

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880018369.8

[43] 公开日 2010年3月24日

[11] 公开号 CN 101682013A

[22] 申请日 2008.5.30

[21] 申请号 200880018369.8

[30] 优先权

[32] 2007.6.1 [33] US [31] 60/941,348

[32] 2008.5.30 [33] US [31] 12/129,790

[86] 国际申请 PCT/US2008/065239 2008.5.30

[87] 国际公布 WO2008/150967 英 2008.12.11

[85] 进入国家阶段日期 2009.12.1

[71] 申请人 达拉米克有限责任公司

地址 美国北卡罗莱纳州

[72] 发明人 J·凯文·威尔

杰弗里·K·钱伯斯

穆罕默德·奈哈 泰杰斯·R·沙阿

[74] 专利代理机构 北京王景林知识产权代理事务所

代理人 王景林

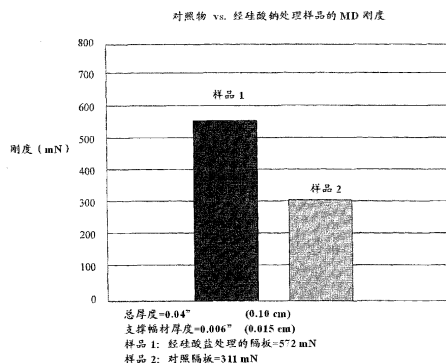
权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 3 页

[54] 发明名称

具有增强刚度的铅酸电池隔板

[57] 摘要

铅酸电池隔板，其包括具有前表面和后表面的多孔膜基底，所述前表面上具有多条加强筋。为了提高基底的刚度，可以把一层或多层刚性化材料的涂层粘附到基底表面的加强筋上。



1. 一种铅酸电池隔板，其包括：
具有前表面和后表面的多孔膜基底；
所述前表面具有多条加强筋；和
粘附于所述加强筋上的一层或多层刚性化材料的涂层。
2. 根据权利要求1所述的铅酸电池隔板，还包括粘附于所述前表面上的一层或多层所述刚性化材料的涂层。
3. 根据权利要求2所述的铅酸电池隔板，还包括按与所述加强筋呈某种程度垂直的方式粘附于所述前表面上的一层或多层所述刚性化材料的涂层。
4. 根据权利要求2所述的铅酸电池隔板，还包括：
粘附于所述隔板的一部分上的玻璃纤维毡，所述隔板的该部分选自：所述前表面、所述加强筋、所述后表面、或它们的组合。
5. 根据权利要求1所述的铅酸电池隔板，其中，所述刚性化材料选自：硅酸钠、丙烯酸类共聚物、聚乙烯醇、无机盐、或它们的组合。
6. 根据权利要求5所述的铅酸电池隔板，其中，所述刚性化材料为聚乙烯醇或硅酸钠。
7. 根据权利要求5所述的铅酸电池隔板，其中，所述刚性化材料为硅酸钠。
8. 根据权利要求1所述的铅酸电池隔板，还包括粘附到所述后表面上的一层或多层所述刚性化材料的涂层。
9. 根据权利要求8所述的铅酸电池隔板，其中，粘附到所述后表面上的所述一层或多层所述刚性化材料的涂层按选自以下的模式进行：随机模式、非随机模式、几何图案模式、或它们的组合。
10. 一种铅酸电池隔板的制造方法，其包括如下步骤：
提供具有前表面和后表面的多孔膜基底；
所述前表面具有多条加强筋；
把刚性化材料施加到所述加强筋上；以及

从所述刚性化材料中沉淀出一层或多层固体材料的涂层。

11. 根据权利要求 10 所述的方法，其中，所述刚性化材料选自：硅酸钠、丙烯酸类共聚物、聚乙烯醇、无机盐、或它们的组合。

12. 根据权利要求 11 所述的方法，其中，所述刚性化材料为聚乙烯醇或硅酸钠。

13. 根据权利要求 10 所述的方法，还包括如下步骤：

按与所述加强筋呈某种程度垂直的方式把所述刚性化材料施加到所述前表面上；以及

从所述刚性化材料中沉淀出一层或多层固体材料的涂层。

14. 根据权利要求 10 所述的方法，还包括如下步骤：

把所述刚性化材料施加到玻璃纤维毡上；以及

把所述玻璃纤维毡粘附到所述隔板的一部分上，所述隔板的该部分选自：所述前表面、所述加强筋、所述后表面、或它们的组合。

15. 根据权利要求 10 所述的方法，还包括如下步骤：

把一层或多层所述刚性化材料的涂层施加到所述后表面上；以及从所述刚性化材料中沉淀出一层或多层固体材料的涂层。

16. 根据权利要求 15 所述的方法，其中，按选自以下的模式把所述一个或多个所述刚性化材料的涂层粘附到所述后表面上：随机模式、非随机模式、几何图案模式、或它们的组合。

