

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
H01M 2/16

(11) 공개번호
(43) 공개일자

10-2005-0047089
2005년05월19일

(21) 출원번호 10-2005-7002005
(22) 출원일자 2005년02월03일
번역문 제출일자 2005년02월03일
(86) 국제출원번호 PCT/SE2003/001337
국제출원출원일자 2003년08월28일

(87) 국제공개번호 WO 2004/021478
국제공개일자 2004년03월11일

(30) 우선권주장 0202553-4 2002년08월29일 스웨덴(SE)

(71) 출원인 에에프에프 파워 아베
스웨덴 에스-422 49 히싱스 바카 세인트 요르겐스 베그 14체
(72) 발명자 닐손 오베
스웨덴, 에스-442 32 쿤엘브, 폰틴바아건 50

(74) 대리인 김윤배
이범일
조영신

심사청구 : 없음

(54) 분리기, 분리기를 갖는 전지 및 분리기의 제조방법

명세서

기술분야

본 발명은 전지용 분리기 및 적어도 하나의 이와 같은 분리기를 갖는 전지에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이와 같은 분리기의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

엔진, 라이트, 보조 전력 등을 작동시키기 위한 전지는 전극에 저장된 에너지를 갖는 전기화학 전류원이다. 전극은 적어도 하나의 캐소드(전지의 양극에 연결된 양전극), 적어도 하나의 애노드(전지의 음극에 연결된 음전극) 및 전해질로 이루어진 전기화학 시스템을 형성한다.

상기 목적을 위한 가장 일반적인 저장 시스템은 납전지 및 니켈-카드뮴 전지이다. 몇몇 다른 시스템이 개발 중이며, 예를 들면 Ni-MH로, 이것은 NiCd 전지를 대체한다. 상기 전지 시스템은 물 기재 전해질을 갖지만, 다른 시스템은 유기 전해질을 요구하고 염 용융물을 갖는 전지도 있다.

예를 들면, 강력한 기계적 힘을 통해 동일한 전지의 캐소드와 애노드가 함께 압축되면 핵선(short-circuit)이 일어난다. 핵선은 매우 강력하여 폭발이 일어날 수 있다. 그로므로, 거의 모든 경우에 있어서, 각 캐소드와 애노드 사이에 분리 기벽이 놓여야 한다. 분리벽(분리기)은 전기적으로 비-전도성이어야 하지만 전극 간에 비교적 제한없이 전류가 통과할 정도로 다공성이어야 한다.

특정 구조물에서, 분리기는 전극 간의 전체 길이를 차지하며, 특히 이 거리가 짧은 경우 그렇다. 몇몇 시스템에서, 예를 들면 납 전지에서, 셀 반응에 참여하는 전해질과 황산의 양은 전지로부터 추출되어지기 바라는 용량에 맞춰져야 한다. 이와 같은 이유로 전극 길이는 초대형으로 제작될 수 있고 리브(rib)를 갖는 분리기를 제조하는 것이 필요할 수 있다. 이들 리브는 이들이 전극을 지지할 수 있는 높이 및 구조로 제공된다. 물 기재 전해질을 갖는 전지용 분리기의 통상적인 다공도는 50~75%일 수 있다.

분리기의 재료는 전해질의 조성물에 따라 변한다. PVC는 알칼리성 전해질 뿐만 아니라 산에서도 화학적으로 안정하기 때문에 일반적인 재료이다. 더 개량된 전지에서, 고온 작업에서 예를 들면 질화붕소 용융물이 사용될 수 있다. 몇몇 경우에, 전해질은 예를 들면 NaS 전지와 같이 액체 형태이도록 배열되고, 전극이 고체 Al₂O₃로 이루어진 경우 분리기는 제거된다.

납 전지에서 특정한 재료가 사용되고 있다. 즉, 화학적으로 내성 유리의 극미세 섬유로, 두께가 0.5mm에서 최대 2mm이 고 다공도가 약 95%인 매트를 형성한다. 이와 같은 매트는 많은 양의 산 전해질을 함유할 수 있지만, 쉽게 함께 압축될 수 있다. 그러므로, 예를 들면, 두께가 1mm ~ 0.5mm인 글래스 울 분리기(AGM-분리기; AGM=Absorptive Glass Mat)를 통과하기 위해 겨우 약 80kPa의 압력이 필요하다.

AGM 분리기는 납 전지에서 유용한 두개의 특성을 갖는다. 분리기는 양 전극에서 활성 물질에 대해 넣어졌을 때, 전극으로부터 나온 입자들이 합선이 비교적 쉽게 나타나는 전지 용기의 저부로 떨어지는 것을 막는다.

두번째 유리한 특성은 분리기가 산으로 완전히 포화되지 않는다면, 분리기의 구멍들에 분포되어 있는 황산을 갖는 능력이다. 이 특성은 방전동안 양극에 형성되는 산소가 분리기를 통해 통과되도록 하며 음극에서, 소위 산소 가스 재조합으로 불리는 물로 환원될 수 있게 한다.

특히 무-관리 납 전지에서 이들 장점들이 이용되는데, 기압이 지나치게 높아지면 열리는 오직 하나의 뱀브만을 갖는 밀폐된 전지를 만드는 것이 가능하기 때문이다. 또한 소위 슬러지 공간으로 불리는 전극 밑과 전극 위의 공간이 크게 제거될 수 있어 단위 용적당 더 높은 용량에 도달 할 수 있다.

