

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 10/52

H01M 2/12



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99804973.5

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1164005C

[22] 申请日 1999.2.11 [21] 申请号 99804973.5

[30] 优先权

[32] 1998.2.11 [33] US [31] 09/022336

[86] 国际申请 PCT/IB1999/000364 1999.2.11

[87] 国际公布 WO1999/041798 英 1999.8.19

[85] 进入国家阶段日期 2000.10.11

[71] 专利权人 威廉 E·M·琼斯

地址 巴哈马弗里波特

[72] 发明人 威廉 E·M·琼斯 H·A·瓦纳斯

J·克拉珀 C·E·萨波塔

E·F·普里斯

审查员 高天柱

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

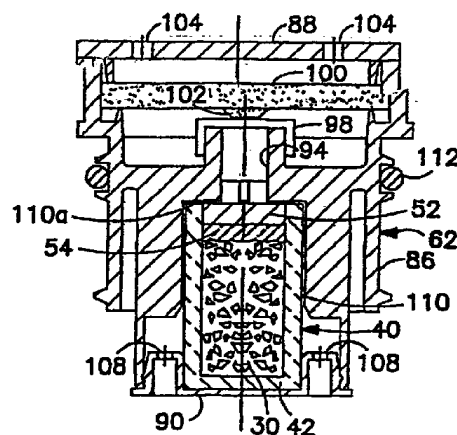
代理人 郑建晖 林长安

权利要求书 4 页 说明书 14 页 附图 9 页

[54] 发明名称 催化剂在备用阀控式铅酸电池中的使用

[57] 摘要

阀控式铅酸(VRLA)电池在稍微超过电池开路电压值的充电电压值下充电,在正极和负极分别产生预定量的氧气和氢气,并且在充电期间的延长期间上负极趋于放电,该改进包括通过例如使用位于电池中的催化剂把部分氧气和部分该预定量的氢气催化转化成水来控制电池中的氧气量,从而抑制充电期间负极放电的趋势。



1. 一种电池, 包括:
 - 密封外壳 (10);
 - 位于外壳 (10) 内的正极 (14);
 - 5 位于外壳 (10) 内与正极 (14) 相互间隔开的负极 (16);
 - 在所述外壳 (10) 内与所述正极 (14) 和负极 (16) 接触的电解质 (20);
 - 所述外壳 (10) 内的气体空间 (26);
 - 减压阀 (12), 该减压阀使气体从外壳 (10) 内逸出并且防止来自外壳 (10) 外部的氧气接触所述负极 (16);
 - 10 其特征在于, 该电池还包括:
 - 与所述气体空间 (26) 形成气体连通的透气性催化剂容器 (42), 所述容器由具有其尺寸能够使气体通过的微孔的火焰阻止材料构成, 同时该材料起到防火层的作用, 所述催化剂容器 (42) 包围在透气性
 - 15 疏水涂层 (56) 内; 以及
 - 布置在所述催化剂容器内用于把氧气和在外壳 (10) 内产生的氢气转化成水的催化剂 (30)。
2. 按照权利要求 1 的电池, 还包括:
 - 对电池充电的装置, 充电电压值超过电池开路电压的值。
- 20 3. 按照权利要求 1 的电池, 其特征在于, 所述电解质 (20) 是适合铅酸电池的固化电解质。
4. 按照权利要求 2 的电池, 其特征在于, 对电池充电的装置提供不间断电流。
5. 按照权利要求 2 的电池, 其特征在于, 对电池充电的装置提供
- 25 间歇电流。
6. 按照权利要求 1 的电池, 其特征在于, 所述催化剂容器 (42) 固定到所述减压阀 (12) 上, 以便能够与所述减压阀 (12) 一起从外壳 (10) 中取出。
7. 按照权利要求 1 的电池, 其特征在于, 所述催化剂 (30) 包括
- 30 0.0005 克至 0.025 克活性材料的催化剂量。
8. 按照权利要求 1 的电池, 其特征在于, 所述疏水涂层 (56) 包括聚四氟乙烯。

9. 一种在蓄电池中复合气体的装置(40), 包括:
透气性催化剂容器(42), 所述催化剂容器由具有其尺寸能够使气体通过的微孔的火焰阻止材料构成并且该材料起到防火层的作用;
布置在所述催化剂容器(42)内的催化剂(30); 以及
5 包围所述催化剂容器(42)的透气性疏水涂层(56)。
10. 按照权利要求9的装置(40), 其特征在于, 所述催化剂容器(42)由陶瓷材料构成。
11. 按照权利要求9的装置(40), 其特征在于, 所述透气性疏水涂层(56)包括聚四氟乙烯膜。
- 10 12. 按照权利要求11的装置(40), 其特征在于, 所述聚四氟乙烯膜具有在0.0508毫米-0.0762毫米范围内的厚度。
13. 按照权利要求11的装置(40), 其特征在于, 所述聚四氟乙烯膜具有0.22微米的孔径。
14. 按照权利要求10的装置(40), 其特征在于, 通过将所述催
15 化剂容器(42)浸泡在聚四氟乙烯溶液中来形成所述透气性疏水涂层(56)。
15. 按照权利要求14的装置(40), 其特征在于, 所述透气性疏水涂层由下面步骤形成:
(1) 将所述催化剂容器(42)浸渍在聚四氟乙烯溶液中,
20 (2) 通过在100°C-120°C之间的温度下加热所述浸渍过的催化剂容器(42)来使其干燥。
16. 按照权利要求10的装置(40), 其特征在于, 所述催化剂容器(42)具有15.24毫米的外径、9.652毫米的内径, 并且包括氧化铝-瓷。
- 25 17. 按照权利要求9的装置(40), 其特征在于, 所述透气性疏水涂层(56)包括聚四氟乙烯。
18. 按照权利要求17的装置(40), 其特征在于, 所述催化剂容器(42)具有在其端部的开孔(50), 通过开孔(50)添加催化剂(30), 所述开孔由环氧树脂密封闭合。
- 30 19. 按照权利要求11的装置(40), 其特征在于, 具有多层的所述聚四氟乙烯膜。
20. 按照权利要求9的装置(40), 其特征在于, 催化剂(30)包

括 0.0005 克至 0.025 克活性材料的量。

21. 一种用于密封阀控式铅酸电池的排气组件，该电池具有密封外壳（10）和在所述外壳内的气体空间（26），所述排气组件包括：

5 排气主体（64），气体通过排气主体从外壳（10）内侧排放到外壳外侧；

在所述排气主体内的减压阀元件（98），以使过量气体从外壳（10）内逸出并且防止外壳外侧的气体进入外壳内；

10 支承在所述排气主体（64）上的透气性催化剂容器（42），当所述排气组件（12）密封电池时该催化剂容器与所述气体空间（26）是气体连通的，所述催化剂容器（42）由具有其尺寸能够使气体通过的微孔的火焰阻止材料构成，同时该材料起到防火层的作用，所述催化剂容器包围在透气性疏水涂层（56）内；以及

布置在所述催化剂容器（42）内用于把氧气和在电池内产生的氢气复合成水的催化剂（30）。

15 22. 按照权利要求 21 的排气组件，其特征在于，所述透气性疏水涂层（56）包括聚四氟乙烯。

23. 按照权利要求 21 的排气组件，其特征在于，所述排气主体（64）具有支承所述催化剂容器（42）的凹口（92）和固定到所述排气主体的定位器（90），该定位器用于将所述催化剂容器固定在所述凹口内。

20 24. 按照权利要求 21 的排气组件，还包括固定到所述排气主体（64）用于支承所述催化剂容器（42）的笼架（72），所述催化剂容器（42）固定在所述笼架内。

25. 按照权利要求 24 的排气组件，其特征在于，所述笼架（72）固定在所述排气主体的底侧。

25 26. 按照权利要求 24 的排气组件，其特征在于，所述笼架（72）包括开孔（78），并且所述排气主体（64）包括延伸到所述开孔内的配合销（80）。

27. 按照权利要求 26 的排气组件，其特征在于，所述配合销（80）被热桩以将所述笼架（72）固定到所述排气主体（64）。

30 28. 一种用于密封阀控式铅酸电池的排气组件（62），该电池具有密封外壳（10），外壳（10）包括在所述外壳内的电解质（20）和气体空间（26），所述排气组件包括：

