



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105144430 B

(45)授权公告日 2018.03.23

(21)申请号 201480014774.8

(22)申请日 2014.03.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105144430 A

(43)申请公布日 2015.12.09

(30)优先权数据

61/792,631 2013.03.15 US

61/868,478 2013.08.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/026780 2014.03.13

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/151991 EN 2014.09.25

(73)专利权人 阿姆泰克研究国际公司

地址 美国俄勒冈州

(72)发明人 R·W·佩卡拉 C·T-L·拉
C·S·罗格斯 J·M·弗伦泽尔
R·沃特豪斯 D·P·沃克

(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 赵蓉民 张全信

(51)Int.Cl.

H01M 2/16(2006.01)

B32B 5/22(2006.01)

审查员 谢波

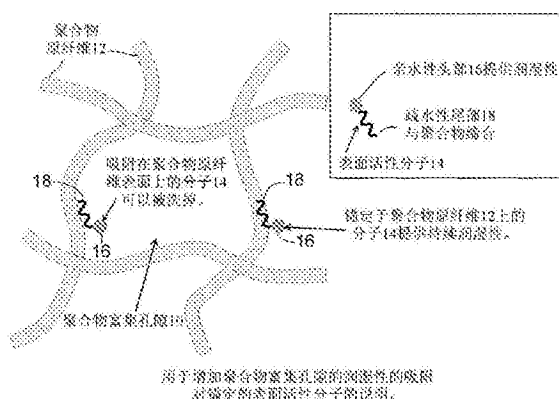
权利要求书2页 说明书10页 附图9页

(54)发明名称

低电阻率和持续润湿性电池组隔板

(57)摘要

具有超低电阻率的铅酸电池组隔板由高孔隙率、受控制的孔隙(10)大小分布以及具有长烷基侧链(18)的离子型表面活性剂(14)产生,所述离子型表面活性剂锚定于二氧化硅填充的聚乙烯隔板的聚合物基体(12)。所述表面活性剂无法被轻易地移除或洗掉,并由此赋予所述隔板以持续润湿性。控制所述隔板中所述孔隙的数量和由所述孔隙占据的体积(即,孔隙率)和孔隙大小分布有助于(离子)电阻率的减小。



1. 一种微孔聚合物幅材, 其经配置用作电池组隔板, 所述微孔聚合物幅材具有厚度且包括聚烯烃的三维基体、润湿性组分以及可用的互连孔隙, 所述可用的互连孔隙具有表面且贯穿所述微孔聚合物幅材的厚度连通, 所述可用的互连孔隙包括于第一数量的孔隙和第二数量的孔隙中, 所述第一数量的孔隙具有由存在足够高浓度的所述润湿性组分产生的电解质可润湿的表面, 和所述第二数量的孔隙具有由不存在足够高浓度的所述润湿性组分产生的电解质不可润湿的表面, 且由所述微孔聚合物幅材形成的所述电池组隔板的特征在于孔隙率和当电解质渗透所述第一数量的孔隙时的电阻率, 改进包含:

含有疏水性尾部组分且分布在整个所述微孔聚合物幅材中的表面活性分子, 所述表面活性分子的所述疏水性尾部组分锚定于所述聚烯烃的三维基体, 以使得所述第二数量的孔隙的所述可用的互连孔隙中的至少一些是所述电解质可接近的, 且由此提供所述电池组隔板的电阻率的减小; 和

其中所述聚烯烃包括通过挤出工艺形成的超高分子量聚乙烯, 所述挤出工艺包括将所述超高分子量聚乙烯在高温下在增塑剂中溶剂化, 随后用溶剂萃取所述增塑剂, 且在不存在蒸汽的情况下通过受控制的热空气干燥来蒸发所述溶剂, 从而在所述微孔聚合物幅材中形成孔隙大小分布有助于减小所述电池组隔板的电阻率的所述互连孔隙, 其中52%至60%的孔隙的直径在0.1 μm 至5 μm 。

2. 根据权利要求1所述的微孔聚合物幅材, 其中含有疏水性尾部组分的所述表面活性分子是选自: 聚乙二醇与聚丙二醇的嵌段共聚物、聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的嵌段共聚物、烷基醚羧酸盐、脂肪酸醇的硫酸盐、直链烷基苯磺酸盐和磷酸酯。

3. 根据权利要求1所述的微孔聚合物幅材, 其中所述表面活性分子包括具有最低烷基链长为C8的烷基部分的直链烷基苯磺酸盐。

4. 根据权利要求3所述的微孔聚合物幅材, 其中所述烷基部分具有C10到C16的烷基链长。

5. 根据权利要求1所述的微孔聚合物幅材, 其中所述表面活性分子是十二烷基苯磺酸钠。

6. 根据权利要求1所述的微孔聚合物幅材, 其中所述聚烯烃包括聚乙烯。

7. 根据权利要求6所述的微孔聚合物幅材, 其中所述聚乙烯包括超高分子量聚乙烯。

8. 根据权利要求1所述的微孔聚合物幅材, 其中所述润湿性组分包括硅质填充剂。

9. 根据权利要求8所述的微孔聚合物幅材, 其中所述硅质填充剂包括沉淀二氧化硅。

10. 根据权利要求1所述的微孔聚合物幅材, 其中52%至54%的孔隙的直径在0.1 μm 至5 μm 。

11. 根据权利要求1所述的微孔聚合物幅材, 其中所述聚烯烃包括超高分子量聚乙烯且所述润湿性组分包括量使得所述微孔聚合物幅材具有二氧化硅与聚乙烯质量比在1.2:1至3.0:1的二氧化硅。

12. 一种减少微孔聚合物幅材在其形成工艺期间尺寸收缩的方法, 其包含: 将包括聚烯烃、增塑剂、润湿性组分和含有疏水性尾部组分的表面活性分子的混合物挤出, 产生增塑剂填充的聚合物片材, 且所述聚烯烃以三维基体形式形成;

使用溶剂从所述聚合物片材萃取所述增塑剂, 以形成具有厚度的微孔聚合物幅材, 所述微孔聚合物幅材包括贯穿所述微孔聚合物幅材的厚度连通的互连孔隙;

以及在不存在蒸汽的情况下通过受控制的热空气干燥来蒸发所述溶剂,以减少所述互连孔隙的收缩,形成孔隙,其中52%至60%的孔隙的直径在0.1 μm 至5 μm ,且由此减少所述微孔聚合物幅材的尺寸的收缩,以形成其中所述表面活性分子的所述疏水性尾部组分锚定于所述聚合物基体的成品聚合物幅材。

13.根据权利要求12所述的方法,其中所述在不存在蒸汽的情况下通过受控制的热空气干燥来蒸发所述溶剂引起所述孔隙大小分布向比通过冲击所述微孔聚合物幅材上的蒸汽所产生的平均孔隙大小值大的平均孔隙值偏移。

14.根据权利要求12所述的方法,其中所述聚烯烃包括超高分子量聚乙烯且所述润湿性组分包括量使得所述微孔聚合物幅材具有二氧化硅与聚乙烯质量比在1.2:1至3.0:1的二氧化硅。

15.根据权利要求12所述的微孔聚合物幅材,其中含有疏水性尾部组分的所述表面活性分子是选自:聚乙二醇与聚丙二醇的嵌段共聚物、聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的嵌段共聚物、烷基醚羧酸盐、脂肪酸醇的硫酸盐、直链烷基苯磺酸盐和磷酸酯。

16.根据权利要求12所述的方法,其中所述表面活性分子包括具有最低烷基链长为C8的烷基部分的直链烷基苯磺酸盐。

17.根据权利要求16所述的方法,其中所述烷基部分具有C10到C16的烷基链长。

18.根据权利要求12所述的方法,其中所述表面活性分子是十二烷基苯磺酸钠。

19.根据权利要求12所述的方法,其中所述润湿性组分包括硅质填充剂。

20.根据权利要求19所述的方法,其中所述硅质填充剂包括沉淀二氧化硅。

低电阻率和持续润湿性电池组隔板

[0001] 相关申请案

[0002] 本申请案要求分别在2013年8月21日和3月15日提交的美国专利申请案第61/868,478号和第61/792,631号的权益。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于铅酸电池组的隔板的制造,且具体来说涉及用于制造安装在经配置用于延长循环应用的铅酸电池组中的微孔隔板的特定工艺技术和界面修饰的实施。

背景技术

[0004] 铅酸蓄电池组通常见于两种设计模式:阀控式重组电池和溢流式电池。两种模式均包括通过多孔电池组隔板彼此隔开的通常呈平板形式的正电极和负电极。多孔隔板防止电极物理接触且为电解质的存在提供空间。此类隔板由化学上对硫酸电解质具有抗性且足够多孔以允许电解质存在于隔板材料孔隙中的材料形成,由此允许离子电流以低电阻在邻近正电极与负电极平板之间流动。

[0005] 最近,已开发了增强型溢流式电池组(enhanced flooded battery,EFB)来满足“启动-停止”或“微型-混合”车辆应用中的高循环要求。在此类应用中,引擎关闭,同时汽车停止(例如在交通灯下)且接着随后重新启动。“启动-停止”车辆设计的优点是其使得CO₂排放减少且整体燃料效率更好。“启动-停止”车辆操作的主要挑战是电池组必须在停止阶段期间持续供应全部电气功能,同时在所需时刻供应足以重新启动引擎的电流。在此类情况下,电池组必须展现与传统溢流式铅酸电池组相比在循环和再充电能力方面更高的性能。在“启动-停止”应用的情况下,阀控式铅酸(VRLA)电池组已在所述领域展现良好的循环能力,但其存在成本相对较高且在高温环境中性能较低的问题。因而,EFB电池组提供降低的成本和克服VRLA电池组限制的机会。

