



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104321910 B

(45)授权公告日 2017.09.26

(21)申请号 201380023455.9

(22)申请日 2013.03.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104321910 A

(43)申请公布日 2015.01.28

(30)优先权数据

61/608,259 2012.03.08 US

61/667,626 2012.07.03 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.11.04

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/NZ2013/000031 2013.03.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/133724 EN 2013.09.12

(73)专利权人 阿克爱科蒂夫有限公司

地址 新西兰克里斯特彻奇

(72)发明人 S·克里斯蒂 Y·S·王

G·泰特曼 J·巴拉哈姆森

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 曹瑾

(51)Int.Cl.

H01M 4/14(2006.01)

H01M 4/20(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/66(2006.01)

H01M 4/68(2006.01)

H01M 4/73(2006.01)

H01M 4/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 101167201 A,2008.04.23,

CN 101167201 A,2008.04.23,

US 2009/0269666 A1,2009.10.29,

US 4342343 A,1982.08.03,

US 2006292448 A1,2006.12.28,

审查员 吴冰

权利要求书6页 说明书21页 附图16页

(54)发明名称

改进的铅酸电池结构

(57)摘要

电池包括本发明的碳纤维电极结构,改进了DCA和/或CCA,和/或可以在充电-放电周期的次数越来越多的情况下保持DCA,因此可以特别适用于混合动力汽车。

1. 一种铅酸电池或电池单元,包括至少一个电极,所述电极包括导电纤维材料作为集流体,所述导电纤维材料具有当充满电时至少0.3的空隙度、以及转换为体积比在0.7:1到15:1的范围内的任何形式的铅与导电纤维质量的质量载入比,其中所述空隙度是铅和导电纤维之间的孔占据的体积分率,并且其中所述空隙度和质量载入比分别在电极的至少大部分上。

2. 一种铅酸电池或电池单元,包括至少一个电极,所述电极包括导电纤维材料作为集流体,所述导电纤维材料具有当充满电时至少0.3的空隙度、以及当转换为体积比时在1:1到10:1的范围内的任何形式的铅与导电纤维质量的质量载入比,其中所述空隙度是铅和导电纤维之间的孔占据的体积分率,并且其中所述空隙度和质量载入比分别在电极的至少大部分上。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的铅酸电池或电池单元,包括至少一个电极,所述电极包括导电纤维材料作为集流体,所述导电纤维材料具有当充满电时在0.3和0.9之间的空隙度。

4. 根据权利要求1或权利要求2所述的铅酸电池或电池单元,包括至少一个电极,所述电极包括导电纤维材料作为集流体,所述导电纤维材料包括当充满电时在0.3和0.85之间的空隙度。

5. 根据权利要求1或权利要求2所述的铅酸电池或电池单元,包括至少一个电极,所述电极包括导电纤维材料作为集流体,所述导电纤维材料具有当充满电时在0.3和0.80之间的空隙度。

6. 根据权利要求1或权利要求2所述的铅酸电池或电池单元,包括至少一个电极,所述电极包括导电纤维材料作为集流体,所述导电纤维材料具有当充满电时在0.7和0.95之间的空隙度。

7. 根据权利要求1或权利要求2所述的铅酸电池或电池单元,包括至少一个电极,所述电极包括导电纤维材料作为集流体,所述导电纤维材料具有当充满电时在0.5和0.98之间的空隙度。

8. 根据权利要求1或权利要求2所述的铅酸电池或电池单元,包括至少一个电极,所述电极包括导电纤维材料作为集流体,所述导电纤维材料具有当充满电时在0.8和0.95之间的空隙度。

9. 根据权利要求1或权利要求2所述的铅酸电池或电池单元,包括至少一个电极,其中,当转换为Pb时活性材料与导电纤维的体积载入比在1:1和7:1之间。

10. 根据权利要求1或权利要求2所述的铅酸电池或电池单元,包括至少一个电极,其中,当转换为Pb时活性材料与导电纤维的体积载入比在1.5:1和5:1之间。

11. 根据权利要求1或权利要求2所述的铅酸电池或电池单元,包括至少一个电极,其中,当转换为Pb时活性材料与导电纤维的体积载入比在2:1和4:1之间。

12. 一种铅酸电池或电池单元,包括至少一个电极,所述电极包括导电纤维材料作为集流体,所述导电纤维材料具有当充满电时至少0.3的空隙度,以及任何形式的铅的体积与导电纤维的体积的载入比,它们一起在x轴为空隙度和y轴为铅的体积与导电纤维的体积的载入比的图上定义了一点,该点落在由所述图上以斜率-1/0.02从98%的x轴空隙度值起的一条线,和所述图上以斜率-1/0.3从70%的x轴空隙度值起的另一条线所定义的区域,其中

所述空隙度是铅和导电纤维之间的孔占据的体积分率,并且其中所述空隙度和质量载入比分别在电极的至少大部分上。

13. 根据权利要求12所述的铅酸电池或电池单元,其中,空隙度和铅的体积与导电纤维的体积的载入比一起在所述图上定义了一点,该点落在以斜率 $-1/0.03$ 从97%的x轴空隙度值起的一条线、和以斜率 $-1/0.2$ 从80%的x轴空隙度值起的另一条线所定义的区域。

14. 根据权利要求12所述的铅酸电池或电池单元,其中,空隙度和铅的体积与导电纤维的体积的载入比一起在所述图上定义了一点,该点落在以斜率 $-1/0.04$ 从96%的x轴空隙度值起的一条线、和以斜率 $-1/0.15$ 从85%的x轴空隙度值起的另一条线所定义的区域。

15. 根据权利要求1、2和12中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,其中,导电纤维材料中的纤维之间的平均纤维间间隔在1和5个平均纤维直径之间。

16. 根据权利要求1、2和12中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,其中,导电纤维材料中的纤维之间的平均纤维间间隔小于50微米。

17. 根据权利要求1、2和12中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,其中,导电纤维材料中的平均间隔小于20微米。

18. 根据权利要求15所述的铅酸电池或电池单元,其中,平均纤维直径小于20微米。

19. 根据权利要求1、2和12中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,其中,导电纤维材料包括碳纤维材料。

20. 根据权利要求19所述的铅酸电池或电池单元,其中,碳纤维材料包括非纺织碳纤维材料。

21. 根据权利要求20所述的铅酸电池或电池单元,其中,所述非纺织碳纤维包括碳纤维毛毡材料。

22. 根据权利要求20或权利要求21所述的铅酸电池或电池单元,其中,通过在面内分割较厚的非纺织材料,生产厚度2.5mm或更小的非纺织碳纤维材料。

23. 根据权利要求19所述的铅酸电池或电池单元,其中,碳纤维材料包括纺织碳纤维材料。

24. 根据权利要求19所述的铅酸电池或电池单元,其中,碳纤维材料包括编织碳纤维材料。

25. 根据权利要求19所述的铅酸电池或电池单元,其中,碳纤维材料由碳纤维丝束制成,碳纤维丝束被拉断以将各个连续丝分裂成较短的丝,并在每个断点纵向分离丝的末端,以减少碳纤维丝束的丝支数。

26. 根据权利要求19所述的铅酸电池或电池单元,其中,导电纤维材料包括平均长度在3到50mm的范围内的丝。

27. 根据权利要求19所述的铅酸电池或电池单元,其中,碳纤维材料具有在材料的主平面内的长度和宽度尺寸、和垂直于材料的所述主平面的小于5mm的平均厚度。

28. 根据权利要求19所述的铅酸电池或电池单元,其中,碳纤维材料具有在材料的主平面内的长度和宽度尺寸、和垂直于材料的所述主平面的小于3mm的平均厚度。

29. 根据权利要求19所述的铅酸电池或电池单元,其中,碳纤维材料具有在材料的主平面内的长度和宽度尺寸、和垂直于材料的所述主平面的小于2mm的平均厚度。

30. 根据权利要求19所述的铅酸电池或电池单元,其中,通过电弧放电对碳纤维材料进

行热处理。

31. 根据权利要求30所述的铅酸电池或电池单元, 其中, 通过在所述碳纤维材料和两个电极之间的间隙中的电弧之间引起相对运动, 或使其经过一电极从而电弧存在于电极和碳纤维材料之间, 来通过电弧放电对碳纤维材料进行热处理。

32. 根据权利要求30或权利要求31所述的铅酸电池或电池单元, 其中, 通过电弧放电对碳纤维材料进行热处理, 以蒸发碳纤维材料的非石墨碳的大部分和石墨碳的仅一小部分。

33. 根据权利要求30或权利要求31所述的铅酸电池或电池单元, 其中, 对碳纤维材料进行热处理, 以蒸发碳纤维材料的石墨碳的一小部分。

34. 根据权利要求19所述的铅酸电池或电池单元, 其中, 碳纤维材料包括来源于人造丝、聚丙烯腈、酚醛树脂、或树脂材料材料。

35. 根据权利要求1、2和12中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元, 其中, 导电纤维材料包括该电极或每个电极的唯一集流体。

36. 根据权利要求1、2和12中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元, 其中, 该电极或每个电极还包括金属栅格。

37. 根据权利要求36所述的铅酸电池或电池单元, 其中, 导电纤维材料在金属栅格的一侧包括单层。

38. 根据权利要求36所述的铅酸电池或电池单元, 其中, 导电纤维材料在金属栅格的两侧中的至少一侧包括多个层。

39. 根据权利要求36所述的铅酸电池或电池单元, 其中, 至少20%的活性物质在导电纤维材料中。

40. 根据权利要求36所述的铅酸电池或电池单元, 其中, 至少40%的活性物质在导电纤维材料中。

41. 根据权利要求36所述的铅酸电池或电池单元, 其中, 至少60%的活性物质在导电纤维材料中。

42. 根据权利要求36所述的铅酸电池或电池单元, 其中, 不超过80%的活性物质在导电纤维材料中。

43. 根据权利要求1、2和12中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元, 其中, 通过将包括基于Pb的粒子的膏状物注入到电极中并使形成电流通过电极, 来形成附着于导电纤维材料的基于Pb的粒子的导电链。

44. 根据权利要求43所述的铅酸电池或电池单元, 其中, 基于Pb的粒子主要包括Pb与PbO粒子。

45. 根据权利要求44所述的铅酸电池或电池单元, 其中, 膏状物还包括稀硫酸。

46. 根据权利要求45所述的铅酸电池或电池单元, 其中, 注入电极中的膏状物还包括稀硫酸, 所述稀硫酸包括按膏状物的重量计在大于0%和5%之间的硫酸。

47. 根据权利要求45所述的铅酸电池或电池单元, 其中, 注入电极中的膏状物还包括稀硫酸, 所述稀硫酸包括按膏状物的重量计在大于0%和3%之间的硫酸。

48. 根据权利要求45所述的铅酸电池或电池单元, 其中, 注入电极中的膏状物还包括稀硫酸, 所述稀硫酸包括按膏状物的重量计在大于0%和2.5%之间的硫酸。

49. 根据权利要求43所述的铅酸电池或电池单元, 其中, 注入时的膏状物中的基于Pb的

粒子的平均粒子大小小于10微米。

50. 根据权利要求43所述的铅酸电池或电池单元,其中,注入到电极中的膏状物具有足够低的粘度以致于在重力下可以在水平表面上流动,而并非自承重。

51. 根据权利要求43所述的铅酸电池或电池单元,其中,混合以形成膏状物的步骤通过在混合过程中振动膏状物来辅助。

52. 根据权利要求43所述的铅酸电池或电池单元,其中,膏状物注入到电极通过施加于膏状物或电极材料或两者的小于2kHz的振动来辅助。

53. 根据权利要求43所述的铅酸电池或电池单元,其中,膏状物注入到电极通过施加于膏状物或电极材料或两者的在25到500Hz的范围内的振动来辅助。

54. 根据权利要求44所述的铅酸电池或电池单元,其中,膏状物还包括膨胀剂。

55. 根据权利要求54所述的铅酸电池或电池单元,其中,膨胀剂包括木素磺化盐。

56. 根据权利要求54或权利要求55所述的铅酸电池或电池单元,其中,膨胀剂在注入时按膏状物的重量计在0.05%到0.25%之间。

57. 根据权利要求54或权利要求55所述的铅酸电池或电池单元,其中,膨胀剂在注入时按膏状物的重量计在0.09%到0.2%之间。

58. 根据权利要求54或权利要求55所述的铅酸电池或电池单元,其中,膨胀剂包括在注入时按膏状物的重量计在0.09%到0.17%之间。

59. 根据权利要求43所述的铅酸电池或电池单元,其中,膏状物还包括Ag、Bi、Zn、或它们中任何的化合物,作为防气化试剂。

60. 一种包括至少一个电极的铅酸电池或电池单元,所述电极包括碳纤维材料作为集流体,该碳纤维材料具有小于40%的碳纤维体积分率,以及大于0.5的任何形式的铅的体积与碳纤维的体积的载入比。

61. 根据权利要求60所述的铅酸电池或电池单元,具有小于30%的碳纤维体积分率,以及大于0.7的铅的体积与碳纤维的体积的载入比。

62. 根据权利要求60所述的铅酸电池或电池单元,具有小于20%的碳纤维体积分率,以及大于1:1的铅的体积与碳纤维的体积的载入比。

63. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,其中,电极包括沿着至少一个边缘的用于外部连接的金属爪。

64. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,其中,电极在导电纤维材料的一侧或两侧包括导电地附着于导电纤维材料和爪的宏尺度金属导体。

65. 根据权利要求64所述的铅酸电池或电池单元,其中,宏尺度金属导体包括金属线或金属带或网。

66. 根据权利要求64所述的铅酸电池或电池单元,其中,宏尺度金属导体在碳纤维材料的一侧或两侧包括弯曲形状的金属线或带。

67. 根据权利要求64所述的铅酸电池或电池单元,其中,电极包括两层导电纤维材料,在它们之间有金属线或带。

68. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,其中,电极的厚度为电极的任何面内尺寸的1/50或更小。

69. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,其中,电极的

厚度为电极的任何面内尺寸的1/100或更小。

70. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,其中,电极具有小于5mm的厚度。

71. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,其中,电极具有小于3mm的厚度。

72. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,其中,所述电极基本上是平面的,并具有50到500mm范围内的长度和/或宽度。

73. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,其中,所述电极基本上是平面的,并具有50到200mm范围内的长度和/或宽度。

74. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,其中,所述电极基本上是平面的,并且沿着电极的至少一个边缘的用于外部连接的金属爪具有小于100mm的尺寸。

75. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,其中,所述电极基本上是平面的,并且沿着电极的至少一个边缘的用于外部连接的金属爪具有小于70mm的尺寸。

76. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,其中,所述至少一个电极是电池单元或电池的负极。

77. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,其中,所述至少一个电极包括电池的全部负极。

78. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,其中,所述至少一个电极是电池单元或电池的正极。

79. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,其中,所述至少一个电极包括电池的全部正极。

80. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,其中,所述至少一个电极是电池单元或电池的正极和负极。

81. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,其中,所述至少一个电极包括电池的全部的正极和负极。

82. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,使用Axion动态充电接受率测试,在10,000周期,保持每充电阶段至少0.6A/Ah的平均动态充电接受率。

83. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,使用Axion动态充电接受率测试,在10,000周期,保持每充电阶段至少0.7A/Ah的平均动态充电接受率。

84. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,使用Axion动态充电接受率测试,在10,000周期,保持每充电阶段至少0.8A/Ah的平均动态充电接受率。

85. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,在5000周期之后,保持当第一次充满电时至少70%的起始动态充电接受率的动态充电接受率。

86. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,在5000周期之后,保持至少80%的起始动态充电接受率的动态充电接受率。

87. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,在10000周期之后,保持当第一次充满电时至少70%的起始动态充电接受率的动态充电接受率。

88. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,在10000周期之后,保持当第一次充满电时至少80%或90%的起始动态充电接受率的动态充电接受率。

89. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,具有面对另一电极的电极区域的至少100mA/平方厘米的冷起动安培数等级。

90. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,具有面对另一电极的电极区域的至少200mA/平方厘米的冷起动安培数等级。

91. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,具有面对另一电极的电极区域的至少250mA/平方厘米的冷起动安培数等级。

92. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,具有至少55%的利用率。

93. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,具有至少60%的利用率。

94. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,具有至少70%的利用率。

95. 根据权利要求1、2、12和60中的任何一个所述的铅酸电池或电池单元,具有至少80%的利用率。

96. 一种混合动力汽车,包括根据权利要求1到95中的任何一个所述的电池。

97. 根据权利要求96所述的混合动力汽车,具有停止-启动功能。

98. 根据权利要求96所述的混合动力汽车,具有再生制动功能。

99. 根据权利要求96所述的混合动力汽车,其中,当发动机关闭时电池携带辅助负载。

100. 一种用于制造铅酸电池或电池单元的方法,该方法包括:形成至少一个电极以包括导电纤维材料作为集流体,所述导电纤维材料具有当充满电时至少0.3的空隙度,以及当转换为体积比时在0.7:1到15:1的范围内的任何形式的铅与导电纤维的质量的质量载入比,其中所述空隙度是铅和导电纤维之间的孔占据的体积分率,并且其中所述空隙度和质量载入比分别在电极的至少大部分上。

101. 一种用于制造铅酸电池或电池单元的方法,该方法包括:形成至少一个电极以包括导电纤维材料作为集流体,导电纤维材料具有当充满电时至少0.3的空隙度,以及当转换为体积比时在1:1到10:1的范围内的铅与导电纤维的质量的质量载入比,其中所述空隙度是铅和导电纤维之间的孔占据的体积分率。

102. 一种用于制造铅酸电池或电池单元的方法,该方法包括:形成至少一个电极以包括导电纤维材料作为集流体,导电纤维材料具有当充满电时的空隙度,以及当转换为体积比时的任何形式的铅与导电纤维的质量的质量载入比,它们一起在x轴为空隙度与y轴为当转换为体积比时铅与导电纤维的质量的质量载入比的图上定义了一点,该点落在由所述图上的以斜率-1/0.02从98%的x轴空隙度值起的一条线和所述图上的以斜率-1/0.3从70%的x轴空隙度值起的另一条线所定义的区域,其中所述空隙度是铅和导电纤维之间的孔占据的体积分率,并且其中所述空隙度和质量载入比分别在电极的至少大部分上。

