



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년11월09일
(11) 등록번호 10-2600641
(24) 등록일자 2023년11월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/409 (2021.01) H01M 10/06 (2006.01)
H01M 50/40 (2021.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 50/44 (2021.01)
H01M 10/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7030756
- (22) 출원일자(국제) 2018년03월09일
심사청구일자 2021년02월23일
- (85) 번역문제출일자 2019년10월18일
- (65) 공개번호 10-2019-0122265
- (43) 공개일자 2019년10월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2018/021662
- (87) 국제공개번호 WO 2018/175120
국제공개일자 2018년09월27일
- (30) 우선권주장
201731009500 2017년03월18일 인도(IN)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020170018906 A*
US20160301053 A1*
US20120070713 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
다라믹 엘엘씨
미합중국 노스 캐롤라이나 28277 샬럿, 수트 350,
노스 커뮤니티 하우스 로드, 11430
- (72) 발명자
크리쉬나무르티, 아힐라
인도 방갈로르 560 013 자라할리 에이취애펜트 이스
테이트 타타 아퀼라 헤이즈 베가 27에이
마니캄, 쿠마르
인도 방갈로르 560 086 10스 크로스 마할라크쉬미
레이아웃 넘버 342
새플, 로버트
미국 인디애나 47635 웨스트 락포트 350 사우스
카운티 로드 2885
- (74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 15 항

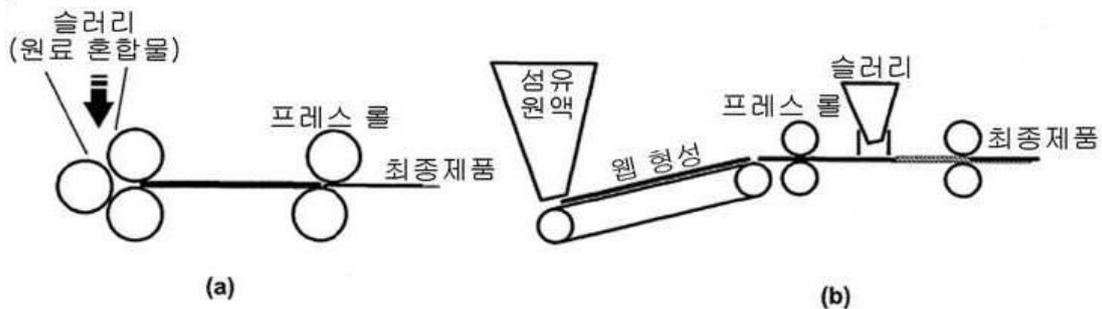
심사관 : 윤유림

(54) 발명의 명칭 납축 전지를 위한 개선된 복합재 층 또는 분리판

(57) 요약

본 명세서는 신규하거나 개선된 섬유질층, 복합재, 복합재 분리판, 분리판, 복합재 매트 분리판, 섬유와 실리카 입자를 포함하는 복합재 매트 분리판, 전지 분리판, 납축 전지 분리판, 그리고/또는 개방형 납축 전지 분리판, 그리고/또는 전지, 셀, 그리고/또는 이러한 섬유질층, 복합재, 복합재 분리판, 전지 분리판, 납축 전지 분리판, 셀, 그리고/또는 전지의 제조 및/또는 사용방법을 개시한다. 또한, 전지 수명을 향상시키고, 내부 저항 감소시키고, 준금속 피독을 감소시키고, 산성충화를 감소시키고, 그리고/또는 적어도 강화된 개방형 전지에서 균일성을 개선하기 위한 방법, 시스템 및 전지 분리판이 본 명세서에 개시된다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 50/403 (2023.08)

H01M 50/446 (2021.01)

H01M 50/449 (2023.08)

명세서

청구범위

청구항 1

섬유 및 실리카의 복합재 층을 포함하는 적어도 하나의 분리판 층 또는 재료를 포함하고,

상기 섬유는, 유리 섬유와 폴리에틸렌 섬유의 혼합물 및 유리 섬유와 PET 섬유의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고,

상기 실리카는, 응집된 실리카, 응결된 실리카, 비정질 침강 실리카, 실리카 겔 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며,

상기 섬유는 다중 스트랜드(multiple strands)가 함께 꼬여서 다발(bunch)을 형성하고, 가교된 수지 바인더와 결합하며,

섬유 및 실리카의 복합재 층의 적어도 하나의 표면 상에 비이온성 계면활성제를 함유하는 친수성 코팅을 포함하며,

상기 섬유 및 실리카의 복합재 층은 다공성 중합체 분리판 층, 폴리에틸렌 분리판 층, 고무 분리판 층, 페놀-포름 알데히드 분리판 층, 또는 유리 매트에 적층된, 납축 전지 분리판.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 섬유는 유리 섬유, 합성 섬유, 세라믹 섬유 및 이들의 조합을 포함하는 납축 전지 분리판.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 섬유는 유리 섬유와 합성 섬유의 혼합물을 포함하는 납축 전지 분리판.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 실리카는 응결된 실리카, 비정질 침강 실리카, 응집된 실리카, 흡드(fumed) 실리카, 실리카 겔 분말, 유리 섬유 및/또는 이들의 조합을 포함하는 납축 전지 분리판.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 응결된 실리카는 무기, 유기, 및/또는 천연 응고제(coagulants), 응결제(flocculants), 분산제, 무기 및/또는 유기 첨가제 및 이들의 조합을 포함하는 납축 전지 분리판.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 복수의 제올라이트 입자를 추가로 포함하는 납축 전지 분리판.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 분리판은 적어도 2개의 복합재 층을 포함하는 납축 전지 분리판.

청구항 13

제 1 항에 의해 정의된 납축 전지 분리판을 포함하는 납축 전지.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 전지는 개방형 전지(flooded battery), 강화된 개방형 전지, ISS 전지, 건식 충전 전지(dry charge battery), AGM 전지, VRLA 전지, VRLA-AGM 전지 또는 겔 전지, 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 납축 전지.

청구항 15

섬유가 빠져나가는 회전 또는 꼬임 오리피스를 사용하여, 다중 스트랜드 섬유를 함께 꼬아서 다발을 형성하고, 상기 꼬인 섬유와 가교된 바인더 수지를 결합하여 꼬이고 결합된 섬유 다발을 형성하는 단계;

상기 섬유 다발, 중합체 바인더 및 응결된 실리카를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계, 및

혼합물로부터 부직포 복합재 매트를 형성하는 단계를 포함하는 제 1 항에 의해 정의된 납축 전지 분리판을 제조하는 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 부직포 복합재 매트가 진공 상태에서 형성되는 제 1 항의 납축 전지 분리판을 제조하는 방법.

청구항 17

유리 섬유질 매트를 제공하되, 상기 유리 섬유질 매트는 꼬인 섬유를 포함하는 단계;

실리카, 및 바인더를 포함하는 함침 혼합물을 형성하는 단계; 및

상기 함침 혼합물로 상기 유리 섬유질 매트를 함침시키는 단계를 포함하고,

여기서, 선택적으로, 상기 유리 섬유질 매트는 함침 혼합물로 함침되기 전에 니들 펀칭(needle punched)되어, 자유 공간 또는 기공 또는 채널을 개방하고, 상기 유리 섬유질 매트의 개방 공간은 응집된 입자와 함침된 혼합물이 통과하기에 충분한 크기를 가지며, 및/또는

상기 응집된 혼합물은 상기 유리 섬유질 매트의 양면을 코팅하거나, 일면을 완전히 코팅하고 타면을 부분적으로 코팅하는,

제 1 항에 의해 정의된 납축 전지 분리판을 제조하는 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 상기 함침시키는 단계는 분무, 커튼 코팅, 롤러 코팅 침지(dip) 및 압착(squeeze), 플라드(foulard) 또는 압력하에서의 발포를 포함하는 제 1 항의 납축 전지 분리판을 제조하는 방법.

청구항 19

제 17 항에 있어서, 복수의 중합체 입자를 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 제 1 항의 납축 전지 분리판을 제조하는 방법.

청구항 20

삭제

청구항 21

제 1 항에 있어서, 하기 특성 중 적어도 하나를 포함하는 전지 분리판:

활성 물질 웨딩(shedding) 감소;

안티몬 피독 감소;

산성충화 감소;

수분 손실 감소; 및/또는

덴드라이트(dendrite) 형성 또는 덴드라이트 성장에 따른 단락(shorting) 감소.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 출원은 2017년 3월 18일자 출원된 인도 출원번호 201731009500에 기초한 우선권 및 이익을 주장한다.
- [0002] 적어도 선택된 실시예에 따르면, 본 개시 또는 발명은 신규하거나 개선된 매트, 섬유질층, 분리판, 복합재 분리판, 복합재 매트 분리판, 섬유 및 실리카 입자를 포함하는 복합재 매트 분리판, 전지 분리판, 납축 전지 분리판, 전지, 셀, 및/또는 이러한 매트, 분리판, 전지 분리판, 납축 전지 분리판, 전지, 및/또는 셀 뿐만 아니라 이를 포함하는 차량, 시스템 또는 장치의 제조 및/또는 사용방법에 관한 것이다. 적어도 특정 실시예에 따르면, 본 개시 또는 발명은 납축 전지를 위한 신규하거나 개선된 강화된 복합재 분리판, 및/또는 이러한 개선된 분리판, 셀, 전지, 시스템, 자동차 및/또는 그 유사체의 제조 및/또는 사용하는 개선된 방법에 관한 것이다. 적어도 특정 실시예에 따르면, 본 개시 또는 발명은 납축 전지를 위한 개선된 복합재 분리판 및/또는 개선된 분리판을 갖는 전지를 사용하는 개선된 방법에 관한 것이다. 적어도 선택된 실시예들에 따르면, 본 개시 또는 발명은 복합재 분리판, 특히 납축 전지, 개방형 전지(flooded battery), 강화된 개방형 전지(enhanced flooded battery) 건식 충전 전지(dry charge battery) 및/또는 그 유사체를 위한 분리판에 관한 것이다. 또한, 전지 수명을 향상시키고, 단락을 감소시키고, 수분 손실을 감소시키고, 습윤성을 증가시키고, 산성층화를 감소시키고, 산 확산을 향상시키고, 활성 물질 쉼딩(shedding)을 감소시키고, 금속 유도 산화를 감소시키고, 산화를 감소시키고, 중금속 및/또는 준금속 피독(metalloid poisoning)을 감소시키고, 안티몬 피독을 감소시키고, 안티몬 억제제를 증가시키고, 및/또는 하나 이상의 납축 전지에서 균일성을 향상시키기 위한 방법, 시스템 및 전지 분리판이 본 명세서에 개시된다. 적어도 특정 실시예에 따르면, 본 개시 또는 발명은 납축 전지를 위한 개선된 분리판에 관한 것으로, 상기 분리판은 섬유, 하나 이상의 바인더, 실리카 입자, 충전제, 첨가제, 계면 활성제, 코팅 및/또는 그 유사체를 포함한다.

배경 기술

- [0003] 납축 전지는 납축 전지 셀 내에서 양극과 음극을 구분하거나(divide) "분리하는(seperate)" 하나 이상의 전지 분리판을 포함할 수 있다. 전지 분리판은 적어도 두 가지 주요 기능을 가질 수 있다. 첫째, 전지 분리판은 전기적으로 절연되어야 하고 두 전극 사이에 전류가 흐르지 않도록 양극과 음극을 물리적으로 격리시켜야 한다. 둘째, 전지 분리판은 가능한 최소 저항으로 양극과 음극 사이에 이온 전류를 허용해야 한다. 전지 분리판은 많은 다른 재료로 만들어 질 수 있지만, 이 두 개의 반대 기능은 다공성 부도체로 만들어진 전지 분리판에 의해 잘 충족된다.
- [0004] 납축 전지가 고장나거나 전력 또는 수명을 잃을 수 있는 여러가지 경우가 있다. 활물질이 양극으로부터 플레이크되거나 또는 쉼드(sheds) 되어 음극과 접촉하게 되면, 전지 성능이 저하된다. 이러한 공정은 양극 활물질(PAM: Positive Active material) 쉼딩으로 지칭될 수 있다. 산성층화(acid stratification)는 전지의 바닥에 밀도가 높은 농축 황산이 축적되어 전지의 상단에 상응하는 더 많은 양의 물(희석 산)을 생성하는 과정을 의미한다. 상부에서 감소된 산 수준은 판 활성화를 억제하고 황산화를 유도할 수 있다. 바닥의 산 수준이 증가하면 전지의 전압이 인위적으로 높아져 전지 관리 시스템을 방해 할 수 있다. 전반적으로 산성층화는 저항이 높아 전지 수명이 짧아지고 전지 성능이 저하된다.
- [0005] 딥 사이클(deep cycle) 개방형 전지의 양극 그리드(grid)는 딥 사이클링 성능을 가능하게 하는 납 안티몬 합금으로 만들어진다. 그러나, 딥 사이클링 동안, 그리드 합금으로부터의 안티몬은 전해질로 용해되어 음극에 도달하여 그 위에 증착되어 수소 발생에 대한 과전압을 떨어뜨려서 물의 가수분해, 수분 손실 및 음극의 피독을 유발한다. 이를 안티몬 피독이라고 한다. 이러한 현상으로 인해, 이러한 유형의 개방형 딥 사이클 전지는 수분 손실을 보충하기 위해 주기적으로 수분을 첨가하여 유지 보수가 필요하다.
- [0006] 유리 매트 또는 습식 부직포(nonwovens)는 상기 언급된 과제 중 일부를 해결하기 위해 탐구되었다. 이들 매트 또는 부직포는 합성 목재 펄프 및 유리 섬유, 또는 합성 또는 천연(천연 고무 라텍스와 같은) 중합체 바인더에 의해 함께 고정되는 합성 섬유로 제조될 수 있다. 이러한 물질은 내 산화성이 증가하거나 및/또는 활성 물질 쉼딩이 감소될 수 있으나, 안티몬 피독 및 산성층화의 문제를 완전히 해결하지는 못한다.
- [0007] 특히 안티몬 피독을 감소시키고, 안티몬 억제제를 증가시키며, 산화를 감소시키고, 수분 손실을 줄이며, 단락(shorting)을 줄이고 및/또는 산성층화를 감소시키기 위해, 현재의 납축 전지 요구로 인해 발생하는 문제를 충족하고 극복하기 위해 새로운 전지 분리판 및/또는 새로운 전지 기술이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 발명의 요약

