



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0067926
(43) 공개일자 2020년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) D01D 5/11 (2006.01)
D01F 6/04 (2006.01) D04H 3/16 (2006.01)
D06M 11/54 (2006.01) H01G 9/02 (2006.01)
H01M 2/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 2/162 (2013.01)
D01D 5/11 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7015924(분할)
(22) 출원일자(국제) 2013년11월08일
심사청구일자 2020년06월03일
(62) 원출원 특허 10-2015-7012427
원출원일자(국제) 2013년11월08일
심사청구일자 2018년10월18일
(85) 번역문제출일자 2020년06월03일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/069127
(87) 국제공개번호 WO 2014/078186
국제공개일자 2014년05월22일
(30) 우선권주장
61/726,168 2012년11월14일 미국(US)

(71) 출원인
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미국 19805 델라웨어주 윌밍톤 피.오. 박스 2915
센터 로드 974 체스트넛 런 플라자
(72) 발명자
림, 현, 성
미국 23113 버지니아주 미들로티안 애일레스포드
드라이브 2800
아로라, 판카즈
미국 23832 버지니아주 체스터필드 아인스테일 레
인 8107
(74) 대리인
양영준, 심미성

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 전기화학 전지용 분리막 매체

(57) 요약

중합체 섬유에 적어도 하나의 부직 시트를 포함하는 전기화학 전지용 분리막 매체. 부직 시트는 약 0.5 내지 약 1.5 m²/g의 표면적을 갖고, 평균 유동 기공 크기의 2.5 배 이상이고 최소 기공 크기의 11 배 초과인 최대 기공 크기를 갖는다. 시트는 0.67%의 레벨로 설폰화될 수도 있고, 설폰화 후에 그리고 이전에 공지된 분리막에 비해 우수한 인장 특성을 입증한다.

(52) CPC특허분류

D01F 6/04 (2013.01)
D04H 3/166 (2013.01)
D06M 11/54 (2013.01)
H01G 9/02 (2013.01)
H01M 2/145 (2013.01)
Y02E 60/12 (2018.05)
Y02E 60/13 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

중합체 플렉시필라멘트성 섬유를 포함하는 부직 시트로서, 부직 시트는 0.5 내지 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적 및 평균 유동 기공 크기의 2.5 배 이상이고 최소 기공 크기의 11 배 초과인 최대 기공 크기를 갖는, 부직 시트.

청구항 2

제1항에 있어서, 중합체는 폴리에틸렌인, 부직 시트.

청구항 3

제1항에 있어서, 약 37 내지 45 gsm 의 평량을 갖는, 부직 시트.

청구항 4

제1항에 있어서, 중합체 섬유는 선평화되고 0.67 중량% 이상의 황을 함유하는, 부직 시트.

청구항 5

제1항에 있어서, 섬유는 섬유의 100% 에 대해 1 마이크로미터 초과인 수평균 섬유 직경을 갖는, 부직 시트.

청구항 6

제3항에 있어서, 약 37 내지 41 gsm 의 평량을 갖는, 부직 시트.

청구항 7

제4항에 있어서, 선평화된 시트는 선평화되지 않은 동일한 시트에 비해 기계 방향(MD) 인장 강도의 70% 이상을 유지하는, 부직 시트.

청구항 8

제1항의 부직 시트를 포함하는, 전기화학 전지용 분리막.

청구항 9

중합체 플렉시필라멘트성 섬유를 포함하는 부직 시트로서, 부직 시트는

약 205°C 내지 220°C 의 방사 온도에서 노말 펜탄(normal pentane)과 사이클로펜탄의 혼합물로 이루어지는 방사제(spin agent) 중 12 중량% 내지 24 중량%의 폴리에틸렌의 용액을 플래시 방사(flash spinning)하여 플렉시필라멘트성 섬유 스트랜드를 형성하고, 플렉시필라멘트성 섬유 스트랜드를 미접합 웹(unbonded web)로 수집하는 단계; 및

약 5 cm 내지 약 30 cm 이격 위치되고, 약 3% 내지 25% 연신되는, 약 124°C 내지 약 154°C 온도의 가열된 인발롤(draw roll)들 사이에서, 미접합 웹을 기계 방향으로 단축 연신시켜, 연신된 웹을 형성하는 단계에 의해 제조되고,

부직 시트는 0.5 내지 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적 및 평균 유동 기공 크기의 2.5 배 이상이고 최소 기공 크기의 11 배 초과인 최대 기공 크기를 갖는, 부직 시트.

