



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012120695/07, 03.11.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
03.11.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
03.11.2009 KR 10-2009-0105679

(43) Дата публикации заявки: 10.12.2013 Бюл. № 34

(45) Опубликовано: 20.05.2014 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: KR 20080013208 A, 13.02.2008. RU  
2140936 C1, 10.11.1999. US 2008274403 A1,  
06.11.2008. RU 2364011 C2, 10.08.2009. JP 2009-  
199798 A, 03.09.2009

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 04.06.2012

(86) Заявка РСТ:  
KR 2010/007706 (03.11.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2011/055967 (12.05.2011)

Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры"

(72) Автор(ы):

СЕО Ин Йонг (KR),  
ДЗО Биунг Гванг (KR),  
ДЗУНГ Йонг Сик (KR),  
КИМ Юн Хие (KR)

(73) Патентообладатель(и):

АМОГРИНТЕК КО., ЛТД. (KR)

(54) ПОРИСТЫЙ СЕПАРАТОР ИЗ УЛЬТРАТОНКИХ ВОЛОКОН, ОБЛАДАЮЩИЙ  
ТЕПЛОСТОЙКОСТЬЮ И ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТЬЮ, И СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ, А ТАКЖЕ  
АККУМУЛЯТОРНАЯ БАТАРЕЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТАКОГО СЕПАРАТОРА

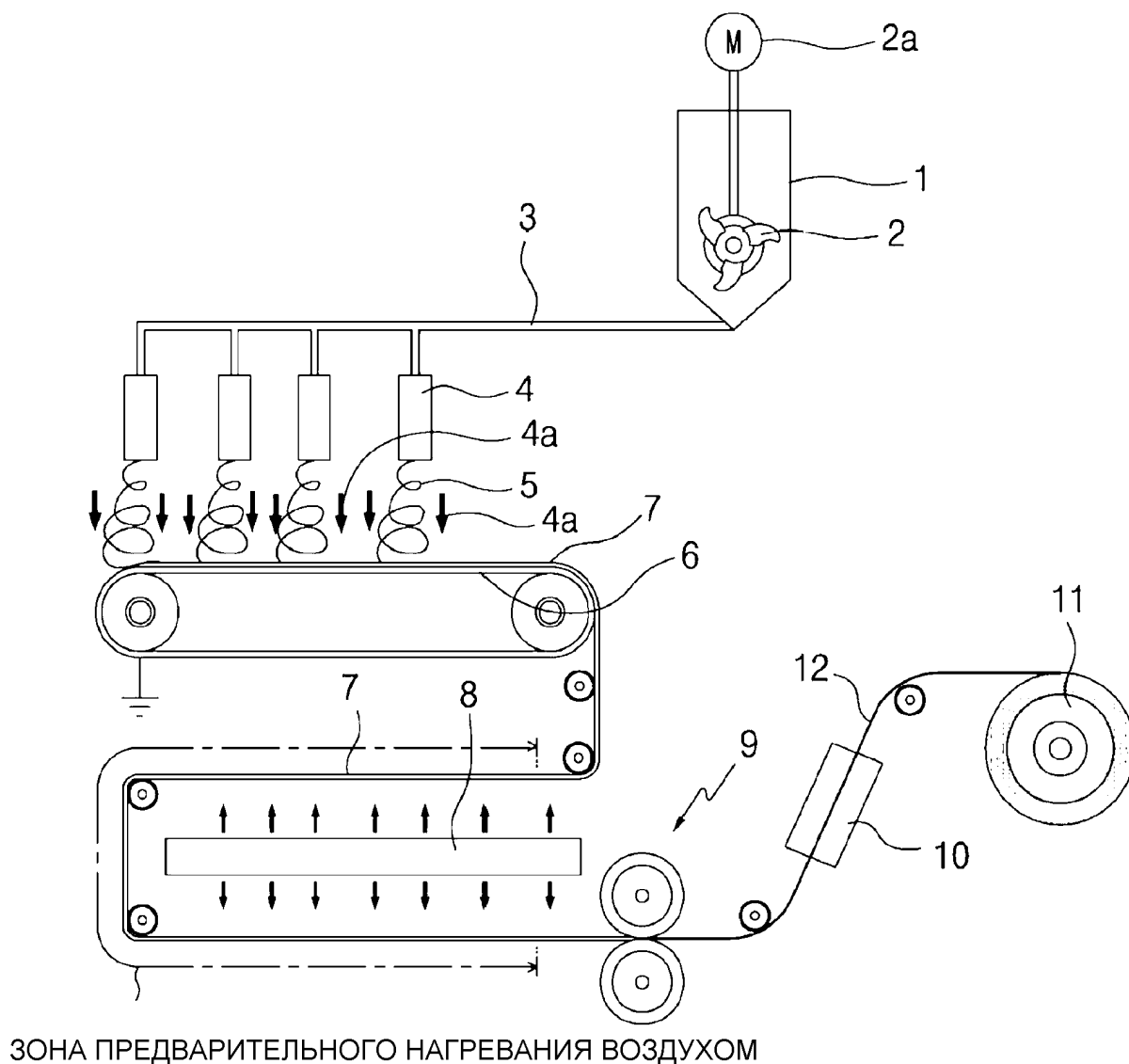
(57) Реферат:

Изобретение относится к изготовлению  
сепараторов аккумуляторных батарей.  
Предложены пористый сепаратор из  
ультратонких волокон, обладающий  
теплостойкостью и высокой прочностью, и  
способ его изготовления, который предоставляет  
возможность массового производства  
теплостойкого и высокопрочного сепаратора из  
ультратонких волокон посредством применения  
метода воздушного электропрядения (AES), и  
аккумуляторная батарея с применением такого

сепаратора. Способ изготовления теплостойкого  
и высокопрочного сепаратора из ультратонких  
волокон включает следующие стадии: воздушное  
электропрядение смешанного раствора с  
содержанием от 50 до 70 масс.% теплостойкого  
полимерного материала и от 30 до 50 масс.%  
разбухающего полимерного материала, чтобы  
тем самым сформировать пористую ткань,  
изготовленную из теплостойких ультратонких  
волокон, в которой теплостойкий полимерный  
материал и разбухающий полимерный материал

объединены в форме ультратонких волокон; выполнение сушки, чтобы регулировать содержание растворителя и влаги, которые остаются на поверхности пористой ткани; и

выполнение термокомпрессии высушенной пористой ткани при температуре между 170 и 210°C. 4 н. и 20 з.п. ф-лы, 9 ил., 2 табл., 7 пр.



ФИГ.1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*H01M 2/16* (2006.01)*H01M 10/38* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012120695/07, 03.11.2010**(24) Effective date for property rights:  
**03.11.2010**

Priority:

(30) Convention priority:  
**03.11.2009 KR 10-2009-0105679**(43) Application published: **10.12.2013 Bull. № 34**(45) Date of publication: **20.05.2014 Bull. № 14**(85) Commencement of national phase: **04.06.2012**(86) PCT application:  
**KR 2010/007706 (03.11.2010)**(87) PCT publication:  
**WO 2011/055967 (12.05.2011)**

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**SEO In Jong (KR),  
DZO Biung Gvang (KR),  
DZUNG Jong Sik (KR),  
KIM Jun Khie (KR)**

(73) Proprietor(s):

**AMOGRINTEK KO., LTD. (KR)**(54) **POROUS SEPARATOR OF SUPERFINE FIBRE WITH HEAT RESISTANCE AND HIGH STRENGTH, METHOD OF ITS MANUFACTURE AND ACCUMULATOR BATTERY USING THIS SEPARATOR**

(57) Abstract:

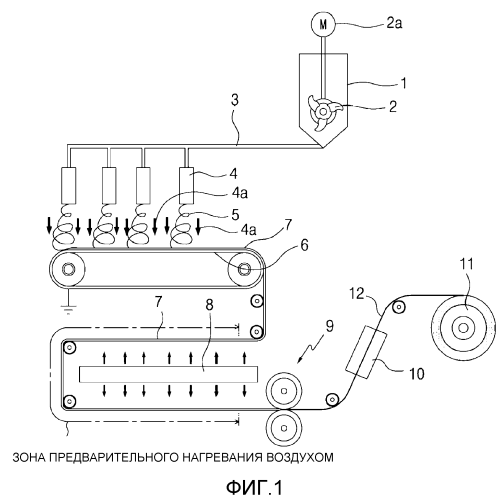
FIELD: electricity.

SUBSTANCE: invention is related to manufacture of accumulator battery separators. The method for manufacture of heat-resistant and high-strength separator of a superfine fibre includes the following stages: air-blast electrospinning of the mixed solution containing from 50 up to 70 wt % of heat-resistant polymer material and from 30 up to 50 wt % of swellable polymer material thus forming a porous tissue made of the heat-resistant superfine fibre where heat-resistant polymer material and swellable polymer material are united in the form of the superfine fibre; drying in order to control content of the solvent and moisture remained at the surface of porous tissue; thermal compression of the dried porous tissue at a temperature within the range of 170 and 210°C.

EFFECT: invention suggests the porous separator of the superfine fibre with heat-resistance and high strength and the method for its manufacture as mass

production of the heat-resistant and high-strength separator of the superfine fibre using air-blast electrospinning (AES), as well as an accumulator battery using such separator.

24 cl, 9 dwg, 2 tbl, 7 ex



### Область техники

Данное изобретение относится к пористому сепаратору из ультратонких волокон, обладающему теплостойкостью и высокой прочностью, и более конкретно к теплостойкому и высокопрочному пористому сепаратору из ультратонких волокон и способу его изготовления, посредством которого теплостойкий и высокопрочный пористый сепаратор из ультратонких волокон может быть изготавливаться в массовом производстве при использовании метода воздушного электропрядения (AES), и аккумуляторной батарее с применением такого сепаратора.

### Предшествующий уровень техники

Потребители нуждаются в оцифровывании электронных продуктов и их высокой эффективности. Соответственно, рынок электронных продуктов также нуждается в разработке тонких и легких электронных продуктов и батарей с высокой емкостью и удельной энергией. Кроме того, для того чтобы справляться с будущими проблемами в отношении энергии и экологии, активно разрабатываются гибридные автомобили, электромобили и автомобили на топливных элементах. В результате имеется потребность в том, чтобы емкость батарей для автомобилей была увеличена.

Аккумуляторные батареи, включая литий-ионные аккумуляторные батареи, литий-ионные полимерные батареи и суперконденсаторы (конденсаторы с двойным электрическим слоем и т.п.), обладающие высокой удельной энергией и большой емкостью, имеют, соответственно, интервал рабочих температур со сравнительно высокими температурами. Кроме того, когда аккумуляторные батареи используются при высокой скорости зарядки-разрядки, температура повышается. Соответственно, от сепараторов, которые обычно используются в этих аккумуляторных батареях, требуются более высокая теплостойкость и более высокая термическая стабильность по сравнению с теми, что требуются от обычных сепараторов. Кроме того, аккумуляторные батареи должны обладать превосходными характеристиками элементов, такими как быстрая зарядка и разрядка и высокая ионная проводимость, чтобы отвечать условиям низкой температуры.

Сепаратор размещается между анодом и катодом элемента аккумуляторной батареи, чтобы выполнять изолирующую функцию. Сепаратор поддерживает раствор электролита, чтобы тем самым предоставлять путь для ионной проводимости. Сепаратор имеет функцию отключения, заключающуюся в блокировании пор посредством плавления части сепаратора, чтобы препятствовать прохождению электрического тока, если температура батареи возрастает до слишком большой величины.

Если сепаратор плавится, когда температура повышается, то образуются большие отверстия, чтобы тем самым вызывать короткое замыкание между анодом и катодом. Такая температура называется температурой короткого замыкания. Обычно сепаратор должен иметь пониженную температуру отключения и увеличенную температуру короткого замыкания. В случае полиэтиленового сепаратора сепаратор сжимается при 150°C или выше, и тем самым часть электрода открывается, чтобы в конечном счете вызвать короткое замыкание.

Поэтому для аккумуляторной батареи очень важно иметь как функцию отключения, так и теплостойкость для того, чтобы добиться аккумуляторной батареи с высокой удельной энергией и большой мощностью. Другими словами, требуется, чтобы сепаратор имел превосходную теплостойкость, чтобы обуславливать, тем самым, малую термическую усадку и превосходную способность к циклированию вследствие высокой ионной проводимости.

Совершенно недостаточно применения существующих литий-ионных аккумуляторных

батарей, использующих полиолефиновый сепаратор и жидкий электролит, или существующих литий-ионных полимерных батарей, использующих полимерный электролит, который нанесен в виде геля на гелевый полимерный электролит или полиолефиновый сепаратор, для получения аккумуляторной батареи с высокой удельной энергии и большой емкостью, обладающей высокой теплостойкостью. Поэтому теплостойкость, которая требуется для аккумуляторной батареи большой емкости и большой мощности для применения в автомобилях, не отвечает требованиям безопасности. В частности, сепаратор, который получен при использовании полиэтилена (PE) или полипропилена (PP), плавится при примерно 150°C, обуславливая, тем самым, плохую теплостойкость.

Для того чтобы разрешить эту проблему, а именно для того чтобы обеспечить адекватную безопасность аккумуляторной батареи с высокой удельной энергией и большой мощностью, публикация выложенной заявки на патент Японии № 2005-209570 описывает полиолефиновый сепаратор, связанный с теплостойкой смолой, в котором раствор теплостойкой смолы, такой как ароматический полиамид, полиимид, полиэфирсульфон, полиэфиркетон и полиэфиримид, имеющей температуру плавления 200°C или выше, наносится на обе поверхности полиолефинового сепаратора, и полиолефиновый сепаратор, покрытый теплостойкой смолой, погружается в раствор коагулянта, промывается и сушится, чтобы тем самым получить полиолефиновый сепаратор, связанный с теплостойкой смолой. Для того чтобы уменьшить деградацию ионной проводимости, агент для разделения фаз содержится в растворе теплостойкой смолы для обеспечения пористости и слой теплостойкой смолы ограничивается величиной 0,5-6,0 г/м<sup>2</sup>.

Однако погружение теплостойкой смолы блокирует поры полиолефинового сепаратора, что соответственно ограничивает перемещение ионов лития. В результате, поскольку характеристики зарядки-разрядки ухудшаются, полиолефиновый сепаратор, покрытый теплостойкой смолой, не отвечает требованиям, предъявляемым к батареям большой емкости для автомобилей, хотя он сохраняет теплостойкость. Кроме того, если даже поры полиолефинового сепаратора не блокируются вследствие погружения теплостойкой смолы, ионная проводимость для батареи большой емкости ограничивается, поскольку пористость широко используемых полиолефиновых сепараторов составляет примерно 40%, и размер пор составляет также несколько десятков нанометров (нм) в диаметре.

В выложенных Японских заявках № 2001-222988 и № 2006-59717 описан способ изготовления теплостойкого электролитного сепаратора, в котором тканые или нетканые материалы, пористые пленки и т.п. из полиарамида и полиимида, температура плавления которых составляет 150°C или выше, импрегнированы или покрыты полимерным гелевым электролитом, таким как полиэтиленоксид, полипропиленоксид, полиэфир или поливинилиден, чтобы тем самым изготовить теплостойкий электролитный сепаратор. Тем не менее, даже в этом случае, требуемая теплостойкость может быть достигнута, однако в отношении ионной проводимости подвижность ионов в опоре или слое из теплостойкого ароматического полимера все еще ограничивается аналогично случаю сепаратора или гелевого электролита обычной литий-ионной батареи.

