



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103806329 A

(43) 申请公布日 2014.05.21

(21) 申请号 201410052138.6

(22) 申请日 2014.02.17

(71) 申请人 中材科技股份有限公司

地址 210012 江苏省南京市江宁区江宁科学
园彤天路 99 号

(72) 发明人 沈维海 赵东波 陈晓燕 倪君
刘铁军 朱益梅 代丰 宋尚军
白耀宗

(74) 专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任
公司 32112

代理人 李建芳

(51) Int. Cl.

D21H 13/40 (2006.01)

D21H 15/12 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种高性能涂板纸及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种高性能涂板纸及其制备方法,高性能涂板纸由耐酸纤维制备而成,所述耐酸纤维为中碱玻璃纤维、高碱玻璃纤维、陶瓷纤维或 PTFE 纤维中一种或两种以上任意配比的混合物。上述涂板纸有效解决了现有技术中铅酸电池涂板纸耐温性差、易粘接极板、含水量大、Fe、Cl 离子含量高、吸酸能力弱、溶于硫酸速度不同等问题;本发明涂板纸具有较强吸酸保液能力、有利于电池的化成、有效降低电池内阻、耐酸耐高温、不粘极板、Fe、Cl 离子含量 $\leq 30\text{ppm}$,利用它生产的铅酸电池具有无后期自放电、内阻小、电池容量和低温性能无差异的优越性能。

1. 一种高性能涂板纸,其特征在于:由耐酸纤维制备而成,所述耐酸纤维为中碱玻璃纤维、高碱玻璃纤维、陶瓷纤维或 PTFE 纤维中一种或两种以上任意配比的混合物。

2. 如权利要求 1 所述的高性能涂板纸,其特征在于:所述耐酸纤维为中碱玻璃纤维和高碱玻璃纤维的混合物,中碱玻璃纤维和高碱玻璃纤维的单丝直径均为 $1 \sim 16 \mu\text{m}$,长度均为 $1 \sim 30\text{mm}$ 。

3. 如权利要求 2 所述的高性能涂板纸,其特征在于:中碱玻璃纤维和高碱玻璃纤维的单丝直径均为 $0.5 \sim 13 \mu\text{m}$,长度均为 $2 \sim 25\text{mm}$ 。

4. 如权利要求 3 所述的高性能涂板纸,其特征在于:中碱玻璃纤维和高碱玻璃纤维的单丝直径均为 $1 \sim 12 \mu\text{m}$,长度均为 $3 \sim 20\text{mm}$ 。

5. 如权利要求 2-4 任意一项所述的高性能涂板纸,其特征在于:高性能涂板纸的厚为 $0.1 \sim 0.6\text{mm}$,中碱玻璃纤维和高碱玻璃纤维的质量比为 $(1:0.1) \sim (1:10)$ 。

6. 如权利要求 5 所述的高性能涂板纸,其特征在于:高性能涂板纸的厚为 $0.15 \sim 0.5\text{mm}$,中碱玻璃纤维和高碱玻璃纤维的质量比为 $(1:0.5) \sim (1:9)$ 。

7. 如权利要求 1 所述的高性能涂板纸,其特征在于:所述的耐酸纤维为 PTFE 纤维与高碱玻璃纤维质量比为 $(100:0) \sim (30:70)$ 的混合物,PTFE 纤维和高碱玻璃纤维的单丝直径均为 $1 \sim 16 \mu\text{m}$,长度均为 $1 \sim 30\text{mm}$ 。

8. 权利要求 1-7 任意一项所述的高性能涂板纸的制备方法,其特征在于:包括顺序相接的如下步骤:

A、将耐酸纤维加入水中,打浆均化,得浆料,其中,耐酸纤维的质量与水的质量比为 $1:50 \sim 1:200$;

B、将步骤 A 所得浆料在网体上成网、烘干、脱去网体、收卷,即得,其中,成网时,上浆流量为 $20 \sim 160\text{L}/\text{min}$,冲浆流量为 $100 \sim 900\text{L}/\text{min}$ 。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于:步骤 B 中,烘干温度为 $80 \sim 270^\circ\text{C}$,时间为 $1 \sim 8$ 分钟;收卷速度为 $6 \sim 50$ 米/分。

