



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108370032 B

(45) 授权公告日 2021.10.12

(21) 申请号 201680070723.6

(22) 申请日 2016.10.06

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108370032 A

(43) 申请公布日 2018.08.03

(30) 优先权数据
713002 2015.10.06 NZ
715044 2015.12.10 NZ

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.06.01

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2016/055973 2016.10.06

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/060837 EN 2017.04.13

(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 J·巴拉哈姆森 G·I·泰特曼

(74) 专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713

代理人 康健 王思琪

(51) Int.Cl.
H01M 4/14 (2006.01)
H01M 4/68 (2006.01)
H01M 4/82 (2006.01)
H01M 10/06 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2015017545 A1, 2015.01.15
US 2015017545 A1, 2015.01.15
US 2014091033 A1, 2014.04.03
US 2006019819 A1, 2006.01.26
WO 2014042542 A1, 2014.03.20
CN 102782905 A, 2012.11.14
CN 201435421 Y, 2010.03.31
CN 103247785 A, 2013.08.14

审查员 杜霞

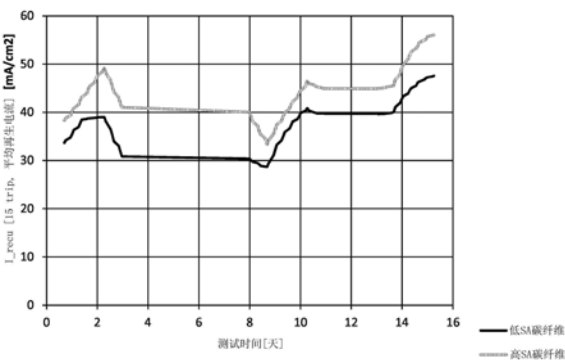
权利要求书2页 说明书10页 附图7页

(54) 发明名称

改进的铅酸蓄电池电极

(57) 摘要

本发明提供了具有低耗水量和低析氢的铅酸蓄电池,其包括碳纤维材料的电极,所述碳纤维材料具有小于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。所述碳纤维材料还可包含占整体纤维的小于22质量%的非碳官能团和整体纤维中至少78质量%的碳。所述碳纤维材料可被加热到至少 1000°C 的温度并在惰性气氛中冷却以防止在碳化的碳纤维材料上重新形成非碳官能团。所述蓄电池适用于混合动力车辆中。



1. 一种铅酸蓄电池,所述铅酸蓄电池包括至少一个包含碳纤维材料的电极,所述碳纤维材料具有小于 $5\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积和小于 $500\text{gm}/\text{m}^2$ 的面密度,并且其中所述碳纤维材料上的非碳官能团占整体纤维的小于20质量%且所述碳纤维材料包含整体纤维中至少80质量%的碳,并且所述碳纤维材料浸渍有活性材料,所述活性材料包括Pb-基颗粒。

2. 根据权利要求1所述的铅酸蓄电池,其中所述碳纤维材料具有小于 $3\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

3. 根据权利要求1所述的铅酸蓄电池,其中所述碳纤维材料具有小于 $1\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的铅酸蓄电池,其中所述碳纤维材料上的非碳官能团占整体纤维的小于15质量%。

5. 根据权利要求1至3中任一项所述的铅酸蓄电池,其中所述碳纤维材料上的非碳官能团占整体纤维的小于10质量%。

6. 根据权利要求1至3中任一项所述的铅酸蓄电池,其中所述碳纤维材料上的非碳官能团占整体纤维的小于5质量%。

7. 根据权利要求1至3中任一项所述的铅酸蓄电池,其中所述碳纤维材料上的非碳官能团占整体纤维的小于3质量%。

8. 根据权利要求1至3中任一项所述的铅酸蓄电池,其中所述碳纤维材料包含整体纤维中至少85质量%的碳。

9. 根据权利要求1至3中任一项所述的铅酸蓄电池,其中所述碳纤维材料包含整体纤维中至少90质量%的碳。

10. 根据权利要求1至3中任一项所述的铅酸蓄电池,其中所述碳纤维材料包含整体纤维中至少95质量%的碳。

11. 根据权利要求1至3中任一项所述的铅酸蓄电池,其中所述碳纤维材料包含小于800ppm的金属杂质。

12. 根据权利要求1至3中任一项所述的铅酸蓄电池,其中所述碳纤维材料包含小于500ppm的金属杂质。

13. 根据权利要求1至3中任一项所述的铅酸蓄电池,其中所述碳纤维材料包含小于100ppm的金属杂质。

14. 根据权利要求1至3中任一项所述的铅酸蓄电池,其中所述碳纤维材料包含小于50ppm的金属杂质。

15. 根据权利要求1至3中任一项所述的铅酸蓄电池,其中所述碳纤维材料的面密度小于 $400\text{gm}/\text{m}^2$ 。

16. 根据权利要求1至3中任一项所述的铅酸蓄电池,其中所述碳纤维材料的面密度小于 $300\text{gm}/\text{m}^2$ 。

17. 根据权利要求1至3中任一项所述的铅酸蓄电池,其中所述碳纤维材料的面密度小于 $250\text{gm}/\text{m}^2$ 。

18. 根据权利要求1至3中任一项所述的铅酸蓄电池,其中所述碳纤维材料的面密度小于 $200\text{gm}/\text{m}^2$ 。

19. 根据权利要求1至3中任一项所述的铅酸蓄电池,其中所述碳纤维材料的面密度小于 $150\text{gm}/\text{m}^2$ 。

20. 根据权利要求1至3中任一项所述的铅酸蓄电池,如由蓄电池重量损失所指示,当在

60℃±2℃下测试超过21天时,所述铅酸蓄电池表现出不超过16g/AH的耗水量。

21.根据权利要求1至3中任一项所述的铅酸蓄电池,所述铅酸蓄电池具有0.6A/Ah的最小DCA接受性和如由蓄电池重量损失所指示,当在60℃±2℃下测试超过42天时,不超过8g/Ah的耗水量。

22.根据权利要求1至3中任一项所述的铅酸蓄电池,其中所述碳纤维材料包含衍生自聚丙烯腈材料。

23.根据权利要求1至3中任一项所述的铅酸蓄电池,其中所述碳纤维材料中纤维之间的平均纤维间间距在1和5倍于平均纤维直径之间和/或小于100微米。

24.根据权利要求1至3中任一项所述的铅酸蓄电池,其中所述碳纤维材料包含流体缠结的碳纤维材料。

25.根据权利要求1至3中任一项所述的铅酸蓄电池,当完全充电时,所述铅酸蓄电池包含至少0.3的空隙度,以及在换算为体积比时在0.7:1至15:1的范围内的铅/导电纤维质量的质量负荷比,所述空隙度为由铅和导电纤维之间的孔隙占据的体积分数。

26.根据权利要求1至3中任一项所述的铅酸蓄电池,其中所述电极沿所述电极的至少一个边缘包含用于外部连接的金属接线片。

27.一种包含根据权利要求1至26中任一项所述的铅酸蓄电池的混合动力汽车或全电动汽车。

28.一种包含根据权利要求1至26中任一项所述的铅酸蓄电池的混合动力汽车,所述汽车具有停止-起动功能、再生制动功能,和/或其中当发动机关闭时所述铅酸蓄电池承载附件负荷。

改进的铅酸蓄电池电极

技术领域

[0001] 本发明涉及一种通常为碳纤维的改进电极,以用于制造或构造铅酸蓄电池、特别是但不只是用于混合动力车辆的汽车蓄电池。

背景技术

[0002] 全世界对降低汽车排放和/或提高燃油经济性日益增长的需求驱动了车辆的混合动力化,继而对汽车蓄电池提出了增高的要求,汽车蓄电池最常见的是铅酸蓄电池。过度给铅酸蓄电池充电,包括以比蓄电池可接受的高的充电倍率给铅酸蓄电池充电,可能导致电解质中的水分解为氢气和氧气、消耗电解质(在封闭蓄电池中是不能更换的)中的水、永久地降低蓄电池容量。过度充电还会析出氢气和氧气(析气),这是危险的并因此需提供蓄电池的排气。