改进的铅酸电池结构

技术领域

[0001] 本发明涉及铅酸性电池的改进的电池结构,具体但不排他地涉及混合动力汽车的汽车电池。

背景技术

[0002] 铅酸电池通过其电极表面上的电化学反应来存储和释放能量。处于满充电状态的每一电池都包含在稀硫酸(H_2SO_4)的电解液中的元素铅(Pb)和二氧化铅(IV) (PbO_2)的电极。在放电状态,两种电极都变成硫酸铅(II) (PbSO_4),电解液丧失其溶解的硫酸并主要变为水。在涂膏式极板结构中,每个极板包括最初用包括含铅的氧化物(Pb和PbO)和稀硫酸的混合物的膏状物填充的铅栅格。此结构在电池(cell)形成过程中(第一充电和放电周期,在该过程中,在相邻粒子之间产生联接(linkage))允许膏状物中的酸与极板内的铅氧化物起反应,增大了导电性和有效表面面积,如此,增大了电池容量。膏状物也可以包含碳黑、硫酸钡粉(精细硫酸钡)、以及木素磺化盐。

[0003] 由世界范围内的越来越大的对较低汽车排放和/或增大的燃料经济性的需求驱动的汽车动力混合化增大了对汽车电池(最常见的是铅酸电池)的需求。例如,欧盟为新汽车确立了在2020年之前达到不超过95g二氧化碳/km的长期排放目标。

[0004] 许多以新内燃机(汽油、柴油机或燃气)为动力的汽车还具有怠速消除功能——发动机被配置为当汽车静止或以低速度行驶时关闭。这样的汽车被称为停止-启动汽车或微混合动力汽车。每次发动机重新启动都从电池吸收能量,如果这比能量可通过再充电来替换发生得更快,只在相对短的发动机运转的时间段,例如,在上下班交通中,那么电池电量(或电量状态)将不能被保持。在车辆发动机关闭的时间段也从电池吸收电流,以保持汽车中的其他功能,诸如空调、收音机等等(被称为“宾馆负载”)。电池电量可能会下降得足以使得车用电池管理系统将接着拒绝怠速消除功能以防止任何进一步的发动机停止-启动,直到电池的电量状态恢复。如此,为了甚至例如在繁忙的上下班交通中保持电池电量,用于这样的停止-启动或微混合动力汽车的电池应该具有高动态充电接受(DCA)率,这是指电池将接受充电的速率。

[0005] 具有较高级别的混合动力的汽车,包括具有内燃发动机和电动机两者的汽车,通常包括再生制动,其中,刹车力由发电机施加,来自发电机的电能存储在车用电池中。在驱动发电机(这里包括交流发电机)的内燃发动机不运转的时段期间,车用电池只通过来自再生制动的电流充电。在再生制动下,相对高的充电电流在短时间被提供给车用电池,因此,具有再生制动的混合动力汽车的电池也应该具有高DCA。完全电动车辆也包括再生制动。

[0006] 混合动力汽车的充电系统被配置为使用发动机驱动的发电机,以将车用电池的充电状态保持在小于完全充电,诸如,例如,约80%充电,以便一般有可以用来接受来自再生制动的额外的充电能量的容量。然而,电池DCA通常会随着时间的推移,随着放电和充电(小于完全充电)周期的次数的增多,而下降,AGM电池通常在几千个周期内在约0.1到0.3A/Ah(或0.1到0.3C)操作。这种充电接受率的损失降低了汽车的燃油节约能力;汽车制造者理想

地希望电池能够在5到10秒的时间段内接受高达2A/Ah,或者甚至3A/Ah,以最大化启动/停止和再生制动功能的燃油节约潜力。然而,高于0.1到0.3A/Ah的任何改进都是有价值的改进。通常,混合动力汽车的充电系统被配置为允许电池放电并接着(使用发动机驱动的发电机)给电池充电。一般而言,汽车电池管理系统将周期性地给电池完全充电(或“还原”电池),以恢复电池DCA,诸如每隔三个月。理想的铅酸电池,特别是用于混合动力汽车的铅酸电池,将保持DCA而无需周期性的完全充电,或至少将在还原周期之间保持较高的DCA率。

[0007] 在铅酸电池中,DCA主要由负电极中的充电反应确定。

[0008] 电池还应该满足其他要求,诸如具有高体积能量密度。体积能量密度(VED)是指电极的每单位体积所提供的能量。封闭的铅酸电池系统还应该具有低水消耗量。特别是,车用电池应该能够在低温度时提供用于发电机起动的高电流。冷起动安培数(CCA)测试可测试电池这方面的能力。

[0009] 美国专利No.7569514描述了利用活性炭作为吸附式玻璃纤维棉电池中的电极,以克服硫酸化,以由此提高电池的动态充电接受率。

[0010] 美国专利No.4429442描述了一种铅酸电池极板,包括金属栅格和活性物质(active mass),以及在活性物质的一侧包括一层碳纤维材料,以增强活性物质的机械完整性。

[0011] 美国专利No.4342343描述了在涂膏极板的面上带有互连的碳纤维的负的铅酸蓄电池极板。在制造过程中,通过将纤维固定到纸载体然后将它按压到极板上来增强可成形性。

[0012] 美国专利No.6617071描述了具有在栅板的表面上形成的导电聚合物基体的电极,其中,导电聚合物基体包括活性材料的超细的或纳米级粒子。

[0013] 我们的国际专利申请公开W02011/078707公开了一种铅酸电池,包括导电纤维材料丝作为集流体,带有低纤维间间隔和附着于纤维的基于铅的粒子的导电链,提供了改进的电池性能,特别是DCA。

发明内容

[0014] 本发明的至少一些实施例的目标是提供改进的或至少可另选的电极和/或电池单元和/或电池,这种电极和/或电池单元和/或电池尤其但不一定排他地适用于混合动力汽车和/或用于制造混合动力汽车的方法。

[0015] 广义上来讲,一方面,本发明包括一种铅酸电池或电池单元,其包括至少一个(非合成或合成)电极,该电极包括导电纤维材料作为集流体,导电纤维材料包括当充满电时至少约0.3的空隙度(是铅和导电纤维之间的孔占据的体积比),以及当转换为体积比时在约0.7:1或约1:1到约15:1或约10:1的范围内的铅(以任何形式)与导电纤维质量的质量载入比(分别都在电极的至少一大部分上,更优选地,在基本上全部电极上)。

[0016] 广义上来讲,在另一方面,本发明包括一种用于制造铅酸电池或电池单元的方法,该方法包括:形成至少一个(非合成或合成)电极,其包括导电纤维材料作为集流体,导电纤维材料包括,当充满电时,至少约0.3的空隙度(是铅和导电纤维之间的孔占据的体积比),以及当转换为体积比时,在约0.7:1或约1:1到约15:1或约10:1的范围内的铅与导电纤维质量的质量载入比。

[0017] 在某些实施例中,空隙度在约0.3和约0.9之间,约0.3和约0.85之间,更优选地,在约0.3和约0.8之间,更优选地,在约0.5和约0.98之间,进一步优选地,在约0.8和约0.95之间。

[0018] 在某些实施例中,当转换为Pb时活性材料与导电纤维的体积载入比在约0.7:1或约1:1和约7:1之间,或在约1.5:1和约5:1之间,或在约2:1和约4:1之间。

[0019] 通常,空隙度可以作为在铅和碳之间形成的通道存在,以使得在每个碳纤维之间形成铅粒子。在某些实施例中,导电纤维之间的平均间隔在约0.5和约10个纤维直径之间,更优选地,在约1和约5个纤维直径之间。在某些实施例中,纤维之间的平均纤维间间隔小于50微米或小于20微米。优选地,所述平均纤维间间隔在材料的至少大部分上,更优选地,在基本上全部材料上。在优选实施例中,平均纤维直径小于约20微米或小于约10微米。

[0020] 广义上来讲,在另一方面,本发明包括一种铅酸电池或电池单元,其包括至少一个(非合成或合成)电极,该电极包括导电纤维材料作为集流体,导电纤维材料包括当充满电时至少约0.3的空隙度(是铅和导电纤维之间的孔占据的体积比),以及铅(以任何形式)的体积与导电纤维的体积的载入比(分别都在电极的至少大部分上),它们共同在空隙度(x轴)和铅的体积与导电纤维的体积的载入比(y轴)的图表上限定了一个点,该点落在由所述图上的斜率为大约 $-1/0.02$ 的x轴空隙度值为约98%的一条线和所述图上的斜率为约 $-1/0.3$ 的x轴空隙度值为约70%的另一条线所定义的区域。

[0021] 在某些实施例中,空隙度和当转换为体积比时铅与导电纤维的质量的重量载入比共同在所述图表上定义了一个点,该点落在斜率为大约 $-1/0.03$ 的x轴空隙度值为约97%的一条线和斜率为约 $-1/0.2$ 的x轴空隙度值为约80%的另一条线所限定的区域内,或落在斜率为大约 $-1/0.04$ 的x轴空隙度值为96%的一条线和斜率为约 $-1/0.15$ 的x轴空隙度值为85%的另一条线所定义的区域。

[0022] 广义上来讲,在另一方面,本发明包括一种铅酸电池或电池单元,包括至少一个(非合成或合成)电极,该电极包括碳纤维材料作为集流体,碳纤维材料具有小于40%的碳纤维体积比,以及大于0.5的铅(以任何形式)的体积与碳纤维的体积的载入比(分别都在电极的至少大部分上,更优选地,在基本上全部电极上)。

[0023] 在某些实施例中,碳纤维体积比小于30%,转换为体积比的铅与碳纤维的质量载入比大于0.7,或者,碳纤维体积比小于20%,并且转换为体积比的铅与碳纤维的质量载入比大于1:1。

[0024] 广义上来讲,在另一方面,本发明包括一种铅酸电池或电池单元,其包括至少一个(合成)电极,该电极包括导电纤维材料作为集流体,并包括金属栅格,电极还包括其至少20%为导电纤维材料的生成电流的电解质活性物质。

[0025] 在某些实施例中,至少40%、50%、80%、或不超过80%的活性物质在导电纤维材料中。如此,小于80%、60%、50%或20%的活性物质可以分散在金属栅格中。

[0026] 在某些实施例中,导电纤维材料包括碳纤维材料,金属栅格包括铅栅格。

[0027] 在某些实施例中,导电纤维材料作为多个层存在,至少一个层在金属栅格的任一侧上。可另选地,导电纤维材料作为金属栅格的一侧上的单层存在。

[0028] 金属栅格可以具有与导电纤维材料元件类似的浅表面面积,或类似的高度和宽度维度,具体是在主平面中,但是,在另选实施例中,金属栅格可具有较小尺寸,例如,较小的

高度和宽度尺寸,并例如可以在其任一侧上的两个较大的碳纤维层之间包括较窄的铅条带。

[0029] 碳纤维层导电地连接到金属栅格,以使得栅格从碳纤维层接收电流,并从其外部连接电极。

[0030] 导电纤维材料可以是纺织材料(包括交叉的经纬线纤维)、编织材料、或非纺织材料,诸如毡状材料。一个或多个正电极、一个或多个负电极、或两者,都可以由一个或多个层的导电纤维材料构成。优选地,导电纤维材料密度比铅的密度轻。集流体材料可以包括碳纤维材料,诸如纺织或编织材料、或毡状或非纺织的碳纤维织物。可以对碳纤维集流体材料进行热处理,以达到足够的温度,以提高其导电性。热处理可以通过电弧放电。通常,导电纤维材料在材料的主平面中具有长度和宽度维度,以及垂直于材料的所述主平面的深度。集流体纤维材料可以具有至少0.2mm或至少1mm和/或小于5mm或3mm或2mm的材料的平均深度。集流体可以包括多层导电纤维材料。集流体材料具有小于10 Ω mm,优选地,小于1 Ω mm或0.1 Ω mm的体电阻率。

[0031] 广义上来讲,在另一方面,本发明包括一种铅酸电池或电池单元,包括至少一个电极,所述至少一个电极包括导电纤维材料作为集流体,并包括金属栅格,电极还包括电流生成电解质活性物质,导电纤维材料具有小于10 Ω mm的体电阻率。

[0032] 在至少一些实施例中,包括本发明的电极结构的电池单元和/或电池可以具有改进的或比较高的DCA和CCA,和/或可以利用增大的充电-放电周期数量来保持DCA或较高的DCA率,如此,可以特别适用于混合动力汽车。本发明的相同的实施例或其他实施例电池单元和/或电池也可以或者可另选地具有降低的耗水量和/或提高的或比较高的VED和/或提高的电池寿命。

[0033] 如本说明书中所使用的术语“包括”表示“至少部分地包括”。当解释本说明书中的包括术语“包括”的每一陈述时,除以该术语开始的特征以外的特征也可以存在。诸如“包含”之类的相关的术语将以同样的方式解释。

附图说明

[0034] 将参考作为示例的附图来进一步描述本发明,其中:

[0035] 图1是铅酸电池单元中所使用的各种负电极(所有都由载入到碳基体中的活性材料制成)的活性材料与碳的比(体积比)对照空隙度的图表,

[0036] 图2是活性材料与碳的比(体积比)对照空隙度的区域的图表,也包括图1中的各种电极,

[0037] 图3a示意地示出了碳纤维电极,带有用于外部连接通过压力铸造在碳纤维材料上形成的电极的金属爪,图3b示出了不同形状的爪,带有舌片,并且图3c示出了带有爪的多层碳纤维材料的截面,

[0038] 图4从一侧示意地示出了本发明的实施例的电极,带有作为宏尺度集流体的附着一侧的金属线或带,

[0039] 图5是本发明的实施例的电极的示意截面,带有作为宏尺度集流体的粘接于一侧的金属线或带,

[0040] 图6是由本发明的实施例的电极材料的两个断面组成的电极的示意截面,带有作

为宏尺度集流体嵌入或加在其之间的金属线或带，

[0041] 图7是示出了用于分裂形成本发明的一些实施例的碳纤维电极材料的毡状物的示意截面视图，

[0042] 图8示意地示出了反应器的一种形式，用于连续地或半连续地激活用作根据本发明的集流体材料的碳纤维材料，

[0043] 图9是图8的电极以及反应器的电极之间的材料路径的详细示意视图，

[0044] 图10示出了在随后的实验工作描述中提及的Axion DCA测试算法，

[0045] 图11示出了在随后的实验工作描述中提及的两个合成电极N359和371的高速率DCA性能，

[0046] 图12示出了在随后的实验工作描述中提及的电极N439的CCA性能，这是使用SAE J537以面对另一电极的电极表面区域的310mA/平方厘米的高速率测试的，

[0047] 图13示出了在随后的实验工作描述中提及的电极411的电流对照充电超电势(Tafel Line)，与传统的电极相比，演示了类似的耗水量属性，

[0048] 图14示出了在随后的实验工作描述中提及的电极305的电流对照充电超电势(Tafel Line)，示出了比传统的电极较少需要耗水量的属性，

[0049] 图15示出了在随后的实验工作描述中提及的电极409(带有线路集流体的60mm长的电极)的高速率DCA性能，演示了与传统的电极相比好的DCA性能，

[0050] 图16示出了在随后的实验工作描述中提及的电极365(60mm长，没有线路集流体)的高速率DCA性能，其具有小于带有线路集流体的电极但仍然比传统电极更好的DCA性能，

[0051] 图17示出了在随后的实验工作描述中提及的电极356的高速率DCA性能，在初始35,000周期(如图16所示)之后，长度缩小到30mm，然后在与前面相同的充电电流密度中测试，并示出了非凡的DCA性能，以及

[0052] 图18示出了与传统的铅酸蓄电池的典型的DCA相比，当使用Axion DCA测试时，电极410的DCA性能。

具体实施方式

[0053] 参考图1，该图是活性材料与碳的比(体积比)对照空隙度的图表，在一个实施例中，根据本发明的铅酸电池或电池单元包括至少一个电极，其包括导电纤维材料作为集流体，导电纤维材料包括当充满电时至少约0.3的空隙度(是铅和导电纤维之间的孔占据的体积比)，以及当转换为体积比时在约0.7:1或约1:1到约15:1或约10:1的范围内的铅(以任何形式)与导电纤维质量的质量载入比(假设当充满电时所有活性材料都完全转换为Pb)。在某些实施例中，空隙度在约0.3和0.9之间，在约0.3和约0.85之间，在约0.3和约0.80之间，在约0.5和约0.98之间，在约0.7和0.95之间，在约0.5和0.98之间，或在约0.8和约0.95之间，当转换为Pb时活性材料与导电纤维的体积载入比在约0.7:1或约1:1和约7:1之间，在约1.5:1和约5:1之间，或在约2:1和约3:1之间。

[0054] 活性材料体积与碳体积的比是指导电纤维基体中含Pb的活性材料的体积。空隙度是指活性材料的粒子和导电纤维基体之间的空隙体积除以总体积。在图1中示出了在随后的试验示例中所描述的用于许多不同电极的固体体积比对照空隙度。图1允许不同的基体空隙度，利用固体活性材料填充此基体空隙度的程度的变化(例如，在涂膏时)，以及充电状

态的变化。每条线绘制在给定碳基体中所包含的活性材料的两种极端形式的体积比和空隙度之间。对于大多数电化学循环,这两种形式是Pb和PbSO₄。利用特定的碳基体制成的电极占据图表上的单条线,并穿过没有活性材料的基体空隙度的点。活性材料载入的程度(以及其处于例如PbSO₄或Pb的形式)确定电极(当前)由(直)线上的哪一个点来表示,考虑不同形式的不同密度,以及每一种存在多少。例如,如果基体首先载入PbSO₄,然后充满电到Pb,此形成通过沿着一段线的移动来表示,从“完全放电”到“充满电”。如果基体首先载入PbO,然后充满电以将其转换为Pb,那么,画一不同的线以表示从PbO到Pb的路径。然而,在此首次转换到Pb之后,遵循任何随后的循环的路径将遵循Pb和PbSO₄之间的线。如此,从此完全充电点的放电/充电将通过沿着当首先载入PbSO₄时的相同线的路径来表示。只有在充满电的情况下(即,在100%Pb)使用PbO作为前体的电极才在更有用的PbSO₄/Pb线上来表示,此后,即,在进一步的循环过程中,电极路径将在该线上。在图1中,标记为349、363以及441的线是针对电极的,其结构在随后的试验性的示例中描述。每一条线的最下的点都表示所有载入的活性材料都已被转换为Pb的情况。

