



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101702451 B

(45) 授权公告日 2011.08.10

(21) 申请号 200910186406.2

(22) 申请日 2009.10.29

(73) 专利权人 蔡正英

地址 528000 广东省佛山市禅城区普澜二路
12号一座405房

(72) 发明人 蔡正英

(74) 专利代理机构 佛山市科顺专利事务所
44250

代理人 梁红缨

(51) Int. Cl.

H01M 10/10(2006.01)

H01M 10/12(2006.01)

审查员 钟毓

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

渐变式蓄电池胶体与制备方法及蓄电池的加胶技术

(57) 摘要

本发明涉及一种渐变式蓄电池胶体及制备方法,特点是:将53%~62%的高纯水、36%~45%的分析纯硫酸、1.5%~2%的200号气相SiO₂及0.3~0.5%复合添加剂在常温下混合好后,再将混合物放在在转速在2000-3000转/分的条件下搅拌1-2小时,制得1号胶体;将52%~60%的高纯水、35%~44%的分析纯硫酸、2.5%~4%的200号气相SiO₂及0.3~0.5%的复合添加剂,在常温下混合好后,再将混合物放在在转速在2000-3000转/分的条件下搅拌1-2小时,制得2号胶体。其渐变式蓄电池胶体的蓄电池的加胶技术包含的工艺步骤为:电池装配、采用真空加酸机、电池化成或补充等步骤。具有内阻小,可大电流充电和放电,并且自放电速度小,寿命长等优点。

1. 一种渐变式蓄电池胶体,其特征在于:包括纯水电阻 ≥ 100 万 $\Omega \cdot \text{cm}$ 高纯水、分析纯硫酸、200号气相 SiO_2 、复合添加剂;其重量比分别为:

1) 1号胶体包括53%~62%的高纯水、36%~45%的分析纯硫酸、1.5%~2%的200号气相 SiO_2 及0.3~0.5%复合添加剂,它们为重量百分比;

2) 2号胶体包括52%~60%的高纯水、35%~44%的分析纯硫酸、2.5%~4%的200号气相 SiO_2 及0.3~0.5%的复合添加剂,它们为重量百分比,各组份相加后的重量百分比为百分之百;

3) 渐变式蓄电池胶体包括1号胶体及2号胶体,在电池中先灌注1号胶体,再灌注2号胶体;

4) 所述的复合添加剂包含35%~40%的酒石酸、35%~40%的季戊四醇、4%~6%的硅油、15%~25%的三氧化二铋,它们为重量百分比,复合添加剂是这些材料的混合体。

2. 如权利要求1所述的渐变式蓄电池胶体的制备方法,其特征在于:将53%~62%的高纯水、36%~45%的分析纯硫酸、1.5%~2%的200号气相 SiO_2 及0.3~0.5%复合添加剂在常温下混合好后,再将混合物放在在转速在2000-3000转/分的条件下搅拌1-2小时,制得1号胶体;将52%~60%的高纯水、35%~44%的分析纯硫酸、2.5%~4%的200号气相 SiO_2 及0.3~0.5%的复合添加剂,在常温下混合好后,再将混合物放在在转速在2000-3000转/分的条件下搅拌1-2小时,制得2号胶体。

3. 根据权利要求1所述的渐变式蓄电池胶体的蓄电池的加胶技术,其特征在于包含以下工艺步骤:

1) 电池装配;

2) 采用真空加酸机,注入比重为 $1.28 \sim 1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 的稀硫酸溶液,若用AGM隔板,则加入稀硫酸溶液的酸量的70%~85%,加稀硫酸的速度为 $9\sim 15\text{ml}/\text{Ah}$,若用平板式塑料隔板,则加满稀硫酸溶液,等极群吸饱之后倒出多余的酸;

3) 电池化成或补充;

4) 0.2C放电4小时;

5) 在向电池灌注1号胶体前,重新搅拌稀释;

6) 在放电末期加入1号胶体至极群组的汇流排上沿;

7) 充足电;

8) 在向电池灌注2号胶体前,重新搅拌稀释;

9) 在充电末期加入2号胶体,将极群汇流排完全盖上;

10) 0.05C~0.1C电流补充电1~3小时;

