



(12) PATENT

(19) NO

(11) 340467

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.

H01M 2/14 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

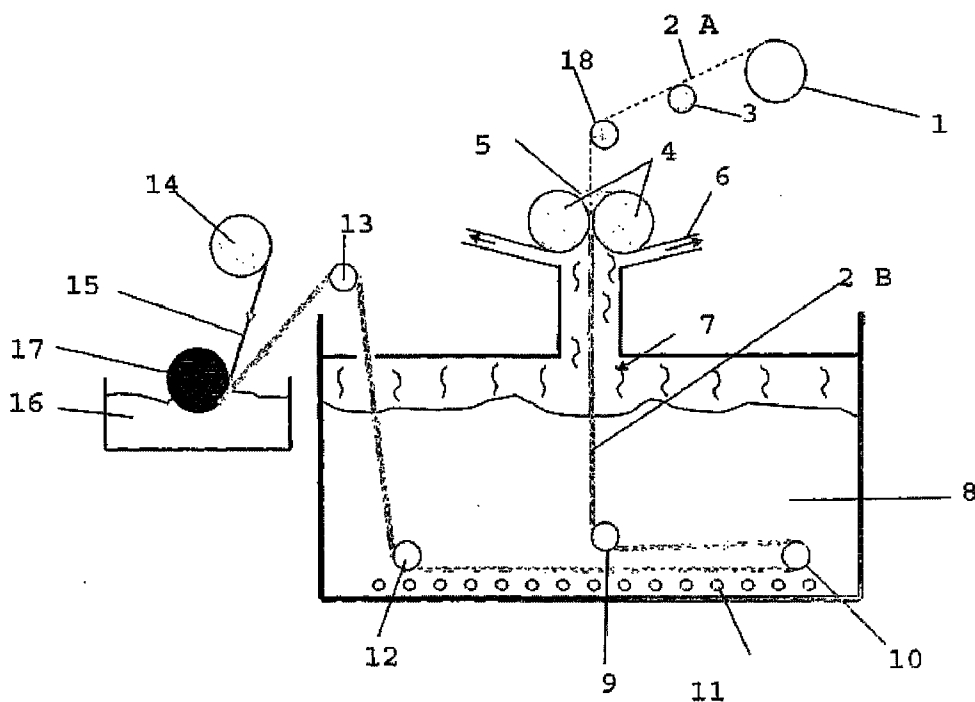
C25B 13/00 (2006.01)

C25B 13/08 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20071333	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2005.08.10 PCT/BE2005/000128
(22)	Inng.dag	2007.03.12	(85)	Videreføringdag	2007.03.12
(24)	Løpedag	2005.08.10	(30)	Prioritet	2004.08.11, EP, 04447187
(41)	Alm.tilgj	2007.03.12			
(45)	Meddelt	2017.04.24			
(73)	Innehaver	Vito-Vlaamse Instelling voor technologisch Onderzoek, Boeretang 200, BE-2400 MOL, Belgia			
(72)	Oppfinner	Walter Ludovicus Adriansens, Boshok 23, BE-2400 MOL, Belgia Wim Doyen, Kandonklaan 13, BE-2160 WOMMELGEM, Belgia Roger Leysen, Zwanenhof 14, BE-2400 MOL, Belgia			
(74)	Fullmektig	Onsagers AS, Postboks 1813 Vika, 0123 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Vevforsterket separator og kontinuerlig metode for å produsere det samme.			
(56)	Anførte publikasjoner	EP 1298740 A2 US 6090441 A EP 0431494 A2			
(57)	Sammendrag				

Den foreliggende oppfinnelsen vedrører en prosess for å fremstille ionepermeabel, vevforsterket separeringsmembran, omfattende stegene å: tilveiebringe en vev (2A) og en passende masse (5), føre veven (2A) i en vertikal posisjon, på samme måte belegge begge sider av veven med massen for å tilvirke en massebelagt vev (2B), og anvende et symmetrisk overfiatoporedarmelsessteg og et symmetrisk koaguleringssteg på den massebelagte veven for å tilvirke en vevforsterket separeringsmembran.



Foreliggende oppfinnelse vedrører en vevforsterket separeringsmembran for bruk på elektrokjemiske anvendelsesområder.