排气主体(64)，气体通过排气主体从外壳(10)内侧排放到外壳外侧，所述排气主体具有顶部和底部；

在所述排气主体内的减压阀元件(98)，使过量气体从外壳(10)内逸出；以及

- 5 其内盛放有催化剂的催化剂容器，该催化剂容器是透气的并且是疏水的，以使气体能够通过所述催化剂容器而同时防止所述电解质进入该催化剂容器，所述催化剂容器还包括火焰阻止材料，以防止火焰通过所述催化剂容器，该催化剂容器由所述排气主体支承，以便当所述排气组件密封所述电池时，该催化剂容器与所述气体空间连通。

- 10 29. 按照权利要求 28 的排气组件(62)，其特征在于，所述火焰阻止材料包括能够使气体通过但防止火焰通过的微孔。

30. 按照权利要求 29 的排气组件(62)，其特征在于，所述催化剂容器包括聚四氟乙烯的透气性疏水涂层。

- 15 31. 按照权利要求 30 的排气组件(62)，还包括固定到所述排气主体(64)底部的笼架(72)，所述催化剂支承在所述笼架内。

32. 按照权利要求 29 的排气组件(62)，其特征在于，所述透气性疏水涂层(56)包括聚四氟乙烯。

- 20 33. 按照权利要求 30 的排气组件(62)，其特征在于，还包括一个固定到所述排气主体的定位器(90)，该定位器具有气体能够通过的开孔(108)。

催化剂在备用阀控式铅酸电池中的使用

相关申请

- 5 本申请是1997年11月12日提交的国际申请 No. PCT/US97/20445 的部分继续申请，它要求1996年11月12日提交的美国临时申请 No. 60/030854 的权益。

技术领域

- 10 本发明涉及用催化剂提高备用阀控式铅酸（VRLA）电池的使用寿命，并且涉及一种催化剂装置，该装置可应用于最好是把过量氧与电池中产生的氢复合的其它电池。

背景技术

- 15 VRLA 电池的结构在图 1 中示意表示。类似于通常的流量电池（flooded cell），有至少两个电极或极板：正极板和负极板。每个极板由收集电流的板栅和存储能量的活性材料构成。然而，VRLA 电池在两个方面与流量电池不同。

- 20 首先，没有将极板浸入在电解质的液体浴槽中，而是将极板夹在固化的电解质中，该电解质在极板之间提供氧传输的气体通道。在一种 VRLA 电池中，电解质固化在海绵状隔板中，该隔板通常由吸收性的玻璃纤维制成。多数电解质吸收在隔板中。这种 VRLA 电池被称为“吸收玻璃网”型或 AGM 电池。另一种示例的 VRLA 电池称为“胶体电池”，其中用胶体电解质代替传统流量电池中使用的该类液体电解质。本发明也可应用于这种 VRLA 电池。已期望使用液体电解质的第三种阀控式电池，它是在此引用供参考的 U.S. 专利申请 No. 08/738160 的主题。这种新的电池被称为“半流量”电池以区别于流量电池和传统的 VRLA 电池。认为本发明可应用于这种电池以及意图使过量氧和氢复合的其它电池。然而，为清楚起见，下面的描述仅根据 AGM 电池。

- 25 VRLA 电池和流量电池之间的第二个区别是：通过简单的喷嘴使流量电池的出口通到大气，而通过单向阀使 VRLA 电池排气。单向阀的目的是使气体能够从电池逸出以防止电池过压并且防止空气侵入，空气中的氧会氧化负极板并使负极板放电。（注意，流量电池的负极板通过浸入在酸性电解质中受到保护，但是 VRLA 电池的负极板暴露出

并且很容易受电池中的自由氧损坏)。

至于充电时的任何铅酸电池中,正极板上产生氧,一些氧腐蚀正极板栅。这是铅酸电池的基本特性且不能避免。

5 正极板栅的腐蚀速率是 VRLA 电池中必须平衡或补偿的两个关键反应之一以便防止使用寿命短的问题。该速率取决于电池设计。例如,两个薄板栅由于其较大的表面积而比相同容量的单个厚板栅腐蚀更快。不同的合金也有不同的腐蚀速率。

10 负极板栅受阴极保护而通常不会腐蚀。然而,构成负极的材料在电池设计中起重要作用,这是因为如果电池搁置在开路中,该材料具有自放电的固有趋势。该放电伴随着氢形成。自放电反应速率表现为 VRLA 电池中必须平衡以避免寿命问题的第二个关键反应。

对于电池用户, VRLA 电池比传统流量电池有重要好处。一个好处是玻璃网隔板固定的电解质即使外壳或箱漏泄或倒置也不会从电池中泄漏。另一好处是电池的水消耗降低,因此降低了相关的维护成本。

15 VRLA 电池在许多备用的应用方面很成功地代替了传统的“流量”电池,例如,在电话和计算机系统中作为不中断供电的电源。这种成功在很大程度上是基于制造商的断言,即 VRLA 电池将提供整个 20 年的使用而无需添加任何水。

20 然而,从两年多的深入实验室实验收集的证据表明该断言过度理想化。这在较高的工作温度下尤其正确,例如在 90°F (32°C) 下多数 VRLA 电池在更短的时间期间内趋于失效。该问题在下面将更详细描述。

首先,通过背景技术注意到 VRLA 电池按照被称为“氧循环”的公知原理工作,“氧循环”使电池能够在水消耗量降低的情况下工作。

25 图 1 示意表示充电中的 VRLA 电池。正极板产生的氧气渗透到玻璃网隔板而与负极板直接接触(例如,由此产生的大部分氧气能从正极板迁移到负极板。),而不是象在流量电池中那样在电解质表面起泡并且离开电池。结果是负极立即“去极化”,即,负极板电压降低至接近于开路值。

30 该低电压使负极板产生更少的氢,这样,实际上氧循环抑制了产生的氢量。然而,并不能排除氢的产生(正如错误认为的那样),但尽可能将其降低到最小值即开路值,例如约 20-约 80cc/天/100 安培

小时（在 30°C）。

在负极板表面上，氧与来自电解质的氢离子（加上必要的电子，为清楚起见没有示出）复合，重新形成水。因此，电池的水消耗量降低很多。

- 5 基于该模型，工业为许多应用制造了成千上万的 VRLA 电池。在许多这些应用中，该电池成功地运行并被其用户接受。然而，令人惊奇的是，在一些商业应用中，高质量、大功率的电池出现容量降低和寿命短的严重问题。这些电池包括装备有高耐蚀性正极板栅的被设计成寿命较长的那些电池。问题的程度是设计成 20 年使用寿命的电池可能
- 10 能在少至 5 年或甚至更短的时间内失效（规定为 80%或更小的容量）。

各个电池制造商企图把该失败（包括本领域中已观察到的失败）的责任归咎于制造缺陷或消费者滥用。当该失败仍在继续时，研究已表明对于该失败存在其它原因。

- 15 本发明涉及在 VRLA 电池的设计和运行方面的改进，并且可应用于期望复合氧的其它类型的电池。

W097/15958 A1:

- 相同申请人的本专利文献用于被称为“半流量”电池的一种新电池。其不同于传统流量铅酸电池，半流量电池包含类似于在传统阀控铅酸电池（VRLA 电池）中使用的减压阀并且使负极暴露于液体电解质
- 20 之上的气体空间中。使用催化剂可以提供除了把电极暴露于气体空间中之外所产生的附加效果，然而，没有公开催化剂装置的特定实施例，并且没有指出需要把催化剂包围在疏水涂层中。

美国专利 3832238 (Marui 等):

- Marui 等公开了非阀控式电池使用的并且固定在电池外部的的气体
- 25 回收装置。所公开的特定气体回收装置没有减压阀。而且，Marui 等的参考文献没有包围容器的透气性疏水涂层，其指出水能通过催化剂容器并且为之提供了非疏水性的特定容器部分（见第 5 栏，行 15-18）。该参考文献没有涉及阀控电池。

发明内容

- 30 按照本发明，提供一种在充电电压值稍微超过电池的开路电压值下对阀控式铅酸（VRLA）电池充电的方法。该电池包括间隔开的正极和负极以及夹在其间的包含电解质的隔板装置，其中，在电池充电期

间，在正极和负极分别产生预定量的氧气和氢气，部分氧气趋于通过含电解质的隔板装置迁移到负极并且导致其去极化，并且其中在正极也形成氢离子，氢离子迁移到负极形成量小于所述预定量的氢气，该负极在充电期的延长时间上趋于放电。该改进包括通过把部分氧气和
5 部分该预定量的氢气催化转化成水来控制电池中的氧气量，从而抑制充电期间负极放电的趋势。

