

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 016283

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2012.03.30

(21) Номер заявки
201070727

(22) Дата подачи заявки
2008.12.10

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

(54) СТРУКТУРЫ СЕПАРАТОРОВ БАТАРЕЙ

(31) 61/007,082

(32) 2007.12.11

(33) US

(43) 2010.12.30

(86) PCT/US2008/086159

(87) WO 2009/076401 2009.06.18

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
Пи.Эйч. ГЛЭТФЕЛТЕР КОМПАНИ
(US)

(72) Изобретатель:
Джастис Уилльям Н. (US)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) US-A-4137377
WO-A-9711501
JP-A-55090055

(57) Изобретение относится к многослойному композитному листу для использования в свинцово-кислотной батарее, включающему в себя а) базовый слой, содержащий бумагу или стекловолоконный мат; b) слой полимерных нановолокон, присоединенный отдельными клейкими частицами к первой поверхности базового слоя; и c) холстяной слой, присоединенный отдельными клейкими частицами к поверхности слоя нановолокон, противоположной базовому слою. Узел пластины для свинцово-кислотной батареи включает в себя один или несколько данных многослойных композитных листов, расположенных рядом или частично окружающих свинцовую пластину.

B1

016283

016283

B1

Перекрестная ссылка на родственные заявки

Заявка на данное изобретение заявляет приоритет предварительной заявки США № 61/007082, зарегистрированной 11 декабря 2007 г., содержание которой включено в описание посредством ссылки.

Уровень техники изобретения

Свинцово-кислотные батареи содержат свинцовые пластины, которые могут быть изготовлены путем нанесения водной пасты оксида свинца (PbO) на свинцовую решетку и затем сушки данной решетки. В некоторых способах, например способах непрерывного литья, оксид свинца удерживается на месте с помощью оклеечной бумаги в то время, когда пластина сушится. В других способах, таких как способы ленточного литья, оклеечная бумага не требуется.

После сушки пластины "формируют" путем приложения электрического заряда к пластинам в то время, когда они погружены в 6 молярный раствор серной кислоты, получая положительные и отрицательные пластины. Новейшие способы изготовления включают в себя добавление расширительных материалов (порошковых сульфатов) в пасту для получения отрицательных пластин, тем самым устраняя необходимость формирования пластин. В любом случае затем вставляют сепаратор между пластинами противоположной полярности, физически разделяя их. Основной задачей сепаратора является предотвращение короткого замыкания из-за касания частиц между пластинами противоположного заряда. После введения сепаратора противоположно спаренные пластины помещают в ячейку корпуса батареи, добавляют электролит (разбавленную серную кислоту) и присоединяют крышку. Оклеечная бумага (если присутствует) обычно распадается со временем из-за контакта с электролитом.

Типичным сепаратором является мат из стекловолокна. Хотя мат должен действовать как барьер для предотвращения касания частиц между пластинами, он не должен слишком мешать переносу ионов в растворе между пластинами, или результатом будет пониженная производительность. Последнее свойство поощряет использование относительно открытого, пористого мата, но это может потребовать того, чтобы мат был толще, чтобы предотвращать касание частиц. Обычные сепараторы имеют общую толщину 4-6 мм (0,157-0,236 дюймов). Это занимает дополнительный объем в батарее и замещает электролит. Это ограничивает производительность батареи в параметрах емкости и скорости разрежения из-за меньшего количества серной кислоты, доступной для ионного обмена. Также тенденция в направлении меньших физических размеров батареи делает эти объемистые обычные сепараторы менее удобными.

В некоторых батареях сепаратор из стеклянного мата может представлять собой так называемый "поглощающий стеклянный мат", который заполняет, по существу, все пространство между пластинами и который поглощает сернокислотный электролит, так что, по существу, нет свободной жидкой кислоты. Такая батарея может использоваться вверх дном или на боку без опасения утечки кислоты. Многие из тех же проблем присущи как поглощающим стеклянным матам, так и традиционным сепараторам, т.е. желание минимизировать толщину и все еще предотвращать касание частиц имеют тенденцию быть противоположными целями.