전지 및 그의 응용에 대한 요구는 매우 다양한 구조물을 가져왔다. 납 전지에 있어서 두개의 주요 형태가 있다: 압출 평면 양전극을 갖는 전지 및 양극의 관형 전극을 갖는 전지. 후자는 다공성 하우징에 양성의 활성 물질을 포함하고, PAM이 납 또는 납합금의 전류 공급기를 둘러싼다. PAM을 둘러싸는 튜브는 전체에 대해 본래 양호한 지지체이다. PAM의 압축이 일어나면, 여기서 중심 전류 도체가 부식되고 납보다 큰 용적을 갖는 이산화납이 형성된다. 이들 튜브형 전극은 사이클의 횟수로 측정하여 압출 평면 전극보다 긴 수명을 갖는다고 알려져 있다. 이 이유는 압력이 상기 팽창을 통해 발생하는 것으로 생각된다.

납 전지에서 전극의 방전에 관하여, 활성 물질이 팽창되고, 그것에 의해 전극은 다른 입자들 간의 접촉이 약해짐에 따라 같은 시간에 더 다공성이 될 것이다. 이 팽창은 계속되고 내부 입자 접촉이 깨어질 때 까지 다수의 방전과 함께 계속된다.

이 효과는 상기의 튜브형 전극에 관해서와 같이 방전 동안 전극에 대해 기계적 압력이 제공됨에 의해 중화될 수 있다. 그러나 특정 팽창은 활성 물질이 잘 이용되도록 하기 위해 허용된다. AGM 분리기에서의 유리 섬유의 스프링 작용을 통해 이와 같은 형태의 분리기가 이 목적에 아주 적당할 것이다. 그러나, 대부분의 경우, 전지에서 내부 저항을 최소화하기 위해 가능한 한 분리기를 얇게 제작하고자 하는 요구가 있고, 이와 같은 분리기는 스프링 작용 효과가 멈출 때까지 함께 압축된다. 80kPa 보다 높은 압력을 일반적이지 않다. 얇은(함께 압축된) 분리기, 즉 0.5mm 정도의 분리기는 덴드리트(dendrites)에 걸친 합선의 위험을 가져온다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 선행기술의 문제점을 피하는 것이고, 특히 전지의 용량 및 수명 뿐만 아니라 분리기 재료의 안정성 및 관리성의 개선을 제공하는 것이다.

이 목적은 분리기 및 전지에서 각 독립항의 특징적 부분의 특성을 통해 상기로부터 얻어진다.

본 발명에 따른 분리기는 분리기 구조의 봉괴 없이 조립동안 높은 기계적 압력을 겪을 수 있다.

본 발명의 차이는 분리기에 하중이 경감될 때 분리기의 섬유가 초기 두께를 필수적으로 유지할 수 있는 능력을 손실함 없이 기계적 하중을 견딜 수 있는 방법으로 함께 연결되는 것이다. 섬유가 서로에 대해 움직이지 않는 것도 본 발명의 목적이다. 더욱기, 본 발명은 최대 300 kPa까지의 하중을 견딜 수 있는 분리기의 생산을 고려한다.

또한, 본 발명에서 섬유들을 함께 연결하는 것은 나노 입자들의 풍부함 및 농축에 의해 달성되고 이후 액상(용매)의 건조시에 교차점에서 그들과 섬유들을 함께 결합시키는 것에 의해 달성된다.

본 발명에 따르면, 상기 나노 입자들은 물 또는 다른 용매에 상기 입자들의 분산물을 침가시키는 것으로 분리기에 공급되고, 그 후 분리기는 건조된다. 이 결과, 문제의 전지에 사용된 전해질로부터의 공격을 견디는 섬유의 교차점에서 서로 다른 입자의 안정하고 영구적인 결합이 형성된다.

콜로이드성 나노 입자라는 용어는 나노미터 영역에서 입자들이 사용 액체 중 분산을 유지하여 안정한 콜로이드를 형성하도록 작은 크기를 갖는 입자를 의미한다. 입자들의 작은 크기는 상기 안정하고 영구적인 결합의 형성에도 기여한다.

문제의 입자의 표면은 전기 전하를 갖는 표면결합기를 갖기 때문에, 입자들은 액상(용매)에 분산되어 있을 때 서로 반발할 것이다. 용매를 제거하면, 입자들은 서로 및 섬유에 가까워지고 분리된 입자들 간에 결합가교가 형성되어 본 발명의 안정성을 가져올 것이다.

상기 콜로이드성 나노 입자를 포함하는, 바람직하기는 SiO_2 의 결합제로 포화된 액체는 분리기를 포화시키기 위해 분리기에 공급된다.

본 발명은 특히 높은 기계적 압력이 전극 및 분리기에 적용될 때 적용할 수 있다. 본 발명은 분리기를 갖는 모든 전지에 적용될 수 있지만, 본 발명은 특히 긴 수명 사이클을 위해 양극 납 전지에 대해 기재된다.

상기 건조 방법 이외에, 약 300°C~700°C의 온도에서 풍부한 분리기의 열 처리를 통해 교차점의 재료가 더욱 단단해지고 그것에 의해 더욱 안정한 분리기가 된다.

특히, 무기 섬유는 유리로 제조되고 이것은 경제적 및 기술적으로 유용한 재료이다. 특별히, 본 발명에 따른 분리기는 AGM 재료를 포함할 수 있다. 수용액 중의 SiO₂를 포함하는 분산액에 더하여, 경제적이고 쉽게 유지 보수 가능한 분산 뿐만 아니라 섬유에서 유리 위에 스스로 잘 결합하는 재료가 얻어진다.

총 분리기 중량의 약 20~60중량%로 포함되는 결합제에 의해, 강도와 탄성간의 양호한 균형이 얻어지고, 이것은 결합제가 전체 분리기 중량의 약 25~45%를 포함할 때 두드러진다.

본 발명은 또한 전지, 바람직하기는 상기에 따라 그리고 고압하에서 분리기가 조립된 양극 납 전지에 관한 것이다.