EP-A-0232 923 viser en prosess for å lage en ionepermeabel diafragma omfattende et organisk tekstil innlagt i en filmdannende blanding av partikulært, uorganisk, hydrofobt materiale og et organisk, polymert bindemiddel, omfattende stegene å blande det uorganiske, hydrofobe materialet med en løsning av det polymere bindemiddelet i et passende løsemiddel for å danne en slurry; påstryke slurryen jevnt utover en inert, flat overflate for å danne et sjikt med en våt-tykkelse på mindre enn 2mm; dykke en hvilken som helst type vevd eller ikke-vevd, strukket tekstil ned i det våte sjiktet; fjerne løsemiddelet ved fordamping og/eller utluting mens tekstilet holdes strukket; fjerne sjiktet fra overflaten. Prosessen utføres i horisontal retning og det organiske tekstilet introduseres etter at sjiktet har blitt spredd (støpt) på en inert flat overflate (glassplate). I praksis fører kombinasjonen av (horisontal) påstrykning av slurryen på en inert, flat overflate, etterfulgt av nedsenking av et strukket, organisk tekstil til et produkt hvor tekstilet ikke er ordentlig innsluttet (fint i midten). Tekstilet er nesten alltid synelig på en side av diafragmaet, som forårsaker ikke-ønsket adhererende gassbobler når diafragmaet brukes i f.eks. en separator.

Videre er det en forutsetning at det brukes en slurry med lav viskositet for å kunne dykke ned en hvilken som helst type av strukket tekstil. Dette leder uunngåelig til en mindre ønsket asymmetrisk pore struktur som forårsaker diafragmaer som har forskjellig porestruktur og porediameter på begge sider. I dette henseende vil toppsiden under produksjon (den skinnende siden av det ferdige produktet) alltid være den tetteste siden, mens den matte siden (bunnsiden ved produksjon) alltid er den mer åpne siden. Prosessen er også en veldig arbeidskrevende og ikke-økonomisk produksjonsmåte, siden den ikke kan implementeres som en kontinuerlig prosess.

EP-A-0692830 beskriver en ekstrusjonsprosess av termoplastisk plate (300µm tykk) bestående av en blanding av omtrent 16,6 vekt % av syntetisk plast (f.eks. polyetylen), 66,6 vekt % av et uorganisk pulver (f.eks. SiO₂) og 16,6 vekt % av et poredannende middel (parafinolja). Ved adherering til en side av den ekstruderte, termoplastiske platen (i halvsmeltet tilstand), legges det til et uorganisk sjikt (200µm tykt) inneholdende 80 vekt % av uorganisk materiale (glass fiber) og 20 vekt % av polyolefinmasse som organisk bindemiddel for å gi et laminat. Laminatet trykkstøpes for å forene det halvsmeltede sjiktet og avkjøles for å fjerne det poredannende midlet, som resulterer i en separator belagt med uorganisk materiale. Dette er således en tørr og kontinuerlig ekstrusjonsprosess hvor to materialer” sammenføres” ved en lamineringsprosess.

US 4,707,265 beskriver en vevimpregneringsapparat hvor en vev mates vertikalt mellom kalandrervalser (eng. calendar rollers) gjennom en støpeopløsning.