В то же время международная публикация патента по РСТ № WO 001/89022 относится к литиевой аккумуляторной батарее, включающей пористый сепаратор из ультратонких волокон, и способу ее изготовления и раскрывает технологию изготовления литиевых аккумуляторных батарей посредством применения способа, включающего следующие

стадии: плавление одного или нескольких полимеров пористого полимерного сепаратора или растворение одного или нескольких полимеров в органическом растворителе, чтобы тем самым получить расплавленный полимер или раствор полимера; введение расплавленного полимера или раствора полимера в цилиндр машины для электропрядения с индуцированным зарядом; и электропрядение с индуцированным зарядом расплавленного полимера или раствора полимера через фильеры на основу, чтобы тем самым сформировать пористый полимерный сепаратор.

Если лишь теплостойкий полимер, такой как ацетат целлюлозы, подвергается электропрядению или теплостойкий полимер смешивается с поливинилиденфторидом (PVdF), который является разбухающим полимером, подвергается электропрядению, то для того чтобы получить пористый полимерный сепаратор, испарение растворителя быстро проводится во время формирования волокон по причине природы такого теплостойкого полимера, чтобы тем самым очень быстро высушить волокна.

Соответственно, возможно формирование волокон в фильерном комплекте с числом отверстий от 1 до 10, однако волокна не собираются в то время, когда они находятся в плавающем состоянии, в случае фильерного комплекта с множеством отверстий при более чем 10 отверстиях для массового производства. В результате, поскольку сепараторы, которые получены посредством применения фильерного комплекта с множеством отверстий, становятся слишком объемистыми, может быть затруднено формирование сепараторов, и это может являться причиной осложнений при прядении.

Кроме того, пористый полимерный сепаратор, предложенный в международной публикации патента по РСТ № WO 2001/89022, получен электропрядением раствора полимера, который сформирован растворением одного или нескольких полимеров в органическом растворителе, чтобы затем быть доведенным до толщины 50 мкм, и последующим размещением пористого полимерного сепаратора между катодом и анодом для того, чтобы получить литиевую аккумуляторную батарею и, соответственно, обеспечить интеграцию ламинированием. Однако международная публикация патента по РСТ № WO2001/89022 не сообщает конкретно соотношение содержания теплостойкого полимера и разбухающего полимера.

Кроме того, публикация выложенной заявки на патент Кореи № 2008-13208 описывает теплостойкий сепаратор из ультратонких волокон и способ его изготовления, а также аккумуляторную батарею с применением такого сепаратора. При этом теплостойкий сепаратор из ультратонких волокон изготавливается методом электропрядения и сделан из ультратонкого волокна из теплостойкой полимерной смолы, имеющей температуру плавления 180°C или выше или не имеющей температуры плавления, или сделан из ультратонкого волокна из полимерной смолы, которая может разбухать в электролите вместе с ультратонким волокном теплостойкой полимерной смолы.

Способ изготовления теплостойкого сепаратора из ультратонких волокон включает следующие стадии: электропрядение смешанного раствора, который получен смешиванием теплостойкого полимерного материала, имеющего температуру плавления 180°C или выше или не имеющего температуры плавления, и разбухающего полимера, который разбухает в растворе электролита, чтобы тем самым сформировать ткань из ультратонких волокон, объединенную как в отношении волокнистой формы теплостойкого полимера, так и волокнистой формы разбухающего полимера; и выполнение термокомпрессии (то есть ламинирования) ткани из ультратонких волокон в температурном интервале от 110 до 140°C.

Кроме того, в случае вышеуказанной публикации выложенной заявки на патент Кореи № 2008-13208 содержание волокон в разбухающем полимерном материале

составляет 95 масс.% или менее и выше нуля по отношению к составу полимерного сепаратора в теплостойком сепараторе из ультратонких волокон.

Однако, когда смешанный раствор теплостойкого полимерного материала и разбухающего полимерного материала подвергается электропрядению, как предложено в вышеуказанной публикации выложенной заявки на патент Кореи № 2008-13208, например, в случае, в котором поливинилиденфторид (PVdF), являющийся разбухающим полимерным материалом, содержится при доле более чем 50 масс.%, плавление сепаратора происходит в ходе процесса каландрования при 190°C, выполняемого для увеличения прочности сепаратора, обуславливая, тем самым, проблему с закупориванием пор.

А именно, когда температура ламинирования слишком низкая, ткань становится слишком объемистой, чтобы обладать жесткостью. Наряду с этим, когда температура ламинирования слишком высокая, ткань растворяется, вызывая засорение пор. Кроме того, термокомпрессия должна выполняться при температуре, при которой растворитель, остающийся в ткани, может быть полностью испарен. При этом, если испаряется слишком малое количество растворителя, может происходить плавление ткани.

Кроме того, в случае, в котором содержание полиакрилонитрила (PAN), который является теплостойким полимерным материалом, превышает 70 масс.%, возникает проблема с уменьшением предела прочности на растяжение, обусловленная хрупкой природой теплостойкого полимера сепаратора.

Помимо этого, публикация выложенной заявки на патент Кореи № 2008-13208 описывает формирование ткани из ультратонких волокон посредством простого электропрядения смешанного раствора теплостойкого полимерного материала и разбухающего полимерного материала в описании варианта осуществления изобретения, предложенного в публикации выложенной заявки на патент Кореи № 2008-13208. Однако в этом случае испарение растворителя быстро происходит во время формирования волокон, что связано с природой теплостойкого полимера, вызывая тем самым очень быструю сушку волокон. Соответственно, возможно формирование волокон в фильерном комплекте с числом отверстий от 1 до 10, однако волокна не собираются в то время, когда они находятся в плавающем состоянии, в случае фильерного комплекта с множеством отверстий при более чем 10 отверстиях для массового производства. В результате, поскольку сепараторы, которые получены посредством применения фильерного комплекта с множеством отверстий, становятся слишком объемистыми, может быть затруднено формирование сепараторов, и это может являться причиной осложнений при прядении.

Кроме того, когда смешанный раствор теплостойкого полимерного материала и разбухающего полимерного материала подвергается электропрядению, внутренняя температура/влажность прядильной шахты оказывает значительное влияние на испарение растворителя в зависимости от полимера, что, соответственно, вызывает проблему, заключающуюся в том, что волокна не формируются. Однако публикация выложенной заявки на патент Кореи № 2008-13208 не указывает на вышеописанную проблему.

Более того, ткань из ультратонких волокон, полученная методом электропрядения, увеличивает поры в том случае, когда не подвергается процессу предварительной обработки с регулированием количества растворителя и влаги, остающихся на поверхности ткани, перед процессом ламинирования, однако может иметь место тот феномен, что ткань плавится в случае, когда прочность ткани понижена, или испарение



растворителя происходит слишком медленно.

Для того чтобы разрешить вышеуказанную проблему или устранить недостатки, задачей данного изобретения является создание пористого сепаратора из ультратонких волокон, имеющего малую термическую усадку, высокую теплостойкость и

5 превосходную механическую прочность, при использовании метода воздушного электропрядения (AES) для применения в аккумуляторной батарее, имеющей высокую безопасность, превосходные характеристики цикла, высокую удельную энергию и высокую емкость, и аккумуляторной батареи с применением такого сепаратора.

Другой задачей данного изобретения является создание пористого сепаратора из

10 ультратонких волокон и способа его изготовления, в котором теплостойкий и высокопрочный пористый сепаратор из ультратонких волокон может изготавливаться в массовом масштабе при использовании метода воздушного электропрядения (AES).

Еще одной задачей данного изобретения является создание пористого сепаратора из ультратонких волокон, который увеличивает прочность ткани и регулирует поры

15 сепаратора посредством подвергания процессу предварительной обработки с регулированием количества растворителя и влаги, остающихся на поверхности пористой ткани из ультратонких волокон, перед ламинированием.

#### **Техническое решение**

Для выполнения вышеуказанных и других задач данного изобретения, в соответствии

20 с одним аспектом данного изобретения, предлагается пористый сепаратор из ультратонких волокон, обладающий теплостойкостью и высокой прочностью, который содержит пористую полимерную ткань, изготовленную из ультратонкого волокна, которое получено посредством воздушного электропрядения смешанного раствора с содержанием от 50 до 70 масс.% теплостойкого полимерного материала с температурой

25 плавления 180°C или выше и от 30 до 50 масс.% разбухающего полимерного материала, который разбухает в электролите.

Предпочтительно, однако не обязательно, давление воздуха, подаваемого в фильеру фильерного комплекта во время воздушного электропрядения, устанавливается в интервале от 0,1 до 0,6 МПа.

Предпочтительно, однако не обязательно, предел прочности на растяжение сепаратора находится в интервале от 20 до 27 МПа, модуль упругости находится в интервале от 900 до 960 МПа и прочность сцепления находится в интервале от 600 до 660 сН/25 мм.

Предпочтительно, однако не обязательно, диаметр волокна находится в интервале

35 от 0,3 до 1,5 мкм и толщина сепаратора находится в интервале от 10 до 50 мкм.

Предпочтительно, однако не обязательно, пористая полимерная ткань изготовлена из полиакрилонитрила (PAN) и поливинилиденфторида (PVdF).

Предпочтительно, однако не обязательно, пористый сепаратор из ультратонких волокон также содержит неорганическую добавку, при этом неорганическая добавка

40 является по меньшей мере одной добавкой, выбранной из группы, состоящей из SiO, SnO, SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, ZnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CuO, MoO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sn<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sn<sub>2</sub>BPO<sub>6</sub>, TiO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, LiF, LiOH, Li<sub>3</sub>N, BaO, Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, LiAlO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ПТФЭ и любых их смесей.

Аккумуляторная батарея может быть сделана из такого пористого сепаратора, при этом аккумуляторная батарея содержит:

два разных электрода;

теплостойкий и высокопрочный пористый сепаратор из ультратонких волокон,

содержащий ультратонкие волокна, полученные посредством воздушного электропрядения смешанного раствора с содержанием от 50 до 70 масс.% теплостойкого полимерного материала и от 30 до 50 масс.% разбухающего полимерного материала, которые размещены между двумя разными электродами; и

5 электролитический раствор или электролит.

Предпочтительно, однако не обязательно, сепаратор сформирован интегрально по меньшей мере с одним из двух разных электродов.

Предпочтительно, однако не обязательно, аккумуляторная батарея является одной из литий-ионной аккумуляторной батареи, литий-ионной полимерной аккумуляторной  
10 батареи и суперконденсатора.

В соответствии с другим аспектом данного изобретения описан [35] способ изготовления теплостойкого и высокопрочного пористого сепаратора из ультратонких волокон, включающий следующие стадии:

воздушное электропрядение смешанного раствора с содержанием от 50 до 70 масс.%  
15 теплостойкого полимерного материала и от 30 до 50 масс.% разбухающего полимерного материала, чтобы тем самым сформировать пористую ткань, изготовленную из теплостойких ультратонких волокон, в которой теплостойкий полимерный материал и разбухающий полимерный материал объединены в форме ультратонких волокон; и  
выполнение термокомпрессии пористой ткани таким образом, чтобы получить  
20 сепаратор.

Предпочтительно, однако не обязательно, способ изготовления пористого сепаратора также включает стадию выполнения сушки, чтобы регулировать содержание растворителя и влаги, которые остаются на поверхности пористой ткани, перед  
25 выполнением термокомпрессии, чтобы тем самым регулировать прочность и пористость сепаратора.

В соответствии с еще одним аспектом данного изобретения предоставляется способ изготовления теплостойкого и высокопрочного пористого сепаратора из ультратонких волокон, включающий следующие стадии:

воздушное электропрядение смешанного раствора теплостойкого полимерного  
30 материала и разбухающего полимерного материала, чтобы тем самым сформировать пористую ткань из теплостойких ультратонких волокон, в которой теплостойкий полимерный материал и разбухающий полимерный материал объединены в форме ультратонких волокон;

выполнение сушки, чтобы регулировать содержание растворителя и влаги, которые  
35 остаются на поверхности пористой ткани, чтобы тем самым регулировать прочность и пористость сепаратора; и

выполнение термокомпрессии высушенной пористой ткани таким образом, чтобы получить сепаратор.

Предпочтительно, однако не обязательно, температура термокомпрессии  
40 устанавливается при температуре между 170 и 210°C.

Предпочтительно, однако не обязательно, давление воздуха, подаваемого в фильеру фильерного комплекта во время воздушного электропрядения, устанавливается в интервале от 0,1 до 0,6 МПа.

Предпочтительно, однако не обязательно, внутренняя температура и влажность в  
45 прядильной шахте, где происходит воздушное электропрядение, устанавливаются при допустимом температурном пределе от 30 до 40°C и допустимом пределе влажности от 40 до 70% соответственно.

Предпочтительно, однако не обязательно, допустимый температурный предел

устанавливается как  $34\pm 3^{\circ}\text{C}$  и допустимый предел влажности устанавливается как  $55\pm 10\%$  в случае, когда теплостойкий полимерный материал и разбухающий полимерный материал являются комбинацией полиакрилонитрила (PAN) и поливинилиденфторида (PVdF), соответственно.

5 Предпочтительно, однако не обязательно, воздушное электропрядение выполняется посредством перемешивания теплостойкого полимерного материала и разбухающего полимерного материала в смесительном резервуаре, чтобы предотвратить разделение фаз, до тех пор, пока теплостойкий полимерный материал и разбухающий полимерный материал не будут смешаны с растворителем, чтобы затем подвергнуться прядению.

10 Предпочтительно, однако не обязательно, воздушное электропрядение выполняется посредством независимого распыления воздуха, которое производится для соответствующих фильер при применении фильерного комплекта с множеством отверстий.

Предпочтительно, однако не обязательно, теплостойкий полимерный материал  
15 представляет собой теплостойкую полимерную смолу, которая является любой смолой, выбранной из группы, состоящей из: ароматического сложного полиэфира, включая по меньшей мере один из полиакрилонитрила (PAN), полиамида, полиимида, полиамид-имида, поли(мета-фениленизофталамида), полисульфона, полиэфиркетона, полиэтилентерефталата, политриметилентерефталата и полиэтиленафталата;  
20 полифосфазенов, включая по меньшей мере один из политетрафторэтилена, полидифеноксифосфазена, поли{ бис [2-(2-метоксиэтокси)фосфазена]}; полиуретанового сополимера, включая по меньшей мере один из полиуретана и полиэфируретана; ацетата целлюлозы, ацетобутирата целлюлозы, ацетопропионата целлюлозы, полиэфирсульфона (PES) и полиэфиримида (PEI), и любой их комбинацией.

25 Предпочтительно, однако не обязательно, разбухающий полимерный материал представляет собой разбухающую полимерную смолу, которая является любой смолой, выбранной из группы, состоящей из: поливинилиденфторида (PVdF), поли(винилиденфторид-со-гексафторпропилена), перфторполимера, поливинилхлорида или поливинилиденхлорида и их сополимеров; производных полиэтиленгликоля, включая  
30 по меньшей мере одно из диалкилового эфира полиэтиленгликоля и сложного диалкилового эфира полиэтиленгликоля; полиоксида, включая по меньшей мере один из поли(оксиметилен-олиго-оксипропилена), полиэтиленоксида и полипропиленоксида; полиакрилонитрилового сополимера, включая по меньшей мере один из поливинилацетата, поли(винилпирролидон-винилацетата), полистирола, сополимера  
35 полистирола и акрилонитрила и сополимера полиакрилонитрила и метилметакрилата; и полиметилметакрилата и полиметилметакрилатного сополимера, и любой их комбинацией.