[0003] 混合动力车辆和全电动车辆通常采用再生制动,其中当由发电机(这里包括交流发电机)施加制动力时,来自其的电能将对车辆蓄电池充电。在再生制动下,可能产生较高的充电电流,因此用于具有再生制动的混合动力车辆的蓄电池也应具有高的动态充电接受(DCA)倍率,动态充电接受倍率是指蓄电池接受充电的倍率。随着各公司开始开发具有高DCA性能的蓄电池,明显的是,改进的DCA以不可接受的高耗水量为代价。到约2015年初,对“高DCA”蓄电池的需要已演变为对“高DCA、低耗水量”蓄电池的需要。另外,这些蓄电池还必须满足良好的冷起动安培(CCA)、高的循环寿命和良好的体积能量密度(VED)等其他汽车蓄电池参数。在铅酸蓄电池中,DCA主要由负电极处的充电反应决定。汽车行业对这种在苛刻测试条件下具有越来越低的耗水量的蓄电池的需求正在增加。

[0004] 我们的国际专利申请公开W02011/078707披露了一种铅酸蓄电池,其包含具有低纤维间间距的导电纤维长丝材料作为集电体和附着到纤维的Pb基颗粒的导电链,其提供改进的蓄电池性能,特别是DCA。

发明内容

[0005] 本发明的至少一些实施方案的目的在于提供特别是但不一定只是适用于混合动力车辆中的改进的或至少备选的电极和/或电池和/或蓄电池,和/或其制造方法。

[0006] 广义地说,在一个方面,本发明涉及一种铅酸蓄电池或电池,其包括至少一个包含碳纤维材料的电极,所述碳纤维材料已被加热到至少1000°C的温度并在基本惰性的气氛中冷却以防止在碳化的碳纤维材料上重新形成非碳官能团。

[0007] 在至少一些实施方案中,活性物质中的碳纤维材料和/或碳材料已被热处理至至少1050°C、或至少1100°C或至少1200°C、或至少1400°C或至少1500°C或至少1600°C的温度。

[0008] 在至少一些实施方案中,碳纤维材料包含聚丙烯腈(PAN)碳纤维材料、人造丝、酚醛树脂或沥青材料。

[0009] 在至少一些实施方案中,集电体碳纤维材料包含整体纤维的至少85质量%、或至少90质量%、或至少95质量%、或至少97质量%、或至少98质量%的碳。

[0010] 广义地说,在另一个方面,本发明涉及一种铅酸蓄电池或电池,其包括至少一个包含碳纤维材料的电极,所述碳纤维材料具有小于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

[0011] 广义地说,在另一个方面,本发明涉及一种铅酸蓄电池或电池,其包括至少一个包含碳纤维材料的电极,其中:

[0012] • 所述碳纤维材料具有小于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,和

[0013] • 所述碳纤维材料中非碳官能团占整体纤维的小于22质量%,并且所述碳纤维材料包含整体纤维中至少78质量%的碳。

[0014] 在至少一些实施方案中,碳纤维材料具有小于 $30\text{m}^2/\text{g}$ 、或小于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、或小于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、或小于 $5\text{m}^2/\text{g}$ 、或小于 $3\text{m}^2/\text{g}$ 、或小于 $1\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积(如通过例如BET法测得)。

[0015] 在至少一些实施方案中,碳纤维材料中的非碳官能团占整体纤维的小于20质量%、或占整体纤维的小于15%、或占整体纤维的小于10%、或占整体纤维的小于5%或占整体纤维的小于3%或占整体纤维的小于2%。

[0016] 在至少一些实施方案中,碳纤维材料包含整体纤维中至少80质量%、或至少85质量%、或至少90质量%或至少95质量%的碳。

[0017] 在至少一些实施方案中,金属杂质占小于800ppm、或小于500ppm、或小于100ppm、或小于80ppm、或小于50ppm、或小于30ppm、或小于20ppm。不希望有的金属杂质包括例如Fe、Co、Ni、Ag、Cu。

[0018] 在至少一些实施方案中,碳纤维材料的面密度小于 $500\text{gm}/\text{m}^2$ 、或小于 $400\text{gm}/\text{m}^2$ 、或小于 $300\text{gm}/\text{m}^2$ 、或小于 $250\text{gm}/\text{m}^2$ 、或小于 $200\text{gm}/\text{m}^2$ 、或小于 $150\text{gm}/\text{m}^2$ 。

[0019] 广义地说,在另一个方面,本发明涉及一种铅酸蓄电池或电池,其包括至少一个在活性物质中包含碳纤维材料和/或碳材料作为集电体的电极,如由蓄电池或电池重量损失所指示,当在 $60^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下测试超过21天时,其表现出不超过 $16\text{g}/\text{Ah}$ 的耗水量。广义地说,在另一个方面,本发明涉及一种铅酸蓄电池或电池,其包括至少一个包含碳纤维材料作为集电体的电极,其具有 $0.6\text{A}/\text{Ah}$ 的最小DCA接受性和不超过 $16\text{g}/\text{Ah}$ 的耗水量(当按照欧洲标准EN50432-1:2015测试6.9测试时)。在至少一些实施方案中,当在 $60^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下测试超过42天时,本发明的铅酸蓄电池或电池的耗水量不超过 $8\text{g}/\text{Ah}$,或当在 $60^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下测试超过42天时不超过 $4\text{g}/\text{Ah}$,当在 $60^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下测试超过42天时不超过 $3\text{g}/\text{Ah}$,或当在 $60^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下测试超过84天时不超过 $4\text{g}/\text{Ah}$ 。或者,在至少一些实施方案中,耗水量不超过300mA、或不超过250mA、或不超过200mA、或不超过150mA、或不超过100mA、或不超过90mA,其中这些值表示对12V 60Ah蓄电池的平均电流。

[0020] 在至少一些实施方案中,碳纤维材料在其中浸渍有活性材料,所述活性材料包含含有Pb基颗粒和流体如水、稀酸(例如硫酸和水)和/或醇的膏。在一些实施方案中,醇为乙醇。在至少一些实施方案中,涂膏碳纤维材料具有 $1\text{-}5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、或 $2\text{-}5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、或 $2.5\text{-}4.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、或 $3.5\text{-}4.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、或 $3.8\text{-}4.2\text{g}/\text{cm}^3$ 之间的涂膏密度。

[0021] 在至少一些实施方案中,包括本发明的电极结构的电池和/或蓄电池可具有较高的DCA(和/或可保持DCA或更高的DCA倍率以及增加的充-放电循环数)与较低的耗水量的组合。

[0022] 广义地说,在另一个方面,本发明涉及一种处理碳纤维材料以减少非碳官能团的方法,其包括在非反应性气体的存在下将碳纤维材料加热到至少 1000°C 、或 1100°C 、或 1200°C

℃、或1400℃的温度,后续在相同的气体中冷却至大气温度的冷却期。

[0023] 如本说明书中所用,术语“碳化”是指增加已经处理的碳纤维材料的整体质量中碳的比例。

[0024] 如本说明书中所用,术语“包含”意思是“至少部分由……组成”。在理解本说明书中包括术语“包含”的每一个陈述时,除了由该术语开头的那个或那些特征之外的特征也可能存在。相关术语如“包括”和“含有”应以相同的方式理解。

附图说明

[0025] 通过实例结合附图进一步描述了本发明,在附图中:

[0026] 图1示出了碳纤维材料电极的一个实施方案,

[0027] 图2为包含多层碳纤维材料的电极的示意性横截面,

[0028] 图3示出了低表面积碳纤维电极对高表面积碳纤维电极的塔菲尔曲线图,

[0029] 图4示出了低表面积碳纤维电极对高表面积碳纤维电极的DCA性能,

[0030] 图5示出了全尺寸低表面积碳纤维电极对目前市场上的传统铅酸蓄电池的DCA性能,

[0031] 图6为随后的实验工作描述中在实施例1中提及的电极CF02和CF05的耗水量曲线图,提供了可用来确定耗水量(单位:g/Ah)的实际和预测数据及参考标准W3和W4,

