 본딩, 흡수, 유지 및/또는 소기 능력을 가지는 새롭거나 개선된 배터리, 분리막, 컴포넌트 및/또는 컴포지션, 그들의 제조 방법 및/또는 그들의 사용 방법에 관한 것이다.

[0072] 도 1 내지 33은 각각 슬라이드, 그림, 텍스트, 차트 및/또는 이미지이며, 본 출원의 일부를 나타낸다. 예를 들어, 도 5, 26, 27 및 32는 바람직한 실시예의 분리막을 나타낸다.

**발명의 효과**

[0073] 본 발명의 한 목적에 따르면, 중금속 제거 능력을 가진 새롭거나 개선된 배터리, 분리막, 컴포넌트 및/또는 컴포지션 및/또는 제조 방법 및/또는 사용 방법; 중금속 제거 능력을 가진 새롭거나 개선된 납산 배터리, 단일 또는 다중 레이어의 납산 배터리 분리막, 배터리 케이싱, 배터리 파트, 다공성 백, 라미네이트, 코팅, 표면, 필러, 전극, 전해질 등의 납산 배터리 컴포넌트 및/또는 폴리머 또는 레진 컴포지션 및/또는 그들의 제조 방법 및/또는 사용 방법; 중금속 제거 능력을 가지고, 중금속 결합 능력을 가지는 천연 및/또는 합성 수산화인회석의 적어도 하나의 원료를 이용하며, 이때 적어도 하나의 필러 컴포넌트로 적어도 하나의 PIMS 미네랄을 포함하는 새롭거나 개선된 납산 배터리, 단일 또는 다중 레이어의 납산 배터리 분리막, 배터리 케이싱, 배터리 파트, 다공성 백, 라미네이트, 코팅, 표면, 필러, 전극, 전해질 등의 납산 배터리 컴포넌트 및/또는 폴리머 또는 레진 컴포지션; PIMS 미네랄, 바람직하게는 피시 밀, 바이오 미네랄이 실리카 충전된 납산 배터리 분리막, 바람직하게는 폴리에틸렌/실리카 분리막 포블레이션의 실리카 필러 컴포넌트를 일부 대체하기 위하여 제공되는 미세다공성 납산 배터리 분리막; 배터리 분리막, 배터리 분리막의 제조 방법, 배터리 분리막의 사용 방법, 개선된 배터리 분리막, 및/또는 납산 배터리를 위한 개선된 분리막 또는 라미네이트 등이 제공된다.

**도면의 간단한 설명**

[0074] 도 1 내지 33은 각각 슬라이드, 그림, 텍스트, 차트 및/또는 이미지이며, 본 출원의 일부를 나타낸다. 예를 들어, 도 5, 26, 27 및 32는 바람직한 실시예의 분리막을 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0075] 본 발명의 한 실시예에 따르면, 새롭거나 개선된 배터리 분리막, 배터리, 시스템, 컴포넌트, 컴포지션, 및/또는 제조 방법 및/또는 사용 방법; 새롭고, 개선되며, 독특하고 및/또는 복잡한 성능의 배터리 분리막, 납산 배터리 분리막, 개방형 납산 배터리 분리막, 강화 개방형 납산 배터리 분리막, ISS 차량용 또는 마이크로 하이브리드 배터리 분리막, ISS 차량용 개방형 납산 배터리 분리막, ISS 차량용 강화 개방형 납산 배터리 분리막, 이러한 분리막을 포함하는 배터리, 이러한 배터리 또는 분리막을 포함하는 시스템 또는 차량, 및/또는 제조 방법, 및/또는 사용 방법 등이 제공된다.

[0076] 본 발명의 한 실시예에 따른 분리막, 배터리 및/또는 전기 시스템은 바람직하게는 하나 이상, 더욱 바람직하게는 둘 이상, 가장 바람직하게는 셋 이상의 다음의 개선점, 특징, 변경, 변형, 강화, 성능, 특징, 프로파일, 모

양, 설정, 구조, 파트, 어트리뷰트, 공간, 두께, 비율, 배합, 혼합, 포물레이션, 첨가제, 보조제, 코팅, 레이어, 라미네이트, 매트, 부직포, 표면, 내포물, 효과, 태양, 실시예, 조합, 서브조합 등을 포함한다.

- [0077] 1) 충전 수용/파워 전달-충전 수용/파워 전달을 증가시키기 위한 분리막에 대한 바람직한 특징 또는 변경:
- [0078] a. 낮은 또는 더 낮은 전기 저항(ER)- 내부 연소 엔진이 재시동 시 재생 회동 및 파워 전달 동안 충전 수용을 최대화하기 위하여, 분리막 ER을 최소화하는 것이 중요하다. 분리막 ER은 다음의 방법을 통하여 낮아질 수 있다:
  - [0079] i. 낮아진 백웁(BW) 두께-BW 두께가 분리막 ER에 대한 주된 기여자이므로, 150 내지 250 마이크론의 일반적인 값으로부터 줄어든 수 있다. 그러나 이때, 물질은 전형적인 포장 공정에 적용하기 매우 어렵다. 여기서, 75 내지 150 마이크로 사이로 BW 두께를 낮추고 네거티브 교차 리브(도 5 및 6 참조)를 사용하여 횡단 강성을 강화하는 방법이 추천된다.
  - [0080] ii. 실리카 대 폴리머 비의 증가-분리막의 ER을 줄이는 두 번째 방법은 폴리머 양에 비하여 실리카의 함량을 증가시키는 것이다. 이러한 변경과 함께 하나의 가능한 중요 이슈는 분리막의 산화 저항이 몇 단계로 나빠질 수 있다는 것이다. 표준 SLI 배터리에서, 배터리는 과충전의 대상이며, 산화 종이 양극판에서 형성된다. 그러나, ISS 차량용 애플리케이션에서, 과충전 상황이 전기 시스템의 디자인에 따라 제한되므로, 배터리는 산화 종을 생성하지 않을 것이며, 분리막은 전형적인 SLI 애플리케이션에서 요구되는 만큼의 산화 저항을 가질 것을 요구하지 않을 것이다. 실리카 대 폴리머 비는 약 3.0/1.0에서 5.0/1.0으로 다양화될 수 있다.
  - [0081] iii. 높은 오일 흡수성 및 공극률을 증가시켜 높은 표면적을 가지는 실리카를 이용-분리막 ER을 줄이기 위한 세 번째 방법은 높은 오일 흡수율을 가지며, 높은 표면적(예, >200g/m<sup>2</sup>)을 가진 실리카를 이용하는 것이다. 이러한 실리카와 함께, 사출 공정에서의 공극 형성체의 양은 60 내지 65 중량%에서 70 내지 80 중량%로 높아질 수 있으며, 매우 높은 최종 공극률 및 낮은 전기 저항을 얻을 수 있다(도 11 참조).
- [0082] b. 가스 포획을 최소화-충전 및 방전 동안 배터리 활성 물질에 의하여 생성된 수소 및 산소는 분리막에 의하여 포획되며, 플레이트의 일부를 절연하고, 충전 및 방전 반응에서 이용될 수 없게 한다는 것이 알려져 있다. 이는 충전을 수용하고 파워를 전달하는 배터리의 능력에 대한 큰 제한일 수 있다. 다음은 가스 포획을 위한 기회를 줄이는 여러 변경들이다:
  - [0083] i. 라미네이트 구조 및 변형-ISS 차량용 배터리를 위하여 제안된 많은 디자인에서, 라미네이트 구조는 양극판에 포지티브 활성 물질(PAM)을 보유하기 위하여 분리막 내에 포함되었다. 일반적으로, 이러한 라미네이트는 셀 내에 포획되는 가스의 양을 증가시키는 경향이 있다(도 12 및 13 참조). 라미네이트 구조를 변형하는 것에 의하여, 가스 포획을 현저하게 줄일 수 있다. 잠재적인 바람직한 변형은 다음과 같다:
    - [0084] 1. 가스 버블을 웨딩하기 위한 표면 에너지를 바꾸는 화학물질 또는 플라즈마로 라미네이트를 처리
    - [0085] 2. 버블이 응집하고 라미네이트 매트릭스를 빠져나오도록 친공
    - [0086] 3. 핵생성체의 첨가
    - [0087] 4. 포메이션 동안 라미네이트 구조의 변경
    - [0088] 5. 폴리머 화이버 및/또는 모양 지워진 폴리머 화이버를 라미네이트 구조에 첨가
    - [0089] 6. 습윤제(계면활성제)의 첨가
    - [0090] 7. 가스 버블이 구조에 닿는 것을 최소화할 수 있도록 라미네이트의 화이버 구조 상 방향을 변경
    - [0091] 8. 버블 흡착을 위한 영역을 줄일 수 있도록 구조의 두께를 최소화
  - [0092] ii. 습윤제 선택-폴리에틸렌 분리막에 사용하기 위한 습윤제의 선택은 셀 내 가스 버블의 잔류에 큰 영향을 줄 수 있다는 것이 입증되었다. 소수성 특성이 강한 습윤제는 친수성 경향이 있는 습윤제보다 이러한 면에서 더 나은 성능을 보여줄 수 있다. 예를 들면, 에톡시화된 지방 알코올은 일반적으로 치환된 설포숙시네이트보다 바람직할 수 있다.
  - [0093] iii. 네거티브 및/또는 포지티브의 분리막 교차 리브-가스 특성을 시험하기 위하여 수행된 테스트에서, 작은 네거티브 교차 리브는 핵 생성을 돕고, 및/또는 플레이트 사이로부터 가스를 배출시켜 가스 포획을 위한 가능성을 줄이며 셀 외부로 가스 버블의 전달을 돕는 것으로 나타난다.

- [0094] iv. 가스의 핵 생성-가스 버블이 분리막을 빠져 나와 플레이트 사이를 이동하며 빠르고 효율적으로 성장하기 위한 핵 생성 사이트로 작용하는 분리막의 영역을 제공하는 것을 돕기 위하여, 분리막에 대한 변형이 만들어질 수 있다.
- [0095] 1. 프로파일 모양(거칠기)-폴리에틸렌 분리막의 표면 상으로 나노구조를 포함시키는 것에 의하여, 가스 핵 생성은 현저하게 증가될 수 있다. 이러한 나노구조는, 예를 들면 피라미드, V자, 원통 형상일 수 있다. 이들은 캘린더링, 레이저 어블레이션 또는 제어된 화학적 산화에 의하여 형성될 수 있다.
- [0096] 2. 첨가제-표면 구조 또는 에너지를 변경하는 표면 상 영역을 제공하기 위하여 분리막의 매트릭스 또는 표면 상에 첨가제가 포함될 수 있다. 이러한 변경은 임계적 부피로 생성되는 작은 가스 버블의 핵생성을 촉진할 수 있다. 이러한 첨가제의 예는, 카본 화이버, 카본 나노튜브 또는 황산 바륨이다.
- [0097] 2) 하이드레이션 쇼트의 방지, 지연, 감소, 제거-이러한 쇼트 회로는 장시간 동안 매우 낮은 산 농도로 유지되는 배터리에서 형성될 수 있다. 이러한 현상은 배터리 산업에서 잘 알려져 있으며, 하이드레이션 쇼트를 막기 위하여 황산 나트륨을 전해질로 첨가한다. 배터리가 거의 풀-차지되지 않는 ISS 애플리케이션에서, 하이드레이션 쇼트가 형성될 위험은 전형적인 SLI 배터리에서 보다 현저히 큰 것으로 믿어진다. 다음은 하이드레이션 쇼트의 발생을 줄일 수 있는 새로운 분리막 변화를 나타낸다:
- [0098] a. 공통 이온 효과-배터리 전해질로 황산 나트륨을 첨가하면, 공통 이온 효과로 인하여 하이드레이션 쇼트의 형성을 막을 수 있다고 알려져 있다. 이러한 변형 예에서, 황산 나트륨은 분리막 매트릭스 및/또는 라미네이트 물질로 함침에 의하여 포함되며, 황산 나트륨은 적절한 위치에서 가장 효율적으로 하이드레이션 형성의 기회를 줄이도록 한다.
- [0099] b. 중금속 제거-용액에 있는 납 이온을 비가역적으로 흡수하고 제거하는 것에 의하여, 첨가제가 하이드레이션 쇼트 형성을 막기 위하여 분리막 내 또는 분리막 표면 상, 라미네이트 물질 내, 전해질 내, 배터리 케이스 내 등에 포함될 수 있다. 이를 위하여 사용될 수 있는 물질의 예는 인회석, 수산화 인회석 물질, 그라운드 피시 밀, 제오라이트, 리그닌, 라텍스 및 고무 유도체를 포함한다.
- [0100] c. 첨가제의 위치-공통 이온 효과 또는 중금속 제거에 관련된 첨가제가 분리막의 매트릭스에, 바람직하게는 실리카의 일부를 위한 치환 필러로서 직접 첨가되고, 분리막 상에 코팅되며, 라미네이트 구조 상에 코팅되거나 포함되고, 주입 몰딩 공정 전후에 배터리 케이스의 컨테이너 상에 코팅되며, 전해질 또는 라미네이트 구조의 다공성 백 또는 봉지에 위치할 수 있음이 알려져 있다.
- [0101] d. 낮아지거나 감소된 산 이탈-분리막이 산 이탈을 낮출 수 있다면, 산 용액 내 황산 이온의 양이 높아지며, 하이드레이션 효과를 늦출 수 있다. 즉, 이는 배터리의 과방전에 대한 추가적인 버퍼일 수 있다. 이를 위하여 잠재적인 바람직한 분리막 변형이 다음과 같다:
- [0102] i. 얇은 백웍-추가된 교차 리브, 바람직하게는 위에서 검토한 바와 같은 네거티브 교차 리브를 가진 낮은 백웍(BW) 두께, 높은 공극률 및/또는 분리막의 낮은 리브 매스(mass).
- [0103] ii. 톱니 모양/성벽 모양의 리브-톱니 모양 또는 성벽 모양의 리브 디자인은 리브로부터 매스를 제거하는데 이용될 수 있다. 이러한 개념은 참조에 의하여 여기에서 포함된 미국 특허 7,094,498에 기술되어 있다. 이러한 방법으로 리브 디자인을 변형하는 것에 의하여, 분리막은 낮은 산 이탈을 가질 수 있다.
- [0104] 3) 수명을 개선-배터리 및 차량 제조업자의 기대를 충족시키기 위하여, 일반적인 납산 배터리, 특히 배터리가 고온 및 높은 듀티 사이클에 적용되는 경우, 수명은 개선되어야 한다. 한 가지 아이디어는 양극판의 연속적인 부식 및 과충전의 양을 줄이기 위하여 배터리의 충전 상태를 줄이는 것이다. 그러나, 이와 같이 하면, 하이드레이션 쇼트의 확률이 크게 증가한다. 분리막을 변형하는 것에 의하여, 이러한 잠재적인 이슈는 제거될 수 있다. 몇몇 잠재적인 바람직한 변형은 아래에서 기술된다.
- [0105] a. 라미네이트 구조-많은 덩 사이클 납산 배터리에서, 라미네이트는 포지티브 그리드 내 포지티브 활성 매스를 유지하기 위하여 이용된다. 이 구조는 결국 사이클링 작업 동안 포지티브 활성 매스의 자연적인 팽창으로 인하여 양극판 내로 포함된다. 이는 포지티브 활성 매스가 밀접하여 유지되도록 하며, 이로 인하여 가능한 한 매우 긴 시간 동안 성능을 유지하도록 한다. 예상되는 듀티 사이클 및 환경이 가혹하므로, 개방형 ISS 차량용 애플리케이션을 위한 분리막은 라미네이트를 포함할 것으로 예상된다.
- [0106] i. 글래스 매트-많은 개방형 납산 배터리에서, 글래스 매트는 포지티브 활성 물질과 포지티브 그리드를 밀접하게 유지하기 위하여 사용된다. ISS에 대하여 바람직하게 그러지는 변형 예는 비록 0.1mm 내지 1.0mm의 압축된

두께에서 다양한 화이버 길이 및 너비를 혼합할지라도, 글래스 매트 사용은 계속하는 것이다. 바람직하게는 개방형 ISS 애플리케이션을 위한 새롭거나 개선된 분리막은 이러한 라미네이트를 포함할 것이다.

- [0107] ii. 합성 부직포-부직포 중합 매트는 납산 배터리 내의 활성 물질 리테이너(retainer)로 최근에 이용되어 왔다. 이러한 물질은 일반적으로 폴리에스터로 만들어진다(여기에서 참조로 삽입된 폴리매트 공개 특허 출원, US 2006/0141350 A1 참조). 바람직하게는 개방형 ISS 애플리케이션을 위하여 새롭거나 개선된 분리막이 이러한 라미네이트를 포함할 것이다.
- [0108] iii. 하이브리드-폴리머와 혼합된 글래스의 하이브리드는 하이브리드 매트 내에 포함되며, 이는 부직포의 인열 저항 및 인성과 함께 글래스의 강성 및 산화 저항성을 가질 것이다. 두 가지 물질의 특징을 결합하는 것에 의하여, 우수한 특징을 가지는 매트가 배터리를 위하여 제조될 수 있다. 바람직하게는 개방형 ISS 애플리케이션을 위한 새롭거나 개선된 분리막이 이러한 라미네이트를 포함할 것이다.
- [0109] b. 프로파일 선택-프로파일 또는 리빙(ripping) 디자인의 선택은 일반적인 개방형 납산 배터리의 이점을 추가하는 것으로 자주 고려되지는 않는다. 그러나, ISS 애플리케이션에서, 프로파일 디자인은 배터리 성능에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 낮은 산 이탈의 목표는 프로파일 디자인에 의하여 달성될 수 있다. 역으로, 더 타이트한 리브 공간은 더 사이클 애플리케이션을 위하여 유리하게 작용할 수 있다. 두 가지 사이의 독특한 타협이 요구될 수 있다. 더 짧은 리브 높이와 타이트한 리브 공간을 가지는 새롭거나 개선된 프로파일, 더 좁은 리브, 성벽 모양의 리브 등이 그 예이다.
- [0110] c. 폴리아스파르트산-폴리아스파르트산은 결정 형성을 지체시킨다. 본 발명에 따르면, 폴리아스파르트산은 분리막의 매트릭스에 바람직하게는 직접 첨가되거나, 분리막 상에 코팅되거나, 라미네이트 구조에 코팅되거나 포함되거나, 주입 몰딩 과정 전후에 배터리 케이스의 컨테이너로 코팅되거나, 전해질 또는 라미네이트 구조의 봉지 또는 다공성 백 내에 위치할 수 있다.
- [0111] d. 압축-압축 가능하고, 플렉서블 및/또는 탄성 있는 리브 구조는 수명을 강화할 수 있다. 예를 들면, I-빔 리브 프로파일은 바람직한 압축을 제공할 수 있다.
- [0112] 4) 산 성층화-다양한 개방형 납산 배터리에서, 전해질 내 산의 성층화는 헤비 사이클링 요구 및 완전한 재충전이 되지 않는 애플리케이션에서 이슈가 되어 왔다. 배터리 사이클이 완전 충전 또는 과충전되지 않은 상태에서 반복되는 경우, 배터리 내의 산은 배터리 상부의 물이 있는 곳 및 하부의 황산이 농축된 곳으로 분리될 수 있다. 일반적으로, 배터리 제조업자는 배터리가 물의 전기분해를 촉진하며, 몇몇 단계로 과충전되어야 한다는 것을 명시할 것이다. 이러한 과충전 동안 만들어지는 수소 및 산소는 전해질을 휘저으며 물과 산소를 혼합할 것이다. 앞서 언급한 바와 같이, ISS 애플리케이션에서, 배터리는 산을 혼합하기 위하여 과충전하는 기회가 거의 없는 PSoc 조건에서 유지될 것이다. 그러므로, 산 혼합 또는 분리막으로부터 산 성층화의 지연에 대한 잠재적인 이점이 중요할 수 있다.
- [0113] a. 프로파일 선택-앞서 언급한 바와 같이, 프로파일 선택은 많은 특징을 위한 중요한 속성일 수 있다. 다른 이점은 산 성층화에 대하여 물리적인 장벽으로 작용하도록 분리막의 표면을 가로지르는 수평의 리브를 포함시키는 것이다. 이러한 크로스 리브는 앞서 언급한 네거티브 교차 리브 특허 출원 및 포지티브 크로스 리브 특허와 같은 넓은 범위의 형태를 취할 수 있다.
- [0114] b. 라미네이트 구조-폴리에틸렌 분리막에 부착된 라미네이트 구조는 산 성층화를 막도록 작용할 수도 있다. 물질을 가로지르고 통과하는 패턴으로 화이버를 배열하는 것에 의하여, 글래스 매트는 산이 성층화되지 못하도록 도울 수 있다. 또한, 폴리에틸렌 분리막의 포지티브 및 네거티브 페이스에 라미네이트 구조를 첨가하는 것은 산 성층화를 줄이는 것으로 작용할 수도 있다.
- [0115] c. 표면 영역-산 성층화를 최소화하는 것은 분리막 구조의 표면 영역을 증가시키는 것에 의하여 달성될 수도 있다. 이는 첫째 라미네이트 구조의 화이버 반지름을 줄이거나, 둘째 실리카의 유형 또는 농도에 의하여 분리막의 내부 표면을 늘리거나, 공극률을 증가시키거나, 크로스 리브를 구성하는 등에 의하여 달성될 수 있다.
- [0116] d. 산 고정화-산 성층화를 최소화하는 것은 산을 고정화하는 것에 의해서도 달성될 수 있다. 이는, 예를 들면 제자리에 산을 유지시키는 경향이 있는 크로스 리브를 포함시키거나(도 26 참조), Daramic AJS 기술을 이용하는 것 등을 이용하여 라미네이트 및/또는 분리막 표면에 실리카층을 추가하거나 라미네이트에 실리카를 추가하여 산을 '겔'화하고 고정화할 수 있다.
- [0117] 5) VRLA-밸브 조절 납산(VRLA) 배터리는 자동차 ISS 애플리케이션을 위한 시장에서 중요할 수 있다. 이리

한 유형의 구조에서, 전해질은 분리막의 매트릭스에 흡수되며 유지된다. 이를 위한 우세한 기술은 흡수성있는 글래스 매트(AGM) 분리막을 이용하거나, 결합체로서 실리카와 함께 전해질을 겔화하는 것이다. VRLA 기술에 대한 새로운 접근은 아래에서 상세하게 검토된다.