17. 一种 AGM 电池隔板，其包括：

玻璃微纤维基体：和

粘附于所述玻璃微纤维基体上的一层或多层玻璃材料的涂层。

18. 一种 AGM 电池隔板的制造方法，其包括如下步骤：

提供玻璃微纤维基体；

把刚性化材料施加到所述玻璃微纤维基体上；以及

从所述刚性化材料中沉淀出一层或多层固体材料的涂层。

19. 根据权利要求 16 所述的 AGM 电池隔板，其中，所述刚性化材料为硅酸钠。

20. 根据权利要求 16 所述的方法，还包括如下步骤：

施加所述刚性化材料之后用 pH 值为 1-6 的溶液洗涤所述玻璃微纤维基体；

从所述刚性化材料中沉淀出一层或多层固体材料的涂层；以及干燥所述玻璃微纤维基体。

具有增强刚度的铅酸电池隔板

相关申请

本申请要求享有2007年6月1日提交的序列号为60/941,348的共同待审临时申请的优先权。

技术领域

本发明涉及由具有增强刚度的多孔膜基底制成的铅酸电池隔板。

背景技术

电池是一种电化学装置，包括阳极、阴极、夹在阳极与阴极之间的隔板、以及润湿隔板并且在阳极与阴极之间进行离子导电(in ionic communication)的电解质。对于利用各种材料之间的电势进行发电的各种化学物质已有研究并且已经过商业化实施。一般可参见：

Besenhard, J.O., Ed., *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 1999; 和 Linden, D., Ed., *Handbook of Batteries*, Second Edition, McGraw Hill Inc., New York, NY, 1995, 上述两篇文献均以引用的方式并入本文。

电池隔板用于分隔电池的正、负电极，通常是容许离子从正、负极穿过的微孔性的。无论是汽车还是工业电池，铅/酸蓄电池中的电池隔板通常是具有支撑幅材和竖立在支撑幅材上的多条加强筋的微孔聚乙烯隔板。参见：Besenhard, J.O., Editor, *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany (1999), Chapter 9, pp.245-292。汽车电池的隔板通常制成连续的长度并卷成筒状(roll)，随后进行折叠，并且沿其边缘进行密封，从而形成接纳电池电极的袋。通常把工业(牵引)电池的隔板切成与电极板大约相等的尺寸。

使用多孔膜基底作为铅酸电池内的隔板是现有技术中已知的。一般来说，隔板是非活性的，不直接参与蓄电的电化学过程。在铅酸电池中，隔板保持正负电极之间的物理距离。隔板还使离子电流受到的阻碍尽可能小。不受阻碍的离子电荷转移需要许多直径尽可能最小的开放孔，用以防止由浮在电解质中的金属颗粒（即，铅）的沉积造成的电子桥连(electronic bridging)。

隔板通常具有均匀的厚度和均匀的孔分布。孔分布确保运行期间的整体电流密度均匀，实现电极的均匀充放电并获得最大的电池效率。由于制造商寻求降低生产成本，隔板被制得更薄，致使隔板更具柔性。当装配电池、特别是沿袋式隔板的折叠边缘装配电池时，柔性的增加可能会因为内部折曲而导致电池失效。在由于内部或外部的振动引起隔板变形时，柔性的增加也可能造成失效。铅酸电池隔板通常装配沿MD方向的加强筋，以强化隔板。铅酸电池隔板也可以在CMD方向上装配加强筋。然而，在MD方向、CMD方向、或两者组合的方向上的加强筋对隔板提供的刚度往往不足。因此，有必要提高铅酸电池隔板的刚度。