청구항 10

제9항에 있어서, 부직 시트를 형성하도록 약 124°C 내지 약 154°C 온도의 가열된 접합 롤들 사이에서 연신된 웹을 접합시키는 단계를 추가로 포함하는, 부직 시트.

청구항 11

제9항에 있어서, 37 내지 45 gsm의 평량을 갖는, 부직 시트.

청구항 12

제11항에 있어서, 37 내지 41 gsm의 평량을 갖는, 부직 시트.

청구항 13

제10항에 있어서, 37 내지 45 gsm의 평량을 갖는, 부직 시트.

청구항 14

제13항에 있어서, 37 내지 41 gsm의 평량을 갖는, 부직 시트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학 전지용 분리막의 분야에 관한 것이며, 특히 알칼리 배터리에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 알칼리 배터리는 그의 높은 에너지 밀도 때문에 점점 더욱 더 인기를 얻고 있다. 이와 같이, 이러한 배터리는 일반적으로 전통적인 납산 전지 시스템을 위한 용도에서 점점 더 사용되고 있다.

[0003] 알칼리 시스템에서의 늘어난 배터리 수명 및 효율을 달성하기 위해, 배터리 분리막의 사용이 요구된다. 배터리 분리막은, (1) 반대 전하의 전극들 사이의 분리, (2) 전해질 저장소, (3) 균일한 전류 밀도를 허용하도록 전극 표면에 걸친 균일한 전해질 분포, 및 (4) 전극 팽창을 위한 공간을 제공하기 위해 양극판과 음극판 사이에 위치된다.

[0004] 현재 알칼리 배터리에 사용되는 배터리 분리막은 일반적으로 폴리올레핀으로 형성되고, 바람직하게는 폴리프로필렌, 폴리아미드 또는 나일론 부직 시트로 형성된다.

[0005] 니켈 금속 수소화물(NiMH) 배터리 시스템에서의 주요 결점 중 하나는 그의 높은 자가 방전율이며, 즉, 보관 동안 그의 전하를 계속해서 잃어버리는 것이다. "암모니아-셔틀(ammonia-shuttle)"이 자가 방전에 주로 영향을 미친다. Ni 전극에서의 질소 함유 불순물은 산화되어 질산염을 형성하는데, 이 질산염은 분리막을 통해 캐소드로 이동한다. 질산염은 캐소드에서 암모니아로 환원된다. 암모니아는 다시 분리막을 통과하여 니켈 전극에 도달하고 셔틀이 완성된다.

발명의 내용

[0006] 본 발명은 전기화학 전지용 분리막 매체에 관한 것으로, 여기서 전기화학 전지는 배터리 또는 커패시터일 수 있다. 일 실시 형태에서, 이 매체는 중합체 섬유를 포함하는 적어도 하나의 부직 시트를 포함하고, 부직 시트는 약 0.5 내지 약 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 가지며, 부직 시트는 평균 유동 기공 크기의 2.5 배 이상이고 최소 기공 크기의 11 배 초과인 최대 기공 크기를 갖는다.

[0007] 본 발명은 알칼리 배터리 및 특히 니켈 금속 수소화물 배터리를 위한 분리막 매체에 관한 것이다. 일 실시 형태에서, 이 매체는 중합체 섬유를 포함하는 적어도 하나의 부직 시트를 포함하고, 부직 시트는 약 0.5 내지 약 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 가지며, 부직 시트는 평균 유동 기공 크기의 2.5 배 이상이고 최소 기공 크기의 11 배 초과인 최대 기공 크기를 갖는다. 다른 실시 형태에서, 중합체 섬유는 설폰화되고 0.67 중량% 이상의 황을 함유한다. 다른 실시 형태에서, 분리막은 그것이 설폰화되지 않은 경우의 매체에 비해 그의 기계 방향(MD) 인장 강도의 70% 이상을 유지한다.

[0008] 본 발명은 또한 전기화학 전지용 분리막 매체의 제조 방법에 관한 것이다.

