(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102046301 B
(45)授权公告日 2013.09.25

(21)申请号 200980120605.1
(22)申请日 2009.05.29
(30)优先权数据
08104209.5 2008.06.02 EP
61/058,060 2008.06.02 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.12.02
(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2009/056601 2009.05.29
(87)PCT申请的公布数据
WO2009/147084 EN 2009.12.10
(73)专利权人 爱克发-格法特公司
地址 比利时莫策尔
专利权人 维多有限公司
(72)发明人 W·穆斯 B·科本 W·多延
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 薛峰
(51)Int.Cl.
B05C 9/04(2006.01)
B05C 5/02(2006.01)
B01D 67/00(2006.01)
B01D 69/06(2006.01)
B01D 69/10(2006.01)
C08J 5/00(2006.01)
(56)对比文件
EP 0926749 A2,1999.06.30,
WO 93/15529 A1,1993.08.05,
US 5776251 A,1998.07.07,
US 5650011 A,1997.07.22,
US 5882407 A,1999.03.16,
CN 1403492 A,2003.03.19,
EP 1298740 A2,2003.04.02,
CN 101035927 A,2007.09.12,
审查员 李慧

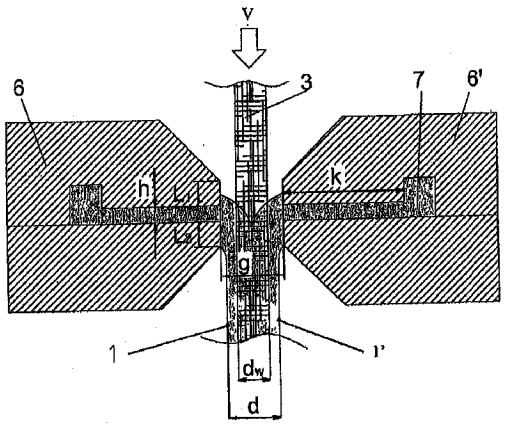
权利要求书1页 说明书15页 附图2页

(54)发明名称

用于生产离子可渗透网加强分离器的工艺

(57)摘要

工艺包括以下步骤:(i)提供细长多孔网,所述细长多孔网包括两个外表面;(ii)在两个浸渍头之间将所述细长多孔网向下输送,浸渍头包括两个狭缝,每个狭缝具有与所述细长多孔网基本上平行的基本上垂直的上下狭缝面,从而给所述细长多孔网的两个表面同时提供基本上相同量的掺杂剂,该掺杂剂包括至少一种薄膜聚合物和其至少一种溶剂;(iii)由此用所述掺杂剂完全浸渍所述细长多孔网,并且在其厚度与在其中一个下狭缝面和与之最近的所述细长多孔网表面之间的间隙无关的所述细长多孔网的所述外表面上提供基本上相同厚度的掺杂剂层;(iv)用至少一种非溶剂使得与所述细长多孔网相关联的所述掺杂剂进行对称相转化,由此形成薄膜;以及(v)从所述薄膜中去除用于所述至少一种薄膜聚合物的所述至少一种溶剂的残余物,由此生产出离子可渗透网加强分离器,其中所述掺杂剂是剪切变薄的,并且步骤(iv)和(v)是任选同时进行的;以及可用它们获得的分离器。



CN 102046301 B

1. 一种用于生产离子可渗透网加强分离器工艺，包括以下步骤：

(i) 提供细长多孔网，所述细长多孔网包括两个最外表面；

(ii) 在两个浸渍头 (6,6') 之间将所述细长多孔网向下输送，所述浸渍头包括与所述细长多孔网平行的两个狭缝，每个狭缝具有上和下狭缝面，所述面具有垂直取向或者与垂直方向偏差不超过 10° 的取向，从而给所述细长多孔网的两个表面同时提供计量的掺杂剂量，在两个表面上的所述量相同或者与相同量偏差不超过 5%，所述掺杂剂包括至少一种薄膜聚合物和用于该聚合物的至少一种溶剂；

(iii) 由此用所述掺杂剂完全浸渍所述细长多孔网，并且在所述细长多孔网的所述最外表面的每个面上提供掺杂剂层，其具有相同厚度或者具有与相同厚度偏差不超过 5% 的厚度，所述厚度与所述下狭缝面之一和与其最近的所述细长多孔网表面之间的间隙无关；

(iv) 用至少一种非溶剂使得与所述细长多孔网相关联的所述掺杂剂紧随掺杂剂浸渍之后进行相转化，其中所述掺杂剂层的所述相转化在所述网的每个表面上是对称的，由此形成薄膜；以及

(v) 从所述薄膜中去除用于所述至少一种薄膜聚合物的所述至少一种溶剂的残余物，由此产生离子可渗透网加强分离器，

其特征在于所述掺杂剂在浸渍温度下在 $1s^{-1}$ 的剪切下的粘度与在 $100s^{-1}$ 的剪切下的粘度的比值至少为 2.5。

2. 如权利要求 1 所述的工艺，其中所述步骤 (iv) 和 (v) 是同时进行的。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的工艺，其中所述掺杂剂在浸渍温度下在 $1s^{-1}$ 的剪切下的粘度与在 $100s^{-1}$ 的剪切下的粘度的比值至少为 5。

4. 如权利要求 3 所述的工艺，其中所述掺杂剂还包含无机材料。

5. 如权利要求 4 所述的工艺，其中所述无机材料为金属氢氧化物或金属氧化物。

6. 如权利要求 5 所述的工艺，其中所述金属氧化物为锆氧化物或钛氧化物。

7. 如权利要求 1 所述的工艺，其中所述至少一种非溶剂为有机溶剂。

8. 如权利要求 1 所述的工艺，其中所述浸渍是采用挤出涂覆技术 进行的。

9. 如权利要求 1 所述的工艺，其中所述浸渍是采用狭缝涂覆技术进行的。

10. 如权利要求 1 所述的工艺，其中所述浸渍间歇地进行。

11. 如权利要求 1 所述的工艺，其中所述细长多孔网厚度至少为 100μm。

12. 如权利要求 1 所述的工艺，其中所述细长多孔网厚度至多为 1000μm。

13. 如权利要求 1 所述的工艺，其中分离器的总厚度与细长多孔网的厚度的比值小于 2.1。

14. 如权利要求1所述的工艺，其中所述细长多孔网具有30%至70%之间的开口区域。

15. 如权利要求 1 所述的工艺，其中所述细长多孔网具有 2 至 20 范围内的 MacMullin 数。

16. 如权利要求 1 所述的工艺，其中所述细长多孔网是对称的，并且在所述网的任一侧上具有基本上相同的孔隙尺寸或网眼尺寸。

17. 如权利要求 1 所述的工艺，其中所述细长多孔网为细长多孔织物。

18. 如权利要求 1 所述的工艺，其中所述细长多孔网为纺织物。

用于生产离子可渗透网加强分离器的工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及用在电化学应用中的离子可渗透网加强分离器。

背景技术

[0002] 温石棉长期用作碱性水电解的分离器材料。但是，由于已知的健康危险原因和石棉原材料的质量下降，石棉分离器正在被放弃。但是，合适的替代产品非常少，并且仍然存在主要与其在高温（高于80℃）下在强碱介质中的化学稳定性以及其优先的可润湿性相关的缺陷。

[0003] 已经采取了两种工艺来实现离子可渗透隔膜，两种工艺都依靠包含粘接剂的粘液的相转化以提供必要的多孔性。

[0004] GB1270133A 披露了一种向具有一定长度的行进网的两个表面同时涂覆液体涂覆组合物的工艺，其中网在两个相对的挤出 / 刮刀涂覆装置之间连续通过，每个装置具有至少一个刮削表面，并且以恒定的压力给每个刮削表面连续供给至少一种涂覆组合物一遍通过在网的表面或其上涂层和相应的刮削表面之间通过而形成至少一层涂层，所述涂覆组合物的液体供应压力如此平衡，从而将网保持在位于相对的刮削表面中间的稳定位置中。

[0005] US5650011 披露了一种用于向网例如细长网、塑料板和金属板涂敷涂覆液的双向型涂敷设备，其包括 ：在所述网以特定速度运动期间布置在网行进路径的相对侧面处的一对模具 ；形成在所述模具对中的每一个内的一对涂敷液容器 ；所述模具对每一个具有一对排出口，其设置在所述网行进路径沿着其宽度的相对侧面上，并且用于从所述那对液体容器中将所述涂覆液排出到所述网上 ；以及涂敷液供应装置，用于根据网行进速率乘以预设定的涂覆厚度和预设定的涂覆宽度来以每单位时间特定的供应量给所述那对液体容器供应所述涂覆液，以便通过所述排出口给所述网的所述相对侧面同时涂覆基本上相同量的所述涂覆液，从而以所述预定的涂覆厚度和所述预定的涂覆宽度在所述网上沉积所述涂覆液。