[0009] 적어도 선택된 실시예에 따르면, 본 개시 또는 발명은 상기의 문제 또는 요구를 해결하고, 및/또는 신규하거나 개선된 매트, 섬유질층, 분리판, 섬유질 분리판, 복합재 분리판, 복합재 매트 분리판, 섬유 및 실리카 입자를 포함하는 복합재 매트 분리판, 전지 분리판, 납축 전지 분리판, 전지, 셀 및/또는 이러한 매트, 분리판, 전지 분리판, 납축 전지 분리판, 전지 및/또는 셀 뿐만 아니라 이를 포함하는 차량, 시스템 또는 장치의 제조 및/또는 사용에 관한 것이다. 적어도 특정 실시예에 따르면, 본 개시 또는 발명은 납축 전지를 위한 신규하거나 개선된 강화 복합재 분리판, 및/또는 이러한 개선된 분리판, 셀, 전지, 시스템, 차량(vehicle) 및/또는 그 유사체를 제조 및/또는 사용하는 개선된 방법에 관한 것이다. 적어도 특정 실시예에 따르면, 본 개시 또는 발명은 납축 전지를 위한 개선된 복합재 분리판 및/또는 이러한 개선된 분리판을 갖는 이러한 전지를 사용하는 개선된 방법에 관한 것이다. 적어도 선택된 실시예들에 따르면, 본 개시 또는 발명은 복합재 분리판, 특히 납축 전지, 개방형 전지, 강화된 개방형 전지, 건식 충전 전지 및/또는 그 유사체를 위한 분리판에 관한 것이다. 또한, 전지 수명을 향상시키고, 단락을 감소시키고, 수분 손실을 감소시키고, 습윤성을 증가시키고, 산성충화를 감소시키고, 산 확산을 향상시키고, 활성 물질 웨딩을 감소시키고, 금속 유도 산화를 감소시키고, 산화를 감소시키고, 중금속 및/또는 준금속 피독을 감소시키고, 안티몬 피독을 감소시키고, 안티몬 억제제를 증가시키고, 및/또는 하나 이상의 납축 전지에서 균일성을 향상시키기 위한 방법, 시스템 및 전지 분리판에 관한 것이다. 적어도 특정 실시예에 따르면, 본 개시 또는 발명은 납축 전지를 위한 개선된 분리판에 관한 것으로, 상기 분리판은 섬유, 하나 이상의 바인더, 실리카 입자, 충전제, 첨가제, 계면 활성제, 코팅 및/또는 그 유사체를 포함한다.

과제의 해결 수단

[0010] 적어도 특정 목적, 양태 또는 실시예에 따르면, 본 개시 또는 발명은 예를 들어 개선된 내산화성, 개선된 위킹(wicking), 개선된 습윤성, 개선된 산유지력, 산 변위 개선, 개선된 천공 강도, 전기 저항(ER) 개선, 감소된 산성충화, 증가된 산 확산, 감소된 전극 웨딩(예를들면, PAM 웨딩 감소) 및/또는 감소된 안티몬 피독을 제공함으로써 상기 언급된 문제를 극복하는 개시된 복합재 분리판을 제공할 수 있다. 본 명세서에서 기술된 전지 분리판은 딥 사이틀링 전지(예를 들면, 안티몬 억제제가 필요한 경우), 부분 충전 상태에서 작동하는 전지, 건식 충전 전지(예를 들면, 내 산화성이 필요한 경우), 고정 전지, 인버터 전지 및/또는 무정전 전원 공급(uninterrupted power supply: UPS) 전지(예를들면, 감소된 산성충화 및/또는 개선된 산 혼합이 필요한 경우), 태양광 발전에 사용되는 전지, 풍력에 사용되는 전지, 트럭 전지 또는 고전동을 겪는 전지 또는 자동차 전지(예를들면, 개선된 ER이 필요한 경우)와 같은 특정 전지, 부분 충전 상태에서 작동하는 강화된 개방형 전지 등을 포함하고, 하지만 이에 제한되지 않고, 다양한 납축 전지의 성능 향상에 중요한 역할을 할 수 있다. 본 명세서에서 기술된 전지 분리판은 리프(leaf) 포맷(format), 컷 피스(cut piece) 포맷, 슬리브(sleeve) 포맷, 포켓(pocket) 포맷, 엔벨로프(envelope) 포맷 및 그 유사체일 수 있다.

[0011] 적어도 선택된 실시예에 따르면, 본 개시 또는 발명은 상기 문제 또는 요구를 해결하고, 및/또는 신규하거나 개선된 납축 전지 분리판 및/또는 납축 전지를 제공할 수 있다. 적어도 선택된 실시예에 따르면, 본 개시 또는 발명은 신규하거나 개선된 분리판, 전지 분리판, 납축 전지 분리판, 전지, 셀, 및/또는 이러한 분리판, 전지 분리판, 납축 전지 분리판, 전지, 및/또는 셀의 제조 및/또는 방법에 관한 것이다. 적어도 특정 실시예에 따르면, 본 개시 또는 발명은 강화된 개방형 전지, 개방형 전지, 강화된 개방형 전지, ISS 전지, 건식 충전 전지, AGM 전지, VRLA 전지, VRLA-AGM 전지, 겔 전지, 관형 전지(tubular battery), 평판 전지(flat plate battery) 또는 그 유사체에서 유히 시동 정지(idle start stop: ISS) 적용을 위한 신규하거나 개선된 납축 전지 분리판, 및/또는 이러한 개선된 분리판, 셀, 전지, 시스템 및/또는 그 유사체를 제조 및/또는 사용하는 개선된 방법에 관한 것이다. 적어도 특정 실시예에 따르면, 본 개시 또는 발명은 납축 전지용 개선된 분리판, 개선된 납축 전지 및/또는 이러한 개선된 분리판을 갖는 이러한 전지를 사용하는 개선된 방법에 관한 것이다. 또한, 전지 수명을 향상시키고, 산성충화를 감소시키고, 안티몬 피독을 감소시키고, 활성물질 흐름을 감소시키고(예를 들면, PAM 웨딩), 산화를 감소시키고, 성능을 향상시키고 및/또는 적어도 납축 전지에서 균일성을 향상시키기 위한 차량(vehicle), 방법, 시스템 및 전지 분리판이 본 명세서에 개시된다. 적어도 특정 실시예에 따르면, 본 개시 또는 발명은 납축 전지를 위한 개선된 분리판에 관한 것이며, 분리판은 섬유질 재료, 실리카 입자 및/또는 바인더를 포함한다.

- [0012] 적어도 특정 실시예에 따르면, 본 개시 또는 발명은 상기의 문제 또는 요구를 해결할 수 있고/있거나, 현재의 납축 전지 요구로부터 발생하는 문제, 특히, 안티몬 피독 감소, 안티몬 억제 증가, 산화 감소, 수분 손실 감소, 단락 감소, 납 요구량 감소, 및/또는 산성층화 감소 및/또는 주기 수명 증가, 보증기간 증가 등을 해결, 충족 및/또는 극복하는 신규 또는 개선된 매트, 분리판, 복합재 분리판, 전지 분리판, 납축 전지 분리판, 개방형 납축 전지 분리판 및/또는 전지 기술을 제공할 수 있다.
- [0013] 적어도 특정의 선택된 실시예에 따르면, 복합재 분리판은 섬유질 재료를 포함한다. 적합한 재료는 유리 섬유, 중합체 섬유, 폴리에스테르(예: 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유(PET 섬유)), 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(메트)아크릴레이트, 셀룰로오스, 나일론 및 이들의 조합을 포함하는 합성 및 천연 섬유를 포함한다. 일부 특정 실시예에서, 복합재 분리판은 섬유 다발(bunch) 또는 묶음(bundle), 예를 들면 유리 섬유의 다발 및/또는 특정 중합체 섬유와 같은 합성 섬유의 다발을 포함할 수 있다. 또한, 특정 실시예에서, 복합재 분리판은 꼬인 섬유 다발 또는 꼬인 섬유 묶음, 예를 들어 꼬인 유리 섬유 다발 및/또는 특정 중합체 섬유 또는 이들의 조합과 같은 꼬인 합성 섬유 다발을 포함할 수 있다. 이러한 실시예에서, 다발 형태를 유지하기 위해, 이러한 섬유 다발들은 물 및/또는 수용액 등에 용해되지 않는 바인더와 함께 결합되는 것이 바람직하다. 이러한 실시예에서, 상기 바인더는 섬유가 성형 오리피스를 통해 인출될 때, 스프레이와 같은 다양한 방식으로 적용될 수 있다. 이러한 경우에, 이러한 바인더는 섬유가 성형 오리피스(예를 들면, 용융상)를 빠져나가는 고온 및 섬유가 받는 고체상으로의 빠른 냉각으로 인해 신속하고/또는 즉시 경화될 수 있다. 바인더는 유리 섬유 다발이 매우 높은 온도로 오리피스를 빠져나갈 때 분사되지 않는다. 꼬인 섬유 다발을 포함하는 이러한 실시예에서, 꼬임은 섬유가 형성되는 회전 또는 꼬임 오리피스의 결과로 발생될 수 있다. 위에서 설명한 바와 같이, 이러한 꼬임은 다양한 바인더(들)를 사용하여 제자리에 고정될 수 있다. 다양한 실시예에서, 연사(twisted yarn) 및/또는 꼬인 섬유 다발 또는 묶음, 및/또는 꼬인 개별 섬유, 및/또는 섬유 다발, 및/또는 개별 섬유의 임의의 조합은 본 명세서에서 기술된 공정 및 전지 분리판에 따라 사용될 수 있다. 그러나, 바인더를 분사하는 영역은 바인더를 분해하지 않고 경화가 필요한 곳에서 신속하게 경화시켜 섬유 다발을 함께 고정하도록 신중하게 선택된다. 바인더에 의해 섬유 또는 섬유 다발을 함께 고정함으로써, 섬유의 강성이 엄청나게 증가한다. 꼬인 섬유 또는 섬유 다발은 개별 섬유 스트랜드 보다 강도가 훨씬 높으며, 이러한 강도는 강성을 의미하거나 강성과 관련이 있다. 다양한 조합은 강화된 강성, 내구성 및/또는 강화된 PAM 웨딩 방지를 제공할 수 있다. 예를 들어, 실리카, 유리 섬유, 합성 꼬이지 않은 섬유, 합성 꼬인 섬유의 조합은 강화된 강성 및/또는 강화된 PAM 웨딩 방지를 갖는 전지 분리판으로서 사용하기 위한 복합재 매트 생성할 수 있다. 본 출원에서 고려되는 다양한 실시예에서, 복합재 매트에서 사용되는 섬유의 약 2% 내지 약 50%가 꼬일 수 있다. 다른 실시예에서, 복합재 매트는 총 섬유질 재료의 약 30% 또는 총 섬유의 30 중량%를 포함할 수 있고, 꼬인 섬유는 전체 섬유질 함량에 대해 0% 부터 30%를 차지할 수 있고, 꼬이지 않은 섬유는 전체 섬유질 함량에 대해 0% 부터 30%를 차지할 수 있다. 꼬인 유리 섬유와 함께, 꼬인 합성 섬유를 첨가하여 최종 복합재 매트를 형성할 수 있다.
- [0014] 일반적으로, 본 출원에 기재된 전지 분리판에 사용된 섬유질 재료는 산화성이 없거나, 또는 납축 전지와 관련하여, 특히 양극판 또는 음극에서 발견되는 조건하에서 실질적으로 산화되거나 분해되지 않는 것이 바람직하다. 분리판의 섬유질 재료는 부직포, 직조(woven), 편직(knitted), 브레이드(braided, 펠트(felt), 필름, 네트(net) 및/또는 메쉬(mesh)일 수 있다. 특정 실시예에서, 복합재 분리판은 미세 유리 섬유, 폴리에스테르 스테이플 섬유(polyester staple fiber) 및 찢 스트랜드(chopped strand) 유리 섬유의 조합을 포함하는(comprising) 섬유질 재료를 포함하는 섬유질층을 포함한다. 분리판 또는 섬유질 재료를 포함하는 섬유질층의 기본 중량은 약 10g/m² 내지 약 200g/m²일 수 있으며, 이들 사이의 모든 범위를 포함한다.
- [0015] 적어도 특정의 선택된 실시예에 따르면, 복합재 분리판 또는 섬유질층은 실리카, 예를 들어 실리카 입자 또는 응결(flocculated)된 실리카 입자 또는 플레이크(flakes)를 포함할 수 있다. 입자는 다양한 크기, 형상 및 형태를 가질 수 있으며, 복합재 분리판 전체에 분산되거나 복합재 분리판의 일면 또는 양면에 코팅, 충전, 함침 또는 배치될 수 있다. 실리카는 본 명세서에 기술된 전지 분리판의 다양한 층에 습윤성, 작은 기공 크기, 및/또는 위킹 특성을 제공할 수 있다.
- [0016] 적어도 특정의 선택된 실시예에 따르면, 복합재 분리판 또는 섬유질층은 바인더, 예를 들어 하나의 중합체 바인더 또는 바인더들을 포함할 수 있다. 바인더는 복합재 분리판 전체에 분산되거나 복합재 분리판 또는 섬유질층의 일면 또는 양면에 코팅, 충전, 함침 또는 배치될 수 있다. 적어도 선택된 특정 실시예에 따르면, 전극 웨딩(예를 들면, PAM 웨딩)이 감소된 미세 다공성 분리판을 포함하는 전지가 제공된다. 분리판 또는 섬유질층은 전극과 직접 접촉할 수 있기 때문에, 임의의 전극 재료가 전기 내로 분산되지 않도록 고정시킨다. 전극 재료는 또

한 형성 공정 동안 분리판 또는 섬유질층의 표면에 매립되어 PAM을 고정화시키고 웨딩()을 방지할 수 있다.