Таким образом, способы и устройства для разделяющих батарею пластин, которые обращены к этим или другим современным ограничениям свинцово-кислотных батарей, будут коммерчески выгодными.

Сущность изобретения

В одном аспекте данное изобретение обеспечивает многослойный композитный лист для использования в свинцово-кислотной батарее. Данный лист включает в себя:

- а) базовый слой, содержащий бумагу или стекловолокнистый мат;
- б) слой полимерных нановолокон, присоединенный отдельными клейкими частицами к первой поверхности базового слоя; и
- с) холстяной слой, присоединенный отдельными клейкими частицами к поверхности слоя нановолокон, противоположной базовому слою.

В другом аспекте данное изобретение обеспечивает собранную пластину для свинцово-кислотной батареи. Собранная пластина включает в себя свинцовую пластину, имеющую первую и вторую противоположные поверхности, покрытые соответственно первым и вторым слоями, включающими в себя оксид свинца, где данные первый и второй слои контактируют с первым и вторым многослойными композитными листами соответственно, где каждый из композитных листов включает в себя:

- а) бумажный базовый слой;
- б) слой полимерных нановолокон, присоединенный отдельными клейкими частицами к первой поверхности бумажного базового слоя; и
- с) холстяной слой, присоединенный отдельными клейкими частицами к поверхности слоя нановолокон, противоположной бумажному базовому слою;

где каждый из первого и второго слоев данной пластины расположен рядом с бумажным базовым слоем первого и второго многослойных композитных листов соответственно на его второй поверхности, противоположной первой поверхности, и присоединен к нему и где первый и второй многослойные композитные листы склеены вместе так, что окружают данную свинцовую пластину с трех сторон.

В еще одном аспекте данное изобретение обеспечивает узел пластины для свинцово-кислотной батареи. Узел пластины включает в себя свинцовую пластину, имеющую первую и вторую противоположные поверхности, покрытые соответственно первым и вторым слоями, включающими в себя оксид свинца, где по меньшей мере один из первого и второго слоев контактирует с многослойным композитным листом, включающим в себя:

- а) базовый слой из стекловолоконного мата;
 - б) слой полимерных нановолокон, присоединенный отдельными клейкими частицами к первой поверхности базового слоя из стекловолоконного мата;
 - с) холстяной слой, присоединенный отдельными клейкими частицами к поверхности слоя нановолокон, противоположной базовому слою из стекловолоконного мата;
- где по меньшей мере один из первого и второго слоев данной пластины расположен рядом с базовым слоем из стекловолоконного мата данного многослойного композитного листа на его второй поверхности, противоположной первой поверхности.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1а представляет собой схематичное изображение многослойного композитного листа, подходящего для использования в качестве сепаратора батареи согласно данному изобретению.

Фиг. 1б - схематичное изображение оборудования, подходящего для изготовления многослойного композитного листа согласно данному изобретению.

Фиг. 2 - микрофотография бумаги, подходящей для изготовления многослойного композитного листа согласно данному изобретению.

Фиг. 3 - микрофотография сетки нановолокнистого слоя, подходящей для изготовления многослойного композитного листа согласно данному изобретению.

Фиг. 4 - микрофотография сетки нановолокнистого слоя на фиг. 3 при более высоком увеличении.

Фиг. 5 - схематичное изображение в разрезе пластины батареи, использующей многослойный композитный лист согласно данному изобретению.

Подробное описание изобретения

Изобретение будет теперь описано со ссылкой на фигуры, где одинаковые номера указывают одинаковые признаки. Фигуры изображают определенные, не ограничивающие варианты осуществления данного изобретения. Фиг. 1а, 1б и 5 даны не в масштабе и не предназначены служить в качестве инженерных чертежей.