추가의 이점은 본 발명의 다른 면에 의해 달성된다.

JP 2001283810에서 텐드리트의 침투를 막기 위해 유리 섬유 사이에 위치한 입자들을 갖는 분리기를 얻기 위해, 분산된 입자를 함유하는 액체에 AGM 분리기를 침윤시키는 것이 알려져 있다. 이것에 의해 이들 분리기는 시판되는 것보다 얇게 제조된다. 증가된 유연성이 달성되는지 또는 분리기가 고압에 견딜 수 있는지는 언급되지 않았다.

(작은) 전극 길이에 분리기를 적응시키는 다른 방법이 Brecht에 의해 기재되어 있다(US Pat. 5,091,275 Febr. 25, 1992). 콜로이드성 SiO₂와 수용액 중의 황산염의 결합제가 분리기에 공급된다. 분리기는 압축된 상태로 건조되어 SiO₂와 황산염은 하나의 응고물로 결합된다. 분리기는 전극 사이의 셀에 장착되고, 산을 첨가한 후 결합제가 용해된다. 그것에 의해 분리기가 팽창되어 전극과 분리기 사이에 양호한 접촉을 제공한다. 그러나, 이 문헌으로부터 산을 공급한 후, 이 응고물이 용해되고 유리 섬유와 함께 결합하지 않는다는 것이 분명해졌다.

본 명세서에 의도된 미처리 AGM 분리기(AGM=Absorptive Glass Mat)는 100%의 높은 화학강도를 갖는 유리로 이루어진다. 섬유 직경은 재료의 90%에서 1μm 미만일 수 있다. 미처리 AGM으로 이루어진 분리기는 특히, 황산 또는 물로 채워졌을 때(습식 강도) 기계적으로 약하고 낮은 인열저항을 갖는다. 미처리 AGM 분리기에서 확실한 유연성이 관찰될 수 있다: 이것에 중량이 놓이고 이어서 되돌렸을 때, 하중이 유리 섬유가 부러질 정도로 높지 않았다면 잠시 후 이것은 초기 두께를 유지할 것이다.

그러나, 건식 및 습식 건조기의 하중 사이에는 어느 정도의 차이가 있다. 습식 분리기는 이후 어느 정도 덜 탄성적일 것이고 생산에서 전극 및 분리기에 적용된 압력은 감소될 것이다.

상기와 같이, 분리기의 유연성은 전지의 수명 뿐만 아니라 용량에 있어서도 필수적이다. 분리기는 전지 수명동안 활성 물질에 대해 높고 일정한 압력을 유지할 수 있어야 하지만, 동시에 방전 후 활성 물질의 팽창을 허용하는 유연성을 가져야 한다. 그후, 하중이 시작되면, 분리기는 초기 두께로 돌아가도록 활성 물질의 압착을 얻기 위해 움추려져야(spring back) 한다. 본 발명은 이와 같은 유연성을 얻는 것을 유도한다.

분리기는 종종 구멍 제조 물질의 혼합물을 갖는 플라스틱으로 제조된다. 유리 섬유 분리기는 유기 물질과 결합될 수 있다. 그러나, 유기 화합물은 PbO₂와의 접촉을 피해야만 하는데, 이들은 CO₂로 산화되어 벨브 조절된 전지에서 산소 가스 재조합을 어렵게 하기 때문이다. 본 발명에 따르면, 오직 무기 화합물만이 분리기 재료 및 침윤제(결합제)로 사용된다.

본 발명의 바람직한 구현예에 따라, 분명한 유연성 및 높은 다공도를 갖는 기계적으로 강한 분리기를 얻기 위해, AGM 분리기를 나노 입자 형태의 콜로이드 SiO₂의 분산액에 침윤시킨다.

다른 SiO₂ 농도 및 다른 입자 크기를 갖는, 각각 상품명 "BINDZIL" 및 "NYACOL"의 제품이 EKA Chemicals에 의해 제조된다. 여기서는 입자 크기가 15 nm인 "BINDZIL"이 선택되었지만 본 발명이 상기 품질 또는 상기 제품으로 제한되는 것은 아니며 다른 종류의 분산된 콜로이드 나노 입자도 관련된다.

상기 분리기의 기본 재료에서 유리섬유는 코일에 느슨하게 놓여있고 분리기에 유리 타래가 가압하에 곧게 될 때 발생되는 어느정도의 유연성을 제공한다. 분산을 통해 분리기에 공급되는 SiO₂ 입자들은 교차점에서 섬유와 함께 건조 후 결합되어 강도가 증가하고 기계적 압력에 대한 내성이 얻어진다. 분리기에 있는 모든 섬유들이 이와 같은 방법으로 결합된 것이 아니므로 유연성의 어떤 부분은 남아 있다.

"BINDZIL 30/220"은 SiO₂의 함량으로 30% 용액이고, 침윤 전에 BINDZIL 30/220의 10~50% 용액(SiO₂ 3.5~16.4 중량%에 해당), 바람직하기는 BINDZIL 30/220 20% 용액(SiO₂ 6.9 중량%에 해당)으로 희석된다. 용액은, 두께가 약 8.5mm인 분리기중에 예를 들면 약 10ml/100cm²의 양으로, 분리기에 공급된다. 공급되는 부피는 변화될 수 있고 당연히 분리기의 두께에도 의존한다. BINDZIL 30/220의 15~35% 용액, 바람직하기는 25~30%으로 희석을 통해 얻어진 용액을 사용하는 것은 경직성, 유연성 및 대부분의 적용에 알맞는 남아있는 다공도 사이에 바람직한 균형을 가져오므로 유리하다는 것이 증명되었다.