[0006] US5776251 披露了一种双向性涂覆设备，用于向网例如由布料制 成的长网、塑料薄膜、金属板、网状金属板和多孔金属板涂覆涂覆液，其包括 ：设在所述网的运送路径的相对侧面上的一对模具，每个所述模具具有用于保存所述涂覆液的液体容器，每个所述模具其顶端吧具有沿着网宽度方向延伸的排出口，用于将所述涂覆液体排出到所述网的相对侧面上，每个所述模具具有从液体容器向排出口延伸的涂覆液排出通道 ；涂覆液供应装置，用于给液体容器供应涂覆液，从而所述双向性涂覆设备通过从每个多束排出口将相同量所述涂覆液体排出到网上来向所述网的两面施加所述涂覆液体，所述排出口彼此相对设置并且每个都具有网进入侧边部和网出口侧边部，所述网入口侧边部比所述网出口侧边部更朝着所述网伸出，从而网出口侧边部在它们之间限定了出口间隙，网入口侧边部在它们之间形成有入口间隙，并且所述出口间隙比所述入口间隙更宽，从而防止了涂覆液体从所述排出口之间泄漏出，并且网出口侧边部每个都具有从涂覆液排出通道延伸至每个模具的顶端部分的弯曲表面，从而从排出通道排出的涂覆液的涂覆压力从与所述网进入侧边部相邻的更

低高度朝着与网出口侧边部相邻的更高高度增大。

[0007] US6174372 披露了用涂覆溶液涂覆沿着传输路径在行进方向上行进的网例如细长布料网、塑料薄膜、金属板、玻璃板、网状金属板以及多孔金属板的相对侧面上的涂覆设备，其包括：安装在所述传输路径的相对侧面上的模具；所述模具每个都包括用于在其内部存放涂覆溶液的容器；所述模具每个都具有沿着网宽度方向具有细长宽度的喷射口，用于喷射涂覆溶液；用于涂覆溶液的喷射通道基本上使得喷射口的细长宽度与每个所述容器连通；涂覆溶液供应装置，用于给所述容器提供一定量涂覆溶液，以便通过分别从所述喷射口将涂覆溶液喷射到网上来进行向网的相对侧面上喷射涂覆溶液；每个所述喷射通道具有旋转阀，并且基本上为圆柱形的旋转阀元件与喷射口的细长宽度的宽度平行并且沿着它延伸，该旋转阀元件在设置在第一角度范围内时打开所述喷射通道并且当设置在第二角度范围内时关闭了所述喷射通道；以及驱动装置，用于使得所述旋转阀的可旋转阀元件在所述第一角度范围和所述第二角度范围之间枢转，从而提供所述涂覆溶液的间歇流，以便向所述网施加间歇涂层。

[0008] EP1191622A1 披露了锂离子蓄电池分离器，其包括板材 (A)， 其平均膜厚为 10-35μm，基重为 6-20g/m^2，气体可渗透性 (JIS P8117) 不超过 100 秒，在 25℃下 MacMullin 数为 10 或更小并且 MacMullin× 平均膜厚值不大于 200μm。EP1191622A1 还披露了，该板材由纤维构成，并且构成板材的纤维的平均直径为板材 (A) 的平均膜厚的 1/2 至 1/10，其中板材 (A) 优选由聚酯、芬芳聚酰胺、聚亚苯基硫或聚烯烃或其两种或多种物质的组合物构成。EP1191622A1 还披露了，板材 (A) 优选为无纺网，并且除了板材 (A) 和多孔有机聚合物薄膜 (B) 之外，多孔薄膜必要时还可以包含有多孔无机纤维。

[0009] EP1191622A1 还披露了，分离器优选包括平均膜厚为 10-35μm 并且基重为 10-25g/m^2 的多孔薄膜，它包含有包围着板材 (A) 的多孔有机聚合物薄膜 (B)，其积聚着电解质溶液并且保持着它。EP1191622A1 披露了可以通过将该板材 (A) 浸渍并且涂覆到用来形成多孔有机聚合物薄膜 (B) 的聚合物溶液中然后去除该溶剂来获得该多孔薄膜。下面的工艺可以作为用于构造多孔薄膜的具体方法；1) 方法一，其中将用来形成多孔有机聚合物薄膜 (B) 的聚合物、溶解它并且与水兼容的溶剂以及分相剂（胶凝剂或孔形成剂）混合并且溶解在一起，然后将所得到的薄膜进入在水性凝结剂浴中以使得用来形成多孔有机聚合物薄膜 (B) 的聚合物凝结，并且最后清洗并且干燥以获得多孔薄膜；2) 方法二，其中将用来形成多孔有机聚合物薄膜 (B) 的聚合物、溶解它的挥发性溶剂以及增塑剂混合并且溶解在一起，并且用粘稠溶液浸泡并且涂覆该板，然后干燥以去除挥发性溶剂，之后增塑剂溶解然后用没有溶解用来形成多孔有机聚合物薄膜 (B) 的聚合物的挥发性溶剂吸取，并且进行干燥以获得多孔薄膜；以及 3) 方法三，其中将用来形成多孔有机聚合物薄膜 (B) 的聚合物与增塑剂混合，将该混合物加热以使得用来形成多孔有机聚合物薄膜 (B) 的聚合物塑化并且熔融，该掺杂剂浸泡并且涂覆网 (A)，之后将薄膜冷却以硬化，增塑剂溶解然后用没有溶解用来形成多孔有机聚合物薄膜 (B) 的聚合物的挥发性溶剂吸取，并且进行干燥以获得多孔薄膜。

[0010] EP1298740A 披露了用于生产由包围着多孔支撑物的有机聚合物化合物构成的复合多孔薄膜的生产方法，该方法包括采用涂覆设备用有机聚合物化合物和可水溶有机溶剂溶液（掺杂剂）涂覆多孔支撑物的两侧，随后对它进行气隙步骤并且将该经涂覆的多孔支

撑物输送到 包含有由水或水与作为所述有机溶剂的溶解的混合物构成的凝结溶液的凝结浴中，将所述多孔支撑物浸泡在所述凝结通道中，从而在所述涂覆多孔支撑物的两个表面上的涂覆薄膜直接与用于凝结的凝结通道接触，然后将它清洗并且干燥。EP1298740A 还披露了在支撑物的两侧上涂覆掺杂剂，例如在支撑物上涂覆聚烯烃细小多孔薄膜，其中认为实际上该掺杂剂没有充分渗透到内部，或者对于纤维形成的二维板支撑物例如无纺织物而言，其中掺杂剂充分渗透到内部。EP1298740A 还披露了这样的方法，涉及让掺杂剂通过具有跨支撑件运输路径上的规定间隙的两个相对模具，该间隙具有支撑件和模具唇部之间的较窄间隙，该模具唇部运输支撑件的出口端部，将出口唇部从模具排放部运输出并且在宽度方向上以定量方式供应的掺杂剂积累在液体池空间中，该控件通过相对于支撑件放置、允许连续浸渍和将掺杂剂配送到支撑件中而形成。在该系统中，涂覆膜厚度能够通过改变支撑件和模具唇部之间的间隙而控制，该模具唇部在唇部处于支撑件出口端部的尖端处运输出口端部。该工艺中明显地，湿层厚度通过支撑件和模具唇部之间的间隙确定。EP1298740A 中披露的“气隙阶梯”是一种阶梯，其中涂覆设备（例如配送 / 平滑化夹具或模具唇部）和凝结浴不直接接触，其目的之一是为了提供水平效应并由此实现掺杂剂在多孔支撑件两侧上的均匀涂覆。EP1298740A 中例证了不包含色素和凝结溶液的掺杂剂成分，其在下表中概括：

[0011]

实例 nr	PVdF 共聚物中，wt%				Mw	浓度 [wt%]	溶剂混合物（重量份数）				凝结溶液（重量份数）				
	VDF	HFP	CTFE	PFVE			DMAC	TPG	BD	PPG-400	H_2O	DMAC	TPG	BD	PPG-400
1	92.0	4.5	3.5	-	$4.1x10^5$	12	6	4	-	-	5	3	2	-	-
5	89.5	8.8	1.7	-	$6.8x10^5$	15	7	-	3	-	6	2.4	-	1.6	-
6	88.7	4.4	6.9	-	$5.3x10^5$	13.5	6	-	-	4	6	2	-	-	2
7	91.3	-	3.5	5.2	$1.0x10^6$	15	5	-	-	5	6	2	-	-	2
8	88.7	4.4	6.9	-	$5.3x10^5$	8	6	-	-	4	6	2	-	-	2
9	92.0	4.5	3.5	-	$4.1x10^5$	15	10	-	-	-	6	2.4	-	1.6	-