[0009] 본 발명은 또한 추가로 전기화학 전지에 관한 것으로, 이 전지는 중합체 섬유를 포함하는 적어도 하나의 부직 시트를 추가로 포함하는 분리막 매체를 포함하는 알칼리 배터리이고, 부직 시트는 약 0.5 내지 약 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 의

표면적을 가지며, 부직 시트는 평균 유동 기공 크기의 2.5 배 이상이고 최소 기공 크기의 11 배 초과인 최대 기공 크기를 가지며, 중합체 섬유는 설폰화되고 0.67 중량% 이상의 황을 함유하고, 분리막은 그것이 설폰화되지 않은 경우의 매체에 비해 그의 기계 방향(MD) 인장 강도의 70% 이상을 유지한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 본 출원인은 모든 언급된 참고문헌의 전체 내용을 본 발명에서 구체적으로 포함한다. 추가로, 양, 농도, 또는 기타 값이나 파라미터가 더 높은 바람직한 값과 더 낮은 바람직한 값의 목록 또는 범위, 바람직한 범위로서 주어질 때, 이는 범위가 별도로 개시되는지 여부와는 상관없이, 임의의 더 높은 범위 한계나 바람직한 값 및 임의의 더 낮은 범위 한계나 바람직한 값 중 임의의 쌍(pair)으로부터 형성되는 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로 이해된다. 수치 값의 범위가 본 명세서에서 언급될 경우, 달리 기술되지 않는다면, 그 범위는 그 종점 및 그 범위 내의 모든 정수와 분수를 포함하고자 하는 것이다. 본 발명의 범주가 범위를 한정할 때 언급되는 구체적인 값에 제한되는 것으로는 의도되지 않는다.
- [0011] 정의
- [0012] 본 명세서에 사용되는 바와 같은 용어 "중합체"는 일반적으로 단일중합체, 공중합체(예를 들어, 블록, 그래프트, 랜덤 및 교호 공중합체), 삼원공중합체 등, 및 이들의 블렌드 및 개질물을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 더욱이, 달리 구체적으로 제한되지 않는다면, 용어 "중합체"는 물질의 모든 가능한 기하학적 구성을 포함할 것이다. 이들 구성은 아이소택틱, 신디오택틱 및 랜덤 대칭을 포함하지만, 이로 한정되지 않는다.
- [0013] 본 명세서에 사용되는 바와 같은 용어 "폴리올레핀"은 탄소와 수소만으로 구성된 일련의 대체로 포화된 중합체 성 탄화수소 중 임의의 것을 의미하고자 한다. 전형적인 폴리올레핀은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 및 단량체 에틸렌, 프로필렌 및 메틸펜텐의 다양한 조합을 포함하지만, 이로 한정되지 않는다.
- [0014] 본 명세서에 사용되는 바와 같은 용어 "폴리에틸렌"은 에틸렌의 단일중합체뿐만 아니라, 반복 단위(recurring unit)들 중 85% 이상이 에틸렌 및 알파-올레핀의 공중합체와 같은 에틸렌 단위인 공중합체도 포함하고자 한다. 바람직한 폴리에틸렌은 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 및 선형 고밀도 폴리에틸렌을 포함한다. 바람직한 선형 고밀도 폴리에틸렌은 약 130℃ 내지 140℃의 상한 용융 범위, 세제곱센티미터당 약 0.941 내지 0.980 그램 범위의 밀도, 및 0.1 내지 100, 바람직하게는 4 미만의 용융 지수(melt index)(ASTM D-1238-57T 조건 E에 의해 규정된 바와 같음)를 갖는다.
- [0015] 본 명세서에 사용되는 바와 같은 용어 "폴리프로필렌"은 프로필렌의 단일중합체뿐만 아니라, 반복 단위들 중 85% 이상이 프로필렌 단위인 공중합체도 포함하고자 한다. 바람직한 폴리프로필렌 중합체는 아이소택틱 폴리프로필렌 및 신디오택틱 폴리프로필렌을 포함한다.
- [0016] 본 명세서에 사용되는 바와 같은 용어 "부직 시트"는 편직 천(knitted fabric)에서와 같은 식별 가능한 패턴을 가지지 않고서, 평면 재료를 형성하도록 랜덤 방식으로 위치되는 개별 섬유들 또는 실(thread)들의 구조물을 의미한다.
- [0017] 본 명세서에 사용되는 바와 같은 용어 "플렉시필라멘트(plexifilament)"는 랜덤 길이의 복수의 얇은 리본형 필름-피브릴(film-fibril) 요소들의 3차원 일체형 망상체 또는 웹를 의미한다. 전형적으로, 이들은 약 4 마이크로미터 미만의 평균 필름 두께 및 약 25 마이크로미터 미만의 중간 피브릴 폭을 갖는다. 원 면적으로 수학적으로 변환되는 경우의 평균 필름-피브릴 단면적은 약 1 마이크로미터 내지 25 마이크로미터의 유효 직경을 나타낼 것이다. 플렉시필라멘트성 구조물에서, 필름-피브릴 요소들은 연속적인 3차원 망상체를 형성하기 위해, 구조물의 길이, 폭 및 두께 전반에 걸쳐 다양한 장소에서 불규칙한 간격으로 단속적으로 결합 및 분리된다.
- [0018] "설폰화"는 섬유가 포함하는 중합체의 적어도 일부분에 황 함유 모이어티(moiety)의 화학적 결합을 말한다. 설폰화는 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해 실시될 수 있다. 예를 들어, 설폰화는 미국 특허 제3,684,554호에 기재된 웹의 증기 상태 표면 설폰화(vapor phase surface sulfonation)를 이용하여 실시될 수 있다. 기본 프로세스는 고속(100 내지 200 ft/sec)에서 연속적으로 진행할 수 있는 기체 SO₃(건조 불활성 기체에서 2 내지 15 체적%)의 연속적인 블라스트와 건조 중합체 웹를 접촉시키는 것을 수반한다. 설폰화된 중합체 웹는 탈이온수로 행궤될 수 있다. 설폰화는 또한 농축된 황산을 사용하여 미국 특허 제6,403,265호의 프로세스에 의해 실시될 수도 있다.
- [0019] 설명