[0055] 铅酸电池单元或电池的电极内的空隙度对于包含其中一种活性材料——酸以及对于允许离子接近提供或接受电子的表面是重要的。我们将此体积表达为包含电解质的电极的部分占总体积的比例(“空隙度”)。铅的体积与诸如碳纤维之类的导电纤维的体积的比是指潜在地能够产生电荷或接受它的物质(Pb),以及为电子提供通道的诸如碳纤维之类的导电纤维物质(可选地,也是电化学反应的催化表面)之间的平衡。此比率可以表达为体积比。可以为满充电状态(只有Pb存在)和完全放电状态(只有PbSO₄)计算体积比和质量比两者。在普通循环充电和放电中,放电在PbSO₄100%反应之前完成。任何给定电极都可以由两个参数来表征:1.在载入活性材料之前的基体空隙度(或更方便地,基体体积分率,是1减去此空隙度),以及,2.当活性材料被完全转换为铅时活性材料与碳基体的体积比。进一步的参数可以在图表上表示。提供电荷的铅的利用率是在放电过程中电极能够从Pb到PbSO₄经历的总的可能的路径的分率。

[0056] 对于反应速率重要的体积比是电极材料和含铅粒子的空隙度。需要此空隙度以允许酸和Pb⁺⁺的离子扩散到反应表面和从反应表面扩散。

[0057] 图2类似于图1,但还示出了通过某些碳基体体积分率来表征的线,它们定义了活性材料与碳的比(体积比)对照空隙度的区域。标记为C=2%的线a1以斜率-1/0.02从98%的x轴空隙度值延伸,标记为C=30%的线a2以斜率-1/0.3从70%的x轴空隙度值延伸。本发明的各实施例的电极是,当充满电时其空隙度和铅与导电纤维质量的质量载入比(当转换为体积比时)定义了线a1和a2之间的区域中的一个点的电极。

[0058] 标记为C=3%的线b1以斜率-1/0.03从97%的x轴空隙度值延伸,标记为C=20%的线b2以斜率-1/0.2从80%的x轴空隙度值延伸。本发明的优选实施例的电极是,当充满电时其空隙度和铅与导电纤维质量的质量载入比(当转换为体积比时)定义了线a1和a2之间的区域中的一个点的电极。

[0059] 标记为C=4%的线c1以斜率-1/0.04从96%的x轴空隙度值延伸,并且标记为C=15%的线c2以斜率-1/0.15从85%的x轴空隙度值延伸。当充满电时其空隙度和铅与导电纤维质量的质量载入比(当转换为体积比时)定义了线a1和a2之间的区域中的一个点的电极,是本发明的更优选的实施例的电极。具体而言,这样的电极可以用于形成具有提高的或比

较高的DCA和CCA的电池单元或电池,并且还可以具有低水消耗,特别适用于混合动力汽车。

[0060] 通过涉及空隙度和铅的体积与导电纤维的体积的比的公式描述了线a1与a2、b1与b2,以及c1与c2的斜率:

$$[0061] \quad R = \frac{1 - \phi_c}{\phi_c} - \frac{\varepsilon}{\phi_c}$$

[0062] 其中, ε 是空隙度,R是铅的体积与导电纤维的体积的比, ϕ_c 是碳基体的体积分率。此条线上的最低点是描述完全铅的情况的点,可以将其标记为 R_{Pb} 、 ε_{Pb} 。

[0063] 循环性能可以取决于在许多循环之后保持Pb和PbSO₄粒子的适当小的粒子大小。该小的粒子大小提供PbSO₄或Pb充分溶解成Pb⁺⁺的足够的表面面积,以当粒子接近碳纤维表面时,提供所需的速率和电流,这会催化电流产生反应。许多循环之后粒子的大小可以与导电纤维之间的纤维间间隔的大小紧密关联,以便粒子适合存在于它们之间。如此,在相同总体积纤维分率下的导电纤维的直径越小,其之间的缝隙将成比例地越小,活性粒子也将成比例地越小。可以利用较小的纤维实现较高表面面积和较高速率。

[0064] 相对于粒子大小与导电纤维的直径的比,随着在电极循环过程中粒子大小在大范围变化,最后的粒子大小在某种程度上与起始大小无关。然而,起始大小应该选择得足够小,以轻松地放在纤维之间,诸如,例如,对于7或8微米直径纤维,小于约10微米。可以预期,在充电过程中,每一碳纤维对周围的PbSO₄粒子的消蚀动作,使这些粒子在许多循环期间难以变大。如此,可以缩小或避免“硫酸化”,并获得长周期寿命。

[0065] 如前所述,导电纤维材料可以是纺织材料(包括交叉的经纬线纤维),编织的材料,或非纺织材料,诸如毡状材料。集流体材料优选地具有小于10 Ω mm,优选地,小于1 Ω mm或0.1 Ω mm的体电阻率。材料可以包括碳纤维材料,诸如纺织的或编织的或非编织的或毡状的碳纤维织物。带有随机的纤维缠结点和交叉点的非纺织材料与带有成直角的经纬线纤维的规则交叉点的纺织材料相比更有利。

[0066] 合适的碳纤维材料可以包括人造丝、聚丙烯腈、酚醛树脂,或树脂材料,或从上述材料得到。

[0067] 通常,导电纤维材料在材料的主平面具有长度和宽度维度和垂直于材料的所述主平面的平均厚度,其可以例如约0.2mm或约1mm和/或小于5mm或小于3mm或小于2mm。

[0068] 在至少一些实施例中,导电纤维材料还具有在约0.5到约10倍,或约1和约5倍于纤维平均直径,或小于约20微米,或小于约10微米的范围内的导电纤维之间的平均间隔,以及小于约10微米的平均导电纤维直径。

[0069] 可以通过在面内分割较厚的材料,生产厚度非常低的毡状或其他非纺织平面电极材料,诸如,例如,2.5mm或更小的厚度。即,可以在其平面内切割材料一次或多次,以将较厚的非纺织材料分割为具有类似的长度和宽度的多个片,而将厚度缩小到起始片。这在图7中示意地示出,该图示出了精细切割刀片60,该刀片60连续地在周围通过,并由驱动滚柱61和62驱动,在机床64上在平面内将碳毡片63切片,以形成相同长度和宽度,但是厚度只有一半的两个碳毡片。可以进一步在平面内分割每一个所产生的碳片。

[0070] 纺织的碳纤维材料可以由碳纤维丝束织成,碳纤维丝束被拉断,即,在制造之后,拉伸大量的连续碳纤维丝的丝束,以将单个连续丝断成较短的丝,并在每一拉断时纵向分

离丝的末端,这具有减少碳纤维丝束的丝支数的效果。扭曲所产生的减小丝支数的丝束(像绳索一样),以保持丝束完整性。例如,可以拉断50,000根连续丝的丝束,以产生由600根较短的单丝组成的长得多的丝束,然后,例如,扭曲丝束。

[0071] 在至少一些实施例中,导电纤维材料包括平均长度在3到50mm的范围内的丝。

[0072] 可以如上所述的那样形成电池单元或电池的一个或多个负电极,一个或多个正电极,或两者。

[0073] 在优选实施例中,导电集电材料纤维天然导电。在优选实施例中,电极纤维是碳纤维。然而,在某些实施例中,对碳纤维材料进行处理,以提高导电性。在其他实施例中,电极纤维可以是不太导电的微尺度材料,其纤维用导电或更导电的涂层覆盖。在某些实施例中,集流体材料的纤维可以涂有Pb或基于Pb的材料。例如,一个或多个负电极可以涂有Pb,正电极涂有Pb,然后,在其上涂有PbO₂。

[0074] 优选地,集流体材料和其纤维是柔软的,这将有助于在电池循环过程中适应附着于集流体材料的活性材料的体积的变化,微尺度纤维也可以加固活性材料,这两种属性都有助于降低使用中的电极的活性材料的脱落(脱落)。

[0075] 在某些实施例中,导电纤维材料包括一个或每个电极的单独集流体。

[0076] 可另选地,除碳纤维的导电纤维材料之外,一个或每个电极可以包括也作为集流体的金属栅格。在优选实施例中,导电纤维材料包括碳纤维材料,金属栅格包括铅栅格。一个或多个碳纤维层导电地连接到金属栅格,以便栅格从碳纤维层接收电流,并从其外部连接电极。

[0077] 每一电池单元的负极或正极或两者都可以包括金属栅格。

[0078] 在电极包括金属栅格的情况下,优选地,至少20%的生成电流的有效物质分散在导电纤维材料中。在优选实施例中,至少40%、50%、80%或超过80%的有效物质分散在导电纤维材料中。如此,小于80%、60%、50%或20%的有效物质可以分散在金属栅格中(具体地,在其孔径内)。

[0079] 在某些实施例中,至少20%但不超过40%的有效物质分散在导电纤维材料中。

[0080] 在优选实施例中,导电纤维材料作为多层存在,一个或多个层在金属栅格的任一侧上。可另选地,导电纤维材料作为单层存在于金属栅格的一侧上。

[0081] 金属栅格可以具有与导电纤维材料元件类似的浅表面面积,或类似的高度和宽度尺寸,特别是主平面中,但是,在替换实施例中,金属栅格可以具有较小尺寸,例如,较小的高度和宽度尺寸,并可以在其任一侧上包括,例如,两个较大的碳纤维层之间的较窄的铅条带。

[0082] 通常,在电池或电池单元制造过程中,在压力下与膏状物一起注入微尺度集流体材料,膏状物的优选形式包括Pb和Pb的PbO粒子和PbO和稀硫酸的混合物。可另选地,膏状物可以包括硫酸铅(PbSO₄)粒子和稀硫酸。在某些实施例中,注入到电极中的膏状物包括稀硫酸,稀硫酸按硫酸膏状物的重量计,在大于0%和约5%之间,或在0.25%和约3%之间,或在0%和约2%之间,或在0.5%和2.5%之间。基于Pb的粒子可以包括磨碎的或以化学方法形成的粒子,该粒子可以具有10微米或更小的平均大小,足够小以轻松地进入纤维之间的间隔中。

[0083] 膏状物还可以可任选地包含其他添加物,诸如碳黑、硫酸钡和/或诸如磺化木质素

之类的膨胀剂。硫酸钡充当用于硫酸铅结晶的籽晶，激励铅到硫酸铅的反应。膨胀剂帮助防止硫酸盐粒子在负极板的结块，例如，在放电过程中形成硫酸铅的硬块。

[0084] 例如，膨胀剂可以包括在注入时按膏状物的重量计在约0.05%到约0.25%之间，或约0.09到0.2%之间，或约0.09到0.17%之间。发现，在膏状物中包括膨胀剂化合物可以对CCA性能具有有益的影响，但是对DCA性能有负面效果。通常，向膏状物中添加约0.2%或更大的浓度的膨胀剂。发现，采用在注入时按膏状物的重量计在约0.09%到约0.15%之间的膨胀剂浓度，可以实现好的DCA和CCA性能两者。

[0085] 膏状物也可以包括Ag、Bi、Zn或其任何一个的化合物，作为防气化试剂。

[0086] 膏状物可以具有相对低的粘度，例如，在注入到电极材料时，在重力作用下流动，而并非在水平表面上自支承。优选地，膏状物具有脂状粘稠度。已发现，在注入到电极时膏状物包括(大于0但是)小于5%的按稀硫酸重量计的情况下，实现这一点。

[0087] 为帮助膏状物注入到电极材料中，可以向膏状物或电极材料或两者施加例如小于2kHz，或小于1kHz，或在50到500Hz范围内的低频率振动。还发现，当混合基于Pb的粒子、硫酸、以及水以形成膏状物时，在混合过程中通过膏状物的振动来帮助混合是有用的。

[0088] 在电池单元或电池构建之后，在初始电池形成过程中(第一充电和放电周期，在该过程中，活性粒子联结形成)，通过构建导电框架，吸收负的活性材料中的大部分Pb，构建在几毫米的多个长度上(端对端地连接或许一千或更多微米大小的粒子的串)，来首次发生电池形成。此阶段还产生小PbSO₄粒子。其次，将这些较小粒子附着于此导电框架，以提供并接收电流。根据本发明，Pb栅格被微尺度纤维集流体替换或补充，膏状物包括PbSO₄或PbO或Pb粒子(或Pb化合物的其他粒子)，要求在形成过程中，基本上只有来自这些包含Pb的粒子的Pb附着到微尺度导电集流体材料中的最近的纤维。在形成过程中，使充电电流周期性地脉冲化是有利的。

[0089] 纤维集流体材料可以被机械方式支撑，并且支撑机械框架也可以提供每一电极到电池单元或电池端子(外部电极接头)的电连接。例如，可以支撑集流体材料的一个或多个正方形或矩形相邻层，以通过各侧面的或两个相对侧上的相对的金属框架元件之间的外部金属框架，形成平面电池极板。可另选地，例如，每一电池的同心圆柱形正极和负极板可以包括在任一圆柱形端被圆形的金属框架支撑的微尺度集流体的圆柱断面。一般而言，外部连接器的所有形式都被称为“爪”。

[0090] 图3a示意地示出了编织的碳纤维电极50，带有通过压力铸造在碳纤维材料上形成的电极的外部连接的金属爪51，图3b示出了不同形状的爪，带有舌片53，并且图3c示出了带有爪的多层碳纤维材料的截面。爪由诸如Pb或Pb合金(此处两者都被称为Pb)构成，但是，可以由优选地通过穿透到纤维材料内和/或之间来电连接的另一材料构成。优选地，爪基本上完全沿着电极的边缘延伸。例如，如果电极具有正方形或矩形形状，则爪基本上沿着电极的一个边缘的全长延伸。优选地，爪基本上不比电极材料本身更厚。

[0091] 在某些实施例中，电极材料的基本上全部或至少大部分丝/纤维跨电极连续地延伸，纤维的两端或至少一个端电连接到金属框架或框架元件。连续纤维的纺织织物是最佳的。

[0092] 碳纤维和爪或导电框架之间的电连接应该是最小电阻连接，在优选形式中，每一纤维端都被熔化金属包围，该熔化金属在电池或电池单元构造过程中在物理上固定纤维端

并将纤维端电连接到金属框架。金属框架或框架元件可以本身通过沿着电极材料的一个或多个边缘冷却熔化金属条带以包围和嵌入纤维末端形成。可任选地,纤维或织物可以在一个或多个边缘延伸超出一个或多个框架元件,以形成另一相邻的电极或电极段。优选地,材料的一个方向或面内轴中的全部或至少大部分电极纤维在与纤维在活性材料中开始的地方相距不超过100mm到10毫米之处,或在材料的两个相对边缘,电连接到金属框架元件。此距离或每一集流体材料截面的大小或面积主要由最导电方向的集流体材料的体电阻率确定。如果只有织物的一个边缘电连接到金属框架元件,优选地,织物中的该最导电方向垂直于连接的边缘校准,以最小化总电阻。为允许电极中的最高电流密度而不会有重大的容量损失,织物从连接的边缘起的长度可以最多达约50到100mm。金属框架可以可另选地在材料的一侧或两侧包括带有孔的金属板,只让承载从其承载的活性材料收集的电流的碳纤维通过孔或窗口。例如,高度为200mm的电极框架可以包括两个窗口,每一窗口的高度都是100mm,导电网保留在边缘的周围,以便从任何水平线(crossbar)的最远的距离是50mm。对于这些窗口区域中的每一个,碳织物可以是分散的,并附着在金属水平线内和边缘内。

[0093] 图4从一侧示意地示出了电极55,沿着一边缘带有与图3类似的金属爪56。在此实施例中,碳纤维材料的一侧或两侧上的电极包括导电地附接到电极材料55和爪56的金属线或带57,以提供除经由电极的碳纤维材料本身的微尺度路径之外的额外的宏尺度集电路径。金属线或带可以附接到电极材料,例如,通过利用将不溶于电解液的线或带把集流体固定在原位的其他惰性的铅酸电池粘结材料(诸如树脂、胶粘剂或灌封(potting)混合物)缝合或缝接。在制造过程中,可以将金属线或带按到电极材料中。可另选地,可以将金属线或带或类似的东西焊接到或印刷在碳纤维电极材料上。金属线或带可以在碳纤维材料的一侧或两侧上以弯曲的形状布置,如图所示,在电极的一个边缘的爪56连续地延伸,在该边缘处,线或带通过嵌入在爪中,导电地连接到爪56,并位于或朝电极的另一间隔的边缘,如图所示。可另选地,线或带可以沿着电极的相对的边缘(或电极周围的框架)在金属爪之间延伸。可另选地,同样,线或带的单独的长度可以在电极的一个边缘从爪延伸到或朝向另一边缘,或者可另选地,同样,线或所述带宏导体可以包括附接在碳纤维材料的一侧或两侧的金属网。

[0094] 图5是电极55的示意截面,带有粘接于电极材料一侧的金属线或带56,图6是由两层55a和55b碳纤维材料组成的电极的示意截面,带有嵌入或夹在其之间的金属线或带56。在制造过程中,其间带有金属线或带的碳纤维可以压缩在一起。

[0095] 如果由铜制成,应该通过例如热浸、挤压,或电镀,涂覆铅或钛或在铅酸环境为惰性的其他金属,在电池单元内防止包括其任何暴露末端的金属线或带或网或类似的东西氧化。线或带或网的末端可以终结和嵌入在爪或外部框架中。重要的是,当集流体位于充当负极的电极的外表面上时,防止集流体受到正电极的阳极氧化。

[0096] 优选地,金属丝或带沿着电极的长度,跨电极的宽度有相等的间隔,没有任何交叉点,如图3所示,以防止局部热点发生或在特定区域的热量聚集,以及实现跨电极的均匀的电收集。