发明内容

铅酸电池隔板包括具有前表面和后表面的多孔膜基底，所述前表面具有多条加强筋。为了提高基板的刚度，可以在基底表面的加强筋上粘附一个或多个刚性化材料的涂层。

附图说明

图1是例示对照样品与经硅酸钠处理的样品进行比较的MD刚度的图表。

图2是例示对照样品与经硅酸钠处理的样品进行比较的MD/CMD刚度的图表。

图3是例示对照样品与经硅酸钠处理的样品进行比较的电阻(ER)的图表。

详细说明

本发明涉及铅酸电池隔板，所述铅酸电池隔板包括多孔膜基底和粘附于基底表面上的一个或多个刚性化材料的涂层。刚性化材料用于提高多孔膜基底在 MD 方向、CMD 方向、或两者组合的方向上的刚度。在电池隔板的制造期间，刚性化材料对多孔膜基底所提供的刚度是最相关的。

多孔膜基底（基底）可以由各种材料构成。合适的基底材料包括但不限于：聚烯烃（包括聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚甲基戊烯、它们的混合物、及它们的共聚物）、橡胶、酚醛树脂酚、玻璃毡、微孔 PVC、和烧结 PVC。聚丙烯（包括等规立构和无规立构的）和聚乙烯（包括 LDPE、LLDPE、HDPE、和 UHMWPE）、它们的共混物、及它们的共聚物是优选的聚烯烃。基底可以具有各种形状及尺寸。基底表面可以在沿 MD 方向、CMD 方向、或两者组合方向上装配加强筋。在本发明的一个实施方案中，基底表面是平的。在另一实施方案中，基底表面具有沿 MD 方向上的多条加强筋。在又一实施方案中，基底具有前表面和后表面，前表面具有沿 MD 方向上的多条加强筋。在另一实施方案中，具有前表面和后表面的基底具有沿 MD 方向及 CMD 方向上的多条加强筋。在又一实施方案中，具有前表面和后表面的基底在前表面及后表面上均具有沿 MD 方向上的多条加强筋。在又一实施方案中，具有前表面和后表面的基底在前表面及后表面上均具有沿 MD 方向及 CMD 方向上的多条加强筋。

把刚性化材料涂布到加强筋的表面上，以刚性化基底。合适的刚性化材料包括能够在不阻碍通过基底的离子流的情况下提高多孔膜基底刚度的任何物质。合适的材料包括但不限于：硅酸钠、丙烯酸类共聚物、聚乙烯醇（如在纺织行业中用于调理织物的聚合物）、和无机盐（硫酸钠和氯化钠）。随着刚性化材料中溶剂的蒸发，诸如玻璃(SiO_2)或 PVA 的固体材料的涂层将沉淀出来并填补表面的空隙。刚性化材料在基底表面上形成多孔涂层，由于孔的堵塞，这样造成的电阻增加很小乃至没有电阻的增加。可以采用任何常规的方式对溶液进行干燥。

在本发明的一个实施方案中，刚性化材料可以是商购自得克萨斯州达拉斯的西方化学公司（Occidental Chemical Corporation）的硅酸钠溶液。硅酸钠溶液可以是基于碱性的那种，pH值可以为11至12。施加的硅酸钠溶液可以是未稀释浓度的，或者是用水稀释成低浓度的。随着硅酸钠溶液中溶剂的蒸发，玻璃材料(SiO_2)的涂层沉淀出来并填补表面的空隙。在另一实施方案中，刚性化材料可以是聚乙烯醇(PVA)。

为了在MD方向、CMD方向、或两者组合方向上提高刚度，可以按任何随机、非随机、或几何图案的模式把刚性化材料施加到基底表面上。在本发明的一个实施方案中，可以把刚性化材料施加到基底的加强筋上，从而把MD方向上的刚度提高到2至3倍。在另一实施方案中，按照与沿MD方向上的加强筋保持某种程度的垂直取向的任意几何图案模式，把刚性化材料施加到基底表面上，由此可以把CMD方向上的刚度提高到2至3倍。在又一实施方案中，为了提高MD方向、CMD方向、或两者组合方向上的隔板刚度，可以把刚性化材料施加到前表面、后表面、或这两者上的加强筋上。在又一实施方案中，为了提高MD方向、CMD方向、或两者组合方向上的隔板刚度，可以把刚性化材料施加到加强筋、隔板的前表面、隔板的后表面、或它们的任意组合上。