- [0020] 본 발명은 현재 사용되는 분리막 고유의 문제를 극복하고, 알칼리 배터리에 사용 가능한 원하는 인장 강도, 암모니아 흡수 특성, 전해질 흡수 및 전기 저항 특성을 갖는 습윤성 시트 재료를 제공한다.
- [0021] 따라서, 본 발명의 목적은 알칼리 배터리에서의 분리막으로서 유용한 습윤성 시트 재료를 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 알칼리 배터리 시스템에서의 양호한 전해질 흡수 및 암모니아 흡수를 갖고 전해질에 의해 습윤가능한 시트 재료를 제공하는 것이다.
- [0022] 따라서, 본 발명은 알칼리 배터리 및 특히 니켈 금속 수소화물 배터리용 분리막 매체에 관한 것이다. 일 실시 형태에서, 이 매체는 중합체 섬유를 포함하는 적어도 하나의 부직 시트를 포함하고, 부직 시트는 약 0.5 내지 약 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 가지며, 부직 시트는 평균 유동 기공 크기의 2.5 배 이상이고 최소 기공 크기의 11 배 초과인 최대 기공 크기를 갖는다. 다른 실시 형태에서, 중합체 섬유는 설폰화되고 0.67 중량% 이상의 황을 함유한다. 다른 실시 형태에서, 분리막은 그것이 설폰화되지 않은 경우의 매체에 비해 그의 기계 방향(MD) 인장 강도의 70% 이상을 유지한다.
- [0023] 중합체 섬유는 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리아라미드, 폴리설폰, 폴리이미드, 플루오르화 중합체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체를 포함할 수도 있다. 중합체 섬유는 폴리올레핀으로부터 제조될 때, 중합체는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 및 폴리메틸펜텐으로 이루어진 군으로부터 선택될 수도 있다.
- [0024] 알칼리 배터리 분리막에 사용하기에 적합한 중합체는 또한 지방족 폴리아미드, 반방향족 폴리아미드, 폴리비닐 알코올, 셀룰로오스, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리프로필렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리설폰, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리메틸 펜텐, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리아세틸, 폴리아크릴로니트릴, 폴리우레탄, 방향족 폴리아미드, 그리고 이들의 블렌드, 혼합물 및 공중합체를 포함한다. 알칼리 배터리 분리막에 사용하기에 특히 적합한 중합체는 폴리비닐 알코올, 셀룰로오스, 지방족 폴리아미드 및 폴리설폰을 포함한다.
- [0025] 중합체 섬유는 플렉시필라멘트성 섬유 스트랜드(plexifilamentary fiber strand)일 수 있다. 중합체 섬유는 게다가 비원형 단면을 가질 수도 있다.
- [0026] 추가 실시 형태에서, 부직 시트는 단축 연신된(uniaxially stretched) 부직 시트이고, 여기서 연신은 기계 방향으로 일어났다. 부직 시트는 게다가 약 0.5 내지 약 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 가질 수도 있다.
- [0027] 또 추가의 실시 형태에서, 부직 시트는 섬유의 100%에 대해 1 마이크로미터 초과와 수평균 섬유 직경을 갖는 섬유로 이루어진다.
- [0028] 부직 시트는 0.20 mmol/g의 암모니아 트래핑(trapping) 및 16 뉴턴/센티미터(N/cm) 이상의 기계 방향 인장 강도 유지율을 가질 수도 있다.
- [0029] 본 발명은 또한 전기화학 전지용 분리막 매체의 제조 방법에 관한 것이다. 본 방법은
- [0030] (i) 약 205℃ 내지 220℃의 방사 온도에서 노말 펜탄(normal pentane)과 사이클로펜탄의 혼합물로 이루어진 방사제(spin agent) 중 12 중량% 내지 24 중량%의 폴리에틸렌의 용액을 플래시 방사(flash spinning)하여 플렉시필라멘트성 섬유 스트랜드를 형성하고, 플렉시필라멘트성 섬유 스트랜드를 미접합 웹(unbonded web)로 수집하는 단계;
- [0031] (ii) 약 5 cm 내지 약 30 cm 이격 위치되고 약 3% 내지 25% 연신되는 약 124℃ 내지 약 154℃ 온도의 가열된 인발 롤(draw roll)들 사이에서, 미접합 웹을 기계 방향으로 단축 연신시켜, 연신된 웹을 형성하는 단계; 및
- [0032] (iii) 부직 시트를 형성하도록 약 124℃ 내지 약 154℃ 온도의 가열된 접합 롤들 사이에서 연신된 웹을 접합시키는 단계를 포함하고, 부직 시트는 약 0.5 내지 약 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적 및
- [0033] 평균 유동 기공 크기의 2.5 배 초과이고 최소 기공 크기의 11 배 초과인 최대 기공 크기를 갖는다.
- [0034] 분리막 매체의 제조 방법은 연신된 웹을 접합시키는 단계 후에 부직 시트를 설폰화하는 단계를 추가로 포함할 수도 있다.
- [0035] 본 발명은 또한 전기화학 전지에 관한 것으로, 이 전지는 중합체 섬유를 포함하는 적어도 하나의 부직 시트를 추가로 포함하는 분리막 매체를 포함하는 알칼리 배터리이고, 부직 시트는 약 0.5 내지 약 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을

