

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
H01M 2/16 (2006.01)



## [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03811110.1

[45] 授权公告日 2007 年 2 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1300864C

[22] 申请日 2003.3.19 [21] 申请号 03811110.1

[30] 优先权

[32] 2002.3.20 [33] LU [31] 90901

[86] 国际申请 PCT/EP2003/050072 2003.3.19

[87] 国际公布 WO2003/079465 法 2003.9.25

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.16

[73] 专利权人 阿默 - 西尔公司

地址 卢森堡凯伦

[72] 发明人 乌贝恩·兰伯特

[56] 参考文献

WO9967831A1 1999.12.29

EP 0618629A1 1994.10.5

US3696061 1972.10.3

US6124059A 2000.9.26

WO9847192A1 1998.10.22

WO9420995A2 1994.9.15

审查员 刘颖

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

具有气体再化合功能的二次电池的隔板

[57] 摘要

本发明涉及一种用于蓄电池的吸附性隔板，其包括热塑性聚合物与至少一种惰性填料的充分均匀的混合物，其特征在于：所述惰性填料选自热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅、二氧化钛、碳酸镁、氧化镁、氢氧化镁或者它们的混合物，且所述隔板隔板具有至少 75% 的体积空隙率和大于 2 微米的萃取孔隙宽度。

1. 一种吸附性的电池隔板，其包括热塑性聚合物与至少一种惰性填料的充分均匀的混合物，其特征在于所述惰性填料选自热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅、二氧化钛、碳酸镁、氧化镁、氢氧化镁或者它们的混合物，以及所述隔板具有至少 75% 的体积空隙率和 2~10 微米的萃取孔隙宽度；其特征还在于所述隔板包含小于 18% 体积的热解法二氧化硅。

2. 根据权利要求 1 的隔板，其特征在于所述惰性填料为所述热塑性聚合物重量的 0.7 至 2.5 倍。

3. 根据权利要求 1 的隔板，其特征在于所述聚合物选自聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯和丙烯酸类聚合物。

4. 根据权利要求 3 的隔板，其特征在于所述聚合物是聚氯乙烯。

5. 根据前述权利要求中任一项的隔板，其特征在于它包括 30 至 70% 直径小于 1 $\mu$ m 的细孔，以及 30 至 70% 直径大于 2 $\mu$ m 的萃取孔。

