[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 10/12 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480027105.0

[45] 授权公告日 2009 年 9 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100539287C

[22] 申请日 2004.9.16
[21] 申请号 200480027105.0
[30] 优先权
[32] 2003. 9.18 [33] AU [31] 2003905086
[86] 国际申请 PCT/AU2004/001262 2004.9.16
[87] 国际公布 WO2005/027255 英 2005.3.24
[85] 进入国家阶段日期 2006.3.20
[73] 专利权人 联邦科学及工业研究组织
地址 澳大利亚首都直辖区
[72] 发明人 林兆麟 N·P·海格哈
C·G·菲兰德 D·A·J·兰德
[56] 参考文献
US6222723B1 2001.4.24
US6117585A 2000.9.12
US5439756A 1995.8.8
审查员 王维佳
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 韦欣华 赵苏林

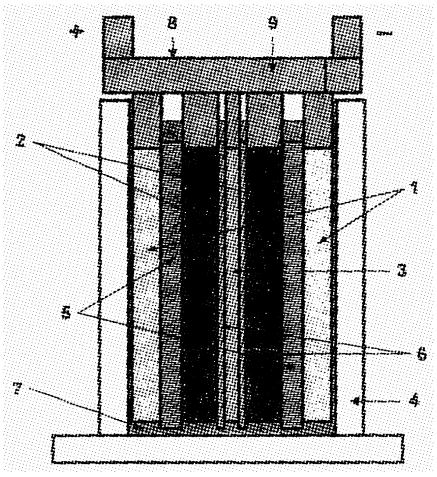
权利要求书 7 页 说明书 16 页 附图 7 页

[54] 发明名称

高性能贮能装置

[57] 摘要

一种铅－酸电池组，包括：至少一个铅基负极(1)；至少一个二氧化铅基正极(2)；至少一个电容器电极(3)；和与电极(1，2)接触的电解质(7)；其中电池组部分由铅基负极(1)和二氧化铅基正极(2)形成；非对称电容器部分由电容器电极(3)和一个选自铅基负极(1)和二氧化铅基正极(2)的电极形成；其中全部负极连接到负极母线(9)，而全部正极连接到正极母线(8)。



1. 一种铅-酸电池组，包括:

至少一个铅基负极;

至少一个二氧化铅基正极;

至少一个电容器电极; 和

与电极接触的电解质;

其中电池组部分由铅基负极和二氧化铅基正极形成;非对称电容器部分由电容器电极和一个选自铅基负极和二氧化铅基正极的电极形成;其中全部负极连接到负极母线，而全部正极连接到正极母线。

2. 根据权利要求 1 的铅-酸电池组，其中电极在正负电极间交替变化。

3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的铅-酸电池组，其中电容器电极包括选自碳、氧化钌、氧化银、氧化钴和导电聚合物的高表面积材料。

4. 根据权利要求 3 的铅-酸电池组，其中高表面积材料是高表面积碳材料。

5. 根据权利要求 4 的铅-酸电池组，其中高表面积材料是活性碳。

6. 根据权利要求 5 的铅-酸电池组，其中活性碳材料的表面积为 1000-2500m^2/g。

7. 根据权利要求 4-6 中任一项的铅-酸电池组，其中电容器电极进一步包括炭黑。

8. 根据权利要求 7 的铅-酸电池组，其中电容器电极包括涂层，所述涂层包括 5-20wt%炭黑、40-80wt%活性碳、0-10wt%碳纤维和 5-25wt%粘合剂。

9. 根据权利要求 1 或 2 的铅-酸电池组，其中铅-酸电池组包括至少一个电容器负极，其包括高表面积活性物质和含铅、锌、镉、银和铋的氧化物、氢氧化物或硫酸盐或其混合物的添加剂或添加剂混合物。

10. 根据权利要求 9 的铅-酸电池组，其中添加剂包括至少一种铅或锌的氧化物、氢氧化物或硫酸盐。

11. 根据权利要求 9 的铅-酸电池组，其中添加剂存在于电容器负极上的涂层中，其量使得电容器负极的电势窗口增加到至少-1.2V。

12. 根据权利要求 9 的铅-酸电池组，其中总添加剂含量基于总电容器涂料组合物计为 5-40wt%。

13. 根据权利要求 9 的铅-酸电池组，其中电容器负极添加剂包括以

下金属的以氧化物、硫酸盐或氢氧化物形式的化合物：1-40wt%Pb，1-20wt%Zn，0-5wt%Cd 和 0-5wt%Ag。

14. 根据权利要求 1 或 2 的铅-酸电池组，其中铅-酸电池组包括至少一个电容器正极，所述正极包括：

高表面积电容器材料，和电容器正极添加剂，该添加剂包括：

Pb_2O_3，

锑的氧化物、氢氧化物或硫酸盐，和

任选一种或多种选自铁的氧化物、氢氧化物和硫酸盐和铅的氢氧化物和硫酸盐的添加剂。

15. 根据权利要求 14 的铅-酸电池组，其中存在电容器正极添加剂，其量使电容器正极的电势窗口增加到至少+1.2V。

16. 根据权利要求 14 的铅-酸电池组，其中电容器正极添加剂的含量基于总电容器正极涂料组合物计为 5-40wt%。

17. 根据权利要求 14 的铅-酸电池组，其中电容器正极添加剂包括 0-30wt%硫酸盐或氢氧化物形式的 Pb，1-10wt%Pb_2O_3，0-2wt%氧化物、硫酸盐或氢氧化物形式的 Fe 和 0.05-1wt%氧化物、硫酸盐或氢氧化物形式的 Sb。

18. 根据权利要求 1 的铅-酸电池组，其中铅-酸电池组包括具有至少两个区域的负极，所述区域包括电池组-电极材料区域和电容器-电极材料区域。

19. 根据权利要求 18 的铅-酸电池组，其中负极在一个面上包括铅基电池组电极材料区域，在相反面上包括电容器负极材料区域。

20. 根据权利要求 1 的铅-酸电池组，其中非对称电容器部分具有过度电容器电容。

21. 根据权利要求 1 的铅-酸电池组，其中非对称电容器部分具有超电容器电容。

22. 根据权利要求 1 的铅-酸电池组，其中电解质是硫酸。

23. 根据权利要求 1 的铅-酸电池组，其中每一正负电极通过多孔隔板与相邻电极隔开。

24. 根据权利要求 23 的铅-酸电池组，其中位于相邻的铅基负极和二氧化铅基正极之间的隔板的厚度为 1-2.5 毫米。

25. 根据权利要求 23 或权利要求 24 的铅-酸电池组，其中位于与电

容器电极表面接触的隔板的厚度为 0.01-0.1 毫米。

26. 一种铅-酸电池组，包括:

至少一个铅基负极，

至少一个二氧化铅基正极，

至少一个电容器负极，和

与电极接触的电解质，

其中正极和铅基负极限定电池组部分，正极和电容器负极限定非对称电容器部分，正极被电池组部分和非对称电容器部分共用，并且其中铅基负极和电容器负极连接到负极母线，一个或多个正极连接到正极母线。

27. 根据权利要求 26 的铅-酸电池组，其中正负极交替变化。

28. 根据权利要求 26 或权利要求 27 的铅-酸电池组，其中电容器电极包括高表面积碳材料。

29. 根据权利要求 26 的铅-酸电池组，其中电容器负极包括高表面积活性物质和包括铅、锌、镉、银和铋的氧化物、氢氧化物或硫酸盐或其混合物的添加剂或添加剂混合物。

30. 根据权利要求 29 的铅-酸电池组，其中添加剂包括至少一种铅或锌的氧化物、氢氧化物或硫酸盐。

31. 根据权利要求 29 的铅-酸电池组，其中添加剂存在于电容器负极上的涂层中，其量使得电容器负极的电势窗口增加到至少-1.2V。

32. 根据权利要求 29 的铅-酸电池组，其中总添加剂含量基于总电容器涂料组分为 5-40wt%。

33. 根据权利要求 29 的铅-酸电池组，其中电容器负极添加剂包括以下金属的以氧化物、硫酸盐或氢氧化物形式的化合物：1-40wt%Pb，1-20wt%Zn，0-5wt%Cd 和 0-5wt%Ag。

34. 根据权利要求 26 的铅-酸电池组，其中铅-酸电池组包括至少一个电容器正极，所述正极包括:

高表面积电容器材料，和电容器正极添加剂，该添加剂包括:

Pb_2O_3,

锑的氧化物、氢氧化物或硫酸盐，和

任选一种或多种选自铁的氧化物、氢氧化物和硫酸盐和铅的氢氧化物和硫酸盐的添加剂。

35. 根据权利要求 34 的铅-酸电池组，其中电容器正极添加剂的含量

为 5-40wt%。

36. 根据权利要求 34 的铅-酸电池组，其中电容器正极添加剂包括 0-30wt%硫酸盐或氢氧化物形式的 Pb，1-10wt%Pb_2O_3，0-2wt%氧化物、硫酸盐或氢氧化物形式的 Fe 和 0.05-1wt%氧化物、硫酸盐或氢氧化物形式的 Sb。

37. 根据权利要求 26 的铅-酸电池组，其中铅-酸电池组包括具有至少两个区域的负极，所述区域包括电池组-电极材料区域和电容器-电极材料区域。

38. 权利要求 37 的铅-酸电池组，其中负极在一个面上包括铅基电池组电极材料区域，在相反面上包括电容器负极材料区域。

39. 根据权利要求 26 的铅-酸电池组，其中非对称电容器部分具有过度电容器电容。

40. 根据权利要求 26 的铅-酸电池组，其中非对称电容器部分具有超电容器电容。

41. 根据权利要求 26 的铅-酸电池组，其中电解质是硫酸。

42. 根据权利要求 26 的铅-酸电池组，其中每一正负电极通过多孔隔板与相邻电极隔开。

43. 根据权利要求 42 的铅-酸电池组，其中位于相邻的铅基负极和二氧化铅基正极之间的隔板的厚度为 1-2.5 毫米。

44. 根据权利要求 42 的铅-酸电池组，其中位于与电容器电极表面接触的隔板的厚度为 0.01-0.1 毫米。

45. 一种铅-酸电池组，其包括交错顺序的正负电极和与电极接触的电解质，其中：

至少一对相邻的正负电极区域储存电容性能量，和

至少一对相邻的二氧化铅正极和铅电池组负极区域储存电化学性能量，

和其中正极直接地由第一导体连接，而负极直接地由第二导体连接。

46. 根据权利要求 45 的铅-酸电池组，其中正负电极区域之一是电容器电极区域。

47. 根据权利要求 46 的铅-酸电池组，其中电容器电极区域包括高表面积碳材料。

48. 根据权利要求 47 的铅-酸电池组，其中电容器电极区域是电容器

负极区域，并且包括高表面积碳材料和包括铅、锌、镉、银和铋的氧化物、氢氧化物或硫酸盐或其混合物的添加剂或添加剂混合物。

49. 根据权利要求 48 的铅-酸电池组，其中添加剂包括至少一种铅或锌的氧化物、氢氧化物或硫酸盐。

50. 根据权利要求 48 的铅-酸电池组，其中总添加剂含量为 5-40wt%。

51. 根据权利要求 47 的铅-酸电池组，其中电容器负极添加剂包括以下金属的以氧化物、硫酸盐或氢氧化物形式的化合物：1-40wt%Pb，1-20wt%Zn，0-5wt%Cd 和 0-5wt%Ag。

52. 根据权利要求 47 的铅-酸电池组，其中电容器电极区域是电容器正极区域，并且包括

高表面积电容器材料和电容器正极添加剂，所述添加剂包括

Pb_2O_3，

锑氧化物、氢氧化物或硫酸盐，和

任选一种或多种选自铁的氧化物、氢氧化物和硫酸盐和铅氢氧化物和硫酸盐的添加剂。

53. 根据权利要求 52 的铅-酸电池组，其中电容器正极添加剂的含量为 5-40wt%。

54. 根据权利要求 52 的铅-酸电池组，其中电容器正极添加剂包括 0-30wt%硫酸盐或氢氧化物形式的 Pb，1-10wt%Pb_2O_3，0-2wt%氧化物、硫酸盐或氢氧化物形式的 Fe 和 0.05-1wt%氧化物、硫酸盐或氢氧化物形式的 Sb。

55. 根据权利要求 45 的铅-酸电池组，其中铅负电池区域在负极的一个面上，负电容器材料区域是在负极的相反面上。

56. 根据权利要求 45 的铅-酸电池组，其中电解质是硫酸。

57. 根据权利要求 45 的铅-酸电池组，其中每一正负电极通过多孔隔板与相邻电极隔开。

58. 根据权利要求 57 的铅-酸电池组，其中位于相邻的铅基负极区域和二氧化铅基正极区域之间的隔板的厚度为 1-2.5 毫米。

59. 根据权利要求 57 的铅-酸电池组，其中位于与电容器电极区域接触的隔板的厚度为 0.01-0.1 毫米。

60. 一种混合电池组-电容器，其包括：

至少一个电池组型正极，

至少一个电池组型负极，

至少一个选自电容器负极和电容器正极的电容器型电极，其中电容器负极包括高表面积电容器材料和一种或多种选自铅、锌、镉、银和铋的氧化物、氢氧化物或硫酸盐的添加剂，和其中电容器正极包括：

高表面积电容器材料，

Pb_2O_3，

锑的氧化物、氢氧化物或硫酸盐，和

任选一种或多种添加剂，其选自铁的氧化物、氢氧化物和硫酸盐和铅的氢氧化物和硫酸盐，和

与电极接触的电解质，

其中电池组部分形成在电池组型正极和电池组型负极间，非对称电容器部分形成在电容器电极和电池组型电极之一之间，其中电池组型电极之一由电池组部分和非对称电容器部分共用，其中负极直接电连接到第一导体，正极直接电连接到第二导体。

61. 根据权利要求 60 的混合电池组-电容器，其中电池型正极包括选自二氧化铅、氧化镍、氧化银、氧化锰、锂聚合物材料、包括锂镍氧化物、锂钴氧化物、锂锰氧化物和锂钒氧化物的混合氧化锂、和锂导电聚合物阴极材料的电极材料。

62. 根据权利要求 60 的混合电池组-电容器，其中电池型负极包括选自铅、锌、镉、金属氢化物、在金属或与其他金属如铝的合金形式中的锂和锂离子嵌入材料的电极材料。

63. 根据权利要求 60 的混合电池组-电容器，其中电极在正负电极间交替变化。

64. 根据权利要求 60 的混合电池组-电容器，其中高表面积材料是高表面积碳材料。

65. 根据权利要求 60 的混合电池组-电容器，其中电容器型电极是电容器负极和添加剂包括至少一种铅或锌的氧化物、氢氧化物或硫酸盐。

66. 根据权利要求 65 中的混合电池组-电容器，其中添加剂存在于电容器负极上的涂层中，其量使得电容器负极的电压窗口增加到至少-1.2V。

67. 根据权利要求 65 的混合电池组-电容器，其中总添加剂含量基于总电容器涂料组合物计为 5-40wt%。

68. 根据权利要求 65 的混合电池组-电容器，其中电容器负极添加剂

包括以下金属的以氧化物、硫酸盐或氢氧化物形式的化合物：1-40wt%Pb，1-20wt%Zn，0-5wt%Cd 和 0-5wt%Ag。

69. 根据权利要求 60 的混合电池组-电容器，其中电容器型电极是电容器正极和电容器正极添加剂的含量为 5-40wt%。

70. 根据权利要求 69 的铅-酸电池组，其中电容器正极添加剂包括 0-30wt%硫酸盐或氢氧化物形式的 Pb，1-10wt%Pb_2O_3，0-2wt%氧化物、硫酸盐或氢氧化物形式的 Fe 和 0.05-1wt%氧化物、硫酸盐或氢氧化物形式的 Sb。

71. 根据权利要求 60 的混合电池组-电容器，其中混合电池组-电容器既包括电容器正极又包括电容器负极。

72. 根据权利要求 60 的混合电池组-电容器，其中每一正负电极通过多孔隔板与相邻电极隔开。

高性能贮能装置

技术领域

本发明涉及高性能贮能装置，包括电池组例如铅-酸电池组和其他电池组类型，以及电容器电极和非对称电容器。

背景技术

对于开发和推广几乎不完全依赖化石燃料的车辆的需要日益增长以应对城市环境中的空气污染和减少全球性消耗供应受限的化石燃料。上述车辆分成三大类：电动车辆(EV)、混合电动车辆(HEV)和轻度混合电动车辆(亦称 42-伏能网(powernet)车辆)。

电动车辆和混合电动车辆可使用各种不同的电池组类型，包括铅-酸电池组。因为成本低，轻度混合电动车辆可主要使用铅-酸电池组。混合和轻度混合电动车辆依靠内燃机和电池组的结合用作动力源。在目前豪华车辆(内燃机车辆)中由于增加机载能量需要，目前 14-伏交流发电机的功率接近或者超过其极限。因而开发了轻度混合电动车辆。这种轻度混合电动车辆使用 36-伏电池组和 42-伏交流发电机。该轻度混合电动车辆提供了一些优于现有内燃机车辆的优点，包括较高利用发电能力，导致排放降低。