- [0118] a. 산 젤화 분리막-산 젤화 분리막(AJS)는 과거에도 이용되었던 개념이다. 폴리에틸렌 분리막 내에서 실리카의 높은 함량과 함께 높은 표면적을 가진 실리카를 포함시키기 위하여 분리막을 변형하는 것에 의하여, 새롭거나 개선된 제품이 제작되었으며, 이는 VRLA 디자인에 대하여 지속성 있는 분리막을 만들도록 분리막이 산을 충분히 흡수할 수 있도록 제작되어 왔다. 이러한 새로운 Daramic AJS 분리막은 제조업자로 하여금 VRLA 제품을 생산하기 위하여 표준 개방형 배터리 구조 장비 및 기술을 사용하도록 허락할 수 있다. Daramic AJS 분리막은 사이클링을 개선하는데 있어 우수한 특징을 가지며, 이는 활성 물질의 보관을 막으며 양극판과 밀접해 있다. 실리카와 폴리머 매트릭스는 전해질의 흐름 및 분리를 막으므로, 이는 산 성층화 문제를 방지할 수도 있다.
- [0119] b. 폴리에틸렌/흡수성있는 글래스 매트 하이브리드-AGM 분리막을 가진 배터리 내의 플레이트 공간을 줄이는데 중요한 제한 요인은 플레이트 결함을 극복하고 쇼트 회로의 발생을 방지하는 AGM의 능력이다. 일반적으로, 이러한 쇼트 회로는 배터리가 완전히 조립되고 충전되기까지 나타나지 않으며, 이에 따라 제조 비용이 높아질 수 있다. AGM 분리막의 한 측면 내부 또는 상에 플랫 PE 분리막을 포함시키는 것에 의하여, 배터리의 플레이트 공간은 초반 실패를 증가시키지 않으면서 줄어들 수 있다. PE 분리막은 작은 플레이트 결함들이 쇼트 회로를 유발할 가능성을 줄이며, 설드로 작용할 것이다.
- [0120] c. 다른 라미네이트 하이브리드-다른 라미네이트 시스템, 부직포 또는 다른 글래스 매트는 수용 가능한 VRLA 분리막을 만들기 위하여 플랫 PE 분리막과 함께 사용될 수 있다.
- [0121] 창의성 있는 납산 저장 배터리는 전기 자동차를 위한 주된 전원으로 과위를 공급할뿐만 아니라 하이브리드 전기 자동차, 간단하게는 아이들 스탑 스타트(ISS) 기능을 가지는 ISS 호환 자동차 및 하이브리드 자동차를 위한 재생 전류를 시작하고 복구하기 위한 전원으로써 새로운 기능을 제공하는 것이 요구될 수 있다.
- [0122] 네거티브 교차 리브를 포함하는 분리막의 다양한 변형 및 방법에 관하여 2009년 10월 20일에 출원된 미국 특허 출원 제61/253,096호 "LEAD ACID BATTERY SEPARATORS WITH CROSS RIBS AND RELATED METHODS" 및 2010년 10월 14일에 출원된 미국 특허 출원 제12/904,371호 "BATTERY SEPARATORS WITH CROSS RIBS AND RELATED METHODS"의 전체 상세한 설명 및 도면은 여기에서 참조에 의하여 완전히 포함된다.
- [0123] 분리막의 성능을 유지하거나 개선하기 위하여, 여기서 음극과 마주보는 분리막의 한 측면에 타이트하게 간격 지워진 횡단 리브를 형성하여 분리막의 굽힘 응력을 증가시키는 것이 제안된다(도 5 및 26 참조). 네거티브 교차 리브를 포함하는 Daramic Duralife® 분리막을 가지는 상업적인 인벨로퍼에 관한 여러 테스트는 표준의 평평한 표면을 가진 분리막과 비교할 때 수율의 큰 향상을 나타내었다(도 25 참조). 굽힘 응력을 증가시키는 것은 포장 공정을 개선시키며, 얇아진 베이스웹 또는 백웹(BW) 두께를 가진 분리막으로 인하여 분리막의 전기 저항을 25%까지 줄일 수 있음을 예상할 수 있다.
- [0124] 분리막 두께를 줄이는 것에 의하여, 배터리 성능에 있어서 두 가지 이득을 기대한다. 먼저, 25% 낮아진 분리막 전기 저항은 배터리의 파워 전달 및 충전 수용 능력을 개선할 것이다. 다음으로, 분리막에 의하여 채워지는 적은 부피로 인하여, 전극 사이에 더 많은 산이 있을 수 있다. 많은 배터리들이 제한된 전해질로 디자인되므로, 산과 분리막 매스를 대체하는 것은 배터리의 전기 저장 용량의 면에서 이점이 있을 수 있다.
- [0125] 전극 사이의 산의 양을 증가시키고 분리막 전기 저항을 낮추는 다른 의견들이 있다. 오늘날, 일반적인 PE 분리막은 60%의 공극률을 가지며, 이는 다른 말로 분리막 부피의 40%는 매스(mass)에 의하여 점유된다. 우리가 분리막의 매스를 반, 즉 20%로 줄인다면, 전기 저항은 비슷한 비율로 줄어들 것이고 80%의 분리막 공극률을 낳는다. 가정을 확인하기 위하여, 다양한 공극률을 가지는 실험적인 분리막을 제조하였고 결과적인 전기 저항을 측정하였다(도 7 참조).
- [0126] 특별한 유형의 높은 표면적을 가지는 실리카를 이용하여, PE 분리막은 매우 높은 공극률을 가질 수 있고 전기 저항을 낮출 수 있다. 가장 낮은 전기 저항을 가지는 바람직한 분리막은 네거티브 교차 리브와 얇은 BW 두께 및 매우 높은 공극률의 새로운 실리카를 결합하여 얻어질 수 있다.
- [0127] 분리막의 기능적인 전기 저항을 낮추고 배터리 성능을 개선하는 다른 방법이 있다. 여기서 '기능적인' 전기 저항이라는 용어는 의도적으로 사용되었으며, 분리막의 '측정된' 전기 저항과 구별된다(도 8 및 10 참조). 오늘날 분리막 전기 저항은 전압이 한 쌍의 전극을 통하여 화학적 셀에 적용된 장치와 함께 종종 정량화된다. 저항은 전극 사이에 분리막이 있는 상태에서와 없는 상태에서 측정되며, 이로 인하여 분리막의 전기 저항이

정량화된다. 이러한 방법이 배터리 성능에 대한 분리막의 영향을 예측하도록 해 줌에도, 중요한 요소 미싱, 즉 가스 포획이 있다.

[0128] 전극이 충전되면, 포메이션 또는 충전 동안, 산소 및 수소는 양극 및 음극에서 각각으로 만들어진다. 전해질이 재빠르게 이들 가스로 포획됨에 따라, 버블이 만들어진다. 전해질 내에 이러한 버블이 형성됨에 따라, 이들은 큰 덩어리로 합쳐지며 막 부어진 맥주 잔에 있는 이산화탄소와 같이 전해질의 표면으로 올라온다. 그러나, 가스를 내보내는 과정이 비교적 느리며, 배터리 성능에 많은 영향을 준다. 맥주 잔과 같이, 이들 작은 버블들은 분리막을 포함하는 다양한 표면에 부착된다. 버블들은 전해질이 부족한 영역에 부착되며, 이들 영역은 높은 저항을 가지는 영역이 된다. 그러므로, 분리막의 '기능적' 전기 저항은 측정된 전기 저항과 같이 설명될 수 있으며, 이들 가스 버블들에 의하여 덮이는 표면 영역의 비가 고려되어야 한다.

[0129] 포획된 가스를 측정하기 위하여, 셀이 표준 및 변형된 분리막과 함께 준비되었다(도 9 참조). 포메이션 및 과충전 후 전해질 레벨은 각 셀마다 기록되었고, 진공은 가스를 배출하도록 유도되었다; 레벨의 차이는 포획된 가스로써 정의된 것이다. 기준 선을 만들기 위하여, 셀은 분리막 없이 테스트되었으며; 대신 글래스 로드는 전극 공간을 유지하기 위하여 사용되었다. 이러한 작업으로부터 전극과 관련된 가스 포획의 양에 대한 정보를 얻을 수 있었다. 아래 표 5에서 알 수 있는 바와 같이, 표준 분리막을 추가하는 것은 분리막 없는 셀에 비하여 포획된 가스의 양을 두 배 이상으로 높일 수 있다. 변형된 분리막, 즉 네거티브 교차 리브를 포함하는 Daramic Duralife 이용하여, 표준 분리막과 관련된 가스 포획을 약 50%까지 줄일 수 있다.

[0130] [표 5]

Description	Height Change after gas evacuation	Est. Gas Volume
	(mm)	(cc)
<b>Cell with no separator (glass rods)</b>	<b>6.9</b>	<b>52.3</b>
<b>Cell with standard separator</b>	<b>15.6</b>	<b>118.0</b>
<b>Standard separator (Minus Plate)</b>		<b>65.7</b>
<b>Cell with no separator (glass rods)</b>	<b>6.9</b>	<b>52.3</b>
<b>Cell with DuraLife® separator</b>	<b>11.6</b>	<b>87.8</b>
<b>DuraLife® separator (Minus Plate)</b>		<b>35.5</b>

[0131]

[0132] 앞서, 개선된 포장 공정을 위하여, 네거티브 교차 리브를 추가하는 것에 의하여 분리막 전기 저항을 낮춤으로써, 오늘날 이용 가능한 것보다 얇은 백웍 두께를 가지는 분리막 물질을 제안하였다. 초기에는 네거티브 교차 리브가 가스 포획을 증가시킬 것이라는 염려가 있었다. 이제 네거티브 교차 리브는 표준 분리막보다 적은 가스를 포획하는 Daramic Duralife 포함되어 있다는 것이 중요하다. 네거티브 교차 리브 패턴이 작은 가스 버블들을 더 큰 버블로 응집하는 매개체로 작용하며, 부력이 표면 부착력보다 더욱 커져 표준 분리막을 사용할 때보다 가스가 더 빨리 빠져 나가도록 한다는 것이 입증되었다.

[0133] 지금까지, 우리는 두 개의 독립 액션을 가지는 표준 분리막에 비하여 25 내지 25%까지 전기 저항을 낮추는 방법을 입증하였다. 우리의 테스트를 통하여, 우리는 또한 기능적 분리막 전기 저항으로 환전 등가를 낡아 분리막 표면에 포획된 가스의 양을 40% 이상 줄이는 방법을 발견하였다. 이러한 변화들을 결합하여, 일반적인 분리막 값의 50 내지 25% 수준으로 기능적 저항을 낮출 수 있는 것으로 기대된다. 이는 마이크로 하이브리드 배터리, ISS 차량용 배터리 등에서 파워 전달 및 충전 수용을 개선할 수 있다.

[0134] 우리는 마이크로 하이브리드 배터리가 고전력 자동차 배터리 및 고에너지 딥사이클링 배터리의 하이브리드인 것을 제안하였다. 이러한 애플리케이션에서 요구되는 딥 사이클링 양상을 개선하는 내용에 대하여 설명하겠다. 납산 배터리가 빈번하거나 깊게 순환되는 경우, 포지티브 활성 물질이 쉐딩하고, 네거티브 활성 물질은 황산화될 것이고, 네거티브 러그(lug)는 얇아질 것이며, 부분 충전 상태에서 산은 특히 성층화되기 쉽고, 결국 하이드레이션 쇼트가 분리막을 통하여 발생할 수 있다. 많은 디자인 옵션들이 이러한 상황을 해결하기 위하여 연구되었

으나, 분리막에 관하여 더 검토하겠다. 우리가 활성 물질을 제자리에 오랫동안 유지할 수 있다면, 우리는 배터리의 기능적인 수명을 연장할 수 있다. 활성 물질의 쉐딩을 방지하기 위하여, 두 가지 옵션이 있다: 먼저, 분리막 상의 리브의 수를 증가시켜 포지티브 활성 물질을 제자리에 유지하기 위한 접촉 포인트를 더욱 많이 제공하는 것이다; 그리고, 다음으로 글래스 매트와 같은 라미네이트를 분리막에 추가하는 것이다.

[0135] 라미네이트는 포지티브 활성 물질의 쉐딩을 막기 위하여 포지티브 지지대를 제공한다. 그러나 이러한 라미네이트는 가스 포획을 증가시켜 기능적인 전기 저항을 증가시키고 배터리의 전력 전달 및 충전 수용을 낮추지 않도록 신중하게 선택되어야 한다. 이전에 기술된 방법들을 이용하여, 다양한 라미네이트를 포함하는 분리막에 대한 가스 포획 테스트를 수행하였다. 실험실에서, 우리는 다양한 라미네이트의 영향을 관찰하기 위하여 플레이트 및 분리막과 연관되어 포획된 가스의 양을 먼저 결정하였다. 테스트로부터 우리는 가스 포획 수준에 관하여 다양한 라미네이트 간의 큰 차이를 볼 수 있다. 그러므로 포지티브 활성 물질의 쉐딩에 대하여 양호한 보호를 유지하면서 양호한 충전 수용 및 파워 전달을 유지하기 위하여, 정확한 라미네이트를 선택할 필요가 있다(도 12 및 13 참조).

[0136] 사이클링 및 양호한 전기적 성능 간의 다른 시너지 포인트가 있다. 우리의 초기 작업에서 우리는 전극 사이의 전해질을 증가시키는 방법을 발견하였다. 이는 분리막의 백셉 두께를 낮추고, 분리막의 공극률을 높이며, 분리막에 포획되는 가스의 양을 줄이는 것에 의하여 얻어졌다. 일반적으로, 우리는 이러한 단계들이 하이드레이션 쇼트, 산 성층화의 시작 및 음극의 황산화를 막을 것으로 믿는다. 그러므로, 우리는 플레이트 사이의 더 많은 산이 충전 수용, 파워 전달을 개선할 것이고 마이크로 하이브리드 애플리케이션에 사용되는 배터리의 기능적 수명을 연장시킬 것이라고 믿는다.

[0137] 이를 위하여, 우리는 배터리 개선을 위한 분리막 개념을 제안한다. 배터리의 파워 출력 및 충전 수용을 개선하기 위하여, 분리막의 전기 저항을 줄이는 방법은 1) Duralife 분리막에 있는, 얇은 분리막을 허락하는 네거티브 교차 리브 및 2) 분리막의 공극률을 크게 증가시키고 전기 저항을 과감하게 줄이는 방법을 포함한다. 앞서 언급된 변형은 플레이트 간의 이용 가능한 산을 증가시키는 작용도 할 것이며, 이에 따라 전해질이 제한되는 경우 배터리의 전기 용량을 증가시킬 것이다. 플레이트 간의 산의 양 또한 증가시키기 위하여, 우리는 더 나은 전기적 성능을 나타내는 가스 응집 및 이동 방법을 제안하였다.

[0138] 특히 딥 사이클링 애플리케이션에서 납산 배터리의 기능적인 성능을 확장하기 위하여, 우리는 헤비 사이클링 동안 쉐딩되기 쉬운 포지티브 활성 물질의 접촉 포인트를 더 많이 제공하기 위하여 리브의 수를 증가시킬 것을 제안하였다. 활성 물질의 쉐딩을 막기 위한 다른 방법은 분리막에 라미네이트를 추가하는 것이다. 그러나, 이러한 라미네이트는 포획되는 가스의 양을 최소화하고 배터리의 전력 전달 및 충전 수용을 최대화하기 위하여 신중하게 선택되어야 한다. 분리막을 통한 하이드레이션 쇼트를 방지하거나 산 성층화의 시작을 최소화하는 것에 의하여 수명을 연장할 수 있다(도 14 참조).

[0139] 우리는 마이크로 하이브리드 애플리케이션에 관한 이러한 새로운 개념이 현재의 시장 요구를 반영하는 제품에 즉시 적용될 수 있다고 믿는다. 예를 들어, 개선된 인벨로퍼 공정은 공장 효율 개선을 바라는 배터리 제조업자에게 이점이 될 것이다. 가스 포획량을 줄여 전력 및 전기 기능성을 개선하는 분리막의 변형은 현재의 배터리의 등급을 높이고자 하는 배터리 제조업자에게 이점이 될 것이다.

[0140] 본 발명은 미세다공성 물질(예, 1 마이크론 이하의 공극)에 적합하지만, 고무, PVC, 합성 목재 펄프(SWP), 글래스 화이버, 셀룰로오스 화이버, 폴리프로필렌 및 그들의 조합으로부터 만들어진 분리막을 포함하는 다른 다공성 및 마크로다공성(예, 1 마이크론보다 큰 공극) 물질에도 적용될 수 있다.

[0141] 본 발명의 한 실시예에 따르면, 개선되고, 독특하며, 및/또는 고성능을 가지는 ISS 납산 배터리 분리막, 예를 들면 개선된 ISS 개방형 납산 배터리 분리막, 이러한 분리막을 포함하는 ISS 차량용 배터리, 생산 방법 및/또는 사용 방법이 제공된다. 본 발명의 실시예에 따른 바람직한 ISS 차량용 배터리 분리막은 여러 분리막의 특성을 동시에 가지며 네거티브 교차 리브 및 PIMS 미네랄을 포함할 것이다.

[0142] 본 발명은 ISS 개방형 납산 배터리를 위한 분리막, 예를 들면 폴리올레핀 분리막, 바람직하게는 충전된 폴리에틸렌 분리막에 한정되는 것은 아니며, 캐패시터, 어큐물레이터, 젤 배터리, 폴리머 배터리, 카본 배터리, 배터리/커패시터 조합, 전기화학적 셀, 다공성 막, 다공성 필름, 다공성 라미네이트, 코팅된 막 및 그들의 결합을 위한 분리막에도 적용될 수 있다.

[0143] 본 발명의 한 실시예에 따르면, 개선되고, 독특하며, 및/또는 복잡한 성능을 가지는 배터리 분리막, 납산 배터리 분리막, 개방형 납산 배터리 분리막, 강화된 개방형 납산 배터리 분리막, ISS 또는 마이크로-하이브리드 배

터리 분리막, ISS 개방형 납산 배터리 분리막, ISS 강화된 개방형 납산 배터리 분리막, 이러한 분리막을 포함하는 배터리, 이러한 배터리 또는 분리막을 포함하는 시스템 또는 차량, 제조 방법 및/또는 사용 방법에 관한 것이다.