[0012] PFVE = 全氟乙烯醚 TPG = 三丙烯乙二醇醚 BD = 1,3- 丁二醇

[0013] JP10-64503A 披露了一种分离器，其为非织物和粘结层的集成复合物，并且还披露了其生产工艺并描述了通过将 PVdF 的溶液（掺杂剂）浇注到载体膜，然后在其上压非织物以利用凝结浴浸渍载体膜而生产非织物组成的 PVdF 基多孔膜。

[0014] 该方法的缺点在于获得的分离器具有较差的离子电导性。替代方法是在聚合物粘合剂溶液中使用掺杂剂（其为金属氧化物 / 金属氢氧化物的分散物）来提高离子传导率。

[0015] EP0232923A 披露了可离子渗透薄膜，其包括嵌入在颗粒状无机亲水性材料和有机聚合粘接剂的薄膜形成混合物中的有机织物。EP0232923A 还披露了制备这种可离子渗透薄膜的方法，其包括以下步骤：i) 在适当的溶剂中将颗粒状无机亲水性材料与聚合物粘接剂溶液混合以形成浆液；ii) 将所述浆液均匀地分散在惰性平坦表面上以形成湿片材；iii) 将经拉伸的有机织物浸入到该湿片材中；iv) 通过蒸发和 / 或浸滤去除溶剂；v) 从所述表面中去除该片材。

[0016] WO93/15529A 披露了制作具有在浸透电解质时不透气的对称结构的多孔薄膜的

方法，由此根据该方法，用在溶剂中的有机粘接剂形成溶液，并且通过浸没在有机非溶剂中进行提取来去除溶剂，其特征在于，在溶液中加入一定量金属氧化物和 / 或金属氢氧化物。WO93/15529A 还披露了根据该方法制作的薄膜以及优选在两个电极之间包含所述薄膜的电化学电池，其特征在于，该电池为碱性电池，并且薄膜浸透电解质，因此在两个电极之间形成分离器。WO93/15529A 例举说明了以聚砜作为粘接剂并且锆氧化物或锆氧化物和锌氧化物作为金属氧化物或氢氧化物为基础没有采用加强多孔聚合物支撑体的分离器。这种非加强分离器已经以 ZIRFON®分离器在市面上销售，并且具有良好的润湿性、较低的离子电阻和高起泡点，但是具有带有指状空腔的典型不对称孔结构，并且制造需要 30 分钟，所有这些并不理想。

[0017] WO2006/015462A 披露了用于制备可离子渗透片材加强分离器薄膜的方法，该方法包括以下步骤 :提供片材和合适的糊状物，沿着垂直方向引导所述片材，用所述糊状物均衡的涂覆所述片材的两面，并且向涂有糊状物的片材施加对称表面孔隙形成步骤和对称凝结步骤以生产出片材加强分离器薄膜。WO2006/015462A 还披露了一种片材加强分离器薄膜，其特征在于，所述片材设置在薄膜的中间，并且薄膜的两面具有相同的孔隙尺寸特征，并且还披露了一种用于提供片材加强分离器薄膜的设备，该设备包括用于片材拉伸控制的片材开卷工段、延展辊、采用能够用双面涂覆系统通过随着垂直（受引导的）片材 输送进行自动糊状物供给来进行双面涂覆的涂覆机以及处于加热凝结浴中的导辊。

[0018] W.Doyen 等人在 2007 年 11 月 4 日至 7 日在意大利的 Montecatini Terme 举行的世界氢技术大学上展示的宣传海报中披露了用于高温碱性水电解中的三种厚度 (250、500 和 950μm) 和两种温度型号 (80℃和 120℃）的高级分离器的进展，其被称为“NEW-ZIRFON® 分离器”。该“NEW-ZIRFON®分离器”用聚丙烯、EFTE 或 PEEK 织物加强，并且具有永久的亲水性、在强碱溶液中具有良好润湿性、低离子电阻（对于 550μm 厚的型号而言在 70℃的 6M KOH 中为 0.13Ω •cm^2），能够在高达 10kA/m^2 的电流密度下工作，没有尺寸变化，拉伸强度至少为 25Mpa，对称的孔隙结构，总孔隙率为 50-55％，起泡点高于 7 巴并且为在两面处具有相同孔隙（平均值 0.08μm) 的双表层，由此提供了防止气体混合的双重安全。W,Doyen 等人还披露了，在 WO2006/015462A 中所披露的连续垂直双面涂覆方法能够制造出 50cm 宽的分离器。但是，在 WO2006/015462A1 中所披露的生产技术没有使得自身能够大规模生产可离子渗透片材加强分离器薄膜。

[0019] 分离器的平滑度对于确保最佳性能而言是极为必要的。另外，最好研制出能够大规模生产可离子渗透片材加强分离器的制造技术。

发明内容

[0020] 本发明的一方面在于提供一种制造技术，其能够自动地进行大规模生产具有完全对称结构和基本上平坦表面的自支撑离子可渗透网加强分离器。

[0021] 本发明的还有一方面在于提供一种制造技术，其能够降低具有完全对称结构和基本上平坦表面的自支撑离子可渗透网加强分离器的生产成本。

[0022] 本发明的还有一方面在于提供一种制造技术，其能够提供在存在环的情况下在视觉检查时如所示一样非常光滑的分离器。

[0023] 从下面的说明书中将更加了解本发明的其它方面和优点。

[0024] 发明简述

[0025] 令人惊讶的是已经发现，在浸渍步骤之后并且在相转化步骤之前不必进行找平的情况下能够实现具有完全对称结构和基本上平坦表 面的自支撑离子可渗透网加强分离器。该薄膜表面的平坦度可以根据是否存在微观折皱或弯曲来进行评价。

[0026] 本发明的各个方面是通过用于生产离子可渗透网加强分离器的设备来实现的，该设备包括：双面型浸渍设备 (10)，其包括两个狭缝，每个狭缝具有基本上垂直的上下狭缝面，用来给细长多孔网的任一面同时提供预定计量的基本上相同量的掺杂剂；输送装置，提供了将所述细长多孔网基本上垂直向下输送穿过所述双面浸渍设备以及随后的相转化 (11)、凝结 (12) 和清洗站点，所述相转化站点 (11) 提供了将所述掺杂剂相转化并且所述凝结站点 (12) 提供了从所得到经相转化的掺杂剂中将溶剂凝结并且清洗，其中所述相转化站点 (11) 紧邻所述双面型浸渍设备 (10)，即双面型浸渍设备和相转化站点之间没有气隙。在清洗站点（未示出）中，在凝结站点中没有完全清洗的残余溶剂任选与来自掺杂剂层的其它可提取组分一起在该清洗站点中进一步被去除。

[0027] 本发明的各个方面还通过包括以下步骤的工艺来实现：(i) 提供细长多孔网，所述细长多孔网包括两个外表面；(ii) 在两个浸渍头 (6) 和 (6’) 之间将所述细长多孔网向下输送，浸渍头包括两个狭缝，每个狭缝具有基本上垂直的上下狭缝面，其与所述细长多孔网基本上平行，从而给计量的所述细长多孔网的两个表面同时提供基本上相同量的掺杂剂，该掺杂剂包括至少一种薄膜聚合物及其至少一种溶剂；(iii) 由此用所述掺杂剂完全浸渍所述细长多孔网，并且在其厚度与在其中一个下狭缝面和与之最近的所述细长多孔网表面之间的间隙无关的所述细长多孔网的所述外表面上提供基本上相同厚度的掺杂剂层；(iv) 用至少一种非溶剂使得与所述细长多孔网相关联的所述掺杂剂紧随掺杂剂浸渍之后进行对称相转化，由此形成薄膜；以及 (v) 从所述薄膜中去除用于所述至少一种薄膜聚合物的所述至少一种溶剂的残余物，由此生产出离子可渗透网加强分离器，其中所述掺杂剂是剪切变薄的，并且步骤 (iv) 和 (v) 是任选同时进行的。术语“对称相转化”在本发明中指的是所述掺杂剂层的所述相转化在所述网的每个表面上是对称的。