- Membranen ledes så mellom en støpetrommel og et støpeblad gjennom et avkjølingsbad. Dette oppsettet kan ikke lede til en symmetrisk membran siden en side av veven vender mot avkjølingsbadet og den andre siden vender mot trommelen. På grunn av dette oppsettet har den resulterende membranen mindre
- 5 porer på avkjølingssiden enn på trommelsiden. Videre leder oppsettet, som antydnet i dokumentet, lett til såkalt ”frôttebekledning”, som bare kan unngås ved å endre tykkelsen på belegget og avstanden mellom støpetrommel og støpeblad. På grunn av denne begrensningen er det veldig vanskelig å produsere membraner med stor variasjonsbredde i tykkelsen.
- 10 US 2,940,871 beskriver en prosess for belegge en vev med en plastblanding. En plastopløsning belegges på en bæreremse og oppvarmes for å smelte sammen de termoplastiske forbindelsene i oppløsningen. Deretter fjernes matrisen i et bad av løsningsmiddel og den resulterende belagte veven tørkes og lagres. På grunn av det vertikale og oppoverrettete oppsettet, kan bare relativt tykke oppløsninger brukes
- 15 (ellers vil de renne nedover bæreremsen før de når oppvarmingsanordningen), hvilket medfører en liten variasjonsbredde i tykkelsen. Videre er det vanskelig å kontrollere porestørrelsen på den resulterende membranen, siden den hovedsakelig er kontrollert av sammensetningen og blandingen av oppløsningen. Porekarakteristikker vil derfor ikke være enhetlig over hele membranen. Videre er
- 20 oppvarmingssteget relativt vanskelig å kontrollere og kostbart sammenlignet med et koaguleringssteg i et avkjølingsbad.
- EP 1298740 beskriver en prosess for produksjonen av komposittporøs film der en porøs støtte, hvorav begge sider er blitt belagt med en løsning (dop) av en organisk polymersammenstilling i en vannoppløselig organisk oppløsningsmiddel for å danne
- 25 en belagt film, blir ført igjennom et luftsspaltettrinn og ført inn i et koaguleringsbad bestående av vann eller en blanding av vann med samme oppløsningsmiddel som det organiske løsningsmiddelet for koagulering. Den oppnådde komposittporøse filmen har bak/fremre symmetrisk morfologi med støtten som symmetriakse, mens overflatemorfologien også er tilsvarende på forsiden og baksiden. Morfologien kan
- 30 være kontrollert av dop preparatet og komposisjonen av det koagulerende badet.
- Det er et behov for symmetrisk vevforsterkede separeringsdiafragmaer, hvor veven er fint innsluttet i diafragmaet, uten at veven synes på en overflate av diafragmaet. En prosess for slik produksjon bør også være kontinuerlig for å være økonomisk interessant. Videre bør det være mulig å produsere produkter med varierende
- 35 dimensjoner med like egenskaper over hele overflaten til diafragmaet. Den foreliggende oppfinnelsen har til formål å tilveiebringe en kontinuerlig prosess for å produsere vevforsterkede separeringsdiafragmaer, hvor veven er fint innsluttet i diafragmaet uten at veven synes på diafragmaets overflater.

- Den foreliggende oppfinnelsen vedrører en prosess for å fremstille en ionepermeabel, vevforsterket separeringsmembran omfattende stegene å: tilveiebringe en vev og en passende masse, føre veven, fortrinnsvis nedover, i en vertikal posisjon, fortrinnsvis nedover, på samme måte påføre massen på begge
- 5 sider av veven for å tilvirke en massebelagt vev, og anvende et symmetrisk overflateporeformasjonssteg og et symmetrisk koaguleringssteg på den massebelagte veven for å tilvirke en vevforsterket separeringsmembran. Med et symmetrisk steg menes det at steget utføres på samme måte på begge sider av membranen. Dette resulterer i en membran med symmetriske karakteristikkene.
- 10 Fortrinnsvis utføres også stegene samtidig på begge sidene, og med den samme eksponeringstiden (f.eks. eksponering for vanndamp eller koaguleringsbad).
- Proessen for den foreliggende oppfinnelsen omfatter videre fortrinnsvis steget å tilveiebringe et innlegg på én side av den vevforsterkede separeringsmembranen og rulle den vevforsterkede separeringsmembranen sammen med innlegget på en rull.
- 15 Den opprullede separeringsmembranen med innlegget gjør det mulig å enkelt skylle membranen, særlig når et korrugert innlegg brukes, det muliggjør fluidtilgang til membranoverflaten når rullen er neddykket.
- Videre omfatter prosessen fortrinnsvis et skyllesteg. Skyllsteget kan utføres i et skyllebad (16) omfattende f.eks. vann. Fortrinnsvis holder skyllebadet (16) en
- 20 temperatur på mellom 10 og 80 °C.
- Påføringssteget i den foreliggende oppfinnelsen utføres fortrinnsvis ved å lede veven gjennom et dobbeltsidig system med automatisk mating av masse.
- Formasjonssteget for overflateporer omfatter å symmetrisk eksponere begge sidene av den massebelagte veven for vann i dampfase (f.eks. vanndamp eller "kalddamp"
- 25 -teppe).
- Koaguleringssteget omfatter fortrinnsvis å symmetrisk eksponere begge sider av den massebelagte veven for et koaguleringsbad omfattende vann, blandinger av vann og et protonfritt løsningsmiddel valgt fra gruppen bestående av NMP, DMF, DMSO, DMAc, vannløsninger av vannoppløselige polymerer 8 valgt fra gruppen bestående
- 30 av HPC, CMC, PVP, PVPP, PVA), eller blandinger av vann og alkohol (slik som etanol, propanol og isopropanol). Koaguleringsbadet holdes fortrinnsvis ved en temperatur på mellom 40 og 90 °C.
- Et annet aspekt ved den foreliggende beskrivelsen vedrører en vevforsterket separeringsmembran, karakterisert ved at veven er anordnet i midten av membranen
- 35 og begge sider av membranen har de samme porestørrelseskarakteristikkene.
- Et annet aspekt av den foreliggende beskrivelsen vedrører en apparatur for å tilveiebringe en vevforsterket separeringsmembran omfattende en vevavrullingsstasjon for kontroll av strekkspenningen i veven, en utspretningsvalse, en påføringsmaskin med et dobbeltsidig påføringssystem med automatisk mating av