虽然在开发新型的用于至少部分依赖电力的车辆的电池组和能源网络方面已有许多重大进展，但是用于这些车辆的电池组仍然具有许多问题。

所有这些电池组中，就车辆运转时的不同阶段从电池组得到电流和再充电至电池组而言对电池组有着不同的要求。例如，需要从电池组高速放电来分别在电动和混合电动车辆中能够加速或发动引擎。电池组的高速再充电与再生制动有关。

在使用铅-酸电池组的情况中，特别在混合和轻度混合电动车辆中，高速的电池组放电和再充电导致在负极板表面上形成硫酸铅层，并且在负极板和正极板处产生氢/氧。这主要由于对电池组强电流需要而出现。这些电池组通常在部分充电状态情况(PSoC)下运转，所述部分充电状态情况对于电动车辆来说为 20-100%，对于混合电动车辆为

40-60%，和对于轻度混合电动车辆为 70-90%。这是高效部分充电状态(HRPSoC)。在模拟 HRPSoC 负荷下，如混合和轻度混合电动车辆运转，主要由于在负极板表面上硫酸铅的逐渐积累而使铅-酸电池组过早失效。其发生是因为在由再生制动或者由引擎充电期间硫酸铅不能被有效地转换回海绵铅。最终，该硫酸铅层发展达到这样的程度以致板的有效表面积显著地减少，和板不再能输送车辆所需的较高电流。这显著地减缩了电池组的潜在使用期限。

在其它技术领域，包括移动或蜂窝电话技术，提供替代的具有改进的总使用期限和性能同时满足装置不同功率需求的电池组类型是有利的。

因此，存在着一种对改性电池组包括铅-酸电池组的需要，所述改性电池组同现有电池组相比具有改进的使用期限和/或改进的总性能。

发明内容

根据一个方面，提供一种铅-酸电池组，包括:

至少一个铅基负极，

至少一个二氧化铅基正极，

至少一个电容器负极，和

与电极接触的电解质，

其中正极和铅基负极限定电池组部分，正极和电容器负极限定非对称电容器部分，正极被电池组部分和非对称电容器部分共用，并且其中铅基负极和电容器负极连接到负极母线，一个或多个正极连接到正极母线。

这样，二氧化铅电池组部分和铅-酸电池组的非对称电容器部分在一个公共部件中并联连接。因此，非对称电容器部分在强电流充电或放电期间优先地获得或者释放电荷。其发生是因为非对称电容器部分具有比电池组部分更低的内电阻，并且在高速充电期间(例如再生制动期间)或在高速放电期间(例如车辆加速和发动引擎期间)首先吸收和释放电荷。因此，非对称电容器部分将分担铅-酸电池组部分的高速运转，并且将提供具有明显更长寿命的铅-酸电池组。这都是在电池组和电容器部分间无任何电子控制或切换下实现的。

根据一个实施方案，该两部分共用的正极被设置于铅基负极和电容器负极之间。

要理解的是可使用反向布局，其中该共用电极是铅基负极。铅基负极将与电容器正极限定非对称电容器部分。

因而，考虑到两种可供选择的布局，第二方面提供铅-酸电池组，包括：

至少一个铅基负极；

至少一个二氧化铅基正极；

至少一个电容器电极；和

与电极接触的电解质；

其中电池组部分由铅基负极和二氧化铅基正极形成；非对称电容器部分由电容器电极和一个选自铅基负极和二氧化铅基正极的电极形成；其中全部负极连接到负极母线，而全部正极连接到正极母线。

根据这个方面，每个电容器电极可以单独是正或负极。

优选，该铅-酸电池组包括交错顺序的正负电极。在交错的电极中，这些中的每个可以是电池组电极、电容器电极或联合电池组/电容器电极。这些电极类型将在下文中更详细地描述。

按照本发明的第三方面，提供一种铅-酸电池组，其包括交错顺序的正负电极和与电极接触的电解质，其中：

至少一对相邻的正负电极区域储存电容能量，和

至少一对相邻的二氧化铅正极和电池组铅负极区域储存电化学能量，

和其中正极直接地由第一导体连接，而负极直接地由第二导体连接。

在本发明更进一步的方面中，已经发现如果存在电极中的一个的电势窗口或电势工作范围的不匹配，可以发生氢气析气。当电池电压大于电极电势范围时，这特别适用。氢气析气是不受欢迎的，因为其导致在所发生析气的电极处的电池组过早失效。

为避免不匹配，按照更进一步的实施方案，至少电容器负极中的一个包括高表面积电容器材料和一种或多种选自铅、锌、镉、银和铋的氧化物、氢氧化物或硫酸盐的添加剂。添加剂优选以氧化物形式添加。添加剂优选是铅和/或锌添加剂，最优选氧化铅和/或锌。

不匹配还可以在电容器正极发生。如此，按照一个其中电池组包括电容器正极的实施方案，电容器正极包括：

高表面积电容器材料，

Pb_2O_3，

锑的氧化物、氢氧化物或硫酸盐，和

任选一种或多种添加剂，其选自铁和铅的氧化物、氢氧化物和硫酸盐。

本发明的这个方面可以同样地适用于其它混合电池组类型以避免析气。

如此，按照本发明的第四方面，提供一种混合电池组-电容器，其包括：

至少一个电池组型正极，

至少一个电池组型负极，

至少一个选自电容器负极和电容器正极的电容器型电极，其中电容器负极包括高表面积电容器材料和一种或多种选自铅、锌、镉、银和铋的氧化物、氢氧化物或硫酸盐的添加剂，和其中电容器正极包括：

高表面积电容器材料，

Pb_2O_3，

锑的氧化物、氢氧化物或硫酸盐，和

任选一种或多种添加剂，其选自铁和铅的氧化物、氢氧化物和硫酸盐，和

与电极接触的电解质，

其中电池组部分形成在电池组型正极和电池组型负极间(即由电池组型正极和电池组型负极限定)，非对称电容器部分形成在电容器电极和电池组型电极之一之间，其中电池组型电极之一由电池组部分和非对称电容器部分共用，其中负极直接电连接到第一导体，正极直接电连接到第二导体。

按照本发明的更进一步的方面，还提供基于以上所述观念的新型电容器电极。新型电容器负极包括集电器和浆料涂层(paste coating)，浆料涂层包括高表面积电容器材料、粘合剂和基于浆料涂层重量的 5-40wt%的添加剂或添加剂混合物，其选自铅、锌、镉、银和铋的氧化物、氢氧化物或硫酸盐，前提条件是添加剂包括至少一种铅或锌的氧化物、氢氧化物或硫酸盐。

新型电容器正极包括集电器和浆料涂层，浆料涂层包括高表面积

电容器材料、粘合剂和基于浆料涂层重量的 10-40wt%的添加剂混合物，其包括：

Pb_2O_3，

锑的氧化物、氢氧化物或硫酸盐，和

任选一种或多种铁和铅的氧化物、氢氧化物或硫酸盐。

最后，还提供一种非对称电容器，其包括如上所述的电容器电极。

附图说明

图 1 是根据本发明的一个实施方案的铅-酸电池组的示意侧视图；

图 2 是图 1 的铅-酸电池组的示意俯视图；

图 3 是表示图 1 和 2 实施方案的电池组所受检测的单个周期的电流分布图的图表；

图 4 是表示图 1 和 2 的电池组与对比电池组相比的循环性能的图表；

图 5 是根据本发明的第二实施方案的铅-酸电池组的示意侧视图；

图 6 是图 5 铅-酸电池组的负极之一的示意侧视图；

图 7 是表示同标准碳电极和标准铅基负极相比，本发明第四实施方案的电容器负极的氢析出速率的图表；

图 8 是表示本发明第三实施方案的电池组的电极布局的示意侧视图。

具体实施方式

参考本发明的优选实施方案，现将进一步具体描述本发明。

为了避免任何疑义，除非本文由于表达术语或必要含义而另外要求之外，单词“包括”或者其变化形式如“包括”(第三人称)或“包括”(现在分词)以包含的意义使用，即在本发明各种实施方案中说明所述特征的存在而非排除其他特征的存在或加入。