10. 如权利要求 9 所述的方法,其特征在于:步骤 A 中,耐酸纤维的质量与水的质量比为 $1:60 \sim 1:180$;步骤 B 中,成网时,上浆流量为 $30 \sim 150\text{L}/\text{min}$,冲浆流量为 $150 \sim 800\text{L}/\text{min}$;烘干温度为 $100 \sim 250^\circ\text{C}$;收卷速度为 $7 \sim 40$ 米/分。

一种高性能涂板纸及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高性能涂板纸及其制备方法,可应用于铅酸蓄电池的制备。

背景技术

[0002] 铅酸蓄电池作为重要的化学电源之一,在各种应用领域发展迅速,但在生产过程中也存在严重污染环境的现象。扩展式(拉网)、冲孔、连铸连轧等板栅制造工艺相对于目前国内通用的“重力浇铸板栅”制造工艺而言,是“铅蓄电池极板清洁生产技术”。该新技术的流程为:先通过“铅带连铸连轧”技术将铅锭制作成连续的铅带,再通过“连续冲孔(冲孔)技术”或“拉网技术”制造成板栅,然后经双面涂板机涂敷铅膏,最后制成铅蓄电池板栅。这项技术主要为冷加工(熔铅除外),铅液精确控制在接近熔点的温度范围(327-340℃),然后经快速冷却获得结晶细化的金属结构,后续连续压轧及拉网、冲孔等加工过程都是在常温下进行,该工艺的实施避免了采用高温和对铅液的搅动,不会产生铅烟和铅渣,因此完全阻断了可能产生的铅烟排放,同时大大降低了能耗和铅耗。

[0003] 拉网、连铸连压、连续冲孔等连续板栅生产工艺的应用范围越来越大,这些方式已经在汽车电池生产中占主流地位。在这些板栅连续涂板过程中一般需要采用涂板纸,纸的主要作用是涂板时附在极板两面,防止铅膏脱落和铅膏在设备上粘连,并防止极板堆叠时相互粘附在一起。有纸的保护,在极板运输、装配生产过程中大大减少了铅尘,有利于环保,在电池化成和使用过程中纸溶解在电解液中。

[0004] 现有涂板纸的材质是植物纤维的普通纸,存在如下缺点:耐温性能较差,烘干过程中易出现极板粘连现象;含水量高,一般 $\geq 6.4\%$,降低极板烘干效率;杂质离子含量高,尤其是Fe、Cl离子含量 $\geq 100\text{ppm}$,加速电池后期自放电,导致电池容量衰减;植物纤维吸酸能力弱,不利于极板化成过程中对酸的吸收,增加电池的内阻;后期溶于硫酸速度不同,纸在化成后还部分存在于极板表面,增大了内阻,造成了电池容量和低温性能的差异。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种高性能涂板纸及其制备方法。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明的技术方案是:

[0007] 一种高性能涂板纸,由耐酸纤维制备而成,所述耐酸纤维为中碱玻璃纤维、高碱玻璃纤维、陶瓷纤维或PTFE纤维中一种或两种以上任意配比的混合物。

[0008] 上述涂板纸有效解决了现有技术中铅酸电池涂板纸耐温性差、易粘接极板、含水量大、Fe、Cl离子含量高、吸酸能力弱、溶于硫酸速度不同等问题;本发明涂板纸具有较强吸酸保液能力、有利于电池的化成、有效降低电池内阻、耐酸耐高温、不粘极板、Fe、Cl离子含量 $\leq 30\text{ppm}$,利用它生产的铅酸电池具有无后期自放电、内阻小、电池容量和低温性能无差异的优越性能。