가지며, 부직 시트는 평균 유동 기공 크기의 2.5 배 이상이고 최소 기공 크기의 11 배 초과인 최대 기공 크기를 가지며, 중합체 섬유는 설폰화되고 0.67 중량% 이상의 황을 함유하고, 분리막은 그것이 설폰화되지 않은 경우의 매체에 비해 그의 기계 방향(MD) 인장 강도의 70% 이상을 유지한다.

[0036] 배터리는 알칼리 1차 배터리, 예를 들어 애노드가 아연이고 캐소드가 산화망간(MnO_2)인 아연-산화망간 또는 Zn- MnO_2 배터리, 또는 애노드가 아연이고 캐소드가 공기인 아연-공기 배터리일 수 있거나, 또는 알칼리 2차 배터리, 예를 들어 애노드가 카드뮴이고 캐소드가 옥시수산화니켈($NiOOH$)인 니켈 카드뮴 배터리, 애노드가 아연이고 캐소드가 $NiOOH$ 인 니켈 아연 또는 Ni-Zn 배터리, 애노드가 금속 수소화물(예를 들어, $LaNi_5$)이고 캐소드가 $NiOOH$ 인 니켈 금속 수소화물(NiMH) 배터리, 또는 애노드가 수소(H_2)이고 캐소드가 $NiOOH$ 인 니켈-수소 또는 NiH_2 배터리일 수 있다. 다른 유형의 알칼리 배터리는 애노드가 아연이고 캐소드가 산화수은(HgO)인 아연/산화수은, 애노드가 카드뮴이고 캐소드가 산화수은인 카드뮴/산화수은, 애노드가 아연이고 캐소드가 산화은(AgO)인 아연/산화은, 애노드가 카드뮴이고 캐소드가 산화은인 카드뮴/산화은을 포함한다. 이들 배터리 유형 모두는 30 내지 40% 수산화칼륨을 전해질로서 사용한다.

[0037] 본 발명의 이러한 실시 형태의 알칼리 배터리는, 1 kHz 에서 35% 수산화칼륨 전해질 용액에서 측정될 때, 약 300 밀리옴- cm^2 미만, 바람직하게는 200 밀리옴- cm^2 미만, 가장 바람직하게는 100 밀리옴- cm^2 미만의 이온 저항을 갖는 분리막을 포함할 수 있다.

[0038] 본 발명의 몇몇 실시 형태에서, 전해질 내에서 분리막의 다공성 구조를 유지하고 구조적 무결성을 향상시키기 위해 중합체 미세 섬유를 가교결합하는 것이 바람직할 수도 있다.