图1和2示出当用刚性化材料涂布铅酸电池的隔板时所达成的有很大差别的实施方案。使用诸如Messmer-Buchel的K-416型测试装置，按诸如TAPPI T-556或ISO-2493的标准测试程序测定每个样品的刚度，其中，弯曲角为30度，弯曲长度为5毫米。图1所示为对照隔板与用硅酸钠处理的隔板之间的比较。测定的对照样品的刚度为311mN，而本发明用硅酸钠处理的样品的测定刚度为572mN。这就是说，硅酸钠刚性化材料使刚度提高了84%。图2所示为对照样品与用硅酸钠处理的样品的比较，测量的是这两种样品在MD方向上以及在CMD方向上的刚度差别。样品1和3是未经处理的对照物，样品2和4每个都是经硅酸钠刚性化材料处理过的。样品1在MD方向上的测定刚度为4357mN，相比的样品2的测定刚度为6628mN。这就是说，

MD 方向上的刚度提高了 52%。样品 3 在 CMD 方向上的测定刚度为 1401mN，相比的样品 4 的测定刚度为 2766mN。这就是说，CMD 方向上的刚度提高了 97%。

图 3 是对照样品与用硅酸钠处理的样品相比较的电阻(ER)示例表。对照样品的电阻(ER)为 29.7 毫欧-平方英寸，相比用硅酸钠处理的样品显示的 ER 为 24.7 毫欧-平方英寸，减小了 17%。

上述的铅酸电池隔板还可以包括粘附于多孔膜基底的玻璃纤维毡，所述多孔膜基底上具有用以提高 MD 方向、CMD 方向、或两者组合方向上的刚度的前述刚性化材料。通过这种过程，刚性化材料使玻璃毡附着到隔板上，并且大大提高了玻璃毡本身的刚度。所获得的刚度随施加刚性化材料的数量和方向而有所不同。在本发明的一个实施方案中，可以把玻璃纤维毡粘附于隔板的任意部分，包括但不限于隔板的前表面、隔板的后表面、加强筋、或它们的组合。在另一实施方案中，附着玻璃纤维毡的隔板使 MD 和 CMD 方向上的刚度均提高到 5 至 6 倍。在又一实施方案中，上述的铅酸电池隔板还可以包括粘附于多孔膜基底的非织造毡，所述多孔膜基底上具有用以提高 MD 方向、CMD 方向、或两者组合方向上的刚度的前述刚性化材料。

刚性化材料还可以用来改变玻璃纤维毡的物理特性，例如提高自身穿刺特性、拉伸强度、和破裂角强度。在本发明的一个实施方案中，用硅酸钠溶液处理之后，玻璃纤维毡的穿刺特性可以提高到 2 倍。

本发明还公开了由一系列步骤组成的铅酸电池隔板的制造方法。第一步提供具有前表面、后表面、和前表面上的多条加强筋的多孔膜基底。第二步把刚性化材料施加到加强筋上，接下来从所述刚性化材料中沉淀出一层或多层固体材料的涂层。在上述方法的一个实施方案中，刚性化材料选自：硅酸钠、丙烯酸类共聚物、聚乙烯醇、无机盐、或它们的组合。在又一实施方案中，刚性化材料是硅酸钠或聚乙烯醇。在另一实施方案中，刚性化材料是玻璃材料的溶剂蒸发时沉淀出来的硅酸钠。

铅酸电池隔板的制造方法还可以包括附加步骤。所述附加步骤包

括:按与加强筋呈某种程度垂直的方式把刚性化材料施加到前表面上,接下来从刚性化材料中沉淀出一层或多层固体材料的涂层,其中,刚性化材料可选自上述任何材料。

铅酸电池隔板的制造方法还可以包括附加步骤。所述附加步骤包括:把刚性化材料施加到玻璃纤维毡上,接下来把玻璃纤维毡粘附到隔板的一部分上,所述隔板的该部分选自:前表面、加强筋、后表面、或它们的组合。

铅酸电池隔板的制造方法还可以包括附加步骤,包括把一层或多层刚性化材料的涂层施加到隔板的后表面上,接下来从刚性化材料中沉淀出一层或多层固体材料的涂层。在本发明的一个实施方案中,可以按选自以下的模式把一层或多层刚性化材料的涂层粘附到后表面上,该模式选自:随机模式、非随机模式、几何图案模式、或它们的组合。

刚性化材料还能够改变可在吸收玻璃毡(AGM)电池中用作隔板的玻璃纤维基体的挠曲特性。AGM 电池需要隔板具有微小的开放通道,从而容许氧从正电极流向负电极,但阻碍电解质的自由流动。把刚性化材料喷到 AGM 玻璃纤维基体上,然后,用 pH 值为 1-6 的溶液洗涤,以加速玻璃的沉淀。得到的 AGM 隔板在电池内部的压力下更具弹性。另外,AGM 隔板具有更大的孔体积,在电池运行期间可以使隔板当中能储存更多的电解质。在本发明的一个实施方案中,硅酸钠溶液用作刚性化材料。