- [0144] 현재의 분리막 기술은 개별 분리막에 대하여 하나 또는 두 개의 중요한 특성을 다루므로, 본 발명에 따른 바람직한 배터리 분리막은 여러 분리막 특성들을 동시에 다루고 최적화한다. 이러한 실시예에 따라, 본 발명은 여러 분리막 특성들을 동시에 다룰 필요를 인식하는 것이고, 특정의 여러 분리막 특성 조합들을 선택하는 것이며, 아래에 기술되는 바와 같이 상업적으로 성공할 수 있는 복수의 특성 배터리 분리막들을 만드는 것이다.
- [0145] 연료 소비 및 배기관 방출을 줄이기 위하여, 자동차 제조업자들은 다양한 단계의 전기 하이브리드화를 실시하였다. 한 형태의 하이브리드 전기 자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV)는 종종 '마이크로 HEV' 또는 '마이크로-하이브리드'로 불린다. 이러한 마이크로 HEV 또는 개념에서, 자동차는 아이들 스탑/스타트(ISS) 기능 및 잦은 재생 회동을 가진다. 비용 절감을 위하여, 많은 자동차 제조업자들은 ISS 기능과 연관되는 전기 기능성을 충족시키기 위하여 개방형 또는 강화 개방형 납산 배터리(EFB)를 고려하고 있다. 이러한 배터리에 관한 기능성이 종종 SLI(Starting Lighting and Ignition) 배터리와 같은 표준 자동차 애플리케이션과 상이하므로, 이는 ISS 또는 마이크로-하이브리드 배터리 분리막의 향상된 성능 또는 다른 기능의 결과를 낳는다.
- [0146] 본 발명의 실시예에 따르면, 개선되고, 독특하며, 및/또는 복잡한 성능의 배터리 분리막, 납산 배터리 분리막, 개방형 납산 배터리 분리막, 강화 개방형 납산 배터리 분리막, ISS 또는 마이크로-하이브리드 배터리 분리막, ISS 개방형 납산 배터리 분리막, ISS 강화 개방형 납산 배터리 분리막, 이러한 분리막을 포함하는 배터리, 이러한 배터리 또는 분리막을 포함하는 시스템 또는 차량, 이들의 제조 방법, 및/또는 사용 방법을 제공한다.
- [0147] 하나의 가능한 실시예가 개방형(vented or flooded) 납산 배터리임에도, 이러한 배터리는 강화 개방형 납산 배터리(EFB), 밸브 조절 납산(VRLA) 배터리, 저유지 납산 재충전용 배터리, 흡수성 글래스 매트(AGM) 배터리, VRLA AGM 배터리, 젤 배터리(젤 셀), VRLA 젤 배터리, 실드(sealed) 납산 배터리, '산-제한' 디자인 배터리, "제조함" 배터리(양극판에 포함된 산소는 음극판에 포함될 예정인 수소와 재결합하여 물을 만들 것임), 폴리머, 카본 납산 또는 다른 배터리, 커패시터, 슈퍼커패시터, 어큐뮬레이터, 배터리/커패시터 조합 등을 제공한다.
- [0148] 또한, 본 발명의 개선된 분리막은 ISS 차량용 배터리, ISS 시스템, ISS 차량들에 특별히 적용되거나 다른 배터리 또는 장치에 사용될 수 있다.
- [0149] 재생 회동이 있거나 없는 마이크로 HEV 및 ISS는 배터리 및 배터리 분리막에 대한 새로운 요구를 만든다. 이러한 새로운 요구는 본 발명의 분리막, 배터리, 시스템 또는 방법 중 어느 실시예에 의하여 다루어질 수 있다.
- [0150] ISS 개방형 납산 배터리는 100% 충전 상태에서 작동되는 전형적인 SLI 배터리와 달리, 대략 50 내지 80%의 부분 충전 상태(PSoC)에서 작동될 것이다. 재생 회동 및 잦은 재시작으로, 배터리는 얕은(shallow) 충전 및 재충전 사이클을 경험할 것이다. 전기 시스템의 디자인에 따라, ISS 차량용 배터리는 일반적으로 과충전 상태로 가지 않아, 산 혼합을 위하여 유용할 수 있는 산소 및 수소 가스를 만들 것이다.
- [0151] 납산 배터리는 새로운 애플리케이션으로 계속하여 성장하고 확장한다. 하나의 성장하는 애플리케이션 카테고리는 배터리가 빈번하고 깊게 방전되는 딥 사이클링으로 언급된다. 이러한 애플리케이션의 예는, 파워 전기 포트 트럭, 골프 카트 등에 사용되는, 예를 들어 아이들-스타트-스탑, 파워 백업, 바람 또는 태양 관련 재생 가능 에너지 및 트랙션 관련 마이크로-하이브리드 차량을 포함한다.
- [0152] 납산 배터리가 이러한 딥 사이클링 애플리케이션에 사용되고 있으므로, 특히, 마이크로-하이브리드 차량에 대한 사용 적합성을 개선하기 위하여 많은 작업이 필요하다. 이를 위하여, 과학자들은 활성 매스의 전도도 및 활용도를 개선하고, 황산화의 유해한 효과를 방지하며, 그리드 및 러그 부식을 최소화하고, 활성 물질 shedding을 방지하기 위한 다양한 옵션들을 연구하고 있다(도 16 참조). 심지어 납산 배터리가 100년 이상 상업적으로 이용되었음에도, 여전히 개선되고 있다.
- [0153] 본 발명의 한 실시예에 따르면, 새롭고, 개선되며, 고성능, 및/또는 복잡한 성능의 분리막이 이러한 딥 사이클 애플리케이션에서 납산 배터리의 기능성을 넓히기 위하여 긍정적인 영향을 줄 수 있다. 배터리 산업이 커져감에 따라, 최근에는 많은 연구들이 마이크로-하이브리드 차량용 분리막의 개발에 초점을 맞추고 있으나, 이러한 진전들은 넓어지는 딥 사이클링 시장에도 유리할 것으로 믿어진다. 상황 정보를 제공하기 위하여, 우리는 분리막 디자인에서 만들어진 역사적인 성과에서 시작하며, 최근 작업 또는 현재 진행 중인 작업으로 맺을 것이다.

- [0154] 도 17과 같이, 역사적으로 납산 배터리는 목재 조각, 고무, 소결된 PVC, 함침 셀룰로오스 물질로 이루어진 분리막을 사용하였다. 분리막으로써, 이러한 물질들은 다양한 이유로 세계적으로 쇠퇴하고 있다. 도 18 및 19를 참조하면, 우리는 구식 기술을 근본적으로 대체하는 새로운 분리막들에서 발견된 몇 가지 특성에 초점을 맞춘다: 1) 구멍 크기 분포, 2) 산 이탈, 3) 산화 환원, 및 4) 용접성. 분리막의 구멍 크기의 중요성을 이해하기 위하여, 우리는 먼저 활성 물질에 사용되는 납 입자가 1 내지 5 마이크론의 평균 반지름을 가진다는 것을 알아야 한다. 분리막을 통한 납 입자의 이동을 막고 이로 인하여 전극 사이의 전기 전도도의 포인트의 형성을 방해하기 위하여, 역사적인 분리막 물질로부터 PE 분리막과 같이 서브 마이크론 구멍을 가진 분리막 물질로의 전환이 있었다.
- [0155] 다음 이슈는 산 이탈이며, 이는 분리막에 의하여 점유되는 부피를 암시한다. 분리막이 점유하는 부피가 클수록 전극 사이에서 이용 가능한 산은 적다. 일반적으로 낮은 분리막 부피와 많은 산은 배터리 용량을 증가시키고, 특히 배터리 내 산 부피에 의하여 제한되는 경우 방전 속도를 증가시킬 수 있다. 새로운 분리막 물질일수록 이전보다 적은 부피를 차지하므로, 예정된 수명을 통하여 기능을 수행하기 위하여 더 많은 산화 저항성이 요구된다. 간략하게, 플레이트 사이에 더욱 많은 산을 허용하는 분리막들은 전형적으로 더욱 얇은 백웍 두께를 가지며, 이로 인하여 산화 공격을 더욱 잘 견뎌낼 필요가 있다.
- [0156] 역사적인 관심의 마지막 포인트는 주머니 또는 슬리브로 형성되는 능력이다. 종종 납산 배터리의 기능적 수명은 모싱(mossing), 측면 또는 아래 쇼트로 인하여 갑자기 끝날 수 있다. 모싱에 의하여, 심지어 머드룸이 있는 경우라도, 우리는 활성 물질이 쉐딩되며 분리막 측면 또는 아래 주변에 전도성 브리지를 형성하였다는 것을 의미한다. 포켓 또는 슬리브 내로 만들어질 수 있는 분리막은 이러한 유형의 실패를 크게 줄이거나 막을 수 있다.
- [0157] 지금까지, 우리는 이온과 전해질의 자유로운 흐름을 허락하면서 양극과 음극을 분리하는 가장 기본적인 분리막의 기능을 이야기하였다. 도 20을 참조하면, 우리는 분리막의 활성 기능을 보며, 종종 안티몬 중독이라 불리는 것을 숨기고 있다. 배터리의 수명 동안, 포지티브 그리드에 첨가되는 안티몬의 일부는 전해질에 용해되며 이동하여 음극의 표면에 증착될 것이다. 안티몬의 석출은 음극을 감극하며, 이로 인하여 충전 동안 양극에 더욱 큰 전압이 부과되도록 한다. 배터리가 충전되면, 음극에서 석출되는 안티몬은 황산 납이 스폰지 납으로 다시 전환되기 전에 물의 가수분해를 촉진할 것이다. 그러므로, 충전 전류의 일부는 저장되지 않고 물로부터 수소 및 산소를 만드는데 소비될 것이다.
- [0158] 이러한 안티몬 이슈에 대하여, 배터리 제조업자들은 안티몬의 농도를 줄이거나 이를 완전히 제거하였다. 그러나, 딥 사이클 애플리케이션에서, 안티몬으로 합금하는 많은 장점들이 있다(도 21 참조). 배터리가 깊게 방전될 때, 납은 약 40%의 볼륨 증가와 함께 황산 납으로 전환되며, 이는 셀 내의 팽창을 이끈다. 안티몬 합금은 그리드의 강도를 증가시키며 유해한 변형을 방지하고 충전 동안 황산 납이 납으로 다시 전환되는 것을 도울 수 있다. 다음으로, 안티몬 합금이 활성 물질과 그리드 간의 인터페이스를 개선하는 것이 경험을 통하여 알려져 있다. 개선된 인터페이스로, 활성 물질의 유용한 용도와 개선된 충전 수용을 기대할 수 있다. 안티몬에 대한 가장 중요한 이유는 포지티브 그리드의 부식률을 낮추거나 지연시키는 것이다. 금속공학 분야에서의 앞선 연구를 공개하지 않고, 안티몬 합금은 빈번하게 방전되는 배터리에서 그리드 부식을 낮추기 위한 하나의 전형적인 디자인 변경이다.
- [0159] 본 발명의 실시예에 따르면, 배터리 제조업자들은 안티몬 관련 앞서 언급한 장점들을 취할 수 있으며, 적절한 분리막을 선택하는 것에 의하여 해로운 영향들이 해결될 수 있다. 적절하거나 바람직한 분리막들은 변형되고, 새롭고, 개선되며, 및/또는 복잡한 성능의 PE 분리막이다. PE 분리막은 원동력, 인버터 배터리, 골프 카트 및 재생 가능한 에너지와 심지어는 낮은 물 손실을 위한 엄격한 OEM 사양을 가지는 SLI 애플리케이션과 같은 딥 사이클링 애플리케이션에서 수년 동안 이용되어 왔다. 그러므로, 안티몬 합금을 이용하는 경우, 장점을 완전히 이용하고 관련된 해로운 효과를 제거하는 적절한 분리막을 선택하는 것이 중요하다.
- [0160] 앞서 나타낸 바와 같이, 납산 배터리 분야의 많은 과학자들은 ISS 또는 마이크로-하이브리드 차량 관련 요구를 충족시키는데 크게 초점을 맞추어 왔다. 도 22를 참고하면, ISS 또는 마이크로-하이브리드 애플리케이션의 요구는 SLI 배터리에 관한 고전력 요구와 원동력 애플리케이션의 딥 사이클링 요구를 포함한다.
- [0161] 우리는 배터리의 고전력을 위한 분리막에 대한 변형을 보는 것으로 시작한다. 내부 저항이 낮아질 때 더욱 많은 파워가 배터리로부터 얻어질 수 있다. 전극 사이에 더욱 많은 산을 제공하는 것에 의하여 확산 관련 제한이 해결될 수 있으며, 더욱 많은 파워가 얻어질 수 있다. 분리막 저항은 종종 실험실 장치에서 배터리 외부에서 특징된다. 이러한 장치로부터 유도된 값이 일반적으로는 유용하지만, 우리는 중요한 요소 손실, 즉 가스 포획이 있는 것으로 생각한다(도 23 참조). 개방형 납산 배터리에서 가스는 충전 전류에 따라 다양한 등급으로 생성된다.

이러한 가스는 결과적으로 배터리를 벗어날 것이나, 잠시 동안 전극 및 분리막 표면에 부착될 것이다. 가스가 부착되면, 이는 이온 전도를 위한 데드 존이 된다. 우리는 분리막에 부착된 가스의 양을 약 40%까지 효율적으로 줄이는 방법을 발견하였다. 분리막에 관한 가스를 바람직하게는 40% 이상으로 줄이는 것에 의하여, 분리막에 관한 기능적인 이온 저항에 대한 현저한 개선이 배터리의 파워 성능을 개선할 것이다.

[0162] 배터리의 파워를 개선하기 위한 다른 방법은 전극 사이의 산의 양을 증가시키는 것이다(도 24 참조). 본 발명의 한 실시예에 따르면, 이는 분리막에 대한 단계적인 변형을 통하여 행해지고 있다. 먼저, 분리막의 산화 저항이 감소되어 분리막의 근본적인 기능을 줄이지 않고 분리막의 질량이 감소되며, 이로 인하여 전극의 전기적 쇼트를 막을 수 있도록 개선될 필요가 있다. 줄어든 질량으로, 분리막은 여전히 배터리 내로 조립되도록 적절한 기계적 특성을 가져야 한다. 이러한 두 가지 특징은 구멍에 대한 저항성과 굽힘 강성이다. 구멍 저항과 강성의 적절한 수준을 유지하면서 산화 저항을 개선하면, 분리막 질량은 전극 사이의 전해질의 볼륨을 증가시키기 위하여 줄어들 수 있다. 전극 사이의 이용 가능한 더 많은 산들로, 배터리는 산 확산에 관한 문제들에 덜 직면하게 되며, 이로 인하여 파워 출력을 개선한다. 도 24의 표는 마이크로-하이브리드 배터리 애플리케이션을 위하여 노스캐롤리나, 엘엘씨 어브 샤프트, Daramic에 의하여 제공되고 있는, 선택된 표준 Daramic®HP 및 DuraLife®분리막을 비교한 결과를 나타낸다.

[0163] 두 분리막을 비교하면, 우리는 DuraLife®분리막은 Daramic®HP에서 발견된 높은 구멍 저항을 유지하면서, 산화 저항의 큰 증가를 입증하며, 질량이 약 15% 낮아진 것을 알 수 있다. 분리막의 낮은 질량은 DuraLife®분리막에 의하여 대체되는 낮은 산 및 이로 인한 플레이트 간의 많은 산을 의미할 수도 있다. 마이크로-하이브리드 애플리케이션에 주력하는 제조업자들은, 표준 PE 분리막과 비교하여 빠른 방전 동안 낮은 배터리 저항 및 높은 파워 출력을 가지는 Daramic DuraLife® 분리막을 포함하는 배터리를 찾고 있다.

[0164] 마이크로 하이브리드 애플리케이션에 관한 다른 주된 도전은 배터리의 수명을 연장하는 능력이다. 이러한 애플리케이션에서 배터리는 종종 부분 충전 상태에서 작동하며, 차량이 멈추어 있는 시간 및 방전 사이에 완전히 재충전되지 않고 멈추어 있는 동안 전기적 듀티의 양에 따라 다양한 정도로 방전된다.

[0165] 각종 멈춤 후 엔진을 재시작하기 위하여 파워를 빠르게 부양하는 것 이외에도, 배터리는 배터리의 기대 수명 동안 수만의 얇은 사이클을 경험할 수도 있다. 이러한 배터리가 순환될 때, 산 구배를 발생시킬 기회가 있다(도 25 참조). 셀의 아래에 산이 집중되면, 전기 화학적 반응은 전극의 상부로 더욱 제한될 것이며, 이는 미숙한 커패시티 손실을 이끌 것이다. 딥 사이클 애플리케이션에서, 충분한 과충전은 산 혼합 및 산 성층화 방지를 도울 가스 버블을 만들 것이다. 그러나, ISS와 같이 배터리가 거의 완전히 충전되지 않는 애플리케이션에서, 산 성층화를 방지하기 위하여 다른 수단이 적용되어야 한다.

[0166] 산 성층화를 방지하기 위한 다른 수단을 사용하기 위하여, 그 메커니즘을 먼저 이해하는 것이 중요하다. 전류가 부분 충전 상태의 배터리에 적용되면, 황산 납은 전환되며, 높은 농도의 황산이 플레이트 표면 상에 초기 형성된다. 이러한 예에서, 황산의 경계 레이어는 플레이트 표면에 인접하여 형성될 것이다. 이러한 산 레이어가 벌크 산보다 더욱 농축되어 있으므로, 벌크 공간에서 더 낮은 농도의 산과 혼합하거나 확산하기 위한 구동력이 있을 것이다. 확산력 외에도, 중력이 이러한 경계 레이어에서 활성일 수도 있다. 불행히도, 고농축 황산은 벌크 산보다 10 내지 20% 무겁고, 이 경계 레이어는 밀집 컬럼과 같이 작용하며, 셀의 아래에 산을 농축시킬 것이다. 산 성층화를 향한 이러한 경향은 특히 산이 분리막에 의하여 고정되지 않는 부분 충전 상태에서 작동하는 개방형 배터리에서 발견된다. VRLA 배터리에서 충전하자 마자, 전극 표면에서 생산된 농축된 산은 즉시 전극 사이의 전체 공간을 채우는 글래스 화이버와 접촉하며, 화이버를 교차하는 모세관 작용은 산을 성층화하는 경향을 줄이는 중력에게 저항력을 제공한다.

[0167] DuraLife 분리막의 도입과 함께, 개방형 납산 배터리에서 산 성층화를 줄이는 것으로 믿어지고 실제 배터리 테스트가 긍정적인 결과를 확신하는 디자인 변경이 있다. 가장 우선적으로, DuraLife 분리막은 전통적인 분리막보다 약 15% 적은 부피를 차지한다. 그러므로, 전극 사이에 더욱 많은 산이 이용 가능하며, 이는 전기적 성능을 최대화하는데 중요하다. 다음으로 알아야 할 디자인 파라미터는 바람직하게는 네거티브 교차 리브 구조이다(도 26을 참조). 일반적으로, 음극을 마주보는 분리막의 표면은 평평하거나 수직 또는 세로 방향의 미니 리브들을 가진다(도 25 참조).

[0168] 다시 도 26을 참조하면, DuraLife 분리막과 관련하여 바람직한 네거티브 교차 리브 디자인은 수평 또는 가로 방향의 수많은 작은 미니 리브를 가진다. 전해질은 수평 방향의 많은 작은 미니 리브들이 있는 것과 같은 수준으로 고정되는 것으로 믿어진다(도 26 참조). 이러한 네거티브 교차 리브는 산 농도구배의 발생을 막는 AGM 분리막의 기능에 기계적인 배리어 차이 및 유사점을 제공한다. 네거티브 교차 리브 디자인은 무거운 산이 아래로 흐

르는 것을 막기 위하여 수백 개의 작은 가로지르는 댐을 상부에 만드는 것과 같다.

[0169] 산 성층화를 막는 것 외에도, 네거티브 교차 리브의 디자인은 다른 영역에서 도움을 줄 수도 있다. 빠른 방전의 경우, 음극으로 산이 확산되는 속도는 고전력이 요구되는 경우 종종 제한 요인이 된다. 그러므로, 네거티브 교차 리브 디자인은 수백의 미니 댐을 만들어, 전극 표면을 균일하게 가로지르는 수백 개의 산의 미니 풀을 차례대로 만든다. 지금까지, 우리는 산 성층화를 방지하고 파워 전달을 개선하기 위한 가능한 메커니즘을 다루었다. DuraLife 분리막은 파워 전달을 개선하기 위하여 발견되었으며, 마이크로-하이브리드 배터리 테스트에서 산 성층화를 줄였다. 앞으로의 테스트에서, 우리는 다양한 메커니즘을 더욱 잘 이해할 것이며, 이러한 새로운 애플리케이션에 대한 분리막의 기여를 강화할 것이다.

[0170] 딥 사이클링 배터리의 수명을 연장시키기 위한 다른 예는 포지티브 활성 물질의 웨딩을 막는 것이다. 이를 위하여, 분리막은 종종 글래스 매트와 같은 부직포 라미네이트와 결합된다(도 27 참조). 라미네이트 구조는 일반적으로 양극과 직접 접촉하는 분리막의 표면에 적용된다. 수년 동안 딥 사이클링 배터리의 기능적 수명을 연장하기 위한 상업적인 접근이 있어왔다. 그러나, 이전 라미네이트 구조는 배터리의 파워 출력을 낮추었다. 마이크로-하이브리드 배터리에서, 그 애플리케이션은 사이클링 능력 및 파워 출력을 동시에 개선할 것을 요구한다.

[0171] 이에 따라, 마이크로-하이브리드 애플리케이션을 위하여 라미네이트 구조를 최적화하기 위한 연구가 최근까지 진행되어 왔다. 먼저, 라미네이트는 배터리의 예상 수명 동안 활성 물질의 웨딩을 방지하는 기계적 특성을 가져야 한다. 이러한 요구를 충족시키기 위하여, 라미네이트는 화이버 구조 및 산화 공격에 저항성이 있는 물질로 만들어져야 한다. 둘째, 라미네이트는 가능한 한 적은 양의 산을 이탈시켜 산의 이용 가능성을 최대화시켜야 한다. 가능한 한 적은 양의 산을 이탈시키는 것은 가장 낮은 평량의 물질이라는 것을 내포한다. 평량이 감소함에 따라, 기계적 특성도 종종 저하된다. 그러므로, 이 특성들을 동시에 최적화하는 것이 목표이다. 두 물질(분리막, 라미네이트)의 결합 포인트에 있는 라미네이트가 낮은 평량으로 만들어지는 것이 다른 목표이다. 물질을 결합하기 위한 보통의 기술은 분리막과 라미네이트의 리브 표면에 접착제를 적용하는 것이나, 얇은 라미네이트인 경우 접착제는 종종 인접 레이어로 스며들어(wick), 공정 상의 문제를 만든다. 다른 결합 접근은 라미네이트 구조를 리브 상부에 음속으로 용접하는 것이며, 이로 인하여 시스템 전체에서 접착제를 제거한다. 이러한 종류의 접근은 라미네이트가 매트에서 유효한 양의 합성 화이버를 가질 때에만 실용적이다.

[0172] 본질적으로 명확한 것은 아니나 배터리의 에너지 변환, 즉 가스 포획을 실질적으로 제한할 수 있는 다른 라미네이트 기준이 있다. 납산 배터리가 과충전되면, 물의 가수분해로 인하여 수소와 산소가 형성된다. 개방형 배터리에서, 이러한 가스들은 결과적으로 탈출할 것이다. 그러나, 소정 시간 동안, 이러한 기스들은 전극, 분리막 및 배터리의 수명 연장을 위하여 포함된 라미네이트 구조의 표면에 부착될 것이다. 가스가 포획되면, 배터리 내 전해질의 높이 증가에 의하여 입증된 바와 같이 전해질은 전극 사이의 공간으로 밀려 나온다. 가스는 심한 절연체이므로, 이온 전도의 경로는 크게 줄어든다. 그러므로 가스 포획을 최소화하기 위한 라미네이트의 최적화는 딥 사이클 또는 마이크로-하이브리드 애플리케이션에서 납산 배터리의 파워 및 전기 용량을 최대화시키기 위하여 중요한 역할을 한다.