[0097] 优选地,金属丝或带或栅格或类似的宏尺度集电系统的体积小于电极体积(排除爪或周围的金属框架或类似的东西)的约15%。

[0098] 在某些实施例中,本发明的电极,无论是合成的(还包括金属栅格)或非合成的(没

有金属栅格),具有小于电极的任何面内尺寸许多倍(诸如10、20、50,或100倍之类)的厚度(横切于电极的长度和宽度或面内尺寸)。电极厚度可以,例如,小于5或小于3mm。电极的面内长度和宽度尺寸中的每一个都可以,例如,大于50或100mm。这样的电极具有带有低厚度的平面形式。本发明的合成电极的一种形式可以包括约3.5mm或更小,诸如约0.5mm厚的厚度的金属栅格,任一侧带有约2mm或更小,诸如约0.3mm厚的厚度的碳纤维层。

[0099] 在首选形式中,电极基本上是平面的,并具有,例如,小于100mm或小于70mm,或小于50mm,或约30mm或更小(有或者没有宏尺度集流体)的沿着电极的至少一个边缘的用于外部连接的金属爪的尺寸。可另选地,例如,可以将这样的平面形式形成为圆柱形电极。

[0100] 可以热处理用作电极集流体材料的碳纤维材料。热处理也可以提高材料的导热性,该导热性应足以防止使用中的电极上的局部热点。碳纤维一般是基于烃类的,并且在制造过程中被加热到约1100℃或更高(“碳化”)。为用作本发明的电池或电池单元中的集流体材料,可以进一步加热碳纤维材料,一般在2200到2800℃范围内,以放大碳中的已经是芳基或石墨的区域,从而提高导电性。提高导电性和/或导热性的热处理可以,例如,采用电阻加热炉,或可以通过电弧放电,其中,另外,碳纤维中至少一些或大部分的非石墨碳,以及仅一小部分的石墨碳可以被蒸发。

[0101] 可以对碳纤维集流体材料进行热处理以达到足够的温度,以提高其导电性。热处理可以通过电弧放电。在某些实施例中,通过电弧放电对碳纤维材料进行热处理,可通过在反应室内移动碳纤维材料,要么移动通过在两个电极之间的间隙中的电弧,要么移动经过电极,从而在可有效激活材料的温度下在电极和材料之间存在电弧。在图8中,参考编号1表示其中产生放电电弧的反应器室。电极2和3伸到反应器室1中,并且通常通过电极-馈给机构4安装,如在本领域内已知的,以便可以调整电极3(可以是阳极)和电极2(可以是阴极)的位置(阳极和阴极的定位可以颠倒)以产生电弧,并且在操作中保持或在需要时调整电弧。还可以布置包括缠绕每一电极的铜管线圈(水通过其循环)的冷却系统5以冷却电极。碳纤维材料8穿过电极2和3之间,并在反应器的操作过程中穿过电弧,如图所示。这在图9中比较详细地示出。电流应该足以蒸发非石墨碳,但不触发破坏性的局部电弧附接模式。建议在10A和20A之间的操作。材料可以通过反应器室中的狭缝12进入反应器室,并通过电极的另一侧的反应器室中的类似的出口狭缝13离开。提供了通过反应器室馈送材料的机构。例如,在反应器的操作过程中,可以从由齿轮箱驱动的线轴9放松衬底,齿轮箱利用合适的控制系统耦合到电动机。在操作过程中,反应器的内部优选地等于大气压力或稍微高于大气压力,通过通风橱或过滤器或类似的装置,提取通过狭缝13退出反应器的气流。例如,通过经由反应器的基部中的开口11中的一个开口向反应室1内部引入受控制的气流,使例如,诸如氮、氩或氦之类的惰性气体涌入反应室。阳极以及对带进行驱动的线轴优选地接地。用于在衬底穿过反应器室之后收集衬底的任何卷取装置优选地也接地,反应器壳也接地。参考图9,优选地,一个电极(在图中,是阳极3)被定位成碰撞到衬底8上,以便当衬底移动经过该电极时衬底对着该电极拉紧,如示意地示出的。电弧放电可以蒸发碳纤维材料的大部分的非石墨碳、和仅一小部分的石墨碳。该方法可以在存在引入的金属添加剂(诸如Pb添加剂)的情况下执行。

[0102] 带有内孔表面区域的根据本发明的微尺度电极可以提供足够电容,以将充电接受度提高到高于电气化学贡献。被酸性电解液弄湿的并可以被酸性电解质接触到的电极区域

可以贡献比由铅酸电池的负极中的常规活性物质的总表面积给出的电容更大的电容。它可以具有足够的电解质双层容量以吸收或提供几秒钟的高电流。可另选地,本发明的电池可以包括单独的高表面面积电极,该电极可以包括经过电弧处理的碳纤维材料,如此处所描述的,与该或每一电池负极或正极平行,以增加或提高电容。

[0103] 例如通过电弧放电的热处理可以提高孔隙表面区域并提高电容。在电弧处理之前向碳纤维材料喷涂 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液然后干燥该溶液可以提高表面面积显影(显然通过氧化)。可另选地,材料可以通过物理激活来激活,诸如通过在约 1000°C 左右的温度下的蒸汽或二氧化碳,或通过化学激活,例如,通过碱溶液。激活通常会在材料中,或在材料的表面上产生纳米尺度的孔,最通常,直径最大达 50nm 的孔。带有小于约 1nm 的广泛的孔的材料可能不是好的电导体。从 1nm 到约 10nm 的孔可以提供大容量所需的表面面积,但是,也需要高于 10nm 的良好分布的孔以提供离子的方便的扩散性接近,以便有充足的电解液导电性。在固体内,也需要足够的导电性。

[0104] 在某些实施例中,碳纤维材料中附接了碳纳米管(CNT)。可以通过对碳纤维材料的电弧放电处理,或者可另选地,通过在存在催化剂的情况下,在较低的温度下进行化学汽相淀积,来生产CNT承载材料。

[0105] 如前所述,包括本发明的电极结构的适用于混合动力汽车电池单元和/或电池的优选形式可以具有改进的或比较高的DCA和CCA(DCA是通过Axion测试测量到的,CCA是根据,例如,SAE J357CCA测试测量到的),和/或可以随着充电-放电周期的数量增大,而保持DCA或较高DCA率,并也可以具有低水消耗,并且也可以具有改进的或比较高的VED和/或改进的电池寿命。本发明的电池单元或电池的实施例,例如,在5000或10000周期之后,保持至少70%或80%或90%的起始DCA(当第一次充满电时)的DCA。本发明的电池单元或电池的实施例可以使用Axion DCA测试,在10,000周期保持每充电阶段至少 0.6 或 0.7 或 $0.8\text{A}/\text{Ah}$ 的平均DCA。电池的容量以安培/小时度量,利用率是实际电池容量除以理论最大容量,本发明的电池单元或电池的实施例可以具有增大的利用率,诸如至少55%、60%、70%、或80%或更高的利用率。

[0106] 示例

[0107] 下面作为示例给出的对实验工作的描述进一步示出了本发明。在某些示例中,引用了DCA测试,图10示出了DCA测试算法,根据该算法,对每一电池进行高速率动态充电接受度测试(DCAT),该测试被设计为模拟微混合车对其电池的停止/启动需求。DCAT测试结果曲线是对保持在恒定充电的状态的电池的加速的、破坏性的使用寿命测试,确保DCAT测试独立于测试系统和与该系统相关联的校准问题,如此避免通常与其他寿命测试协议相关联的校准问题。所使用的DCAT测试遵循Cadex C8000测试系统上的Axion DCAT测试结果曲线,其中,测试结果曲线包括下列步骤:

[0108] • 0.51C 放电 60s

[0109] • 3.15C 脉冲放电 1s

[0110] • 10s 停止(在结束时,测量PDRV(放电后停止电压))

[0111] • 调整 1.05C 动态充电周期,以将PDRV固定在给定设定值

[0112] • 10s 停止。

[0113] 重复此描述的循环概要到30,000的循环计数,这被转换为典型的6周时间段,虽然

此时间段取决于电池性能。每5000个循环,完全充电,接下来是深度放电,测量电极容量。为通过此测试,电池单元需要能够经过DCAT测试至少30,000次,而保持容量至少2Ah。30,000个循环是约3年的微混合型的电池寿命的代表。

[0114] 示例1:带有Pb栅格的碳纤维纸张的合成电极—N371

[0115] 方法:利用厚度为3mm,~6%碳体积分率,比重~312g/m³,以及25mm的纤维长度的碳纤维纸碳垫(Zoltek生产的Z-Mat),制造电极。将两片切割成尺寸44mm*70mm,然后分裂成较薄的层,以产生平均厚度0.26mm的各个层。通过将这些碳纤维层中的一层放在铅栅格的两个表面中的每一个表面上来制造电极。

[0116] 利用23.2g铅氧化物(在2009年,从Exide购买的成批的铅氧化物),4.0g稀硫酸,2.7g Vanisperse A(膨胀剂)水溶液,带有足够的Vanisperse A,以在准备的膏状物中实现0.10wt%,以及0.187g硫酸钡,准备膏状物。在超声波槽中,混合膏状物,达2分钟(在23℃箱温度下,53kHz频率)。将纤维层中的一纤维层置于平板上,然后,将铅栅格置于纤维层上。Pb栅格具有厚度2.02mm,长度66.3mm,宽度44.2mm,开口体积分率~81.6%。将膏状物涂抹在铅栅格表面上,直到膏状物均匀地分布在表面上,全部栅格空穴都填满了膏状物。然后,在涂抹了膏状物的栅格表面上散布充分的多余的膏状物以部分地填充纤维层,然后,将第二碳纤维层置于其上。进一步在顶表面上散布膏状物以获得平滑和均匀的表面。从电极的两面和侧边去除多余的膏状物。涂抹了膏状物的电极的总厚度大致是2.60mm。

[0117] 载入到合成电极中的湿的物质的总量是24.41g,其中,实现的容量(低电流放电)是2.695Ah(即,60%的理论容量)。假设膏状物均匀地进入/分散到栅格和纤维层中,19.8%的NAM分散到电极的纤维层中,其余部分在铅栅格中。在电极的满充电状态,平均活性物质Pb与碳体积比是10.03。碳纤维之间的平均间隔约是23微米。随后,在环境温度下(18℃-24℃)风干24小时,在包含1.15sg H₂SO₄的电解液的电池单元中组装涂抹了膏状物的电极,每一侧一个(40%SOC)正极。在环境温度(18℃-24℃)下浸润电池单元24小时,并执行电池标准形成。

[0118] 测试方法和结果:将电解液替换为1.28sg H₂SO₄,并在在发送到高速率DCA之前的低电流放电(0.06C)的四个周期下稳定。根据如上文所描述并且如图11所示的测试,对电池单元执行高速率动态充电接受度测试(HR-DCAT)。在下面表1中示出了结果。

[0119] 示例2:带有Pb栅格的经过电弧处理的碳纤维纺织织物的合成电极—N359

[0120] 方法:电极由纺织碳纤维织物,基于PAN[聚丙烯腈]的纺织碳纤维带(由台湾TaiCarbon制造)制成。在电弧中一般性地处理织物,如前参考图8和9所述。此经过电弧处理的纤维具有136g/m³比重,0.38mm厚,并具有~20%碳体积分率。将两片经过电弧处理的纤维切割成44mm*70mm的大小。将一块经过电弧处理的纤维置于超声波板上,并将铅栅格置于其上。Pb栅格具有厚度1.94mm,长度66.7mm,宽度44.4mm,开口体积分率~81.1%。准备膏状物,用膏状物涂抹电极,并且使用第二层碳纤维织物构建,全部都如示例1所描述。涂抹了膏状物的电极的总厚度大致是3.6mm。

[0121] 载入到合成电极中的湿物质的总量是28g,其中,实现的容量(低电流放电)是2.99Ah(即,60%的理论容量)。假设膏状物均匀地进入/分散到栅格和纤维层的可用的空隙体积中,28.1%的NAM分散到合成电极的碳纤维层中,其余部分在铅栅格中。在电极的满充电状态下,平均活性物质Pb与碳体积比是3.20。碳纤维之间的平均间隔约是约15微米。

[0122] 随后,风干电极,组装在电池单元中,电池单元保持浸润,然后,在电池中执行形成充电和稳定,全部如示例1所描述。

[0123] 测试方法和结果:将电解液替换为1.28sg H₂SO₄,并在送至高速率DCA之前的低电流放电(0.06C)的四个周期下稳定。根据如上文所描述并且如图11所示的测试,对电池单元执行高速率动态充电接受度测试(HR-DCAT)。在下面表1中示出了结果。

[0124] 表1-比较在上面的示例1和2中陈述的电极的DCAT测试的结果。

[0125]

电极	电极材料	电极厚度	电极中的膏状物的质量	CF 中的 NAM 的%	DCAT 结果
N371	带有约 6%的碳体积分率的碳纤维纸 Pb 栅格-工业	总计 2.62 mm (Pb 栅格 2.02 mm, CF 0.52 mm, 包括 2 层)	24.41 gm	19.8 %	从测试的早期,性能急剧下降。

[0126]

N359	带有约 20%碳体积分率的经电弧处理的纺织 PAN 纺织碳纤维带	总计 2.7 mm (Pb 栅格 1.94 mm, CF 0.76 mm, 包括 2 层)	27.1 g	28.1%	在 35,000 周期时,电池仍在 2Ah 上方操作
------	----------------------------------	--	--------	-------	----------------------------

[0127] 示例3:经过电弧处理的碳毛毡的非合成电极,活性物质/碳体积比~2.698—N363—参见图1和2

[0128] 方法:电极由经过电弧处理的碳毛毡的碳纤维层(由德国SGL Carbon Company制造的Sigracell KFD2.5EA)制成。在电弧中一般性地处理毛毡,如前参考图8和9所述。经过电弧处理之前的毛毡具有248g/m²的比重,2.5mm的厚度,以及碳体积分率~7%。经过电弧处理后的材料具有217g/m²比重,2.4mm厚,并具有~6%碳体积分率。

[0129] 单层毛毡的膏状物涂抹的方法不同于上文所描述的对于多层纺织织物的方法。从19.5g的铅氧化物(在2009年,从Exide购买的成批的铅氧化物)开始到与上文在示例1和2中记载的相同的组成来制备膏状物,并在下相同条件下在超声波槽中遵循相同混合过程。然后,将碳毛毡件置于用于涂抹膏状物的板上。然后,将上面制备的膏状物散布在毡层上,直到膏状物均匀地分布在表面上。然后,将毛毡件置于超声振动板上,使得没有涂抹膏状物的表面面朝上,并使用软质塑料抹刀将膏状物分布在此表面上。在膏状物涂抹过程中,超声波振动持续~50秒。(使用由Skymen Cleaning Equipment Shenzhen Co.Ltd制造的超声振动板,使用超声板上的电流等级是1.75A,放置电极使其覆叠板上一个换能器点)。在超声波工

作的同时,将涂抹了膏状物的电极翻转几次,直到膏状物似乎在表面上均匀地分布,而其中大多数膏状物已经渗入毛毡中。

[0130] 载入到合成电极中的湿物质的总量是19.5g,其中,实现的容量(低电流放电)是2.4Ah(即,66%的理论容量)。

[0131] 涂抹了膏状物的电极活性(涂覆)区域尺寸为长度67.4mm、宽度45.6mm,厚度2.44mm。实现的每体积的铅载入(基于载入到电极的质量的电极涂抹膏状物的密度)是 $1.91\text{g}/\text{cm}^3$ 。在电极的满充电状态下,活性物质Pb与碳体积比是2.698。碳纤维之间的平均间隔约是36微米。

[0132] 随后,风干电极,组装在电池单元中,电池单元保持浸润,然后,在电池单元中执行形成充电,全部如示例1所描述。

[0133] 测试方法和结果:如示例1和2所描述,测试了电极,结果记载在表2中。

[0134] 示例4:经过电弧处理的碳毛毡的非合成电极,活性物质/碳体积比 ~ 4.52 —N439—参见图12

[0135] 方法:电极由经过电弧处理的碳毛毡的碳纤维层(由德国SGL Carbon Company制造的Sigracell KFD 2.5EA)制成。在电弧中一般性地处理毛毡,如前参考图8和9所述。经过电弧处理之前的毛毡具有 $248\text{g}/\text{m}^2$ 的比重,2.6mm的厚度,以及碳体积分率 $\sim 6\%$ 。经过电弧处理后的材料具有 $197\text{g}/\text{m}^2$ 比重,2.33mm厚,并具有 $\sim 6\%$ 碳体积分率。

[0136] 使用直径为0.38mm的镀铅的铜丝作为用于上文的电极的额外的集流体。在插入爪之前,以之字形方式,沿着毛毡的长度,人工地将这些放在毛毡表面上,其中垂直条带沿着宽度均匀地分隔。爪被插入到毛毡中,以便铜丝的每个之字的顶部浸入爪中并附接到爪。

[0137] 涂抹膏状物的方法:

[0138] 利用23g铅氧化物(在2009年,从Exide购买的成批的铅氧化物),1.5g稀硫酸,0.023g Vanisperse A(膨胀剂)以实现膏状物中0.1%膨胀剂,以及0.184g硫酸钡,来制备膏状物。对于膏状物制备和涂抹,遵循如在N363和N364的前面的示例所述的相同混合过程。在涂抹过程中,超声波振动持续 ~ 1.30 分钟。(使用由Skymen Cleaning Equipment Shenzhen Co.Ltd制造的超声振动板,使用超声板上的电流等级是1.75A,并且放置电极使其覆盖板上一个换能器点)。在超声波工作的同时,将涂抹了膏状物的电极翻转几次,直到观察到膏状物在表面上均匀地分布,其中大多数膏状物已经渗入毛毡中。

[0139] 载入到电极中的湿物质的总量是24.62g,其中,实现的容量(低电流放电)是3.077Ah(即,62%的理论容量)。涂抹了膏状物的电极活性区域(涂膏区域)尺寸为长度59mm、宽度45mm,厚度2.7mm。实现的每体积的铅载入(基于载入到电极的质量的电极涂膏密度)是 $2.63\text{g}/\text{cm}^3$ 。在电极的满充电状态下,活性物质Pb与碳体积比是4.52。碳纤维之间的平均间隔约是40微米。

[0140] 随后,在环境温度(18°C - 24°C)下风干24小时,在包含1.15sg H_2SO_4 的电解液的电池单元中组装涂膏的电极,每侧一个(40%SOC)正极。在环境温度(18°C - 24°C)下电池单元浸润24小时。然后,类似于对于示例1,执行形成充电和稳定。

