



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102668173 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 12

(21) 申请号 201080055584. 2

(22) 申请日 2010. 11. 03

(30) 优先权数据

10-2009-0105679 2009. 11. 03 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 06. 07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2010/007706 2010. 11. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/055967 KO 2011. 05. 12

(73) 专利权人 阿莫绿色技术有限公司

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 徐寅踊 赵炳光 丁榕湜 金允諲

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

有限责任公司 11204

代理人 王达佐 阴亮

(51) Int. Cl.

H01M 2/16(2006. 01)

H01M 10/38(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2008/018656 A1, 2008. 02. 14,

Anantha Iyenger Gopalan 等. Development of electrospun PVdF-PAN membrane-based polymer electrolytes for lithium batteries. 《Journal of Membrane Science》. 2008, 第 325 卷

审查员 李发喜

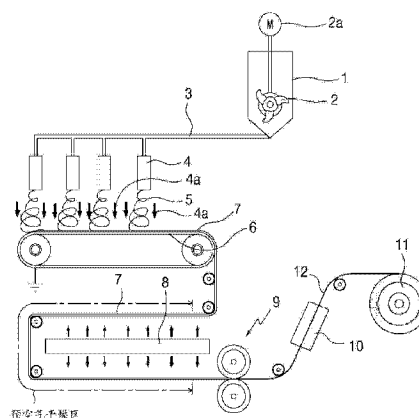
权利要求书1页 说明书17页 附图9页

(54) 发明名称

具有耐热性和高强度的超细纤维多孔隔板及其制造方法以及使用所述隔板的二次电池

(57) 摘要

本发明涉及耐热性超细纤维隔离层和制造所述隔离层的方法并涉及使用所述隔离层的二次电池, 其能实现通过使用空气-电纺丝(AES)方法大规模生产耐热性和高韧性超细纤维隔离层。本发明制造耐热性和高韧性超细纤维多孔隔离层的方法包括步骤: 空气-电纺丝 50wt% 至 70wt% 的耐热性聚合物材料和 30wt% 至 50wt% 的膨胀聚合物材料的混合溶液, 并形成与耐热性聚合物和膨胀聚合物超细纤维结合的耐热性超细纤维的多孔网; 进行干燥以控制在所述多孔网表面上残留的水分和溶剂; 以及在 170° C 至 210° C 的温度下, 在干燥的多孔网上进行热压缩以获得隔离层。



1. 耐热性和高强度的超细纤维多孔隔板的制造方法,其包括步骤:

空气-电纺丝耐热性聚合物材料和膨胀聚合物材料的混合溶液,由此形成由耐热性超细纤维制备的多孔网,其中所述耐热性聚合物材料和所述膨胀聚合物材料以超细纤维形式结合;

通过将 20℃ 至 40℃ 的空气吹至所述网,进行干燥以控制在所述多孔网表面上残留的溶剂和水分;以及

进行所述干燥的多孔网的热压缩以获得所述隔板,

其中通过在混合槽中搅拌所述耐热性聚合物材料和所述膨胀聚合物材料以防止相分离,直至所述耐热性聚合物材料和所述膨胀聚合物材料与待纺丝的溶剂混合来进行所述空气-电纺丝;

其中所述混合溶液还包含两组分体系混合溶剂,其中以 7:3 至 9:1 的重量比混合高沸点溶剂和低沸点溶剂。

2. 如权利要求 1 所述的多孔隔板的制造方法,其中所述混合溶液包含 50wt% 至 70wt% 的所述耐热性聚合物和 30wt% 至 50wt% 的所述膨胀聚合物材料。

3. 如权利要求 1 所述的多孔隔板的制造方法,其中在所述空气-电纺丝过程中,将应用于纺丝喷嘴组的喷嘴的空气压设定为 0.1Mpa 至 0.6Mpa。

4. 如权利要求 1 所述的多孔隔板的制造方法,其中使用多孔纺丝喷嘴组,通过各个纺丝喷嘴进行的独立空气喷射来进行所述空气-电纺丝。

5. 如权利要求 1 所述的多孔隔板的制造方法,其中将所述热压缩温度设定为 170℃ 至 210℃。

6. 如权利要求 1 所述的多孔隔板的制造方法,其中所述耐热性聚合物材料为选自下述中的任一种的耐热性聚合物树脂:聚丙烯腈(PAN);聚酰胺;聚酰亚胺;聚酰胺-酰亚胺;包含聚(间苯二甲酰间苯二胺)、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丙二酯以及聚萘二甲酸乙二酯中的至少一种的芳香族聚酯;聚砒;聚醚酮;包含聚二苯氧基磷腈、聚{双[2-(2-甲氧基乙氧基)磷腈]}中的至少一种的聚磷腈;聚四氟乙烯;包含聚氨酯和聚醚氨酯中的至少一种的聚氨酯共聚物;醋酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、醋酸丙酸纤维素、聚酯砒(PES)和聚醚酰亚胺(PEI)及其任意组合。

7. 如权利要求 1 所述的多孔隔板的制造方法,其中所述膨胀聚合物材料为选自下述中的任一种的膨胀聚合物树脂:聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)、全氟聚合物、聚氯乙烯或聚偏二氯乙烯及其共聚物;包含聚乙二醇二烷基醚和聚乙二醇二烷基酯中的至少一种的聚乙二醇衍生物;包含聚(氧亚甲基-寡-氧亚乙基)、聚氧乙烯和聚氧丙烯中的至少一种的多氧化物;聚醋酸乙烯酯、聚(乙烯基吡咯烷酮-乙烯基醋酸酯)、聚苯乙烯;包含聚苯乙烯丙烯腈共聚物和聚丙烯腈甲基丙烯酸甲酯共聚物中的至少一种的聚丙烯腈共聚物;以及聚甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸甲酯共聚物及其任意组合。

具有耐热性和高强度的超细纤维多孔隔板及其制造方法以及使用所述隔板的二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及具有耐热性和高强度的超细纤维多孔隔板,并且更特别地涉及耐热性和高强度的超细纤维多孔隔板及其制造方法以及使用所述隔板的二次电池,其中能使用空气-电纺丝(AES)方法大规模生产耐热性和高强度的超细纤维多孔隔板。

背景技术

[0002] 消费者需要数字化的电子产品及其高性能。因此,电子产品市场还需要开发薄且轻量级的电子产品以及高能量密度的高容量电池。此外,为了应对未来能量和环境问题,正在积极开发混合动力车辆、电动车辆和燃料电池车辆。因此,汽车电池需要在容量方面变得更大。

[0003] 包括高能量密度和大容量的锂离子二次电池、锂离子聚合物电池和超级电容器(双电层电容器等)的二次电池分别具有相对高的操作温度范围。此外,当二次电池在高速充放电状态下使用时,温度上升。因此,与普通隔板中所需的那些相比,通常用于这些二次电池中的隔板需要更高的耐热性和更高的热稳定性。此外,二次电池应具有诸如快速充电和放电以及高离子电导率的优异电池特性以响应低温。

[0004] 隔板放置在电池的阳极和阴极之间以起到隔离作用。隔板保持电解质溶液,由此提供离子传导通路。如果电池温度上升得过多,则隔板具有通过熔化一部分隔板来阻塞孔从而阻滞电流的关闭功能。

[0005] 当隔板因为温度变得更高而熔化时,产生大的空穴,由此导致阳极和阴极之间发生短路。该温度称为短路温度。通常,隔板应具有较低的关闭温度和较高的短路温度。在聚乙烯隔板的情况下,隔板在 150° C 或更高的温度下收缩,由此暴露电极部分,从而最终导致短路。

[0006] 因此,对于二次电池非常重要的是具有关闭功能和耐热性能从而实现高能量密度和大面积的二次电池。换言之,要求隔板应具有优异的耐热性能以导致小的热收缩和由高离子电导率产生的优异的循环性能。

[0007] 在耐热性方面,将使用聚烯烃隔板和液体电解质的现有锂离子二次电池或使用已被凝胶涂覆在凝胶聚合物电解质或聚烯烃隔板上的聚合物电解质的现有锂离子聚合物电池用于高能量密度和大容量二次电池非常不足。因此,用于汽车的高容量和大面积二次电池所需的耐热性能不能满足安全要求。特别地,通过使用聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP)获得的隔板在 150° C 左右的温度下熔化,由此导致差的耐热性。

[0008] 为了解决该问题,即为了充分保证高能量密度和大面积二次电池的安全性,第 2005-209570 号日本特许专利公开披露了耐热性树脂粘结的聚烯烃隔板,其中将诸如具有 200° C 或更高熔点的芳香族聚酰胺、聚酰亚胺、聚醚砜、聚醚酮和聚醚酰亚胺的耐热性树脂溶液涂覆在聚烯烃隔板的两面上,并将耐热性树脂涂覆的聚烯烃隔板浸在凝结剂溶液中,洗涤并干燥,由此获得耐热性树脂粘结的聚烯烃隔板。为了减少离子电导率的降低,

在耐热性树脂溶液中包含相分离剂以给予孔隙率,并还将耐热性树脂层限制为 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 至 $6.0\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0009] 然而,耐热性树脂的浸渍阻塞了聚烯烃隔板的孔,因此限制了锂离子的移动。结果,由于降低了充电放电特性,因此耐热性树脂涂覆的聚烯烃隔板不满足汽车的大容量电池的要求,尽管其保证了耐热性。此外,尽管由于耐热性树脂的浸渍并没有阻塞聚烯烃隔板的孔,但由于广泛使用的聚烯烃隔板的孔隙率为 40% 左右并且孔径的直径还为数十纳米 (nm),因此大容量电池的离子电导率是有限的。

[0010] 第 2001-222988 号和第 2006-59717 号日本特许专利公开披露了制造耐热性电解质隔板的方法,其中将熔点为 150°C 或更高的芳香聚酰胺和聚酰亚胺的纺织物或非纺织物、多孔膜等浸渍有或涂覆有诸如聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚醚或聚乙二烯的聚合物凝胶电解质,由此制备耐热性电解质隔板。然而,即使在该情况下,可能满足所需的耐热性,但对于离子电导率,容器或耐热性芳香族聚合物层中的离子迁移率仍受限制,这与常规锂离子电池的隔板或凝胶电解质的情况类似。

[0011] 同时,第 WO 2001/89022 号 PCT 国际专利公开涉及包括超细纤维多孔隔板的锂二次电池及其制造方法,并公开了通过使用包括下列步骤的方法制备锂二次电池的技术:通过多孔聚合物隔板熔化一种或多种聚合物,或在有机溶剂中溶解一种或多种聚合物,由此获得熔化的聚合物或聚合物溶液;将熔化的聚合物或聚合物溶液放入电荷感应电纺丝机器的桶中;并电荷感应电纺丝所述熔化的聚合物或聚合物溶液通过基底上的喷嘴,由此形成多孔聚合物隔板。

[0012] 只要电纺丝诸如醋酸纤维素的耐热性聚合物或电纺丝与膨胀聚合物的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 混合的耐热性聚合物以获得多孔聚合物隔板,则由于耐热性聚合物的性质,在形成纤维的过程中迅速进行溶剂的蒸发,由此导致纤维非常迅速地干燥。因此,能在 1 至 10 个孔的纺丝喷嘴组 (nozzle pack) 中形成纤维,但是如果为大规模生产而使用多于 10 个孔的多孔纺丝喷嘴组,则纤维在飞出时不能被收集。因此,由于通过使用多孔纺丝喷嘴组获得的隔板变得过大,因此其可能难以形成隔板并可能成为纺丝故障的原因。

[0013] 此外,在第 WO 2001/89022 号 PCT 国际专利公开中建议的多孔聚合物隔板通过电纺丝聚合物溶液获得,所述聚合物溶液通过在有机溶剂中溶解一种或多种聚合物然后制备为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚而形成,然后将所述多孔聚合物隔板插入阴极和阳极之间以制备锂二次电池,由此通过层压实现整合。然而,第 WO 2001/89022 号 PCT 国际专利公开未具体教导耐热性聚合物和膨胀聚合物的含量比。

