



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102244218 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 18

(21) 申请号 201110141867. 5

审查员 胡明军

(22) 申请日 2011. 05. 30

(73) 专利权人 山东莘县通用玻纤有限公司

地址 252417 山东省聊城市张寨乡驻地

(72) 发明人 王立家 虞文洲 张翔 王嘉紫
夏雷

(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限公司 37221

代理人 王立晓

(51) Int. Cl.

H01M 2/16 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1725523 A, 2006. 01. 25,

CN 101090160 A, 2007. 12. 19,

CN 1178395 A, 1998. 04. 08,

CN 101536221 A, 2009. 09. 16,

CN 1933219 A, 2007. 03. 21,

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

胶体蓄电池隔板及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种胶体蓄电池隔板及其制备方法, 该种胶体蓄电池隔板原料的重量比组成为: 超细玻璃纤维 100 份、二氧化硅粉 4 ~ 20 份、改性硅藻土 2 ~ 8 份。所述的改性硅藻土为将硅藻土烘干后加硫酸溶液, 再加聚四氟乙烯乳液, 然后干燥制得。用本发明隔板组装成的电池, 将会使电池的循环寿命增加; 电池的出气量减小; 也能使酸液在电池内均匀分布; 同时还能有效阻止铅枝晶穿透隔板使电池微短路。

1. 一种胶体蓄电池隔板,其特征是,其原料的重量比组成为:超细玻璃纤维 100 份、二氧化硅粉 4 ~ 20 份、改性硅藻土 2 ~ 8 份;所述的改性硅藻土通过以下方法制备:将普通硅藻土在 80 ~ 150℃下烘干 2 ~ 4 小时;将聚四氟乙烯乳液加水稀释至聚四氟乙烯质量浓度 1% ~ 3.5%;将干燥后的硅藻土加入硫酸溶液搅拌均匀,再加入稀释后的聚四氟乙烯乳液,搅拌均匀后在 40 ~ 50℃下烘干 1 ~ 3 小时,得改性硅藻土。

2. 根据权利要求 1 所述的胶体蓄电池隔板,其特征是,每 100 克干燥后的硅藻土加比重 $d=1.3$ 的硫酸溶液 5 ~ 10ml、稀释后的聚四氟乙烯乳液 2 ~ 10ml。

3. 根据权利要求 1 所述的胶体蓄电池隔板,其特征是,所述的超细玻璃纤维的直径为 0.8 ~ 8 μm 。

4. 权利要求 1 所述的胶体蓄电池隔板的制备方法,其特征是,步骤如下:

1) 将二氧化硅粉、超细玻璃纤维与改性硅藻土按比例混合后,加入到 pH 值为 2.5 ~ 3.0 的水溶液中,使溶液中超细玻璃纤维的质量含量为 2 ~ 3%,搅拌均匀;

2) 将制好的浆液真空脱水成型;

3) 将脱水成型后的隔板分两段温度区进行干燥。

5. 根据权利要求 4 所述的胶体蓄电池隔板的制备方法,其特征是,步骤 2) 其真空度为 0.02—0.06MPa;脱水成型所使用过的网筛,立即在 1—4MPa 的压力下高压冲洗。

6. 根据权利要求 4 所述的胶体蓄电池隔板的制备方法,其特征是,步骤 3) 中第一段干燥区的温度为 300 ~ 350℃,干燥时间 5 ~ 15 分钟;第二段干燥区的温度为 250 ~ 300℃,干燥时间为 5 ~ 15 分钟。

胶体蓄电池隔板及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及到蓄电池所用的隔板材料及其制备方法,特别适合于阀控式密闭铅酸蓄电池及胶体铅酸蓄电池,属蓄电池技术领域。

背景技术

[0002] 铅酸蓄电池目前在全世界范围内依然是所有电池品种中产量最高,产值最大,应用最广的一种电池系列品种。在一些领域依然是其它电池系列品种所无法取代的。因此,如何延长铅酸蓄电池的使用寿命,减少电池的出气量等技术难题成为大家的研究热点。胶体铅酸蓄电池的出现和应用为解决这些问题做出了很大的贡献。但是,目前的胶体蓄电池仍然存在着如下问题:

[0003] 1) 胶体粘稠,即使在真空抽灌下,电解液也不容易按量灌进电池内。灌进去的电解液在电池内分布不均,电池的局部地方甚至完全无电解液;2) 胶体电解液灌进电池内后,普通的玻璃纤维隔板吸取胶体内的硫酸后会收缩,再加上胶体本身的收缩、龟裂,会在电池内产生裂纹,甚至使隔板与电池的极板分裂开,大大增加了电池的内阻;3) 多次实验证明,胶体电解液灌进电池后,在普通的玻璃纤维隔板内不存在任何胶体,哪怕是少量的也没有,这样电池内的胶体不能均匀,也就不可能形成气体和液体传递的连续网络通道;4) 电池放电结束后,电解液内的 SO_4^{2-} 极少,因此铅的溶解度大大增加,形成的铅离子在充电时在负极结晶,电池的正负极之间会因为铅枝晶的形成而发生微短路。

[0004] 现有技术中公开号为 CN101973752A 的中国发明专利申请提供了“玻璃纤维增强二氧化硅气凝胶复合材料及其制备方法”。该发明涉及到的是一种复合材料的制备方法,主要应用在隔热等工程项目中。公开号为 CN101034738A 的中国发明专利申请中也加入了硅藻土,但它的产品是 PE 隔板,用于富液电池,发明产品是固体状的塑料液,完全与胶体电解液无关。公开号为 CN1178395A 的中国发明专利申请涉及的是一种富液式电池隔板。它是靠粘合剂在高压高温下将热塑合成纤维与无机填料粘合在一起,形成一种袋状的纸状隔板,所用二氧化硅完全不能形成胶体。

发明内容

[0005] 本发明的目的是克服上述不足而提供一种胶体蓄电池隔板及其制备方法。用这种隔板组装成电池、灌液后再在电池内形成胶体。这样使胶体在电池内能均匀分布、并且能与极片紧密结合,达到电池内氧循环通道畅通,减少出气量、提高电池寿命的目的。

[0006] 本发明采取的技术方案为:

[0007] 一种胶体蓄电池隔板,其原料的重量比组成为:超细玻璃纤维 100 份、二氧化硅粉 4~20 份、改性硅藻土 2~8 份。

[0008] 所述的二氧化硅粉 PH 为 4-4.7、比表面积为 $50-380\text{m}^2/\text{g}$ 的粉状颗粒。

[0009] 所述的超细玻璃纤维的直径为 $0.8-8\mu\text{m}$ 。

[0010] 所述的改性硅藻土的制备方法为:

[0011] 将普通硅藻土在 80-150℃ 下烘干 2-4 小时；将聚四氟乙烯乳液加水稀释至聚四氟乙烯质量浓度 1% -3.5%；将干燥后的硅藻土加入硫酸溶液搅拌均匀，再加入稀释后的聚四氟乙烯乳液，搅拌均匀后在 40-50℃ 下烘干 1-3 小时，得改性硅藻土。每 100 克干燥后的硅藻土加比重 $d = 1.3$ 的硫酸溶液 5-10ml、稀释后的聚四氟乙烯乳液 2-10ml。

[0012] 所述的胶体蓄电池隔板的制备方法，步骤如下：

[0013] 1) 将二氧化硅粉、超细玻璃纤维与改性硅藻土按比例混合后，加入到 pH 值为 2.5 ~ 3.0 的水溶液中，使溶液中超细玻璃纤维的质量含量为 2 ~ 3%，在常温下搅拌 30 ~ 180 分钟；

[0014] 2) 将制好的浆液，按普通玻璃纤维隔板的真空脱水成型方法真空脱水成型，其真空度为 0.02 ~ 0.06MPa；然后，脱水成型所使用过的网筛，立即在 1 ~ 4MPa 的压力下高压冲洗；

[0015] 3) 将脱水成型后的隔板分两段温度区进行干燥，第一段干燥区的温度为 300 ~ 350℃，干燥时间 5 ~ 15 分钟；第二段干燥区的温度为 250 ~ 300℃，干燥时间为 5 ~ 15 分钟。然后，根据不同型号电池的需要裁切成不同大小尺寸的产品。

[0016] 现有技术生产的玻璃纤维隔板组装成胶体电池，电池内电解液的分布将是负极 - 胶体 - 隔板（内含酸液而无胶体）- 胶体 - 正极这样的序列。这样电池内气体和离子的传递通道将是断裂的，增大了这些物质的传递系数。本发明生产出来的为将二氧化硅粉及硅藻土均匀分布在隔板内的玻璃纤维隔板，用这样的隔板组装成电池后，再加入硫酸溶液，隔板内的二氧化硅吸酸后形成胶体，并且均匀地分布在电池内；同时，用本发明产品电池内的电解液与隔板内是连续的胶体，传递通道是畅通的，隔板收缩系数变小，实现了隔板与电池极片的“紧装配”。用现有技术生产的隔板组装成电池，特别在高型电池中，由于离子的缔合等原因，酸液容易分层，使电池内下层酸浓度高，上层浓度低，使用本发明的产品会明显改善。