[0032] 图7为随后的实验工作描述中在实施例2中提及的使用经在970℃和大约2300℃之间的温度下处理的碳纤维材料构建的各种涂膏碳纤维电极的耗水量曲线图,和

[0033] 图8为随后用来形成如实施例所述电极的碳纤维材料的碳化对温度曲线图。

具体实施方式

[0034] 图1示出了用于铅酸电池或蓄电池的导电纤维电极如碳纤维材料1的导电纤维电极的截面,其具有形成在纤维材料上的用于电极的外部连接的一种形式的接线片2。图2为包含纤维材料的多个层1和接线片2的类似电极的示意性横截面。通常,接线片由金属如Pb或Pb合金(本文中二者统称为Pb)形成但可由优选通过渗透到纤维材料中和/或纤维材料之间而电连接的其他材料形成。优选地,电极材料的基本全部或至少大部分纤维连续地延伸过电极到达接线片2。图1和图2的电极仅作为实例示出。

[0035] 应理解,图2中示出的电极也可包括单层碳纤维材料,其然后根据上面的描述设置接线片。这样的单层材料可以是织造的或非织造的(例如毡合、水刺或针刺的)或针织的。

[0036] 根据本发明的一个方面,碳纤维材料1、集电体、活性物质中的碳纤维材料和/或碳材料已被热处理至至少1000℃、1100℃、1200℃、1300℃、1400℃、1500℃或1600℃的温度(本文中称为碳化)。这将有效减少碳纤维材料上的非碳官能团至小于碳纤维材料的22质量%以便碳纤维材料包含整体纤维中至少78%的碳。

[0037] 碳纤维材料由石墨片的纳米尺寸区域组成,所述区域由非石墨碳连接于一起。石墨区域的顶面和底面通常包含芳族C-C键(这些不会导致析气)。在这些片的边缘上-这些键是特异性的并允许碳与其他非碳化学官能团或部分-即(我们认为)造成析气的氮和氧基团配对。

[0038] 非碳官能团的移除可在惰性气氛中通过温度受控的过程进行。惰性气氛确保碳不

会与别的物质反应。参照下面的图7和表1,热处理使边缘成组(edge groupings)最小化,因为(我们认为)高温将产生较大的石墨片,故同样质量的碳仍存在但碳现在散布在较大的体积上。因此,存在碳边缘数/单位体积或单位面积的自然最小化。边缘面积的这种减小可使用BET来测量。

[0039] 根据另一个方面,本发明涉及一种低表面积碳纤维电极,即表面积小于 $50\text{m}^2/\text{g}$,其单独即可减少耗水量。图3为低表面积碳纤维电极对高表面积碳纤维电极的塔菲尔曲线图。图4显示了低表面积碳纤维电极对高表面积碳纤维电极的DCA性能。图5显示了全尺寸低表面积碳纤维电极对目前市场上的传统铅酸蓄电池的DCA性能。

[0040] 概括起来,我们已发现,通过单独形成表面积小于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的碳纤维材料的蓄电池电极或至少负电极可减少耗水量,并且还有,如果碳纤维材料在集电体上的非碳官能团如根据整体纤维量度小于22%,则碳纤维材料包含整体纤维中至少78%的碳,由此可减少耗水量和析气而不会显著降低DCA。例如,可制造当在 $60^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下测试超过21天时由蓄电池或电池重量损失指示的耗水量不超过 $16\text{g}/\text{Ah}$ 或 $8\text{g}/\text{Ah}$ 或 $4\text{g}/\text{Ah}$ (重量损失 $<16\text{g}/\text{Ah}$)或者在相同条件下超过42天时重量损失 $<8\text{g}/\text{Ah}$ 或 $<4\text{g}/\text{Ah}$ 并且最小DCA接受性为 $0.6\text{A}/\text{Ah}$ 的铅酸蓄电池。

[0041] 在至少一些实施方案中,碳纤维材料在其中浸渍有活性材料,所述活性材料包含含有Pb基颗粒和流体如水、酸和/或醇的膏。在一些实施方案中,酸为稀硫酸,稀硫酸为水和硫酸。在一些实施方案中,醇为乙醇。在至少一些实施方案中,涂膏碳纤维材料具有 $1\text{-}5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、或 $2\text{-}5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间、或 $2.5\text{-}4.5\text{gm}/\text{cm}^3$ 之间、或 $3.5\text{-}4.5\text{gm}/\text{cm}^3$ 之间、或 $3.8\text{-}4.2\text{gm}/\text{cm}^3$ 之间的涂膏密度。

[0042] 在至少一些实施方案中,碳纤维材料包括这样的碳纤维材料,其包含或衍生自人造丝、聚丙烯腈、酚醛树脂或沥青材料。

[0043] 在至少一些实施方案中,碳纤维材料还具有导电纤维间在约0.5至约10倍或约5至约10倍于平均纤维直径、或小于约20微米、或小于约10微米的平均间距,及小于约10微米的平均导电纤维直径。

[0044] 通常,碳纤维材料具有小于约5mm或小于3mm或小于2mm的平均厚度,并且厚度变化小于约0.5mm或小于约0.2mm,或者厚度变化小于约20%。

[0045] 在优选的实施方案中,导电集电材料纤维是固有地导电的。在优选的实施方案中,电极纤维为碳纤维。

[0046] 优选地,集电体材料及其纤维是柔性的,这将有助于适应在蓄电池循环过程中附着到集电体材料的活性材料的体积变化,并且微米级纤维也可增强活性材料,这两种性质均有助于减少使用中活性材料从电极的脱离(“脱落”)。

[0047] 电池或蓄电池的一个或多个负电极、一个或多个正电极或二者可如上形成。

[0048] 在一些实施方案中,导电纤维材料构成电极的唯一集电体。或者,除了碳纤维的导电纤维材料外,电极还可包括金属栅格也作为集电体。在优选的实施方案中,导电纤维材料包括碳纤维材料,并且金属栅格包括铅栅格。一个或多个碳纤维层与金属栅格导电连接,使得栅格从所述一个或多个碳纤维层接收电流并在其外部连接电极。

[0049] 每一个电池的负电极或正电极或两个电极二者可包括金属栅格。

[0050] 在电极包括金属栅格时,优选至少20%的产生电流的活性物质通过导电纤维材料

分散。在优选的实施方案中,至少40%、50%、80%或超过80%的活性物质分散在导电纤维材料中。因此,小于80%、60%、50%或20%的活性物质可被分散在金属栅格中(具体而言,在其孔内)。

[0051] 在一些实施方案中,至少20%但不超过40%的活性物质通过导电纤维材料分散。

[0052] 在优选的实施方案中,导电纤维材料以金属栅格的任一侧上一个或多个层的多层存在。或者,导电纤维材料以金属栅格的一侧上的单层存在。

[0053] 金属栅格可具有与导电纤维材料元件相似的表面表面积或者具有相似的高度和宽度尺寸,特别是在主平面中,但在替代的实施方案中,金属栅格可具有较小的尺寸,例如较小的高度和宽度尺寸,并可在其任一侧上两个较大的碳纤维层之间包括例如较窄的引线条。

[0054] 通常,在蓄电池或电池构造过程中,用膏在压力下浸渍集电体材料,膏的优选形式包含Pb和PbO的Pb和PbO颗粒与流体如水、酸(例如稀硫酸)和/或醇的混合物。在一些实施方案中,醇为乙醇。或者,膏可包含硫酸铅(PbSO_4)颗粒和流体如水、酸(例如稀硫酸)和/或醇。在一些实施方案中,在向电极中浸渍时,膏包含稀硫酸,其占膏的大于0重量%和约5重量%之间、或0.25重量%和约4重量%之间、或0.5重量%和约4重量%之间、或0.5重量和3.5重量%之间的硫酸。Pb基颗粒可包含磨碎或化学形成的颗粒,其可具有10微米或更小的平均尺寸,小到足以容易地嵌入到纤维间的空间中。

[0055] 膏可任选地还含有其他添加剂如硫酸钡和/或膨胀剂如木质素磺酸盐。硫酸钡充当硫酸铅结晶的品种,促进铅向硫酸铅的反应。膨胀剂有助于防止硫酸盐颗粒在负极板上的团聚,例如在释放到碳纤维材料中时形成硫酸铅的固体块。

