



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101257129 B

(45) 授权公告日 2012. 04. 18

(21) 申请号 200810080729. 9

(22) 申请日 2008. 02. 18

(30) 优先权数据

2007-036136 2007. 02. 16 JP

(73) 专利权人 株式会社杰士汤浅国际

地址 日本国京都府

(72) 发明人 斋藤和马 平川宪治

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 李贵亮

(51) Int. Cl.

H01M 10/12(2006. 01)

H01M 2/16(2006. 01)

H01M 10/10(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1647294 A, 2005. 07. 27, 说明书第4页13至15行、第26至27行, 第5页第4至6行, 第8页第11至13行、第25行.

CN 1725523 A, 2006. 01. 25, 全文.

CN 1797834 A, 2006. 07. 05, 说明书第3页第

4至5行, 第5页第3至7行.

CN 1276919 A, 2000. 12. 13, 权利要求30—32, 34.

CN 1647294 A, 2005. 07. 27, 说明书第4页13至15行、第26至27行, 第5页第4至6行, 第8页第11至13行、第25行.

审查员 谷得龙

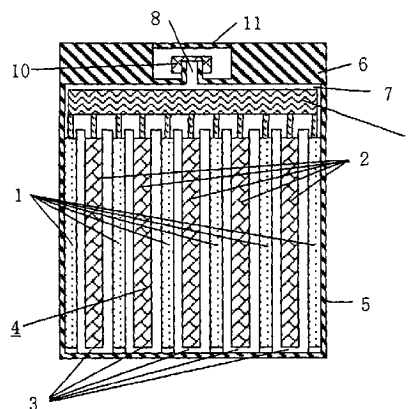
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

(54) 发明名称

阀控式铅蓄电池及其制造方法

(57) 摘要

本发明实现阀控式铅蓄电池的耐渗透短路性能的提高, 其解决方法是, 在电池槽(5)内收纳将隔离件(3)介于正极板(2)和负极板(1)之间的极板组(4), 在所述极板组(4)和隔离件(3)中保持有电解液的阀控式铅蓄电池中, 将所述隔离件(3)作成玻璃纤维和有机纤维的混抄板, 作为电解液以硅溶胶进行注入。



1. 一种阀控式铅蓄电池,其是在电池槽内收纳将隔离件介于正、负极板间的极板组,并在所述极板组和隔离件中保持有电解液的阀控式铅蓄电池,其特征在于,

所述隔离件为玻璃纤维和有机纤维的混抄板,所述电解液为添加了二氧化硅的硅溶胶,

二氧化硅的添加量相对于电解液的质量为 1 质量%以上且 3 质量%以下。

2. 根据权利要求 1 所述的阀控式铅蓄电池,其特征在于,  
有机纤维包含丙烯酸纤维、聚酯纤维及烯烃纤维的至少一种。

3. 根据权利要求 1 所述的阀控式铅蓄电池,其特征在于,  
混抄板至少含有 60 质量%的玻璃纤维。

4. 一种阀控式铅蓄电池的制造方法,其是根据权利要求 1 所述的阀控式铅蓄电池的制造方法,所述阀控式铅蓄电池的制造方法是在电池槽内收纳将隔离件介于正、负极板间的极板组,并根据电池槽内化成制造阀控式铅蓄电池的制造方法,其特征在于,

进行电池槽内化成时在所注入的电解液中添加相对于电解液的质量为 1 质量%以上且 3 质量%以下的二氧化硅。

## 阀控式铅蓄电池及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种阀控式铅蓄电池及其制造方法,更具体而言,涉及一种能够有助于改善其耐渗透短路性能的阀控式铅蓄电池及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 阀控式铅蓄电池是在充电时,在负极吸收在正极产生的氧气并还原成水,从而实现密闭化的电池,其特征在于,不需要补水,在任意状态下均可使用,已知有下述两种,使电解液保持于由平均纤维径为  $1\mu\text{m}$  以下的玻璃纤维构成的微细玻璃纤维板之类的保持体中的保持 (retainer) 式和使电解液凝胶化的凝胶式。虽然保持电解液的如微细玻璃纤维板之类的保持体存在成本高的问题,但可发挥抑制过充电时的电解液的减少的良好效果,从上述这一点出发,保持式具有被普及的趋势。