[0173] 도 28을 참조하면, 개요가 개시되어 있다. 과거 100년 동안 납산 배터리는 새로운 애플리케이션에 대한 다양한 요구에 대하여 가장 진화적인 방법으로 발전되어 왔다. 이러한 요구를 충족시키기 위하여, 분리막을 포함하는, 구조의 물질에 대한 변화가 생겨 났다. 이러한 시간 동안, 분리막은 울트라 하이 분자량 폴리에틸렌(Ultra High Molecular Weight Polyethylene, UHMWPE)와 같은 합성 물질로 변해 왔다. 쇼트 방지, 수명 연장을 위한 개선된 산화 저항 및 포장 가능성으로 인한 측면 및 하부 쇼트 방지를 위하여, 이러한 합성 물질들은 분리막으로 하여금 미세다공성이 되는 것을 허용한다. 이러한 유형의 PE 분리막은 안티몬 독성을 막고 관련된 물 손실을 줄이기 위하여 분리막 내로 첨가제를 포함시키는 것과 같이 다른 기능을 추가하는 가능성을 제공하였다.

[0174] 마이크로-하이브리드와 같은 새로운 시장 기회를 충족시키기 위하여, 우리는 분리막을 포함하는 구조의 물질 변화가 요구된다는 것을 확신한다(도 29 참조). 마이크로-하이브리드 애플리케이션은 전통적인 SLI 배터리에서 발견되는 것과 같이 엔진을 크랭크하기 위한 고전력 및 딥 방전 배터리에서 발견되는 낮은 사이클링을 요구한다. 파워를 강화시키기 위하여, 우리는 분리막의 가스 포획을 최소화시키는 것에 의하여 전기 저항을 낮추고 이용 가능한 산을 증가시키도록 분리막을 바람직하게 변경하였다. 배터리 수명을 연장시키기 위하여, 우리는 산을 고정하였으며, 이로 인하여 산 성층화를 방지하였다. 다음으로, 우리는 활성 물질이 제자리에 유지되도록 라미네이트를 추가하였다. 이러한 디자인 변경은 라미네이트의 세 가지 특성을 동시에 최적화하는데 주력한다: 평량, 기계적 특성 및 가스 포획. 마이크로-하이브리드 개방형 배터리의 성능을 개선하기 위하여, 디자인 변화가 만들어지고 제안되었을 뿐만 아니라, 분리막 및 라미네이트의 변화도 유효하다.

- [0175] 마이크로-하이브리드 애플리케이션에 관한 도전들을 충족시키는 것은 현재 납산 배터리에 의해 유지되는 다른 애플리케이션에서 장점을 가질 수 있다. 예를 들면, 산 성층화를 최소화하고, 가스 포획을 줄이며, 산 양을 최대화하고, 전기 저항을 줄이며, 수명을 연장하기 위한 분리막의 변형은 현재의 배터리 애플리케이션에 직접 전달될 수 있다. 이러한 진화적인 변화는 혁명적인 분리막을 만들었으며, 경쟁 기술에 대비하여 좋은 가격은 납산 배터리를 ISS 및 마이크로-하이브리드 시장에서 우수한 선택으로 만든다.
- [0176] 본 발명의 실시예에 따르면, 바람직하게는 새롭고, 개선되며, 및/또는 복잡한 성능을 가진 분리막, 예를 들면 딥 사이클 또는 ISS 또는 마이크로-하이브리드 분리막은 개방형 납산 배터리에서 산 성층화를 최소화하고, 전통적인 분리막에 비하여 약 15% 적은 부피를 차지하며, 네거티브 교차 리브를 가지고, 수평 방향으로 많은 수의 작은 미니 리브를 갖고, 산 농도 구배의 발생을 막는 기계적인 배리어를 가지며, 전극의 표면을 가로질러 균일하게 형성되는 수백 개의 산의 미니 풀을 위한 수백 개의 미니 댐을 가지며, 마이크로 배터리 등에서 파워 전달을 개선하고 산 성층화를 줄인다.
- [0177] 본 발명의 한 목적에 따르면, 개선되고, 독특하며, 고성능을 가지고, 및/또는 복잡한 성능을 가지는 배터리 분리막, 납산 배터리 분리막, 개방형 납산 배터리 분리막, 강화 개방형 납산 배터리 분리막, ISS 또는 마이크로-하이브리드 배터리 분리막, ISS 개방형 납산 배터리 분리막, ISS 강화 개방형 납산 배터리 분리막, 이러한 분리막을 포함하는 배터리, 이러한 배터리 또는 분리막을 포함하는 시스템 또는 차량, 제조 방법, 사용 방법 등이 제공된다.
- [0178] 도 31 내지 34는 리프 또는 피스 타입의 분리막에 관한 것이다. 도 31은 납산 배터리를 파열한 투시도이며, 이는 도 33의 Daramic Industrial PE Leaf 분리막 또는 Daramic Auto PE Leaf 분리막과 같은 리프 또는 피스의 외부를 나타낸다. 도 33의 Daramic Industrial PE Leaf 분리막은 추가적인 글래스 매트 라미네이트 각각의 확대된 단면도와 함께 도시한다.
- [0179] 본 발명의 실시예에 따르면, 중금속 제거 능력을 가진 새롭거나 개선된 배터리, 분리막, 컴포넌트 및/또는 컴포지션 및/또는 그들의 제조 방법 및/또는 사용 방법이 제공된다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 중금속 제거 능력을 가진 새롭거나 개선된 납산 배터리, 단일 또는 다중 레이어의 납산 배터리 분리막, 배터리 케이싱, 배터리 파트, 다공성 백, 라미네이트, 코팅, 표면, 필터, 전극 포물레이션, 전해질 등의 납산 배터리 컴포넌트 및/또는 폴리머 또는 레진 컴포지션 및/또는 이들의 제조 방법 및 사용 방법이 제공된다. 본 발명의 더욱 바람직한 실시예에 따르면, 중금속 제거 능력을 가지고 적어도 하나의 PIMS 미네랄을 적어도 하나의 필터 컴포넌트로 이용하는 새롭거나 개선된 납산 배터리, 단일 또는 다중 레이어의 납산 배터리 분리막, 납산 배터리 컴포넌트, 예를 들면, 배터리 케이싱, 배터리 파트, 다공성 백, 라미네이트, 코팅, 표면, 필터, 전극 포물레이션, 전해질 등 및/또는 폴리머 또는 레진 컴포지션을 제공한다. 본 발명의 한 실시예에 따른 미세다공성 납산 배터리 분리막에서, PIMS 미네랄, 바람직하게는 피시 밀, 바이오-미네랄은 실리카 충전 납산 배터리 분리막, 바람직하게는 폴리에틸렌/실리카 분리막 포물레이션에서 실리카 필터 컴포넌트의 일부를 대체하기 위하여 제공된다. 본 발명의 실시예에 따르면, 배터리 분리막, 배터리 분리막의 제조 방법, 배터리 분리막의 사용 방법, 개선된 배터리 분리막 및/또는 납산 배터리를 위한 개선된 분리막 또는 라미네이트가 제공된다.
- [0180] 본 발명의 한 실시예에 따르면, 중금속 제거 능력을 가진 새롭거나 개선된 배터리, 분리막, 컴포넌트 및/또는 컴포지션 및/또는 제조 방법 및/또는 사용 방법이 제공된다. 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 중금속 제거 능력을 가진 새롭거나 개선된 납산 배터리, 단일 또는 다중 레이어의 납산 배터리 분리막, 배터리 케이싱, 배터리 파트, 다공성 백, 라미네이트, 코팅, 표면, 필터, 전극, 전해질 등의 납산 배터리 컴포넌트 및/또는 폴리머 또는 레진 컴포지션 및/또는 그들의 제조 방법 및/또는 사용 방법이 제공된다. 본 발명의 더욱 바람직한 실시예에 따르면, 중금속 제거 능력을 가지고, 중금속 결합 능력을 가지는 천연 및/또는 합성 수산화인회석의 적어도 하나의 원료를 이용하며, 이때 적어도 하나의 필터 컴포넌트로 적어도 하나의 PIMS 미네랄을 포함하는 새롭거나 개선된 납산 배터리, 단일 또는 다중 레이어의 납산 배터리 분리막, 배터리 케이싱, 배터리 파트, 다공성 백, 라미네이트, 코팅, 표면, 필터, 전극, 전해질 등의 납산 배터리 컴포넌트 및/또는 폴리머 또는 레진 컴포지션이 제공된다. 본 발명의 한 실시예에 따른 미세다공성 납산 배터리 분리막에서 PIMS 미네랄, 바람직하게는 피시 밀, 바이오 미네랄이 실리카 충전된 납산 배터리 분리막, 바람직하게는 폴리에틸렌/실리카 분리막 포물레이션의 실리카 필터 컴포넌트를 적어도 일부 대체하기 위하여 제공된다.
- [0181] 본 발명의 한 실시예에 따르면, 미세다공성 납산 배터리 분리막 내에서 필터 컴포넌트로 PIMS(Phosphate Induced Metal Stabilization) 미네랄을 이용하는 새로운 개념이 제공된다. 본 발명의 한 실시예에 따르면, PIMS 미네랄, 바람직하게는 피시 밀, 바이오-미네랄은 실리카 충전 납산 배터리 분리막, 바람직하게는 폴리에틸

렌/실리카 분리막 포물레이션에서 실리카 필러 컴포넌트의 적어도 일부를 대체하기 위하여 제공된다.

- [0182] 앞서 언급한 바와 같이, 납산 배터리 산업에서 흔한 실패 모드는 "하이드레이션 쇼트" 현상이다. 본 발명의 한 실시예에 따르면, "하이드레이션 쇼트" 현상을 다루거나, 지연시키거나, 줄이거나, 제거하는, 중금속 제거 능력을 가지는 새롭거나 개선된 배터리, 분리막, 컴포넌트 및/또는 컴포지션이 제공된다.
- [0183] 본 발명의 한 실시예에 따르면, 다양한 PIMS 미네랄이 확인되었으며, 이들 중 일부는 납 친화성이 있는 것으로 증명되었다(테이블 1 및 2 참조). 피시 본, 예를 들어 상업적, 실험적 그라운드 피시 밀로부터 유도된 PIMS 미네랄은 다른 샘플들에 비하여 매우 높은 납 이온 친화성을 보여 주었다. 피시 본 또는 피시 밀 파우더는 몇몇 로딩 농도에서 파일릿 작업을 통하여 전형적인 납산 배터리 분리막 포맷으로 추출되었다. 이러한 PIMS 포함 분리막은 납 제거 성능이 있는 것으로 평가되었고; 산성 용액에서 납 농도를 상당히 감소시키는 것으로 입증되었다. 예를 들면, 17% 내지 100%의 % Pb 감소가 증명되었다. 피시 본 파우더는 실리카의 1% 내지 20%, 더욱 바람직하게는 2% 내지 10%, 가장 바람직하게는 2% 내지 5%의 치환 레벨로 실리카 필러의 일부를 대체하기 위하여 첨가될 수 있다. 본 발명의 한 실시예에 따르면, 그라운드 피시 본 파우더, 예를 들어 그라운드 피시 밀은 실리카의 약 1% 내지 50% 이상, 더욱 바람직하게는 약 5% 내지 30%, 가장 바람직하게는 10% 내지 20%의 치환 레벨로 실리카 필러의 일부를 대체하기 위하여 첨가될 수 있다.
- [0184] 배터리 분리막의 바이오-미네랄은 압출 성형된 폴리올레핀 폴리머 레진 및 다공성 폴리머 필름 또는 막에 상업적으로 이용될 수 있다.
- [0185] 본 발명의 실시예에 따르면, 납 감소는 납산 배터리 분리막에 PIMS 미네랄, 바람직하게는 피시 본으로부터 유도된 PIMS 미네랄을 포함시키는 것에 의하여 달성될 수 있다.
- [0186] 본 발명은 화학적으로 활성인 새로운 미세다공성 막 기질을 제시한다. 다양한 범위의 화학적 활성 또는 반응성 미네랄 필러는 분리막 사출 및 추출 공정에 적용 가능하다. 이러한 미네랄은 원하는 수준의 순도에서 낮은 비용으로 이용 가능하며, 피시 본의 경우 다양한 소스로부터 이용 가능한 산업 폐기물이다. 황산 나트륨을 포함하는 배터리 제조 공정을 간소화할 뿐만 아니라 원재료의 낮은 비용이 장점이다.
- [0187] 바람직한 분리막은 예를 들어 1마이크론 이하의 공극을 가지는 미세다공성 물질이나, 다공성 또는 매크로다공성(macroporous)의 다른 물질들도 고려될 수 있다. 예를 들면, 1마이크론보다 큰 공극을 가지는 매크로다공성 분리막은 고무, PVC, 합성 목재 펄프(SWP), 글래스 화이버, 셀룰로오스 화이버, 폴리프로필렌 및 이들의 조합으로부터 만들어진 분리막을 포함할 수 있다.
- [0188] 한 실시예에 따르면, 배터리는 납산 배터리 또는 개방형(vented or flooded) 납산 배터리와 같은 납 칼슘 배터리, 강화 개방형 납산 배터리(EFB), 밸브 조절 납산(VRLA) 배터리, 저유지(low-maintenance) 납산 재충전용 배터리, 흡수성 글래스 매트(AGM) 배터리, VRLA AGM 배터리, 겔 배터리(겔 셀), VRLA 겔 배터리, 실드(sealed) 납산 배터리, 재조합 배터리, 폴리머 배터리, 카본 납산 배터리 또는 다른 배터리, 커패시터, 슈퍼커패시터, 어큐뮬레이터, 배터리/커패시터 조합 등일 수 있다. 바람직한 배터리는 개방형(vented or flooded) 납산 배터리이다.
- [0189] 한 실시예에 따르면, 배터리 분리막은 연성 또는 강성 분리막과 같은 납산 또는 납 칼슘 배터리 분리막, 포켓, 인벨로프, 시트, 피스 또는 리프 분리막, 단일 또는 다중 레이어 분리막, 컴포지트 또는 라미네이트 분리막, 개방형(vented or flooded) 납산 배터리, 강화 개방형 납산 배터리(EFB), 밸브 조절 납산(VRLA) 배터리, 저유지 납산 재충전용 배터리, 흡수성 글래스 매트(AGM) 배터리, VRLA AGM 배터리, 겔 배터리(겔 셀), VRLA 겔 배터리, 실드(sealed) 납산 배터리, 재조합 배터리, 폴리머 배터리, 카본 납산 배터리 또는 다른 배터리, 커패시터, 슈퍼커패시터, 어큐뮬레이터, 배터리/커패시터 조합 등에 대한 분리막일 수 있다. 바람직한 배터리 분리막은 개방형(vented or flooded) 납산 배터리 분리막이다.
- [0190] 수산화인회석은 중금속 결합 능력이 입증된 미네랄이다. 수산화인회석은 나노결정질 물질과 같이 합성되며 정제될 수 있다. 수산화인회석은 자연의 많은 식물 및 동물의 골격 구조뿐만 아니라 카올리나이트와 같은 천연 미네랄의 마이너한 성분 내에서 발견된다. 수산화인회석의 가장 흔한 동물 유도 소스는 수생, 예를 들어 피시, 갑각류, 조개류 및 소와 돼지 등의 육지 기반 동물이다. 수산화인회석의 가장 흔한 식물 유도 소스는 차, 해초 및 다양한 종류의 나무 껍질이다. 모든 천연 제품으로, 다양한 정도의 순도 및 효능이 기대될 수 있다. 예를 들면, 피시 밀은 무골격 잔여물의 분해 수준에 따른 순도의 범위 내에서 상업적으로 이용 가능하다. 즉, 피시 밀은 남아 있는 다육질의 컴포넌트로부터 많은 양의 단백질을 포함할 수 있다; 이는 '고-질소' 피시 밀이라고 불릴 수 있다. 단백질이 완전히 분해 처리된 피시 밀은 골격을 그대로 남겨 놓으며 '고-인산' 피시 밀이 될 수 있다.

- [0191] 대부분의 동물 및 식물로부터 유도된 수산화인회석은 굵은 입자 물질로써 상업적으로 공급된다. 본 발명의 한 실시예에 따르면, 수산화인회석 포함 물질을 효율적으로 사용하기 위하여, 수산화인회석을 중금속에 최적으로 노출할 수 있도록 입자 크기를 줄이고 표면적을 증가시키는 밀링또는 그라인딩 공정을 수행하는 것이 바람직하다. 밀링 공정은, 예를 들면 막 사출, 함침, 코팅, 라미네이팅, 몰딩, 주머니 제작 또는 이들 기술들의 결합에 의하여 배터리 내 입자 도입을 촉진시킬 수도 있다. 예를 들면, 트윈 스크류 압출 방법을 통하여 배터리 분리막 내로 그라운드 피시 밀을 포함시키기 위한 최적의 환경을 얻기 위하여, D50 입자 크기를 10 $\mu$ m 내지 80 $\mu$ m로 하는 것이 바람직하다. 앞서 언급한 입자 크기 범위는 또한 천연의 수산화인회석 입자를 부직포 라미네이트-분리막 구조 내로 함침, 코팅, 몰딩, 및 벌크 파우더 주머니 타입 전달 방법 등에 의하여 포함시키는 경우에도 바람직하다.
- [0192] 본 발명의 한 실시예에 따르면 수산화인회석 소스, 예를 들어 그라운드 또는 분쇄된 피시 밀을 분리막 사출 포물레이션, 예를 들어 폴리머/실리카/피시 밀 포물레이션 또는 폴리머/실리카/피시 밀/오일 포물레이션과 혼합하는 것이 바람직하다. 이러한 방법으로 만들어진 분리막은 알려진 납산 배터리 분리막에게 바람직한 전기화학적 성능을 제공하지만, 용액에 활성으로 격리된 납에 의하여 종래의 분리막 성능을 뛰어 넘는다. 깊은 방전 조건에서, 전해질은 깊고 복잡한 분리막 매트릭스를 통과하는, 높은 수준으로 줄어든 납을 포함하며, 본 발명의 실시예에 따른 분리막은 음극으로 이동하기 전에 납 원소를 추출하는 압출 고정 수산화인회석, 예를 들어 피시 밀을 포함한다. 그러므로, 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 수산화인회석의 원료는 표면 접촉 가능성 및 보호를 요구하는 전극에 대한 근접성을 이용하여 분리막 사출 공정 내로 포함시키는 것에 의하여 고정된다.
- [0193] 분리막 및/또는 배터리 내로 수산화인회석을 포함시키는 다른 접근은 용접, 스팟 용접, 초음파 용접, 접착, 가열, 가열 및 가압 또는 다른 알려진 공정과 같은 부착 수단에 의하여 분리막에 인접하거나 및/또는 분리막에 부착되는 라미네이트 매트로 반응성 물질을 포함시키는 것이다. 라미네이트는 글래스 매트일 수 있고, 피시 밀 또는 수산화인회석의 다른 원료는 글래스 매트와 포메이션 동안 바인더와 혼합되거나, 매트 상에 코팅되거나, 및/또는 매트와 함침될 수 있다. 피시 밀 또는 수산화인회석의 다른 원료는 화이버 공정 동안 레진과 함께 추출되어 부직포의 카드 건조(carded dry) 공정뿐만 아니라 웨트 레이드(wet-laid) 공정에도 포함되도록 할 수 있다. 대안으로, 피시 밀 또는 수산화인회석의 다른 원료는 PBT, PET, PP 등의 합성 부직포 내의 바인더에 추가되거나 웨트 레이(wet-lay) 화이버 포메이션에 앞서 직접 추가될 수 있다. 이러한 방법은 피시 밀 또는 수산화인회석의 다른 원료를 "패스팅 페이퍼(pasting paper)"와 같은 셀룰로오스 라미네이트에 첨가하는 경우에도 유용하다. 하나 이상의 수산화인회석 원료가, 예를 들면 분리막 포메이션 후 코팅 접착, 포메이션 후 직접 포함, 분리막과 무기 및 유기 화이버 라미네이트 물질을 접촉, 및/또는 이들의 조합을 이용하여 분리막 내에 포함될 수 있다.
- [0194] 그라운드 피시 밀과 같은 수산화인회석을 포함시키는 다른 방법은 분리막의 포지티브 및/또는 네거티브 표면에 피시 밀을 직접 코팅시키는 것이다. 이러한 방법의 예는 소정의 농도로 슬러리를 만들고, 알려진 코팅 수단, 예를 들면 딥, 스프레이, 롤러, 닙 코팅 등을 이용하여 포지티브 또는 네거티브 표면을 슬러리로 코팅하며, 계속하여 배터리 구성 및 포메이션에 앞서 진행되는 분리막 공정 단계 동안 피시 밀의 고정을 위하여 슬러리-분리막을 건조시키는 것이다. 그러므로, 수산화인회석의 원료는 표면 코팅, 바람직하게는 다공성 코팅에 적용하기에 적합한 혼합물 또는 슬러리를 만들기 위하여, 예를 들면 물 또는 다른 용매 또는 바인더를 혼합하는 것에 의하여 차량에 적용될 수 있다.
- [0195] 에너지 저장 장치에 수산화인회석을 포함시키는 다른 방법은 피시 밀과 같은 활성 물질을 배터리를 위한 컨테이너 하드웨어, 예를 들어 케이스, 지지체, 디바이더, 커버 등을 만들기 위하여 사용되는 레진과 혼합하는 것이다. 그러므로, 소정 시간 동안 전해질 용액이 배터리 구성을 포함하는 레진 케이스, 지지체, 디바이더, 탑 커버 및 관련 부품의 표면과 접촉할 수 있다. 또한, 배터리 구성을 포함하는 부품들은 피시 밀과 같은 활성 물질, 즉 반응성 미네랄을 비교적 높은 농도에서 내부 표면으로 포함시키는 방법으로 사출 성형될 수 있다; 이는 일반적으로 '인몰딩(in-molding)'으로 불린다. 또한, 수산화인회석을 자유로운 전해질 용액에 보관하기 위하여, 벌크 파우더를 다공성, 부직포, 페이퍼 및/또는 플라스틱 포장재 또는 다른 디자인 내에 포함시키는 봉지 장치는 활성제, 즉 반응성 미네랄을 피시 밀 함침 글래스 화이버, 글래스 매트 또는 다른 부직포 패키징 물질, 타임 릴리즈 비즈, 반응성 미네랄을 포함하는 겔 등의 전해질로 빠르게 또는 시간에 걸쳐서 발산시키는데 유용할 수 있다. 수산화인회석을 전해질 벌크 저장소에 직접 포함시키는 것은 배터리 제조 공정 동안 어느 때라도, 또는 배터리 포메이션 바로 이전 전해질 주입 동안 고정된 양의 재료를 제공하는데 이용될 수 있다. 피시 밀과 같은 수산화인회석을 양극 및 음극에 각각으로 적용되는 전기화학적 활성 물질 코팅에 혼합하는 것도 가능하다. 활성 화학 물질을 준비하는 공정 및 전극 그리드에 활성 물질을 적용하는 공정은 피시 밀 또는 다른 수산화인회석 물질의 추가를 포함시키도록 변형될 수 있다. 반응성 미네랄은 전기화학적으로 활성인 전극 포물레이션에 포함

될 수 있다. 결과적으로, 수산화인회석은 배터리의 수명 연장을 위한 첨가제로 유용할 수도 있다. 예를 들면, 예정된 서비스 기간 이후, 배터리에 소정 수준의 수산화인회석이 주입되어, 음극의 탈분극 및 “하이드레이션 쇼트”를 방지함으로써 수명을 증가시킬 수 있다.