11) 封装。

渐变式蓄电池胶体与制备方法及蓄电池的加胶技术

技术领域

[0001] 本发明涉及到一种渐变式蓄电池胶体与制备方法,及采用该胶体生产渐变式胶体蓄电池的加胶技术。

背景技术

[0002] 为了使铅酸蓄电池在充电时不会有酸雾冒出来,在使用过程中不会有酸液漏出来,人们设法将硫酸电解液做成胶体,使其“固定”在电池内部。于是就有胶体电池诞生出来。

[0003] 上世纪六十年代做出的胶体电池容量低、内阻大,没有得到市场认可,停了近 20 年。八十年代伪科学做出的胶体电池容量更低、寿命很短。国内普遍对胶体电池持否定态度。直到八十年代末期,德国阳光公司的管状胶体电池随仪器一同进入我国,使用效果很好。于是从九十年代后期国内又开始研究胶体电池。

[0004] 目前国内也有胶体电池上市,但其自放电速度较大,容量也达不到要求,使用寿命较短。尤其是一些假冒产品,性能更是低劣。德国阳光公司的胶体电池寿命长但比能量低,价格又是本国 AGM 产品的 6 倍。

[0005] 1、现有胶体电解质的制造方法有：

[0006] (1) 用水玻璃为原料将高模数 ($M\ 3.0 \sim 3.5$) 的水玻璃,用纯水调稀至密度为 $1.05 \sim 1.06\text{g}/\text{cm}^3$,经过阴、阳离子交换树脂处理,除去 Na^+ 离子及其它有害杂质,用硫酸调节 $\text{PH} \approx 6$,充分搅拌后静置过夜,此时胶粒的直径大约为 $4 \sim 5\text{nm}$,经 90°C 加热陈化,颗粒可长大 $7 \sim 8\text{nm}$,经过浓缩后,即成硅溶胶。有了硅溶胶以后,再去配制胶体电解质。这种方法工艺过程很长,设备较多,质量不容易控制。

[0007] (2) 用气相 SiO_2 为原料

[0008] 将气相 SiO_2 分散到水中,通过高速搅拌 ($2000 \sim 3000\text{rpm}$) 约 20min ,使其粘度达到一定的数值,即成硅溶胶。如果搅拌速度太快 ($> 4000\text{rpm}$),则会使凝胶分子受到严重破坏,还使小颗粒胶团分散,颗粒变得更小,对电池性能不利。气相 SiO_2 的粒度,要分布均匀,粒径 $10 \sim 20\text{nm}$,如果胶粒太小 ($< 5\text{nm}$),则它们相互接触的面积增大,胶粒间很容易生成硅氧键,这种键的生成是不可逆的,因而凝胶速度快,且生成的凝胶硬度大,难切稀,触变性很差。若将这种胶体注入电池,会使电池内阻增大。若 SiO_2 粒子太大,胶粒间难于生成硅氧键,而靠酸碱结合以氢键的形式构成三维结构。氢键是分子间的弱结合,容易拆开,凝胶网络形成很慢,凝胶弹性变差。如将这种胶体注入电池,必然出现电池漏液,达不到固定电解液的目的。

[0009] (3) 由市售硅溶胶制备硅凝胶

[0010] 通常根据市售硅溶胶生产厂家规定的硅溶胶与硫酸溶液的比例,将二者混合搅拌后,在出现凝胶之前注入电池,使其进入极板和隔膜之间后进行凝胶。本方法受电池结构的限制,不能同时控制电解液和 SiO_2 的浓度。

[0011] 2、胶体电解质灌注技术

[0012] 现有胶体电解液的灌注方法有如下几种：

[0013] (1) 直接灌注法

[0014] 将配制好的胶体电解液，搅拌切稀后，尽快的灌入电池。这种方法适合于采用平板式隔板的电池或管状正极的电池。用这种方法做成的胶体铅酸电池内阻大，大电流放电性能不好。

[0015] (2) 先酸后胶法

[0016] 先将高浓度的硫酸加入电池，待极板和隔板充分浸泡后倒出剩余的酸，然后加入硅溶胶。由于先加入的硫酸浓度高于电池工作需要的硫酸浓度，那么硅溶胶加入电池时会使电池温度升高。此外，酸和胶在电池内的混合均匀性不容易控制。

发明内容

[0017] 本发明的第一目的是为了克服德国阳光公司管状胶体电池内阻大的缺点，发扬其寿命长的优点；同时为了发扬 AGM 电池内阻小的优点，克服其寿命短的缺点，我们开发了渐变式蓄电池胶体，同时具有内阻小，可大电流充电和放电，并且自放电速度小，寿命长的优点。