[0014] 此外,第 2008-13208 号韩国特许专利公开披露了耐热性超细纤维隔板及其制造方法以及使用所述隔板的二次电池。此处,通过电纺丝方法制造耐热性超细纤维隔板,并由具有 180°C 或更高熔点或不具有熔点的耐热性聚合物树脂的超细纤维制备,或者由能在电解质中膨胀的聚合物树脂的超细纤维连同耐热性聚合物树脂的超细纤维制备。

[0015] 制造耐热性超细纤维隔板的方法包括步骤:电纺丝通过将具有 180°C 或更高熔点或不具有熔点的耐热性聚合物材料与在电解质溶液中膨胀的膨胀聚合物混合获得的混合溶液,由此形成以耐热性聚合物纤维形式和膨胀聚合物纤维形式结合的超细纤维网;以及在 110°C 至 140°C 的温度下进行超细纤维网的热压缩 (即层压)。

[0016] 此外,在上述第 2008-13208 号韩国特许专利公开的情况下,在耐热性超细纤维隔

板中,关于隔板的聚合物组成,膨胀聚合物材料的纤维含量为零以上的的 95wt% 或更少。

[0017] 详细说明

[0018] 技术问题

[0019] 然而,如上述第 2008-13208 号韩国特许专利公开所建议的,当电纺丝耐热性聚合物材料和膨胀聚合物材料的混合溶液时,例如,在以大于 50wt% 的比例包含聚偏二氟乙烯(PVdF) 作为膨胀聚合物材料的情况下,为了增加隔板强度,在 190° C 压延过程中发生隔板熔化现象,由此导致孔的堵塞问题。

[0020] 换言之,当层压温度过低时,网变得过大而没有硬度。同时,当层压温度过高时,网溶解而导致孔堵塞。此外,应当在能完全蒸发网中残留的溶剂的温度下进行热压缩。此处,如果蒸发过少量的溶剂,则可能发生网的熔化现象。

[0021] 此外,在耐性热聚合物材料的 PAN(聚丙烯腈) 超过 70wt% 的情况下,关于隔板耐热性聚合物的脆性性质发生弱化拉伸强度的问题。

[0022] 此外,第 2008-13208 号韩国特许专利公开披露了通过简单电纺丝第 2008-13208 号韩国特许专利公开中建议的发明实施例描述中的耐热性聚合物材料和膨胀聚合物材料的混合溶液来形成超细纤维网。然而,在该情况下,由于耐热性聚合物的性质,在形成纤维过程中迅速地进行溶剂蒸发,由此导致纤维非常迅速地干燥。因此,能在 1 至 10 个孔的纺丝喷嘴组 (nozzle pack) 中形成纤维,但是如果为大规模生产而使用多于 10 个孔的多孔纺丝喷嘴组,则纤维在飞出时不能被收集。因此,由于通过使用多孔纺丝喷嘴组获得的隔板变得过大,因此其可能难以形成隔板并可能成为纺丝故障的原因。

[0023] 此外,当电纺丝耐热性聚合物材料和膨胀聚合物材料的混合溶液时,根据聚合物,纺丝室的内部温度/湿度对溶液蒸发产生巨大影响,由此导致不能形成纤维的问题。然而,第 2008-13208 号韩国特许专利公开未涉及上述问题。

[0024] 此外,在层压过程之前未进行调节网表面上残留的溶剂和水分的预处理过程的情况下,通过电纺丝方法获得的超细纤维网增加了孔,但在弱化网强度或过慢进行溶解蒸发的情况下,可能导致网被熔化的现象。

[0025] 为了解决上述问题或缺陷,本发明的目的是使用空气-电纺丝(AES) 方法提供用于具有高安全性、优异循环特性、高能量密度和高容量的二次电池的具有小的热收缩、耐热性能和优异机械强度的超细纤维多孔隔板以及使用所述隔板的二次电池。

[0026] 本发明的另一目的是提供超细纤维多孔隔板及其制造方法,其中能使用空气-电纺丝(AES) 方法大规模制备耐热性和高强度的超细纤维多孔隔板。

[0027] 本发明的另一目的是通过在层压之前进行调节超细纤维多孔网表面上残留的溶液和水分的预处理过程来增加网强度并调节隔板孔的超细纤维多孔隔板。

[0028] 技术方案

[0029] 为了实现本发明的上述和其它目的,根据本发明的一方面,提供了具有耐热性和高强度的超细纤维多孔隔板,其包含由超细纤维制备的多孔聚合物网,所述超细纤维通过空气-电纺丝 50wt% 至 70wt% 的熔点为 180° C 或更高的耐热性聚合物材料和 30wt% 至 50wt% 的在电解质中膨胀的膨胀聚合物的混合溶液而获得。

[0030] 优选但不必需,在空气-电纺丝过程中,将应用于纺丝喷嘴组的喷嘴的空气压设定为 0.1Mpa 至 0.6Mpa。

[0031] 优选但不必需,隔板的拉伸强度为 20Mpa 至 27Mpa,弹性模量为 900Mpa 至 960Mpa,并且结合强度为 600cN/25mm 至 660cN/25mm。

[0032] 优选但不必需,纤维的直径为 0.3 μm 至 1.5 μm ,并且隔板的厚度为 10 μm 至 50 μm 。

[0033] 优选但不必需,多孔聚合物网由聚丙烯腈 (PAN) 和聚偏二氟乙烯 (PVdF) 制备。

[0034] 优选但不必需,超细纤维多孔隔板还包含无机添加剂,其中所述无机添加剂选自 SiO_2 、 SnO_2 、 SnO 、 PbO_2 、 ZnO 、 P_2O_5 、 CuO 、 MoO_3 、 V_2O_5 、 B_2O_3 、 Si_3N_4 、 CeO_2 、 Mn_2O_3 、 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 Sn_2BPO_6 、 TiO_2 、 BaTiO_3 、 Li_2O 、 LiF 、 LiOH 、 Li_3N 、 BaO 、 Na_2O 、 Li_2CO_3 、 CaCO_3 、 LiAlO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、PTFE 及其任意混合物中的至少一种。

[0035] 二次电池能由多孔隔板制备,其中所述二次电池包含:

[0036] 两个不同电极;

[0037] 包含超细纤维的耐热性和高强度的超细纤维多孔隔板,所述超细纤维通过空气-电纺丝插在所述两个不同电极之间的 50wt% 至 70wt% 的耐热聚合物材料和 30wt% 至 50wt% 的膨胀材料的混合溶液获得;以及

[0038] 电解质溶液或电解质。

[0039] 优选但不必需,使用两个不同电极中的至少一个来整体形成隔板。

[0040] 优选但不必需,二次电池为锂离子二次电池、锂离子聚合物二次电池和超级电容器中的一种。

[0041] 根据本发明的另一方面,提供了耐热性和高强度的超细纤维多孔隔板的制造方法,其包括步骤:

[0042] 空气-电纺丝 50wt% 至 70wt% 的耐热性聚合物材料和 30wt% 至 50wt% 的膨胀聚合物材料的混合溶液,由此形成由耐热性超细纤维制备的多孔网,其中以超细纤维形式合并耐热性聚合物材料和膨胀聚合物材料;以及

[0043] 进行多孔网的热压缩以获得隔板。

[0044] 优选但不必需,多孔隔板制造方法还包括在进行热压缩之前进行干燥以控制在多孔网表面上残留的溶剂和水分的步骤,由此控制隔板的强度和孔隙率。

[0045] 根据本发明的另一方面,提供了耐热性和高强度的超细纤维多孔隔板的制造方法,其包括步骤:

[0046] 空气-电纺丝耐热性聚合物材料和膨胀聚合物材料的混合溶液,由此形成由耐热性超细纤维制备的多孔网,其中以超细纤维形式结合耐热性聚合物材料和膨胀聚合物材料;

[0047] 进行干燥以控制在多孔网表面上残留的溶剂和水分,由此控制隔板的强度和孔隙率;以及

[0048] 进行干燥的多孔网的热压缩以获得隔板。

[0049] 优选但不必需,将热压缩温度设定为 170° C 至 210° C。

[0050] 优选但不必需,在空气-电纺丝过程中,将应用于纺丝喷嘴组的喷嘴的空气压设定为 0.1Mpa 至 0.6Mpa。

[0051] 优选但不必需,将发生空气-电纺丝的纺丝室中的内部温度和湿度分别设定为 30° C 至 40° C 的容许温度界限和 40% 至 70% 的容许湿度界限。

[0052] 优选但不必需,在耐热性聚合物材料和膨胀聚合物材料分别为聚丙烯腈(PAN)和聚偏二氟乙烯(PVdF)的组合的情况下,将容许温度界限设定为 $34\pm 3^{\circ}\text{C}$,并将容许湿度界限设定为 $55\pm 10\%$ 。

[0053] 优选但不必需,通过在混合槽中搅拌耐热性聚合物材料和膨胀聚合物材料以防止相分离,直至耐热性聚合物材料和膨胀聚合物材料与待纺丝的溶剂混合来进行空气-电纺丝。

[0054] 优选但不必需,使用多孔纺丝喷嘴组,通过各个纺丝喷嘴进行的独立空气喷射来进行空气-电纺丝。

[0055] 优选但不必需,耐热性聚合物材料为选自下列中的任一种的耐热性聚合物树脂:包含聚丙烯腈(PAN)、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺、聚(间苯二甲酰间苯二胺)、聚砒、聚醚酮、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丙二酯以及聚苯二甲酸乙二酯中的至少一种的芳香族聚酯;包含聚四氟乙烯、聚二苯氧基磷腈、聚{双[2-(2-甲氧基乙氧基)磷腈]}中的至少一种的聚磷腈;包含聚氨酯和聚醚氨酯中的至少一种的聚氨酯共聚物;醋酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、醋酸丙酸纤维素、聚酯砒(PES)和聚醚酰亚胺(PEI)及其任意组合。

[0056] 优选但不必需,膨胀聚合物材料为选自下列中的任一种的膨胀聚合物树脂:聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)、全氟聚合物、聚氯乙烯或聚偏二氯乙烯或其共聚物;包含聚乙二醇二烷基醚和聚乙二醇二烷基酯中的至少一种的聚乙二醇衍生物;包含聚(氧亚甲基-寡-氧亚乙基)、聚氧乙烯和聚氧丙烯中的至少一种的多氧化物;包含聚醋酸乙烯酯、聚(乙烯基吡咯烷酮-乙烯基醋酸酯)、聚苯乙烯、聚苯乙烯丙烯腈共聚物和聚丙烯腈甲基丙烯酸甲酯共聚物中的至少一种的聚丙烯腈共聚物;以及聚甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸甲酯共聚物及其任意组合。

[0057] 隔板由聚丙烯腈(PAN)和聚偏二氟乙烯(PVdF)制备。

[0058] 有利效果

[0059] 如上所述,本发明提供了使用空气-电纺丝(AES)方法的用于具有高安全性、优异循环特性、高能量密度和高容量的二次电池的具有小的热收缩、耐热性能和优异机械强度的超细纤维多孔隔板。

[0060] 此外,本发明能实现使用空气-电纺丝(AES)方法大规模生产耐热性和高强度的超细纤维多孔隔板。

[0061] 此外,本发明通过在层压之前进行调节超细纤维多孔网表面上残留的溶剂和水分子的预处理过程而增加网强度并调节隔板的孔。

[0062] 附图描述

[0063] 图1为示出在本发明中应用的隔板制造设备的结构的示意图。

[0064] 图2示出通过将根据实施例1获得的隔板和根据对比实施例1中获得的隔板放大1000倍而获得的照片。

[0065] 图3和图4示出通过将根据实施例1获得的隔板和根据对比实施例3获得的隔板的浸渍测试之后的各个隔板放大1000倍而获得的照片。

[0066] 图5示出实施例1和对比实施例3的隔板的低温放电特性和低温充电特性的图表。

[0067] 图6示出通过将根据实施例3获得的隔板放大而获得的照片。

[0068] 图 7 至图 9 示出通过分别将根据实施例 4 获得的隔板和根据对比实施例 7 和 8 获得的隔板放大 5000 倍而获得的照片。

[0069] 最佳方式

[0070] 在下文,参考附图描述本发明的耐热性和高强度的超细纤维多孔隔板。

[0071] 通过空气-电纺丝 (AES) 方法制备本发明的耐热性和高强度的超细纤维多孔隔板。

[0072] 通过空气-电纺丝 (AES) 方法制造隔板。隔板包含通过空气-电纺丝熔点为 180°C 或更高的耐热性聚合物材料获得的超细纤维以及通过空气-电纺丝在电解质中膨胀的膨胀聚合物材料获得的超细纤维。此处,耐热性聚合物材料的纤维提高了隔板的耐热特性,并且膨胀的聚合物材料的纤维增强了超细纤维隔板和各个电极之间的粘附力,并且提高了超细纤维隔板的电解质补充能力,并且还发挥提高隔板拉伸强度的作用。