[0196] 본 발명의 실시예 및 수산화인회석의 테스트에 따라, 하기 표 1은 피시 밀과 같은 수산화인회석을 낮은 함량으로 포함하더라도 예상치 않은 결과를 얻을 수 있음을 나타낸다. 예를 들면, 샘플 G의 배터리 분리막에 실리카 필러를 대체하여 10%의 피시 밀을 함유시킨 경우, 20ml Pb 용액에서 납이 72.6%까지 감소하는 놀라운 결과를 보여 준다.

[0197] [표 1]

Sample	Composition	weight (g)	solution (ml)	Pb (mg/L)	% Change
A	Pb Standard Solution As received (~100ppm from vendor)	N/A	20	114	Control
B	Hydroxyapatite mineral powder (Aldrich Reagent grade)	0.7	20	0.614	99.5
C	Calcium Phosphate tribasic powder (Aldrich)	0.7	20	0.43	99.6
D	Fish Meal (Commercial, lab ground)	0.7	20	0.002	100.0
E	Polyethylene separator w/ Si:PE ratio of 2.6:1 (CONTROL)	1.0	20	91.3	19.9
F	Polyethylene separator as "E", above w/ 5% fish meal substituted for silica.	1.0	20	94.6	17.0
G	Polyethylene as "E", above but w/ 10% fish meal substituted for silica.	1.0	20	31.2	72.6
Notes:					
All samples were soaked without agitation in the Pb standard solution for 4 days prior to analysis at testing service.					
The Pb standard solution (Fisher Scientific) is comprised of ~100ppm (mg/L) Pb in a solution of Nitric acid and water. pH = 1-2					
All solution samples were filtered free of particulate at testing service prior to testing.					

[0198] All solution samples were filtered free of particulate at testing service prior to testing.

[0199] 실리카 충전된 샘플 E 컨트롤 분리막은 19.9%의 Pb 감소를 보여준다. 그러나, 컨트롤 분리막 데이터는 침전된 실리카의 가역적 흡수 제거 메커니즘의 대상이다. 실리카가 수산화인회석 소스(샘플 F)로 대체되는 경우, 흡수 메커니즘은 점차 방해 받게 되고 결국 PIMS 제거 바인딩 메커니즘(샘플 G)에 의하여 대체된다. 즉, 샘플 F 및 G에서 Pb의 감소는 영구적 결합 또는 제거로, 샘플 E에 의한 일시적 흡수와 비교된다.

[0200] 샘플 B, C 및 D 분말(neat) 샘플은 미리 물에 담구어지고 Pb 어세이 솔루션 내에 침전되었다; 솔루션이 파우더가 완전히 접촉하는 것이 관찰되었다.

[0201] 샘플 E, F 및 G 분리막 샘플은 전형적인 납산 배터리 분리막에 이용되었던 것과 비교되는 수준에서 상업적으로 이용 가능한 계면활성제로 처리되었다.

[0202] 모든 분리막 샘플은 미리 물에 담구어지고 Pb 어세이 솔루션 내에서 침전되었다; 표면 및 내부 구멍에 완전히 접촉되는 것이 관찰되었다.

[0203] 본 발명의 실시예 및 수산화인회석의 테스트에 따라, 하기 표 2는 피시 밀과 같은 수산화인회석을 낮은 함량으로 포함하더라도 놀라운 결과를 얻을 수 있음을 나타낸다. 예를 들면, 샘플 L의 배터리 분리막에 실리카 필러를 대체하여 10%의 피시 밀을 함유시킨 경우, 20ml Pb 용액에서 납이 56.2%까지 감소하는 예상치 못한 결과를 보여 준다. 이와 함께, 샘플 M의 배터리 분리막에 실리카 필러를 대체하여 50%의 피시 밀을 함유시킨 경우, 20ml Pb 용액에서 납이 99.6%까지 감소, 실질적으로 완전히 제거하는 놀라운 결과를 보여 준다.

[0204] [표 2]

Sample ID	Actual ID	Weight (g)	Pb Standard (ml)	Pb Concentration Theoretical (ppm)	Pb Concentration Post Exposure (ppm)	Reduction in Control Pb Post Exposure (%)
A	Control Pb Standard	N/A	20	100	95.4	N/A Control
B	Hydroxyapatite Synthetic Mineral	0.11	20	100	0.7	99.3%
C	Commercial Fish Meal Powder (High Phosphorous Type)	0.11	20	100	0.1	99.9%
D	Commercial Beef Bone Meal Powder	0.11	20	100	82.1	13.9%
E	Control Separator I (CSI)	1.6	20	100	80.7	15.4%
F	2% Beef Meal (CSI)	1.6	20	100	90.9	4.7%
G	5% Beef Meal (CSI)	1.6	20	100	84.9	11.0%
H	10% Beef Meal (CSI)	1.6	20	100	82.5	13.5%
I	Control Separator II (CSII)	1.6	20	100	72.6	23.9%
J	2% Fish Meal (CSII)	1.6	20	100	89.1	6.6%
K	5% Fish Meal (CSII)	1.6	20	100	78.9	17.3%
L	10% Fish Meal (CSII)	1.6	20	100	41.8	56.2%
M	50% Fish Meal (CSII)	1.6	20	100	0.3	99.6%
N	Commercial Loose Tea Leaves	0.11	20	100	80.5	15.6%

[0205]

[0206]

샘플 E 및 I 컨트롤 분리막(실리카 충전~70%)는 각각 15.4% 및 23.9%의 Pb 감소를 보여준다. 그러나, 컨트롤 분리막 데이터는 침전된 실리카의 가역적 흡수 제거 메커니즘의 대상이다. 실리카가 피시 밀과 같은 수산화인회석 소스(샘플 J 및 K)로 대체되는 경우, 흡수 메커니즘은 점차 방해 받게 되고 결국 PIMS 제거 바인딩 메커니즘(샘플 L 및 M)에 의하여 대체된다. 즉, 샘플 L 및 M에서 Pb의 감소는 영구적 결합 또는 제거로, 샘플 E 및 I에 의한 일시적 흡수와 비교된다.

[0207]

샘플 B, C, D 및 N 분말(neat) 샘플은 미리 물에 담구어지고 Pb 어세이 솔루션 내에 침전되었다; 솔루션이 파우더가 완전히 접촉하는 것이 관찰되었다.

[0208]

샘플 E 내지 M 분리막 샘플은 전형적인 납산 배터리 분리막에 이용되었던 것과 비교되는 수준에서 상업적으로 이용 가능한 계면활성제로 처리되었다.

[0209]

모든 분리막 샘플은 미리 물에 담구어지고 Pb 어세이 솔루션 내에서 침전되었다; 표면 및 내부 구멍에 완전히 접촉되는 것이 관찰되었다.

- [0210] Pb 어세이 테스트 방법은 ICP/MS EPA Method 200.8을 통하여 수행되었다. 모든 샘플들은 48 내지 72 시간 동안 교반 없이 정적으로 담구어 졌다. 모든 샘플 Post Exposure의 인산 레벨이 테스트되었고 최대 수용 레벨 이하인 것으로 발견되었다.
- [0211] 무기 또는 미네랄 화합물 그룹은 납, 카드뮴, 철, 아연 및 구리 등의 중금속을 효과적으로 결속(bind)하는 것으로 알려져 있다. 미네랄이 중금속을 결속하는 메커니즘은 PIMS(Phosphate Induced Metal Stabilization)로 지칭되며, 오염된 토양 및 물로부터 중금속의 환경 복원을 위하여 널리 이용되고 있다. 환경 복원 응용에서, 독성 금속에 대한 PIMS 친화도를 처리하는 대량의 미네랄이 오염된 토양과 혼합되거나 중금속 오염을 줄이기 오염된 물이 벌크 PIMS 미네랄 케이크를 통과하는 하우징 내에 포함될 수 있다.
- [0212] 본 발명의 개선된 환경 개선 실시예에 따르면, 우리는 수산화인회석(HA) 또는 히드록실인회석, 예를 들면 합성 및/또는 천연 수산화인회석, 바람직하게는 PIMS 미네랄, 더욱 바람직하게는 그라운드 피시 본 또는 밀의 적어도 하나의 원료를 높은 표면적을 가진 폴리머 구조, 바람직하게는 다공성 폴리머 멤브레인, 더욱 바람직하게는 플랫폼 시트 또는 속이 빈 화이버와 같은 미세다공성 폴리우레탄 멤브레인, 가장 바람직하게는 필터, 바람직하게는 실리카 충전 미세다공성 폴리에틸렌 막의 실리카 충전 컴포넌트를 위하여 일부 치환한 필터로 PIMS 미네랄을 사용하는 미세다공성 폴리에틸렌 막에 첨가하는 새로운 개념을 제안한다. 수산화인회석 미네랄 충전 막은 필터 매체, 패키징, 라이너 등으로 사용될 수 있으며, 물과 같은 오염된 액체로부터 중금속을 제거할 수 있다.
- [0213] 본 발명의 실시예에 따르면, 새롭거나 개선된 배터리, 분리막, 컴포넌트 및/또는 컴포지션은 하나 이상의 화학적 활성 또는 반응성, 천연 또는 합성, 미네랄 필터, 입자, 코팅제, 보조제 등, 바람직하게는 뼈 또는 이빨로부터의 바이오-미네랄, 더욱 바람직하게는 피시 본 또는 밀에 의하여 제공되는 화학적 활성 특성을 통하여 중금속 제거 능력을 가진다. 이러한 새롭거나 개선된 배터리, 분리막, 컴포넌트 및/또는 컴포지션은 원료의 저비용, 납 제거, 황산나트륨에 대한 요구의 감소, 배터리 보장의 증가, 재활용 또는 산업 폐기물 또는 부산물의 사용 등의 장점을 가진다.
- [0214] 본 발명의 한 실시예에 따라, 우리는:
- [0215] 용액 내 Pb를 결합하고 배터리 수명 기간 동안 하이드레이션 쇼트 발생을 줄이기 위하여, 배터리 분리막 내 분리막을 제조하는 현재의 공정과 호화 가능한 물질을 포함시키고,
- [0216] 혼한 그리고 재사용 가능한 원료로부터 나온 물질을 포함시켰다:
- [0217] - 피시: 낮거나 매우 낮은 pH 에서 가장 효율적임
- [0218] \* 뼈
- [0219] \*스케일
- [0220] - 갑각류: 피시 밀과 유사한 기능적 범위
- [0221] \* 외골격
- [0222] - 조개류: pH8.5 이상의 일반적인 환경에서 가장 효율적임
- [0223] \* 껍질
- [0224] - 비프: 피시 밀과 유사한 기능적 범위
- [0225] \* 뼈
- [0226] - 피트: 중성 pH 근처에서 기능적 범위
- [0227] \* 부엽토, 부패된 식물 물질
- [0228] - 차(tea) 부산물: 중성 pH 근처에서 기능적 범위
- [0229] \* 차 제조 과정의 부산물, 줄기, 바람직하지 않은 잎
- [0230] 바람직한 피시 밀을 “표영상” 피시 종으로 정의하였다.
- [0232] \*- 식용 가능하지 않은 작고 가시가 많은 피시
- [0233] - 조개류도 마이너한 컴포넌트를 구성할 수 있다.

- [0234] - 피시 밀은 필수적으로 정제, 세척, 건조 및 그라인딩 이후의 뼈 및 비늘이다.
- [0235] \* 일반적으로 4와 6% 사이의 잔여 오일이 피시 밀에 남아 있다.
- [0236] \* 피시 밀은 미네랄 인회석 w/포물라로 구성된다:
- [0237] \*  $Ca_{10-x}Na_x(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_2$
- [0238] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 필러 컴포넌트로 하나 이상의 PIMS 미네랄을 포함하는 배터리 분리막, 피시 본 또는 피시 밀 필러를 포함하는 배터리 분리막, 실리콘 필러의 적어도 일부를 대체하기 위한 피시 본 파우더를 포함하는 실리카 배터리 분리막, 및/또는 그들의 제조 또는 사용 방법이 제공된다.
- [0239] 납산 배터리, 예를 들면 개방형 납산 SLI 배터리는 사이에 분리막이 끼워져 있는 음극판(전극) 및 양극판(전극)을 포함한다. 이들 컴포넌트는 터미널 포스트, 벤트(vent) 및 강-벤트 플러그(gang-vent plugs)도 포함하는 컨테이너 내에 하우징된다. 바람직한 실시예에 따르면, 분리막은 음극과 마주보는 표면 상에 횡단하는 가로 리브를 가지며, 양극과 마주보는 표면 상에 세로 리브를 포함한다(예를 들면, 도 5 및 26 참조). 특정 배터리가 도 31에 도시됨에도 불구하고, 창의적인 분리막은, 이에 한정되지 않으나, 예를 들면, 실드 납산, 개방형 납산, ISS 납산, 결합형 배터리 및 커패시터 유닛, 다른 배터리 타입, 커패시터, 어큐뮬레이터 등을 포함하는 다양한 유형의 배터리 또는 장치에 사용될 수 있다.
- [0240] 도 5 및 26의 바람직한 분리막은 약 1 마이크로 이하의 구멍을 가지는 미세다공성 폴리에틸렌 막과 같은 다공성 폴리머 막이다. 그럼에도 불구하고, 창의적인 분리막은 폴리올레핀, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 페놀 레진, PVC, 고무, 합성 목재 펄프(SWP), 글래스 화이버, 셀룰로오스 화이버 또는 이들의 결합과 같은 천연 또는 합성 물질로 만들어진 미세다공성 또는 약 1 마이크로 보다 큰 구멍을 가지는 매크로다공성 막일 수 있고, 더욱 바람직하게는 서모플라스틱 폴리머로부터 만들어진 미세다공성 막일 수 있다. 바람직한 미세다공성 막은 약 0.1마이크론, 즉 100나노미터의 구멍 반지름을 가지며 약 60%의 공극률을 가질 수 있다. 원칙적으로, 서모플라스틱 폴리머는 납산 배터리에 사용하기에 적합한 모든 산저항성 서모플라스틱 물질을 포함할 수 있다. 바람직한 서모플라스틱 폴리머는 폴리비닐 및 폴리올레핀을 포함한다. 폴리비닐은, 예를 들면 폴리비닐 클로라이드(PVC)를 포함한다. 폴리올레핀은, 예를 들면 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE) 및 폴리프로필렌을 포함한다. 바람직한 실시예는 필러, 예를 들면, 실리카 및/또는 반응성 물질 및 UHMWPE의 혼합물을 포함할 수 있다. 일반적으로, 바람직한 분리막 전구체는 사출기에서 약 30중량%의 필러, 약 10중량%의 UHMWPE 및 약 60중량%의 프로세싱 오일을 혼합하여 만들어질 수 있다. 혼합물은 또한 당업계에서 흔히 사용되는 소량의 첨가제 또는 보조제, 예를 들면 습윤제, 색소, 대전 첨가제 등도 포함하며, 플랫 시트의 모양으로 사출될 수 있다. 리브는 바람직하게는 반대편 캘린더 롤러의 새겨진 표면에 의하여 형성된다. 그 후에, 많은 프로세싱 오일이 추출되며, 미세다공성 막이 형성된다.
- [0241] 도 5 및 26을 참조하면, 한 실시예에 따르면, 전체 분리막 두께가 약 30mil인 경우 네거티브 교차 리브는 약 4mil 두께이고, 백웹은 약 6mil 두께이며 포지티브 리브는 약 20mil 두께이다. 바람직한 분리막은 컷 피스 또는 리프 분리막(도 33) 또는 부가적인 라미네이트(도 27)를 포함하거나 포함하지 않는 래핑, 인벨로프, 파우치, 포켓 또는 합성 부직포, 및 메이저 세로 리브가 있는 분리막의 반대편에 마이너한 횡단 크로스 리브를 포함할 수 있다.
- [0242] 세로 리브가 있는 분리막의 반대편에 형성된 횡단 크로스 리브는 백웹 질량의 감소, 줄어든 ER, 줄어든 코스트 및 고속 분리막, 인벨로프, 및/또는 배터리 생산 및/또는 조립을 포함하는 고속 제작 및 조립을 위하여 요구될 수 있는 물리적 특성의 증가를 허락하여 시트를 보호하고 강성을 증가시킨다. 이러한 분리막 또는 전구체는 롤, 인벨로프 또는 포켓 및 피스에서 생산될 수 있고, 고속 자동화 또는 수작업으로 분리막을 생산하는 경우 이용될 수 있으며, 높은 생산성이 기대된다.
- [0243] 또한, 횡단 또는 크로스 리브 반대, 예를 들면 메이저 수직 리브를 추가하는 것에 의하여, 배터리 내부의 성능 및 공정에 필요한 물리적 특성을 유지하면서, 분리막의 질량을 줄일 수 있다. 크로스 리브가 메이저 리브+백웹+크로스 리브에 대한 바람직한 전체 분리막 두께를 달성하기 위하여 반대 편에 추가되는 경우, 메이저 리브의 질량이 줄어들 수 있다. 횡단 또는 크로스 리브를 추가하는 것에 의하여 강성과 같은 생산적 특성을 유지하고, 배터리의 수명 동안 마모 및 산화 립(rip)과 티어(tear)로부터 시트를 보호하면서, 시트의 두께 및/또는 질량을 줄일 수 있다.
- [0244] 본 발명의 실시예에 따르면, 작고, 타이트한 횡단 리브가 음극과 접촉하는 납산 분리막의 한 면에 추가되며, 바

람직하게는 양극에 메이저 리브를 추가한다. 작고, 타이트한 네거티브 횡단 리브는 많은 다양한 형태일 수 있으며, 제한은 없으나 정현과 곡선, 대각선 또는 직선 리브 패턴을 가질 수 있고, 연속 또는 불연속적일 수 있다. 공정의 편의를 위하여, 라운드 형태의 스트레이트 리브가 선호될 수 있다.

[0245] 포지티브 수직 메이저 리브는 거의 수직 방향, 예를 들면 정현과 곡선, 대각선, 스트레이트 리브의 연속 또는 불연속의 많은 형태를 가질 수 있다. 공정의 편의를 위하여, 라운드 형태의 스트레이트 리브가 선호될 수 있다. 소정의 배터리 디자인, 종종 일본식 디자인 불리는 경우, 포지티브 리브가 없고, 대신에 분리막의 플랫 포지티브 페이스에 라미네이트된 무거운 글래스 매트로 대체된다. 이러한 글래스 매트 포지티브 페이스 분리막 실시예에서, 본 발명의 횡단하는 네거티브 리브는 포지티브 수직 리브를 가진 실시예에서와 같은 유형의 기능을 수행한다. 포지티브 페이스는 부드럽거나 평평할 수 있고, 돌출부를 가지며, 리브를 가지거나, 이에 결합되거나 라미네이트된 부직포를 가질 수 있다. 이러한 부직포 물질은 독창적인 반응성 물질과 함께 또는 없이 화이버글래스, 폴리에스터(PET), 재활용 PET 또는 이들의 조합과 같은 합성, 천연, 유기 또는 무기 물질 또는 블랜드로 형성될 수 있다. 분리막은 컷 피스 분리막이거나 랩, 인벨로프, 파우치 또는 포켓 형태의 분리막일 수 있다.

[0246] 본 발명의 실시예에 따른 분리막은 다음을 포함한다:

[0247] 1) 횡단하는 리브 높이- 바람직하게는 약 0.02 내지 0.30mm, 가장 바람직하게는 약 0.075 내지 0.15mm.

[0248] 2) 시트, 즉 기질 두께-바람직하게는 0.065 내지 0.75mm.

[0249] 3) 포지티브 리브+백웹+네거티브 리브의 전체 두께-분리막의 전체 두께는 바람직하게는 약 0.200 내지 4.0mm.

[0250] 4) 질량 감소-바람직하게는 5%보다 크게, 더욱 바람직하게는 10%보다 크다. 횡단 리브는 분리막의 횡단 강도를 증가시키고, 백웹 또는 기질 두께를 줄인다. 횡단 강도를 유지하며 증가시킴과 동시에, 백웹 및 포지티브 리브로부터 질량이 제거될 수 있다. 또한, 횡단 네거티브 리브는 분리막의 전체 두께에도 기여한다. 그러므로 수직의 포지티브 리브의 높이는 네거티브 교차 리브에 의하여 직접 줄어들 수 있다.