[0056] 例如,在浸渍时,膨胀剂可占膏的约0.01重量%至约0.25重量%之间、或约0.07重量%至0.25重量%之间、或约0.08重量%至0.2重量%之间、或约0.08重量%至0.2重量%之间或约0.08重量%至0.15重量%之间。已发现,在膏中包含膨胀剂化合物可对CCA性能具有有益效果,但对DCA性能具有负面影响。通常,以约0.2%以上的浓度向膏中加入膨胀剂。已经发现,浸渍时为膏的约0.01重量%至约0.15重量%之间的膨胀剂浓度可实现良好的DCA和CCA性能二者。

[0057] 膏还可包含Ag、Bi、Zn或其任何一种的化合物作为抗析气剂。

[0058] 当以圆柱形状放置于水平表面上时,膏可具有足够低的剪切强度以在重力作用下流动(坍落)。在向电极材料中浸渍时,对于30mm高乘30mm直径圆柱的明显坍落,视为足够的坍落。优选地,膏具有奶油稠度。已发现,当在向电极中浸渍时膏包含(大于0但)小于约5重量%的硫酸时可达到此稠度。已发现,当酸含量接近5重量%时,膏粘度会增大。

[0059] 可向膏中添加流化剂以确保膏粘度保持较低而便于膏连续地渗入到碳材料中。合适的流化剂可例如为聚天冬氨酸,其以膏的含铅组分的大于0但小于约5重量%的范围添加到膏中。在其他实施方案中,聚天冬氨酸可为约0.05%至约4%之间、或约0.75%至约3%之间、或约1%至约2.5%之间。流化剂优选应不会不利地影响蓄电池性能参数,特别是CCA、DCA、耗水量和容量。在混合Pb-基颗粒、硫酸、水和任何任选的添加剂来形成膏时也发现其可用以帮助在混合过程中通过膏的振动实现的混合。

[0060] 在构造电池或蓄电池之后的初始电池形成(第一次充放电循环,在此过程中形成活性颗粒连接)过程中,首先通过构建导电框架、占用负电极活性材料中的大多数Pb、构建

通常若干毫米的长度(首尾相连地连接或许一千或更多微米尺寸的颗粒的串)进行电池形成。此阶段也会产生小的 PbSO_4 颗粒。其次,这些较小的颗粒附着到该导电框架上以提供和接收电流。

[0061] 在至少一些实施方案中,当完全充电时,电极包含约至少约0.3的空隙度(为由铅和导电纤维之间的孔隙占据的体积分数),以及在换算为体积比时在约0.7:1或约1:1至约15:1或约10:1的范围内的铅(以任何形式)/导电纤维质量的质量负荷比(每一个在至少电极的主要部分上,更优选在基本整个电极上)。在至少一些实施方案中,空隙度介于约0.3和约0.9之间、约0.3和约0.85之间、更优选介于约0.3和约0.8之间、更优选介于约0.5和约0.85之间、更优选介于约0.6和约0.90之间、更优选介于约0.65和约0.95之间、还优选介于约0.7和约0.98之间。在至少一些实施方案中,当换算为 Pb /导电纤维时,活性材料的体积负荷比介于约0.7:1或约1:1和约7:1之间、或约1.5:1和约5:1之间、或约2:1和约4:1之间。通常,空隙可以形成于铅和碳之间的狭长地带存在以使铅颗粒能够在每根碳纤维之间形成。

[0062] 在一些实施方案中,本发明的电极,无论是复合的(还包括金属栅格)还是非复合的(无金属栅格),具有比电极的长度和宽度或任何面内尺寸小许多倍如小10倍、20倍、50倍或100倍的厚度(横断电极的长度和宽度或面内尺寸)。电极厚度可例如小于5mm或小于3mm。电极的面内长度和宽度尺寸中的每一者可例如大于50mm或100mm。这样的电极呈低厚度的平面形式。本发明的复合电极的一种形式可包括厚度为约3.5mm或更小、如约0.5mm厚的金属栅格,任一侧上碳纤维层的厚度为约2mm或更小、如约0.3mm厚。

[0063] 在优选的形式中,电极是基本平面的并具有从用于外部连接的金属接线片沿电极的至少一个边缘例如小于150mm、或小于120mm、或小于100mm、或小于70mm、或小于50mm、或约30mm或更小的尺寸(有或没有宏观集电体)。或者,这样的平面形式可例如形成为圆柱形电极。

[0064] 如所述,在适用于混合动力车辆中的优选形式中,包括本发明的电极结构的电池和/或蓄电池可既具有改善的或相对较高的DCA(通过Ford EU DCA测试测量,其已被转换成标准EU测试例如EN50432-6:2015测试7.3.10)又具有低的耗水量(根据EN50432-1:2015测试6.9测量)和/或CCA(根据例如SAE J357 CCA测试测量)和/或可随着充-放电循环次数的增加保持DCA或提高DCA倍率,并且还可具有改善的或相对较高的VED和/或改善的蓄电池寿命。在例如5000或10000次循环后,本发明的电池或蓄电池的实施方案可将DCA保持在起始DCA(当首次完全充电时)的至少70%或80%或90%。蓄电池的容量以安培/小时为单位量度,利用率为实际电池容量除以理论最大容量。在本发明的其他实施方案中,本发明的电池或蓄电池可具有提高的利用率,如至少55%、60%、70%或80%以上的利用率。

[0065] 实施例

[0066] 下面通过举例的方式描述其中构造碳纤维电极并测试耗水量和DCA的实验工作并进一步说明本发明。

[0067] 实施例1

[0068] 电极构造

[0069] 本实施例中随后提及的涂膏电极如下构造:使用铅氧化物、稀硫酸和0.1重量%作为膨胀剂的木质素磺酸盐及<1g的硫酸钡制备膏。使膏在超声波浴中混合以取得均匀的稠度。然后将面密度为大约 200g/m^2 的未涂膏碳纤维材料置于超声板上,然后向碳纤维上铺展

膏,并然后启动超声波以使膏振动到织物中,持续大约1.5-2.0分钟。在超声波运行的同时将涂膏电极翻转几次,直至观察到膏的平滑分布,其中大多数膏已渗透到织物中。加载到电极中的湿物质的总量取得大约14Ah(即,大约理论容量的62%)的容量(低电流放电)。涂膏电极活性区具有长140mm、宽100mm、厚2-2.5mm的尺寸。取得的单位体积铅负荷(电极的涂膏密度,基于加载到电极中的物质)为大约 $2.5-3\text{g}/\text{cm}^3$ 。在电极的完全充电状态下,负电极活性物质(NAM)Pb/碳体积比为约4至6。碳纤维之间的平均间距为约30微米。然后将电极在环境温度(18-24℃)下空气干燥24小时。在随后将该涂膏电极组装在电池中时,其含有1.15sg H_2SO_4 电解质,每侧上一个正电极。让电池在环境温度(18-24℃)下浸泡24小时并进行标准电池形成。

[0070] 用1.28sg H_2SO_4 替换电解质并在送出进行DCA和耗水量测试前用一个低电流放电(0.1C)循环来稳定。

[0071] 电极测试-表面积(BET)、耗水量和DCA-测试:

[0072] 对涂膏前的碳纤维织物和上述涂膏/形成的电极进行各种测试。比表面积、碳对非碳官能团含量、耗水量和DCA的测试方法在下文给出:

[0073] 比表面积:使用Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法(在室温下于大气氮压力下用5ppm苯蒸气进行苯分析)测定吸附的氮的量来测量碳纤维样品的比表面积(SSA)。

[0074] 碳对非碳官能团含量:将碳纤维织物的样品粉碎成粉末,然后通过X-射线光电子能谱(XPS)分析。这将以批量测量测得碳纤维材料的碳和非碳官能团质量百分数含量。

[0075] 通过电化学措施、塔菲尔方法或欧洲汽车蓄电池标准测量耗水量:通过如下所述电化学措施测试碳纤维织物的样品。在等待电化学测试结果的期间,对碳纤维织物进行塔菲尔方法测试。这里,如上所述将碳织物制成为涂膏电极并通过Fernandez, M., Atanassova, P., ALABC Project ref 1012M report no.1, Mar-Aug 2011中描述的标准塔菲尔测试使用塔菲尔测试电流密度方案测试以获得耗水量相关值。然后根据塔菲尔测试的结果,使用欧洲汽车蓄电池标准EN50432-1:2015测试6.9进一步测试一些电极(具有Pb膏的碳纤维织物)。