[0028] 本发明的各个方面还通过可由上述方法获得的离子可渗透网加强分离器来实现。

[0029] 本发明的各个方面还通过包括如上所述的至少一种离子可渗透网加强分离器的电解池来实现。

[0030] 本发明的各个方面还通过在电解池中使用如上所述至少一种离子可渗透网加强分离器来实现。

[0031] 详细描述

[0032] 定义

[0033] 在披露本发明中所用的术语“掺杂剂”指的是能够在至少一个随后的工艺步骤中转变成薄膜的组合物。

[0034] 在披露本发明中所用的术语“基本上平的”指的是没有任何宏观弯曲部。

[0035] 在披露本发明中所用的术语“基本上没有”指的是少于 10％。

[0036] 术语狭缝和模具在当前文本中可交换使用，并且指的是开口，这取决于采用狭缝或挤出涂覆技术将在浸渍过程期间从狭缝发出的掺杂剂沉积在细长多孔网上的粘弹性性能。狭缝和挤出涂覆技术属于被称为预定计量涂覆的涂覆方法，其中涂覆液体层的厚度原

则上通过供给模具的流量、细长多孔网的宽度和经过的基材速度来设定，并且与其它工艺变量无关。

[0037] 术语“狭缝的唇部”对于与织物输送方向垂直设置的狭缝而言指的是与位于狭缝的一侧或另一侧上的与输送方向平行的浸渍头的那些部分。

[0038] 在披露本发明中所用的术语“狭缝唇部的长度”指的是在与输送方向垂直的狭缝边缘和浸渍头的相邻部分与输送方向平行的边缘之间的距离，即在图 1 中的“L_1”或“L_2”。

[0039] 在披露本发明中所用的术语“狭缝面”指的是形成狭缝开口的四个侧面的表面。

[0040] 在披露本发明中所用的术语“狭缝开口高度”指的是在与织物的输送方向垂直的狭缝面之间的平均距离，即在图 1 中的“h”。

[0041] 在披露本发明中所用的术语“狭缝高度”指的是在狭缝开口和与狭缝连接的歧管之间的距离，即在图 1 中的 k。

[0042] 在披露本发明中所用的术语“基本上相同量”指的是偏差不超过 5％，

[0043] 在披露本发明中所用的术语“基本上垂直”指的是与垂直方向偏差不超过 10° 。

[0044] 缩写 ECFTE 代表乙烯和氯三氟乙烯共聚物，并且以商标名 HALAR®为众人所知。

[0045] 缩写 EFTE 代表乙烯和四氟乙烯共聚物。

附图说明

[0046] 图 1 显示出给细长多孔网提供基本上相同量掺杂剂的浸渍头 (6) 和 (6’)。

[0047] 图 2 显示出根据本发明的用于离子可渗透网加强分离器的生产线的示意图，其中 (8) 为供给辊，(9) 为补偿辊，(10) 为掺杂剂浸渍系统，(11) 为蒸汽相 (冷蒸汽) (用于相转变)，(12) 为浸泡浴 (用于凝结以及任选清洗)，(13) 为输送辊，并且 (14) 为卷绕辊。

具体实施方式

[0048] 用于生产离子可渗透网加强分离器的设备

[0049] 本发明的各个方面是通过用于生产离子可渗透网加强分离器的设备来实现的，该设备包括 :双面型浸渍设备 (10)，其包括两个狭缝，每个狭缝具有基本上垂直的上下狭缝面，用来给细长多孔网的任一面同时提供预定计量的基本上相同量的掺杂剂 ;输送装置，设置用于将所述细长多孔网基本上垂直向下输送穿过所述双面浸渍设备以及随后的相转化 (11)、凝结 (12) 和清洗站点，所述相转化站点 (11) 设置用于将所述掺杂剂相转化并且所述凝结站点 (12) 设置用于从所得到经相转化的掺杂剂中将溶剂凝结并且清洗，其中所述相转化站点 (11) 紧邻所述双面型浸渍设备 (10)。在清洗站点 (未示出) 中，在凝结站点中没有完全清洗的残余溶剂任选与来自掺杂剂层的其它可提取组分一起在该清洗站点中进一步被去除。

[0050] 根据本发明，根据该设备的第一实施方式，细长多孔网为细长多孔织物。

[0051] 根据本发明，根据该设备的第二实施方式，细长多孔网为网眼。

[0052] 根据本发明，根据该设备的第三实施方式，相转化站点 (11) 包 含有相转化介质 (例如水) 的规定蒸汽压力。

[0053] 根据本发明，根据该设备的第四实施方式，每个浸渍设备的下狭缝面之间的距离大于每个浸渍设备的上狭缝面之间的距离，并且下狭缝面相对于上狭缝面的插入对于两个

狭缝基本上是相同的。上狭缝面之间的间隙用于限制细长多孔网的过度运动和间隙。

[0054] 根据本发明，根据该设备的第五实施方式，每个浸渍设备的下狭缝面之间的距离大于每个浸渍设备的上狭缝面之间的距离；并且下狭缝面相对于上狭缝面的插入对于两个狭缝基本上是相同的；下狭缝面相对于上狭缝面的插入的范围是 100 到 300 μm。

[0055] 细长多孔网

[0056] 根据本发明，用在细长离子可渗透网加强分离器的细长多孔网包括细长多孔织物、多孔金属板和多孔陶瓷板。

[0057] 细长多孔网优选能够卷绕在卷绕辊上。

[0058] 细长多孔网优选具有至少 100 μm 的厚度。

[0059] 细长多孔网优选具有至多 1000 μm 的厚度。

[0060] 用于织物的合适材料包括聚丙烯 (PP)、聚酰胺 / 尼龙 (PA)、聚醚砜 (PES)、聚乙烯以及聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)，以及用于低温（≤ 80℃）应用的玄武岩以及聚醚醚酮 (PEEK)，三氟氯乙烯 (CTFE)，乙烯和四氟乙烯 (ETFE) 的共聚物，以及用于高温（≤ 120℃）应用的对 m- 聚芳基酰胺。这种织物可以是纺织的或者无纺的，但是优选是纺织的。合适织物的示例是：

[0061]

Nitex 03 - 190/57	基于 Filtration Division, Ruessclikon, Switzerland 的 Sefar Inc.提供的聚酰胺 66 细丝的编织物类型的网
Colback® CDF 70	基于 Nonwovens, Enka, North Carolina, USA 的 Colbond Inc.提供的聚酰胺 6 双组分细丝（PET 核，PA-6 表皮）的网络无纺网
NL 0510/47PW	来自 NBC Inc.的具有平机织物纹理的尼龙 6 网眼，网孔是 510μm，开口区域是 47%，经线网目数是 13.4/cm，纬线网目数是 13.4/cm，线直径是 235μm，厚度是 440μm，宽度是 102cm。
NL 0525/50PW	来自 NBC Inc.的具有平机织物纹理的尼龙 66 网眼，网孔是 525μm，开口区域是 50%，经线网目数是 13.4/cm，纬线网目数是 13.4/cm，线直径是 220μm，宽度是 102cm。
PT 0435/47PW	来自 NBC Inc.的具有平机织物纹理的聚酯网眼，网孔是 435μm，开口区域是 47%，经线网目数是 16.0/cm，纬线网目数是 16.0/cm，线直径是 200μm，厚度是 400μm，宽度是 102cm。
PP 0140/38PW	来自 NBC Inc.的具有 PW 机织物纹理的聚丙烯网眼，网孔是 140μm，开口区域是 38%，经线网目数是 47.2/cm，纬线网目数是 40.2/cm，线直径是 87μm，厚度是 190μm，宽度是 121cm。
PP 0445/51PW	来自 NBC Inc.的具有 PW 机织物纹理的聚丙烯网眼，网孔是 445μm，开口区域是 51%，经线网目数是 16.5/cm，纬线网目数是 15.7/cm，线直径是 176μm，厚度是 350μm，宽度是 102cm。
FC 0645/58PW	来自 NBC Inc.的具有平机织物纹理的 EFTE 网眼，网孔是 645μm，开口区域是 58%，经线网目数是 12.0/cm，纬线网目数是 12.0/cm，线直径是 200μm，厚度是 390μm，宽度是 102cm。
FC 0360/50PW	来自 NBC Inc.的具有平机织物纹理的 ETFE 网眼，网孔是 360μm，开口区域是 50%，经线网目数是 20.0/cm，纬线网目数是 20.0/cm，线直径是 150μm，厚度是 310μm，宽度是 102cm。