按照本发明的另一方面，提供一种具有密封外壳和其内有气体空间的电池。相互间隔开的正极和负极位于外壳内。电解质与正极和负极接触。减压阀使气体从外壳内逸出并且防止来自外壳外部的氧气接
10 触负极。把氧气和外壳内产生的氢气转化成水的催化剂定位成与外壳内的气体空间以气体方式连通。

本发明的另一实施例提供一种具有催化剂装置的电池，催化剂装置具有位于电池内的、与其内的气体相连通的透气性催化剂容器。该容器由火焰阻止材料构成，该材料具有适当大小的微孔以使气体通过
15 该微孔，同时该材料是防火层。该容器包围在透气性的疏水性涂层内以防液体通过。把氧气和氢气转化成水的催化剂布置在催化剂容器内。该催化剂装置与易于插入且能从密封电池外壳中拆卸的减压阀结合。

本发明的研究起源于实验，实验表明工业质量 VRLA 电池具有备用
20 浮动使用的共同问题。该问题是它们连续地损失容量—甚至在充电时也是如此。而且，该问题与电池的制造商和制造电池的工艺无关。如上所述，设计成 20 年使用寿命的电池在少至 5 年或甚至更少年内就失效。从本发明下面的详细描述可以预料本发明提供一种改进的电池，它能克服与现有技术 VRLA 电池相关的上述问题。VRLA 电池使用
25 催化剂提供的优越效果包括：

- 1) 降低到达负极的氧量，由此使负极稍稍极化；
- 2) 降低电池的水损失；以及
- 3) 降低每个电池所需的浮动电流。

附图说明

- 30 图 1 表示 VRLA 电池的示意横截面图；
图 2 表示平衡 VRLA 电池中气体和离子流动的示意横截面图；
图 3 表示不平衡 VRLA 电池中气体和离子流动的示意横截面图；

图 4 是描述从传统 VRLA 电池（左）和装备有催化剂的 VRLA 电池（右）的相对气体释放的条形图；

图 5 表示装备有催化剂的 VRLA 电池的示意横截面图；

图 6 表示 VRLA 电池使用的优选催化剂装置的示意横截面图；

5 图 7 表示结合减压阀和图 6 所示催化剂装置的 VRLA 电池的排气组件的透视图；

图 7A 表示图 7 所示结合组件的减压阀部分的透视图；

图 7B 表示图 7 所示结合组件的催化剂笼架部分的侧视图；

10 图 8 表示使用图 6 所示催化剂装置的 VRLA 电池的排气组件另一实施例的透视图。

图 8A 表示图 8 所示组件的横截面图。

图 8B 表示图 8 所示排气主体的横截面图。

具体实施方式

A. 催化剂的使用

15 参见图 1，本发明的 VRLA 电池具有密封外壳 10，外壳 10 设有减压（单向）阀 12。具有活性材料的正极 14 位于外壳 10 内。具有活性材料的负极 16 也位于外壳 10 内并且与正极间隔开。这些电极大体呈板状。含电解质的隔板装置 18 夹在正极和负极之间并且电解质 20 包含在隔板装置中。实际上所有电解质都包含在隔板装置中，电池中没有“自由”电解质。

认为最广泛使用的 VRLA 电池包括如下：正极，包括例如铅合金、优选铅钙合金的导电材料和由 PbO_2 构成的活性材料；负极，包括铅、优选工业上称为“海绵铅”的基本上纯铅的细分颗粒；和稀硫酸的电解质。

25 正极和负极 14、16 通常由连接片电连接到正极端子和负极端子 22、24，正如本领域通常所讨论的。

外壳中的气体空间 26 由外壳内壁、正负极和隔板装置确定。

30 通常在连续基础上并且长期例如超过 5 年对电池充电。在电池充电方面在此使用的词“连续”意指不间断电流、以及间断电流例如脉动电流。

如上所述，按照本发明的 VRLA 电池在电压值稍微超过电池的开路电压值下充电，开路电压值例如是通常约 2.15V。术语“稍微超过”

指在有间断电流的应用中高出电池开路电压不超过约 0.3V 的值。在充电期间不间断电流的应用中充电电压值最好高出电池开路电压不超过约 0.2V。

在导致本发明研发的工作中，广泛研究得出结论：现有技术 VRLA 5 电池的设计制造出电化学“不平衡”的电池。解释如下。

在 VRLA 电池中有控制氢产生的两个基本反应。它们是：（1）正极板栅的腐蚀；和（2）负极活性材料的自放电。正极板栅的腐蚀产生氢离子 28，氢离子 28 迁移到负极 16，在此与来自外部电路的电子复合形成氢气。由此形成的氢气从负极 16 析出。与该氢气产生的同时，10 负极 16 由于单独的自放电化学反应也产生氢气。为保持负极充分充电，必须使由从正极迁移的离子和电子所形成的氢气量等于自放电反应损失的氢气量。

如果上述两个反应精确地产生同样相等量的氢，电池良好平衡，也就是说，如果氢离子 28（由正极板栅腐蚀形成）能够形成的氢气量15 精确地等于负极板放电形成的氢气量，则电池平衡。

在该平衡电池内，没有过量氧气产生而导致负极 16 放电。理论上电池保持其容量直到电池干涸或由于一些其它正常情况而失效。在该意义上，平衡电池似乎是完美的 VRLA 电池。能够制造该完全平衡电10 池，但是难以制造长寿命例如约 15 年-约 20 年的平衡电池。

20 为了产生足够的氢离子 28 来平衡离开负极的相当大量的氢气，认为该正极板栅的腐蚀速率相当高。这通常由薄板制造电池来完成，然而电池具有相对短的寿命。具有讽刺意义的是，如果通过提高正极板栅的耐蚀性来努力改进该电池的寿命，电池在相对短的时间期间将变得不平衡并且电池寿命劣化，这是由于负极放电而变得较差的。由耐25 蚀合金制造的相对厚的正极板栅产生的氢气少于抵抗正常负极放电所需要的氢气。

具有相对高耐蚀性的正极板栅的电池目前正在制造和出售。研究表明，该电池被测量出具有 5: 1 的不平衡比，也就是说，在全充电时从正极迁移的氢离子形成的氢量仅是支持负极所需量的五分之一。30 其它实验表明该比例高达 7: 1。

图 2 表示具有额定 100Ah（安培小时）容量的理想平衡 VRLA 电池中的气体和离子流动的图。负极板释放的氢量在 80ml/天的条件下测

量。氧的形成说明如下。在图 2 中, 假定腐蚀反应消耗的氧是 40ml/天。因为氧从电池的水中移出, 因此从正极板到负极板的相应氢离子相当于 80ml/天的氢气。(更精确地, 当离子到达负极板时, 离子转化成气体的量)。该氢气的量等于负极板释放的氢气的量。因此, 电池平衡。

在图 2 中标记“氧循环”的其它反应不产生任何过量气体, 因此在该分析中被忽略。

图 3 表示相同 100Ah 容量的不平衡电池的类似流动图。在这种情况下, 正极板栅的耐蚀性比图 2 的例子好四倍, 这样, 反应中消耗仅 10ml/天的氧。从正极板栅腐蚀留下的氢离子相当于仅 20ml/天, 即, 提供从负极板发散的 80ml/天氢气所需的四分之一。这意味着负极板将化学放电成硫酸铅和水。负极板不仅放电, 而且很快速放电—即以开路速率的四分之三。换句话说, 如果根本不充电, 放电也几乎同样快。

传统知识表明必须提高电池电压和充电电流以防负极放电。然而, 由于正极板已经受过充电(相对于流量电池中的通常仅约 50-约 80mV 的极化, AGM 电池中正极极化通常是 120mV), 提高电压将进一步降低正极板栅寿命并且会不理想地提高电池温度。

因此, 目前长寿命 VRLA 电池导致的问题是一基本问题。如果正极板栅由高耐蚀性材料制造而使其持续长时间, 则电池不能产生足够的氢离子(加电子)来保持负极充电和有效。因此, 随着正极板栅的耐蚀性提高, VRLA 电池具有更显著的自毁趋势。

为解决负极板最终放电的电池固有不平衡问题, 本发明提供克服电池中“过量”氧的装置, 例如, 防止氧循环的部分氧到达负极板。参照图 5, 为了把“过量”氧与长寿命设计的 VRLA 电池中提供的氢气复合来除去“过量”氧, 该装置包括位于 VRLA 电池的气体空间 26 中的复合催化剂 30。

优选催化剂材料是在氧化铝或碳上淀积的 0.5%钯。能使用其它催化剂, 例如, 铂族、碳化钨、或甚至 1913 年爱迪生使用的热线。催化剂定位成与 VRLA 电池的气体空间 26 连通并且可靠地对氢和存在的相对小量的氧气加以复合。