[0018] 本发明的第二目的是生产渐变式蓄电池胶体的工艺简单，设备少，质量容易控制的渐变式蓄电池胶体制备方法；

[0019] 本发明的第三目的是铅酸电池内阻小，大电流放电性能好，酸和胶在电池内的混合均匀性容易控制的蓄电池的加胶技术。

[0020] 为了达到上述目的，本发明的第一目的是这样实现的，其是一种渐变式蓄电池胶体，其特征在于：包括电阻 ≥ 100 万 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的高纯水、分析纯硫酸、200 号气相 SiO_2 、复合添加剂；其重量比分别为：

[0021] 1) 1 号胶体包括 53%~62% 的高纯水、36%~45% 的分析纯硫酸、1.5%~2% 的 200 号气相 SiO_2 及 0.3~0.5% 复合添加剂，它们为重量百分比；

[0022] 2) 2 号胶体包括 52%~60% 的高纯水、35%~44% 的分析纯硫酸、2.5%~4% 的 200 号气相 SiO_2 及 0.3~0.5% 的复合添加剂，它们为重量百分比。

[0023] 3) 渐变式蓄电池胶体包括 1 号胶体及 2 号胶体，在电池中先灌注 1 号胶体，再灌注 2 号胶体；

[0024] 4) 所述的复合添加剂包含 35%~40% 的酒石酸、35%~40% 的季戊四醇、4%~6% 的硅油、15%~25% 的三氧化二铋，它们为重量百分比，复合添加剂是这些材料的混合物。

[0025] 为了达到上述目的，本发明的第二目的是这样实现的，其是一种渐变式蓄电池胶体的制备方法，其特征在于：将 53%~62% 的高纯水、36%~45% 的分析纯硫酸、1.5%~2% 的 200 号气相 SiO_2 及 0.3~0.5% 复合添加剂在常温下混合好后，再将混合物放在在转速在 2000-3000 转/分的条件下搅拌 1-2 小时，制得 1 号胶体；将 52%~60% 的高纯水、35%~44% 的分析纯硫酸、2.5%~4% 的 200 号气相 SiO_2 及 0.3~0.5% 的复合添加剂，在常温下混合好后，再将混合物放在在转速在 2000-3000 转/分的条件下搅拌 1-2 小时，制得 2 号胶体。

[0026] 为了达到上述目的，本发明的第三目的是这样实现的，其是一种渐变式蓄电池胶

体的蓄电池的加胶技术,其特征在于包含以下工艺步骤:

- [0027] 1) 电池装配;
- [0028] 2) 采用真空加酸机,注入比重为 $1.28 \sim 1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 的稀硫酸溶液,若用 AGM 隔板,则加入的酸量为总酸量的 70% -85%,速度为 9-15ml/Ah,若用平板式塑料隔板,则加满稀硫酸溶液,等极群吸饱之后倒出多余的酸;
- [0029] 3) 电池化成;
- [0030] 4) 0.2C 放电 4 小时;
- [0031] 5) 在向电池灌注 1 号胶体前,重新搅拌稀释;
- [0032] 6) 在放电末期加入 1 号胶体至极群组的汇流排上沿;
- [0033] 7) 充足电;
- [0034] 8) 在向电池灌注 2 号胶体前,重新搅拌稀释;
- [0035] 9) 在充电末期加入 2 号胶体,将极群汇流排完全盖上;
- [0036] 10) 0.05C ~ 0.1C 电流补充电 1 ~ 3 小时;
- [0037] 11) 封装。

[0038] 本发明与现有技术相比的优点如下:

[0039] 1. 采用本发明技术制成的储能用固定型 6GFMJ-200 胶体铅酸蓄电池的性能如下:

[0040] 电池容量:20A 放电容量 235Ah;

[0041] 容量保持率:室温 (25-30°C) 储存 120 天,容量损失 1.6% (标准要求储存 90 天,容量损失 $\leq 20\%$)。

[0042] 密封反应效率:在环境温度 (15-35)°C 时,密封反应效率 98.9%

[0043] 循环寿命:100% DOD 放电循环 498 次 (标准要求 ≤ 300 次)

[0044] 2. 采用本发明技术制成的动力型 6DZM10 胶体铅酸蓄电池的性能如下:

[0045] 放电容量:5A 放电时间均在 140-155min 之间;

[0046] 循环寿命:100% DOD 循环做到 440 周期。80% DOD 循环做到 848 周期容量 $> 80\%$ 。

[0047] 荷电保持:蓄电池放置 30 天,其 2hr 实际容量 0.98C₂

[0048] 3. 本发明技术改变了国内外传统铅酸电池电解液的物理形态:

[0049] 渐变式胶体分子密度是自下而上逐渐加大。

[0050] 4. 使用范围:是目前铅酸蓄电池类最适合户外场地使用的电池。

[0051] 四、达到本发明目的的技术方案

[0052] 胶体铅蓄电池使用的胶体电解质,是 SiO₂ 分散在硫酸水溶中的胶体体系。其中的胶体电解质就是 SiO₂ 及其水合物的聚集体,分散介质就是硫酸水溶液。它在注入电池前呈流动性很好的液态,注入电池经过一定的时间之后,逐步形成凝胶。本发明的关键技术一是胶体电解质的随机配制,二是胶体电解质向电池内的灌注。

具体实施方式

[0053] 下面将结合实施例对本发明做进一步的详述:

[0054] 实施例一

[0055] 其是一种渐变式蓄电池胶体,本发明的特点是:包括电阻 ≥ 100 万 $\Omega \cdot \text{cm}$ 高纯水、分析纯硫酸、200 号气相 SiO₂、复合添加剂;其重量比分别为:

[0056] 1) 1号胶体包括53%的高纯水、45%的分析纯硫酸、1.5%的200号气相SiO₂及0.5%复合添加剂,它们为重量百分比;

[0057] 2) 2号胶体包括52%的高纯水、44%的分析纯硫酸、3.5%的200号气相SiO₂及0.5%的复合添加剂,它们为重量百分比。

[0058] 该复合添加剂包含35%的酒石酸、35%的季戊四醇、5%的硅油、25%的三氧化二铋,它们为重量百分比,复合添加剂是这些材料的混合体。

[0059] 该渐变式蓄电池胶体的制备方法,本发明的特点是:将53%的高纯水、45%的分析纯硫酸、1.5%的200号气相SiO₂及0.5%复合添加剂在常温下混合好后,再将混合物放在在转速在2000转/分的条件下搅拌1小时,制得1号胶体;将52%的高纯水、44%的分析纯硫酸、3.5%的200号气相SiO₂及0.5%的复合添加剂,在常温下混合好后,再将混合物放在在转速在2000转/分的条件下搅拌1-2小时,制得2号胶体。

[0060] 该渐变式蓄电池胶体的蓄电池的加胶技术,本发明的特点是,在于包含以下工艺步骤:

[0061] 1) 电池装配;

[0062] 2) 采用真空加酸机,注入比重为1.28g/cm³的稀硫酸溶液,用AGM隔板,则加入的酸量为总酸量(15ml/Ah)的70%;

[0063] 3) 电池化成或补充;

[0064] 4) 0.2C放电4小时;

[0065] 5) 在向电池灌注1号胶体前,重新搅拌稀释;

[0066] 6) 在放电末期加入1号胶体至极群组的汇流排上沿;

[0067] 7) 充足电;

[0068] 8) 在向电池灌注2号胶体前,重新搅拌稀释;

[0069] 9) 在充电末期加入2号胶体,将极群汇流排完全盖上;

[0070] 10) 0.05C电流补充电1小时;

[0071] 11) 封装;

[0072] 12) 出厂检验合格后出厂。

[0073] 实施例二

[0074] 其是一种渐变式蓄电池胶体,本发明的特点是:包括纯水电阻 ≥ 100 万 $\Omega \cdot \text{cm}$ 高纯水、分析纯硫酸、200号气相SiO₂、复合添加剂;其重量比分别为:

[0075] 1) 1号胶体包括57.7%的高纯水、40%的分析纯硫酸、2%的200号气相SiO₂及0.3%复合添加剂,它们为重量百分比;