Данное изобретение обеспечивает многослойный композитный лист, подходящий для использования в качестве сепаратора батареи, схематично показанный на фиг. 1а. В некоторых вариантах осуществления данный лист может быть использован в качестве комбинации оклеечная бумага/сепаратор батареи, как будет теперь обсуждаться. Лист, показанный, в целом, под номером 10, включает в себя волокнистый слой 12, на котором находится электрически не проводящий слой 14 полимерных нановолокон, на котором, в свою очередь, находится полимерный холстяной слой 16. В настоящем случае волокнистый слой 12 представляет собой оклеечную бумагу. Отдельные частицы адгезива 18 приклеивают нановолокнистый слой к бумажному слою и холстяному слою, тем самым объединяя три слоя с образованием композитного слоя. В этом конкретном варианте осуществления адгезив пронизывает нановолокнистый слой, так что данные частицы адгезива могут непосредственно контактировать со всеми тремя слоями одновременно. Однако для некоторых адгезивных частиц также приемлемо приклеивать бумажный и нановолокнистый слой друг к другу, тогда как другие приклеивают нановолокнистый слой к холстяному слою.

Волокнистый слой 12 может быть из любого сорта бумаги, обычно применяемой в целях оклейки батареи. Изготовители подходящих бумаг включают в себя Glatfelter, Crystex, MB Paperles и Purico. Данная бумага исполняет обычную функцию оклеечной бумаги, т.е. она делает возможной хорошую адгезию суспензии оксида свинца к пластине во время ее приготовления.

Нановолокнистый слой 14 является легко проницаемым для электролита, но, по существу, непроницаемым для частиц соединений свинца, которые могут присутствовать в батарее. Таким образом, нановолокнистый слой действует как сепаратор, предотвращая такие частицы от образования перемычек между пластинами и от короткого замыкания батареи.

Диаметр нановолокон обычно составляет по меньшей мере 40 нм и более типично по меньшей мере 100 нм. Диаметр обычно составляет самое большее 1000 нм, более типично самое большее 700 нм и наиболее типично самое большее 400 нм. Нановолокнистый слой обычно имеет толщину самое большее 5000 нм или самое большее 3000 нм. Он обычно имеет толщину по меньшей мере 200 нм, или по меньшей мере 500 нм, или по меньшей мере 1000 нм и наиболее типично толщину приблизительно 2000 нм в среднем. Данный слой будет иметь средние диаметры пор обычно самое большее 1000 нм и более типично самое большее 500 нм. Поры обычно имеют диаметр по меньшей мере 100 нм в среднем. Подходящие нановолокнистые материалы обычно представляют собой синтетические полимеры и включают в себя полимеры, которые химически устойчивы к электролиту. Они включают в себя нейлон, поливинилхлорид, полистирол, полипропилен, полиэтилен и сополимеры этилена и/или пропилена с альфа-олефинами.

Холстяной слой 16 обеспечивает опору для нановолокнистой сетки и изготавливается из электрически не проводящего материала, который химически устойчив к серной кислоте. Холст обычно будет иметь довольно открытую структуру и обычно будет иметь толщину сетки 0,5-2 мм (0,02-0,08 дюйма), чтобы обеспечить достаточную прочность, а также физическое разделение пластин. Он может быть сделан из материалов, подобных материалам, описанным выше для изготовления нановолокнистого слоя. Один типичный холст представляет собой легкий нетканый полипропилен, продаваемый под названием Pureflow. Различные сита, такие как сита, сделанные из нейлона, полипропилена и полиэтилена, также могут быть использованы. Адгезивные частицы 18 могут быть приготовлены из горячего расплава адгезива, например Loctite's Hysol SprayPac Polyshot.

Несколько преимуществ может быть реализовано путем использования многослойного композитного листа согласно данному изобретению в качестве комбинации оклеечная бумага/сепаратор батареи. Увеличенный объем электролита, приобретенный вследствие замены традиционного толстого сепаратора настоящим, более тонким сепаратором, будет обычно увеличивать емкость батареи, и дополнительный объем будет также обычно улучшать производительность батареи путем лучшего смачивания пластины и увеличенного переноса кислоты. Электрическое сопротивление обычно будет снижаться из-за более тонкой матрицы нановолокнистой сетки, давая, таким образом, более высокие доступные скорости разрезания. Затраты на материал и способ обычно будут значительно снижаться путем устранения необходимости изготавливать и устанавливать отдельно стоящий сепаратор.