本发明还公开了由一系列步骤组成的 AGM 电池隔板的制造方法。第一步提供玻璃微纤维基体,接下来把刚性化材料施加到基体上,然后,从刚性化材料中沉淀出一层或多层固体材料的涂层。在本发明的一个实施方案中,刚性化材料是玻璃材料的溶剂蒸发时沉淀出来的硅酸钠。

AGM 电池隔板的制造方法还可以包括下列步骤:在施加刚性化材料之后,用 pH 值为 1-6 的溶液洗涤玻璃微纤维基体,接下来从刚性化材料中沉淀出一层或多层固体材料的涂层。最后一步是,干燥玻

玻璃纤维基体。

实施例

以下是按上述说明使用硅酸钠的一些具体实施例：

1. 超高分子量聚乙烯(UHMWPE)微孔电池隔板由达拉米克有限责任公司(Daramic LLC)提供。该膜代表一种本领域的技术人员常见于铅-酸储能装置中的典型隔板。基底包括厚度为 0.007 英寸(0.018 cm)的平微孔支撑幅材和从支撑幅材上突出 0.019 英寸(0.048cm)高的加强筋；因此，隔板的总厚度是 0.026 英寸(0.066cm)。把未经稀释包含 14%的 Na_2O 和 27%的 SiO_2 的硅酸钠溶液(Sigma-Aldrich 化学公司)施加到突出的加强筋的表面上。后续涂层重量为 $5\text{-}10\text{g/m}^2$ 。把隔板和经涂布的加强筋放入常规烘箱中~1 分钟，在 80°C 下进行干燥。使用 Messmer-Buchel 抗弯仪测量硅酸钠处理之前和之后的刚度。在此实施例中，MD 刚度提高了 57%。

2. 超高分子量聚乙烯(UHMWPE)微孔电池隔板膜由 Daramic 有限责任公司提供。该膜代表一种本领域的技术人员常见于铅-酸储能装置中的典型隔板。基底包括厚度为 0.007 英寸(0.018cm)的平微孔支撑幅材和从支撑幅材上突出 0.015 英寸(0.038cm)高的加强筋；因此隔板的总厚度是 0.023 英寸(0.058cm)。在此实施例中，把组成与实施例#1 中所用相同的未经稀释的硅酸钠溶液施加到非织造玻璃毡上，施加厚度为 0.010 英寸(0.025cm)。玻璃毡(欧文斯康宁公司, Owens Corning Corp.)是电池隔板制造领域的技术人员使用的典型一种；该材料的典型基重为 40g/m^2 。施加到玻璃毡上的硅酸钠涂层典型重量为 $50\text{-}100\text{g/m}^2$ 。把由硅酸钠润湿的玻璃毡施加到 UHMWPE 隔板的设有加强筋的表面上，然后，在常规强制通风烘箱中 80°C 放置~2 分钟。在 Messmer-Buchel 抗弯仪器上测试玻璃毡/隔板复合体，所得的 MD 刚度比市售的 Daramic 有限责任公司的对照物提高到 5.5 倍。CMD 刚度也相比对照物样本提高到 5.5 倍。

3. 用上面实施例#1 和 2 中使用的硅酸钠溶液喷淋微纤维玻璃 AGM 隔板(Hollingsworth & Vose Co.)。紧接着硅酸盐的施加后，通过

气压喷雾法施加 pH 值为 3 的缓冲溶液，从而实现 pH 值的中和，并使玻璃沉淀在 AGM 基体之内。经处理的 AGM 隔板在 80°C 下干燥 5 分钟。比较回弹性的方式是，以恒定的压力压缩经处理的样品，同时监测厚度的变化。实验表明，当对隔板面施以相同的压力时，经处理的材料显示出超过对照物的显著的抗压缩性。