[0073] 通过使用图 1 示出的具有空气-喷射空气-电纺丝装置的隔板制造设备实现本发明的形成超细纤维网的方法。

[0074] 根据本发明的空气-电纺丝 (AES) 方法,如果在具有足够粘度的聚合物溶液通过的各个纺丝喷嘴 4 和集电器 6 之间施加 90Kv 至 120Kv 的高电压静电力,则将超细纤维 5 纺丝至集电器 6,由此形成超细纤维网 7。在该情况下,如果对各纺丝喷嘴 4 喷射空气,则防止鼓吹射出的纤维 5 而不被集电器 6 捕获。

[0075] 在本发明中应用的空气-喷射空气-电纺丝装置包括:具有搅拌器 2 的混合槽 1,所述搅拌器 2 使用将气动压力用作驱动源的混合电机 2a;以及与高电压发电机连接的若干纺丝喷嘴 4 以防止相分离,直至耐热性聚合物材料和膨胀聚合物材料与待纺丝的溶剂混合。将通过若干纺丝喷嘴 4 排出的聚合物溶液传送至通过高电压发电机充电的纺丝喷嘴 4,然后排出为超细纤维 5,其中所述纺丝喷嘴 4 通过定量泵(未示出)和运输管 3 与混合槽 1 连接。因此,在集电器 6 上积累超细纤维 5,将所述集电器 6 接地并配置为以恒定速率移动的传送带形式,由此形成多孔网 7。

[0076] 在该情况下,如果纺丝包含耐热性聚合物的纺丝溶液或仅纺丝耐热性聚合物,则与膨胀聚合物材料不同,由于耐热性聚合物的性质,在纤维形成过程中迅速进行溶剂的蒸发,由此导致纤维非常迅速地干燥。

[0077] 因此,在使用第 2008-13208 号韩国特许专利公开中提及的典型的电纺丝方法的情况下,能在 1 至 10 个孔的纺丝喷嘴组中形成纤维,但为大规模生产如果使用多于 10 个孔的多孔纺丝喷嘴组,则纤维在飞出时不能被收集。因此,由于通过使用多孔纺丝喷嘴组获得的隔板变得过大,因此其可能难以形成隔板并可能成为导致纺丝故障的原因。

[0078] 考虑到这点,根据本发明,如图 1 所示,使用多孔纺丝喷嘴组,由此通过对各个纺丝喷嘴 4 进行空气喷射的空气-电纺丝方法制备多孔网 7。此外,沿图 1 中集电器 6 的前进方向放置若干纺丝喷嘴 4,但在垂直于多孔纺丝喷嘴组中集电器 6 前进方向的方向上放置若干纺丝喷嘴 4。

[0079] 换言之,根据本发明,当通过空气-电纺丝方法完成电纺丝时,从纺丝喷嘴空气的外周进行空气喷射,由此发挥捕获空气的主要作用,并积累由快速挥发性聚合物制备的纤维,从而产生具有高硬度的隔板,因此最小化纤维在飞出时可能导致的纺丝故障。

[0080] 在空气喷射过程中,将应用于多孔纺丝喷嘴组的喷嘴的空气压设定为 0.1Mpa 至

0.6Mpa。在该情况下,小于0.1Mpa的空气压并不有助于捕获/积累,并且超过0.6Mpa的空气压使纺丝喷嘴锥体坚固地变硬,从而产生导致纺丝故障的阻塞针的现象。

[0081] 特别地,当将PAN和PVdF混合物用作耐热性聚合物材料和膨胀聚合物材料时,优选将空气压设定为0.25MPa。

[0082] 当将耐热性聚合物材料和膨胀聚合物材料与溶剂混合而形成纺丝溶液时,必须搅拌纺丝溶液以防止相分离直至开始之后纺丝结束。因此,优选地,将耐热性聚合物材料和膨胀聚合物材料与溶剂混合的混合槽1使用例如诸如MC尼龙和乙缩醛的塑料材料的电绝缘材料,其在进行高电压纺丝时实现电绝缘。此外,用于搅拌纺丝溶液的搅拌器2优选使用气动混合电机2a作为驱动源,因为高压能破坏电动电机。在该情况下,能将搅拌器2设定为1RPM至500RPM。

[0083] 在本发明中,为了通过使用空气-电纺丝(AES)方法形成由源自耐热性聚合物材料和膨胀聚合物材料的混合溶液的超细纤维制备的多孔网,首先在两组分体系溶剂或单组分体系溶剂中添加50wt%至70wt%的耐热性聚合物材料和30wt%至50wt%的膨胀聚合物材料,由此制备混合的纺丝溶液。

[0084] 在以大于50wt%的比例包含膨胀聚合物材料(例如,聚偏二氟乙烯(PVdF))的情况下,在用于增加隔板强度的190°C压延过程下发生隔板的熔化现象,由此导致孔的堵塞问题。

[0085] 此外,在耐热性聚合物材料(例如,PAN(聚丙烯腈))超过70wt%的情况下,在隔板的耐热性聚合物的脆性方面发生弱化拉伸强度的问题。因此,关于在纺丝溶液中包含的全部聚合物材料,将在本发明中应用的膨胀聚合物材料设定为30wt%至50wt%。

[0086] 此处,耐热性聚合物材料由熔点为180°C或更高并能被纺丝的聚合物材料制备,并且耐热性聚合物材料的纤维提高了隔板的耐热特性,并且膨胀的聚合物材料由在电解质中膨胀的聚合物材料制备,并且膨胀的聚合物材料纤维增强了超细纤维隔板和各个电极之间的粘附力,并且提高了超细纤维隔板的电解质补充能力,并且还发挥提高隔板的拉伸强度的作用。

[0087] 能用于本发明中的耐热性聚合物树脂为能够溶于电纺丝用有机溶液中并且熔点为180°C或更高的树脂,例如,所述树脂选自:包含聚丙烯腈(PAN)、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺、聚(间苯二甲酰间苯二胺)、聚砜、聚醚酮、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丙二酯以及聚萘二甲酸乙二酯中的至少一种的芳香族聚酯;包含聚四氟乙烯、聚二苯氧基磷腈、聚{双[2-(2-甲氧基乙氧基)磷腈]}中的至少一种的聚磷腈;包含聚氨酯和聚醚聚氨酯中的至少一种的聚氨酯共聚物;醋酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、醋酸丙酸纤维素、聚酯砜(PES)和聚醚酰亚胺(PEI)及其任意组合中的任一种。

[0088] 能用于本发明中的膨胀聚合物为在电解质中膨胀并且能通过电纺丝方法形成超细纤维的树脂,例如,所述树脂选自:聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯)、全氟聚合物、聚氯乙烯或聚偏二氯乙烯及其共聚物;包含聚乙二醇二烷基醚和聚乙二醇二烷基酯中的至少一种的聚乙二醇衍生物;包含聚(氧亚甲基-寡-氧亚乙基)、聚氧乙烯和聚氧丙烯中的至少一种的多氧化物;包含聚醋酸乙烯酯、聚(乙烯基吡咯烷酮-乙烯基醋酸酯)、聚苯乙烯、聚苯乙烯丙烯腈共聚物和聚丙烯腈甲基丙烯酸甲酯共聚物中的至少一种的聚丙烯腈共聚物;以及聚甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸甲酯共聚物及其任意组合

中的任一种。

[0089] 此外,优选使用两组分体系混合溶液,其中高沸点溶剂和低沸点溶剂作为与耐热性聚合物材料和膨胀聚合物材料混合的溶剂以制备混合的纺丝溶液。

[0090] 在本发明中应用的两组分体系混合溶剂的情况下,优选以 7:3 至 9:1 的重量比混合高沸点溶剂和低沸点溶剂。如果高沸点溶剂小于 7,则问题为聚合物不完全溶解,并且如果高沸点溶剂超过 9,则低沸点溶剂过小而不从纺丝的纤维中蒸发溶剂,由此导致不能平稳形成网的问题。

[0091] 如果仅使用高沸点溶剂,则不进行纺丝而进行喷射,由此形成非纤维颗粒。否则,即使进行纺丝,也形成许多小珠,并且不充分蒸发溶剂,由此导致在网的压延过程中隔板的熔化现象,从而导致孔的堵塞问题。

[0092] 此外,当仅使用低熔点溶剂时,非常迅速地蒸发溶剂。因此,在纺丝喷嘴的针中产生许多小纤维,由此成为纺丝故障的原因。

[0093] 通常,尽管在第 2008-13208 号韩国特许专利公开的实施例 1-1 至 1-4 中使用单一溶剂,但在使用实验室规模的单孔纺丝喷嘴的情况下未发生大的问题,但是由大规模生产类型的多孔组喷嘴单元纺丝的纤维之间发生干扰现象,由此影响溶液的蒸发。因此,如果通过使用多孔组喷嘴单元进行纺丝,则不能充分实现溶剂蒸发。因此,不能以纤维形式实现纺丝,但能进行喷射纺丝,由此导致以颗粒形式实现纺丝的问题。

[0094] 在耐热性聚合物材料和膨胀聚合物材料分别为 PES 和 PVdF 的情况下,在本发明中,通过以 9:1 的重量比混合作为高沸点溶剂的 DMAc (N, N- 二甲基乙酰胺 ;BP-165° C) 和作为低沸点溶剂的丙酮 (BP-56° C) 来制备两组分体系混合溶剂。同时,在耐热性聚合物材料和膨胀聚合物材料分别为 PEI 和 PVdF 的情况下,通过以 9:1 的重量比混合 NMP (N- 甲基吡咯烷酮 ;BP-202~204° C) 和 THF (四氢呋喃 ;BP-67° C) 来制备两组分体系混合溶剂。

[0095] 在该情况下,优选将两组份体系混合溶剂和整个聚合物之间的混合比设定为约 8:2 重量比。

[0096] 同时,当通过使用多孔组喷嘴单元的空气-电纺丝 (AES) 方法进行纺丝时,在如上所述制备纺丝溶液之后,纺丝室的内部温度 / 湿度对从纺丝纤维中蒸发的溶剂产生巨大影响。因此,如果未设定合适的条件,则纺丝室的内部温度 / 湿度决定了是否形成纤维,并且还决定了纤维的直径以及是否形成小珠。

[0097] 在将耐热性聚合物材料和膨胀聚合物材料混合然后纺丝的情况下,容许温度界限和容许湿度界限根据聚合物材料而变化。此处,将容许温度界限设定为 30° C 至 40° C 并将容许湿度界限设定为 40% 至 70%。

[0098] 此处,在耐热性聚合物材料和膨胀聚合物材料分别为聚丙烯腈 (PAN) 和聚偏二氟乙烯 (PVdF) 的组合的情况下,将容许温度界限设定为 $34 \pm 3^{\circ} \text{C}$,并将容许湿度界限设定为 $55 \pm 10\%$ 。同时,在耐热性聚合物材料和膨胀聚合物材料分别为聚丙烯腈 (PAN) 和聚偏二氟乙烯 (PVdF) 的情况下,将容许温度界限设定为 35°C ,并将容许湿度界限设定为 60%。

[0099] 如上所述,当电纺丝耐热性聚合物材料和膨胀聚合物材料的混合溶液时,根据聚合物,纺丝室的内部温度 / 湿度对溶液蒸发产生巨大影响,由此导致不能形成纤维的问题。然而,第 2008-13208 号韩国特许专利公开未提及上述问题。