催化剂 30 和其在电池中的位置的设计细节应当考虑本领域中公知

的因素。例如，应当避免催化剂 30 受到电解质的酸溅射。在 VRLA 电池中使用催化剂的优点是该电池中使用的酸的比重通常是 1.300，而不是流量电池中更经常使用的酸比重 1.225。这使电池中的气氛更干燥，并且如果借助催化剂形成的水使其润湿，就能起到干燥催化剂的作用。简而言之，传统的催化剂能够得到在此描述的效果。

优选把催化剂定位在减压（单向）阀 12 中（见图 5），这样就能容易地被插入电池和从电池中取出。在优选实施例中，催化剂呈片状，保持在多孔陶瓷容器 30 中。

另一方面，催化剂能位于与减压阀分离的催化剂箱内。

10 图 5 的实施例表示位于箱内的单个电池。应当明白本发明期望定位在箱中的多个电池。

在按照本发明的 VRLA 电池中使用催化剂将不同于在充电的传统流量电池中使用催化剂。通过背景技术应当注意，按照法拉第定律，在标准温度和压力（STP）下 1Ah 产生 418mL 氢和 209mL 氧。在流量电池中，尤其是在高充电速率下，多数气体逸出电池。然而，为了降低水消耗，催化剂通过基本上复合所有气体能用于把相对大量的气体转化成水。基本上，催化剂用于流量电池中以把充电电流在电极产生的大量氢氧气复合成水。

20 实际上，这需要大的催化装置并产生大量的热。例如，在 30 安培下对大的 600Ah 叉车电池充电。复合所产生气体的催化剂在每个电池上必须耗散约 50 瓦电灯泡的功率。

与传统流量电池相反，VRLA 电池很不同。例如，VRLA 电池本质上是“复合”电池，它以使电解导致的水损失最小的方式发挥作用。由电池自身实现 VRLA 电池中的氧循环，氧循环效率为 95%或更高。这意味着按照本发明使用催化剂能够复合电池中产生的相对小量的 H_2/O_2 ，例如，电池中产生氧的约 2-约 8%。因此，按照本发明使用的催化剂量相对于流量电池所需的量要小并且在催化剂处产生的热量较低。例如，在 0.3 安培或小于 1 瓦/电池的总量下对大的 600Ah 备用 VRLA 电池充电。而且，约 95%的功率被氧循环本身吸收，仅剩下部分功率瓦特用于催化剂耗散。这与流量电池中使用催化剂的相关技术明显不同。简而言之，按照本发明使用催化剂的主要目的是从不平衡的电池设计中基本上连续地去除很少量的全部氧-过量氧并且将其转化成

水，由此防止或阻止负极放电并降低电池干涸速率。

在用于运行叉车的电池中包含 VRLA 电池的申請中也已报道过有关催化剂的使用。该催化剂的使用类似于与上述流量电池相关的催化剂使用，这是因为包含大量氢氧气的复合并且使用了与本发明中不同的工作参数。

在叉车应用或者其它深度放电或“循环”应用中，电池必须从全放电状态很快充电以便叉车能在下一班工作中使用。为了对电池快速充电，必须提高电压。这就提高了电流并且破坏了电池本身复合氧气的能
10 力。由于这种情况出现，该电池正如流量电池一样开始电解大量氢气。为努力降低水消耗，可使用催化剂复合大量氢气，正如催化剂在流量电池中的使用。

与叉车电池充电相关的上述循环应用与备用（固定）应用的明显区别在于前者依靠使用相对高的电压充电。例如，在循环或深放电应用中，电池通常每天充电和放电，充电电压常常高于 2.4V/电池。由
15 于电解而引起的放气较高，或许期望使用催化剂来复合这些气体。使用低至 2.35V/电池的充电电压将非常不合实际，因为这使充电时间太长。

另一方面，在备用应用中，备用电池经常“浮充”或基本上连续充电，这样充电电压极大地低于循环应用中使用的充电电压。浮动充
20 电的典型 VRLA 电池在约 2.25V/电池下充电。产生相对少量的气体。在该应用中使用催化剂被本领域的技术人员当成多余。把 VRLA 电池连续地浮动在 2.35V 将降低其寿命，但是，如果基本连续地充电（包括间断的短的停止）例如脉动充电，则可以使用该电压。

下面的例子包括本发明实施例的描述。也提出了比较例子。

25 例子

首先的两个例子示意说明与传统现有技术 VRLA 电池相关的问题。
比较例子 C1 和 C2

对已连续浮动（充电）并且在 80°F（26.7℃）下两年未动的两个高质量 VRLA 电池分别进行容量实验。两个都严重失效，一个产生 75%
30 容量，而另一个产生仅 60%容量。电池中的参比电极表明由于限制负极容量而不限制正极容量引起参比电极失效。在设计成 20 年寿命的电池中，负极已在仅两年使用中放电。因为实验本身并没对电池实施

任何将解释这种连续放电的异常的行为，显然传统现有技术的设计有根本错误。

下面的例子示意说明本发明的实施例。上面也描述了比较实施例。

例子 1

- 5 为实验在长寿命 VRLA 电池中催化剂的效果而构成一特别实验。把十个电池安装在控制于恒温 90°F (32.2°C) 下的水浴槽中。在各种电压下对电池充电并且把从每个电池释放的气体收集在玻璃容器内。五个电池装备有按照本发明的催化剂装置（此后称“催化剂电池”）。其余五个电池作为标准控制电池，即此后称为“控制电池”的现有技术电池。参比电极安装到每一组中的一个电池内，以测量负极电位。
- 10 结果令人印象深刻。在少于一天内催化剂电池上的负极板极化。这表明它们没有放电。反之，控制电池上的负极板处于开路或稍低，正如该电池的一般情况，并且几乎在一定程度上放电。此外观察到落在催化剂电池上的充电电流小于控制电池的值的一半。经过许多个月在许多不同的充电电压下进行的气体测量也表明催化剂电池的气体释放比控制电池几乎低 5 倍。这暗示着对于催化剂电池寿命增加 5 倍才会干涸。也观察到控制电池的气体释放不稳定，而催化剂电池的气体释放相对均匀。

- 对于在 2.25v. p. c. 下充电的控制电池(图 4 的左侧)和在 2.21v. p. c. 下充电的催化剂电池(图 4 的右侧)，在图 4 中以图示形式示出气体释放结果。改进程度难以夸大。催化剂电池以比控制电池的理论可能最小值低 5 倍的速率放气，控制电池即是未改进的 VRLA 电池。鉴于该结果，值得注意的是，根据基本理论限制，充电中的传统 VRLA 电池不会比开路释放更少的氢气。（这是广泛公知的 Berndt 定律）。
- 20 然而该实验中使用的催化剂电池突破了该基本障碍，释放的气体比开路时少 5 倍。据信该改进原因是由于传统 VRLA 电池不能复合氢气而催化剂电池则能够。

- 由另一基本限制确定放气的更低范围，即，正极板栅腐蚀的速率。如果催化剂放置在由高质量、20 年寿命的正极板栅制备的传统不平衡 VRLA 电池中，预计能持续整个 20 年并且不会由于干涸或负极放电而过早失效。
- 30

B. 具有优选催化剂装置的实施例

参照上面描述和图 6 示意性地描述适合 VRLA 电池使用的优选气体复合催化剂装置 40。催化剂装置 40 具有火焰阻止材料形成的透气催化剂容器 42。容器 42 呈柱状，具有柱状壁 44、内侧 46 和外表面 48。适当的材料包括具有微孔网眼的氧化铝-瓷和氧化铝-石英制成的陶瓷，微孔网眼使氧气、氢气和复合水蒸气能够通过壁 44，同时防止能在电池外壳 10 内的容器 42 外侧点燃气体的火焰通过壁 44。90%氧化铝-10%瓷的陶瓷材料可加热到 2000°F (1093.3℃) 形成直径约 1 英寸 (2.54cm) 的圆柱形容器 42，外径为 0.6 英寸 (1.52cm) 以及具有约 40 微米 (40μm) 微孔的最小壁厚约 0.10 英寸 (0.254cm) 的容器 42 被发现是合适的。认为例如某些塑料的其它材料适合形成阻燃透气容器 42。

以粒状提供的催化剂 30 布置在内侧 46，催化剂 30 优选为在碳或氧化铝上淀积的 0.5%钯。通过容器开孔 50 使容器 42 充满催化剂 30。容器 42 内钯 (活性催化剂材料) 的量优选约 0.0005g，对通常的 VRLA 电池优选在约 0.0005g-约 0.025g 的范围内。