[0062] 在 150℃的温度下，ETFE 网织品在 45 分钟之后的平均卷曲为 10-15%，并且聚丙烯网眼的平均卷曲为＞ 30%。在 230℃的温度下，EFTE 网眼的平均卷曲大于 30%。

[0063] 细长多孔网的开口区域优选在 30 和 70%之间，并且在 40 至 60%范围内的开口区域尤其优选。

[0064] 孔隙或网孔优选平均直径为 100 至 1000 μm，并且 300 至 700 μm 的平均直径尤其

优选。

[0065] 细长多孔网优选对称，在网的任一面上具有基本上相同的孔隙尺寸 / 网眼尺寸。

[0066] 细长多孔网优选为纺织物。

[0067] 细长多孔网优选具有的 MacMullin 数范围为 2 至 20，并且尤其优选范围为 2 至 15。该 MacMullin 数为离子可渗透性的指标，并且它是电解质单独的导电率除以在电解质溶液浸渍在支撑物中的情况下的导电率的数值，即离子可渗透性随着该数增大而增大。

[0068] 生产分离器的工艺

[0069] 本发明的各个方面还通过包括以下步骤的工艺来实现 :(i) 提供细长多孔网，所述细长多孔网包括两个外表面 ;(ii) 在两个浸渍头 (6) 和 (6') 之间将所述细长多孔网向下输送，浸渍头包括两个狭缝，每个狭缝具有基本上垂直的上下狭缝面，其与所述细长多孔网基本上平行，从而给计量的所述细长多孔网的两个表面同时提供基本上相同量的掺杂剂，该掺杂剂包括至少一种薄膜聚合物及其至少一种溶剂 ;(iii) 由此用所述掺杂剂完全浸渍所述细长多孔网，并且在其厚度与在其中一个下狭缝面和与之最近的所述细长多孔网表面之间的间隙无关的所述细长多孔网的所述外表面上提供基本上相同厚度的掺杂剂层 ;(iv) 用至少一种非溶剂使得与所述细长多孔网相关联的所述掺杂剂紧随掺杂剂浸渍之后进行对称相转化，由此形成薄膜 ;以及 (v) 从所述薄膜中去除用于所述至少一种薄膜聚合物的所述至少一种溶剂的残余物，由此生产出离子可渗透网加强分离器，其中所述掺杂剂是剪切变薄的，并且步骤 (iv) 和 (v) 是任选同时进行的。术语“对称相转化”在本发明中指的是所述掺杂剂层的所述相转化在所述网的每个表面上是对称的。

[0070] 在该工艺中，湿层厚度是自调节的与其中通过在模具唇部和网之间的间隙来确定湿层厚度的工艺明显不同。在该工艺中，根据本发明，唇部在输送方向完全由掺杂剂润湿，并且在下唇部端部和细长多孔薄膜之间形成弯液面，并且在上唇部和细长多孔薄膜之间形成自调节弯液面。

[0071] 可以将这样得到的细长分离器切成希望的尺寸，或者如果是间歇浸渍，则在没有进行掺杂剂浸渍的地方切割该细长多孔网。

[0072] 两个浸渍头 (6) 和 (6') 的位置是可变的，并且在狭缝任一侧上的狭缝表面的位置相对于彼此也是可变的，即在上表面之间的距离可以小于在下表面之间的距离。已经发现，可以通过尤其在更薄例如厚度为 100 μ m 或 150 μ m 的细长多孔网的情况中将在两个浸渍头的下表面之间的距离设定得比在两个浸渍头的上表面之间的距离更高来减少在分离器中的波纹和卷曲。

[0073] 从掺杂剂 - 浸渍细长多孔网的两个侧面进行分离器形成。移动的空气沿着与输送方向相反的方向通过网眼逸出。分离器形成可以分成两个阶段 :表皮孔隙形成 (外孔隙) 和大量孔隙形成 (内孔隙)。通过与溶剂 2 的溶剂蒸汽 (即聚合物粘接剂的非溶剂) 或者溶剂 3(另一种溶剂，即可能载体蒸汽) 的溶剂蒸汽接触，从而导致聚合物粘接剂溶剂即溶剂 1 收缩，随后粘接剂聚合物凝结，从而形成表皮孔隙。通过从溶剂 1，即聚合物粘接剂溶剂通过从表皮形成步骤形成的孔隙扩散到溶剂 2 中来形成大量孔隙。在掺杂剂中的一种或多种溶剂的收缩可以通过与蒸汽 (蒸汽引起的相分离 (VIPS)) 和 / 或液体 (液体引起的相分离 (LIPS)) 接触来实现。这使得许多参数工具能够用来开发所期望的复合或复杂孔隙结构。在相转变过程期间使用蒸汽或液体决定了所获得的孔隙尺寸为 :在 VIPS 的情况下获得

≤ 10μm 的孔隙尺寸，在 LIPS 的情况下获得≤ 50nm 的孔隙尺寸。薄膜聚合物和色素的选择在孔隙尺寸上也有影响。

[0074] 已知的是，这种薄膜的结构取决于溶剂去除的速度。该速度根据非溶剂的选择而明显不同。在“Desalination”，80(1991)167-180 (Elsevier Science Publishers) 中发表的文章“Pore Size Control Technique in the Spinning of Polysulfone Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes”中描述了非溶剂在超滤薄膜的结构上的影响。将在 N- 甲基 - 吡咯烷酮中的聚砜溶液浸没在也被称为凝结剂的各种非溶剂中。由此，显然在采用水作为非溶剂的情况下，获得指状孔隙，而在采用其它非溶剂，例如乙醇，尤其是异丙醇来浸渍时，获得细小对称孔隙结构。在具有指状孔隙的薄膜情况下，不能总是确保气密性。在例如电化学电池中的通常厚度薄膜情况下，一个或多个孔隙能够横向延伸穿过薄膜。还有在例如电化学电池结构中焊接薄膜时或者在该表面受损时，在用水作为非溶剂制成的薄膜中会出现漏气。浸渍在有机非溶剂中使之能够获得对称薄膜，这在充满电解液时是气密的，但是这些薄膜的离子导电性在它们充满电解质时较低，从而它们不能应用在电化学电池中。如在 WO93/015529A 中所披露的一样，可以通过将金属氧化物或金属氢氧化物结合到掺杂剂中来改善这些薄膜的结构和离子导电性。金属氧化物或氢氧化物其相对于至少一种薄膜聚合物的重量比优选为 2 ： 1 至 19 ： 1。

[0075] 相转换剂为这样一种溶剂，其对于至少一种薄膜聚合物而言是弱溶剂，并且包括水蒸汽相（水蒸汽或冷蒸汽，优选蒸汽压力为 0.02 至 5 巴，并且尤其优选的是蒸汽压力为 0.05 至 0.2 巴）、水和醇例如聚丙二醇、乙二醇、三丙二醇、1-3 丁二醇、1-4 丁二醇、聚乙二醇一乙基醚、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、多元醇，例如丙三醇。如果采用水浴作为相转变的水蒸汽源，则可以通过在水浴表面上进行强制对流或者通过让在加热水浴上方的封闭区域中的大气例如整夜与下面加热水浴均衡来得到蒸汽。当在水浴中出现相转变时，当从水中的掺杂剂中去除的溶剂浓度达到 20wt％时，优选应该更换水。

[0076] 可选的是，可以通过溶剂蒸发（干相转变）来进行薄膜形成。掺杂剂可以包括两种溶剂，在该情况中，沸点更低的溶剂首先蒸发，并且形成薄膜组合物。沸点更高的溶剂夹杂在薄膜组合物的孔隙中，并且之后蒸发。

[0077] 根据本发明，根据该工艺的第一实施方式，掺杂剂还包含有无机材料。无机材料具有提高薄膜导电性的效果。

[0078] 根据本发明，根据该工艺的第二实施方式，掺杂剂还包含有金属 氢氧化物或金属氧化物，例如锆氧化物如 ZrO_2 或钛氧化物如 TiO_2。

[0079] 根据本发明，根据该工艺的第三实施方式，掺杂剂还包括孔隙形成促进材料，其浓度优选为 0.2 至 5wt％，并且浓度为 0.5 至 2wt％尤其优选。孔隙形成促进材料的示例为聚乙烯基吡咯烷酮。

[0080] 根据本发明，根据该工艺的第四实施方式，至少一种非溶剂为有机溶剂。

[0081] 根据本发明，根据该工艺的第五实施方式，采用挤出涂覆技术进行浸渍。在采用挤出涂覆技术时，在浸渍温度下的掺杂剂优选具有在 $1s^{-1}$ 的剪切速率下的大于 10^3mPa.s 的粘度。