Сепаратор изготовлен из полиакрилонитрила (PAN) и поливинилиденфторида (PVdF).

#### **Преимущества изобретения**

40 Как описано выше, данное изобретение относится к пористому сепаратору из ультратонких волокон, обладающий малой термической усадкой, теплостойкостью и превосходной механической прочностью, при использовании метода воздушного электропрядения (AES) для применения в аккумуляторной батарее, имеющей высокую безопасность, превосходные характеристики цикла, высокую удельную энергию и  
45 высокую емкость.

Кроме того, данное изобретение предоставляет возможность массового производства теплостойкого и высокопрочного пористого сепаратора из ультратонких волокон при использовании метода воздушного электропрядения (AES).

Помимо этого, данное изобретение увеличивает прочность ткани и регулирует поры сепаратора посредством подвергания процессу предварительной обработки с регулированием количества растворителя и влаги, остающихся на поверхности пористой ткани из ультратонких волокон, перед ламинированием.

#### **Описание чертежей**

Фиг. 1 представляет собой схематический чертеж, иллюстрирующий конфигурацию устройства для изготовления сепаратора, которое применяется в данном изобретении.

Фиг. 2 показывает фотографию, полученную увеличением в 1000 раз сепаратора, полученного в соответствии с Примером 1, и сепаратора, полученного в соответствии со Сравнительным примером 1.

Фиг. 3 и 4 показывают фотографии, полученные увеличением соответствующих сепараторов в 1000 раз после испытания на импрегнирование сепаратора, полученного в соответствии с Примером 1, и сепаратора, полученного в соответствии со Сравнительным примером 3.

Фиг. 5 показывает графики, показывающие характеристику низкотемпературной разрядки и характеристику низкотемпературной зарядки сепараторов в соответствии с Примером 1 и Сравнительным примером 3.

Фиг. 6 показывает фотографию, полученную увеличением сепаратора, полученного в соответствии с Примером 3.

Фиг. 7 - 9 показывают фотографии, полученные увеличением в 5000 раз сепаратора, полученного в соответствии с Примером 4, и сепараторов, полученных в соответствии со Сравнительными примерами 7 и 8 соответственно.

#### **Лучший вариант осуществления**

В данном документе ниже теплостойкий и высокопрочный пористый сепаратор из ультратонких волокон в соответствии с данным изобретением будет описан со ссылками на сопроводительные чертежи.

Теплостойкий и высокопрочный пористый сепаратор из ультратонких волокон в соответствии с данным изобретением сделан методом воздушного электропрядения (AES).

Данный сепаратор изготавливается методом воздушного электропрядения (AES). Сепаратор включает ультратонкое волокно, полученное посредством воздушного электропрядения теплостойкого полимерного материала, температура плавления которого составляет 180°C или выше, и ультратонкое волокно, полученное посредством воздушного электропрядения разбухающего полимерного материала, который разбухает в электролите. При этом волокно из теплостойкого полимерного материала повышает теплостойкость сепаратора, а волокно из разбухшего полимерного материала улучшает адгезионные силы между сепаратором из ультратонких волокон и соответствующими электродами и увеличивает способность сепаратора из ультратонких волокон к добавлению электролита, а также играет роль в увеличении предела прочности на растяжение сепаратора.

Способ формирования ткани из ультратонких волокон в соответствии с данным изобретением реализуется посредством применения устройства для изготовления сепаратора, имеющего узел для воздушного электропрядения с распылением воздуха, показанного на Фиг. 1.

Согласно методу воздушного электропрядения (AES) в соответствии с данным изобретением, если создана сила электростатического притяжения посредством приложения высокого напряжения от 90 до 120 кВ между каждой из фильер 4, с помощью которых выполняется прядение раствора полимера с достаточной вязкостью, и

коллектором 6, ультратонкие волокна 5 вытягиваются к коллектору 6, чтобы тем самым сформировать ткань 7 из ультратонких волокон. В этом случае, если воздух распыляется из каждой фильеры 4, предотвращается отдувание выпускаемого волокна 5 без захватывания коллектором 6.

5 Узел для воздушного электропрядения с распылением воздуха, который применяется в данном изобретении, содержит: смесительный резервуар 1, имеющий мешалку 2, которая использует двигатель 2а для перемешивания с применением давления воздуха в качестве привода; и значительное число фильер 4, которые соединены с генератором высокого напряжения, для того чтобы предотвратить разделение фаз, до тех пор, пока  
10 теплостойкий полимерный материал и разбухающий полимерный материал смешиваются с растворителем, чтобы затем подвергнуться прядению. Раствор полимера, который выпускается через значительное число фильер 4, которые соединены со смесительным резервуаром 1 посредством насоса с постоянным расходом (не показан) и подающей трубы 3, проходит через фильеры 4, которые электрически заряжены генератором  
15 высокого напряжения, чтобы затем быть выпущенным в качестве ультратонких волокон 5. Соответственно, ультратонкие волокна 5 накапливаются на коллекторе 6, который заземлен и сконфигурирован в форме конвейерной ленты, которая перемещается с постоянной скоростью, чтобы тем самым сформировать пористую ткань 7.

В этом случае, если раствор для прядения, который включает теплостойкий полимер  
20 или лишь теплостойкий полимер, подвергается прядению, испарение растворителя быстро происходит во время формирования волокон, вследствие природы теплостойкого полимера, в отличие от разбухающего полимерного материала, обуславливая, тем самым, очень быструю сушку волокон.

Поэтому в случае применения обычного метода электропрядения, на который была  
25 сделана ссылка в публикации выложенной заявки на патент Кореи № 2008-13208, возможно формирование волокон в фильерном комплекте с числом отверстий от 1 до 10, однако волокна не собираются в то время, когда они находятся в плавающем состоянии, в случае фильерного комплекта с множеством отверстий при более чем 10 отверстиях для массового производства. В результате, поскольку сепараторы, которые  
30 получены посредством применения фильерного комплекта с множеством отверстий, становятся слишком объемистыми, может быть затруднено формирование сепараторов, и это может являться причиной осложнений при прядении.

Принимая это во внимание, в соответствии с данным изобретением, как проиллюстрировано на Фиг. 1, используется фильерный комплект с множеством  
35 отверстий, чтобы тем самым изготовить пористую ткань 7 методом воздушного электропрядения с распылением воздуха для каждой фильеры 4. Кроме того, значительное число фильер 4 расположено вдоль направления перемещения коллектора 6 на Фиг. 1, однако значительное число фильер 4 расположено в направлении, перпендикулярном направлению перемещения коллектора 6, в фильерном комплекте  
40 с множеством отверстий.

Другими словами, в соответствии с данным изобретением, когда электропрядение выполняется методом воздушного электропрядения, распыление воздуха выполняется из внешнего воздуха, окружающего фильеру, что, соответственно, играет доминирующую роль в предоставлении возможности воздуху улавливать и накапливать  
45 волокна, изготовленные из летучего полимера, чтобы тем самым изготавливать сепараторы с высокой жесткостью и, соответственно, минимизировать проблемы с прядением, которые волокна могут создавать в плавающем состоянии.

Давление воздуха, подаваемого в фильеру фильерного комплекта с множеством

отверстий во время распыления воздуха, устанавливается в интервале от 0,1 до 0,6 МПа. В этом случае давление воздуха, которое меньше чем 0,1 МПа, не содействует улавливанию/накапливанию, а давление воздуха, которое превышает 0,6 МПа, забивает конус фильеры, вызывая, тем самым, феномен блокирования иглы, вследствие чего создаются проблемы с прядением.

В частности, когда смесь полиакрилонитрила (PAN) и поливинилиденфторида (PVdF) используется в качестве теплостойкого полимерного материала и разбухающего полимерного материала, давление воздуха предпочтительно устанавливается при 0,25 МПа.

Когда теплостойкий полимерный материал и разбухающий полимерный материал смешиваются с растворителем, чтобы тем самым образовать раствор для прядения, необходимо перемешивать раствор для прядения, чтобы предотвратить разделение фаз, пока не будет завершено прядение после его начала. Соответственно, предпочтительно, чтобы для смесительного резервуара 1, который смешивает теплостойкий полимерный материал и разбухающий полимерный материал с растворителем, использовался электроизолирующий материал, например, пластиковый материал, такой как нейлон MC и ацеталь, который обеспечивает электрическую изоляцию, когда выполняется прядение при высоком напряжении. Кроме того, мешалка 2, которая используется для перемешивания раствора для прядения, предпочтительно использует пневматический двигатель 2а для перемешивания в качестве привода, поскольку электродвигатель может быть поврежден высоким напряжением. В этом случае мешалка 2 может быть установлена при от 1 до 500 об./мин.

В данном изобретении, для того чтобы сформировать пористую ткань из ультратонких волокон, из смешанного раствора теплостойкого полимерного материала и разбухающего полимерного материала посредством применения метода воздушного электропрядения (AES), от 50 до 70 масс.% теплостойкого полимерного материала и от 30 до 50 масс.% разбухающего полимерного материала вначале добавляют в двухкомпонентный растворитель или однокомпонентный растворитель, чтобы тем самым образовать смешанный раствор для прядения.

В случае, когда разбухающий полимерный материал (например, поливинилиденфторид (PVdF)) содержится в количестве более чем 50 масс.%, происходит плавление сепаратора в процессе каландрования при 190°C, выполняемом для увеличения прочности сепаратора, обуславливая, тем самым, проблему с закупориванием пор.

Кроме того, в случае, когда содержание теплостойкого полимерного материала (например, полиакрилонитрила (PAN)) превышает 70 масс.%, возникает проблема с уменьшением предела прочности на растяжение, обусловленная хрупкой природой теплостойкого полимера сепаратора. Соответственно, содержание разбухающего полимерного материала, применяемого в данном изобретении, устанавливается в интервале 30-50 масс.% от общего содержания полимерных материалов в растворе для прядения.

При этом теплостойкий полимерный материал изготовлен из полимерного материала, температура плавления которого составляет 180°C или более и который может быть подвергнут прядению, и волокно из теплостойкого полимерного материала повышает теплостойкость сепаратора, а разбухающий полимерный материал изготовлен из полимерного материала, который разбухает в электролите, и волокно из разбухшего полимерного материала улучшает адгезионные силы между сепаратором из ультратонких волокон и соответствующими электродами и увеличивает способность

сепаратора из ультратонких волокон к добавлению электролита, а также играет роль в увеличении предела прочности на растяжение сепаратора.

Теплостойкая полимерная смола, которая может быть использована в данном изобретении, представляет собой смолу, которая может быть растворена в органическом растворителе для электропрядения и температура плавления которой составляет 180°C или более, например, любую смолу, выбранную из группы, состоящей из: ароматического сложного полиэфира, включая по меньшей мере один из полиакрилонитрила (PAN), полиамида, полиимида, полиамид-имида, поли(метafenиленизофталамида), полисульфона, полиэфиркетона, полиэтилентерефталата, политриметилентерефталата и полиэтиленнафталата; полифосфазенов, включая по меньшей мере один из политетрафторэтилена, полидифеноксифосфазена, поли{бис [2-(2-метоксиэтокси)фосфазена]}; полиуретанового сополимера, включая по меньшей мере один из полиуретана и полиэфируретана; ацетата целлюлозы, ацетобутирата целлюлозы, ацетопропионата целлюлозы, полиэфирсульфона (PES) и полиэфиримида (PEI), и любую их комбинацию.

Разбухающий полимерный материал, который может быть использован в данном изобретении представляет собой смолу, которая разбухает в электролите, и может быть сформован в виде ультратонких волокон методом электропрядения, например, любую смолу, которая выбрана из группы, состоящей из: поливинилиденфторида (PVDF), поли(винилиденфторид-со-гексафторпропилена), перфторполимера, поливинилхлорида или поливинилиденхлорида и их сополимеров; производных полиэтиленгликоля, включая по меньшей мере одно из диалкилового эфира полиэтиленгликоля и сложного диалкилового эфира полиэтиленгликоля; полиоксида, включая по меньшей мере один из поли(оксиметилен-олиго-оксиэтилена), полиэтиленоксида и полипропиленоксида; полиакрилонитрилового сополимера, включая по меньшей мере один из поливинилацетата, поли(винилпирролидон-винилацетата), полистирола, сополимера полистирола и акрилонитрила и сополимера полиакрилонитрила и метилметакрилата; и полиметилметакрилата и полиметилметакрилатного сополимера, и любую их комбинацию.

Кроме того, предпочтительно использовать двухкомпонентный смешанный растворитель, в котором растворитель с высокой температурой кипения и растворитель с низкой температурой кипения используются в качестве растворителя, который смешивается с теплостойким полимерным материалом и разбухающим полимерным материалом для того, чтобы приготовить смешанный раствор для прядения.

В случае двухкомпонентного смешанного растворителя, который применяется в данном изобретении, растворитель с высокой температурой кипения и растворитель с низкой температурой кипения предпочтительно смешиваются при массовом соотношении в интервале от 7:3 до 9:1. Если доля растворителя с высокой температурой кипения меньше 7, то возникает проблема, связанная с тем, что полимер растворяется не полностью, а если доля растворителя с высокой температурой кипения превышает 9, то растворителя с низкой температурой кипения слишком мало, чтобы испарить растворитель из сформированного волокна, что обуславливает проблему, заключающуюся в том, что ткань формируется неравномерно.

Если используется лишь растворитель с высокой температурой кипения, то прядение не выполняется, а распыление выполняется и, соответственно, формируются неволоконистые частицы. В противном случае, даже если прядение выполняется, формируется довольно много бусинок, и растворитель не испаряется достаточным образом, что, соответственно, вызывает плавление сепаратора в ходе процесса

каландрования ткани и обуславливая, тем самым, проблему с закупориванием пор.

Кроме того, если используется лишь растворитель с низкой температурой кипения, то растворитель испаряется очень быстро. Вследствие этого довольно много небольших волокон формируется в игле фильеры, что, соответственно, вызывает проблемы с  
5 прядением.

В общем, хотя единственный растворитель используется в примерах с 1-1 по 1-4 публикации выложенной заявки на патент Кореи № 2008-13208, значительной проблемы не возникает в случае, когда используется фильера с единственным отверстием лабораторного масштаба, однако явление взаимного влияния происходит между  
10 волокнами, выпускаемыми из фильерного комплекта с множеством отверстий для массового производства, что, соответственно, влияет на испарение растворителя. Вследствие этого, если прядение выполняется посредством применения фильерного комплекта с множеством отверстий, испарение растворителя не выполняется достаточным образом. Соответственно, прядение не выполняется в волокнистой форме,  
15 однако распыление выполняется, обуславливая, тем самым, проблему, заключающуюся в том, что прядение выполняется в форме частиц.