masse med vertikal (styrt) vevtransportering, og føringsruller i et oppvarmet koaguleringsbad.

Den foreliggende beskrivelsens apparatur kan videre omfatte en innleggsmater og produktpårollingsstasjon i et bad med oppvarmet skyllevann hvor

5 produktpårollingsstasjonen bestemmer produksjonshastigheten.

Oppfinnelsen skal i det etterfølgende beskrives med henvisning til figurene, hvor:

- Figur 1 illustrerer prosessen i henhold til den foreliggende oppfinnelsen,
- 10 Figur 2 og 3 representerer en membran produsert i henhold til den foreliggende oppfinnelsen med respektivt en PES "spunlaid" ikke-vevd vev og en PA vevd vev.
- Figur 4 illustrerer en membran fra kjent teknikk (slik som i EP-A-0232923).

15 **Fabrikasjonssteg:**

- Forberedningssteg for veven: vev (2A, vevd eller ikke/vevd) avrulling; vevstyring inn i vertikal posisjon 18, 9 og vevspredning 3 for å unngå dannelse av folder (vinkelrett på produksjonsretningen).
- Påføringssteg av vev: samtidig dobbeltsidig påføring av masse 5 (f.eks. 20 organomineral) med et dobbeltsidig påføringssystem 4 og automatisk mating av masse på begge sider av veven (samme nivå på begge sider) for å oppnå en massebelagt vev 2B.
- Overflateporedannelsessteg: la den dobbeltsidig belagte veven komme i kontakt med vann i dampfase 7. Bulkdannelsessteg: koagulering av 25 produktet inn i varmtvannsbad 8.
- Produktpårollingssteg: innlegg 14 mates og pårulles sammen med produktet.
- Etterbehandlingssteg: utskylling av kjemikalier i vannreservoar 16.
- Tørkingssteg: tørking av produktet.

30 **Fabrikasjonsparametre:**

Man kan tenke seg de følgende parametre når fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelsen utføres. Det er opplagt at disse parameterne enkelt kan endres av en fagmann for å tilpasse metoden til spesifikke dimensjoner, produkter som benyttes eller av andre hensyn.

- Produksjonshastighet: mellom 0,2 og 20 m/min.
 - Strekkspenning i veven: 15 – 35N.
 - Temperatur på koaguleringsbad: 40 – 90 °C.
 - Temperatur på skyllebad: 10 – 80 °C.
- 5
- Avstand mellom de to påføringsrullene (til påføringsmaskinen): 450 – 1100 μ m.

Veveksempler:

10 Tabell 1 lister opp noen få eksempler på vevtyper som kan brukes ved utøvelse av den foreliggende oppfinnelsen.

Vevtype	Vevtykkelse (μ m)	Avstand mellom ruller (μ m)	Produkttykkelse (μ m)
PES ”spunlaid” ikke-vevd	450	1100	800
PA Vevd	100	450	300
PEEK Vevd	350	900	650

Tabell 1.