6. 根据权利要求 5 的隔板，其特征在于它含有 0.1% 至 5% 重量的水以及 0.01% 至 0.5% 重量的环己酮。

7. 根据权利要求 5 的隔板，其特征在于它还包含高达 30% 重量的增塑剂。

8. 根据权利要求 6 的隔板，其特征在于它还包含高达 30% 重量的增塑剂。

9. 根据权利要求 5 的隔板，其特征在于它还包含 1% 至 8% 重量的金属离子俘获剂。

10. 根据权利要求 6 的隔板，其特征在于它还包含 1% 至 8% 重量的金属离子俘获剂。

11. 根据权利要求 7 的隔板，其特征在于它还包含 1% 至 8% 重量的金属离子俘获剂。

12. 根据权利要求 8 的隔板，其特征在于它还包含 1% 至 8% 重量的金属离子俘获剂。

13. 根据权利要求 5 的隔板，其特征在于其包括肋条。

14. 根据权利要求 6 的隔板，其特征在于其包括肋条。

15. 根据权利要求 7 的隔板，其特征在于其包括肋条。

16. 根据权利要求 8 的隔板, 其特征在于其包括肋条。
17. 根据权利要求 9 的隔板, 其特征在于其包括肋条。
18. 根据权利要求 10 的隔板, 其特征在于其包括肋条。
19. 根据权利要求 11 的隔板, 其特征在于其包括肋条。
20. 根据权利要求 12 的隔板, 其特征在于其包括肋条。
21. 根据权利要求 5 的隔板, 其特征在于它为具有波纹的片材状。
22. 根据权利要求 6 的隔板, 其特征在于它为具有波纹的片材状。
23. 根据权利要求 7 的隔板, 其特征在于它为具有波纹的片材状。
24. 根据权利要求 8 的隔板, 其特征在于它为具有波纹的片材状。
25. 根据权利要求 9 的隔板, 其特征在于它为具有波纹的片材状。
26. 根据权利要求 10 的隔板, 其特征在于它为具有波纹的片材状。
27. 根据权利要求 11 的隔板, 其特征在于它为具有波纹的片材状。
28. 根据权利要求 12 的隔板, 其特征在于它为具有波纹的片材状。
29. 一种制备吸附性电池隔板的方法, 包括下述步骤:
  - a) 形成包含热塑性树脂和至少一种具有孔的干矿物填料的粉末混合物;
  - b) 添加第一溶剂, 使得第一溶剂吸附在所述矿物填料的孔内;
  - c) 添加第二溶剂, 以从所述矿物填料的孔中置换出所述第一溶剂;
  - d) 通过挤压和压延, 形成初级隔板;
  - e) 液相萃取所述第一和第二溶剂, 以形成吸附性隔板; 以及
  - f) 任选使平坦的隔板变形, 以获得具有波纹的隔板;其特征在于, 保持步骤 e) 中的温度接近于步骤 d) 中的温度。
30. 根据权利要求 29 所述的方法, 其特征在于, 保持步骤 e) 中的温度高于步骤 d) 中的温度 5~20℃。
31. 根据权利要求 29 或 30 所述的方法, 特征在于所述第一溶剂选自环己酮、甲基乙基酮、四氢呋喃、乙酸甲酯及其混合物, 以及所述第二溶剂为水。

## 具有气体再化合功能的二次电池的隔板

本发明涉及用于二次电池的吸附性隔板，特别是用于阀调节铅酸电池的吸附性隔板。

铅酸电池以化学能的形式贮存电能。

这种类型的电池可多次充放电，有些电池在放电期间提供的电能量太低以至于不符合有效标准之前，可以进行数百次甚至数千次充/放电循环。正常情况下，这种电性能的极限值为电池额定容量的80%。

常规铅酸电池的维护包括补充因电解、蒸发以及正极栅板的腐蚀而损失的水。

为消除这种维护，已经研发出阀调节的电池，这些电池也称之为气体再化合电池。这种电池可以显著地降低水损失，因为在接近再充电循环结束时，在电池内发生氧气的再化合。

在接近再充电结束时，在正极板上电解水生成氧气。该气体填满电池，并向负极板迁移。这些极板上的氧气被还原，接着与质子形态的氢气再化合，转化成水分子。

因为该电池装备有阀门，该阀门阻止氧气逸出电池且维持电池内的压力略高于大气压，所以氧气的还原是可能的。电池内的这种过压还阻止了大气进入电池。

根据电解液固定系统，阀调节的电池有两种：

- (i) 如果电解液(硫酸)是通过加入热解法二氧化硅凝胶化的，则电池被称为“凝胶电池”，该电池包括微孔挠性聚合物隔板，该隔板为具有肋条或波纹的片状。该隔板置于极性相反的极板之间。在这种情况下，氧气传递经由形成在凝胶内的微裂纹，以及经由隔板的孔而发生；
- (ii) 如果液态电解液被吸附在玻璃微纤维隔板的孔内，则电池被称为“AGM 电池”(AGM 表示吸附性玻璃材料)。由于玻璃微纤维的缠结而产生的毛细作用，这些隔板吸附液态电解液并将其保留在它们的孔内。因此，隔板将电解液保留在极板附近，而与电池的位置无

关。因为必须有自由空间使氧气能够从正极板经由隔板向负极板传递，所以吸附性隔板的孔对电解液的饱和度必须小于 100%。

在这两种技术中，隔板在回收氧气中起着非常重要的作用，这是因为隔板具有极其适合这种气体传递的微细内部结构，因而使得氧气从正极板向负极板的传递相对有效。

按照惯例，用于凝胶电池的隔板是硬质微孔聚合物片材，其具有肋条或波纹。最常用的两种隔板是由覆盖有酚醛树脂的聚酯薄膜形成的隔板(美国专利 3622393)以及由 PVC 和二氧化硅的混合物形成的微孔隔板(美国专利 3696061)。然而，对 PVC 隔板而言，当这些隔板是未变形的或扁平状时，它们的体积空隙率在 67%和 72%之间，以及它们的孔径充分小于  $2\mu\text{m}$ 。此类产品的实例有 Amer-Sil SA 出售的，商品名为 DC HP 340 的产品。在上述基于 PVC 的隔板的情况下，略微增加萃取孔(extraction pore)的体积和大小的唯一方式就是使平坦的隔板形成波纹，从而获得波纹隔板的附加步骤。