4. 超高分子量聚乙烯(UHMWPE)微孔电池隔板膜由 Daramic 有限责任公司提供。该膜代表一种本领域的技术人员常见于铅-酸储能装置中的典型隔板。基底包括厚度为 0.007 英寸(0.018cm)的平微孔支撑幅材和从支撑幅材上突出 0.019 英寸(0.048cm)高的加强筋；因此，隔板的总厚度是 0.026 英寸(0.066cm)。把水解聚乙烯醇(PVA)的 98% 饱和溶液(Sigma-Aldrich 化学公司)施加到隔板膜的整个平支撑幅材表面上。把隔板和经涂布的支撑幅材放入常规烘箱中 80°C 干燥大约 5 分钟。使用 Messmer-Buchel 抗弯仪测量 PVA 处理之前和之后的刚度。在此实施例中，MD 刚度提高了至少 50%。对支撑幅材完全涂布的隔板进行 ER 测定(最有说服力的情况)，观察到 PVA 涂层在酸中完全溶解，致使 ER 相当于未经涂布的对照隔板。

(在上面的实施例 4 中，当把相同的 PVA 溶液只施加到加强筋上时，没有可测量的刚度提高。再按实施例 4，当以各种垂直的模式把相同的 PVA 溶液施加到支撑幅材上时，刚度的提高达到 20-50%。)