适合在催化剂装置 40 情况下使用的环氧树脂 52 用来密封闭合容器开孔 50。在约 1/16 (0.159cm) -1/8 英寸 (0.318cm) 深的开孔 50 中的填料 54 保持环氧树脂 52 就位，同时环氧树脂 52 固化。填料 54 优选由不带有如有机物质等任何材料的陶瓷纸构成，有机物质将影响催化剂 30 的作用。

透气性疏水涂层 56 包围容器 42 以使如水和硫酸等液体不能透过，同时允许气体 (氢气、氧气和水蒸气) 通过。理想的是，涂层 56 也是疏油的，即，当电池内有油存在，例如从隔板渗出了将影响催化剂 30 的浸出液时，不允许该油通过。

适当的透气性疏水涂层 56 由包围容器 42 的聚四氟乙烯 (PTFE) 形成。适当的 PTFE 膜包括厚 3 密耳 (0.0076cm)、密度 0.9g/cm³ 和延伸率 70%的军用规格密封带；另一种是厚 2.0 密耳 (0.005cm)、微孔尺寸 0.22 微米 (0.22μm) 的商用级别密封带。在一个实施例中，以适当长度和宽度使用这些带来围绕容器 42 缠绕 4 次并且具有超过容器 42 之顶端和底端 58、60 延伸的侧端，然后弯曲侧端并且紧靠端 58、60 将其压平以包围整个容器 42。这些带自粘合形成液密隔离层。

为由陶瓷构成的容器 42 提供透气性疏水涂层 56 的另一方法是用

PTFE 粉末轻度涂覆陶瓷容器的外表面 48 并且在约 600°F (315.6°C) 的炉中烧结其上有 PTFE 粉末的容器约 30 分钟。一种可能的粉末是 DuPont 出售的氟添加剂聚四氟乙烯 9002-84-0。

提供涂层 56 的第三种方法是在 PTFE 基溶液中浸泡陶瓷容器 42。

- 5 适当的 PTFE 溶液包括非晶氟聚合物, 例如 DuPont 公司制造的 TEFLON AF®; 在异丙醇中的 PTFE 乳液(例如, DuPont 公司的 KRYTOX DF/IPA®); 全氟烷基-甲基丙烯酸共聚物(例如, DuPont 公司的 ZONYL®8740); 调聚物 B 磷酸二乙醇胺盐(DuPont 公司的 ZONYL®9027)。对于这些溶液, 容器 42 浸入该溶液, 然后在约 100°C-约 120°C 之间的温度下在炉中通过焙烧干燥。然后必须在去离子水中清洗全氟烷基-甲基丙烯酸共聚物以活化该物质。
- 10

- 应当明白在此使用的术语“包围”, 即“透气性疏水涂层 56 包围容器 42 以使液体不能透过”是指在最小程度上能透气的那部分容器 42 具有透气性疏水涂层 56。例如, 用于密封闭合容器开口 50 的不透气的环氧树脂 52 无需被涂覆, 虽然从实际观点出发是涂覆涂层作为膜、将该膜施加在整个容器 42 上以包围容器来确保更少泄漏危险的液密涂层。
- 15

- 在操作中, 催化剂装置 40 复合氢气和氧气以形成水蒸气。氧气和氢气通过透气性疏水涂层 56 和透气性催化剂容器 42 到达催化剂 30, 在此复合成 H₂O 蒸气, H₂O 蒸气以类似方式从装置 40 排出。
- 20

- 为说明某些因素而设计催化剂装置 40。一个因素是能防止催化剂 30 接触液体。例如水和水溶液(如硫酸电解质)的液体会影响催化剂的作用。甚至当电解质固化时电解质的悬浮微粒微滴和其它形式的液体可能存在于 VRLA 电池内。使用能透过气体的如 PTFE 的疏水隔层形成不能渗透液体的隔层。
- 25

- 另一个因素是催化剂上化学反应产生的能量。氧和氢的复合是能产生热量和火焰的高放热反应, 火焰能点燃电池外壳内的气体或使催化剂退化。在 U.S. 专利 Nos. 3930890 和 4810598 中披露的非 VRLA 电池中所用的公知催化剂装置使用散热装置或电解质来散失热能。U.S. 专利 4002496 中所示的另一种催化剂装置把催化剂包围在透气性容器中, 透气性容器又放在冷凝容器中, 冷凝容器中复合形成的冷凝水干扰气体内流, 从而控制反应速率和温度。
- 30

当 VRLA 电池使用的催化剂复合了相对小量 H_2/O_2 时,认为由放热复合产生的热量不会呈现许多过量热量和火焰的危险。无需防止催化剂装置受到过量热量。尽管如此,为安全起见,把火焰阻止材料用于容器 42 以防任何火焰点燃电池外壳内的气体,由此为过量气体的不可预见情况提供安全系数。如果存在过量的可复合气体,认为催化剂容器 42 中的微孔在复合速率上起到节气阀作用。当气体产生速率增加时, H_2/O_2 复合成水蒸气的速率以及水蒸气通过催化剂容器 42 中的微孔的传输速率将增加。这又将减慢气体通过相同微孔的速率,由此控制复合速率。

10 催化剂装置 40 优选与减压阀 12 (也称排气组件) 结合,减压阀 12 容易插入电池外壳 10 中和从电池外壳 10 中取出。在图 7、7A 和 7B 中示意表示该排气组件 62 的一个实施例。该组件 62 包括减压阀 12,正如现有技术公知的减压阀,它包括:排气主体 64;具有开孔的顶盖 66,气体通过开孔排气;以及在主体 64 内的减压阀元件(未示出),
15 减压阀元件必要时释放过量气体以防止电池外壳 10 内过压,但防止气体从外壳外侧进入。用于 VRLA 电池的减压阀在本领域中公知并且具有用以密封闭合 VRLA 电池外壳中的排气孔的装置,例如标准直角回转卡口式配件 70。

在本实施例中,排气主体 64 具有支承催化剂装置 40 的装置。催化剂笼架 72 固定到排气主体 64 的底部,当排气组件 62 固定在外壳 10 的排气孔中时,催化剂笼架 72 中的催化剂装置 40 被支承成与外壳 10 内的气体空间 26 以气体方式连通(见图 5)。在笼架 72 的上部形成凸缘 74,凸缘 74 与形成在阀体 64 底侧上的凸缘 76 配合。在笼架凸缘 74 中的开孔 78 与形成在凸缘 76 上的配合销 80 啮合。

25 为组装排气组件 62,催化剂装置 40 装配到笼架 72 中,此后笼架凸缘 74 与排气主体 64 的凸缘 76 配合,使配合销 80 通过开孔 78 突出。笼架 72 上的延伸部 82 插入排气主体 64 底侧上的开口 84 中以有助于引导并使笼架 72 对准排气主体。然后使用热量使配合销 80 被热桩即产生变形,或进行超声波焊接以使笼架 72 就位。用于阀体的适当材料例如高密度聚乙烯和聚丙烯能使销 80 容易被热桩。笼架 72 的
30 优选材料是聚丙烯。应当明白催化剂装置 40 不对开口 84 密封,而使气体通过开口 84 排放到阀体 64,必要时能释放气体。

组合减压阀/催化剂排气组件 62 的另一实施例参照图 8、8A 和 8B 示意说明。排气组件 62 包括：具有排气主体 86 的减压阀 12；通过公知方法例如卡合、粘合剂、焊接等固定到主体 86 的顶盖 88；以及以类似方式固定到主体 86 底侧的形成盖的定位器 90。从图 8A 和 8B 可见，排气主体 86 具有催化剂装置 40 固定在其中的圆柱形凹口 92 和具有颈部 96 的圆柱形气体通道 94，通过通道 94，过量气体从电池外壳 10 排出，从而降低过压。

形成圆柱杯形阀的减压阀元件 98 密封于颈部周围。减压阀元件 98 在正常条件下闭合颈部 96 中的开孔，但是当电池内压超过特定极限时打开开孔，在该示意实施例中极限是在约 $3\text{ p.s.i.g (1247g/cm}^2\text{)}$ 。一旦过量气体释放，就又重新密封。微孔塑料材料形成的防火盘 100 位于减压阀元件 98 上，它能够使气体通过，但火焰不能通过。防火盘 100 的底侧具有突起部 102，突起部 102 定位成起到减压阀元件 98 的止动件的作用。顶盖 88 包括排气孔 104，减压阀元件 98 释放的气体通过排气孔 104 排放。