已经证实总空隙率和孔径这两个条件在改进氧气的传递和再化合，进而改进气体再化合电池的电性能方面并非最佳条件。

用于 AGM 电池的吸附性隔板通常由无纺纤维形成，该无纺纤维由具有一定保持电解液能力的纤维形成。这些纤维能够迅速而又完全地被含水酸电解液湿润。

在过去已经使用了各种纤维混合物，例如粗玻璃纤维和微细玻璃纤维的混合物，有或没有有机纤维。按比率使用这些纤维，以使它们能保留足够量的电解液。因此，美国专利 4465748 描述了一种玻璃纤维隔板，其包括 5-35%重量的直径小于 1 微米的玻璃纤维，其余的纤维具有较大直径，通常在 2-5 微米之间。

当这些纤维隔板安装至电池内时，它们容易被压碎。压缩时，这些隔板不再拥有它们的初始厚度。如果这些电池被硫酸饱和，则硫酸充满这些电池，它们也经受不可忽略的厚度损失。此外，在 AGM 电池的充电/放电循环过程中，正极和负极物质的交替膨胀和收缩对玻璃纤维隔板施加各种压缩力，因而降低了它的机械性能且导致厚度不可逆的减小，从而通常导致在极板和作为酸唯一储存器的隔板之间的接触部分损失。直接的后果就是减小了电池的离子交换以及显著和永久地损失了电池容量。

本发明的目的是提出一种用于电池的微孔聚合物隔板，其表现出对压紧

具有更好的性能以及具有合理的生产成本。因此，本发明提出一种平坦的吸附电池隔板，其包括热塑性聚合物和至少一种惰性填料的充分均匀混合物，特征在于惰性填料选自热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅、二氧化钛、碳酸镁、氧化镁和氢氧化镁或者它们的混合物，以及特征在于隔板具有至少 75% 体积空隙率和大于 2 微米的萃取孔径萃取孔隙宽度。本发明的隔板含有小于 18% 体积的热解法二氧化硅。惰性填料为所述热塑性聚合物重量的 0.7 至 2.5 倍。

与现有的隔板相比，该新颖的隔板具有极其显著地减小的酸置换(acid displacement)和电阻，以及也还具有优化的氧气传递能力。这两个特征使得它在凝胶电解液气体再化合电池中特别有效。

根据一个有利的实施方案，对没有肋条的隔板而言，体积空隙率大于 78% 以及萃取孔径萃取孔隙宽度大于 2.2 微米。因此，对平坦的(无波纹的)隔板而言，所获得孔体积等于，或者甚至大于依据美国专利 3696061 生成的常规波纹隔板所获得的孔体积。

将隔板挤压成完美平坦和吸附的片材，以使其能够将电解液储存和保持在它们的孔中，且同时确保隔板和极性相反的极板的平面之间有完美的接触。

这种用于气体再化合电池的隔板的优点之一是：其表现出比常规玻璃纤维隔板更好的耐压强度和更强的韧性。而且，体积空隙率(大于 75%)、酸吸附能力(在  $0.9\text{g}/\text{cm}^3$  和  $1.5\text{g}/\text{cm}^3$  之间)以及双峰孔径分布(在 0.01 至 0.50 微米之间的一组孔，以及在 2 至 10 微米之间的一组孔)给予了该新颖的隔板全部所需的性质，以进行合适流体(电解液和氧气)的传递控制。

国际专利申请 WO 99/67831 公开了一种用于电池的微孔隔板，其基于聚烯烃类、基于热解法二氧化硅的惰性填料，以及必要时增塑剂的均匀混合物。该隔板具有相对于主体隔板物质 60 至 82% 体积的惰性填料，至少具有 20% 体积的热解法二氧化硅。