15 Figurene 2 og 3 respektivt, viser en membran produsert i henhold til den foreliggende oppfinnelsen med respektivt en PES ”spunlaid” ikke-vevd vev og en PA Vevd vev.

Som innlegg kan for eksempel PES ”spunlaid” ikke-vevd vev (tykkelse: 450 μ m) brukes.

20 Eksempler på masse:

Massen kan omfatte

- Ethvert hydrofilt, uorganisk fyllstoffmateriale, slik som TiO₂, HfO₂, Al₂O₃, ZrO₂, Zr₃(PO₄)₄, Y₂O₃, SiO₂ perovskiteoksydmaterialer, SiC, C(Pt/Rh/Ru) kan brukes;
- 25
- Ethvert organisk bindemiddelmateriale slik som PVC, C-PVC, PSf, PES, PPS, PU, PVDF, PI, PAN, PVA, PVAc og deres podete varianter (sulfonerte, akrylerte, aminerte, ...); og

- Et løsningsmiddel slik som NMP, DMF, DMSO eller DMAc eller en blanding av disse.

Utstyr:

- 5 Et foretrukket oppsett for utførelse av den aktuelle oppfinnelsen er illustrert på figur 1. Oppsettet omfatter:
- En motordrevet vevavrullingsstasjon 1 for kontroll av strekkspenningen i veven.
 - Utspredningsvalse 3 foran påføringsvalse 4.
 - 10 • Påføringsvalse med et dobbeltsidet påføringssystem 4 med automatisk mating av masse 5 med vertikal (styrt) vevtransportering.
 - Føringsruller (rullene 18, 9, 10, 12 og 13) i et oppvarmet koaguleringsbasseng 8.
 - Mating 14 av innlegg 15.
 - 15 • Produktpårullingsstasjon 17 i beholder 16 med oppvarmet skyllevann (rullen som brukes er den drivende rullen for hele systemet).

Det følgende eksemplifiserer en mulig praktisk utførelsesform av den foreliggende oppfinnelsen ved å bruke utstyret som beskrevet ovenfor. De følgende stegene utføres:

- 20 • Utspredning av veven 2 A i vinkelrett retning i forhold til produksjonsretningen.
- Vertikal samtidig dobbeltsidig påføring av massen 5.
- Bruk av to-rullspåføringssystem 4 med automatisk mating av masse.
- Belagt vev 2 B bringes i kontakt med vanndamp 7 for riktig størrelse på
- 25 overflateporer.
- Mating 14 av innlegg 15 for å muliggjøre skyllesteg i bad 16 med oppvarmet vann.

For å oppnå gode resultater, bør en masse med god strømningsoppførsel/ gode egenskaper brukes.

30

Eksempler

Eksempel 1: Separator med forsterket vevd PA vev.

Den forsterkede veven som er brukt, er en vevd type av vev basert på PA- 6.6 monofilamenter, levert av Sefar Inc. Filtration Division, CH-8803 Rueschlikon, Sveits, av typen Nitex 03-190/57. Dens karakteristikk er som følger:

- Tykkelse: 100µm
- 5 • Filamenttykkelse: 62 µm
- Maskestørrelse: 190 µm
- Åpent areal: 57 %
- Vevbredde: 50cm

Sammensetningen av den brukte massen er:

- 10 • 46,99 vekt % av løsningsmiddel (DMF).
- 13,25 vekt % av polymer (PSf Udel av typen P-1800 NT).
- 39,75 vekt % av mineralfyllmateriale (Ti-Pure® Dupont TiO₂, av typen R-100 med partikkelstørrelse på 0,32 µm).

Produksjonsparameterne er:

- 15 • Produksjonshastighet: 1m/min.
- Strekkspenning i veven under produksjon: 15N (i begge retninger (produksjonsretningen og vinkelrett på denne)).
- Avstanden mellom de to påføringsrullene 4: 450 µm
- Avstanden mellom to påføringsruller 4 og vannoverflaten i koaguleringsbadet 8: 40cm.
- 20 • Temperatur på koaguleringsbadet 8: 65 °C.
- Temperatur på skyllebadet 16: 35 °C.