[0017] 对现有技术制成的隔板及根据本发明制成的产品根据 JB/T7630.1-2008 标准进行了性能检测。测试结果如表 I 所示，其它如铁含量、氯含量等指标完全一样。

[0018] 表 I

[0019]

检测项目	标准所要求的性能指标	单位	检测内容	
			现有技术制成的隔板	本发明制成的隔板
拉伸强度	≥ 0.80	KN/m	0.84	0.81
电阻	≤ 0.00055	$\Omega \cdot \text{dm}^2$	0.00050	0.00040
最大孔径	≤ 22	μm	18	14
孔率	≥ 90	%	91	94
定量	130—150	$\text{g/m}^2 \cdot \text{m}$	141	149
加压吸酸量	≥ 550	%	565	695
爬酸高度	≥ 620	mm/24h	750	980

[0020] 从上表可以看出，

[0021] 1) 电池隔板内饱含酸液, 电解液在电池内能均匀地分布, 同时, 隔板内的电解液与二氧化硅形成胶状体, 使得胶体在电池内也能同样均匀分布, 大大降低了传递系数;

[0022] 2) 爬酸高度明显提高, 这将有利于解决电池内酸的分层问题;

[0023] 3) 最大孔径的减小及孔率的提高则有利于氧气从正极向负极的扩散, 减小电池的出气量, 同样有利于离子的迁移, 减小电池的浓度极化。

[0024] 用本发明隔板组装成的电池, 将会使电池的循环寿命增加; 电池的出气量减小; 也能使酸液在电池内均匀分布; 同时还能有效阻止铅枝晶穿透隔板使电池微短路。

具体实施方式

[0025] 下面结合实施例进一步说明本发明。

[0026] 实施例 1

[0027] 胶体蓄电池隔板的制备方法, 步骤如下:

[0028] 1) 将超细玻璃纤维、二氧化硅粉与改性硅藻土按质量比 100 : 4 : 2 混合后, 加入到 pH 值为 2.5 ~ 3.0 的水溶液中, 使溶液中超细玻璃纤维的质量含量为 2%, 在常温下搅拌 30 分钟;

[0029] 2) 将制好的浆液, 按普通玻璃纤维隔板的真空脱水成型方法真空脱水成型, 其真空度为 0.02MPa。然后, 脱水成型所使用过的网筛, 立即在 1-4MPa 的压力下高压冲洗。

[0030] 3) 将脱水成型后的隔板分两段温度区进行干燥, 第一段干燥区的温度为 300℃, 干燥时间 8 分钟; 第二段干燥区的温度为 250℃, 干燥时间为 15 分钟。然后, 根据不同型号电池的需要裁切成不同大小尺寸的产品。

[0031] 所述的改性硅藻土的制备方法为:

[0032] 将普通硅藻土在 80℃ 下烘干 3 小时; 将聚四氟乙烯乳液 (市售, 上海塑胶研究所生产, 聚四氟乙烯含量 60%) 加水稀释至聚四氟乙烯质量浓度 1%; 将干燥后的硅藻土加入硫酸溶液搅拌均匀, 再加入稀释后的聚四氟乙烯乳液, 搅拌均匀后在 40℃ 下烘干 2 小时, 得改性硅藻土。每 100 克干燥后的硅藻土加比重 $d = 1.3$ 的硫酸溶液 5ml、稀释后的聚四氟乙烯乳液 2ml。

[0033] 实施例 2

[0034] 胶体蓄电池隔板的制备方法, 步骤如下:

[0035] 1) 将超细玻璃纤维、二氧化硅粉与改性硅藻土按质量比 100 : 15 : 8 混合后, 加入到 pH 值为 2.5 ~ 3.0 的水溶液中, 使溶液中超细玻璃纤维的质量含量为 2.5%, 在常温下搅拌 60 分钟;

[0036] 2) 将制好的浆液, 按普通玻璃纤维隔板的真空脱水成型方法真空脱水成型, 其真空度为 0.06MPa。然后, 脱水成型所使用过的网筛, 立即在 1-4MPa 的压力下高压冲洗。

[0037] 3) 将脱水成型后的隔板分两段温度区进行干燥, 第一段干燥区的温度为 320℃, 干燥时间 10 分钟; 第二段干燥区的温度为 280℃, 干燥时间为 10 分钟。然后, 根据不同型号电池的需要裁切成不同大小尺寸的产品。