然而，与专利申请 WO99/67831 中所公开的聚合隔板相比，本发明具有两个主要优点：(i) 在 2 至 10 微米之间的孔，以用于最优化的氧气传递(应当注意的是尽管在一定弯曲度下这种孔具有相对大的孔，但是任何树枝状聚合物(dendrite)的风险是细微的)；以及(ii) 十分合理的生产成本。

这种吸附性隔板的另一个优点是：它具有比常规玻璃纤维隔板更高的抗张强度。

可以使用基于每份热塑性树脂的 0.5 至 5 份, 优选 1 至 2 份填料。

聚合物优选地选自 PVC、聚乙烯、聚丙烯和丙烯酸类聚合物。

Hydropolymers Nordic 出售的商品名为 Norvinyl 的 PVC 特别适用于本申请。

隔板优选包括 30 至 70% 直径小于  $1\mu\text{m}$  的细孔(fine pore), 以及 30 至 70% 直径大于  $2\mu\text{m}$  的萃取孔。

细孔的直径优选在 0.02 至 0.40 之间, 而粗孔的直径在 2 至  $10\mu\text{m}$  之间。

这种隔板的优点之一在于细孔和在溶剂的萃取过程中所获得的更粗的孔之间存在分布。在细孔和更粗的孔之间的分布使得有利的含量和水平的电解液吸附成为可能。此外, 这种孔径分布使得获得氧气的控制循环成为可能, 同时由于存在弯曲度仍然最小化或阻止树枝状聚合物的渗透。

WO 99/67831 的隔板具有很少或没有粗孔。

在本发明优选的实施方案中, 隔板包括 0.1% 至 5% 重量的水和 0.01% 至 0.5% 重量的环己酮。

隔板可进一步包括添加剂, 如硫酸铅或环氧化豆油和/或增塑剂, 例如邻苯二甲酸二辛酯。增塑剂的量可高达 30% 重量。

也可加入, 例如相对于碳黑填料 0.1% 至 5% 重量的着色剂。

为改进电池的寿命, 有利地在隔板中加入 1% 至 8% 重量的金属离子俘获剂。一个特别有利的金属离子俘获剂是 Ensci Inc.(Pismo Beach, California CA 93448, USA) 出售的 ES-A4。

在另一有利的实施方案中以及考虑到在凝胶电池的使用, 隔板在至少一面上具有脊或肋条。这些肋条通常具有 2 至 6 毫米的高度, 以及两个相邻的脊之间的距离优选为 1 至 15 毫米。所述脊的基底(base)的厚度通常在 0.3 至 1.0 毫米范围内。需要牢记的实事是: 扁平隔板的厚度在约 0.2 至约 1.0 毫米之间, 在所述隔板至少一面上的脊使得所述隔板可用在要求更大厚度的凝胶酸型电池中。在一面或两面上的空隙率的存在减少了隔板空隙率少许。

可选择地, 通过起皱褶(goffer)或通过适于获得具有波纹的片材的另一工艺可使扁平隔板变形或者形成波纹。该波纹操作具有的有益效果是, 进一步增加初始平坦的隔板的体积空隙率。例如, 79.4% 体积空隙率的平坦的隔板, 在形成波纹以获得 1.60 毫米的最终厚度后, 将具有 81.5% 的体积空隙率。

无论隔板是波纹的还是挤压成带有肋条的, 隔板构成了凝胶电解液的气

体再化合电池的特别有效的隔板。这是因为，与现有的隔板相比，该新颖的隔板具有显著减小的酸置换和电阻，还具有优化的氧气传递能力。

对于 ACM (吸附玻璃纤维物质)型电池而言，有必要使用平坦的隔板。可以如此使用通过本发明描述的方法所获得的平坦的片材。与美国专利 3696061 描述的方法而制备的 0.65 毫米厚的平坦的隔板相比，该隔板的孔径小于 2 微米以及体积空隙率在约 67%至 70%，本发明方法制备的 0.65 毫米厚的平坦的隔板具有 79.4%的体积空隙率，例如具有 50%在 2 微米至 10 微米之间的萃取孔。