Det resulterende produktet hadde de følgende karakteristikkene:

- Tykkelse: 250µm
- 25 • Vev: Fint i midten
- Strekkfasthet: Samme som forsterket vev
- Spesifikk motstand: 4Ωcm (30 vekt KOH, 25 °C)

Eksempel 2: Separator med forsterket ”spunlaid”, ikke-vevd PA vev.

- 30 Den forsterkede veven som er brukt, er en ”spunlaid”, ikke-vevd type av vev basert på PA- 6 bikomponentfilamenter (PET kjerne; PA 6 ytterlag), levert av Colbond

Inc. Ikke-vevde, Enka, NC 28728 USA, av typen colback® CDF. Dens karakteristikk er som følger:

- Tykkelse: 450µm
- Filamenttykkelse: 40 µm
- 5 • Vevbredde: 50cm

Sammensetningen av den brukte massen er:

- 54,55 vekt % av løsningsmiddel (NMP).
- 13,64 vekt % av polymer (CPVC av typen H827, Mitsui, Japan).
- 10 • 31,82 vekt % av mineralfyllmateriale (Al2O3 Alcoa av typen A-15SG med partikkelstørrelse på 1,7µm).

Produksjonsparameterne er:

- Produksjonshastighet: 1m/min.
- Strekkspenning i veven under produksjon: 25N (i begge retninger (produksjonsretningen og vinkelrett på denne)).
- 15 • Avstanden mellom de to påføringsrullene 4: 1100µm
- Avstanden mellom to påføringsruller 4 og vannoverflaten i koaguleringsbadet 8: 40cm.
- Temperatur på koaguleringsbadet 8: 65 °C.
- Temperatur på skyllebadet 16: 35 °C.

20 Det resulterende produktet hadde de følgende karakteristikkene:

- Tykkelse: 850µm
- Vev: Fint i midten
- Strekkfasthet: Samme som forsterket vev
- Spesifikk elektrolyttmotstand: 6Ωcm (30 vekt KOH, 25 °C)

25

Industriell anvendbarhet:

Den foreliggende oppfinnelsen kan brukes i de følgende applikasjoner:

- Alkalisk vannelektrolyse,
- Batterier (syre og alkaliske),
- 30 • Brenselceller,
- Og kombinasjoner av disse.

PATENTKRAV

1. En prosess for fremstilling av en ionepermeabel, vevforsterket separeringsmembran, omfattende stegene å tilveiebringe en vev (2A) og en passende masse (5), føre veven (2A) i en vertikal posisjon, på samme måte påføre massen på begge sider av veven for å tilvirke en massebelagt vev (2B), og anvende et symmetrisk koaguleringssteg på den massebelagte veven for å tilvirke en vevforsterket separeringsmembran,
5
- karakterisert ved at** prosessen innbefatter påføring av en symmetrisk overflatedannelsessteg som omfatter å symmetrisk eksponere begge sidene av den massebelagte veven for vann i dampfase (7) i forkant av det symmetriske koaguleringssteget.
10
2. Prosess i henhold til krav 1, videre omfattende stegene å tilveiebringe et innlegg (14) på en av sidene av den vevforsterkede separeringsmembranen og rulle den vevforsterkede separeringsmembranen sammen med innlegget på en rull (17).
15
3. Prosess i henhold til krav 2, hvor innlegget er korrugert.
4. Prosess i henhold til et av kravene 1-3, hvor prosessen videre omfatter et skyllesteg.
20
5. Prosess i henhold til krav 4, hvor skyllesteg utføres i et skyllebad (16) omfattende vann.
- 25 6. Prosess i henhold til krav 5, hvor skyllebadet (16) holder en temperatur på mellom 10 og 80 °C.
7. Prosess i henhold til et av kravene 1-6, hvor påføringssteget utføres ved å føre veven gjennom et dobbeltsidig påføringssystem med automatisk mating av masse.
30
8. Prosess i henhold til et av kravene 1-7, hvor koaguleringssteget omfatter å symmetrisk eksponere begge sidene av den massebelagte veven for et koaguleringsbad (8) omfattende vann.