В случае, когда теплостойким полимерным материалом и разбухающим полимерным материалом являются полиэфирсульфон (PES) и поливинилиденфторид (PVdF) соответственно, в данном изобретении двухкомпонентный смешанный растворитель  
20 получают смешиванием N,N-диметилацетамида (DMAc) (температура кипения 165°C) в качестве растворителя с высокой температурой кипения и ацетона (температура кипения 56°C) в качестве растворителя с низкой температурой кипения при массовом соотношении 9:1. В то же время в случае, когда теплостойким полимерным материалом и разбухающим полимерным материалом являются полиэфиримид (PEI) и  
25 поливинилиденфторид (PVdF) соответственно, двухкомпонентный смешанный растворитель получают смешиванием N-метилпирролидона (NMP) (температура кипения 202~204°C) и тетрагидрофурана (THF) (температура кипения 67°C) при массовом соотношении 9:1.

В этом случае коэффициент смешения двухкомпонентного смешанного растворителя  
30 и полимеров в целом предпочтительно устанавливается при массовом соотношении примерно 8:2.

В то же время, когда прядение выполняется методом воздушного электропрядения (AES) при использовании фильерного комплекта с множеством отверстий, после того как раствор для прядения был приготовлен, как описано выше, внутренняя температура/  
35 влажность прядильной шахты оказывает значительное влияние на испарение растворителя из сформированного волокна. Соответственно, если подходящие условия не установлены, то внутренняя температура/влажность прядильной шахты определяет, формируются ли волокна или нет, а также определяет диаметр волокна и то, формируются или нет бусинки.

В случае, когда теплостойкий полимерный материал и разбухающий полимерный материал смешиваются и затем прядутся, допустимый температурный предел и допустимый предел влажности изменяются в зависимости от полимерного материала. При этом допустимый температурный предел устанавливается в интервале от 30 до 40°C, и допустимый предел влажности устанавливается в интервале от 40 до 70%.

При этом допустимый температурный предел устанавливается как 34±3°C, и допустимый предел влажности устанавливается как 55±10%, в случае, когда  
45 теплостойкий полимерный материал и разбухающий полимерный материал являются комбинацией полиакрилонитрила (PAN) и поливинилиденфторида (PVdF)



соответственно. В то же время, в случае, когда теплостойкий полимерный материал и разбухающий полимерный материал являются полиакрилонитрилом (PAN) и поливинилиденфторидом (PVdF), соответственно, допустимый температурный предел устанавливается как 35°C и допустимый предел влажности устанавливается как 60%.

5 Как описано выше, когда смешанный раствор теплостойкого полимерного материала и разбухающего полимерного материала подвергается электропрядению, внутренняя температура/влажность прядильной шахты оказывает значительное влияние на испарение растворителя в зависимости от полимерного материала, что, соответственно, вызывает проблему, заключающуюся в том, что волокна не формируются. Однако  
10 публикация выложенной заявки на патент Кореи № 2008-13208 не указывает на вышеописанную проблему.

Когда прядение выполняется методом воздушного электропрядения (AES) при использовании фильерного комплекта с множеством отверстий, после того как раствор для прядения был приготовлен, как описано выше, выполняется прядение ультратонких  
15 волокон от 0,3 до 1,5 мкм в диаметре, и волокна соединяются в трехмерную сетчатую структуру одновременно с формированием волокон, чтобы тем самым сформировать пористую ткань 7 со слоистой структурой. Пористая ткань 7, изготовленная из ультратонких волокон, является ультратонкой и ультралегкой и имеет высокое отношение площади поверхности к объему и пористости.

20 Полученная таким образом пористая ткань 7 подвергается процессу регулирования количества растворителя и влаги, остающихся на поверхности ткани 7, в то время как она проходит через зону предварительного нагрева воздухом посредством подогревателя 8. Затем выполняется процесс каландрования при использовании обогреваемых прижимных валков 9.

25 В зоне предварительного нагрева воздухом посредством подогревателя 8 воздух при температуре от 20 до 40°C подается к ткани 7 посредством применения вентилятора, посредством чего регулируется количество растворителя и влаги, остающихся на поверхности ткани 7. В результате ткань 7 регулируется таким образом, что она не становится объемистой. Воздушное дутье вентилятора играет роль в увеличении  
30 прочности сепаратора и регулировании пористости сепаратора.

В этом случае каландрование выполняется в состоянии, в котором испарение растворителя было выполнено чрезмерным образом, пористость увеличивается, однако прочность ткани уменьшается. С другой стороны, если происходит меньшее испарение растворителя, то ткань плавится.

35 Процесс каландрования пористой ткани, следующий за процессом предварительной сушки воздухом, выполняется при использовании обогреваемых прижимных валков 9. В этом случае, если температура каландрования слишком низкая, то ткань становится слишком объемистой, чтобы обладать жесткостью, а если температура каландрования слишком высокая, то ткань плавится при соответствующем закупоривании пор.

40 Кроме того, термокомпрессия должна быть выполнена при температуре, при которой растворитель, остающийся в ткани, может быть полностью испарен. Если происходит слишком малое испарение растворителя, то ткань плавится.

В общем, для того чтобы достигнуть стабильной усадки при 150°C, являющейся температурой, для которой требуется теплостойкость от аккумуляторной батареи,  
45 термокомпрессия предпочтительно выполняется при 150°C или выше, чтобы тем самым улучшить стабильность сепаратора 12.

Для этой цели в данном изобретении температура обогреваемых прижимных валков 9 устанавливается от 170 до 210°C и давление от 0 до 40 кг/см<sup>2</sup> (3,92 МПа), не считая

давления собственного веса прижимных валков, чтобы при этом выполнить каландрование пористой ткани 7 и реализовать первичную предварительную усадку и чтобы тем самым поддерживать стабильность сепаратора во время фактического применения.

5 В случае, в котором теплостойкий полимерный материал и разбухающий полимерный материал представляют собой комбинацию полиакрилонитрила (PAN) и поливинилиденфторида (PVdF) соответственно, комбинации температуры каландрования и давления являются следующими:

10 Комбинация полиакрилонитрила (PAN) и поливинилиденфторида (PVdF): от 170 до 210°C и от 20 до 30 кг/см<sup>2</sup> (1,96-2,94 МПа).

После того как процесс каландрования ткани выполнен, получают сепаратор толщиной от 10 до 50 мкм.

15 Кроме того, сепаратор 12, полученный посредством процесса каландрования, выполненный так, как это необходимо в данном изобретении, подвергается процессу удаления остаточного растворителя или влаги посредством применения второй сушилки 10 для сушки горячим воздухом при температуре 100°C и при скорости воздушного потока 20 м/с, чтобы затем быть намотанным на бобину 11 в виде рулона сепаратора.

20 В описании вышеуказанного варианта осуществления сепаратор 6 формируется прядением на коллекторе 6, чтобы тем самым образовать ткань 7 из ультратонких волокон, которая затем отделяется от коллектора 6, чтобы после этого подвергнуться процессу каландрования. Однако сепараторы 6 могут быть сформированы прядением непосредственно на аноде или катоде, который входит в состав аккумуляторной батареи, чтобы затем быть подвергнутыми процессу каландрования.

25 В соответствии с данным изобретением средний диаметр волокон, составляющих теплостойкий сепаратор из ультратонких волокон, оказывает большое влияние на пористость сепаратора и распределение пор по размеру. Чем меньше становится диаметр, тем меньше становится размер пор и тем меньше становится распределение пор по размеру.

30 Кроме того, чем меньше диаметр волокон, тем больше в большей степени увеличивается удельная поверхность волокна. Соответственно, способность к добавлению электролита возрастает, так что возможность утечки электролита уменьшается. Поэтому диаметр волокон, составляющих теплостойкий сепаратор из ультратонких волокон, в данном изобретении находится в интервале от 0,3 до 1,5 мкм.

35 Толщина сепаратора находится в интервале от 10 до 50 мкм и предпочтительно в интервале от 10 до 30 мкм.

Кроме того, пористость сепаратора имеет интервал от 55 до 70%.

Предел прочности на растяжение сепаратора находится в интервале от 20 до 27 МПа, его модуль упругости находится в интервале от 900 до 960 МПа, и его прочность сцепления находится в интервале от 600 до 660 сН/25 мм.

40 В данном изобретении, для того чтобы улучшить теплостойкость, механические свойства, ионную проводимость и электрохимические характеристики сепаратора, он может содержать неорганические добавки в количестве от 30 до 70 масс.%, предпочтительно от 30 до 50 масс.%. В случае, когда содержится менее чем 30 масс.% неорганических добавок, эффект улучшения теплостойкости и механических свойств является низким. В случае, когда содержится более чем 70 масс.% неорганических добавок, могут происходить нарушения во время прядения раствора для прядения.

Подходящими неорганическими добавками являются, например, по меньшей мере одна добавка, выбранная из группы, состоящей из TiO<sub>2</sub>, BaTO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, LiF, LiOH, Li<sub>3</sub>N,

BaO, Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, LiAlO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ПТФЭ, SiO, SnO, SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, ZnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CuO, MoO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sn<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Sn<sub>2</sub>BPO<sub>6</sub> и любых их смесей.

В то же время аккумуляторная батарея в соответствии с данным изобретением в основном включает катод, анод, сепаратор и электролит.

Катод включает слой катодного активного материала, сформированный на одной поверхности или обеих поверхностях катодного коллектора, и анод включает слой анодного активного материала, сформированный на одной поверхности или обеих поверхностях анодного коллектора.

Слой анодного активного материала включает анодный активный материал, который интеркалирует и деинтеркалирует ионы лития обратимым образом. В качестве типичного примера такого анодного материала могут быть приведены оксиды лития - переходного металла, такие как LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiMnO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> или LiNi<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>M<sub>y</sub>O<sub>2</sub> ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq x+y \leq 1$ , M представляет собой металл, такой как Al, Sr, Mg, La и т.д.). Однако также возможно использование других видов анодных материалов помимо анодного активного материала, указанного в данном изобретении.

Слой катодного активного материала включает катодный активный материал, который интеркалирует и деинтеркалирует ионы лития обратимым образом. В качестве катодного активного материала может быть использован углеродсодержащий катодный активный материал, такой как кристаллический или аморфный углерод или углеродный композит. Однако данное изобретение не ограничивается данными типами катодного активного материала.

Раствор электролита включает неводный органический растворитель, при этом карбонат, сложный эфир, простой эфир или кетон могут быть использованы в качестве неводного органического растворителя. Карбонат включает по меньшей мере один его вид, выбранный из группы, состоящей из диметилкарбоната (DMC), диэтилкарбоната (DEC), дипропилкарбоната (DEC), метилпропилкарбоната (MFC), этилпропилполикарбоната (EPC), метилэтилкарбоната (MEC), этиленкарбоната (EC), пропиленкарбоната (PC) и бутиленкарбоната (BC). Сложный эфир включает по меньшей мере один его вид, выбранный из группы, состоящей из бутиролактона (BL), деканолида, валеролактона, мевалонолактона, капролактона, н-метилацетата, н-этилацетата и н-пропилацетата. Простой эфир может быть дибутиловым эфиром. Кетон может быть полиметилвинилкетон. Однако данное изобретение не ограничивается данными типами неводного органического растворителя.

Кроме того, электролит в соответствии с данным изобретением включает соль лития. Соль лития действует как источник ионов лития внутри элемента аккумуляторной батареи, чтобы тем самым обеспечить возможность функционирования базовой литиевой батареи. Например, соль лития включает по меньшей мере одну соль, выбранную из группы, состоящей из LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiAlO<sub>4</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, LiN(C<sub>x</sub>F<sub>2x+1</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>y</sub>F<sub>2x+1</sub>SO<sub>2</sub>) (при этом x и y являются целыми числами) и LiSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> и любых их смесей.

Как описано выше, электродную сборку формируют соединением анода, катода и сепаратора и затем размещают в коробе из алюминия или алюминиевого сплава или подобном контейнере. После этого отверстие контейнера закрывают пробкой. Затем в контейнер инжикируют электролит, чтобы тем самым получить литиевую аккумуляторную батарею.

При этом сепаратор в соответствии с данным изобретением может быть применен

в аккумуляторной батарее, включая литий-ионную полимерную батарею и суперконденсатор (который является конденсатором с двойным электрическим слоем или псевдоконденсатором), а также литий-ионную аккумуляторную батарею. Аккумуляторная батарея включает пару электродов, сепаратор и электролит.

5 Суперконденсатор включает анод, катод, электролит и сепаратор. Каждый из катода и анода состоит из коллектора электрического тока и активного материала.

Любые обычные активные материалы, которые известны в качестве активных материалов конденсатора, могут при этом быть использованы в качестве электродных активных материалов. Например, электропроводные углеродные наночастицы или  
10 пористые углеродные материалы, такие как углеродная сажа (CB), сажа Super-P, ацетиленовая сажа, тонкий графитовый порошок, углеродные нанотрубки (CNT), или волокнистый углерод в виде вискерсов или волокон, углеродные волокна, полученные осаждением из газовой фазы (VGCF), углеродные нановолокна и углеродный аэрогель могут быть использованы в качестве основного ингредиента конденсатора с двойным  
15 электрическим слоем.

Оксиды металлов, такие как оксид рутения, оксид иридия, оксид тантала и оксид ванадия, могут быть использованы в качестве псевдоконденсатора. Проводящий полимер, такой как полианилин, полипиррол и полиацен могут быть использованы в качестве конденсатора с проводящим полимером.

20 Растворитель, используемый в электролите, может являться одним из растворителей, выбранных из группы, состоящей из ацетонитрила, диметилкетона и пропиленкарбоната. Электролит, используемый в электролитическом растворе, включает соли щелочного металла, которые электрически инертны в интервале рабочих температур суперконденсатора и которые имеют растворимость 0,01 моль/л или более по отношению  
25 к растворителю. Например, солями щелочного металла могут быть перхлорат лития, тетрафторборат лития и гексафторфосфат лития. Электролитический раствор может содержать дополнительные добавки, чтобы улучшить свойства суперконденсатора. Например, дополнительными добавками могут быть стабилизаторы, загустители и т.п.

Сепаратор играет роль в разделении внутреннего пространства суперконденсатора  
30 на катодный электрод и анодный электрод и может быть размещен между катодным и анодным электродами, чтобы предотвратить короткое замыкание.

Ниже варианты осуществления данного изобретения будут описаны более подробно. Однако приведенные ниже варианты осуществления данного изобретения являются лишь примерами, и объем данного изобретения не ограничивается ими.

35 <Пример 1>

Раствор 20 масс.% полиакрилонитрила (PAN)/поливинилиденфторида (PVdF) (5/5) в диметилацетамиде (DMAc)

Для того чтобы изготовить сепаратор из теплостойких нановолокон методом воздушного электропрядения (AES), 5,5 г полиакрилонитрила (PAN) и 5,5 г  
40 поливинилиденфторида (PVdF) добавляли к 89 г диметилацетамида (DMAc) и перемешивали при 80°C, чтобы тем самым приготовить раствор для прядения из теплостойкого полимера и разбухающего полимера.

Раствор для прядения состоит из фаз, различающихся одна от другой в отношении теплостойкого полимера и разбухающего полимера. Соответственно, может быстро  
45 происходить разделение фаз. Раствор для прядения помещали в смесительный резервуар, перемешиваемый с помощью пневматического двигателя, чтобы затем выпускать раствор полимера при 17,5 мкл/мин/отверстие. При этом температуру секции прядения поддерживали при 36°C и ее влажность поддерживали при 60% наряду с приложением

напряжения 100 кВ к фильере фильерного комплекта при использовании генератора высокого напряжения и подачей в то же самое время воздуха под давлением 0,25 МПа к фильере фильерного комплекта, чтобы тем самым изготовить ткань из ультратонких волокон из смеси полиакрилонитрила (PAN) и поливинилиденфторида (PVdF).