[0038] 所述的改性硅藻土的制备方法为:

[0039] 将普通硅藻土在 100℃ 下烘干 2 小时; 将聚四氟乙烯乳液 (市售, 上海塑胶研究所生产, 聚四氟乙烯含量 60%) 加水稀释至聚四氟乙烯质量浓度 2.5%; 将干燥后的硅藻土加

入硫酸溶液搅拌均匀,再加入稀释后的聚四氟乙烯乳液,搅拌均匀后在 50℃下烘干 2 小时,得改性硅藻土。每 100 克干燥后的硅藻土加比重 $d = 1.3$ 的硫酸溶液 10ml、稀释后的聚四氟乙烯乳液 10ml。

[0040] 实施例 3

[0041] 胶体蓄电池隔板的制备方法,步骤如下:

[0042] 1) 将超细玻璃纤维、二氧化硅粉与改性硅藻土按质量比 100 : 20 : 6 混合后,加入到 pH 值为 2.5 ~ 3.0 的水溶液中,使溶液中超细玻璃纤维的质量含量为 3%,在常温下搅拌 60 分钟;

[0043] 2) 将制好的浆液,按普通玻璃纤维隔板的真空脱水成型方法真空脱水成型,其真空度为 0.04MPa。然后,脱水成型所使用过的网筛,立即在 1-4MPa 的压力下高压冲洗。

[0044] 3) 将脱水成型后的隔板分两段温度区进行干燥,第一段干燥区的温度为 350℃,干燥时间 5 分钟;第二段干燥区的温度为 290℃,干燥时间为 10 分钟。然后,根据不同型号电池的需要裁切成不同大小尺寸的产品。

[0045] 所述的改性硅藻土的制备方法为:

[0046] 将普通硅藻土在 120℃下烘干 2 小时;将聚四氟乙烯乳液(市售,上海塑胶研究所生产,聚四氟乙烯含量 60%)加水稀释至聚四氟乙烯质量浓度 3%;将干燥后的硅藻土加入硫酸溶液搅拌均匀,再加入稀释后的聚四氟乙烯乳液,搅拌均匀后在 50℃下烘干 2 小时,得改性硅藻土。每 100 克干燥后的硅藻土加比重 $d = 1.3$ 的硫酸溶液 8ml、稀释后的聚四氟乙烯乳液 6ml。

[0047] 试验 1

[0048] 用电池厂家同批次、同规格型号的极片组装成 12V-10Ah 电池九只,三只为一组。第一组采用现有技术产品普通的玻璃纤维隔板。第二组采用本发明实施例产品。两组电池均灌入厂家所需的同数量、同比重的电解液。第三组是将厂家原来所用的胶体电解液加入 20 倍的同比重的硫酸后,再将稀释后的胶体电解液加入电池内。用快速充放电的方法(10A 充电 42', 再 20A 放电 18', 终止电压 9.6V) 进行寿命循环实验,结果如表 II 所示

[0049] 表 II 电池寿命实验结果

[0050]

	第一组			第二组			第三组		
电池序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
循环次数	612	664	653	1015	1028	1030	1260	1280	1315
气体复合效率	93	94	93	99.1	98.9	99.3	99.5	99.5	99.5

[0051] 从上表不难看出,使用本发明产品组装成的电池使用寿命提高了很多。如果使用本发明产品,在灌入极稀的胶体电解液效果更为显著,电池寿命可以提高一倍左右。

[0052] 在电池充、放电 10 个循环后,做了电池的‘气体复合效率’实验,结果同样列于表 II 中,表中数据显示,使用本发明产品,电池的气体复合效率明显提高。

[0053] 试验 2

[0054] 用电池厂家生产的同批次、同规格型号的极片组装成 12v-10Ah 的电池六只,三只为一组,第一组用现有技术产品普通的玻璃纤维隔板。第二组用本发明实施例产品。电池均灌入同数量、同比重的电解液。将电池放电至端电压为 0V(强制放电的方法)不充电,静置 240h,然后再充放电看电池的容量恢复率,结果如表 III 所示。

[0055] 表 III 电池容量恢复率

[0056]

	第一组			第二组		
电池序号	1	2	3	4	5	6
电池容量恢复率%	86	90	88	98	97	96

[0057] 从表 III 看出,使用本发明产品组装成的电池容量恢复率明显提高,这说明本发明产品能有效的阻止铅枝晶穿透隔板形成微短路。