9. Prosess i henhold til krav 8, hvor koaguleringsbadet (8) holder en temperatur på mellom 40 °C og 90 °C.
- 5 10. Prosess i henhold til krav 8 eller 9, hvor koaguleringsbadet omfatter vann, en blanding av vann og protonfritt løsningsmiddel, en vannopløsning av en vannopløselig polymer eller en blanding av vann og en alkohol.
- 10 11. Prosess i henhold til krav 10, hvor det protonfrie løsningsmidlet velges fra gruppen bestående av NMP, DMF, DMSO og DMAc og en kombinasjon derav.
- 15 12. Prosess i henhold til krav 10 eller 11, hvor den vannløselige polymeren velges fra gruppen bestående av HPC, CMC, PVP, PVPP, PVA og en kombinasjon derav.
- 20 13. Prosess i henhold til et av kravene 1-12, hvor massen omfatter
- et hydrofilt, uorganisk fyllstoffmateriale valgt fra gruppen bestående av TiO₂, HfO₂, Al₂O₃, ZrO₂, Zr₃(PO₄)₄, Y₂O₃, SiO₂ perovskiteoksydmaterialer, SiC, C(Pt/Rh/Ru);
 - et organisk bindemiddelmateriale valgt fra gruppen bestående av PVC, C-PVC, PSf, PES, PPS, PU, PVDF, PI, PAN, PVA, PVAc og deres podete varianter; og
 - et løsningsmiddel valgt fra gruppen bestående av NMP, DMF, DMSO eller DMAc eller en blanding av disse.
- 25 14. Prosess i henhold til et av kravene 1-13, hvor prosessen utføres kontinuerlig.
- 30 15. Prosess i henhold til et av kravene 1-14, hvor veven føres nedover i en vertikal posisjon før påføring.