В другом варианте осуществления волокнистый слой 12 многослойного композитного листа 10 представляет собой поглотительный стеклянный мат. Такая структура может быть особенно полезна в качестве сепаратора для пластин, приготовленных путем ленточного литья, которые не требуют использования оклеечной бумаги. Как отмечается выше, поглотительный стеклянный мат поглощает сернокислотный электролит так, что предотвращает утечку, когда батарея используется на боку или вверх дном. Но данный мат может быть гораздо тоньше, чем в традиционных приложениях, так как не обязан действовать в качестве сепаратора, функция которого выполняется нановолокнистым слоем 14. Это позволяет уменьшить физический размер батареи при сохранении хорошей производительности. Подходящие поглотительные стеклянные маты описаны в патентах США № 5091275 и 7144633, которые включены сюда посредством ссылки.

В некоторых вариантах осуществления поглотительные стеклянные маты содержат боросиликатные стеклянные волокна. В некоторых вариантах осуществления стеклянные маты могут приводиться в жесткое, сжатое состояние во время сборки батареи, но значительно расширяться после погружения в электролит между пластинами батареи. Такой мат может быть образован из стеклянных микроволокон и пропитан водной связующей смесью, содержащей коллоидные частицы оксида кремния и сульфатную соль. Пропитанный мат сушат и прессуют, так что соль коагулирует частицы оксида кремния внутри мата, предотвращая, тем самым, миграцию частиц оксида кремния к поверхности мата, когда мат сушат. Связующее остается равномерно распределенным по мату, когда оно высыхает, и поддерживает высушенный мат в жестком сжатом состоянии, так что с ним легко обращаться.

В некоторых вариантах осуществления мат прессуют и сушат до толщины, которая немного меньше, чем конкретное расстояние между электродными пластинами, оставляя место также для нановолокнистого слоя и холстяного слоя. Затем один мат может быть помещен между каждой парой электродных пластин внутри батареи без использования сложного оборудования для сжатия мата между пластинами во время процесса сборки. Альтернативно, во время приготовления матам может быть придана такая форма, что они могут помещаться парами на противоположных сторонах пластины и склеиваться вместе, как будет обсуждаться ниже в отношении фиг. 5.

Когда электролит батареи контактирует со связующим, соль растворяется в электролите, оставляя частицы оксида кремния. Они имеют высокую площадь поверхности и надлежащую химию поверхности для облегчения переноса кислорода между положительным и отрицательным электродами. Когда связующая соль растворяется, мат расширяется от поверхностей электродных пластин, заполняя пространство между пластинами.

Получение многослойного композитного листа.

Композитный лист может быть приготовлен с помощью любого из множества способов, и подходящее оборудование для одного типичного способа схематично показано на фиг. 1b. Данный способ будет теперь описан при использовании бумаги для волокнистого слоя 12, но подобные способы могут быть использованы, если вместо нее применяется поглотительный стеклянный мат. Начальный этап включает в себя электропрядение полимерного слоя нановолокон на оклеечную бумагу батареи. Затем отдельные капли химически устойчивого адгезива (например, горячий расплав адгезива, хотя другое может быть использовано) осаждают на поверхности нановолокон. Это может выполняться пневматическим распылителем, которое приводит к осаждению очень маленьких, отдельных капель адгезива, а не равномерной пленки. Избегая равномерной пленки адгезива, поддерживается хорошая проницаемость сквозь нановолокна и прикрепленный холст. Наконец, холст наносят поверх осажденного адгезива. Это подобно ламинированию, так как холст может наноситься с помощью вала непосредственно над движущейся сеткой сборки бумага/нановолокно, и окончательный композитный лист затем скручивается.

Окончательные рулоны затем разрезают согласно желаемым размерам.

Пластины батареи, использующие многослойный композитный лист.