약 110°C에서 건조시킨 후, 침윤 전에 섬유로서 유연하고 유연성이 있었던 분리기는 이제 단단해지지만 다소의 유연성을 갖게 된다. 적어도 300°C 및 최대 700°C까지의 추가 온도 상승은 매우 단단한 분리기를 제공한다. 이와 같은 방법으로 침윤된 분리기는 전지 조립물에서 평면 시트로 다룰 수 있다. 유리 섬유의 경우, 약 500°C 영역의 특정 온도가 유리하고 더 높은 온도에서 유리는 부정적으로 작용한다.

상기 정의된 퍼센트는 BINDZIL 30/220에 관한 것이다. 더욱 실제적인 측정은 결합제, 즉 건조 SiO₂가 첨가된 퍼센트로 정의된다. 그러므로, 표 1에서 "%BINDZIL"은 "SiO₂ g/유리 g"으로도 적을 수 있다. AGM 분리기의 다공도는 높고(약 95~96%) 첨가된 재료에 의해 거의 영향을 받지 않는다. 여기서 SiO₂와 다공도간의 관계가 나타난다.

표 1.

BINDZIL (%)*	표면중량(g/m ²)	결합제(%)	SiO ₂ /유리(g/g)	다공도(%)
0	132	0	0	95
10	168	21	0.27	94.6
20	204	35	0.54	93.2
50	312	58	1.36	89

*수용액 중의 %BINDZIL 30/220에 관하여, 예를 들면 20% = 20ml BINDZIL + 8 ml aq.dest.

실시예 및 일반적으로 분리기 재료로서 미세 유리가 논의되었다. 분리기는 다른 미네랄 섬유를 기재로 하여도 제조된다. 이들은 콜로이드성 SiO₂와 동일한 방법으로 함께 결합되지만 또한 Al₂O₃, Al(OH)₃, TiO₂ 및 그 이상의 콜로이드성 입자들과 함께 대부분의 다른 금속 산화물도 적당한 결합제일 수 있고 그러므로 본 발명에 포함된다. 예로서 Al₂O₃ 섬유는 콜로이드 SiO₂ 및 또한 Al(OH)₃ 와 TiO₂에 의해 결합된다. 섬유 재료들의 다른 결합의 대부분 - 침윤제/결합제가 사용될 수 있고 본 발명에 포함된다.

납 전지는 PAM의 팽창을 막는 특정 기계적 압력을 PAM이 겪도록 배열된다. 동시에 압력이 PAM에 대해 적용됨에 따라 동일한 압력이 음성 활성 재료(NAM)에 일어난다. 방전된 상태에서 다공성 리드로 이루어지는 NAM은 PAM보다 부드러우므로, PAM은 측정을 하지 않는다고 해도 두께가 감소될 것이다. 이 결점을 보완하기 위해, 본 발명에 따라 압력 흡수 그리드가 음전극에 포함된다.

PAM과 NAM 사이에 놓인 AGM 분리기에 최대 80kPa의 압력을 갖는 전지가 이미 알려져 있다. 본 발명에 따라 전극에 대한 높은 기계적 적용 압력을 음전극에서 압력을 지탱하는 장비와 AGM 타입의 침윤된 분리기에 결합하는 것이 가능하다. 이 장비는 압력 몰드 그리드 또는 양극 전지의 중간 벽의 돌출부일 수 있다. 통상적인 전지에서, NAM은 그의 외형을 따라 음 그리드에 공급되기 때문에 음전극에서 이 압력을 대부분 문제가 없다.

본 발명의 적용은 고전류의 하전 및 방전을 위해 고안된 양극 납전지에 관하여 기재될 것이다. 그러나, 이것은 본 발명을 이 구현예로 제한하는 것은 아니며 본 발명은 납 전지의 모든 다른 구조물과 다른 타입의 전지에 우선적으로 채택될 수 있다는 것을 고려하여 선택된 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 양극 전지의 도면이다.

도 2는 하중의 증가 및 감소에서 침윤되거나 또는 침윤 없이 AGM 분리기의 압축을 나타낸 도면이다.

도 3은 음극에서 압력에 저항하기 위한 그리드이다.

도 4는 세미-양극 전지 유니트이다.

도 5는 본 발명에 따른 분리기를 갖는 양극 전지의 수명이다.

도 6a는 비처리 유리 섬유 매트중의 유리 섬유의 전자 미세 현미경이다.

도 6b는 SiO₂가 본 발명에 따른 유리 섬유 매트 중의 유리 섬유와 어떻게 결합하였는가를 나타내는 전자 미세 현미경이다.

실시예

전지용 분리기를 형성하는 하기 유리 섬유에 관하여 말한 점은 섬유를 형성할 수 있는 다른 무기 화합물에 대해서도 또한 사실이다.

본 발명은 전지용 보강된 분리기, 상기 분리기를 갖는 전지 및 이와 같은 전지의 제조방법에 관한 것이다. 이와 같은 전지는 전극에 대한 약 80 내지 250 kPa의 기계적 압력을 갖는 음극 부분에 압력 지탱 장비, 바람직하기는 플라스틱의 장비를 갖는다. 분리기는 재료의 부러짐 없이 상기 압력을 지탱할 것이며 분명한 유연성을 가질 것이다.

완전한 방전을 위한 약 0.5~1분의 방전 시간에 대응하는 높은 전류를 위한 전지는 납 전지 내부의 내부 저항이 낮아지도 른 짧은 전극 거리를 가져야만 한다. 더욱이, 전극 및 전지의 다른 성분들은 전극 표면에 걸쳐 전류의 균일한 분포가 얻어지도록 구성된다. 이와 같은 전지의 바람직한 구현예는 미국 특허 제 5,550,211로부터 알려진 바와 같이 양극 구성물이다. 이 전지는 상기 충전 및 방전 상황을 위해 구성된다. 적어도 150 kPa 그리고 바람직하기는 200kPa의 기계적 압력을 양호한 수명을 갖는 전지를 제공한다. 본 발명의 설명은 상기 특허에 결합하지만, 그 구조물에 결합해야 하는 것은 아니다.