[0076] DCA:根据行业标准Ford EU DCA测试方案测试电极的DCA,该标准的主要要素现已体现在EU测试EN50432-6:2015测试7.3.10中。

[0077] 测试方法:

[0078] 电极的形成。形成是电化学活性材料首次经历充电电流/电压并且负电极涉及铅氧化物涂膏材料向Pb的转化。在形成电极时,电荷首先将活性材料转化为Pb。在形成接近结束时,大多数(如果不是全部)活性材料为Pb并且仍然流动的任何电流是因为水正被转化为 H_2 和 O_2 。形成结束时的“渐近电流”因此是蓄电池可能的耗水量结果的强有力预测因子;渐近电流越高,耗水量越多。

[0079] 通过电化学测试评价碳织物的耗水量趋势:这是一种相对快速的测试,其中以mA/g为单位量度的电流越高表明析气增多的可能性。切割碳纤维织物的样品并制成具有约 $12\text{mm} \times 12\text{mm}$ (并且约2mm厚)的浅表面的电极。使样品浸没在SG 1.28的硫酸中。将每一个样品压在铜垫片上并用环氧树脂完全覆盖接触区域,使得没有电解质与铜接触。将一个样品电极放置在由织造碳纤维制成、类似地连接到铜垫片的对电极对面。还在工作电极和对电极之间的区域内放置银/硫酸银的参比电极。使用适于蓄电池制造的高等级(低金属杂质)

酸。使电池保持在25℃的温度下并使用Gamry Interface 1000恒电位仪向毡电极施加相对于Pb/PbSO₄电极(相对于参比电极为-1.15V)为-150mV的过电势,因为该过电势是蓄电池规模的耗水量测试过程中负电极通常会经历的情况。所施加的过电势导致稳态电流。

[0080] 碳毡/铅基活性材料电极的耗水量-塔菲尔测试:使用塔菲尔测试作为确定全电池中将取得的耗水量率的相对快速方法。该测试的优点在于可在小于一周的时间内生成有用的数据。完整的EN50432-1:2015耗水量测试(这是赖以评估蓄电池的实际标准)可能需要7周才能完成。对于塔菲尔测试,如上面电极构造部分中所述制造碳纤维/Pb电极的样品,尺寸为140mm×100mm。在两个市售汽车正电极之间夹入一个这样的CF/Pb负电极来构造电池,每一个电极表面之间具有Daramic隔板。还在电池中插入银/硫酸银参比电极。使用适于蓄电池制造的高等级酸。将电池连接到测试机(Arbin BT2000)并电化学形成。在25和60℃下进行塔菲尔测试。施加-170mV(在EN50432-1:2015耗水量测试过程中负电极会经历的典型过电势)时的稳态电流记录为在该过电势下产生的电流并且是将发生的耗水量的预测因子。(通过向完全充电的铅酸蓄电池施加过电势而产生的电流是由于水解(在负电极处转化H₂O为H₂,并在正电极处转化H₂O为O₂,而不是法拉第反应(在负电极处转化PbSO₄为Pb)。稳态电流越大,水解的量越大,故耗水量将越高。

[0081] 通过欧洲汽车蓄电池标准EN50432-1:2015测试耗水量:使用夹有6个汽车正电极的七个如上面的电极构造部分中所述制造的负电极构造60Ah电池(为微型混合电池的典型容量),电极表面之间具有(Daramic)隔板。如上所述制备适用于全尺寸蓄电池的含有负电极和正电极的电池。形成这些电池,经历其他测试,然后置于60℃的恒温箱中并以1A的电流再充电,直至电池电压达到2.4V。在60℃下保持电压并随时间记录电流,测试持续42天。另外,每周从恒温箱中短时取出电池、在外面干燥并称重。

[0082] 根据欧洲标准(EN5042-1:2015)对耗水量的要求如下:

要求水平	测试温度	持续时间(天)	重量损失g/(Ah C _e)
W1	+60℃±2℃	21	<24
W2	+60℃±2℃	21	<16
W3	+60℃±2℃	42	<8
W4	+60℃±2℃	42	<4
W5	+60℃±2℃	84	<4

[0084] 结果:

[0085] 结果示于下表1中:

[0086]

测试	电极 CF01	电极 CF02	电极 CF03	电极 CF04	电极 CF05
电化学数据 (仅织物) mA/g	1.56	4.2	6.88		0.43
通过 BET 法测得的比 表面积 (m^2/g)	0.42	0.3	66	91.61	0.42
元素碳在整体纤维中的%	87	78	84		97
非碳内容物在整体纤维中的%	13	22	16		3
渐近形成电流 (mA)	200	200	400		100
EN50432-1:2015 耗水量 (g/Ah)		7.0			3.4
塔菲尔电流 (mA/60Ah 蓄电池)		203			130

[0087] 图6为电极CF02和CF05的耗水量曲线图,提供了可用来确定耗水量(单位:g/Ah)的实际和预测数据及参考标准W3和W4。图6示出了如上所述在测试持续期间通过施加2.4V的恒定电压所产生的电流。由于在测试开始前蓄电池已完全充电,故任何电流流动都是由于 H_2O 向 H_2 和 O_2 的转化,即由于水解。因此,电流越高,耗水量越高。为达到上述W4耗水量标准,42天内流过的平均电流需要在119mA或更小。为达到W3标准,42天内的平均电流为237mA或更小。

[0088] 结论

[0089] 具有BET水平低于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 、整体纤维中元素碳的水平 $\geq 78\%$ 、整体纤维中非碳含量 $\leq 22\%$ 的组合的电极CF01、CF02和CF05呈现出最低的耗水量数据。这结合图6进一步说明,图6示出了电极CF02和CF05的预测和实际耗水量数据。对于电极CF02,实际和预测耗水量均为7g/Ah(以曲线下的平均面积计算),其中W3线在8g/Ah下延伸,其与237mA的电流(代表渐近电流)相关。对于电极CF05,42天时的预测耗水量为3.4g/Ah,其中W4线在4g/Ah下延伸,其与119mA的电流相关。DCA保持在0.6A/Ah的传统栅格铅酸蓄电池值之上。

[0090] 实施例2

[0091] 电极测试-碳化的温度

[0092] 方法:

[0093] 获得经在图7和8的x-轴上所示的温度下处理的碳纤维毡的样品并切成140mm长乘100mm宽。如实施例1中所述对电极涂膏并然后按实施例1中描述的方法进行耗水量测试。同样,水测试在 25°C 下进行并在-170mV的电势下获得稳态电流。

[0094] 图7为由已经在从 970°C 开始到大约 2300°C 的各种温度范围下处理的碳纤维材料

制得的各种涂膏碳纤维电极的耗水量曲线图,包括每一碳纤维材料的SSA。图8为碳纤维材料的碳化对温度曲线图。碳化温度是一个重要的参数,因为碳化温度越高,则碳含量越高(批量测量)而非碳含量越低。因此,碳化温度越高,非碳含量越低并且观察到的析气率越低。

[0095] 结论:

[0096] 如图4所示,发现了耗水量随碳化温度的升高而减少的趋势。图4显示了析氢电流(HER),其是从负电极经受170mV的充电过电势的涂膏电极观察到的稳定电流,170mV的过电势是微型混合动力车辆中蓄电池的典型过电势。从图7可以看出,在1400℃或高于1400℃的温度下碳化的那些电极有着可能产生耗水量为3g/Ah的蓄电池产品的趋势。这由大约0.25mA/g.Pb的耗水量指示。