[0006] 随着技术发展,铅酸蓄电池组的隔板已由不同材料形成。随时间推移,木材、纸、橡胶、PVC、玻璃纤维和二氧化硅填充的聚乙烯的片材都已应用。目前,吸收玻璃垫(AGM)隔板用于VRLA电池组,而二氧化硅填充的聚乙烯隔板用于汽车启动-照明-点火(SLI)电池组。在后一种隔板中,微孔聚乙烯隔板幅材含有较大部分的二氧化硅粒子,其充当润湿性组分以为酸电解质提供润湿性且有助于界定隔板的孔隙结构。这种类型的隔板描述在美国专利第7,211,322号中。

[0007] 在EFB电池组的情况下,需要使用二氧化硅填充的聚乙烯隔板,其具有格外低的电阻率,维持润湿性,减少酸分层,且展现良好机械特性和高抗氧化性。用于SLI电池组的常规二氧化硅填充的聚乙烯隔板并不满足EFB电池组的全部需求。

[0008] 因而,对在用于EFB应用的铅酸蓄电池组的整个循环寿命中展现永久润湿性的低成本、超低电阻、二氧化硅填充的聚乙烯隔板存在持续的需求。

发明内容

[0009] 优选的微孔二氧化硅填充的聚乙烯幅材具有材料组合物,其以高孔隙率且相当大部分(即,高达约60%)的孔隙的直径大于 $0.1\mu\text{m}$ 为特征,且包括使用在反复洗涤之后提供幅材持续润湿性的表面活性分子对聚乙烯-孔隙界面的改性。虽然某些表面活性剂已常用于铅酸电池组隔板中,但尚未关于持续润湿性选择表面活性分子,如阴离子表面活性剂,其对电池组形成、寿命和性能可为重要的。优选的表面活性分子是十二烷基苯磺酸钠,其是被称为直链烷基苯磺酸盐的一类阴离子表面活性剂中的一种,其为二氧化硅填充的聚乙烯幅材的润湿性特性提供耐久性。

[0010] 这一优选的隔板调配物的其他主要组分包括超高分子量聚乙烯(UHMWPE)基体,其提供隔板的强度和机械完整性;沉淀二氧化硅,其增强润湿性使得硫酸电解质可更容易地经由孔隙芯吸;和残余增塑剂,其提供对抗氧化的一些保护。据相信,具有长烷基侧链的表面活性剂,如十二烷基苯磺酸钠,在挤出工艺期间可与UHMWPE相互作用,使得其变得“锚定”于聚合物基体并无法被轻易地洗掉。

[0011] 通过优选实施方式的以下详细说明额外的方面和优点将变得清楚,所述优选实施方式的以下详细说明参考附图进行。

附图说明

[0012] 图1是隔板制造工艺流程图。

[0013] 图1A是聚合物幅材的聚合物富集孔隙的图式,通过比较锚定和吸附的表面活性分子的结构特性展示为何仅锚定的表面活性分子实现聚合物幅材的持续润湿性。

[0014] 图2呈现上下排的三张扫描电子显微照片(SEM),以递增的放大倍率分别展示在干燥工艺期间在不引入和引入蒸汽的情况下制造的隔板的加工方向断裂表面。

[0015] 图3是展示用于测定隔板孔隙率和孔隙大小分布的一组递增孔隙体积相较于孔隙大小曲线的图式。

[0016] 图4是展示在干燥工艺中在引入和不引入蒸汽的情况下结合表面活性剂的隔板的电阻率值的图式。

[0017] 图5、6和7是分别展示由三种不同聚合物等级制得的样品隔板的电阻、电阻率和击穿强度的曲线。

[0018] 图8、9和10是分别展示由KPIC U090聚合物制成且二氧化硅与聚乙烯质量比为1.8:1、2.1:1、2.3:1和2.6:1的隔板的电阻、电阻率和击穿强度。

[0019] 图11是展示用KPIC U090聚合物制得且二氧化硅与聚乙烯质量比在1.5:1到2.6:1范围内的隔板的击穿强度。

具体实施方式

[0020] 具有超低电阻率的铅酸电池组隔板由高孔隙率、受控制的孔隙大小分布以及具有长烷基侧链的离子型表面活性剂产生,所述离子型表面活性剂锚定于二氧化硅填充的聚乙烯隔板的聚合物基体以提供持续润湿性。

[0021] 在铅酸电池组隔板的制造期间,沉淀二氧化硅通常与聚烯烃、加工油(即,增塑剂)和各种次要成分组合以形成隔板混合物,所述隔板混合物在高温下经由片材模具挤出以形成油填充的片材。油填充的片材被压延到其所需厚度和型态,且接着用溶剂萃取大部分加

工油。一旦油已被萃取到其目标水平,就接着将满载溶剂的片材传送到干燥器中。随着溶剂从片材蒸发,毛细管压力施加在孔隙壁上。设定干燥器中的温度和气流以控制蒸发溶剂的速率,从而使孔隙壁塌陷和随之而来的片材尺寸收缩减到最少。毛细管压力取决于溶剂的表面张力、接触角和孔隙半径,如以下方程式中所示:

$$[0022] \quad P_c = (-2 \gamma_{LV} \cos \Theta) / r,$$

[0023] 其中 P_c 等于毛细管压力, γ_{LV} 是液-气界面处的表面张力, Θ 是接触角,且 r 等于孔隙半径。所述毛细管压力可以导致孔隙的塌陷或收缩,引起成品隔板片材中的尺寸收缩和较小孔隙大小分布。毛细管压力由萃取溶剂的表面张力决定,表面张力越高,毛细管压力越高,且由此隔板收缩率越高。溶剂蒸发速率还可影响隔板收缩率的量和孔隙结构。总的来说,隔板片材在萃取和干燥之后的最终宽度和肋间距是经压延的油填充的片材的最终宽度和肋间距的约70%到85%。

[0024] 接着,将所得微孔聚烯烃隔板片材切割成适当宽度以用于特定电池组设计。图1展示用于制造二氧化硅填充的聚乙烯隔板的代表性工艺流程图。

[0025] 固有粘度为至少20分升/克的超高分子量聚乙烯(UHMWPE)是优选的,且更优选地,在约25-30分升/克的粘度范围内,以形成包括三维聚烯烃基体的聚合物幅材。尽管固有粘度不存在优选的上限,到目前商业上可获得的UHMWPE的固有粘度上限是约36分升/克。尽管UHMWPE是通常可获得的,但其难以加工成纤维、片材或膜形式。高熔融粘度需要相容的增塑剂和双螺杆挤压机以用于聚合物链的解缠绕,使得所得凝胶可以加工成适用的形式。这一方法通常被称为“凝胶加工”。

[0026] 在挤出期间使用的优选的加工油(即,增塑剂)是其中UHMWPE溶解的加工油,且在室温下是非挥发性液体溶剂。对于UHMWPE,溶剂化温度将高于约160℃,且优选地在介于约180℃与约240℃之间的范围内。优选的是使用加工油,如链烷烃油、环烷烃油、芳香族油或两种或更多种所述油的混合物。适合的加工油的实例包括:由壳牌石油公司(Shell Oil Company)销售的油,如Gravex™ 942;由卡柳梅特润滑剂公司(Calumet Lubricants)销售的油,如Hydrocal™ 800;和由尼纳斯公司(Nynas Inc.)销售的油,如HRTufflo®750。加工的隔板通常含有介于约12重量%到约21重量%之间的残余加工油。

[0027] 任何从聚合物幅材萃取加工油的溶剂均可以用于萃取工艺。优选地,溶剂具有使得分离溶剂与增塑剂切实可行的沸点。例示性溶剂包括三氯乙烯;全氯乙烯;1,2-二氯乙烷;1,1,1-三氯乙烷;1,1,2-三氯乙烷;二氯甲烷;氯仿;1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷;异丙醇;乙醚;丙酮;己烷;庚烷;和甲苯。从聚合物幅材萃取加工油形成可用的互连孔隙,所述互连孔隙具有表面且贯穿聚合物幅材的厚度连通。可用的互连孔隙包括第一数量的孔隙和第二数量的孔隙,所述第一数量的孔隙具有由存在足够高浓度的润湿性组分产生的电解质可润湿的表面,而所述第二数量的孔隙具有由不存在足够高浓度的润湿性组分产生的电解质不可润湿的表面。由聚合物幅材形成的电池组隔板的特征在于孔隙率和当电解质渗透第一数量的孔隙时的电阻率。

[0028] 结合到UHMWPE幅材中的例示性次要成分包括抗氧化剂、着色剂、色素、残余增塑剂或加工油、蜡、润滑剂、其他聚合物和加工助剂。

[0029] 含于隔板中的聚烯烃基体的主要目的是(1)为聚合物幅材提供机械完整性,使得隔板可以高速包封以及(2)在电池组装配或操作期间防止栅极线击穿。因此,疏水性聚烯烃

优选地具有提供充足分子链缠结以形成具有高抗击穿性的微孔幅材的分子量。亲水性二氧化硅的主要目的是增加隔板幅材的酸润湿性,由此降低隔板的电阻率。在不存在二氧化硅的情况下,硫酸将不润湿疏水性幅材,且将不发生离子传输,产生不起作用的电池组。因此,隔板的二氧化硅润湿性组分通常占隔板的约55重量%与约70重量%之间,即,隔板的二氧化硅与聚乙烯重量比在约1.8:1与约4.6:1之间。甚至在这些高二氧化硅浓度下,仍存在水或酸不可接近的“聚合物富集”孔隙。

[0030] 一些制造商试图用电晕处理改进隔板的润湿性,但已知这一表面效应随时间推移快速减小。在第二种方法中,一些隔板制造商使用表面活性剂经由更好地初始润湿可用的孔隙来改进隔板润湿性和较低电阻。在一些情况下,已知表面活性剂会降解或不利地影响铅酸电池组性能或两者皆有。