도 1을 참조로 하여, 양극 전지의 전극(1)은 전자 유도벽의 각 측면상의 PAM(5) 및 NAM(7)을 갖는 전자 유도벽(6)을 포함한다. 특히 상기 미국 특허 제 5,510,211호에 따른 전지에서 각 양극 전극(1)은 분리기(4)에 대해 공간을 제공하도록 구성된 프레임(2)에 고정된다. 5개의 양극 전극과 2개의 단극 말단 전극(2)이 함께 12V 양극 전지를 형성한다. 벽(6)은 다공성 화학 디스크(예를 들면 20 × 15cm)로 이루어지고, 이들의 구멍은 전기 전도성을 갖기 위해 납 또는 납합금으로 채워진다.

산화납, 물, 황산 및 소위 팽창제의 혼합물을 포함하는 음의 질량(mass)이 습식 상태로 세라믹 납-충전 디스크의 한 측면 위에 약 1mm으로 그리드의 두께를 넘지 않는 두께로 공급된다.

양의 질량은 물과 미리 제조된 4 염기 횡산납($4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$)의 혼합물을 포함하고 양극 전극의 다른 측면에 납이 충전된 다공성 세라믹 디스크에 대해 공급된다. 건조 후에, 형성 과정이 실시되고 음의 질량은 다공성 Pb로 전이되고 그 후에 음의 질량은 다공성 Pb로 전이되고 양의 질량은 당업자에게 잘 알려진 바와 같은 방법으로 다공성 PbO_2 로 전이된다.

전극 표면보다 다소 크고 두께가 0.85mm인 분리기(4)가 BINDZIL 30/220으로 제조되었고 이하 실시예에 따라 기재되었다. 분리기는 110 °C에서 밤새도록 건조되었다. 조립시에, 모든 전극 사이에 분리기를 갖도록 제조되었고 분리기는 압력을 통해 0.7mm까지 압착되었다.

형성하고 세척한 후, 말단 전극을 극(pole), 양극 전극 및 분리기가 함께 파일에 갖도록 장착하였고 200kPa의 압력까지 전압 로드를 이용하여 압착하였다.

다른 압력이 선택될 수 있고 여기서 분리기는 도 2에 나타낸 침윤 액체에서 더 많거나 작은 양의 BINDZIL로 침윤된다. 이 도면은 하중 압력의 함수로서 압착을 나타낸다. 하중은 분리기가 완전히 압축될 때까지 약 25~50kPa로 단계적으로 상승한다. 그리고 나서, 분리기는 단계별로 하중이 감소되고, 그에 따라 두께가 증가된다.

도면으로부터, 비-침윤된 분리기가 이미 약 15kPa로 0.7mm까지 압축되고, 반면에 20% BINDAIL($=0.42\text{g SiO}_2/\text{g 유리}$)에 의해서는 100kPa에, 그리고 50% BINDAIL($=1.05\text{g/g}$)에 의해서는 100kPa에 도달하였다는 것이 관찰된다. 비-침윤된 분리기로 압력 250 kPa에 도달하기 위해, 각각 두께가 0.85mm이고 0.7mm까지 압축되는 2개의 분리기를 갖는 것이 요구된다.

또 다른 바람직한 구현예에서, 도 4를 참조로, 양극 전극이 2개의 절반(half)으로 생산되었다. 하나의 절반은 납-충진된 세라믹 디스크 상에 적용된 활성 물질을 갖는 양극 전극의 양의 부분을 포함하고, 다른 하나의 절반은 압력을 약화시키기 위한 그리드를 갖는 납 구리 판상에 놓인 활성 물질을 갖는 음의 부분을 포함한다.

전극 절반들은 각 프레임에 포함되고 분리기를 위한 공간을 형성하도록 함께 놓인다. BINDZIL로 침윤된 본 발명에 따른 분리기(4)는 이들 전극들 사이에 놓인다. 분리기는 예를 들면 두께가 0.85mm이고 침윤의 양이 50% BINDZIL인 경우 200kPa의 압력이 요구되는 0.7mm로 압축된다. 분리기를 갖는 이들 전극은 열 압착에 의해 또는 당업자에게 잘 알려진 방법으로 2V 단위로 밀봉된다. 이 유니트와 동일한 방법으로 제조된 임의의 수의 유니트가 파일에 함께 놓이고 각각 전압 로드에 대해 구동되어 양호한 전기 접촉이 모든 유니트간에 얻어진다.

전자 현미경으로 관찰한 바에 따르면, 도 6b에서 유리 섬유의 대부분의 교차점은 무수 SiO_2 에 의해 잠긴다는 것이 분명하다. 이 잠김은 놀랍게도 안정하고 아마도 공급 혼탁액 뿐 아니라 기존 재료가 동일한 기본 조성을 갖는다는 것에 의존할 것이다. 화학적 안정성 역시 매우 양호하다: AGM의 조각을 30% BINDZIL 30/220 용액(0.52g/g 에 해당)으로 침윤시키고 젖은 상태에서 90°로 접었고 110 °C에서 밤새도록 건조시켰다. 그리고 나서 시편을 밀도가 1.30인 황산에 12달 동안 유지시켰다. 형태나 압력에 대한 내성이 관찰되지 않았다. 비교를 위해 도 6a는 대응하는 비처리된 유리 섬유 구조를 나타낸다.