[0100] 当通过使用多孔组喷嘴单元的空气-电纺丝 (AES) 方法进行纺丝时,在如上制备

纺丝溶液之后,进行直径为 $0.3\mu\text{m}$ 至 $1.5\mu\text{m}$ 的超细纤维的纺丝,并且随着纤维的产生,以三维网络结构形式同时熔合纤维,由此形成层状结构的多孔网 7。由超细纤维制备的多孔网 7 为超薄且超轻的,并具有与体积和孔隙率相比的高表面积比。

[0101] 由此获得的多孔网 7 经过调节在网 7 表面上残留的溶剂和水分量的过程,同时通过预加热器 8 而传送通过预空气干燥区。然后,使用热压辊 9 完成压延过程。

[0102] 在通过预加热器 8 的预空气干燥区中,通过使用风扇将 20°C 至 40°C 的空气应用至网 7,由此调节在网 7 表面上残留的溶剂和水分的量。因此,控制网 7 以防止过大。风扇的空气吹风发挥增加隔板强度的作用,并控制隔板的孔隙率。

[0103] 在该情况下,如果在过度进行溶剂蒸发的情况下完成压延,则孔隙率增加,但网的强度弱化。相反地,如果进行较少的溶解蒸发,则网熔化。

[0104] 使用热压辊 9 进行预空气干燥过程后的多孔网压延过程。在该情况下,如果压延温度过低,则网变得过大不具有硬度,并且如果压延温度过高,则网熔化从而阻塞孔。

[0105] 此外,应在能完全蒸发网中残留的溶剂的温度下进行热压缩。如果进行过少的溶解蒸发,则网熔化。

[0106] 通常,为了实现在 150°C 下的稳定收缩,优选在 150°C 或更高的温度下进行热压缩,由此保证隔板 12 的稳定性,其中所述 150°C 为二次电池所需的耐热温度。

[0107] 为了该目的,在本发明中,将热压辊 9 设定为 170°C 至 210°C ,并且除了压辊的静重压之外的压力为 $0\text{kgf}/\text{cm}^2$ 至 $40\text{kgf}/\text{cm}^2$,然后进行多孔网 7 的压延,并实施初步预收缩,由此在实际使用的时间下保持隔板的稳定性。

[0108] 在耐热性聚合物材料和膨胀聚合物材料分别为聚丙烯腈 (PAN) 和聚偏二氟乙烯 (PVdF) 的组合的情况下,压延温度和压力组合如下:

[0109] PAN 和 PVdF 的组合: 170°C 至 210°C 和 $20\text{kgf}/\text{cm}^2$ 至 $30\text{kgf}/\text{cm}^2$

[0110] 一旦实施网压延过程,则获得 $10\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 厚的隔板。

[0111] 此外,通过本发明所必需进行的压延过程而获得的隔板 12 经过在 100°C 的温度下和 $20\text{m}/\text{sec}$ 的风速下使用二次热空气干燥器 10 去除残留溶剂或水分的过程,然后缠绕在绕线机上作为隔板卷。

[0112] 在上述实施方案的描述中,在集电器 6 上纺丝隔板 6,由此形成超细纤维网 7,然后从集电器 6 中分离,然后经历压延过程。然而,可以直接在形成二次电池的阳极或阴极上纺丝隔板 6,然后经历压延过程。

[0113] 根据本发明,构成耐热性超细纤维隔板的纤维的平均直径对隔板的孔隙率和孔尺寸分布产生巨大影响。直径变得越小,孔尺寸变得越小,并且孔尺寸分布变得越小。

[0114] 此外,纤维的直径越小,则纤维的比表面积增加得越大。因此,电解质补充能力变大,因此降低了电解质泄漏的可能性。因此,构成本发明的耐热性超细纤维隔板的纤维直径为 $0.3\mu\text{m}$ 至 $1.5\mu\text{m}$ 。

[0115] 隔板的厚度为 $10\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$,并且优选为 $10\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。

[0116] 此外,隔板的孔隙率为 55% 至 70%。

[0117] 隔板的拉伸强度为 20Mpa 至 27Mpa ,其弹性模量为 900Mpa 至 960Mpa ,并且其结合强度显示为 $600\text{cN}/25\text{mm}$ 至 $660\text{cN}/25\text{mm}$ 。

[0118] 在本发明中,为了增强隔板的耐热特性、机械性能、离子电导率和电化学特性,可

包含的无机添加剂为 30wt% 至 70wt%，优选为 30wt% 至 50wt%。在包含小于 30wt% 的无机添加剂的情况下，增强耐热特性和机械性能的效果低。在包含大于 70wt% 的无机添加剂的情况下，在将纺丝溶液纺丝时可能出现故障。

[0119] 可使用的无机添加剂例如，选自 TiO_2 、 BaTiO_3 、 Li_2O 、 LiF 、 LiOH 、 Li_3N 、 BaO 、 Na_2O 、 Li_2CO_3 、 CaCO_3 、 LiAlO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、PTFE、 SiO 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO_2 、 ZnO 、 P_2O_5 、 CuO 、 MoO 、 V_2O_5 、 B_2O_3 、 Si_3N_4 、 CeO_2 、 Mn_3O_4 、 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Sn}_2\text{BP}_2\text{O}_6$ 及其任意混合物中的至少一种。

[0120] 同时，本发明的二次电池主要包括阴极、阳极、隔板和电解质。

[0121] 阴极包括在阴极集电器的一个表面或两个表面上形成的阴极活性材料层，并且阳极包括在阳极集电器的一个表面或两个表面上形成的阳极活性材料层。

[0122] 阳极活性材料层包括可逆地插入和去插入锂离子的阳极活性材料。能将诸如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 或 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$, M 为 Al、Sr、Mg、La 的金属等) 的锂-过渡金属氧化物用作这些阳极材料的典型实例。然而，还能使用除本发明的阳极活性材料之外的其它类型的阳极材料。

[0123] 阴极活性材料层包括可逆地插入和去插入锂离子的阴极活性材料。能将诸如结晶碳或无定形碳或碳复合材料的含碳阴极活性材料用作阴极活性材料。然而，本发明不限于所述阴极活性材料类型。

[0124] 电解质溶液包括非水性有机溶剂，其中能将碳酸酯、酯、醚或酮用作非水性有机溶剂。碳酸酯包括选自碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二丙酯 (DPC)、碳酸甲基丙酯 (MPC)、聚碳酸乙基丙酯 (EPC)、碳酸甲基乙酯 (MEC)、碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC) 和碳酸丁烯酯 (BC) 中的至少一种。酯包括选自丁内酯 (BL)、癸内酯、戊内酯、甲瓦龙酸内酯、己内酯、乙酸正甲酯、乙酸正乙酯和乙酸正丙酯中的至少一种。醚可以为二丁基醚。酮可以为聚甲基乙烯基酮。然而，本发明不限于所述的非水性有机溶剂类型。

[0125] 此外，本发明的电解质包括锂盐。锂盐充当电池内的锂离子源，由此能实现碱性锂电池的操作。例如，锂盐包括选自选择的 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)$ (其中，x 和 y 为自然数) 和 LiSO_3CF_3 及其任意混合物中的至少一种。

[0126] 如上所述，通过将阳极、阴极和隔板组合，然后包含在铝或铝合金罐或类似容器中以形成电极装置。然后，使用盖装置将罐的开口封盖。然后，将电解质注入罐中，由此产生锂二次电池。

[0127] 同时，能够将本发明的隔板用于二次电池，其包括锂离子聚合物电池和超级电容器 (即，双电层电容器或赝电容器) 以及锂离子二次电池。二次电池包括电极对、隔板和电解质。

[0128] 超级电容器包括阳极、阴极、电解质和隔板。各个阴极和阳极由电流集电器和活性材料组成。

[0129] 能将称为电容器活性材料的任何常规活性材料用作电极活性材料。例如，能将诸如炭黑 (CB)、超级 -P (Super-P)、乙炔黑、精细石墨粉、碳纳米管 (CNT) 或纤维碳晶须或纤维、气相生长碳纤维 (VGCF)、碳纳米纤维和碳气凝胶的导电纳米碳颗粒或多孔碳材料用作双电层电容器的主要成分。

[0130] 能将诸如氧化钨、氧化铌、氧化钽和氧化钒的金属氧化物用作赝电容器。能将诸如

聚苯胺、聚吡咯和聚并苯的导电共聚物用作导电聚合物电容器。

[0131] 用于电解质的溶剂可为选自乙腈、二甲酮和碳酸丙烯酯中的至少一种。用于电解质溶液的电解质包括碱金属盐,其在超级电容器操作电压范围下为电惰性的,并且相对于溶剂具有 0.01 摩尔/L 或更多的溶解度。例如,碱金属盐可以为锂渗出液、四氟硼酸锂和六氟磷酸锂。电解质溶液能包含另外的添加剂以改善超级电容器的性能。例如,另外的添加剂可为稳定剂、增稠剂等。

[0132] 隔板发挥将超级电容器的内部空间划分为阴极电极和阳极电极的作用,并能被放置在阴极和阳极电极之间以防止短路。

[0133] 在下文,更详细地描述本发明的实施方案。然而,本发明的下述实施方案仅为示例性的,并且本发明的范围不限于此。

[0134] 实施例 1

[0135] -PAN/PVdF (5/5) 20wt%-DMAc 溶液

[0136] 为了制造通过空气-电纺丝 (AES) 方法而由耐热性纳米纤维制备的隔板,将 5.5g 的聚丙烯腈 (PAN) 和 5.5g 的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 添加至 89g 的二甲基乙酰胺 (DMAc),并在 80° C 下搅拌,由此制备由耐热性聚合物和膨胀聚合物制成的纺丝溶液。

[0137] 纺丝溶液由与耐热性聚合物和膨胀聚合物彼此不同的相组成。因此,能迅速发生相分离。将纺丝溶液放入使用气动电机搅拌的混合槽中,然后以 17.5 μ l/分钟/孔排出聚合物溶液。此处,将纺丝部分的温度保持在 36° C,并将其湿度保持在 60%,同时使用高电压发电机将 100KV 的电压应用至纺丝喷嘴组的喷嘴,并同时 0.25MPa 的空气压应用至纺丝喷嘴组的喷嘴,由此使用 PAN 和 PVdF 的混合物制备超细纤维网。

[0138] 为了增加由此制备的超细纤维网的强度,以 5min/m 的运行时间 (RT) 使超细纤维网传送通过初级预空气干燥区,其中以 30m/sec 的速率循环 30° C 的空气,由此调节在超细纤维网表面上残留的溶剂和水分。将由此调节的超细纤维网转移至压延装置,由此通过使用热/加压辊进行压延过程,条件为 190° C 的温度和 20kgf/cm² 的压力。然后,为了去除可能残留的溶剂和水分,使超细纤维网在 100° C 的温度和 20m/sec 的缠绕速率下传送通过二次热空气干燥器,由此获得隔板。将由此获得的隔板缠绕在绕线机上。通过扫描电子显微镜 (SEM) 拍摄获得的隔板的放大图像,并在图 2 中示出。

[0139] 此外,为了评价压延过程中依赖压缩温度的隔板物理性能的变化,在压延时将压缩温度变化为 150° C、170° C、190° C、210° C 和 230° C,由此获得隔板。测量诸如拉伸强度、弹性模量、结合强度、平均孔径和空气渗透率的隔板的各种物理性能并在表 1 中示出。

[0140] 随后,将隔板浸入 EC/DEC 1M LiPF₆ 的电解质中,时间为 24 小时,从而评价电解质浸渍性能。通过 SEM 获得结果并在图 3 中示出。

[0141] 此外,使用 1C 在 -30° C 下进行充电/放电实验,然后在图 5 中示出低温放电特性图表和低温充电特性图表。

[0142] 实施例 2

[0143] -PAN/PVdF (7/3) 20wt%-DMAc 溶液

[0144] 在实施例 2 中,除了通过将 PAN/PVdF 的混合比变为 7:3 的重量比来制备纺丝溶液之外,以与实施例 1 相同的方式制造隔板。

[0145] 换言之,将 7.7g 的聚丙烯腈 (PAN) 和 3.3g 的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 添加至 89g 的二甲基乙酰胺 (DMAc),并在 80° C 下搅拌,由此制备由耐热性聚合物和膨胀聚合物制成的纺丝溶液。