[0076] 2) 2号胶体包括56%的高纯水、39.7%的分析纯硫酸、4%的200号气相SiO₂及0.3%的复合添加剂,它们为重量百分比。

[0077] 该复合添加剂包含37%的酒石酸、37%的季戊四醇、5%的硅油、21%的三氧化二铋,它们为重量百分比,复合添加剂是这些材料的混合体。

[0078] 该渐变式蓄电池胶体的制备方法,本发明的特点是:将57.7%的高纯水、40%的分析纯硫酸、2%的200号气相SiO₂及0.3%复合添加剂在常温下混合好后,再将混合物放在在转速在2500转/分的条件下搅拌1.5小时,制得1号胶体;将56%的高纯水、39.7%的分析纯硫酸、4%的200号气相SiO₂及0.3%的复合添加剂在常温下混合好后,再将混合

物放在在转速在 2500 转 / 分的条件下搅拌 1.5 小时, 制得 2 号胶体。

[0079] 该渐变式蓄电池胶体的蓄电池的加胶技术, 本发明的特点是, 包含以下工艺步骤:

[0080] 1) 电池装配;

[0081] 2) 采用真空加酸机, 注入比重为 $1.32\text{g}/\text{cm}^3$ 的稀硫酸溶液, 用平板式塑料隔板, 则加满稀硫酸溶液, 等极群吸饱之后倒出多余的酸;

[0082] 3) 电池化成或补充;

[0083] 4) 0.2C 放电 4 小时;

[0084] 5) 在向电池灌注 1 号胶体前, 重新搅拌稀释;

[0085] 6) 在放电末期加入 1 号胶体至极群组的汇流排上沿;

[0086] 7) 充足电;

[0087] 8) 在向电池灌注 2 号胶体前, 重新搅拌稀释;

[0088] 9) 在充电末期加入 2 号胶体, 将极群汇流排完全盖上;

[0089] 10) 0.075C 电流补充电 2 小时;

[0090] 11) 封装。

[0091] 实施例三

[0092] 其是一种渐变式蓄电池胶体, 本发明的特点是: 包括纯水电阻 ≥ 100 万 $\Omega \cdot \text{cm}$

[0093] 高纯水、分析纯硫酸、200 号气相 SiO_2 、复合添加剂; 其重量比分别为:

[0094] 1) 1 号胶体包括 62% 的高纯水、36% 的分析纯硫酸、1.6% 的 200 号气相 SiO_2 及 0.4% 复合添加剂, 它们为重量百分比;

[0095] 2) 2 号胶体包括 60% 的高纯水、35.6% 的分析纯硫酸、4% 的 200 号气相 SiO_2 及 0.4% 的复合添加剂, 它们为重量百分比。

[0096] 该复合添加剂包含 40% 的酒石酸、40% 的季戊四醇、4% 的硅油、16% 的三氧化二铋, 它们为重量百分比, 复合添加剂是这些材料的混合体。

[0097] 该渐变式蓄电池胶体的制备方法, 本发明的特点是: 将 62% 的高纯水、36% 的分析纯硫酸、1.6% 的 200 号气相 SiO_2 及 0.4% 复合添加剂在常温下混合好后, 再将混合物放在在转速在 3000 转 / 分的条件下搅拌 1-2 小时, 制得 1 号胶体; 将 60% 的高纯水、35.6% 的分析纯硫酸、4% 的 200 号气相 SiO_2 及 0.4% 的复合添加剂在常温下混合好后, 再将混合物放在在转速在 3000 转 / 分的条件下搅拌 1-2 小时, 制得 2 号胶体。

[0098] 该渐变式蓄电池胶体的蓄电池的加胶技术, 本发明的特是: 包含以下工艺步骤:

[0099] 1) 电池装配;

[0100] 2) 采用真空加酸机, 注入比重为 $1.35\text{g}/\text{cm}^3$ 的稀硫酸溶液, 用 AGM 隔板, 则加入稀硫酸溶液的酸量 (15ml/Ah 或 12ml/Ah) 的 77% 或 85%, 若用平板式塑料隔板, 则加满稀硫酸溶液, 等极群吸饱之后倒出多余的酸;

[0101] 3) 电池化成或补充;

[0102] 4) 0.2C 放电 4 小时;

[0103] 5) 在向电池灌注 1 号胶体前, 重新搅拌稀释;

[0104] 6) 在放电末期加入 1 号胶体至极群组的汇流排上沿;

[0105] 7) 充足电;

-
- [0106] 8) 在向电池灌注 2 号胶体前,重新搅拌稀释 ;
- [0107] 9) 在充电末期加入 2 号胶体,将极群汇流排完全盖上 ;
- [0108] 10)0.1C 电流补充电 3 小时 ;
- [0109] 11) 封装。