실시예 1

전극 표면이 16.6cm²인 4V의 2개의 양극 한편에는(A) 각각 두께가 0.85mm인 두개의 AGM형 침윤된 분리기를, 다른 편에는(B) 두께가 0.85mm이고 27% BINDZIL로 침윤된 AGM형 분리기를 장착하였다. 두 셀의 분리기를, 첫번째 전지는 250kPa, 두번째 전지는 150kPa의 압력으로 0.7mm(전극 길이)로 압착하였다.

전지를 다음과 같이 순환시켰다: 5.4A로 10초 방전 + 2.16A로 25초 충전 + 5초 휴식 등으로 20시간동안, 그리고 나서 전지를 4시간 동안 완전히 충전하였다. 그 다음, 순환을 계속 하였다. 용량을 측정하기 위해 격주로 0.3A로 방전을 하였다. 순환 회수의 함수로서 방전 시간을 도 5에 나타내었다. 도면으로부터, 더욱 일반적인 전지와 비교하여 본 발명에 따른 전지의 실질적 수명은 상당히 다르다는 것이 분명하다. 실제로, 처리된 분리기는 처리 안된 두개의 분리기보다 뛰어났다.

실시예 2

20.5×13.5×0.85mm 두께의 AGM형의 비-침윤된 분리기로 제조한 27% BINDZIL의 분리기를 분리기보다 다소 큰 구멍이 뚫린 알루미늄 플레이트에 놓았다. BINDZIL 용액은 BINDZIL 30/220 27ml를 100ml로 희석하여 제조하였다. 이 용액 26g을 중심으로부터 가장자리를 향해 분리기에 공급하였다. 마지막으로 분리기를 갖는 알루미늄 플레이트를 기울여 놓고 추가 1g의 용액을 상부 가장자리를 따라 공급하였다. 분리기를 동일한 종류의 알루미늄판으로 덮었다. 분리기를 110°C의 오븐에서 밤새도록 건조시켰다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

무기 섬유의 팬형 구조물을 포함하는 전지용 분리기로, 상기 분리기는 용매가 결합제를 형성하도록 건조되었을 때 섬유의 교차점에 농축되어 있는 콜로이드성 무기 나노 입자 분산액에 침윤되어 있는 것을 특징으로 하는 분리기.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 분리기는 상당히 큰 경직성을 얻기 위해 300~700°C의 온도에서 처리되어 있는 것을 특징으로 하는 분리기.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 무기 섬유가 유리 섬유, 미네랄 섬유, 금속 섬유의 군의 어느 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 분리기.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 결합제는 SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, TiO_2 의 군의 어느 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 분리기.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 결합제가 전체 분리기 중량의 약 20%~60%로 포함되는 것을 특징으로 하는 분리기.

청구항 6.

제 5항에 있어서, 상기 결합제가 전체 분리기 중량의 약 25~45%로 포함되는 것을 특징으로 하는 분리기.

청구항 7.

양전극과 음전극, 분리기 및 전해질을 갖는 전지로, 제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 따른 분리기를 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 8.

제 7항에 있어서, 전지가 그것의 전극에서 100kPa 이상, 바람직하기는 150~250kPa의 압력으로 장착되는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 9.

제7항 또는 제8항에 있어서, 결합제가, 80~250 kPa의 외압에서 두께의 약 80%까지 압착될 수 있는 양으로 분리기에 공급된 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 10.

제7항 내지 제9항 중 어느 하나의 항에 있어서, 압력이 완화된 그리드가 각각의 음 전극에 위치하는 것을 특징으로 하는, 양극형의 전지.

청구항 11.

제7항 내지 제10항 중 어느 하나의 항에 있어서, 전지가 황산 전해질을 갖는 납전지를 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 12.

전지용 분리기의 제조방법으로, 여기서 무기 섬유를 포함하는 디스크-형 구조물을 사용하고, 상기 분리기를 용매가 결합제를 형성하도록 건조되었을 때 섬유의 교차점에서 동축되어 있는 콜로이드성 무기 나노입자의 분산액에 침윤시키는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13.

제 12항에 있어서, 용매의 건조가 상승된 온도에서의 건조를 통해 얻어지는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 14.

제12항 또는 제13항에 있어서, 용매를 건조시킨 후 상기 교차점에서 결합의 상당히 큰 경직성을 얻기 위해 분리기를 300~700°C의 온도에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 15.

제12항 내지 제14항 중 어느 하나의 항에 있어서, 유리 섬유, 미네랄 섬유, 금속 섬유의 군의 어느 재료를 포함하는 무기 섬유가 사용되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 16.

제12항 내지 제15항 중 어느 하나의 항에 있어서, SiO_2 , Al_2O_3 , Al(OH)_3 , TiO_2 의 군 유래의 결합제가 사용되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 17.

제12항 내지 제16항 중 어느 하나의 항에 있어서, 결합제가 전체 분리기 중량의 약 20~60%로 포함되도록 하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 18.