5 Для того чтобы увеличить прочность приготовленной таким образом ткани из ультратонких волокон, ткань из ультратонких волокон пропускали через зону первичного предварительного нагревания воздухом, в которой воздух при 30°C циркулировал при скорости 30 м/с, при времени прохода (RT) 5 мин/м, чтобы тем самым отрегулировать содержание растворителя и влаги, остающихся на поверхности ткани  
10 из ультратонких волокон. Отрегулированную таким образом ткань из ультратонких волокон перемещали в узел для каландрования, чтобы тем самым выполнить процесс каландрования посредством применения обогреваемых/прижимных валков при температуре 190°C и давлении 20 кг/см<sup>2</sup> (1,96 МПа). Затем, для того чтобы удалить  
15 растворитель и влагу, которые могут оставаться, ткань из ультратонких волокон пропускали через вторую сушилку для сушки горячим воздухом при температуре 100°C и при скорости воздушного потока 20 м/с, чтобы тем самым получить сепаратор. Полученный таким образом сепаратор наматывали на бобину. Увеличенное изображение полученного сепаратора было сделано посредством сканирующего  
20 электронного микроскопа (SEM) и показано на Фиг. 2.

Кроме того, для того чтобы оценить изменение физических свойств сепаратора в зависимости от температуры сжатия во время каландрования, температуру сжатия изменяли как 150°C, 170°C, 190°C, 210°C и 230°C при выполнении каландрования, чтобы  
25 иметь полученный соответствующим образом сепаратор. При этом измеряли различные физические свойства, такие как предел прочности при растяжении, модуль упругости, прочность сцепления, средний размер пор и воздухопроницаемость сепаратора, представленные в Таблице 1.

Затем сепаратор погружали в электролит EC/DEC 1M LiPF<sub>6</sub> на 24 часа для того, чтобы оценить способность к импрегнированию электролитом. Результаты были  
30 оценены посредством сканирующего электронного микроскопа (SEM) и показаны на Фиг. 3.

Кроме того, были выполнены эксперименты в отношении зарядки/разрядки при -30°C при токе 1С (равном номинальной емкости), и полученные график характеристики низкотемпературной разрядки и график характеристики низкотемпературной зарядки  
35 показаны на Фиг. 5.

#### <Пример 2>

Раствор 20 масс.% полиакрилонитрила (PAN)/поливинилиденфторида (PVdF) (7/3) в диметилацетамиде (DMAc)

В Примере 2 сепаратор изготавливали таким же образом, что и в Примере 1, за исключением того, что раствор для прядения приготавливали при изменении  
40 соотношения полиакрилонитрила (PAN)/поливинилиденфторида (PVdF) в смеси до массового соотношения 7:3.

А именно 7,7 г полиакрилонитрила (PAN) и 3,3 г поливинилиденфторида (PVdF) добавляли к 89 г диметилацетамида (DMAc) и перемешивали при 80°C, чтобы тем самым  
45 приготовить раствор для прядения из теплостойкого полимера и разбухающего полимера.

После изготовления сепаратора таким же образом, что и в Примере 1, посредством использования данного раствора для прядения измеряли различные физические свойства, которые представлены в Таблице 1.

## &lt;Сравнительный пример 1&gt;

Раствор 20 масс.% полиакрилонитрила (PAN)/поливинилиденфторида (PVdF) (75/25) в диметилацетамиде (DMAc)

В Сравнительном примере 1 сепаратор изготавливали таким же образом, что и в Примере 1, за исключением того, что раствор для прядения приготавливали при изменении соотношения полиакрилонитрила (PAN)/поливинилиденфторида (PVdF) в смеси до массового соотношения 7,5:2,5.

А именно 8,25 г полиакрилонитрила (PAN) и 2,75 г поливинилиденфторида (PVdF) добавляли к 89 г диметилацетамида (DMAc) и перемешивали при 80°C, чтобы тем самым приготовить раствор для прядения из термостойкого полимера и разбухающего полимера.

После изготовления сепаратора таким же образом, что и в Примере 1, посредством использования данного раствора для прядения измеряли различные физические свойства, которые представлены в Таблице 1.

## &lt;Сравнительный пример 2&gt;

Раствор 20 масс.% полиакрилонитрила (PAN) (100) в диметилацетамиде (DMAc)

В Сравнительном примере 2 сепаратор изготавливали таким же образом, что и в Примере 1, за исключением того, что раствор для прядения приготавливали посредством использования лишь термостойкого полимера, полиакрилонитрила (PAN), без смешивания термостойкого полимера и разбухающего полимера, и затем измеряли различные физические свойства полученного сепаратора, которые представлены в Таблице 1.

## &lt;Сравнительный пример 3&gt;

Раствор 20 масс.% полиакрилонитрила (PAN)/поливинилиденфторида (PVdF) (3/7) в диметилацетамиде (DMAc)

В Сравнительном примере 3 сепаратор изготавливали таким же образом, что и в Примере 1, за исключением того, что раствор для прядения приготавливали при изменении соотношения полиакрилонитрила (PAN)/поливинилиденфторида (PVdF) в смеси до массового соотношения 3:7.

А именно 3,3 г полиакрилонитрила (PAN) и 7,7 г поливинилиденфторида (PVdF) добавляли к 89 г диметилацетамида (DMAc) и перемешивали при 80°C, чтобы тем самым приготовить раствор для прядения из термостойкого полимера и разбухающего полимера.

После изготовления сепаратора таким же образом, что и в Примере 1, посредством использования данного раствора для прядения увеличенное изображение полученного сепаратора было сделано посредством сканирующего электронного микроскопа (SEM) и показано на Фиг. 2. Сепаратор погружали в электролит EC/DEC 1M LiPF<sub>6</sub> на 24 часа для того, чтобы оценить способность к импрегнированию электролитом. Результаты были оценены посредством сканирующего электронного микроскопа (SEM) и показаны на Фиг. 4.

Кроме того, были выполнены эксперименты в отношении зарядки/разрядки при -30°C при токе 1С (равном номинальной емкости), и полученные график характеристики низкотемпературной разрядки и график характеристики низкотемпературной зарядки показаны на Фиг. 5.

Таблица 1

	Пример 1	Пример 2	Сравни-тельный пример 3	Сравни-тельный пример 4

	PVdF/PAN 50/50 масс.%					PVdF/ PAN 30/ 70 масс.%	PVdF/PAN 25/75 масс.%	PAN 100 масс.%
Температура сжатия (°C)	150°C	170°C	190°C	210°C	230°C	190°C	190°C	190°C
Предел прочности при растяжении (МПа)	23,60	23,90	21,40	26,90	27,70	23,60	17,20	19,20
Степень увеличения при растяжении (%)	16,80	9,40	6,00	12,00	6,20	16,80	14,60	13,30
Модуль упругости (МПа)	791,00	900,50	956,30	937,60	1118,70	791,00	538,10	719,90
Прочность сцепления (сН/25 мм)	426,30	651,20	648,20	621,60	527,60	426,30	36,20	26,70
Масса (г/м <sup>2</sup> )	16,76	16,64	16,44	18,56	18,60	14,01	10,12	9,36

Толщина (мкм)	27,00	23,60	24,80	26,00	25,00	26,00	26,20	25,40
Средний размер пор (мкм)	0,26	0,23	0,22	0,22	0,27	0,22	0,31	0,22
Воздухопроницаемость (куб. футов/мин)	0,26	0,20	0,19	0,14	0,13	0,25	0,74	0,42

Как можно видеть из Таблицы 1, если содержание теплостойкого полимера превышает 70 масс.%, как в случае Сравнительного примера 1, когда смешиваются теплостойкий полимер и разбухающий полимер, можно видеть, что предел прочности при растяжении, модуль упругости и прочность сцепления сепаратора существенно снижаются по сравнению с Примерами 1 и 2.

Кроме того, данные, полученные при изменении температуры сжатия во время каландрования до 150°C, 170°C, 190°C, 210°C и 230°C, показывают, что желательно, чтобы каландрование выполнялось в интервале от 170°C до 210°C для того, чтобы иметь величины предела прочности при растяжении, модуля упругости и прочности сцепления для всех результирующих сепараторов в оптимальном интервале.

При обращении к Фиг. 5, Пример 1, в котором массовое соотношение разбухающего полимера и теплостойкого полимера составляло 50:50, показывает характеристику низкотемпературной разрядки и характеристику низкотемпературной зарядки, аналогичные материалу Celgard от Celgard, LLC, однако Сравнительный пример 3, в котором массовое соотношение разбухающего полимера и теплостойкого полимера составляло 70:30, показывает, что чрезмерное разбухание происходит в электролите и характеристики высокотемпературной и низкотемпературной зарядки/разрядки ухудшаются.

Другими словами, в случае, когда при содержании разбухающего полимера 70 масс.% или более (предпочтительно 50 масс.% или более), как показано в Сравнительном примере 3, выполняется процесс каландрования при более чем 180°C, ткань плавится, как показано на Фиг. 2. Кроме того, электролит слишком разбухал, как показано на Фиг. 4. В результате можно видеть, что характеристики высокотемпературной и низкотемпературной зарядки/разрядки элемента аккумуляторной батареи ухудшаются (см. Фиг. 5).

#### <Пример 3>

Раствор 20 масс.% полиэфирсульфона (PES)/поливинилиденфторида (PVdF) (6/4) в диметилацетамиде (DMAc)/ацетоне (8/2)

Для того чтобы изготовить сепаратор из теплостойких нановолокон методом воздушного электропрядения (AES), 12 г полиэфирсульфона (PES) и 8 г поливинилиденфторида (PVdF) добавляли к 80 г смешанного растворителя, полученного смешиванием 64 г диметилацетамида (DMAc) и 16 г ацетона и перемешивали при 100°C, чтобы тем самым приготовить раствор для прядения из теплостойкого полимера и разбухающего полимера.

Раствор для прядения состоит из фаз, различающихся одна от другой в отношении теплостойкого полимера и разбухающего полимера. Соответственно, может быстро происходить разделение фаз. Раствор для прядения помещали в смесительный резервуар, перемешиваемый с помощью пневматического двигателя, чтобы затем выпускать  
 5 раствор полимера при 20 мкл/мин/отверстие. При этом температуру секции прядения поддерживали при 33°C и ее влажность поддерживали при 65% наряду с приложением напряжения 100 кВ к фильере фильерного комплекта при использовании генератора высокого напряжения и подачей в то же самое время воздуха под давлением 0,2 МПа к фильере фильерного комплекта, чтобы тем самым изготовить ткань из ультратонких  
 10 волокон из смеси полиакрилонитрила (PAN) и поливинилиденфторида (PVdF).

Для того чтобы увеличить прочность приготовленной таким образом ткани из ультратонких волокон, ткань из ультратонких волокон пропускали через зону первичного предварительного нагревания воздухом, в которой воздух при 30°C циркулировал при скорости 30 м/с, при времени прохода (RT) 4 мин/м, чтобы тем самым  
 15 отрегулировать содержание растворителя и влаги, остающихся на поверхности ткани из ультратонких волокон. Отрегулированную таким образом ткань из ультратонких волокон перемещали в узел для каландрования, чтобы тем самым выполнить процесс каландрования посредством применения обогреваемых/прижимных валков при температуре 190°C и давлении 20 кг/см<sup>2</sup> (1,96 МПа). Затем, для того чтобы удалить  
 20 растворитель и влагу, которые могут оставаться, ткань из ультратонких волокон пропускали через вторую сушилку для сушки горячим воздухом при температуре 100°C и при скорости воздушного потока 20 м/с, чтобы тем самым получить сепаратор. Полученный таким образом сепаратор наматывали на бобину. Увеличенное изображение полученного сепаратора было сделано посредством сканирующего  
 25 электронного микроскопа (SEM) и показано на Фиг. 6.

<Сравнительный пример 4>

Раствор 20 масс.% полиэфирсульфона (PES)/поливинилиденфторида (PVdF) (6/4) в диметилацетамиде (DMAc)

12 г полиэфирсульфона (PES)) и 8 г поливинилиденфторида (PVdF) добавляли к 80  
 30 г диметилацетамида (DMAc) и перемешивали при 100°C, чтобы тем самым приготовить раствор для прядения из теплостойкого полимера и разбухающего полимера.

Нановолокнистую ткань изготавливали таким же образом, что и в Примере 3, и она была получена пропусканием через валки каландра для волокон в сочетании с распылением или образованием бусинок перед прохождением через валки каландра.  
 35 В результате происходило плавление нановолокнистой ткани вследствие чрезмерного содержания бусинок.

<Сравнительный пример 5>

Раствор 20 масс.% полиэфирсульфона (PES)/поливинилиденфторида (PVdF) (6/4) в диметилацетамиде (DMAc)/ацетоне (6/4)

12 г полиэфирсульфона (PES)) и 8 г поливинилиденфторида (PVdF) добавляли к 80  
 40 г смешанного растворителя, полученного смешиванием 24 г диметилацетамида (DMAc) и 56 г ацетона, и перемешивали при 100°C, чтобы тем самым приготовить раствор для прядения из теплостойкого полимера и разбухающего полимера.

Если нановолокнистую ткань изготавливали методом воздушного электропрядения (AES) таким же образом, что и в Примере 3, прядение является очень нестабильным, вызывая тем самым разлетание волокон и затрудняя выполнение процесса прядения в течение длительного времени.

<Пример 4>



Раствор 11 масс.% полиакрилонитрила (PAN)/поливинилиденфторида (PVdF) (5/5) в диметилацетамиде (DMAc)

Для того чтобы изготовить сепаратор из теплостойких нановолокон методом воздушного электропрядения (AES), 5,5 г полиакрилонитрила (PAN) и 5,5 г поливинилиденфторида (PVdF) добавляли к 89 г диметилацетамида (DMAc) и перемешивали при 80°C, чтобы тем самым приготовить раствор для прядения из теплостойкого полимера и разбухающего полимера.

Раствор для прядения состоит из фаз, различающихся одна от другой в отношении теплостойкого полимера и разбухающего полимера. Соответственно, может быстро происходить разделение фаз. Раствор для прядения помещали в смесительный резервуар, перемешиваемый с помощью пневматического двигателя, чтобы затем выпускать раствор полимера при 17,5 мкл/мин/отверстие. При этом температуру секции прядения поддерживали при 33°C и ее влажность поддерживали при 60% наряду с приложением напряжения 100 кВ к фильере фильерного комплекта при использовании генератора высокого напряжения и подачей в то же самое время воздуха под давлением 0,25 МПа к фильере фильерного комплекта, чтобы тем самым изготовить ткань из ультратонких волокон из смеси полиакрилонитрила (PAN) и поливинилиденфторида (PVdF).