[0017] 적어도 특정의 선택된 실시예에 따르면, 안티몬 감소 및 다른 금속 피독을 갖는 미세 다공성 분리판이 제공된다. 분리판 또는 섬유질층은 고극성 표면의 넓은 영역을 가지기 때문에, 예를 들면, 분리판에서 실리카 입자와 같은 고 표면적 입자는 분리판 내에서 금속 또는 준금속이 포획되거나 폐색되거나 격리된다. 분리판, 또는 섬유질층은 다른 무기 및/또는 유기 첨가제 또는 작용제, 잔류오일, 해교제(deflocculants), 분산제, 응고제 및/또는 충전제와 함께 계면 활성제와 같은 하나 이상의 성능 향상 첨가제를 포함할 수 있다. 분산제는 예를 들면 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 포함할 수 있다. 이러한 성능 향상 첨가제는 분리판의 산화를 추가로 감소시키고, 수분 손실을 감소시키며, 및/또는 분리판을 통한 이온의 수송을 촉진할 수 있다.

[0018] 선택된 특정 실시예에서, 복합재 분리판에는 추가층 또는 재료가 제공된다. 상기 층 또는 재료는 라텍스, 폴리오레핀, 페놀-포름 알레히드(PF)계 수지, 가교된 라텍스, 가교된 폴리오레핀, 열경화성 수지, 열경화성 바인더, 에폭시 수지, 열경화성 중합체 필름 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0019] 선택된 특정 실시예에서, 분리판에는 하나 또는 양쪽에 리브(ribs)가 제공된다. 상기 리브는 복합재 재료에 직접 형성될 수 있으며, 또는 별도의 층, 예를 들어 폴리에틸렌과 같은 열가소성 중합체의 추가층 또는 레졸 또는 PF 수지 또는 폴리에스테르와 같은 열경화성 중합체의 추가층을 구성하는 재료에 첨가될 수 있다. 상기 리브는 중합체 필름 상에 제조될 수 있으며, 이 필름은 나중에 섬유/입자 웹에 결합되어 2층 복합재 분리판을 형성한다. 특정 실시예에서, 본 개시는 중합체 분리판 층과 같은, 본 명세서에 제시된 다양한 실시예 중 어느 하나에 따른 미세 다공성 폴리에틸렌 막 분리판 층, 및/ 매트 또는 섬유질층과 같은, 막 분리판 층을 포함하는 적층체를 포함하는 복합재 전지 분리판을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1A 및 도 1B는 본 명세서의 개시 내용에 따른 복합재 분리판 또는 복합재 분리판의 층을 제조하는 다양한 방법을 도시한다.

도 2A는 본 명세서의 개시에 따라, 도 2B에 도시되고 도시된 바와 같이 복합재 분리판 또는 복합재 분리판의 층을 제조하는 다양한 방법에 사용되는 직조 직물을 도시한다.

도 3A는 복합재 분리판 또는 복합재 분리판의 층을 제조하는 다양한 방법에 사용되는 부직포 유리 매트 또는 직물을 도시하고; 도 3B는 본 명세서의 개시 내용에 따라 복합재 분리판 또는 복합재 분리판의 층을 제조하는 다양한 방법을 도시한다.

도 4는 부직포 분리판 층(10)이 리브 분리판의 층(12), 예를 들면 리브 미세 다공성 중합체 막 분리판 층(12)에 인접하여 병렬로 배치되어 있는 본 발명의 일 실시예를 도시한다.

도 5는 섬유 및/또는 섬유질 재료(14)가 도시된 본 발명의 다양한 실시예에 따른 복합재 매트 및/또는 부직포 분리판 층을 도시한다.

도 6은 본 개시에 따라 형성된 복합재 매트 또는 분리판 층의 다른 실시예를 도시한다. 도 6A는 개방 영역 또는 개구(18)를 갖는 그리드 또는 메쉬(16)의 표면도를 도시한다. 도 6B는 바인더 및 충전제, 예를 들면 실리카 충전제의 혼합물로 함침 된 후의 도 6A의 동일한 그리드 또는 메쉬의 단면을 도시한다. 도 6B에서, 바인더 및 충전제(예를 들면, 실리카 충전제)의 혼합물은 개구부(18)를 채운다. 혼합물은 또한, 그리드 또는 메쉬(16)의 각각의 측면상에 실리카 층(20)과 같은 층(20)을 생성한다. 특정 실시예에서, 바인더 및 충전제 혼합물은 그리드 또는 메쉬(16)를 통해 압착되어 그리드 또는 메쉬(16)의 각각의 측면 상에 층(20)을 생성한다. 대안적인 실시예인 도 6C에서, 바인더 및 충전제(예를 들면, 실리카)의 혼합물은 개구(18)를 단순히 밀봉하고 그리드 또는 메쉬(16)의 한쪽면에만 바인더 및 실리카(또는 실리카 층)(20)을 생성하여 그리드 또는 메쉬(16)를 한쪽면에서 볼 수 있게 한다. 다른 대안적인 실시예(미도시)에서, 바인더와 충전제(예를 들면, 실리카 충전제)의 혼합물은 단순히 개구부(18)를 밀봉하고 그리드 또는 메쉬(16)의 어느 한쪽면에 바인더 및 실리카 층을 생성하지 않고 그리드 또는 메쉬(16)를 함침시켜 그리드 또는 메쉬(16)의 양면을 볼 수 있게 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 적어도 특정 실시예에 따르면, 개시된 또는 본 발명의 층, 재료, 또는 분리판은 바람직하게는 유리 섬유, 세라믹 섬유(알루미나, 실리카, 지르코니아, 규산 알루미늄 또는 그 유사체), 셀룰로오스 섬유, 폴리오레핀, 폴리에스테르, 폴리비닐, 폴리아미드, 비스코스, 아크릴, 비전도성 탄소 섬유 또는 이들의 조합과 같은 천연 또는 합

성 섬유를 포함하는 다공성 복합재 분리판(예들 들면, 미세 다공성 복합재 분리판)이며, 더욱 바람직하게는 유리 섬유(미세 유리 섬유, 다양한 등급/직경 조합에 사용 가능한 저직경의 미세 섬유, 그리고 강화된 강성과 기계적 강도를 제공하기 위해 직경이 약간 더 높은 초 스트랜드 섬유 등)이다. 미세 유리 섬유는 본 명세서에 기술된 전지 분리판에 탄력성 및/또는 구조적 무결성을 제공할 수 있다. 합성 및/또는 중합체 섬유는 본 명세서에 기술된 전지 분리판의 섬유질층에 유연성 및/또는 자기 용접 능력을 제공할 수 있다. PAM 셰딩이 높은 진동 조건과 같은 전지에서 주요 고장 메커니즘인 경우, 결합된 꼬인 유리 섬유 또는 꼬인 합성 섬유와 같은 뺏뺏한 섬유를 포함하는 복합재 매트 또는 섬유질층이 첨가되는 복합재 또는 분리판을 형성할 수 있다. 복합재 분리판은 실리카 입자를 추가로 포함하고 선택적으로 중합체 바인더를 포함할 수 있다. 일부 선택된 실시예에서, 복합재 분리판은 섬유, 실리카 입자(응결될 수 있음) 및 중합체 바인더를 조합하고, 부직포 공정 또는 직조 공정, 습식 공정 또는 건식 공정(성분들이 건식 혼합 후)과 같은 공정에 의해 매트를 형성한 다음, 복합재를 고온에서 경화시켜(예를 들어 열을 사용하거나 IR을 사용하는 등) 섬유 및 입자를 함께 결합시킴으로써 제조될 수 있다. 다른 선택된 실시예에서, 미리 제조된 섬유 매트는 실리카 입자와 중합체 바인더의 혼합물에 증착, 코팅, 함침 또는 다른 방법으로 접촉된다. 이들 실시예에서, 섬유 매트는 부직포, 직조, 브레이드, 편직, 펠트, 필름 또는 메쉬일 수 있다.

[0022] 선택된 특정 실시예에서, 섬유는 유리, 셀룰로오스, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리염화비닐 및 이들의 혼합물 일 수 있다. 예시적인 혼합물은, 유리 섬유와 하나 이상의 합성 섬유, 예를 들어 유리 및 폴리에틸렌, 또는 유리 및 PET와의 혼합물을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 유리:합성 섬유의 중합비는 100:1 내지 1:100, 50:1 내지 1:50, 25:1 내지 1:25, 10:1 내지 1:10, 5:1 내지 1:5일 수 있다.

[0023] 특정의 선택된 실시예에서, 섬유는 직경이 약 20 또는 15 미만, 또는 심지어 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 또는 0.5 μm 미만일 수 있다. 유리 섬유는 적어도 0.25, 0.50, 0.75, 1.0, 1.25, 1.50, 0.75, 2.0, 2.25, 2.5, 2.75 또는 3.0 cm 길이 일 수 있다. 특정 실시예에서, 중합체 섬유는 유리 섬유보다 길 수 있다. 예를 들어, 중합체 섬유는 특정 실시예에서 약 0.25 mm 내지 약 6 cm 길이, 특정 실시예들에서 약 3 mm 내지 약 25 mm 길이 범위 일 수 있다. 이러한 섬유는 크림핑(crimped)되지 않을 수 있다; 다른 실시예에서, 이러한 섬유는 크림핑 될 수 있다. 이러한 섬유는 짧게 또는 길게 잘라 질 수 있다. 이러한 섬유, 예를 들면 중합체 섬유의 데니어(denier)는 약 0.4 데니어 내지 약 3.0 데니어일 수 있다. 특정 실시예에서, 단지 예로서, 약 0.5의 데니어를 갖는 PET 섬유가 본 발명에 따른 부직포 분리판 층을 제조하는데 사용된다. 다른 실시예에서, 다양한 섬유 길이 및 데니어의 모든 종류의 섬유가 본 명세서에 기재된 분리판 및/또는 분리판 층을 생성하는데 성공적으로 사용될 수 있고, 이러한 섬유는 아래에 표 형태로 도시된 것을 포함 할 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다:

표 1

[0024]

직경(Diameter)		
데니어	마이크로(Microns) (μm)	데시텍스(Decitex)
0.5	7.16	0.55
3.0	17.53	3.3
6.0	24.79	6.6
12.0	35.06	13.2
25.0	50.60	27.5

[0025] 표 1. 일반 유형 폴리에스테르 : 밀도 1.38 g / cm^3

표 2

[0026]

재료	직경 (μm) v. 카운트(Count) (dtex)						
	PP	PA6 PA66	PA11 PA12	PET PPS PVC	PEEK	PVDE ETFE E-CTFE	FEP PTFE
밀도(g/cm^3)	0.91	1.14	1.03	1.38	1.32	1.75	2.1
직경(μm)	(dtex)	(dtex)	(dtex)	(dtex)	(dtex)	(dtex)	(dtex)
10	0.72	0.90	0.81	1.08	1.04	1.38	1.65
20	2.86	3.58	3.24	4.34	4.15	5.50	6.60
30	6.40	8.10	7.30	9.80	9.30	12.40	14.90

32	7.30	9.20	8.30	11.10	10.60	14.10	16.90
34	8.30	10.40	9.40	12.50	12.00	15.90	19.10
36	9.30	11.60	10.50	14.10	13.40	17.80	21.40
38	10.30	12.90	11.70	15.70	15.00	19.90	23.80
40	11.00	14.00	13.00	17.00	17.00	22.00	26.00
42	13.00	16.00	14.00	19.00	18.00	24.00	29.00
44	14.00	17.00	16.00	21.00	20.00	27.00	32.00
46	15.00	19.00	17.00	23.00	22.00	29.00	35.00
48	16.00	21.00	19.00	25.00	24.00	32.00	38.00
50	18.00	22.00	20.00	27.00	26.00	34.00	41.00
52	19.00	24.00	22.00	29.00	28.00	37.00	45.00
54	21.00	26.00	24.00	32.00	30.00	40.00	48.00

[0027] 분리판은 높은 구조적 형태를 갖는 10m²/g 내지 1,500 m²/g의 침전된 실리카, 흡드 실리카(fumed silica) 또는 실리카 겔 파우더 중 하나의 실리카 입자를 포함 할 수 있다. 높은 구조적 형태는 메조(meso)-, 마이크로(micro)- 및 매크로(macro)- 다공성 또는 네트워크 또는 플로피(fluffy) 구조화된 실리카의 증가된 표면적을 지칭한다. 특정 실시예에서, 입자는 높은 표면적, 예를 들어 100 m²/g, 110 m²/g, 120 m²/g, 130 m²/g, 140 m²/g, 150 m²/g, 160 m²/g, 170 m²/g, 180 m²/g, 190 m²/g, 200 m²/g, 210 m²/g, 220 m²/g, 230 m²/g, 240 m²/g 초과 또는 250 m²/g 초과 또는 훨씬 더 높은 표면적을 가질 수 있다. 높은 구조적 형태를 갖는 실리카는 높은 오일 흡수율, 예를 들어 150 ml/100 mg, 175 ml/100 mg, 200 ml/100 mg, 225 ml/100 mg, 250 ml/100 mg, 275 ml/100 mg, 300 ml/100 mg, 325 ml/100 mg, 또는 350 ml/100 mg을 초과 할 수 있다. 그러나, 오일 흡수율이 더 낮거나 낮은 실리카는 또한 본 명세서에 기재된 전지 분리판을 제조하는데 사용될 수 있다.