제12항 내지 제17항 중 어느 하나의 항에 있어서, 결합제가 전체 분리기 중량의 약 25~45%로 포함되도록 하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

요약

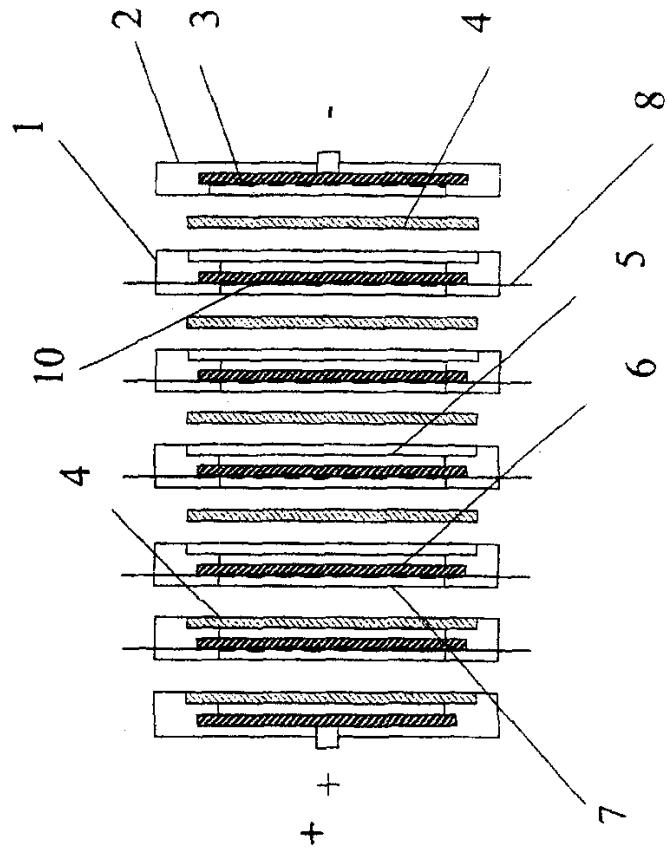
무기 섬유의 플레이트형 구조물을 포함하는 전지용 분리기로서 상기 분리기는 용매가 결합제를 형성하기 위해 건조되면 섬유의 교차점에서 풍부하게 되는 콜로이드성 무기 나노 입자들의 혼택액으로 침윤된다. 본 발명은 활성 재료상에 고압의 이와 같은 분리기를 포함하는 전지 및 이와 같은 분리기를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도