Для того чтобы увеличить прочность приготовленной таким образом ткани из ультратонких волокон, ткань из ультратонких волокон пропускали через зону первичного предварительного нагревания воздухом, в которой воздух при 30°C циркулировал при скорости 30 м/с, при времени прохода (RT) 5 мин/м, чтобы тем самым отрегулировать содержание растворителя и влаги, остающихся на поверхности ткани из ультратонких волокон. Отрегулированную таким образом ткань из ультратонких волокон перемещали в узел для каландрования, чтобы тем самым выполнить процесс каландрования посредством применения обогреваемых/прижимных валков при температуре 190°C и давлении 20 кг/см<sup>2</sup> (1,96 МПа). Затем, для того чтобы удалить растворитель и влагу, которые могут оставаться, ткань из ультратонких волокон пропускали через вторую сушилку для сушки горячим воздухом при температуре 100°C и при скорости воздушного потока 20 м/с, чтобы тем самым получить сепаратор. Полученный таким образом сепаратор наматывали на бобину.

В данном изобретении, когда ткань из ультратонких волокон из смеси полиакрилонитрила (PAN) и поливинилиденфторида (PVdF) изготавливали при приложении напряжения 100 кВ к фильере фильерного комплекта и подаче в то же самое время воздуха под давлением 0,25 МПа к фильере фильерного комплекта, в то время как температуру секции прядения поддерживали при 33°C и ее влажность поддерживали при 60%, не происходило каких-либо нарушений в прядении в устройстве для прядения. Увеличенное изображение полученного сепаратора было сделано посредством сканирующего электронного микроскопа (SEM) и показано на Фиг. 7.

<Сравнительный пример 6>

Раствор 11 масс.% полиакрилонитрила (PAN)/поливинилиденфторида (PVdF) (5/5) в диметилацетамиде (DMAc)

Сепаратор из теплостойких нановолокон изготавливали воздушным электропрядением раствора для прядения таким же образом, что и в Примере 4. При этом давление воздуха, которое прикладывается к фильере фильерного комплекта, было установлено при 0,05 МПа, чтобы тем самым сформировать нановолокна воздушным электропрядением. Давление воздуха 0,05 МПа означает, что используется мало воздуха, и это обуславливает увеличение проблем с прядением.

Как описано выше, если давление воздуха составляло 0,05 МПа, происходило

ухудшение плотности или концентрации волокон. Такое явление делало волокна разлетающимися, когда прядение выполнялось в течение длительного времени, что, соответственно, загрязняло иглы и, тем самым, вызывало засорение игл и становилось причиной возникновения проблем.

5 <Сравнительный пример 7>

Раствор 11 масс.% полиакрилонитрила (PAN)/поливинилиденфторида (PVdF) (5/5) в диметилацетамиде (DMAc)

В Сравнительном примере 7 сепаратор изготавливали методом воздушного электропрядения при тех же самых условиях, что и в Примере 4, за исключением того, что влажность в секции прядения изменяли до 35%.

В результате в изготовленном таким образом сепараторе из теплостойких и разбухающих нановолокон было образовано довольно много бусинок. Кроме того, диаметр волокон был очень непостоянным. Увеличенное изображение полученного сепаратора было сделано посредством сканирующего электронного микроскопа (SEM) и показано на Фиг. 8.

15 <Сравнительный пример 8>

Раствор 11 масс.% полиакрилонитрила (PAN)/поливинилиденфторида (PVdF) (5/5) в диметилацетамиде (DMAc)

В Сравнительном примере 8 сепаратор изготавливали методом воздушного электропрядения при тех же самых условиях, что и в Примере 4, за исключением того, что влажность в секции прядения изменяли до 75%.

В результате изготовленный сепаратор, состоящий из теплостойких и разбухающих нановолокон, имел очень большой диаметр волокон и становился извилистым. Соответственно, было затруднено уменьшение среднего размера пор. Как описано выше, если средняя пористость увеличивалась, то возрастала вероятность коротких микрозамыканий, обусловленных электродным активным материалом. Увеличенное изображение полученного сепаратора было сделано посредством сканирующего электронного микроскопа (SEM) и показано на Фиг. 9.

30 <Пример 5> Испытание на изменение физических свойств сепаратора в зависимости от температуры сжатия

Раствор 11 масс.% полиакрилонитрила (PAN)/поливинилиденфторида (PVdF) (5/5) в диметилацетамиде (DMAc)

Для того чтобы изготовить сепаратор из теплостойких нановолокон методом воздушного электропрядения (AES), 5,5 г полиакрилонитрила (PAN) и 5,5 г поливинилиденфторида (PVdF) добавляли к 89 г диметилацетамида (DMAc) и перемешивали при 80°C, чтобы тем самым приготовить раствор для прядения из теплостойкого полимера и разбухающего полимера.

Раствор для прядения состоит из фаз, различающихся одна от другой в отношении теплостойкого полимера и разбухающего полимера. Соответственно, может быстро происходить разделение фаз. Раствор для прядения помещали в смесительный резервуар, перемешиваемый с помощью пневматического двигателя, чтобы затем выпускать раствор полимера при 17,5 мкл/мин/отверстие. При этом температуру секции прядения поддерживали при 33°C и ее влажность поддерживали при 60% наряду с приложением напряжения 100 кВ к фильере фильерного комплекта при использовании генератора высокого напряжения и подачи в то же самое время воздуха под давлением 0,25 МПа к фильере фильерного комплекта, чтобы тем самым изготовить ткань из ультратонких волокон из смеси полиакрилонитрила (PAN) и поливинилиденфторида (PVdF).

Для того чтобы увеличить прочность приготовленной таким образом ткани из

ультратонких волокон, ткань из ультратонких волокон пропускали через зону первичного предварительного нагрева воздухом, в которой воздух при 30°C циркулировал при скорости 30 м/с, при времени прохода (RT) 3 мин/м, чтобы тем самым отрегулировать содержание растворителя и влаги, остающихся на поверхности ткани из ультратонких волокон.

Для того чтобы оценить изменения в физических свойствах сепаратора в зависимости от температуры сжатия, сформированную соответствующим образом ткань из ультратонких волокон перемещали в узел для каландрования, чтобы тем самым выполнить процесс каландрования посредством использования обогреваемых/

прижимных валков при давлении 20 кг/см<sup>2</sup> наряду с изменением температуры сжатия до комнатной температуры, 70°C, 90°C, 110°C, 130°C, 150°C, 170°C, 190°C, 210°C и 230°C. Затем, для того чтобы удалить растворитель и влагу, которые могут оставаться, ткань из ультратонких волокон пропускали через вторую сушилку для сушки горячим воздухом при температуре 100°C и при скорости воздушного потока 20 м/с, чтобы тем самым получить сепаратор. При этом измеряли различные физические свойства, такие как предел прочности при растяжении, модуль упругости, прочность сцепления, масса, толщина, средняя пористость и воздухопроницаемость полученного таким образом сепаратора, которые представлены в Таблице 2.

Таблица 2										
		Разбухающий/теплостойкий полимер 50/50% (PVdF/PAN)								
Температура сжатия (°C)	Комн. темп.	70°C	90°C	110°C	130°C	150°C	170°C	190°C	210°C	230°C
Предел прочности при растяжении (МПа)	4,50	7,50	8,20	12,60	17,90	23,60	23,90	21,40	26,90	27,70
Степень увеличения при растяжении (%)	12,10	4,10	21,10	21,20	17,70	16,80	9,40	6,00	1,2,00	6,20
Модуль упругости (МПа)	160,40	232,80	250,00	259,10	544,60	791,00	900,50	956,30	937,60	1118,70
Прочность сцепления (сН/25 мм)	9,00	18,30	13,20	42,20	67,30	426,30	651,20	648,20	621,60	527,60
Масса (г/м <sup>2</sup> )	6,92	8,64	7,68	11,44	14,44	16,76	16,64	16,44	18,56	18,60
Толщина (мкм)	23,00	24,00	28,00	28,00	25,20	27,00	23,60	24,80	26,00	25,00
Средний размер пор (мкм)	0,42	0,39	0,43	0,27	0,21	0,26	0,23	0,22	0,22	0,27
Воздухо-проницае- мость (куб. футов/ мин)	1,94	0,95	1,06	0,59	0,57	0,26	0,20	0,19	0,14	0,13

При обращении к Таблице 2, сепаратор, полученный при выполнении процесса каландрования при температурах каландрования от 170°C до 210°C, демонстрировал все подходящие величины предела прочности при растяжении, модуля упругости и прочности сцепления, однако при этом сепаратор, полученный при выполнении процесса каландрования за пределами данного температурного интервала, не демонстрировал все подходящие величины пределов прочности при растяжении, модуля упругости и прочности сцепления.

Был сделан вывод, что эти результаты обусловлены тем феноменом, что если температура каландрования слишком низкая, ниже 170°C, то ткань является слишком объемистой, чтобы иметь жесткость, а если температура каландрования слишком высокая, выше 210°C, то ткань плавится при соответствующем закупоривании пор.

Ткань из ультратонких волокон должна подвергаться термокомпрессии при температуре, при которой растворитель может быть полностью испарен. В общем, для

того чтобы достигнуть стабильной усадки при 150°C, являющейся температурой, для которой требуется теплостойкость от аккумуляторной батареи, термокомпрессия предпочтительно выполняется при 150°C или выше, чтобы тем самым улучшить стабильность сепаратора. Стабильность сепаратора поддерживается во время фактического применения посредством выполнения первичной предварительной усадки.

Теплостойкий сепаратор из ультратонких волокон в соответствии с данным изобретением обладает небольшой степенью термоусаживания, теплостойкостью и высокой прочностью и образует слой из ультратонких волокон методом воздушного электропрядения, наряду с удалением растворителя и формированием пор.

Соответственно, теплостойкий сепаратор из ультратонких волокон по данному изобретению может быть изготовлен очень простым и легким способом по сравнению со способом изготовления известного уровня техники.

Как представлено выше, данное изобретение описано в отношении особенно предпочтительных вариантов осуществления. Однако данное изобретение не ограничивается вышеуказанными вариантами осуществления, и обычный специалист в данной области техники может сделать различные модификации и варианты без отклонения от сущности данного изобретения. Соответственно, охраняемый объем данного изобретения не определяется его подробным описанием, а определяется формулой изобретения, приведенной далее, и технической сущностью данного изобретения.

#### **Применяемость в производственных условиях**

Данное изобретение может быть применено к теплостойкому и высокопрочному сепаратору для применения в аккумуляторных батареях, таких как литий-ионные аккумуляторные батареи, литий-ионные полимерные батареи и суперконденсаторы, от которых требуется высокая теплостойкость и термическая стабильность, как в случае гибридных автомобилей, электромобилей и автомобилей на топливных элементах, и к способу его изготовления.

#### **Формула изобретения**

1. Пористый сепаратор из ультратонких волокон, обладающий теплостойкостью и высокой прочностью, который содержит пористую полимерную ткань, изготовленную из ультратонкого волокна, которое получено посредством воздушного электропрядения смешанного раствора с содержанием от 50 до 70 масс.% теплостойкого полимерного материала с температурой плавления 180°C или выше и от 30 до 50 масс.% разбухающего полимерного материала, который разбухает в электролите, и пористую полимерную ткань подвергают термокомпрессии при температуре между 170 и 210°C.

2. Пористый сепаратор из ультратонких волокон по п.1, в котором давление воздуха, подаваемого в фильеру фильерного комплекта во время воздушного электропрядения, устанавливается в интервале от 0,1 до 0,6 МПа.

3. Пористый сепаратор из ультратонких волокон по п.1, в котором предел прочности на растяжение сепаратора находится в интервале от 20 до 27 МПа, модуль упругости находится в интервале от 900 до 960 МПа и прочность сцепления находится в интервале от 600 до 660 сН/25 мм.

4. Пористый сепаратор из ультратонких волокон по п.1, в котором диаметр волокна находится в интервале от 0,3 до 1,5 мкм и толщина сепаратора находится в интервале от 10 до 50 мкм.

5. Пористый сепаратор из ультратонких волокон по п.1, в котором теплостойким полимером является полиакрилонитрил (PAN), а разбухающим полимером является

поливинилиденфторид (PVdF).

6. Пористый сепаратор из ультратонких волокон по п.1, также содержащий неорганическую добавку, и неорганическая добавка является по меньшей мере одной добавкой, выбранной из группы, состоящей из SiO, SnO, SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, ZnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CuO, MoO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, CeO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sn<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sn<sub>2</sub>BPO<sub>6</sub>, TiO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, LiF, LiOH, Li<sub>3</sub>N, BaO, Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, LiAlO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ПТФЭ и любых их смесей.

7. Аккумуляторная батарея, содержащая:

два разных электрода;

теплостойкий и высокопрочный пористый сепаратор из ультратонких волокон, содержащий ультратонкие волокна, полученные посредством воздушного электропрядения смешанного раствора с содержанием от 50 до 70 масс.% теплостойкого полимерного материала и от 30 до 50 масс.% разбухающего полимерного материала, которые размещены между двумя разными электродами, который подвергают термокомпрессии при температуре между 170 и 210°C; и

электролитический раствор или электролит.

8. Аккумуляторная батарея по п.7, в которой сепаратор сформирован интегрально по меньшей мере с одним из двух разных электродов.

9. Аккумуляторная батарея по п.7, в которой аккумуляторная батарея является одной из литий-ионной аккумуляторной батареи, литий-ионной полимерной аккумуляторной батареи и суперконденсатора

10. Способ изготовления теплостойкого, высокопрочного пористого сепаратора из ультратонких волокон, включающий стадии:

воздушное электропрядение смешанного раствора с содержанием от 50 до 70 масс.% теплостойкого полимерного материала и от 30 до 50 масс.% разбухающего полимерного материала, чтобы тем самым сформировать пористую ткань, изготовленную из теплостойких ультратонких волокон, в которой теплостойкий полимерный материал и разбухающий полимерный материал объединены в форме ультратонких волокон; и

выполнение термокомпрессии пористой ткани таким образом, чтобы получить сепаратор, причем термокомпрессию проводят при температуре между 170 и 210°C.

11. Способ изготовления пористого сепаратора по п.10, дополнительно включающий стадию выполнения сушки, чтобы регулировать содержание растворителя и влаги, которые остаются на поверхности пористой ткани, перед выполнением

термокомпрессии, чтобы тем самым регулировать прочность и пористость сепаратора.

12. Способ изготовления пористого сепаратора по п.10, в котором давление воздуха, подаваемого в фильеру фильерного комплекта во время воздушного электропрядения, устанавливается в интервале от 0,1 до 0,6 МПа.

13. Способ изготовления пористого сепаратора по п.10, в котором внутренняя температура и влажность в прядильной шахте, где происходит воздушное электропрядение, устанавливаются при допустимом температурном пределе от 30 до 40°C и допустимом пределе влажности от 40 до 70% соответственно.

14. Способ изготовления пористого сепаратора по п.13, в котором допустимый температурный предел устанавливается как 34±3°C и допустимый предел влажности устанавливается как 55±10%, в случае, когда теплостойкий полимерный материал и разбухающий полимерный материал являются комбинацией полиакрилонитрила (PAN) и поливинилиденфторида (PVdF) соответственно.

15. Способ изготовления пористого сепаратора по п.10, в котором воздушное

электропрядение выполняется посредством перемешивания теплостойкого полимерного материала и разбухающего полимерного материала в смесительном резервуаре, чтобы предотвратить разделение фаз, до тех пор, пока теплостойкий полимерный материал и разбухающий полимерный материал не будут смешаны с растворителем, чтобы затем

5 подвергнуться прядению.