根据本发明的另一方面，本发明也提出了一种吸附电池隔板的制造方法，其包括下述步骤：

- a) 形成一种粉末混合物，其包含热塑性树脂和至少一种具有孔的干矿物填料；
- b) 添加第一溶剂，使得第一溶剂吸附在该矿物填料的孔内；
- c) 添加第二液体，以从矿物填料的孔中置换，至少部分地置换第一溶剂，以形成自由流动的湿粉末；
- d) 通过挤压和压延形成初级隔板；
- e) 从初级隔板中液相萃取主要溶剂(primary solvent)，以形成吸附性隔板；以及
- f) 任选使初级隔板变形，以形成用在凝胶电池内的波纹隔板。

根据预期的用途，选择研光辊以制备：

- 用于凝胶电池内的带肋条的隔板；
- 或者平坦的隔板，其构成用于凝胶电池的波纹隔板的基底；
- 或者用于 ACM 电池的平坦的隔板。

应当强调的是：在混合(步骤 a)至 c))过程中，避免熔化混合物或者形成浆料。

如此形成的粉末混合物是稳定的，以及可储存(优选地储存在密封的容器中以避免溶剂蒸发)或者可直接转换成隔板。可通过挤压和压延或者其它合适方法，来进行这种转换。

从填料中至少部分置换第一溶剂有助于塑化混合物，从而形成初级隔板。

一旦形成初级隔板，通过使隔板经过液体槽(liquid bath)，来从中萃取溶



剂。在该步骤中，生成萃取孔。在溶剂萃取后，干燥隔板以及释放填料的孔。

溶剂的选择和其量取决于所使用的树脂。例如，就氯乙烯聚合物而言，优选使用酮类作为第一溶剂。当使用聚苯乙烯时，所述第一溶剂可为芳族烃如苯或二甲苯，或者氯代烃如甲基氯仿，或酯如乙酸乙酯。可通过诸如二氯乙烯、三氯乙烯或四氯化碳( $\text{CCl}_4$ )的溶剂溶解或溶剂化聚烯烃类，例如聚乙烯或聚丙烯或它们的共聚物。

因为必须从初级隔板中萃取溶剂以及同时必须最小化蒸发损失，所以要求溶剂相对不挥发。该溶剂优选具有至少  $120^\circ\text{C}$  的沸点以及优选能用水或者其他相对便宜和相对挥发的辅助溶剂萃取该溶剂，从而使得所使用的树脂或多孔填料很少或者没有溶剂化。

所述第一溶剂可选自环己酮、甲基乙基酮、四氢呋喃、佛尔酮(二异亚丙基丙酮)、乙酸甲酯及它们的混合物，第二溶剂通常是水。

以小于聚合物/填料混合物的饱和浓度的比率加入所述第一溶剂。可加入混合物的第一溶剂的比率取决于几种因素，特别取决于聚合物、填料及其量和吸收率。也取决于与所使用的混合器以及混合过程中的速度和温度相关的因素。选择所述第一溶剂的总量以使其在选择的操作条件下充分完全地被吸收至填料中。

如果所述第一溶剂的比率太高，则由于聚合物被所述第一溶剂局部溶解，从而发生局部浆料的形成。

为最优化所述第一溶剂的加入，优选在 40 分钟或更长的时间内，加入雾状的第一溶剂。

在加入所述第一溶剂后，需要在 20 分钟后加入第二溶剂。接着，只将第二液体，通常是水，加入混合物中。也优选加入雾状的所述第二液体。第二溶剂也被填料吸附。

形成初级隔板之后，应当在将其浸入萃取介质之前使第一和第二溶剂蒸发的量最小化的条件下，将其传递至萃取介质。

在萃取步骤中，将萃取介质保持于接近或优选高于上述步骤中使用的温度。

例如，如果在形成步骤中，混合物的温度低于  $70^\circ\text{C}$  以及如果初级隔板是在该温度附近下形成的，则有利将萃取液体保持在约  $5\text{-}20^\circ\text{C}$  下(高于形成温度)，但是充分低于萃取液体和所使用溶剂的沸点。通常，将萃取槽的温