参照图 6 上述的催化剂装置容器 40 位于主体凹口 92 内。围绕着确定了圆柱形凹口 92 的壁间隔开布置的三个延伸凸棱 106 保持催化剂容器 40 和壁之间的空间 110。类似地，围绕壁间隔开的突出部分 106a 起制动作用以保持空间 110a。空间 110、110a 使密封外壳 10 内的气体流过催化剂装置 40 到气体导管 94，如果需要的话气体在此通过减压阀元件 98 释放。定位器 90 具有多个开孔 108，气体通过开孔 108 输送到催化剂容器 40 和从催化剂容器 40 输送出，以及必要时输送到用于排气的减压阀元件 98。

由高密度聚乙烯 (HDPE) 或其它适当材料模制的排气主体 86 形成合适的配件，正如本领域公知的那样与密封电池外壳中的（按照德国标准协会设定的）标准开孔配合，应当明白能把外壳形成与任何开孔配合。商品标识为 VITON® 的 O 形垫圈 112 在主体 86 和电池的密封外壳 10 之间提供良好密封。

应当理解上述布置仅示意说明表示本发明应用的许多可能特定实施例。按照本发明原理能容易地设计出大量各种其它布置而并不脱离本发明的精神范围。

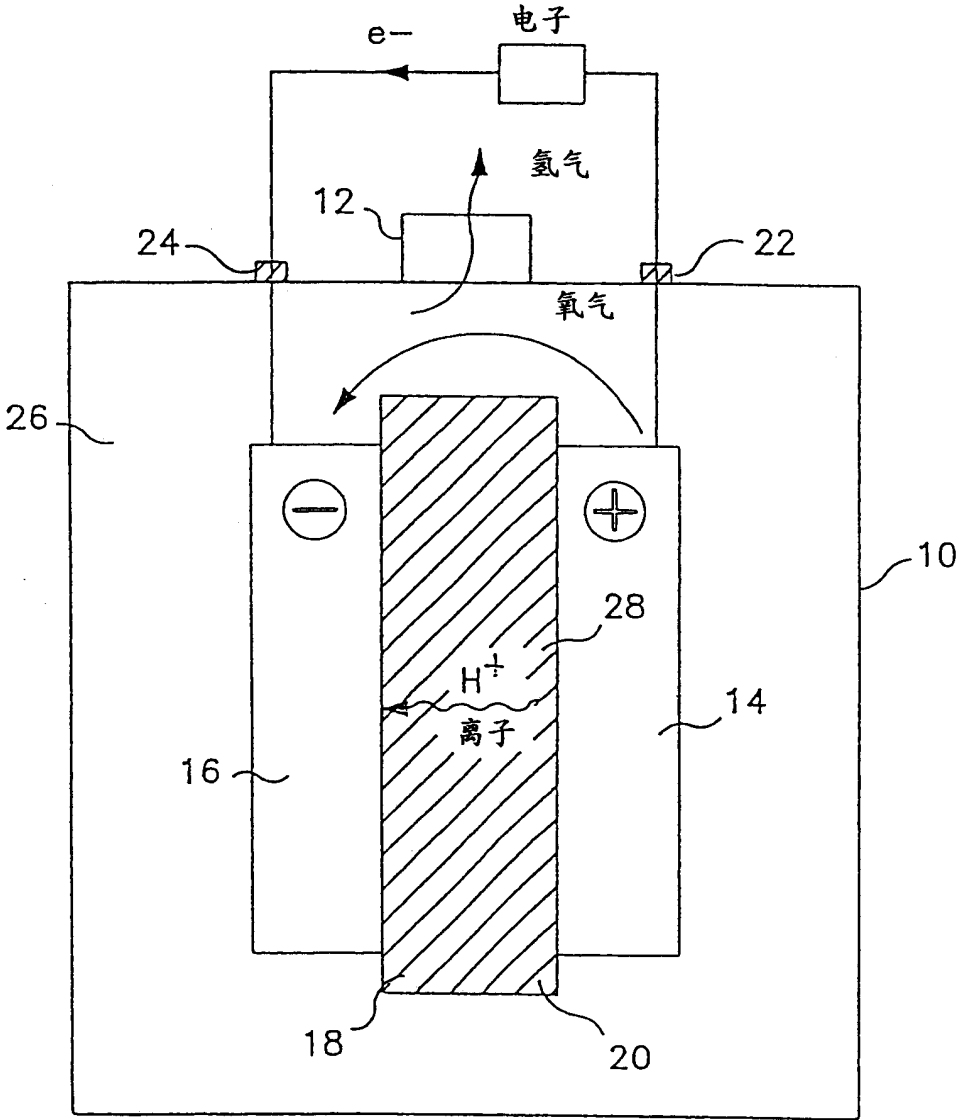
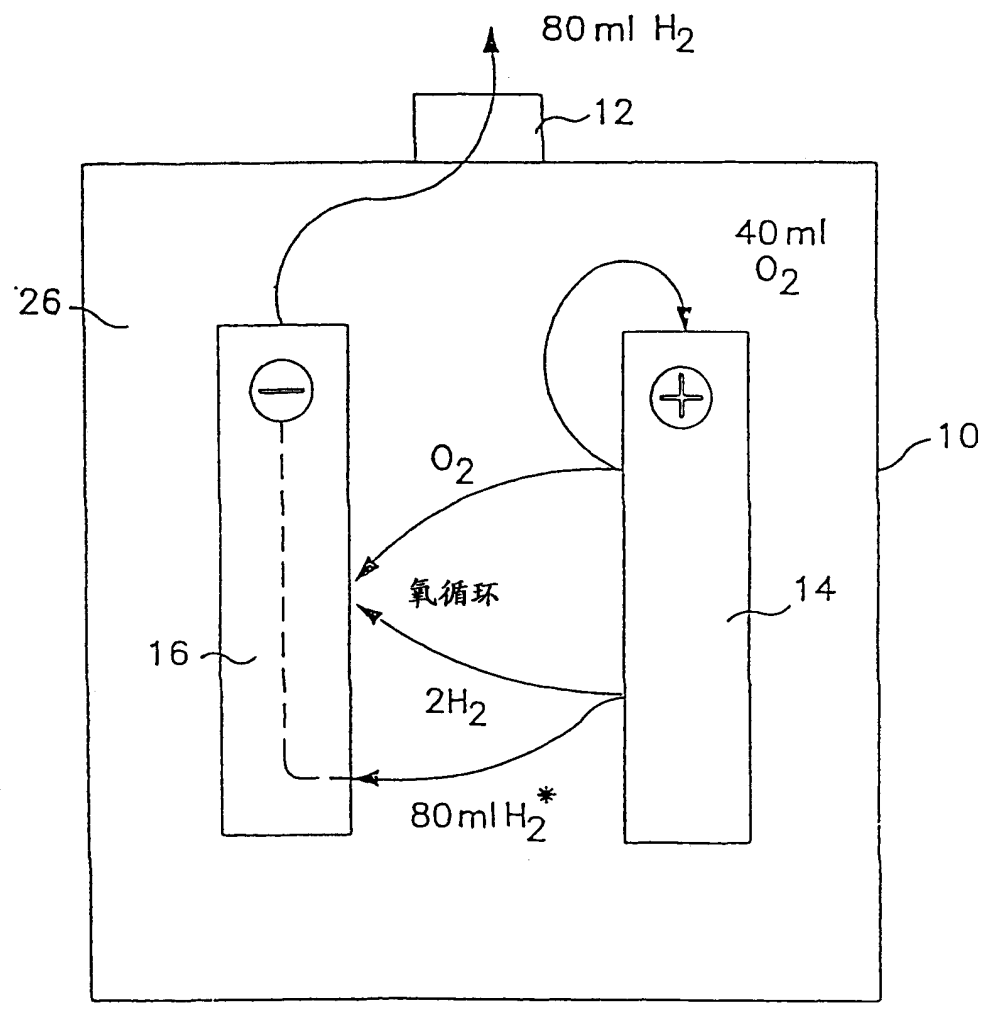