在不偏离实质及基本属性的情况下，本发明可以有其它形式的实施方式，因此，应当参照所附的权利要求书而非前述的说明书确定本发明的保护范围。

图1
对照物 vs. 经硅酸钠处理样品的 MID 刚度

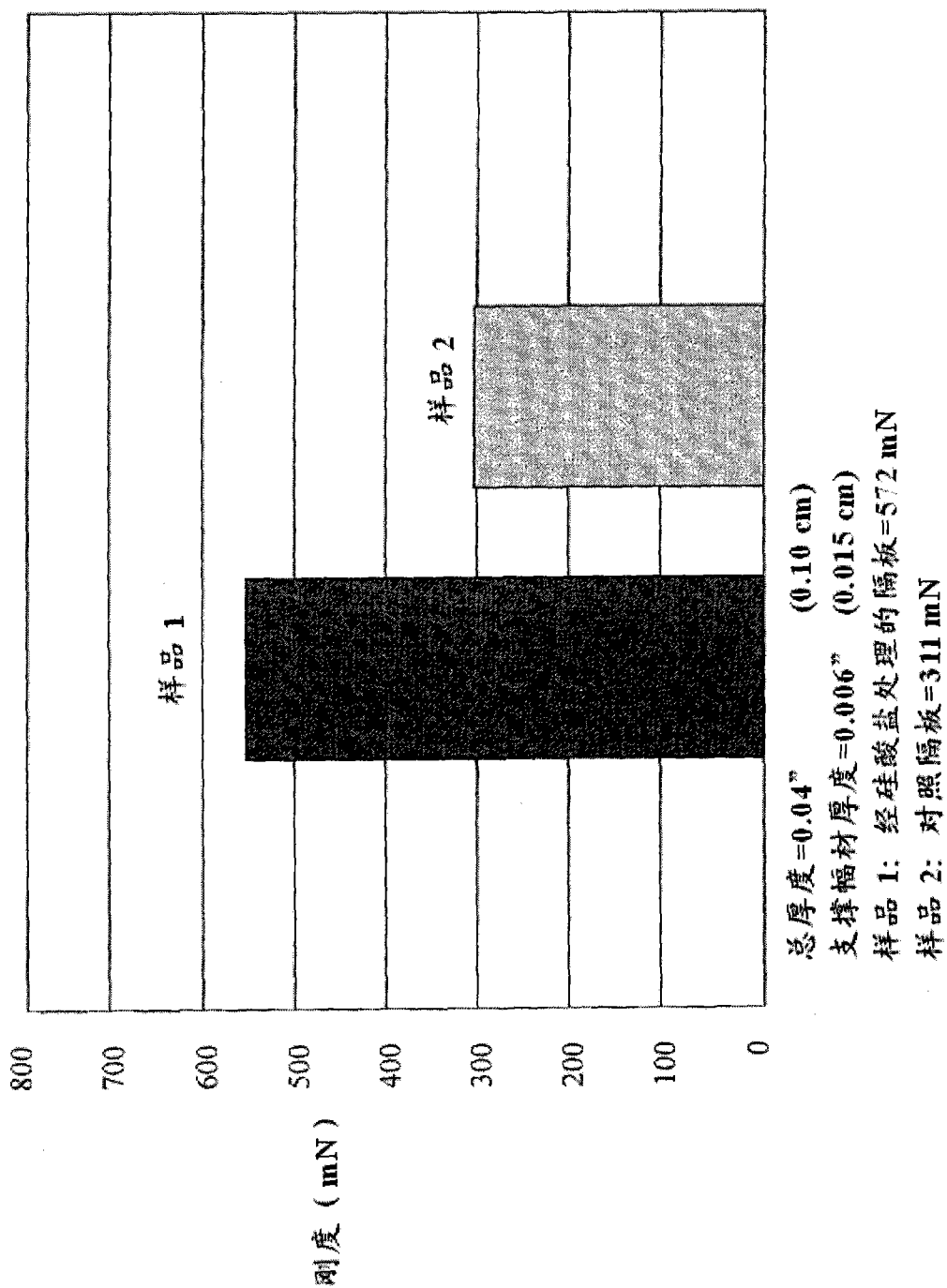
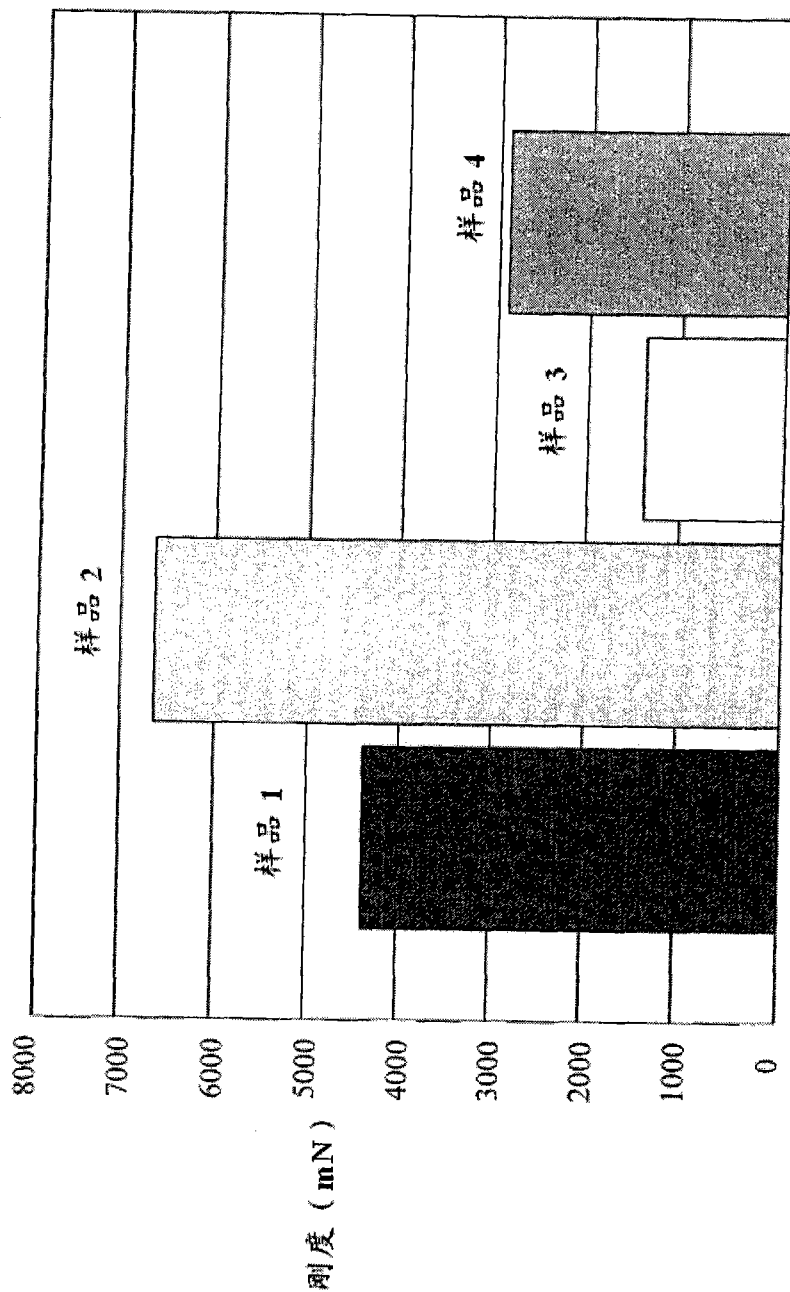


图 2

产品对照物 vs. 经硅酸盐处理样品的 MD/CMD 刚度



支撑幅材厚度=0.012" (0.030cm)