[0031] 因而,需要选择变得“锚定”于隔板幅材的聚合物基体的表面活性剂,使得表面活性剂无法被轻易地去除或洗掉,由此维持隔板幅材的润湿性。最后,控制隔板幅材中由孔隙占据的数量和体积(即,孔隙率百分比)和孔隙大小分布实现电气(离子)电阻率进一步减小。

[0032] 下文描述所公开的表面活性分子怎样经由其疏水性尾部变得锚定于聚合物基体且由此维持聚合物幅材的润湿性。隔板的孔隙体积由二氧化硅粒子和聚合物原纤维两者的表面界定。大部分孔隙具有一些易于被硫酸电解质润湿的二氧化硅表面,但存在一些完全由不被电解质润湿的聚合物表面界定的孔隙。表面活性分子的作用是使聚合物原纤维改性,使得其可以被电解质润湿。表面活性分子可以这样做,因为其包含在润湿方面具有不同特征的两个区域:被吸引到聚合物表面上的疏水性区域和背向聚合物表面的亲水性区域。一旦表面活性分子结合到隔板中,电解质遇见分子的亲水性区域而非下面的聚合物表面,且能够填充之前因仅由聚合物表面界定而不可经填充的孔隙。

[0033] 存在两种将表面活性分子结合到隔板中的方法。其可以在挤出之前直接添加到隔板混合物中,或其可以在隔板已经萃取之后用具有水或其他溶剂的溶液涂布或喷雾到隔板上。在第一种方法中,疏水性区域可以在聚合物原纤维中变得锚定或包埋,而亲水性区域位于原纤维的表面上。UHMWPE的挤出中介于约160℃与约240℃之间的加工温度强加以下要求:表面活性分子通过在所述温度下保持热稳定而继续存在。在第二种方法中,疏水性区域可以吸附到原纤维的表面上,且亲水性区域背对所述表面。两种方法均可增加聚合物幅材的润湿性,但仅第一种方法将产生持续润湿性,因为分子锚定于聚合物原纤维,使得其无法被洗掉。

[0034] 图1A展示聚合物富集孔隙10,其完全由聚合物原纤维12的表面界定。还展示表面活性分子14,其具有亲水性区域或头部16和疏水性区域或尾部18。图1A展示表面活性分子14怎样吸附在聚合物原纤维12的表面上(其中其经历被洗掉)或锚定于聚合物原纤维12上(其中其被永久地固定且由此提供持续润湿性)。表面活性分子不必限于特定类别。非离子、阴离子、阳离子和两性分子可以适用,只要疏水性区域可以变得锚定于聚烯烃基体即可。对阳离子表面活性剂的其他限制是其无法使用卤基(F、Cl、Br、I)作为相对离子。非离子分子的候选物的实例是聚乙二醇与聚丙二醇的嵌段共聚物、聚环氧乙烷与聚环氧丙烷的嵌段共聚物。候选阴离子分子的实例是烷基醚羧酸盐、脂肪酸醇的硫酸盐、直链烷基苯磺酸盐和磷酸酯。优选的表面活性分子包括具有最低烷基链长为C8、且更优选地烷基链长为C10到C16

的烷基部分的直链烷基苯磺酸盐。

[0035] 以下是经构建用于特性的比较分析的二氧化硅填充的聚乙烯隔板的九个实施例。

[0036] 实施例1

[0037] 将以下材料放置在批式混合器中且掺合在一起：

[0038] 44kg UHMWPE (U090; KPIC)

[0039] 120kg沉淀二氧化硅 (1165MP研磨; 罗地亚 (Rhodia))

[0040] 75kg再循环球粒 (65%油+25%二氧化硅+10%UHMWPE)

[0041] 3.23kg着色剂 (50%C黑+50%HOPE)

[0042] 0.58kg抗氧化剂 (位阻苯酚)

[0043] 0.58kg润滑剂 (Ca/Zn硬脂酸盐)。

[0044] 接着,在搅拌下将69.6加仑 (263.4升)Nytex 820油喷雾到掺合材料上以形成具有湿砂稠度的混合物。这一混合物接着以660kg/小时进料到反向旋转双螺杆挤压机中。其他油在挤出机处线上添加,以使最终含油量达到约66重量%。在熔融物通过片材模具且进入到压延机组中时,熔融温度是约231℃,在所述压延机组中肋模式和厚度受到控制。油填充的片材随后用三氯乙烯 (TCE) 萃取且接着干燥以形成最终隔板。在干燥工艺期间,蒸汽用于蒸发干燥器中的TCE,使得大部分溶剂可以凝结成液体形式以使与碳床回收系统有关的TCE气相的量减到最少。

[0045] 将隔板片材线上切割成具有162mm×0.9mm×0.25mm (这些尺寸代表隔板的对应的宽度、总高度和支撑幅材厚度) 型态的个别卷。最终隔板的二氧化硅与聚乙烯质量比为2.3:1,如热解重量分析所测量。

[0046] 实施例2

[0047] 隔板根据实施例1中概述的调配物和工艺条件制造,除了允许TCE在没有蒸汽传递到干燥器中的情况下从片材蒸发。

[0048] 实施例3

[0049] 隔板根据实施例1中概述的调配物和工艺条件制造,除了片材用2.5重量%磺基丁二酸二己酯钠的水溶液 (Aerosol® MA-80; 氰特工业公司 (Cytec Industries)) 浸涂,随后进入热空气烘箱。成品隔板卷具有高水分含量 (约30重量%),因为其在热空气烘箱中经历有限的路径长度和较短的停留时间 (参见图1)。隔板样品进一步在对流烘箱中在105℃下干燥,随后进行测试。

[0050] 实施例4

[0051] 隔板根据实施例1中概述的调配物和工艺条件制造,除了将5.3kg十二烷基苯磺酸钠 (Rhodacal® DS-10; 罗地亚) 添加到混合调配物中。

[0052] 实施例5

[0053] 隔板根据实施例4中概述的调配物和工艺条件制造,除了允许TCE在没有蒸汽传递到干燥器中的情况下从片材蒸发。

[0054] 实施例6

[0055] 隔板根据实施例1中概述的调配物和工艺条件制造,除了使用48kg UHMWPE (U090; KPIC),将7.2kg十二烷基苯磺酸钠 (Rhodacal® DS-10; 罗地亚) 添加到混合调配物中,且允许TCE在没有蒸汽传递到干燥器中的情况下从片材蒸发。

[0056] 最终隔板的二氧化硅与聚乙烯质量比为2.1:1,如热解重量分析所测量。

[0057] 实施例7

[0058] 隔板根据实施例1中概述的调配物和工艺条件制造,除了使用40kg UHMWPE (U090; KPIC),将4.0kg十二烷基苯磺酸钠 (Rhodacal® DS-10; 罗地亚) 添加到混合调配物中,且允许TCE在没有蒸汽传递到干燥器中的情况下从片材蒸发。

[0059] 最终隔板的二氧化硅与聚乙烯质量比为2.6:1,如热解重量分析所测量。

[0060] 实施例8

[0061] 隔板根据实施例1中概述的调配物和工艺条件制造,除了使用54kg UHMWPE (U090; KPIC),将9.7kg十二烷基苯磺酸钠 (Rhodacal® DS-10; 罗地亚) 添加到混合调配物中,且允许TCE在没有蒸汽传递到干燥器中的情况下从片材蒸发。

[0062] 最终隔板的二氧化硅与聚乙烯质量比为1.8:1,如热解重量分析所测量。

[0063] 实施例9

[0064] 隔板根据实施例1中概述的调配物和工艺条件制造,除了使用60kg UHMWPE (U090; KPIC),将12.6kg十二烷基苯磺酸钠 (Rhodacal® DS-10; 罗地亚) 添加到混合调配物中,且允许TCE在没有蒸汽传递到干燥器中的情况下从片材蒸发。

[0065] 最终隔板的二氧化硅与聚乙烯质量比为1.5:1,如热解重量分析所测量。

[0066] 分析测试数据

[0067] 在蒸汽引入和不引入干燥器中的情况下制造电池组隔板期间,在切割和卷绕操作之前观察到在横向方向收缩率和片材宽度方面的较大差异。图2展示用于比较在这些条件中的每一种下制造的隔板样品(实施例1和2)的两排扫描电子显微照片(SEM)。每一排左边、中间和右边SEM的尺寸比例分别是10 μ m (2500 $\times$ 放大)、2 μ m (10000 $\times$ 放大) 和1 μ m (20000 $\times$ 放大)。图2揭示在这些不同干燥条件(有和没有蒸汽)下制造的隔板形态的极小差异。

[0068] 相比之下,Hg侵入孔隙率测定法(AutoPore IV 9500; 麦克默瑞提克(Micromeritics))清楚地揭示了干燥工艺对最终隔板的孔隙率和孔隙大小分布的影响,如图3中所示。孔隙率的量由每一隔板样品的分布曲线下积分面积代表,且孔隙大小分布展示在横坐标上。在伴有蒸汽引入到干燥器中制造的样品的情况下,两条曲线几乎重叠,这指示孔隙率的量和孔隙大小分布是类似的,与DS-10表面活性剂的存在无关(实施例1和4)在蒸汽不用于干燥工艺的情况下(实施例5),孔隙率的量增加,且孔隙大小分布偏移到较大平均值。在图3中,在蒸汽下制造的隔板样品的Hg侵入曲线揭示介于0.1 μ m与5 μ m直径之间的较大孔隙,造成分别在有和没有DS-10表面活性剂的情况下制造的样品中的35%和32%的总孔隙率。比较起来,对于不用蒸汽制造的隔板样品,样品中的54%总孔隙率来自相同直径范围内的较大孔隙。图3中示出的隔板以2.3:1的SiO₂:PE比制造。与SiO₂:PE比为2.6:1且蒸汽用于干燥步骤的由恩泰科有限公司(ENTEK Limited)制造的标准隔板(162-0.9-0.25GE)相比,当在干燥步骤中不引入蒸汽时,以2.1和2.6的SiO₂:PE比制造的隔板可见总孔隙率和较大孔隙对总孔隙率的贡献百分比的类似增加。这些增加展示于以下表1中。