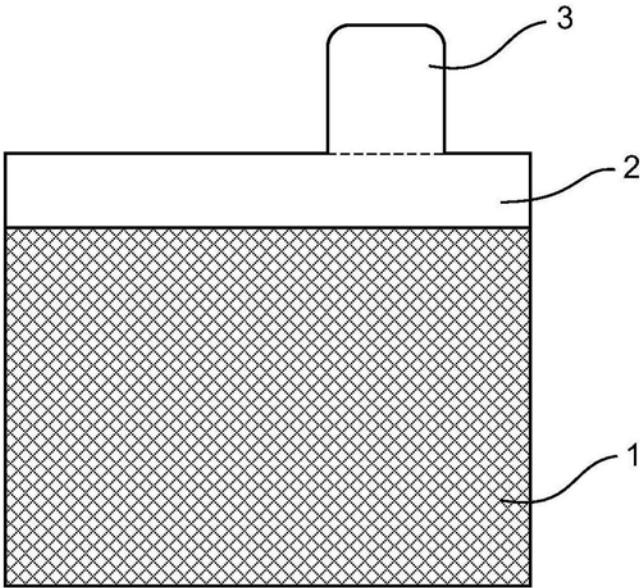


图1

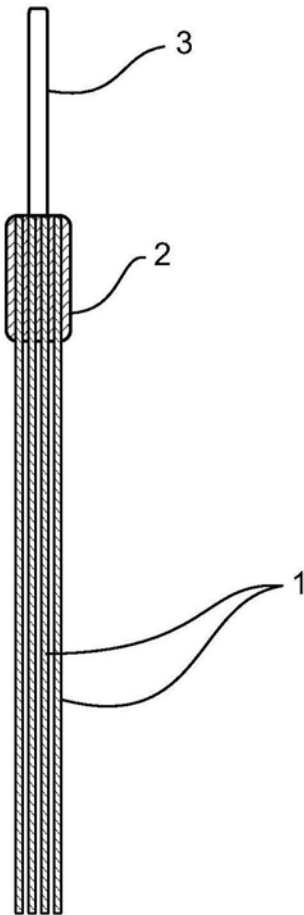


图2

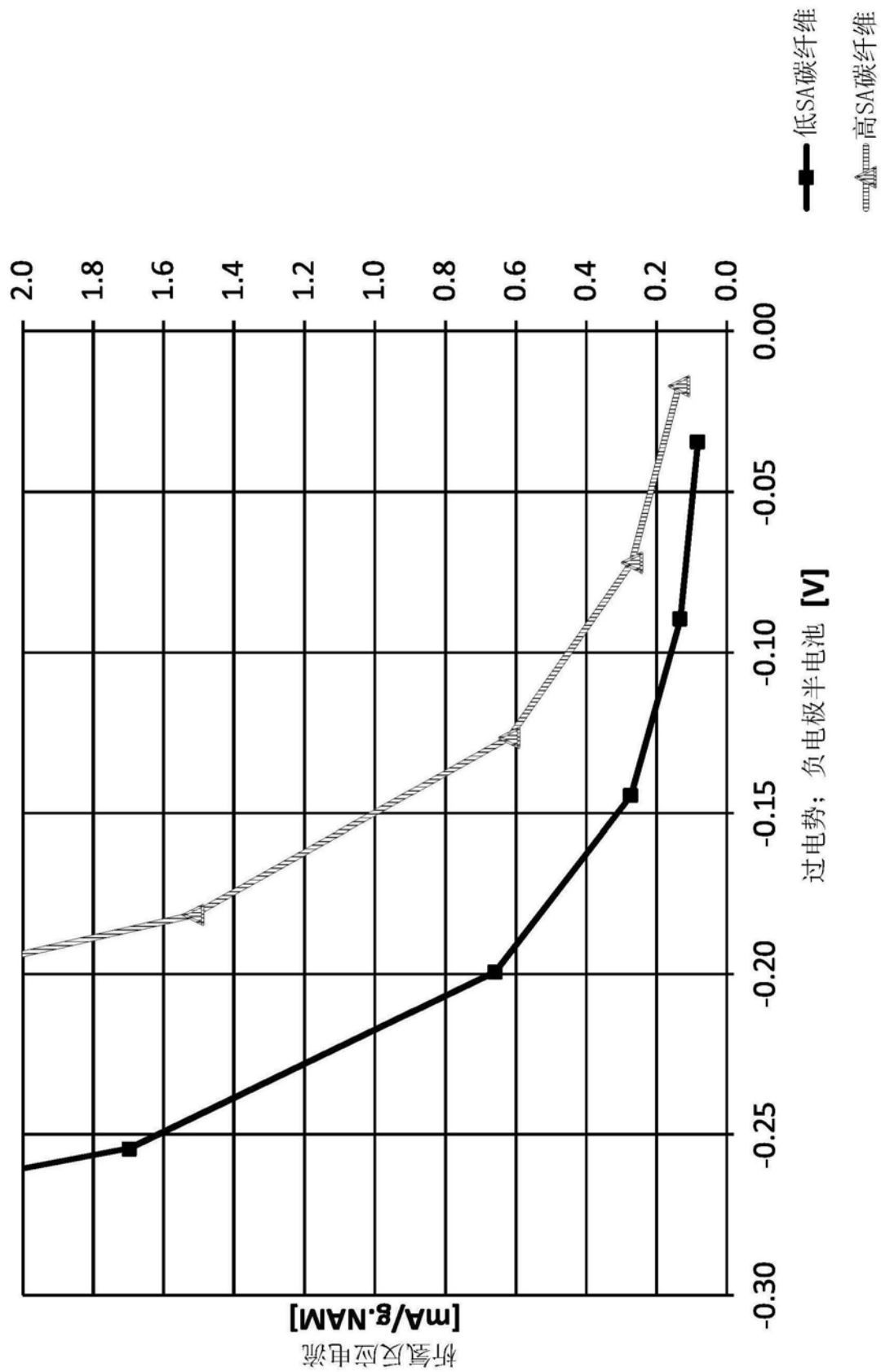