[0251] 5) 분리막 유형-분리막은 다공성 물질, 예를 들면 미세다공성 또는 매크로다공성 서모플라스틱 물질, 바람직하게는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐 클로라이드 및 그들이 혼합물뿐만 아니라, 고무, 폴리올레핀, 페놀성, 교차링크된 페놀 수지, 셀룰로오스, 글래스 또는 이들의 결합으로 만들어질 수 있다.

[0252] 네거티브 교차 리브를 추가하는 것으로 인한 다른 이점은 다음과 같다:

[0253] 1) 전기 저항 감소-네거티브 교차 리브 프로파일 디자인은 동일하거나 더 높은 가로의 굽힘 강성을 유지하면서, 질량을 줄이도록 하므로, 관찰되는 전기 저항은 낮아질 것이다.

[0254] 2) 티어 프로파게이션(tear propagation)을 최소화-분리막이 심하게 산화되는 경우, 크랙 또는 스플릿이 백웹에 발생하며, 메이저 수직 리브에 평행하게 연장되기 쉽다. 네거티브 교차 리브는, 예를 들면 리브의 추가 질량으로 인하여 티어 프로파게이션을 방지할 것이다.

[0255] 배열(side alignment)-조립 공정에서, 끈이 양극 및 음극에 각각으로 연결되기 전에 포장된 플레이트1) 플레이트는 수평 및 수직으로 배열된다. 수직 배열을 위하여, 포지티브 리브는 분리막과 플레이트가 서로 접촉할 때 미끄러지도록 하는 수단을 제공한다. 전형적인 배열을 위하여, 음극판은 평평한 백웹과 접촉할 때 미끄러질 수 있다. 네거티브 횡단 리브는, 적은 표면적을 제공할 것이며 배열 과정을 도울 것이다.

[0256] 본 발명의 실시예에 따르면, 분리막은 프로세싱 오일과 혼합된 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE) 및 침전된 실리카 및/또는 반응성 미네랄의 필러로 구성된다. 본 발명의 실시예에 따르면, 네거티브 교차 리브는 바람직하게는 2 내지 6mil 반경 및 10 내지 50mil 리브 공간을 가진다.

[0257] 본 발명의 실시예에 따르면, 배터리 분리막은 백웹을 가지는 다공성 막, 백웹의 포지티브 사이트에 형성된 적어도 2열의 포지티브 리브 및 백웹의 네거티브 사이트에 형성된 복수의 네거티브 교차 리브 또는 횡단 리브를 포함한다. 포지티브 리브는 스트레이트 또는 웨이브 형태일 수 있고, 솔리드 영역을 가질 수 있으며, 끝이 잘린 피라미드 형상일 수 있다. 막은 폴리올레핀, 고무, 폴리비닐 클로라이드, 페놀, 셀룰로오스 또는 이들의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택될 수 있으며, 막은 저장 배터리를 위하여 배터리 분리막을 형성하는 폴리올레핀 물질이다.

[0258] 배터리 분리막은 배터리의 양극 및 음극을 분리하는데 사용되며, 일반적으로 미세다공성이므로 이온이 양극과 음극을 통과할 수 있다. 납/산 저장 배터리에서, 자동차 또는 산업용 배터리인 경우, 배터리 분리막은 백웹 및

백웹 상에 복수의 포지티브 리브를 가지는 미세다공성 폴리에틸렌 분리막이다. 자동차 배터리를 위한 분리막은 일반적으로 연속적인 길이로 만들어지고, 굴러지며, 계속하여 접히고, 가장자리를 따라 밀봉되어 배터리를 위한 전극을 수용하는 파우치를 형성한다. 산업용 트랙션 배터리를 위한 분리막은 전극 플레이트와 거의 동일한 크기로 잘리는 피스 분리막이다.

- [0259] 본 발명의 실시예에 따라 플라스틱 물질 시트로부터 납/산 배터리 분리막을 만드는 방법에서, 시트는 교차 또는 네거티브 사이드 횡단 리브 또는 돌출부를 형성하기 위하여 캘린더 몰드되고, 바람직하게는 포지티브 수직 리브 및 시트의 반대 측에 네거티브 교차 또는 횡단 리브를 동시에 형성하기 위하여 캘린더 몰드된다.
- [0260] 배터리가 충분히 충전되고 전류가 계속하여 인가되면, 즉, 과충전되면, 수소는 음극에서 생성되고, 산소는 양극에서 생성된다. 수소가 음극에서 형성되므로, 이는 분리막을 음극으로부터 멀리 떨어지게 할 수 있고, 이에 따라 가스의 배출을 막는 가스 포켓을 형성할 수 있다. 본 발명의 실시예는 이러한 이슈를 다루며, 개선된 배터리 분리막을 제공한다. 예를 들면, 뒤 또는 네거티브 표면 상에 형성되는 네거티브 교차 리브는 각 포지티브 리브 뒤의 플랫(flat), 피서(fissures) 또는 리세스(recesses)에 의하여 막힐 수 있다(도 26 참조). 플랫, 피서 또는 리세스는 수직으로 확장되는 채널을 형성할 수 있으며, 수소 가스를 배출 시킬 수 있고, 포지티브 리브로부터 가소제 또는 윤활유를 추출할 수 있다. 수소 가스를 배출할 수 있는 채널을 가진 분리막이 바람직할 수 있다.
- [0261] 한 실시예에서, 분리막은 미세다공성, 서모플라스틱 물질로 이루어지며, 이는 세로의 포지티브 리브와 가로 네거티브 리브를 포함하고, 세로 리브는 대체로 가로 리브보다 높이가 높으며, 세로 및 가로 리브는 플라스틱으로부터 형성된 솔리드 리브이고, 가로 리브는 분리막의 전체 백(back) 너비에 걸쳐 연장된다. 분리막 시트 두께는 대략 0.10 내지 0.50mm이고, 세로 리브의 높이는 0.3 내지 2.0 mm 이며, 가로 리브의 높이는 0.1 내지 0.7mm이고, 100mm 너비를 가지는 수직 강성은 약 5mJ이고, 가로 강성은 약 2.5mJ이며, 분리막의 전체 두께는 2.5mm 이하이다.
- [0262] 본 발명의 실시예에 따른 분리막은 반응성 미네랄 필러의 추가 또는 치환, 네거티브 교차 리브를 형성하기 위한 그루브를 가지는 네거티브 롤, 그루브가 없거나 낮은 깊이의 그루브를 가지는 포지티브 롤을 가지는 종래의 폴리에틸렌 분리막과 유사한 패턴으로 제조될 수 있다. 바람직하게는, 필러를 포함하는 플라스틱 물질은 필름을 형성하기 위한 슬롯 다이를 통하여 사출되고, 포지티브 세로 리브 및 네거티브 가로 리브가 만들어지는 수단에 의하여 두 개의 캘린더 롤, 즉 포지티브 롤, 네거티브 롤을 통과하여, 분리막 시트는 원하는 두께로 줄어들 수 있다. 포지티브 롤은 포지티브 세로 리브를 형성하는 얇은 원주 또는 환형의 그루브 및 포켓의 가장자리를 실링하기 위하여 분리막의 스무스 영역을 형성하는 랜드 또는 스무스 영역 또는 스트라이프를 포함할 수 있다. 네거티브 롤은 크로스 리브를 형성하는 얇은 축 그루브를 가질 수 있다. 또한, 네거티브 롤은 스무스 랜드 또는 영역, 예를 들면, 용접 영역을 가지는 얇은 축 그루브 사이에 간격이 형성될 수 있다.
- [0263] 네거티브 교차 리브를 가지는 본 발명의 실시예에 따른 분리막은 가로 리브가 없는 경우에 비하여 더욱 나은 기계 작업성을 가질 수 있으며, 개선된 가로 강성의 결과로 인하여 더욱 좋은 분리막 가이던스를 가질 수 있고, 개선된 가로 강성으로 인하여 포켓 내 전극을 위치시키기 위한 공정 가능성도 개선될 수 있다. 또한, 줄어든 시트 두께 및 결과적으로 줄어든 전기 저항을 가지는 분리막은 일정한 배터리 부피로 배터리 출력을 증가시키도록 생산되어야 한다. 본 발명에 따른 분리막은 종래의 기계에 대한 어려움 없이 포켓을 형성하기 위하여 수행될 수 있어야 한다. 부가적인 가로 네거티브 리브는 열 또는 초음파 수단을 이용하여 포켓을 용접하거나 포켓을 만들기 위하여 기계적인 공정을 수행하는데 있어서 문제를 유발하지 않아야 한다.
- [0264] 본 발명의 실시예에 따르면, 납산 저장 배터리에서 사용하기에 적합한 탄성 플라스틱으로 만들어진 분리막은 내부 영역 및 두 개의 주변 영역을 포함하는 시트 물질을 포함하며, 주변 영역보다 더욱 넓게 간격 지워진 내부 영역에서 세로 방향으로 세로 리브가 형성된 포지티브 리브 및 가로 방향으로 형성된 네거티브 리브를 포함한다.
- [0265] 새롭거나 개선된 납산 배터리는 바람직하게는 음극으로부터 떨어진 양극을 포함하는 하우징, 양극과 음극 사이에 위치하는 다공성 분리막, 양극과 음극 사이의 이온 교환을 위한 전해질을 포함하며, 하우징, 분리막, 양극, 음극 및 전해질 중 적어도 하나는 적어도 하나의 천연 또는 합성 수산화인회석 미네랄을 포함한다.
- [0266] 새롭거나 개선된 납산 배터리는 바람직하게는 음극으로부터 떨어진 양극을 포함하는 하우징, 양극과 음극 사이에 위치하는 다공성 분리막, 양극과 음극 사이의 이온 교환을 위한 전해질을 포함하며, 하우징, 분리막, 양극, 음극 및 전해질 중 적어도 두 개는 적어도 하나의 천연 또는 합성 수산화인회석 미네랄을 포함한다.

- [0267] 새롭거나 개선된 납산 배터리는 바람직하게는 음극으로부터 떨어진 양극을 포함하는 하우징, 양극과 음극 사이에 위치하는 다공성 분리막, 양극과 음극 사이의 이온 교환을 위한 전해질을 포함하며, 하우징, 분리막, 양극, 음극 및 전해질 중 적어도 세 개는 적어도 하나의 천연 또는 합성 수산화인회석 미네랄을 포함한다.
- [0268] 새롭거나 개선된 납산 배터리는 바람직하게는 음극으로부터 떨어진 양극을 포함하는 하우징, 양극과 음극 사이에 위치하는 다공성 분리막, 양극과 음극 사이의 이온 교환을 위한 전해질을 포함하며, 하우징, 분리막, 양극, 음극 및 전해질 중 적어도 네 개는 적어도 하나의 천연 또는 합성 수산화인회석 미네랄을 포함한다.
- [0269] 새롭거나 개선된 납산 배터리는 바람직하게는 음극으로부터 떨어진 양극을 포함하는 하우징, 양극과 음극 사이에 위치하는 다공성 분리막, 양극과 음극 사이의 이온 교환을 위한 전해질을 포함하며, 하우징, 분리막, 양극, 음극 및 전해질 각각은 적어도 하나의 천연 또는 합성 수산화인회석 미네랄을 포함한다.
- [0270] 본 발명의 새롭거나 개선된 분리막은 납산 배터리 분리막과 같이, 스타팅, 딥-사이클링 및 스탠드 바이 파워 배터리 애플리케이션 또는 개방형, 젤 및 AGM 배터리 유형, 즉 시작, 정지, 원동력 및 딥 사이클 납산 배터리 애플리케이션뿐만 아니라 개방형 및 특정 납산 배터리 애플리케이션 및/또는 프리미엄 납산 젤 배터리에 대한 용도를 발견할 수 있다. 또한, 이러한 분리막들은 다른 배터리, 어큐뮬레이터, 커패시터 등에 적용될 수 있다.
- [0271] 본 발명의 실시예에 따르면, 적어도 하나의 수산화인회석 미네랄 소스, 예를 들면, 그라운드 피시 밀이 실리카 충전 분리막에서 실리카 필러의 일부를 대체하기 위하여 약 실리카의 1% 내지 50%, 바람직하게는 약 5% 내지 30%, 더욱 바람직하게는 약 10% 내지 20%의 치환 비율로 추가되는 것이 바람직하다.
- [0272] 본 발명의 실시예에 따르면, 적어도 하나의 수산화인회석 미네랄 소스, 예를 들면, 그라운드 피시 밀이 충전 분리막에서 필러로 약 1% 내지 75% 필러, 바람직하게는 약 5% 내지 50% 필러, 더욱 바람직하게는 약 10% 내지 30% 필러의 필러 비율로 추가되는 것이 바람직하다.
- [0273] 본 발명의 실시예에 따르면, 적어도 하나의 수산화인회석 미네랄 소스, 예를 들면, 그라운드 피시 밀이 배터리 분리막에서 필러로 분리막의 약 1wt% 내지 75wt%, 바람직하게는 약 2wt% 내지 35wt%, 더욱 바람직하게는 약 5wt% 내지 20wt%의 비율로 추가되는 것이 바람직하다.
- [0274] 본 발명의 실시예에 따르면, 미세다공성 납산 배터리 분리막 내에 필러 컴포넌트로서 PIMS 미네랄을 사용하는 새로운 개념이 제공된다. 본 발명의 실시예에 따르면, PIMS 미네랄, 바람직하게는 피시 밀, 바이오-미네랄은 실리카 충전 납산 배터리 분리막, 바람직하게는 폴리에틸렌/실리카 분리막 포물레이션에서 실리카 필러 컴포넌트를 일부 대체하기 위하여 제공된다.
- [0275] \*본 발명의 실시예에 따르면, 미세다공성 납산 배터리 분리막 내에 필러 컴포넌트로서 하나 이상의 천연 또는 합성 PIMS 미네랄을 사용하는 새로운 개념이 제공된다. 본 발명의 실시예에 따르면, PIMS 미네랄, 바람직하게는 피시 밀, 바이오-미네랄은 실리카 충전 납산 배터리 분리막, 바람직하게는 폴리에틸렌/실리카 분리막 포물레이션에서 실리카 필러 컴포넌트를 일부 대체하기 위하여 제공된다. 본 발명의 실시예에 따르면, 본 발명은 중금속 제거 능력을 가지는 새롭거나 개선된 배터리, 분리막, 컴포넌트 및/또는 컴포지션 및/또는 제조 방법 및/또는 사용 방법을 다룬다.
- [0276] 본 발명의 실시예에 따르면, 미세다공성 PE ISS 납산 배터리 분리막 내에 필러 컴포넌트로서 PIMS 미네랄을 사용하는 새로운 개념이 제공된다. 본 발명의 실시예에 따르면, PIMS 미네랄, 바람직하게는 피시 밀, 바이오-미네랄은 실리카 충전 납산 배터리 분리막, 바람직하게는 폴리에틸렌/실리카 분리막 포물레이션에서 실리카 필러 컴포넌트를 일부 대체하기 위하여 제공된다.
- [0277] 납산 배터리 산업의 흔한 실패 유형은 “하이드레이션 쇼트” 현상이다. 하이드레이션 쇼트를 방지하는 전통적인 접근은 배터리 생산 동안 전해질 용액으로 황산나트륨( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )을 추가하는 것이다. 이러한 접근은 추가 제조 공정을 필요로 하며, 배터리 생산의 복잡성을 증가시킨다. 황산나트륨 추가는 하이드레이션 쇼트를 “막는” 작용을 한다.
- [0278] 본 발명의 한 실시예에 따르면, 다양한 PIMS 미네랄이 확인되었으며, 이들 중 일부는 납 친화성이 있는 것으로 증명되었다. 피시 본으로부터 유도된 PIMS 미네랄, 예를 들면, 상업적, 실험적인 그라운드 피시 밀은 다른 천연 또는 합성 샘플들에 비하여 매우 높은 납 이온 친화성을 보여 주었다.
- [0279] 본 발명의 실시예에 따르면, 납 감소는 ISS 납산 배터리 분리막에 PIMS 미네랄을 포함시키는 것, 바람직하게는 피시 본으로부터 유도된 PIMS 미네랄을 포함시키는 것에 의하여 달성된다.

- [0280] 본 발명의 실시예에 따르면, 마세다공성 ISS 납산 배터리 분리막 내에 필러 컴포넌트로써 PIMS 미네랄을 사용하는 새로운 개념이 제공된다. 본 발명의 실시예에 따르면, PIMS 미네랄, 바람직하게는 피시 밀, 바이오-미네랄은 실리카 충전 납산 배터리 분리막, 바람직하게는 폴리에틸렌/실리카 분리막 포물레이션에서 실리카 필러 컴포넌트를 일부 대체하기 위하여 제공된다.
- [0281] 본 발명의 실시예 또는 목적에 따르면:
- [0282] 적어도 하나의 네거티브 교차 리브(negative cross rib), 3:1 보다 큰 실리카 대 폴리머 비 및 필러 부재로서 하나 이상의 PIMS 미네랄을 포함하는 ISS 차량용 배터리 분리막이 제공된다.
- [0283] 상기 ISS 차량용 배터리 분리막은 하나 이상의 피시본(fish bone) 또는 피시밀 필러(fish meal fillers)를 포함한다.
- [0284] 상기 ISS 차량용 배터리 분리막은 실리카 필러의 적어도 일부로 대체된 피시본 또는 피시밀 필러를 포함하는 실리카 충전 폴리에틸렌 배터리 분리막이다.
- [0285] 개방형 납산 배터리(flooded lead acid battery)는 상기 ISS 차량용 배터리 분리막을 포함한다.
- [0286] ISS 전자 시스템은 상기 배터리를 포함한다.
- [0287] ISS 차량용 배터리 분리막은 충전 수용(charge acceptance), 파워 전달(power delivery), 감소된 하이드레이션 쇼트(reduced hydration shorts), 개선된 수명 및 동시에 최적화된 감소된 산 성층화(acid stratification)의 복수의 분리막 특징을 포함한다.
- [0288] ISS 납산 배터리는 상기 분리막을 포함한다.
- [0289] ISS 차량은 상기 배터리를 포함한다.
- [0290] 배터리 분리막은 하기 개선점, 특징, 변경, 변형, 강화, 성능, 특성, 프로파일, 모양, 형상, 구조, 파트, 속성, 공간, 두께, 비, 블렌드, 혼합물, 포물레이션, 첨가제, 보조제, 코팅, 계층, 라미네이트, 매트, 부직포, 표면, 내포물, 효과, 양태 또는 실시예 중 적어도 세가지를 포함한다:
- [0291] 1) 충전 수용/파워 전달-충전 수용/파워 전달을 개선하도록 돕는 분리막의 특징 또는 이에 대한 변형물:
- [0292] a. 낮거나 낮아진 전기 저항(ER)-하기 방법을 통한 분리막 ER의 최소화:
- [0293] i) 백웹(Back-Web, BW) 두께를 낮춤-BW 두께를 전형적인 값인 150 내지 250 마이크로론으로부터 75 내지 150 마이크로론으로 낮추고 네거티브 교차 리브를 사용하여 횡단 강성(transversal stiffness)를 강화,
- [0294] ii) 실리카 대 폴리머 비 증가-실리카 대 폴리머 비율이 3.0/1.0에서 5.0/1.0이 되도록 폴리머 내용물에 대한 실리카의 함량을 증가,
- [0295] iii) 높은 오일 흡수 및 높은 표면적으로 공극률을 높이는 실리카를 사용-전형적으로 높은 오일 흡수율을 가지는 높은 표면적(예, >200g/m<sup>2</sup>)의 실리카와 압출 공정에서 약 70 내지 80 중량%의 공극 형성체를 포함,
- [0296] b. 가스 인트랩먼트(gas entrapment)를 최소화-가스 인트랩먼트의 기회를 줄임:
- [0297] i) 라미네이트 구조 및 변형-가스 인트랩먼트를 줄이기 위한 변형된 라미네이트 구조,
- [0298] 1. 가스 버블을 웨딩하는 표면 에너지를 변형하기 위하여 화학물질 또는 플라즈마로 라미네이트를 처리
- [0299] 2. 버블이 응집하고 라미네이트 매트릭스를 벗어나기 위한 영역을 위하여 천공
- [0300] 3. 핵 생성제를 첨가
- [0301] 4. 포메이션 동안 라미네이트의 구조를 변경
- [0302] 5. 라미네이트 구조로 폴리머 화이버 및/또는 모양 지워진(shaped) 폴리머 화이버의 첨가
- [0303] 6. 습윤제 또는 계면활성제의 첨가
- [0304] 7. 가스 버블이 상기 구조에 덜 달라붙도록 라미네이트의 화이버 구조에 대한 방향을 변경
- [0305] 8. 상기 구조의 두께를 최소화하여 버블 부착을 위한 자리를 줄임