[0069] 表1. 隔板孔隙率的比较。

[0070]

隔板描述	总孔隙率 (%)	由直径介于 0.1 μm 与 5 μm 之间的孔隙贡献的总孔隙率的分率
标准隔板, 162-0.9-0.25GE, 2.6 s/p, 有蒸汽	58	39%
2.1 s/p, 15% DS-10, 无蒸汽, 实施例 6	60	52%
2.3 s/p, 12% DS-10, 无蒸汽, 实施例 5	63	54%
2.6 s/p, 10% DS-10, 无蒸汽, 实施例 7	64	54%

[0071] 图3中示出的以上铅酸电池组隔板的电阻值根据国际电池组委员会 (Battery Council International, BCI) 测试方法 (BCI-03B) 使用Palico测量系统 (卡托尼克 (Caltronics)) 测量。简单来说, 将0.6g-1.0g样品隔板单独地在水中沸腾10分钟, 且接着浸泡在硫酸 (比重=1.28) 中20分钟, 随后将单片放入到Palico测量系统中。电阻值接着以 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ 记录。接着, 将这些值除以个别样品的支撑幅材厚度 (以cm表示), 得到图4中示出的电阻率值 ($\text{ohm}\cdot\text{cm}$)。所述数据揭示了, 通过在调配物中简单地结合十二烷基苯磺酸钠表面活性剂 (实施例4), 电阻率减小, 但当“无蒸汽”干燥 (实施例5) 与这一相同表面活性剂组合时, 实现大得多的减小。作为参照点, 硫酸 (比重=1.28; 27°C) 的电阻率是1250mOhm-cm。

[0072] 修改版的BCI酸下落测试用于评估隔板润湿性。将隔板样品置于灯光镜上方的环架。将一滴固定体积的蒸馏水置于隔板表面上, 且镜子和秒表用于准确测量完全穿透支撑幅材的时间。每种类型的隔板进行三次测量。

[0073] 接着, 将0.6g-1.0g隔板在3.5升搅动的蒸馏水中单独地洗涤15分钟, 且接着在热空气烘箱中在105°C下干燥5分钟。接着在相同隔板上重复以上润湿性测试。

[0074] 以下表2呈现四个不同隔板的润湿性结果。平均起来, 每一隔板在其初始水浸泡之后损失一些质量。这指示隔板中很可能存在残余油的一些水溶性组分。通过用磺基丁二酸二己酯钠水溶液浸涂制造的隔板损失大部分质量。此外, 这一隔板是所测试的四个隔板中在初始洗涤之后展现平均润湿时间增加的唯一一个。在磺基丁二酸二己酯钠吸附于聚合物原纤维而非锚定于聚合物原纤维的情况下将预期这一结果。

[0075] 表2. 润湿性数据.

[0076]

实施例编号 描述	样品 重量 (g)	萃取的 重量 (g)	润湿时间 1 (s)	润湿时间 2 (s)	重量变化 (%)	润湿时间变化 (s)
第1号 2.3 s/p, 对照, 有蒸汽	0.7558	0.7595	8.3	5.7	0.490	-2.6
	0.6917	0.6862	8.0	5.5	-0.795	2.5
	0.7343	0.7297	8.5	4.6	-0.626	-3.9
第3号 2.3 s/p, MA80 浸涂, 有蒸汽	0.8623	0.8327	3.2	3.9	-3.433	0.7
	0.8365	0.8105	2.8	4.2	-3.108	1.4
	0.8107	0.7853	3.0	4.4	-3.133	1.4
第4号 2.3 s/p, 10% Rhodacal DS-10 有蒸汽	0.7589	0.7501	4.0	3.8	-1.160	-0.2
	0.7229	0.7109	3.4	3.9	-1.660	0.5
	0.7606	0.7496	3.1	3.1	-1.446	0.0
第5号 2.3 s/p, 10% Rhodacal DS-10 无蒸汽	0.6384	0.6287	12.2	5.3	-1.519	-6.9
	0.6084	0.5998	11.5	5.6	-1.414	-5.9
	0.6617	0.6537	10.5	5.6	-1.209	-4.9

[0077] 用十二烷基苯磺酸钠制造的隔板用水洗涤多次,但其后续润湿时间保持稳定,由此展现润湿性的耐久性,如以下表3中所示。这些结果指示,结合锚定于聚乙烯原纤维的离子型表面活性剂的隔板可以在多个洗涤和干燥步骤之后维持聚合物幅材的润湿性。

[0078] 表3.润湿耐久性结果。

[0079]

实施例 编号 描述	样品 重量 (g)	第一次萃 取的 重量 (g)	第二次萃 取的 重量 (g)	第三次萃 取的 重量 (g)	润湿 时间 1 (s)	润湿 时间 2 (s)	润湿 时间 3 (s)	润湿 时间 4 (s)	第一 次重 量变 化(%)	第二 次重 量变 化(%)	第三 次重 量变 化(%)	第一 次润 湿时 间变 化(s)	第二 次润 湿时 间变 化(s)	第三 次润 湿时 间变 化(s)
第4号 2.3 s/p, 10% Rhodacal DS-10 有蒸汽	0.7589	0.7501	0.7405	0.7395	4.0	3.8	3.6	3.3	-1.160	-1.280	-0.135	-0.2	-0.2	-0.3
	0.7229	0.7109	0.7072	0.7038	3.4	3.9	3.8	3.8	-1.660	-0.520	-0.481	0.5	-0.1	0.0
	0.7606	0.7496	0.7431	0.7407	3.1	3.1	3.5	3.3	-1.446	-0.867	-0.323	0.0	0.4	-0.2
第5号	0.6384	0.6287	0.6242	0.6242	12.2	5.3	4.1	4.2	-1.519	-0.716	-0.000	-6.9	-1.2	0.1

[0080]

2.3 s/p, 10% Rhodacal DS-10 无蒸汽	0.6084	0.5998	0.5942	0.5941	11.5	5.6	5.7	5.1	-1.414	-0.934	-0.017	-5.9	0.1	-0.6
	0.6617	0.6537	0.6491	0.6501	10.5	5.6	4.9	4.9	-1.209	-0.704	-0.154	-4.9	-0.7	0.0

[0081] 聚合物原纤维中的表面活性分子的锚定的进一步证实可以通过以下方式可见:分析与由恩泰科国际有限公司(Entek International Ltd.)制造的标准对照隔板的SOC测试结果相比根据本发明制得的隔板的可溶性有机碳(SOC)测试结果。标准对照隔板以2.6的二氧化硅/PE质量比制造,有蒸汽干燥且调配物中无表面活性分子。如其名称暗示,SOC测试分析隔板样品中的可浸出有机碳。首先,浸出液通过将10克干燥隔板在比重为1.265的150ml硫酸中回流来制备。浸出液变为分析仪的测试溶液。有机碳分析仪将浸出液等分试样泵送到反应器中。浸出液中的有机化合物通过过硫酸钾溶液和UV光氧化成CO₂。CO₂在氧气流下从溶液扫除且扫过红外检测器。将IR信号积分且与从标准物接收的IR信号相比。结果以微克碳/mL溶液报导,其可以与隔板样品的ppm相关。

[0082] 如以下表4中所示,标准对照隔板的调配物中不含表面活性分子,且其具有10.1ppm的可溶性有机碳含量。这可以归因于隔板中残留的残余加工油中的小部分可溶性物质。根据本发明制得的具有表面活性分子DS-10(在挤出之前添加到混合物中)且具有不同二氧化硅PE比的隔板展现与对照隔板的SOC值类似的SOC值。当全部十二烷基苯磺酸盐(DS-10)均可溶于浸出液中时将得到的SOC值可以从分子中的碳含量和在挤出之前添加到混合物中的量计算。这些值也展示于表4中,且比测量值大数个数量级。这间接支持表面活性分子的疏水性部分锚定的概念,因为如果表面活性分子不锚定在聚合物原纤维中且能够溶解到浸出液中,那么与实际上观察到的SOC值相比将预期高得多的SOC值。

[0083] 表4.可溶性有机碳数据。

[0084]

	二氧化硅:PE比	SOC (ppm)	来自DS-10的计算量 (ppm)
标准,对照隔板	2.6	10.1	---
实施例7	2.6	11.1	19083
实施例5	2.3	9.1	25307
图5和6中的实施例	2.1	16.1	34043

[0085] 图5、6和7是分别展示来自三种不同聚合物等级的样品隔板的电阻、电阻率和击穿强度的曲线。所用不同等级的聚合物是KPIC U090 ($9 \times 10^6 \text{g/mol}$)、Ticona 4130 ($6.8 \times 10^6 \text{g/mol}$)和Ticona 4150 (9.2×10^6)。来自每一聚合物等级的隔板的二氧化硅/PE质量比为2.1:1。对于每一聚合物等级,隔板具有设定在起始/初始混合物中原始UHMWPE的0.0重量%和15重量%下的表面活性剂的量。图5和6展示出使用不同等级聚合物和添加的表面活性剂的调配物的类似对应的电阻 (ER) 和电阻率值。这些电阻和电阻率值小于针对省略表面活性剂的隔板调配物获得的对应值。图7展示与用Ticona 4130聚合物制造的隔板相比用KPIC U090和Ticona 4150聚合物制造的隔板的较高支撑幅材击穿 (BW P) 强度和肩部击穿 (SHD P) 强度。