[0028] 일부 선택된 실시예에서, 실리카는 평균 입자 크기가 50 μm, 20 μm, 10 μm, 5 μm, 4.5 μm, 4.0 μm, 3.5 μm, 3.0 μm, 2.5 μm, 2.0 μm, 1.5 μm, 1.0 μm, 또는 0.5 μm. 미만이다. 일부 선택된 실시예에서, 실리카는 적어도 0.5 μm, 1.0 μm, 1.5 μm, 2.0 μm, 2.5 μm, 3.0 μm, 3.5 μm, 4.0 μm, 4.5 μm 또는 5 μm 의 평균 입자 크기를 갖는다. 선택된 특정 실시예에서, 실리카 입자 크기는 입자가 섬유 내 또는 섬유간 공간들 내에 모이지 않도록 선택된다. 이러한 실시예에서, 산 위킹은 개방 공간의 존재에 의해 강화된다. 이론에 구속되지 않고, 다양한 실시예에서, 실리카 입자는 바인더에서 응결되어 본질적으로 크기가 증가한다. 바인더는 실리카 주위에 침전될 수 있거나, 실리카는 다른 실리카 입자와 침전될 수 있고 바인더로 코팅될 수 있거나 바인더 단독으로 침전되어 미립자를 형성할 수 있다. 이러한 응결제(flocculate)는 다양한 섬유 네트워크에 의해 형성된 개방 공간에 걸려 복합재 매트릭스를 형성할 수 있다. 예를 들면, 부직포 복합재 섬유 매트릭스를 제조하는 습식 공정에서 형성 와이어 상에 정착하는 동안, 섬유, 충전제, 바인더가 함께 침강되고, 충전제가 이들 모든 재료의 네트워크 사이에 끼어 거기에 침강하여, 궁극적으로 성형 와이어 웹을 형성하고 있다.

[0029] 선택된 특정 실시예에서, 실리카 또는 다른 다공성 세라믹 유전 재료는 섬유와 결합하기 전에 바인더로 응결될 수 있다. 특정 실시예에서, 응결제는 Al, Ca 또는 Mg와 같은 다가 양이온 일 수 있다. 이 양전하를 띤 분자들은 음전하를 띤 입자 및 분자와 상호작용하여 집적(aggregation) 장벽을 감소시킨다. 이온은 납축 전지 전기 화학을 방해하지 않는 방식으로 선택된다. 적절한 pH 및 염분 하에서 이들 화학 물질의 대부분은 물과 반응하여 불용성 수산화 물을 형성하며, 침전시 서로 긴 사슬을 형성하기 위해 서로 연결되어 작은 입자를 더 큰 플록(floc)에 물리적으로 포획한다. 응결성 제제(Flocculating agents)는 알루미늄, 알루미늄 클로로 하이드레이트, 알루미늄 셀레이트, 칼슘옥시드, 칼슘 히드록시드, 폴리아크릴아미드, 소듐알루미늄네이트, 소듐실리케이트 및 천연 응결제 (키토산, 젤라틴 및 구아 검 등)이다. 적합한 응결성 제제는 황산 또는 Superfloc® 응결제 및/또는 응고제와 같은 산을 포함한다. 중성 또는 이온성 계면 활성제를 사용하여 실리카 입자를 응결시킬 수 있다. 폴리에틸렌 옥시드는 또한 응결제로서 사용될 수 있다. 응결제의 주요 효과는 바인더에서 실리카로 형성된 콜로이드 용액의 안정성을 방해하고 침전을 일으키는 것이다.

[0030] 일부 실시예에서, 바인더는 복합재 분리판을 제조하는데 포함된다. 바인더는 복합재 매트 또는 분리판의 일부로서 섬유, 실리카, 다른 입자 등을 함께 결합시킨다. 바인더는 복합재 또는 시스템의 모든 빈 공간 및/또는 기공을 채우지 않아야 하며, 시스템의 바인더 함량은 동일하게 유지되도록 조정된다(예를 들어, 복합재 분리판을 제조하는데 사용되는 재료에 약 10%이하의 바인더를 갖는 일부 실시예). 일부 실시예에서, 바인더는 수성 바인더이고/또는 물에 용해성이거나 혼합성이다. 일부 실시예에서 바인더는 라텍스 또는 고무 입자이다. 바인더는 예

를 들어 스티렌 아크릴레이트, 또는 폴리메틸(메트)아크릴레이트 분산액 또는 에멀전과 같은 아크릴 바인더일 수 있다. 다른 실시예에서, 바인더는 방사선으로 처리될 때 섬유 및 입자를 가교결합 및/또는 경화시키고 함께 고정시키는 글리시딜 메틸렌 아크릴레이트(GMA: glycidyl methylene acrylate)를 포함할 수 있다. 본 발명에 유용한 바인더는 자가-가교 또는 자가-경화 유형뿐만 아니라 방사선(e-빔 방사선, 자외선(UV) 에너지, 적외선(IR) 방사선 등)에 의해 가교 가능하거나 경화 가능한 바인더를 포함한다. 바인더는 수계 아크릴일 수 있다. 또한, 다른 실시예에서, 바인더는 수계 에폭시일 수 있다. 다른 실시예에서, 바인더는 폴리우레탄 에멀전 또는 페놀 포름 알데히드 또는 크레졸 수지 일 수 있다. 전술한 것들과 같은 다양한 바인더는, 전지 시스템에서 전기 화학적으로 중성이며, 본 명세서에 기술된 전지 분리판에 개선된 내천공성을 제공할 수 있다. 특히, 경화 및/또는 가교되는 바인더가 사용될 때, 생성된 분리판 또는 분리판 층은 내천공성이 상당히 개선될 수 있다. 에폭시 또는 페놀 포름 알데히드 또는 레졸 수지와 같은 열경화성 중합체 바인더를 사용하는 경우, 복합재 매트와 강성은, 단지 예로서 노스 캐롤라이나 주 샬럿의 Daramic, LLC로부터 입수 가능한 Daramic® DARAK 분리판 제품군과 같은 특정 상업적 분리판과 유사하게 매우 높아진다. 강성이 높을 때, 매트는 우수한 PAM 지지 및/또는 PAM 유지 및/또는 PAM체딩 감소를 제공한다. 본 명세서의 복합재 분리판 또는 복합재 분리판 층에 대해 상당히 높은 내천공성이 얻어지는 특성의 매우 구체적인 실시예에서, 분리판은 예를 들면, 랩(wrap), 슬리브 또는 엔벨로프 포맷 보다는 바람직하게는 리프 포맷 또는 컷 피스 포맷으로 사용된다. 바인더의 극성으로 인해, 분리판의 전기 저항(ER)도 낮다.

[0031] 일부 실시예에서, 바인더는 물에 현탁된 임의의 중합체 일 수 있다(예를 들면, 습식 부식포 공정의 경우). 용액 또는 현탁액의 pH를 변화시킴으로써 현탁액을 교란시킬 수 있다. pH 변화는 바인더 및 실리카의 조합일 수 있는 입자의 응고(및/또는 응결)를 초래할 수 있다. 실리카의 입자 크기는 다양한 섬유 네트워크 사이에 정착될 정도로 증가한다. 특정 실시예에서, 복합재 분리판을 제조하는데 사용되는 바인더(들)은 복합재 분리판을 제조하는데 사용되는 섬유, 실리카, 입자, 임의의 충전제 및 그 유사체에 대해 동일한 친화성을 갖는다. 다른 실시예에서, 바인더는 복합재 분리판에서 이들 성분 중 하나 이상(다른 성분(들))에 대해 더 강한 친화성을 갖도록 선택된다. 이들 실시예들에서, 복합재 매트 또는 분리판은 위킹 및/또는 산 확산을 향상시키기 위해 특정 채널로 형성될 수 있다.

[0032] 특정 실시예에서, 실리카는 중합체 바인더에서 응결된 후 섬유와 결합된다. 특정 실시예에서, 실리카는 대략 중성 pH를 갖는 현탁액에서 응결되는 반면, 다른 실시예에서, 실리카는 황산과 같은 산성 매질에서 응결된다. 충전제 재료 중 하나로서 제올라이트가 혼합물에 첨가될 수 있고, 이에 의해 복합재 매트내에 얽힌 제올라이트가 제공된다. 제올라이트는 복합재를 통한 금속 및 준금속 이동을 감소시켜 금속에 의한 산화, 안티몬 피독 등을 감소시킨다. 혼합물은 또한 분리판 분야에서 통상적인 소량의 다른 첨가제 또는 작용제(예컨대 습윤제, 착색제, 정전기 방지 첨가제 및/또는 그 유사체)를 포함할 수 있다.

[0033] 다른 다양한 충전제가 본 발명의 다양한 실시예에서 사용될 수 있다. 단지 예로서, 분리판 또는 복합재 분리판 내의 일부 실리카 대신에 사용될 수 있는 충전제는 티타니아, 리그닌 설포네이트, 바륨 설페이트, 분쇄된 유리 분말, PVC 입자, 페놀 수지 입자, 셀룰로오스 입자, 알루미늄 입자, 천연, 합성, 유기 및/또는 무기 입자, 섬유 및/또는 조각 및/또는 그 유사체, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0034] 응결된 실리카 혼합물은 섬유와 결합될 수 있고, 선택적으로 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90 또는 120 초의 기간 동안 혼합한 다음, 컨베이어 벨트 상에 습식 배치 또는 공압 배치되어 복합재 매트를 얻을 수 있다. 매트를 물, 묽은 산(예를 들어, 약 1, 2, 3, 4 또는 5의 pH) 또는 다른 바인더 용액으로 세척되어 실리카 및 섬유를 결합시키고/시키거나 바인더를 제거할 수 있다. 바인더를 추가로 제거하고/하거나 섬유/실리카 혼합을 압축하기 위해 컨베이어 벨트를 통해 흡입이 적용될 수 있다. 일부 실시예에서, 실질적으로 대부분의 바인더가 제거되는 반면, 다른 실시예에서는 바인더가 다른 정도로 복합재 매트에 남아 있다. 예를 들면, 일부 실시예에서, 물 또는 산으로 세척하지 않으면, 너무 많은 바인더가 제거되거나 또는 바인더가 바람직하지 않을 정도로 제거될 수 있다.

[0035] 또한, 특정 실시예에서, 응결된 실리카(flocculated silica) 혼합물은 이미 바인더를 포함하고, 복합재 매트는 그대로 경화될 수 있다. 컨베이어벨트는 실질적으로 평평하거나, 복합재 매트에 리브 또는 다른 엠보싱을 부여하기 위해 음 또는 양의 릴리프(refief) 영역을 가질 수 있다.

[0036] 응결된 혼합물은 또한 제2단계로서 첨가될 수 있다. 이러한 실시예에서, 먼저 상호 침투 네트워크 섬유가 형성된다. 이어서, 응결된 실리카 혼합물을 첨가 할 수 있다. 이러한 경우에, 실리카 입자는 두께 방향으로 균일하게 분포하지 않을 수 있으며, 이는 다양한 실시예에 바람직할 수 있다. 단지 예를 들어, 응결된 실리카의 혼합

물이 더 오랜 시간 동안 침강되는 경우, 생성된 매트와 한면은 더 적은 실리카 및 더 많은 섬유를 가질 수 있고, 어떤 경우에는 생성된 매트와 한면은 실리카가 없고 섬유만 있는 것처럼 보일 수 있다. 양극 판(plate) 옆의 표면은 산성층화를 감소시키거나 제거하기 위해 더 많은 섬유 또는 섬유만을 가질 수 있기 때문에, 이러한 특징은 특정예에서 바람직할 수 있다.