[0009] 上述网体可以为聚酯网,也可为不锈钢丝网。

[0010] 所述耐酸纤维为中碱玻璃纤维和高碱玻璃纤维的混合物,中碱玻璃纤维和高碱玻

玻璃纤维的单丝直径均为 $1 \sim 16 \mu\text{m}$, 长度均为 $1 \sim 30\text{mm}$ 。

[0011] 所述的耐酸纤维为 PTFE 纤维与高碱玻璃纤维质量比为 $(100:0) \sim (30:70)$ 的混合物, PTFE 纤维和高碱玻璃纤维的单丝直径均为 $1 \sim 16 \mu\text{m}$, 长度均为 $1 \sim 30\text{mm}$ 。

[0012] 上述选用中碱玻璃纤维(碱金属氧化物 Na₂O 和 K₂O 的总含量为 11.9 ~ 12.4%)、高碱玻璃纤维(碱金属氧化物 Na₂O 和 K₂O 的总含量 > 12.4%)的细短纤维, 采用配比、分散、打浆、成网、脱水、固化、卷取的湿法抄纸工艺生产玻璃纤维涂板纸, 通过控制浆料的固含量和上浆流量和冲浆流量、斜网(成型网、长网, 其作用是荷载玻璃纤维前进、便于真空抽吸水分)线速度(车速, 近似于烘干、收卷速度)等控制纸的密度与厚度。

[0013] 申请人经研究发现, 中碱玻璃纤维和高碱玻璃纤维混合使用不仅可相互弥补各自的不足, 而且产生了意料不到的协同效应, 所得涂板纸具有强度高、耐水性好、耐温性能好、吸酸性能强、具有不粘性等特性。

[0014] 中碱玻璃纤维和高碱玻璃纤维的单丝直径均优选为 $0.5 \sim 13 \mu\text{m}$, 更优选为 $1 \sim 12 \mu\text{m}$, 长度均优选为 $2 \sim 25\text{mm}$, 更优选为 $3 \sim 20\text{mm}$ 。这样可进一步保证涂板纸的强度, 促进中碱玻璃纤维和高碱玻璃纤维之间的协同效应。

[0015] 高性能涂板纸的厚为 $0.1 \sim 0.6\text{mm}$, 优选为 $0.15 \sim 0.5\text{mm}$, 更优选为 $0.2 \sim 0.4\text{mm}$, 中碱玻璃纤维和高碱玻璃纤维的质量比为 $(1:0.1) \sim (1:10)$, 优选为 $(1:0.5) \sim (1:9)$, 更优选为 $(1:1) \sim (1:8)$ 。这样能更进一步提高所得涂板纸的性能。

[0016] 上述高性能涂板纸的制备方法, 包括顺序相接的如下步骤:

[0017] A、将耐酸纤维加入水中, 打浆均化, 得浆料, 其中, 耐酸纤维的质量与水的质量比为 $1:50 \sim 1:200$;

[0018] B、将步骤 A 所得浆料在网体上成网、烘干、脱去网体、收卷, 即得, 其中, 成网时, 上浆流量为 $20 \sim 160\text{L}/\text{min}$, 冲浆流量为 $100 \sim 900\text{L}/\text{min}$ 。

[0019] 上述方法所制备的涂板纸内无有粘接剂, 靠纤维之间的勾连锁合的机械作用形成足够的力学强度, 耐高温性能好、不会粘接极板; 本发明的涂板纸具有较高的孔隙率、所以吸酸性能好; 本发明制造的涂板纸生产的铅酸电池具有电池容量和低温性能无差异、无后期自放电、内部电阻小的优越性能。

[0020] 上述步骤 B 中, 烘干温度为 $80 \sim 270^\circ\text{C}$, 时间为 $1 \sim 8$ 分钟; 收卷速度为 $6 \sim 50$ 米/分。这样可进一步保证涂板纸的性能。