图 1



H₂* 是离子等量

图 2

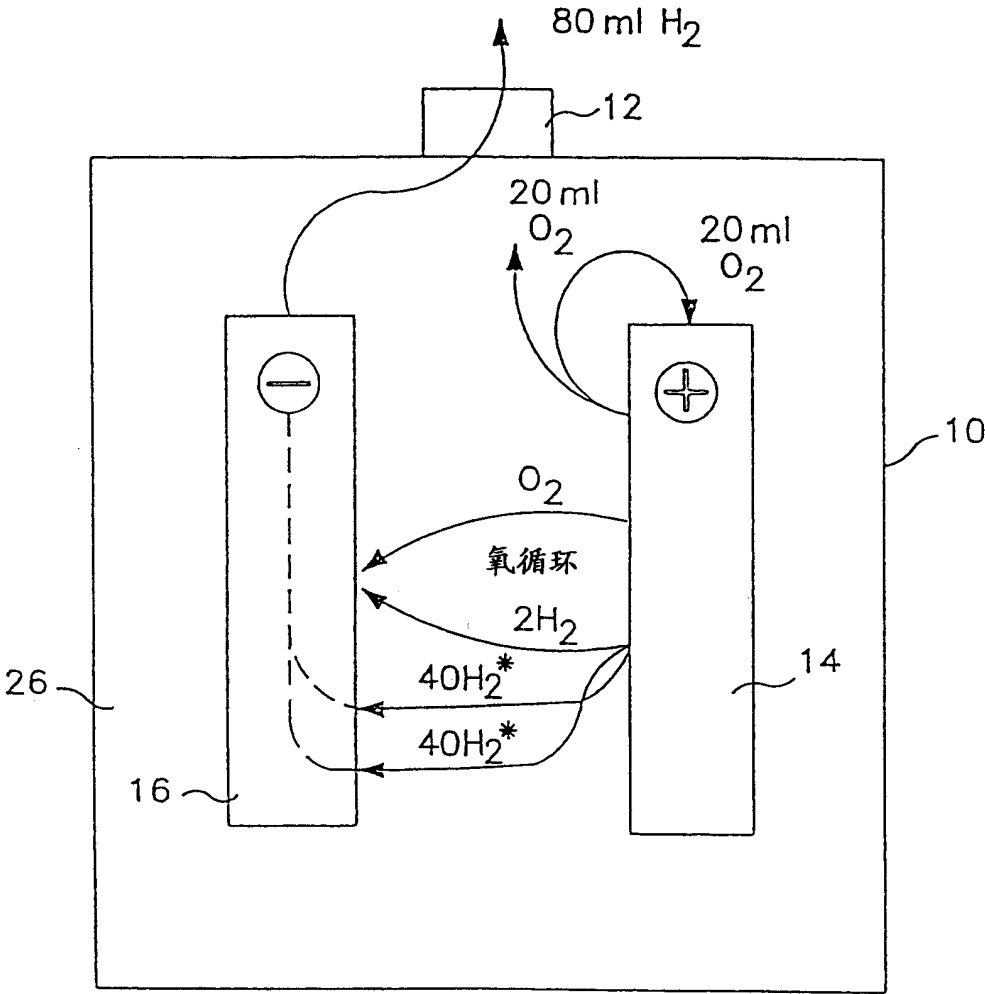


图 3

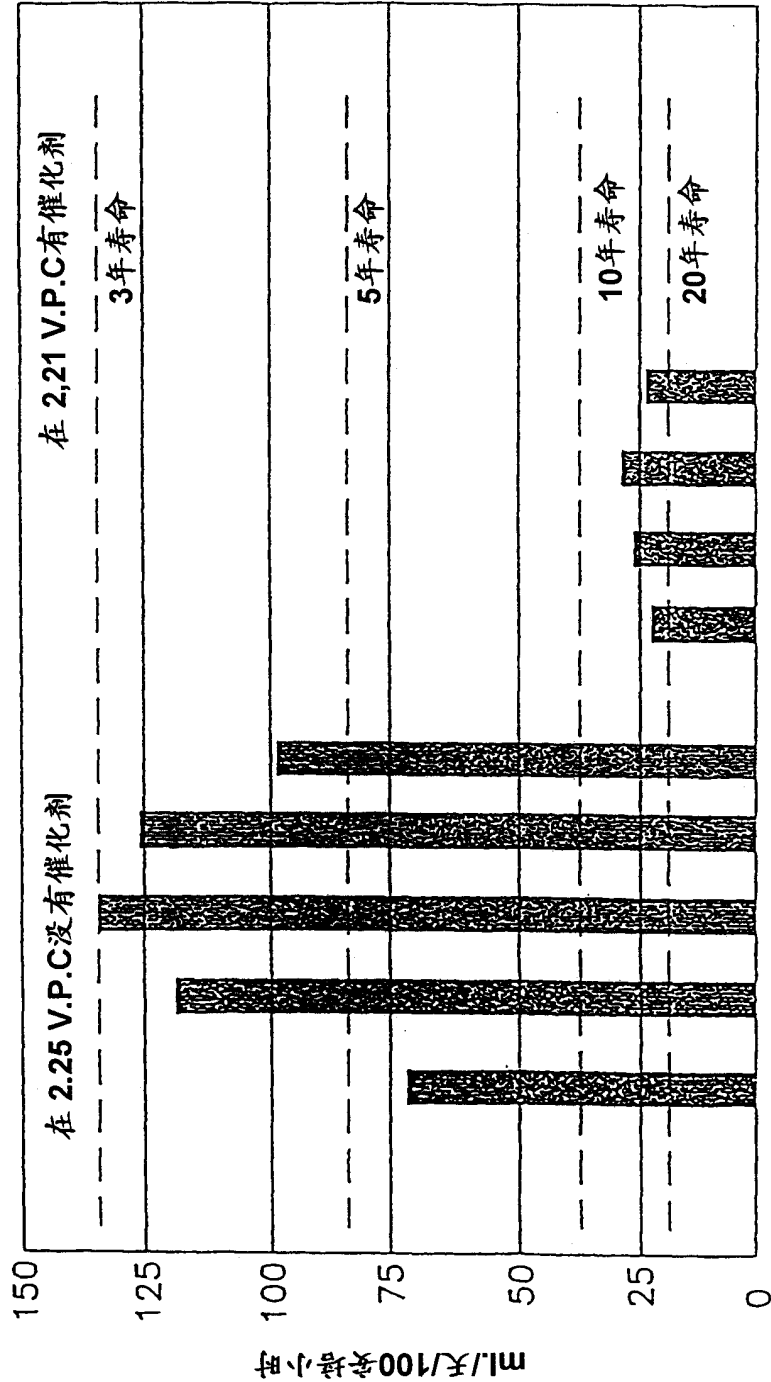


图 4

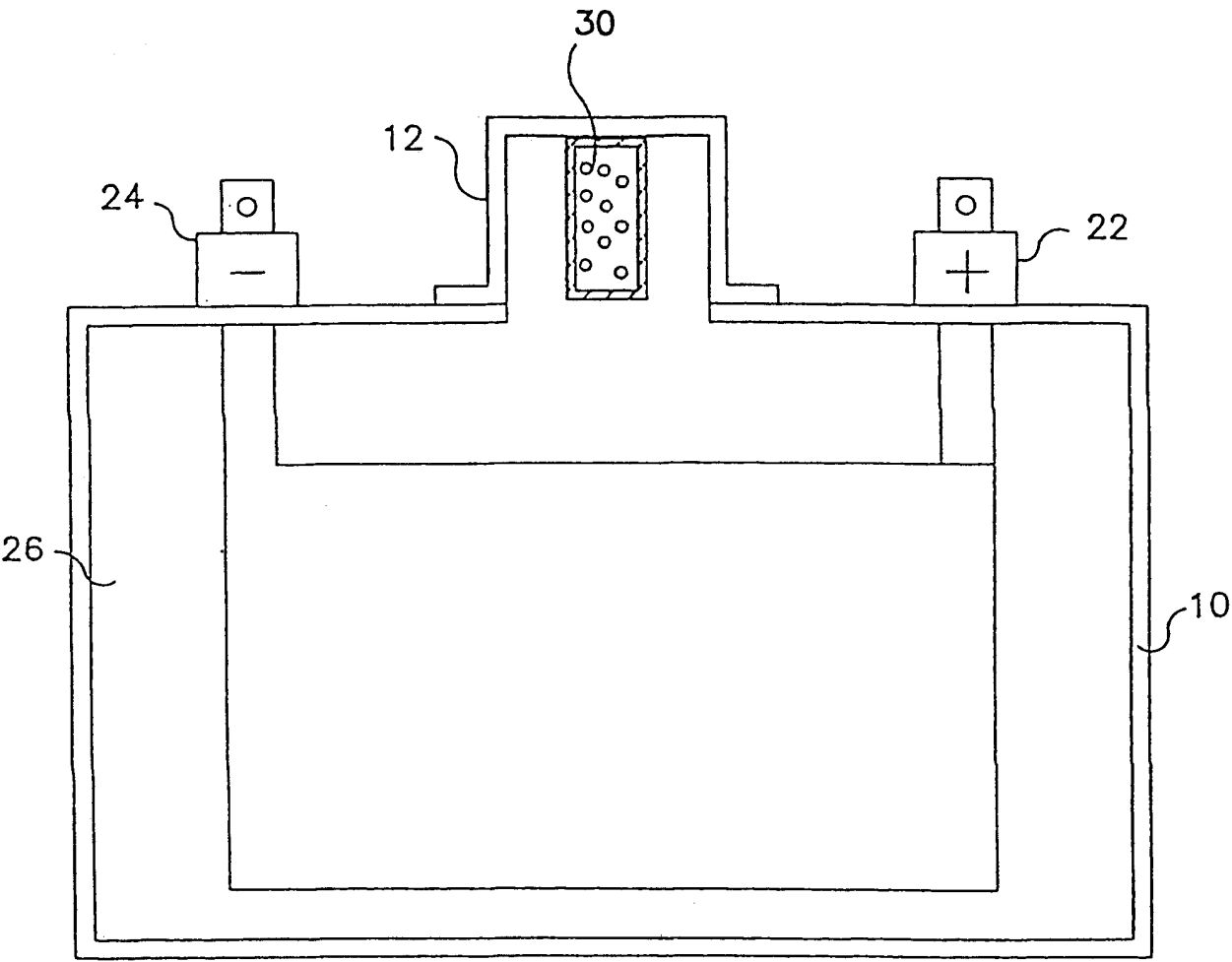


图 5

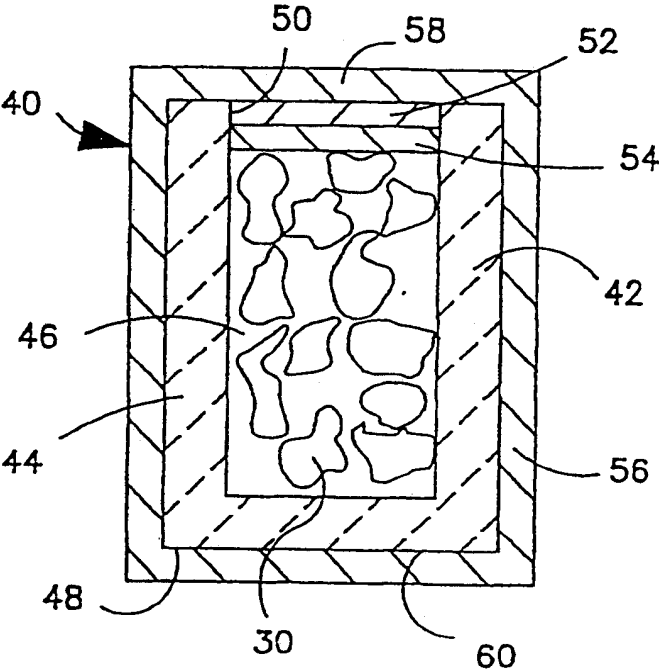


图 6

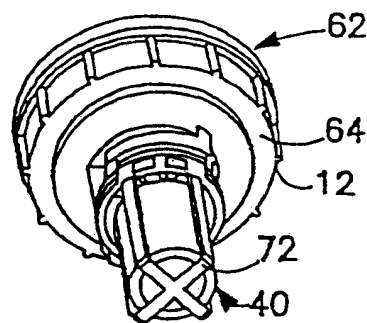