[0086] 图8、9和10是分别展示由KPIC U090聚合物制成且二氧化硅/PE质量比为1.8:1、2.1:1、2.3:1和2.6:1的隔板的电阻、电阻率和击穿强度。图8和9展示出 (1) 在1.8:1的二氧化硅/PE质量比下略微较高的对应的电阻和电阻率值和 (2) 表面活性剂量对对应的平均电阻和电阻率值的影响。再次,表面活性剂百分比以起始/初始混合物中的原始UHMWPE的量计。图10展示出与在2.6:1的二氧化硅/PE质量比下的支撑幅材和肩部击穿强度相比在1.8:1的二氧化硅/PE质量比下约55%更高的支撑幅材和肩部击穿强度。

[0087] 图11展示出对用KPIC U090聚合物制得的隔板的击穿强度的进一步改进可以在二氧化硅/PE=1.5下实现。据相信,隔板可以在甚至更低二氧化硅/PE质量比下制造,得到甚至更高击穿强度,同时维持较低电阻率,其条件是适当量的表面活性分子(例如DS-10)添加在调配物中以确保可用的孔隙率的润湿性。

[0088] 针对六种二氧化硅/PE质量比中的每一个,下表5表示出所制造隔板的对应体积比。体积比通过获取每一组分的质量且除以其对应的骨架密度(二氧化硅=2.15g/cc; UHMWPE=0.93g/cc)来计算。表5展示出,在以二氧化硅/PE=1.2制得的隔板样品中,二氧化硅的体积是所呈现的聚乙烯体积的约二分之一。

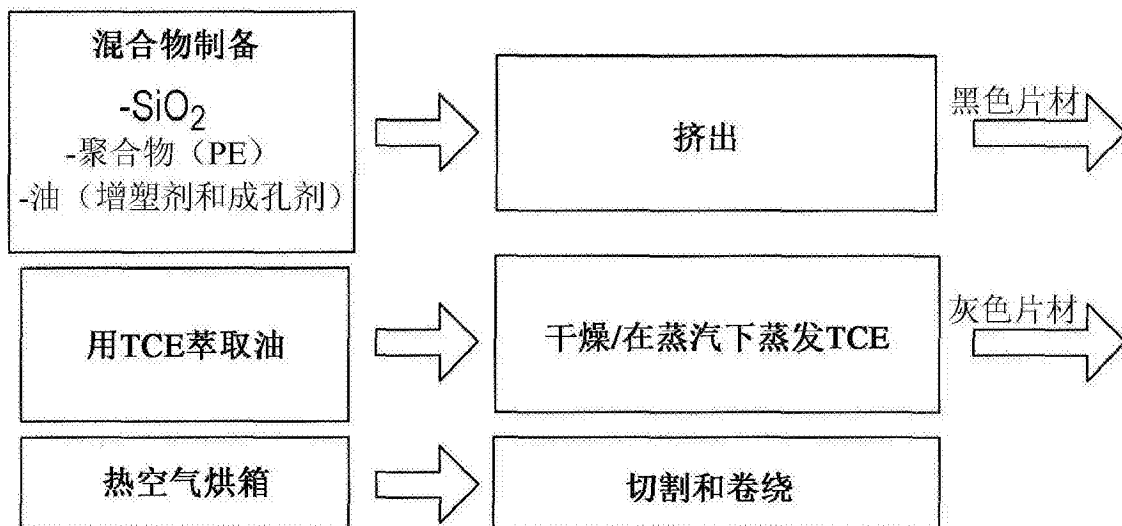
[0089] 表5. 质量比和体积比的比较。

	SiO ₂ /PE	
	质量比	体积比
[0090]	1.2	0.519
	1.5	0.649
	1.8	0.779
	2.1	0.909
	2.3	0.995
	2.6	1.125

[0091] 图5-11中呈现的结果概述如下。用各种等级的UHMWPE和在至少低到1.5的二氧化硅/PE质量比下制造的增强型溢流式电池组隔板从在干燥阶段期间无蒸汽传递得到更大孔

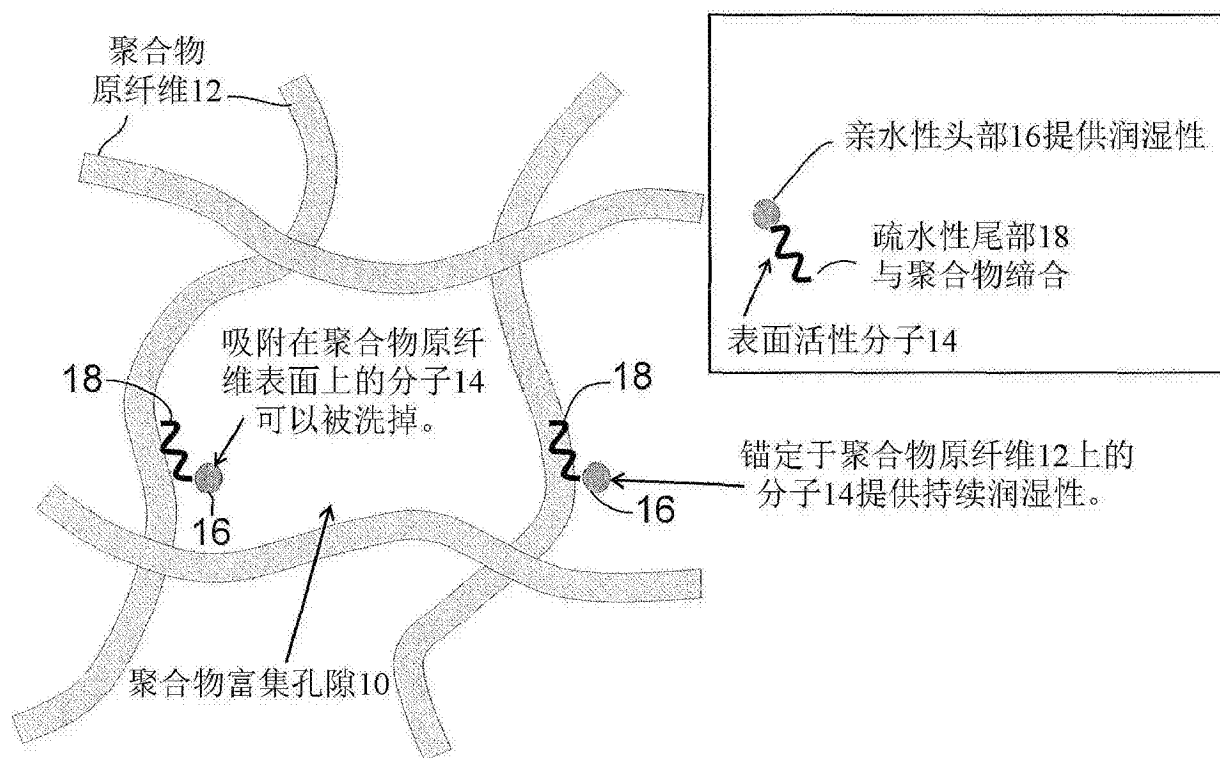
隙率。聚合物类型对在固定二氧化硅/PE质量比下的电阻无重大影响,但更高分子量等级有益于击穿强度。使用添加的表面活性剂和干燥期间无蒸汽传递,在广泛范围的组合物(即,二氧化硅/PE比)中展现超低电阻。总的来说,随着二氧化硅/PE质量比减小,需要更高数量的表面活性分子,以便接近更多可用的聚合物富集孔隙。

[0092] 对于所属领域的技术人员而言将显而易见的是可以对上述实施方式的细节进行许多改变而不脱离本发明的根本原理。因此,本发明的范围应仅通过所附权利要求书确定。