[0082] 根据本发明，根据该工艺的第六实施方式，采用狭缝涂覆技术进行浸渍。在采用狭缝涂覆技术时，在浸渍温度下的掺杂剂优选具有在 $1s^{-1}$ 的剪切速率下的 1-500mPa.s 范围内

的粘度。

[0083] 根据本发明，根据该工艺的第七实施方式，间歇地进行浸渍。

[0084] 根据本发明，根据该工艺的第八实施方式，以不同的组分给多于一层的细长多孔网提供掺杂剂，由此给薄膜赋予具有不同组分的最外层。

[0085] 图 1 更详细地示意性显示出用于在规定连续区域外进行浸渍的掺杂剂浸渍系统，其中集成渗透通道也填充有掺杂剂。v 为 3D 间隔织物的输送速度，(1) 和 (1') 为 3D 间隔织物的第一和第二部分，并且 (2) 为在用单纤维间隔线 (3) 保持的 3D 间隔织物的第一和第二部分之间的空间。(6) 和 (6') 为浸渍头，(7) 为掺杂剂，k 为在狭缝开口和与狭缝连接的歧管之间的距离，h 为在与织物输送方向垂直的狭缝表面之间的平均距离。“g”为在下狭缝表面之间的间隙。

[0086] 如果所有所需量的掺杂剂没有损失地沉积，则将由织物完全吸收的由供应源提供的量 Q(m^3/s) 由公式 (1) 表示：

[0087] $Q = v \times d \times w$ (1)

[0088] 其中 d 为湿层厚度 (m)；w 为浸渍（浇注）宽度 (m)；并且 v 为输送速度 (m/s)。换句话说，湿层厚度 d 直接取决于流量 Q（体积 /s），而不是取决于涂覆间隙 $= (g-d_x)/2$，其中形成封闭的弯液面，即液体桥。

[0089] 在狭缝的唇部和细长多孔网之间的距离范围优选为 0 至 1mm。狭缝唇部的长度 L_1 和 L_2 范围优选为 0.25 至 25mm。狭缝开口高度范围 优选为 0.2 至 2mm。狭缝高度范围优选为 10 至 100mm。

[0090] 根据本发明，根据该工艺的第九实施方式，该工艺为不需要任何手动干预的工艺，即是全自动连续工艺。

[0091] 根据本发明，根据该工艺的第十实施方式，该工艺的输送速度 / 工艺速度至少为 0.5m/ 分钟，并且优选的是输送速度范围为 0.5 至 5m/ 分钟。

[0092] 根据本发明，根据该工艺的第十一实施方式，液体掺杂剂不会累积在由狭缝表面相对于细长多孔网定位而导致的液体池空间中。

[0093] 掺杂剂

[0094] 根据本发明，根据该工艺的第十二实施方式，掺杂剂包括至少一种薄膜聚合物和用于该聚合物的至少一种有机溶剂，并且任选还包含至少一种孔隙形成促进材料。

[0095] 根据本发明，根据该工艺的第十三实施方式，掺杂剂包括至少一种薄膜聚合物、至少一种孔隙形成促进材料以及至少一种极性有机溶剂，并且任选还包含至少一种孔隙形成促进材料。

[0096] 根据本发明，根据该工艺的第十四实施方式，掺杂剂包括至少一种薄膜聚合物、至少一种极性溶剂以及至少一种稳定剂，例如丙三醇，而且任选还包含至少一种孔隙形成促进材料。

[0097] 在完成相转换过程之后但是在干燥之前，还可以加入亲水和稳定剂，例如聚丙二醇、乙二醇、丙三醇、聚乙二醇，例如 PEG8000 和 PEG20000、丙三醇、多元醇，例如丙三醇、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸十一烷酯 (DUP)、异壬酸和新癸酸。

[0098] 溶剂混合物中的经常变化将导致不同膜形貌并由此导致不同的薄膜性能。

[0099] 适当的薄膜聚合物包括聚砜 (PSU)、聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚丙烯腈 (PAN)，聚环氧乙烷 (PEO)，聚甲基丙烯酸甲酯或者其共聚物。从耐氧化还原和成膜性能来看，PVDF、VDF 共聚物以及主要由 PVDF 组成的有机聚合化合物是特别优选的。在这些物质中，偏氟乙烯 (VDF)、四氟丙烯 (HFP) 和三氟氯乙烯 (CTFE) 的三元共聚物是优选的，因为它们具有优异的膨胀性能、耐热性以及对电极的粘合性。

[0100] 适当的孔隙形成促进材料包括聚合物。适当的亲水聚合物包括聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP)，交联的聚乙烯基吡咯烷酮 (PVPP)，聚乙烯醇，聚乙酸乙烯酯，甲基纤维素和聚环氧乙烷。

[0101] 适当的无机材料包括 TiO_2，HfO_2，Al_2O_3，ZrO_2，$Zr_3(PO_4)_4$，Y_2O_3，SiO_2，钙钛矿氧化物材料，SiC 和 C(Pt/Rh/Ru)，金属氧化物和氢氧化物是优选的，例如氧化锆或者氧化钛。无机氧化物和氢氧化物还具有额外的优势，可以提高离子可渗透的织物增强的分离器的离子传导性。

[0102] 适当的极性有机溶剂包括 N- 甲基 - 吡咯烷酮 (NMP)，N- 乙基 - 吡咯烷酮 (NEP)，N，N- 二甲基甲酰胺 (DMF)，甲酰胺，二甲基亚砜 (DMSO)，N,N- 二甲基乙酰胺 (DMAC)，乙腈和其混合物。通过将聚砜 -NMP 溶剂浸入到水中形成的膜是多孔的。但是，通过将聚砜 -NMP-THF 溶剂浸入到水中可以形成不同的薄膜结构。

[0103] 已经发现，离子可渗透网加强分离器的折皱（波纹）主要是由于该离子可渗透网加强分离器没有完全对称并且尤其是细长多孔网没有设置在离子可渗透网加强分离器中的中央位置。将在浸渍头的下唇部表面之间的距离设定得大于在更高唇部表面之间的距离也能够帮助细长多孔网的对中，尤其在更薄的细长多孔网的情况下。在下唇部表面和更高唇部表面之间的偏差量可以为 100μm 或更大。提高掺杂剂的粘度也改善了细长多孔网在离子可渗透网加强分离器中的中央定位，但是高于临界粘度会对掺杂剂对细长多孔网的渗透造成负面影响。但是，还已经发现，剪切 - 变薄掺杂剂使得能够在不必须采用会对细长多孔网的掺杂剂渗透造成负面影响的粘度的情况下减少离子可渗透网加强分离器的折皱（波纹）。

[0104] 根据本发明，根据该工艺的十五实施方式，掺杂剂优选其在浸渍温度下在 $1s^{-1}$ 剪切下的粘度与在 $100s^{-1}$ 剪切下的粘度的比值至少为 2.0，更优选至少为 2.5，最优选至少为 5。而且，粘度比值越高，则在没有禁止波纹情况下能够容忍的整个分离器厚度与多孔网厚度的比例越高。折皱减少使得能够实现更加紧凑的电解池。可以通过采用无机色素或聚合物作为增稠剂来提高粘度比值。

[0105] 还已经发现，通过掺杂剂粘度不能确定离子可渗透网加强分离器的平滑度并且浸渍头的下唇部的平滑度主要确定离子可渗透网加强 分离器的平滑度。平滑度提供了在分离器性能方面的均匀性并且避免了气体通过分离器泄漏。

[0106] 离子可渗透网加强分离器

[0107] 本发明的各个方面还通过可由根据本发明的工艺获得的离子可渗透网加强分离器来实现。

[0108] 根据本发明，根据该离子可渗透网加强分离器的第一实施方式，该离子可渗透网加强分离器在小于 100N/m 的拉伸力下在宏观上是平坦的。这使得能够在电解质池中紧凑层叠。

[0109] 根据本发明，根据该离子可渗透网加强分离器的第二实施方式，该离子可渗透网加强分离器在 100℃下在 120 分钟之后其卷曲小于 10%，并且优选其卷曲小于 5%。

[0110] 根据本发明，根据该离子可渗透网加强分离器的第三实施方式，该离子可渗透网加强分离器其总厚度与细长多孔网的厚度的比值小于 2.1。

[0111] 离子可渗透网加强分离器的折皱幅度优选至多为细长多孔网厚度的 10 倍。

[0112] 工业用途

[0113] 根据本发明的该离子可渗透网加强分离器可以用在电池中，例如用在非水性蓄电池中，该蓄电池采用了含锂过渡金属氧化物作为正电极，采用锂掺杂 / 去掺杂碳基材料作为负电极，并且将非水性电解质溶液作为电解质溶液（锂离子蓄电池）；用在燃料电池中；用在电解质或电化学电池中，例如用在局部氢发生器中，其中通过水的电解产生出氢。