一般特征

术语“铅-酸电池”以其最广义形式使用以涵盖任何包含一个或多个铅-酸电池组电池的装置。

所述铅-酸电池组包含至少一个铅基负极或区域，至少一个二氧化

铅基正极或区域和至少一个电容器负极或区域。

在下文中描述了这些电极类型中的每一个，随后是电极区域概念。

电极结构

电极通常包含集电器(另外被称为栅极或板极)，活性电极材料施加于此。活性电极材料最通常以浆料形式被施加到集电器，在本说明书中术语浆料应用于全部这样的含以任何方式施加于集电器的组合物的活性材料。用于本文电极中的术语“基”是用来指活性电极材料。该术语是用来避免暗示电极是完全由活性物质形成，而情况不是这样。该术语同时是用来显示给定电极的活性物质可包含除了明确提到的活性物质以外的添加剂或材料。

铅和二氧化铅基电极

铅和二氧化铅电极可为适用于铅-酸电池组的任何布局或类型。通常，该电极是金属栅极(通常由铅或铅合金制造)的形式，其担载粘贴到栅极上的电化学活性物质(铅或二氧化铅)。粘贴操作在本领域中是众所周知的。虽然可使用本领域已知的任何适合的铅或二氧化铅，但是有利的是使用公开于共同悬而未决的申请PCT/AU2003/001404(要求澳大利亚的专利申请 AU2002952234 的优先权)的铅组合物。应当注意，在电池组形成前，活性物质可不为活性形式(即其可不是金属或二氧化物形式)。因而，该术语涵盖那些当形成电池组时转化为铅金属或二氧化铅的其他形式。

电容器电极

电容器电极同样地包含集电器和活性物质涂层。其通常以浆料施用。

用于本文电极中的术语“电容器”指通过高表面积材料和电解质溶液间粒子/溶液接触界面的双层电容储存能量的电极。

存在两大类电容器。一类是“双层电容器”(另外被称为“对称电容器”)，包含两个这样的电极，一个作为正极，另一个作为负极。第二类是非对称电容器，其还称为混合电容器，“过度电容器

(ultracapacitor)”和“超电容器(supercapacitors)”。

非对称电容器包含一个通过跨越粒子/溶液接触界面的双层电容储存能量的电极和第二电极，即假电容性地(pseudocapacitively)储存能量的感应电流或电池组型电极。前缀“过度”和“超”有时用于一般指非对称性电容器，有时指具有大容量存储器能力的这类电容器。在本申请中，前缀“过度”最通常用于此第一观念，但是有时它用于第二观念，因为本发明电池组的电容器部分的电容优选具有高电容。非对称电容器部分优选具有过度电容器电容，更优选超电容器电容。

通常，如同铅和氧化铅电极一样，电容器电极包括金属栅极(通常由铅合金制造)和含电容器材料的浆料涂层，通常用粘合剂。用于浆料组合物适合的粘合剂的实例是羧甲基纤维素和氯丁橡胶。

电容器电极适宜地包括适用于电容器的高表面积(或高效)材料。这样的材料在本领域中众所周知。这些高效电容器材料包括高表面积碳、氧化钌、氧化银、氧化钴和导电聚合物。优选，电容器负极包括高表面积碳材料。高表面积碳材料的实例是活性碳、炭黑、无定形碳、碳纳米颗粒、碳纳米管、碳纤维和其混合物。

通常使用材料的混合物来获得表面积（和由此的电容）以及导电率之间的适当平衡。目前，由于成本原因，活性碳是最合适的源。一种适合的活性碳材料是一种表面积为 1000-2500m^2/g，优选 1000-2000m^2/g。这种材料适宜与更导电的材料如炭黑组合使用。一种适合的炭黑材料具有 60-1000m^2/g 的表面积。一个这些材料适合的混合物包括 5-20%炭黑、40-80%活性碳、0-10%碳纤维和余量为 5-25%的粘合剂。全部计量是按重量计算，除非另外说明。

电容器电极的添加剂内容物

如上所述已经发现如果在电极之一的电势窗口或电势工作范围存在不匹配，那么可发生氢和/或氧的析气。根据一个实施方案，为抑制氢气析气，电容器负极包括添加剂或添加剂混合物，其包括铅、锌、镉、银和铋的氧化物、氢氧化物或硫酸盐或其混合物。通常，优选的是添加剂包括至少一种铅或锌的氧化物、氢氧化物或硫酸盐。为了方便起见，添加剂适宜是一种或多种选自氧化铅、氧化锌、氧化镉、氧化银和氧化铋的氧化物。优选每一电容器负极包括除高表面积电容器

材料之外的添加剂。由于毒性原因，镉化合物不是优选的，因此该组合物优选包括铅化合物和/或锌化合物，和任选的银化合物。用于成本原因，将通常避免氧化银和氧化铋。

无论所添加的添加剂的形式，当导体接触到电解质(例如硫酸)时，添加剂可与电解质反应，并且由此转化为另一种源自最初的金属氧化物、硫酸盐或氢氧化物的金属化合物。就本主题添加剂的氧化物、硫酸盐和氢氧化物而言，将理解为涵盖添加剂和电解质间反应的产物。同样地，如果在电池组充电或放电状态期间，添加剂通过氧化还原反应被转化为另一种形式，就氧化物、硫酸盐和氢氧化物而言，将理解为涵盖这些添加剂氧化还原反应的产物。

为抑制氧气析气，电容器正极优选包括:

高表面积电容器材料(如上所述)，

Pb_2O_3(“红铅”)，

锑的氧化物、氢氧化物或硫酸盐，和

任选一种或多种添加剂，其选自铁和铅的氧化物、氢氧化物和硫酸盐。

在电容器正极，锑化合物在抑制(氧气)析气中是有益的。然而，如果它移到电容器负极，在该电极它对氢气析气产生副作用。在没有试剂将锑化合物固定于电容器正极的情况下，当锑化合物接触到电解质时，它可溶于电解质，并且当施加电流时沉积在阴极上。红铅用来固定或防止锑转移到负极。铅和铁的化合物(即氧化物、硫酸盐或氢氧化物)在此电极中也是有利的，并且可同时用于添加剂混合物。

在所有情况下，总之使用添加剂以避免氢和氧的析气。此通常是使电容器负和正极的电势窗口从一般的 ±0.9V 或 ±1.0V 增加到至少 ±1.2V 优选至少 ±1.3V 的量。大体上，总氧化物含量可为 5-40wt%，基于总活性物质组合物(包括高表面活性材料、粘合剂和任何其他干燥浆料组合物中的组分)。

优选，电容器负极添加剂包括 1-40wt%Pb 化合物(更优选 1-20%)、1-20wt%Zn 化合物(更优选 1-10%)、0-5wt%Cd 化合物和 0-5wt%Ag 化合物。优选总数在上述的 5-40wt%范围之内。单独使用 ZnO 提供优良的结果，如同单独使用 PbO 或 PbO 和 ZnO 的混合物。

优选，电容器正极添加剂包括 0-30wt%(优选 1-30wt%)氧化物(任

何氧化物)、硫酸盐或氢氧化物形式的 Pb，1-10wt% Pb_2O_3,0-2wt%(优选 1-2wt%)氧化物、硫酸盐或氢氧化物形式的铁和 0.05-1wt%氧化物、硫酸盐或氢氧化物形式的 Sb。优选 Sb 以氧化物形式添加。优选总数在上述的 5-40wt%范围之内。

电容器电极的其他应用

含添加剂的电容器电极可与电池组型电极(铅或二氧化铅)和电解质使用以形成非对称电容器，没有任何电池组正极和电池组负极对限定电池组部分。含新型组分的非对称电容器能够以常规方式外连到电池组但没有任何额外电子器件。

其他电极

如以下进一步细节描述，电池组可包括除上述电极之外或作为上述电极的替代的其他类型的电极。特别地，电池组可包括一种或多种混合电容器-电池组电极如电容器-电池组正极。

在其中电容器正极(如上所述)包括氧化铅的情况中，在电池组充电期间其可转化为二氧化铅。由此，含在电池组工作时转化为二氧化铅的铅源的电容器电极可被当作具有一定电容器电极和电池组电极品质的电容器-电池组电极。

可将高表面积材料如碳掺入一些正极以满足平衡正负极表面积比值的需要。在没有电容器正极的情况下，高表面积电容器负极将加到与正极相比更大的负极总表面积。当存在表面积不平衡时，较低表面积电极失效。通过掺入高表面积碳到部分正极而使正极表面积更大，解决平衡问题。

由以上所述，对本领域技术人员应当理解的是电池组可包括交错顺序的正负电极以及与电极接触的电解质，和用于直接连接正极的第一导体和用于直接连接负极的第二导体，其中至少一对相邻的正负电极区域形成电容器(通过储存电容性能量)，和至少一对相邻的正负电极区域形成电池组(通过储存如两个电极对间电化学势的能量)。