[0141] 测试和结果:然后,转移电池单元,以使用业界已知的SAE J537测试,在室温下和 -18°C 下执行标准起动测试(CCA)。

[0142] 示例5:经过电弧处理的碳毛毡的非合成电极,在毛毡表面上有镀铅的铜线的额外

的集流体(总长度,大致1m),活性物质/碳体积比 ~ 3.63 -N411-参见图1和13

[0143] 方法:电极由经过电弧处理的碳毛毡的碳纤维层(由德国SGL Carbon Company制造的Sigracell KFD2.5EA)制成。在电弧中一般性地处理毛毡,如前参考图8和9所述。经过电弧处理之前的毛毡具有 $248\text{g}/\text{m}^2$ 的比重, 2.5mm 的厚度,以及碳体积分率 $\sim 7\%$ 。经过电弧处理后的材料具有 $190\text{g}/\text{m}^2$ 比重, 2.24mm 厚,并具有 $\sim 6\%$ 碳体积分率。

[0144] 使用直径为 0.38mm 的镀铅的铜线作为上文的电极的额外的集流体。以之字形方式,沿着毛毡的长度,人工地将这些放在毛毡表面上,垂直条带沿着宽度均匀地间隔。

[0145] 膏状物的制备和涂抹与上文所描述的N363的过程相同,区别是使用1分17秒的超声波时间。

[0146] 载入到电极中的湿物质的总量是 17.08g ,其中,实现的容量(低电流放电)是 2.15Ah (即, 67.7% 的理论容量)。涂膏的电极活性区域的尺寸为长度 60.5mm 、宽度 44.1mm 、厚度 3.6mm 。实现的每体积的铅载入(基于载入到电极的物质的电极涂膏密度)是 $1.28\text{g}/\text{cm}^3$ 。在电极的满充电状态,活性物质Pb与碳体积比是 3.63 。碳纤维之间的平均间隔约是 40 微米。

[0147] 随后,电极在环境温度(18°C - 24°C)下风干24小时,然后在包含 $1.15\text{sg H}_2\text{SO}_4$ 的电解液的电池单元中组装该涂膏电极,每侧一个($40\%\text{SOC}$)正极。在环境温度(18°C - 24°C)下电池浸润24小时。然后,类似于示例1地执行形成充电和稳定。

[0148] 测试和结果:然后,电池单元被送去在室温下执行起动安培测试,然后被送去执行耗水量测试(Tafel)。在Fernandez,M.,Atanassova,P.,ALABC Project ref 1012M report no.1,Mar-Aug2011中描述了标准Tafel测试。

[0149] 示例6:经过电弧处理的纺织碳纤维的非合成电极,活性物质/碳体积比 ~ 0.88 —N305——参见图14

[0150] 方法:电极由纺织碳纤维织物基于PAN[聚丙烯腈]的纺织碳纤维带(由台湾TaiCarbon制造)制成。在电弧中一般性地处理织物,如前参考图8和9所述。此经过电弧处理的纤维具有 $181\text{g}/\text{m}^2$ 比重, 0.58mm 厚,并具有 $\sim 18.4\%$ 碳体积分率。将四件经过电弧处理的纤维切割成 $44\text{mm}\times 70\text{mm}$ 的大小。

[0151] 在电弧处理之前,利用 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液完全湿润材料,并干燥一整夜,以便沉积质量 2% 的Pb。

[0152] 然后组装四个这样的层,相互重叠以便它们全部都粘接到铅垫片,以在它们的末端中的一个形成连接爪。将平化的 $15\text{mm}\times 44\text{mm}$ 的焊接件($50\%\text{Sn}$, $50\%\text{Pb}$)置于四层之间的三个间隙处,还有两个在两个外表面上。然后,将 25mm 宽的金属铅条带(0.6mm 厚)围绕四层的末端的外面折叠,覆叠每一层的顶部 10mm 部分。在惰性气体条件下,将此结构置于金属盒中(用氮填充的盒子),并将其置于烤箱中在 200°C 下 ~ 1 小时。在从烤箱取出之后挤压铅包皮,以在碳纤维和熔化焊料和铅之间提供好的接触。如此,在电极的顶端形成爪,连接并固定碳织物层,碳织物层可以灵活地活动以供进一步处理。

[0153] 为制造活性材料,与低浓度硫酸(比重 <1.05)混合 PbSO_4 粉末(磨碎之后的平均大小 $4-5\mu\text{m}$),以制作质量 77.3% 的 PbSO_4 的膏状物。将上面的爪置于平板上。将爪置于涂膏的板上,从板固定上面的三层,而第四层在板上。在平板上的第四层上涂抹膏状物。然后,下一层被释放到第一层上。在第二层的表面上分布膏状物,直到实现光滑表面。对于接下来的两

层重复上面的过程。然后,在板上翻转整个结构,然后利用超声波振动,导致膏状物穿透并均匀地分布,直到所有纤维空隙都被填满。这在约30s的超声波时间段其间实现。

[0154] 载入到电极中的湿质量的总量是15.6g,其中,实现的容量(低电流放电)是2.33Ah(即,62%的理论容量)。

[0155] 涂膏的电极活性区域(涂膏区域)的尺寸为长度61mm、宽度44.7mm、厚度2.22mm。实现的每体积的铅载入(基于载入到电极的质量的电极涂膏密度)是 $1.402\text{g}/\text{cm}^3$ 。在电极的满充电状态,活性物质Pb与碳体积比是0.88。碳纤维之间的平均间隔约是17微米。

[0156] 随后,在环境温度(18°C - 24°C)下风干24小时,并且在包含 $1.15\text{sg H}_2\text{SO}_4$ 的电解液的电池单元中组装涂膏的电极,每侧一个(40%SOC)正极。在环境温度(18°C - 24°C)下电池单元浸润24小时。然后,类似于示例1地执行形成充电和稳定。

[0157] 测试和结果:然后,将电池单元送去在室温下执行起动安培测试,之后再对电极411执行耗水量测试(Tafel)。在Fernandez,M.,Atanassova,P.,ALABC Project ref 1012M report no.1,Mar-Aug2011中描述了标准Tafel测试。

[0158] 示例7:经过电弧处理的碳毛毡的非合成电极,活性物质/碳体积比 ~ 2.63 —N356—参见图16

[0159] 方法:电极由经过电弧处理的碳毛毡的碳纤维层(由德国SGL Carbon Company制造的Sigracell KFD2.5EA)制成。在电弧中一般性地处理毛毡,如前参考图7和8所述。在电弧处理之前的毛毡具有 $248\text{g}/\text{m}^2$ 的比重,2.5mm的厚度,以及碳体积分率 $\sim 7\%$ 。经过电弧处理后的材料具有 $217\text{g}/\text{m}^2$ 比重,2.47mm厚,并具有 $\sim 6.3\%$ 碳体积分率。

[0160] 膏状物的制备与涂抹如上文所描述的对于N363的过程一样,区别是使用1分26秒的超声波时间。

[0161] 载入到电极中的质量的总量是15.60g,其中,实现的容量(低电流放电)是1.93Ah(即,67%的理论容量)。涂抹了膏状物的电极活性区域的尺寸为长度61.02mm、宽度44.77mm、厚度2.34mm。实现的每体积的铅载入(基于载入到电极的质量的电极涂膏密度)是 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 。在电极的满充电状态,活性物质Pb与碳体积比是2.63。碳纤维之间的平均间隔约是37微米。

[0162] 随后,在环境温度(18°C - 24°C)下风干电池24小时,然后在包含 $1.15\text{sg H}_2\text{SO}_4$ 的电解液的电池单元中组装涂膏电极,每侧一个(40%SOC)正极。在环境温度(18°C - 24°C)下电池浸润24小时。然后,类似于示例1地执行形成充电和稳定。

[0163] 测试和结果:然后,转移电池单元,以在室温和 -18°C 进行起动安培测试,然后送去进行HR-DCAT测试。在表2和图16中示出了结果。

[0164] 示例8:经过电弧处理的碳毛毡的非合成电极,活性物质/碳体积比 ~ 3.68 ——N409

[0165] 方法:电极由经过电弧处理的碳毛毡的碳纤维层(由德国SGL Carbon Company制造的Sigracell KFD2.5EA)制成。在电弧中一般性地处理毛毡,如前参考图8和9所述。经过电弧处理之前的毛毡具有 $248\text{g}/\text{m}^2$ 的比重,2.5mm的厚度,以及碳体积分率 $\sim 7\%$ 。经过电弧处理后的材料具有 $183\text{g}/\text{m}^2$ 比重,1.98mm厚,并具有 $\sim 6.6\%$ 碳体积分率。

[0166] 使用直径为0.38mm的镀铅的铜线作为上文的电极的额外的集流体。便在插入爪之前,以之字形方式,沿着毛毡的长度,人工地将这些铜线放在毛毡表面上以使得垂直条带沿

着宽度均匀地分隔。爪被插到毛毡中,以便铜线的每一条线的顶部(之字处)附接到爪。

[0167] 膏状物的制备和涂抹如上文所描述的对于N363的一样,区别是使用1分10秒的超声波时间。

[0168] 载入到电极中的湿质量的总量是17.79g,其中,实现的容量(低电流放电)是2.03Ah(即,61%的理论容量)。涂抹了膏状物的电极活性区域的尺寸为长度63.5mm、宽度44.85mm、厚度2.71mm。实现的每体积的铅载入(基于载入到电极的质量的电极涂膏密度)是1.66g/cm³。在电极的满充电状态,活性物质Pb与碳体积比是3.68。碳纤维之间的平均间隔约是45微米。

[0169] 随后,在环境温度(18℃-24℃)下风干电极24小时,然后在包含1.15sg H₂SO₄的电解液的电池单元中组装涂抹了膏状物的电极,每侧一个(40%SOC)正极。在环境温度(18℃-24℃)下电池单元浸润24小时。然后,类似于示例1地执行形成充电和稳定。

[0170] 测试和结果:然后,将电池单元送去在室温下进行标准起动测试,然后进行HR-DCAT测试。在表2和图15中记载了结果。

[0171] 示例9:经过电弧处理的碳毛毡的非合成电极,在毛毡表面上有镀铅的铜线的额外集流体(总长度大致1m),活性物质/碳体积比~3.797-N410-参见图18

[0172] 方法:电极由经过电弧处理的碳毛毡的碳纤维层(由德国SGL Carbon Company制造的Sigracell KFD2.5EA)制成。在电弧中一般性地处理毛毡,如前参考图8和9所述。经过电弧处理之前的毛毡具有248g/m²的比重,2.5mm的厚度,以及碳体积分率~7.1%。经过电弧处理后的材料具有183g/m²比重,1.98mm厚,并具有~6.6%碳体积分率。

[0173] 使用直径为0.38mm的镀铅的铜线作为上文的电极的额外的集流体。以之字形方式,沿着毛毡的长度,人工地将这些铜线放在毛毡表面上,其中,在插入爪之前,垂直条带沿着宽度均匀地间隔。爪被插入到毛毡中,以使得铜线的每一之字的顶部附接到爪。

[0174] 膏状物的制备和涂抹与上文所描述的对于N363的一样,区别是使用1分11秒的超声波时间。

[0175] 载入到电极中的湿质量的总量是17.66g,其中,实现的容量(低电流放电)是2.11Ah(即,64.4%的理论容量)。涂抹了膏状物的电极活性区域(涂膏区域)的尺寸为长度61.71mm、宽度44.34mm,厚度2.78mm。实现的每体积的铅载入(基于载入到电极的质量的电极涂膏密度)是1.67g/cm³。在电极的满充电状态,活性物质Pb与碳体积比是3.797。碳纤维之间的平均间隔约是45微米。

[0176] 随后,在环境温度(18℃-24℃)下风干电极24小时,在包含1.15sg H₂SO₄的电解液的电池单元中组装涂抹了膏状物的电极,每侧一个(40%SOC)正极。在环境温度(18℃-24℃)下电池单元浸润24小时。然后,类似于示例1地执行形成充电和稳定。

[0177] 测试和结果:然后,电池被送去在室温下进行标准起动测试,然后送去进行Axion-DCA测试。

[0178] 示例10:经过电弧处理的碳毛毡的非合成电极(厚度~1.3mm),在毛毡表面上有镀铅的铜线的额外的集流体(总长度大致1m),活性物质/碳体积比~4.893-N441-参见图1

[0179] 此电极是利用由Heilongjiang J&X Co.,Ltd.China制造的经过电弧处理的毛毡JX-PCF,利用碳纤维层制造的。毛毡具有508g/m²的比重,4mm的厚度,以及碳体积分率~7.5%。材料被拆分为较薄的条带(使用锋利的刀片人工地切断),并进行电弧处理,如前面

的示例所述。经过电弧处理后的材料具有 $144\text{g}/\text{m}^2$ 比重, 1.3mm 厚, 并具有 $\sim 6.4\%$ 碳体积分率。

[0180] 使用直径为 0.38mm 的镀铅的铜丝作为上文的电极的额外的集流体。在放置爪之前, 以之字形方式, 沿着毛毡的长度, 人工地将这些铜丝放在毛毡表面上, 其中垂直条带沿着宽度均匀地间隔。使用焊料 ($50\%\text{Sn}$ 和 $50\%\text{Pb}$) 以与上文的示例5相同的方式, 为此电极准备爪, 确保铜丝的每一之字的顶部浸入爪中并附接到爪。

[0181] 膏状物制备和涂抹与上文所描述的对于N363的相同, 区别是使用1分48秒的超声波时间。

[0182] 载入到电极中的湿质量的总量是 16.11g , 其中, 实现的容量(低电流放电)是 2.052Ah (即, 63% 的理论容量)。涂抹了膏状物的电极活性区域的尺寸为长度 59.8mm 、宽度 44.9mm , 厚度 1.78mm 。实现的每体积的铅载入(基于载入到电极的质量的电极涂膏密度)是 $2.64\text{g}/\text{cm}^3$ 。在电极的满充电状态下, 活性物质Pb与碳体积比是4.893。碳纤维之间的平均间隔约是23微米。

[0183] 表2

[0184]

电极	电极材料	载 入 的 NAM (gm)	每 体 积 Pb 载 入 (gm/cm ³)	C 的 体 积 分 率	Pb 的 体 积 分 率	电极空 隙 度	Pb:C 体 积 分 率	基于载入的 NAM, 放电容量占理论容量 的利用率 %	
								第一次放 电	第二次放 电
N356	经过电弧处 理的毛毡	15.60	1.75	0.06	0.16	0.79	2.63	72 (2.09Ah)	67 (1.93Ah)
N363	经过电弧处 理的毛毡	19.50	1.91	0.06	0.17	0.77	2.70	72 (2.60Ah)	66 (2.39Ah)
N349	经过电弧处 理的纺织品	14.87	1.72	0.18	0.15	0.67	0.83	69 (1.91Ah)	60 (1.65Ah)
N439	经过电弧处 理的毛毡	24.62	2.63	0.05	0.23	0.72	4.52	67 (3.35Ah)	62 (3.08Ah)
N305	经过电弧处 理的纺织品	15.58	1.36	0.19	0.17	0.64	0.88	67 (1.43Ah)	55 (1.2Ah)
N409	经过电弧处 理的毛毡	17.79	1.66	0.04	0.15	0.81	3.68	65 (2.1 Ah)	61 (2.03Ah)
N410	经过电弧处 理的毛毡	17.66	1.67	0.04	0.15	0.81	3.797	72 (2.36Ah)	64 (2.11Ah)
N411	经过电弧处 理的毛毡	17.68	1.33	0.03	0.11	0.86	3.63	74 (2.44Ah)	65 (2.15Ah)
N441	经过电弧处 理的毛毡	16.11	2.64	0.05	0.23	0.72	4.893	65 (2.12Ah)	63 (2.05Ah)

[0185] 示例11:经过电弧处理的碳毛毡的非合成电极,活性物质/碳体积比~2.53—N387

[0186] 方法:电极由经过电弧处理的碳毛毡的碳纤维层(由德国SGL Carbon Company制造的Sigracell KFD2.5EA)制成。在电弧中一般性地处理毛毡,如前参考图8和9所述。经过电弧处理之前的毛毡具有248g/m²的比重,2.5mm的厚度,以及碳体积分率~7%。经过电弧处理后的材料具有203g/m²比重,2.25mm厚,并具有~6.4%碳体积分率。

[0187] 膏状物的制备和涂抹与上文所描述的对于N363的一样,区别是准备Vanisperse ATM溶液以便在最终的膏状物中实现质量0.07%的Vanisperse ATM,并使用1分23秒的超声波时间。

[0188] 载入到电极中的湿质量的总量是14.2g,其中,实现的容量(低电流放电)是1.68Ah(即,64%的理论容量)。

[0189] 涂抹了膏状物的电极活性区域尺寸为：长度67.4mm、宽度44.8mm、厚度2.46mm。实现的每体积的铅载入（基于载入到电极的质量的电极涂膏密度）是 $1.38\text{g}/\text{cm}^3$ 。在电极的满充电状态，活性物质Pb与碳体积比是2.53。碳纤维之间的平均间隔约是39微米。

[0190] 随后，风干电极，将其组装在电池单元中，使电池单元保持浸润，然后，在电池单元中执行形成充电，全部如示例1所描述。然后，将电池单元送去在室温下以及 -18°C 下执行标准的起动电流测试。

[0191] 示例12：经过电弧处理的碳毛毡的非合成电极，活性物质/碳体积比 ~ 2.696 —N392

[0192] 方法：电极由经过电弧处理的碳毛毡的碳纤维层（由德国SGL Carbon Company制造的Sigracell KFD2.5EA）制成。大致如前参考图7和8所述的那样在电弧中处理毛毡。经过电弧处理之前的毛毡具有 $248\text{g}/\text{m}^2$ 的比重，2.5mm的厚度，以及碳体积分率 $\sim 7\%$ 。经过电弧处理后的材料具有 $203\text{g}/\text{m}^2$ 比重，2.25mm厚，并具有 $\sim 6.4\%$ 碳体积分率。

[0193] 如上文所描述的对于N363的那样制备膏状物和涂抹膏状物，区别是准备Vanisperse ATM溶液以使得在最终的膏状物中实现按质量0.25%的Vanisperse ATM，和使用1分23秒的超声波时间。