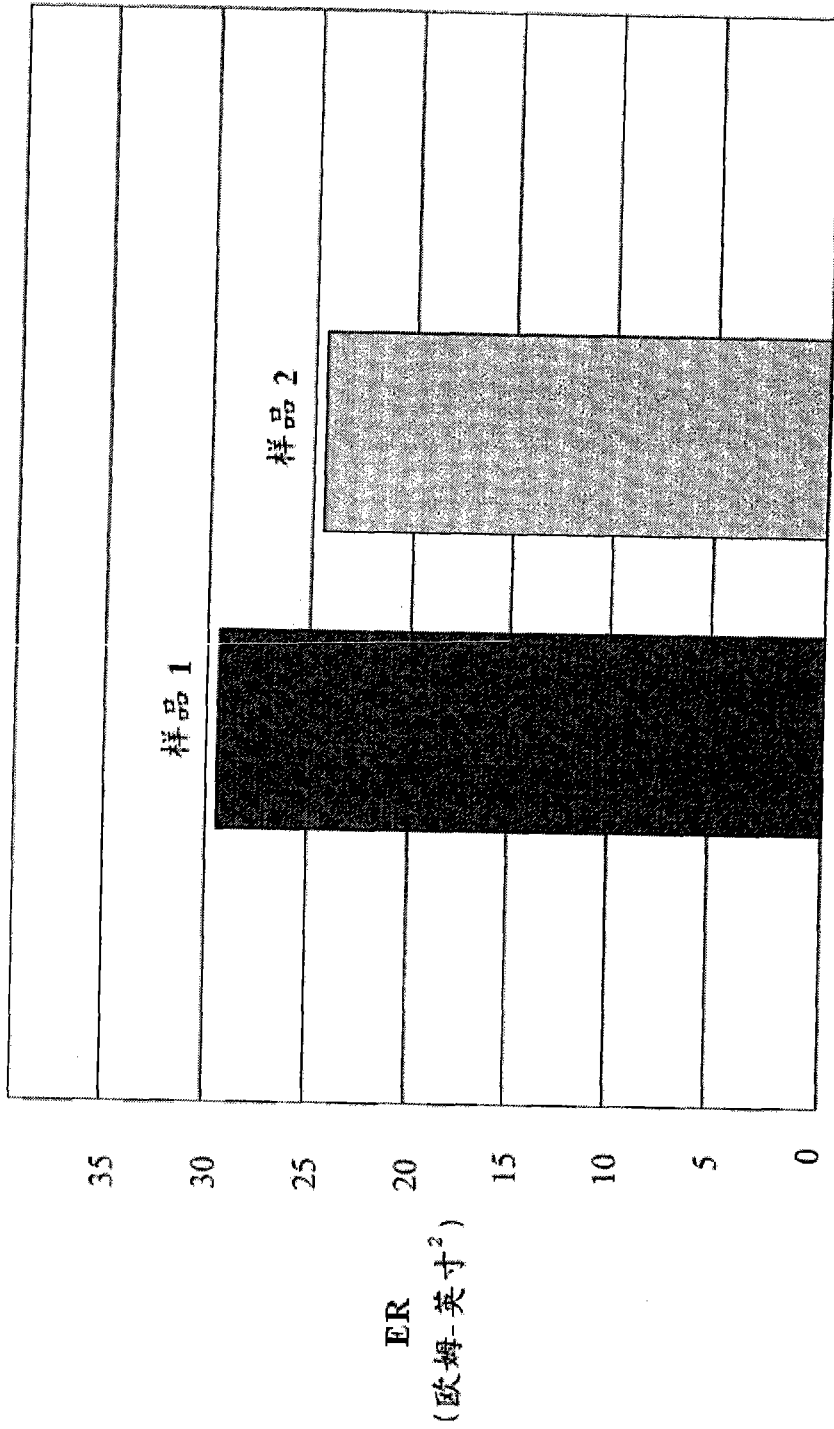
样品 1: 对照物, 具有玻璃 刚度 MD=4357 mN

样品 2: 本发明, 具有玻璃 刚度 MD=6623 mN

样品 3: 对照物, 具有玻璃 刚度 CMD=1401 mN

样品 4: 本发明, 具有玻璃 刚度 CMD=2766 mN

图 3
对照物 vs. 经硅酸盐处理的电阻值



总厚度=0.04" (0.10 cm)
支撑幅材厚度=0.006" (0.015 cm)
样品 1: 对照物, 具有玻璃 ER=29.7
样品 2: 本发明, 具有玻璃 ER=24.7