Фиг. 5 изображает пластину батареи, обозначенную, в целом, под номером 20, включающую в себя многослойный композитный лист 10 согласно данному изобретению в виде комбинации оклеечная бумага/сепаратор. Оклеечную бумагу/сепаратор 10 сначала наносят на обе стороны свинцовой пластины (обычно решетки) 24, которая предварительно была покрыта водной пастой 22 оксида свинца, причем бумажная сторона контактирует с оксидом свинца. Это удерживает пасту на решетке 24 при изготовлении пластины. На трех из четырех сторон пластины оба из композитных листов оклеечная бумага/сепаратор распространяются за край решетки, так что они могут смыкаться вместе, образуя единую оболочку вокруг пластины на трех сторонах. Это может быть выполнено механической уплотняющей машиной, термический уплотнитель или уплотнитель горячим расплавом могут быть использованы для соединения внешних краев двух композитных листов, используя дополнительный адгезив 26. Данный адгезив может быть любым адгезивом кислотоустойчивого типа и обычно будет горячим расплавом адгезива, таким, как используется для соединения слоев. Результатом является закрытая, физически отделяющая оболочка, окружающая пластину с трех сторон, где четвертая сторона остается открытой, чтобы позволить присоединение электрического соединителя к пластине. Пластины затем отверждают (сушат) перед процессом формования. После формования пластины (электроды) перемежают с противоположно заряженными пластинами и помещают в корпус батареи. Традиционный разделитель не требуется, так как пластина теперь покрыта физически отделяющим композитом из холстяного и нановолокнистого слоев. Затем добавляют разбавленную серную кислоту и батарею герметизируют. Оклеечная бумага будет распадаться со временем в электролите, но химически устойчивый, нановолокнистый слой и холст будут оставаться неповрежденными и продолжать предотвращать короткое замыкание, все еще предоставляя очень высокий ионный обмен. Аналогично, в случаях, когда волокнистый слой 12 представляет собой поглотительный стеклянный мат, а не бумагу, нановолокнистый слой 14 служит в качестве сепаратора, предотвращая касание частиц. В этом случае структура, приготовленная путем склеивания композитных листов вместе, может только скользить над уже покрытой пастой и высушенной пластиной, а не использовать композит в качестве оклеечной бумаги для нанесения оксида свинца.

Многослойные композитные листы согласно данному изобретению обеспечивают несколько преимуществ, когда используются в качестве комбинации оклеечная бумага/сепаратор батареи. Путем объединения полимерной нановолокнистой сетки и холста с оклеечной бумагой проницаемый щит, способный физически разделять пластины, предотвращая касание частиц, может быть добавлен во время изготовления пластины батареи. Это устраняет отдельный этап установки сепаратора между пластинами при производстве батареи. Полученная электропрядением сетка имеет преимущества низкой плотности, большой площади поверхности на единицу массы, высокого объема пор и маленького размера пор. Холст обеспечивает прочность данному композитному листу, но является относительно тонким. Путем устранения необходимости в одиночно стоящем сепараторе объем батареи увеличивается, обеспечивая, тем самым, больше электролита и соответственно более высокую емкость и скорость разрежения. Этот больший объем может также позволять снижать общий размер батареи без потери емкости или сохраняемого потенциала.

Хотя данное изобретение показано и описано здесь со ссылкой на конкретные варианты осуществления, изобретатель не подразумевает ограничения показанными подробностями. Скорее, различные модификации могут быть сделаны внутри объема и диапазона эквивалентов формулы изобретения без отклонения от данного изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Многослойный композитный лист для использования в свинцово-кислотной батарее, содержащий:

- а) базовый слой, содержащий бумагу или стекловолоконный мат;
- б) слой полимерных нановолокон, присоединенный отдельными клейкими частицами к первой поверхности базового слоя; и
- с) холстяной слой, присоединенный отдельными клейкими частицами к поверхности слоя нановолокон, противоположной базовому слою.

2. Композитный лист по п.1, в котором диаметр нановолокон находится в диапазоне от 40 до 1000 нм.

3. Композитный лист по п.1 или 2, в котором диаметр нановолокон находится в диапазоне от 100 до 400 нм.

4. Композитный лист по любому из предыдущих пунктов, в котором слой полимерных нановолокон имеет среднюю толщину в диапазоне от 200 до 2000 нм.