区域

本发明的电极可为复合电极(即他们可为电池组电极材料和电容器

电极材料的复合物)。就“铅基”、“二氧化铅基”和“电容器”电极而言涵盖具有指定功能的电极区域，不管单电极是否具有不同类型的其他区域。

根据本发明的一个实施方案，特意使用具有不同类型区域的电极。依据这种实施方案，负极中的一个或多个具有至少两个区域，包括电池组-电极材料区域和电容器-电极材料区域。作为一个实例，具有两个区域的电极包括电极电流集电极，其可为如上所述的类型，具有一个用电池组电极材料(如铅)粘贴的面和用电容器负极材料粘贴的相反面。或者，在两面都含电池组电极材料的电池组型电极可在一面或在其任何其他区域上由电容器电极材料涂布。

其他电池组电极类型

根据本发明其中电容器电极包括碳与添加剂以避免氢气析气的方面，电池组电极可为除铅铅-酸电池组电极以外的类型。此实施方案的电池组类型是镍可再充电电池组、金属锂或锂离子可再充电电池组等等。适合的电池组型正极材料在这种情况下包括氧化镍，氧化银，氧化锰，锂聚合物材料，包括锂镍氧化物、锂钴氧化物、锂锰氧化物和锂钒氧化物的混合氧化锂，和锂导电聚合物阴极材料。在这类中的适合的电池组型负极材料包括锌、镉(cadium)、金属氢化物、在金属或与其他金属如铝的合金形式中的锂、和锂离子嵌入材料。在各种电池组类型中所用的这些电极材料的细节和其替换物可从本发明领域中的各种公开物获得。

物理结构

电极可为任何适合的形状，因此可为平板形式或螺旋卷曲板形式来形成棱柱形或者螺旋卷曲形电池。为简单设计起见，平板是优选的。

电解质

就铅-酸电池组来说，可使用任何适合的酸性电解质。电解质可例如为液体或凝胶形式。硫酸电解质是优选的。

就其他电池组类型来说，电解质可为含水的或有机的电解质，包括碱金属如钾及其他的氢氧化物、含锂离子有机溶剂、高分子电解质、

液态或固态的离子液体电解质等。所选择的电池组正负电极材料的适合的电解质可通常由本领域技术人员选择。

母线或导体

铅-酸电池组的母线可为任何适合的结构，并且可由任何适合的本领域已知的导电材料制造。用于本文母线的术语“连接到”是指电连接，尽管直接物理接触是优选的。就电池组不是带有母线的典型铅-酸电池组结构的情况来说，可以使用不涉及在电池组以外的电路的任何导体。

其他的电池组特征

通常，电池组的部件包含在电池组盒内，具有适于所用电池组类型的进一步的特征。例如，就铅-酸电池组来说，铅-酸电池组可为溢出电解质设计或阀调节设计。就铅-酸电池组是阀调节的铅-酸电池组而言，电池组可为任何适合的设计，并且可例如包含凝胶电解质。适于这样设计的电池组的特殊特征为本发明技术领域所众所周知的。

可施加于铅-酸电池组的压力可对于溢出电解质设计来说为 5-20kPa，对于阀调节铅-酸电池组设计来说为 20-80kPa。

隔板

通常，每一正负电极通过多孔隔板与相邻电极分隔。

隔板在相邻电极间维持适当的分隔距离。位于直接相邻的铅基负极和二氧化铅基正极间的隔板可由任何本领域通常使用的适合的多孔材料如多孔聚合物材料或吸附性玻璃微纤维(“AGM”)制造。对于这些隔板，分隔距离(与隔板厚度相当)通常为 1-2.5 毫米。可用于在形成电池组部分的正负电极间形成隔板的适合的聚合物材料是聚乙烯和 AGM。聚乙烯隔板合适为 1-1.5 毫米厚，而 AGM 隔板合适为 1.2-2.5 毫米厚。

就位于正极和电容器负极间的隔板来说，这些合适地比铅-酸电池组电池组部分的隔板薄很多。有利地，隔板为 0.01-0.1 毫米厚，最优选为 0.03-0.07 毫米厚。这些隔板合适由微孔聚合物材料如微孔聚丙烯制造。其他隔板是 AGM，这类隔板的厚度为 0.1-1 毫米，优选为 0.1-0.5 毫米。

铅-酸电池组的成形

在电池组盒内将适当的部件装配在一起后，铅-酸电池组通常需要成形。成形操作在本领域中是众所周知的。应将理解的是就“铅基”和“二氧化铅基”材料而言是用来指铅或二氧化铅本身、含金属/金属二氧化物的材料或视情况而定在给定电极处被转化为铅或二氧化铅的材料。

如以上所用术语所指出的，铅-酸电池组包含至少每一种电极中的一种。电池组中单个电池(由负极板和正极板组成)的数目取决于各个电池组的期望电压。对于适于用作轻度混合电动车辆电池组的36伏电池组(其可被充电至42伏)，这将涉及使用18个电池。

电极布局

对于根据一个实施方案的最佳操作，正负电极是交错的，以便各正极具有一个在其一边的铅基负极和一个在其另一边的电容器负极。因此，一个实施方案的布局具有交替的正负电极，负极择一地是铅基电极和电容器负极。所有负极(铅和碳)连接到负极母线，正极连接到正极母线，以便各电池组电池和过度电容器电池在普通铅-酸电池组中并联连接。

操作

如上所述，在已述铅-酸电池组布局中的过度电容器电池具有比铅-酸电池组电池较低的内阻，因此它将首先吸收高速充电期间(对于再生制动)或高速放电期间(车辆加速和发动引擎)释放的电荷。因此，非对称电容器电池将分担铅-酸电池组电池的高速操作，并将提供铅-酸电池组明显更长的使用期限。更准确地说，通常在电池组强电流充电和放电期间发生的电池组电池电极上的硫酸铅形成被最小化，因为强电流充电和放电通常由非对称电容器占据。

本发明的一个实施方案的各电池组电池提供2伏的电压。适于在宽的电动车辆电池组应用范围内使用的一个实施方案的铅-酸电池组在交替布局中将包含8个负极和9个正极，其中4个负极是铅基负极，而另外4个是电容器电极。此布局和相对数目电极的变化也是适合的，前提是存在最少一个各电极。

实施例

实施例 1

按如图 1 和 2 中示意举例说明的布局制造适于检测目的的本发明的一个实施方案的铅-酸电池组.

两个海绵铅(阴极板)电极(1)，两个二氧化铅阳极板电极(2)和一个高表面积阴碳阴极板(3)在电池组盒(4)如图 1 举例说明所示以交替布局的形式配置. 二氧化铅正极(2)和铅负极(1)是 40 毫米宽、68 毫米高、3.3 毫米厚. 碳电极(3)是 40 毫米宽、68 毫米高、1.4 毫米厚. 电池组电极是铅-酸电池组标准结构和组成，并且通过以上详细说明所描述的方法制造. 用于此实施例的铅电极成形工艺更充分地描述于我们的共同悬而未决的申请 PCT/AU2003/001404 中，其全部内容在此引入作为参考.总之,铅负极的浆料组合物包括氧化铅(1kg),纤维 0.6g、$BaSO_4$4.93g,炭黑 0.26g、H_2SO_4(1.400 相对密度)57cm^3、水 110cm^3、酸/氧化物比值 4%、和浆料密度 4.7g/cm^3. 二氧化铅正极的浆料组合物包括氧化铅 1kg、纤维 0.3g、H_2SO_4(1.400 相对密度)57cm^3、水 130cm^3、酸/氧化物比值 4%和浆料密度 4.5g/cm^3. 通过在我们的共同悬而未决的申请中所述的成形工艺，氧化铅被转化为二氧化铅和铅。

电容器电极(3)由比表面积 60m^2g(DenkiKagaku,日本)的 20wt%炭黑、7.5wt%羧甲基纤维素、7.5wt%氯丁橡胶和比表面积 2000m^2g^{-1} 的 65wt%活性碳(Kurarekemikaru Co.Ltd.日本)组成.

隔板(5,6)位于相邻电极间. 2 毫米厚的吸附性玻璃微纤维(AGM)隔板(5)被置于二氧化铅(2)和铅(1)电极间,而 0.05 毫米厚的微孔聚丙烯隔板(6)被夹在正极(2)和碳电极(3)之间.