[0003] 近年,上述保持式的阀控式铅蓄电池面临低成本化、高输出化的问题。对于低成本化而言,通过以膨化 (expand) 方式生产正、负极板的格子体,可实现生产性的提高,对于高输出化而言,通过使微细玻璃纤维板之类的保持体变薄,可实现在高输出时抑制电压的降低。但仍然存在下述问题,因为上述微细玻璃纤维之类的保持体的物理强度小,所以在介于使用以膨化方式生产的格子体的正、负极板之间时,如果受到极板尤其是正极板的伸展、变形的影响,则破损,以至造成正负电极间短路。相对于此,有尝试将上述保持体做成玻璃纤维与有机纤维的混抄体从而提高其物理强度。

[0004] 但是,对于高输出化的问题而言,必须还能够耐重复深放电,但在使用上述玻璃纤维和有机纤维的混抄体的情况下,可产生下述问题:如果因深放电而保持体中的电解液的浓度降低,则铅离子化而容易从极板溶出,下次充电时该铅长成针状晶体而贯通保持体,从而产生以至于造成短路的渗透短路 (Dendrite Short)。认为该原因是由于玻璃纤维和有机纤维的混抄体与仅由玻璃纤维构成的保持体相比,保液性差,因此混抄体不能成为被电解液均匀湿润的状态,为了改善上述问题,采取有各种手段 (参照专利文献 1、2)。

[0005] 【专利文献 1】特开 2002-313305 号公报

[0006] 【专利文献 2】特开平 7-29560 号公报

[0007] 在上述专利文献 1 中,公开有由玻璃纤维和在表面涂布有二氧化硅等无机氧化物的有机纤维构成的铅蓄电池用隔离件,可在不降低亲水性的情况下提高强度,即使将隔离件变薄,也可防止隔离件的断裂和电极的贯通接触。另外,在上述专利文献 2 中,公开有混抄玻璃纤维、二氧化硅粉末以及硅溶胶形成封闭型铅蓄电池用的隔离件,对于以玻璃纤维为主体的隔离件含有电解液而相对极板的压力降低的问题而言,通过并用二氧化硅粉末和硅溶胶且与玻璃纤维混抄,即使含有电解液也不会降低相对极板的压力。

[0008] 根据上述专利文献 1 的隔离件,虽然可提高耐短路性、提高亲水性,但在实施例中只是公开有玻璃纤维板与涂布有二氧化硅的聚烯烃纤维 (有机纤维) 的无纺布相叠合而形成的隔离件的性能,在将这样的隔离件用于实际的阀控式铅蓄电池中并提供于实际应用条件下进行的重复深放电试验中时,关于是否有助于提高其耐短路性,或,即使有助于提高耐

短路性,其放电容量是否充足却丝毫未提及。另外,根据上述专利文献 2 的隔离件,通过混抄玻璃纤维、二氧化硅粉末以及硅溶胶,可以形成有助于维持压力的凝胶,尽管凝胶的形成很关键,但在实施例中却丝毫未提及如何在玻璃纤维和二氧化硅粉末中添加硅溶胶从而进行混抄,才能够形成凝胶的问题。

[0009] 如下所述,若使用上述专利文献 1、2 的隔离件,则即使想到了通过提高亲水性而提高耐短路性,可通过凝胶的形成所产生的压力的维持改善阀控式铅蓄电池的寿命性能,但是在阀控式铅蓄电池的制造过程中,上述专利文献 1、2 都没有提及如何以不妨碍生产性的提高的方式得以实现,也可以说不可能想到这样的问题。

## 发明内容

[0010] 本发明以解决上述专利文献 1、2 没有想到的课题为目的。

[0011] 鉴于上述的课题,本发明的阀控式铅蓄电池中,将在正、负极板之间介于隔离件的极板组收纳在电池槽内,在所述极板组和隔离件上保持电解液,其特征在于,所述隔离件为玻璃纤维和有机纤维的混抄板,所述电解液为添加了二氧化硅的硅溶胶(本发明的技术方案 1),有机纤维包含丙烯酸纤维、聚酯纤维及烯炔纤维的至少一种(本发明的技术方案 2),混抄板至少含有 60 质量%的玻璃纤维(本发明的技术方案 3),二氧化硅的添加量相对于电解液的质量为 1 质量%以上且 3 质量%以下(本发明的技术方案 4)。另外,所述阀控式铅蓄电池的制造方法是将在正、负极板之间介于隔离件的极板组被收纳在电池槽内,并通过进行电池槽内化成制造的制造方法,其特征在于,当进行电池槽内的形成时,在所注入的电解液中添加的二氧化硅的质量,相对于电解液的质量为 1 质量%以上且 3 质量%以下(本发明的技术方案 5)。