5. Композитный лист по любому из предыдущих пунктов, в котором слой полимерных нановолокон имеет среднюю толщину в диапазоне от 800 до 2000 нм.

6. Композитный лист по любому из предыдущих пунктов, в котором слой полимерных нановолокон имеет средний диаметр пор в диапазоне от 100 до 500 нм.

7. Композитный лист по любому из предыдущих пунктов, в котором базовый слой содержит бумагу.

8. Композитный лист по любому из предыдущих пунктов, в котором каждая из клейких частиц в б) и с) является частицей адгезива из горячего расплава.

9. Композитный лист по любому из пп.1-6 и 8, в котором базовый слой содержит стекловолоконный мат.

10. Композитный лист по п.9, в котором стекловолоконный мат содержит боросиликатные стеклянные волокна.

11. Композитный лист по п.9 или 10, в котором стекловолоконный мат содержит сульфатную соль и диспергированный в ней коллоидный оксид кремния.

12. Композитный лист по любому из пп.9-11, в котором стекловолоконный мат представляет собой спрессованный мат, способный расширяться по толщине после погружения в электролит батареи.

13. Узел пластины для свинцово-кислотной батареи, содержащий свинцовую пластину, имеющую первую и вторую противоположные поверхности, покрытые соответственно первым и вторым слоями, содержащими оксид свинца, где упомянутые первый и второй слои контактируют с первым и вторым многослойными композитными листами соответственно, где каждый из упомянутых композитных листов содержит:

- а) бумажный базовый слой;
- б) слой полимерных нановолокон, присоединенный отдельными клейкими частицами к первой поверхности бумажного базового слоя; и
- с) холстяной слой, присоединенный отдельными клейкими частицами к поверхности слоя нановолокон, противоположной бумажному базовому слою;

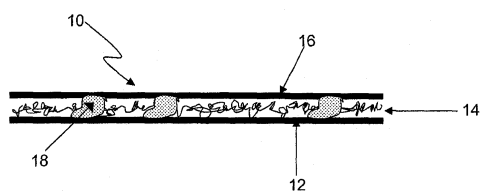
при этом каждый из первого и второго слоев данной пластины расположен рядом с бумажным базовым слоем первого и второго многослойных композитных листов соответственно на его второй поверхности, противоположной первой поверхности, и присоединен к нему и первый и второй многослойные композитные листы склеены вместе так, что окружают данную свинцовую пластину с трех сторон.

14. Узел пластины для свинцово-кислотной батареи, содержащий свинцовую пластину, имеющую первую и вторую противоположные поверхности, покрытые соответственно первым и вторым слоями, содержащими оксид свинца, где один из упомянутых первого и второго слоев контактирует с многослойным композитным листом, содержащим:

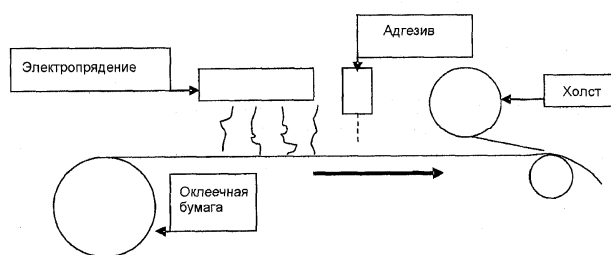
- а) базовый слой из стекловолоконного мата;
- б) слой полимерных нановолокон, присоединенный отдельными клейкими частицами к первой поверхности базового слоя из стекловолоконного мата; и
- с) холстяной слой, присоединенный отдельными клейкими частицами к поверхности слоя нановолокон, противоположной базовому слою из стекловолоконного мата;

при этом один из первого и второго слоев данной пластины расположен рядом с базовым слоем из стекловолоконного мата данного многослойного композитного листа на его второй поверхности, противоположной первой поверхности.