- [0037] 선택된 특정 실시예에서, 섬유는 매트와 형성되고, 응결된 실리카/바인더 혼합물이 여기에 첨가된다. 섬유질 매트는 응결된 실리카/바인더 혼합물에 침지될 수 있거나, 혼합물은 매트와 표면상에 코팅될 수 있다.
- [0038] 일부 선택된 실시예에서, 분리판 또는 섬유질층은 다음과 같이 제조될 수 있다.
- [0039] a) 섬유, 중합체 바인더 및 응결된 실리카를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계, 및
- [0040] b) 혼합물로부터 부직포 복합체를 형성하는 단계
- [0041] 혼합물에 복수의 제올라이트 입자를 첨가하여 제올라이트를 포함하는 복합재 매트를 제공할 수 있다. 일부 실시예에서, 이는 또한 이러한 제올라이트 이외에, 또는 이러한 제올라이트 대신에, 알루미늄이트, 실리케이트, 알루미늄이나 등을 포함할 수 있다.
- [0042] 부직포 복합체는 바인더의 일부 또는 전부를 제거하기 위해 흡입을 적용하여 형성될 수 있다.
- [0043] 선택된 일부 실시예에서, 분리판은 다음과 같이 제조될 수 있다.
- [0044] a) 유리 섬유 매트와 제공하는 단계;
- [0045] b) 응결된 실리카 및 중합체 바인더를 포함하는 함침 혼합물을 형성하는 단계; 및
- [0046] c) 유리 섬유를 함침 혼합물로 함침시키는 단계.
- [0047] 함침 단계는 섬유와의 혼합에 의해 또는 분무, 커튼 코팅, 침지(dip) 및 압착(squeeze), 플라드(foulard)(즉, 압력이 없는 발포) 또는 압력하에서의 발포와 같은 후공정으로서 수행될 수 있다.
- [0048] 바인더, 예를 들면 아크릴 바인더를 분무하면 개선된 강도 및/또는 무결성을 웹에 제공할 수 있다.
- [0049] 유리 섬유 매트 및/또는 함침 혼합물은 전술한 바와 같은 하나 이상의 제올라이트 또는 다른 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0050] 선택된 특정 실시예에서, 복합재 매트는 추가로 경화된다.
- [0051] 복합재 매트가 형성된 후, 기계 프레스 또는 캘린더 스택(calendar stack)을 사용하여 추가로 압축될 수 있다. 선택된 특정 실시예에 따르면, 복합재 분리판은 약 2.0 mm, 1.0 mm, 0.9 mm, 0.8 mm, 0.7 mm, 0.6 mm, 0.5 mm, 0.4 mm, 0.3 mm, 0.2 mm, 또는 0.1mm미만의 두께를 갖는다. 일부 선택된 실시예에서, 복합재 분리판은 약 0.1-1.0mm, 0.1-0.5mm, 0.1-0.4mm 또는 0.1-0.3mm 의 두께를 갖는다. 캘린더링(calendaring) 공정의 결과로, 복합재 매트는 상이한 표면 특징부(예를 들어, 리브, 톱니 모양, 엠보싱 특징부 등)를 가질 수 있다. 예를 들면, 분리판층 또는 층들에 증가된 전체 두께를 제공하기 위해 캘린더 롤은 리브(rib)될 수 있다. 또한, 캘린더 롤은 주어진 프로파일을 분리판에 제공하기 위해 특정 프로파일 설계를 가질 수 있다. 캘린더 롤은 더 높은 전체 두께를 갖는 분리판의 평평한 시트층 및/또는 분리판의 이미 리브된 부분을 제공하기 위해 주름진 및/또는 엠보싱 롤일 수 있다.
- [0052] 본 명세서에 개시된 분리판은 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80% 또는 85% 보다 큰 최종 기공률을 가질 수 있다. 기공률은 가스 또는 액체 기공계 및 수은 기공계를 사용하여 측정될 수 있다. 복합 분리판은 10 μm, 9 μm, 8 μm, 7 μm, 6 μm, 5 μm, 4 μm, 3 μm, 2 μm 또는 1 μm 이하의 중간 또는 평균 기공 크기를 가질 수 있다. 복합재의 평균 기공 크기는 1 μm, 2 μm, 3 μm, 4 μm, 5 μm, 6 μm, 7 μm, 8 μm, 9 μm, 또는 10 μm 이상일 수 있다. 복합 분리판의 최소 기공 크기는 0.5 μm, 1.0 μm, 1.5 μm, 2.0 μm, 2.5 μm, 3.0 μm, 3.5 μm, 4.0 μm 또는 5.0 μm 이상일 수 있다. 복합 분리판의 최대 기공 크기는 50 μm, 40 μm, 30 μm, 25 μm, 20 μm, 17.5 μm, 15 μm, 12.5 μm, 또는 10 μm 이하일 수 있다.
- [0053] 특정 실시예에서, 분리판은 하나 이상의 면에 리브를 가질 수 있다. 리브는 복합재 및/또는 폴딩 단계의 형성 동안 처리를 용이하게 하고, 산성층화를 감소시키며, 및/또는 전극과 벌크 전해질 사이의 경계층에서 혼합을 촉진하고 산 확산을 증가시킬 수 있다. 본 발명의 적어도 다른 목적에 따르면, 크로스-리브(cross-ribs)를 갖는 다공성 복합재 분리판이 제공된다. 크로스 리브(cross-ribs)는 분리판의 수직 가장자리(vertical edges)가 아닌 방향으로 확장되는 리브를 지칭한다. 본 발명의 일부 실시예에서, 크로스 리브(cross-ribs)는 적어도 0.005 mm,

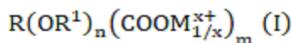
0.01 mm, 0.025 mm, 0.05 mm, 0.075 mm, 0.1 mm, 0.2 mm, 0.3 mm, 0.4 mm, 0.5 mm, 0.6 mm, 0.7 mm, 0.8 mm, 0.9 mm, 또는 1.0 mm 또는 2 mm의 리브 높이를 가질 수 있다. 주어진 백웹(backweb)(또는 백 웹(back web)) 두께에 대한 리브 높이를 변경함으로써 분리판의 총 두께를 조절할 수 있다. 분리판은 크로스-리브 높이가 0.005-1.0 mm, 0.01-0.5 mm, 0.025-0.5 mm, 0.05-0.5 mm, 0.075-0.5 mm, 0.1-0.5 mm, 0.2-0.4 mm, 0.3-0.5 mm, 0.4-0.5 mm일 수 있다. 다른 리브 또는 양각물(embossments)은 엠보싱 또는 오버 엠보싱 롤 또는 롤러에 의해 형성될 수 있다. 리브는 임의의 중합체 재료로 제조될 수 있고 필름, 시트 또는 섬유 매트 표면 상에 분배 또는 형성되고 경화될 수 있거나, 또는 캘린더링(calendering) 공정을 통해 필름, 시트 또는 섬유 매트를 형성하는 공정 중에 형성될 수 있다(또는 캘린더링(calendering) 후에 형성된 엠보싱 리브일 수 있다)

[0054] 분리판 또는 섬유질층 또는 층 표면(들)은 하나 이상의 성능 향상 첨가제, 예를 들어 친수성 코팅을 포함할 수 있다. 친수성 코팅은 계면 활성제를 포함할 수 있다. 적합한 계면 활성제는 계면 활성제, 예컨대 알킬설페이트의 염; 알킬아릴 설포네이트 염; 알킬페놀-알킬렌옥시드 부가 생성물; 비누; 알킬-나프탈렌-설포네이트 염; 설포-석시네이트 염의 디알킬에스테르; 4급 아민; 에틸렌옥시드 및 프로필렌옥시드의 블록 공중합체; 및 모노 및 디 알킬포스페이트 에스테르의 염을 포함한다. 첨가제는 음이온성 계면 활성제일 수 있다. 또한, 특정 실시예에서, 첨가제는 비이온성 계면활성제, 예를 들어 폴리올 지방산 에스테르, 폴리에톡실화 에스테르, 폴리에톡실화 알코올, 폴리에틸렌 옥시드(PEO), 알킬폴리사카라이드와 같은 알킬폴리글리코시드, 산-가용성 당 및 이들의 혼합, 아민에톡실레이트, 소르비탄 지방산 에스테르에톡실레이트, 유기 실리콘계 계면 활성제, 에틸렌 비닐 아세테이트 삼원 공중 합체, 에톡실화 알킬 아릴 포스페이트 에스테르, 지방산의 자당 에스테르, 숙신산 및 히드록시산과 같은 유기산 일 수 있다. 복합재 분리판은 부직포 매트 제조되는 본 발명의 실시예에서, 이러한 유형의 첨가제는 안티몬 피독을 감소시키는 것과 같은 이점을 생성하기 위해 첨가될 수 있다. 복합재 분리판이 폴리에틸렌-기반 분리막에 적층되거나 병렬로 배치된 부직포 매트 제조되는 본 발명의 실시예에서, 이러한 유형의 첨가제는 계면 활성제와 같은 이점을 생성할 수 있다(전해질의 의한 습윤 증가). 본 발명의 다양한 실시예에서 사용되는 첨가제 또는 계면 활성제는 비교적 낮은 HLB 값을 갖는 계면 활성제일 수 있다. 예를 들면, 본 명세서의 특정 실시예에서, 사용된 계면 활성제는 약 6 미만, 일부 실시예에서, 약 5 미만, 일부 실시예에서, 약 4 미만, 및 다른 실시예에서, 약 3 미만, 또 다른 실시예에서, 약 2 미만, 또 다른 실시예에서, 약 1 이하의 HLB 값을 가진다. 당 업계에 공지된 바와 같이, "HLB" 값은 주어진 물질의 친수친유기평형(hydrophile lipophile balance)을 지칭한다. 일부 실시예에서, 첨가제 또는 계면활성제는 불용성이거나, 물 및 황산 각각에 용해되기 어렵다. 본 발명의 또 다른 실시예에서, 계면 활성제는 친수성보다 그 특성이 더 소수성이다. 다른 실시예에서, 본 명세서에 사용된 계면 활성제는 유용성 또는 유기-가용성 계면 활성제일 수 있다. 다른 다양한 특정 실시예에서, 계면 활성제는 물, 수용액 또는 황산에 용해되지 않고 약 1 내지 약 3의 HLB 값을 갖는다. 다른 실시예에서, 본 발명에 사용된 계면 활성제는 물, 수용액 또는 황산에 용해되지 않거나 용해되기 어렵고, 약 6 미만, 바람직하게는 약 5 미만의 HLB 값을 갖는다. 본 발명의 다른 다양한 실시예에서, 전지 분리판 또는 섬유질층에 첨가된(또는 코팅된) 계면 활성제 또는 계면 활성제들은 HLB 값이 약 3 이하인 하나 이상의 계면 활성제이다.

[0055] 전지 분리판 또는 섬유질층은 첨가제, 에이전트(agent), 충전제 또는 첨가제와 함께 다양한 방법으로 제공될 수 있다. 첨가제는 예를 들면 분리판이 완성될 때 분리판에 적용될 수 있고/또는 분리판을 생산하는데 사용되는 혼합물에 첨가될 수 있다. 첨가제는 약 0.5 g/m², 1.0 g/m², 1.5 g/m², 2.0 g/m², 2.5 g/m², 3.0 g/m², 3.5 g/m², 4.0 g/m², 4.5 g/m², 5.0 g/m², 5.5 g/m², 6.0 g/m², 6.5 g/m², 7.0 g/m², 7.5 g/m², 8.0 g/m², 8.5 g/m², 9.0 g/m², 9.5 g/m², 또는 10.0 g/m² 이상의 밀도로 존재할 수 있다. 첨가제는 분리판 상에 약 0.5-10 g/m², 1.0-10.0 g/m², 1.5-10.0 g/m², 2.0-10.0 g/m², 2.5-10.0 g/m², 3.0-10.0 g/m², 3.5-10.0 g/m², 4.0-10.0 g/m², 4.5-10.0 g/m², 5.0-10.0 g/m², 5.5-10.0 g/m², 6.0-10.0 g/m², 6.5-10.0 g/m², 7.0-10.0 g/m², 7.5-10.0 g/m², 5.0-10.5 g/m², 5.0-11.0 g/m², 5.0-12.0 g/m², 또는 5.0-15.0 g/m²의 밀도로 존재할 수 있다.

[0056] 또한 상기 적용은 전지 분리판을 첨가제 또는 첨가제 용액에 침지시키고, 이어서 선택적으로 용매를 제거함으로써(예를 들어 건조하여) 일어날 수 있다.

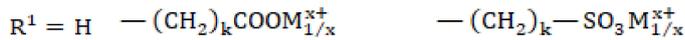
[0057] 특정 실시예에서, 첨가제는 화학식 I의 화합물로 나타낼 수 있다.



[0058]

[0059] 이 경우:

[0060] · R은 산소원자에 의해 차단될 수 있는 10 내지 4,200개의 탄소 원자, 바람직하게는 13 내지 4,200 개를 갖는 선형 또는 비방향족 탄화수소 라디칼이고;



[0061] · , 또는 , 바람직하게는 H이고, 여기서 k=1 또는 2이고;

[0062] · M은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온, H⁺ 또는 NH⁴⁺이며, 모든 변수 M이 동시에 H⁺를 의미하는 것은 아니며;

[0063] · n= 0 또는 1이고;

[0064] · m= 0 또는 10 내지 1,400의 정수; 및

[0065] · m= 1 또는 2이다.

[0066] 화학식 I 에 따른 화합물에서 산소 원자 대 탄소 원자의 비는 1:1.5 내지 1:30의 범위이고 m 및 n은 동시에 0 일 수 없다. 그러나, 변수 n 및 m 중 하나만이 0과 다른 것이 바람직하다.

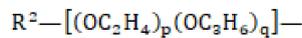
[0067] 비방향족 탄화수소 라디칼은 방향족기를 포함하지 않거나 그 자체가 하나를 나타내는 라디칼을 의미한다. 탄화수소 라디칼은 산소 원자에 의해 차단될 수 있다(즉, 하나 이상의 에테르기를 포함함).

[0068] R은 바람직하게는 산소 원자에 의해 차단될 수 있는 직쇄 또는 분지형 지방족 탄화수소 라디칼이다. 포화되고, 가교되지 않은 탄화수소 라디칼이 매우 특히 바람직하다. 그러나, 위에서 언급한 바와 같이, R은 특정 실시예에서 방향족 고리 함유일 수 있다.

[0069] 전지 분리판의 제조를 위한 화학식 I 의 화합물의 사용을 통해, 이들은 산화 파괴로부터 효과적으로 보호될 수 있다.

[0070] 하기 화학식 I 에 따른 화합물을 포함하는 전지 분리판이 바람직하다:

[0071] · R은 탄소수 10 내지 180, 바람직하게는 12 내지 75, 매우 특히 바람직하게는 14 내지 40의 탄화수소 라디칼이며, 이는 1 내지 60개, 바람직하게는 1 내지 20개, 매우 특히 바람직하게는 1 내지 8개의 산소 원자, 특히 바람



직하게는 화학식 의 탄화수소 라디칼에 의해 차단될 수 있으며, 여기서:

[0072] o R²는 10 내지 30 개의 탄소 원자, 바람직하게는 12 내지 25개, 특히 바람직하게는 14 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼이고, 여기서 R²는 방향족 고리를 함유하는 것과 같이 선형 또는 비선형일 수 있고:

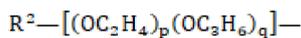
[0073] o P는 0 내지 30, 바람직하게는 0 내지 10, 특히 바람직하게는 0 내지 4의 정수이며; 그리고

[0074] o q는 0 내지 30, 바람직하게는 0 내지 10, 특히 바람직하게는 0 내지 4의 정수이며;

[0075] o p 및 q의 합이 0 내지 10, 특히 0 내지 4인 화합물이 특히 바람직하고;

[0076] · n = 1; 그리고

[0077] · m = 0이다.



[0078] 화학식 는 또한 대괄호 안의 기의 순서가 도시된 것과 다른 화합물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어 본 발명에 따르면 괄호 안의 라디칼이 (OC₂H₄) 및 (OC₃H₆)기를 교대로 형성하는 화합물이 적합하다.

[0079] R²가 10 내지 20개, 바람직하게는 14 내지 18개의 탄소원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬 라디칼인 첨가제가 특히 유리한 것으로 입증되었다. OC₂H₄ 는 바람직하게는 OCH₂CH₂를 나타내고, OC₃H₆ 는 OCH(CH₃)₂ 및/또는 OCH₂CH₂CH₃을 나타낸다.