[0012] 根据本发明,在进行电池槽内化成时,通过在所注入的电解液中添加二氧化硅形成硅凝胶,并未对其制造过程做大的改动,可将电解液均匀地浸含在由玻璃纤维和有机纤维的混抄板构成的隔离件中,因此有助于提高阀控式铅蓄电池的耐短路性和寿命性能。

## 附图说明

[0013] 图 1 表示本发明的实施例的封闭型铅蓄电池的剖面图。

[0014] 图 2 是说明耐物理短路试验的图。

[0015] 图中:1- 负极板,2- 正极板,3- 隔离件,4- 极板组,5- 电池槽,6- 中盖,8- 注液口,9- 同极连接片,10- 控制阀,11- 上盖。

## 具体实施方式

[0016] 以下以本发明的实施方式为基础进行说明。

[0017] 图 1 是表示本发明的实施方式的阀控式铅蓄电池的剖面图,1 表示用公知的方法将负极活性物质填充到以膨化方式制作而成的由铅 -0.065% 钙 -0.5% 锡合金构成的负极格子体中,从而制作的负极板;2 表示用公知的方法将正极活性物质填充到以膨化方式制作的由铅 -0.065% 钙 -1.3% 锡合金构成的正极格子体中,从而制作的正极板;3 表示呈 U 字形包围所述正极板 2 的隔离件;4 表示 6 块负极板 1 与被隔离件 3 包围的 5 块正极板 2 相互叠层而制作成的极板组;5 表示收纳所述极板组 4 的聚丙烯制的电池槽;6 表示收纳所述

极板组 4 之后密封电池槽 5 的中盖。另外,9 表示将构成所述极板组 4 的 6 块负极板 1 以及 5 块正极板 2 分别互通连接的同极连接片。所述极板组 4 在大约 40kPa 的压力下加压而被收纳到电池槽 5 内。此时,极板组 4 的正极板 2 和负极板 1 之间的距离约为 0.9mm。

[0018] 图 1 所示的阀控式铅蓄电池是在电池槽 5 内收纳了极板组 4 后,用中盖 6 密封电池槽 5,从设置在中盖 6 上的注液口 8 注入电解液,进行电池槽化成,之后在注液口 8 处安装控制阀 10,在中盖 6 的上端安装上盖 11,从而制成的电池。为了证实上述本发明的效果,以下提供阀控式铅蓄电池的制作,并提供各种试验。

#### [0019] 阀控式铅蓄电池的制作

[0020] 作为隔离件 3,准备以下所述的三种:(A) 只由平均纤维径为  $0.8\mu\text{m}$  的玻璃纤维构成的隔离件;(B) 与平均纤维径为  $0.8\mu\text{m}$  的玻璃纤维一同混抄 9 质量%的平均纤维径为  $15\mu\text{m}$  的丙烯酸纤维、6 质量%的聚酯纤维、12 质量%的烯炔纤维而成的隔离件;(C) 在与平均纤维径为  $0.8\mu\text{m}$  的玻璃纤维一同混抄 9 质量%的平均纤维径为  $15\mu\text{m}$  的丙烯酸纤维、6 质量%的聚酯纤维、12 质量%的烯炔纤维而成的底板(mat) 分散平均粒子径为 15nm 的二氧化硅粉而成的隔离件。在分别使用了隔离件(A)~(C) 的阀控式铅蓄电池中,注入比重为 1.220 的作为电解液的稀硫酸从而进行电池槽化成,同时,在另一使用了(B) 的控阀式铅蓄电池中,将二氧化硅添加到稀硫酸中,以使在所配制的二氧化硅中电池槽化成后的质量比相对于电池槽化成后的电解液质量,以质量%(以下相同)计为 0.3%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、3.0%、5.0%、7.0%,配制成与比重为 1.220 的稀硫酸的硫酸根的量相同,通过混抄、搅拌形成硅溶胶,将形成的硅溶胶作为电解液注入到电池槽中,进行电池槽化成,分别制作成 5 个单元。制作成的电池的电压为 2V,初始容量为 25AH(5 小时率)。还有,二氧化硅使用日产化学工业制的スノーテックス 20(商品名)。还有,制作的控制式铅蓄电池设定成:将隔离件 3 是(A) 的为 a、隔离件 3 是(B) 的为 b、隔离件 3 是(C) 的为 c,在隔离件 3 为(B) 的当中,不添加二氧化硅的设为  $b_0$ ,添加 0.3%二氧化硅的设为  $b_1$ ,添加 0.5%二氧化硅的设为  $b_2$ ,添加 1.0%二氧化硅的设为  $b_3$ ,添加 1.5%二氧化硅的设为  $b_4$ ,添加 2.0%二氧化硅的设为  $b_5$ ,添加 3.0%二氧化硅的设为  $b_6$ ,添加 5.0%二氧化硅的设为  $b_7$ ,添加 7.0%二氧化硅的设为  $b_8$ (以下,简单称为电池 a、电池  $b_0$ ... )。