[0114] 下面通过比较实例和本发明实例的方式在不局限于此的情况下对本发明进行说明。在这些实例中给出的百分比和比例都是以重量为单位，除非另有说明。

[0115] 组成部分：

[0116]

A-100P NT	=	A-1000 NT，来自 SOLVAY 的聚乙烯砜
K-90	=	Luviscol®K-90，来自 BASF 的聚（乙烯吡咯烷酮）（PVP）
1015/1001	=	1015/1001 类型，来自 SOLVAY 的聚偏二氟乙烯（PVDF）
ACE H827	=	KANE ACE H827，来自 KANEGAFUCHI K.K 的氯取代的聚氯乙烯（CPVC）
MeCell	=	来自 ACROS ORGANICS 的甲基纤维素
氧化锆-I	=	来自 MEL-Chemicals, lot nr.07/215/01M 的 E101 类型，一种二氧化锆，平均颗粒直径是 0.658μm，比表面积是 22.26m^2/g，孔体积是 0.140ml/g。
氧化锆-II	=	CS10 类型，一种二氧化锆，平均颗粒直径是 4.510μm，比表面积是 1.46m^2/g，孔体积是 0.05ml/g。
氧化锆-III	=	来自 MEL-Chemicals, lot nr.06/311/01MA 的 E101 类型
氧化锆-IV	=	来自 MEL-Chemicals, lot nr.07/121/01M 的 E101 类型
二氧化钛-I	=	来自 TRONOX 的 BV07/10 类型，一种二氧化钛，平均颗粒直径是 1.002μm，比表面积是 4.77m^2/g，孔体积是 0.137ml/g。

[0117] 掺杂剂

[0118] 用在下表 1 中给出的组合物制备出掺杂剂 1-7：

[0119] 表 1

[0120]

		掺杂剂 1	掺杂剂 2	掺杂剂 3	掺杂剂 4	掺杂剂 5	掺杂剂 6	掺杂剂 7
氧化锆-I(wt%)	=	-	52.6	-	-			49.07
氧化锆-II(wt%)	=	-	-	52.6	-	-	-	-
氧化锆-III(wt%)	=	54.9	-	-	-	52.6	-	-
氧化锆-IV(wt%)	=	-	-	-	-	-	52.6	-
二氧化钛-I(wt%)	=	-	-	-	-	52.6	-	-
P-1800 NT 11(PSF)(wt%)	=	9.70	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	8.66
丙三醇(wt%)	=	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.10
N-乙烯吡咯烷酮(NEP)(wt%)	=	34.4	37.1	37.1	37.1	37.1	37.1	41.17

[0121] 首先将聚砜(P-1800 NT 11)溶解到丙三醇和N-乙烯吡咯烷酮的混合物中,并且搅拌30分钟以上,之后加入无机氧化物并且进一步搅拌120分钟,从而在掺杂剂2的情况中产生出具有1.8g/mL的密度的分散体。

[0122] 在250Pa的剪切应力下在具有TEZ 150P-C温度控制系统的CC27同心圆筒结构的情况下使用振荡旋转粘度计Anton Paar Physica MCR 501在25℃下确定出掺杂剂1至6在$1s^{-1}$和$100s^{-1}$的剪切速率下的粘度。在下表2中概括了这些结果:

[0123] 表2:

[0124]

	色素	在25℃并且剪切速率为$1s^{-1}$下的粘度(mPa.s)	在25℃并且剪切速率为$100s^{-1}$下的粘度(mPa.s)	粘度比例
掺杂剂1	氧化锆-III	398,000	22,000	18.09
掺杂剂2	氧化锆-I	358,968 253,000 246,000	17,392 15,940 16,190	14.89 15.87 15.19
掺杂剂3	氧化锆-II	14,600 13,500 13,700	7,740 6,890 7,110	2.1
掺杂剂4	二氧化钛-I	1×10^6	$<10^6$	>10
掺杂剂5	氧化锆-III	133,000 111,000	16,400 14,000	8.11 7.93
掺杂剂6	氧化锆-IV	165,967 178,539	15,735 15,940	10.55 11.20

[0125] 实例1:模型试验

[0126] 使用在图2中示意性地显示出的设备将掺杂剂2和掺杂剂7中的每一个的层单独涂覆在非多孔支撑体上,其湿层厚度为100μm,500-600μm和700-800μm。支撑体的涂覆速度即输送速度为1m/分钟,并且每个浸渍头在80℃的温度下给支撑体每侧提供400mL/m.分钟的掺杂剂。通过在60℃(5)的温度下浸渍在水浴中进行转换、凝结和清洗以去除溶剂N-乙基-吡咯烷酮和丙三醇之后进行冲洗,从而实现相转化。由此实现了范围在50nm至100nm的孔隙尺寸。

[0127] 最后,在40℃下干燥所得到的多孔层60分钟,在超过110℃的控制试验的情况下经过1-10分钟的时间在水中在60℃和100℃的温度下评估所得到的未支撑多孔层的卷曲,从而检查表示最大卷曲的在热水中经过10分钟之后的卷曲。在下表2中概括了这些结果。

[0128] 表 2

[0129]

	用掺杂剂 2 获得的多孔层卷曲（%）			用掺杂剂 7 获得的多孔层卷曲（%）		
层厚	100μm	500-600μm	700-800μm	100μm	500-600μm	700-800μm
60℃下 0 分钟后	4.0	2.0	2.8	-	-	-
60℃下 1 分钟后	5.8	5.0	5.7	-	-	-
60℃下 2 分钟后	6.5	5.3	6.0	-	-	-
60℃下 3 分钟后	7.0	6.2	6.8	-	-	-
60℃下 10 分钟后	7.0	6.7	7.2	-	-	-
100℃下 0 分钟后	4.7	3.0	2.5	4.3	2.2	3.2
100℃下 1 分钟后	7.3	6.8	6.7	6.8	5.7	6.3
100℃下 2 分钟后	7.5	7.3	7.2	7.0	6.2	6.7
100℃下 3 分钟后	7.5	7.2	7.2	-	-	-
100℃下 5 分钟后	-	-	-	7.0	6.8	7.0
100℃下 10 分钟后	7.5	7.3	7.5	7.0	6.7	6.8
100℃下 110 分钟后	7.5	7.3	7.5	-	-	-

[0130] 在浸渍试样中使用三种网眼：PP 0445/51PW，FC 0645/58PW 和 FC 0360/50。在 100℃下在热水中评估作为时间函数的这些网眼的卷曲。最大卷曲在每种情况中在大约 60 分钟之后获得，而且如下表 3 中所示一样对于 EFTE 网眼而言为 2％并且对于聚丙烯网眼而言为 1％。

[0131] 表 3

[0132]

	在 100℃下的卷曲（%）			
	5 分钟之后	16 分钟之后	60 分钟之后	960 分钟之后
PP 0445/51PW	0.25	0.75	1.0	1.0
FC 0645/58PW	0.25	0.5	1.5	1.5
FC 0360/50PW	0.75	0.75	1.75	2.0

[0133] 使用在图 2 中示意性所示的设备借助浸渍系统 (10) 在 PP 0445/51PW 的任一面上同时涂覆掺杂剂 4。浸渍速度，即 3D 间隔织 物的输送速度为 1m/ 分钟，并且每个浸渍头在 80℃的温度下给 FC0360/50PW 网眼的每一侧提供 400mL/m. 分钟的掺杂剂。通过在 60℃ (5) 的温度下浸渍在水浴中进行转换、凝结和清洗以去除溶剂 N- 乙基 - 吡咯烷酮和丙三醇之后在 40℃下进行清洗和干燥 60 分钟，从而实现相转化。由此实现了范围在 50nm 至 100nm 的孔隙尺寸。

[0134] 在 0-120 分钟范围的时间内在 100℃的热水中评估干燥薄膜的卷曲行为，并且结果在下表 4 中概括出。

[0135] 表 4：

[0136]