[0080] 바람직한 첨가제로서, 특히 바람직한 알코올(p=q=0; m=0), 1차 알코올이 언급될 수 있고, 지방 알코올에톡실레이트(p=1 내지 4, q=0), 지방 알코올 프로폭실레이트(p=0; q=1 내지 4) 및 1차 알코올의 지방 알코올 알콕실레

이트(p=1 내지 2; q=1 내지 4) 에톡실레이트가 바람직하다. 지방 알코올 알콕실레이트는 예를 들면 상응하는 알코올과 에틸렌옥시드 또는 프로필렌옥시드의 반응을 통해 접근할 수 있다.

- [0081] 물 및 황산에 용해되지 않거나 단지 어려운 m=0 유형의 첨가제가 특히 유리한 것으로 입증되었다.
- [0082] 하기 화학식 I의 화합물을 포함하는 첨가제가 또한 바람직하다:
- [0083] · R은 20 내지 4,200, 바람직하게는 50 내지 750, 매우 특히 바람직하게는 80 내지 225의 탄소 원자를 갖는 알칸 라디칼이고;
- [0084] · M은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온, H⁺ 또는 NH⁴⁺이며, 특히 Li⁺, Na⁺ 및 K⁺와 같은 알칼리 금속 이온 또는 H⁺이며, 모든 변수 M이 동시에 H⁺를 의미하는 것은 아니며;
- [0085] · n = 0이고;
- [0086] · m은 10 내지 1,400의 정수; 및
- [0087] · x = 1 또는 2이다.
- [0088] 적합한 첨가제로서, 특히 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 및 아크릴산-메타크릴산 공중합체가 언급될 수 있으며, 이의 산가는 적어도 부분적으로, 즉, 바람직하게는 40%, 특히 바람직하게는 80% 중화된다. 백분율은 산성기의 수를 지칭한다. 완전히 염 형태로 존재하는 폴리(메트)아크릴산이 매우 특히 바람직하다. 폴리(메트)아크릴산은 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산 및 아크릴산-메타크릴산 공중합체를 의미한다. 폴리(메트)아크릴산이 바람직하고, 특히 평균 몰 질량 Mw가 1,000 내지 100,000 g/mol, 특히 바람직하게는 1,000 내지 15,000 g/mol, 매우 특히 바람직하게는 1,000 내지 4,000 g/mol 인 폴리아크릴산이 바람직하다. 폴리(메트)아크릴산 중합체 및 공중합체의 분자량은 중합체의 수산화나트륨 용액으로 중화된 1% 수용액의 점도를 측정함으로써 확인된다(피켄츠 상수: Fikentscher's constant)
- [0089] (메트)아크릴산의 공중합체, 특히 (메트)아크릴산 이외에 공단량체로서 에틸렌, 말레산, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트 및/또는 에틸헥실아크릴레이트를 포함하는 공중합체가 또한 적합하다. (메트)아크릴산의 공중합체, 특히 40 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상의 (메트)아크릴산 단량체를 포함하는 공중합체가 바람직하며, 그 백분율은 단량체 또는 중합체의 산 형태를 기준으로 한다.
- [0090] 폴리아크릴산 중합체 및 공중합체를 중화시키기 위해, 수산화 칼륨 및 특히 수산화 나트륨과 같은 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 수산화물이 특히 적합하다.
- [0091] 일부 선택된 실시예에서, 미세 다공성 분리판은 평균 기공 크기를 약 1 μm, 0.9 μm, 0.8 μm, 0.7 μm, 0.6 μm, 또는 0.5 μm 이하로 유지하면서 더 큰 비율의 더 큰 기공을 가질 수 있다. 일부 경우에, 기공 크기는 분리판 후-압출을 스트레칭하거나 물리적으로 조작함으로써 증가될 수 있다.
- [0092] 선택된 특정 실시예에서, 분리판 또는 섬유질층은 하나 이상의 포스페이트 유도 금속 안정화 물질(종종 PIMS 물질 또는 PIMS 미네랄로 지칭됨)을 추가로 포함할 수 있다. 단지 예로서, 생선 뼈(예를 들어, 상업적, 실험실 같은 어분)로부터 유래된 PIMS 미네랄은 금속 이온에 대해 가장 큰 친화성을 갖는 것으로 나타났다. 적어도 특정 실시예에 따르면, 생선 뼈 분말은 실리카의 약 1% 내지 20%, 보다 바람직하게는 약 2% 내지 10%, 가장 바람직하게는 약 2% 내지 5%의 치환 수준에서 실리카의 일부를 대체하도록 첨가되는 것이 바람직하다. 적어도 다른 특정 실시예에 따르면, 같은 어분 분말(같은 어분)은 실리카의 약 1% 내지 50% 이상, 보다 바람직하게는 약 5% 내지 30%, 가장 바람직하게는 약 10% 내지 20%의 치환 수준에서 실리카 일부를 대체하도록 첨가되는 것이 바람직하다.
- [0093] 준금속 피독 및 산성중화를 줄이는 것 외에도, 바람직한 분리판은 또한 다른 이점을 가져오도록 설계된다. 특히, 중합체 또는 폴리에틸렌 막과 함께 사용되는 독립형 부직포 매트 및/또는 부직포 매트로 제조된 본 발명에 따른 복합재 분리판은 분리판을 통한 덴드라이트(dendrite) 성장에 대한 보호를 강화할 수 있다. 또한, 조립과 관련하여, 분리판은 처리 장비를 보다 쉽게 통과하므로 보다 효율적으로 제조된다.
- [0094] 고속 조립 동안 및 수명 후반기에 단락을 방지하기 위해, 분리판은 표준 PE 분리판과 비교할 때 우수한 천공 및 내산화성을 가질 수 있다. 본 명세서에 기재된 분리판(독립형 부직포 분리판 및/또는 하나 이상의 중합체 또는 폴리에틸렌 필름 또는 막 층(들)과 조합된 하나 이상의 부직포 분리판 매트 층(들))은 컷 피스(cut piece), 엔벨로프, 슬리브, 포켓 또는 그 유사체와 같은 다양한 형태일 수 있다. 분리판이 엔벨로프, 슬리브, 포켓, 또는

그 유사체의 실시예의 경우, 납축 전지에 양극 및/또는 음극 판을 랩할 수 있다. 특정 실시예에서, 양극 및 음극 판이 본 명세서에 개시된 개선된 분리판들 중 하나에 의해 감싸질 때, 랩 내부(엔벨로프, 포켓, 또는 슬리브 또는 그 유사체 내부)에 보충 또는 추가의 활 물질을 첨가함으로써 더욱 강화될 수 있다.

[0095] 일반적으로 감소된 준금속 피독 및 산성충화가 조합되어, 전기 제조업체는 이러한 새로운 분리판을 사용하여 전지에서 개선되고 지속적인 전기 성능을 발견할 수 있다.

[0096] 또한, 본 발명의 전기 분리판을 제조하는 다양한 특정 방법이 사용될 수 있다. 하나의 특정 실시예에서, 유기 섬유는 건식 공정 또는 습식 공정에서 무기 섬유 및 충전제와 조합된다. 일반적으로 도 1A에 도시된 이 실시예의 건식 공정의 경우, 모든 원료가 혼합되고(예를 들어, 마이크로 유리 섬유와 같은 무기 섬유, 폴리에스테르 섬유와 같은 유기 섬유, 실리카와 같은 충전제(들), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PET)와 같은 열가소성 수지, 및 아크릴레이트 라텍스 등의 바인더), 캐스팅 및 경화된다. 경화는 e-빔 방사선, UV 에너지 경화, IR 방사선 경화, 또는 그와 같은 것 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 도 1B에 일반적으로 도시된 이 실시예의 습식 공정의 경우, 유기 및 유기 섬유의 혼합의 섬유 원액이 웹으로 형성되고, 이어서 웹에 바인더 및 실리카 슬러리가 로딩된 후 경화된다.

[0097] 다른 실시예에서, 유리 섬유를 사용하는 대신, 직조된 내부층이 실리카 로딩을 위해 사용된다. 도 2에 일반적으로 도시된 이 실시예에서, 직조 직물(일반적으로 도 2A에 표시됨)은 실리카, 수지, 첨가제를 적재하여 압착 롤을 사용한 후 코팅된 최종 제품을 만든다(도 2B 참조) 이러한 실시예에서, 사용되는 실리카는 직조 직물의 실리카 로딩에 사용되는 배스(bath)에 침전되지 않도록 납축 전지에 전형적으로 사용되는 것보다 밀도가 낮은 실리카일 수 있다. 이 실시예와 유사한 다양한 실시예에서, 도 2b에 도시된 침지 장치 대신에, 분리판 또는 분리판 층은 동일한 유형의 직조 층을 사용하여 제조될 수 있지만, 실리카, 수지 및 첨가제(들)을 첨가하기 위해 사용되는 코팅, 분무, 롤러, 닥터 블레이드 등을 사용하여 제조될 수 있다.

[0098] 또 다른 실시예에서, 실리카 코팅은 아크릴 라텍스 바인더와 같은 바인더를 사용하여 유리 유지 매트 또는 직조 직물 또는 부직포 직물의 일면 또는 양면에 첨가(표면 적재)된다. 동일한 것이 일반적으로 도 3에 도시되어 있다. 섬유가 이미 수지에 의해 결합된 다양한 부직포 매트 및/또는 직물의 경우, 실리카는 코팅으로서 매트 상부 표면에 머무를 것이다. 개방 영역이 더 넓은 다양한 직조 직물의 경우, 바인더 + 실리카가 벌크를 통과하여 개방 영역을 밀봉한다. 그런 다음 실리카는 직물 또는 매트의 표면뿐만 아니라 직물 또는 매트의 내부에 위치할 것이다. 상기 두 경우 또는 실시예에 대해 많은 변형이 있을 수 있으며, 단지 예로서, (1) 결합된 섬유 매트의 표면상의 실리카, (2) 직조 매트의 벌크에 균질하게 분산된 실리카, (3) 바로 위의 케이스 (1)에서의 표면상의 실리카는 벌크 내로 압착되어 섬유 매트 내로 실리카의 구배(gradation)를 제공할 수 있다. 다양한 부직포 유리 매트는 경우, 실리카 슬러리의 양면 코팅이 유리 매트의 대부분에 함침 없이 첨가된다. 유사하게, 다양한 직조 직물의 경우, 실리카 슬러리의 양면 적용이 직조 직물에 적용된다. 실리카 슬러리가 직물 또는 매트에 함침되는 본 명세서에 반영된 실시예에서, 이는 슬러리를 기재(직물 또는 매트) 내부로 밀어냄으로써 수행된다. 이들 공정 내에서, 프리-프레스(pre-press) 롤(roll)은 기관의 표면에 실리카 코팅의 접촉을 보장하는데 도움이 될 수 있는 표면 불규칙성을 생성하기 위해 기관을 임프린트(imprint) 또는 킨링(curl) 할 수 있다. 유사하게, 특정 실시예에서, 이러한 프레스 롤은 코팅 전에 기관 표면에 불규칙성을 부여하기 위해 패턴 또는 파형으로 설계될 수 있다. 또한, 이들 실시예 각각에 있어서, 실리카 슬러리는 또한 실리카 및 수지 바인더 뿐만 아니라 유리 섬유를 포함하는 복합재 코팅을 형성하기 위해 마이크로 유리 섬유와 같은 섬유를 포함할 수 있다.

[0099] **실시예**

[0100] 하기 실시예는 본 발명의 적어도 선택된 분리판 또는 섬유질층 실시예들을 추가로 보여준다.

[0101] **실시예 1**

[0102] 약 0.2 μm 내지 약 0.8 μm 범위의 직경을 갖는 약 1.0g의 유리 섬유(예를 들어, Johns Manville Microstrand 100 또는 200 시리즈 섬유로 시판되는 유리 섬유)를 블렌더(blender)를 사용하여 1 리터의 물에 분산시켰다. 30 분 동안 혼합한 후, 이 혼합물을 바닥에 고정 와이어가 고정된 탱크에 떨어 뜨렸다. 내용물을 추가로 희석하여 물 중 0.01%의 유리 섬유를 수득하였다. 별도의 비이커에서, 10g의 침전된 실리카가 칭량되고 여기에 4g의 바인더가(예를 들어, Rhoplex HA-16) 첨가되었다. 전체 혼합물을 200ml의 물로 희석하였다. 이 혼합물에, 투명한 액체가 흐려질 때까지 묽은 황산이 적가되어 실리카 주위의 바인더의 응고(coagulation) 또는 응결(flocculation)을 나타냈다. 이 혼합물을 유리 섬유를 포함하는 탱크에 떨어뜨리고 전체 혼합물을 교반하여 균일하게 만들었다. 그런 다음 탱크 바닥에서 흡입하여 물을 배출하였다. 섬유, 입자 및 바인더는 웹을 형성하기 위해 형성 와

이어의 상부에서 바닥에 침전되었다. 남은 물을 제거하기 위해 60℃의 오븐에 넣었다. 건조된 웹은 다른 와이어로 옮기고 웹은 140℃에서 경화시켜 실리카 및 섬유 주위의 바인더를 가교 결합시켰다. 최종 제품은 상기한 바와 같은 습식 공정에 의해 형성된 매트였다.