图3

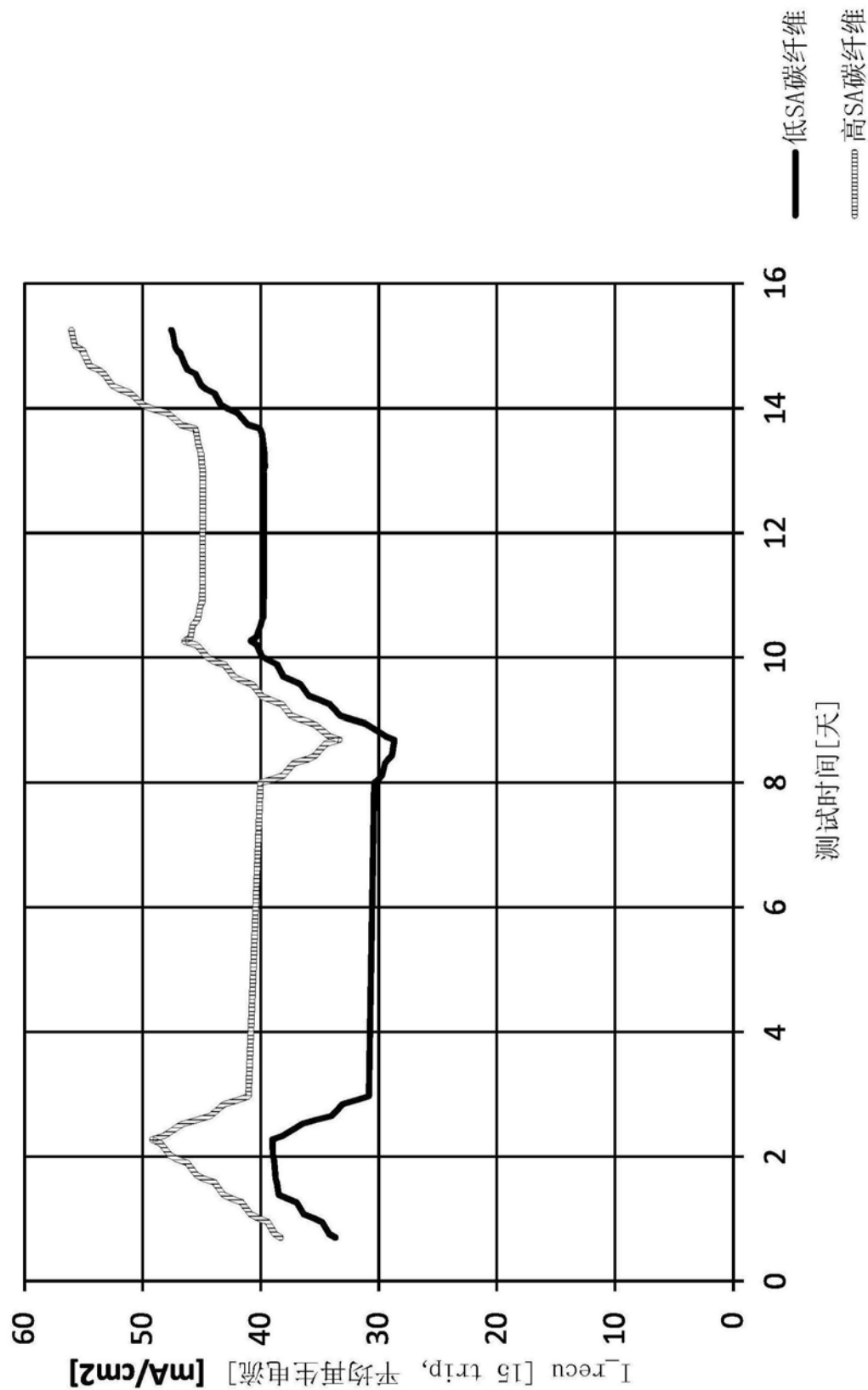


图4

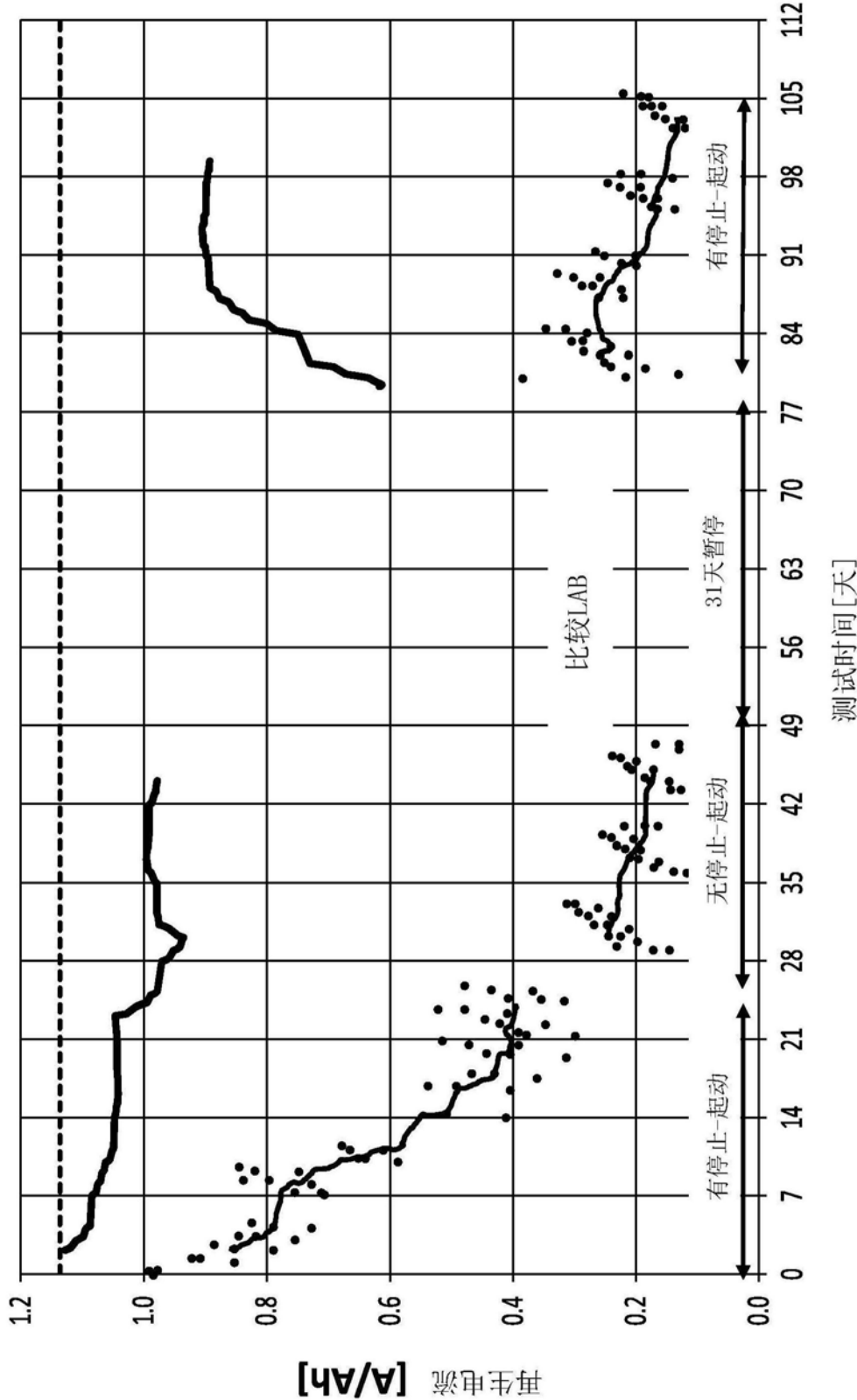


图5