电池组盒(4)充满硫酸溶液(7). 正极连接到正极母线(8)，而负极连接到负极母线(9). 如下所述，为了对比，对于模拟不包含过度电容器电池元件的电池组，电容器阴极板可从负极母线断开.

对于试验目的，拟定了充电和放电分布图以模拟一般用于轻度 HEV 应用中的 42 伏轻度 HEV 电池组所需的典型的充电和放电。分布图具有短的持续时间(2.35 分钟)并且由几个模拟在车辆运转期间电池组能量需要的电流梯级组成. 这些依次是:

(a)怠速停止段，涉及在 60 秒周期内放电 2A;

(b)高强度电流放电 17.5A，持续 0.5 秒，模拟启动;

(c)8.5A 助力放电 0.5 秒;

(d)14 伏/2A 最大值，70 秒长时间引擎充电段，模拟在标准行车条件期间电池组充电;

(e)5 秒休息期; 和

(f)14 伏/2A 最大阶段，与再生充电(再生制动)相关的阶段，持续 5 秒。

关键步骤是启动阶段，在该阶段电池必须输送 17.5A 电流达 0.5 秒。

检测

为检测实施例电池组的使用期限，制造两个相同的电池组，一个随后被改造以使电容器碳负极与负极母线断开，以相当于没有整合(integral)过度电容器特征的等效电池组，下文称为“对比电池组”。

各电池组经历如图 3 举例说明且如上所述的分布图的重复周期。设置 1.6 伏的截止电压，其是本发明领域电池组常见的截止电压值，电池组通过充电周期进行重复循环直到放电期间最低电压到达该截止值。

检测结果在图 4 中举例说明，在此图中，线 10 是对比电池组内阻分布图，线 11 是实施例 1 电池组内阻分布图，线 12 是对比电池最小放电电压分布图，线 13 是实施例 1 电池组最小放电电压分布图。

在循环期间，得出如下观测结果:

(i)对比电池组和实施例 1 电池组的最大充电电压维持在 2.35 伏，如线 14 所示。

(ii)两个电池组的内阻随循环而增加。然而，对比电池组的内阻比实施例 1 电池组的内阻增加更快，例如，对于对比电池组的从 19 到 25mΩ和对于实施例 1 电池组的从 18 到 25mΩ。

(iii)对比电池组和实施例 1 电池组的最小放电电压随循环而下降，但是对比电池组下降速度更快。

在各电池组最小放电电压到达截止值 1.6 伏(由线 15 表示)前，对比电池组进行约 2150 次循环，而实施例 1 电池组进行 8940 次循环。由此，实施例 1 电池组的循环性能至少 4 倍优于对比电池组的循环性能。

实施例 2

在图 5 和 6 中举例说明对实施例 1 电池组的变型方案。为便于比较，同样的数用来指两个电池组共同的特征。

此实施例的实施方案包括三个二氧化铅阳极板电极(2)和两个复合物负极(16)。复合物负极包括集电器或栅极(17)、施加于其一个区域(面)的如上所述的含铅浆料组合物(18)和施加于相反面的含电容器高表面积碳电极材料的浆料(19)。电极成形是以本领域已知的方式进行。在对此实施方案的变型方案中，即简化制造，铅基负极这样制备：通过常规的浸渍技术在铅浆料材料中使铅粘贴到主体段，接着是成形，然后将电容器材料粘贴到此铅基负极的一个或多个区域如其一个面。正极(2)和复合负极(16)在电池组盒(4)如图 5 举例说明所示以交替布局的形式设置。

在图 5 所举例说明的实施方案的二氧化铅正极(2)和复合负极(16)是 40 毫米宽、68 毫米高、3.3 毫米厚。负极的碳电极区域(19)占据负极厚度 1.4 毫米。

隔板(5,6)位于相邻电极间。2 毫米厚的吸附性玻璃微纤维(AGM)隔板(5)被置于二氧化铅(2)和负极的铅面(18)之间，0.05 毫米厚的微孔聚丙烯隔板(6)夹在正极(2)和负极(19)的碳面之间。

电池组盒(4)充满硫酸溶液(7)。正极连接到正极母线(8)，而负极连接到负极母线(9)。

实施例 3

进一步对实施例 1 电池组的检测表明电解质干燥方面的改进可以通过匹配电池组充电期间碳电极(3)的氢析出速率以相似于铅负极(1)的氢析出速率而完成。这是用浆料组合物中通过用改性的碳电极(103)（2.5wt%PbO 和 2.5wt%ZnO、65wt%活性碳、20wt%炭黑和粘合剂(10wt%)）替换实施例 1 的碳电极而完成。

检测此电极的氢析出速率并与实施例 1 中所用的电极比较，而且比较实施例 1 的铅负极的氢析出速率。结果在图 7 中显示，其中曲线 20 表示碳电极的氢析出速率，曲线 21 表示铅-酸阴极板的氢析出速率、曲线 22 表示碳以及添加剂电极的氢析出速率。对无氧化物添加剂的碳电极所记录的较高电流密度水平在电势降至-1.2V 以下时明显上升，在

-1.3V 时更甚如此。通过使两个电极的氢析出速率匹配更接近，电池组可以较高电势操作而不会由于电解质干燥较早失效。

引入氧化物 CdO 会与 ZnO 和 PbO 具有相似的效果，但由于毒性原因未在检测中使用。AgO 具有相似的效果，但由于其是昂贵的添加剂而就自身而言是不划算的。在其他检测中，ZnO 和 PbO 的水平分别在 1-10%和 1-20%变化，而 AgO 在 1-5%变化。在上述详细说明中所提到的其它氧化物与 AgO 相比具有相似的作用。

实施例 4

在图 8 中举例说明对实施例 1 电池组的进一步的变型方案。为便于比较，同样的数用来指两个电池组共同的特征。另外，为简单起见，只举例说明电池组电极。应当理解的是电池组进一步包括隔板、箱、电解质、母线、接头及其他在本领域中电池组普遍特征。

此实施例的电池组包括交错顺序的正负电极。电极是，以从左至右的顺序，二氧化铅电池组正极(2)、铅基电池组负极(3)、第二二氧化铅电池组正极(2)、实施例 3 中所述类型的电容器碳和添加剂负极(103)、如下所述的电容器-电池组正极(23)、实施例 3 中所述类型的第二电容器碳和添加剂负极(103)、第二铅基电池组负极(3)和第三二氧化铅电池组正极(2)。每一正负电极分别连接到正导体和负导体和电池组的正负接头。

电容器-电池组电极(23)包括金属集电器以及粘贴其上的混合物(活性碳 60wt%、炭黑 20wt%和氧化铅 10wt%)。浆料组合物由 10wt%[5wt%羧甲基纤维素和 5wt%氯丁橡胶]粘合剂形成，并且烧结到集电器上。电极约 0.8 毫米厚。在析气检验中，在此电容器正极的 SbO 和红铅内含物对析气具有有利的作用，因此，这些添加剂可进一步包含在电容器正极中。

此实施例的电池组可进一步包含任何类型的交替的正负电极。通常，期望保证存在一定水平的表面积和正负电极总量的氢气析气速率的匹配，以及包括必要数目的正负电极以提供期望电压的电池组。