16. Способ изготовления пористого сепаратора по п.10, в котором воздушное электропрядение выполняется посредством независимого распыления воздуха, которое производится для соответствующих фильер при применении фильерного комплекта с множеством отверстий.

10 17. Способ изготовления теплостойкого, высокопрочного пористого сепаратора из ультратонких волокон, включающий следующие стадии:

воздушное электропрядение смешанного раствора теплостойкого полимерного материала и разбухающего полимерного материала, чтобы тем самым сформировать пористую ткань из теплостойких ультратонких волокон, в которой теплостойкий

15 полимерный материал и разбухающий полимерный материал объединены в форме ультратонких волокон;

выполнение сушки, чтобы регулировать содержание растворителя и влаги, которые остаются на поверхности пористой ткани, чтобы тем самым регулировать прочность и пористость сепаратора; и

20 выполнение термокомпрессии высушенной пористой ткани таким образом, чтобы получить сепаратор, в котором температура термокомпрессии устанавливается при температуре между 170 и 210°C.

18. Способ изготовления пористого сепаратора по п.17, в котором смешанный раствор содержит 50-70 масс.% теплостойкого полимера и 30-50 масс.% разбухающего

25 полимерного материала.

19. Способ изготовления пористого сепаратора по п.17, в котором давление воздуха, подаваемого в фильеру фильерного комплекта во время воздушного электропрядения, устанавливается в интервале от 0,1 до 0,6 МПа.

20. Способ изготовления пористого сепаратора по п.17, в котором воздушное электропрядение выполняется посредством перемешивания теплостойкого полимерного материала и разбухающего полимерного материала в смесительном резервуаре, чтобы предотвратить разделение фаз, до тех пор, пока теплостойкий полимерный материал и разбухающий полимерный материал не будут смешаны с растворителем, чтобы затем

35 21. Способ изготовления пористого сепаратора по п.17, в котором воздушное электропрядение выполняется посредством независимого распыления воздуха, которое производится для соответствующих фильер при применении фильерного комплекта с множеством отверстий.

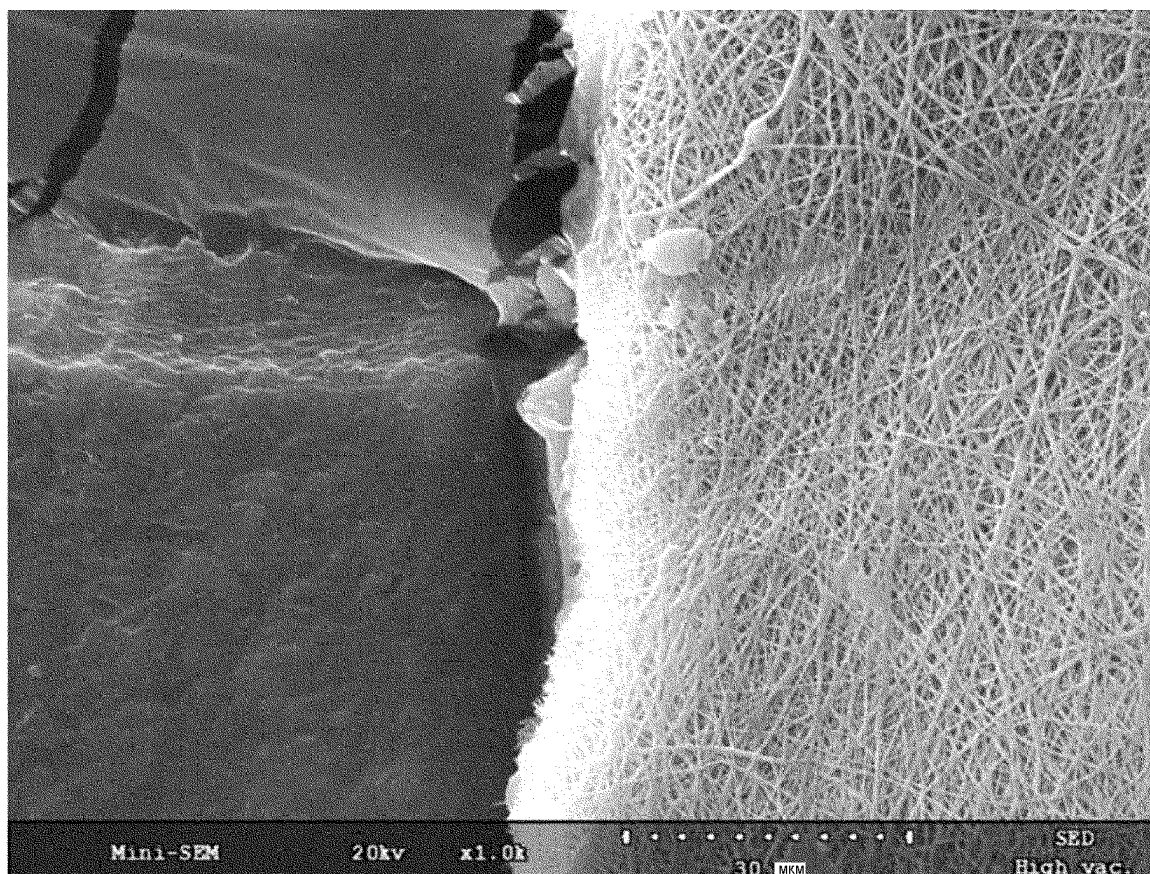
22. Способ изготовления пористого сепаратора по п.17, в котором теплостойкий полимерный материал представляет собой теплостойкую полимерную смолу, которая является любой смолой, выбранной из группы, состоящей из: ароматического сложного полиэфира, включая по меньшей мере один из полиакрилонитрила (PAN), полиамида, полиимида, полиамид-имида, поли(мета-фениленизофталамида), полисульфона, полиэфиркетона, полиэтилентерефталата, политриметилентерефталата и

45 полиэтиленнафталата; полифосфазенов, включая по меньшей мере один из политетрафторэтилена, полидифеноксифосфазена, поли{бис[2-(2-метоксиэтокси) фосфазена]}; полиуретанового сополимера, включая по меньшей мере один из полиуретана и полиэфируретана; ацетата целлюлозы, ацетобутирата целлюлозы,

ацетопропионата целлюлозы, полиэфирсульфона (PES) и полиэфиримида (PEI), и любой их комбинацией.

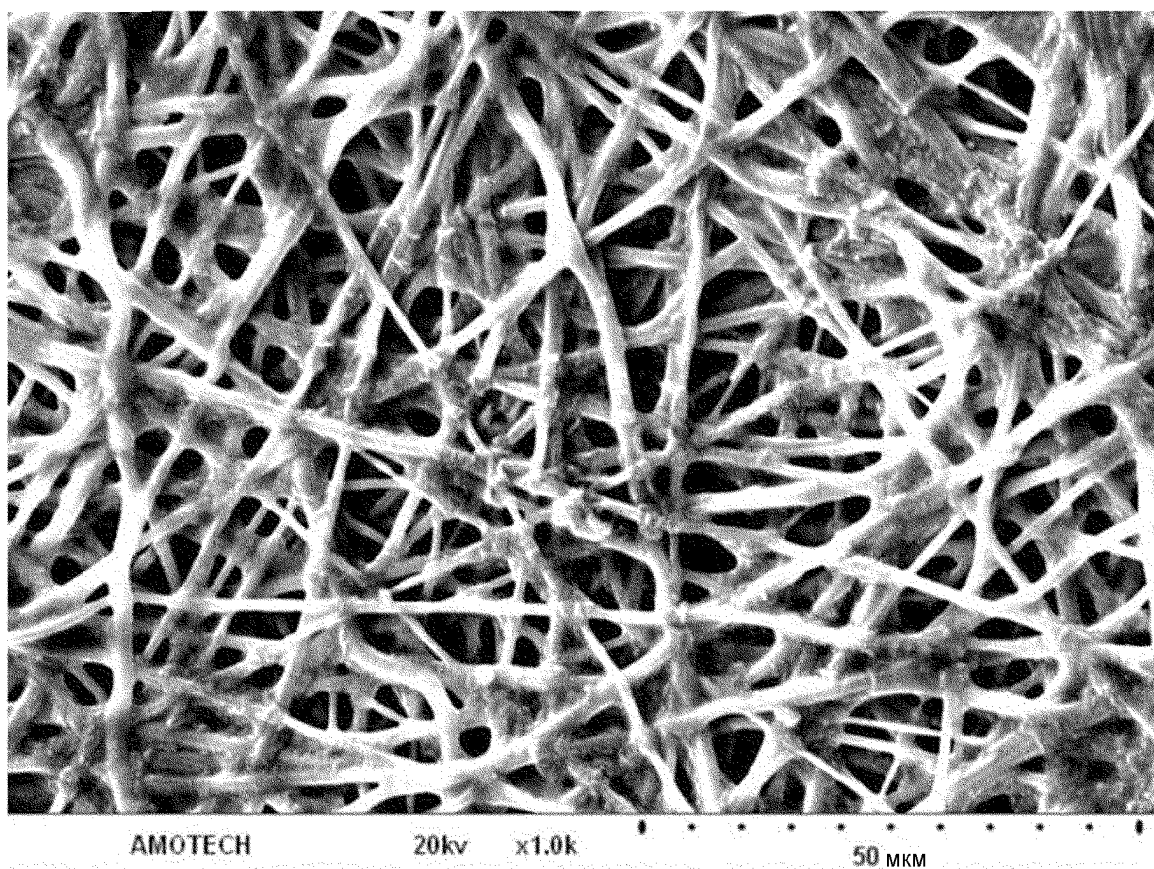
23. Способ изготовления пористого сепаратора по п.17, в котором разбухающий полимерный материал представляет собой разбухающую полимерную смолу, которая является любой смолой, выбранной из группы, состоящей из: поливинилиденфторида (PVDF), поли(винилиденфторид-со-гексафторпропилена), перфторполимера, поливинилхлорида или поливинилиденхлорида и их сополимеров; производных полиэтиленгликоля, включая по меньшей мере одно из диалкилового эфира полиэтиленгликоля и сложного диалкилового эфира полиэтиленгликоля; полиоксида, включая по меньшей мере один из поли(оксиметилен-олиго-оксиэтилена), полиэтиленоксида и полипропиленоксида; полиакрилонитрилового сополимера, включая по меньшей мере один из поливинилацетата, поли(винилпирролидон-винилацетата), полистирола, сополимера полистирола и акрилонитрила и сополимера полиакрилонитрила и метилметакрилата; и полиметилметакрилата и полиметилметакрилатного сополимера, и любой их комбинацией.

24. Способ изготовления пористого сепаратора по п.17, в котором смешанный раствор также содержит двухкомпонентный смешанный растворитель, в котором растворитель с высокой температурой кипения и растворитель с низкой температурой кипения смешаны при массовом соотношении в интервале от 7:3 до 9:1.