#### [0021] 充放电循环试验

[0022] 将最初各组制作的上述各阀控式铅蓄电池放入到温度为  $40^\circ\text{C}$  的恒温槽中,在将以下所示的“放电 1 → 放电 2 → 充电”做为一个循环的容易引起充电不足的条件下,提供于充放电循环试验,将放电 2 的放电电压降低到 1v 时的时刻作为寿命,其循环次数如表 1 所示。还有,表 1 所示的循环次数表示在每 5 个向试验提供的各电池中最大的数值。

[0023] 放电 1 :25A 的恒定电流放电 60 秒钟

[0024] 放电 2 :250A 的恒定电流放电 1 秒钟

[0025] 充电 :25A 的恒定电流充电 80 秒钟

[0026] 【表 1】

隔离件		电池	电解液中的二 氧化硅	寿命 循环次数	寿命原因
(A)	AGM (玻璃纤维 100%)	a	0%	15 万回	因物理短路造成的寿 命
[0027]	有机混抄 AGM	b <sub>0</sub>	0%	13 万回	因渗透短路造成的寿 命
		b <sub>1</sub>	0.3%	15 万回	因渗透短路造成的寿 命
		b <sub>2</sub>	0.5%	18 万回	因渗透短路造成的寿 命
		b <sub>3</sub>	1.0%	23 万回	因极板劣化造成的寿 命
		b <sub>4</sub>	1.5%	24 万回	
		b <sub>5</sub>	2.0%	24 万回	
		b <sub>6</sub>	3.0%	24 万回	
		b <sub>7</sub>	5.0%	24 万回	
		b <sub>8</sub>	7.0%	24 万回	
(C)	有机混抄 AGM+二氧化 化硅粉末	c	0%	18 万回	因渗透短路造成的寿 命

[0028] 仅从表 1 来看,任意一个控阀式铅蓄电池的直到寿命的循环次数都在 10 万回以上,任一隔离件都得到好的结果,但是为了调查达到寿命的原因,将各个电池拆卸,结果,在电池 a 中发现隔离件破损而在正负极板间有短路(short,物理短路)痕迹,在电池 b<sub>0</sub>、b<sub>1</sub>、b<sub>2</sub>、c 中发现隔离件的纤维的隙间有渗透短路(dendrite short)的痕迹,但在电池 b<sub>3</sub>、b<sub>4</sub>、b<sub>5</sub>、b<sub>6</sub>、b<sub>7</sub>、b<sub>8</sub> 的隔离件上既没有发现物理短路的痕迹也没有发现渗透短路的痕迹,只发现以正极格子体的腐蚀和正极活性物质的脱落而被认为是达到寿命的痕迹。

#### [0029] 深放电循环试验

[0030] 将下述各组制作的上述各阀控式铅蓄电池放入到温度为 40℃的恒温槽中,在以下所示的“放电→放置→充电”做为一个循环的条件下,提供于深放电循环试验。然后,将放电容量达到初始容量的 70%的时刻作为其寿命,其循环次数如表 2 所示。还有,表 2 所示的循环次数表示在每 5 个向试验提供的各电池中最大的数值。还有,对于电池 b 而言,为了明确是否发生渗透短路的临界点和二氧化硅添加量的上限,将 b<sub>2</sub>、b<sub>3</sub>、b<sub>5</sub>、b<sub>7</sub>、b<sub>8</sub> 作为对象。

[0031] 放电:在 5A 的恒定电流下,放电至放电电压成为 1.75V

[0032] 放置:恒定电流放电终止后 24 小时

[0033] 充电：在 2.5A 的恒定电流下，充电至放电容量的 130%

[0034] 【表 2】

[0035]