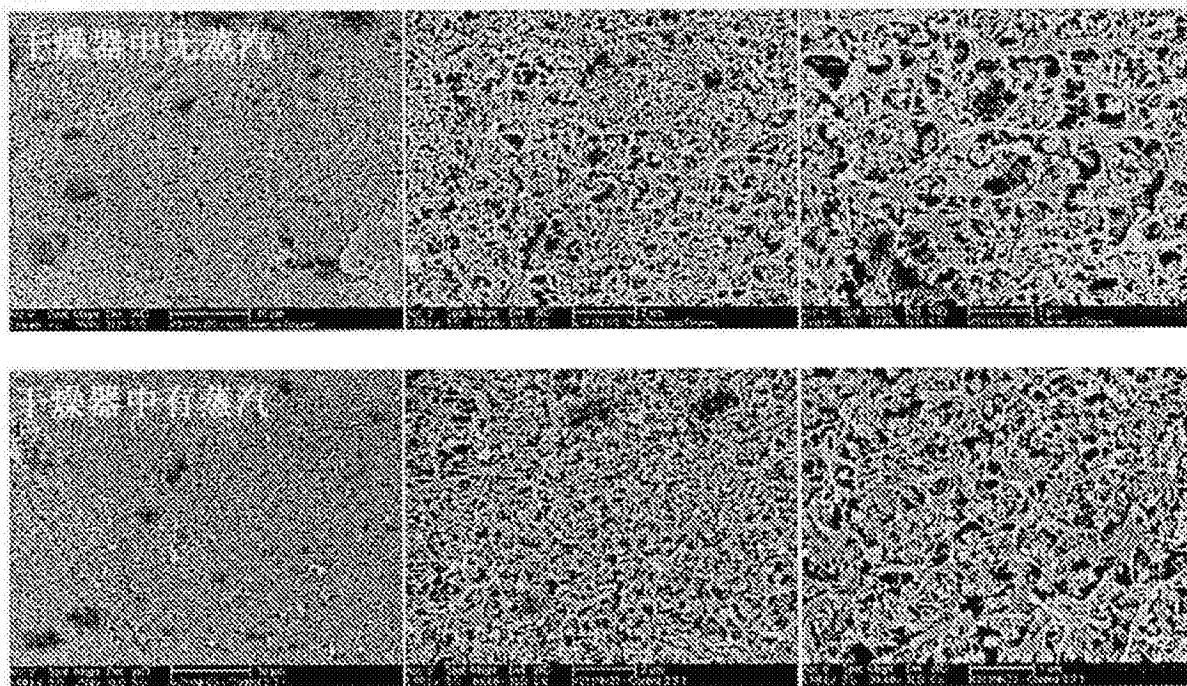
隔板制造的代表性工艺流程图

图1



用于增加聚合物富集孔隙的润湿性的吸附对锚定的表面活性分子的说明。

图1A



扫描电子显微镜照片(SEM)展示出,随着放大倍数增加,在引入(实施例1)和不引入(实施例2)蒸汽到干燥器的条件下制造的隔板的加工方向断裂表面

图2

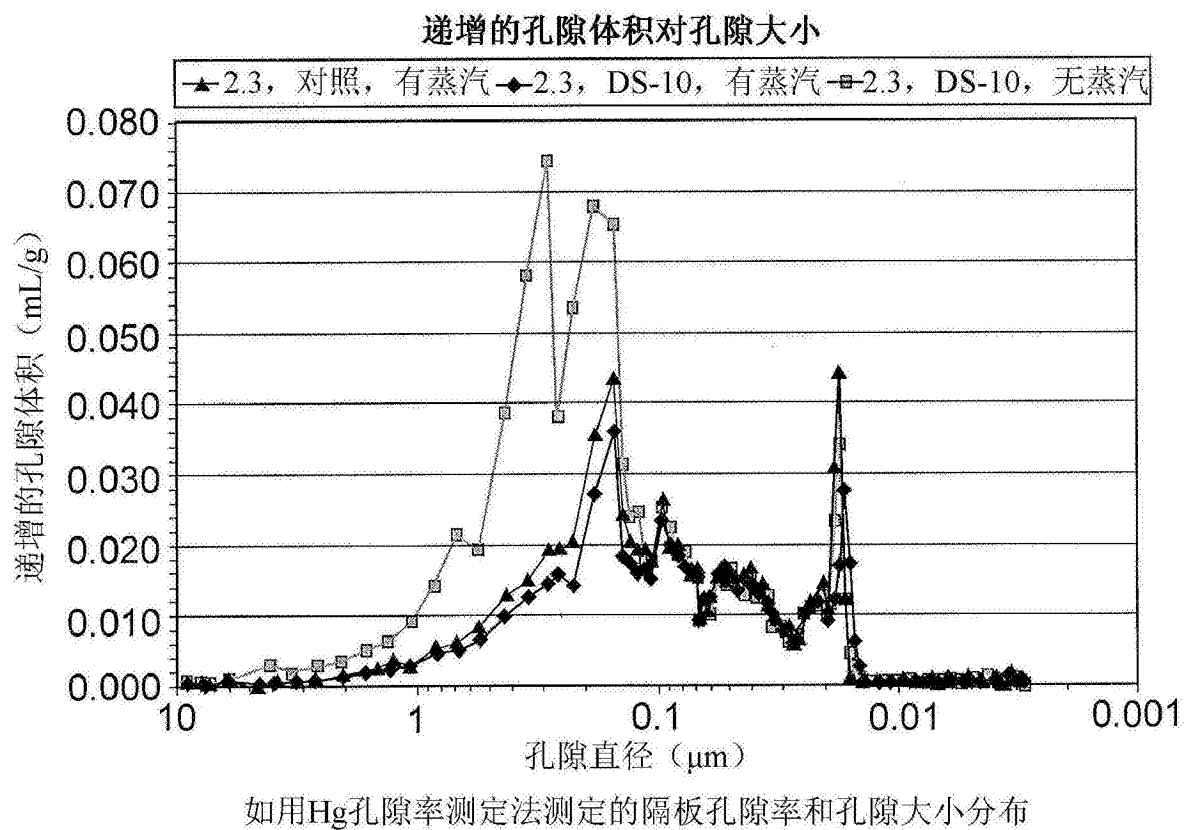


图3