[0039] 본 발명의 몇몇 실시 형태에서, 30 내지 40% KOH 전해질에서 습윤성 및 위킹(wicking) 특성을 향상시키기 위해 배터리로 형성하기 전에 분리막을 계면활성제로 코팅하는 것이 바람직할 수도 있다. 계면활성제는 이온 계면활성제와 같이, 강한 알칼리 환경에 안정한 것이다. 대안적으로, 분리막은 분리막의 습윤성을 향상시키기 위해 아크릴산 그래프팅을 겪을 수 있다.

[0040] 실시예

[0041] 시험 방법

[0042] KOH 전해질에서의 이온 저항은 이온 유동에 대한 분리막의 저항의 척도이며, 다음과 같이 구하였다. 샘플을 작은 조각($1" \times 1"$)들로 절단하고, 35% 수산화칼륨 중에 하룻밤 동안 침지시켜 완전한 습윤을 보장하였다. 샘플을 1 cm^2 윈도우로 노출시키면서 샘플을 2개의 테플론(Teflon)® 심(shim)들 사이에 개재하였다. 테플론® 심들과 샘플의 샌드위치를 2개의 백금 전극을 갖는 저항 셀 내에 두어서, 윈도우가 2개의 전극과 대면하도록 하였다. HP 밀리옴미터(HP milliohmeter)를 사용하여 1 kHz 에서 저항을 측정하였다. 테플론® 심들 사이에 어떠한 분리막도 없이 측정을 반복하였다. 2개의 판독값들 사이의 차이가 샘플의 저항(밀리옴)이다. 그 후에, 분리막 저항과 전극의 면적(이 경우에는 1 cm^2)을 곱하고, 그 결과를 밀리옴- cm^2 로 기록한다.

[0043] 평량은 본 명세서에 참고로 포함된 ASTM D-3776에 따라 측정하여 g/m^2 단위로 기록하였다.

[0044] 다공도는 g/m^2 단위의 샘플의 평량)을 g/cm^3 단위의 중합체 밀도로 그리고 마이크로미터 단위의 샘플 두께로 나누고, 100을 곱하고, 이어서 이를 100%에서 뺄으로써, 즉 퍼센트 다공도 = $100 - \text{평량}/(\text{밀도} \times \text{두께}) \times 100$ 으로 계산하였다.

[0045] 섬유 직경은 다음과 같이 측정하였다. 각각의 미세 섬유 층 샘플에서 5,000x 배율의 주사 전자 현미경(scanning electron microscope; SEM) 이미지 10개를 취하였다. 분명하게 구별 가능한 11개의 미세 섬유의 직경을 사진으로부터 측정하고 기록하였다. 결함(즉, 미세 섬유의 덩어리(lump), 중합체 드롭(drop), 미세 섬유의 교차부)은 포함시키지 않았다. 각각의 샘플에 대한 평균(중간) 섬유 직경을 계산하였다.

[0046] 두께를 본 명세서에 참고로 포함된 ASTM D1777에 따라 측정하였으며, 밀 단위로 기록하고 마이크로미터로 변환한다.

[0047] 평균 유동 기공 크기를, 모세관 유동 기공측정기(capillary flow porosimeter)(미국 뉴욕주 이타카 소재의 포러스 머티리얼즈, 인크.(Porous Materials, Inc.; PMI)의 모델 번호 CFP-34RTF8A-3-6-L4)를 사용하여 ASTM 규정 F 316의 자동 기포점 방법(automated bubble point method)을 이용함으로써 0.05 μm 내지 300 μm 의 기공 크기 직경을 갖는 멤브레인의 기공 크기 특징을 근사적으로 측정하는 ASTM 규정 E 1294-89, "자동 액체 기공측정

기를 사용하는 멤브레인 필터의 기공 크기 특징에 대한 표준 시험 방법(Standard Test Method for Pore Size Characteristics of Membrane Filters Using Automated Liquid Porosimeter)"에 따라 측정하였다. 개별 샘플(8, 20 또는 30 mm 직경)을 저 표면 장력 유체(16 다인/cm의 표면 장력을 갖는 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로펜 또는 "갈위크(Galwick)")로 습윤시켰다. 각각의 샘플을 홀더에 두었으며, 공기의 차동 압력을 가하여 샘플로부터 유체를 제거하였다. 습윤 유동이 건조 유동(습윤 용매가 없는 유동)의 절반과 동일해지는 차동 압력을 사용하여, 제공된 소프트웨어를 이용하여 평균 유동 기공 크기를 계산한다.

[0048] 인장 강도는 ASTM D5035-95, "직조 천의 파단력 및 연신율에 대한 표준 시험 방법(스트립 방법)(Standard Test Method for Breaking Force and Elongation of Textile Fabrics (Strip Method))"에 따라 측정하였고, 이를 kg/cm² 단위로 기록하였다.