图 7

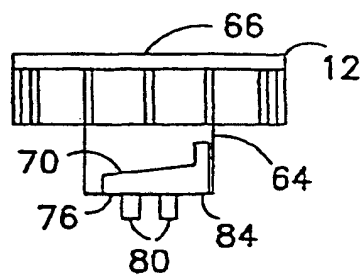


图 7A

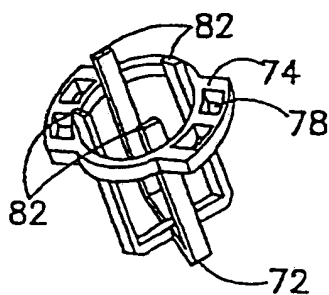


图 7B

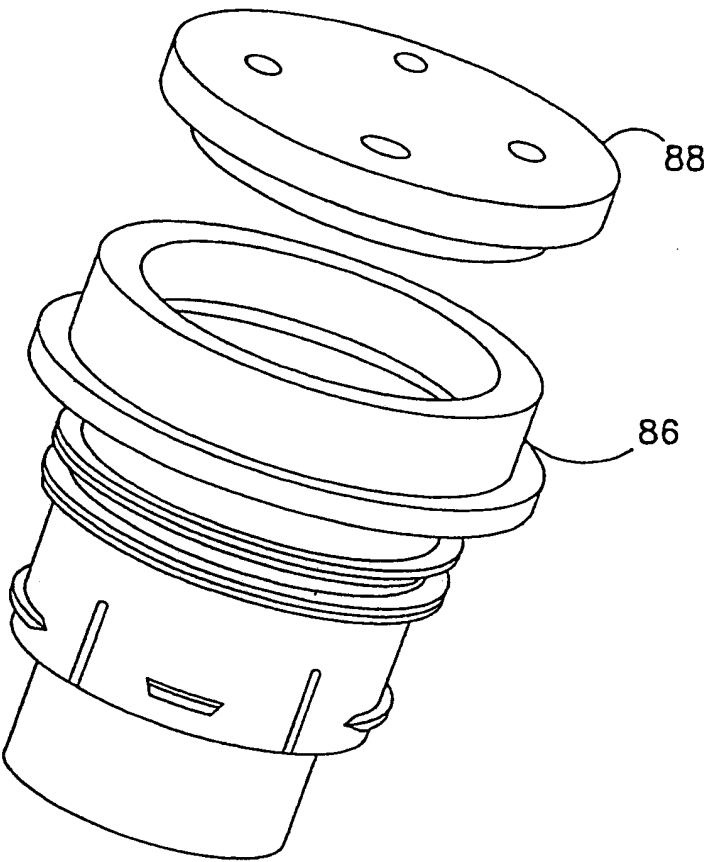


图 8

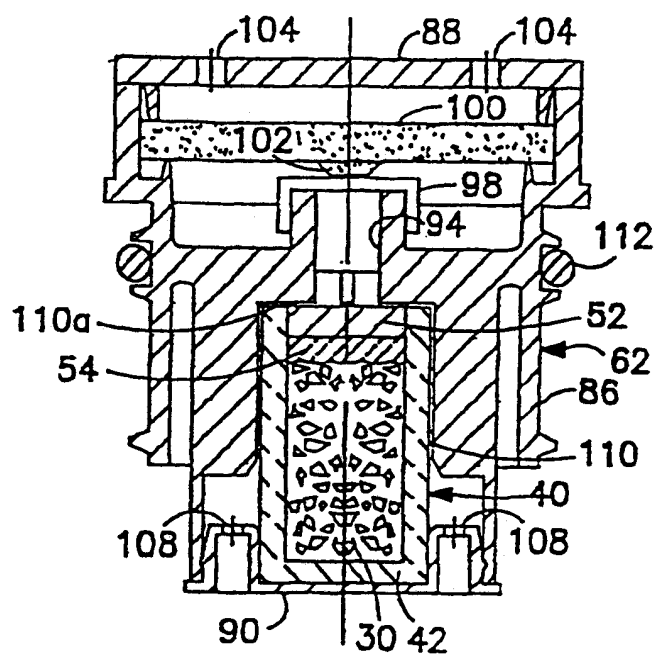


图 8A

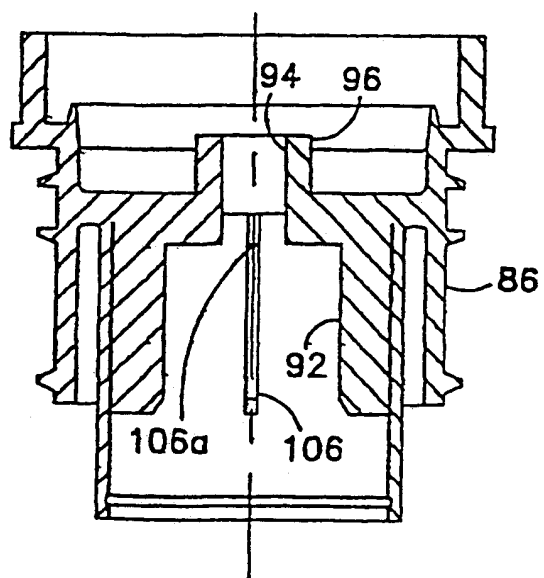


图 8B