[0021] 步骤 A 中, 耐酸纤维的质量与水的质量比为 $1:60 \sim 1:180$, 更优选为 $1:70 \sim 1:160$; 步骤 B 中, 成网时, 上浆流量为 $30 \sim 150\text{L}/\text{min}$, 更优选为 $40 \sim 130\text{L}/\text{min}$, 冲浆流量为 $150 \sim 800\text{L}/\text{min}$, 更优选为 $200 \sim 750\text{L}/\text{min}$; 烘干温度为 $100 \sim 250^\circ\text{C}$, 更优选为 $10 \sim 240^\circ\text{C}$; 收卷速度为 $7 \sim 40$ 米/分, 更优选为 $8 \sim 35$ 米/分。这样可更进一步保证涂板纸的综合性能, 尤其是防粘连性和吸酸性。

[0022] 上述烘干设备首选隧道炉和烘缸; 上述收卷速度也是涂板纸的制备速度, 收卷后, 分切、检验、包装成产品。

[0023] 本发明未特别说明的技术均为现有技术。

[0024] 本发明涂板纸具有较高的孔隙率、具有较强吸酸保液能力、有利于电池的化成、有效降低电池内阻、耐酸耐高温、不粘极板、Fe、Cl 离子含量 $\leq 30\text{ppm}$, 利用它生产的铅酸电池具有无后期自放电、内阻小、电池容量和低温性能无差异的优越性能; 本发明制备过程不使

用任何粘接剂,靠纤维之间的勾连锁合的机械作用形成足够的力学强度。

具体实施方式

[0025] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0026] 实施例中高性能涂板纸的制备方法,包括顺序相接的如下步骤:

[0027] A、将中碱玻璃纤维和高碱玻璃纤维加入水中,打浆均化,得浆料,其中,中碱玻璃纤维和高碱玻璃纤维的质量和与水的质量比为 1:50 ~ 1:200;

[0028] B、将步骤 A 所得浆料在网体(经纱 28 根 / 平方英寸、纬纱 26 根 / 平方英寸、网眼目数 80,适合于下面的所有实施例)上成网、烘干、脱去网体、收卷,其中,成网时,上浆流量为 20 ~ 160L/min,冲浆流量为 100 ~ 900L/min。实施例中未提及的技术均参照现有技术。

[0029] 实施例 1

[0030] 中碱玻璃纤维短切丝,盐城市冠达玻璃纤维厂产品,单丝直径 6.5 μm ,长度 12mm;高碱玻璃纤维短切丝,河北玉田玻璃纤维丝厂产品,单丝直径 11 μm ,长度 12mm;中碱玻璃纤维与高碱玻璃纤维的比例为 1:6;玻璃纤维短切丝与去离子水的比例为 1:100,上浆流量 60L/min,冲浆流量 300L/min,车速 30 米 /min,烘干温度 240 $^{\circ}\text{C}$,时间为 3 分钟,所得涂板纸厚为 0.3mm。

[0031] 实施例 2

[0032] 中碱玻璃纤维短切丝,泰安富翔玻璃纤维制品有限公司产品,单丝直径 8 μm ,长度 15mm;高碱玻璃纤维短切丝,河北玉田玻璃纤维丝厂产品单丝直径 11 μm ,长度 12mm;中碱玻璃纤维与高碱玻璃纤维的比例为 1:7;玻璃纤维短切丝与去离子水的比例为 1:100,上浆流量 100L/min,冲浆流量 600L/min,车速 33 米 /min,烘干温度 240 $^{\circ}\text{C}$,时间为 4 分钟,所得涂板纸厚为 0.2mm。

[0033] 实施例 3

[0034] 中碱玻璃纤维短切丝,江西大华云通玻纤有限公司产品,单丝直径 11 μm ,长度 18mm;高碱玻璃纤维短切丝,河北玉田玻璃纤维丝厂产品单丝直径 11 μm ,长度 12mm;中碱玻璃纤维与高碱玻璃纤维的比例为 1:6;玻璃纤维短切丝与去离子水的比例为 1:100,上浆流量 60L/min,冲浆流量 300L/min,车速 30 米 /min,烘干温度 240 $^{\circ}\text{C}$,时间为 3 分钟,所得涂板纸厚为 0.4mm。