1/2

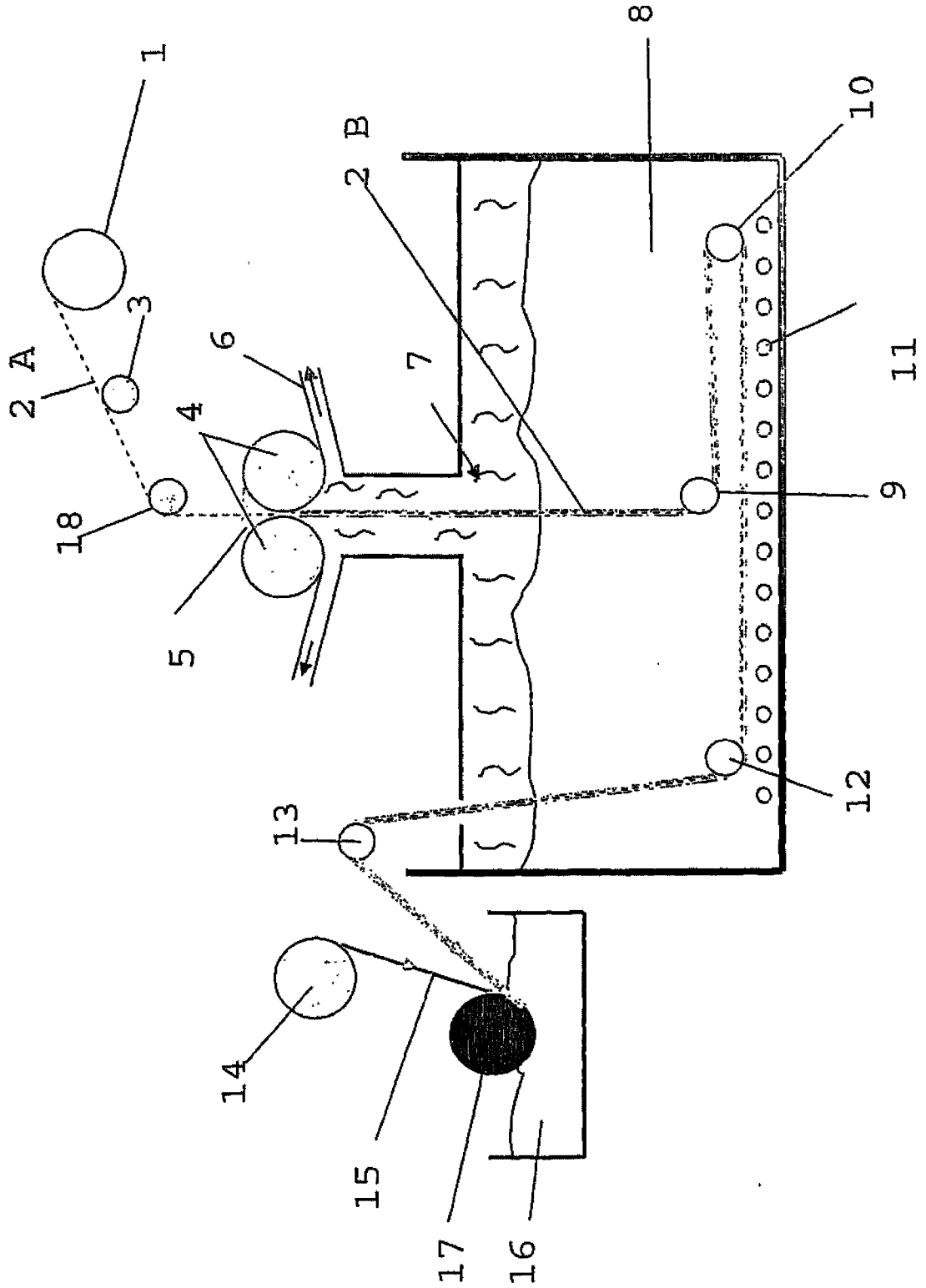


Fig. 1

2/2

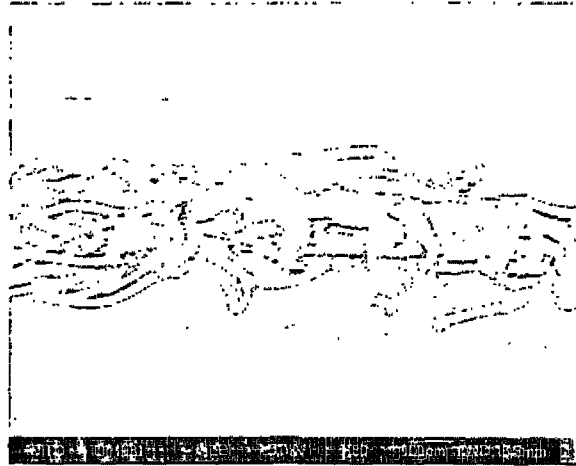


Fig. 2

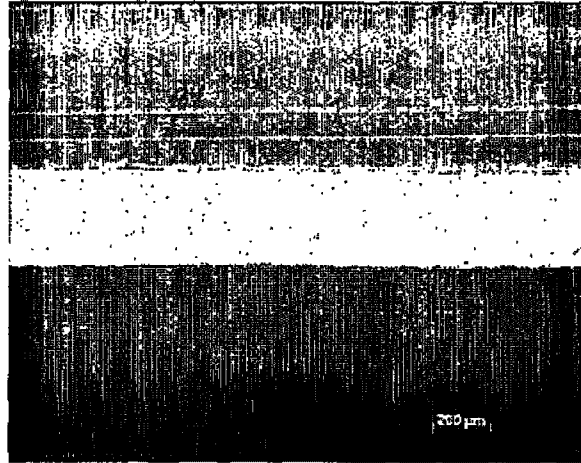


Fig. 3

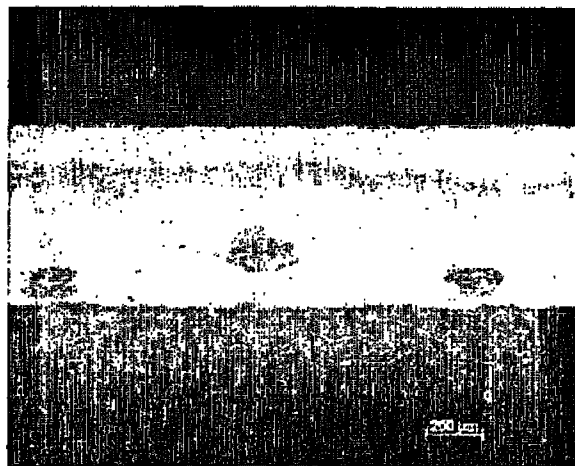


Fig. 4 (Prior art)