隔离件		电池	电解液中的 二氧化硅	寿命 循环次数	寿命原因
(A)	AGM (玻璃纤维 100%)	a	0%	400 回	因物理短路造成的寿命
(B)	有机混抄 AGM	b <sub>0</sub>	0%	200 回	因渗透短路造成的寿命
		b <sub>2</sub>	0.5%	220 回	因渗透短路造成的寿命
		b <sub>3</sub>	1.0%	600 回	因极板劣化造成的寿命
		b <sub>5</sub>	2.0%	610 回	
		b <sub>7</sub>	5.0%	650 回	
		b <sub>8</sub>	7.0%	650 回	
(C)	有机混抄 AGM+二氧化 化硅粉末	c	0%	220 回	因渗透短路造成的寿命

[0036] 从表 2 可以看出，在隔离件 3 为 (A) 的电池 a、隔离件 3 为 (B) 且未添加二氧化硅的电池 b<sub>0</sub>、隔离件 3 为 B 且添加二氧化硅以使电池槽化成前的质量比相对于稀硫酸为 0.5% 的电池 b<sub>2</sub> 以及隔离件 3 为 C 的电池 c 中，达到寿命时的循环次数为 200 ~ 400 回，相对于此，在隔离件 3 为 (B) 且添加了二氧化硅以使电池槽化成前的质量比相对于稀硫酸为 1.0%、2.0%、5.0%、7.0% 的电池 b<sub>3</sub>、b<sub>5</sub>、b<sub>7</sub>、b<sub>8</sub> 中，任意一个达到寿命的循环次数都在 600 回以上。另外，为了调查达到寿命的原因，将各电池拆卸，电池 a 中发现隔离件破损而在正、负极板间有短路（物理短路）的痕迹，在电池 b<sub>0</sub>、b<sub>2</sub>、c 中发现隔离件的纤维隙间有渗透短路（dendrite short）的痕迹，在电池 b<sub>3</sub>、b<sub>5</sub>、b<sub>7</sub>、b<sub>8</sub> 中发现隔离件上既没有物理短路的痕迹也没有渗透短路（dendrite short）的痕迹，只发现以正极格子体的腐蚀和正极活性物质的脱落而被认为是达到寿命的痕迹。

[0037] 耐物理短路试验

[0038] 进一步，当与上述深放电循环试验的情况相同地制作以下两组的 10 个电池时，在 5 块正极板 2 中，将位于中央的正极板 2 的正极格子体的侧面接线（图 2(a) 中 A 所示的部位）进行弯曲如图 2(b) 所示，再提供于所述的充放电循环试验，结果如表 3 所示。还有，表 3 所示的循环次数表示在每 10 个向试验提供的各电池中最大的数。该侧面接线的弯曲如图 2(c) 所示地通过将正极格子体以两端突出 10mm 的方式放在平板 (1) 上，在该格子体上放置

具有两端被弯曲的平板 (3) 的平板 (2), 将平板 (3) 向平板 (1) 的一侧弯曲 3mm 来进行。

[0039] 【表 3】

隔离件		电池	电解液中的 二氧化硅	寿命 循环次数	寿命原因
(A)	AGM (玻璃纤维 100%)	a	0%	15 万回	因物理短路造成的寿命
[0040]	有机混抄 AGM	b <sub>0</sub>	0%	13 万回	因渗透短路造成的寿命
		b <sub>2</sub>	0.5%	18 万回	因渗透短路造成的寿命
		b <sub>3</sub>	1.0%	23 万回	因极板劣化造成的寿命
		b <sub>5</sub>	2.0%	24 万回	
		b <sub>7</sub>	5.0%	24 万回	
		b <sub>8</sub>	7.0%	24 万回	
(C)	有机混抄 AGM+二氧化 化硅粉末	C	0%	18 万回	因渗透短路造成的寿命