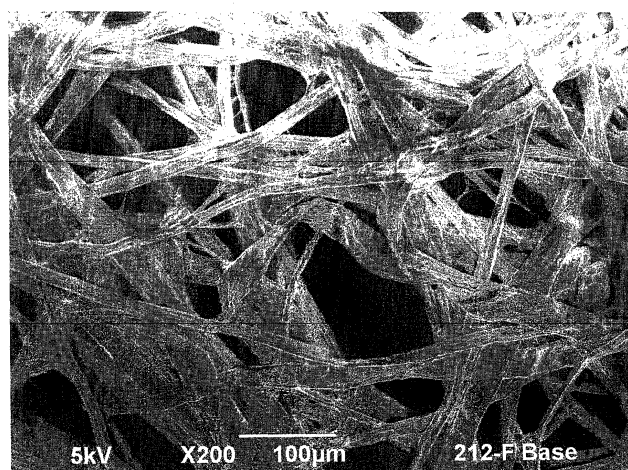
15. Узел пластины по п.14, который дополнительно содержит второй многослойный композитный лист, который контактирует с другим из упомянутых первого и второго слоев, причем каждый из первого и второго слоев данной пластины расположен рядом с базовым слоем из стекловолоконного мата первого и второго многослойных композитных листов соответственно на его второй поверхности, противоположной первой поверхности, и присоединен к нему, и в котором первый и второй многослойные композитные листы склеены вместе так, что окружают данную свинцовую пластину с трех сторон.



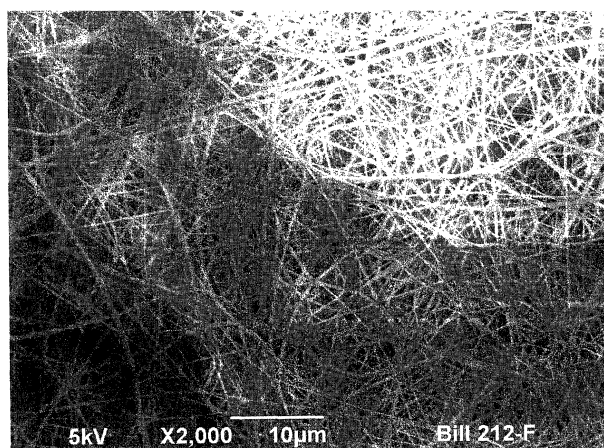
Фиг. 1a



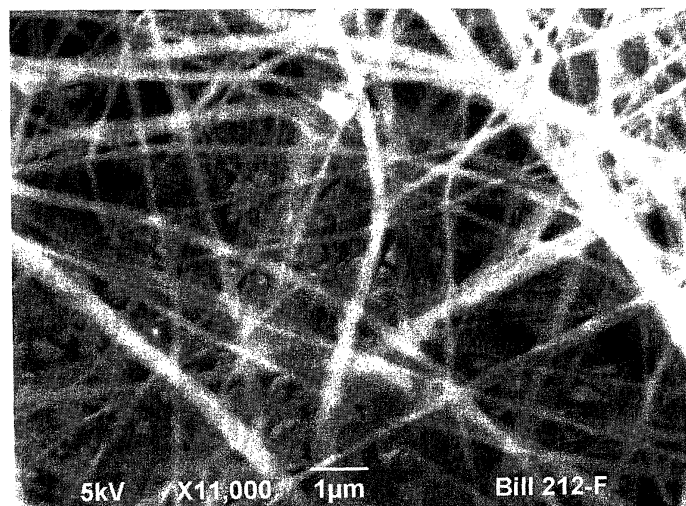
Фиг. 1b



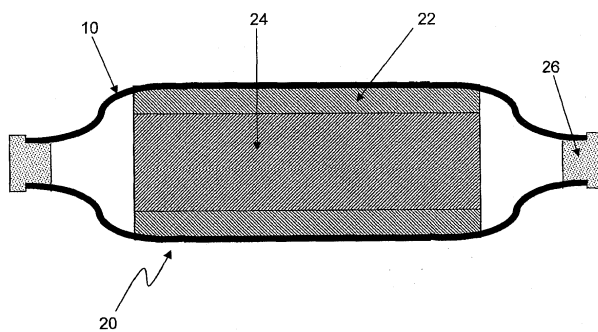
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