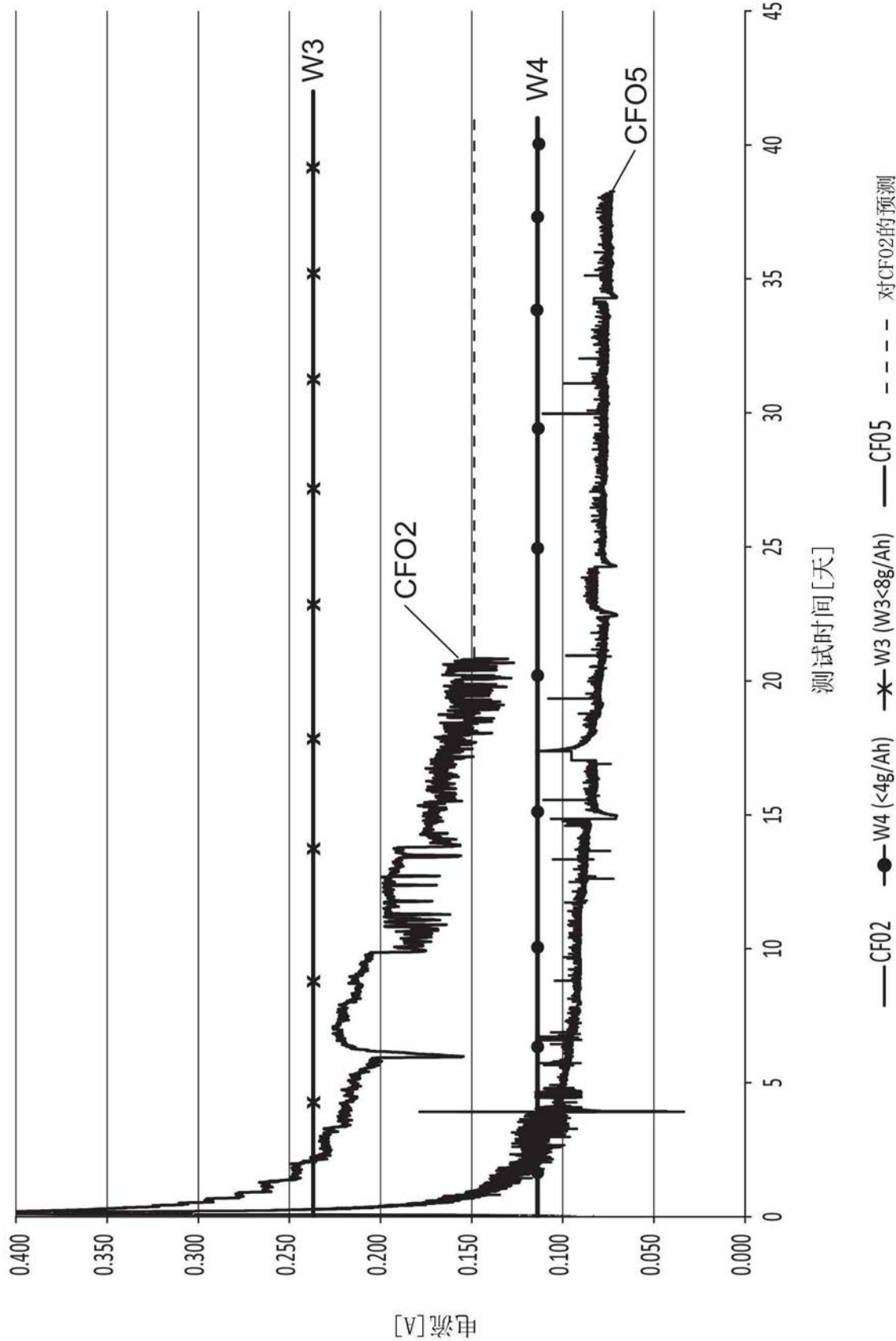


图6

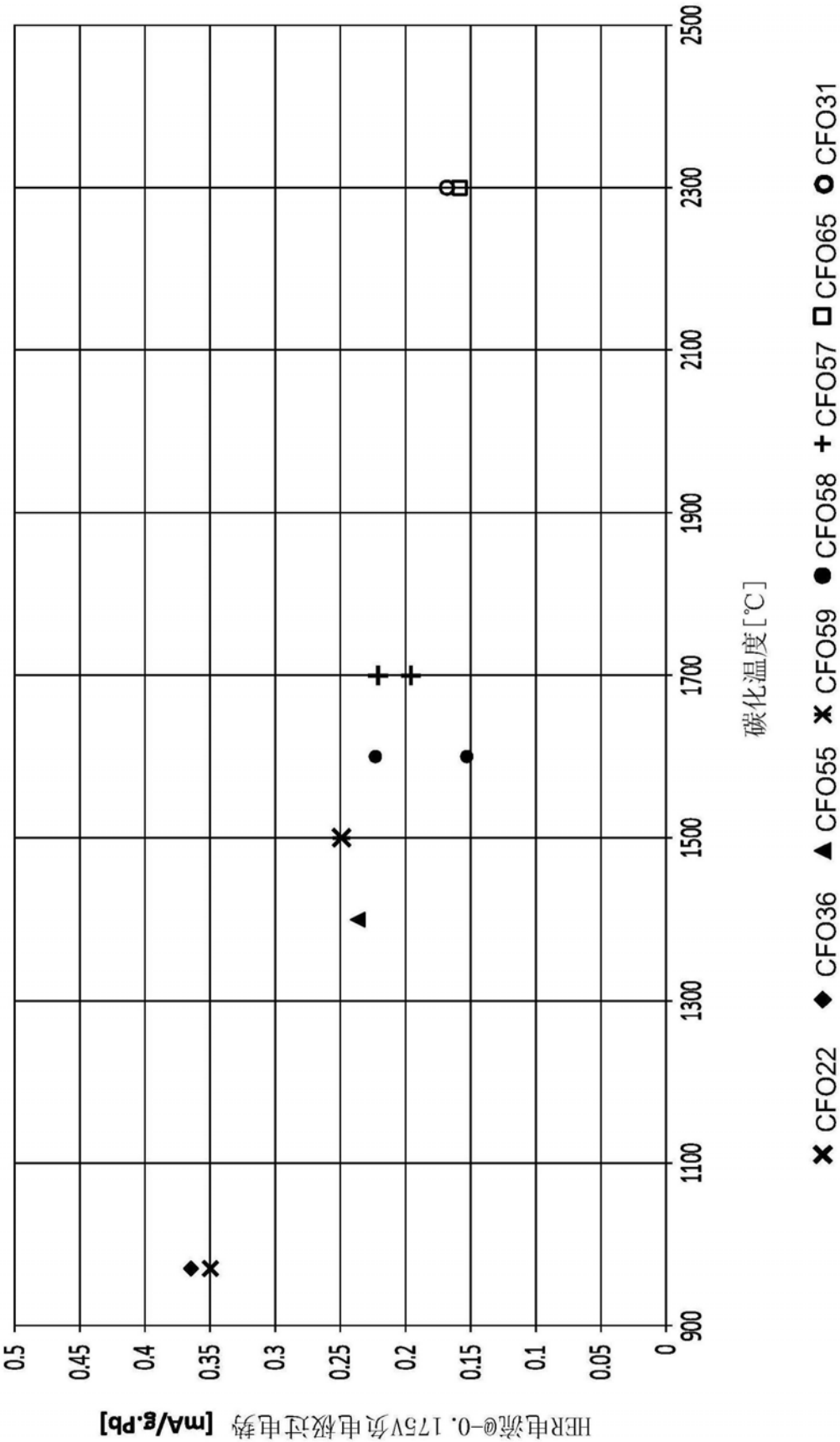


图7

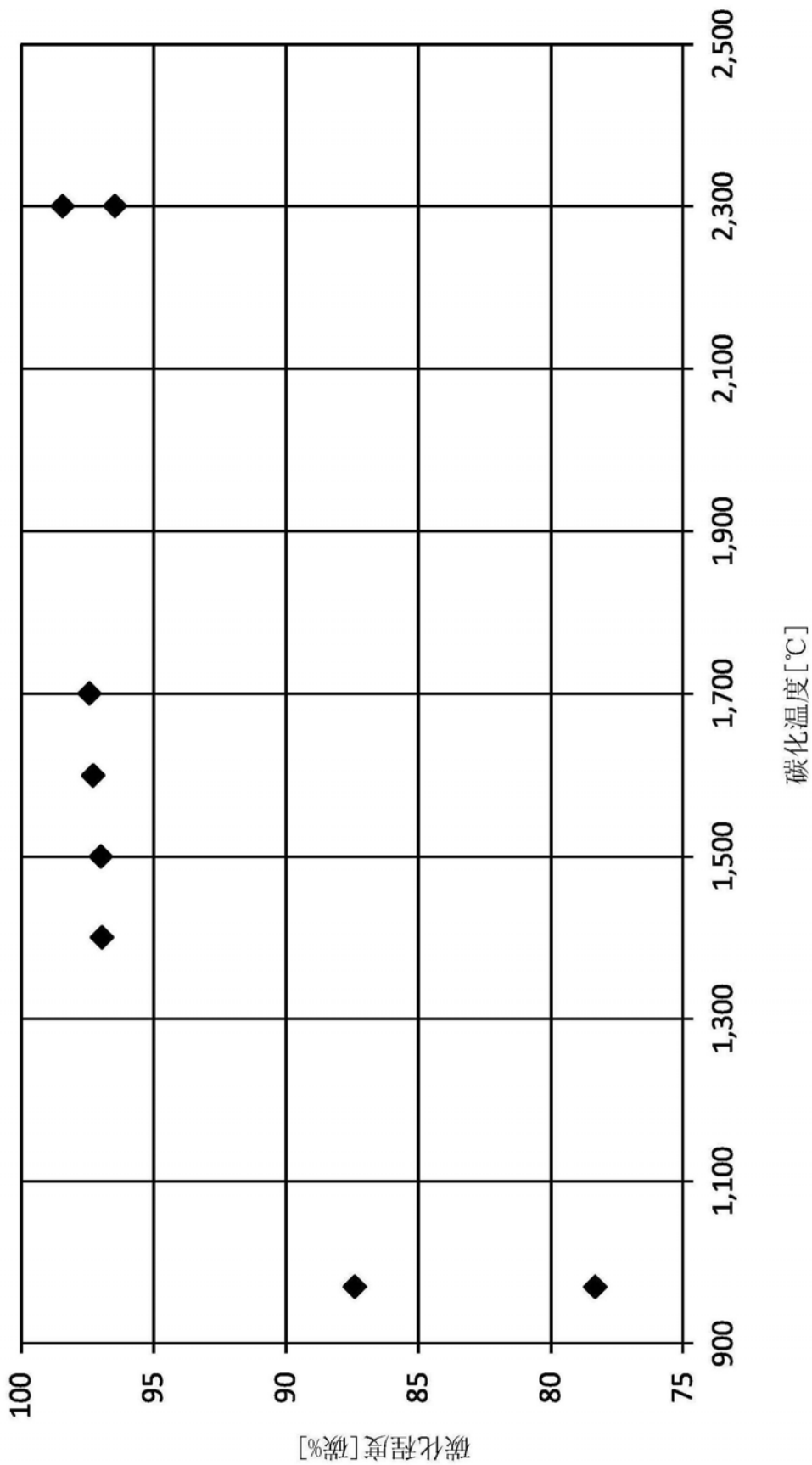


图8