[0035] 实施例 4

[0036] 中碱玻璃纤维短切丝,自贡市长兴玻纤有限公司产品,单丝直径 7 μm ,长度 20mm;高碱玻璃纤维短切丝,河北玉田玻璃纤维丝厂产品单丝直径 11 μm ,长度 12mm;中碱玻璃纤维与高碱玻璃纤维的比例为 1:7;玻璃纤维短切丝与去离子水的比例为 1:100,上浆流量 100L/min,冲浆流量 600L/min,车速 33 米 /min,烘干温度 240 $^{\circ}\text{C}$,时间为 5 分钟,所得涂板纸厚为 0.3mm。

[0037] 实施例 5

[0038] PTFE 纤维,常州中澳兴诚高分子材料有限公司非织造布专用纤维产品,直径为 14 μm ,长度 9mm;高碱玻璃纤维短切丝,河北玉田玻璃纤维丝厂产品单丝直径 11 μm ,长度 12mm;PTFE 纤维与高碱玻璃纤维的比例为 15:85;短切纤维与去离子水的比例为 1:100,上

将流量 100L/min, 冲浆流量 600L/min, 车速 33 米 /min, 烘干温度 240℃, 时间为 4 分钟, 所得涂板纸厚为 0.2mm。

[0039] 为了进行对比, 将松阳县嘉丰科技有限公司的铅酸电池专用植物纤维(麻纤维)涂板纸的部分性能进行聊检测, 一并列入表中。

[0040] 实施例中玻纤涂板纸的性能和植物纤维涂板纸性能的对比表

[0041]

实施例	荷电保持能力 V	低温启动能力 V	循环耐久能力 V	孔隙率 (%)	Fe 离子 (ppm)	Cl 离子 (ppm)
1	9.03	8.21, 8.11, 7.95	8.74	89	11	17
2	9.40	8.60, 8.30, 7.50	8.50	90.5	13	15
3	9.05	8.30, 8.15, 7.10	8.66	89.3	10	19
4	9.34	8.70, 8.32, 7.43	8.40	91	14	15
5	9.42	8.68, 8.40, 7.47	8.59	92	12	18
植物纤维涂板纸	8.03	7.65, 7.30, 6.10	7.40			

[0042] 荷电保持能力标准 :GB/T5008.1-2005:4.4 ;GB/T5008.1-2005:5.7 ;存放 49 天, 按照 0.6 倍的低温启动电流放电 30S, 电压不低于 8.0V ;

[0043] 低温启动能力标准 :GB/T5008.1-2005:4.2 ;GB/T5008.1-2005:5.5 ;零下 18℃ 环境下, I_s 电流放电 90s, 10S 时电压 $\geq 7.5V$, 30s 时电压 $\geq 7.2V$, 90s 电压 $\geq 6V$;

[0044] 循环耐久能力标准 :GB/T19638.2-2005 ;4 个周期后, 低温启动放电 30S, 电压 $\geq 7.2V$ 。

[0045] 涂板纸孔隙率检测标准 :取样标准按 GB/T6673-2001 和 GB/T6672-2001,

[0046] 计算公式 :

[0047]
$$\rho_1 = \frac{m}{L \times b}$$

[0048]
$$p = \left(1 - \frac{\rho_1}{d \times \rho_0} \right) \times 100$$

[0049] 式中 :

[0050] ρ_1 ——试样的面密度, 单位为克 / 平方厘米 (g/cm^2) ;

[0051] m ——试样的质量, 单位克 (g) ;

[0052] L ——试样的长度, 单位为厘米 (cm) ;

[0053] b ——试样的宽度, 单位为厘米 (cm)。

[0054] p ——试样的孔隙率, 以 % 表示 ;

[0055] d ——试样的厚度, 单位为厘米 (cm) ;

[0056] ρ_0 ——原料的密度, 单位为克 / 平方厘米 (g/cm^3)。

[0057] Fe、Cl 离子检测标准：依据铅酸电池隔板检测标准 _JB/T7603. 2-2008 执行。