[0146] 在通过使用纺丝溶液以与实施例 1 相同的方式制造隔板之后,测量各种物理性能并在表 1 中示出。

[0147] 对比实施例 1

[0148] -PAN/PVdF (75/25) 20wt%-DMAc 溶液

[0149] 在对比实施例 1 中,除了通过将 PAN/PVdF 的混合比变为 7.5:2.5 的重量比来制备纺丝溶液之外,以与实施例 1 相同的方式制造隔板。

[0150] 换言之,将 8.25g 的聚丙烯腈 (PAN) 和 2.75g 的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 添加至 89g 的二甲基乙酰胺 (DMAc),并在 80° C 下搅拌,由此制备由耐热性聚合物和膨胀聚合物制成的纺丝溶液。

[0151] 在通过使用纺丝溶液以与实施例 1 相同的方式制造隔板之后,测量各种物理性能并在表 1 中示出。

[0152] 对比实施例 2

[0153] -PAN (100) 20wt%-DMAc 溶液

[0154] 在对比实施例 2 中,除了仅使用耐热性聚合物 PAN 而不混合耐热性聚合物和膨胀聚合物制备纺丝溶液之外,以与实施例 1 相同的方式制造隔板,然后测量获得的隔板的各种物理性能并在表 1 中示出。对比实施例 3

[0155] -PAN/PVdF (3/7) 20wt%-DMAc 溶液

[0156] 在对比实施例 3 中,除了通过将 PAN/PVdF 的混合比变为 3:7 的重量比来制备纺丝溶液之外,以与实施例 1 相同的方式制造隔板。

[0157] 换言之,将 3.3g 的聚丙烯腈 (PAN) 和 7.7g 的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 添加至 89g 的二甲基乙酰胺 (DMAc),并在 80° C 下搅拌,由此制备由耐热性聚合物和膨胀聚合物制成的纺丝溶液。

[0158] 在通过使用纺丝溶液以与实施例 1 相同的方式制造隔板之后,通过扫描电子显微镜 (SEM) 拍摄获得的隔板的放大图像并在图 2 中示出。将隔板浸入 EC/DEC 1M LiPF₆ 的电解质,时间为 24 小时以评价电解质浸渍性能。通过 SEM 获得结果并在图 4 中示出。

[0159] 此外,使用 1C 在 -30° C 下进行充电 / 放电实验,然后在图 5 中示出低温放电特性图表和低温充电特性图表。

[0160] 表 1

[0161] [表 1]

[0162]

	实施例1					实施例2	对比实施例3	对比实施例4
	PVdF/PAN 50/50 wt%					PVdF/PAN30/70 wt%	PVdF/PAN25/75 wt%	PAN 100 wt%
压缩温度(°C)	150°C	170°C	190°C	210°C	230°C	190°C	190°C	190°C
拉伸强度(Mpa)	23.60	23.90	21.40	26.90	27.70	23.60	17.20	19.20
拉伸膨胀率(%)	16.80	9.40	6.00	12.00	6.20	16.80	14.60	13.30
弹性模量(Mpa)	791.00	900.50	956.30	937.60	1118.70	791.00	538.10	719.90

[0163]

结合强度(cN/25mm)	426.30	651.20	648.20	621.60	527.60	426.30	36.20	26.70
重量(g/m ²)	16.76	16.64	16.44	18.56	18.60	14.01	10.12	9.36
厚度(μm)	27.00	23.60	24.80	26.00	25.00	26.00	26.20	25.40
平均孔(μm)	0.26	0.23	0.22	0.22	0.27	0.22	0.31	0.22
空气渗透率(cfm)	0.26	0.20	0.19	0.14	0.13	0.25	0.74	0.42

[0164] 由表1可知,与对比实施例1的情况相同,如果耐热性聚合物超过70wt%,则将耐热性聚合物和膨胀聚合物混合时,能够看出与实施例1和2相比,隔板的拉伸强度、弹性模量以及结合强度显著降低。

[0165] 此外,在将压延过程中的压缩温度变为150°C、170°C、190°C、210°C和230°C的结果中,期望在170°C至210°C范围内进行压延从而使所有产生的隔板的拉伸强度、弹性模量以及结合强度代表最佳范围的值。

[0166] 参考图5,膨胀聚合物和耐热性聚合物的重量比为50:50的实施例1显示低温放电特性和低温充电特性与Celgard, LLC的Celgard类似,但是膨胀聚合物和耐热性聚合物的重量比为70:30的对比实施例3显示在电解质中发生过多的膨胀并且高温和低温充电/放电特性变差。

[0167] 换言之,如对比实施例3所示,在包含70wt%或更多(优选为50wt%或更多)的膨胀聚合物的情况下,在高于180°C下经历压延过程使网熔化,如图2所示。此外,如图4所示,电解质膨胀过多。因此,可以看出电池的高温 and 低温充电/放电特性变差(参见图5)。

[0168] 实施例3

[0169] -PES/PVdF(6/4)20wt%-DMAc/丙酮=8/2 溶液

[0170] 为了通过空气-电纺丝 (AES) 方法制造由耐热性纳米纤维制备的隔板, 将 12g 的聚醚砜 (PES) 和 8g 的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 添加至通过混合 64g 的二甲基乙酰胺 (DMAc) 和 16g 的丙酮而获得的 80g 的混合溶剂, 并在 100° C 下搅拌, 由此制备由耐热性聚合物和膨胀聚合物制成的纺丝溶液。

[0171] 纺丝溶液由与耐热性聚合物和膨胀聚合物彼此不同的相组成。因此, 能迅速发生相分离。将纺丝溶液放入使用气动电机搅拌的混合槽中, 然后以 20 μ l/ 分钟 / 孔排出聚合物溶液。此处, 将纺丝溶液的温度保持在 33° C, 并将其湿度保持在 65%, 同时使用高电压发电机将 100KV 的电压应用于纺丝喷嘴组的喷嘴, 并同时 0.2MPa 的空气压应用于纺丝喷嘴组的喷嘴, 由此使用 PAN 和 PVdF 的混合物制造超细纤维网。

[0172] 为了增加由此制备的超细纤维网的强度, 以 4min/m 的运行时间 (RT) 使超细纤维网传送通过初级预空气干燥区, 其中以 30m/sec 的速率循环 30° C 的空气, 由此调节在超细纤维网表面上残留的溶剂和水分。将由此调节的超细纤维网转移至压延装置, 由此通过使用热 / 加压辊进行压延过程, 条件为 190° C 的温度和 20kgf/cm² 的压力。然后, 为了去除可能残留的溶剂和水分, 使超细纤维网在 100° C 的温度和 20m/sec 的缠绕速率下通过二次热空气干燥器, 由此获得隔板。将由此获得的隔板缠绕在绕线机上。通过扫描电子显微镜 (SEM) 拍摄获得的隔板的放大图像并在图 6 中示出。

[0173] 对比实施例 4

[0174] -PES/PVdF (6/4) 20wt%-DMAc 溶液

[0175] 将 12g 的聚醚砜 (PES) 和 8g 的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 添加至 80g 的二甲基乙酰胺 (DMAc), 并在 100° C 下搅拌, 由此制备由耐热性聚合物和膨胀聚合物制成的纺丝溶液。

[0176] 以与实施例 3 相同的方式制造纳米纤维网, 并且使其通过压辊之前传送通过混合有喷雾或小珠的纤维压辊。因此, 由于过量的小珠而发生融化纳米纤维网的现象。

[0177] 对比实施例 5

[0178] -PES/PVdF (6/4) 20wt%-DMAc/ 丙酮 =6/4 溶液

[0179] 将 12g 的聚醚砜 (PES) 和 8g 的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 添加至通过混合 24g 的二甲基乙酰胺 (DMAc) 和 56g 的丙酮而获得的 80g 的混合溶剂, 并在 100° C 下搅拌, 由此制备由耐热性聚合物和膨胀聚合物制成的纺丝溶液。

[0180] 如果与实施例 3 相同的方式通过空气-电纺丝 (AES) 方法制造纳米纤维网, 则纺丝非常不稳定的, 由此导致纤维飞出并使其难于长时间进行纺丝过程。

[0181] 实施例 4

[0182] -PAN/PVdF (5/5) 11wt%-DMAc 溶液

[0183] 为了通过空气-电纺丝 (AES) 方法制造由耐热性纳米纤维制备的隔板, 将 5.5g 的聚丙烯腈 (PAN) 和 5.5g 的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 添加至 89g 的二甲基乙酰胺 (DMAc), 并在 80° C 下搅拌, 由此制备由耐热性聚合物和膨胀聚合物制成的纺丝溶液。

[0184] 纺丝溶液由与耐热性聚合物和膨胀聚合物彼此不同的相制备。因此, 能迅速发生相分离。将纺丝溶液放入使用气动电机搅拌的混合槽中, 然后以 17.5 μ l/ 分钟 / 孔排出聚合物溶液。此处, 将纺丝部分的温度保持在 33° C 并将其湿度保持在 60%, 同时使用高电压发电机将 100KV 的电压应用于纺丝喷嘴组的喷嘴, 并同时 0.25MPa 的空气压应用于纺丝喷嘴组的喷嘴, 由此使用 PAN 和 PVdF 的混合物制造超细纤维网。

[0185] 为了增加由此制备的超细纤维网的强度,以 5min/m 的运行时间 (RT) 使超细纤维网传送通过初级预空气干燥区,其中以 30m/sec 的速率循环 30° C 的空气,由此调节在超细纤维网表面上残留的溶剂和水分。将由此调节的超细纤维网转移至压延装置,由此通过使用热 / 加压辊进行压延过程,条件为 190° C 的温度和 20kgf/cm² 的压力。然后,为了去除可能残留的溶剂和水分,使超细纤维网在 100° C 的温度和 20m/sec 的缠绕速率下传送通过二次热空气干燥器,由此获得隔板。将由此获得的隔板缠绕在绕线机上。

[0186] 在本发明中,当通过将 100KV 的电压应用于纺丝喷嘴组的喷嘴并同时 0.25MPa 的空气压应用于纺丝喷嘴组的喷嘴制造具有 PAN 和 PVdF 的混合物的超细纤维网时,尽管将纺丝部分的温度保持在 33° C 并将其湿度保持在 60%,但在纺丝装置中未出现任何纺丝故障。通过扫描电子显微镜 (SEM) 拍摄获得的隔板的放大图像,并在图 7 中示出。

[0187] 对比实施例 6

[0188] -PAN/PVdF (5/5) 11wt%-DMAc 溶液

[0189] 以与实施例 4 相同的方式通过将纺丝溶液空气 - 电纺丝制造由耐热性纳米纤维制成的隔板。此处,将应用于纺丝喷嘴组的喷嘴的空气压设定为 0.05Mpa,由此空气电纺丝纳米纤维。0.05Mpa 的空气压表示使用少量空气以最终引起纺丝故障。

[0190] 如上所述,如果空气压为 0.05Mpa,则发生降低纤维的密度或浓度的现象。这类现象使得当长时间进行纺丝时纤维飞出,由此污染针,从而导致针的堵塞现象,并且成为故障原因。

[0191] 对比实施例 7

[0192] -PAN/PVdF (5/5) 11wt%-DMAc 溶液

[0193] 在对比实施例 7 中,除了将纺丝部分的湿度变为 35% 之外,在与实施例 4 相同的条件下,通过空气 - 电纺丝方法制造隔板。

[0194] 因此,由此制备的耐热性和膨胀纳米纤维隔板产生大量的小珠。此外,纤维直径非常不稳定。通过扫描电子显微镜 (SEM) 拍摄获得的隔板的放大图像并在图 8 中示出。