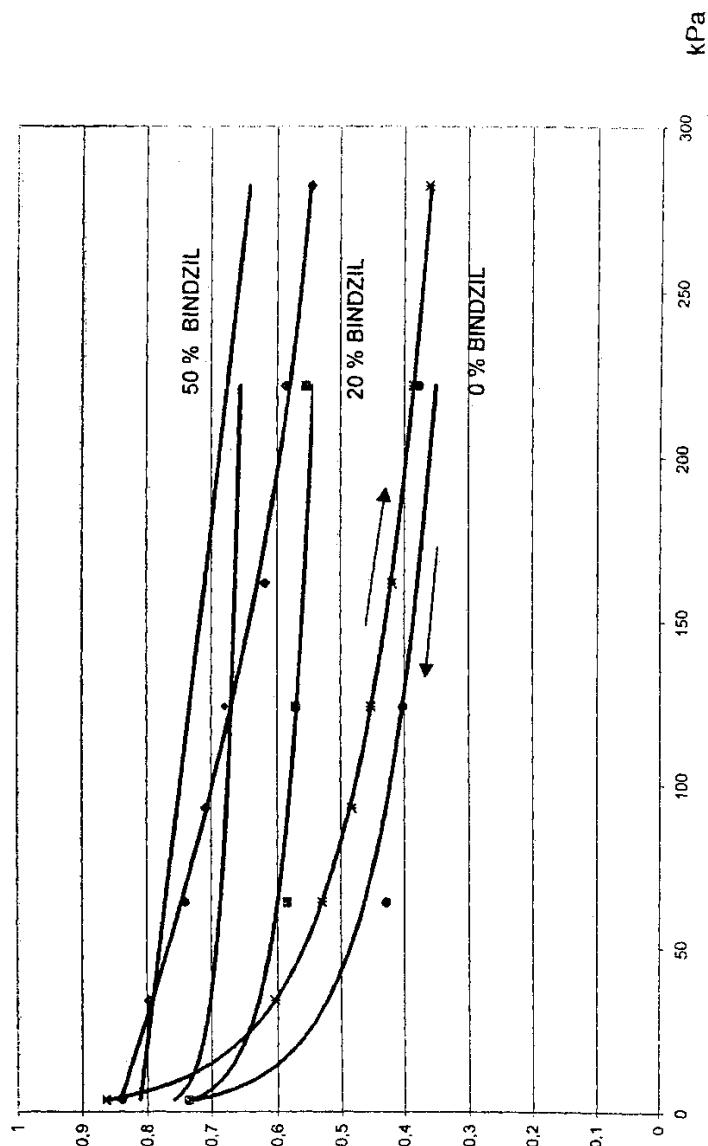
도 1

도면

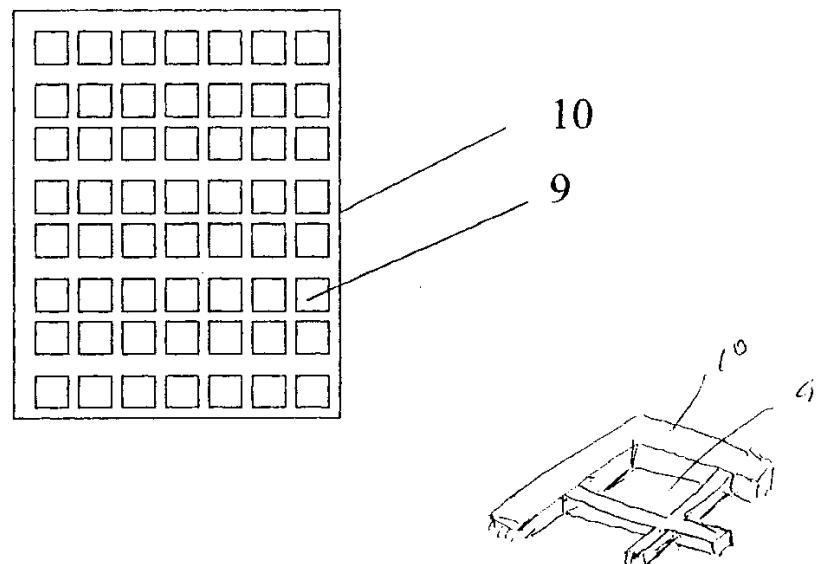
도면1



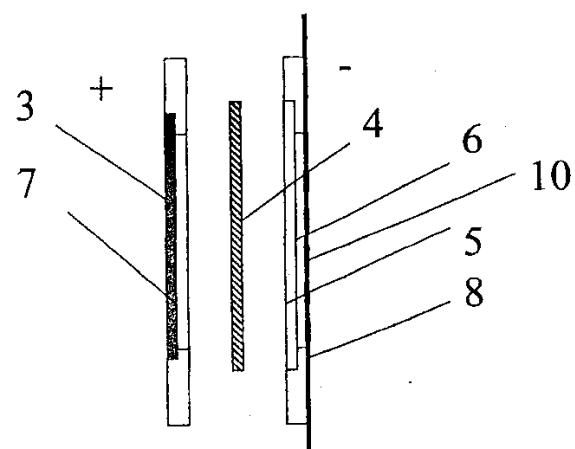
도면2



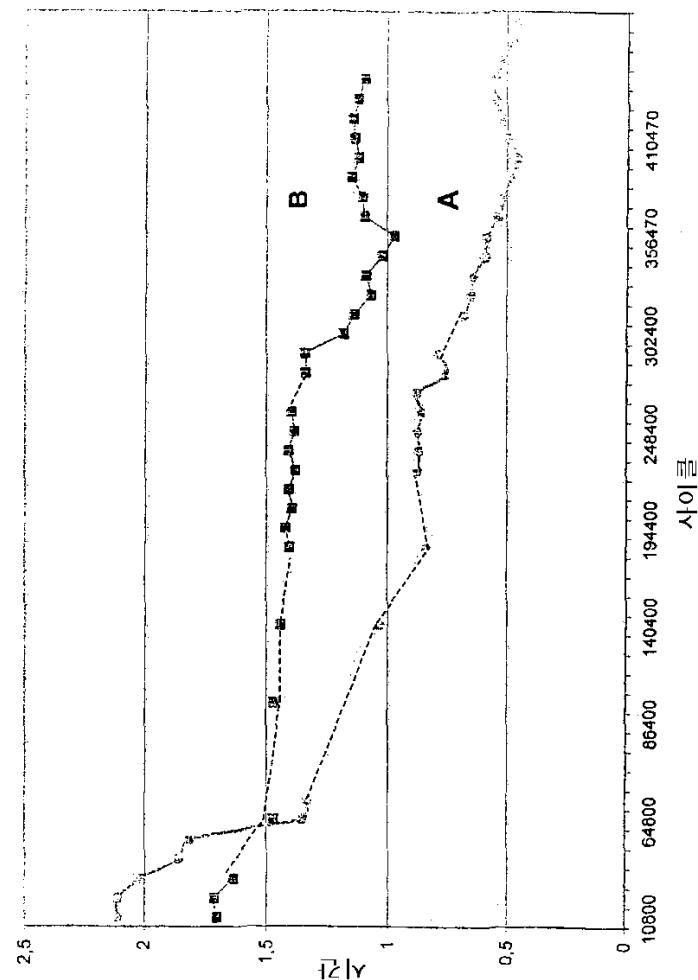
도면3



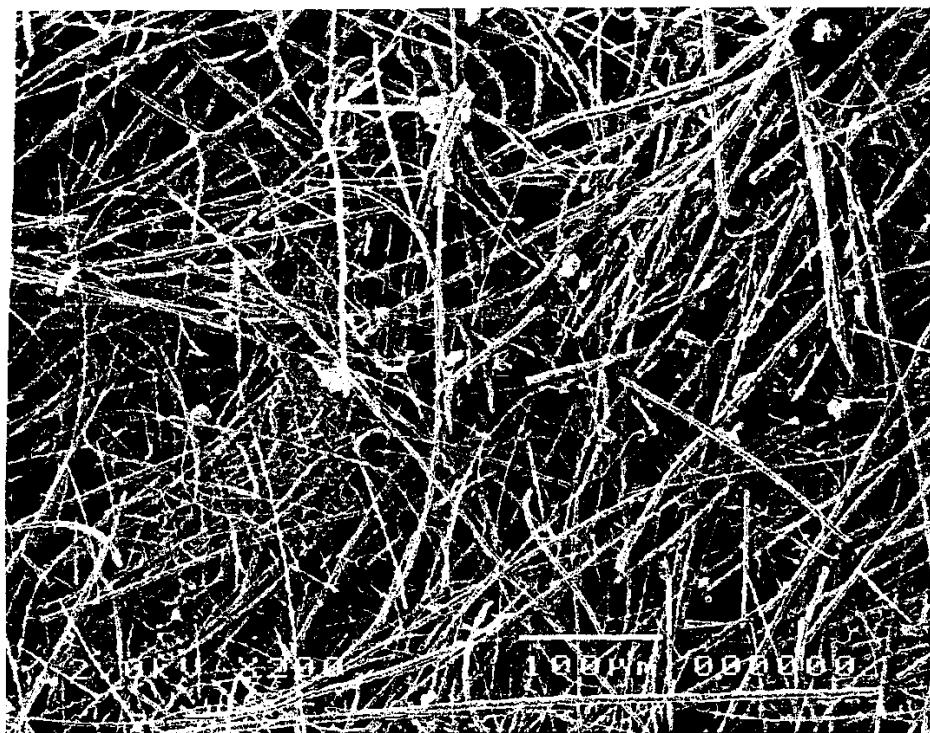
도면4



도면5



도면6



도면7