- [0306] ii. 습윤제 선택-소수성 습윤제를 더 많이 사용하고, 에톡시화된 지방 알코올을 사용,
- [0307] iii. 네거티브 및/또는 포지티브의 분리막 크로스 리브-핵 생성 또는 가스 버블의 전달을 돕거나 가스가 플레이트 사이로부터 배출되는 것을 허용하거나 가스 포획의 가능성을 줄이도록 작은 네거티브 교차 리브를 가짐,
- [0308] iv. 가스의 핵형성- 가스 버블이 분리막으로부터 나와 플레이트 사이의 영역을 이동하는 포인트로 빠르고 효율적으로 성장하도록 분리막 상에 핵형성 사이트로 작용하는 영역을 가짐
- [0309] 1. 프로파일 모양(거칠기)-가스 핵형성을 증가시키기 위하여 분리막의 표면에 나노 구조를 첨가하며, 나노 구조는 피라미드, V자 또는 원통 형상일 수 있고, 캘린더링, 레이저 어블레이션(ablation) 또는 제어된 화학적 산화에 의하여 형성될 수 있음
- [0310] 2. 첨가제-임계적 부피로 형성되는 작은 가스 버블의 핵형성을 유도하도록 표면 구조 또는 에너지를 변화시키는 표면 상 영역을 제공하여 분리막의 매트릭스 내 또는 표면 상으로 첨가제를 삽입하며, 첨가제는 탄소 화이버, 탄소 나노튜브 또는 황산바륨일 수 있음
- [0311] 2) 하이드레이션 쇼트 방지, 지연, 감소, 제거-하이드레이션 쇼트를 방지하기 위하여 전해질에 황산나트륨을 첨가하거나,
- [0312] a. 공통 이온 효과-분리막 매트릭스 내 및/또는 라미네이트 물질에 황산나트륨(예를 들어, 함침법)을 포함,
- [0313] b. 중금속 제거-하이드레이션 쇼트 형성을 막기 위하여 분리막 내로 또는 분리막 표면 상, 라미네이트 물질, 전해질, 배터리 커버 등에 인회석, 수산화인회석 미네랄, 그라운드 피시밀, 제오라이트, 리그닌, 라텍스 또는 고무 유도체 등을 용액에 포함시키는 것에 의하여 납 이온을 제거
- [0314] c. 첨가제의 위치-분리막의 매트릭스, 분리막 상에 코팅되거나, 라미네이트 구조 상 또는 내에 코팅되거나, 주입 몰딩 공정 전후에 배터리 케이스의 컨테이너에 코팅되거나 전해질 또는 라미네이트 구조의 다공성 백 또는 주머니에 위치하는 첨가제, 바람직하게는 실리카의 일부를 위한 대체 필터를 가짐
- [0315] d. 낮아지거나 감소된 산이탈-분리막 변형을 통하여 다음을 포함:
  - [0316] i. 얇은 백웹-추가된 크로스 리브, 바람직하게는 위에서 논의된 바와 같은 네거티브 교차 리브, 높은 공극률 또는 분리막의 낮은 리브 질량을 가진 낮아진 백웹(BW) 두께,
  - [0317] ii. 톱니 모양/성벽 모양 리브-리브의 질량을 줄이기 위하여 톱니 모양 또는 성벽 모양 리브 디자인을 사용,
- [0318] 3) 수명을 개선-다음과 같이 분리막을 변형:
  - [0319] a. 라미네이트 구조-포지티브 그리드에 포지티브 활성 매스를 보유하기 위하여 라미네이트를 이용
    - [0320] i. 글래스 매트-0.1mm 내지 1.0mm의 압축된 두께 영역의 매트에 다른 화이버 길이 및 너비를 가지는 글래스 매트를 사용,
    - [0321] ii. 합성 부직포-부직포 고분자 매트, 폴리에스터 매트를 사용,
    - [0322] iii. 하이브리드-폴리머 화이버로 혼합된 글래스 화이버의 하이브리드 매트를 사용,
  - [0323] b. 프로파일 선택-프로파일 디자인 선택에 의하여 산이탈을 낮추는데 기여하고, 짧아지는 리브 높이, 좁아지는 리브 또는 성벽 모양 리브와 떨어진 타이트 리브를 가지는 프로파일을 사용,
  - [0324] c. 폴리아스파틱산-폴리아스파틱산을 분리막의 매트릭스에 직접 첨가하거나, 분리막 상에 코팅하거나, 라미네이트 구조 상에 코팅하거나 첨가하거나, 주입 몰딩 공정 전 또는 후에 배터리 케이스의 컨테이너에 코팅하거나, 전해질 또는 라미네이트 구조의 다공성 백 또는 주머니에 위치시킴
  - [0325] d. 압착-I-웹 리브 프로파일과 같이 압착 가능하고, 유연하며, 탄성 있는 리브 구조로 수명을 강화함
- [0326] 4) 산 성층화-물의 전기분해를 몇 단계 촉진시키기 위하여 배터리를 오버차지하거나,
- [0327] a. 프로파일 선택-분리막의 표면을 가로지르는 수평 리브를 포함,
- [0328] b. 라미네이트 구조-폴리에틸렌 분리막에 부착된 라미네이트 구조를 추가하고, 상기 물질을 통하여 소정 패턴으로 화이버를 배열하며, 폴리에틸렌 분리막의 포지티브 및 네거티브 페이스로 라미네이트 구조를 추가,
- [0329] c. 표면적-분리막 구조의 표면적을 증가시키거나, 라미네이트 구조의 화이버 직경을 줄이거나, 실리카의 농도

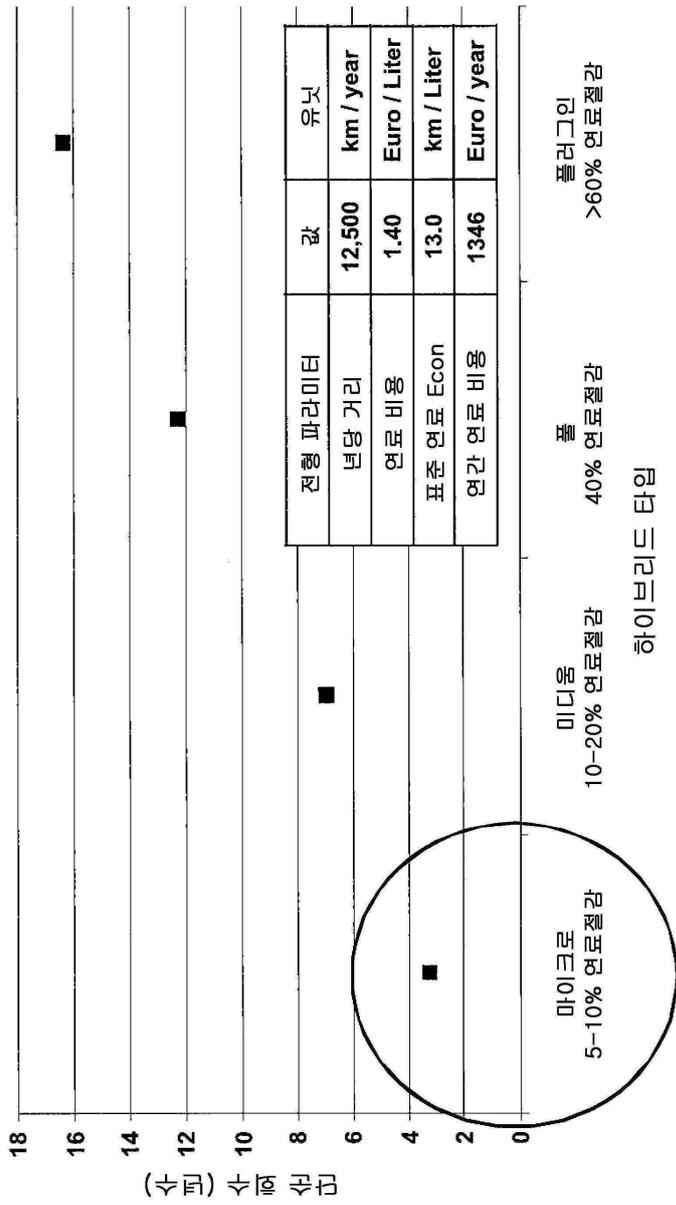
또는 유형, 공극률 추가, 크로스 리브에 의하여 분리막의 내부 표면을 증가시킴

- [0330] d. 산 고정화-산을 제자리에 위치시키는 크로스 리브를 포함시키거나, 라미네이트 및/또는 분리막 표면 상에 실리카 층을 추가하거나, 산을 겔화 하기 위하여 라미네이트에 실리카를 첨가하거나, Daramic AJS 기술을 이용하여 산을 고정화,
- [0331] e. 폴리에틸렌/흡수성 글래스 매트 하이브리드- AGM 분리막의 한쪽 또는 내부로 플랫 PE 분리막을 포함시키며,
- [0332] f. 다른 라미네이트 하이브리드-수용 가능한 분리막을 만들기 위하여 플랫 PE 분리막과 연결된 부직포 또는 다른 글래스 매트를 포함하는 다른 라미네이트 시스템을 사용.
- [0333] 상기 분리막은 네거티브 교차 리브를 포함한다.
- [0334] 납산 배터리는 상기 분리막을 포함한다.
- [0335] 배터리 분리막, 예를 들면 딥 사이클, ISS 또는 마이크로 하이브리드 분리막은 하기의 적어도 두 가지를 포함한다:
- [0336] 산 성층화를 최소화하도록 돕고, 전통적인 분리막보다 약 15%이하의 부피를 가지며, 네거티브 교차 리브를 가지고, 수평 방향으로 복수의 작은 미니 리브를 가지며, 산 농도 구배를 방해하는 기계적인 배리어를 가지고, 무거운 산이 아래로 흐르도록 하는 수백 개의 미니 댐을 가지며, 전극의 표면을 통하여 균일하게 수백 개의 산의 미니 풀을 만드는 수백 개의 미니 댐을 가지고, 마이크로 하이브리드 배터리의 파워 전달을 개선하며 산 성층화를 줄임.
- [0337] 실리카 충전배터리 분리막의 제조 방법은 실리카 필러의 적어도 일부를 적어도 하나의 PIMS 미네랄로 대체하는 단계를 포함한다.
- [0338] 납산 배터리 분리막은 적어도 하나의 PIMS 미네랄을 사용하는 중금속 제거 가능한 능력을 가지는 분리막, 컴포넌트 또는 컴포지션 중 적어도 하나를 포함한다:
- [0339] 적어도 하나의 PIMS 미네랄을 사용하고, 중금속 제거 능력을 가지는 배터리 커버, 배터리 부품, 다공성 백, 라미네이트, 부직포, 매트, 페이퍼, 코팅, 표면, 인몰드, 필러, 전극, 전극 포물레이션, 전해질, 폴리머 컴포지션 또는 레진 컴포지션;
- [0340] 충전 부재로서 적어도 하나의 PIMS 미네랄을 사용하는 중금속 제거 가능한 능력을 가지는 폴리머 또는 레진 컴포지션;
- [0341] 실리카 필러의 적어도 일부를 대체하는 적어도 하나의 PIMS 미네랄을 가지는 실리카 충전 미세다공성 납산 배터리 분리막;
- [0342] 실리카 필러의 적어도 일부를 대체하는 그라운드 피시 밀을 가지는 실리카 충전 미세다공성 폴리에틸렌 납산 배터리 분리막; 또는 그들의 조합.
- [0343] 본 발명은 기술적 사상 및 필수 속성을 변형하지 않는 다른 형태를 포함할 수 있으며, 이에 따라 상세한 설명은 발명의 범위를 지시하는 것이 아니라 첨부된 청구항에 대한 참고용이다.

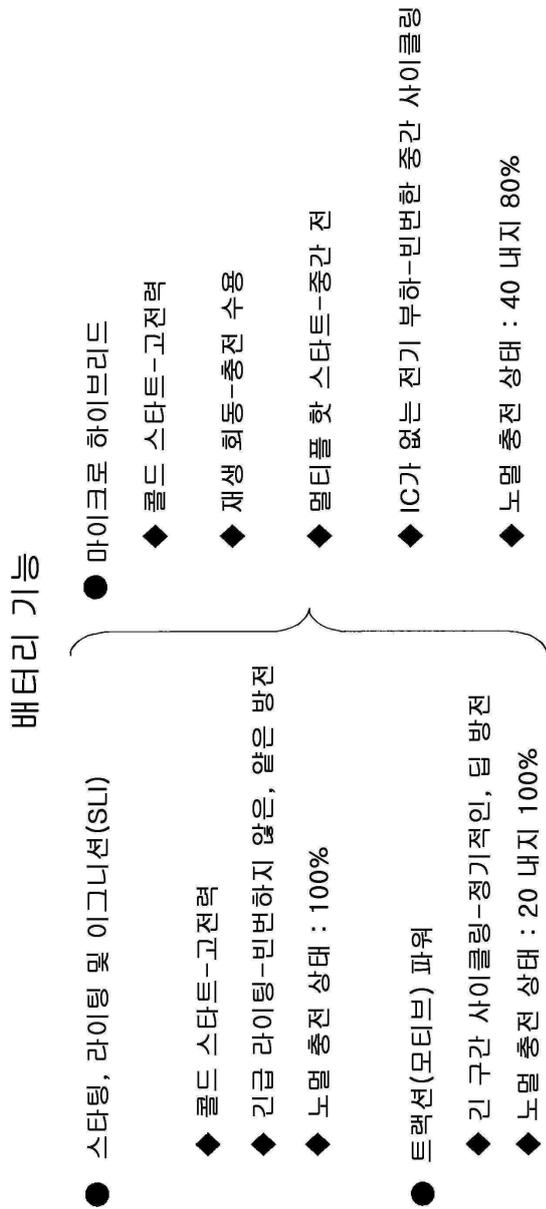
도면

도면1

하이브리드 차량 투자 회수



도면2

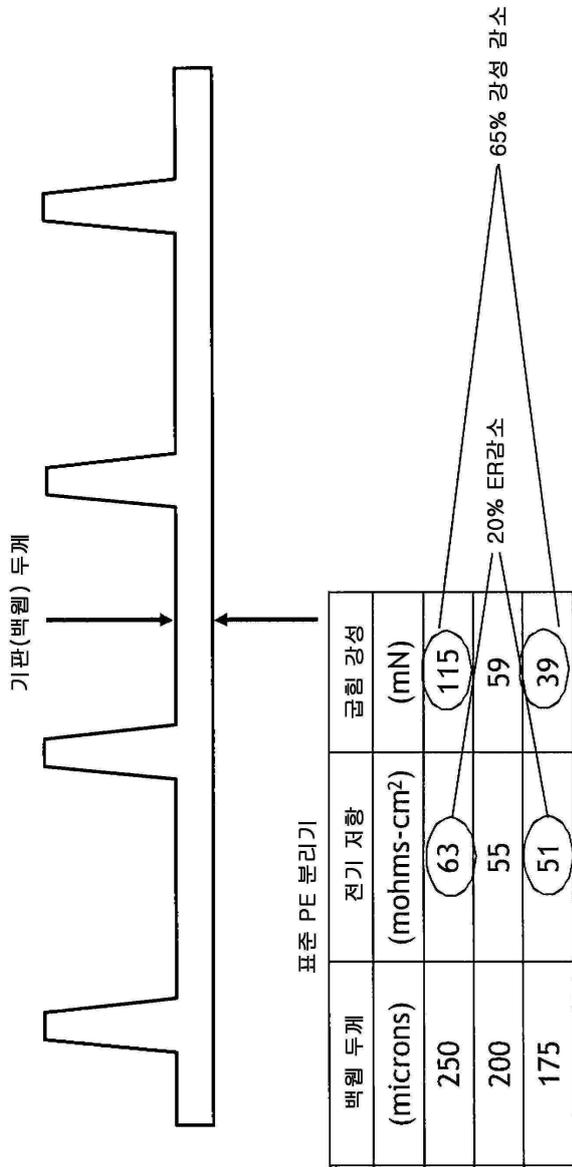


도면3

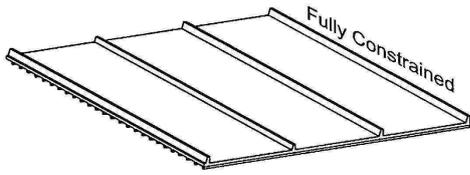
마이크로-하이브리드:개방형 대 VRLA

특징	개방형	밸브 조절형
파워전달(재시동)	+	++
충전 수용(브레이킹)	+	++
사이클링(배터리 수명)	+	++
열 저항성(엔진 부분)	+++	+
안전	+++	+
비용	~ € 125 / battery	~ € 300 / Battery

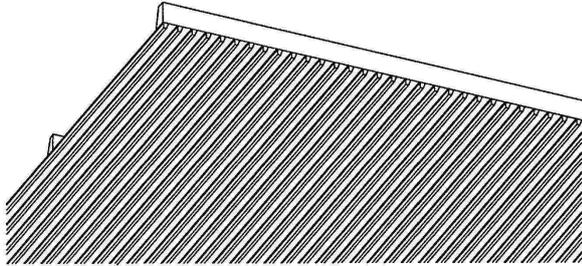
도면4



도면5



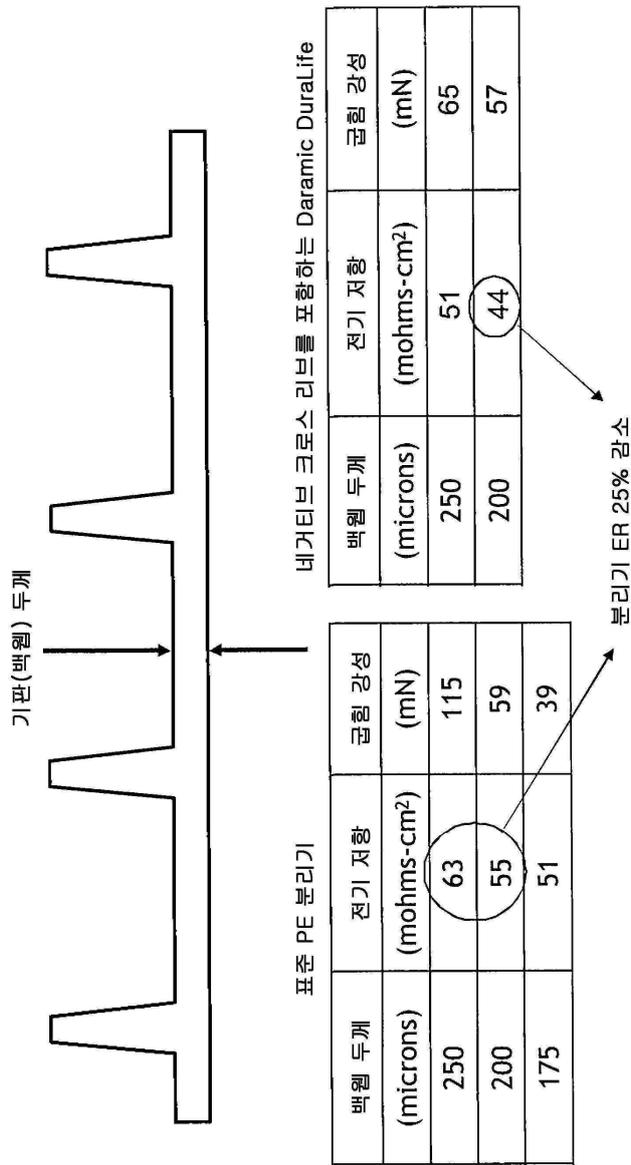
개선된 굽힘 강



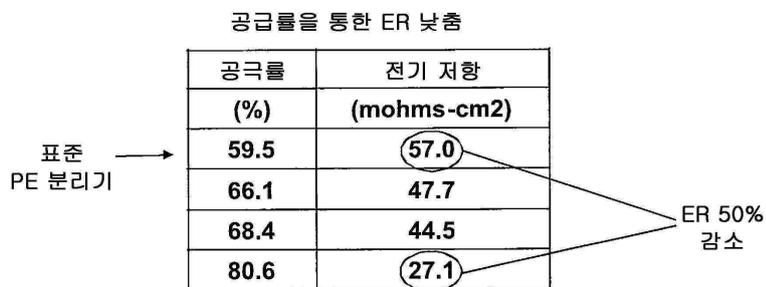
네거티브 크로스  
리브를 포함하는  
Daramic DuraLife  
분리