[0194] 载入到电极中的湿质量的总量是15.33g，其中，实现的容量（低电流放电）是1.83Ah（即，64%的理论容量）。

[0195] 示例13-膏状物中所使用的硫酸的量

[0196] 添加小批量膏状物，其由一氧化铅（质量占97%）和铅（3%）的粒子以及水的悬浊液，以及增大量的酸构成。13.0g的固体悬浮在3.65g的水中，实现78%的固体质量分率和约27%的体积分率。这是自由地沉淀的浆，难以难以保持均匀地悬浮，并难以均匀地分散到毡垫中。振动（超声波）不会改进属性，不会帮助渗透。与固体平衡的液体的pH值是10。添加少量的酸，以当观察到轻微的乳脂状时，使酸达到质量约0.12%，pH值约9到9.5。进一步添加到0.5%导致乳脂状的膏状物和8.5到9的pH值。添加进一步的酸使pH降至缓冲的8.0。

[0197] 然后，利用如上所述的相同固体分率制作几个单独的混合物，通过超声波的分散并穿透到毛毡被尝试用于稍后较高酸浓度。在质量0.24%的酸时，膏状物物质在抹刀上几乎没有稳定性，但是，膏状物穿透得好（某些出现在2.3mm厚的毛毡的另一侧）。当毛毡的穿透和高载入两者成为可能时，最佳酸添加量为约1.0%。随着酸增大，膏状物变得更粘稠，在2.28%时，膏状物能够利用抹刀涂抹，但是，在超声波之后，其大量残留在毡垫的外面，渗透不良并快速干燥。