[0195] 对比实施例 8

[0196] -PAN/PVdF (5/5) 11wt%-DMAc 溶液

[0197] 在对比实施例 8 中,除了将纺丝部分的湿度变为 75% 之外,在与实施例 4 相同的条件下,通过空气 - 电纺丝方法制造隔板。

[0198] 因此,制造的由耐热性和膨胀纳米纤维组成的隔板的纤维直径非常厚,并且变弯曲。因此,难于降低平均孔径。如上所述,如果平均孔隙率变大,则由于电极活性材料变高而产生短路的可能性。通过扫描电子显微镜 (SEM) 拍摄获得的隔板的放大图像并在图 9 中示出。实施例 5 根据压缩温度的隔板物理性能变化的测试

[0199] -PAN/PVdF (5/5) 11wt%-DMAc 溶液

[0200] 为了通过空气 - 电纺丝 (AES) 方法制造由耐热性纳米纤维制备的隔板,将 5.5g 的聚丙烯腈 (PAN) 和 5.5g 的聚偏二氟乙烯 (PVdF) 添加至 89g 的二甲基乙酰胺 (DMAc),并在 80° C 下搅拌,由此制备由耐热性聚合物和膨胀聚合物制成的纺丝溶液。

[0201] 纺丝溶液由与耐热性聚合物和膨胀聚合物彼此不同的相组成。因此,能迅速发生相分离。将纺丝溶液放入使用气动电机搅拌的混合槽中,然后以 17.5 μl / 分钟 / 孔排出聚合物溶液。此处,将纺丝部分的温度保持在 33° C,并将其湿度保持在 60%,同时使用高电压

发电机将 100KV 的电压应用于纺丝喷嘴组的喷嘴,并同时将 0.25MPa 的空气压应用于纺丝喷嘴组的喷嘴,由此使用 PAN 和 PVdF 的混合物制造超细纤维网。

[0202] 为了增加由此制备的超细纤维网的强度,以 3min/m 的运行时间 (RT) 使超细纤维网传送通过初级预空气干燥区,其中以 30m/sec 的速率循环 30° C 的空气,由此调节在超细纤维网表面上残留的溶剂和水分。

[0203] 为了评价根据压缩温度的隔板物理性能的变化,将由此调节的超细纤维网转移至压延装置,由此通过使用具有 20kgf/cm²压力条件的热 / 加压辊进行压延过程,同时将压缩温度变为室温、70° C、90° C、110° C、130° C、150° C、170° C、190° C、210° C 和 230° C。然后,为了去除可能残留的溶剂和水分,使超细纤维网在 100° C 的温度和 20m/sec 的缠绕速率下传送通过二次热空气干燥器,由此获得隔板。测量诸如拉伸强度、弹性模量、结合强度、重量、厚度、平均孔隙率和空气渗透率的由此获得的隔板的各种物理性能并在表 2 中示出。

[0204] 表 2

[0205] [表 2]

[0206]

	耐膨胀性/耐热性聚合物 50/50% (PVdF/PAN)									
压缩 温度 (°C)	室温	70°C	90°C	110°C	130°C	150°C	170°C	190°C	210°C	230°C
拉伸 强度 (Mpa)	4.50	7.50	8.20	12.60	17.90	23.60	23.90	21.40	26.90	27.70
拉伸 膨胀 率(%)	12.10	4.10	21.10	21.20	17.70	16.80	9.40	6.00	12.00	6.20
弹性 模量 (Mpa)	160.40	232.80	250.00	259.10	544.60	791.00	900.50	956.30	937.60	1118.70
结合 强度 (cN/25 mm)	9.00	18.30	13.20	42.20	67.30	426.30	651.20	648.20	621.60	527.60
重量 (g/m ²)	6.92	8.64	7.68	11.44	14.44	16.76	16.64	16.44	18.56	18.60
厚度 (μm)	23.00	24.00	28.00	28.00	25.20	27.00	23.60	24.80	26.00	25.00
平均 孔 (μm)	0.42	0.39	0.43	0.27	0.21	0.26	0.23	0.22	0.22	0.27
空气 渗透 率 (cfm)	1.94	0.95	1.06	0.59	0.37	0.26	0.20	0.19	0.14	0.13

[0207] 参考表 2,在 170° C 至 210° C 的压延温度下进行压延过程的隔板表现出所有合适值的拉伸强度、弹性模量和结合强度,但同时超过温度范围下进行压延过程的隔板未表现出所有合适值的拉伸强度、弹性模量和结合强度。

[0208] 判断这些结果归因于下述现象,即如果压延温度低于 170° C 过多,则网过大而没有硬度,并且如果压延温度超过 210° C 过多,则网熔化从而堵塞孔。

[0209] 超细纤维网应经历在能完全蒸发溶剂的温度下的热压缩。通常,为了实现在 150° C 下的稳定收缩,优选在 150° C 或更高的温度下进行热压缩由此保证隔板的稳定性,其中所述 150° C 为二次电池所需的耐热温度。通过进行初级预收缩而在实际使用的时间下保持隔板的稳定性。

[0210] 本发明的耐热性超细纤维隔板具有小的热收缩特性、耐热性能和高强度,并在去除溶剂并形成孔时通过空气-电纺丝方法形成超细纤维层。因此,当与现有技术的制造方法相比时,能通过非常简单且容易的方法制造本发明的耐热性超细纤维隔板。

[0211] 如上所述,相对于特别优选的实施方案描述了本发明。然而,本发明不限于上述实施方案,并且在不违背本发明实质的前提下本领域一般技术人员可能进行各种修改和变化。因此,本发明的保护范围不限定在其详细描述范围,而由随后描述的权利要求和本发明的技术实质来限定。

[0212] 工业适用性

[0213] 能将本发明应用于在诸如锂离子二次电池、锂离子聚合物电池和超级电容器的二次电池中使用的耐热性和高强度的隔板及其制造方法中,其需要如在混合动力车辆、电动汽车和燃料电池车辆中所需的高耐热性和热稳定性。