由此，在未偏离本发明的精神和范围下可对如上所述的实施方案和实施例进行许多修改。

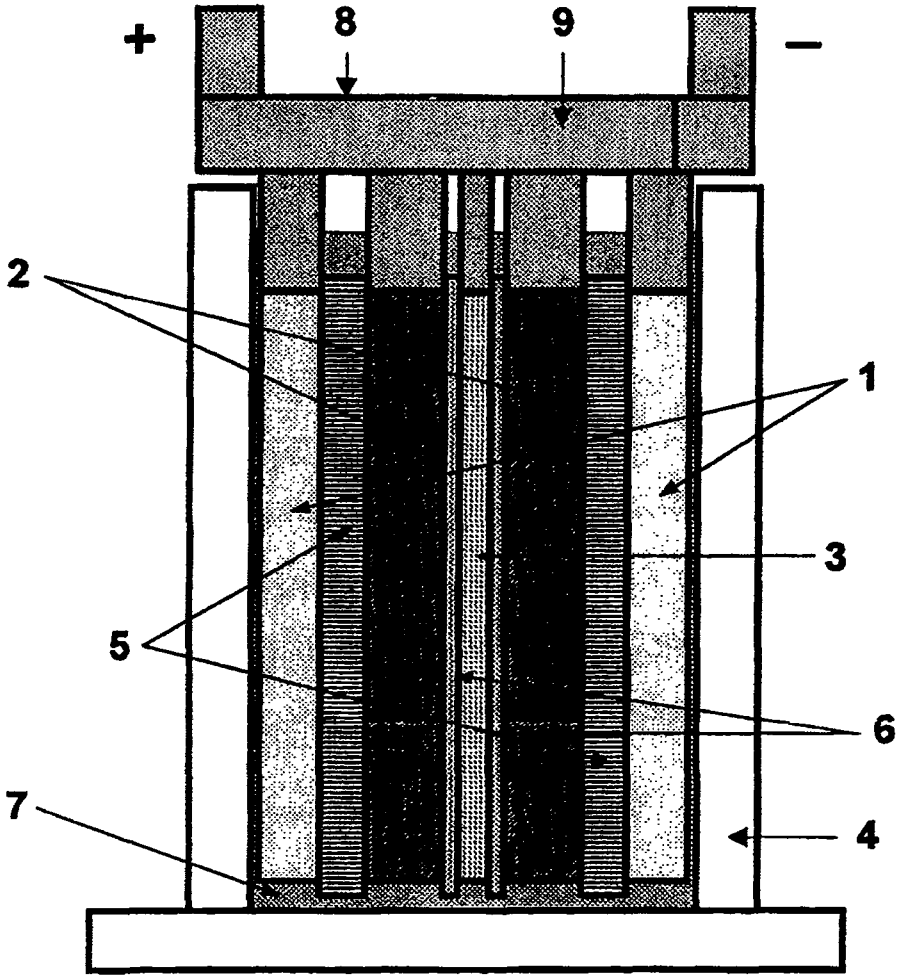


图 1

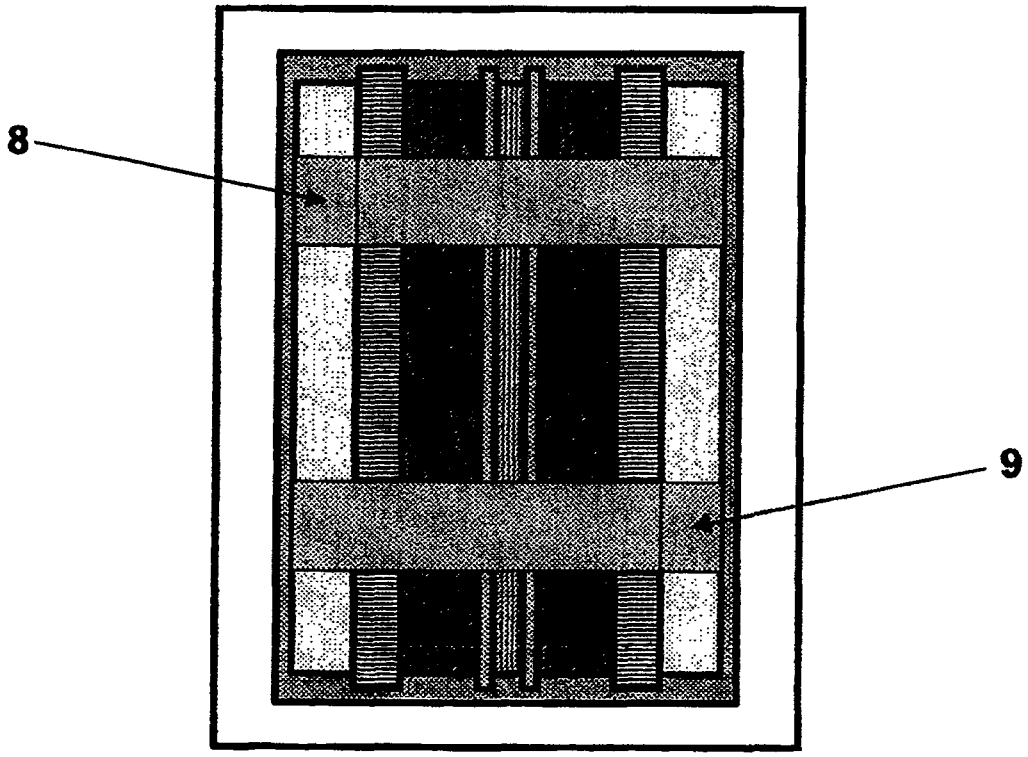


图 2

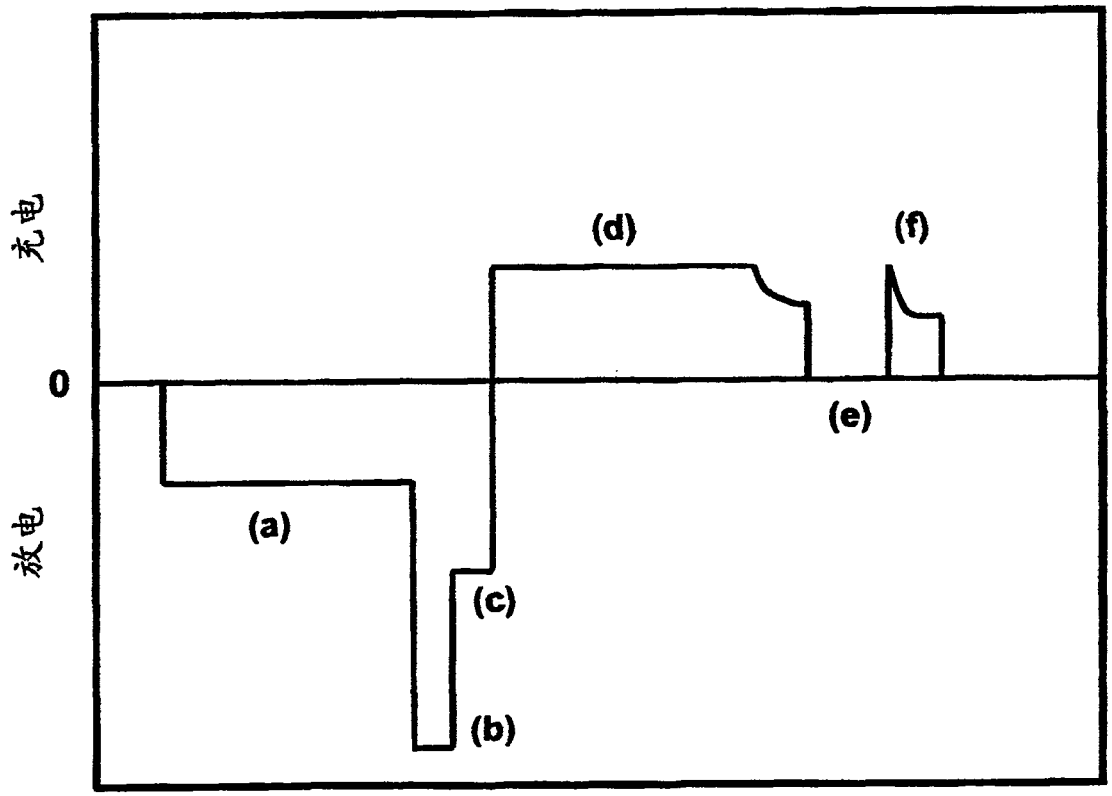


图 3

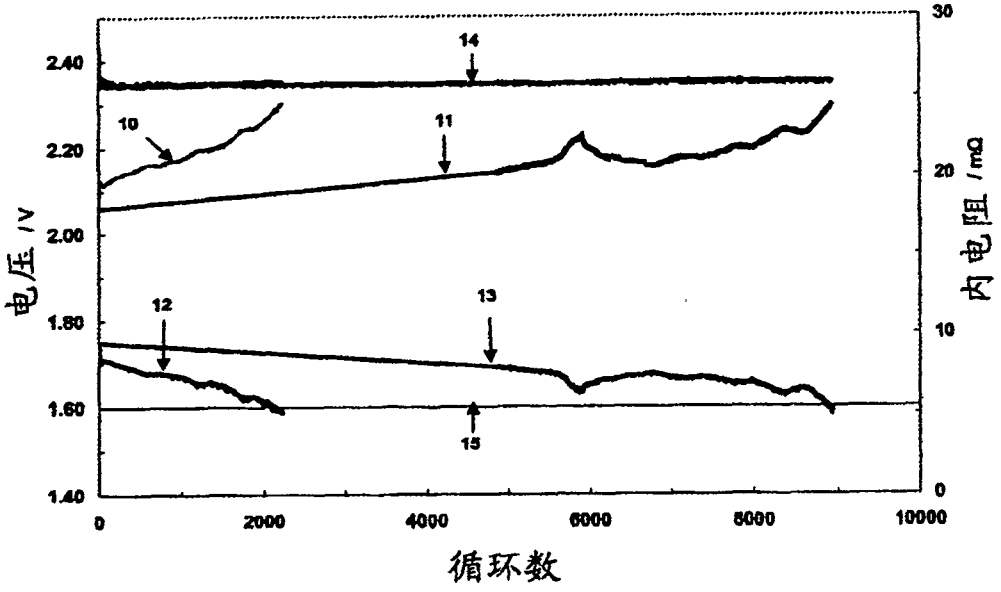

14
10
11
12
13
15
2.40
2.20
2.00
1.80
1.60
1.40
电压 / V
30
20
10
0
内电阻 / mΩ
0
2000
4000
6000
8000
10000
循环数