[0041] 从表 3 可以看出, 隔离件 3 为 (A) 的电池 a 在电池槽化成终止时电压降低, 虽然不能提供于之后的充放电循环试验中, 但在隔离件 3 为 (B) 且没有添加二氧化硅的电池 b<sub>0</sub>, 隔离件 3 为 B 且以电池槽化成前的质量比相对于稀硫酸为 0.5% 的方式添加二氧化硅的电池 b<sub>2</sub>, 隔离件 3 为 (B) 且以电池槽化成前的质量比相对于稀硫酸为 1.0%、2.0%、5.0%、7.0% 的方式添加二氧化硅的电池 b<sub>3</sub>、b<sub>5</sub>、b<sub>7</sub>、b<sub>8</sub>, 隔离件 3 为 (C) 的电池 C 中, 任意一个电池达到寿命的循环次数都在 10 万回以上。将上述电池拆卸后, 与上述充放电循环试验相同地, 在电池 a 中发现隔离件破损而正、负极间有短路 (物理短路) 的痕迹, 在电池 b<sub>0</sub>、b<sub>2</sub>、c 中发现隔离件的纤维的隙间有渗透短路 (dendrite short) 的痕迹, 但在电池 b<sub>3</sub>、b<sub>5</sub>、b<sub>7</sub>、b<sub>8</sub> 中发现隔离件上既没有物理短路的痕迹也没有渗透短路 (dendrite short) 的痕迹, 只发现以正极格子体的腐蚀和正极活性物质的脱落而, 被认为是达到寿命的痕迹。

[0042] 另外, 对于该耐物理短路的试验, 将位于中央的正极板 2 的正极格子体的弯曲变成其两侧的负极板 1 的负极格子体的侧面接线弯曲、或 1 块正极板 2 的正极格子体和 2 块负极板 1 的负极格子体的弯曲, 都可取得同样的结果。

[0043] 以上可以看出, 本发明通过使用玻璃纤维中混抄有机纤维的隔离件作为隔离件 3, 添加二氧化硅, 以使电池槽化成后的质量比相对于稀硫酸为 1.0%、2.0%、5.0%、7.0%, 不仅提高了耐物理短路性, 也实现了耐渗透短路性的提高。但是, 在电池槽化成前将二氧化硅



添加到稀硫酸中形成硅凝胶并进行注入时,若二氧化硅的添加量成为 5.0%或 7.0%,则虽然也可以进行注入,但稀硫酸和二氧化硅混抄后在短时间内凝胶化,因此考虑到效果和成本或操作性,添加量优选 1 质量%以上且 3 质量%以下。

[0044] 上述实施例中,作为二氧化硅,虽然使用了日产化学工业制的スノーテックス 20(商品名),但也可以使用同公司制造的其它のスノーテックス(商品名)、或其它公司制造的二氧化硅例如,日本エアロジル公司制的エアロジル(商品名)。另外,在上述实施例中,作为在玻璃纤维中混抄的有机纤维,虽然使用了由 9 质量%的平均纤维径为 15 $\mu$ m 的丙烯酸纤维、6 质量%的聚酯纤维、12%质量的烯炔纤维构成的有机纤维,但这些可单独使用,也可使用由任意选择的两种构成的有机纤维,有机纤维在玻璃纤维中混抄的量从电解液的保液性出发,优选玻璃纤维至少为 60 质量%以上。还有,在上述实施例中,虽然作为丙烯酸纤维使用了含有 85 质量%以上且不到 100 质量%的丙烯腈的纤维,作为聚酯纤维使用了由 90 质量%以上的对苯二甲酸乙二酯、和 3 质量%以上且 8 质量%以下的乙二醇的共聚合物构成的纤维,作为烯炔纤维,使用了由乙烯聚合物构成的纤维,也可使用此外的丙烯酸纤维、聚酯纤维、烯炔纤维。