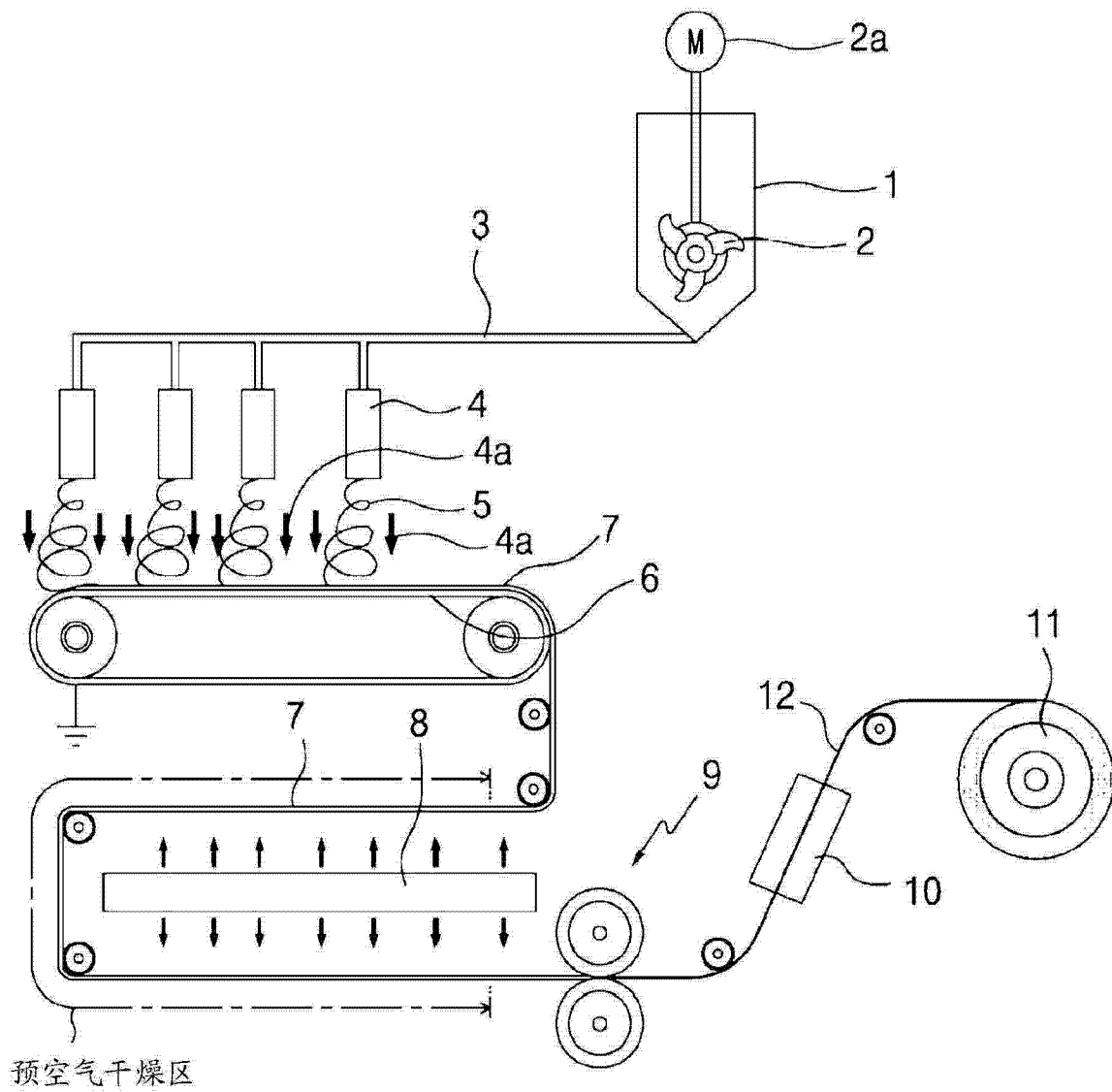


图 1

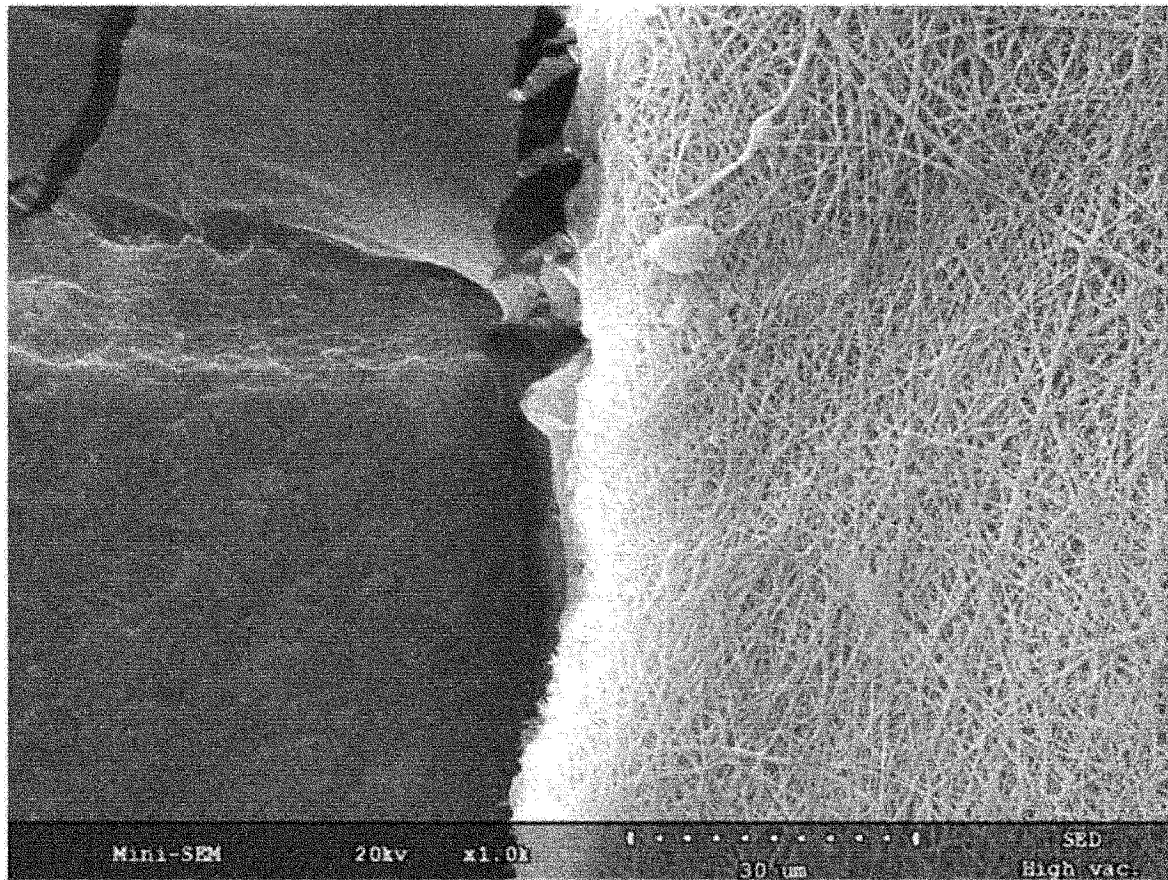


图 2

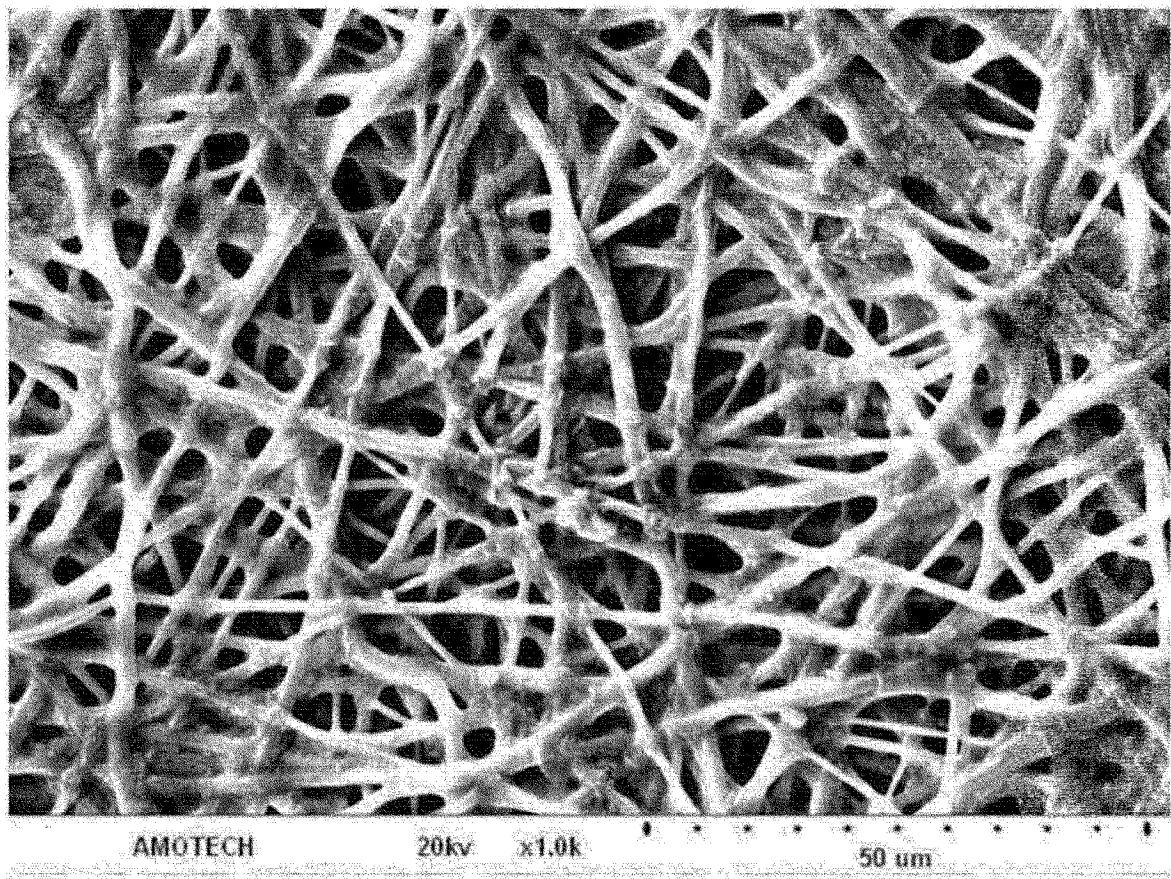


图 3

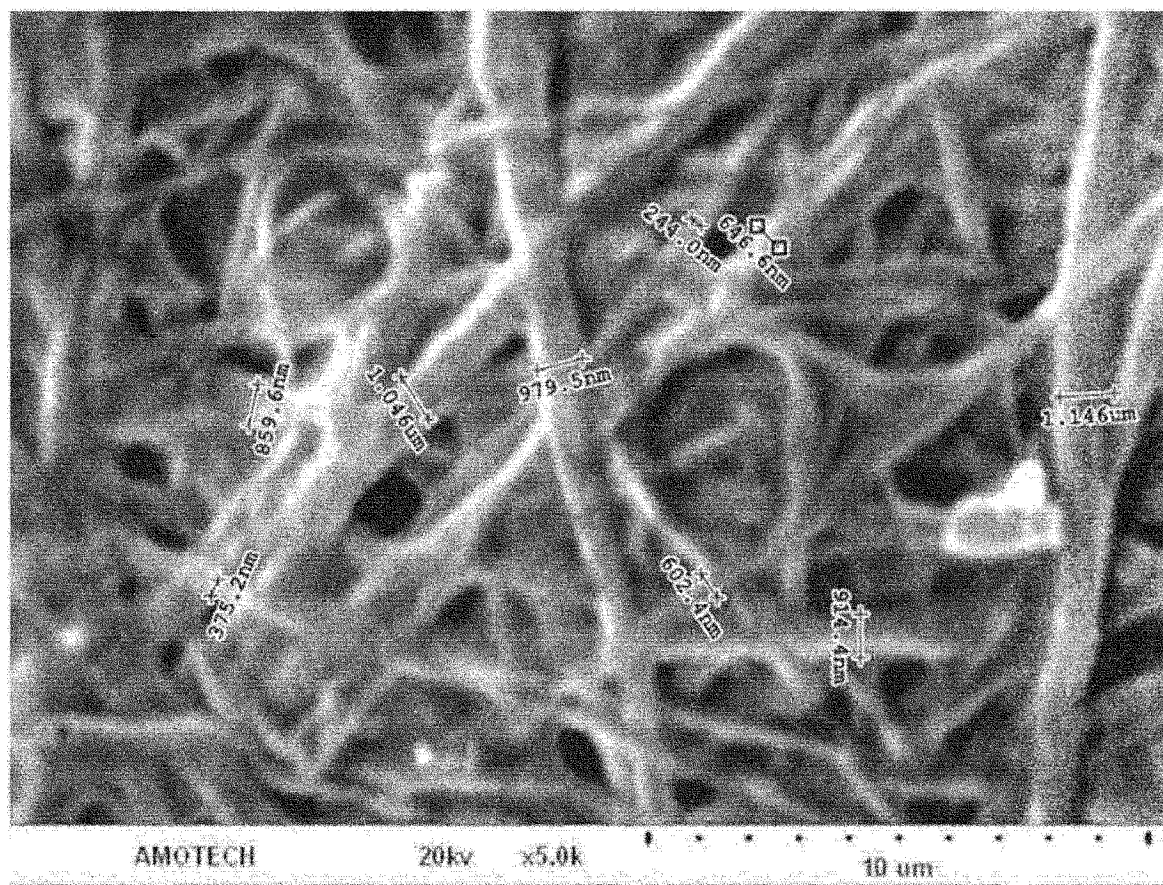


图 4

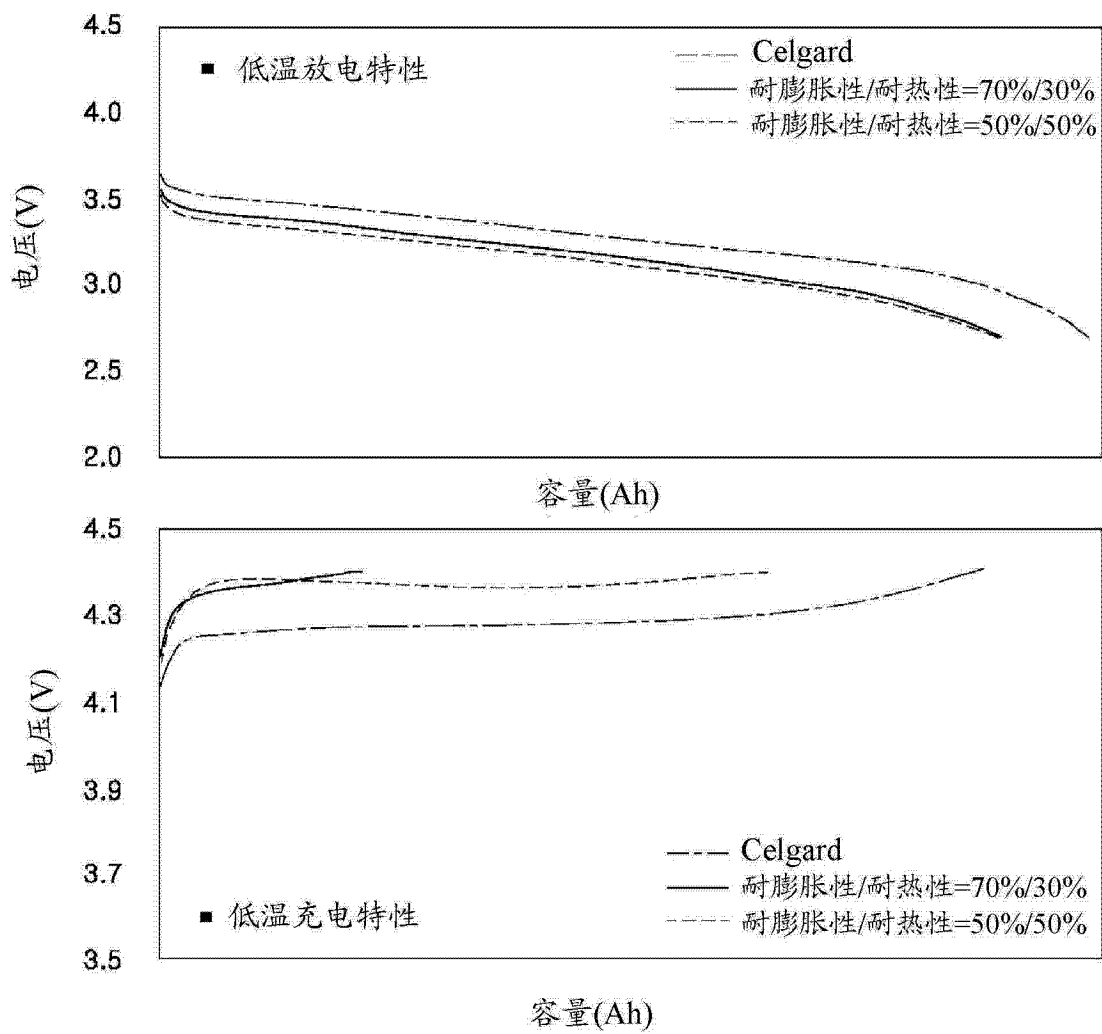