图 4

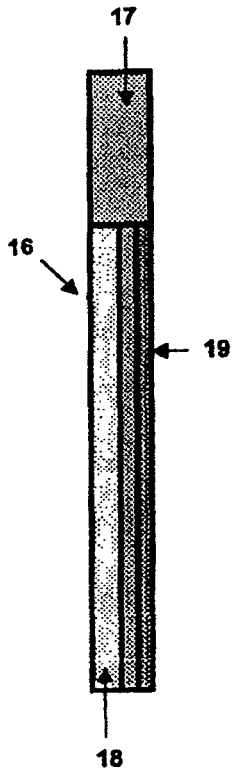


图 6

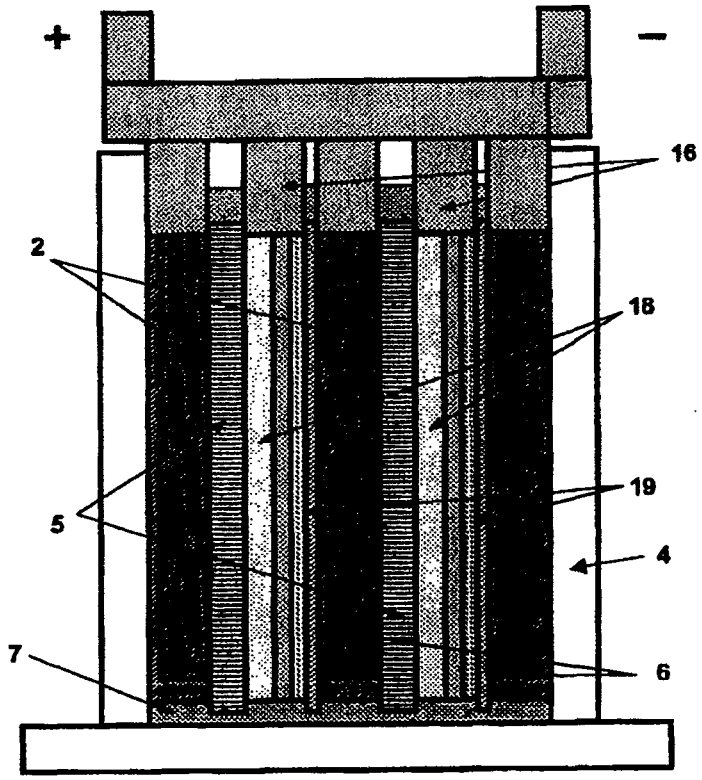


图 5

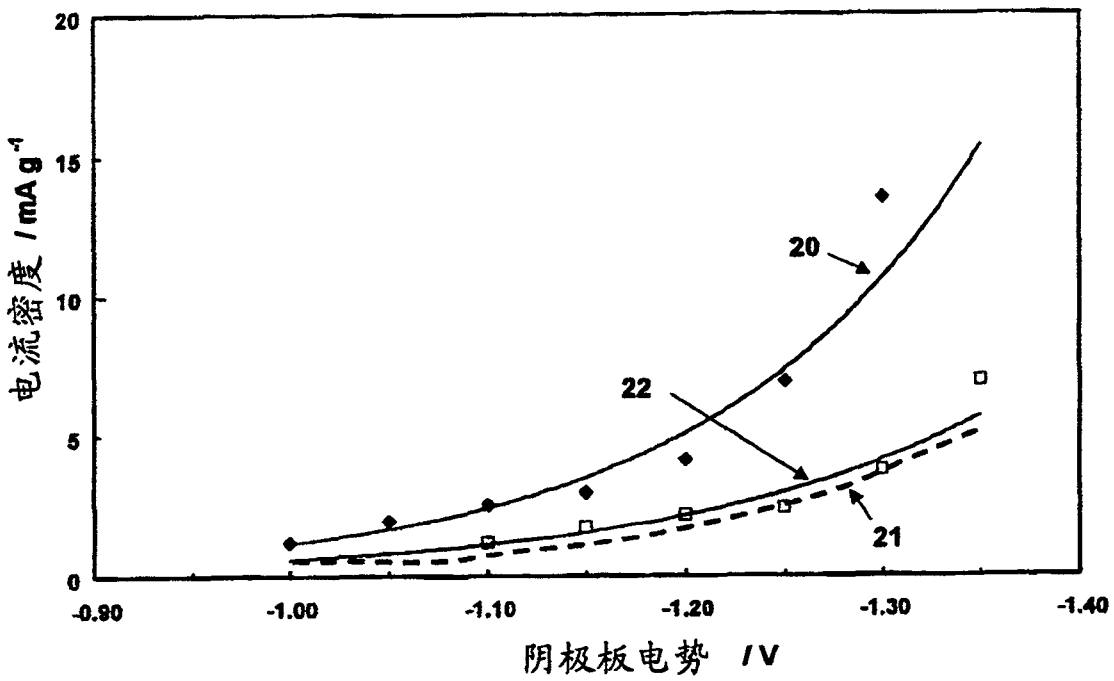


图 7

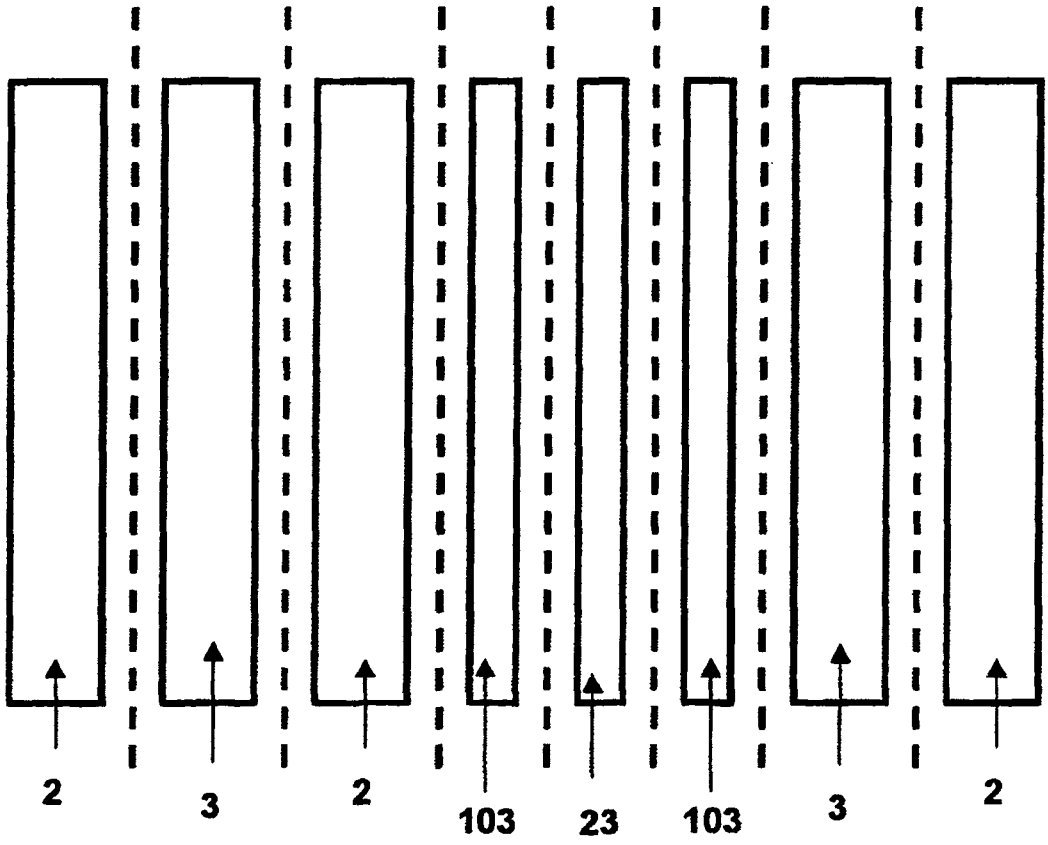


图 8