E. Miller and J.K. Whear, US Patent Application  
61/253 096 (2009)

도면6

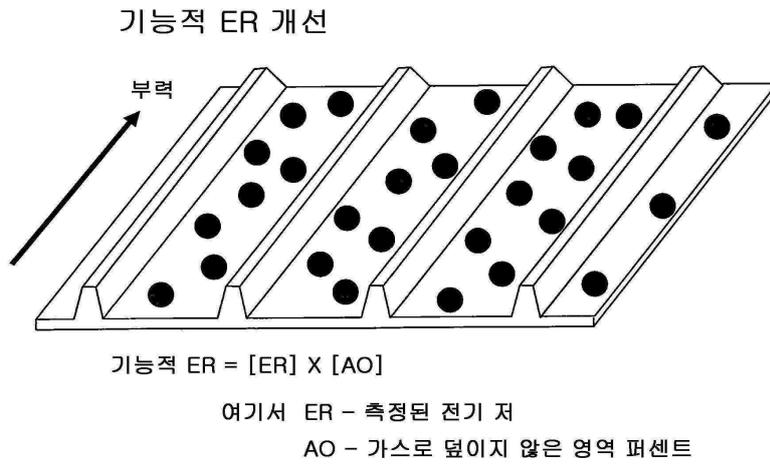


도면7

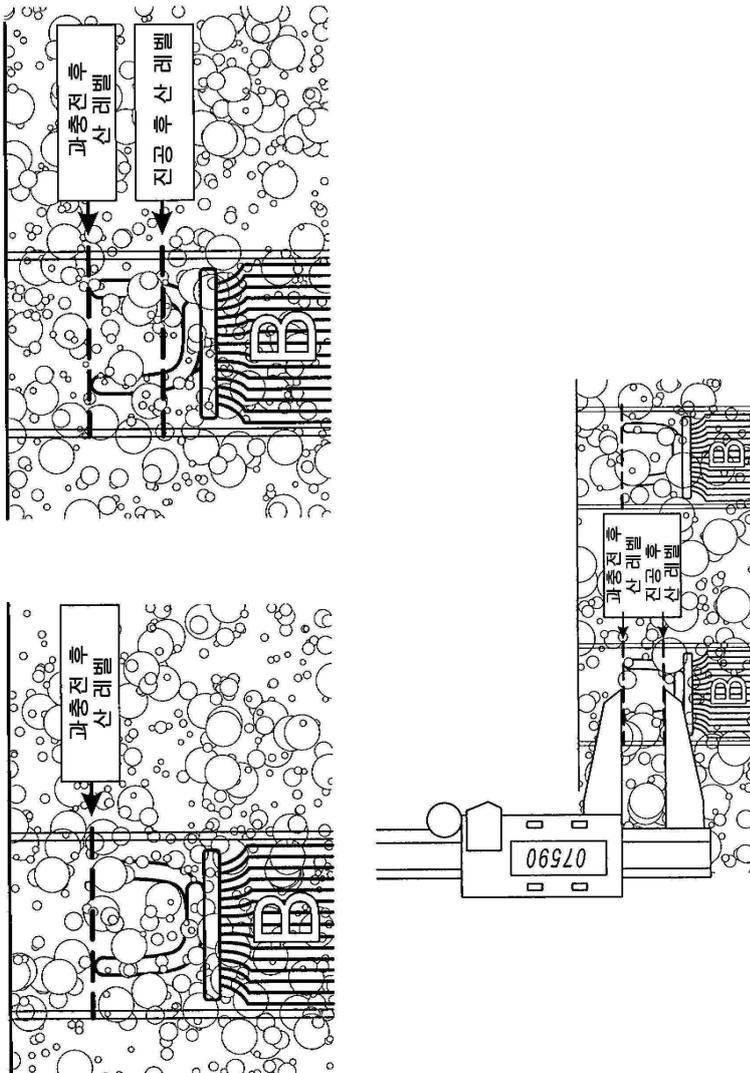


W. Boehnstedt, et al, US Patent 6,124,059 (1998)

도면8



도면9



도면10

기능적 ER을 개선

설명	가스 방출 후의 높이 변화	측정된 가스부
	(mm)	(cc)
분리기 없는 셀(글래스 로드)	6.9	52.3
표준 분리기를 가진	15.6	118.0
표준 분리기(마이너스 플레이트)		65.7
분리기 없는 셀(글래스 로드)	6.9	52.3
DuraLife 분리기를 가진 셀	11.6	87.8
DuraLife 분리기(마이너스 플레이트)		35.5

플레이트에 포획된 가스

분리기 상에 포획된 가스  
46% 감소

도면11

충전 수용/파워 전달

- 분리기 전기 저항 낮춤
  - ◆ 네거티브 크로스 리브 적용(~20% 감소)
  - ◆ 분리기 공극률 증가(~50% 감소)
- 기능적인 분리기 전기 저항 감소
  - ◆ 포획 가스를 최소화(~40% 감소)
- 이용 가능한 전해질 증가

도면12

사이클-능력

포지티브 활성 물질(PAM)의 웨딩 방지

- 리브 수 증가 -> 접촉 포인트 증가
- 분리기 라미네이트(예, 글래스-매트)
  - ◆ 가스 포획 증가

도면13

라미네이트 가스 포획

설명	가스 방출 후 높이 변화 (mm)	측정된 가스 부피 (cc)	측정된 가스 부피 (cc)
분리기 없는 셀(글래스 로드)	5.55	42.0	42.0
분리기 포함 셀	9.31	70.6	28.5
라미네이트 A와 분리기 포함 셀	14.06	106.6	36.0
라미네이트 B와 분리기 포함 셀	10.59	80.3	9.7
라미네이트 C와 분리기 포함 셀	9.87	74.8	4.2

도면14

변형된 마이크로-하이브리드 분리기

- 마이크로-하이브리드 -> 최고의 값 제안
  - ◆ 강화 개방형 배터리 -> 바람직한 값
- 충전 수용/파워 전달
  - ◆ 전기 저항 낮춤 -> 네거티브 크로스 리브
  - ◆ 전기 저항 낮춤 -> 앙크를 높임
  - ◆ 가스 최소화 -> DuraLife 분리기
- 사이클 어빌리티
  - ◆ 리브 수 증가 -> 활성 물질 서포트
  - ◆ 라미네이트 구조 -> 활성 물질 서포트
    - 가스 포획을 최소화하기 위한 적절한 선택

도면15

현재 시장에 적용되는 변형

- 개선된 인벨로퍼 러너빌리
- 분리기 전기 저항 낮
- 가스 포획 낮춤

도면16

도전/기회

- 활성 물질 사용
- 황산화의 유해 효
- 부식 최소화
- 웨딩 방지
  
- 역사적 진화
- 분리기 변형

도면17

역사적 발전

나무껍질	1900-1950s
고무	1930-ongoing
셀룰로오스	1950-2000
소결 PVC	1960-2010
PE 분리기	1980-ongoing
딤 사이클링을 위하여 변형된 PE	2000-ongoing

\*Used in Niche Applications Today

도면18

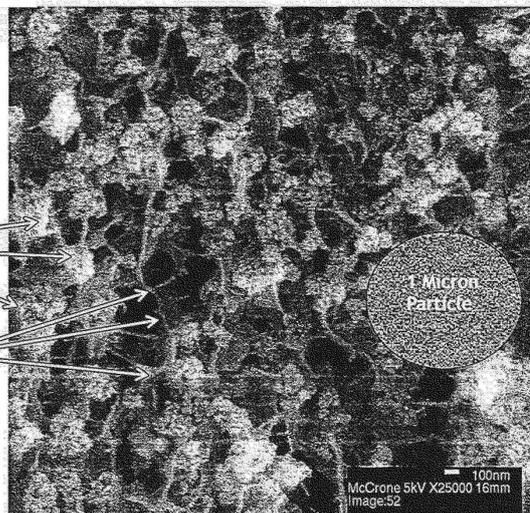
분리기 특성

PE 분리기

- 서브 마이크론 구멍 사이즈 쇼트 방지

실리카 노드

폴리에틸렌 섬유



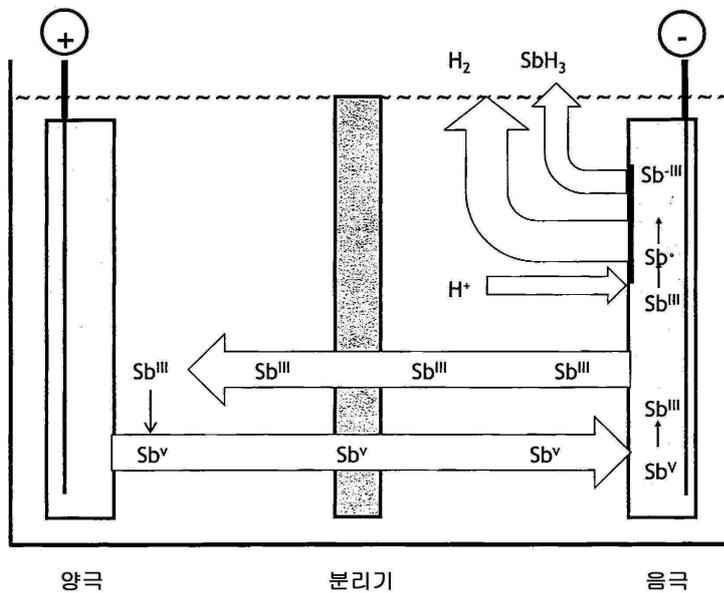
도면19

분리기 특성

- 서브 마이크론 구멍 사이즈  
쇼트 방지
- 낮은 산 이탈  
개선된 전기 용
- 산화 저항  
연장된 수명
- 슬리브/포켓 구조  
사이드/바텀 쇼트 방지

도면20

안티몬 중독 반



도면21

안티몬 합금

- 장점
  - 음극에 증착 → 탈분극화 → 물의 가수분해
  - Answer : Daramic HD and DuraLife
- 단점
  - 딥 사이클링을 위한 그리드 강화
  - 활성 물질 인터페이스로 그리드 개
  - 그리드 부식 지연

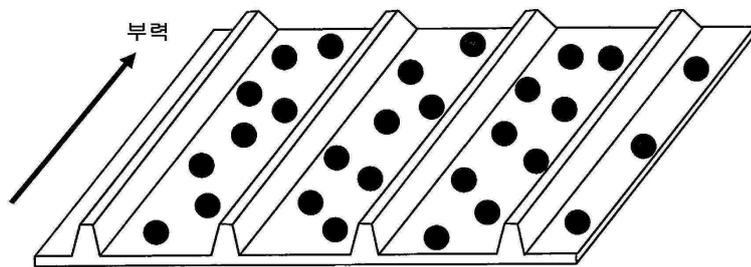
도면22

아이들 스타트/스탑(ISS)

- 이중 기능
  - 고전력(SLI)
  - 작은 사이클
- 파워 전달 증가
  - 내부 저항(분리기 저항) 낮춤
  - 산 증가 → 확산 제한

도면23

기능적 ER 개선



기능적 ER = [ER]X[AO]  
 ER - 측정된 전기 저항  
 AO - 가스로 덮이지 않은 영역의 퍼센트

셀 당 가스 포집

설명	가스 부피 (cc)
표준 분리기	65.7
Daramic DuraLife	35.5

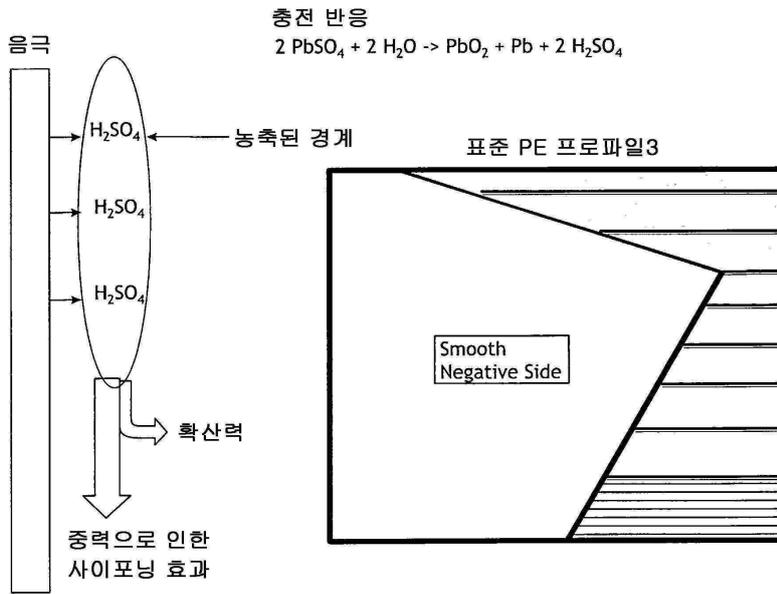
} 45% 미만 포획 된 가스

도면24

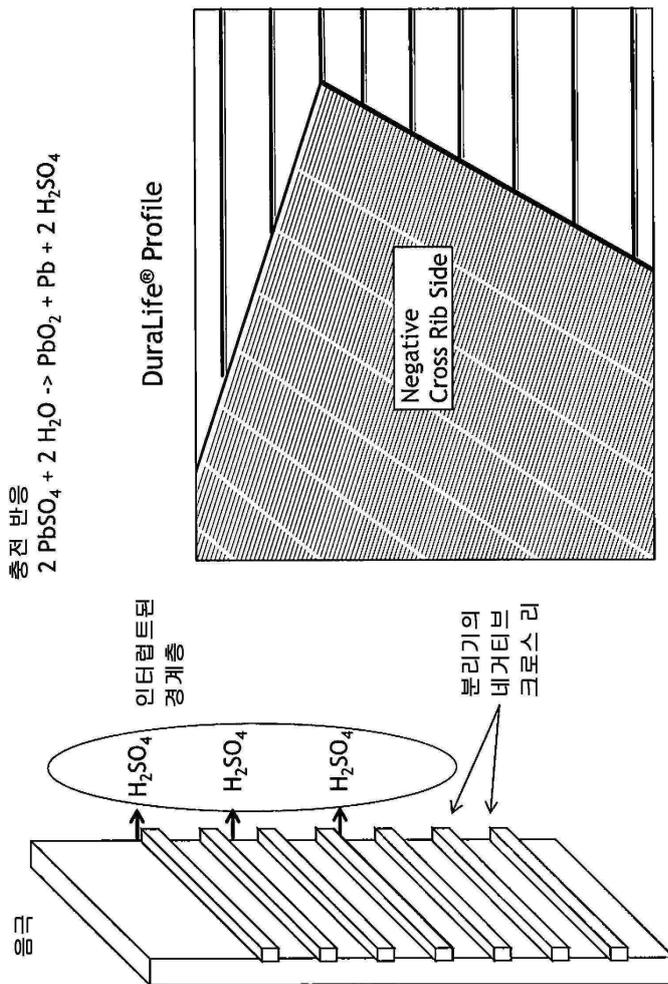
분리기 비교

특징	단위	Daramic HP	DuraLife®
명목상 두께	(mils)	10.0	10.0
산화 저항			
나머지 기계적 특성	(%)	25.9	51.6
평량	(gsm)	186	154
구멍 저항	(N)	12.9	14.2
산 이탈	(cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> )	136.4	108.9
잔여 오일	(%)	14.5	12.5
공극률	(%)	54.8	55.2
전기 저항	(mohm-in <sup>2</sup> )	13.0	10.2

도면25



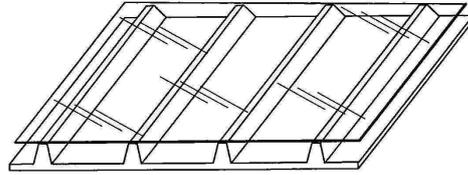
도면26



도면27

수명 개선

- PAM의 웨딩 방지
- 산화 저항
- 산 이용가능성 최대화
- 가스 포획 최소화



최적화된 라미네이트를 가진 분리

JM Caublot and D. Dreyer, German Patent 103 27  
080.9 (2003)

도면28

요약

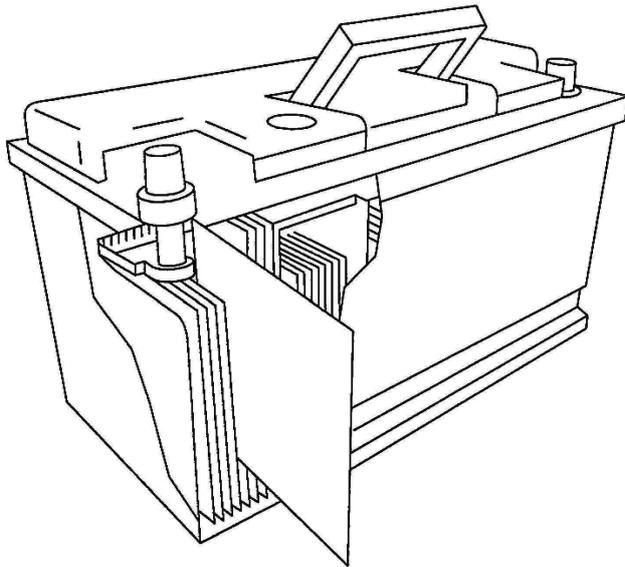
- 납 배터리 +100년
- 진화적 발전
  - 나무껍질
  - 고무
  - 셀룰로오스
  - PVC
  - PE
  - 담 사이클링을 위하여 변형된 PE

도면29

아이들 스타트-스탑

- 크랭크를 위한 고전력
  - 산을 최대화
  - 가스 포획을 최소화
- 연장된 수명
  - 성충화를 막기 위하여 전해질 고정
  - PAM 웨딩을 최소화하기 위한 라미네이트
- 넓은 애플리케이션

도면30

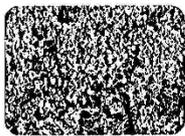


도면31

**Daramic PE 분리기의 장점**

**가장 작은 구멍 크기**

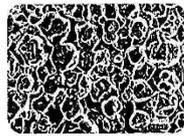
Daramic PE 분리기의 최대 구멍 크기는 1마이크론 이하이고, 평균 구멍 크기는 약 0.1마이크론이다. SWP, 다른 형태의 컴포지트 페이퍼 및 소결 PVC로 만들어진 분리기는 이보다 큰 구멍 크기를 가져, 덴드라이트 성장 및 쇼트를 발생시켜 배터리 오류를 초래함으로써 배터리 수명에 해로운 영향을 미친다.



Daramic PE



SWP/ Composite/ Other



Sintered PVC

**매우 낮은 전기 저항**

Daramic PE 분리기는 낮은 웹 두께로 자작될 수 있으며, 이에 따라 PVC, SWP 및 다른 컴포지트 분리기와 같은 다른 종래 분리기에 비하여 현저히 낮은 전기 저항을 가진다. 낮은 전기 저항으로 인하여 차가운 크랭킹 조건에서도 강화된 배터리 성능을 얻을 수 있다.

**낮은 산 이탈**

유효한 산의 이용 가능성은 전기화학적 반응에 필수적이다. 플레이트 주변에 더욱 많은 산이 있는 배터리 컨테이너의 내부 공간의 경우, 배터리 고장을 유발하는 드라이 아웃 확률이 낮다. Daramic PE 분리기의 낮은 백웰 및 높은 공극률은 산 이탈을 낮추며, 이로 인하여 플레이트 주변의 산 이용 가능성을 높인다.

**Daramic PE 분리기의 특징**

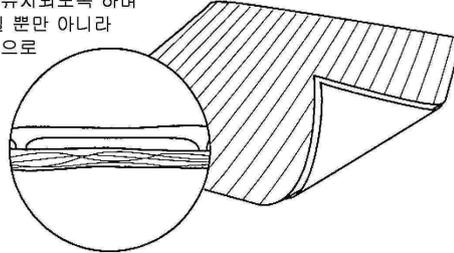
Daramic PE 분리기는 엄격한 품질 사양으로 제작되며, 그 결과 높은 구멍 저항, 매우 낮은 구멍 크기, 낮은 전기 저항, 높은 공극률 및 높은 산화 저항을 얻을 수 있다. 이는 특정 미세랄 오일 및 황산화제 때문이다. 이는 배터리가 천공으로 인해 고장 나는 것을 방지한다.

도면32

Daramic PE 리프 분리기의 소개

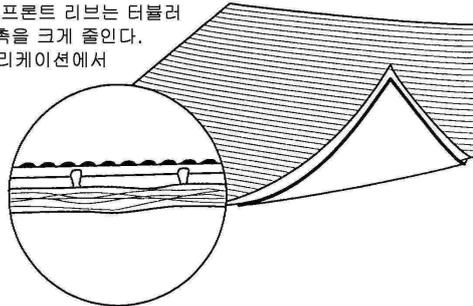
Daramic Auto PE 리프 분리기

Daramic Auto PE 리프 분리기는 글래스 매트로 라미네이트된 Daramic HP 그레이드 PE 분리기로 구성되며, 소비자의 요구를 충족시키기 위하여 필요한 크기로 절단된다. PE 분리기 기판에 글래스매트를 더 두꺼운 층으로 라미네이션하면, Daramic PE의 장점과 기본 품질을 낮추지 않고, 플레이트 간에 용이하게 삽입하여 충분한 강성을 얻을 수 있다. 글래스매트는 플레이트 주변에 산이 유지되도록 하며 PE 분리기의 산화 저항성을 증가시킬 뿐만 아니라 양극판의 모양을 유지하는 이중 기능으로 인하여 배터리 성능에 유리하다. 글래스매트는 판을 타이트하게 유지하여 진동에 의하여 발생하는 플레이트 셰딩을 줄일 수 있다.



Daramic 인더스트리얼 PE 리프 분리기

Daramic 인더스트리얼 PE 리프 분리기는 두 가지 버전으로 이용 가능하다. 표준의 고방전 애플리케이션에서, 글래스매트는 약 0.35mm의 높은 웹 두께를 가지는 Daramic PE 분리기 기판에 접착된다. 글래스매트(옵션)는 PE 분리기 베이스가 산화 조건에서 양극판과 접촉하는 것을 방지하며, PE 기판의 수명을 강화시킨다. Auto PE 분리기에 비하여 높은 백웹 두께는 분리기에 긴 수명을 제공한다. 이들 분리기는 플랫 플레이트 인버터 배터리에 이용될 수 있다. 터블러 배터리와 같은 해비 듀티 애플리케이션에서, Daramic은 0.45mm의 웹 두께를 가지는 PE 분리기의 이용을 추천한다. 또한, PE 분리기 상에 특별히 디자인된 환형의 대각선/사인파 곡선 프론트 리브는 터블러 양극판과 분리기 백웹의 물리적인 접촉을 크게 줄인다. 0.45mm 백웹 두께는 딥 사이클 애플리케이션에서 긴 시간 동안 분리가 산화되는 것을 방지할 것이다.



도면33

분리기 비교

분리기 비교	PE	PVC	컨포지트 페이퍼	PE의 장점
평균 구멍 크기 (microns)	0.1	15	10	덴드라이트 쇼트 방지
최대 구멍 크기 (microns)	<1	30	20	
전기 저항 (ohm cm. sq.)	0.065	0.25	0.085	낮은 전기저항은 크랭킹 성능을 강화시키고, 높은 전류 출력을 얻음
공극률	60%	35%	74%	
산 이탈 (ml/sq. m)	125	385	130	낮은 산 이탈은 배터리내 더 많은 활성 산에 기여하고 배터리 성능을 높임
산화 저항 (hours)	840	300	350	모든 분리기 사이 글래스 매트를 가진 PE분리기에서 최대 산화 저항은 배터리 수명을 연장
천공 저항	Good	Very Good	Satisfactory	PE분리기의 높은 천공 저항 은 플레이트의 거친 가장자 리로부터 분리를 보호

용도의 선택

Daramic은 (글래스 매트 포함 또는 비포함) Envelope 형, Sleeve 형, 및 최신의 Leaf 형의 Daramic PE 분리를 제공함.