	在 100℃下的分离器卷曲（%）
0 分钟之后	0.3
1 分钟之后	2.9
2 分钟之后	3.0
5 分钟之后	2.8
120 分钟之后	3.0

[0137] 实例 2-5：

[0138] 实例 2-5 的分离器使用图 2 所示的具有 3m 长且 49cm 宽的细长多孔网 PP

0445/51PW（见上文进一步的信息）的设备，利用紧邻双面浸渍设备的相转变站点生产，其中双面浸渍设备分别从 55℃水浴表面分离 0cm、1cm、4cm 和 6.5cm。在 1cm、4cm 和 6.5cm 分离的情况下，相转变过程发生在封闭区域内的水浴表面之上的蒸汽相中，其与整夜水浴的水浴平衡并且具有 100％的相对湿度和 47-48℃的温度。细长多孔网以 1m/ 分钟的速度向下运送经过双面浸渍设备，经由相转变站点进入水浴，在水浴中进行凝结和清洗；在 60℃温度下和 800μm 狭缝高度和 260mL/ 分钟流量下使用的掺杂剂是掺杂剂 2（见上）。实例 2-5 的分离器的特征在下面表 5 概括。

[0139]

实例	掺杂剂	粘度比	多孔网厚度 [μm]	总厚度 [μm]	厚度比
2	2	14.89	350	597	1.70
3	2	14.89	350	591	1.69
4	2	14.89	350	587	1.68
5	2	14.89	350	601	1.72

[0140] 确定出分离器的密度，并且对这些分离器进行一系列测试。通过将完全干燥的分离器件的重量与相同的整夜注满水的分离器件的重量进行比较来确定出孔隙率，并且限定为 100×（重量湿 - 重量干）/（重量干）。在类似于减小压力下过滤的圆筒形设备的压力下测试透水性。

[0141] 具有 CAPWIN 软件的 Porous Materials Inc.(PMI) 的毛细流动孔隙 度计根据通常的 F316-89 和 ASTM E1294-89 方法使用。其提供了完全自动的通孔分析，包括泡点、孔隙尺寸分布、平均流孔隙尺寸，等等。

[0142] 液滴测试利用水和 6M KOH 溶液在分离器的两侧上进行，从而确定液滴多快被分离器吸收。最后确定存在 6M KOH 溶液的情况下的电阻。这些结果全部在下面的表 6 中概括。

[0143] 这些结果显示了蒸汽相阶段发明，而不是液态相阶段发明的使用导致平均孔隙尺寸从 70nm 增加到 104nm。这通过透水性的轻微减小和水滴和 6M KOH 滴的吸收速率增加来完成。

[0144] 表 6：

[0145]

	实例 2	实例 3	实例 4	实例 5
密度 [g/mL]	1.21	1.21	1.22	1.2
30°C 下存在 6M KOH 溶液的情况下的电阻 [Ωcm]	3.36	3.22	3.75	3.5
孔隙率 [%]	52	52	52	51
利用水的液滴测试 [s]	6/6	2/2	2/2	2/1
利用 6M KOH 的液滴测试 [s]	9/7	5/5	6/6	6/5
平均孔隙尺寸 [nm]	70	88	103	104
水的渗透率 [$L/h.m^2.bar$]	215	191	198	198

[0146] 虽然已经对本发明进行了详细说明，但是对于本领域普通技术人员而言显而易见的是，在不脱离在所附权利要求中所限定的本发明范围的情况下可以在其中作出各种变型。

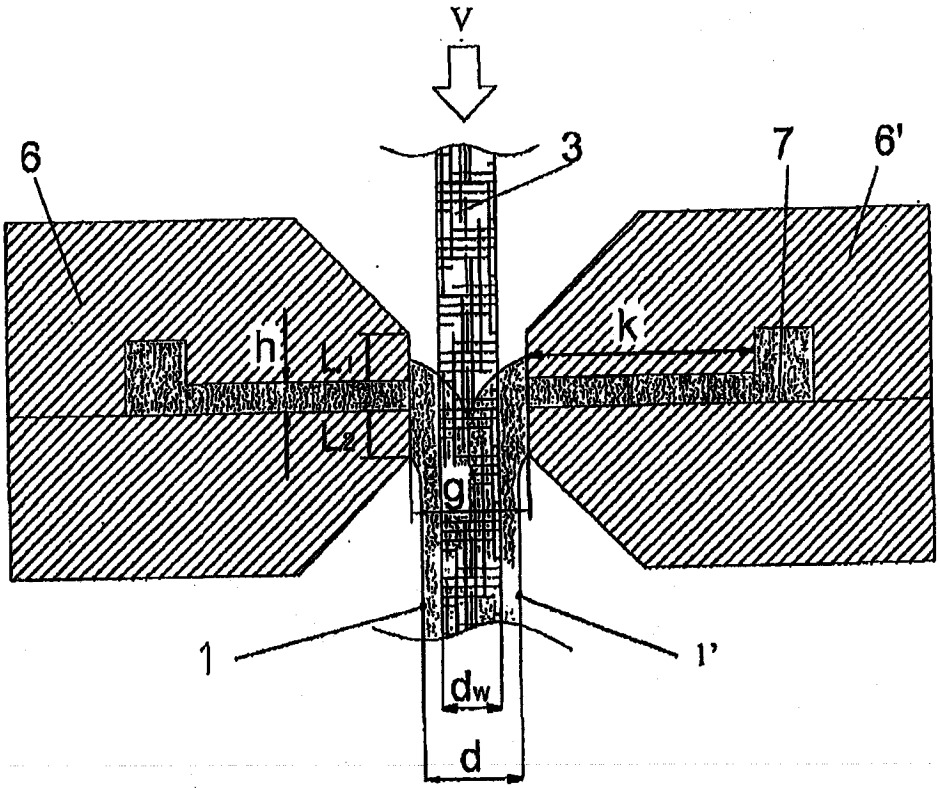


图 1

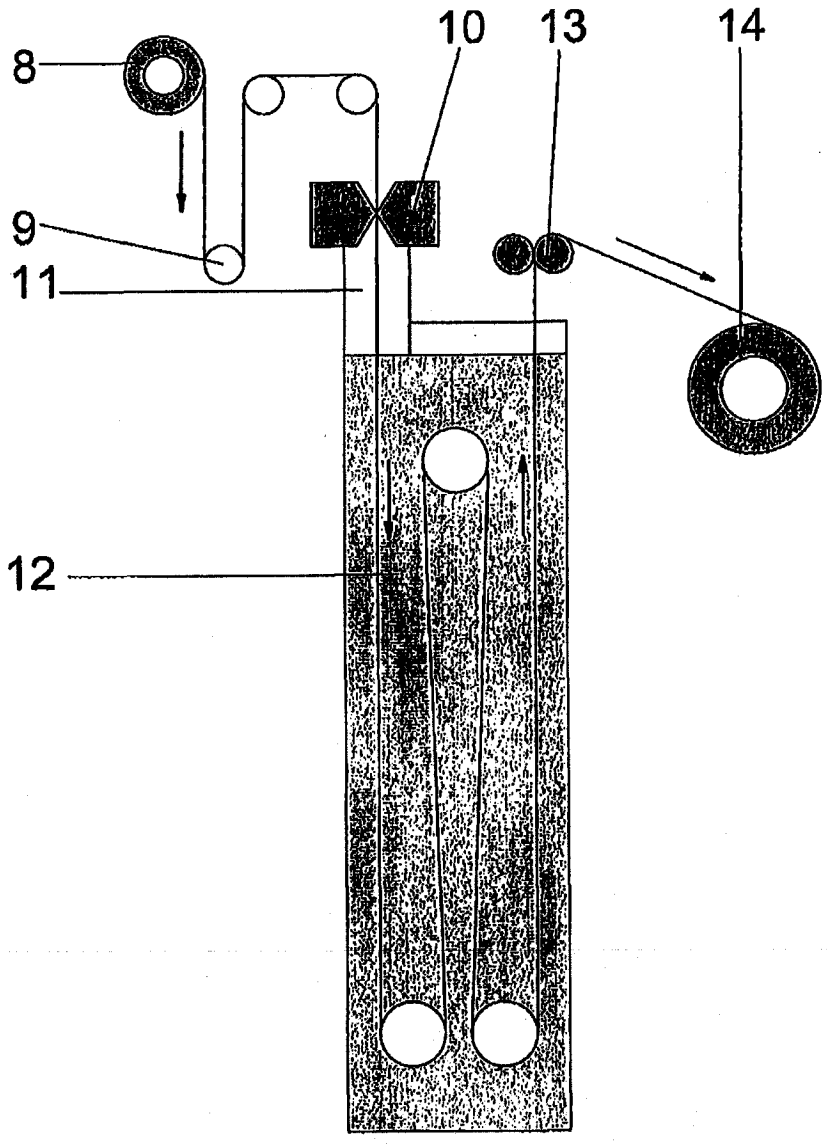


图 2