[0045] 产业上的可利用性

[0046] 如上所述,本发明有助于提高阀控式铅蓄电池的耐渗透短路性能,实现寿命性能的提高,因此,在产业上的可利用性大。

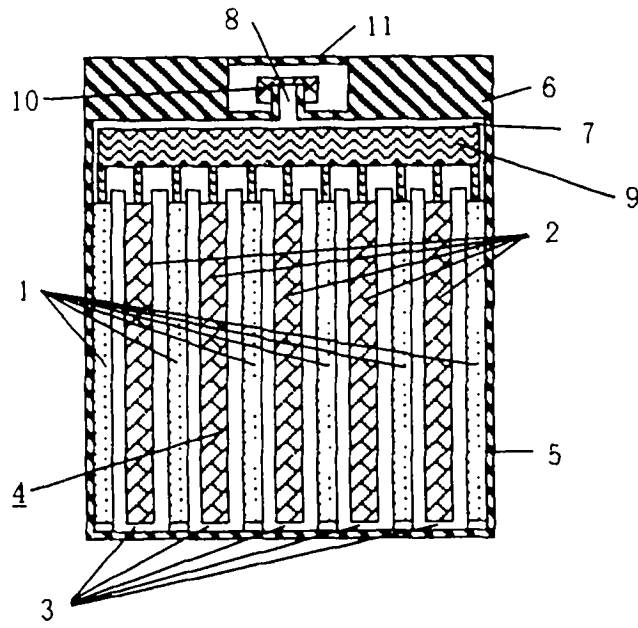


图 1

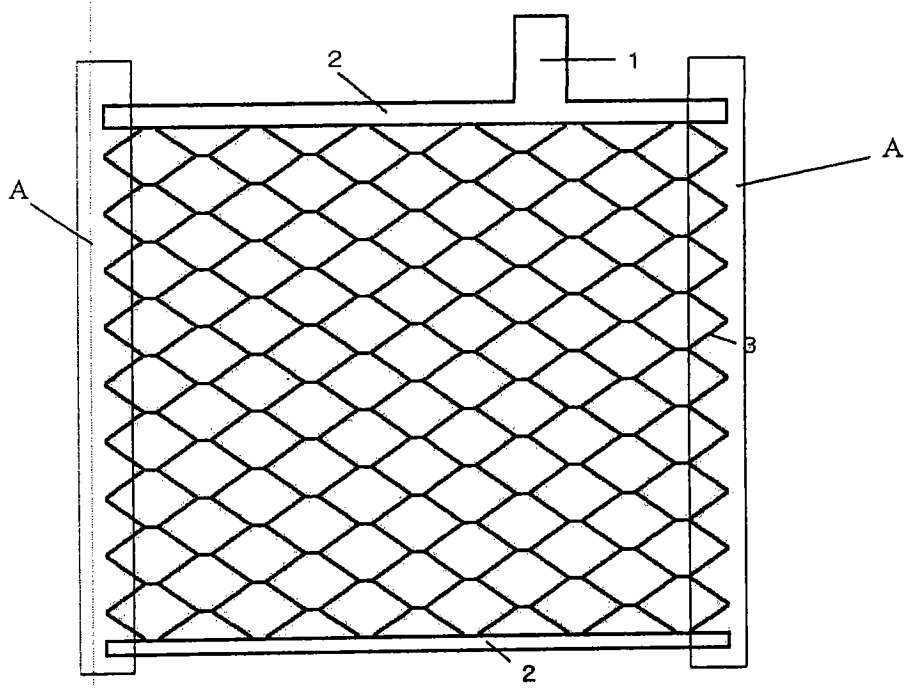


图 2(a)

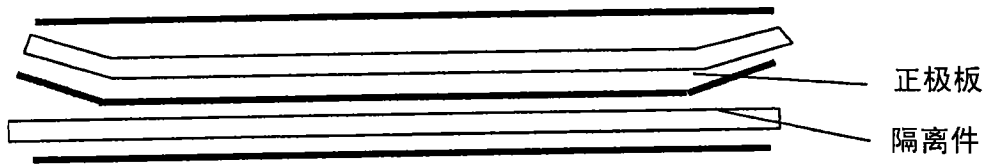


图 2(b)

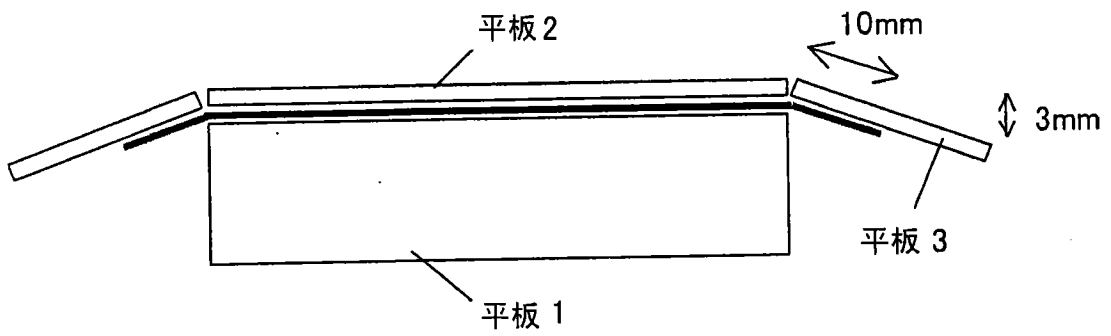


图 2(c)