[0103] **실시예 2**

[0104] 약 0.2 μm 내지 약 0.8 μm 범위의 직경을 갖는 약 1.0g의 유리 섬유(예를 들면, ohns Manville Microstrand 100 또는 200 시리즈)는 약 0.1g의 합성 폴리에스테르 스테이플 섬유와 함께 조합되고 블렌더를 사용하여 물에 분산시켰다. 30 분 동안 혼합한 후, 이 혼합물을 바닥에 고정 와이어가 고정된 탱크에 떨어 뜨렸다. 내용물을 추가로 희석하여 물 중 0.01%의 유리 섬유를 수득하였다. 별도의 비이커에서, 10g의 침전된 실리카가 칭량되고 여기에 4gm의 바인더가(예를 들면 Rhoplex HA-16) 첨가되었다. 전체 혼합물을 200ml의 물로 희석하였다. 이 혼합물에, 투명한 액체가 흐려질 때까지 묽은 황산이 적가되어 실리카 주위의 바인더의 응고 또는 응결을 나타냈다. 이 혼합물을 유리 섬유를 포함하는 탱크에 떨어뜨리고 전체 혼합물을 교반하여 균일하게 만든었다. 그럼 다음 탱크 바닥에서 흡입하여 물을 배출하였다. 섬유, 입자 및 바인더는 형성 와이어의 상부에서 바닥에 침전되어 약 30%의 물을 포함할 수 있는 웹을 생성하였다. 물은 진공 흡입에 의해 추가로 제거되었다. 그런 다음 웹을 60℃의 오븐에 넣어 남은 물을 제거하였다. 건조된 웹은 다른 와이어로 옮기고 웹은 140℃에서 경화되어 실리카 및 섬유 주위의 바인더를 가교 결합시켰다. 상기 결과물은 상기한 바와 같은 습식 공정에 의해 형성된 매트였다.

[0105] **실시예 3**

[0106] 약 0.2 μm 내지 약 0.8 μm 범위의 직경을 갖는 약 2.0g의 유리 섬유(예를 들면, Johns Manville Microstrand 100 또는 200 시리즈)는 약 0.1g의 합성 폴리에스테르 스테이플 섬유와 함께 블렌더에서 1 리터의 물에 분산시켰다. 60 분 동안 혼합한 후, 이것은 실시예 1의 바인더에서 산 응결된 실리카와 혼합하였다. 전체 혼합물을 4 리터의 물로 희석하였다. 이 혼합물은 평평하거나 경사져있어 중력과 흡입으로 물을 빠르게 배출되는 이동 테프론 형성 와이어 캐리어 위로 떨어뜨렸다. 이동 형성 와이어상의 웹은 160℃로 유지된 가열로를 통과시켰다. 웹이 가열로(furnace)를 통해 이동될 때, 바인더는 경화되고 가교된다. 경화는 실리카 및 섬유 네트워크 주위에서 바인더가 가교 결합하여 이들을 모두 그대로 고정시켰다. 이렇게 형성된 매트는 독립형 분리판 또는 매트 및/또는 중합체 또는 폴리에틸렌 막, 필름 또는 분리판을 갖는 적층 또는 인접한 재료 또는 층으로서 납축 전지에 사용되는 강화된 강도를 가질 것이다. 후자의 경우에, 섬유 매트는 산업에 공지된 에폭시 적층 공정과 같은 적층 또는 접합에 의해 폴리에틸렌 분리판에 부착될 수 있다.

[0107] **실시예 4**

[0108] 약 0.2 μm 내지 약 0.8 μm 범위의 직경을 갖는 약 2.0g의 유리 섬유(예를 들면, Johns Manville Microstrand 100 또는 200 시리즈)는 약 0.1g의 합성 폴리에스테르 스테이플 섬유와 함께 블렌더를 사용하여 1 리터의 물에 분산시켰다. 섬유를 추가로 희석하여 물 중의 0.01% 섬유 용액을 수득하였다. 이것은 이동 형성 와이어 상에 형성되고 여분의 물은 흡입에 의해 제거하였다. 웹에서 물이 10% 미만으로 제거 되었다. 실리카와 롤러 응결된 바인더의 혼합물을 사용하여 웹에 침수 시켰다. 여분의 바인더는 웹의 바닥에서 흡입되어 바인더/실리카 탱크로 되돌아 갔다. 바인더 및 실리카 혼합물을 갖는 웹을 가열로를 통해 공급하고 전체 어셈블리를 약 140℃ 내지 160℃에서 5분 동안 경화시켰다. 이렇게 형성된 매트는 캘린더링 롤 사이에 공급되고 최종 두께로 함께 압축되었다. 바람직한 두께는 약 0.45mm 내지 약 0.85mm의 범위이다.

[0109] **실시예 5**

[0110] 약 0.2 μm 내지 약 0.8 μm 범위의 직경을 갖는 약 2.0g의 유리 섬유(예를 들면, Johns Manville Microstrand 100 또는 200 시리즈)는 약 0.1g의 합성 폴리에스테르 스테이플 섬유와 함께 블렌더를 사용하여 1 리터의 물에 분산시켰다. 섬유를 추가로 희석하여 물 중의 0.01% 섬유 용액을 수득하였다. 이것은 이동 형성 와이어 상에 형성되고 여분의 물은 흡입에 의해 제거되었다. 웹에서 물이 5%미만으로 제거되었다. 반건조 웹에 바인더 및 실리카의 혼합물을 물에 분무하였다. 여분의 물을 제거하기 위해 흡입이 가능하고, 웹을 오븐에서 건조시킨 후 140℃에서 5분 동안 경화시켰다. 매트는 라인의 끝에서 캘린더링 롤러를 통과하여 재료를 고정된 두께로 최종 형태로 가압하였다.

[0111] **실시예 6**

[0112] 약 0.2 μm 내지 약 0.8 μm 범위의 직경을 갖는 약 1.0g의 유리 섬유(예를 들면, Johns Manville Microstrand 100 또는 200 시리즈)는 약 0.1g의 합성 폴리에스테르 스테이플 섬유와 함께 블렌더를 사용하여 1 리터의 물에

분산시켰다. 섬유 웹은 이동 형성 와이어 상에 형성되고 5% 미만의 물로 건조되었다. 이 건조 웹에 6:1의 조성 중량비로 페놀-포름 알데히드 바인더 수지 중의 응결된 실리카를 도포하고, 여분의 바인더를 흡입에 의해 캐리어 와이어로부터 제거하였다. 실리카 및 수지를 갖는 웹은 200°C에서 5분 동안 가열로에서 경화시켰다. 이렇게 형성된 매트는 롤 형태 대신 단단하고 절단 조각으로 잘려 졌다.

[0113] **실시예 7**

[0114] 약 $0.2\ \mu\text{m}$ 내지 약 $0.8\ \mu\text{m}$ 범위의 직경을 갖는 약 1.0g의 유리 섬유(예를 들면, Johns Manville Microstrand 100 또는 200 시리즈)는 약 0.1g의 합성 폴리에스테르 스테이플 섬유와 함께 블랜더를 사용하여 물에 분산시켰다. 섬유 웹은 이동 형성 와이어 상에 형성되고 5% 미만의 물로 건조되었다. 이 건조 웹에 6:1의 조성 중량비로 페놀-포름 알데히드 바인더 수지 중 실리카를 혼합물이 로딩된 롤러를 사용하여 적용하였다. 여분의 바인더는 흡입에 의해 캐리어 와이어로부터 제거되었다. 실리카 및 수지를 갖는 웹은 대략 200°C 미만에서 5분 동안 가열로에서 경화시켰다. 이렇게 형성된 매트는 롤 형태 대신 단단하고 절단 조각으로 잘려 졌다.

[0115] **실시예 8**

[0116] 바인더와 함께 상기 실시예에서 기술된 것과 유사한 응결된 실리카를 약 $60\text{g}/\text{m}^2$ 의 총 "u" 중량을 갖는 직조 폴리에스테르 메쉬 상에 롤러 코팅 법에 의해 적용되었다. 메쉬의 개구부는 실리카와 바인더를 유지하였다. 이 적체된 메쉬는 롤러 사이의 간격에 의해 결정된 고정된 두께로 두 롤러 사이에서 가압되었다. 프레스된 메쉬는 $130\ \text{g}/\text{m}^2$ 보다 높은 밀도를 가질 수 있다. 이 조밀화된 프레스 매트는 160°C 에서 경화되어 최종 직조 분리판을 형성하였다.

[0117] 상기 언급된 특정 실시예에서, 사용된 바인더는 Dow Chemicals에서 시판되는 Rhoplex HA-16이다. pH는 약 2.6이다. 실리카를 이 바인더와 혼합하고 산을 첨가하면, pH가 떨어지고 에멀전이 불안정해져서 응결이 발생한다. 응결이 발생하면 바인더는 실리카를 가두어 큰 입자나 응결을 형성한다. 큰 입자는 네트워크를 통과하기 어렵고, 따라서 네트워크 형성 복합재 매트에 쉽게 갇히게 된다. 응결이 이루어지지 않으면, 개별 실리카 입자는 섬유 네트워크를 통해 쉽게 접근할 수 있으며 형성 와이어를 통해 매트를 떠날 수 있다. 따라서, 본 명세서에서 바람직한 다양한 실시예에서, 바람직한 복합재 매트를 제조하기 위해, 실리카는 큰 입자 또는 입자들이어야 하고, 응결이 바람직하다. 습식 부직포 공정, 예를 들어 본 명세서에 기술된 공정에서 물에 더 작은 입자로 분산되지 않는 적당한 크기 또는 원하는 크기를 갖는 집적체(aggregate) 또는 응집체(agglomerates)로서 실리카 입자를 수득하는 것이 또한 가능하다. 이러한 경우 응결이 필요하지 않을 수 있다.

[0118] 본 명세서에 개시된 실리카-로딩된 부직포 유리 섬유 분리판 매트는 본 명세서에 도시되고 설명된 바와 같이 납축 전지에 대한 많은 상이한 이점을 제공한다.

[0119] 적어도 선택된 실시예, 측면 또는 목적에 따르면, 본 개시 또는 발명은 신규하거나 개선된 매트, 섬유질층, 분리판, 섬유 분리판, 복합재 분리판, 복합재 매트 분리판, 섬유 및 실리카 입자를 포함하는 복합재 매트 분리판, 전지 분리판, 납축 전지 분리판, 판 랩 및/또는 페이스팅(pasting) 페이퍼(papers), 및/또는 전지, 셀, 판, 및/또는 이러한 매트, 층, 분리판, 전지 분리판, 납축 전지 분리판, 페이퍼, 랩, 전지, 판, 판 시스템, 랩핑된 판, 포켓된 판, 및/또는 셀 뿐만 아니라 이를 포함하는 차량, 시스템 또는 장치의 제조 및/또는 사용에 관한 것이다. 적어도 특정 실시예에 따르면, 본 개시 또는 발명의 납축 전지를 위한 신규하거나 개선된 강화 복합재 분리판, 및/또는 이러한 개선된 분리판, 셀, 전지, 시스템, 차량 등을 제조 및/또는 사용하는 개선된 방법에 관한 것이다. 적어도 특정 실시예에 따르면, 본 개시 또는 발명은 납축 전지를 위한 개선된 복합재 분리판 및/또는 개선된 분리판을 갖는 전지를 사용하는 개선된 방법에 관한 것이다. 적어도 선택된 실시예들에 따르면, 본 개시 또는 발명은 복합재 분리판, 특히 납축 전지, 개방형 전지, 강화된 개방형 전지 건식 충전 전지 등을 위한 분리판에 관한 것이다. 또한, 전지 수명을 향상시키고, 단락을 감소시키고, 수분 손실을 감소시키고, 습윤성을 증가시키고, 산성충화를 감소시키고, 산 확산을 향상시키고, 활성 물질 채딩을 감소시키고, 금속 유도 산화를 감소시키고, 산화를 감소시키고, 중금속 및/또는 준금속 피독을 감소시키고, 안티몬 피독을 감소시키고, 안티몬 억제력을 증가시키고, 및/또는 하나 이상의 납축 전지에서 균일성을 향상시키기 위한 방법, 시스템 및 전지 분리판에 대해서 개시한다. 적어도 특정 실시예에 따르면, 본 개시 또는 발명은 납축 전지를 위한 개선된 분리판에 관한 것으로, 상기 분리판은 섬유, 하나 이상의 바인더, 실리카 입자, 충전제, 첨가제, 계면 활성제, 코팅 등을 포함한다.

[0120] 본 명세서는 신규하거나 개선된 매트, 섬유질층, 복합재, 복합재 분리판, 분리판, 전지 분리판, 납축 전지 분리판, 랩, 슬리브, 엔벨로프, 포켓, 페이스트(pasting) 페이퍼, 및/또는 개방형 납축 전지 분리판, 그리고/또는

전지, 셀, 그리고/또는 이러한 매트, 섬유질층, 복합재, 복합재 분리판, 분리판, 전지 분리판, 납축 전지 분리판, 램, 셀, 페이지, 판, 램핑 판, 포켓 판, 및/또는 셀, 그리고 또는 전지의 제조 및/또는 사용 방법을 개시한다. 또한, 전지 수명을 향상시키고, 내부 저항을 감소시키고, 준금속 피독을 감소시키고, 산성충화를 감소시키고/시키거나 적어도 강화된 개방형 전지에서 균일성을 향상시키기 위한 방법, 시스템 및 전지 분리판이 본 명세서에 개시된다. 적어도 특정 실시예에 따르면, 본 개시 또는 발명은 납축 전지를 위한 개선된 분리판에 관한 것으로, 상기 분리판은 섬유 및 실리카 입자를 포함하는 복합재 매트이다.

[0121] 섬유 및 입자의, 입자를 포함하는 섬유 및 바인더의, 섬유 및 응집된 입자의, 섬유 및 응결된 입자의, 섬유 및 바인더 응결된 입자의, 부직포 또는 직조 유리 또는 합성 매트에 함침한 입자-바인더 혼합물의, 메쉬 또는 네트워크에 함침된 입자의, 섬유, 메쉬 및 입자의, 또는 응집 응결된 입자 및 섬유 또는 메쉬의 복합재 또는 복합재 층을 포함하는 적어도 하나 이상의 분리판 층 또는 재료를 포함하는 신규하거나 개선된 납축 전지 분리판이 또한 개시되거나 고려된다.