图 5

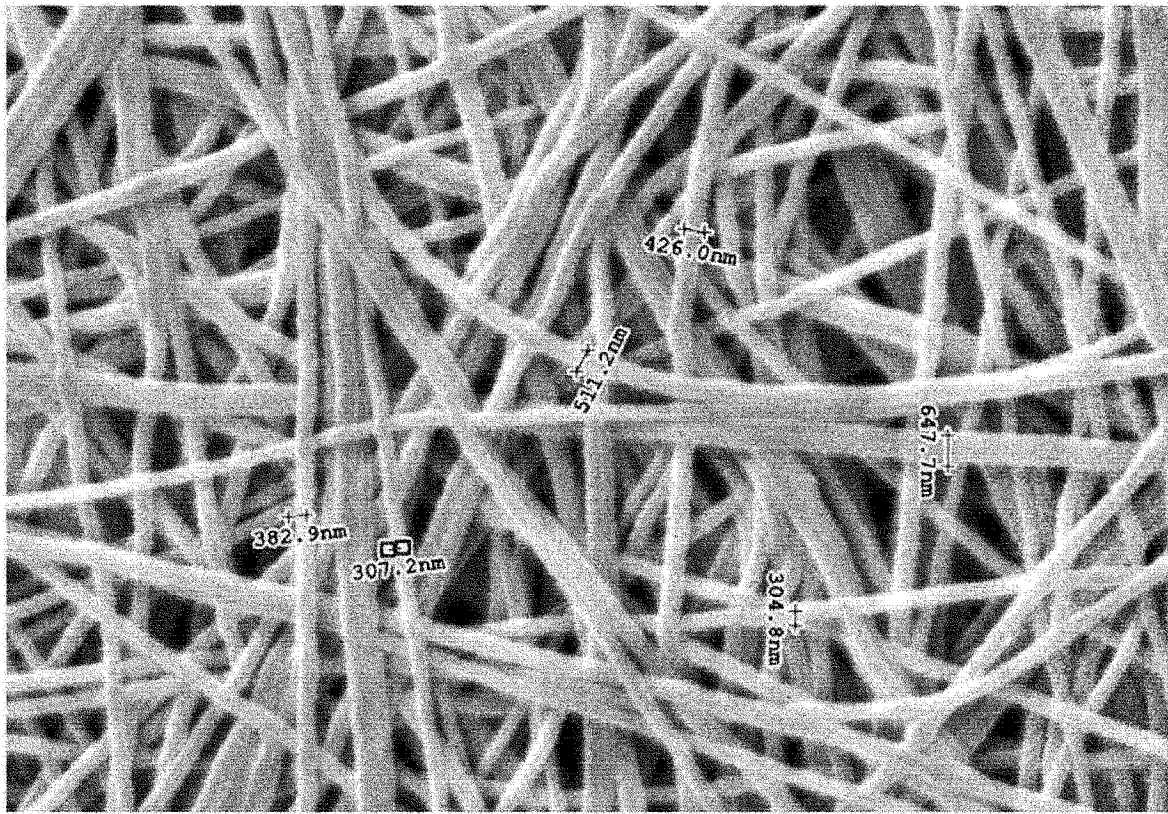


图 6

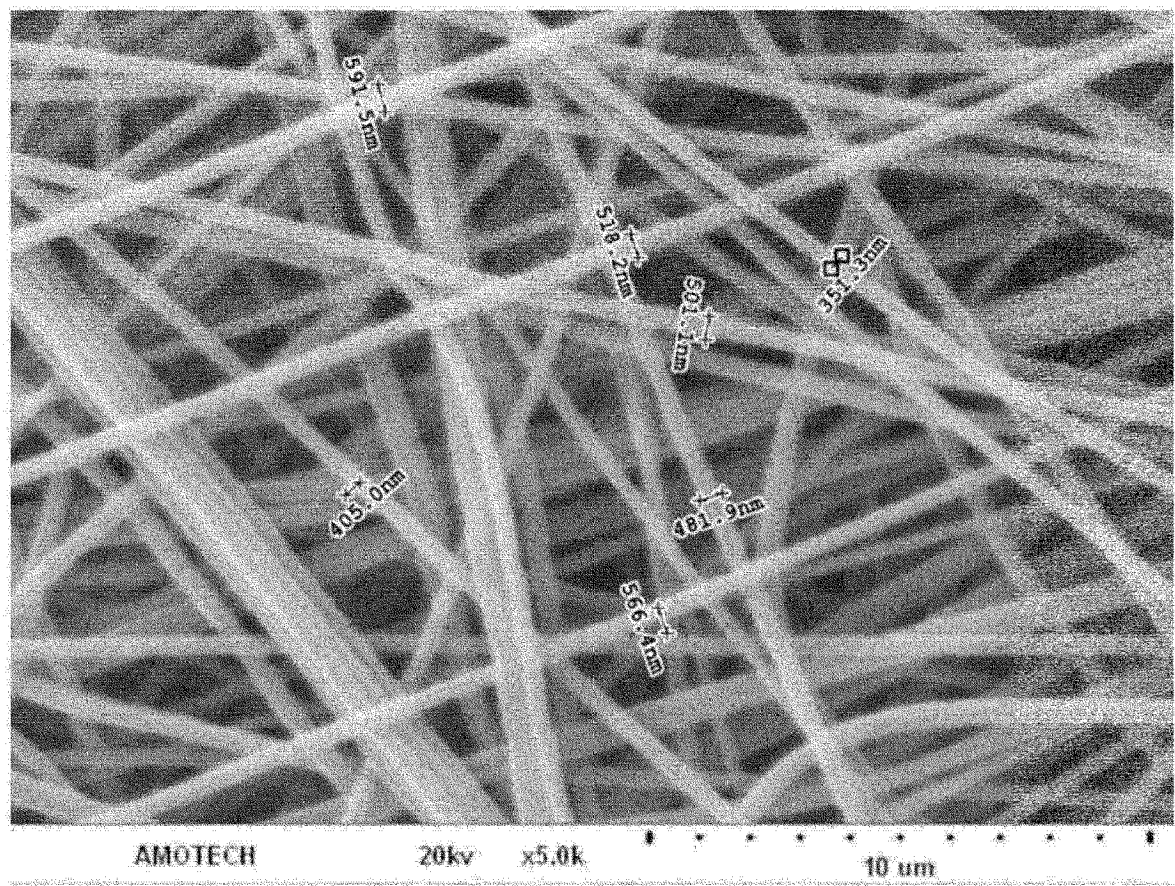


图 7

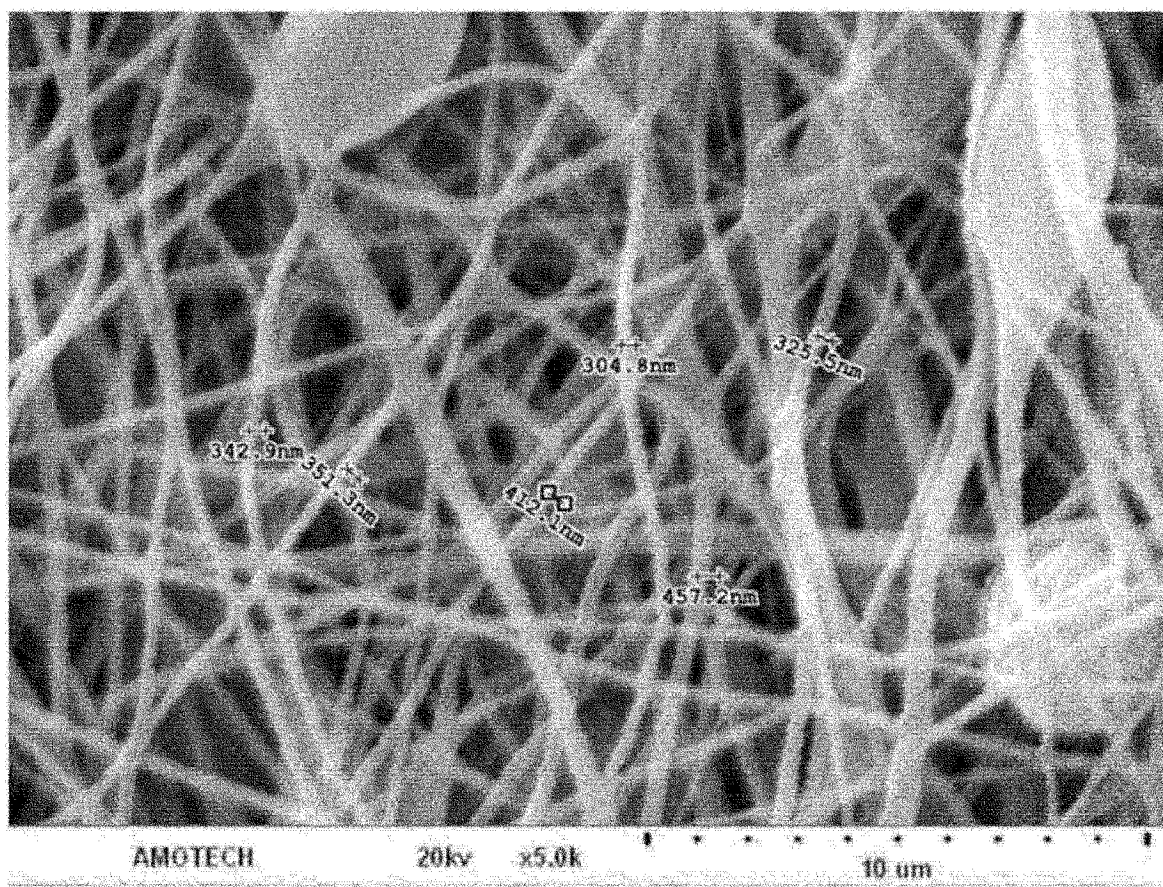


图 8

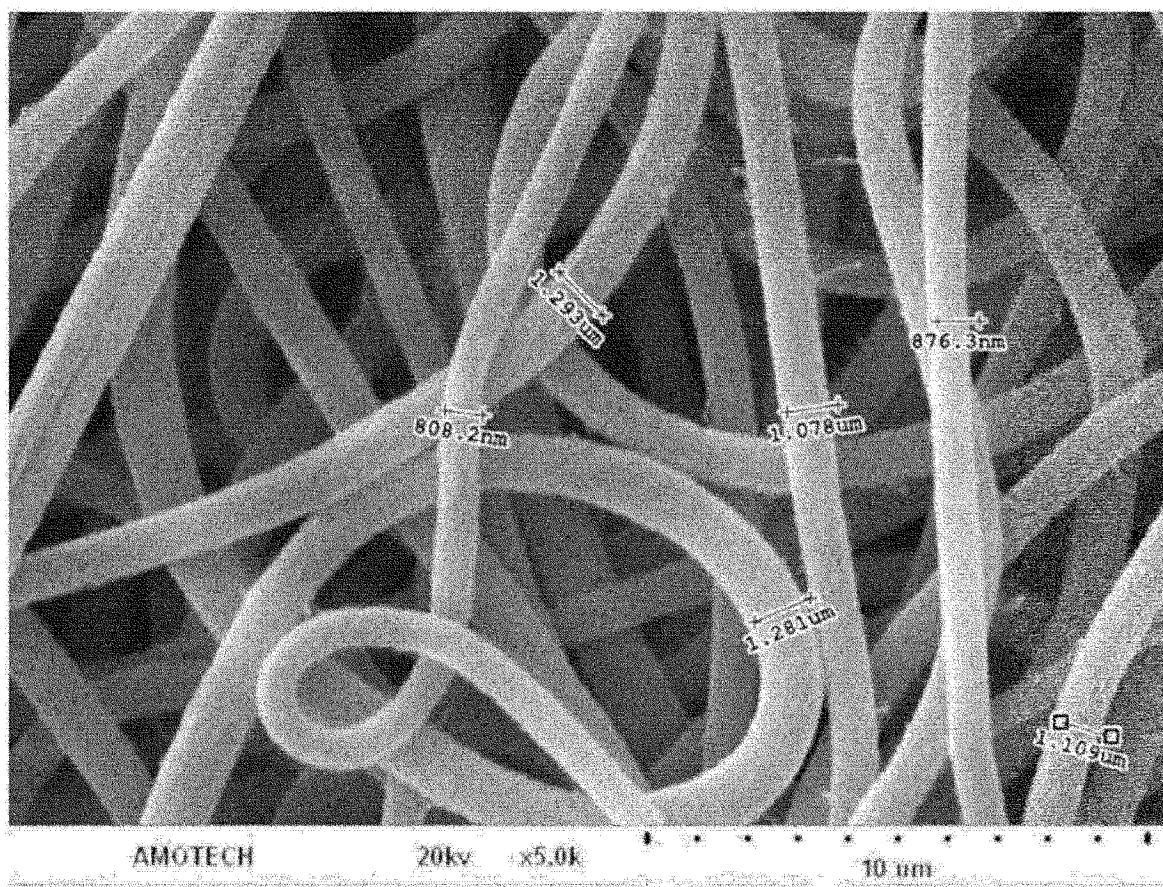


图 9