度保持在 72.5°C 至 75.5°C 之间。预料不到地发现位于研光机附近的萃取槽的温度对获得所需空隙率很重要。这是因为必须精确控制引入片材位置处的槽温度以及必须采取措施来最小化任何温度偏移。温度太高或太低或者过大的温度偏移对隔板的空隙率有不利的影响。

通过将萃取槽保持在高温,可松弛在挤压或压延片材中预先生成的任何应力,以及其中的主要溶剂被第二溶剂替换,而没有引入任何新的应力,因而将收缩减小至最少,同时获得最大最终空隙率。

在本发明中,将收缩减小到最少,以及将获得所需的微孔率(microporosity)。当从塑性片材萃取出来的主要溶剂被萃取液体替换时,就获得空隙率。例如,尽管在一个典型的实施方案中,有机溶剂可构成浆料的 20 至 30%(体积),但是在通过萃取从初级隔板中除去溶剂的过程中,隔板的总体积将会有相对较少的收缩,通常约 10%或更少。因此,与通过蒸发去除溶剂不同的是,通过萃取去除主要溶剂没有留下使得去塑(deplasticized)树脂物质收缩的自由体积。

应当注意的是,在萃取过程中,必须精确控制温度条件,以形成可再现的萃取孔。萃取槽的温度和其他参数条件对萃取孔的尺寸、数目和分布具有重要影响。

萃取槽中有机溶剂的含量优选保持得尽可能低。槽中溶剂的浓度可通过连续蒸馏溶剂来减少。

当进行将有机溶剂从初级隔板中萃取出来时,主要溶剂被水替换,以及隔板变得去塑以及硬化。接着干燥隔板。

上述实施例表明新颖的隔板(商品名: Amersorb)具有比目前市场上的隔板显著较高的空隙率。由于高的空隙率,所以电阻和酸置换显著减少。

用来确定隔板特性的方法:

- 1.背腹板(Backweb)厚度: BCI TM 3.203 或者可选择的 Amer-sil PT-CQ-P07;
- 2.确定电池隔板的体积空隙率和湿量的方法: BCI TM 3.207 或者可选择的 Amer-sil PT-CQ-P08 (PT CQ-P21);
- 3.微孔隔板的孔径特性: BCI TM 3.208 或者可选择的 Amer-sil PT-CQ-P03;
- 4.确定电池隔板的电阻: BCI TM3.218 或者可选择的 Amer-sil

PT-CQ-P09;

5. 隔板的酸置换: Amer-sil PT-CQ-P15; 以及

6. 测量隔板单位面积的重量: Amer-sil PT-CQ-P10。

实施例 1: 具有肋条的隔板(典型值)

	Former DC340	Amersorb DC340
厚度(mm)	3.40	3.40
背腹板(mm)	0.60	0.60
体积空隙率(%)	68.0	75.8
微细孔径( $\mu\text{m}$ )	0.04	0.04
萃取孔隙宽度( $\mu\text{m}$ )	1.5	2.8
电阻( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	225	120
酸置换( $\text{ml}/\text{m}^2$ )	320	273

实施例 2: 平坦的隔板 (典型值)

	Former FF060	Amersorb FF060	Former CF075	Amersorb CF075
厚度 (mm)	0.60	0.60	0.75	0.75
克重( $\text{g}/\text{m}^2$ )	278	260	370	298
体积空隙率(%)	69.0	79.4	67.9	78.1
细孔径( $\mu\text{m}$ )	0.05	0.05	0.05	0.05
萃取孔隙宽度( $\mu\text{m}$ )	1.5	6.5	1.3	7.2
电阻( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	118	55	178	75
酸置换( $\text{ml}/\text{m}^2$ )	165	150	223	168

实施例 3: 具有波纹的隔板(典型值)

	Former DC340	Amersorb DC340
厚度(mm)	1.60	1.60
克重( $\text{g}/\text{m}^2$ )	304	237
体积空隙率(%)	73.9	81.5
细孔径 ( $\mu\text{m}$ )	0.05	0.05
萃取孔隙宽度( $\mu\text{m}$ )	3.2	9.5
电阻 ( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	75	50
酸置换 ( $\text{ml}/\text{m}^2$ )	182	134