[0122] 첨부된 청구범위의 조성물 및 방법은 본 명세서에 기재된 특정 조성물 및 방법에 의해 범위가 제한되지 않으며, 이는 청구 범위의 몇몇 측면의 예시로서 의도되며, 기능적으로 동등한 임의의 조성물 및 방법은 청구 범위의 범주 내에 속하는 것으로 의도된다. 본 명세서에 도시되고 설명된 것들에 추가하여 조성물 및 방법의 다양한 변형이 첨부된 청구 범위의 범주 내에 속하는 것으로 의도된다. 또한, 본 명세서에 개시된 특성의 대표적인 조성물 및 방법 단계만이 구체적으로 기술되지만, 조성물 및 방법 단계의 다른 조합은 또한 구체적으로 언급되지 않더라도 첨부된 청구 범위의 범주내에 포함되는 것으로 의도된다. 따라서, 단계들, 요소들, 구성 요소들 또는 구성 요소들의 조합이 본 명세서에서 이하에서 명백하게 언급될 수 있지만, 명시적으로 언급되지 않았더라도, 단계들, 요소들, 구성 요소들 및 구성 요소들의 다른 조합들이 포함된다. 본 명세서에 사용된 용어 "포함하는(comprising)" 및 그의 변형은 용어 "포함하는(including)" 및 그의 변형과 동의어로 사용되며, 개방적이고 비제한적인 용어이다. "포함하는(comprising)" 및 "포함하는(including)"이라는 용어가 본 명세서에서 다양한 실시예를 설명하기 위해 사용되었지만, "본질적으로 구성되는(consisting essentially of)" 및 "구성하는(consisting of)"이라는 용어는 보다 구체적인 실시예를 제공하기 위해 "포함하는(comprising)" 및 "포함하는(including)" 대신에 사용될 수 있고 또한 개시된다. 실시예 또는 달리 언급된 경우를 제외하고, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 성분, 반응 조건 등의 양을 나타내는 모든 숫자는 최소한으로 이해되어야 하며, 균등론(doctrine of equivalents)의 적용을 청구 범위의 범위로 제한하려는 시도가 아니라, 유효 자릿수와 일반적인 반올림 접근법에 비추어 해석되어야 한다.

[0123] 본 발명은 그 취지 및 그 본질적인 속성을 벗어나지 않고 다른 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 본 발명의 범위를 나타내는 것으로서 전술한 명세서 보다는 첨부된 청구 범위를 참조해야 한다. 개시된 방법 및 시스템을 수행하는데 사용될 수 있는 구성 요소가 개시된다. 이들 및 다른 구성요소가 본 명세서에 개시되어 있고, 이들 구성요소의 조합, 부분 집합(subsets), 상호 작용(interactions), 그룹 등이 개시될 때, 각각의 다양한 개별 및 집합적 조합 및 이들의 치환에 대한 특정 참조는 명시적으로 개시되지 않을 수 있지만, 각각의 모든 방법 및 시스템에 대한 본 명세서에서 구체적으로 고려되고 설명된다. 이는 개시된 방법의 단계를 포함하지만 이로 제한되지 않는 본 출원의 모든 측면에 적용된다. 따라서, 수행될 수 있는 다양한 추가 단계가 존재하는 경우, 이들 추가 단계 각각은 개시된 방법의 임의의 특정 실시예 또는 실시예의 조합으로 수행될 수 있는 것으로 이해된다.

[0124] 전술한 구조 및 방법의 설명은 예시의 목적으로만 제시되었다. 실시예는 최상의 모드를 포함하는 예시적인 실시예를 개시하고, 또한 임의의 장치 또는 시스템을 제조 및 사용하고 임의의 통합된 방법을 수행하는 것을 포함하여 당업자가 본 발명을 실시 할 수 있도록 하는데 사용된다. 이들 실시예는 개시된 정확한 단계 및/또는 형태로 본 발명을 총망라하거나 제한하려는 것이 아니며, 상기 교시에 비추어 많은 수정 및 변형이 가능하다. 본 명세서에 기술된 특징들은 임의의 조합으로 결합될 수 있다. 본 명세서에 기술된 방법의 단계는 물리적으로 가능한 임의의 순서로 수행될 수 있다. 본 발명의 특허 가능한 범위는 첨부된 청구 범위에 의해 정의되며, 당업자에게 발생하는 다른예를 포함할 수 있다. 그러한 다른 예는 청구 범위의 문자 언어와 다르지 않은 구조적 요소를 갖거나 청구 범위의 문자와 실질적으로 차이가 있는 동등한 구조적 요소를 포함하는 경우 청구 범위의 범위 내에 있는 것으로 의도된다.

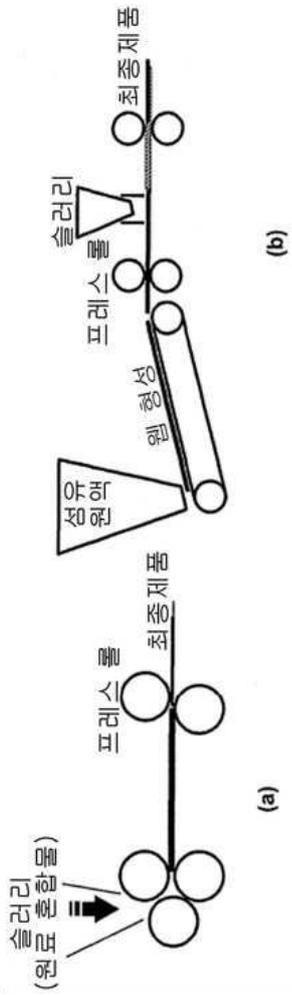
[0125] 첨부된 청구항의 조성물 및 방법은 본 명세서에 기술된 특정 조성물 및 방법에 의해 범위가 제한되지 않으며, 이는 청구항의 몇몇 측면의 예시로서 의도된다. 기능적으로 동등한 임의의 조성물 및 방법은 청구 범위의 범주 내에 속하는 것으로 의도된다. 본 명세서에 도시되고 설명된 것들에 추가하여 조성물 및 방법의 다양한 변형이 첨부된 청구 범위의 범주 내에 속하는 것으로 의도된다. 또한, 본 명세서에 개시된 특성의 대표적인 조성물 및 방법 단계만이 구체적으로 기술되지만, 조성물 및 방법 단계의 다른 조합은 또한 구체적으로 언급되지 않더라도

첨부된 청구 범위의 범주 내에 속하도록 의도된다. 따라서, 단계들, 요소들, 구성요소들 또는 구성 요소들의 조합이 본 명세서에서 이하에서 명백하게 언급될 수 있지만, 명시적으로 언급되지 않더라도, 단계들, 요소들, 구성요소들 및 구성요소들의 다른 조합들이 포함된다.

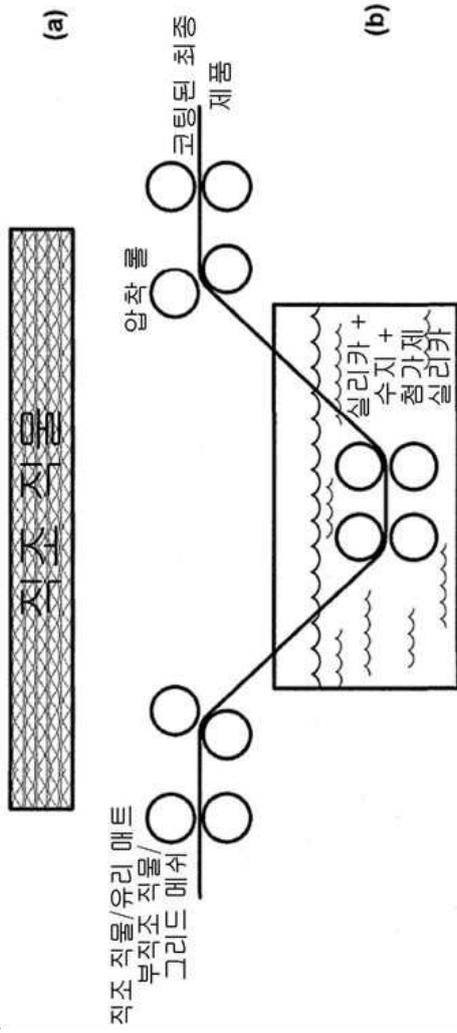
- [0126] 명세서 및 첨부된 청구범위에 사용된 바와 같이, 단수 형태 "하나(a)," "하나(an)," 및 "그(the)"는 문맥상 명백하게 다르게 지시되지 않는 한 복수 지시 대상을 포함한다. 범위는 본 명세서에서 "약" 또는 "대략" 하나의 특정 값, 및/또는 "약" 또는 "대략" 다른 특정 값으로 표현될 수 있다. 이러한 범위가 표현될 때, 다른 실시예는 하나의 특정 값 및/또는 다른 특정 값을 포함한다. 유사하게, 선행 "약"을 사용하여 값이 근사치로 표현될 때, 특정 값은 다른 실시예를 형성하는 것으로 이해될 것이다. 각 범위의 종말점은 다른 종말점과 관련하여 중요하며 다른 종말점과 독립적으로 중요하다는 것이 추가로 이해될 것이다. "선택적" 또는 "선택적으로"는 이후에 설명되는 사건 또는 상황이 발생하거나 발생하지 않을 수 있으며, 설명은 상기 사건 또는 상황이 발생하는 경우 및 그렇지 않은 경우를 포함한다는 것을 의미한다.
- [0127] 본 명세서의 설명 및 청구범위에서, "포함하는(comprise)"이라는 단어 및 "포함하는(comprising)"과 같은 단어의 변형은 "포함하지만 이에 제한되지 않는"을 의미하고, 예를 들면, 다른 첨가제, 성분, 정수 또는 단계를 배제하도록 의도되지 않는다.
- [0128] 용어 "본질적으로 구성되는(consisting essentially of)" 및 "구성하는(consisting of)"은 본 발명의 보다 구체적인 실시예를 제공하기 위해 "포함하는(comprising)" 및 "포함하는(including)" 대신에 사용될 수 있고 또한 개시된다. "예시적인" 또는 "예를 들면"은 "예"를 의미하고 바람직한 또는 이상적인 실시예의 지시를 전달하도록 의도되지 않는다. 유사하게, "과 같은"은 제한적인 의미로 사용되지 않고 설명적이거나 예시적인 목적으로 사용된다.
- [0129] 언급된 경우를 제외하고, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 기하학, 치수 등을 표현하는 모든 숫자는 최소한으로 이해되어야 하며, 균등론(doctrine of equivalents)의 적용을 청구 범위의 범위로 제한하려는 시도가 아니라, 유효 자릿수와 일반적인 반올림 접근법에 비추어 해석되어야 한다.
- [0130] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 인용 및 인용된 간행물은 구체적으로 참고로 포함된다.
- [0131] 본 발명은 그 취지 및 그 본질적인 속성을 벗어나지 않고 다른 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 본 발명의 범위를 나타내는 것으로서 전술한 명세서 보다는 첨부된 청구 범위를 참조해야 한다.
- [0132] 또한, 본 명세서에서 예시적으로 개시된 본 발명은 본 명세서에서 구체적으로 개시되지 않은 임의의 요소 없이도 적절하게 실시될 수 있다.

도면

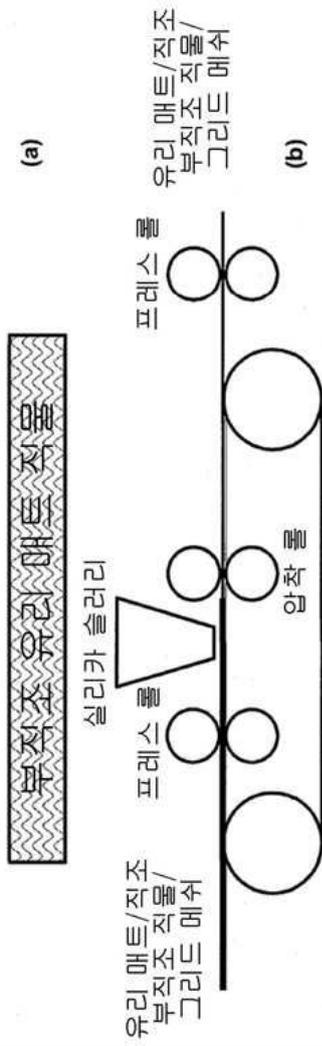
도면1



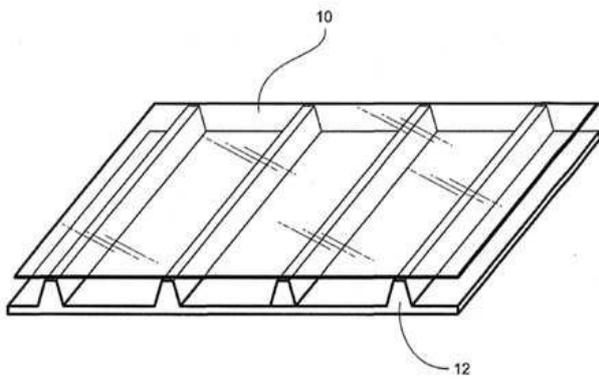
도면2



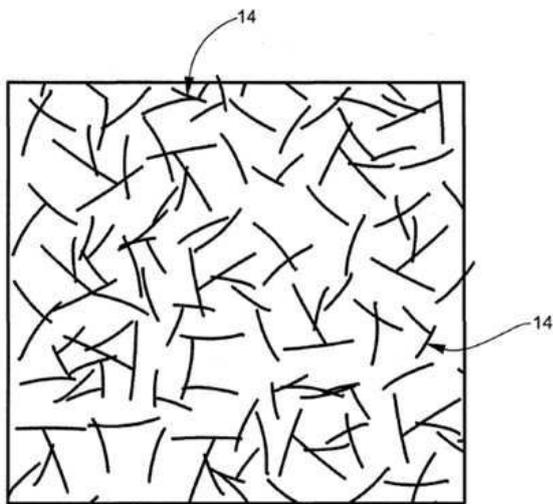
도면3



도면4



도면5



도면6