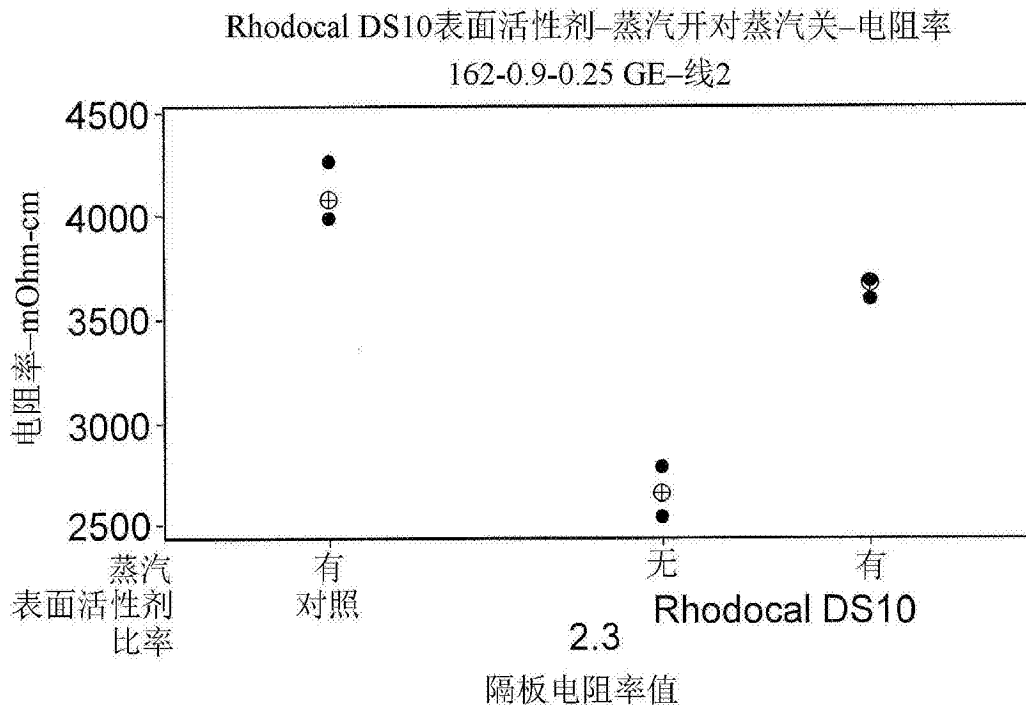


图4

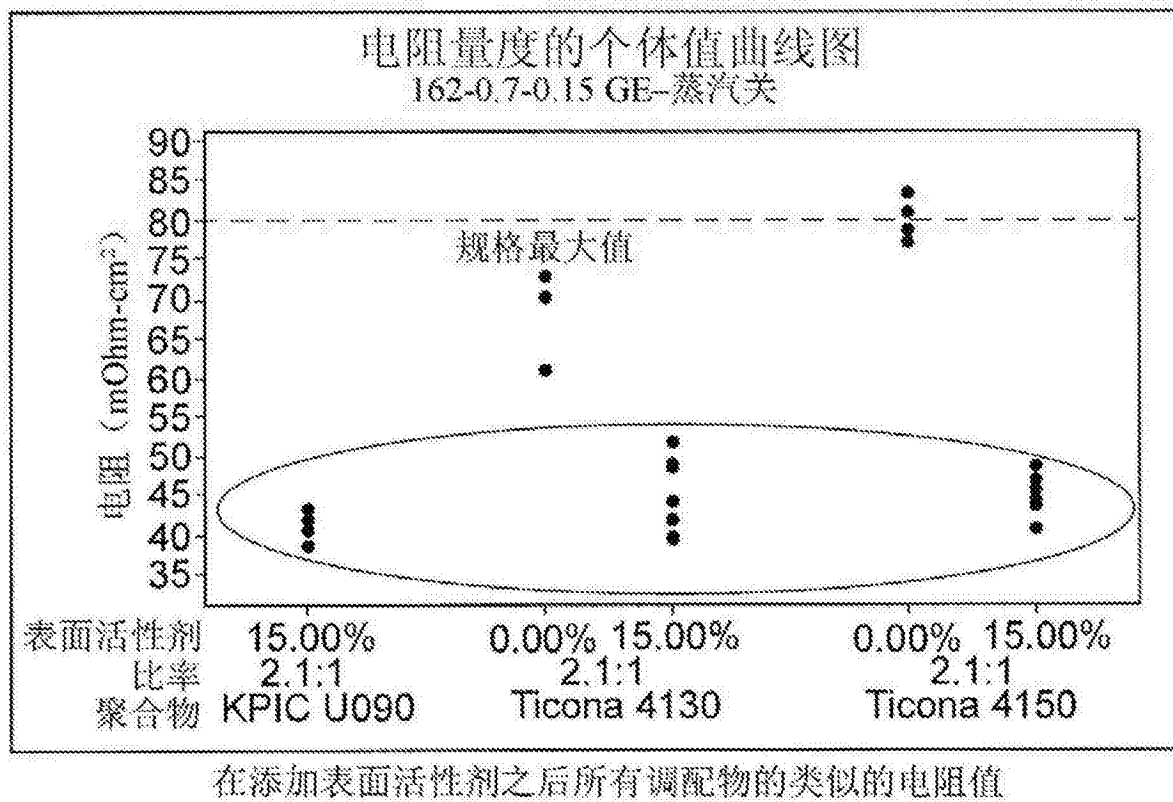
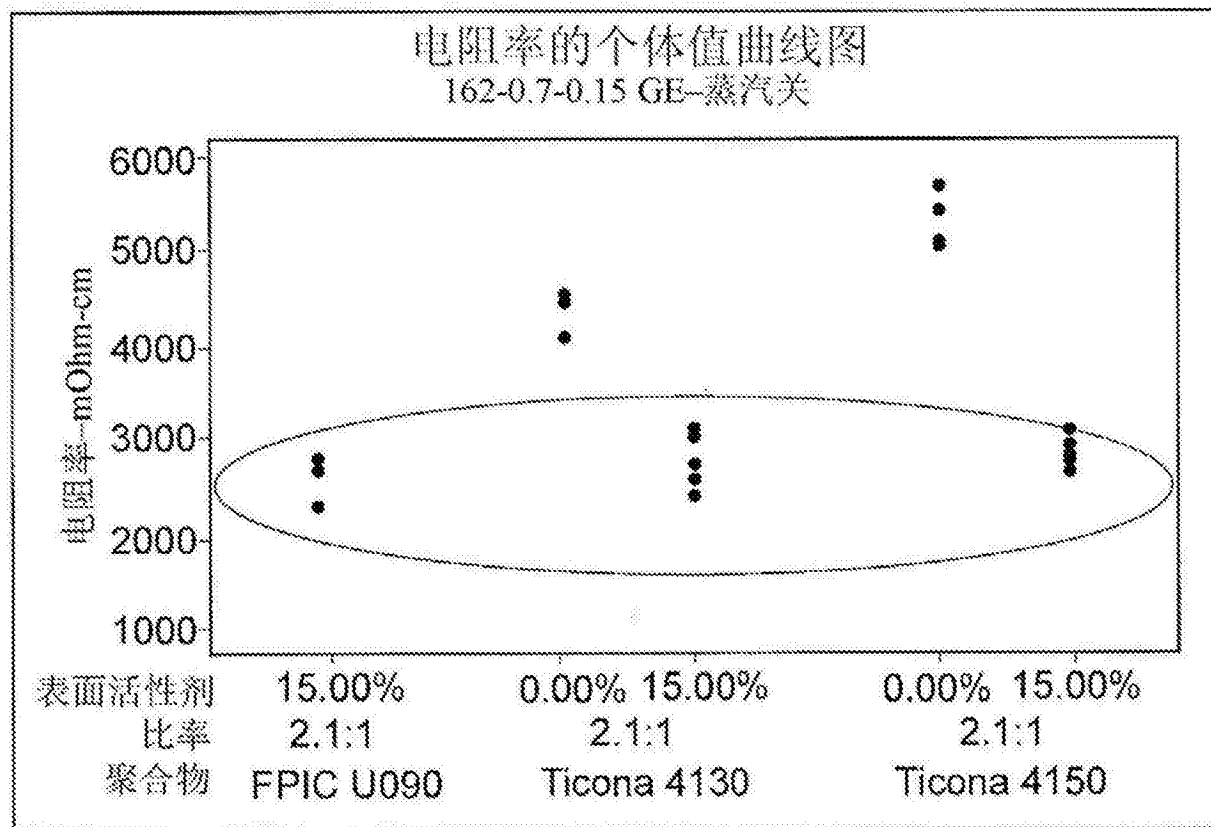


图5



在添加表面活性剂之后所有调配物的类似的电阻率值

图6

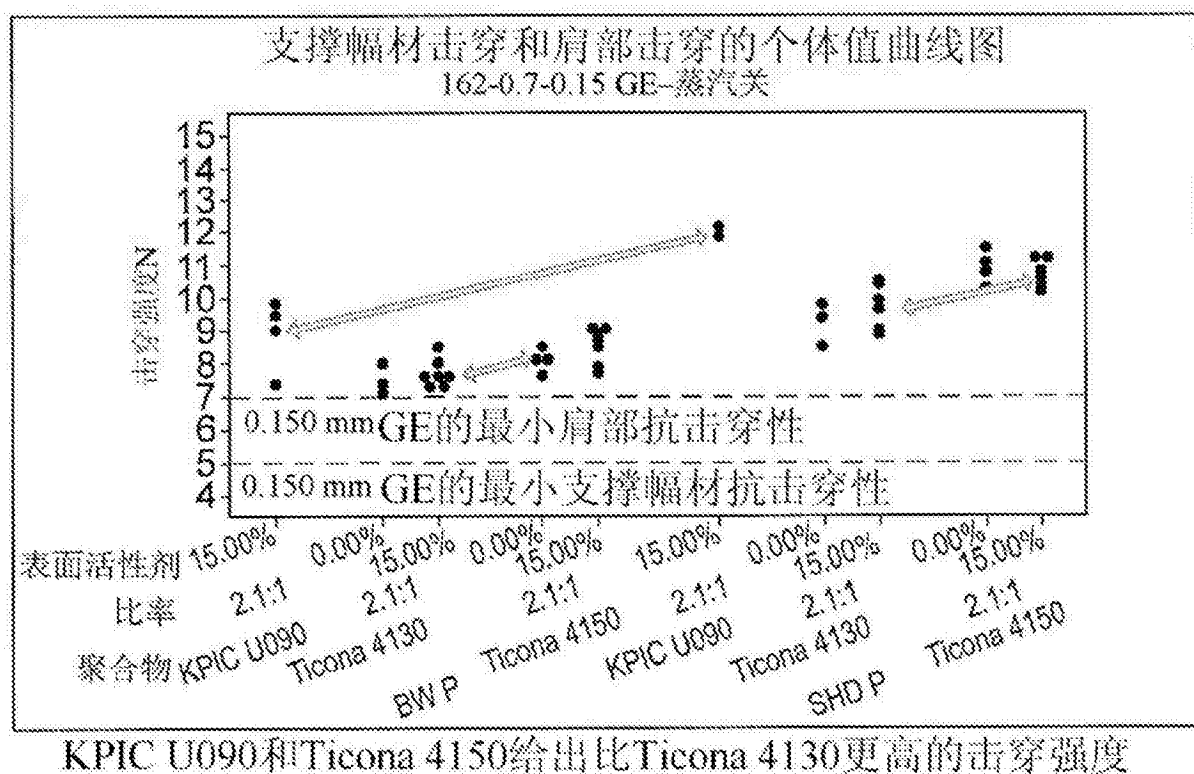
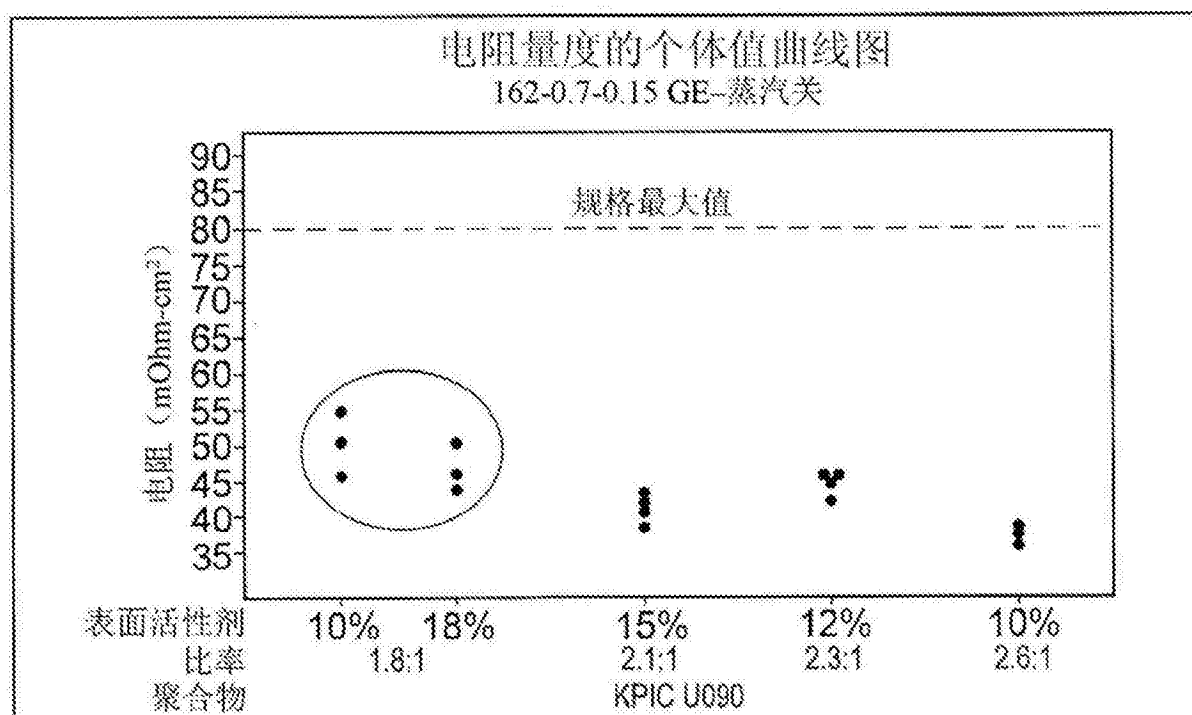