[0198] 前述的内容描述了本发明，包括其首选的形式，将对本领域技术人员是显而易见的修改方案旨在包括在在附带的权利要求定义的范围內。

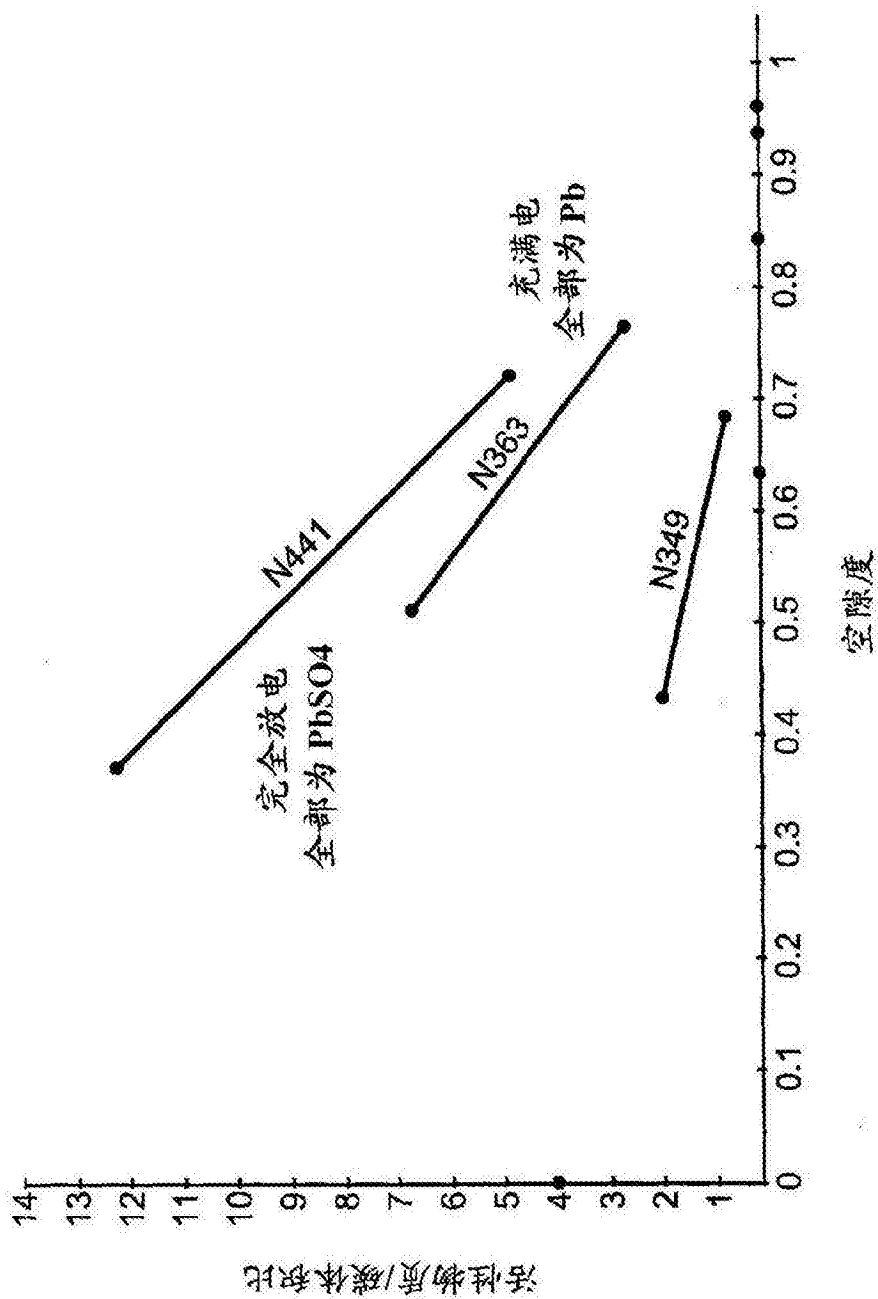


图1

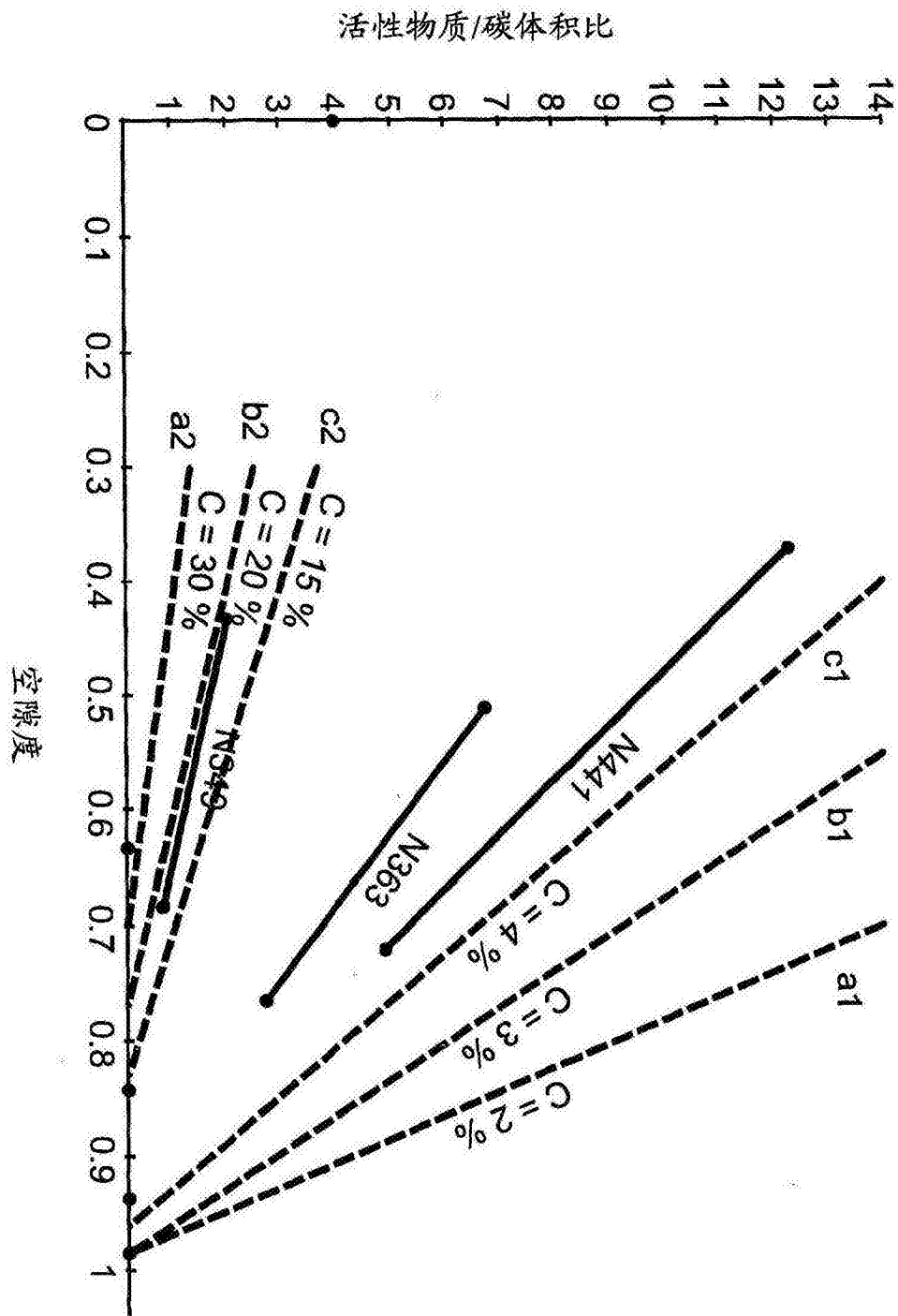


图2

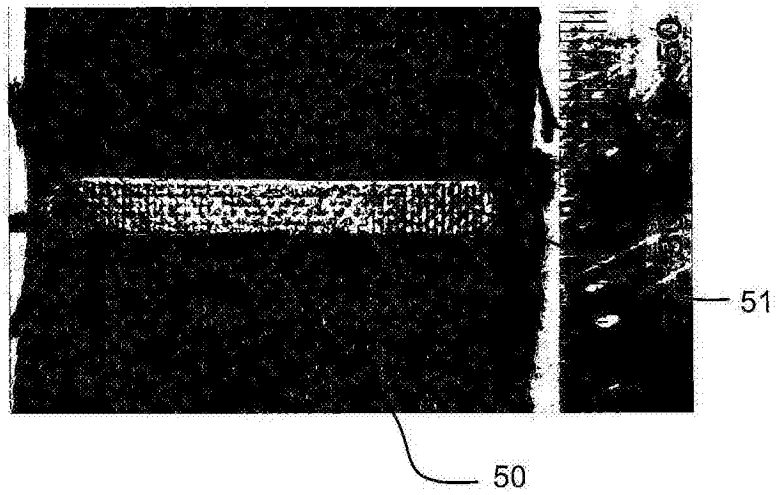


图3A

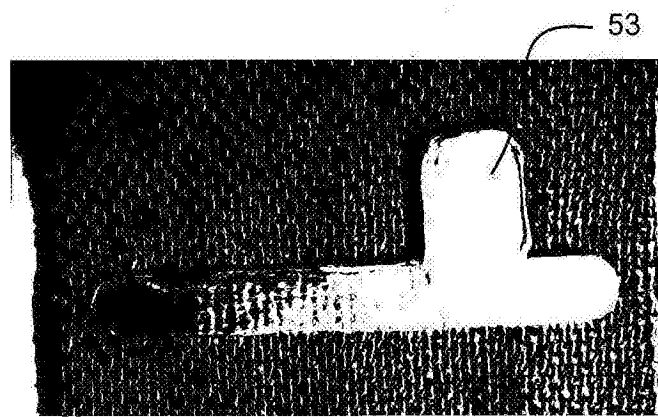


图3B

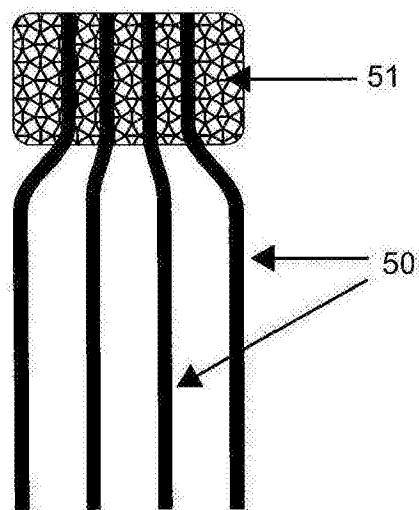


图3C

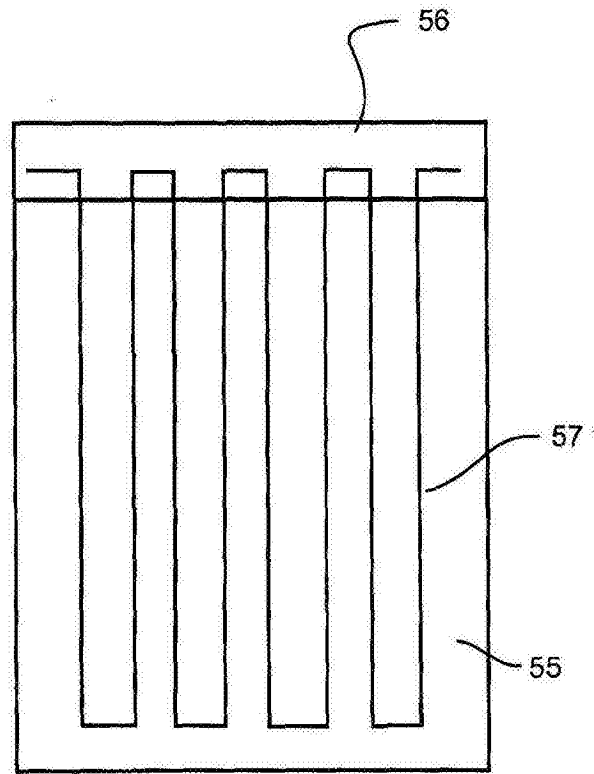


图4

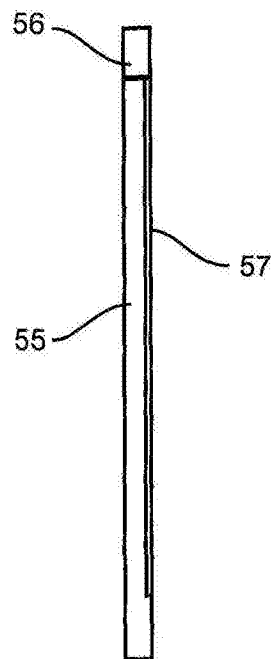


图5

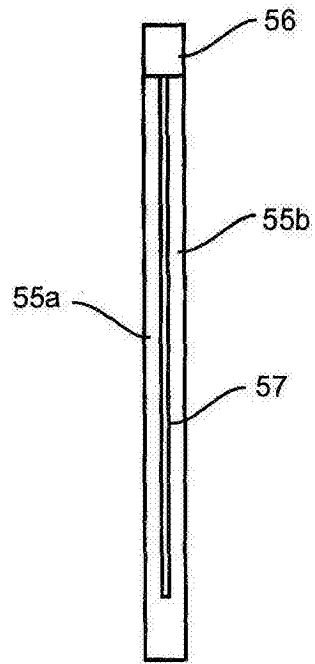


图6

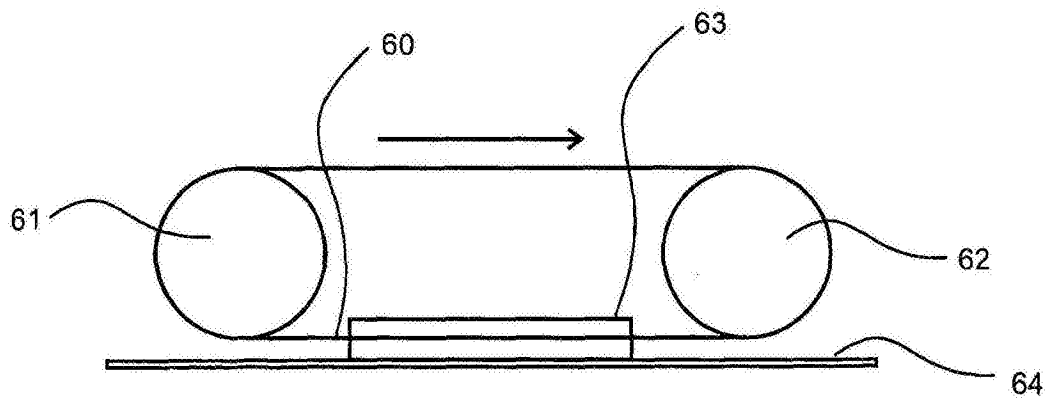


图7

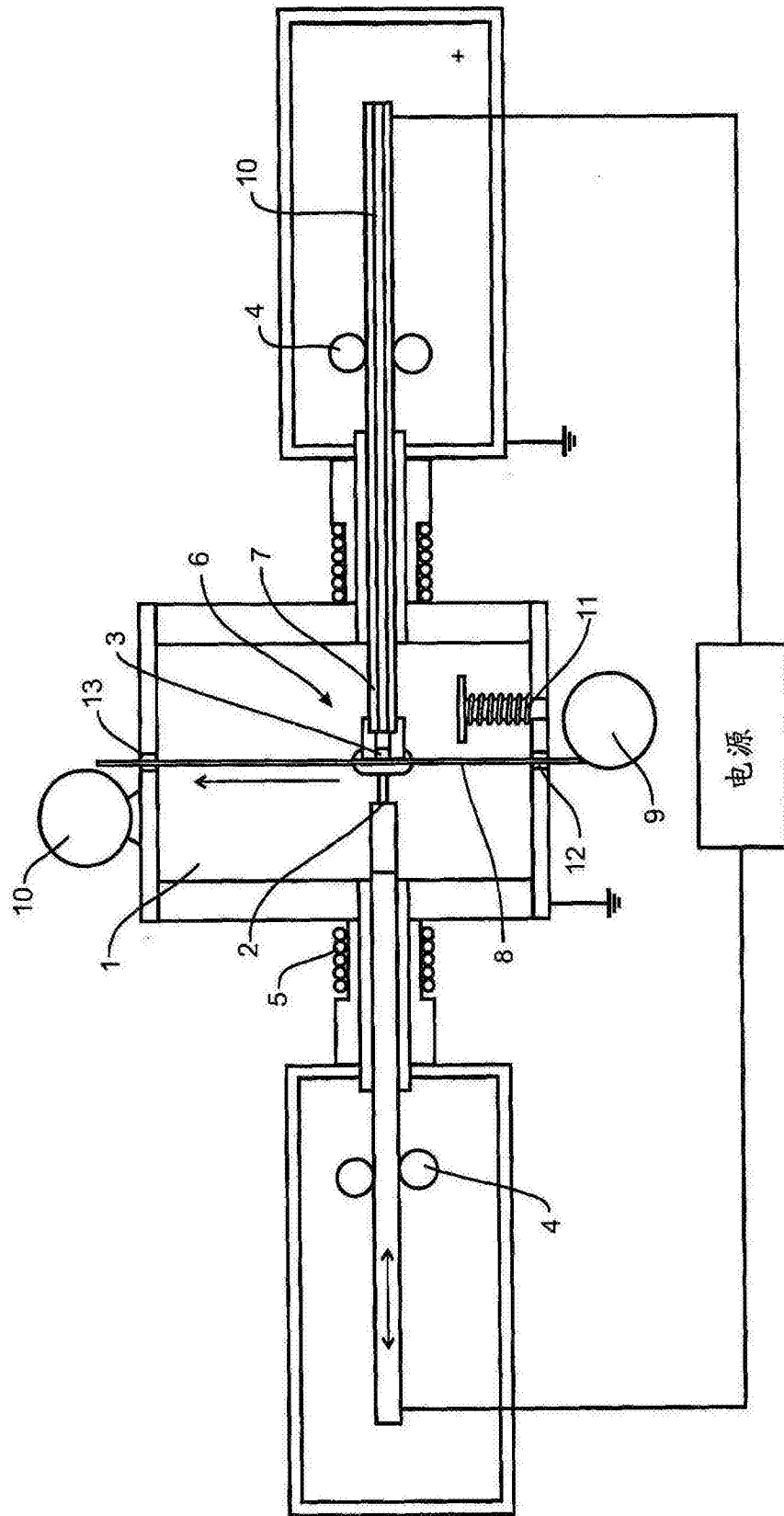


图8

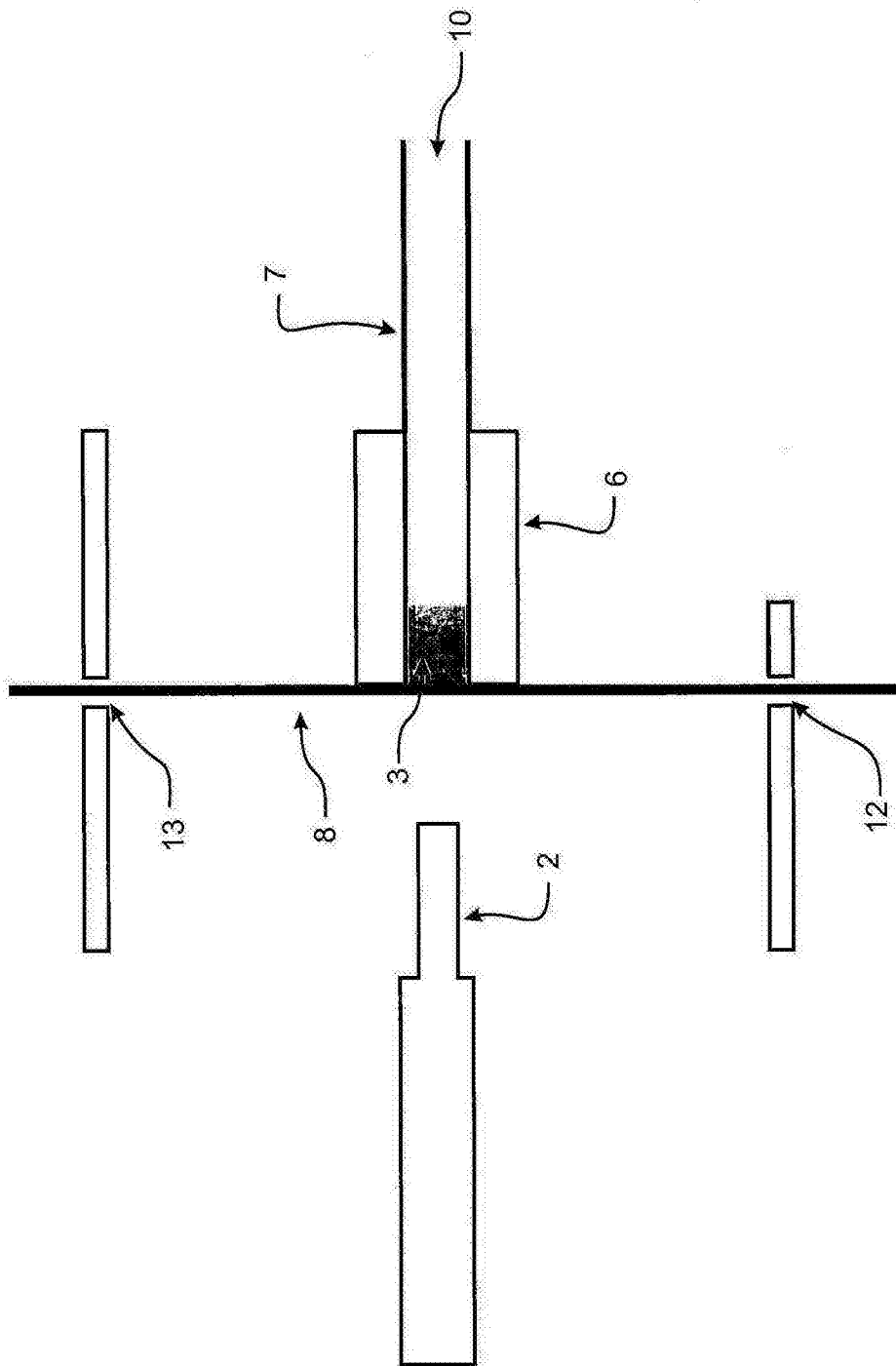


图9

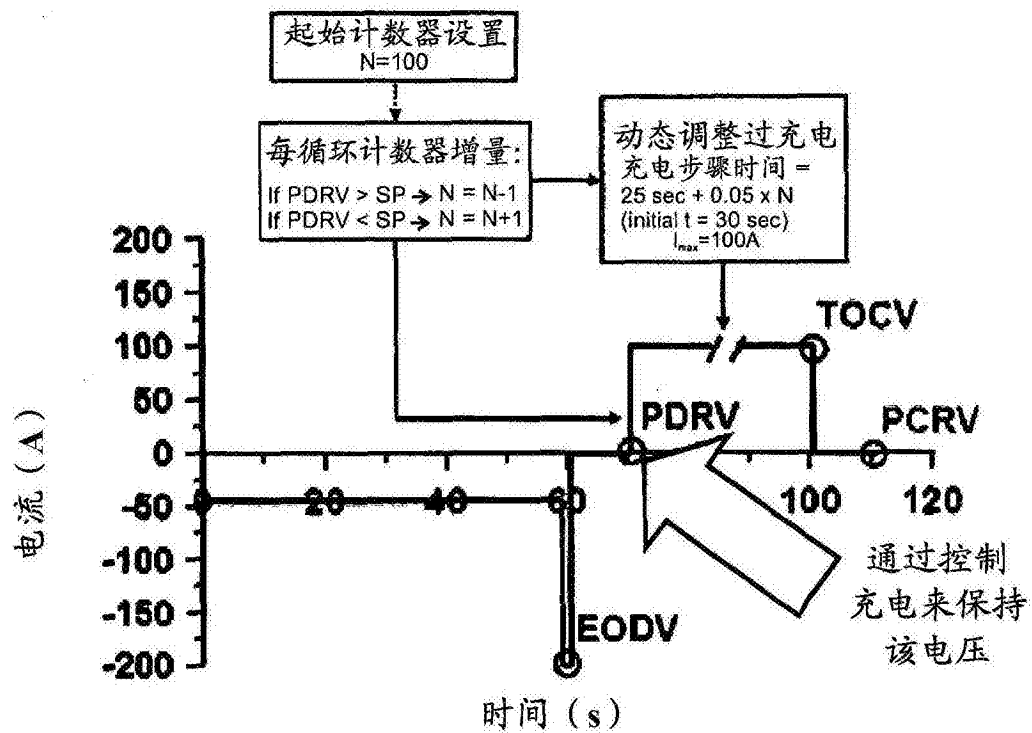


图10

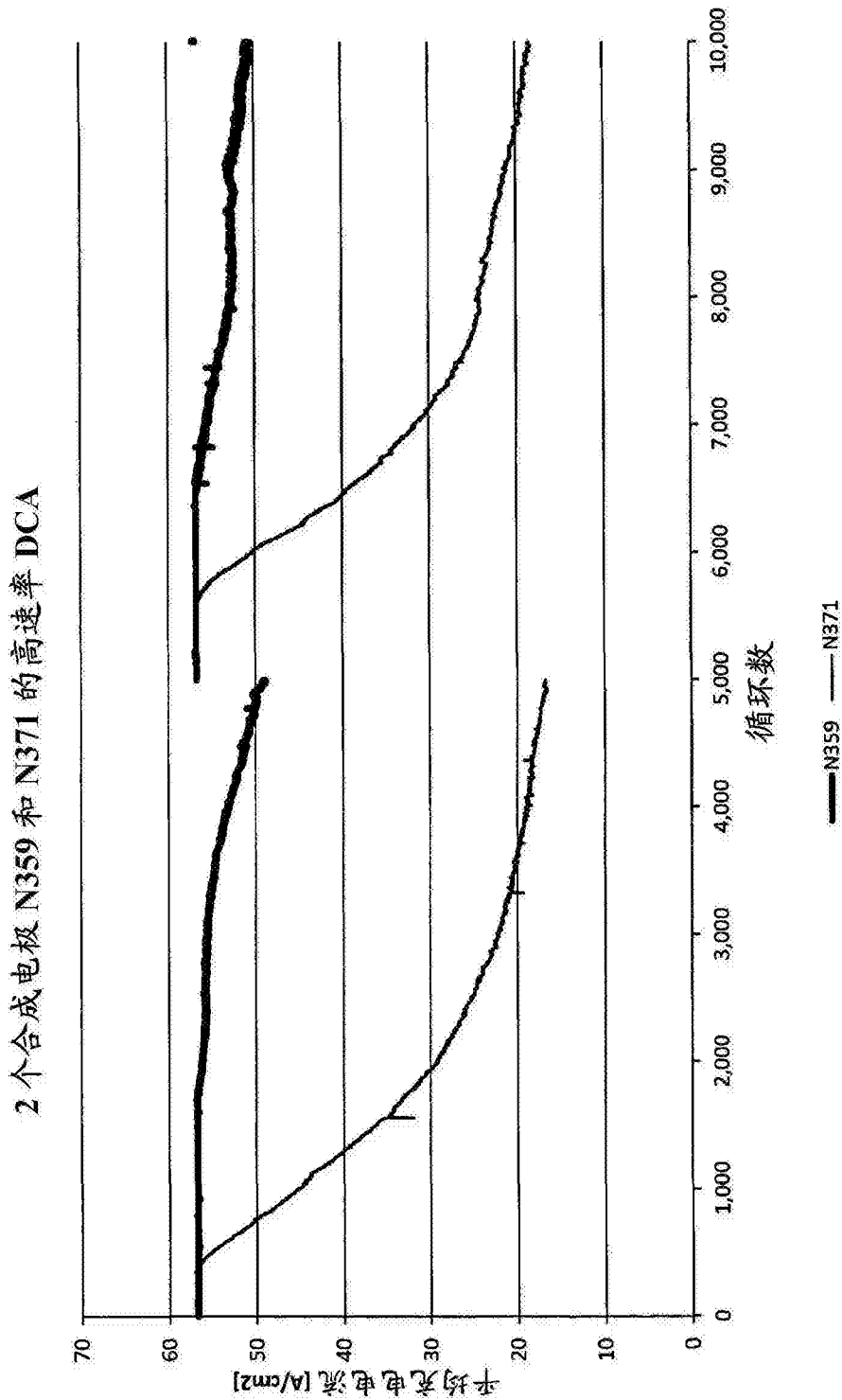


图11

439-CCA性能 (SAE J537)