[0049] 표면적은 BET 방법을 이용하여 측정하였다. BET(Branaur, Emmet and Teller) 이론은 고체 표면 상의 기체 흡착의 양을 표면적에 관련시킨다. 1 그램의 샘플을 샘플 챔버 내에 두었고, 액체 질소 내에 두어서 진공 하에서 탈기하였다. 샘플 표면으로부터 임의의 표면 흡착된 기체를 제거한 후에, 질소를 샘플에 도입한다. 표면 흡착에 의해 소모되는 질소의 체적을 측정하고, 표면적에 관련시킨다.

[0050] 암모니아 트래핑 용량(trapping capacity)은 ASTM D7129-09 "그래프팅된 배터리 분리막에서의 암모니아 트래핑의 측정을 위한 표준 시험 방법(Standard test method for determination of ammonia trapping in a grafted battery separator)"으로 측정하였다. 이 시험은 사전결정된 양의 분리막 및 암모니아 수산화물이 제어된 온도 하에서 하루 동안 컨디셔닝될 때 분리막에 의해 유지되는 암모니아의 양을 측정한다.

[0051] 1972년 8월 15일자로 허여된 미국 특허 제3,684,554호에 기재된 웨브의 증기 상태 표면 선평화를 이용하여, 연신 접합된 부직 웨브에 대한 4개의 상이한 레벨의 선평화를 실시하였다. 기본 프로세스는 고속(100 내지 200 ft/sec)에서 연속적으로 진행할 수 있는 기체 SO₃(건조 불활성 기체에서 2 내지 15 체적%)의 연속적인 블라스트와 건조 중합체 웨브를 접촉시키는 것을 수반한다. 선평화된 중합체 웨브를 탈이온수로 행궜다.

[0052] 선평화된 샘플에 대한 % 황은 마이크로-어날리시스, 인크.(Micro-Analysis, Inc.)(미국 델라웨어주 윌밍턴 소재)로 측정하였다. 황 분석은 2개의 절차 중 하나에 의해 수행된다. 카를로 에르바(Carlo Erba) 1108 황 자동분석기에서, 샘플은 전자 미량저울 상에서 칭량된 후에, 헬륨의 캐리어 기체로 양의 압력 하에서 유지되는 자동분석기 내로 도입된다. 동적 플래시 연소가 산소 분위기에서 대략 1400℃에서 발생한다. 임의의 불소를 제거하기 위해 기체들의 혼합물을 알루미늄 산화물(tungstic anhydride on alumina) 위로 그리고 이어서 산화제 텅스텐 산 무수물 위로 통과시킴으로써 정량적인 연소가 달성된다. 이어서, 혼합물은 구리 위로 통과해서 과잉 산소를 제거하고 질소의 산화물을 원소 질소로 환원시킨다. 생성된 혼합물은 60℃ 내지 80℃ 범위에서 일정한 온도로 유지되는 페라팩(Perapak) PQS를 함유하는 크로마토그래피 칼럼으로 보내지고, 개별 구성요소들이 분리되고 황은 이산화황으로서 용출된다. 이산화황은 열 전도 검출기에 의해 측정되고, 열 전도 검출기의 신호는 데이터 처리를 위해 컴퓨터로 공급된다.

[0053] LECO CHNS-932 분석기를 사용하면, CHNS 분석시의 연소의 생성물은 CO₂, H₂O, NO_x, 및 SO_x이다. 헬륨 캐리어에 의해 시스템을 통해 운반되는 기체는 WO₃ 및 구리로 채워진 산화 튜브를 통해 스위프(sweep)된다. 구리는 과잉 산소를 제거하여 SO₂로의 변환을 완료한다. 질소의 산화물은 N₂로 환원된다. 기체 혼합물은 H₂O 적외선 검출셀을 통해 스위프된 후, H₂O가 제거되는 워터 트랩(water trap)을 통해 지나간다. 이어서, 나머지 기체 혼합물은 각각 SO₂ 및 CO₂ IR 셀을 통해 지나간다. 이어서, SO₂ 및 CO₂가 제거되고, N₂가 열 전도 검출기를 통해 지나간다. 신호는 데이터 처리를 위해 컴퓨터로 공급된다.