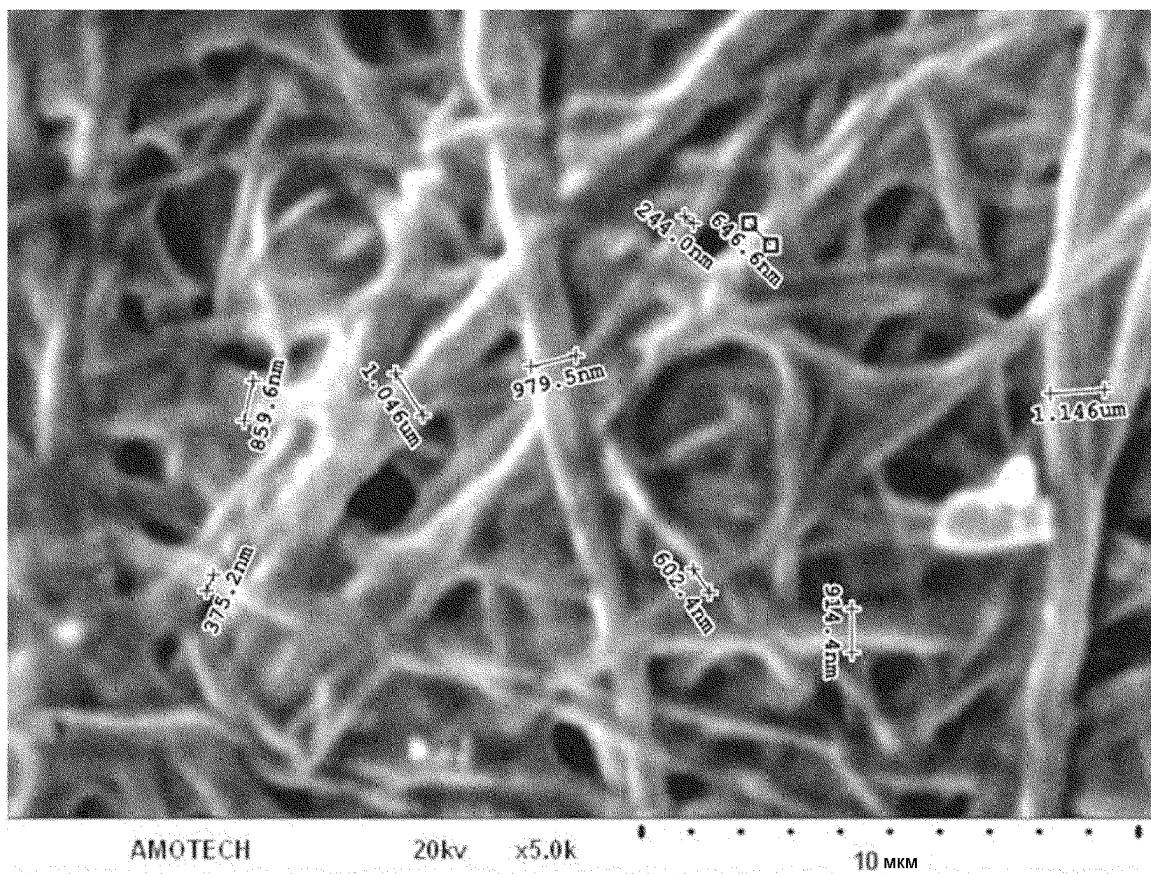


ФИГ.2

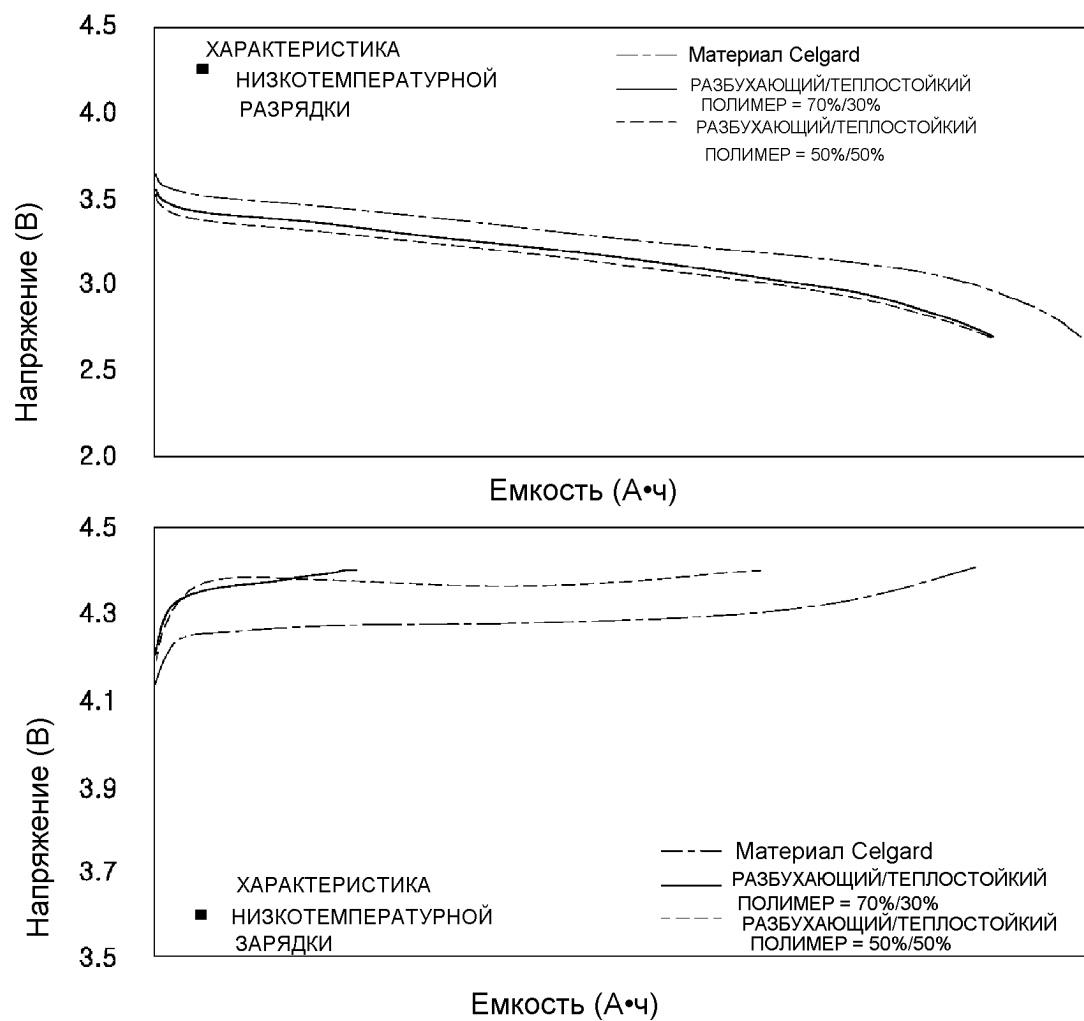




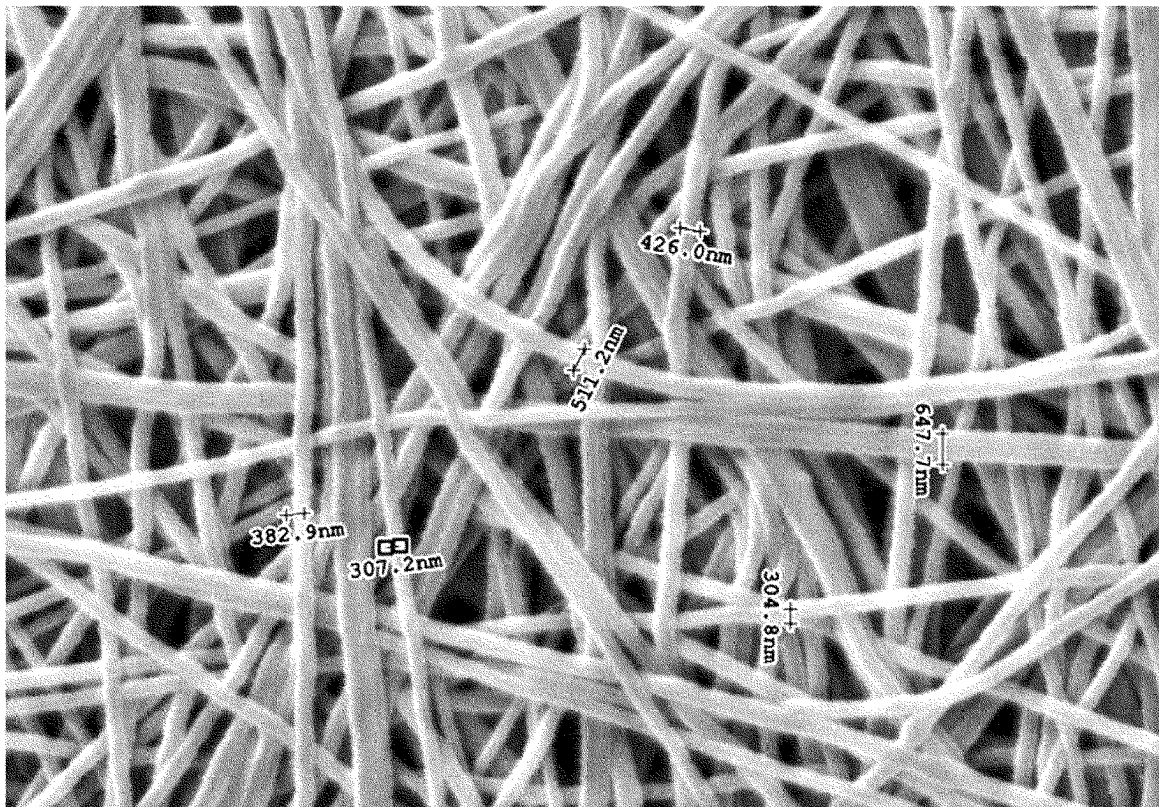
ФИГ.3



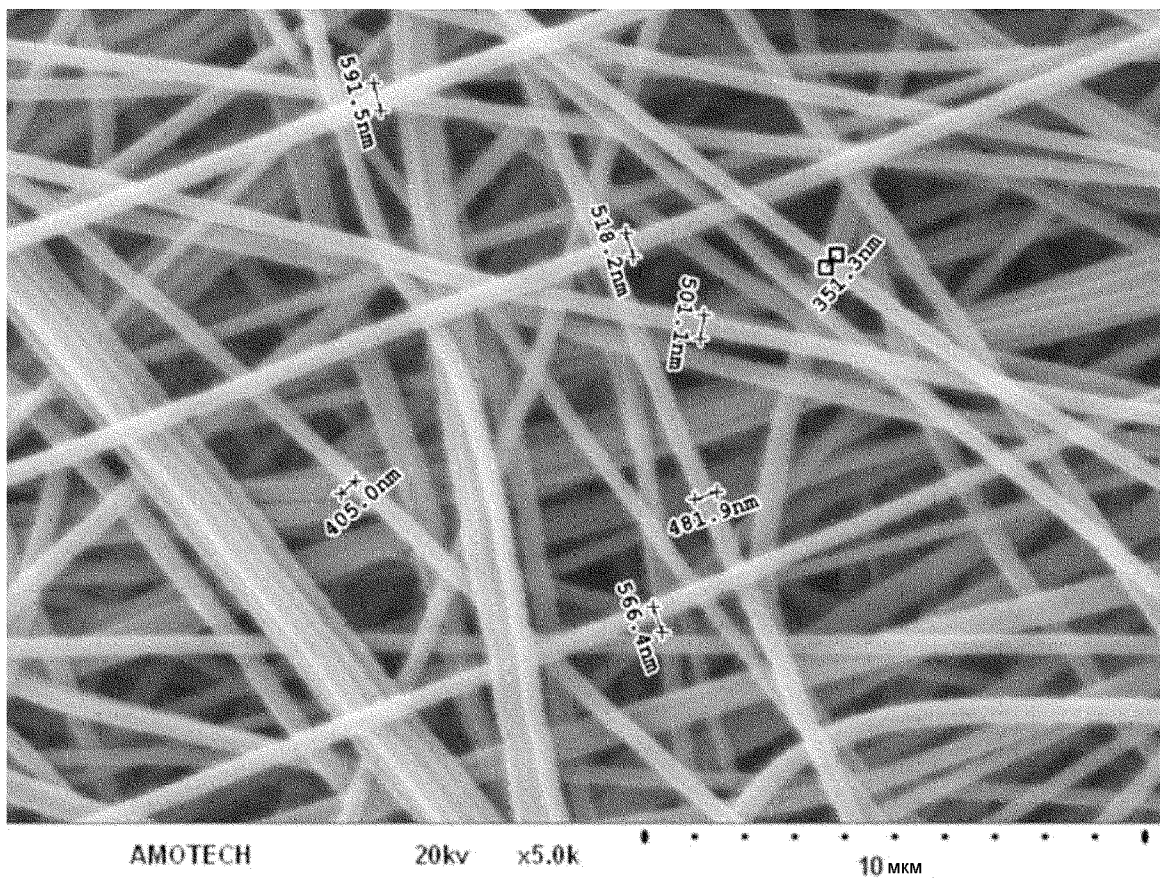
ФИГ.4



ФИГ.5

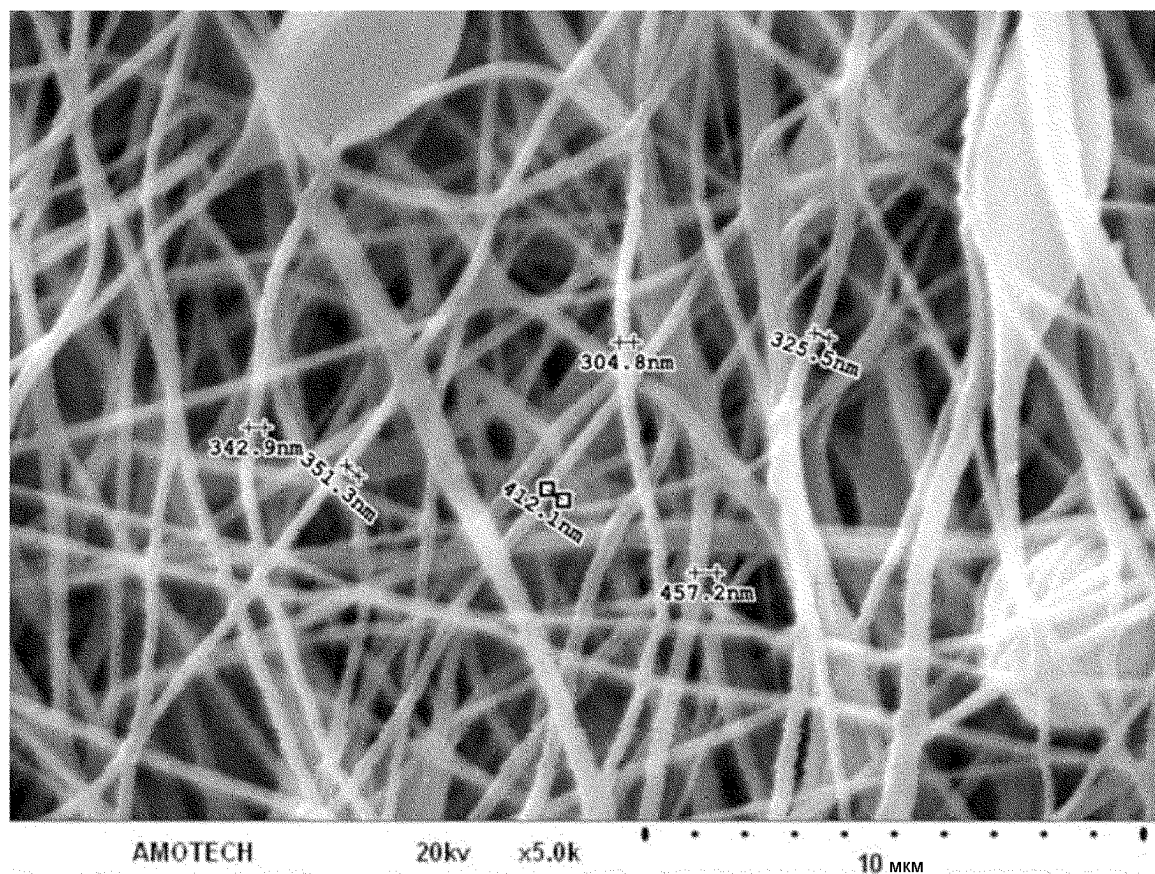


ФИГ.6

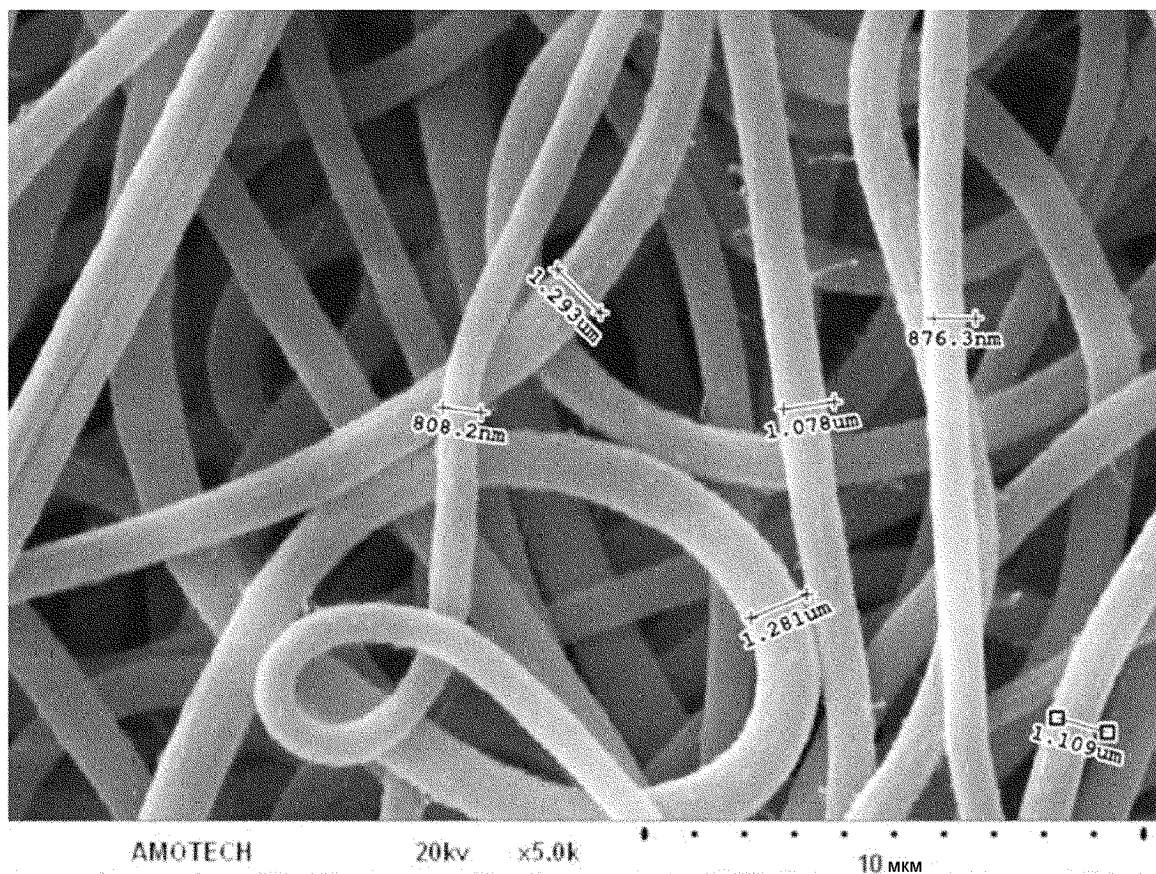


ФИГ.7





ФИГ.8



ФИГ.9