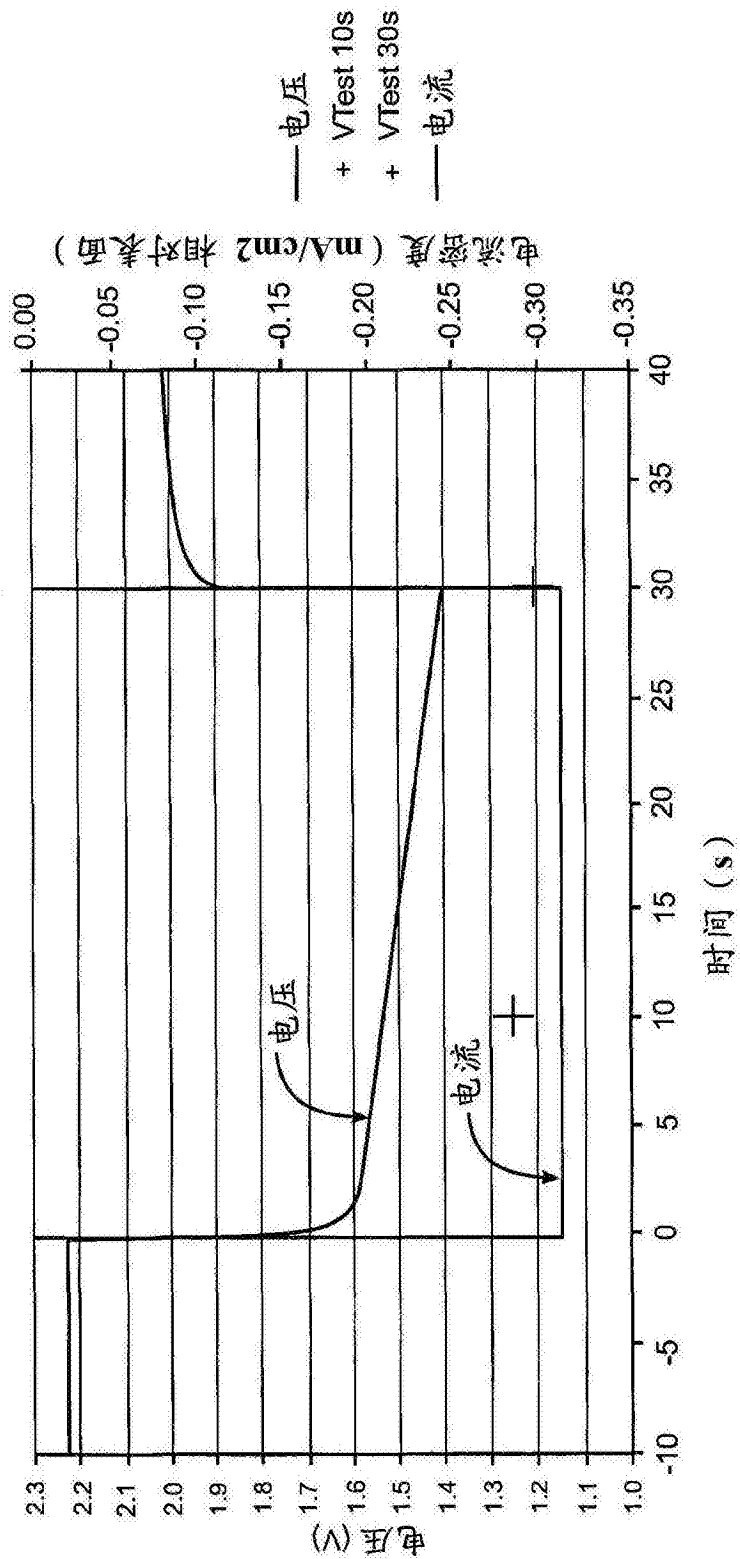


图12

Tafel; 411 对比传统

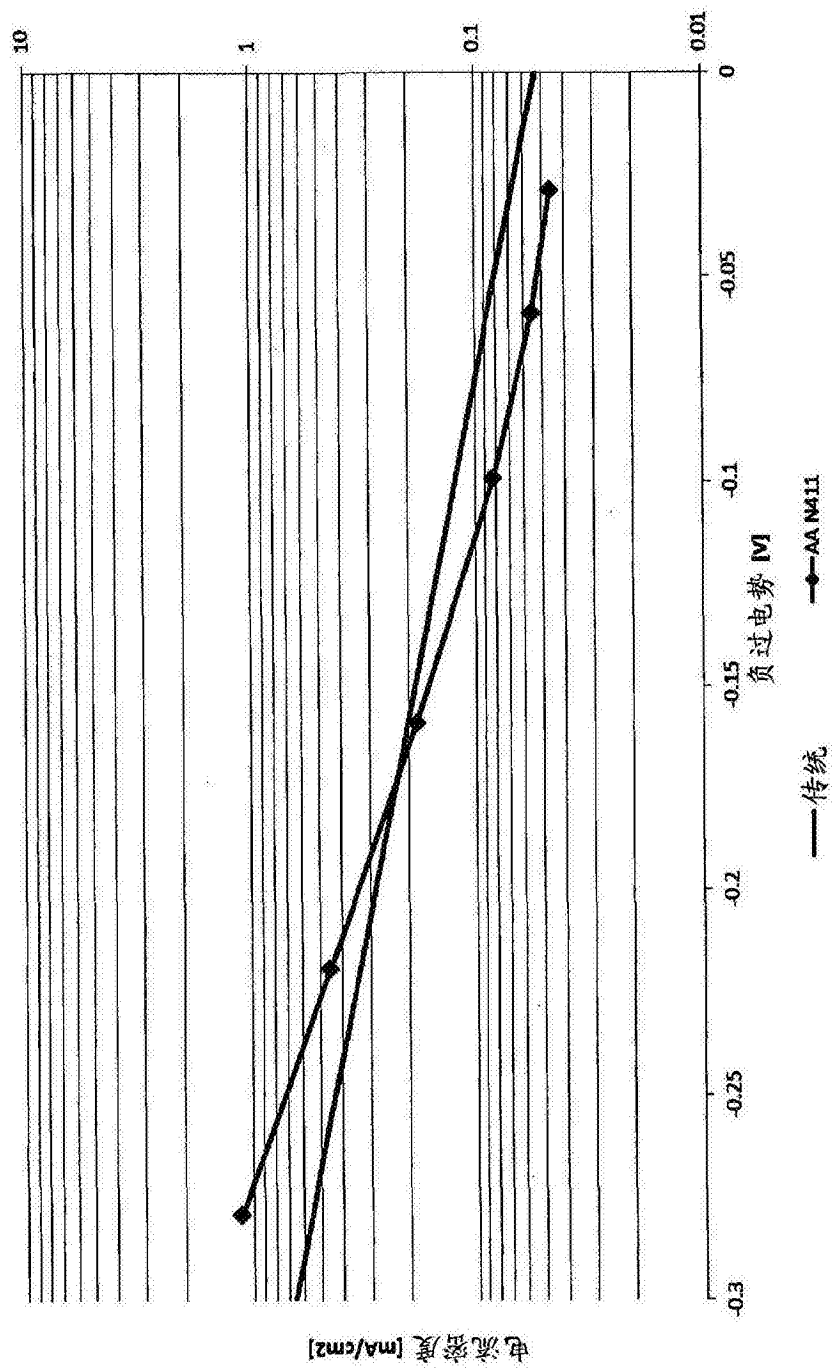


图13

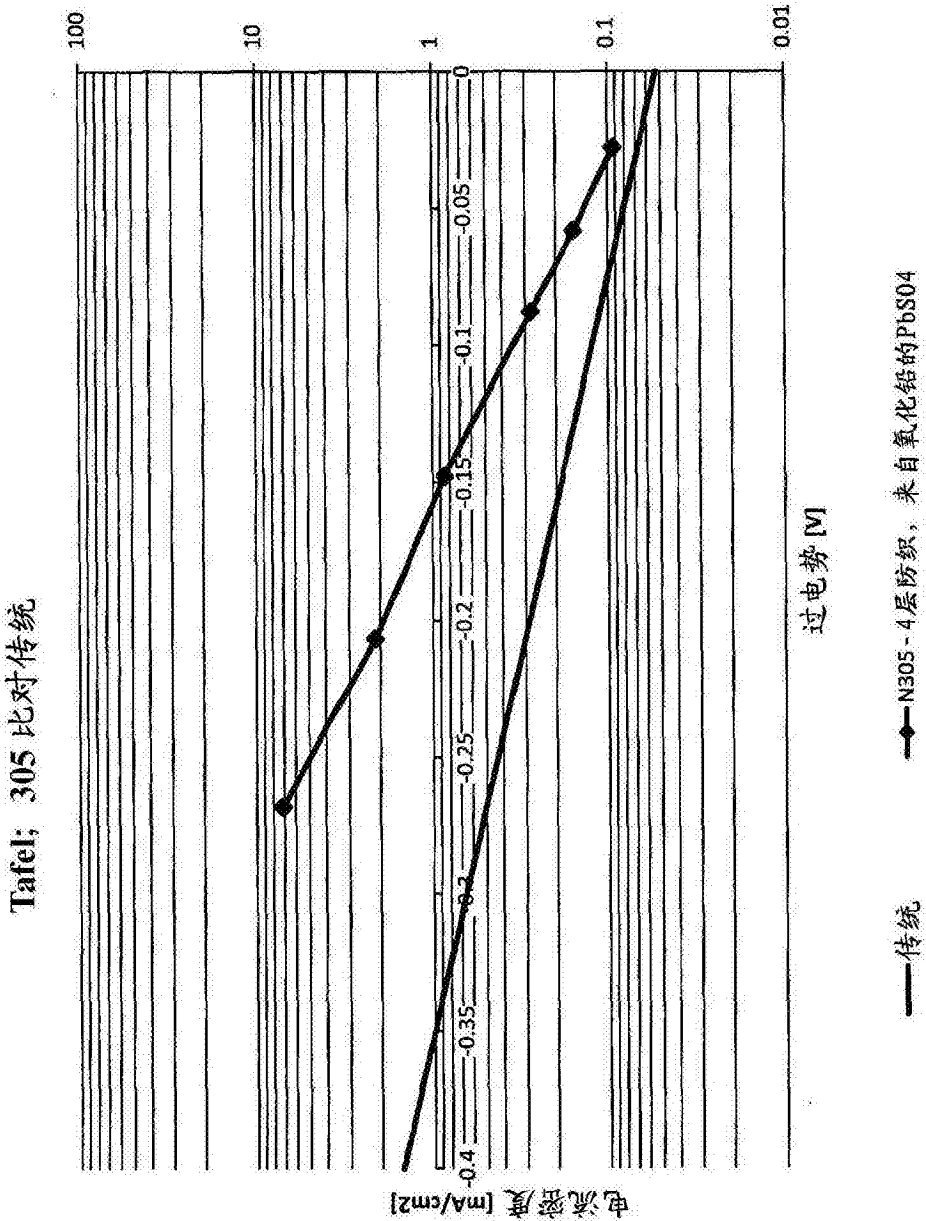


图14

HR - DCA; 409 比传统

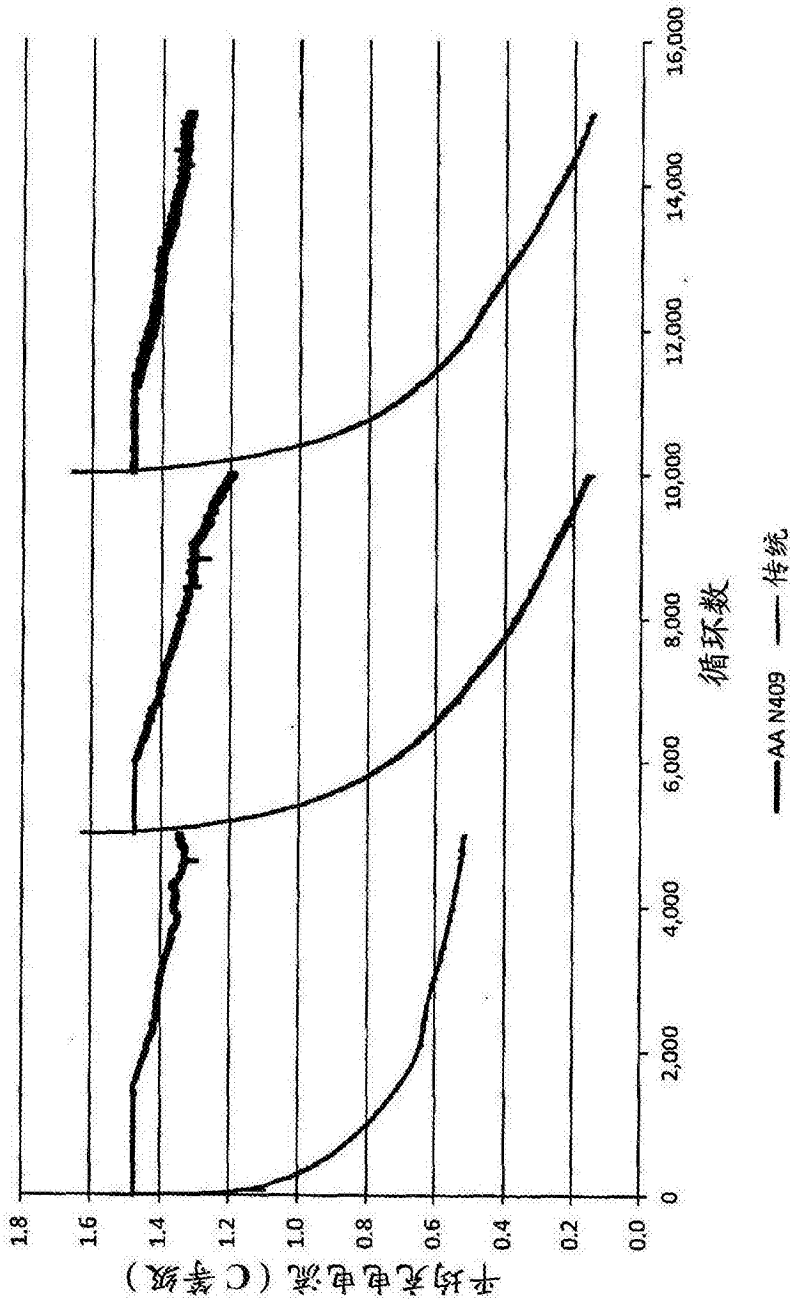


图15

HR-DCA; 356 (60mm 长,
没有线集流体)

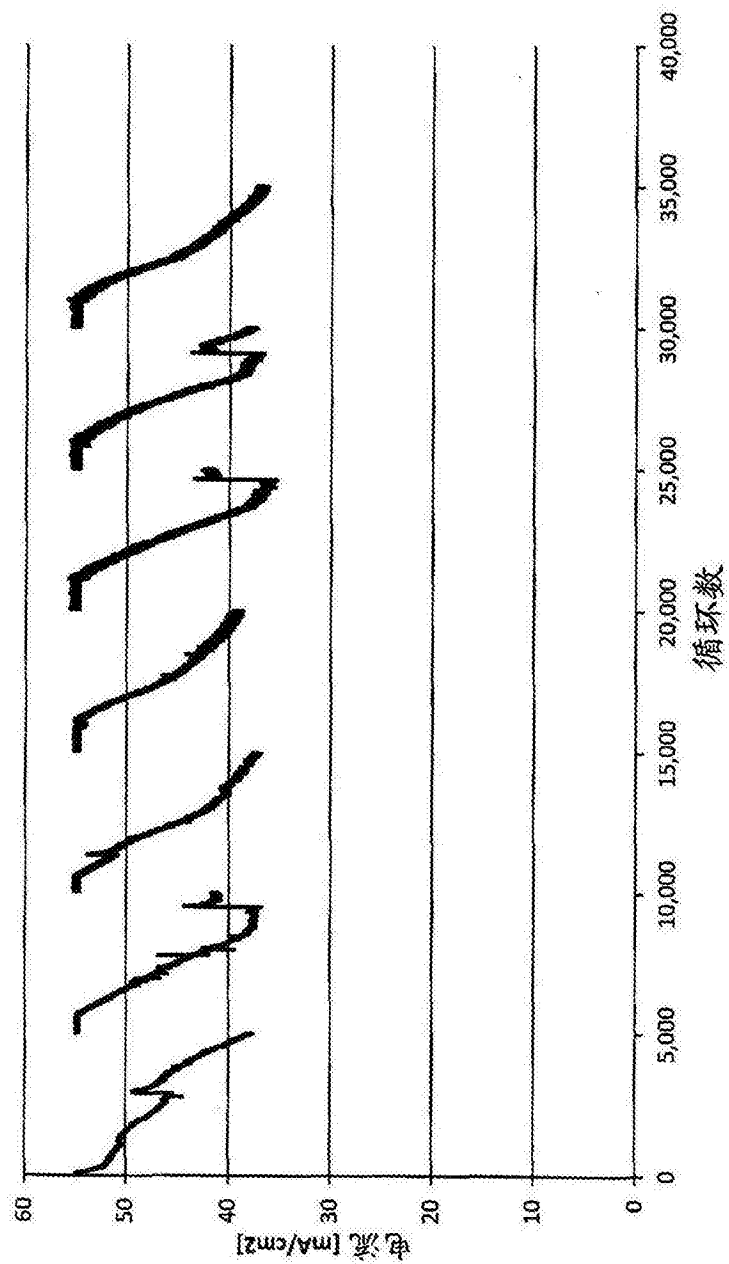
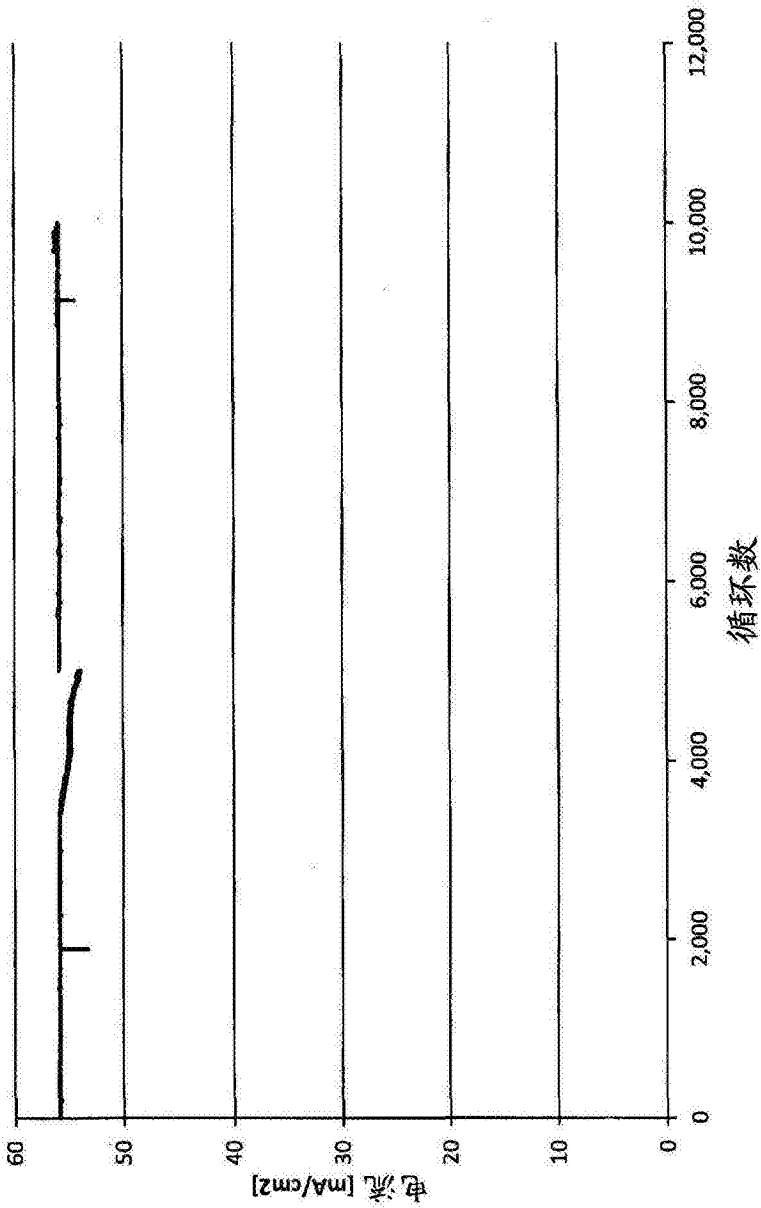


图16

HR-DCA; 356 (30mm 长,
没有线集流体)



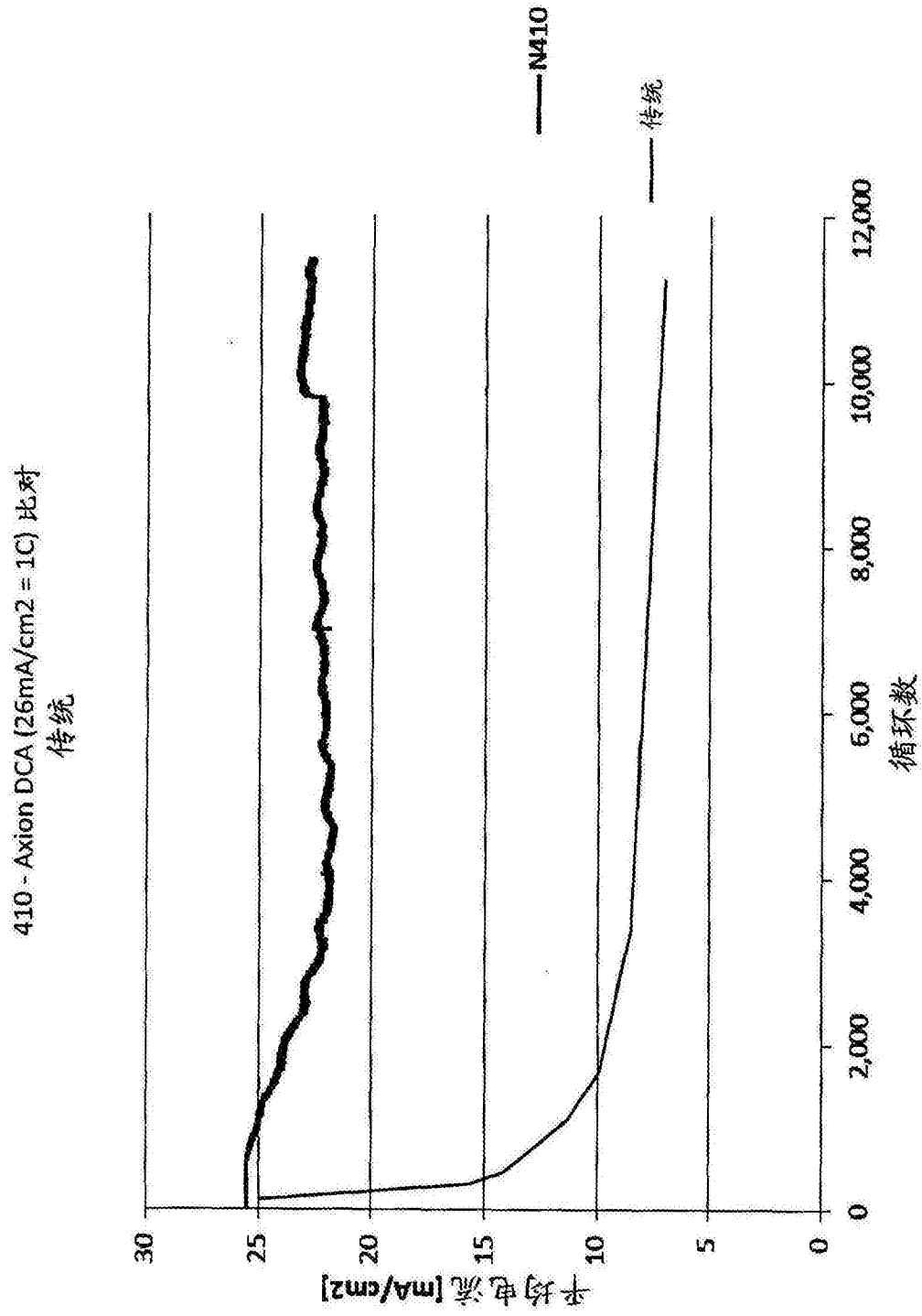


图18