[0054] 본 발명의 부직 시트를 나타내는 실시예 1 및 실시예 2를, 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제7,744,989호에 개시된 바와 같은 플래시 방사 기술로부터 제조하였는데, 이때 시트 접합에 앞서 추가적인 열 연신을 행하였다. 60 중량%의 노말 펜탄과 40 중량%의 사이클로펜탄의 방사제(spin agent) 중 (190℃ 및 2.16 kg 하중에서 ASTM D-1238에 따라 측정된) 0.7 g/10분의 용융 지수를 갖는 고밀도 폴리에틸렌의 20 중량% 농도로부터 미접합 부직 시트를 플래시 방사하였다. 실시예 1 및 실시예 2의 미접합 부직 시트를 연신하고, 전체 표면 접합시켰다. 상기 시트를, 146℃의 예열된 롤들, 146℃의 2쌍의 접합 롤들, 시트의 각각의 면에 대한 하나의 롤, 및 146℃의 백업 롤들 - 85 내지 90의 쇼어(Shore) A 경도계를 충족시키는 제형화된 고무에 의해 제조된 -, 및 2개의 냉각 롤들 사이에서 진행시켰다. 실시예 1 및 실시예 2를, 10 cm의 경간 거리(span length)를 갖는 2개의 예열된 롤들 사이에서 146℃의 접합 온도에서 30.5 m/min의 속도로 20% 연신시켰다. 실시예 1을 500 PLI

의 압력 하에서 캘린더링하였고, 실시예 2를 캘린더링 없이 제조하였다. 비교예 A는 평량 54.4 gsm의 상업적인 플래시 방사된 부직 시트 제품인 타이벡(Tyvek)® 1056D(미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 듀폰(DuPont)으로부터 입수가가능함)이었다. 시트 물성은 표 1 및 표 2에 주어져 있다.

[0055] 시트 연신을 행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1 및 실시예 2와 유사하게 비교예 B를 제조하였다. 미접합 부직 시트를 미국 특허 제7,744,989호에 개시된 바와 같이 전체 표면 접합시켰다. 시트의 각각의 면을 359 kPa 스팀 압력 및 91 m/min의 속도로 매끄러운 스팀 롤 위에서 진행시켰다.

[0056] 비교예 C 및 비교예 D는 미국 오하이오주 신시내티 소재의 미드웨스트 필터레이션 컴퍼니(Midwest Filtration Co.)로부터 구매된 상업적인 스펀본드-멜트블로운-스펀본드(SMS) 적층된 제품이고, 비교예 E는 폴리프로필렌으로 제조된 상업적인 부직물이고 NiMH 배터리용 분리막으로서 사용된다.

[0057] 표 1 및 표 2는 본 발명의 실시예가 시험된 비교예와 어떻게 비교되었는지를 나타낸다. 표 1 및 표 2의 데이터는 선평화되지 않는 샘플에 대한 것이다.

[0058] [표 1]

샘플	평량(g/m ²)	10 KPa에서의 두께(μm)	다공도(%) (계산됨)
실시예 1	37.3	91.4	57.5%
실시예 2	40.7	182.9	76.8%
비교예 A	54.2	172.7	67.2%
비교예 B	54.6	234.3	75.7%
비교예 C	61.0	381.2	83.3%
비교예 D	88.1	491.7	81.3%
비교예 E	63.8	144.2	53.8%

[0059]

[0060] [표 2]

샘플	최소 기공 크기(μm)	평균 기공 크기(μm)	최대 기공 크기(μm)	최대 기공 크기/평균 기공 크기	최대 기공 크기/최소 기공 크기	표면적 (m ² /g)
실시예 1	0.5	3.4	12.0	3.5	22.0	1.15
실시예 2	0.6	8.3	22.6	2.7	37.7	0.72
비교예 A	0.2	2.1	7.4	3.5	38.4	4.80
비교예 B	0.4	2.9	10.0	3.4	22.9	3.43
비교예 C	6.5	9.8	20.7	2.1	3.2	0.41
비교예 D	4.3	7.7	23.7	3.1	5.6	0.47
비교예 E	3.4	13.3	36.1	2.7	10.5	0.22

[0061]

[0062] 표 3은 선평화 전후에 획득된 결과들을 나타낸다. 실시예 1-1 및 실시예 2-1은 인장 강도의 작은 손실만을 갖는 선평화 후의 우수한 암모니아 트래핑 능력을 입증하였다.

[0063] [표 3]

샘플	황 함량(%)	암모니아 트래핑 (mmol/g)	MD 인장 강도(N/cm)
실시예 1	0	0	38.8
실시예 1-1	3.62	0.1679	25.7
실시예 2	0	0	40.7
실시예 2-1	2.02	0.4479	37.6
비교예 C	0.0	0.0	22.1
비교예 C-1	1.5	0.176	9.9
비교예 D	0.0	0.00	41.3
비교예 D-1	3.1	0.13	15.7

[0064]