图7



在 $\text{SiO}_2/\text{PE}=1.8$ 下观察到稍稍较高的电阻率，和表面活性剂量影响的平均电阻

图8

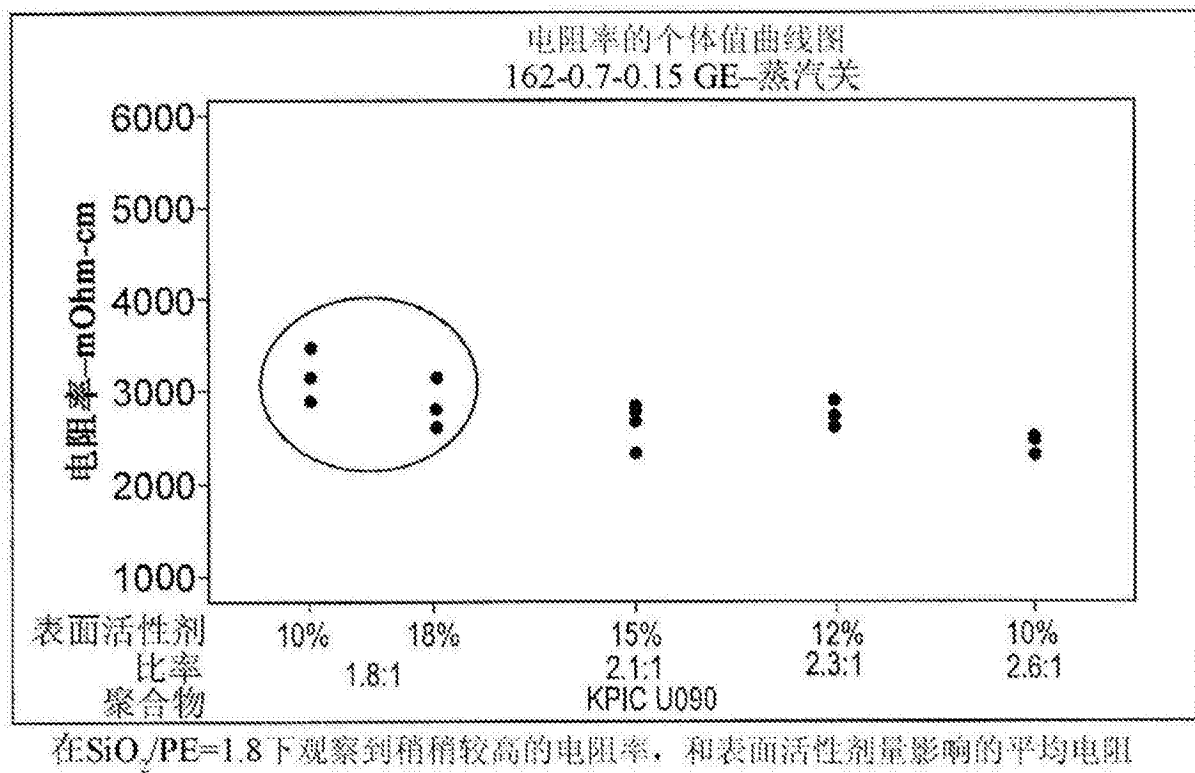
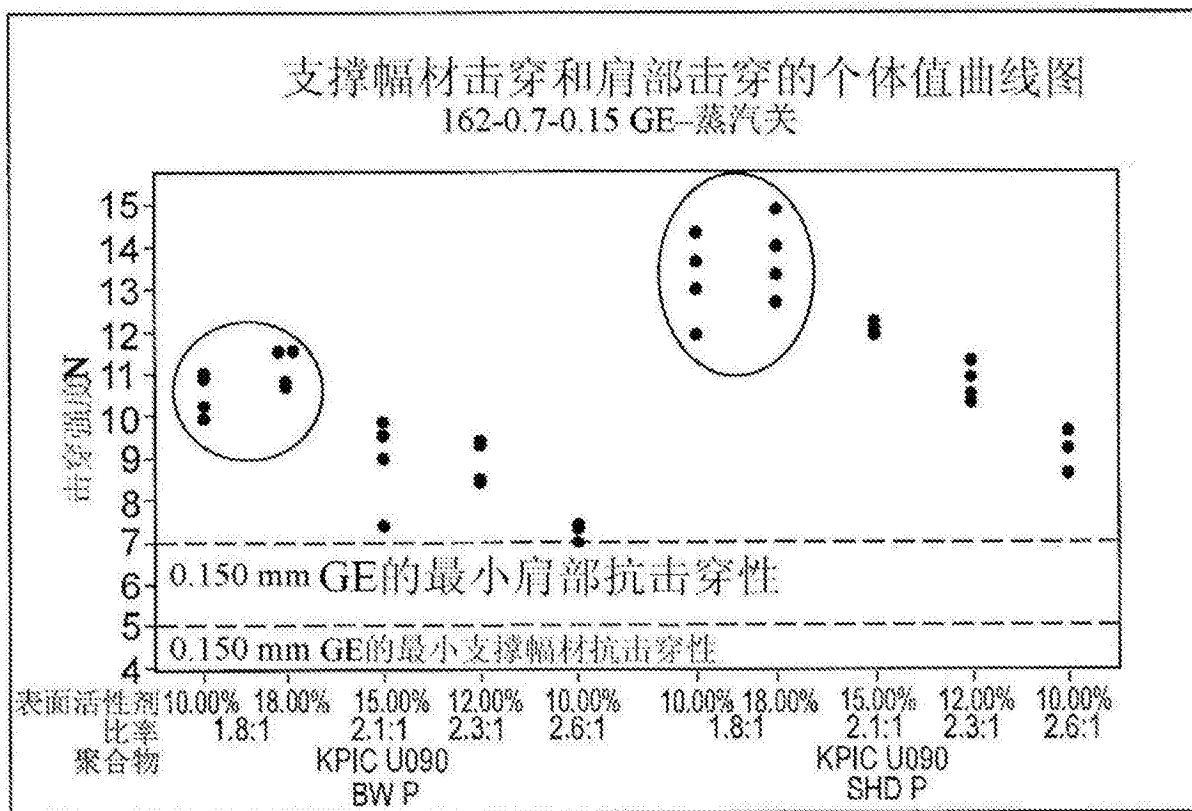
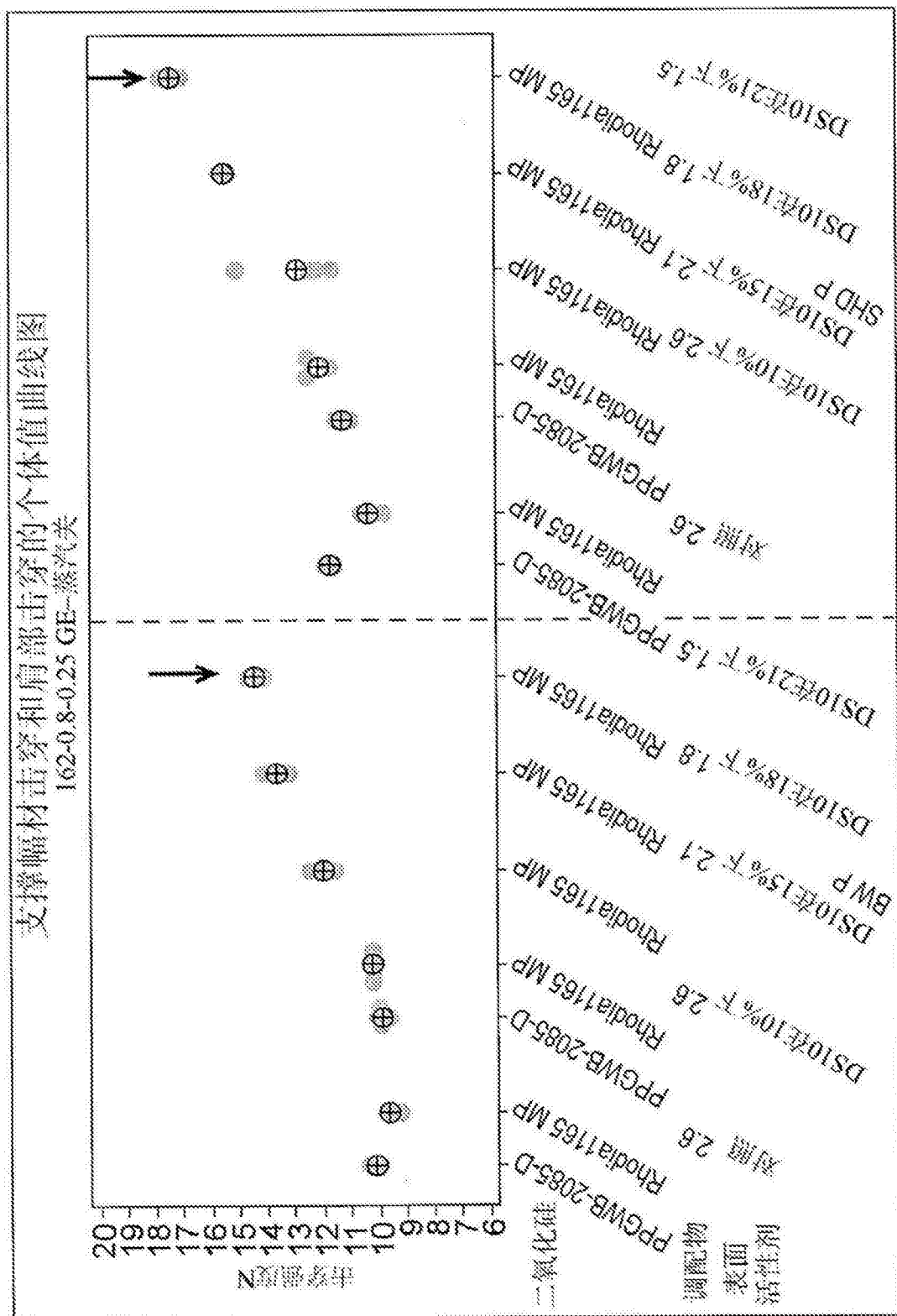


图9



与 $\text{SiO}_2/\text{PE} = 2.6$ 相比, 击穿强度在 $\text{SiO}_2/\text{PE} = 1.8$ 下约55%更高

图10



击穿强度随着 SiO_2/PE 比减小而增大。在 $\text{SiO}_2/\text{PE}=1.5$ 下观察到162-0.8-0.25 GE型材的最高击穿值，如上图中的箭头突出强调。

图11